ヘキサメチルホスホルアミドについて

高 岡 恒 郎*

Hexamethylphosphoramide.

Tsuneo TAKAOKA*

はじめに

ヘキサメチルホスホルアミド (Hexamethyl phosphoramidate) 略して H.M.P.A. については、いろいろの名で呼ばれてきているが、その化学名はトリス (ジメチルアミノ) ホスフィンオキシド [Tris (dimethyl amino) phosphineoxide] である。この化合物に関し精力的な研究を続けている Normant らは「ヘキサメタポール」と呼んでいる。Hexamethyl phosphorictriamide と呼んでいる文献も多い。ほかにも呼び方はあるが、以上に主なものをあげた。

H.M.P.A. が最初に合成されたのは 1900 年頃である。その後、この化合物は、Schradar によって発見された殺虫剤、Octamethyl pyrophosphoramidate (商品名シュラダン) の合成まではあまり問題とされなかったようである。しかし、その後でも H.M.P.A. 自身はリン酸アミド系の化合物としては毒性が低くあまり注目されなかった。

近年に至り溶媒としての特異な性質が注目されるようになってきた。宇宙開発など科学の発展とともに、高分子化合物についても、従来にくらべ、はるかに高度の耐熱性が要求されるようになり、耐熱性高分子合成研究も活発になってきた。この種の研究が進展するとともに、高分子化合物の主鎖にはますます複雑な環状構造をもつものが合成されている。これらの高分子化合物は耐熱性の向上とともに、不溶化への傾向をたどり、原料モノマーも難溶性のものが多く用いられている。この結果、溶媒の検討が重要な問題となり、こうした状況の下に、有機

反応用溶媒として用いられ始めたものの中の 하나가 H.M.P.A. である。一方、毒性が低いためにかえりみられなかった殺虫剤の分野においても、害虫不妊化による絶滅法がかなりの成果をおさめて以来、H.M.P.A. は安定性と低毒性をかわれて、にわかに脚光を浴びている。

すなわち、溶媒としての H.M.P.A. で特筆すべきは Normant らにより研究されてきたアルカリ金属およびその有機化合物の溶解性、そしてまたグリニヤール反応で代表される有機マグネシウム化合物への応用であろう。また、H.M.P.A. のもつ極性は錯塩形成能とも関係があり、触媒としての応用も考えられている。

このような特性にもかかわらず、H.M.P.A. はまだ工業的に大量に生産されている様子はない。現在のところ米国で 2, 3 社、わが国では日本オイルシール工業 (株) でのみ生産されているに過ぎない。H.M.P.A. のもつ種々の特性も生産コストに制限されて伸び悩んでいるのであろう。以下に示す各項目にしたがい、H.M.P.A. の概要について述べてみる。

I. H.M.P.A. の性質と構造

構造式: $[(CH_3)_2N]_3PO$ 。物性に関する文献値は、過去においては必ずしも良い一致を示しておらず、それら文献も特許が多い^{1,2,3)}。

最近の報告中にみられる値^{4,5)}を示すと、

分子量: 179.2; 沸点: 66°C/0.5 mmHg, 70~72°C/1~1.5 mm Hg, 98~100°C/6 mm Hg, 230~232°C/739.4 mmHg,

屈折率: n_D^{20} 1.4588; 比重 25°C/25°C: 1.024

無色の液体で非常に広範囲の極性、非極性溶媒に溶解する。たとえば、水、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、ベンゼン、炭化水素、ハロゲン化炭化水素などを良く溶解する。吸湿性が非常に大きいので取り扱

* 日本オイルシール工業株式会社 (神奈川県藤沢市辻堂高山 3900)

* Nippon Oil Seal Ind. Co., Ltd. (3900 Takayama, Tsujido, Fujisawa-shi, Kanagawa-Ken)

いには注意が必要である。

II. H.M.P.A. の合成法

合成はオキシ塩化リン 1 mol とジメチルアミン 3 mol の脱塩化水素縮合反応による。脱塩化水素反応のためオキシ塩化リン 1 mol に対し塩基 3 mol が塩化水素除去のために用いられる。反応は激しい発熱反応なので通常溶媒を必要とする。塩基としては、ジメチルアミンを過剰に加えるか⁶⁾、NaOH または Na_2CO_3 の水溶液⁷⁾ またはアンモニアが利用される⁸⁾。リン原子に直接結合した 3 個の塩素原子は 1 つずつ脱離してジメチルアミノ化されるが、最初の 1 つがもっとも速く反応し、順次反応していく⁹⁾。

ここでジメチルアミノ化とともにジメチルアミン塩酸塩がまず生成してくる。この塩酸塩は塩基の添加によりジメチルアミンが遊離し、ふたたび反応過程に入っていく。これを式で示すとつぎのようになる。

いずれにしても脱塩酸反応であるため、原料仕込量に比較して製品収量は少ない。

III. H.M.P.A. の溶解性

非常にすぐれた溶媒であることは前述したが、その 2, 3 の例を示す。文献は特許が大部分なので不明確な点もあるが、性質の概略は把握できると思う。

ポリビニルアルコールは水に溶けるが、一般の有機溶媒には難溶性の重合体である。これを H.M.P.A. に溶解させると、K 値 90 のポリ酢酸ビニルからえられたポリビニルアルコール (2% のアセチル基を含有) 1 部は H.M.P.A. 4 部に 60°C で均一な溶液となり、室温で 1 日放置しても安定な溶液を維持している¹⁰⁾。6-ナイロン 1 部は H.M.P.A. 4 部に 140°C で溶解し、徐々に冷却すると 120°C まで安定である。また 6, 6-ナイロン (固有粘度 2.5) 1 部は H.M.P.A. 10 部に 150°C で膨潤し、160~170°C で溶解する¹¹⁾。ポリエチレンテレフタレート 1 部は H.M.P.A. 9 部に 175°C で溶け、紡糸できる透明液となり、120°C まで安定である¹²⁾。ポリビニルクロリドは 50°C 以上で H.M.P.A. 中に溶解し 12% の透明液をつくる^{13, 14)}。ポリアクリロニトリルおよびその共重合体に対しても高い溶解性を示し、その溶液から

は紡糸が可能である¹⁵⁾。耐熱性樹脂として登場したポリイミド樹脂の製造工程における溶媒としても使用できる¹⁶⁾。ポリ塩化ビニルに対してはテトラヒドロフラン「T.H.F.」やシクロヘキサノンに溶解しない低温重合法による重合物を、常温付近で着色や変質なしに溶解し、その高濃度溶液をつくることができる¹⁷⁾。ジメチルホルムアミドと H.M.P.A. の溶解性をポリビニルクロリドについて比較すると、H.M.P.A. が 60°C で溶解できる濃度のものをジメチルホルムアミドでは 125°C まであげねば溶解できず、しかもその溶液は 100°C に冷却するとゲル化がおこる¹⁸⁾。

以上の例からも明らかなように、現在、高分子化合物の溶媒として一般に有名な T.H.F.、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどにくらべ、H.M.P.A. はこれらにみられない特異な溶解性をもったすぐれた溶媒といえる。

IV. H.M.P.A. の撰択吸収性

H.M.P.A. は溶解性の一面として、アセチレン、青酸を撰択的に吸収するという特異な性質をもっている。種々の飽和、不飽和炭化水素、一酸化炭素などの混合物中よりアセチレンガスを撰択的に吸収することができる¹⁸⁾。リンのオキシ酸誘導体は一般にアセチレンに対して良好な溶解性をもっているため、これらを比較のために表 1 にまとめる。

表 1 アセチレン溶解性

吸 収 溶 媒	溶解温度 (°C)	溶媒 1 容に溶解するアセチレンの溶積 (容)
$\text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	30	46.89
$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	25	18.55
$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	35	18.22
$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	26	16.19
CH_3COCH_3	15	25.00

つぎに、混合ガス中からのアセチレン撰択吸収の例を表 2 に示す。

表 2 アセチレン撰択吸収性

混合ガス成分	(含有率%)	吸 収 ガ ス 成 分 (%)	
		$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	H.M.P.A.
アセチレン	3.50	73.44	92.00
エチレン	0.42	1.04	0.51
炭酸ガス	2.12	7.64	4.42
メタン	7.66	4.54	1.19
一酸化炭素	10.50	1.21	0.82
水素	28.50	4.77	—
窒素	47.30	7.31	1.06

この特性を用いるとアセチレンの抽出精製または加圧下にポンペ中で使用して高濃度溶液の保持などに有効に利用できる。また青酸をよく吸収するのでその回収に用いられることもある¹⁹⁾。

V. 低温溶液重合の溶媒としての H.M.P.A.

耐熱性高分子として、ポリヒドラジドやポリオキサジアゾールの合成が報告されているが、従来はカルボン酸クロリドとアルコールからの脱塩化水素反応にはニトロベンゼンやキシレノールのような溶媒が用いられ、170~270°C の高温で重縮合させていた。しかし H.M.P.A. を用いると 0~15°C の低温で、カルボン酸クロリドと酸ヒドラジドの間で円滑に脱塩化水素が進行し、高分子量ポリヒドラジドの合成も可能であることを Frazer らが報告している²⁰⁾。

ここに生成するポリオキサジアゾールは、すぐれた耐熱性をもつフィルムや繊維を形成する。

さらにイソフタル酸クロリドと *m*-フェニレンジアミンから合成される芳香族ポリアミド、HT-1 の反応溶媒としても用いることができる²¹⁾。

VI. 有機マグネシウム化合物への応用

Normant らはグリニャール化合物の反応における溶媒効果の検討で、塩基性溶媒テトラヒドロフラン、ジオキサンなどとともに H.M.P.A. が新しいタイプの溶媒として反応を有利に進める能力があることを述べている^{22,23)}。同じ内容について Fraenkel の簡単な記述も見られる²⁴⁾。この H.M.P.A. の使用により、従来合成困難とされていたハロゲン化エチレン、ハロゲン化アセチレンなどのマグネシウム化に関して、THF のみを溶媒とした場合では得られないような好結果が得られている²⁵⁾。

これらの結果を表 3 に示す。

表 3 RMgBr+R'Br の反応収率

R	R'	R-R'	収率 (%)	
			溶媒 T.H.F.	H.M. P.A.
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ -	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	8	42
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ -	C ₆ H ₅ -CH=CH-	C ₆ H ₅ -CH=CH-C ₅ H ₁₁	30	29
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ -	C ₆ H ₅ -C≡C-	C ₆ H ₅ -C≡C-C ₅ H ₁₁	10	55
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ -	C ₆ H ₁₁ -C≡C-	C ₆ H ₁₁ -C≡C-C ₅ H ₁₁		58
CH ₃ -C(=CH)-	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ -	CH ₃ -CH=CH-C ₇ H ₁₅	71	43
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -CH=CH-	C ₆ H ₅ -CH=CH-C ₆ H ₅	20	20
C ₆ H ₅ -C≡C-	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ -	C ₆ H ₅ -C≡C-C ₅ H ₁₁	0	43
C ₆ H ₅ -C≡C-	CH ₂ =CH-CH ₂ -	C ₆ H ₅ -C≡C-CH ₂ -CH=CH ₂	60	66

ブチルマグネシウムブロマイドの THF 付加物に H.M.P.A. を添加すると発熱して置換反応がおこる。この場合の溶媒和は、リンに結合する窒素によりおこるのではなく酸素によっておこることが確かめられている²⁵⁾。また、離れやすい水素をもった酸性の炭化水素は、H.M.P.A. 中でアルキルマグネシウムハライド (RMgX) あるいはジアルキルアミノマグネシウムハライド (R₂NMgX) によって室温で金属化されることが知られている。この場合、エーテルまたはエーテル炭化水素類の混合溶媒中では高温を必要とし、反応は円滑に進みにくい²⁶⁾。酸性炭化水素化合物の金属化の溶媒-反応温度の比較を表 4 に示す。

表 4 金属化の溶媒-反応温度の比較

酸性炭化水素	pK _a	溶媒	反応温度 (°C)
シクロペンタジエン	17	エーテル	35
		H.M.P.A.	—
インデン	21	トルエン	100
		H.M.P.A.	30
フルオレン	25	キシレン	135~140
		H.M.P.A.	40
(C ₆ H ₅) ₃ CH	33		>85
		H.M.P.A.	90
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂	35		>85
		H.M.P.A.	100

(生成物はカルボニル化により確認されている。pK_a の値は文献の平均値である。)

また、同様に下記の反応もおこる。

VII. 有機アルカリ金属化合物への応用

H.M.P.A. 中でのアルカリ金属の溶解および有機アルカリ金属化合物の反応が、同じく Normant らによって詳細に研究された。H.M.P.A. はアプロティックな(Hを出さない)溶媒であり、アルカリ金属を溶解して青色の溶液となる特異な性質が見出された^{24, 26-28)}。この溶液は不安定で変化しやすく平均寿命は 15 min 程度といわれる。このアルカリ金属の H.M.P.A. 溶液を用いて種々の不飽和化合物を還元することができる^{27, 28)}。これを式で示すと、つぎのように H.M.P.A. が不飽和化合物の金属化を助ける。

この金属化合物は、水またはハロゲン化アルキルと反応する。アゾベンゼンを例にとるとつぎのような反応である。

また、H.M.P.A. 金属化合物は、不飽和化合物 $A=B$ がなくてもつぎのように分解する。

表 5 還元反応におよぼす H.M.P.A. の影響²⁷⁾

アゾベンゼン	金 属 (0.1 atomgr)	H.M.P.A. (mol)	還元率(%)
0.05 mol	Li	0.05	80
	Na	0.05	85
	K	0.05	90
	Li	0.02	93
	Li	0.01	96
	Li	0	50

表 6 H.M.P.A. の還元作用²⁷⁾

不飽和化合物	金 属 (0.2 atomgr)	生 成 物	収率 (%)
$C_6H_5CH=N-C_6H_5$	K	$C_6H_5CH_2NHC_6H_5$	70
$C_6H_5CH=N-C_6H_5$	Li	$C_6H_5CH_2NHC_6H_5$	65
$C_6H_{11}N=CH-iso-C_6H_7$	Li	$C_6H_{11}NHCH_2-iso-C_6H_7$	50
$(C_6H_5)_2C=N-NHC_6H_5$	Li	$(C_6H_5)_2C=NH + C_6H_5-NH_2$	33+33
$C_6H_{18} \begin{matrix} \diagup \\ C=N-NHC_6H_5 \end{matrix}$	Li	$C_6H_{18} \begin{matrix} \diagup \\ CHNHNHC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2$	60+8
$(C_6H_5)_2C=N-OH$	Li	$(C_6H_5)_2C=NH + C_6H_5CH=NC_6H_5$	50+10
$(C_6H_{10})C=NOH$	Li	$(C_6H_{10})CHNH_2$	25
$(C_6H_5)_2C=O$	Na(0.1)	$(C_6H_5)_2C(OH)C(OH) = (C_6H_5)_2$	35
$(C_6H_5)_2C=O$	K(0.2)	$(C_6H_5)_2CHOH$	60
Naphthalene	K	Dihydronaphthalene(1, 4 および 1, 2) + Polymer	50
Anisole	Li	1, 3-Dihydroanisole	40

また、H.M.P.A. のアルカリ金属溶液は塩基性試薬として飽和酸性化合物中からも水素を引き抜き金属化する作用をもっている²⁹⁾。

表 7 H.M.P.A. の金属化反応

AH 化合物	反応化合物	生 成 物	収率 (%)
$(C_6H_5)_3CH$	CO_2	$(C_6H_5)_3CCOOH$	50
$(C_6H_5)_3CH$	$C_6H_5CH_2Cl$	$(C_6H_5)_3CCH_2C_6H_5$	90
$(C_6H_5)_2CH_2$	CO_2	$(C_6H_5)_2CHCOOH$	30
$(C_6H_5)_2CH_2$	$C_6H_5CH_2Cl$	$(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$	66
$(C_6H_5)_2CH_2$	$n-C_4H_9I$	$(C_6H_5)_2CHC_4H_9$	64
$(C_6H_5)_2CH_2$	$Br(CH_2)_4Br$	$(C_6H_5)_2CH(CH_2)_4CH(C_6H_5)_2$	87
Fluorene	C_2H_5I	9-Ethylfluorene	73
$C_6H_5CH_2COOH$	CO_2	$C_6H_5CH(COOH)_2$	33
$C_6H_5NHC_6H_5$	C_2H_5I	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	77
$C_6H_5NH_2$	$n-C_4H_9I$	$C_6H_5NHC_4H_9$	僅少
$n-C_4H_9OH$	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_4H_9OCH_2C_6H_5$	77

また、H.M.P.A. 中で NaH または NaNH₂ から容易にナトリウムアルコラートが生成する³⁰⁾。つぎに示す反応では、溶媒に T.H.F. を用いた場合と H.M.P.A. を用いた場合を比較すると収率は前者で 30% 以下、後者では 88% と大きな差がある。

この反応を用いて種々のエーテルが合成できる。またつぎの反応で酸無水物、エステルも生成する。

また、メルカプタンを用いて T.H.F. と H.M.P.A. をそれぞれ溶媒とした場合を比較すると主生成物に相違ができる。

アミンは H.M.P.A. 中室温で NaH または NaNH₂ と反応してアミンの Na 化物を生成する。

また、サッカリンの Na-化物と C₆H₅CH₂Cl の反応は H.M.P.A. 中で 50% 以上の収率で進むが T.H.F. 中ではそれよりずっと収率が劣る。すでに (C₆H₅)₃CH, (C₆H₅)₂CH₂, Fluorene, Indene などからカルボアニオンが生成することを述べたが、これもまた H.M.P.A. 中で NaH, NaNH₂ を添加することにより同様にカルボアニオンの生成が認められる。このカルボアニオンの生成の確認は CO₂ との反応、またはアルキルハライドとの反応により行われる。

以上で H.M.P.A. を溶媒とした有機金属化合物の反応について概観したが反応収率ばかりでなく、反応温度についても H.M.P.A. を溶媒とした場合、実際には有利な面があると考えられ、今後、有機金属化合物の反応には一度は検討して見てもよい溶媒であろう。

VIII. H.M.P.A. の錯塩形成

H.M.P.A. は種々の金属あるいは金属のハロゲン化物と錯塩を形成する^{28,31,32}。この錯塩については第149回米国化学会無機化学部門のナショナルミーティングで相当詳細な討論が行われた模様であるが、内容については浅学のため理解できないので省略する。

IX. 重合触媒としての H.M.P.A.

α-オレフィンの重合触媒として3成分系の配位触媒の研究が Coover, Zambelli らによって進められた^{33~40}。

エチルアルミニウムジクロリドと三塩化チタンへの第三成分として、トリフェニルホスフィン、トリブチルアミン、ジメチルホルムアミド、H.M.P.A. のような窒素またはリンを含む化合物が検討された。このうち H.M.P.A. が特に注目されている。化学的あるいは光学的データによると H.M.P.A. はエチルアルミニウムジクロリドと安定なコンプレックスを形成して溶液中または無溶媒下で 100°C 以上まで熱による変化はおこらない。このコンプレックスは三塩化チタンとともに α-オレフィンの重合触媒として用いられ、高度に立体規則性をもったポリマーをえることができる。この現象についての化学的な説明は非常に困難であるといわれている。

X. H.M.P.A. の安定性

H.M.P.A. の酸アルカリ水溶液による加水分解に関する研究は Heath によって行われた⁴¹。H.M.P.A. はアルカリ水溶液中で非常に安定であり、4 規定の NaOH 溶液中で 100°C に数時間保っても測定できる程の変化は生じない。有機酸アミドの C-N 結合と有機リン酸アミドの P-N 結合とでは P-N 結合の方が C-N 結合より、アルカリ溶液中では、はるかに安定である。これは遷移状態で OH⁻ の中心原子に近づく難易の度合による。リンにつく置換基の影響は、炭素につく置換基の影響よりも大きい。

アルカリに対する安定性はジメチルアミノ基が電子供与性基であるのでリンはかなり電気的に陰性となるためであろう。酸性溶液中では H.M.P.A. 中の P-N 結合は有機酸アミド中の C-N 結合と同様に分解する。>N-P-OH を含むリン酸アミドのみは水中で P-N 結合が認知できる程度に分解する。HCl 溶液を用いて行われた加水分解実験では、分解反応はつぎのようなものと考えられる。

速度定数は $k_3 \gg k_2 > k_1$ の順序となる。

耐熱性についての報告は見当たらないが熱分解に対する安定性を改善する方法としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属およびその水酸化物を使用するという特許がある⁴²。筆者らの行った実験によれば、100°C で 5 hr

空気中で加熱後、ガスクロマトグラフィーと赤外吸収スペクトルによる検討では、その前後の差は認められなかった。150°C, 5 hr の加熱条件 (空気中) のものでは、同じ方法による検討で、H.M.P.A. の 1.0% 前後が分解したものと推定された。紫外線に対しては試料を石英試験管にとり、5 hr 石英製低圧水銀灯 (100W) を用いて照射した後、上述の検出方法によりほとんど差が認められなかった。この結果よりみて、H.M.P.A. は、加水分解、紫外線、加熱に対して一応の抵抗力をもつと判断できる。

XI. H.M.P.A. の毒性

毒性に関する詳細な報告はないが、最近後述する昆虫用化学不妊剤としての用途のために、詳細な研究が進められつつあるので、近い将来発表されるであろう。以前にシュラダンと呼ばれる殺虫剤の原料あるいは副産物として毒性が試験された時はほとんど無毒といわれていた⁴³⁾。Eastman Kodak 社の報告では、ほとんど無毒であるがラットは体重 1 kg 当り 6400 mg の経口投与で致死する。皮ふは 24 hr 原液が接触すると炎症をおこすが、高濃度で長時間接触しない限りは急激な変化はおこさない。ポリ塩化ビニルに H.M.P.A. を含ませた試験ではほとんど変化はおこらないが、触れた場合は水またはセッケン水で洗うことが望ましい⁴⁴⁾。最小致死量は家兎で 1500 mg という報告もある⁴⁵⁾。概して他の有機リン系殺虫剤に比較して毒性は低いといえるが、不妊化剤として注目されているため生殖器官への慢性的な影響などについては今後慎重に考慮されなければならない。

XII. 高分子化合物の安定剤

H.M.P.A. は紫外線劣化防止剤として用いられ、高分子化合物に対し 1~5% 添加すると効果があるといわれる。ポリ塩化ビニルには熱安定剤とともに H.M.P.A. を用いると耐光性が顕著に改善される^{44,45)}。また、ポリスチレンあるいはその共重合体に添加すると安定剤として有効であり⁴⁶⁾、ポリプロピレン、ポリエチレンの紫外線劣化をも防止する⁴⁷⁾などの特許も見られる。

XIII. 昆虫用化学不妊剤

この問題は有機合成化学とは幾分違った分野に属するが興味深いので少し述べる。

古来、害虫絶滅には各種の手段が講じられてきており、非常な効果をあげた反面、被害も大きくなり、公害として取り上げられるような問題も発生している。そこで被害を軽減する意味もあって、最近研究が進められつつある害虫絶滅法に化学不妊剤の利用がある。H.M.P.

A. は欠点もあるが、現在のところ化学不妊剤として総合的に見て最も有力なものの一つである。化学不妊剤とは昆虫に投与して生殖力を奪う薬剤である。1954年から1958年にかけて、米国のキュラソー島、ついで南東部諸州で行われたラセンウジバエの放射線による不妊化雄虫の大量放し飼いの野外実験で、ほとんど絶滅に近い成果を得てより急速に発展してきたものである。この放射線を利用するものはばう大な設備と労力を必要とするため安価な化学不妊剤の開発という方向に進展してきた。

化学不妊剤を用いることにより実験室での大量不妊化処理虫の放し飼いの方法以外に手軽な自然環境への薬剤散布による不妊化という方法も可能となる。このため放し飼いやまたは飼育不能な昆虫も絶滅の対象として考えられるようになった。不妊剤を用いる絶滅法は、殺虫剤による絶滅法と比較すると、まづ第一に不妊化した成虫を殺すことなく生殖を妨げるので、被害は非常に少ないと考えられる。また、殺虫剤と異なり不妊化した虫は性行動、運動性には変化がなくその環境内を自由に移動し、正常の昆虫と自由に交尾し不妊化させる。(メスは一定期間に一度しか交尾しないのが普通であるからメスの生殖力はなくなる。) このため効果は広範囲におよぶ。殺虫剤の影響は一代限りで、不完全なものは耐性を残すが、不妊虫はつぎの世代とも交尾可能であり、影響力はつぎの世代にもおよぶ。薬剤、混合餌、散布法などを考慮することにより対象を特定種の害虫のみに限定することもできる。こうして化学不妊化法は今後の害虫絶滅法としては非常に有力な手段と考えられるようになり、これに関する総説もいくつか発表されている^{48~52)}。

化学不妊剤として今日までばう大な数の薬品が試験されてきたが、有効なものとして残ったものは、分裂の盛んな生殖細胞に作用するためか、制ガン剤の分野で取り上げられたものが多かった。制ガン剤の多くはアルキル化剤でありこれらの多くは不妊効果も大きいが非常に不安定な化合物が多く、取り扱い処理が困難である。

化学不妊剤として試験され、有効であることが知られているものを下に示す。

H.M.P.A. は制ガン剤に由来したものと異なりアルキル化能はもたないが構造は類似している。その不妊効果は家バエでは $ED_{50}=542$ mg/匹であり MAPO, APHOL ATE の約 1/50 であるが安定性は大きく、急性毒性が少ないという特徴をもっている^{44,53)}。

終りに、資料執筆にあたりまして種々の資料提供ならびにご教示賜りました農業技術研究所農薬科第一研究室長浅川勝博士に感謝致します。

(昭和41年2月2日受理)

文 献

- 1) G.M. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds" p. 279 (1950). John Wiley & Sons Inc.
- 2) USP 2,752,392 (1956)
- 3) USP 2,662,095 (1953)
- 4) Eastman Kodak Co., Technical Data "Eastman inhibitor HPT" (1959)
- 5) Borden Chemical Co., Data sheet "Hexamethyl phosphoramide"
- 6) M. Pianka et al., *J. Appl. Chem.* **5** 525 (1955)
- 7) USP 2,752,392 (1956)
- 8) USP 2,852,550 (1958)
- 9) G.S. Hartley et al., *J. Sci. Food and Agric* **2** 303 (1951)
- 10) *Ger. P* 1,111,819 (1961)
- 11) *Ger. P* 1,113,809 (1961)
- 12) USP 2,952,652 (1960)
- 13) USP 2,587,464 (1951)
- 14) USP 2,742,444 (1955)
- 15) G.E. Ham, *Ind. Eng. Chem.* **46** 390 (1954)
- 16) 日特公 昭 37-97
- 17) 日特公 昭 36-22,914
- 18) USP 2,623,611 (1952)
- 19) USP 2,634,823, 2,634,824 (1953)
- 20) A.H. Frazer et al., *Chem. Eng. News* Mar. 11 40 (1963);
A.H. Frager et al. *J. Polymer Sci.* **A2** 1137 (1964); *ibid.* **A2** 1147 (1964); *ibid.* **A2** 1157 (1964); *ibid.* **A2** 1171 (1964)
- 21) P.W. Morgan et al., 日特公 昭 35-13247
- 22) H. Normant et al., *Bull. Soc. Chim. France* **1963** 1434
- 23) H. Normant et al., *ibid.* **1964** 2000
- 24) G. Fraenkel et al., *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1406 (1965)
- 25) H. Normant et al., *Bull. Soc. Chim. France* **1963** 1868
- 26) H. Normant et al., *Compt. Rend.* **258** 3502 (1864)
- 27) H. Normant et al., *ibid.* **260** 5062 (1965)
- 28) J.F. Normant et al., *Bull. Soc. Chim. France* **1965** 859
- 29) H. Normant et al., *Bull. Soc. Chim. France* **1965** 1561
- 30) H. Normant et al., *Bull. Soc. Chim. France* **1965** 1866
- 31) *Chem. Eng. News*, April 19 (1965); 149th A.C.S. National Meeting inorganic chemistry
- 32) A.J. Zambelli et al., *J. Polymer Sci.* **A1** 403 (1963)
- 33) H.W. Coover et al., *J. Polymer Sci.* **A3** 2135 (1965)
- 34) USP 2,956,991 (1960)
- 35) USP 2,969,345 (1961)
- 36) USP 2,958,688 (1960)
- 37) USP 2,967,856 (1961)
- 38) USP 2,969,346 (1961)
- 39) USP 2,973,348 (1961)
- 40) H.W. Coover, Paper presented at 145th Meeting A.C.S. New York (1963)
- 41) D.F. Heath et al., *Trans. Faraday Soc.* **47** 1093 (1951)
- 42) 日特公 昭38-3118
- 43) D.F. Heath, *International series of monographs on pure and applied Biology* "Organophosphorus Poisons" Pergamon Press (1961)
- 44) A.B. Borkovec, *Science* April 3 57 (1964)
- 45) USP 2,587,549 (1951)
- 46) USP 2,912,411 (1959)
- 47) USP 3,003,996 (1961)
- 48) 日本ステリラント協会編集「昆虫不妊剤」昭 40. 3.
- 49) 長沢純夫訳, 化学の領域 **18** 215 (1964)
- 50) A.B. Borkovec, *Annual Review of* **9** 269 (1964)
- 51) "Advances in Chemistry series 41. New approach to pest control and eradication" 1963 A.C.S.
- 52) 山本, 野口編 "新農薬創製法" 南江堂刊
- 53) USP 3,205,130 (1965)