

綜 説

A Third Digest and List of Publications on Benzene Hexachloride. Masayuki Hamada, *Botyu-Kagaku* 15, 118 (1950)

BHC 文献の抄録. III.*

浜田昌之

第 II 集に引き続きその後発表せられた BHC に関する文献を抄録紹介する。尙本集も第 II 集と同様に主として化学関係の文献のみについて集録した。

分子構造：BHC の分子構造に関する研究は最近非常に進歩した。先づ Hassel 一派は電子線廻折の結果から先に彼等が報告した所謂異性体は hexachlorocyclohexane ではないと訂正し、BHC 各異性体の原子の配列を次の様に推定した。(Table 1. 2. 3)

Table 1. Molecular Configuration of BHC isomers

isomer	configuration
α	p p e e e e
β	e e e e e e
γ	p p p e e e
δ	p e e e e e
ε	p e e p e e

又大岩等は BHC 及びその近縁化合物の塩素化反応を検討する事に依り α-, δ- 及び ε-BHC の原子の配列を決定し γ-BHC のそれを推定して居る (43) が Hassel 等の提案したものと完全に一致して居る。又同時に monochlorobenzene hexachloride 及び dichlorobenzene hexachloride の異性体の原子の配列も決定して居る (43)。van Bommel 等は X線解析から δ-BHC の原子の配列を決定した (5)、之も上記両者の提案したものと同一である。又 Cristol は α-BHC の光学異性体 (I 型) の分離に成功し (11), Hassel 等はその結晶構造の研究を行つて居る (19)。双極子能率からは Hetland (22), Kulkarni Jatkar 等 (27), Rolla 等 (48), 及び森野等の研究があるがこのうち δ 異性体に対稱の中心があるといふ。Kulkarni Jatkar 等の結果のみが上記の提案と矛盾して居る。又倉谷等はラマン効果と赤外線吸収の研究から δ 異性体に対稱の中心を有しない事を指摘して居る (29)。

性質：物理的性質の主なものとしては α-BHC (1), 及び α-BHC の光学異性体 (I 型) (19) の結晶学上のデータ, BHC 異性体のラマン効果及び赤外線吸収の実

験結果, 双極子能率の研究等が挙げられる。各実験者に依つて測定された双極子能率の実測値は Table 2 の様である。

Table 2. 双極子能率の測定値 (D)

	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC	ε-BHC
Hetland (22)	2.2	0	2.9	2.2	0
Kulkarni Jatkar 等 (27)	1.73, 1.70	0.00	2.58, 2.53, 2.50	0.00, 2.58	—
Rolla 等 (48)	2.12	0	2.84	—	—
森野等 (35)	2.08, 2.01	<0.5	2.96, 2.71	2.10, 2.01 1.98, 2.18	—

次に大岩等は BHC 異性体の塩素化反応について報告して居る (40~43)。下島は α-BHC の脱塩化水素反応の機構の研究を行つて居る (52) が中島等も亦 γ- 及び δ-BHC の脱塩酸反応に依つて中間分解物である Pentachlorocyclohexene を得て居る (38)。又 Whittingham 等も各異性体の脱塩酸反応及び反応性の比較を行つて居る (59)。小野等は樟脳-DDT-BHC 三成分系の性質に関する研究を発表して居る (45)。

製法：BHC の工業的製法に関しては流下式製造方法に関する詳細な基礎的データが発表されて居る (24, 62)。又 benzene に四塩化炭素等を加へて加熱し混合蒸気を発生させ、これに塩素を作用せしめる特許がある (39)。その外若干の製法に関する文献が見られるが何れも特に目新しいものはない (13, 25, 36, 55, 58)。唯 cyclohexane を四塩化炭素に溶して紫外線照射沸騰せしめつゝ塩素化するとその生成物は DDT 又は Gammexane より殺虫力が優れて居ると云ふ特許があるが詳細は不明である (49)。又 BHC の合成機作を研究する目的で大岩等は四塩化炭素中に於ける benzene と塩素との液相反應の様相を論じて居る (40)。

脱臭：BHC の脱臭の問題に関しては簡単に水蒸気蒸溜で benzene と共に有臭物質を除去する方法 (6) の外に、沸点 80~150° の石油系炭化水素と共に BHC を加熱する事に依つてその蒸気と共に有臭物質を除く方法 (37), 及び沸点 110°~400° の石油系純化水素で γ-BHC に富んだ部分を得、更に加熱して脱臭を行ふ方法等 (37) が提案されて居る。又劇毒性物質である δ-BHC を除く方法として 10~30% の水を含有する潤

* BHC 文献抄録 I.: 防虫科学 11, 24~59 (1949)
同 II.: 同 13, 62~64 (1949)

精又は木精で抽出除去する方法が提案されて居る(7)。

定量：現在最も一般に用ひられて居るポーログラフに依る γ -BHCの定量に関しては溶剤としてチオキサンを用ひる方法の改良法(37)や酒精を用ひて行ふ方法(30, 44, 63, 64)について報告がある。又赤外線吸収に依るBHCの定量方法に関しても其後2, 3の文献が見られる(28, 33)。更に先に Partition Chromatographyに依る γ -BHCの定量法が発表せられたが最近これを簡易化した方法が提案されて居る(18)。尚アルカリ分解に依る簡易な定量法も亦報告されて居る(46, 51)。このうち動物組織及び乳の中のBHC定量に際しアルカリ分解後生成した1,2,4-trichlorobenzeneを紫外線スペクトル光度計に依つて定量する方法が提案されて居る(12, 16)。又混合物の溶解度曲線の傾斜の変化を基礎としたThorpの分析方法を用ひる γ -BHCの定量法が報告されて居る(60)。

副生物の利用其他：BHCの γ 異性体以外の利用に関しては加藤はアルカリで脱塩酸してtrichlorobenzeneとする場合の反應條件を研究し(26)更に林等はこのtrichlorobenzeneの反應を研究し染料等の原料に使用する事を提案した(20)。尚種々な理由から純粋な γ -BHCをBHC粗混合物と區別して呼ぶ必要がある爲に米國では99%以上の純度を有し融点 112° の γ -BHCの白色結晶を“Lindane”と呼んで居る(47)。

又BHCの煙霧を発生させる方法としてチオ尿素を用ひる改良法(効率89.5%)が提案されて居り(21)このBHC又はDDTの煙霧の家屋内に於ける使用の効果についての報告がある(50)。尚このBHCの煙霧に依り紙の張力並に折疊みに対する耐久力は著しく減退すると云はれる(9)。

生物に及ぼす影響：種々の昆虫に対するBHCの効力はJ. Economic Entomology誌その他で詳細に検討されて居るから、こゝでは言及しない。BHC各異性体の酒精發酵に及ぼす影響も報告されて居る(10)。土壤害虫駆除の爲に種子をBHC処理する事の可否については若干の報告があるが適量以上の使用は発芽に害がある様である(15, 23)。又土壤にBHCを散布すると馬鈴薯に不快臭を興へるといふ(17)。

BHCの高等動物に対する毒性の問題、及び植物に対する藥害に関しては多数の文献が見られるがその代表的なもののみ集録する。(高等動物：14, 32, 61; 植物：65)

BHC關係文獻集

- (1) Armour Reseach Foundation: γ -BHCの結晶学的資料. Anal. Chem. 21, 882-3 (1949)
- (2) Bastiansen, O., Ellefsen, Ø., Hassel, O.: α , β , γ , δ 及び ϵ -BHCの構造. Research 2, 248 (1949); C. A. 44, 897

- (3) ———, ———, ———: α , β , γ , δ 及び ϵ -BHCの電子線廻折の研究. Acta Chimica Scandinavica 3, 918-25 (1949)
- (4) Blekkingsh, J. A.: cyclohexane誘導体の構造と異性体. Rec. trav. chim. 68, 345-51 (1949); C. A. 43, 6988
- (5) Bommel, A., J. van, Bgeldje Strijk, J. M. Bijvoet: δ -BHCの結晶構造. Proceeding, vol. 53, No. 1 (1950)
- (6) Burrage, L. J., Denny, P. W. (I. C. I.): BHC. 英國特許611, 234 (1949); C. A. 43, 7187
- (7) ———, (I. C. I.): BHCの精製. 英國特許618, 994 (1949); C. A. 43, 5797
- (8) Busvine, J. R., Kennedy, J. S.: 室内用殺虫煙霧. Ann. Applied Biol. 36, 76-85 (1949); C. A. 43, 9342
- (9) Chakravorti, S.: Gammexaneの紙の耐久性に及ぼす影響. Nature 163, 607-8 (1949)
- (10) Ciferri, R., G. Borzini, F. Bertossi: DDT及びBHCの酒精發酵及びFungus conidiaの発芽に及ぼす影響. Ist botan. univ. lab. crittogam., Pavia, Atti (5) 3, 299-306 (1947); C. A. 43, 8089
- (11) Cristol, S. J.: α -BHCの構造. J. Am. Chem. Soc. 71, 1894 (1949)
- (12) Davidow, B. G. Wgodard: 紫外線スペクトル光度計法に依るBHCの定量. J. Assoc. off. Agr. Chem. 32, 751-8 (1949); C. A. 44, 487
- (13) Deffner, M.: ギリシヤに於ける新殺虫剤の製造と使用. Rev. Intern. tabacs 23, 132-3 (1948); C. A. 43, 9340
- (14) Doisy, E. A. Jr., B. G. Bocklage: 白ネヅミに対する γ -BHCの慢性毒性. Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 71, 490-3 (1949); C. A. 43, 8602
- (15) Ernd, L.: ハリガネムシ駆除の爲にGammexaneに依る甜菜糖種子処理. Pub. inst. belge amelioration betterave 17, No. 3, 45-61 (1949); C. A. 43, 8088
- (16) Frawley, J. P., B. Davidow: 紫外線スペクトル光度計法に依る乳中のBHCの定量. J. Assoc. Off. Agr. Chem. 32, 758-62 (1949)
- (17) Greenwood, M. L., J. M. Tice: BHC, Chloridan, 塩化campheneで処理した土壤に生長した馬鈴薯の風味試験. J. Agr. Research 78, 477-82 (1949); C. A. 43, 7157
- (18) Harris, T. H.: 殺虫剤中に於ける γ -BHCの定量. J. Assoc. Off. Agr. Chem. 32, 684-90 (1949); C. A. 43, 9330
- (19) Hassel, O., E. W. Lund: α -BHCの一異性体の單位胞と空間群. Research 2, 588 (1949)

- (20) 林茂助, 安樂岡弘一, 岡太弘: 1,2,4-trichlorobenzene の利用に関する研究. 日本化学会講演要旨集 **3**, 76 (1950)
- (21) Heath, G. D.: 殺虫煙霧発生の改良法. *J. Soc. Chem. Ind.* **68**, 41-4 (1949); *C. A.* **43**, 5146
- (22) Hetland, E.: (表題不明) *Acta. Chim. Scand.* **2**, 378 (1948)
- (23) Hocking, B.: 小麦の苗に対する粗 BHC の影響. *Nature* **163**, 731 (1949)
- (24) 亀崎忠夫, 笠原三千世: BHC の工業的製法の基礎研究. *防虫科学* **14**, 23-26 (1949)
- (25) 加藤信八郎: BHC の化学 I-II. 有機合成化学協会誌 **7**, 96-102, 163-7 (1949)
- (26) ———: BHC 副生物利用に関する研究. I. 日本化学会講演要旨集 **3**, 77 (1950)
- (27) Kulkarni Jatkar, S. K., S. B. Kulkarni: hexachlorocyclohexane の透電恒数と構造 *Science & Culture* **14**, 482 (1949); *C. A.* **43**, 6877
- (28) 倉谷健治, 島内武彦, 水島三一郎: 赤外線吸収に依る BHC の分析. 日本化学会誌 **70**, 340-41 (1949)
- (29) 倉谷健治, 坂下潔, 武田三郎: BHC 各異性体のラマン効果と赤外線吸収. 輻射研報告 **5**, 8-9 (1950)
- (30) 栗原康雄, 宮原鉄太郎, 倉田禎太郎: 安価な試薬による BHC 中の有効成分 γ 異性体の定量について. 日本化学会講演要旨 **3**, 45 (1950)
- (31) Lange, W. H. Jr., E. C. Carlson, L. D. Leach: リマ豆加中のハリガネムシ. *Canner* **103**, No. 22, 10-19 (1949); *C. A.* **43**, 5896
- (32) Lehman, A. J.: 新農薬の毒性. *Bull. Assoc. Food and Drug Off.* **12**, No. 3, 82-89 (1948)
- (33) Morrison, L. W.: 赤外線分光器に依る BHC の立体異性体混合物の分析. *J. Soc. Chem. Ind.* **68**, 192-5 (1949); *C. A.* **43**, 8601
- (34) 三菱化成工業株式会社: ベンゼンヘキサクロライド粉剤の製造方法. 特公昭25-886
- (35) 森野米三, 宮川一郎, 椎尾, 長倉: BHC 異性体の双極子能率. 輻射研報告 **5**, 7-8 (1950)
- (36) Morey, G. H.: 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane. 米國特許 **2**, 474, 590 (1949); *C. A.* **43**, 6778
- (37) 中島稔, 木岡茂, 勝村安行: 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane の γ 異性体の定量について. III. *防虫科学* **13**, 14-18 (1949)
- (38) 中島稔, 大久保達雄, 勝村安行: BHC 各異性体のアルカリに依る脱塩酸反応について. I. *防虫科学* **14**, 10-19 (1949)
- (39) 日本農薬株式会社: ヘキサクロロシクロヘキサンの製法. 特公昭25-1302
- (40) 大岩俊彦, 山田良一, 荒木久雄, 大野稔: BHC 合成に関する研究. II. 四塩化炭素を溶媒とする液相反應. I. *防虫科学* **13**, 23-29 (1949)
- (41) ———, ———, ———: α -BHC の塩素置換体について. *化学と工業* **2**, 289 (1949)
- (42) ———, ———, ———: BHC の合成に関する研究. III. 四塩化炭素を溶媒とする液相反應. 2. *o*-octachlorocyclohexane の生成機構. *化研講演集* **20**, 64-65 (1950)
- (43) ———, ———, 浜田昌之, 井上道子, 大野稔: BHC 及びその近縁化合物の分子構造について. I. *防虫科学* **14**, 42-43 (1949) (速報); **15**, 32-39 (1950)
- (44) 大野善夫, 安盛善一: ポーラログラフに依る BHC の γ 型異性体の定量. 有機合成化学協会誌 **6**, 175 (1948)
- (45) 小野正夫, 小野嘉七: 樟腦, DDT, BHC 三成分系及びその農薬に於ける應用について. *防虫科学* **13**, 1-10 (1949)
- (46) Raffaelli, D.: 市販品中の hexachlorocyclohexane の定量. *Ann. chim. Applicata* **38**, 552-6 (1949); *C. A.* **43**, 7868
- (47) Rohwer, S. A.; Lindane—BHC の純 γ 異性体の新名稱. *U. S. Dept. Agr., Interdepartmental Comm. on Pest Control*, June 25, and July 12, 1949, 5pp.
- (48) Rolla, M., P. Fontana, A. M. Marinangeli: hexachlorocyclohexane 異性体の分子配置と双極子能率. *Gazz. chim. ital.* **79**, 491-502 (1949); *C. A.* **43**, 8770-71
- (49) Rumianca Societa per ezioni: 殺虫剤 伊太利特許 428, 500 (1947); *C. A.* **43**, 8090
- (50) Ryk-Bogdaniko, M. G.: 建物中のハエ, カの駆除に噴霧. *Gigiena i Sanit.* **1949** No. 7, 44-5; *C. A.* **43**, 9341
- (51) Shaw, H. C.: 薬物試料中の BHC の定量. *J. Pharm. Pharmacol.* **1**, 813-7 (1949); *C. A.* **44**, 1227
- (52) 下島光: α -BHC の脱塩化水素反応. 日本化学会講演要旨集 **3**, 17 (1950)
- (53) Smith, M. S.: 土壤中の DDT 及び BHC の持続性. *Ann. Applied Biol.* **35**, 494-504 (1948); *C. A.* **43**, 9343
- (54) Sobotka, H.: 1, 2, 3, 4, 5, 6 六置換 cyclohexane の構造. *Research* **2**, Suppl., 393-4 (1949); *C. A.* **44**, 897
- (55) Solvey & Cie: 低融点の BHC. 英國特許 619, 677 (1949); *C. A.* **43**, 5798
- (56) Stoker, R. I.: DDT 及び BHC の薬害. *Ann. Applied Biol.* **34**, 110-22 (1948); *C. A.* **43**, 5147
- (57) Thomas, H. J., R. M. Stages, M. R. McCombie: BHC の脱臭. 米國特許 **2**, 486, 688 (1949); *C. A.* **44**, 2644

(58) Venere, A.; 殺虫剤 伊太利特許 427,629(1947); C. A. 43,7632.
 (59) Whittingham, D. J., D. L. Garmaise: hexachlorocyclohexane 異性体の反應性の比較. Can. J. Research 27B, 415-20 (1949); C. A. 43,7311
 (60) Willermain, M.: Thorp の分析法の一般化と hexachlorocyclohexane 工業製品中の γ -異性体定量への應用 Anal. Chim. Acta 3, 206-21 (1949); C. A. 43,8311
 (61) Wilson, S. G.: 牛に対する Gammxane 及び

DDT の投與. Bull. Entomol. Research 39, 423-34 (1948); C. A. 43,5526
 (62) 山本有彦, 亀崎忠夫, 笠原三千世: BHC の工業的製法の基礎研究. II. 防虫科学 14, 20-23 (1949)
 (63) 安盛善一: ポーラログラフに依る BHC の γ 異性体の定量. 日本農薬化学会誌 23, 27-30 (1949)
 (64) Zotta, M., F. Solmó: γ -1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane のポーラログラフに依る定量. Rev. brasil quim. 27, 242-6 (1949); C. A. 43,8087.

抄 録

DDT の殺虫作用

J. R. Busvine: Insecticidal action of DDT.

—Nature, 156 (3954): 169-170, 1945

DDT の殺虫力は毒性物質と Lipoid 可溶性物質との組合さつた作用とされているが, Campbell & West (1944) は連鎖した para-chlorbenzene 核が毒性成分として作用し, 残余の Chloroform が溶解に關聯すると指摘した。それに反し, Martin & Wain (1944) は Chlorbenzene 核が Lipoid 溶解性として働き, 残余の分子が生體の中心に HCl を遊離放出するために毒性成分として作用すると暗示した。Busvine は DDT のこれらの學説を検討するため, DDT 及びその誘導體をトコシラミ *Cimex le. turartus*, シラミ *Pediculus humanus* に作用させ, 同時にオリーブ油中の溶解, 加水分解による HCl 量を測定した。その結果, DDT はその誘導體に比較して兩昆虫に最も有毒で又, 一番迅速に加水分解させることを見出し, 化合物の毒性と油中の溶解性との間に逆關係を得た。

溶解し難い化合物の高い毒力はその carrier 又は表皮の Wax や Lipoid に對する高度の飽和度で説明される管で, 假りにそれらの化合物を飽和溶液として用いる時は, 毒性の差異は見られないと期待される管である。然し, それらの化合物を White oil 中に飽和させた溶液に濾紙を浸し, その濾紙上にシラミを置いて試験し, 50% 致死の時間を調査した結果, それらの化合物の致死時間は廣範圍にあり, DDT の作用を説明する學説は何れも不十分なることを結論した。

(酒井清六)

シウジョウバエの體色と殺虫力

H. Kalmus: Differences in resistances to toxic substances shown by different body colour mutants in *Drosophila* (Diptera).—Proc. R. Ent. Soc. Lond. (A) 17, 10-12: 127-133.

双翅類の表皮の暗色化は Polyphenols に起因する 1 種の鞣皮過程に依るもので, その硬化と脱水作用とを

生じ, 又シウジョウバエ *Drosophila* の 4 種の閉色突然變異型 (Mutant) は乾氣中に餓餓させると, その野性型 sibs より早死し, 速かに體重が減少することが示されている。この實驗では, *D. melanogaster* と *D. pseudoobscura* の race A との表皮の暗色化が種々の水溶性物質並びに鑛油や油溶性の物質に對する透過性を減ずることを見出した。略々一定の成熟度にある 40 匹宛のハエを CO₂ で不活潑にして, これに一定量の重油, Kerosene, Creosote 油; 除虫菊抽出乳劑や稀硫酸水溶液を散布した。その 40 匹の實驗區は夫々 10 匹宛の野性型及び變異型の雌雄から成つてゐる。この實驗の結果, 兩種の閉色變異型は野性型より高い死亡率を示した。又重油と稀硫酸液處理の後では, *D. melanogaster* の閉色變異型の 1 種類は野性型よりずっと永く生存した。しかし他のものには有意な差異は認められなかつた。*D. pseudoobscura* の場合では, 閉色變異型は輕油又は重油乳劑の散布後野性型よりずっと體重を減少し, 輕油で處理した後の致死したハエの眼の崩壊は野性型より閉色變異型の方が余分に起つた。この變異型の反應がすべての化學藥品について普通に起ることは明確でないが, 暗色の表皮がずっと安定な表皮構造によつて閉色の表皮より物質の透過が少ないと考えられる。毒性要因に對する抵抗性の遺傳的な相違は淘汰に一つの材料を提供するものとなり, それ故に, 昆虫の個體群中の暗色の成員は殺虫劑の使用による化學的淘汰に對して, 閉色の成員より生存が優利なる可能性を持ち, 又抵抗性品種の發展を生ずる結果ともなる。暗色の表皮によつて毒性物質に對する暗色型昆虫の保護は工業都市に於ける多くの閉色型昆虫が暗色昆虫に置換えられる原因ともなる。これは主に鱗翅目の黒化型についても言われよう。(酒井清六)

除虫菊の協力劑 Piperonyl Cyclohexenone

P. G. Piquett, R. H. Nelson, and E. R. McGovran: Synergism in Pyrethrum-Piperonyl Cyclohexenone Roach Powders. J. con. Ent. 40 (4): 577, 1947.