

Studies on the Molecular Structures of BHC and its Related Compounds. I. On the Molecular Structures of α -BHC, δ -BHC, ϵ -BHC, α -Monochlorobenzene Hexachloride, *o*-Dichlorobenzene Hexachloride and β -*p*-Dichlorobenzene Hexachloride. Tosihiko OIWA, Ryoichi YAMADA, Masayuki HAMADA, Michiko INOUE and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University). Received Feb. 27, 1950. *Botyukagaku* 15,32,1950 (with English resume 37).

6. BHC 及其近縁物質の分子構造に関する研究 I * α -BHC, δ -BHC, ϵ -BHC, α -Monochlorobenzene Hexachloride, *o*-Dichlorobenzene Hexachloride 及び β -*p*-Dichlorobenzene Hexachloride の分子構造に就て 大岩俊彦, 山田良一, 濱田昌之, 井上道子, 大野稔 (京都大学化学研究所武居研究室) 25. 2. 27. 受理。

Hassel の X 線解析 (1), 分子スペクトル及気体電子線廻折 (2) の研究結果並に森野 (3) の考えからは cyclohexane は椅子型のみであつて舟型の存在を必要としない。従つて BHC (benzene hexachloride), monochlorobenzene hexachloride (hepta) 及び dichlorobenzene hexachloride (octa) 等の各異性体は椅子型の cyclohexane 環に於ける塩素及び水素原子の位置の立体的な差異と考えられる。このように考えると BHC には 13 種の立体異性体があり, その中 3 種が光学異性体を有するから合せて 15 種が可能である。hepta には 20 種の立体異性体がありその中 8 種が光学異性体を有するから合せて 28 種が可能である。又 octa には 30 種の立体異性体があり, その中 13 種が光学異性体を有するから合せて 43 種が可能である。更に又 trichlorobenzene hexachloride (nonna) には 18 種の立体異性体があり, その中 6 種が光学異性体を有するから合せて 24 種が可能である。然し乍らそれ等の異性体中実在する数は Cl-Cl repulsion の爲に遙かに少いものと考えられる。事実 BHC には 5 種 ** の異性体が, hepta では 3 種 *** の異性体が, octa では 4 種の異性体が, 又 nonna では 1 種の異性体が発見されてゐるにすぎない。これ等の BHC, hepta 及び octa の異性体を適当な条件で塩素化すると, より高級な塩化物中の安定な型となり, 同一物質に属する可能性が多い。かくして既に決定してゐる β -BHC の構造と直接或は間接に関連づけることによつてこれ等の物質の分子内の原子の立体配置を決定し得るものと信じ, 各種の塩素化を行つた処満足すべき結果に到達した。それ等の結果の一部は既に報告 (4) したが本報に於ては ϵ -BHC に関する知見をも加えて α -BHC, δ -BHC, α -monochlorobenzene hexachloride (α -hepta mp 153°~154°), *o*-dichlorobenzene hexachloride (*o*-octa mp 145°~149°) 及び β -*p*-

dichlorobenzene hexachloride (β -*p*-octa mp 202°) の原子の立体配置決定に関する実験的根拠を明かにし合せて二三の検討を行つて見る。尚 γ -BHC 及 γ -monochlorobenzene hexachloride (γ -hepta mp 85°~86°) に就ては他日報告する。

Van der Linden (5) は既に α -BHC, β -BHC, γ -BHC 及び β -*p*-octa の液体塩素による塩素化をこゝろみ, α -BHC から 1, 2, 4-trichlorobenzene hexachloride (1, 2, 4-nonna mp 95°~96°) を, 又 β -BHC

Table 1: Results of Chlorinations of BHC and its related Compounds

No.	Starting Compounds	Identification by Polarography	Isolated pure Compounds	Reaction Velocity
I	α -BHC	γ -hepta <i>o</i> -octa	<i>o</i> -octa	large
II	β -BHC	α -hepta <i>o</i> -octa	<i>o</i> -octa β - <i>p</i> -octa	moderate
III	δ -BHC	α -hepta <i>o</i> -octa	<i>o</i> -octa β - <i>p</i> -octa	large
IV	ϵ -BHC	—	β - <i>p</i> -ccta	moderate
V	α -hepta	<i>o</i> -octa	β - <i>p</i> -octa	large
VI	<i>o</i> -octa	—	—	small
VII	β - <i>p</i> -octa	—	—	small

* 本研究に対して物理学教室の中井祥夫氏, 当研究所の平井西夫氏から種々の御助言を, 又東京大学理学部水島三一郎並びに森野米三両教授からは内容の一部に就て御批判と御助言とを, 又 Dow. Chem. Co. の C. Kauer 博士から試料 ϵ -BHC を戴いた茲に謹んで感謝する。

** 発見者の一人 Hassel (10) により所謂 δ -BHC は hexachlorocyclohexane ではあるが benzenehexachloride ではないことに訂正された。

*** 吾々の実験では Mathews (27) の所謂 β -monochlorobenzene hexachloride は存在しないと思はれる。その詳細は次報でのべる。

から β -p-octa 及 1, 2, 4-nonna を単離確認してゐる。氏等の実験條件は強烈なものであつて、BHC の原子の立体配置決定上最も興味のある hepta 項は octa の異性体より更に塩素化の進んだ生成物に富むと考えられる。

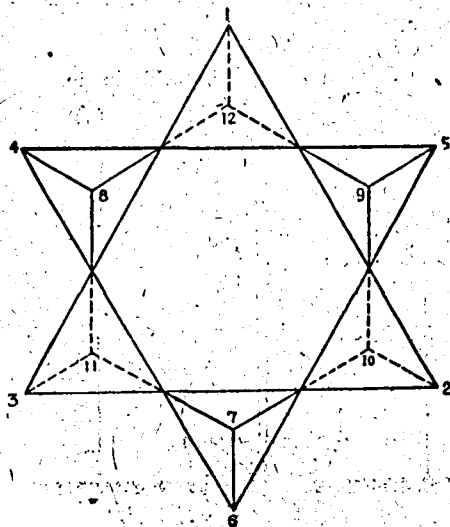
吾々は後述のような比較的弱い條件で試料諸化合物を塩素化し、その生成物の polarograph 的乃至は有機化学的検討を行つた。その結果を総括したのが Table 1 である。表中反應速度は同一條件下で原料物質から生成した塩化物の量の多少によつて大中小の三つに区分したものである。

又 α -BHC, β -BHC, δ -BHC, ϵ -BHC, α -hepta, o-octa 及び β -p-octa の塩化物中に half wave potential 約 -0.15 v (N-calomel electrode standard) の物質の存在することが polarograph 的に観察されるが物質の単離確認迄に到つてゐない。然し乍ら cyclohexane の塩化物の half wave potential は塩素含量が大となるに従つて低い potential に移行すること (6.7.8.9) から nonna であろうと考えられる。

上述のようにこれ等の cyclohexane の塩素置換体は椅子型構造と考えるのが妥当であり、又 β -BHC の構造 (Table 2. II) は Dickinson (10) によつて X 線

解析で又 Hassel (1) 等によつて電子線回折法で決定され、双極子能率の測定等から裏づけられてゐる。従つて Table 1 の結果から α -hepta, o-octa 及 β -p-octa の原子の立体配置は Table 2 の V, VI 及 VII の型であることが一義的に決定される。尚 hepta の異性体中 o-octa と β -p-octa の生成し得る構造は V のみであるからこのことよりも α -hepta は V の構造となる。次に BHC 中 o-octa の生成し得る構造は II 以外では I 及 III の二種のみである。実際に β -BHC 以外では α -BHC 及 δ -BHC から o-octa が生成するから、この二つの構造中何れかの一つが α -BHC であり他の一つが δ -BHC である。I 及 III の中 V の α -hepta の生成し得る型は III である。実際に δ -BHC から α -hepta が生成するから III の構造のものが δ -BHC である。従つて I の構造が α -BHC となる。実際に α -BHC から α -hepta が生成しないこと、及 δ -BHC から β -p-octa が生成するが α -BHC からは生成しないことも以上の結論の充分条件の一つとして挙げられる。次に β -p-octa の生成し得る BHC の構造には三種あるがその中の二つが β -BHC 及 δ -BHC であるから残りの今一つ IV が ϵ -BHC の構造である。

Fig. 1: Cyclohexane ring with Carbon Atom shown as Tetrahedra



吾々が茲に提案した構造から考えられる二三の理論値と種々の人達によつて得られた実測値とを対比したのが Table 3 である。表中双極子能率の計算値は東京大学森野米三教授 * によつて算出されたものである。Cl-Cl repulsion の大中小は同方向の polar に位置する Cl-Cl の pair の多少から定性的に決めた。

茲で Table 3 の諸項を検討してまことに興味深いこ

Table 2: Configurations of BHC and its related Compounds

No.	Carbon Number	1		2		3		4		5		6	
		12	1	5	9	10	2	6	7	11	3	4	8
I	α -BHC	Cl	H	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	Cl
II	β -BHC	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H
III	δ -BHC	Cl	H	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H
IV	ϵ -BHC	Cl	H	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	Cl
V	α -hepta	Cl	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H
VI	o-octa	Cl	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl
VII	β -p-octa	Cl	Cl	C	H	H	Cl	Cl	Cl	H	Cl	Cl	H

とは吾々の提案する構造は夫々の異性体中 Cl-Cl repulsion の小さい安定な構造であること、対稱の中心を有するものは融点高く溶解度小で、alkali に安定で、塩素化もしにくいことである。

以上の吾々の結論は従来多くの人によつてなされた種々の実験結果をよく説明することができる (Table 3)。 α -BHC の構造は Slade (16), Daasch (17) 及び Cristol (11) 等によつてなされた推論と一致する。

* BHC 異性体の双極子能率と分子構造の関係は他日同教授によつて発表される予定と伺つてゐる。

Table 3: Physical Properties of BHC and its related Compounds

No.	Compounds	Experimental Data					Theoretical Data			
		m p.	Solubility	Symmetry	Dipole moment D	Optical Activity	Symmetry	Dipole moment D	Cl-Cl Repulsion	Optical Activity
I	α -BHC	157°~158°	moderate	1 (41)	1.73 (12) 2.12 (14) 2.15 (13) 2.2 (15)	+(11)	1	2.15	small	+
II	β -BHC	310°	small	$\bar{3}m$ (10)	0 (12,14,15) 0.70 (13,21)		$\bar{3}m$	0	small	0
III	δ -BHC	138°~139°	large		0 (12,15) 2.58 (12) + (20)	0 (11)	m	2.15	small	0
IV	ϵ -BHC	218.5°~219.3°	moderate	2/m (21)			2/m	0	small	0
V	α -hepta	153°~154°	large				m	1.32	small	0
VI	o-octa	149°	small				1	0	small	+
VII	β -p-octa	262°	small				2/m	0	small	0

δ -BHCの構造は中島等⁽¹⁸⁾が脱塩酸反応速度から推論した構造及びHassel⁽¹⁹⁾が電子線廻折法によつて推定した構造とは一致するが、対称の中心を持つSlade⁽¹⁶⁾、Daasch⁽¹⁷⁾及びKulkarni Jatkar⁽¹²⁾の推論した構造とは異なる。 ϵ -BHCに就てKauer⁽²¹⁾及びDaasch⁽¹⁷⁾の推論した舟型構造の存在の根拠は森野⁽³⁾の指摘した様に薄弱であるが吾々の実験結果もまた椅子型構造であることを示しHassel⁽¹⁹⁾等が電子線廻折法によつて推定した構造と一致する。 β -p-octaの構造はVan der Linden⁽⁵⁾が有機化学的に決定した構造と一致する。

実 験

I. 供試原料

本実験に使用したBHC, hepta及octaの各異性体中 ϵ -BHCはその発見者であるDow Chem. Co.のKauer博士から寄贈されたものであり、 α -heptaはmonochlorobenzeneの塩素化⁽²²⁾によつて、o-octaはHaeussermann⁽²³⁾に従つて合成したo-dichlorobenzene (bp 178°~179°)の塩素化⁽²⁵⁾によつて又 β -p-octaはp-dichlorobenzene (mp 53°)の塩素化⁽²⁵⁾によつて得た。供試物の融点を示すと次のようである。

α -BHC 157°~158°, β -BHC 303° δ -BHC 137°~138°, ϵ -BHC 212°~215°, α -hepta 153°~154°, o-octa 148°~149°, β -p-octa 262°

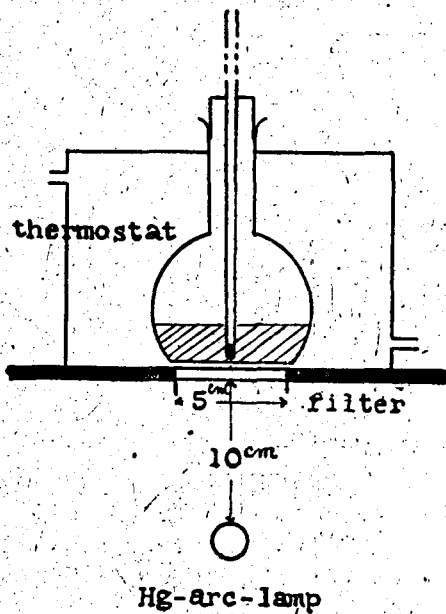
II. 塩素化反応の装置 (Fig. 2) 及び方法

光源は直流低圧水銀灯で3 amp. 18 vに調節した。底部からくる光線は恒温槽の石英の窓, filterを経て反応容器に導く, 反応容器は内容500 ccの石英フラスコで平面の底を有する。照射光線は濾光して3126 Å

より長波長のものを用いた。

塩素の四塩化炭素の溶液150 g (塩素6 gを含む)に各々2 gの原料(ϵ -BHCは0.3 g)の何れか一つを入れ(この際 β -BHC, o-octa及び β -p-octaは不溶解部分を残す)40°で1時間光塩素化する。反応後直ちに暗黒下湯浴上で溶媒を回収し、後2分間強く蒸気蒸溜する。残留する物質を乾燥して生成物と見做しpolarograph分析或は物質の分離を行つた。

Fig. 2: Apparatus of Photochlorination



III. 実験の結果

polarograph による検討の方法としては鈴木等⁽⁶⁾の提案した電解液組成により先ず生成物そのものの、次で次に述べる分別再結の各階程で適宜に polarogram を撮つて判定した。即ち α -hepta の定量は田中等⁽⁸⁾中島等⁽⁷⁾の実験結果を参考にし予め純品で濃度と波高の関係を求めた処、濃度 x (10^{-4} mol 単位) と波高 y (cm 単位) との関係は座標軸の原点を通る直線となつた (Table 4 及 Fig 3)

$$Y = 0.75x$$

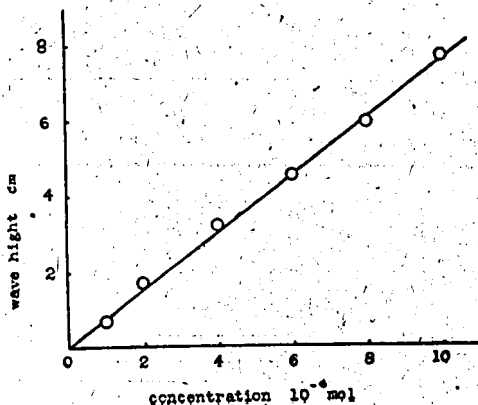
即ち濃度と波高とは比例関係にあるから逆に電解液中の α -hepta の濃度を求めることができる。o-octa の定量及び nonna の定性は吾々が先に提案した法⁽⁹⁾によつた。 γ -hepta は中島等⁽²²⁾が提案した法を参考にして定性的に観察した。然し乍ら以上の方法では生成物中のこれ等の物質を正確に定量することは不可能であり大略の値を示すにすぎない。

Table 4: Relation between Concentration and Wave height of α -Monochlorobenzene hexachloride

Electrolyte Solution: n/10 (CH_3)₄ NCl in Kolthoff's buffer solution (ph=7.0) + 40% dioxane + gelatin (3 drops of 0.1% solution)
Imm Wave Height : 3.09×10^{-8} amp
t : 4.3 sec/drop (at E.M.F. 1.00 v.)
m : 1.04^4 mg/sec
 $m^{2/3} \quad t^{1/6}$: 1.308
Temperature : $25^\circ \pm 0.2^\circ$

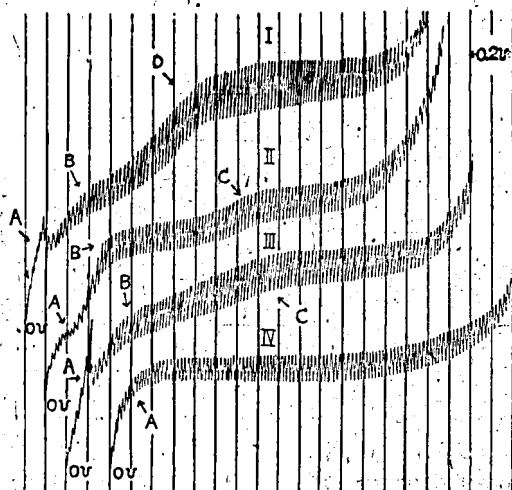
α -hepta Concentration	Wave Hight
1×10^{-4} mol	0.71 cm
$2 \times //$	1.73
$4 \times //$	3.22
$6 \times //$	4.53
$8 \times //$	5.91
$10 \times //$	7.64

Fig. 3: Determination Curve of α -Monochlorobenzene hexachloride



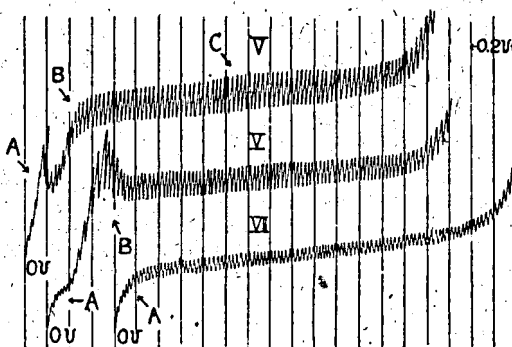
各反応生成物の polarogram は Fig. 4 及 5 に示し、又定性及び定量分析の結果は Table 5 に示した。

Fig. 4: Polarograms of Reaction Products I



- I Starting compound : α -BHC
- II // : β -BHC
- III // : δ -BHC
- IV // : ϵ -BHC
- A nonna
- B o-octa
- C α -hepta
- D γ -hepta

Fig. 5: Polarograms of Reaction products 2



- V starting compound : α -hepta
- VI // : o-octa
- VII // : β -p-octa
- A nonna
- B o-octa
- C α -hepta

次に有機化学的検討に就て述べる。操作の各階程で撮つた polarogram を指針としつゝ各々の生成物を methanol, acetone, nitrobenzene 及び iso-propanol で分別再結し、或は分別 chromatograph 法⁽²³⁾で分別して後 iso-propanol 及 methanol で再結して Table 6 に示す様な純品を得た。

Table 5: Results of the polarographic Observations.

No.	Materials		Reaction Products						
	Starting Compounds	g	Total g	α-hepta		γ-hepta	o-octa		nonna π1/2: ca.-0.15 v
				%	g		%	g	
I	α-BHC	2	2.28	0	0	+	27	0.62	+
II	β-BHC	2	2.32	9	0.21	0	24	0.55	+
III	δ-BHC	2	2.42	15	0.36	0	30	0.72	+
IV	ε-BHC	0.3	0.35	0	0	0	0	0	+
V	α-hepta	2	2.08	5	0.10	0	34	0.70	+
VI	o-octa	2	2.06	—	—	—	80	1.65	+
VII	β-p-octa	2	2.02	—	—	—	0	0	+

これ等のものの融点 (Table 6) 元素分析値。o-dichlorobenzene から合成した o-octa 並に p-dichlorobenzene から合成した β-p-octa との混融及び half wave potential の比較の結果 (Table 7) から o-octa と β-p-octa であることを明かにした。又それ等の中の或るものは methanol 性 1% 苛性ソーダ液中で 1 時

間加熱して pentachlorobenzene を合成し octa であることの確認の一手段とした。Table 8 に示したのがその結果である。又茲に得た pentachlorobenzene は融点、元素分析値及 benzene の置換²⁶⁾によつて合成したものと混融の結果から確認した。

Table 6: Results of the Organic Chemical Observations 1.
Isolated Pure Compounds by Fractional Crystallization or Partition Chromatography

No.	Materials		Reaction Products			
	Starting Compounds	g	Total Products		Isolated pure Compounds	
			Form	g	o-octa mp 148°~149° g	β-p-octa mp 262° g
I	α-BHC	2	yellowish solid	2.28	0.13	0
II	β-BHC	2	yellowish solid	2.32	0.11	0.22
III	δ-BHC	2	yellowish solid	2.42	0.15	0.32
IV	ε-BHC	0.3	yellowish solid	0.35	0	0.082
V	α-hepta	2	yellowish solid	2.08	0.12	0.45
VI	o-octa	2	colorless cryst.	2.06	1.16	—
VII	β-p-octa	2	colorless cryst.	2.02	—	1.81

Table 7: Results of the Organic Chemical Observation 2.
Results of the Elementary Analysis and Values of Half Wave Potential

No.	Sample	Starting Compounds	Sample mg	AgCl mg	Cl %	Half Wave * Potential v
1	o-octa	α-BHC	21.3	67.8	78.77	ca.-0.25
2		β-BHC	22.6	71.9	78.76	ca.-0.25
3		δ-BHC	22.3	70.6	78.34	ca.-0.25

4		α -hepta	22.9	73.4	79.34	ca. 0.25
5		o-dichlorobenzene	21.2	67.9	79.06	ca. 0.25
6	β -p-octa	β -BHC	20.6	65.9	79.17	—
7		δ -BHC	21.4	68.4	79.11	—
8		ϵ -BHC	23.1	73.4	78.66	—
9		α -hepta	20.8	65.9	78.41	—
10		p-dichlorobenzene	21.8	69.6	79.03	—
$C_6H_4Cl_2$			Calc.		78.88	

* N-calomel electrode standard

Table 8 : Results of the Organic Chemical Observation 3
Results of the Alkaline Decomposition

No.	Materials			Isolated pure Compounds			
	Samples	Starting Compounds	g	Pentachlorobenzene	Elementary Analysis		
				(mp 85°~86°) g	Sample mg	AgCl mg	Cl %
1	o-octa	α -BHC	0.5	0.29	22.4	63.8	70.49
2		β -BHC	0.5	0.28	23.2	65.9	70.30
3	β -p-octa	β -BHC	0.5	0.26	21.8	62.7	71.19
4		δ -BHC	0.5	0.22	22.6	64.9	71.06
5		α -hepta	0.5	0.31	22.5	64.1	70.49
				C_6HCl_5	Calc.		70.86

Résumé

We published the outline of our investigations about the molecular structures of BHC and its related compounds in the previous report (4), here we wish to explain the detail of the experiments. About γ -BHC and γ -monochlorobenzene hexachloride we shall report later.

From the results of comparatively mild photochlorination of α -, β -, δ -, ϵ -BHC, α -monochlorobenzene hexachloride (α -hepta), o-dichlorobenzene hexachloride (o-octa) and β -p-dichlorobenzene hexachloride (β -p-octa), we have found that the reactions took place as shown in Fig. 1. In addition to the above, by polarographic methods we observed the presence of the substance of which half wave potential was about -0.15 volt (N-calomel electrode standard) in the chlorinated compounds of each sample. Though we did not isolate or identify the above substance itself, we thought

that this was a higher chlorinated compound such as trichlorobenzene hexachloride (nonna) according to the following reason; that is, the more chlorine atoms the compounds contain, the lower the half wave potentials move. (6,7,8,9) Moreover we classified the velocities of the reactions into three gradations according to the amount of each reaction products under the same condition.

As we are sure that the molecular structure of cyclohexane is staggered or chair form from the results of some experiments, (1,2) it is also natural to think that the chlorine derivatives of cyclohexane should be similar form. The molecular structure of β -BHC was already determined to be the form II in Table 2, by the other investigations, (1,10) Hence, we are able to determine the molecular configurations of BHC isomers and its related compounds as to be shown on the Table 2 and Fig. 1 from both the results of our experi-

ments and the above mentioned.

Firstly, as α -hepta, o -octa and β - p -octa were produced from β -BHC, those configurations were determined as to be V, VI, VII respectively. Also as the hepta which can produce o -octa and β - p -octa is V only, the configurations of α -hepta must be the form V.

Secondly, the isomers of BHC which produce o -octa and β - p -octa are the forms I and III except II. Experimentally, as o -octa is produced from both α - and δ -BHC except β -BHC, one of these configurations must be α -BHC and the other δ -BHC. The form III has to produce α -hepta and by the experiments we obtained α -hepta from δ -BHC and not from α -BHC. Then the configurations of δ -BHC must be III and α -BHC I.

Thirdly, though we can expect the three forms of BHC which should produce β - p -octa, the two of the forms have been already determined. Experimentally, β - p -octa has been obtained from ϵ -BHC, so the form IV becomes to be ϵ -BHC.

We show the theoretical data obtaining from the above structures and experimental data of these compounds on the Table 3. In this table the theoretical values of the dipole moments were calculated by Prof. Y. Morino.

The structures we offered are all the stable forms. It is interesting that the compounds which have less Cl-Cl repulsion and center of symmetry become to have high melting point and low solubility and to be stable for alkaline and difficult for chlorination.

We can explain the many previous experimental results by the above structures (Table 3). The structure of α -BHC agrees with those assumed by R. E. Slade,⁽¹⁶⁾ L. W. Daasch⁽¹⁷⁾ and S. J. Cristof.⁽¹¹⁾ The structure of δ -isomer does not agree with the centra-symmetrical form,⁽¹²⁻¹⁶⁻¹⁷⁾ but agrees with the fact that δ -isomer has some dipole moment⁽¹²⁻²⁰⁾ and the structure which is assumed by the velocity of dehydrochlorination⁽¹⁸⁾ or assumed by the electron diffraction method.⁽¹⁹⁾ The structure of ϵ -isomer differs from the boat form⁽¹⁷⁻²¹⁾ but it agrees with the structure assumed by electron diffraction method.⁽¹⁹⁾ Moreover the structure of β - p -octa agrees with that determined organic-chemically.⁽⁵⁾

Experimental

The melting points of pure compounds which were used in these experiments are shown as follows:

α -BHC	157°~158°	β -BHC	308°
δ -BHC	137°~138°	ϵ -BHC	212°~215°
α -hepta	153°~154°	o -octa	148°~149°
β - p -octa	262°		

The apparatus of photochlorination is shown in Fig. 2. The light source is a low pressure mercury arc lamp. It was operated on 18 volts and 3 amperes and the groups of line longer than 3126 Å were used by filtration.

Two grams of each sample was chlorinated in 150 grams carbon tetrachloride solution containing 6 grams chlorine under the illumination of light at 40° for 1 hr. and then the solvent was removed in darkness.

After drying the residual products we observed them by polarography (Table 5).^(7,9,22)

Then they were tried to be isolated purely⁽²³⁾ and o -octa and β - p -octa obtained from the reactions, were identified by mixed melting point with those synthesized from o - and p -dichlorobenzene respectively.⁽²³⁻²⁴⁻²⁵⁾ (Table 6).

Chlorine contents and half wave potentials of these compounds were determined and the results are shown on the Table 7. Moreover on heating these isolated pure compounds for 1 hr. by 1% methanolic sodium hydroxide solution, they were decomposed to pentachlorobenzene (Table 8).

The polarographic analysis of α -hepta is due to the following principles: α -hepta was reduced by the dropping mercury cathode and its half wave potential is about -0.94 volt (N-calomel electrode standard). Its calibration curve was shown by the straight line as follows;

$$y = 0.75 x$$

where x is the concentration of α -hepta in 10^{-4} mol unit and y is the height of wave in cm. unit. These experimental results are shown on the Table 4 and Fig. 3.

文 献

- 1) Haasel, O., Taarland, T.: Tids. Kjemr. Berg. Met., 2, 6 (1942); C.A. 37, 6538
- 2) Hassel, O.: Tids. Kjemr. Berg. Met., 3, 32 (1943)
- 3) Morino, Y.: J. Japan. Chem., 3, 376 (1949)

- 4) Oiwa, T., Yamada, R., Hamada, M., Inoue, M., Ohno, M.: *Botyu-Kagaku*, **14**, 42 (1949)
- 5) Van der Linden: *Rec. Trav. Chim.* **57**, 217 (1938)
- 6) Suzuki, M., Nakazima, M.: *Botyu-Kagaku*, **10**, 31 (1948)
- 7) Nakazima, M., Kioka, S., Katamura, Y.: *Botyu-Kagaku*, **13**, 14 (1949)
- 8) Tanaka, N., Tamamushi, R.: *Chemistry and Chemical Industry*, **2**, 125 (1949)
- 9) Oiwa, T., Yamada, R., Araki, H., Ohno, M.: *Botyu-kagaku* **13**, 23 (1949)
- 10) Dickinson, R.G., Biflicke, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 764 (1928)
- 11) Cristol, S. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1894 (1949)
- 12) Kurkarni Jatkar, S. K., Kulkarni, S.B.: *Science and Culture*, **14**, 482 (1949); *C. A.*, **43**, 6878
- 13) Williams, J. W., Fogelberg, J. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2096 (1931)
- 14) Mario Rolla, P. Fontanna, Marinageli: *Gazz. Chim. Ital.*, **79**, 491 (1949); *C. A.*, **43**, 8770
- 15) Martin, H.: *J. Soc. Chem. Ind.* **65**, 402 (1946)
- 16) Slade, R.E.: *Chem. and Ind.*, **40**, 314 (1945); *C. A.*, **40**, 2257
- 17) Dassch, L.W.: *Anal. Chem.*, **19**, 779 (1947)
- 18) Nakazima, M., et al.: Reported at 2nd Meeting of Engineers on Agricultural Chemicals, May 20, 1949, Kyoto
- 19) Hassel, O.: Private communication, Jan. 30, 1950
- 20) Kuratani, K., et al.: Reported at Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Apr. 2, (1949)
- 21) Kauer, K. C., Du Vall, R.B., Aliquist, R. L.: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1335 (1947)
- 22) Nakazima, M., Ohkubo, T., Katamura, Y.: *Botyu-Kagaku*, **11**, 3 (1949)
- 23) Hausermann; *Ber.*, **33**, 939 (1900); *Ber.*, **32**, 1914 (1899)
- 24) Van der Linden: *Ber.*, **45**, 414 (1912)
- 25) Van der Linden: *Ber.*, **45**, 412 (1912)
- 26) Jungfleisch; *A. Ch.*, [4] **15**, 283 (186)
- 27) Mathews; *J. Chem. Soc.*, **61**, 103 (1891)
- 28) Ramsey, L. L., Patterson, W. I.: *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*, Aug. 1946

校正附記

Hassel 等の電子線廻折による α -, β -, γ -, δ -, 及 ϵ -BHC の分子構造の研究の文献〔Bastiansen, O., Ellefsen, O., Hassel, O.; *Research*, **2**, 248 (1949) 及び *Acta Chem. Scand.*, **3**, 918 (1949)〕並びに α -BHC の 1-form の X 線解析に関する文献〔Hassel, O., Wang, Lund, E.; *Research*, **2**, 588 (1949)〕を 1950 年 3 月 8 日に入手した。これ等によると Hassel 等の結果は吾々が決めた α -, δ - 及 ϵ -BHC の構造と一致する。このことは本文にあるとおりである。又 ϵ -BHC の構造は Hetland が双極子能率が 0 であることから既に決めてあること〔Hetland, E.; *Acta Chem. Scand.*, **2**, 678 (1948)〕も知った。尚 Vloten, van G. W. 氏からの 2 月 24 日付の私信によると氏等も δ -BHC に就いて X 線解析から吾々と同一結果に達したと云う。(4 月 14 日)

Studies on the Insecticidal Action of Japanese Plants. Part I. Screening Tests for Insecticidal Plants. Kazutaka YAMAGUCHI, Takeshi SUZUKI, Manabu SASA, Suzukichi IIDA (Tokyo Hygienic Laboratory, Department of Welfare and Institute for Epidemics Research, Tokyo University) Received March 2, 1950. *Botyu-Kagaku* **15**, 39, 1950 (With English Résumé p. 46)

7. 高等植物の殺虫性に関する研究(第一報)予試験的検索について

山口一孝, 鈴木猛, 佐々学, 飯田鈴吉(国立衛生試験所及び東京大学傳染病研究所) 25. 3. 2 受理

緒 言

殺虫性を持つ植物の研究については昔から内外にわたつて数多くの文献があるが、多くは殺虫性ありとされている個々の植物についての殺虫成分の追求、或は文献又は民間傳承による殺虫性植物を種々の昆虫に対して試験して殺虫性の程度又は性格を追求した文献である。植物の殺虫性を予試験的に廣く野外の植物から

求めた報告は海外に之を若干散見する程度で本邦産植物にかゝる報告あるをきかない。本邦産植物と外國産植物ではたとえ科や属までは共通でも種に於ては異なるものも多いので、こゝに私達は文献又は民間傳承にとらわれず全く白紙の立場から本邦の野外植物を採集し、シヨウジョウバエ幼虫を用いて先づ簡単な殺虫試験を行い若干のデータをかさねたのでこゝに報告する。