

の割合を減ずるが、その両方向への移行割合は各標徴によつて異なること、処理後の偶然的な変動因の介入によつて全体の分布が不規則にみだれる傾向のあることが指摘された。

Ⅷ 文 献

- (1) 河野, 内田: 防虫科学, 15, 123 (1950)
- (2) BLISS, C. I. and B. M. BROADBENT: J. Econ. Ent., 28, 989 (1935)
- (3) BROADBENT, B. M. and C. I. BLISS: J. Econ. Ent., 29, 143 (1936)
- (4) CROZIER, W. J., G. PINCUS and P. A. ZAHN: J. Gen. Physiol., 19, 523 (1936)
- (5) 大沢: 生理生態, 1, 237 (1947)
- (6) 大沢, 長沢: 防虫科学, 10, 42 (1948)

Résumé

1) The adult rice weevils have been fumigated with several poisonous gases to observe the process dying by the action of these gases. In the process dying the weevils intoxicated with fumigants, the following successive stages can separate by more or less definite characters in morphological and bihavioristic: *walking normally* (A), *walking oddly* (B), *not walking* (C), *syncope* (D), and *stiff (death)* (E).

2) The weevils fumigated with different concentrations of a toxicant for constant hour are divided into five categories mentioned above according to their external symptom, and percentages of individuals belonging to each symptom are calculated at different concentration of fumigant (table 1).

Thus, graphs showing the relation between these percentages and concentration, such as

Fig.1-3, are considered as a projection of the dying process. Comparison of these graphs shows that the action of fumigants tested (carbon disulfide, o-dichlorobenzene, and ethyl acetate) differs in each other in the dying process, especially on the duration of the period of paralysis.

Using the graphs of the toxicity triangle which had been proposed OHSAWA (1947) to represent the characteristics of toxic action, the action of these three fumigant are compared (Fig.4 to 6).

3) In the case of fumigation of CS<sub>2</sub>, it is found out the following relation. The concentrations (M.R.C.) at which half of individuals are brought into a certain definite external symptom, are calculated in each different symptom (B, C, and D) (table 2.). The relations of these calculated concentrations are constant, when the length of exposure time differs. By this finding the author expects that same relation should be found out in the dying process and this ratio is an index representing the characteristics at the action of fumigants on the dying process.

4) In CS<sub>2</sub> fumigation, the percentage of individuals belonging to intermediate types of symptom, as B, C, and D, diminishes the time elapsed after treatment. The distribution curve showing the relation between percentage and the concentration, changes gradually to become irregular by an influence of uncertain accidental factors after the treatment (Fig.7).

---

On the Dipole Moments of DDT and its Related Compounds. I. Tetsuro ISHIGURO Masayuki HAMADA & Ichiro MIYAGAWA (Faculty of Engineering, Chuo University; Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University; & Chemical Laboratory, Faculty of Science, Tokyo University) Received Dec.1.1951. *Botyū-Kagaku* 16, 220, 1951 (with English résumé 226)

37. DDT 及びその類縁化合物の双極子能率に就いて (第1報) 石黒鉄郎・浜田昌之・宮川一郎 (中央大学工学部, 京都大学化学研究所武居研究室, 及び東京大学理学部化学教室) 26.  
12. 1. 受理

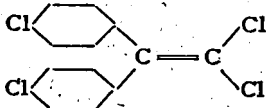
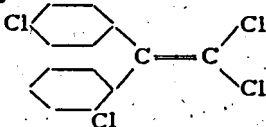
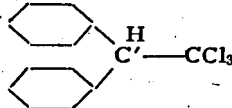
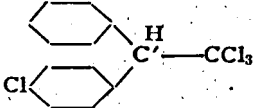
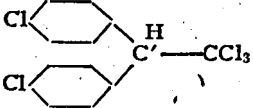
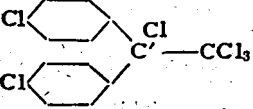
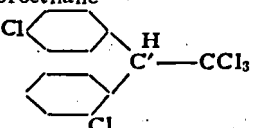
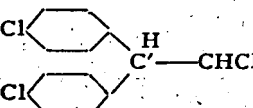
I 緒 論

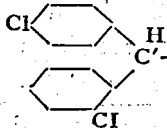
DDT 及びその類縁化合物の分子構造の決定は *p*, *p'*-DDT, *o*, *p'*-DDD 等が著しい殺虫力を有する事から考えて非常に興味ある問題である。而もこれらの化合物は何れもエタン分子の骨格をもつて居る。従つ

て現在までに種々の物理化学的方法特に分子スペクトル, 電子線廻折等に依つて得られたエタン誘導体の分子の安定状態に関する研究の結果を応用する事が出来る。我々は今回双極子能率の面からこれらの物質の分子構造の研究を行つた。

先づ DDT 及びその類縁化合物として下記の様な 9 種の試料に就き溶液の状態に於いて<sup>1)</sup> その双極子能率を測定した。次に考えられる種々の分子模型について能率を計算し、測定値と比較してそれらの物質の分

Table I. Names of Samples, their Structural Formulas, Melting Points (uncorr.), Insecticidal Activities and References.

No	Name and structural formula	mp	Insecticidal Activity	Reference
I	1,1-bis( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene  ( <i>p, p'</i> -DDX)	88~89°	—	(2)
II	1-( <i>o</i> -chlorophenyl)-1-( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene  ( <i>o, p'</i> -DDX)	76~77°		*
III	1,1-diphenyl-2,2,2-trichloroethane 	63~64°	—	(2)
IV	1-phenyl-1-( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane 	73~74°	+	(3)
V	1,1-bis( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane 	107.5~108°	+++	(2)
VI	1,1-bis( <i>p</i> -chlorophenyl)-1,2,2,2-tetrachloroethane 	90~91°	—	(2)
VII	1-( <i>o</i> -chlorophenyl)-1-( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane 	73.5~74.5°	+	(3)
VIII	1,1-bis( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2-dichloroethane 	107.5~108.5°	++	(2)

IX	1-( <i>o</i> -chlorophenyl)-1-( <i>p</i> -chlorophenyl)-2,2-dichloroethane  $(o, p'-DDD)$	73.5~74.5°	+	**
----	--	------------	---	----

\* This Compound was obtained by the dehydrochlorination of *o, p'*-DDT (VI) with methanolic KOH.

\*\* This compound was isolated from by-product oil produced when *p, p'*-DDD(VIII) was synthesized.

子構造を検討した。

能率を計算する際考えるべき事は、これらの物質の如くその内に C-Cl の様な極性の大きな基を多数含む分子では従来行はれていた様な基能率の単なるベクトル和として算出するのみでは不充分で、一つの結合能率が他の結合に及ぼす誘起効果を考えに入れなくてはならない。この誘起効果に就いては既に本誌に森野、宮川、及び大岩<sup>(1)</sup>が C-Cl 結合に関する通則を発表してゐる。我々はこの通則を利用して能率の計算を行った。

尚能率に影響を及ぼす他の因子に量子共鳴がある。ある物質について考え得る共鳴構造が多数にある場合は双極子能率の立場からその影響を検討する事とした。

II. 物質の調製

*p, p'*-DDT 外 8 種の試料は第 1 表に示す様なものであつてその大部分は著者の一人が既にその製法を発表し、殺虫力の試験に用いたものである。

溶媒として用いた *n*-heptane は米国 A. S. T. M. 規格の標準燃料に Na を加えて 12 時間放置し、後に蒸溜した。殆ど 0.2° 以内の範囲で溜出した。

四塩化炭素は塩化カルシウムで乾燥後蒸溜し、bp 75.6~75.9° の範囲をとつた。

benzene は数%の無水塩化アルミニウムを加え、2 時間還流冷却器を附して煮沸し、thiophene を重合させた後蒸溜、次で Na で乾燥再び蒸溜し、bp 80~80.5° のものをつた<sup>(1)</sup>。

III 測定方法

試料を溶媒に溶解しその比重 *d* をピクノメーターで、透電率  $\epsilon$  を通常のヘテロダインビート法で測定した。測定装置は BHC の測定に用いたのと同じのものである<sup>(1)</sup>。

溶質の分子分極  $P_2$  は次の Debye の式によつて算出するのが普通である。

$$p_{12} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d} \dots \dots \dots (1)$$

$$P_2 = M_2 \left( \frac{p_{12} - p_1}{w} + p_1 \right) \dots \dots \dots (2)$$

但し上式に於て  $p_{12}$  は溶液のグラム分極を、 $M_2$  は溶質の分子量を、 $w$  は溶液の濃度(重量%)、 $p_1$  は溶媒のグラム分極をそれぞれ示してゐる。

そして各濃度に於ける  $P_2$  を  $w=0$  に外挿して  $P_{2\infty}$

を求めるのである。然しこの方法では  $d$  や  $\epsilon$  に有り得べき許容誤差の爲  $P_2$  が変動し、往々にして  $P_{2\infty}$  の値が不正確になりやすい。特に溶媒に *n*-heptane を使つた場合溶解度が少いためこの種のことがしばしば起る。これをさけるため我々は  $d$  及び  $\epsilon$  の濃度に關する展開式を用ひて  $P_{2\infty}$  を計算した<sup>(6)</sup>。

$$P_{2\infty} = p_1 \left[ 1 + \frac{3}{(\epsilon_0 + 2)(\epsilon_0 - 1)} A - \frac{B}{d_0} \right] \dots (3)$$

$$P_{2\infty} = M_2 P_{2\infty} \dots \dots \dots (4)$$

上式に於いて  $\epsilon_0$  は溶媒の透電率、 $d_0$  は溶媒の比重、 $A$  及び  $B$  は  $\epsilon$  及び  $d$  の濃度に關する展開式に於ける一次係数をそれぞれ表はす。

$P_{2\infty}$  からは通常の式

$$\mu = 0.01274 \times \sqrt{P_{2\infty} - (P_R + P_A)} \sqrt{T} \text{ (Debye)} \dots (5)$$

に依つて双極子能率  $\mu$  を計算した。 $P_R$  は電子分極であり  $P_A$  は原子分極である。 $P_R$  は Na の D 線に於ける屈折率から計算した分子屈折  $MR_D$  に等しいものとし、各原子の原子屈折から計算した。尚  $P_A=0$  とした場合と  $MR_D$  の 5% として見積つた場合と両方計算した。

IV 測定結果

各物質の双極子能率の測定結果を第 2 表に示す。温度はすべて 25.0° である。

Table II. Dipole Moments measured and Solvents used

No	Name	$\mu$ (D)	Solvent
I	<i>p, p'</i> -DDX	0	Hp*
II	<i>o, p'</i> -DDX	2.25	Hp
III	diphenyltrichloroethane (by H. Wild)	1.77	Hp
IV	<i>p</i> -CDT	1.04	Bz*
V	<i>p, p'</i> -DDT (by H. Wild)	1.80	Hp
		0.93	Hp
		1.12	Bz
VI	1,1-bis-( <i>p</i> -chlorophenyl)-1,2,2,2-tetrachloroethane	0.50	Hp
VII	<i>o, p'</i> -DDT (by H. Wild)	2.12	Hp
		2.07	C. T.*
		2.24	Bz
VIII	<i>p, p'</i> -DDD	1.13	C. T.
		1.05	Bz
IX	<i>o, p'</i> -DDD	2.38	C. T.

\* Hp: *n*-Heptane, Bz: Benzene

C. T.: Carbon Tetrachloride

第3表には各物質の  $w, \epsilon, d, P_{2\infty}, MR_D$  及び2種の方法で計算した  $\mu$  を掲げた。参照のため各濃度に於ける  $P_2$  も計算してある。

Table III. Dielectric Constants, Densities, Polarizations and Dipole Moments

(I) $MR_D=81.6cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.08271	1.9447	0.7097	85.6
0.06115	1.9363	0.7015	85.7
0.04233	1.9290	0.6944	85.9
0	1.9121	0.6785	
$P_{2\infty}=85.8cc$			
$\mu_1=0.45D^* \mu_2=0.0D^{**}$			
(II) $MR_D=81.6cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.04785	1.9917	0.6962	196.7
0.02217	1.9482	0.6868	195.1
0.01652	1.9390	0.6848	194.5
0.01343	1.9340	0.6836	194.3
0	1.9129	0.6783	
$P_{2\infty}=193.0cc$			
$\mu_1=2.32D \mu_2=2.25D$			
(III) $MR_D=74.8cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.06148		0.7003	
0.05003	1.9731	0.6962	146.8
0.03689	1.9568	0.6917	144.3
0.02592	1.9434	0.6878	144.1
0	1.9121	0.6785	
$P_{2\infty}=143.0cc$			
$\mu_1=1.82D \mu_2=1.77D$			
(IV) $MR_D=79.2cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.06338	1.9321	0.7018	149
0.04515	1.9613	0.6952	149
0.02760	1.9423	0.6886	150.5
0	1.9121	0.6785	
$P_{2\infty}=149.8cc$			
$\mu_1=1.85D \mu_2=1.80D$			
(V) $MR_D=83.5cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.02734	1.9263	0.6892	106.1
0.01511	1.9199	0.6846	105.2
0.01079	1.9176	0.6830	103.5
0.00606	1.9151	0.6811	104.1
0	1.9121	0.6787	
$P_{2\infty}=105.5cc$			
$\mu_1=1.03D \mu_2=0.93D$			
(VI) $MR_D=88.4cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.04848	1.9311	0.6986	97.1
0.03422	1.9255	0.6926	97.1
0.02588	1.9222	0.6892	96.8
0	1.9121	0.6787	
$P_{2\infty}=97.9cc$			
$\mu_1=0.67D \mu_2=0.50D$			
(VII) Hp, $MR_D=83.5cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.07124	2.0032	0.7065	177.3
0.04606	1.9703	0.9944	178.5
0.02694	1.9446	0.6888	178.4
0.01431	1.9300	0.6843	179.5
0	1.9121	0.6787	
$P_{2\infty}=180.3cc$			

$\mu_1=2.17D \mu_2=2.12D$			
(VII) C.T., $MR_D=83.5cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.04430	2.3536	1.5797	173
0.03138	2.3165	1.5809	174.5
0.02215	2.2893	1.5819	174
0.01209	2.2610	1.5829	175
0	2.2266	1.5840	
$P_{2\infty}=175.8cc$			
$\mu_1=2.12D \mu_2=2.07D$			
(VIII) Bz, $MR_D=78.7cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.01228	2.3532	0.9151	104.9
0.05996	2.3104	0.8926	105.0
0.03945	2.2975	0.8857	105.2
0.02567	2.2888	0.8810	105.5
0	2.2720	0.8722	
$P_{2\infty}=105.5cc$			
$\mu_1=1.14D \mu_2=1.05D$			
(VIII) C.T., $MR_D=78.7cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.0246	2.2572	1.5789	109.3
0.01603	2.2462	1.5803	109.1
0.00731	2.2359	1.5826	109.0
0	2.2260	1.5842	
$P_{2\infty}=108.8cc$			
$\mu_1=1.21D \mu_2=1.13D$			
(IX) $MR_D=78.7cc$			
$w$	$\epsilon$	$d(g/cc)$	$P_2(cc)$
0.02348	2.3201	1.5802	196.8
0.01589	2.2891	1.5813	196.2
0.01146	2.2721	1.5820	197.3
0.00934	2.2638	1.5824	198.0
0	2.2268	1.5839	
$P_{2\infty}=199.0cc$			
$\mu_1=2.42D \mu_2=2.38D$			

\* ( $P_K+P_A$ ) is estimated as  $MR_D$   
 \*\* ( $P_K+P_A$ ) is estimated as  $1.05MR_D$   
 なお (III) (V) (VII) の3物質については H. Wild の測定値 (benzene 溶液) がある。

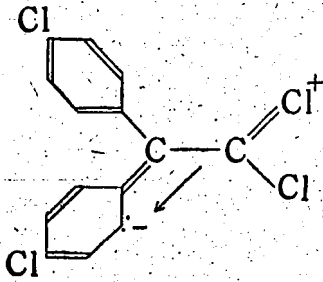
表中に見られる様に溶媒としてはできる限り *n*-heptane を用いたのであるが (VIII) (IX) の2物質は溶解度が極めて小さいため四塩化炭素を用いた。

V 考 察

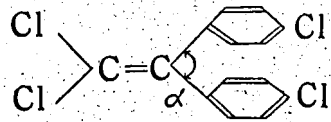
(I) *p, p'*-DDX: この化合物の  $\mu$  は 0 である。1,1-dichloroethylene の  $\mu$  は  $1.30D$ <sup>(6)</sup> であり, *p*-chlorostyrene の  $\mu$  は  $1.28D$ <sup>(6)</sup> であるから  $\mu=0.92D$  と計算される。これは実測値と一致してゐる。この場合 C-Cl による C- $\square$ Cl への誘起効果は  $\square$ Cl が  $C_{ar}$  \* になつた場合には  $0.15 \times 2 = 0.30D$  と計算されるが今の場合の様子  $C_{ar}$  である時は恐らく  $0.3D$  以下であらう。尙第1図の如き共鳴を考えるとそのために生ずる図示方向の能率が又逆方向に働くからこれ等全部を考え合せると釣合に近い状態になつてゐると思はれる。故に簡単に  $1.30-1.28=0.02D$  となる。

\* 以下脂肪族炭素を  $C_{al}$  で示し芳香族炭素を  $C_{ar}$  で示す。

Fig. 1. Resonance Structure of *p,p'*-DDX (I)



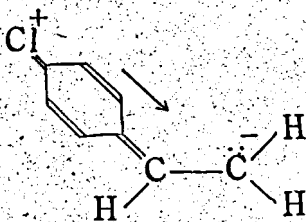
又二重結合を有する炭素の原子価角は大体  $120^\circ$  内外と考えられているが、今この角度  $\alpha$  を  $\pm 5^\circ$  変化させても能率の計算値に殆ど影響がない。(第4表参照)  
 Table IV. Dipole Moments of *p,p'*-DDX (I) calculated when  $\alpha$  changes from  $114$  to  $120^\circ$ .



$\alpha$	$\mu(D)$	$\alpha$	$\mu(D)$
$114^\circ$	0.09	$122^\circ$	0.06
$116^\circ$	-0.06	$124^\circ$	0.10
$118^\circ$	0.02	$126^\circ$	0.14
$120^\circ$	0.02		

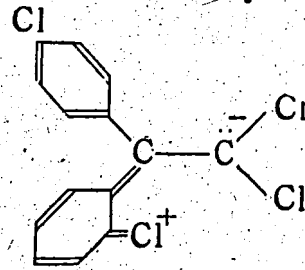
(II) *o,p'*-DDX: この化合物の  $\mu$  は  $2.25D$  である。上記の様に *p*-chlorostyrene の実測値は  $1.28D$  であり、又 *p*-chlorotoluene の実測値は  $1.94D$  であるが、この差  $0.66D$  は第2図の様な量子共鳴が存在するために生ずるものと考えられる。従つてこの場合 *p*-chlorophenyl 基の能率としては *p*-chlorostyrene の値をとるのが妥当である。*o*-chlorophenyl 基の能率は  $1.57D$  をとる<sup>(10)</sup>。

Fig. 2. Resonance Structure of *p*-chlorostyrene



第3図の如き共鳴も考えられるがこれは *ortho* の位置の  $Cl$  の立体効果のため平面構造を取りにくくなりその結果この共鳴が存在する可能性は少ない。尚この際  $Cl$  が *ortho* の  $C_{ar}-C_{a'}$  に誘起する能率を考えなくてはならない。その値は *o*-chlorotoluene の  $1.43D$ <sup>(11)</sup> と chlorobenzene の  $1.57D$  より計算して  $0.34D$  と考えられる。

Fig 3. Resonance Structure of *o,p'*-DDX(II)



以上の事を考えて計算した結果は  $2.21D$  で実測の  $2.25D$  に近い。又立体効果が小さく共鳴が完全に起るとすると上に述べた誘起能率  $0.34D$  を打消す程度の能率が生ずると考えられ、その結果  $2.49D$  となり実測より幾分大きくなる。

(III) diphenyltrichloroethane: この化合物の  $\mu$  は  $1.77D$  である。この値は  $1,1,1$ -trichloroethane の  $1.77D$  に完全に一致してゐる<sup>(12)</sup>。

誘起効果に関する通則<sup>(13)</sup> によれば  $C-Cl$  がそれと  $\beta$  位置にある  $C-C$  結合に及ぼす誘起能率は  $0.15 \times 3 = 0.45D$  である。この場合には一方の  $C$  が  $C_{ar}$  であるためにこの値以下であらう。然しこの誘起能率が toluene の  $0.40D$  を減らしてゐる事は事実である。

(IV) 及び (V) *p*-CDT, *p,p'*-DDT: この二つの化合物の  $\mu$  はそれぞれ  $1.80D$  及び  $0.93D$  である。*p*-chlorophenyl の能率は前の例より考えて  $1.57D$  を使ふのが妥当である。又1位の  $C$  の原子価角を通常の四面体角  $109^\circ 28'$  として計算すると  $\mu$  はそれぞれ  $1.59D$  及び  $1.64D$  となり (V) は全然実測値と一致しない。この場合 *p*-chlorophenyl の  $Cl$  に依る他の phenyl 基への誘起効果は距離の関係上考えられない。

しかし第4図の如き共鳴を考えて見るとこの形に於いては、 $\alpha$  は  $120^\circ$  に近い。故に  $\alpha$  は通常の四面体角と  $120^\circ$  との間にある事が想像される。そこで  $\alpha$  を色々に変えて能率を計算して見ると第5表の如くなり、 $\alpha$  は  $115 \sim 117^\circ$  を取るのが妥当であらう。

H. Wild<sup>(14)</sup> は既に (IV) 及び (V) 等の化合物に就いて原子価角の立場から能率を検討しており、これ

Fig 4. Resonance Structure of *p*-CDT (IV)

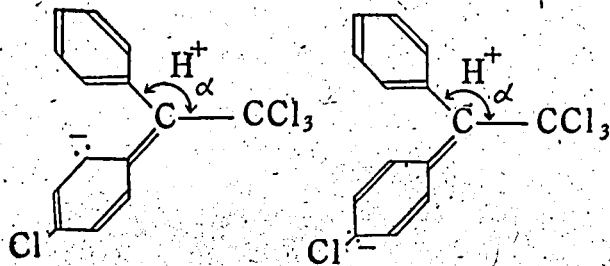


Table V. Dipole Moments of *p*-CDT (IV) and *p,p'*-DDT (V) calculated when  $\alpha$  changes from  $109^{\circ}28'$  to  $120^{\circ}$ .

$\alpha$	$\mu$ of (IV)	$\mu$ of (V)
$109^{\circ}28'$	1.89	1.64
$114^{\circ}30'$	1.80	1.18
$116^{\circ}$	1.76	1.035
$117^{\circ}$	1.74	0.874
$120^{\circ}$	1.67	0.18
observed value	1.80	0.93

ら一連の化合物に於ては  $\alpha=110\sim 120^{\circ}$  と結論している。又 Sutton 等は *p,p'*-dibromodiphenylmethane についても  $\alpha=117^{\circ}$  と云う結果を得てゐる<sup>(12)</sup>。

$\alpha$  がこれだけ開いてゐるのは立体斥力のみでは説明が不可能と思はれるからこれは共鳴の立体効果の一つを示すものと考えられる。

(VI) 1,1-bis(*p*-chlorophenyl)-1,2,2-tetrachloroethane: この化合物の  $\mu$  は 0.50D である。先に述べた様な toluene 型の共鳴が起るためには 1 位の C に付く Cl が  $\text{Cl}^+$  になる必要があるがこの事は考えにくい。故に原子価角はすべて四面体角であらう。この場合には先の通則<sup>(1)</sup>は厳密に適用され、その結果  $\mu=0.40\text{D}$  となり略実測値と一致してゐる。

(VII) *o,p'*-DDT: この化合物の  $\mu$  は 2.12D である。特に分子内部廻転の方面から興味ある物質である。

(IV) の場合で得た  $\alpha=116^{\circ}$  を用ひ、更に通則<sup>(1)</sup>を考えに入れて計算すると、*o*-chlorophenyl と 1 位の C との結合軸と、*p*-chlorophenyl と 1 位の C との結合軸とが作る平面に対し、*o*-chlorophenyl の phenyl の面のなす角  $\beta$  は  $57^{\circ}$  となる。只 (IV) と同様にもこの場合でも toluene 型の共鳴が考えられる。しかしそれによつて生ずる能率は  $\text{C}_{\text{Cl}}-\text{Cl}$  による  $\beta$  位置にある C-C への誘起能率 0.45D と打消される方

向にある。

(VIII) *p,p'*-DDD: この化合物の  $\mu$  は benzene 溶液に於て 1.05D、四塩化炭素溶液に於て 1.13D である。(VII) と同じく廻転異性体の存在が考えられる場合、非常に興味深い事は  $\mu_{\text{Bz}} < \mu_{\text{C}_2\text{F}_6}$  である。ethane の他のハロゲン置換体では benzene 溶液に於ける  $\mu$  が他の溶媒の値に比べて異常に大きい現象があるが、この場合はその逆になつてゐる。 $\mu_{\text{Bz}}$  が異常に大きい現象に就いてはその原因を benzene 分子と試料分子との特異な結合に帰する事も考えられているが<sup>(13)</sup>、この化合物では原子間距離の關係からいつてもその様な結合は考えにくい。

### VI 結 論

1) 9 種の試料の内一部を除いては今まで知られた ethane 誘導体に関する知識がそのまま適用できる事が判つた。

2) その場合既に発表された誘起効果に関する知識及び共鳴構造を適当に考えに入れると実測の能率を説明する事ができた。

終に臨み本研究に終始懇切な御指導と御便宜を賜つた東大理学部森野教授並びに京大化学研究所大野稔博士に対し深甚なる謝意を表する。

### VII 文 献

- (1) 森野, 宮川, 大岩: 本誌 15, 181 (1950)
- (2) 浜田, 笹川, 大野: 本誌 10, 9 (1943)
- (3) 浜田, 大野: 本誌 13, 19 (1949)
- (4) Weissberger & Proskauer: Organic Solvents, 105 (1935)
- (5) Halverstadt & Kumler: J. Am. Chem. Soc. 64, 1941 (1942): A Critical Study of Dielectric Polarization Concentration Curves (book)
- (6) H. Wild: Helv. Chim. Acta 29, 497 (1943)
- (7) M. J. Rogers: J. Am. Chem. Soc. 69, 1243 (1947)
- (8) M. M. Otto & H. H. Wenzke: *ibid.* 57, 294 (1935)
- (9) L. Tiganik: Z. physik. Chem. B. 13, 425 (1931)
- (10) B. C. Curran: J. Am. Chem. Soc. 64, 830 (1942)
- (11) R. H. Wiswall & C. P. Smyth: J. Chem. Physics 9, 356 (1941)
- (12) G. C. Hampton & L. E. Sutton: Proc. Roy. Soc. A. 143, 147 (1943)
- (13) Mizushima, Morino & Higashi: Sci. Pap-

ers Inst. phys. chem. Research 25, 159 (1934)  
 (14) H. Müller: Phys. Z. 34, 689 (1933)

Résumé

The dipole moments of DDT and its related compounds in several solutions at 25°C are found to be as follows.

	$\mu(D)$	solvent
I <i>p, p'</i> -DDX	0	Hp*
II <i>o, p'</i> -DDX	2.25	Hp
III 1,1-diphenyl-2,2,2-trichloroethane	1.77	Hp
IV <i>p</i> -CDT	1.80	Hp
V <i>p, p'</i> -DDT	0.93	Hp

VI 1,1-bis ( <i>p</i> -chlorophenyl), 1, 2, 2, 2-tetrachloroethane	0.50	Hp
VII <i>o, p'</i> -DDT	2.12	Hp
VIII <i>p, p'</i> -DDD	2.07	C. T. *
	1.13	C. T.
	1.05	Bz *
IX <i>o, p'</i> -DDD	2.38	C. T.

\* Hp: *n*-Heptane, C. T.: Carbon Tetrachloride, Bz: Benzene

Using these data, their molecular structures were discussed, by taking into account induction effect, quantum mechanical resonance, and intramolecular rotation.

The Control of Rice Weevil (*Calandra oryzae* L.) by Benzene Hexachloride II.

Mindru NAKAZIMA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University).

Received Dec. 6, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 226, 1951 (with English résumé 233).

38. BHC に依る穀象防除に関する研究 II. 中島 稔 (京都大学農薬化学研究室)

26. 12. 6 受理.

BHC に依る第1回の穀象防除試験は昭和24年12月から昭和25年8月に亘り大阪府下の4農家に於いて実施しこの結果は已に報告\*した通り極めて優秀な成績を収めた。この結果を更に確認するため第2回の試験を京都及び大阪両食糧事務所の協力により昭和25年12月から本年に亘つて各320俵と250俵の試験を実施し、又キリン及びアサヒ両ビール会社の協力でビール麦に就いて同様な試験を行った。一方殆んど全国各縣に亘る多数の熱心な農家から第1回の報告によりこの試験を行い度いと申出があつたので、当研究室から薬剤を農家に送附し防除試験を行つて戴いた。又茨城縣立農業試験場野口徳三氏により茨城縣下の各地区でこの防除試験が行われた。本報告では当研究室で行つた試験成績並びに各農家及び野口氏から寄せられた試験成績を併せて報告する。猶この報告中已に中間報告として発表したものがある事をお断りして置く。

当研究室から依頼した試験箇所は農家84ヶ所、農業改良相談所、学校その他18ヶ所であり、現在迄に結果の判明したのは農家72ヶ所、その他5ヶ所であり、又事故のため試験不能となつたもの2ヶ所、会社より農家に試験を依頼しその成績の寄せられたもの2ヶ所である。之等の試験成績中非常に詳細な報告も多数寄せられたが極く要点にのみ止めた。然し試験結果の項は出来る丈農家自身の報告をそのまま書いた積りである。数回に亘り開検検査したものも多いが之は一番遅いも

のゝみを採用し、詳細不明の項は空白とした。実際の防除試験の方法は已に発表した通りである。(第1表)

第1表の試験結果を検討すると無処理区の米、麦等は例外なしに穀象により甚大な被害を蒙つて居り、2割以上の被害の所も多く見受けられる。従つて毎年全国で穀象により蒙る被害が極めて甚大である事は容易に想像出来る。之に反し処理区の試験成績を見ると殆んど完全と云える程の好成績を示して居る。この試験は第1表から分る様に殆んど全国各縣に亘る農家が自身で行つたものであり、米の品質、気候条件、貯蔵場所等々その試験条件は極めて雑多であるにも拘らず殆んど全部がこの様な好成績を示した事は誠に喜ばしい事であり、又實際試験の成績としては最も信頼出来るものと信ずる。この処理区の中、若干被害を蒙つたと思われるものは僅に5ヶ所位(10, 21, 25, 62, 67)であり、この5ヶ所の不成績も次の事が原因と考えられる。

(イ) 噴霧不完全(10, 21, 25): 現在は小型手押噴霧器を使用するのが最も便利である。口で吹く衣服用霧吹きでは依内部全面に噴霧する事は困難である。又貯蔵容器に吹を用いた場合はその両下隅に迄薬剤が届く様特に注意せねばならない。本防除法では容器の全面に薬剤が届く様噴霧する事が大切である。

(ロ) 依装不完全(67): 依装が不完全であると薬剤が揮発し易くなり、効力の持続性が失はれるし、又割れ目等からは穀象が侵入し易くなるので出来る丈依装を完全にする事が必要である。吹の場合も同様である。

(ハ) 薬剤使用法の誤り(62),

\* 第1報: 防虫科学, 15, 175; 農業朝日(昭和26年1月号)