くするよう心掛けるべきで，排付は廻り4俵排が適当と思われる。

4. 倉庫内で 1080 m³ に対して 600 g の割合で Lindane をくん煙し，倉庫内各場所で Lindane を捕集した濾紙による殺虫試験を行つたところ，くん煙直後は薬剤に対し非常に強いコクヌストモドキですら100%致死せしめ，コクゾウに対してはくん煙後90日経過しても120時間接触せしめれば充分致死せしめ得ることがわかつた。

5. 殺虫試験及び被害粒調査の結果から綜合的に考察して Lindane をくん煙した場合3ケ月間はその倉庫をコクゾウから完全に防除出来ることを確認し得た。

文　献

(1) 伊田 基，勝屋志朗：防虫科学，21，7～14(1956)

Résumé

We studied about the effect of Lindane-fumigation in the optimum period to control insects injurious to store cereals (April～August) by using *Kilmos smoke candle.*

(1) When storehouse was fumigated by Lindane, concentration of Lindane-smoke was varied by the kind of grain bags and its store amounts. The amount of Lindane particles that adhered on and penetrated in the hemp bag was larger than in straw bag interweaved rice straws.

(2) The concentration of Lindane-smoke in storehouse was decreased remakably at 3 hrs. after fumigation. Therefore, we think it is not necessary to close the storehouse from 20 hrs. to 24 hrs. in fumigation.

(3) In the hollow holes among the grain bag piles, the Lindane particles abhered sufficiently as large as in the other parts. The more the space among the grain-bags is enough, the more the Lindane-smoke penetrate into piles and bags. In this mean, we think the method that pile up the grain bags is optimum the loading of "Mawari-shihyo-hai".

(4) In the mortality test by the contact with filter papers adhered Lindane-particles, we recognized that the Lindane fumigation was very effective even red-rust flour beetle which was very resistant to Lindane and maintained the mortal effect to rice weevil for 3 monthes after fumigation (the amount of fumigated Lindane is 600 g per 1080 m³)

(5) In this test, the ratio of grains injured by insects was negligible for 3 monthes after fumigation.

Therefore, we think Lindane fumigation of 600 g per 1080 m³ is fully effective for about 3 monthes in celeal's storehouse.

Darstellung und Eigenschaften des *trans*-5. 6-Dioxycyclohexadien-(1. 3). Zur Chemie des Benzolglykols, II[1]. Minoru NAKAJIMA, Ichiro TOMIDA und Akito HASHIZUME (Agrikulturchemisches Institut der Kyoto Universität) Eingegangen am 31. Juli 1956. *Botyu-Kagaku* 21, 99, 1956 (Résumé, 104)

21. *trans*-5. 6-Dioxycyclohexadien-(1. 3) の合成とその性質について。 Benzolglykolに関する研究（第二報）*[1] 中島 稔・富田一郎・橋爪昭人（京都大学 農薬化学研究室） 31. 7. 31. 受理

-3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2)(III) を亜鉛末で脱塩素して *trans*-5.6-Dioxycyclohexadien-(1.3)(IV) を合成し，"Benzolglykol" と命名した。Benzolglykol は容易に脱水されて Phenol となり，Pd-触媒で *trans*-Cyclohexandiol (V) に還元される。又 Benzolglykol の Glykol 開裂により *trans*, *trans*-Mucondialdehyd (VIII) と新しい *cis*, *trans*-Mucondialdehyd (VII) が得られた。この cis, trans-異性体 (VII) は光線と沃度の作用により *trans*, *trans*-異性体 (VIII) に転移する。

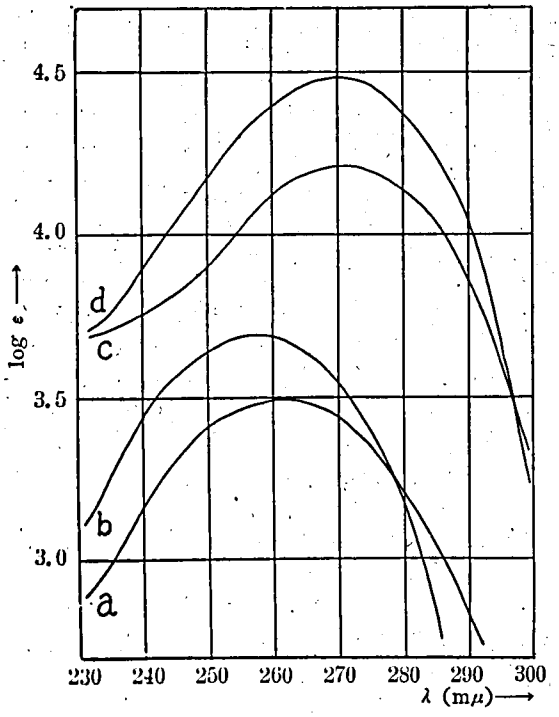
前報[1] に於て 3. 4. 5. 6-Tetrachlorcyclohexen-(1) (I) をクロム酸々化して 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexan(II) を作り，これを硫酸で加水分解して 3. 4. 5. 6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2)(III) を合成した。この Diol を亜鉛末で脱塩素すると定量的に *trans*-5.6-Dioxycyclohexadien-(1.3) (*trans*-1.2-Dioxy-1.2-dihydrobenzol) (IV) が得られる。この物質は Cyclohexadien-(1.3) の5,6

* 本研究は武居教授指導の下に行つたものであり，ここに深甚の謝意を表する。

の位置に官応基を有する物質としては最初の化合物で，著者等はこのものを "Benzolglykol" と命名する。**

Benzolglykol は融点 73—74° の薬片状結晶で，有機溶媒によく溶け，特に水，アルコールに易溶である。

その紫外線吸収スペクトル（アルコール溶液）は



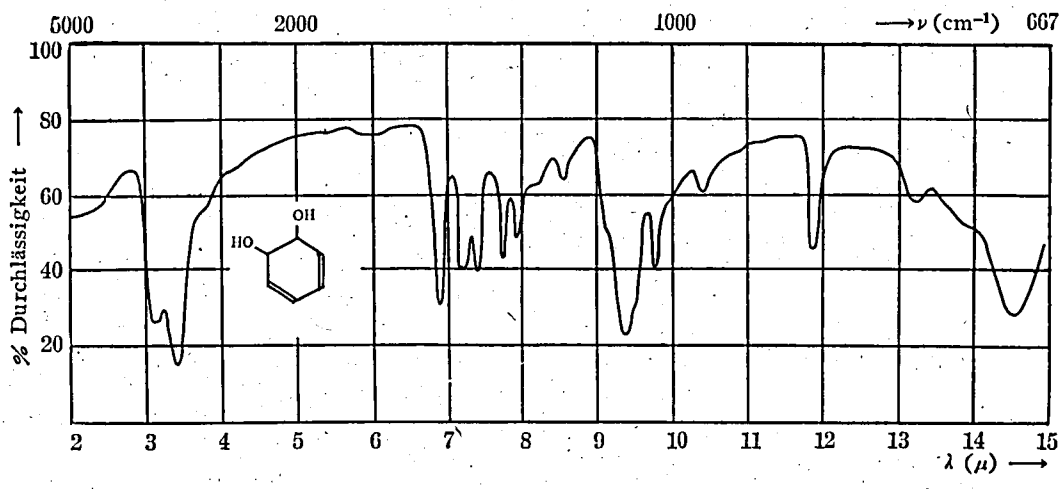
Abbild. 1. UV-Spektren a) Benzolglykol(IV) b) Benzolgykoldiacetat c) *cis*, *trans*-Mucondialdehyd (VII) d) *trans*, *trans*-Mucondialdehyd(VIII)

$\lambda max = 262 m\mu$ ($\log \varepsilon = 3.49$) であつて，Cyclohexadien-(1.3) のそれ ($\lambda max = 255 m\mu$) より稍々長波長に移行しており (Abbild. 1)，又赤外線吸収スペクトルは Abbild. 2 に示す通りその構造の対称性のため極めて簡単である。

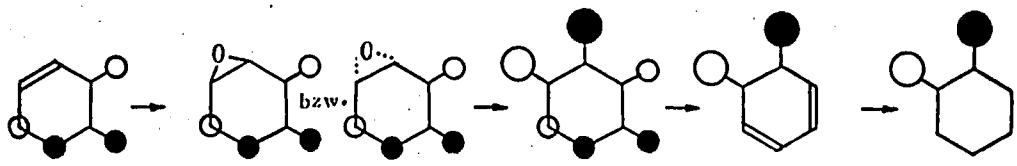
Benzolglykol は種々の脱水剤，例えば $CaCl_2$, H_2SO_4, P_2O_5 等と直に発熱反応して Phenol を生ずるが，特に $CaCl_2$ でも容易に脱水されることは誠に興味深い。又ピリジンと無水醋酸で Diacetat (Sdp.$_5$ 112°) を生じるが，CH_3COCl では脱水されて Phenol となる。1 Mol の臭素を附加すると二種類の Dibromid (Schmp. 103-105°; Schmp. 138-139° (Zers.)) を生成するが，Cyclohexadien-(1.3) の Brom 化から類推して[4] 低融点の方が 1.2-Dibromid であり，高融点の方が 1.4-Dibromid であると考えられる。又 Maleinsäureanhydrid と附加化合物 (Schmp. 182-183°) を作る。

次に Benzolglykol を Pd-触媒で還元すると 2 Mol の水素を吸収して *trans*-Cyclohexandiol-(1.2)(V) を生成する。この事実は Benzolglykol の 2 つの OH 基は *trans* 型であり，従つて前報[1] で報告したように，もとの 3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2) (III) の 2 つの OH 基も *trans* 型であることゝ一致する。又 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetra-

** 現在までにこの Benzolglykol を合成せんとした報告はあるが，何れも失敗している。例えば N. A. Milas[2] は V_2O_5, O_8O_4 等の触媒を用いて H_2O_2 で Benzol の Hydroxylierung を試みたが Phenol しか得られず，又 J. Booth 等[3] は o-Benzochinon を $LiAlH_4$ で還元したが，Brenzcatechin が生成して目的とする Benzolglykol は得られなかつた。



Abbild. 2. IR-Spektrum des Benzolglykols(IV) (Paraffin-Einbettung)



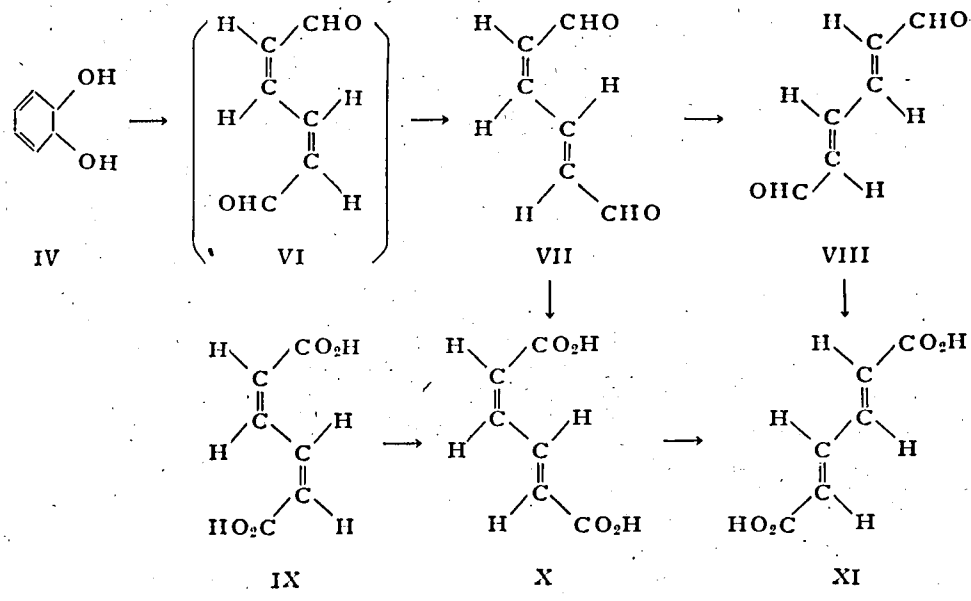
I　　II　　III　　IV　　V

OH-Gruppe, grosser Kreis; Cl, kleiner Kreis

chlorcyclohexan (II) は *cis*-Oxyd と考えられるので，加水分解の際に Walden 反転が起り，*trans*-Diol (III) が生成したと考えたのは至当である。

Benzolglykol の Glykol 開裂は甚だ興味深いものである。即ち過沃度酸で酸化すると既知の融点 121° の Mucondialdehyd (VIII)*** とその他に同じく黄色針状晶で融点 99° の新しい *iso*-Mucondialdehyd (VII) を生ずる。一方四酢酸鉛で処理した場合には後者 (VII) だけを生ずる。そしてこの *iso*-Mucondialdehyd (VII) は光線と沃度の作用により，容易に且つ定量的に高融点の Mucondialdehyd (VIII) に転移するのである。そして (VIII) は高融点，安定性及び酸化により容易に且つ好収量で *trans*, *trans*-Muconsäure (XI) (Dimethylester, Schmp. 154-155°)[5,6] に導かれることから考えて当然 *trans*, *trans*-Mucondialdehyd (VIII) である。又低融点の方は酸化により，*cis*, *trans*-Muconsäure(X)(Dimethylester, Schmp. 74.5°)[6] となることから *cis*, *trans*-Mucondialdehyd (VII) であると考えられる。なお酸化のとき $C_6H_6O_6$ の組成を有する Schmp. 174° (Subli.) の結晶も生成するが，おそらく Dioxido-adipinsäure と考えられる。この酸化反応に於て一方の二重結合の *cis* 型から *trans* 型への転移が起り，従つてもとの Aldehyd は *cis*, *cis* 型 (VI) であるとも考えられるが，[6] この点については更に検討中である。紫外線吸収スペクトルについては *cis*, *trans*-Mucondialdehyd (VII) の最大吸収 (λmax=270.5mμ, log ε=4.21) は *trans*, *trans*-Mucondialdelyd (VIII) のそれ (λmax=269mμ, log ε=4.47) よりもほんのわずか長波長にあり，[7] 分子吸光係数も小である[6,8] (Abbilb. 1)。尚 Benzolglykol は Benzol が動物体内に於て Muconsäure 及び Phenol 類に変化するときの中間物と考えられるが，[9] この点については現在詳細なる研究を行つている。

*** 既に F. G. Fischer 等[10] 及び P. Karrer 等[11] は各々融点 121° 及び 117° の Mucondialdehyd を単離しているが，その構造については言及していない。然しこのものの性質及び紫外線吸収スペクトルから考えて，これらのものは著者等の得た融点 121° の物質と同一物と考えられる。著者等の試料を P. Karrer 教授の所へ送つて混融試験を依頼した処，同一物であることは略間違いないとの返答を得た。



IV　　VI　　VII　　VIII

IX　　X　　XI

実　　験

trans-5.6-Dioxycyclohexadien- (1.3) (Benzolglykol)(IV) の合成

3.4.5.6.-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2) 2.89g と 15g の亜鉛末を乳鉢中で充分粉碎混合し，100 ml 容三頸フラスコにいれ，30ml の水と共に1時間沸騰湯浴上で激しく攪拌し乍ら反応せしめる。反応液を熱い中に濾過し，少量の熱水で亜鉛残渣を十分洗滌後，濾液全体を連続エーテル抽出する。約10時間にして 1.54g の無色油状物が得られた。これを少量の Benzol から再結して *trans*-5.6-Dioxycyclohexadien-(1.3)(IV) の無色薬片状結晶，Schmp. 73-74° を得た。収量 1.18g (94%) Methanol, Äthanol 及び水に易溶，Benzol, Äther, Chloroform 及び Essigester に可溶，Hexan には難溶である。UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda max = 262 m\mu$ ($\log \varepsilon = 3.49$)

$C_6H_8O_2$ (112.1)	Ber.	C 64.27	H 7.19
Subst. (mg) 4.709	Gef.	C 64.19	H 7.09

Benzolglykol (IV) の接触還元

Benzolglykol 20.3mg を約 3ml の Alkohol に溶解し，10% Pd-$BaSO_4$ 20mg を加えて接触還元する。約15分間で水素 8.5ml (2 Mol H_2) を吸収して止む。触媒を濾別し，溶媒を溜去後 Benzol から再結して Schmp. 100～103° の Cyclohexandiol の結晶 20mg (96%) を得た。これは *trans*-Cyclohexandiol (Schmp. 104°) と混融しても融点降下を示さず，*cis*-Cyclohexandiol (Schmp. 99°) と混融すると Mischschmp. 55～73° を示す。

$C_6H_{12}O_6$ (116.2)	Ber.	C 62.04	H 10.41
Subst. (mg) 2.332	Gef.	C 62.16	H 10.39

Benzolglykol (IV) の脱水

Benzolglykol 0.14g に少量の粉碎した $CaCl_2$ をかきまぜると次第に発熱して Phenol 臭を生じる。これを水に溶かし Äther で抽出して抽出物を減圧蒸溜する。溜出物は直に結晶する。Schmp. 40-41°。収量 0.105g (90%)。Phenol と混融しても融点降下は認められなかつた。その他 Benzolglykol は P_2O_5, konz. H_2SO_4 或は CH_3COCl でも同様に発熱脱水して Phenol を生成する。

Benzolglykoldiacetat の合成

Benzolglykol 1g を Pyridin 3g に溶解し，冷却し乍ら無水醋酸 5g を加えて一夜放置する。反応混液を氷水中に注ぎ Äther で振る。Äther 層を稀硫酸，水，稀苛性ソーダ液，次いで再び水で洗滌する。無水芝硝で乾燥後 Äther を溜去して残渣を減圧蒸溜に附する。Sdp.$_5$ 112° の無色油状物 1.42 g (81%) を得た。

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda max = 257.5 m\mu$ ($\log \varepsilon = 3.69$)

Benzolglykoldiacetat の接触還元

Benzolglykoldiacetat 0.149g を Alkohol 10ml に溶解し，10% Pd-$BaSO_4$ 0.05g を加えて接触還元する。約20分間で 2 Mol の水素 (35ml) を吸収して止む。触媒を濾別後溶媒を溜去し，0.13g の油状物を得る。1 mmHg で浴温 90° に於て 0.10 g の無色油状物が溜出してくる。これと *trans*-Cyclohexandiol-(1.2)-diacetat との赤外線吸収スペクトルは全く一致する。

Benzolglykol の臭素附加

Benzolglykol 0.3g を Chloroform 20ml に溶解し，寒剤で冷却し乍ら，これに 0.43g (1 Mol) の Brom を 10ml の Chloroform に溶かしたものを滴下する。Brom は直に消費される。析出した粗結晶を濾集し，Benzol/Äthanol から再結して Benzolglykoldibromid の板状結晶を得た。収量は 0.32g (44%)。この Dibromid は 103～105° で融けるが，直に固結し，138～139° に至つて再び融け続いて分解する。

$C_6H_8O_2Br_2$ (272.0)	Ber.	C 26.50	H 2.97
Subst. (mg) 3.943	Gef.	C 26.21	H 3.33
Subst. (mg) 2.879	Ber	Br 58.77	
	Gef	Br 58.70	

母液から溶媒を溜去すると，0.22g (30%) のわずかに着色した粗結晶が得られた。Benzol から再結して無色板状晶の Dibromid, Schmp. 138-139°(Zers.) を 0.22g (30%) 得た。この高融点 Dibromid は低融点 Dibromid を融点以上に加熱したときに得られた転移物と同一であつた。

$C_6H_8O_2Br_2$ (272.0)	Ber.	C 26.50	H 2.97
Subst. (mg) 4.920	Gef.	C 26.99	H 3.17
Subst. (mg) 3.382	Ber.	Br 58.77	
	Gef.	Br 58.60	

Benzolglykol (IV) の Maleinsäureanhydrid 附加物

Benzolglykol 50mg を abs. Benzol 3ml に溶解し，これに Maleinsäureanhydrid 50mg を加えると直に溶解するが，そのまゝ数日間放置すると再び結晶が析出する。これを Essigester から再結すると Schmp. 182-183° となる。

$C_{10}H_{10}O_5$ (210.2)	Ber.	C 57.14	H 4.80
Subst. (mg) 6.520	Gef.	C 57.14	H 5.04

Benzolglykol (IV) の過沃度酸による酸化

Benzolglykol 115mg を 2ml の蒸溜水に溶かし，冷却し乍ら 241mg の HIO_4 (理論の1.2倍) を含む過沃度酸溶液を加える。直に黄色となり，同時に 18mg (16%) の結晶性物質が析出する。これを濾集して Benzol/Hexan から再結し，淡黄色の針状晶，Schmp 99° を得た。このものは下記の *cis, trans*-Mucondialdelyd (VII) (Schmp. 99°) と混融しても融点の降下を示さなかつた。約半時間後母液をエーテル抽出し，抽出物を Benzol/Hexan から再結する。これは Schmp. 121° の淡黄色針状晶で *trans, trans*-Mucondialdehyd(VIII) である。収量 60mg(53%)。

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda max = 269 m\mu$ ($\log \varepsilon = 4.47$)

$C_6H_6O_2$ (110.1) Ber. C 65.44 H 5.49
Subst. (mg) 3.819 Gef. C 65.17 H 5.46

過大量の過沃度酸を使用し，反応を室温で行つた場合には高融点の Mucondialdehyd (VIII) だけしか得られなかつた。最初に生成した物質 (VII) が沃度液中に於てこのもの (VIII) に転移したのである。(下記参照)

Benzolglykol (IV) の四醋酸鉛による酸化

Benzolglykol 0.4g を 100ml の abs. Benzol に溶解し，35° で攪拌し乍ら 1.6g (1 Mol) の四醋酸鉛を加える。直に黄色となる。10分間攪拌を継続し，沈澱物を濾別し，溶媒を減圧下に溜去して 0.38g(97%) の粗結晶を得る。これは Benzol/Hexan から再結して黄色針状晶の *cis, trans*-Mucondialdehyd (VII), Schmp. 99° となる。

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda max = 270.5 m\mu$ ($\log \varepsilon = 4.21$)

$C_6H_6O_2$ (110.1) Ber. C 65.44 H 5.49
Subst. (mg) 3.929 Gef. C 65.47 H 5.82

cis, trans-Muconsäure (X) への酸化：0.18g の VII に 11.8%の過醋酸溶液 6g を加える。5日間後に至つて黄色が殆ど消失し，17mg の粗結晶が分離した。この物質は約 270～280° で昇華する。

$C_6H_6O_6$ (174.1) Ber. C 41.39 H 3.47
Subst. (mg) 3.619 Gef. C 41.45 H 3.73

母液から溶媒を減圧下に去り，残渣を重曹水に溶かす。酸性化すると 30mg の *cis, trans*-Muconsäure (X), Schmp. 180-183° が沈澱する。常法に従つて作つたこの酸の Dimethylester は Schmp. 74-74.5° である。そしてこのものは Phenol から合成した *cis, trans*-Muconsäure の Dimethylester, Schmp. 73-74° とは融点の降下を示さぬが，Schmp. 74.5° の *cis, cis*-Muconsäuredimethylester とは融点の降下を示す。(Mischschmp. 58-65°)

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92
Subst. (mg) 4.293 Gef. C 56.51 H 6.16

trans, trans-Muconsäure (XI) への酸化：60mg の VIII に 11.8%の過醋酸液 11.5g を加える。1時間にして溶液の黄色は消失し，無色の結晶が分離する。一夜そのまま放置後大部分の溶媒を溜去する。析出した生成物を濾集し，Äthanol から再結して 60mg (78%) の *trans, trans*-Muconsäure (XI), Schmp. 286° (Zers.) を得た。

$C_6H_6O_4$ (142.1) Ber. C 50.71 H 4.26
Snbst. (mg) 4.171 Gef. C 51.31 H 4.46

この酸の Dimethylester は Schmp. 154-155° であり，Adipinsäure から合成した *trans, trans*-Muconsäure の Dimethylester (Schmp. 154-155°)[12] と混融して融点降下を示さなかつた。

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92
Subst. (mg) 1.501 Gef. C 56.20 H 6.15

VII から VIII への転移

cis, trans-Mucondialdehyd(VII) 30mg を Benzol をに溶かし極く少量の沃度を添加する。これを数分間直射日光にあて，然る後溶媒を溜去すると Schmp. 116-118° の粗結晶が定量的に得られるが，これを Hexan/Benzol から再結して Schmp. 121° の黄色針状晶 23mg を得る。これは Benzolglykol の過沃度酸々化の際に得られた *trans, trans*-Mucondialdehyd (VIII) と融点降下を示さない。

以上の実験に於て，元素分析は三井教授に，又赤外線吸収スペクトルは日本窒素株式会社・水俣工場技術部の上妻博宣氏にお願いした。茲に感謝の意を表する。

文 献

(1) I. Mitteil.: S. Takei, M. Nakajima u. I. Tomida, Chem. Ber. **89**, 263 (1956); M. Nakajima, I. Tomida, u. A. Hashizume, *Botyu-Kagaku* **21**, 14 (1956)
(2) N. A. Milas, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2342, 2345 (1937)
(3) J. Booth, E. Boyland a. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) **1950**, 1188
(4) E. H. Farmer a. W. D. Scott, J. chem. Soc. (London) **1929**, 172

(5) E. H. Farmer, J. chem. Soc. (London) **1923**, 2531

(6) J. A. Elvidge. R. P. Linstead, B. A. Orkin, P. Sims a. (in part) H. Baer a. D. B. Pattison, J. cham. Soc. (London) **1950**, 2228; J. A. Elvidge, R. P. Linstead, P. Sims a. (in part) B. A. Orkin, J. chem. Soc. (London) **1950**, 2235

(7) A. Butenandt, E. Hecker u. H. G. Zachau, Chem. Ber. **88**, 1185 (1955)

(8) J. A. Elvidge, R. P. Linstead a. P. Sims, J. chem. Soc. (London) **1951**, 3386

(9) D. V. Parke a. R. T. Williams, Biochem. J. **51**, 339 (1952); **54**, 231 (1953); **55**, 337 (1953)

(10) F. G. Fischer u. K. Löwenberg, Ber. dtsch chem. Ges. **66**, 665 (1933)

(11) P. Karrer, C. H. Eugster u. S. Perl, Helv. chim. Acta **32**, 1013 (1949)

(12) Org. Synthesis, coll. Vol. XXVI, S. 57

Résumé

Durch Entchlorierung des 3. 4. 5. 6-Tetrachlorcyclohexandiols-(1. 2)(III) mit Zinkstaub konnten wir einen neuen Stoff, *trans*-5. 6-Dioxycyclohexadien-(1. 3)(IV) vom Schmp. 74° gewinnen, den wir bequemerweise „Benzolglykol" nennen möchten.

Benzolglykol liefert unter Wasserabspaltung leicht Phenol und durch katalytische Hydrierung *trans*-Cyclohexandiol-(1. 2) (V). Durch Bromanlagerung liefert es zwei Bromiden. Mit Maleinsäureanhydrid wandelt sich Benzolglykol in sein Addukt.

Bei der Glykolspaltung mit Bleitetraacetat ergibt sich Benzolglykol ein neuen isomeren Mucondialdehyd vom Schmp. 99°, aber bei Perjodsäurebehandlung neben diesem neuen *iso*-Mucondialdehyd (VII) noch den höherschmelzenden Mucondialdehyd (VIII) vom Schmp. 121°, der wahrscheinlich mit dem von F. G. Fischer und K. Löwenberg[10] bzw. P. Karrer und Mitarbb.[11] hergestellten Stoff vom Schmp. 121° bzw. 117° identisch ist. Der niedrigerschmelzende Mucondialdehyd (VII) lagert sich einfach in Gegenwart von Jod und Licht in den Höherschmelzenden (VIII) um.

Durch Peressigsäureoxydation wandelt sich der *iso*-Mucondialdehyd (VII) in *cis*, *trans*-Muconsäure (X) und eine noch nicht bekannte, wahrscheinlich als Dioxidoadipinsäure betrachtete Substanz um. Der höherschmelzende Mucondialdehyd (VIII) liefert nur *trans*, *trans*-Muconsäure (XI). Demnach möchten wir so annehmen, dass der höherschmelzende Dialdehyd *trans*, *trans*- (VIII), der niedrigerschmelzende *cis*, *trans*-Konfiguration (VII) besitzt.

Unsrer Anschaunung nach soll Benzolglykol bei der Benzolumwandelung im Tierkörpern als Zwischenprodukt eine Rolle spielen.

昭和31年8月29日印刷　昭和31年8月29日發行
防虫科學 第21巻—Ⅱ　定價 ¥ 90.
主幹　武居三吉　編集者　内田俊郎
京都市左京區北白川　京都大學農學部

發行所　財團法人　防虫科學研究所
京都市左京區吉田本町　京都大學内
(振替口座・京都5899)
印刷所　大寶印刷株式會社
京都市南區東九條西岩本町八