other high chlorinated compounds were all ineffective (Table 3 and Fig. 4~6).

From these results, It is desirable in the technical preparation that γ-BHC which is produced from benzene and chlorine, should be removed from the reaction system as soon as possible to avoid further chlorination.

The Utilization of the Inactive Isomers of Benzene Hexachloride. Minoru NAKAZIMA, Takasi HIGUTI, Sigenori SONO and Akira SUGIURA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received May 31, 1950 *Botyu-Kagaku* 15, 93, 1950 (with English résumé p.95)

---

16. BHC無効成分の利用に関する研究

中島稔，樋口幹，宗野重德，杉浦彰（京都大学 農藥化学研究室）25. 5. 31 受理

BHCは我國に於て極めて重要な農藥であるが殘念乍ら現在の所BHC製造の際のγ異性体の收率は惡く約12%程度である。BHCを農藥として使用する場合不純物から生ずる臭氣或は藥害等の点から考えても出來る限りγ体含量の高いBHCを使用する事が望ましい。このためには工業製品のBHCを精製してγ体以外の無効成分を除かなければならない。此所に於て精製操作に依り生じたBHC無効成分を如何に利用するかと云う事はBHC工業にとり極めて重要な問題である。

BHC無効成分の利用には種々な方法が考えられるが本報では主としてBHC無効成分から2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid(2,4,5-T)の製造法を研究し又最近殺菌剤として報告された2,4,5-trichlorophenylacetate[1]及びzinc-2,4,5-trichlorophenate[2]をも合成した。2,4,5-Tは2,4-Dと共に最近除草剤として極めて重要性を増して來た物質である。2,4-Dはその原料として石炭酸を必要とするが工業原料として重要な石炭酸を使用する代りにBHC無効成分を利用出來れば誠に好都合である。又2,4,5-Tの除草効果は略2,4-Dと同程度で灌木等には寧ろ2,4,5-Tの方が有効であると云われて居る。之に就てはBHC無効成分から合成した2,4,5-Tを使用して水田除草に対する2,4-Dとの比較試驗を行われた植木氏の報告[3]を參照され度い。

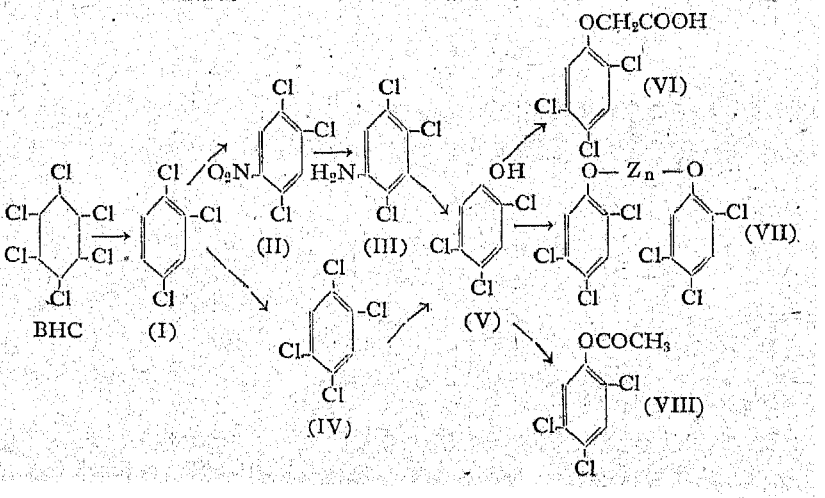
BHCは熱又はアルカリに依り容易に3分子の塩酸が脱離して1,2,4-trichlorobenzene(I)になる。之より2,4,5-trichlorophenolを合成するには二方法が考えられる。その一つはtrichlorobenzeneをニトロ化し2,4,5-trichloronitrobenzene(II)を合成し之を還元して2,4,5-trichloroaniline(III)とし，之をdiazo化し更に分解して2,4,5-trichlorophenol(V)を合成する方法である。第2の方法はtrichlorobenzeneを塩素化して1,2,4,5-tetrachlorobenzene(IV)を合成し之を加圧下でアルカリと加熱してtrichlorophenolを合成する方法である。第2法は第1法に比較して加圧下で分解せねばならない不便があるがその使用する藥品及び收量等の点から考えると第2法の方が工業的に遙かに有利であると考えられる。又第2法の難点である加圧操作を避けるためにglycerineを溶媒とし高溫で分解する事に成功したが工業製造の場合にはglycerineに代る適当な溶媒を考える必要がある。

実　　驗

1. 1,2,4-Trichlorobenzene(I)の製法

a). BHCのアルカリ分解：BHCを酒精性アルカリと熱して1,2,4-trichlorobenzeneを合成する方法は已に多くの報告があるので本報では酒精を使用せずNaOH水溶液及び固狀NaOHで分解する方法を報告する。

i) NaOH水溶液に依る方法：BHC無効成分(主と



して α異性体) 100g を 3n-NaOH 水溶液 400cc に懸濁し還流冷却管を附して 8～10 時間煮沸すると次第に分解して油狀の trichlorobenzene となる。蒸気蒸溜で溜出する油狀部を分液精溜すると bp 212～215° の溜分 47g を得た。(理論收量の75%)

ii) 固狀 NaOH に依る方法：BHC 無効成分 291g (1mol) と粉末 NaOH 140g (3.5mol) とをよく混じ巨大な冷却管を附して 150～160° に加熱すると直に激しく反應する。約 1 時間反應させた後放冷し生じた NaCl と trichlorobenzene とを濾別する。NaCl に吸着された trichlorobenzene は蒸気蒸溜に依り回收し合して精溜すると bp 212～215° の溜分 145g を得た。(理論收量の80%)

b) BHC の熱分解：BHC 無効成分300g を丸底フラスコに入れ空気冷却管を附して 250～270° に加熱すると BHC は次第に分解し盛に HCl ガスを発生する。約 3～4 時間加熱後空気冷却管を枝管に代え BHC を分解しつゝ trichlorobenzene を蒸溜する。溜出液は一夜放冷し析出した少量の BHC を濾別し濾液を精溜すると bp 211～218° の溜分 154g を得た。(理論收量の80%)

2. 2,4,5-Trichloronitrobenzene(II)の製法

i) 発煙硝酸のみに依る方法：発煙硝酸 (比重1.50) 30cc を trichlorobenzene 20g 中に徐々に注ぐと発熱して黄褐色の溶液となる。約 1 時間湯浴上で加温後内容を氷水中に注げば淡黄色油狀物が分離し間もなく固化する。結晶を濾集水洗後70%メタノールから再結すれば純品を得る。淡黄色針狀結晶, mp 55～56° 收量 20g (理論收量の83%)

ii) 混酸に依る方法：trichlorobenzene 200g, 濃硫酸 400g を混合し攪拌し乍ら発煙硝酸 (比重 1.48) 200g を徐々に滴下すれば発熱して激しく反應する。90～100° で約 1 時間反應させた後内容を氷水中に注げば淡黄色結晶塊が析出する。濾集水洗後減圧下に分溜した。bp164～166°/23mm mp 55～56° 收量193g (理論收量の80%)

3. 2,4,5-Trichloroaniline (III) の製法

Trichloronitrobenzene 56.4g をメタノール 500cc に溶かし濃塩酸 65cc を加え鉄粉 100g を少量づゝ添加する。還元は30～40分で終了し aniline の結晶が析出する。アルカリ性とした後蒸気蒸溜すれば不快臭を有する無色針狀結晶を得る。mp 95,5° 收量50g (理論收量の95%)

4. 2,4,5-Trichlorophenol (V) の製法 (6 参照)

$NaNO_2$ 7g を濃硫酸70cc に冷却し乍ら徐々に加えると紫色透明液となる。之に trichloroaniline 20g を加え屢々振盪し乍ら湯浴上で温めると赤紫色透明液となる。橙色となり diazo 化終了後 (1～2時間) 還流冷却管を附し徐々に温度を上げて 170～180° に到ると盛んに N_2 ガスを発生する。ガスの発生が少くなれば更に熱して200° となし反應を終了させる (4～5時間)。次に内容を氷水中に注ぎ蒸気蒸溜する。フェノール臭を有する無色針狀結晶 mp 66～67° 收量 15.7g (理論收量の78%)

5. 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene(IV)の製法

Trichlorobenzene 100g, 鉄粉 1g を強く攪拌し乍ら徐々に塩素ガスを吹込むと HCl ガスを発生して直に反應を始める。内容が固化すれば塩素ガスの導入を止め 90～100° に熱して溶かし NaOH 水液液中に攪拌し乍ら注ぎ込む。上層の黑色の NaOH 液を分別し水洗後約 20° に一夜放置し生ずる結晶を濾集する。benzene から再結すると純品を得る。mp 137～138° 收量 55g, 油狀部 50g は tetra- 及び trichlorobenzene の混合物であり再び塩素化に使用するが之を分溜すると次の如き溜分を得る。bp 213～230° 收量 27g bp 231～250° 收量 21g 殘渣 2g

6. 2,4,5-Trichlophenol(V)の製法

i) 加圧法：Tetrachlorobenzene 30g, メタノール 70cc 及び NaOH 70g を加圧釜に入れ振盪し乍ら160° に 5 時間加熱する。圧力は15～16気圧を示す。反應終了後稍粘稠な赤紫色の反應液をとり出しメタノールを回收後殘渣に塩酸を加えて酸性とすると2,4,5-trichlorophenol が分れるので之を分取し蒸気蒸溜又は減圧蒸溜に依り精製する。bp 109～111°/7mm; mp 50～61° 收量 24.5g (理論收量の89%) 之を石油エーテルから再結すると mp 66～68° を示す。

ii) 常圧法：市販グリセリン 300cc を 250° に熱して無水とした後 NaOH 4g, tetrachlorobenzene 5g を加え屢々振盪し乍ら 220～250° に熱すれば赤褐色溶液となる。昇華する tetrachlorobenzene は度々押返す必要がある。30分加熱後水 100cc 中に注ぎ析出する未反應物質を濾別, 濾液を塩酸々性とし蒸気蒸溜すれば 2,4,5-trichlorophenol が溜出する。mp 60～64°, 收量 3.3g (理論收量の71%)

7. 2,4,5-Trichlorophenoxy acetic acid(VI)の製法

Trichlorophenol 5g, モノクロール醋酸2.5g, NaOH 2.2 g を水 30 cc に溶解し, 湯煎上で蒸発濃縮すれば反應液は次第に中性に近づく。粥狀となれば温水 200 cc にとかして不溶物を濾去し濾液を塩酸酸性とすれば無色の結晶が析出する。粗收量 5g (理論收量の80%) ベンゾールから再結すると純品を得る。mp153° 水に難溶である。收量3.5g (理論收量の50%)

8. Zinctrichlorophenate(VII)の製法

Trichlorophenol 2g を 10% NaOH液 10cc に溶解し之に塩化亜鉛 0.8g を水 15cc に溶解した液を加えて湯煎上で加熱すると徐々に沈澱が生成する。3 時間加

熱後之を濾過する。收量 2.0g (理論收量の 86%)

9. 2.4.5-Trichlorophenylacetate(VIII)の製法

Trichlorophenol 5g, 無水醋酸 5cc, 醋酸ソーダ0.5gを2時間逆流冷却器を附して加熱し之を氷水中に注ぎ析出した結晶を濾過しメタノールから再結する。mp 66～68° 收量 5.2g (理論收量の85%)

本研究は武居教授の御指導の下に行つたものであり又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものである。併せて深甚の謝意を表する。

文　　献

(1) C. A. **43**, 3459 (1949)
(2) Chemical Industry **8**, 225 (1948)
(3) 植木：本誌 **15**, 95 (1950)

Résumé

BHC is the important insecticide and the large amount of BHC has been recently produced in our country. But the content of γ-isomer is only 10-15% of the technical BHC. It is hoped that the BHC of as high γ content as possible is used as the agricultural chemicals for its uncomfortable odour and injury. Consequently, it is very important to utilize the inactive isomers which were produced by the isolation of γ-isomer from the technical BHC.

We synthesized 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T. weed-killer), 2,4,5-trichlorophenylacetate and zinc-2,4,5-trichlorophenate (fungicide) from the inactive isomers of BHC.

Experiments Controling the Weeds in the Paddy Field with 2,4,5-T (Preliminary).

Kunikazu UEKI (Settu Experimental Farm, Kyoto University) Received May, 31, 1950
Botyu-Kagaku **15**. 1950 (with English résumé)

---

17. 2,4,5-Tに依る水田雜草防除試驗(予報)

植木邦和(京大農学部 附属攝津農場) 25.5.31 受理

I. 緒　　言

新除草剤 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D)に就いては，米國は勿論本邦に於いても各地でその除草効果やその作用機構等に関する幾多の研究成績が発表されている (井上;岩本 1949; 笠原, 1949; 八柳他, 1949; 山田, 村田, 1950; 荒井, 1950)。筆者はこの2.4-Dに続く新除草剤として米國では既に 2.4-D と併用して Bush killer とも稱し (Offord 1949), 実用化してゐる2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid(2,4,5-T)に就いて昨年水田に於いて雜草防除試驗を予備的に行つた。

実驗に用いた 2,4,5-T は京大農藥化学研究室に於いて，殺虫剤 BHC の γ 体以外の異性体を利用して合成されたものである。この2,4,5-T は BHC の副産物として製造される爲に價格も安く，合成が比較的容易であるので，2.4-Dに代り利用出來れば農業上極めて有利である。実驗に於いて処理量や処理時期及び処理方法は 2,4-D と同要領で実施した。

その結果今後に研究すべき事項も少くないが，略 2,4-D と相似た除草効果を示したので，茲にその概要を報告し，大方の参考に供し度い。尚本報を草するに当り，御校閲の労を執られた京大農学部香川教授・赤藤助教授及び本実驗を通じて種々御指導賜つた京大攝津農場主事福田助教授並びに2,4,5-Tを御提供下さつた京大農藥化学研究室に対し厚く謝意を表する。

II. 実驗材料及び実驗方法

a) **実驗材料**　大阪府下高槻市にある京大農学部附属攝津農場に於いて，1949年6月29日一個体づゝ挿秧(株間9寸×7寸)した水稻「京都旭」の水田を用いた。

除草剤としての **2,4,5-T ナトリウム塩** は京大農藥化学研究室にて1949年7月合成されたもので，比較に用いた**2,4-Dナトリウム塩**は富山化学工業会社製の市販のものである。

b) **実驗方法**　二毛作水田約0.5反を第1表の処理法に基き，6区劃に分ち，無処理の慣行区以外は手押噴霧器で除草剤を田面撒布し，比較検討した。

尚処理当日は晴天無風で，処理後も快晴続きであつた。

第1表　試驗区別処理法

試驗区番号	除草剤の種類及反当処理量	処理時期 落水	処理	入水	中耕除草要領
	瓦	月 日	月 日	月 日	
No. 1	2,4,5-T 30	8 1	8 4	8 9	処理前2回機械中耕除草
No. 2	2,4,5-T. 50	8 1	8 4	8 9	処理前2回機械中耕除草
No. 3	2,4,5-T 30	8 1	8 4	8 9	処理前中耕除草せず
No. 4	2,4-D 30	8 1	8 3	8 9	処理前2回機械中耕除草
No. 5	2,4-D 30	8 1	8 3	8 9	処理前中耕除草せず
No. 6	慣行区	—	—	—	2回機械中耕除草2回手取除草

〔註〕 1) 稻の株間縱横夫々2回づつ田打車で中耕除草した。

III. 実驗結果及び考察

a) **水田雜草抑制程度**　雜草抑制状態は 2,4,5-T 及