

原 著

Studies on the Components System (Camphor-DDT-BHC) and its Applications for Insecticides. Masao ONO and the late Kashichi ONO: (The Nippon Koryo Yakuhin Research Laboratories, Kobe.) Received May. 8. 1949. *Botyu-Kagaku* 13:1—11. 1949 (With English résumé p. 10)

1. 樟腦-DDT-BHC 3成分系及びその農薬に於ける應用について. 小野正夫及び故小野嘉七(日本香料薬品株式会社研究部, 神戸) 24. 5. 8. 受付

小野¹⁾等は先に 2,2-bis-(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (pp'-dichloro-diphenyl-trichloroethane と云ふを以て pp'-DDT と略記す) の樟腦副産油成分に対する溶解度を測定し一例第一表の如き結果を得た。

第一表

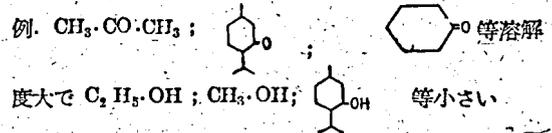
樟腦副産油成分試料	試料 g	pp'-DDT の溶解する g 数 (10°)	溶解度 %
人工サツサfras油	20.2	5.636	27.9
タービネオール	20.3	0.993	4.4
ユーカリ油	20.1	4.875~5.203	24.2~25.9
人工マンダリン油	21.1	3.603	17.0
P-サイメン	12.55	3.159~3.484	25.0~27.7

次に混合樟腦油に対する pp'-DDT の溶解度を 10°, 20°, 25° で夫々測定して次記の結果を得た。Solvent A (35%, 42%, 47.5%), Solvent B (36%, 43.5%, 47.5%), Solvent C (34.5%, 43.0%, 46.5%) 樟腦生油 (38.0%, 43%, 49%) 但し括弧内は夫々 10°, 20°, 25° に於ける溶解度を表はす。所が Solvent A, B, C, の組成は Solvent A (人工サツサfras油 10%, ユーカリ拔白油 20%, 改正樟腦 10%), Solvent B (人工サツサfras油 30%, ユーカリ拔白油 30%, 改正樟腦 10%), Solvent C (人工サツサfras油 20%, ユーカリ拔白油 30%,

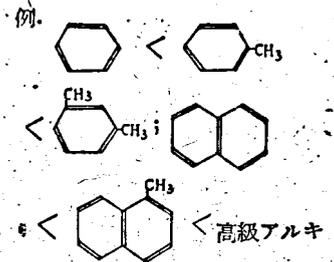
改正樟腦 40%) であり樟腦生油は樟腦, 樟腦油成分規格分析法で定量し腦分 49.5% であつた。又後に農林省規格溶剤となつたものはサフロール抱水拔赤油 30%, ユーカリ拔白油 30%, 改正樟腦 40% の組成で溶解度は 20° で 42.2%, 25° で 46.7% であり之等混合樟腦油溶剤は何れも其の組成を異にするが樟腦生油が稍溶解度大なるを除けば, 他は殆んど等しい。又樟腦副産油成分試料や単一有機溶剤に較べると溶解度が上昇してゐる。之等の結果から pp'-DDT に対する溶解度に樟腦が影響すると考察し, サフロール, 樟腦混合溶剤に対する pp'-DDT の溶解度, 一般に有機溶剤に樟腦を添加した場合の pp'-DDT の溶解度を測定し夫々第一及び第二図の如き結果を得た。

之等の結果から明らかに樟腦が pp'-DDT の溶解性に影響する事を知つた。次に各種有機溶剤について其の溶解度を測定し pp'-DDT に対する有機物の溶解力と化学構造との間に次記の様傾向がある事を知つた。

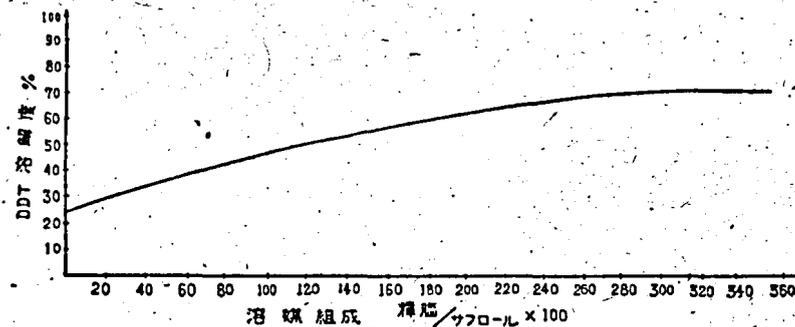
(A) ケトン基を有するもの最も溶解度大きくアルコール基を有するもの最も小さい。



(B) メチル基の如き側鎖を持つもの溶解度が増加する。

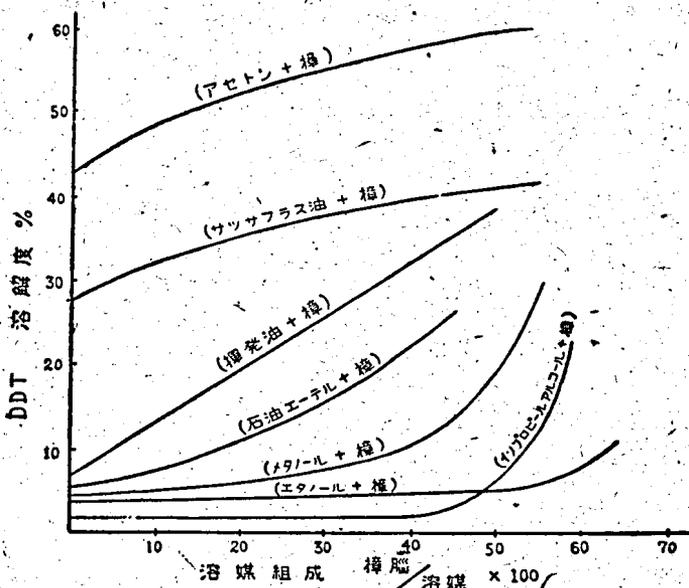


(C) 不飽和体より飽和体の方が溶解度増加する。

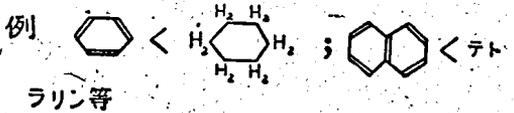


第一圖

サフロール樟腦混合溶剤に対する DDT の溶解度 20°



第二圖 一般有機溶剤に樟腦を添加した場合の DDT の溶解度 22°
 溶媒組成 樟腦/溶媒 × 100



之等の結果からシクロヘキサノン、樟腦等が pp'-DDT に対する良好な溶剤である事を知つた。次にかゝる樟腦と pp'-DDT は如何であるかと考へ少量簡易熱分析法たる湿潤溶融法 (2) に依り解析すると融点降下極小点は樟腦對 pp'-DDT の比が 2 mol 對 1 mol 即ち重量比にして 53.8% と 46.2% となり本分子比物は融点 41° で一度融解すれば過冷却状態極めて大で容易に固化析出しない。依つて之に 5~10% の有機溶剤を添加し半永久液体としたものから DDT 高濃度溶液を得、之に乳化剤を混入し殺虫試験を行つた所、極めて良好であつた。添加有機溶剤はアルキルナフタレンが特に良好である。

之等 pp'-DDT の諸結果に引続き 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane (Benzene-Hexachloride 以下 BHC と略記する) に於ては如何様になるかを檢した。

BHC は既に 1825 年 Michael Faraday (3) に依つて得られたがその異性体についてはふれてゐない。O, Hassel (4) や C, Billicke (5) の研究に依り BHC の構造は対称性の高い椅子型 (第四圖) とされている。

若し之が正しいとすると理論的には 16 種の立体異性体が可能で内 10 種は幾何異性体 6 種は互ひが鏡像の関係にある 3 組の光学異性体となる。圖の 1 から 12 の位置に夫々 H 及び Cl が結合し正四面体の 6 箇の中心に C が來

る。そこで BHC 異性体の H 及び Cl の配列状態を書くと第二表の如くなる。

但し異性体 14, 15, 16 は 7, 8, 12 の鏡像と考へられる。

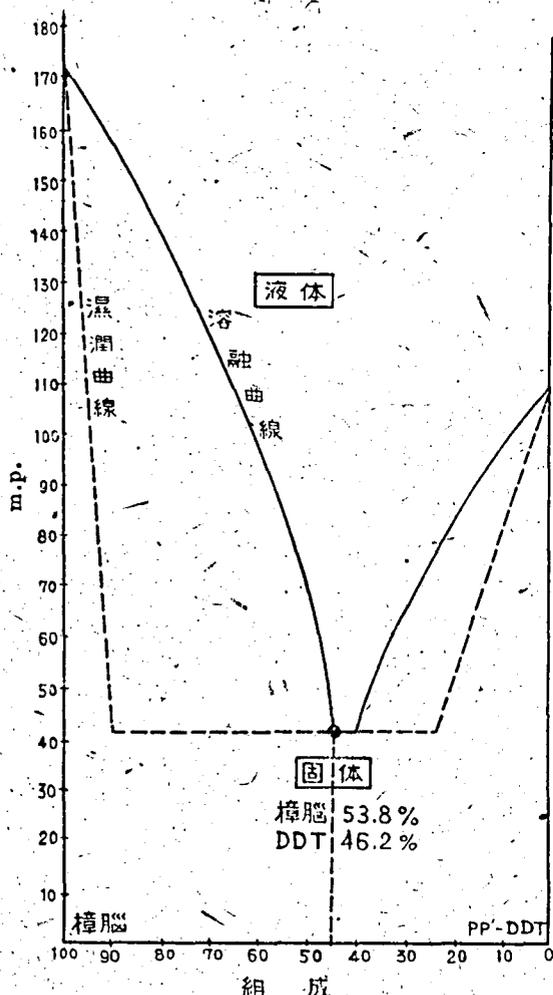
此等の中構造上無理のないのは 2, 4, 8, 10, 及び 8 の鏡像 15 の 5 種位であるが、事實 1891 年 F. E. Matthews (6) に依つて α 及び β の二異性体を 1912 年に Van Der Linden (7) に依つて γ 及び δ 異性体を発見此処に 4 種の Isomer を見出した。所が K. C. Kauer (8) は 1947 年更に ε 異性体を発見したので現在は上記理論で考へられる様な 5 種の異性体が存在する。之等の何れが α であり β であり γ であるか未だ明らかでないが恐らく次の如く考へられてゐる。α = 8, β = 2, γ = 4, δ = 10 として ε は未定であるが L. K. Frevel (4) は椅子型でなく舟型とし、かくすれば理論的に 8 種の Isomer が考へられ内 2 種は比較的安定と考へられるのでこの方がよいかも知れない。本に依つて

第二表

	1	12	2	10	3	11	4	8	5	9	6	7
1	H	Cl										
2	Cl	H										
3	Cl	H	H	Cl								
4	H	Cl	Cl	H								
5	Cl	H	Cl	H	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	Cl
6	H	Cl	H	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H
7	Cl	H	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	Cl
8	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	Cl	Cl	H	Cl	H
9	Cl	H	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	Cl	Cl	H
10	H	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	H	Cl
11	Cl	H	Cl	H	Cl	H	H	Cl	H	Cl	H	Cl
12	Cl	H	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	Cl
13	Cl	H	H	Cl	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	Cl

は第五圖の様なものゝ與へてゐるが之は 1912 年の van der Linden 迄の結果で考慮を要する。

所が面白い事に之等異性体の中殺虫力が著しいのは γ 異性体のみである。一方 1934 年頃から英國の Imperial Chemical Industries では色々なピレトリン及びロテノーンに代るべき有機合成殺虫剤を研究中 1942 年 F. D. Leicester に依つて C₆H₆Cl₆ が合成され「ノミハムシ」等に有効な事が判明翌 1943 年の等異性体中 γ 体が非常な殺虫力のある事が立証され 1945 年に Imperial Chemical Industries を通じて Reland Slade の名で公表さ

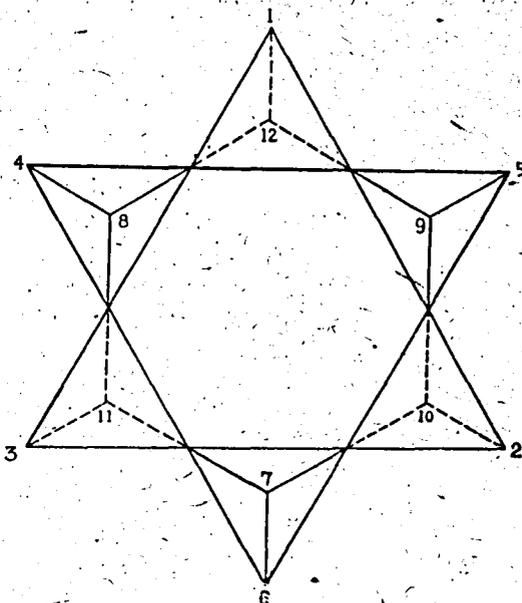


by "Auftau-Schmelz" method of H. Rheinboldt.

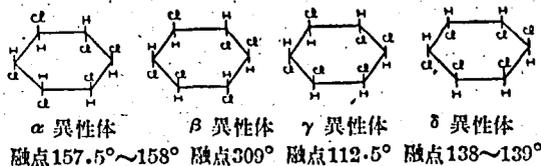
れ之に Gammexane と云ふ名前をつけたのに始まる。

BHCはDDTと同様接触剤としての効果があるのみならず揮発性を有するが爲に燻蒸剤としての効果をも示し昆虫の種類に依つては例へば象鼻虫、アブラ虫、貯蔵害虫等にはDDTよりも強力とされる。又其の製造がベンゼンと Cl_2 のみから簡単に出来る所から次第に広く生産され農薬として登場して来た。使用形態はやはりDDTと同じく粉剤、水和剤及び乳剤であるが我國では粉剤、水和剤が主なるものである。

又 γ 体の分離が困難である爲一般製品は γ 体を主とする混合物で大凡 γ 体10~15%を含有する(但し後述する様に γ 体の方が有機溶剤に溶け易いのでBHC oilは γ 体含量が多い)。そこで溶剤測定を一部各異性体について行つたが大部分は利用に便なるためポーラログラフ法で γ 体10%なる市販BHCを用ひた。



第四圖 椅子型シクロヘキサン模型圖



第五圖

實驗

(1) BHCの溶解性

(イ) BHC異性体の分離及び有機溶剤に対する溶解度の測定

製品BHCに等量のメタノールを加へて加熱溶解し冷却すると約70%が不溶分として残る。此の不溶分をベンゼンで抽出可溶性の α 部と難溶性の β 部とする。夫々再結すれば α 部融点157° β 部融点308.5°である。

第三表

BHC異性体の有機溶剤に対する溶解度

$$\Delta t 20^\circ \left(\text{溶解度} = \frac{\text{BHC g}}{100\text{g Solv}} \right)$$

試料溶剤名	α	β	γ	δ	ϵ
エチルアルコール	2.7	0.8	6.9	30.9	4.6
エーテル	5.7	0.4	18.6	31.5	3.0
アセトン	13.8	8.6	49.3	82.6	32.4
ベンゼン	10.6	1.5	30.2	53.4	16.5
クロホルム	5.3	0.2	25.0	13.9	2.1
四鹽化炭素	1.9	0.4	7.2	4.6	0.6

母液を蒸溜して溶媒を除けば結晶析出之は CCl_4 又は $CHCl_3$ で再結恐らく γ 及び δ であろう。最後の粘性大なる油状部を取り之に少量のエーテルを混じ冷却すれば結晶析出、これを CCl_4 から再結する。融点 213° 文献によれば ϵ は融点 $218 \sim 219^\circ$ なる故多分不純物の混入の爲であろう。之に依れば大凡 $\alpha = 53\%$, $\beta = 14\%$, $\gamma = 17\%$, $\delta = 6.0\%$ 及び $\epsilon = 5\%$ で約 17% は不明、更に手数をかければ正確となるだろう。抽出、分別結晶、再結晶の操作に手数を要し実用とはならず唯学術的の爲各異性体を分離した。その各々について有機溶剤に対する溶解度を測定した結果は第三表の様である。

本結果から判明する様に有機溶剤に対して γ 及び δ 体の溶解度が α , β 及び ϵ 体のそれに対して著るしく大である。今更に α 及び γ 体について其の溶解度を見れば $BHC\alpha$ 及び γ 体の有機溶剤に対する溶解度の結果は第四表の様である。

第四表 $BHC\alpha$ 及び γ 体の有機溶剤に対する溶解度 (20°)

試料溶剤	α 体の溶解度	γ 体の溶解度
ベンゾール	10.6	30.2
トルオール	9.2	28.3
キシロール	4.3	25.4
石油エーテル	0.92	2.1
モノクロールベンゾール	7.6	22.7
メタノール	2.4	7.9
エタノール	2.7	6.9
正-ブタノール	1.7	4.5
アセトン	13.8	49.3
シクロヘキサノン	16.5	34.7
エーテル	5.7	18.6
醋酸エチル	12.3	34.2
クロロホルム	5.3	13.9
四鹽化炭素	1.9	7.2
酸	4.6	11.8

之等の結果から pp' ・DDT の場合と同じくアルコール族に最も溶解し難くケトン基を持つものが最も溶解度が大である事を知った。但し側鎖、飽和、不飽和等の関係は pp' ・DDT の如く結論付ける事は出来ない、そこで pp' ・DDT の場合の様に樟腦副産油成分について次に実験を行った。

(ロ) BHC の樟腦副産油成分に対する溶解度について
(イ) の測定に於ては BHC を溶媒により各異性体について行つたけれども上述の様に工業的には此の分離が困難なる点を考へて農林省農事試験場からの意見によつて市販 BHC (ポーラログラフ法による γ 体 10% のもの) をそのまま使用した。測定結果は第五表の様である。

第五表 樟腦副産油成分及び二三の有機溶剤に対する BHC の溶解度 (20°)

試料溶剤	溶剤g	BHC 溶剤 g	BHC 溶解度%	備考
ターピネオール	15.154	0.221	1.5	(1)
ユーカリ油	12.898	0.176	1.4	(2)
ユーカリ抜白油	12.652	0.2605	2.1	(3)
クロールベンゾール	16.003	0.534	3.3	
クロロホルム	21.429	0.317	1.48	
四鹽化炭素	21.055	0.730	1.54	

備考 (1) 何れも 20° に於ける値なり。(2) 日香輸出用規格品。(3) DDT 20% 溶剤原料用

以上の結果、結論として (1) 何れも BHC に対する溶解度は極めて小さく実用になりかねる。

(2) (1) (イ) の測定結果及び Slade⁽⁹⁾, Kauer⁽⁸⁾ の各種異性体の有機溶剤に対する溶解度に依つても pp' ・DDT の場合と同様アセトン、シクロヘキサノンが良好なる故に再び樟腦を添加して見る事にした。

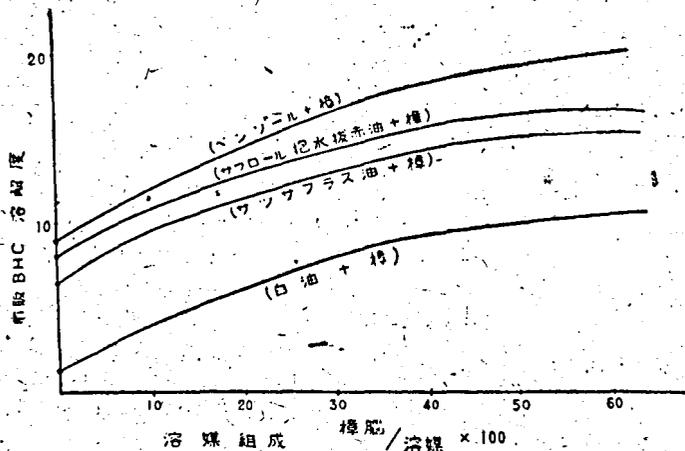
(2) 有機溶剤に樟腦を添加した場合の市販 BHC の溶解度加熱する事なく 30° でベンゾール、人工サツサfras油、樟腦白油及びサフロール抜赤油に樟腦を添加し其の溶解度を測定した。結果は第六図の様である。

即ち(1)予期の様にその溶解度を上昇させ得た。(2)農林省当局談によるとベンゾールは約 10% 其の他の有機溶剤もこれより余り多いものが無いので依頼された BHC 溶剤は $10 \sim 15\%$ BHC 溶解度のものであつたが樟腦添加に依り多量の資源を有するものから容易に $5 \sim 20\%$ のものが製造する事が出来る。

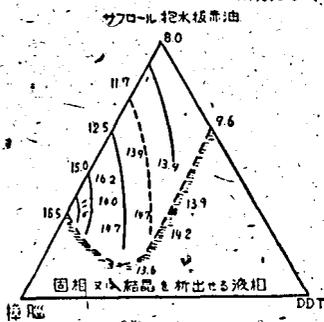
(3) BHC 殺虫効力の溶剤に依る増加
1948年 Marc, Raucourt 及び Guy Viel⁽¹⁰⁾ は Increase in the insecticidal power of hexachlorocyclohexane by its association with terpineol なる報告をなし工業用 BHC に 10% ターピネオール含有液を添加する時その効力が極めて増大する事を発表した。試験の結果ターピネオール、ターピネレンはかかる作用を有する事を認めた。従つてサフロール抜赤油は約 $15 \sim 20\%$ ターピネオールを含有する故に之に樟腦を添加し溶解度を上昇させたものは BHC 農薬用溶剤として合理的である。目下殺虫試験中である。

(4) DDT-樟腦-有機溶剤三成分系に対する BHC の溶解度

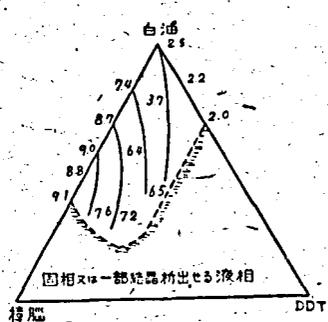
DDT は遅効性である故に將來之の効果を補ふのに次の二考察法が考へられる。(1)ピレトリン、ロテノンの如く有機速効性天然剤を添加する方法、(2) BHC , カムフェン塩化物、2,6,7トリクロロカムフェン等の新合成有機殺虫剤を添加する方法。そこで筆者等は現在関係



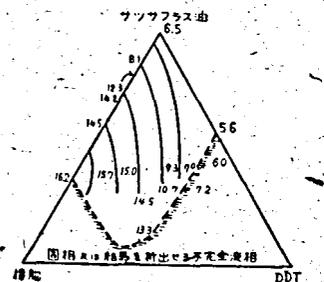
溶媒組成 樟腦/溶媒×100
第六圖 樟腦副産油成分に樟腦を添加した場合の BHC の溶解度 (30°)



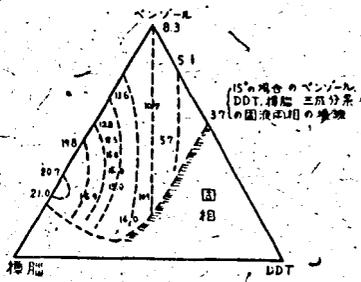
第七圖 ナフロール抱水拔赤油樟腦 DDT 三成分系の完全液相に對する BHC の溶解度 30°



第八圖 樟腦白油、樟腦、DDT 三成分系の液相に對する BHC の溶解度 30°



第九圖 ナツサフラス油、樟腦 DDT 三成分系の完全液相に對する BHC の溶解度 30°



第十圖 樟腦ベンゾール DDT 三成分系に對する BHC の溶解度 30°

深き(2)により試験した。その最初として DDT-樟腦-有機溶剤に市販 BHC を添加した結果は第七、八、九、十図のようになる。

(5) BHC-樟腦-DDT 三成分系平衡図の作成

小野⁽¹⁾等は先に pp'-DDT は樟腦を加へる事に依り著しく融点を降下させ樟腦 2 分子、DDT 1 分子の場合に於て最低融点 41° を示し而も之を 45° 附近に加温溶解さ

せたものは過冷却状態にあつて液状となり伸々固化しなくなる事を発見した。之を BHC-樟腦-DDT 三成分系について調べた。

(イ) 測定方法

一般には二成分の溶融物を冷却しその“凝固初め”の温度“凝固終り”の温度及びこの温度に於ける恒温持続時間を測定図示して平衡図を作り二成分間の平衡関係を吟味するのであるが本法は元來金属の二成分系について用ひられた熱分析法を有機化合物に應用したもので次に記する様な種々の不便が実測上伴ふ。(1)熱傳導の不良、結晶能力の不足、過冷される迄溶融状態にある等の原因によつて純粋な有機系については二物質間の平衡図を或程度の正確さで描く事が出来ない。(2)多量の試料を必要として不経済である。(3)樟腦の如く空气中に於て昇華し易い物質の二成分系について容易に正確に測定出来ない。そこで H. Reinbolt⁽²⁾等考察した少量簡易熱分析法と云ふべき濕潤溶融法 (Auftau-Schmelz Method) を用ひ物質の“溶け初め”の温度即ち上述の“凝固終り”の温度を濕潤点 (Auftau punkt) と云ひ“溶け終り”の温度即ち“凝固初め”の温度を溶融点 (Schmelzpunkt) と云ひ夫々の点の軌跡を濕潤曲線 (Auftau kurve) 及び溶融曲線 (Schmelzkurve) と稱し各種組成混合物の濕潤点、溶融点を測定し濕潤曲線、溶融曲線を作り二成分系平衡図を作成させるのである。本方法に依り先づ (樟腦-pp'-DDT) 二成分系の平衡状態図を作るには、内容約 5cc の小試験管を重クロム酸-硫酸混液で完全に洗滌し充分乾燥したものに試料を約 10% の間隔で正確に秤量し次に 50% 附近で約 5% の間隔で同様秤取した。此の場合、樟腦は融点高く且つ昇華の憂があるので先に秤取し其上に pp'-DDT を秤つた。次に之に固く栓をして小さいルツボを硫酸浴としゆるやかに加熱すると両物質の接触点から融け初め完全に液化した時充分に振盪して均一液相とし之を放冷固化させる。兩成分の何れか一方が多い時は容易に固化するが中間のものでは数日から二週間位も液状のままではガラス棒で時々こすつても伸々固化しない。融点測定管は内径 1.0~1.3mm 位のものを用ひ普通の融点測定装置を改良して本濕潤溶融法を行

つた。更に (BHC-樟腦) 二成分系及び (BHC-pp'-DDT) 二成分系について同様に行つた。

(ロ) 測定結果

第六表 少量簡易熱分析濕潤溶融法に依る (樟腦-pp'-DDT), (BHC-樟腦), (BHC-pp'-DDT) 各二成分系測定値 (測定は尙詳細に行へるも主なる点のみを記す)

検体量		組成(重量)比		モル比		濕潤点—融点			
DDT g	樟腦 g	DDT%	樟腦%	DDT	樟腦	9日後	12日後	15日後	20日後
		100	0			107~109°			
		0	100			174~176.2			
0.4475	0.0544	89.5	10.5	1	0.27	93~101		94~102	95~103
0.4015	0.0985	80.3	19.7	1	0.57	59~88		88~92	69~94
0.3475	0.1515	69.8	30.2	1	1.01	40~75	42~76	42~77	42~78
0.3020	0.1975	60.4	39.6	1	1.53	40~62	42~63	42~64	42~65
0.2546	0.2570	49.8	50.2	1	2.34	40~56	42~56	42~56	42~56
0.2036	0.3069	39.9	60.1	1	3.51	40~85		42~98	42~100
0.1515	0.3495	30.3	69.7	1	5.35	40~116			42~125
0.1052	0.4168	20.6	74.4	1	8.98	42~146			42.5~148
0.0500	0.4510	9.95	90.05	1	2.01	42~164			43~165.5

第七表

検体量		組成		モル比		濕潤点—融点			
DDT g	樟腦 g	DDT%	樟腦%	DDT	樟腦	9日後	12日後	15日後	20日後
0.6530	0.2460	72.6	27.4	1	0.88		42~81		45~85
0.6154	0.3046	66.9	33.1	1	1.15		42~74		42~74.5
0.6521	0.3567	64.9	35.1	1	1.20		41~72		42~74
0.5762	0.4010	59.6	40.4	1	1.53		42~62		42~63
0.5554	0.4545	55.0	45.0	1	1.91	40.5~55	42~55	42.5~56	42~55
0.5025	0.5061	49.7	50.3	1	2.36		42~57		43~58
0.4445	0.5550	44.4	55.6	1	2.92		42~84		42~85
0.5381	0.4621	53.8	46.2	1	2	41~51			

第八表

BHC%	樟腦%	濕潤点	融点
20.5	79.5	78.5°	145.5°
31.9	65.1	76.5	116.0
49.4	50.6	77.0	9.40
35.0	65.0	76.0	153
20.1	79.9	76.5	200

第九表

BHC%	DDT%	濕潤点	融点
79.2	20.8	89°	225°
64.6	35.4	88	217
49.5	50.5	88	182
35.3	64.7	90	174
21.0	79.0	89	128

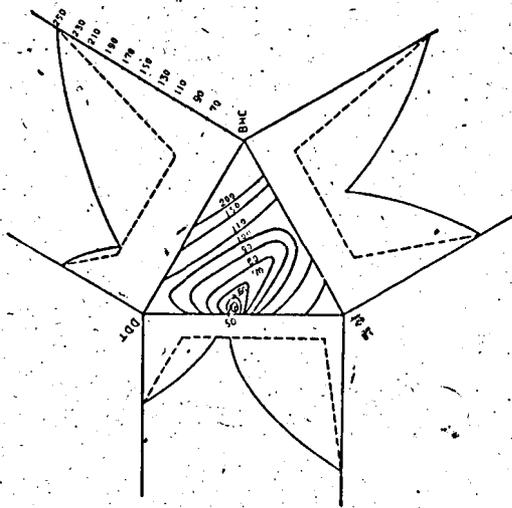
第十表

BHC, 樟腦, DDT 三成分系 融点

BHC%	樟腦%	DDT%	融点
4.3	52.6	43.1	73
7.6	50.8	41.6	55
8.7	45.4	45.9	48
9.4	48.9	41.7	46
9.5	49.8	40.7	50
9.9	52.2	37.9	65
10.2	44.3	45.5	47
12.9	37.6	49.5	51
14.0	47.3	38.7	47
14.3	47.1	36.6	51
14.4	42.2	43.4	49.5
15.1	44.2	40.7	53
15.3	26.2	58.5	83

15.5	45.4	38.1	52
15.8	46.5	37.7	43
17.6	52.1	30.3	49
18.6	31.9	49.5	81
19.1	39.9	41.0	65
19.5	57.6	22.9	85
21.9	37.6	40.5	71
23.8	37.6	38.6	76
24.9	42.8	52.3	73
24.9	45.9	29.2	72
27.1	46.5	26.4	73
29.9	51.4	18.7	70.5
30.2	34.4	35.4	105

本結果から (BHC-樟腦-DDT) 三成分系の平衡状態図を描けば第十一図の様になる。



第 十 一 圖

結論として(1)前報に於て DDT は樟腦を加へる事に依り著しく融点を降下せしめて樟腦 2 分子 DDT 1 分子の場合に於て最低融点 41° を示し而も之を 45° 附近に加温溶解させたものは過冷却状態で液状となり仲々固化しなくなる事を発見した。之を DDT-樟腦-BHC 三成分系について調べると第十一表の様な組成附近は 40~45° に加温すると容易に液体となり一旦液化したものは仲々容易に固化せず、過冷却状態にベンゾール、メチルナフタレンの様な芳香族化合物サフロール抱水拔赤油、松根テルペン油の様なテルペン化合物又は石油の様な脂肪族化合物等の有機溶剤を適量添加すると一層永久に液状を保ち得る事が出来、かくして三固体を液化し得た。特にアルキルナフタレンが優良である。(2)此の様な DDT 及び

BHC 混合物液体は DDT の遅速性を BHC が補ひ又 DDT に無い揮発性がある爲に燻蒸剤としての作用を加味

第 十 一 表

樟 腦	D D T	B H C	し BHC 含有 DDT 高濃度 溶剤として土 壤中の害虫ス リップス、ア ブラムシ等に 卓効を持つと
40	50	10	
45	45	10	
40	45	15	
45	40	15	

とが判明し現在各種殺虫試験中である

(6) 樟腦油高沸点部からアルキルナフタレンの合成

樟腦油高沸点部のセスキテルペン及びセスキテルペンアルコールは其の組成は未だ明らかではないがビザホルン、カネチンの存在する事は既に古く 1900 年頃シンメル会社(11)から発表された。其後 F.W. Semmler (12), 加福 (13), 小野 (14), L. Ruzicka (15) 等に依り研究されて来た。所が 1921 年高級テルペンに関する系統的研究が L. Ruzicka 一派に依り開始され新らしく S 及び Se 脱水素反応に依る母核決定、酸化分解、イソブレン仮説を武器として急速に進歩した。そして樟腦油セスキテルペン脱水素反応成積体からカダリンピクレート、オイダリンピクレートを得、又、セスキテルペンアルコール脱水物よりも得て此処にカネチンの様な双環セスキテルペン及び其の誘導体の存在は疑ふべくもなくなつた。そしてセスキテルペン研究の主力はセドレン及びカリオフィレンの構造決定に向けられた。所が A. St. Pfau 及び Pl. Plattner (16) に依りアズレンの奇妙な構造式が提出されヴェチバー油からのヴェチバアズレン、グリュン油からの S-グリュンアズレンの構造が検討されセスキテルペン研究に一つの轉期が興へられた。最近北島 (17) に依り樟腦油についてもその中のヒドロアズレン型セスキテルペン及全アルコールはアロカリオフィレンの外、其の異性体と認め得るセスキテルペン及び之等の加水体と認められるセスキテルペンアルコールであつて Guajazulene 型に属し脱水素反応に依り該アズレンの生ずる事が認められてゐる。そして今やセスキテルペンの研究は従来の構造に対して検討されてゐる。筆者等は樟腦油高沸点部のセスキテルペン及びセスキテルペンアルコールから之等の原理を用ひ脱水素反応を使つてアルキルナフタレン系化合物を合成した。本合成油に対し Solvent A R と名付け BHC 及び PP'・DDT に対する溶剤として、又樟腦-PP'・DDT 及び BHC-樟腦-PP'・DDT の液化物添加有機溶剤として使用した結果は頗る良好であつた。

(7) ヘリオトロピンからピレトリン代用剤の合成

3.4-Methylendioxy Keton 誘導は何れもピレトリンの様な殺虫効力を持つものが多い。依つて BHC, DDT

殺虫剤との混用試験に供する爲に之等を合成した。

(イ) ベンツアルデヒドとケトンの縮合。 先づヘリオトロピンに代るにベンツアルデヒドとケトンを縮合させた。

ベンジリデンアセトン及び類似物の合成：アセトン 23g, 水15g 及びベンツアルデヒド 1g の混合物に10%苛性ソーダ 8~7cc を 8~10° に於て約 1 時間攪拌し乍ら加へ 2~3 日間放置する。過剰のアセトンを溜出し去り水 6g に氷醋酸 1.4g を加へた液で酸性となし分離する油状物質を洗滌し減圧分離する。融点 41° オキシム融点 116° セミカルバゾン融点 187°。本ベンジリデンアセトンを大阪工研製ラネニッケルで接触水添すると容易にベンジルアセトン沸点 235~237°; セミカルバゾン融点 142° を生ずる。同様にしてベンツアルデヒドにアセトフェノン, メチルアセトフェノン及びアセトフェノン水添物を縮合せしめた。

(ロ) ヘリオトロピンとケトンとの縮合。樟腦赤油から得られるサフロールを苛性カリで異性化し, 得られるイソサフロールを硫酸重クロム酸加里で酸化しヘリオトロピンを製し之に縮合せしめた。

脂肪族ケトンの附加に依るピペロニリーデンアセトン及び其の誘導体：ヘリオトロピン 10g, アセトン 20cc の溶液を水 300cc と混ぜ激しく攪拌しながら 20% 苛性ソーダを加へ一夜放置すると結晶が析出する。之を水洗後エタノールから再結すると融点 108° の淡黄色結晶を得る。收量 12g, 本品を上記の場合と同様接触還元して融点 54° の快香を有する結晶を得た。オキシムを作ると融点 93° でピペロニルアセトンのオキシムに一致した。次に同様な方法で高級脂肪族ケトンについて行つた。

メチルアミルケトンと縮合させアミル-3,4-メチレンジオキシスチリルケトンを得, 融点は 72.5° でメチルイソブチルケトンと縮合させ融点 67° の結晶を得た。又メチルヘキシルケトンと縮合させて融点 61° の淡黄色結晶を得た。之を接触還元すると 4min で 190~195° で溜出する液体を得た。之は恐らくピペロニル, メチルヘキシルケトンであらう。

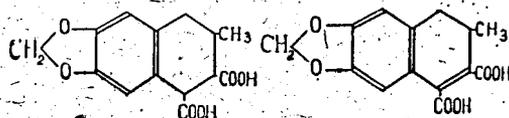
芳香族ケトンとの縮合：上記と同様にしてヘリオトロピンにアセトフェノン及び其の誘導体を縮合せしめた。

(ハ) バニリン, イソバニリンとケトンとの縮合。ヴァニリン及びサフロールからバニリン製造時副生したイソカピベトールを酸化して得たイソバニリンに上記ケトンを夫々縮合させた。バニリン 5g をアセトン 20cc に溶かし 20% 苛性ソーダ液を加へ攪拌反応後一夜放置させる。後稀塩酸で酸性として生ずる黄色沈澱を水洗乾燥後エタノールから再結すると融点 129° の黄色の結晶を得る。收

量 5.3g 之を接触還元させた所融点 10° の結晶を得た。ベンゾイェート融点 126~127° であつて野村(13) の得たデングロシと一致する。イソバニリン 5g をアセトン 20cc に溶かし 20% 苛性ソーダを加へ上記と同様に処理して 3.7g の淡黄色結晶を得。アルコール再結により融点 80~81° ベンゾイェート融点 114~114.5° セミカルバゾン融点 213.5~214° でありイソバニラルアセトンと一致する。之を接触還元して容易に融点 42° の結晶を得る。水から再結する。セミカルバゾン融点 119~120° でイソデングロンである。他のケトンも全様にして得られる。脂肪族ケトンを縮合したものは多く Shogaol の誘導体である。

以上の結果から見るに(1)本不飽和ケトンの一列から考察するとヘリオトロピン, バニリン, イソヴァニリン, ベラトリウム, アルデヒドの様なベンゾール核にメチレンジオキシ基及び其の誘導体を持たないものは其の殺虫効力が著しく低下する。(2)不飽和ケトン中 $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ 基を接触還元又は $\text{Na}\cdot$ アマルガムで還元した飽和体は殺虫力は殆んど無い。(3)ヘリオトロピンに結合すべきケトンは高級脂肪族ケトン $\text{C}_6\sim\text{C}_7$ 位が最良であつて芳香族ケトンでは効力は低下する。芳香族ケトンのベンゾール核は水添したものが効力が強い。尙胡椒辛味成分, 生薑辛味成分及び其の誘導体と不飽和ケトン類につき研究中である。所が最近本ケトン縮合体は米國に於て盛んに研究され我々と同じ種類の会社の Dodge & Olcott 会社研究部の O.F. Hedenburg, II. Wacks(14) は最近ヘキシル-3,4-メチレンジオキシースチリルケトン等にアセト醋酸エステルを縮合させ 3-*Hexyl-5*-(3,4-methylenedioxy phenyl)-2-cyclohexen-1-one 及び其の誘導体を合成し "Piperonyl cyclonene" なる名称で製品化してゐる。

其他米國では Piperonyl-butoxide, イソサフロールとマレイン酸又はクロールマレイン酸と Dien 縮合させた次の様な構造式のものが見出されてゐる。



それで我々も現在之を追跡し更に他の試薬の反應を試みて居る。現在合成品をサフロール抜赤油を主体とする溶剤に溶かし BHC を添加し, 殺虫試験中である。之は天然ピレトリン剤と BHC 混用方法を合成品におきかえて見た場合である。

(8) 高分子乳化剤の合成及び BHC 乳剤への應用。

米國の高分子乳化剤は Carbide and Carbon Chemicals Corporation の "Cardowax" 系 Al. Reso Chemical Company の "Nonisols" 系, Goldschmidt Chemical

Corporation の "Tegin" 系及び Rohm & Haas Company の "Trinton" 系等各種あり孰れも Emulsifying Agents 又は Surface-Active Agents として用ひられる。

"Carbowax" は Polyethylene Glycols 系 $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ で平均分子量 200~700 は液体、1000 以上は wax-like な物質である。"Nonisols" は Polyoxy alkylene fatty ester 系であり "Tegin" 系は Tegin, Tegin 515, Tegacid が Glycerol Monostearate, Tegin P が Propylene Glycol Monostearate であり, Trinton 系は Trinton 720, 770 W 30 が Arylpoly estersulfate, Trinton N-100; X-155 が Polyetheralcohol であり, Trinton B-1956 は Phthalic Glycerolalkylresin である。之等は -OH やエーテル, エステル等の酸素ブリッジをその高分子中に含有するが故に水素結合の爲かゝる表面活性剤としての性質があると云はれる。此の様にエチレンオキシサイド, エチレングライコールを原料とすれば容易に合成出来るが資源的に困難なので我々は次の二点を行つた。(イ) 樟腦を硝酸化し樟腦酸とし之にポリアルコールを重合させたもの及び一部脂肪酸を附けたもの(ロ) 前述の如き樟腦油高沸点部のセスキテルペン, セスキテルペンアルコール部を硫酸脱水素さし, アルキルナフタレンを得, 之を Nekaí Leonil の如き型にしたもの, 之等及び Triton X-200, Petero base 等を用い BHC 樟腦添加溶剤及び樟腦アルキルナフタレン系日香農薬用溶剤12号, 及び BHC-DDT-樟腦液化物を主体とするものに混じ殺虫試験を行ひ, 何れも結果は良好であつた。

(9) テルペン塩化物と BHC との比較試験。

小野等⁽²⁰⁾ はテルペン塩化物の合成を行ひ, 次記のものゝ特に良好である事を知つた。

之に利用される樟腦及び白油体系は第十三回樟腦技協発表の樟腦利用研究(第四報)を参照されたい。現在樟腦の直接塩素化合物及び 2,6,7-Trichloro camphane に更

に塩素の入つたものの合成を行つて居るが, BHC と同様 II と Cl の空間的配置の異性体問題の基礎研究をして居る。2.6.7-Trichloro-camphane の N/10 (CH_2)₄ NBr in Kalthoff-Buffer solution + 40% Dioxane に於けるポーログラフは第十二図の様である。

DDT に BHC を添加せるもの及び DDT に 2,6,7-Trichloro-Camphane を添加せるものは, 何れも殺虫効力優秀であるが後者は BHC-DDT-樟腦の如き液状態とならず, その点 BHC-樟腦-DDT 三成分等の應用は面白いと思ふ。何れにも硫酸を添加すると効力は著しく上昇する。

總 括

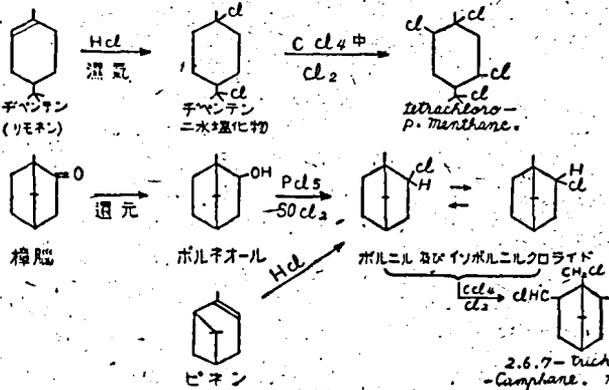
BHC の場合でも DDT の場合と同じく, 樟腦を添加する事ゝその溶解度を上昇させるのに著しく効果がある事を知つた。次に樟腦-DDT 二成分系の場合と同様液化させる工夫をなし BHC-樟腦の二成分系状態平衡図を作成したがその結果から適しない事を知り, BHC-樟腦-DDT 三成分系に於て始めて可能なる事を見出した。

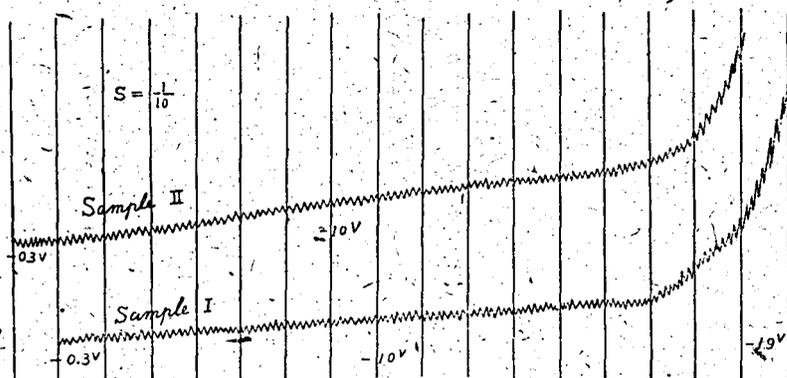
之に有機溶剤特にアルキルナフタレンを添加し液化物を用ひ DDT 高濃度-BHC 含有殺虫剤を作り試験した所良好な結果を得, 更に合成ピレトリン剤, 樟腦塩化物と BHC の諸関係について研究した。

尚本研究に當り御指導を戴いた眞島利行博士故小野嘉七博士及び本文投稿の機を興へて戴いた武居三吉博士に厚く御禮申上げると共に殺虫試験の依頼を行はれた各農薬会社及び研究所に感謝する。

文 献

- (1) 小野正夫, 小野嘉七; 樟技協報告(昭23)
- (2) H. Rheinbolt; J. pr. Chem [2]. 242-272. 落合英二, 黒柳惣十著. 医薬品結合研究法。
- (3) Faraday; M. Phil. Trans, 440; (1825). Mitscherlich; Ann. 16, 172; (1835). Chamlin. G. R., J; Chem. Educa, 28, 283-284. (1946) Stade; R. E. Chem. & Ind, 40, 314-319, (1945)
- (4) Hassel, O; Arch. math, Naturvidenskab, 45 Hassel, O; Kringstad. H, Tids, Kenin Bergvesen, 128, (1930)
- (5) Hendriok, . S. B, Bilekc. C; Am. Soc. 48' 3007 (1926)
- (6) Matthew, FM; J. Chem. Soc, 59, 165 (1891); 61, 110, (1892); 73, 243, (1898)
- (7) Van der Linden; Ber, 45, 231 (1912)
- (8) Kauer, K. C, DuVall. R. B. & Alquist. F.





第十二图

- N; Ind. Eng. Chem 39,1335 (1947)
- (9) Slade, R.E; Chem & Ind.40,314~319, (1945)
- (10) Raucourt, Guy Viel; Comptrenot, 226,154-152, (1948)
- (11) Ber, Schimmel, Oktober. 24 (1909)
- (12) Semmler, F.W. & Rcsenberg, I; Ber. 46,768, (1913)
- (13) 加福均三; 工化, 19.815, (大正七年)
- (14) 小野嘉七; 再製研報; 第一回, 27 (大正13年)
- (15) Ruzioka. L. Meyer; J, Helv, 4,505 (1921)
- Ruzioka. L. Minagazzin. M; ibid,5,345 (1922)
- Ruzioka. L. Seidel. C. F; ibid, 5,369, (1922)
- Ruzioka. L. Stoll, M; Helv.5, 930 (1922)
- 以下多数
- (16) St.Pfau. & Pl Plattner; Helv. 19,858 (1936)
- 20,224,469, (1937)
- 以下多数
- (17) 北島正榮; 専中研報. 80, (昭22)
- (18) 野村, 堀田; 東北理研報告, 14,125 (大正14年) 其他
- (19) Hedenburg, O.F. & Wocks, II; J. Amer. Chem. Soc, 70,2216, (1948)
- (20) 小野正夫, 羽田六郎; 樟枝協報告. (昭23)

Résumé

While measuring the solubility of pp'. DDT into camphor by-product oils and general organic solvent, we happened to find out the fact that it increases remarkably by adding camphor to them. There upon we made the phase diagram of (pp'. DDT-camphor) two components system which showed that the lowest m. p. 41° is given for the case of camphor 2 moles and DDT 1 mole i. e. 53.8% and 46.2% respectively by weight. When added with 5-10% organic solvent it turned out that it does not solidify and crystallize easily and liquefy semipermanently. As an organic solvent to be added alkylated naphthalene is the best. Out of this product we prepared a high concentration DDT emulsion and tested its insectidal power which showed to be highly effective, and we reached to the conclusion about the relation between chemical structure of general organic solvent and its solvency to DDT as follows;

1. Generally, solvents having keton radical have higher solubility to DDT and ones having alcohol radical have lower solubility.
2. Solvent, having such side chain as methyl radical have higher solubility to DDT than ones having no side chain.
3. Saturated compounds have higher solubility than unsaturated ones generally.

We studied how these conclusions bear upon BHC, which is a new chlorinated hydrocarbon insecticide. At first we measured the solubilities of α , β , γ , δ , ϵ -isomers of BHC in general organic solvents but in terms of industrialization such work has not so much meanings that we measured the solubility of marketed BHC itself (the content of γ -isomer is 10% by polarographic method) in each component of camphor oil. According to measurement, result of general organic solvent it is the same as in the case of pp'. DDT that

the compounds having keton radical are superior but as for other matters it cannot to be generalized and as to the result of adding camphor, the solubility increased remarkably as expected. Farther as in the case of DDT-camphor, BHC-camphor-DDT liquifies easily at 42° when its composition is as follows and we prepared an excellent insecticide by adding to it alkyl naphthalene organic solvent as in case of DDT. This alkyl naphthalene is prepared easily by dehydrogenating with S and Se the part of high bp. of camphor oil.

Camphor	40	45	40	45
D D T	50	45	45	40
B H C	10	10	15	15

There are two ways of supplementing the effect of DDT which is late to be effective.

1. The method of using natural organic compounds such as pyrethrum and rotenone.
2. The method of adding new synthetic insecticides such as BHC, camphene chloride, 2, 6, 7-trichlorocamphane.

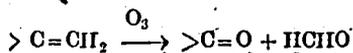
Along these thesis we treated in various ways the application of the above mentioned (BHC-camphor-DDT) three components system.

Studies on the active Principles of "Leucothoe Grayana" ■ Minoru NAKAZIMA and Zyunk-iti IWASA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received July 31, 1949. *Botyu-Kagaku* 13: - 1949 (With English resume p. 13)

2. はなひりのきの有効成分の研究 ■ Grayanotoxin II の二重結合について. 中島稔, 岩佐順吉 (京都大学農薬化学研究室) 24.7.31受付

はなひりのきの有効成分として Grayanotoxin-I, -II, 及び-III の3物質が存在し夫々 $C_{20}H_{30}O_2 \cdot (OH)_3 \cdot (OCO-CH_3)$, $C_{20}H_{28}O \cdot (OH)_4$ 及び $C_{20}H_{30}O_2 \cdot (OH)_4$ なる分子式を有する事は前報に於て報告した。そして G-I の脱アセチルされたものが G-II であり G-III はこれと類似した構造を有しているものと思われる。

前報で報告した如く G-II は G-I と異つて容易に臭素を吸収し Pd-BaSO₄ を触媒として接触水添すると丁度 1mol の水素を吸収して dihydro-化合物を興える事から G-II は少くも一個の二重結合を有している。そこで先ずこの二重結合の性質を明確にするため tetraacetyl-G-II を ozone で酸化すると formaldehyde と $C_{19}H_{26}O_2 \cdot (OCOCH_3)_4$ なる ketone とを得た。従つてこの二重結合は $>C=CH_2$ なる性質を有しているものと思われる。



1) 宮島武居: はなひりのきの有効成分の研究 (I): 農化10, 1093, 1934 (II): 全誌12, 497, 1936

本研究は宮島博士の特別の御配慮により試料その他一切を譲り受けて再び研究を開始したものである。宮島博士に深甚の謝意を表す。

尚 G-II を ozone で酸化すると formaldehyde は得られるが相当する ketone は結晶でなく樹脂状物でありこれは上記の ketone を加水分解しても得られる。

次に G-II を Pd-BaSO₄ で接触水添すると Dihydro-G-II (mp. 259-260°) が得られる。これをアセチル化すると Tetraacetyl-dihydro-G-II になりこれは tetraacetyl-G-II を全様に接触水添して得られる Dihydro-tetraacetyl-G-II と同一物である事はすでに報告した。尙触媒に Adams の酸化白金を用いこの二重結合を種々な条件下で水添すると条件により上記の α-dihydro-G-II (mp. 259-260°) 以外にこれと立体異性体と考えられる β-dihydro-G-II (mp. 217°) を得た。即ち触媒に Pd-BaSO₄ を用いた場合は前述した如く全て α 体を得たが酸化白金を用いた場合は大別して(1)溶媒の性質(2)酸化白金の活性度及び G-II との量的割合(3)温度の3つの因子により α-体と β-体の生成割合が変わる。溶媒の性質についてはアルカリ性の場合には全然水素を吸収せず氷醋酸や塩酸々性溶媒中では α-体のみを生じ中性のアルコール溶液中では酸化白金の活性度の強いもの程 β-体を生じ易く且触媒量の多い程 β-体の生成量が大きくなる。又 β-体の生成率は高温になるに従つて増大する。