

- (5) Freedlander, B. L.: Proc. Soc. Exptle. Biol. Med., **5**, 153 (1942)
- (6) Geiger, W. B. and Conn. J. E.: J. Am. Chem. Soc. **67**, 112(1945): Arch. Biochem., **16**, 423 (1948)
- (7) McCown, J. C., et al.: Ann. Appl. Biol., **35**, 25 (1948)
- (8) Bersin, T.: Erg. Enzymforschung, **4**, 68. (1935)
- (9) Grassmann, W.: Z. angew. Chem., **44**, 105 (19.1)
- (10) Maschmann, E and Helmet, E.; Z. Physiol. Chem., **220**, 199 (1933)
- (11) Mayer, T and Borger, G.: Biochem. Z., **273**, 56 (1934)
- (12) Reply. K. V. G. and Seshagisirs, P.: Science and Culture, **7**, 510 (1942)
- (13) Krebs, H. A.: Biochem. Z., **220**, 280 (1930)
- (14) Hellermann, L. and Perkins, M. E.: J. Biol. Chem., **107**, 241 (1934)
- (15) Balls, A. K.: J. Biol. Chem., **130**, 609 (1939)
- (16) Bergmann, M and Ross, W. F.: J. Biol. Chem., **114**, 717 (1936)
- (17) Okumura, S: Bull. Soc. Chem. Japan; **13**, 534 (1938): **14**, 161 (1939)
- (18) Jaffe, W. G.: Arch. Biochem., **8**, 385 (1945)
- (19) Northrop, J. H.: J. gen. Physiol., **16**, 41 (1932)
- (20) 松山芳彦, 志村憲助; 酵素化学シンポジウム **3**, 28 (1949)
- (21) Cooper, E. A and Mason, J.: J. Hyz., **23**, 119(1927)
- (22) Willstätter, P and Goassmann, W.: Z. physiol. Chem., **151**, 236 (1926)

Synthesis of Benzene Hexachloride by Silent Discharge. Minoru NAKAZIMA, Yasuyuki MORIZUKI, Takasi MATUMURA and Tosiyo YOSIDA (Laboratory of Agricultural Cnemicsals, Kyoto University) Received Feb. 10, 1952, *Botyu-Kagaku* **17**, 6, 1952 (with English résumé 10)

2. BHC の放電合成に関する研究 中島 稔, 望月安行, 松村 隆, 吉田敏郎 (京都大学 農薬化学研究室) 27. 2. 10 受理

BHC の製造法に関しては多くの特許が提出され、特に BHC 中の γ 含量を種々な触媒を用いて増加せしめんとする特許も多いが、現在の所いづれも未だ確実性に乏しい様である。私達は多塩化 cyclohexene の塩素化反応の研究から BHC 中の γ 含量を増加せしめるには出来るだけ強い条件の下でベンゼンを塩素化する引が必要であると考えて、無声放電電場内でベンゼンと塩素を反応させて BHC を合成する研究を行った。

無声放電の化学作用に関しては古くから研究が行われているが未だに明確な理論はなく、特に有機合成反応に放電の化学作用を応用した研究はなかつたが最近杉野氏等¹⁾は放電場内でベンゼンとアンモニア瓦斯からアニリンを、又ベンゼンと酸素とからフェノールを合成した。

私達は先づ予備試験として図に示す如きオゾナイザー放電管と同形式の小型反応管を用い、BHC の放電合成に及ぼす光線、温度及びベンゼンと塩素の混合比等の影響について実験した。

光線の影響については、放電場内では光又はアルカリの存在なくとも γ 含量の高い BHC (γ 含量 18~

20%) が生成するが反応速度が極めておそく反応率が悪い。又生成した BHC は光線法のものより幾分橙色を帯びている。そこで反応管の両側に 40W の蛍光灯 2 基を設け、光線を照射し乍ら放電合成を試みた所、 γ 含量は余り変化せぬが反応率は非常に良く又生成した BHC の品質は極めて良好となつた。従つて以後の放電合成実験には全て光線を併用した。

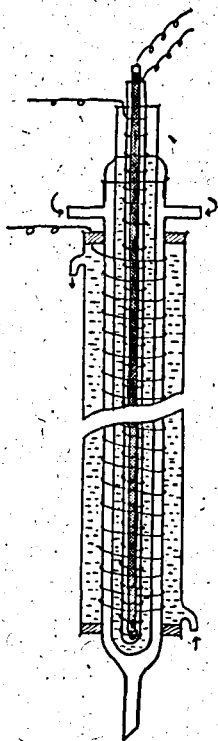
温度の影響は γ 含量、反応率共に 20~30° 附近が最も良い様に思われ温度が余り低くても高くても、いづれも良くない結果を得た。又生成した BHC は高温のもの程橙色が強し悪臭も強い様である。又反応時間を延長すると反応率は各温度とも一様に増大するが γ 含量は逆に低下する。之は反応時間を長くすると置換反応が増し γ 含量が低下するものと思われる。

次にベンゼンと塩素の混合比を調べるため、反応温度及びベンゼンの流下時間を一定にして塩素の流通量を変化して反応せしめた所、混合比 (ベンゼンと塩素の重量比) が 3~4 附近が、BHC の生成率及び γ 含量共に最適である様に思われる。普通の光線法では混合比は大抵 5 附近であり、之より小即ち塩素量が大きくなると反応管壁に結晶が附着し易くなるが、放電合成では結晶は管壁に附着し難く又仮え附着してもはがれ

で落ちる現象が屢々認められた。

かくして予備試験の最適条件が大体判明したのでこの条件の下で BHC の放電合成を行い同時に対照として他の条件は同一で唯放電を行わずに合成した結果放電合成の方は塩素の反応率は大体 100% で γ 含量は 18% 前後であつたが対照 (光線法) は反応率約 50%, γ 含量は 12% 前後であつた。以上の実験から私達の予想通り放電合成により γ 含量及び反応速度を共に増大せしめ得る事が判明した。

次にこの予備試験成績を参考とし、図に示す如き大型の反応管を用い中間工業的な規模で同様な放電合成試験を行つた所 γ 含量は大体 16~18% であつたが塩素の反応率は 80~85% であつた。この反応率が悪いのはこれ位の大きさの反応管に対して内部に 20W の蛍光灯を 1 基しか使用しなかつたためと考えられる。更に中間工業試験としては多量のベンゼンを用い連続運転試験を行う必要もあり、その他未だ研究す可き多くの余地があるが、一応現在迄の試験の結果、放電合成により BHC



中の γ 含量が 16~18% に増加し、その品質も極めて良好である事が判明したので報告する。

実験

予備試験

供試薬：ベンゼンは化学用ベンゼンを 1% NaOH 液で充分振盪洗滌後、酸化水銀でチオフェンを除去し、塩化石灰及び金属ナトリウムで脱水した。又塩素は水で洗滌後、塩化石灰、硫酸、五酸化磷で乾燥した。

γ -BHC の定量：反応液は反応終了後水蒸気蒸溜に附し、殘留物を乾燥粉砕し、ポーラログラフ法により γ -BHC を定量した。猶ポーラログラフ分析は「アルカリ分解法」⁽²⁾ により行い、標準には農林省農薬検査所の 11% 標準原末を使用した。

反応装置：オゾナイザー放電管と同様の形式の反応管を用いその内管は外径 2.7cm、で内部に稀硫酸を満し、外管の内径は 3.2cm、極間隙は約 0.25cm である。反応管の長さは約 70cm で外管の外側にはポンプで一定温度の水を循環させた。次に 10,000V の変圧器を用いその一次側にスライダックを入れ電圧の変動を防止し、反応管通過電流測定には thermo milliamperemeter (20 mA) を用いた。又 40W の蛍光灯 2 個を反応管の両側に出来るだけ接近して取附けた。

操作：ベンゼンは反応管の上部の下口瓶から一定速度で流下せしめ流速計を附してその速度を調節し、塩素は一旦ボンベから大型瓶に取出し、之を水 (塩素飽和の稀硫酸) で置換して反応管に送通し、その容量を測つた。操作時最も注意を要する事は装置の各部分の絶縁を充分にする事であり又反応開始前には放電管内の残留空気を完全に塩素で置換する事が必要である。

(I) 暗黒反応

先ず放電の化学作用を調べるために暗黒下で BHC の放電合成を試みた。(第 1 表) 猶放電合成で洗れる電流は約 20mA 程度であつた。

Table 1.

No	Voltage	Benzene		Chlorine		Mix.-ratio	Temp.	Time	BHC	React.-percent.		γ -Cont.
	V	cc	g	L	g	$Bz(g)/Cl_2(g)$	°C	mins	g	Cl ₂	Bz	%
1	10,000	200	176	21.5	68	2.6	16	54	14.3	15.5	2.1	20.6
2	〃	〃	〃	20.5	65	2.7	16	52	14.8	16.7	2.1	20.7
3	〃	〃	〃	15.5	49	3.6	20	20	16.2	24.7	2.5	20.4
4	〃	〃	〃	15.0	47	3.7	〃	21	15.7	24.6	2.4	20.9
5	〃	〃	〃	11.0	35	5.0	〃	20	10.5	22.0	1.6	19.7
6	〃	〃	〃	11.0	35	5.0	〃	20	10.2	21.4	1.5	18.2
7	〃	〃	〃	7.5	24	7.3	〃	22	7.0	21.4	1.1	18.1
8	〃	〃	〃	7.5	22	8.0	〃	21	6.8	22.7	1.0	18.5

(II) 温度の影響

放電合成に及ぼす温度の影響を調べた。猶前述した如くこれ以後の実験は全て蛍光灯を用い光線を照射しつつ放電合成を行つた。(第 2 表)

No 7, 8 の実験は混合比及び反応時間が異なる。

(III) 混合比の影響

混合比の影響を調べるため反応温度とベンゼンの流下時間を略々一定にして、塩素の送通量を変化して実

Table 2.

No	Voltage	Benzene		Chlorine		Mix-ratio	Temp.	Time	BHC	React. -percent.		γ -Cont.
	V	cc	g	L	g	Bz(g)/Cl ₂ (g)	°C	mins	g	Cl ₂	Bz	%
1	10,000	200	176	24.0	76	2.3	5	25	61.3	59	9.3	15.6
2	//	//	//	24.6	78	2.25	15	25	73.3	69	11.1	18.0
3	//	//	//	24.0	76	2.3	25	25	69.5	67	10.5	18.0
4	//	//	//	24.6	78	2.25	35	25	62.4	59	9.5	18.3
5	//	//	//	24.0	76	2.3	45	23	58.6	57	8.8	17.6
6	//	//	//	24.6	78	2.25	55	25	48.6	47	7.3	17.0
7	//	//	//	16.6	53	3.3	65	21	19.6	27	2.9	14.1
8	//	//	//	16.6	53	3.35	75	21	14.5	20	2.2	14.2

Table 3.

No	Voltage	Benzene		Chlorine		Mix-ratio	Temp.	Time	BHC	React. -percent.		γ -Cont.
	V	cc	g	L	g	Bz(g)/Cl ₂ (g)	°C	mins	g	Cl ₂	Bz	%
1	10,000	200	176	4.6	15	11.7	40	19	6.5	32	1.0	15.2
2	//	//	//	6.0	19	9.3	//	21	12.0	47	1.8	16.5
3	//	//	//	7.3	23	7.6	//	20	15.0	48	2.3	16.8
4	//	//	//	8.0	25	6.9	//	22	18.7	54	2.8	18.3
5	//	//	//	10.0	32	5.6	//	25	27.0	63	4.1	19.5
6	//	//	//	12.0	38	4.6	38	19	46.0	89	6.9	20.2
7	//	//	//	15.0	48	3.7	39	20	55.0	85	8.3	18.0
8	//	//	//	15.8	50	3.5	38	17.5	56.6	84	8.6	18.9
9	//	//	//	16.6	53	3.4	42	18	65.0	91	9.9	17.6
10	//	//	//	17.0	54	3.2	42	18	69.0	94	10.4	18.7
11	//	//	//	17.3	55	3.2	40	19	73.6	99	11.1	17.7
12	//	//	//	17.6	56	3.15	//	18	73.5	97	11.1	17.9
13	//	//	//	19.0	60	2.9	//	21	68.0	83	10.3	18.0
14	//	//	//	20.0	63	2.8	//	17	66.0	77	10.0	19.2
15	//	//	//	20.0	63	2.8	41	23	63.0	73	9.5	18.5
16	//	//	//	21.0	67	2.6	//	23	60.6	67	9.2	17.6
17	//	//	//	30.6	97	1.8	40	25	45.0	45	7.4	17.2

Table 4.

No	Voltage	Benzene		Chlorine		Mix-ratio	Temp.	Time	BHC	React. -percent.		γ -Cont.
	V	cc	g	L	g	Bz(g)/Cl ₂ (g)	°C	mins	g	Cl ₂	Bz	%
1	10,000	200	176	17.0	54	3.3	21	23	68	93	10.3	19.9
2	//	//	//	16.5	52	3.4	22	21	70	100	10.6	18.5
3	//	//	//	17.5	55	3.2	22	22	72	95	10.9	19.3
4	//	//	//	17.0	54	3.3	23	21	70	96	10.6	20.1
5	//	//	//	17.0	54	3.3	22	22	71	97	10.8	19.1
6	//	//	//	17.5	55	3.2	22	23	72	96	10.9	18.3
7	//	//	//	17.5	55	3.2	21	22	70	93	10.6	18.1
8	//	//	//	17.5	55	3.2	24	23	69	92	10.5	18.3
9	//	//	//	17.5	55	3.2	24	24	72	96	10.9	17.7
10	//	//	//	17.0	54	3.3	24	20	72	98	10.9	17.9

験した。(第3表)

以上の実験からこの小型反応管で最も優秀な結果を得ると思われる条件は次の如くである。

放電電圧 10,000V.
 反応管通過電流 15~20mA
 塩素の流速 約 46 L/hr
 ベンゼンの流速 約 0.55 L/hr
 混合比 3.2~3.5
 反応管温度 20~25°

この最適条件で BHC を合成した結果は第4表に

示す通りであり、同時に対照として他の条件は大体同一で唯放電を行わずに合成した結果は第5表である。

本試験

供試薬：ベンゼンは化学用ベンゼンを濃硫酸とよく振盪洗滌後塩化石灰及び金属ナトリウムで脱水した。塩素は前と同様である。

γ -BHC の定量：前と同様にポーログラフ法で定量したが更に之を確認するため試料を集めボールミルでよく混合粉碎したものについて繰返しポーログラフ法と分配クロマトグラフ法により定量した。

Table 5.

No	Voltage	Benzene		Chlorine		Mix.-ratio	Temp.	Time	BHC	React.-percent.		γ -Cont.
	V	cc	g	L	g	Bz(g)/Cl ₂ (g)	°C	mins	g	Cl ₂	Bz	%
1	0	200	176	28.6	91	1.9	18	35	68.0	52	10.3	12.1
2	//	//	//	21.5	68	2.6	18	45	51.4	56	7.8	12.2
3	//	//	//	21.5	68	2.6	18	42	44.3	48	6.7	14.1
4	//	//	//	21.5	68	2.6	18	42	42.0	45	6.4	13.0
5	//	//	//	21.5	68	2.6	18	35	38.6	42	5.9	12.2
6	//	//	//	17.5	55	3.2	21	22	41.1	54	6.2	13.1
7	//	//	//	17.5	55	3.2	21	21	43.3	57	6.6	12.0
8	//	//	//	17.0	54	3.3	22	20	37.4	51	5.7	11.7
9	//	//	//	17.0	54	3.3	20	21	39.1	53	5.9	13.4
10	//	//	//	17.0	54	3.3	21	20	40.2	55	6.1	10.8

Table 6.

No	Voltage (1ry)	Benzene		Chlorine		Mix.-ratio	Temp.	Time	BHC	React.-percent.		γ -Cont.
	V	cc	g	L	g	Bz(g)/Cl ₂ (g)	°C	mins	g	Cl ₂	Bz	%
1	101	440	387	49	149	2.6	27	12	160	79	11.1	14.9
2	105	500	440	61	186	2.4	34	16	201	79	12.2	15.1
3	106	470	413	40	122	3.4	24	10	82	49	5.3	16.2
4	97	600	528	52	160	3.3	28	18	170	78	8.7	16.3
5	104	510	449	65	200	2.2	31	15	240	88	14.3	16.8
6	99	600	528	51	157	3.4	32	18	170	79	8.7	16.9
7	104	300	264	26	79	3.3	28	9	76	71	7.6	17.3
8	97	600	528	43	131	4.0	27	18	121	68	6.2	17.5
9	104	500	440	54	164	2.7	32	15	177	79	10.8	17.5
10	114	470	413	44	143	2.9	27	14	164	84	10.6	17.9
11	100	500	440	35	108	4.1	23	16	89	60	5.4	18.0
12	100	523	457	56	170	2.7	31	15	188	81	11.0	18.1
13	100	600	528	55	167	3.1	32	17	177	78	9.0	18.4
14	100	600	528	75	230	2.3	32	17	266	85	13.5	18.4
15	104	500	440	49	151	2.9	28	15	169	82	10.2	18.8
16	104	500	440	61	186	2.4	32	14	210	83	12.8	18.8
17	100	460	405	52	158	2.6	34	15	174	80	11.5	19.9

使用塩素量の定量：本実験では塩素はポンベから直接送つたため使用塩素の体積を直接知る事が出来ず従つて之を決定するためには反応生成物中の塩素量(全て BHC と假定)、排気塩素及び反応液中の未反応塩素量の含量を以て使用塩素量とした。このため排気塩素はアルカリ液に吸収させてその重量増加を調べ、反応液中の遊離塩素の定量は次の如くに行つた。即ち反応液の上澄液 1cc をとり、之を適量の稀薄アンモニア水とよく振盪した後水層を分液してとり、之を速かにメチルオレンジを指示薬として中和し水を加えて 100 cc としその 40cc をとつて Mohr 法によつて K₂CrO₄ を指示薬として n/10 AgNO₃ で滴定しベンゼン 1cc 中の未反応塩素量を求め之に未反応ベンゼンの体積を乗じた。

反応装置：大型反応管は図に示す如きオゾナイザー放電管と同形式のもので、反応管の全長 110cm、外管の内径及び内管の外径は夫々 4.5cm、3.9cm で極間隙は 0.3cm である。20W 螢光燈 1 個を反応管の内部に入れたため放電管は内部極を接地する必要あり、従つて外部極の電圧降下を防ぐため循環水は蒸溜水を

用い約 10m の回路を使つて恒温槽からポンプで循環させた。又褐色硝子製の飽和槽を作り内部に氷水を循環させて冷却した。次に 21000V の変圧器を使用し、前と同様一次側にスライダックを入れて電圧の変動を防止した。

操作：ベンゼンは反応管の上部の下口瓶から一定速度で流下し一度飽和槽に送り槽内で 14~15% 程度の塩素を吸収し更に過剰の塩素と共に反応管内に流入する操作上の注意事項は前と同様である。

以上の実験条件の下で BHC を合成した結果は第 6 表に示す通りである。表中の実験番号は γ 含量の順に並べた。

上記の実験番号 No 1—No 7迄と No 8—No 16迄の試料の一部づつをボールミルでよく混合粉砕したものについて分配クロマトグラフ法により γ 含量を定量した。

Sample A (No1-No7)

Sample(g)	γ -BHC(mg)	mp.	γ (%)
2.000	32.0	111—112°	16.0
2.000	32.8	107—108°	16.4

Sample B (No8-No16)

Sample(g)	γ -BHC(mg)	mp.	γ (%)
1.800	32.0	109-110°	17.7
1.802	31.0	109.5-110.5°	17.2
1.800	32.3	108.5-109.5°	17.9

又この反応で酸素の阻害作用は顯著に認められ酸素の置換が不充分なときは反応率は低く、生成した結晶は橙色を帯びその γ 含量も低い。

総 括

無声放電の電場内で光線を照射し乍らベンゼンと塩素を反応させ BHC を合成したがその γ 含量は16~18%で従来の光線法より約4~5割の増加を示した。又製品は臭気少くその品質は良好である。

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よつたものであり謝意を表する。

文 献

- (1) 杉野喜一郎, 井上英一: 日化71, 343, 518(1950)
- (2) 中島 稔, 木岡 茂, 勝村安行: 防虫科学 13, 14 (1949)
- (3) Harris, T.H.: J. Assoc. Off. Agr. Chem. 32, 684 (1949)

Résumé

We studied on the synthesis of BHC by silent discharge and succeeded in preparing the technical BHC of high γ -content (16-18%).

As a preliminary test, we examined the effects

of light, temperature and mixture ratio of benzene and chlorine by using a small ozonizer-type reaction tube (70cm X 3.2cm).

In the absence of light, benzene was reacted with chlorine by silent discharge but its reaction velocity was very slow (Table 1), and so, light is necessary even in the case of silent discharge synthesis of BHC. It is seemed to be moderate in this experiment that the reaction temperature is 20-30° and the mixture ratio (the weight ratio of benzene by chlorine) is 3-4. (Table 2 and 3)

Under these optimum conditions, we synthesized BHC by silent discharge in the light of 40 W fluorescent lamp (Table 4) and as a control test, we also synthesized BHC under the same conditions except no discharge. (Table 5)

By these experiments, it becomes clear that the γ -content of BHC prepared by silent discharge is 16-18% but by ordinary light method is 11-13%.

These experimental results were confirmed by the same test using a large reaction tube (110cm X 4.5cm; 20W fluorescent lamp), as shown in figure, (Table 6) In this table, γ -content of BHC is determined by both of the polarographic and partition chromatographic methods.

Chemical Studies on the Insecticidal Principle of "Haedokuso" *Phryma leptostachya* L.
Part I. The Distribution in the Plant and Isolation of the Insecticidal Principle. Motosuke KIKUTANI and Yasuyoshi OSHIMA (Biochemical Laboratory, Faculty of Agriculture, Kyushu University) Received Feb. 10, 1952, *Botyu-Kagaku* 17, 10, 1952 (with English résumé 14)

3. 蠅毒草有効成分の化学的研究 第1報 蠅毒草の殺蠅効果とその有効成分の単離
菊谷元資, 大島康義 (九州大学 農学部 生物化学研究室) 27. 2. 10 受理

緒 言

ハイドクソウ *Phryma leptostachya* L. はハイドクソウ科 *Phrymaceae* に属する一属一種の多年生草本で、主として林野蔭陰等の湿地に自生し、その根は古くから蠅を殺すのに使われている。なほ此の根を磨りつぶして米飯とよく練り混ぜて蠅を殺すのに使用している地方もある。この和名も恐らくこのやうな効力のあるところから得られたものと思はれる。然し一方この殺虫効果を否定しているものもある。即ち西川⁽¹⁾は實際的には殺蠅効力はないといひ、村瀬⁽²⁾は本植物

のエキスを紙に貼布して与へた場合、蠅を殺す力がないといつている。又北原⁽³⁾は駆虫植物検索の実験に於て本植物の水浸出液はエリミミズを殺す効果を認めなかつたと報告している。

又最近に至り木村⁽⁴⁾は全草より一新配糖体 m. p. 172°C の無色針状結晶を得、之が殺蠅力を有すると講演し、山口等⁽⁵⁾は殺虫効力 有する成分が多少あると報告、Heal, Rogers 等⁽⁶⁾は全草及び果実がカツオブシムシに対して可なりの効果あることを認め、又松沢⁽⁷⁾は根汁、根の煎汁についてその殺虫性を檢した結