

Reaction of EPN and Diazinon to Phenylmercuric Acetate. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticide. XVII. Ichiro MURA, Shinkō Gotō and Rokurō Satō (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received April 29, 1961 *Botyu-Kagaku* 26, 62, 1961 (with English résumé 65).

11. EPN および Diazinon と Phenylmercuric Acetate との反応について (有機燐殺虫剤の化学的研究 第17報) 牟田一郎*, 後藤真康, 佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 36. 4. 29 受理.

Chloroform-acetic acid 溶液中で塩酸を消費する有機水銀化合物と EPN を混合した珪石粉剤では EPN は水銀化合物により当量的に分解される。EPN と phenylmercuric acetate (PMA) を単独で反応させた場合、反応生成物中から *p*-nitrophenyl acetate を分離することができたが、燐と水銀を含む中間生成物は分離できなかった。反応生成物は水が存在するとさらに分解して、benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, ethyl benzenephosphoric acid となる。ペーパークロマトグラフにより珪石粉剤中にも *p*-nitrophenyl acetate の存在がみだされているから、珪石粉剤中でも原体の混合と同じ反応が行われるのであろう。

また、diazinon 原体と PMA を 50° で反応させると、反応生成物として 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, *O*, *O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate, acetic anhydride をえた。水を加えて更に数週間反応させると、2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, *O*, *O*-diethyl phosphoric acid, benzene, acetic acid, HgS が生成する。

有機燐殺虫剤と有機水銀化合物との反応について、前報^{1,2)}では methyl parathion および parathion の場合を報告したが、本報では EPN, diazinon について同様の研究を行った結果を報告する。

1. EPN+有機水銀化合物混合粉剤の経時変化

珪石粉をキャリアーとして、EPN 1.5%有機水銀化合物1%を含む粉剤をつくり、経時変化を検討した。その結果は Table 1 のように parathion の場合と極めて類似しており、HCl を消費する有機水銀化合物を添加した場合には添加した水銀化合物とほぼ等しいモル数の EPN が 50°, 1 週間で分解する。HCl を消費しない水銀化合物の場合は EPN は分解しない。又 EPN 1.5%+PMA 1.0%の混合粉剤について 50°, 1, 2, 4 週後の有機態水銀を定量したが、1 週間で大部分の PMA が分解していた。従つて、EPN も parathion と同様に有機水銀化合物と等モルの反応を行つて分解するものと思われる。

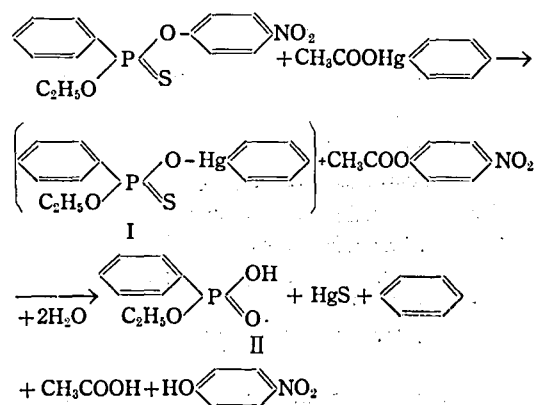
2. EPN と PMA との反応

EPN と PMA の原体を混合し、50° に保存して反応させた。反応の中間生成物として *p*-nitrophenyl acetate を分離する事ができたが parathion の場合と異り、燐と水銀を含む中間生成物を分離する事はできなかった。これは、parathion の場合の *O*, *O*-diethyl *O*-phenylmercuric thiophosphate に相当する *O*-ethyl *O*-phenylmercuric benzenethionophosphate(II) が、極めて不安定で直ちに分解するためと思われる。水が存在する場合には、分解物として、benzene,

acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol 及び燐化合物がえられた。燐化合物は赤外スペクトルからみて *O*-ethyl benzenephosphoric acid (II) であると思われる。

珪石粉をキャリアーとした EPN+PMA 混合粉剤中にも、経時変化によつて *p*-nitrophenyl acetate, HgS が生成している事が認められる。

従つて、EPN と PMA の反応は、原体を混合した時も珪石粉剤中においても次の形で進むものと思われる。



3. Diazinon と PMA の反応

Diazinon と PMA の間でも parathion と同様の反応がおこることがわかつた。すなわち diazinon と PMA の原体を混合し、50° で反応させた結果、反応生成物として、2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, acetic anhydride, *O*, *O*-diethyl *O*-phenyl-

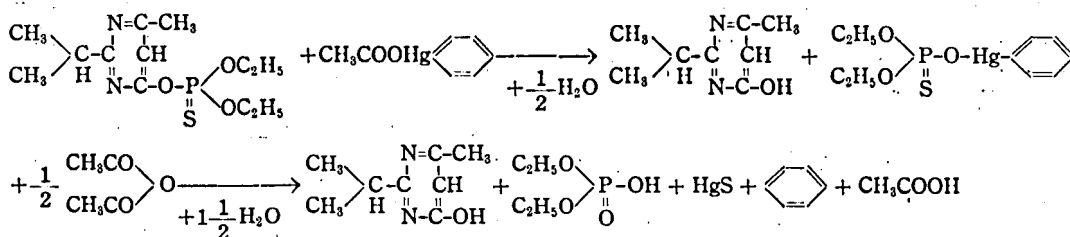
* 府原農薬株式会社

mercuric thionophosphate が分離され、IR 図および標品との混融により確認された。

反応に必要な水は原体及び空気中からえられたと思われる、水を全く遮断した実験を行う事ができなかった。ので、中間体として pyrimidine acetate が生じたかどうかは明らかではない。

水が多量に存在すると反応は更に進行し、benzene, acetic acid, HgS, 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxy-pyrimidine, *O, O*-diethyl-phosphoric acid がえられる。

従つて diazinon と PMA の反応は parathion の場合と同様に、次の反応式によつて行われるのであろう。



実 験

1. 珪石粉をキャリアーとした混合粉剤の経時変化
珪石粉をキャリアーとし、EPN 1.5%, 有機水銀化合物 1% を含む混合粉剤をつくり、50° の恒温器に保存して、1, 2, 4 週後の EPN を PNP 法によつて定量し、分解率を算出した (Table 1)

また、EPN 1.5%, PMA 1% の混合粉剤を 50° に保存し、1, 2, 4 週後の有機水銀を次の方法で定量した。すなわち、試料 5g を三角フラスコにとり、methanol 50ml を正確に加え、30 分間ふりまぜたの

ち乾燥濾紙で濾過し、濾液 10ml を三角フラスコにとり、塩酸と 30% 過酸化水素で分解したのちジチゾン法で水銀を定量し、有機水銀の分解率を算出した。その結果は 1 週後 94.2%, 2 週後 97.4%, 4 週後 99.0% であった。前報³⁾と同様のペーパークロマトグラフ法により、この粉剤中には *p*-nitrophenyl acetate が存在する事を見出した。経時変化した粉剤は 1 週後すでに黒色をおび、この黒色物は chloroform, 熱水, 熱硝酸では抽出されず、王水によつて抽出される。この抽出液は水銀を含むことが dithizone によつて確かめられた。

Table 1. Decomposition of EPN in the Presence of Organomercuric Compounds in Quartzite Dust

No.	Mercuric compounds added	Mol ratio Hg compds/EPN	Affinity with HCl ME/Mol	Decomposition(%) of EPN after storage at 50° C								
				Weeks storage								
				1	2	4	1	2	4			
	None	A	—	B	B'	B''	B/A	B'/A	B''/A			
1	Methylmercuric chloride	0.858	0	0	0.7	2.2	—	—	—			
2	Ethylmercuric chloride	0.812	0	1.1	2.6	4.4	1.2	3.0	5.1			
3	Phenylmercuric chloride	0.688	0	0.8	2.1	3.9	0.9	2.5	4.8			
4	Methoxyethylmercuric chloride	0.732	not titratable	0.4	1.9	3.3	0.5	2.7	4.7			
5	Phenylmercuric acetate	0.256	1013	43.1	45.2	46.0	59	62	63			
6	"	0.511	1013	26.1	26.6	28.7	102	104	112			
7	<i>o</i> -Tolylmercuric chloride	0.614	1086	54.4	54.6	59.7	106	107	117			
8	<i>p</i> -" "	0.614	1003	51.5	53.7	57.0	84	87	93			
9	Ethylmercuric phosphate	0.388	1988	50.1	51.8	55.5	82	84	90			
10	Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.452	1000	54.6	69.9	76.1	140	180	196			
11	Phenylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.411	1026	38.5	39.8	42.0	85	88	93			
12	Phenylmercuric urea	0.639	990	32.2	33.5	36.4	78	82	89			
				47.0	50.6	54.2	74	79	85			

2. EPN と PMA の反応

EPN 16.2g, PMA 16.8g を三角フラスコにとり、50° の恒温器中に保存した。混合物は3日後には黒色の波瀾が生じてくる。この反応物に少量の chloroform を加えて -15° に放置すれば板状結晶が液面に分離するのでこれを濾別した。mp 72~77°, 収量 4.4g, chloroform-*n*-hexane 混液より再結すれば mp 79° の板状結晶となる。収量 2g。この結晶は *p*-nitrophenyl acetate の標品と混融しても融点は降下しない。

上記の結晶を濾別した濾液より燐と水銀を含む化合物の分離を試みたが成功しなかつた。

また、EPN 19.0g, PMA 16.8g, 水 5ml を三角フラスコにとり、50° に8日間放置すると反応物は黒色の波瀾を生じ酢酸臭を発するようになる。反応物を湯浴中で蒸溜して透明な溜出液 (分解物 I) 3.9g をえ、さらに減圧蒸溜して酢酸臭を有する溜分 (分解物 II) 4.1g をえた。蒸溜残渣に methanol を加え、黒色の波瀾物 (分解物 III) 11g を濾別した。濾液が淡黄色を呈するまで methanolic KOH 溶液を加え、methanol を留去し、残留物を水にとかし ether で抽出した。ether 層をとり ether を留去して淡黄色の結晶 (分解物 IV) 5.0g をえた。水層は湯浴上で水をほとんど除去し、ethanol 少量にとかし、ether を加えて 0~-5° に冷却して析出する白色の結晶 (分解物 V) を濾別した。収量 6.0g。分解物 I, II, III, IV はおのおの benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol であることを前報³⁾ と同様の方法で確認した。分解物 V は白色の吸湿性の結晶で、その IR 図は Fig. 1 に示すように benzene 核、P-O、P-O-C₂H₅ の存在を示しているので *O*-ethyl benzenephosphoric acid の K 塩であろうと思われる。

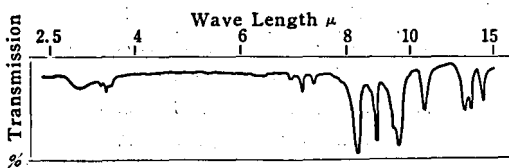


Fig. 1 Infrared Spectrum of Potassium *O*-ethyl benzene phosphate

3. Diazinon と PMA の反応

Diazinon の原体 3.0g と PMA 3.4g を三角フラスコにとり、50° の恒温器中に1週間保存した。反応物は50° では淡褐色の液体であるが室温に冷却すれば淡褐色の固体と無色透明の液体とにわかれる。この液体を分取して蒸溜すれば大部分が 140° で溜出し、溜出液の IR 図は acetic anhydride と全く一致する。

固体部分を多量の *n*-hexane で洗い、*n*-hexane を留去して白色の結晶 1.5g をえた。*n*-hexane-chloro-

form 混液より再結すれば mp 171° の無色針状結晶となる。この結晶の IR 図は Fig. 2 に示すように 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine と一致し、標品と混融しても融点は降下しない。*n*-hexane 不溶分の収量は 4.1g, *n*-hexane-chloroform 混液より再結晶すると mp 79~81° の無色針状結晶となる。このものの IR 図は Fig. 3 のように *O*, *O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate と一致し、標品と混融しても融点は降下しない。

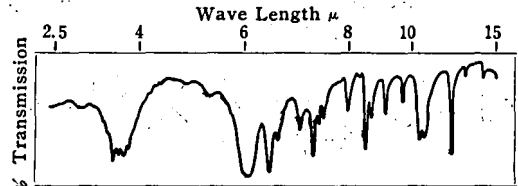


Fig. 2 Infrared Spectrum of 2-Isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine

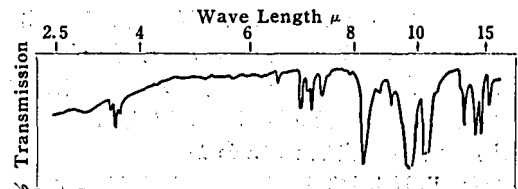


Fig. 3 Infrared Spectrum of *O*, *O*-Diethyl *O*-phenylmercuric thiophosphate

つぎに diazinon 9.0g, PMA 10.2g に水数 ml を加え、50° に数週間放置すると反応物は黒色及び白色の波瀾と淡黄色の液体にわかれ、酢酸臭を発する。反応物を常圧、ついで減圧で蒸溜して溜出物として benzene, acetic acid をえた。両者の確認法は前報³⁾ と同様である。蒸溜残留物に ethanol を加え黒色の波瀾を濾別し、これが HgS である事を前報³⁾ と同じ方法で確認した。濾液に ethanol 性 NaOH 溶液を加えて中性とし、ethanol を留去する。残留物を多量の *n*-hexane で洗い、*n*-hexane 溶液より溶媒を留去して 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine の結晶をえ、再結したのち混融と IR 図により確認した。*n*-Hexane 不溶分は少量の ethanol にとかし、ether を加えて -5° に冷し析出する結晶を濾別した。このものの IR 図は Fig. 4 のようで合成によつてえられた *O*, *O*-diethyl phosphoric acid の Na 塩と一致する。

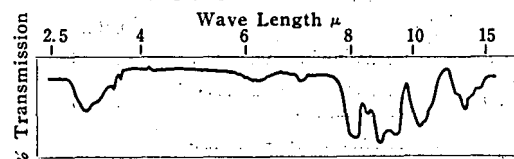


Fig. 4 Infrared Spectrum of Sodium *O*, *O*-diethyl phosphate

要 約

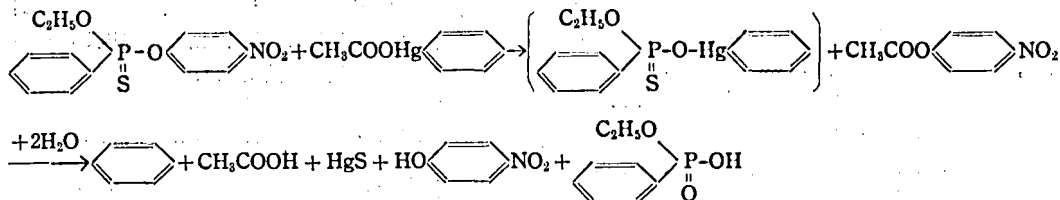
1. Chloroform-acetic acid 混液中で塩酸を消費する有機水銀化合物は粉剤中で EPN と反応し、経時変化をおこす。この反応は当モル反応であり、EPN の分解率は EPN に対する有機水銀化合物のモル比に比例する。

2. EPN と PMA を混合して 50° で反応させた場合、生成物として *p*-nitrophenyl acetate を分離確認したが、有機水銀化合物を分離することはできなかった。

3. EPN と PMA の反応生成物は水の存在により更に分解されて benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, ethyl benzene phosphoric acid になる。

4. EPN, PMA 混合粉剤中に中間生成物として *p*-nitrophenyl acetate が存在する事が、ペーパークロマトグラフによつて確認された。

5. Diazinon と PMA を混合し、50° に1週間放置すれば反応生成物として acetic anhydride, 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate がえられる。水が存在すれば反応は更に進み、benzene, acetic acid, HgS, 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, *O,O*-diethyl phosphoric acid が生成する。



p-nitrophenyl acetate (Rf 0.41) was detected by paperchromatography.

4. From the above-results, we concluded that the decomposition of EPN with PMA in dust formulation proceeded by the above way.

5. When diazinon reacted with PMA for one week at 50°, 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thio-

文 献

- 1) 牟田・後藤・久保・佐藤：防虫科学，24，109 (1959)
- 2) 牟田・後藤・佐藤：防虫科学，24，163，(1959)
- 3) 牟田・後藤・佐藤：防虫科学，26，56 (1961)

Summary

1. When EPN was mixed with organomercuric compounds in quartzite dust, the rate of decomposition during storage at 50° was proportional to the mol ratio of organomercuric compounds to EPN. The affinity of organomercuric compounds with hydrogen chloride measured in chloroform-acetic acid mixture had close relation with the decomposition of EPN.

2. When EPN reacted with phenylmercuric acetate (PMA) only for three days at 50°, *p*-nitrophenyl acetate was isolated from the reaction products. But organomercuric compound was not isolated. When the reaction mixture of EPN and PMA was stored in the presence of water at 50°, benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, and ethyl benzene phosphoric acid were formed.

3. In the case of EPN dust containing PMA,

phosphate and acetic anhydride were isolated as the reaction products. When the reaction mixture was treated with water for several weeks, benzene, acetic acid, HgS, *O,O*-diethyl phosphoric acid and 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine were formed.

6. It seemed that diazinon reacted with PMA in the same way as parathion and PMA did.

