

Table 3 The effect of acidity and basicity of clay on the decomposition of the active ingredient of 1.5% methyl parathion dust

Clay treated with (ml/100g)	Decomp. (%) of methyl parathion stored at 50°C for 2 weeks	Total acidity	Total basicity
N-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 20	8.9	3.4	0.44
// 10	7.4	2.0	0.46
None —	7.3	2.8	0.46
N-NaCl 10	9.9	0.7	0.84
// 20	11.4	0.6	1.23
// 40	13.8	0.6	3.58

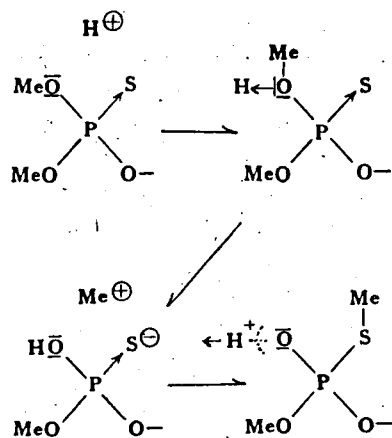


Fig. 5.

A was altered by adding ammonium persulfate and sodium chloride respectively and by igniting at 800°C for two days. And the decomposition rate of 1.5% methyl parathion dust prepared from the treated clays was determined. The data are given in Table 3.

It appeared reasonably to conclude that the basicity of clay contribute substantially to the degradation of methyl parathion.

Acknowledgement

We are most grateful to Mr. Kengo Ogawa for his technical assistance.

References

- 1) R. Sato, and H. Kubo, *Botyu-Kagaku*, **24**, 93 (1959).

Reaction of Methyl Parathion with Phenylmercuric Acetate, II. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. X. Ichirō MURA, Sinkō Goro, Rokurō SATO (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received July 30, 1959. *Botyu-Kagaku* **24**, 163, 1959 (with English résumé, 168).

32. Methyl parathion と酢酸フェニル水銀との反応について (その2) 有機燐殺虫剤の化学的研究 第10報 牟田一郎・後藤真康・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 7. 30 受理

Methyl parathion は有機溶媒中で有機水銀化合物と反応する。従ってこの混合粉剤の定量に際しては、有機溶媒抽出操作中に2化合物間に反応が起るため、正確な methyl parathion の含量が得られない。この場合 HCl を含む溶媒を使用すればこの反応が停止され、正確な定量値が得られる。この方法によって珪石粉剤中の methyl parathion の経時変化を測定した結果、30°, 50° いずれの保存に於ても同様に当量反応的に methyl parathion が分解されることを知った。Chloroform を抽出溶媒として HCl 滴定法により珪石粉剤中の有機燐水銀 (phenylmercuric acetate を添加した場合) の経時変化を測定した結果、PMA は *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate に変化し、その残存する量は4週後では 69% (30°), 50% (50°) であった。更にペーパークロマトグラフ法により *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate を検出し、珪石粉剤中ではこれらの化合物が中間生成物として存在することを証明した。従って珪石粉剤における methyl parathion, phenylmercuric acetate の分解機構は中

間生成物として *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate となり、これらが更に分解するものであるとの結論を得た。

前報において methyl parathion と phenylmercuric acetate (PMA) を混合した場合、*p*-nitrophenyl acetate (compd. I) と *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate (Compd. II) を生成し、これらの反応混合物は水によって更に分解され benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol などになることから珪石粉剤においても同様の反応が起り得ることを推論した。この場合反応は 50° で行ったものであり、室温にくらべて高かったので、常温における粉剤中での反応については明らかにしていなかった。

著者らは混合粉剤中の methyl parathion の定量について検討を行い、これに基づいて 30°, 50° における経時変化を測定し、さらにペーパークロマトグラフ法により粉剤中に compd. I および compd. II を検出し、30° 保存において同様の反応が粉剤中に起ることを確認したのでその結果を報告する。

実験および考察

I. 有機水銀化合物による methyl parathion の分解 (methanol 溶液の場合)

混合粉剤中の methyl parathion の定量に際して、粉剤に methanol を加えて抽出する場合、溶液中で methyl parathion と有機水銀化合物が反応して methyl parathion が分解するために実際より過大に分解率が算出される。

Methyl parathion 30mg, 有機水銀化合物 20mg をそれぞれ含む methanol 溶液を 50ml メスフラスコにとり、直ちに methanol で 50ml とし、室温 (23°~25°) に一定時間放置したのち PNP 法により methyl parathion を定量してその分解率を求めた (Table 1)。次に同様に有機水銀化合物 20mg, HCl 5mg, methyl parathion 30mg を 50ml メスフラスコにとり、methanol で 50ml とし、一定時間後の

Table 1. Decomposition (%) of methyl parathion with organomercuric compounds in methanolic solution.

Mercuric compounds added		Mol ratio Hg compds/Mp. A	Mol ratio HCl/Hg compds	Decomposition(%) of methyl parathion After 1 hr. 2 hrs. 3 hrs. B			B/A
(1)	Phenylmercuric acetate	0.521	—	11.7	24.1	32.7	63
	<i>p</i> -Tolylmercuric acetate	0.500	—	15.4	24.3	32.7	65
	<i>o</i> - //	0.500	—	15.2	25.1	33.8	68
	Phenylmercuric urea	0.521	—	9.5	15.1	21.8	42
	Ethylmercuric phosphate	0.316	—	6.0	9.3	13.7	43
	Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.368	—	14.6	22.7	31.5	86
	Methoxyethylmercuric chloride	0.596	—	1.0	1.8	3.1	5
None				0	0	0	
(2)	Phenylmercuric acetate +HCl	0.521	2.31	0	0	0	
	<i>p</i> -Tolylmercuric acetate +HCl	0.500	2.40	0	0	0	
	<i>o</i> - // +HCl	0.500	2.40	0	0	0	
	Phenylmercuric urea +HCl	0.521	2.31	0	0	0	
	Ethylmercuric phosphate +HCl	0.316	3.80	0	0	0	
	Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide +HCl	0.368	3.26	0	0	0	
	Methoxyethylmercuric chloride +HCl	0.596	2.01	0	0	0	
	None +HCl			0	0	0	

Composition of the reaction solution: (1) Methyl parathion 30mg, organomercuric compound 20mg in 50 ml methanol. (2) Methyl parathion 30mg, HCl 5mg, organomercuric compound 20mg in 50ml methanol.

Reaction temperature: 23°-25°C.

methyl parathion を PNP 法により定量してその分解率を求めた (Table 1).

Methyl parathion 30mg, 有機水銀化合物 20mg の割合は methyl parathion 1.5%, 有機水銀化合物 1.0% の混合粉剤の組成に相当するものである。

Methyl parathion の分解率は methanol 溶液中では有機水銀化合物の種類により若干異なるが, 反応時間 1 時間では 6.3%~15.5%, 3 時間では 14.0~34.1% を示している。

しかるに methoxyethylmercuric chloride の場合は 1.3~3.4% であり, methyl parathion の分解は少い (Table 1). 従って混合粉剤に HCl を加えることなく methanol のみで抽出する場合には, 定量操作時間 (1~3 時間) 中に methyl parathion が分解されるので, その分解率は実際よりは過大に表わされる。ところが HCl の添加によってこのような反応が抑制されるので, HCl を水銀化合物に対し当量以上含む methanol 溶液で抽出すれば, 有機水銀化合物の影響をうけることなく混合粉剤中の methyl parathion を定量することができる。

II. Methyl parathion, 有機水銀化合物混合粉剤の経時変化

珪石粉を増量剤として methyl parathion 1.5%,

有機水銀化合物 1.0% の混合粉剤をつくり, これを 20°, 50° の恒温器に入れて 1, 2, 4 週後の経時変化を測定した。

試料 2g を三角フラスコにとり, HCl 5~10mg を含む methanol 50ml を加え, 約 1 時間振盪して抽出したのち乾燥濾紙で濾過し, 濾液の一定量を取り PNP 法で methyl parathion を測定し, その分解率を求めた。

Table 2 に示す如く basicity を示す compound 4~10 を添加した粉剤は 30°, 50° いずれの場合でも methyl parathion が分解されている。モル比 1 に対する分解率 $B/A \sim B'/A$, $C/A \sim C'/A$ を求めると, compd. 4~10 (7 を除く) は 30° では 1 週後 67~105%, 4 週後 78~121%, 50° では 1 週後 78~112%, 4 週後では 92~156% を示している。これらはいずれも当モルの化学反応による分解であることを示している。HgS は methyl parathion の分解を促進する性質があるので, 100% 以上の分解を示すのは水銀化合物との反応によって生じた HgS, その他の生成物の触媒作用によるものと考えられる。Ethylmercuric phosphite は 30° では 143~157%, 50° では 152~190% を示す。これは HCl 滴定の値からも 2mol の methyl parathion と反応するものと考えられるが,

Table 2. Decomposition (%) of methyl parathion in quartzeite dust being mixed with organomercuric compounds.

No.	Mercuric compounds added	Mol ratio Hg compds/MP.	Basicity ²⁾ HCl titd ME/Mol	Temp. storage 30°						Temp. storage 50°					
				Weeks storage						Weeks storage					
				1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4
	None	A	—	B	B'	B''	B/A	B'/A	B''/A	C	C'	C''	C/A	C'/A	C''/A
1	Ethylmercuric chloride	0.661	0	0.3	0.6	1.0	—	—	—	2.0	2.7	4.1	—	—	—
2	Phenylmercuric chloride	0.560	0	0.3	0.6	0.9	0.7	0.9	1.3	1.4	1.8	3.3	2.1	2.7	4.9
3	Methoxy-ethylmercuric chloride	0.596	not titratable	4.1	13.9	51.7	7	23	87	45.0	60.1	85.0	76	101	143
4	Phenylmercuric acetate	0.521	1013	46.9	48.4	50.4	90	93	97	55.4	54.7	62.3	106	105	120
5	<i>o</i> -Tolylmercuric acetate	0.500	1003	42.5	44.8	46.5	85	90	93	50.0	54.1	71.4	100	108	143
6	<i>p</i> - //	0.500	1086	48.4	50.0	51.6	97	100	103	55.9	61.3	79.3	112	123	149
7	Ethylmercuric phosphite	0.316	1988	45.1	47.4	49.5	143	150	157	48.1	52.5	60.0	152	166	190
8	Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.368	1000	24.5	27.1	28.3	67	74	78	28.6	29.8	33.7	78	81	92
9	Phenylmercuric urea	0.521	990	36.9	38.6	41.8	71	74	80	44.0	52.7	76.1	84	101	146
10	Mercuric acetate	0.550	2004	57.9	62.4	66.6	105	113	121	60.7	67.7	85.9	110	123	156

反応速度がおそいので4週間では200%の分解率に達していないと思われる。Methoxyethyl mercuric chloride の場合は 30° では 7~87% 50° では 76~143% であり、methanol 溶液中ではほとんど分解を示さないことから、当量反応ではなく触媒作用によるものと考えられる。

つぎに有機水銀化合物として PMA を用い、その混合粉剤の経時変化を測定した。

粉剤 5g をとりこれに chloroform 50ml を加え、乾燥濾紙で濾過して濾液 40ml をとり、これに chloroform 20ml を加えて dimethyl yellow を指示薬として、0.05N methanolic HCl で滴定し、ピンク色になった点を終点として有機態水銀を定量しその分解率を求めた。

Table 3 に示す如く有機態水銀は 30° では4週間後 31%、50° では 50% の分解率を示している。

4週後のものは黒色を帯びた粉剤となる。この粉剤を予めクロロホルム、熱硝酸 (1+1)、水で充分洗滌する。残渣を王水で洗うと王水の洗液中に水銀が検出された。これは PMA が中間生成物を経て更に分解して生じた HgS と考えられる。

HCl 滴定法による有機態水銀の定量では PMA、

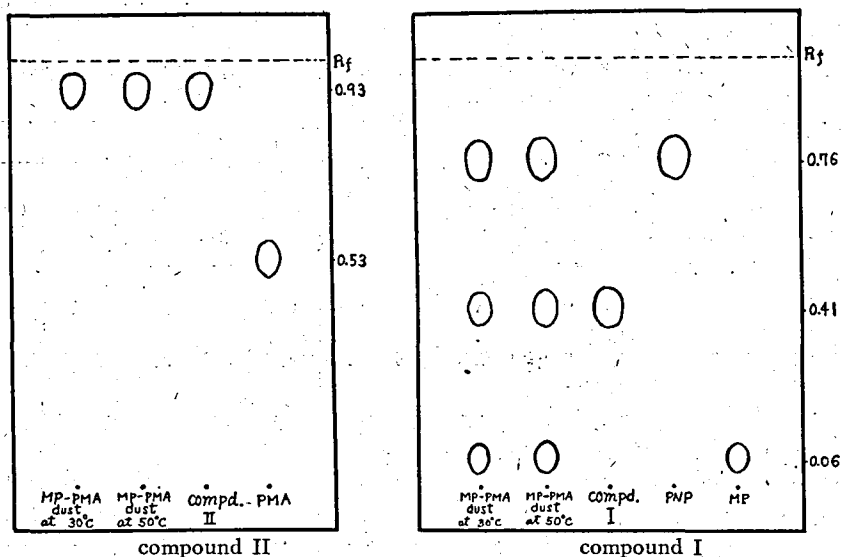
Table 3. Decomposition (%) of organic mercury in quarteite dust containing methyl parathion and PMA.

Temp. storage	Weeks storage		
	1	2	4
30°C	21	24	31
50°C	28	30	50

O,O-dimethyl O-phenylmercuric thionophosphate 共に定量されるが、後述の如く PMA はペーパークロマトグラフ法では粉剤中に検出されないで、滴定された有機水銀化合物は残存する O,O-dimethyl O-phenylmercuric thionophosphate である。

III. ペーパークロマトグラフ法による中間生成物の検出。

前報において methyl parathion と PMA が反応して *p*-nitrophenyl acetate と O,O-dimethyl O-phenylmercuric thionophosphate を生成することから、珪石粉剤中でも分解の中間生成物としてこれらの化合物が存在することを推論したが、つぎの実験によりこれを確認した。



Detection method : Spray of 1% diphenyl-carbazone-ethanol soln.
Paper : Toyo. no. 51 20×20cm. or 3×20cm.
Development : One-dimensional method
Solvent : n-BuOH satd. (1+5) mono-ethanol amine

Spray of 5% methanolic NaOH

Toyo. no. 51 treated with silicon 550 20×20cm.
One-dimensional method
Upper layer of the mixture of chloroform:ethanol:water (10 : 10 : 6 v/v)

Fig. 1. Paperchromatogram of *p*-nitrophenyl acetate (compd. I) and O,O-dimethyl O-phenylmercuric thionophosphate (compd. II) in methyl parathion dust mixed with PMA after storage of one week at 30°C and 50°C.

(A) *p*-Nitrophenyl acetate の検出

Metcalf³⁾ の逆相クロマトグラフ法に準じて行った。すなわち "silicon 550" をしみこませて風乾した東洋汙紙 No. 51 (20×20cm) に珪石粉剤のクロロホルム抽出液 (粉剤にクロロホルムを加えて10秒間ふりまぜて得られた上澄液) をスポットし、別に標準として *p*-nitrophenyl acetate, *p*-nitrophenol, methyl parathion のクロロホルム溶液を夫々スポットし、chloroform 10, ethanol 10, 水 6 の混液の上層を展開溶媒とし、上昇一次元展開を行い汙紙を風乾後、5% methanolic-NaOH 液を噴霧して発色 (黄色) させる。

(B) *O,O*-Dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate の検出

東洋汙紙 No. 51 (20×20cm 又は 3×20cm) に前記粉剤のクロロホルム抽出液をスポットし、別に標準として *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate (前報に於て得られたもの), PMA (mp 149.5–151°) のクロロホルム溶液をスポットし、*n*-ブタノール1部および monoethanol amine 水溶液 (1+5) 1部の混液の上層を展開溶媒とし上昇一次元展開を行い、1% ジフェニルカルバゾンの ethanol 溶液を噴霧して発色 (赤紫色) させる。

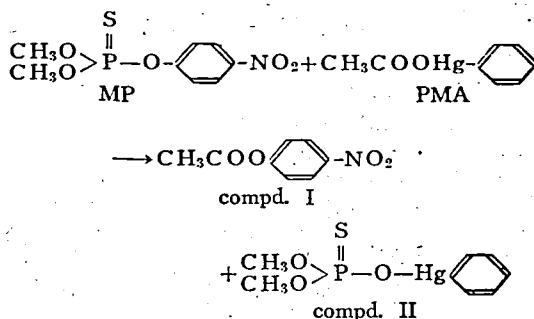
珪石粉剤のペーパークロマトグラムの一例を Fig. 1 に示した。

30°, 50° に保存した珪石粉剤はいずれも同様のペーパークロマトグラムを得た。

Fig. 1 に示す如く標準的 *R_f* として *p*-nitrophenyl acetate 0.41, *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate 0.93, *p*-nitrophenol 0.76, methyl parathion 0.06, PMA 0.53 が得られた。(この *R_f* は展開温度、展開溶媒の組成の変化等により若干の変動がある) 珪石粉剤では標準品の *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate と殆んど同一の *R_f* を示すスポットが検出されることから、粉剤中には 30°, 50° いずれの場合でもこれらの化合物が存在することが証明された。

粉剤中の *p*-nitrophenyl acetate は1週、2週後と時間の経過につれてスポットの発色はうすくなり、4週後ではかすかに検出される程度となるが、*O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate は 30°, 50° いずれの場合も4週後まで検出された。保存1週後の粉剤に PMA のスポットが検出されないの、PMA は1週間で殆んど *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate に変化したことが明らかになった。

以上の実験結果から methyl parathion, PMA 混合粉剤においては 30°, 50° いずれの場合でも次の反応により



p-nitrophenyl acetate (compd. I) と *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate (compd. II) を生成し、これらが更に分解されていくという一連の分解機構により経時変化が行われると結論づけることが出来る。

最後にこの実験に協力された東京農科大学山本研究室の平野 智氏、及び実験試料を提供された住友化学工業株式会社、北興化学工業株式会社に対し、心から謝意を表する。

要 約

1. Methyl parathion は methanol 溶液中で有機水銀化合物により分解されるが、HCl を水銀化合物に対し当量以上含む methanol 溶液中では分解されることはない。従って混合粉剤の methyl parathion を定量する場合には HCl を含む methanol で抽出することにより水銀化合物の影響は除去され、正確な定量値が得られる。

2. 混合粉剤の経時変化を測定した結果、methyl parathion は 30°, 50° いずれの温度に於ても当量反応により分解されるが、50° の場合には反応生成物の触媒作用により更に分解が促進される。また PMA は分解して下記の有機水銀化合物となり、4週後における粉剤中の残存量は 30° では 69%, 50° では 50% である。

3. Methyl parathion, PMA 混合粉剤には保存中の分解過程において中間生成物として *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate が存在することをペーパークロマトグラフ法によって確認した。

文 献

- 1) 2) 牟田一郎, 久保博司, 後藤真康, 佐藤六郎, 防虫科学 24, 109 (1959).
- 3) Metcalf, R. L., March, R., Science 117, 527 (1953).

Résumé

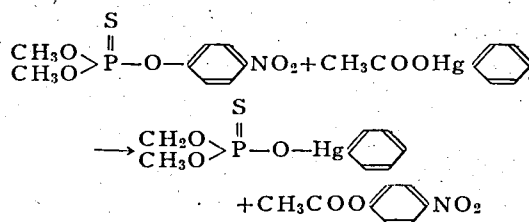
1. Methyl parathion was decomposed with organomercuric compounds in methapolic solution but not decomposed in methanolic solution containing HCl. (Table 1).

2. When methyl parathion was mixed with organomercuric compounds in quartzite dust, the rate of decomposition was proportional to the mol ratio of organomercuric compounds to methyl parathion during storage at 30°C and 50°C. At 50°C the decomposition of methyl parathion was increased by the catalytic action of the decomposed products of organomercuric compounds with methyl parathion.

When phenylmercuric acetate (PMA) was mixed with methyl parathion in quartzite dust,

PMA converts to *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate. The decomposition of organomercuric compound is 31% at 30°C and 50% at 50°C after four weeks storage.

3. By paper chromatography *p*-nitrophenyl acetate (*R_f* 0.41) and *O,O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate (*R_f* 0.93) were detected in methyl parathion dust containing PMA. (Fig. 1) Consequently the reaction of methyl parathion with PMA in dust formulation proceeds by the following way.



Effect of Additives on Decomposition of Malathion. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XI. Masao YAMAUCHI, Ichirō MURA, Rokurō SAKI, (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received July 30, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 168, 1959 (with English résumé, 173).

33. Malathion の分解に及ぼす添加物の影響 有機燐殺虫剤の化学的研究 第11報. 山内正雄・牟田一郎・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 7. 30 受理

Malathion を製剤化すると分解して含量の低下を来することが多い。分解の要因は種々考えられるが、そのうち水分、金属、および金属塩の添加による影響について検討したところ、*O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid との親和力の強さと malathion の分解率との間に比例的関係が認められた。また化合物の酸化力、還元力、塩基性も malathion の分解に関与するが、これらの要因が組合された場合には著しい分解を起すものである。

Malathion はこれを粉剤に製剤化した場合、保存中に相当量分解し、商品価値を低下する。A. C. C. 社の J. F. Yost 等¹⁾もこの点に就いて研究した結果、品位低下防止のために粉剤では 0.5%、乳剤では 2% 増しの仕込が望ましいと報告している。我国に於ても A. C. C. 社の報告とはほぼ同程度の仕込によって品位を保持しているが、製剤の分解防止法の確立が強く要望されている。Malathion は水分の存在下で強酸、塩基によって特に分解し易いことが知られている。我々は malathion の分解要因として水分、金属及び金属塩の影響を検討した結果、これら添加物の malathion に対する分解力は *O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid との親和力と密接な関係があり、また酸化力、還元力、塩基性も分解要因であることを見出したのでこれを報告する²⁾。

実 験 法

95%工業用原体を使用し、粉剤の場合は珪石粉で稀釈して約 1.7% の含量とし、これに添加物を 1% 加えて乳鉢で混合する。乳剤の場合は Sorpol 2030A を用いて約 52% の乳剤を作り、これに添加物を加えて試料とした。

試料は三角フラスコに入れて密栓し、50° の恒温器中に保存し、一定期間後に公定法を用いて含量を測定して分解率を算出した。有機水銀等の如く分析を妨害する物質を添加した場合には四塩化炭素法³⁾を用いた。

親和力試験法には *O,O*-dimethyl dithiophosphoric acid⁴⁾ を最少量のエタノールにとかし蒸留水で稀釈して、 $1 \sim 10^{-3} M$ の溶液を作る。これを金属塩の溶液と等量ずつ混合して反応せしめ、沈澱又は発色の起