

Determination of Heptachlorocyclohexane in Technical Benzene Hexachloride
 Minoru NAKAZIMA & Tetu NAGAOKA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto
 University) Received Nov. 25, 1951, *Botyu-Kagaku* 16, 183, 1951 (with English résumé 186)

32 BHC 原末中の Heptachlorocyclohexane の定量に就て 中島稔, 長岡徹

(京都大学農薬化学研究室) 26. 11. 25 受理

BHC は強力な殺虫剤として最近多量に生産されて居るが工業製品の BHC 原末中には主成分の BHC 以外に hepta-及び octa-chlorocyclohexane 等の過塩素化合物が常に混在して居る。就中 heptachlorocyclohexane (略して Hepta) はその量も多く原末特有の臭気成分の一つであり、又、体定量に大きな影響を与える等、極めて重要な物質である。そこで私達は先に報告した BHC 及びその近縁物質の亜鉛末による分解反応を利用して BHC 原末中の Hepta の定量に関する実験を行った。即ち BHC 及び Hepta を亜鉛末を用いて分解すれば次式に従つて benzene 及び monochlorobenzene が定量的に生成する故その屈折率から benzene 中の monochlorobenzene の量を求め之から BHC と混在して居る Hepta を定量する事が出来る。この際 Hepta 以外の過塩素化合物は Hepta として換算される。

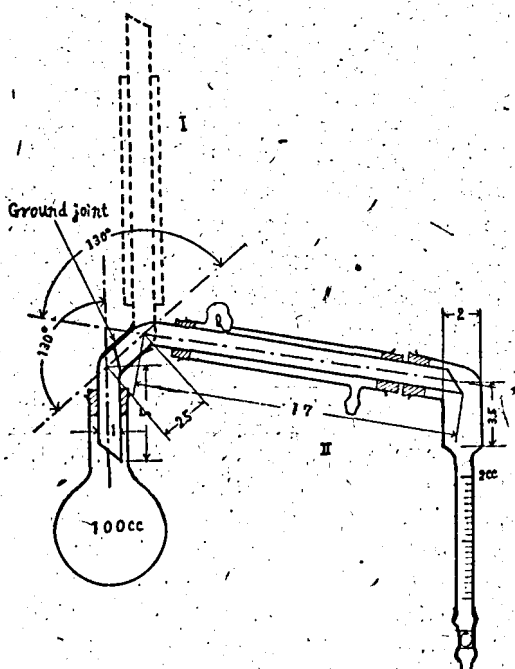
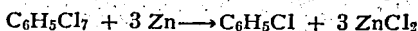
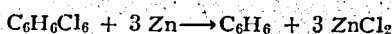


Fig. 1. Apparatus

(1) 中島稔, 稲垣弘三, 館科: 防虫科学 16, 107



この反応に使用する装置は第1図に示す様に、100cc 容丸底フラスコ、冷却管及び目盛附受器から成り、冷却管は摺合継手により環流及蒸溜冷却管として用いる事が出来る。

この装置を用いて α -BHC に就て亜鉛末量、水量、反応温度等に就て種々検討を加え分解反応の最適条件を求めた。又対照として benzene-monochlorobenzene 混合液を調製し同一装置を用い同一条件で蒸溜し Abbe 屈折計で蒸溜前後の屈折率を比較した結果 monochlorobenzene 50%程度迄は両者の屈折率は十分な精度で一致する事が判明した。(第2図)

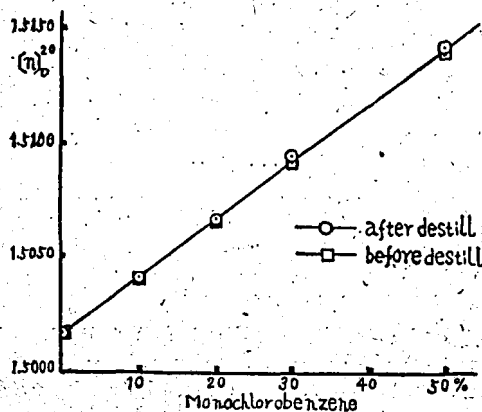


Fig. 2. $(n)_D^{20}$ of Benzene-Monochlorobenzene
 次に Hepta を混入した BHC の既知試料に就てこの反応を行いその屈折率を求めると第3図の如き測定曲線を得た。之より Hepta 含有量と屈折率は直線関係にある事が分り次の実験式を得た。

$$\text{Hepta} (\%) = 43.1 ((n)_D^{20} - 1.5023) \times 100$$

この実験式を用い既知試料の Hepta の定量を行うと実験値は理論値と $\pm 1\%$ 以内でよく一致し又同一試料について反復定量した結果は常に同一の定量値を得十分な再現性を有する事が判明した。

以上の実験の結果 Hepta の定量が次の如くにして簡単に行う事が出来る。

予め十分に粉砕した試料 4g と市販亜鉛末 20g を乳鉢でよく混和した後 100cc 容丸底フラスコに入れ

実験

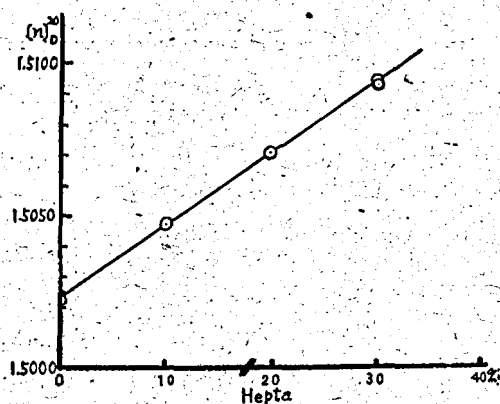


Fig. 3. Calibration Curve of Hepta

装置を(I)の様に組立てた後、水 15cc を加え 50° の湯浴中で30分間加熱する。この温度では BHC は徐々に亜鉛末と反応し幾分発泡して来るので時々振盪して均一に反応させる。この際温度が高過ぎると BHC は急激に反応して少量の trichlorobenzene を生成する恐れがあるから特に初期の反応温度に注意せねばならない。次いで 80° で1時間加熱し反応を完結せしめる。反応終了後塩酸 5cc と水 15cc を加え装置を(II)の位置にしてアスベスト附金綱上で30分間に水約15cc が溜出する様に静かに蒸溜する。蒸溜後冷却管を水洗溜出した benzene 液を秤量する。この際約 1cc を溜出して居る。次に benzene 液を小試験管にとり少量の塩化石灰で脱水後、Abbe 屈折計で 20° で屈折率を測定しその測定値を上記の実験式に代入して Hepta の含有量を求める。但しこの方法で定量出来る Hepta の量は 0~30% である。屈折率測定の際には純粋な benzene で絶えず補正する事が必要である。

最後に BHC 原末数種に就て Hepta を定量した所第5表に示す如く、Hepta の含有量は製造法や精製法により相当の差がある事が判明した。

定量条件の決定：亜鉛末による BHC の分解反応の最適条件を求めるため、BHC (主として α -BHC) 4g を用い亜鉛末量、反応時間、水量を種々変えて分解し反応終了後水及び塩酸を加えて benzene を蒸溜し、殘液はエーテル抽出して未反応 BHC 量を求め之から BHC の亜鉛末に対する反応率を調べた。(第1表)

この実験結果から BHC 4g に対しては亜鉛末 20g、水 15cc が適当と思われるが前述した如く反応の初めに急激に反応して温度が高くなると trichlorobenzene が生成する恐れがあるため反応初期の温度に注意して反応させその反応率を調べた。(第2表)

この実験に用いた BHC は純 α -BHC であるが、BHC 異性体中 β -BHC が最も反応し難いので*の試料は β -BHC を10% 加えたものであるが第2表に示す通りこの程度の含有量ならば異常なく反応する事が分つた。又反応温度は 50° で30分間加熱すると 75% 程度反応するが更に 80° で60分間加熱すると BHC は殆んど完全に分解する事が分つた。

Benzene-Monochlorobenzene 混合液の蒸溜前後に於ける屈折率の比較：Benzene 及び monochlorobenzene を十分に精製し正確な沸点及び屈折率を示すものを用いて両者の混合液を作り、蒸溜前後の屈折率を比較した。蒸溜は定量条件に等しくするため規定量の亜鉛末、水、及び塩酸を加え、第1図の装置で蒸溜した。(第3表)

この結果より、benzene-monochlorobenzene の混合液は上記の定量条件の下で蒸溜しても蒸溜前後の屈折率には全く変化のない事が判明した。

測定曲線の作成： α -Hepta (mp 153-155°) を α -BHC (mp 154-158°) と種々の割合に混合した試料を作り之を上記の定量条件で分解反応及び蒸溜を行い屈折率を測定した所 Hepta 含有量と屈折率は直線関係にある事が判明した(第3図)ので之より上記の実験

Table 1. Reaction ratio of BHC with zinc powder.

BHC (g)	Zn (g)	H ₂ O (cc)	React. Time (mins)	Benzene (cc)	Unreact. BHC (g)	React. ratio (%)
4	4	10	5	0.50	1.8	55
4	4	10	15	0.65	1.4	65
4	4	10	30	0.79	1.4	65
4	10	20	60	0.86	0.4	91
4	10	20	60	0.97	0.5	89
4	20	20	30	0.93	0.4	90
4	20	20	60	1.07	0.1	98
4	20	20	120	1.04	0.1	98
4	40	30	30	0.97	0.3	93
4	40	30	60	1.07	0.2	95

Table 2. Reaction ratio of BHC with zinc powder.

BHC(g)	Zn(g)	H ₂ O(cc)	Reaction		Benzene(cc)	Unreact. BHC(g)	Reaction ratio(%)
			Temp.	Time			
4	20	15	50°	30min	—	1.0	75
4	20	15	50	30	1.05	0.1>	97<
4	20	15	80	60	1.05	0.1>	97<
4*	20	15	50	30	1.00	0.1>	97<
4*	20	15	80	60	1.05	0.1>	97<

Table 3. Refractive index of benzene-monochlorobenzene mixture before and after distillation.

Benzene(cc)	Cl-Benzene(cc)	Refractive index		Distillate(cc)
		Before distill.	After distill.	
1.0	0	1.5017	1.5017	0.95
0.9	0.1	1.5043	1.5042	0.90
0.8	0.2	1.5066	1.5065	0.90
0.7	0.3	1.5095	1.5091	0.95
0.5	0.5	1.5144	1.5141	0.92

Table 4. Determination of Hepta of known sample.

Sample(g)		Distillate(cc)	Refractive index	Hepta(%)	
α-BHC	α-Hep-ta			Found	Calc.
4.0	0	1.05	1.5025	0.6	0
4.0	0	1.05	1.5022	-0.5	0
3.8	0.2	1.05	1.5035	4.9	5
3.8	0.2	0.95	1.5035	4.9	5
3.6	0.4	1.00	1.5047	10.0	10
3.6	0.4	1.05	1.5047	10.0	10
3.2	0.8	1.05	1.5070	20.0	20
3.2	0.8	1.05	1.5070	20.0	20
2.8	1.2	1.05	1.5092	29.9	30
2.8	1.2	0.95	1.5095	30.8	30

Table 5. Determination of Hepta of unknown sample.

Sample	Distillate(cc)	Refractive index	Hepta(%)
tech. BHC I. (γ:12%)	0.95	1.5035	5
"/ II. (γ:12%)	1.05	1.5043	8
"/ III. (γ:19%)	0.85	1.5027	1
purif. BHC (γ:30%)	1.05	1.5066	19
"/ (γ:50%)	1.00	1.5030	3

式を求め、この式を用いて既知試料のHepta含有率を求めるとその実験値は理論値とよく一致した。(第4表)

未知試料の分析：製造法の異なるBHC 原末及び精製BHC に就て上記の定量法により Hepta を定量した。(第5表)

表中 BHC I は光線法、II はアルカリ法、III は放電合成法により製造したものであり、アルカリ法により製造したBHC 原末は Hepta 多く、臭気も強く品質は悪い。又 BHC 原末を溶剤で精製する際、「α-部分」を除いて γ 含有量を高めると、「油状部」がそのまま残存し、Hepta も増大するが更に精製して油状部を除くと Hepta は減少し、製品の品質は非常に良好となる事は第5表の結果から明かである。

総括

BHC 及び Hepta が水の存在下で亜鉛末と極めて容易

に且定量的に反応して夫々 benzene と monochlorobenzene を生成する事を利用し、その反応生成物の屈折率を測定する事により極めて簡単に BHC 原末中

の Hepta の含有量を定量する方法を発見した。但し Hepta 以外の過塩素化合物は全て Hepta として換算される。

本研究を行うに当つて武居教授の御指導と御鞭撻を賜つた事を厚く感謝する。又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものであり謝意を表す。

Résumé

We have reported on the previous paper that BHC and its related compounds were easily and quantitatively decomposed by zinc dust in the presence of water, and benzene was produced from BHC and monochlorobenzene from heptachlorocyclohexane (Hepta). We apply this reaction to determination of Hepta in technical BHC.

4g of technical BHC which is crushed finely is mixed well with 20g zinc powder in a mortar. 15cc water is added to this mixture in 100cc round bottom flask of the apparatus (position I) shown in Fig. 1. Warm this flask at 50° for 30 mins. and then heat at 80° for 60 mins. in a water bath. After the end of

reaction, 5cc hydrogen chloride and 15cc water are added to the flask and distill the reaction product gently by the apparatus (position II). After distillation, cooler is washed and measure the volume of distillate. The distillate is dehydrated by calcium chloride in a small sample tube and measure its refractive index at 20° by Abbe's refractometer, and by use of the experimental equation derived from the working curve of known sample, we can determine the content of Hepta in the technical BHC.

We determine Hepta of the several samples of technical BHC and purified BHC by this method. It is found that the content of Hepta is larger in the technical BHC synthesized in the presence of alkaline catalyst than of light.

Comparison of the Toxicity of *p, p'*-DDT and its Several Analogues to Pupae of the Common House Mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett). Studies on the Biological Assay of Insecticides. XVIII. Sumio NAGASAWA and Masayuki HAMADA. (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka). Received Nov. 26, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 186-190, 1951. (with English Résumé, 190).

33. アカイエカの蛹にたいする *P, P'*-DDT およびその近縁化合物 2, 3 の毒力の比較。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第18報。長沢純夫・浜田昌之 (京都大学化学研究所武居研究室。) 26, 11, 26 受理。

I. 緒言

ここ数年のあいだになしとげられた DDT とその近縁化合物の毒力にかんする生物学的研究は、すでにかんりの数にのぼっているが、その結果は、使用形態の相違、供試昆虫の種類、また実験時の環境条件などに支障されてかならずしもおなじような傾向をしめしてはいない。筆者らが、今回ここにのべようとするところは *p, p'*-DDT およびその近縁化合物の毒力をアカイエカの蛹をもちいて比較実験した結果から、実験材料、方法ともに満足すべきものと判定された部分をとりあげてしめたものである。実験はさきに長沢⁽¹⁾がしるした方法にしたがつておこなわれたもので、濃度 (X) と致死率 (Y) の関係をもとめるにあつて時間 (Z) はまったく考慮されることなく、致死率の判定が可能な限界までつづけられた。すなわち $(X-Y)_{Z=\infty}$ の形があたえられるものでこのことから筆者らのえた結果は今日までの知見とは若干ことなり、DDT がかならずしも最大の毒力をもつていると

はいえないことをしりえた。

本文にはいるにさきだち、いろいろ御指導と御援助をいただいた大野稔博士と、数値の計算に盡力せられた柴田砂田子嬢に深甚の謝意を表する次第である。なおこの研究は文部省科学研究費の一部によつておこなわれたものである。銘記して謝意を表したい。

II 実験材料

(1) 供試薬剤。本報において報告する *p, p'*-DDT とその近縁化合物は、第1表にしめす4物質であるが、筆者らの実験にもちいた試料の製法についてはすでに筆者の一人浜田⁷⁻⁸⁾によつて本誌上にしるされているからそれを参照されたい。

これらの使用にさいしては toxicant 2, xylol 12, sulphoated oil 6 の処方にしたがつて10%の乳剤とした。なおここで xylol は沸点 137~140° の溜分のもので、sulphoated oil は減圧濃縮の方法により相当程度脱水精製したものである。

(2) 供試昆虫。高槻市内の排水溝から採集してき