

(VII), $C_{20}H_{32}O_6$, which was further converted to a diketo γ -lactone (Xa), $C_{20}H_{28}O_6$, by chromic acid oxidation.

The diketo compound (Xa) was dehydrogenated by selenium dioxide to an ene-1,4-dione (XIa), $C_{20}H_{26}O_6$. These results indicated the existence of the partial structure 1 in G-II.

By alkaline treatment a ketone (IIa), $C_{19}H_{30}O_6$, obtained by ozonolysis of G-II, gave an α, β -unsaturated ketone (XII), $C_{19}H_{28}O_6$. On oxidation with chromic acid-pyridine complex, the conjugated ketone (XII) afforded an ene-1,4-dione (XIII), $C_{19}H_{26}O_6$. It followed that G-II had the partial formula 2 (p 25).

The evidence in support of the presence of the partial formula 3 in G-II was obtained by the following reactions. The lead tetracetate oxidation of G-II gave a β, γ -unsaturated keto γ -lactol (XIV), $C_{20}H_{30}O_6$. When the lactol (XIV) was acetylated with acetic anhydride-pyridine and then oxidised with chromic acid, it gave an acetoxy- α, β -unsaturated keto γ -lactone (XVI b), $C_{22}H_{30}O_6$. On alkaline hydrolysis and subsequent chromic acid oxidation, the compound (XVI b) afforded a dihydroxy ene-1,4-dione (XVII a), $C_{20}H_{28}O_6$.

The acetoxy γ -lactone (XVI b) was cleaved with ozone into two parts, an acetoxy acid (XIX a) and a keto γ -lactone (XX a), $C_{13}H_{18}O_6$, mp. 65° . The infrared spectrum of the diethyl ester of the former compound proved to be identical with that of diethyl α, α -dimethyl β -acetoxyglutarate (XIX b), $C_{13}H_{22}O_6$. The formation of this acid confirmed that G-II had a dimethyl cyclopentane ring.

On the other hand, the keto γ -lactone (XXa)

was converted with alkali to an epimeric keto γ -lactone (XX b), mp. 127° . The sodium hypobromite oxidation of XX b gave bromoform, a dihydroxy dicarboxylic acid (XXI), $C_{12}H_{18}O_6$, and its γ -lactonic acid (XXII), $C_{12}H_{16}O_6$. The lactonic acid (XXII) was dehydrated by heating to a mixture of XXV and XXVI, $C_{12}H_{14}O_6$, which was followed by ozonolysis to formaldehyde, a lactonic acid containing a cyclopentanone (XXVII), $C_{11}H_{12}O_6$, and an oily product (XXVIII). With alkaline treatment the oil was converted to a dicarboxylic acid containing an α, β -unsaturated methyl ketone (XXIX a), $C_{11}H_{14}O_6$. These reactions confirmed the presence of a methyl ketone and the partial structure 5 in XXa.

On treating with bromine in glacial acetic acid the dicarboxylic acid (XXIX a) gave 5-acetyl 2-carboxyphenyl acetic acid (XXXI), $C_{11}H_{10}O_6$, which was oxidised with sodium hypobromite to give bromoform and 2,5-dicarboxyphenylacetic acid (XXXIII), $C_{10}H_8O_6$. These two aromatic acids were identified with the synthetic preparation. The fact that these acids were obtained, coupled with the formation of a cyclohexanone γ -lactone (XXXIV), indicated that the keto γ -lactone was as shown in XXa.

The formation of α, α -dimethyl β -acetoxyglutaric acid (XIX a) and the keto γ -lactone (XXa) from the acetoxy α, β -unsaturated keto γ -lactone (XVI b) and the presence of the partial formula 3 in G-II have established that G-II has the structure of I. Moreover, other toxic substances, namely, Grayanotoxin-I and -III can be easily deduced from the structure of G-II as shown in Figure 4.

Reaction of DEP with Phenylmercuric Acetate. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XVIII. Ichirō Muta, Shinkō Gotō and Rokurō Satō. (Agricultural Chemicals Inspection Station.. Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamati, Tokyo) Received April 30, 1962. *Botyu-Kagaku*, 27, 38, 1962. (with English résumé, 42)

6. DEP と Phenylmercuric Acetate との反応について 有機燐殺虫剤の化学的研究 第18報 牟田一郎*・後藤真康・佐藤六郎 (農林省 農薬検査所) 37.4.30 受理

有機水銀化合物は珪石粉剤中において DEP の分解を促進したが分解率と有機水銀化合物の添加モル比との間には明らかな関係はみられなかった。タルクやクレー粉剤中においては DEP は保存

* 府原農薬株式会社

中に分解し PMA を添加しても分解率に明らかな影響はなかった。

DEP と PMA を chloroform 溶液として反応せしめ、反応生成物として phenylmercuric chloride, acetic acid, *O,O*-dimethylphosphoric acid および dichloroacetaldehyde と思われるものを赤外スペクトルにより確認した。

前報^{1,2,3)}では phenylmercuric acetate (PMA) が parathion, methyl parathion と等モルの化学反応を行い *p*-nitrophenyl acetate および *O,O*-diethyl (又は dimethyl) *O*-phenylmercuric thiophosphate を生じ、両者は水によって更に分解することを明らかにした。また更に EPN, diazinon などほぼ同様の反応を行うことも報告した⁴⁾。今回は phosphonate 型殺虫剤である *O,O*-dimethyl 2, 2, 2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate (DEP) について同様の研究を行い DEP が parathion などとは若干異なる機構で PMA と反応することを見出したので報告

する。

1. DEP 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 DEP 4%, 有機水銀化合物 2~4 % を含む粉剤をつくり、50° に保存して DEP の経時変化を赤外定量分析によって検討した。

その結果は第 1 表の通りで phenylmercuric chloride (PMC) と混合した場合は経時変化がみられないが、PMA や ethylmercuric phosphate と混合した場合は DEP は著しく分解する。ただし分解の速度は parathion に比べてゆるやかであり、また、有機水銀化合物の添加モル数と DEP の分解率との間

Table I. Decomposition (%) of DEP in dust formulation after storage at 50°.

Mercuric compds. added		Hg compd. (A) DEP	Decomposition (%) of DEP after storage		
			2 weeks	4 weeks (B)	(B/A)
None			0	0	
Phenylmercuric chloride	4 %	0.823	0	0	
Phenylmercuric acetate	2 %	0.382	18.9	50.6	132
"	4 %	0.765	20.6	75.1	98
Ethylmercuric phosphate	4 %	0.464	10.9	25.6	57

Table II. Decomposition (%) of DEP in dust formulation after storage.

Storage temp.		50° C				30° C	
Weeks storage							
Carrier	Formulation	1	2	3	4	6	8
Quartz	I	1.9		1.9	1.9	0.9	
	II	2.0		6.5		3.4	
Talc C	I	0.4		13.7	18.9	0.5	
	II	2.4		19.3	22.6	4.1	
Talc U	I'	14.6	27.3		44.5		5.8
	II'	13.4	26.5		43.8		11.4
Clay B	I'	4.4	7.4		10.9		5.4
	II'	5.8	7.6		8.9		5.0
Clay H	I'	7.2	16.1		20.7		5.1
	II'	2.9	17.6		17.9		6.4

Formulation

I : pure DEP 4 %

I' : technical DEP 4 %

II : pure DEP 4 % + pure PMA 0.4 %

II' : technical DEP 4 % + technical PMA 0.4 %

Table III. Decomposition (%) of phenylmercury in dust formulation after storage. (calculated as PMA)

Carrier	Formulation	storage	
		50°, 4ws.	30°, 6ws.
Quartz	I	9.3	5.3
	II	19.3	6.6
Talc C	I	5.6	4.6
	II	9.0	5.4
Talc U	I'	16.8	
	II'	10.9	
Clay B	I'	6.8	
	II'		
Clay H	I'	14.4	12.6
	II'	12.3	

Formulation

- I : pure PMA 0.4%
 II : pure PMA 0.4%+pure DEP 4%
 I' : technical PMA 0.4%
 II' : technical PMA 0.4%+technical DEP 4%

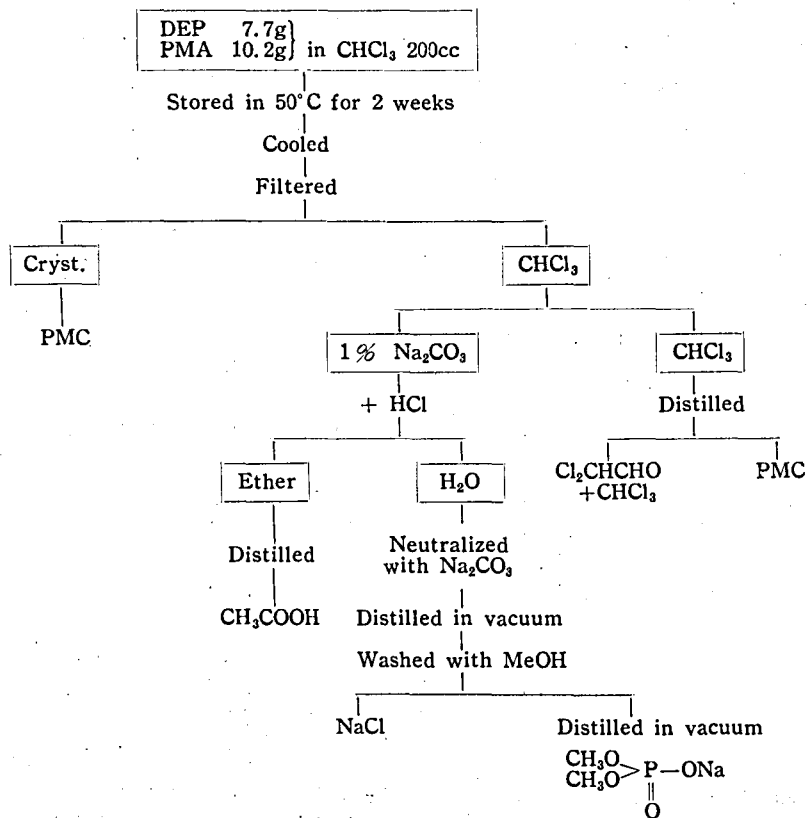
Table IV. Paperchromatography of organic mercury in stored dusts. (50°, 4ws.)

Formulation	Solvent for extraction	Spot of phenylmercury $R_f=4.5$
PMA 0.4%	acetone	+
	H ₂ O	+
	H ₂ O 5+pyridine 1	+
DEP 4%+ PMA 0.4%	acetone	+
	H ₂ O	-
	H ₂ O 5+pyridine 1	+

には parathion の場合にみられたようなはっきりした関係はみられない。

次に各種のキャリアーを用いて DEP 4%+PMA 0.4%の粉剤をつくり、DEP と PMA の経時変化を測定した結果は第2表、第3表の通りである。即ち珪砂粉をキャリアーとした場合には混合によって DEP と PMA の経時変化は増大するが、他のキャリアーの場合には単独粉剤においても DEP や PMA はかなり分解するが、混合による影響はあまりはっきり

Fig. 1. Fractionation of reaction mixture



しない。また混合粉剤中の有機水銀化合物は水に難溶性でペーパークロマトグラフの R_f は PMA に一致するので PMC であると思われる。(第4表)

これらの点からみて DEP は粉剤中において PMA などの有機水銀化合物と反応して分解するが、反応機構は parathion の場合と異っているように思われる。

2. DEP と PMA の反応

等モルの DEP と PMA の純品を chloroform にとかし 2 週間 50° に保存したのち、第1図に示したような方法で反応生成物を分別した結果 phenylmercuric chloride, acetic acid および *O,O*-dimethylphosphoric acid と思われるものをえ、それぞれ赤外スペクトルによって確認した(第2図)。また反応生

Fig. 2. Infrared spectra of decomposition products.

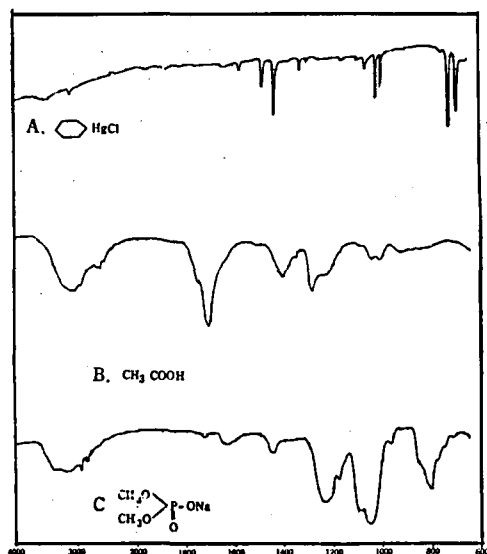
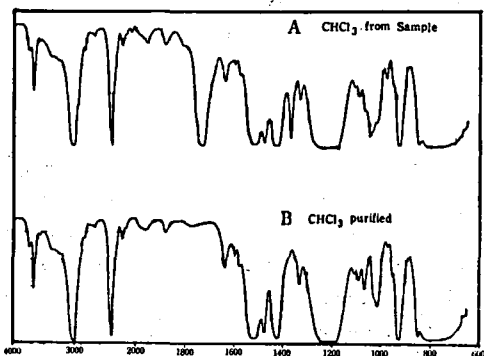
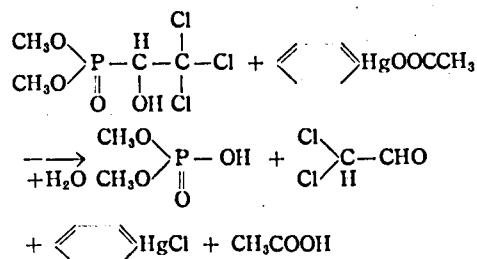


Fig. 3. Infrared spectra of decomposition products.



成物から分離した chloroform 層の赤外スペクトルは第3図に示すように純粋の chloroform とは異なる吸収が 1740cm⁻¹, 1370cm⁻¹, 1050cm⁻¹ 附近にあらわれ aldehyde が混存していることを示している。またこの chloroform は Tollens 試薬およびフクシン亜硫酸試薬に対して陽性である。この aldehyde は常法の蒸溜によつては chloroform と分離できなかった。従つて確認はできなかったが DDVP の加水分解によつて dichloroacetaldehyde が生ずることが知られている⁹⁾ことから考え、おそらく dichloroacetaldehyde であろう。また、DEP と PMA の原体を固体のままよく混合粉碎し 50° に 2 ヶ月保存したものから PMC と dimethylphosphoric acid を分離した。これらの結果からみて DEP と PMA の反応は次のように行われるものと思われる。反応に必要な水は空気および原体中からえられるのであろう。



粉剤中においてはキャリアーが珪石粉の場合には chloroform 中と同様の反応が行なわれるため DEP の分解が促進されるが、他のキャリアーの場合にはキャリアーによつて DEP が分解され、その時生ずる塩素によつて PMA が PMC に変わり、それ以上の反応は行なわれないために混合による影響がみられないものと思われる。

実 験

1. 混合粉剤の経時変化

第2表に示すような各種のキャリアーを用いて DEP+PMA の混合粉剤および各々の単独粉剤をつくり、ガラス瓶中に入れ、ゴム栓で密栓して 30°, 50° の恒温器中に保存し、DEP および PMA 含量の経時変化を測定した。またペーパークロマトグラフにより、有機水銀の確認を行った。

a. DEP の赤外定量分析

DEP の分析法としては不安定塩素法¹⁰⁾があるが、多量の試料を必要とするので、あらたに赤外分光分析による方法を考案し実施した。

分析法：粉剤 1g を共栓試験管に採取し chloroform 1cc を加える。5 分間放置したのち carbon disulfide 10cc を加えよくふりまぜる。手廻し遠沈器

により遠沈を行い、上澄液を厚さ 1 mm の固定セル（食塩窓）にとり同じ組成の溶媒を入れたセルを補償光路におき、900 cm^{-1} から 750 cm^{-1} までの赤外スペクトルを測定する。DEP の純品 400mg を共栓試験管に採取し、chloroform 10 cc を加えてとかす。この液 1 cc を共栓試験管にとり carbon disulfide 10 cc を加えてよくまぜ、試料と同様に赤外スペクトルを測定する。両者の 825 cm^{-1} の透過率を図上で読みとり、吸光度に換算し、次式により DEP 含量を算出する。本法のバラツキは相対誤差で約 2 % である。

$$\text{DEP 含量(\%)} = \frac{\text{試料の吸光度} \times \text{純品の重量(g)} \times 10}{\text{純品の吸光度} \times \text{試料の重量(g)}}$$

珪砂粉をキャリアーとし DEP と数種の有機水銀化合物を 1:1 の重量比で混合した粉剤における DEP の経時変化を第 1 表に示した。また珪砂粉および数種の実用的キャリアーを用い、DEP と PMA を各々の実用濃度（DEP 4 %, PMA 0.4 %）で混合した粉剤における DEP の経時変化を第 2 表に示した。

b. PMA の分析

PMA の分析はポーラログラフ法⁷⁾によって行った。但し、第 2 段波は DEP の波と重なるため第 1 段波により測定を行った。本法では PMA と PMC は同様に定量されるが、すべて PMA として算出した。数種のキャリアーを用い、PMA と DEP を実用濃度で混合した粉剤における PMA の経時変化を第 3 表に示した。

c. 有機態水銀のペーパークロマトグラフ

ポーラログラフによって有機態水銀の定量はできるが定性は困難なので、ペーパークロマトグラフによって定性を行った。即ち第 4 表に示すような各種の溶媒を粉剤に等量加えてよくまぜ、遠心し、上澄液をとってペーパークロマトグラフを行った。展開溶媒は 1N ammonia 飽和の butanol を用い、展開後 diphenylcarbazone の ethanol 溶液を噴霧して生ずる赤紫色により有機態水銀を検出した。PMA と PMC はいずれも R_f 約 4.5 であり、PMA 単独粉剤でも PMA+DEP 混合粉剤でもこの位置にスポットが認められ、他のスポットは検出されなかった。しかし、PMA+DEP 混合粉剤を水で抽出した場合にはこのスポットは検出されなかった。従って DEP+PMA 混合粉剤中の有機態水銀は水に難溶の PMC であろうと思われる。

2. DEP と PMA の反応

DEP と PMA は共に固体であるので両者を直接混合しても反応はゆるやかであると思われるので両者を chloroform にとかして反応せしめた。即ち、DEP 7.7g と PMA 10.2g を chloroform 200cc にとかし、50° の恒温器中に 2 週間保存したのち第 1 図

に示した方法で反応生成物の分離を行った。

反応のおわった chloroform 溶液を -5° に冷却し生じた結晶をこしおけた。この結晶の赤外スペクトルは第 2 図 A に示したように PMC の赤外スペクトルと全く一致する。また benzene から再結すれば m. p. 250° となり、PMC の標品と混融しても融点は降下しない。

次に chloroform 屑を 1 % Na_2CO_3 溶液で洗液がアルカリ性となるまで洗い、水屑を合して塩酸で酸性とし、等量の ether で 2 ~ 3 回抽出した。Ether 屑を合し芒硝で脱水したのち ether を留去して無色の液体をえた。この液体の赤外スペクトルは第 2 図 B に示したように acetic acid と一致する。

Ether 抽出を行ったあとの水屑に炭酸ソーダを加えて中和し減圧蒸溜によって水を除去し、残留物を少量の methanol で洗い、methanol を集めて減圧蒸溜し、吸湿性の強い淡黄色の残留物をえた。このものの赤外スペクトルは第 2 図 C に示したように sodium dimethylphosphate と一致する。

Chloroform 屑を蒸溜すると少量の PMC が残った。また蒸溜によってえられた chloroform の赤外スペクトルは第 3 図 A に示したように 1700, 1370, 1050 cm^{-1} 附近に chloroform とは異なる吸収がみられる。この吸収は aldehyde の吸収に相当する。またこの chloroform は Tollens 試薬により銀鏡反応を行い、フクシン亜硫酸試薬を 24 時間後に赤紫色に呈色させた。従ってこの chloroform には aldehyde が含まれていると思われるが両者を分留することはできなかった。

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)
- 4) 牟田、後藤、佐藤：防虫科学、26, 62 (1961)
- 5) Mühlmann, R., Schrader, G.: Z. Naturforsch. 12 b, 196 (1957)
- 6) 佐藤、上島：防虫科学、24, 36 (1959)
- 7) 三田村、古西：農薬生産技術、2, 45 (1960)

Résumé

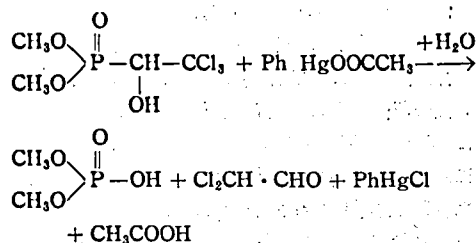
1. Dimethyl 2, 2, 2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate (DEP) was mixed with organomercuric compounds in quartzite dust and stored at 50° C. DEP was decomposed, but the rate of decomposition was not proportional to the molar ratio of organomercuric compounds.

2. DEP was decomposed in talc or clay dust

formulations during storage at 50°C, and the rate of decomposition was not affected by the addition of phenylmercuric acetate.

3. Phenylmercuric chloride, acetic acid, dimethylphosphoric acid and some aldehydes were formed in a equimolar mixture of DEP and phenylmercuric acetate in chloroform solution after 2 weeks' storage at 50°C. The mechanism of the reaction was proved as the following

scheme by means of infrared spectra.



On the Synergistic Action of Natural and Synthetic Synergists with Diazinon toward Resistant Houseflies. Studies on the Control of Organophosphorus Insecticides-resistant Insects I. Hyogo Ito and Hiromichi MATSUBARA (Toki Prefectural Commercial High School and Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Gifu University) Received March. 30 1962. *Botyu-Kagaku*, 27, 43, 1962. (with English résumé, 47)

7. 抵抗性イエバエに対するダイアジノンの効力への天然および合成共力剤の共力効果について 有機燐剤抵抗性昆虫の防除に関する研究(第1報) 伊藤兵吾・松原弘道* (岐阜県立土岐商業高等学校・岐阜大学農学部農芸化学教室*) 37.3.30 受理

有機燐剤抵抗性昆虫の防除の目的をもって、ダイアジノン抵抗性の RP 系イエバエならびに感受性の高槻系イエバエを供試昆虫とし、これにダイアジノンに天然および合成共力剤 5 種を混用した薬剤を局所適用および撒粉降下装置法で適用し、これ等混剤の有効度を試験した。RP 系イエバエに対するダイアジノンの効力へは何れの共力剤とも共力効果を呈せず、ダイアジノン抵抗性イエバエをダイアジノンに共力剤を混用する方法では駆除することが不可能であることを知った。

近時、有機合成農薬の常用によって、抵抗性害虫の発現が多く報告せられ、各国において重大な問題となってきた。わが国においても、各地に有機燐剤抵抗性害虫の発生が報ぜられているが、1960年には千葉および茨城県下に、ダイアジノンに対し極めて抵抗性の強いイエバエが、また1961年には四国地方に、パラチオンに抵抗性の二化めい虫の発生が報ぜられ、その防除方法の確立をせまられて来た。著者の一人松原は、以前より共力剤の研究を続けて来たので、共力剤混用によるダイアジノン抵抗性害虫の防除を企てた。DDT 抵抗性害虫を、共力剤混用により防除しようという研究は、既に多く発表され、有機燐剤においても、Eddy ら¹⁾は、シラミを供試昆虫として、諸種の有機燐剤に、ピレトリン用共力剤を添加する実験を行い、その効力の顕著なことを認め、さらに彼等は DDT 感受性ならびに抵抗性イエバエに対し、malathion に piperonyl butoxide を適用する試験を局所適用法によって行ったところ、その共力剤の共力効果はみられず、むしろ拮抗的作用のあることを報じている。これに対し、Craig ら²⁾は malathion に piperonyl butoxide を混用し同一試験法により、チャバネゴキブリ *Blattella germanica* とオガサワラゴキブリ近縁種 *Leucophaea*

medera について実験を行った結果、前者に対しては共力効果があり、後者に対しては拮抗作用のあることを認め、さらに DDT 感受性および抵抗性イエバエについて同様の実験を行い、Eddy ら¹⁾の場合と同様に拮抗作用のあることを報じている。

Hoffman ら³⁾は DDT 抵抗性イエバエを用い、malathion に *N*-isobutyl undecyleneamide, Compound 21/199 に piperonyl butoxide を混用する実験を行ったが、その結果何れの場合にも、共力剤としての効果があり、またダイアジノンに sulfoxide および piperonyl butoxide を混用するときは、それぞれ約 4 倍の効力増進を示すが、malathion に sulfoxide および piperonyl butoxide を添加するも何等効力は見られず、sulfoxide の場合はむしろ拮抗作用のあることを報告している。このダイアジノンならびに malathion の効力増進および減少については、Rai ら⁴⁾も同一現象を認め、その機構について詳細に論じている。さらにまた、Sun ら⁵⁾は有機燐剤抵抗性イエバエを供試昆虫として諸種の有機燐剤にピレトリン用共力剤を添加したものを適用した。その結果、SD-3562; SD-2966, SD-5656 のすべては、piperonyl butoxide, sulfoxide の何れを添加しても、効力を増