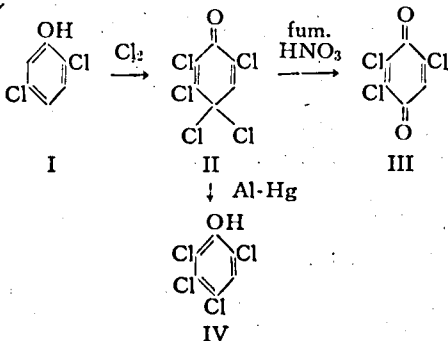


Synthesis of 2, 3, 4, 4, 6-Pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one from 2, 5-Dichlorophenol. (The Utilization of the Inactive Isomers of Benzene Hexachloride III) Zenzaburo KUMAZAWA and Minoru NAKAJIMA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Oct. 27, 1956. Botyu-Kagaku 21, 107, 1956 (with English résumé, 109)

23. 2, 5-Dichlorophenol から 2, 3, 4, 4, 6-Pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one の合成 (BHC 無効成分の利用に関する研究 III) 熊沢善三郎・中島稔 (京都大学 農薬化学研究室) 31. 10. 27 受理

BHC 無効成分から得られる 2, 5-dichlorophenol (I) を $AlCl_3$ 触媒で塩素化して mp 111~112.5° の物質を得た。本物質は酸化すると trichloroquinone (III) になり、還元すると 2, 3, 4, 6-tetrachlorophenol (IV) を得るのでその化学構造は 2, 3, 4, 4, 6-pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one (II) である事を知った。なおその殺虫、殺菌力を検定した。

G. Agnini 等¹⁾ は 2, 4-dichlorophenol から 2, 3, 4, 4, 6-pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one (II) (mp 112-113°) を得て、このものが殺菌、殺虫作用を示すことを報告して居る。著者等は 2, 4-dichlorophenol の代りに BHC 無効成分から得られる 2, 5-dichlorophenol (I) を用いても同一物質が得られるものと考えてその合成を行つてみた。合成方法は Agnini 等¹⁾ の方法と同様であつて 2, 5-dichlorophenol (I) の CCl_4 溶液に $AlCl_3$ を加え塩素ガスを通じて目的物を得た。メタノールから再結すると mp 111~112.5° の板状結晶である。塩素化の触媒として鉄粉、塩化第二鉄を試みたが何れも収量が低く、鉄粉を使用した場合は異性体である pentachlorophenol (mp 186-187°) を多量に副生した。こゝに得られた mp 111~112.5° の物質の化学組成は C_6HOCl_5 に相当するがその構造が Agnini¹⁾ の指示する 2, 3, 4, 4, 6-pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one であるか否かを確かめるために先づ硝酸酸化してみた処、既知物質である trichloroquinone (III) (mp 168-170°) を得た。又アルミニウムアマルガムで還元した処 2, 3, 4, 6-tetrachlorophenol (IV) (mp 68-69.5°) を得た。従つて本物質の化学構造は



2, 3, 4, 4, 6-pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one (II) であることが確認された。

尚本物質 (II) の紫外吸収スペクトルは Fig. 1 であつてその吸収 ($\lambda_{max} = 258 m\mu$, $\epsilon_{max} = 12580$) は α , β -不飽和カルボニル基の存在を示して居る。又紫外吸収スペクトルは Fig. 2 であつて OH 基及び benzene 環は存在せず共軛カルボニル基 (5.94μ) 及び共軛 $-C=C-$ 基 (6.34μ) が存在して居り構造 (II) の正当なることを裏付けて居る。

本物質の殺菌力はイネ・ゴマハガレ病菌に対して丹毒の約 1/2 であり (Fig. 3), 殺虫力はイエバエに対して DDT の約 1/8 であつた (Fig. 4)。

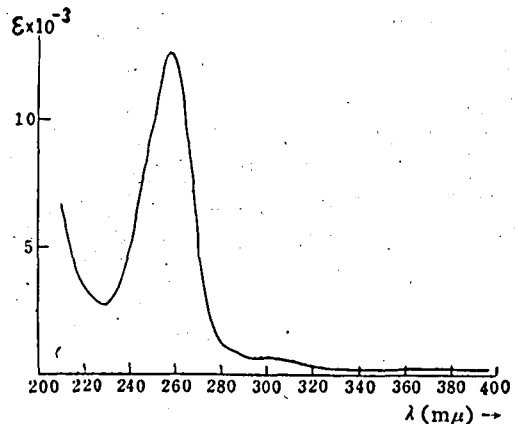


Fig. 1. UV spectrum of 2, 3, 4, 4, 6-Pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one (II) in ethanol

実 験

2, 3, 4, 4, 6-Pentachlorocyclohexa-2, 5-diene-1-one (II) の合成 : 2, 5-Dichlorophenol (mp 52-55°) 10 g を CCl_4 200 g に溶解し氷冷下に塩素ガスを通じて飽和し、これに $AlCl_3$ 2 g を少量の CCl_4 と磨砕しペーストとしたものを添加し、更に1時間氷

* 第II報, 本誌 16, 107 (1951)

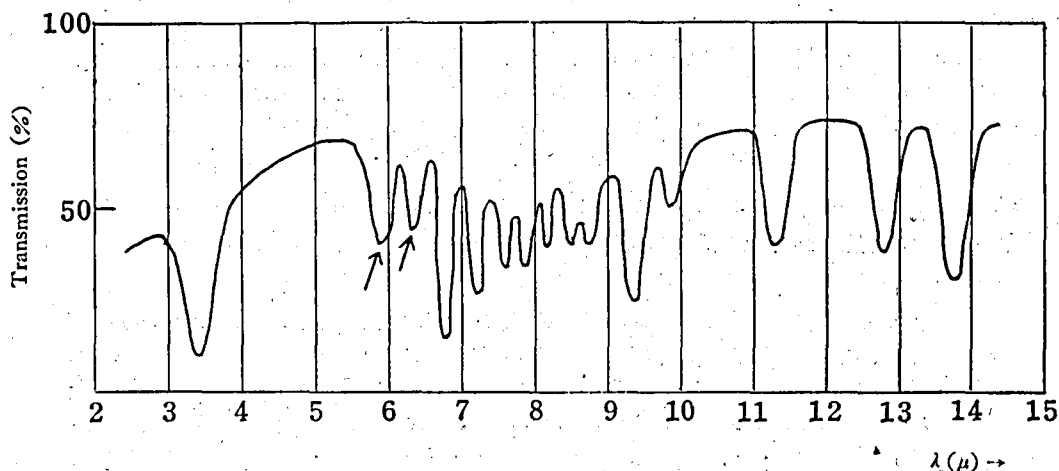


Fig. 2. IR spectrum of 2,3,4,4,6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) in Nujol

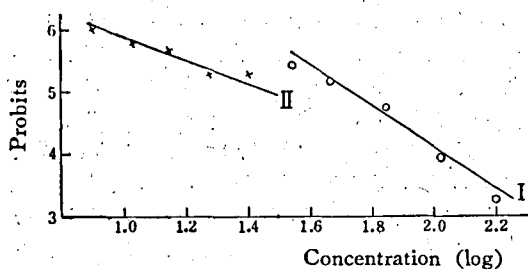
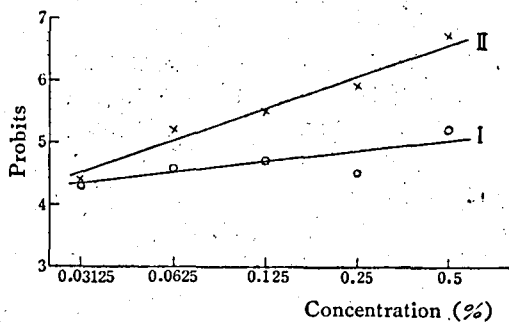
Fig. 3. Fungicidal activity against the germination of the conidia of *Ophiobolus Miyabeanus*, I : 2,3,4,4,6-pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II), II : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 

Fig. 4. Insecticidal activity against house fly, I : 2,3,4,4,6-pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one II : p, p'-DDT

冷中で、次に温度を 30° に上げ 8 時間塩素ガスを通じる。反応液を水洗して AlCl_3 を除き、 CCl_4 を溜去して黄色粗結晶 17 g を得た。メタノールから再結して無色板状結晶 10.5 g (収率 64%), mp $109.5\text{--}111.5^\circ$ を得、更に再結すると mp $111\text{--}112.5^\circ$ まで昇つて止る。

$\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_5$ (266.3) found C 27.08 H 0.78
 subst. (mg) 5.291 calcd. C 27.04 H 0.38
 subst. (mg) 9.040 found Cl 66.11
 calcd. Cl 66.58

本物質はアルカリに不溶である。

鉄粉触媒による塩素化：2,5-Dichlorophenol (I) 1 g を CCl_4 20 g に溶かし鉄粉 5 g を加へ塩素ガスを 10 時間通じる。反応液を稀 NaOH 液で抽出して酸性の褐色粗結晶 0.8 g を得た。水酢酸から再結して無色針状結晶 (mp $185\text{--}187^\circ$) を得、このものは pentachlorophenol (mp $186\text{--}189^\circ$) と混融により一致を認めた。アルカリ不溶部からは 0.3 g の粗結晶を得、メタノールから再結して mp $106\text{--}109^\circ$ の結晶

となつた。

2,3,4,4,6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) の酸化：試料 (II) 2 g を粉砕し発煙硝酸 12 g に 70° で添加すると直ちに反応して HCl ガスを発生する。反応液を氷水中に注入して析出する黄色結晶 1.5 g (94%) を得、メタノールから再結して mp $168\text{--}170^\circ$ の黄色鱗片状結晶を得た。元素分析値及び文献記載の融点 $169\text{--}170^\circ$ から本物質が trichloroquinone (III) である事を確認した。

$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ (211.38) found C 34.16 H 1.11
 subst. (mg) 2.973 calcd. C 34.06 H 0.47
 subst. (mg) 4.306 found Cl 50.05
 calcd. Cl 50.33

2,3,4,4,6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) の還元：試料 (II) 2 g を 80% エタノール 37 g に溶解し活性アルミニウム・アマルガム 5 g で室温で 2 時間還元し、エタノールを溜去後エーテル抽出して粗結晶 1.5 g (86%) を得た。水酢酸及び n-hexane を用いて再結し mp $68\text{--}69.5^\circ$ の無色針状

第1表 2,3,4,4,6,-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) の殺菌試験

2, 3, 4, 4, 6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) (20% エタノール溶液)				Cu SO ₄ · 5H ₂ O (水溶液)			
濃度 mg/L	発芽率 %	補正率 %	プロビット	濃度 mg/L	発芽率 %	補正率 %	プロビット
158	3.8	4.0	3.2493	25	58.8	61.3	5.2871
105	13.5	14.2	3.9286	18.7	59.1	61.5	5.2924
70	37.5	39.4	4.7311	14.1	71.7	74.7	5.6651
47	53.2	56.0	5.1510	10.5	75.5	78.7	5.7961
31	63.0	66.3	5.4207	7.9	80.6	84.1	5.9986
対照	95.0	—	—	対照	95.8	—	—

品を得た。本結晶はフェノールを塩素化して 2, 4, 6-trichlorophenol⁹⁾ とし更に塩素化して得た 2, 3, 4, 6-tetrachlorophenol (IV)⁴⁾ (mp 67—69°) と混融により一致した。

C₆H₂OCl₄ (231.84) found Cl 61.03
subst. (mg) 5.640 calcd. Cl 61.18

2,3,4,4,6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) の殺菌力検定試験：京大農学部植物病理学研究室保存のイネ・ゴマハガレ病菌 *Ophiobolus Miyabeanus* 13号菌の孢子発芽抑制力を検定した。Czapek 寒天培地で 28° で 2週間培養して形成せしめた分生胞子を 20% エタノールで所定濃度に調整した供試試料の溶液に懸濁せしめ清浄なスライド・ガラス3枚に噴霧し直ちに温室にした肉池シャーレに納め 28° で培養し 24時間後の発芽率を顕微鏡下に測定した。調査孢子数はスライド・ガラス毎に 200以上を、1濃度につき 600以上をとった。Fig. 3 に示す様に発芽率をプロビットに変換し、簡易検定法により LD₅₀ を求めた処供試試料では 55 mg/L であり対照試料として選んだ Cu SO₄ · 5H₂O では 30 mg/L であつた。(第1表)

2,3,4,4,6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) の殺菌力検定試験*：石油で所要濃度に稀釈した薬液 0.5 cc を噴霧降下装置により供試イエバエ体上に噴霧し、それらの 24 時間後の生死を数えた。得られた結果を Bliss のプロビット法により整理し濃度と致死率の關係を示したのが Fig. 4 である。24時間後供試昆虫の 50% を死滅せしめる濃度の比を以て毒力の比較を行うと pp'-DDT を 1 とした時、供試試料は 0.13 の毒力を持つと結論される。なおこれの knock down 効果は pp'-DDT に比べて遙かに劣り 30分後における knock down は 0% であつた。

* 本実験は京大化学研究所長沢純夫氏に依頼した。厚く謝意を表す。

本実験は武居教授の御指導に依つて行つたものである。又殺菌試験は赤井教授の御指導を頂いた。元素分析は京大植物科学研究協会に依頼した。こゝに厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) G. Agnini, L. Casale : Ital. pt. 483. 710 C. A. 49 3464j (1955)
- 2) H. Blitz, W. Giese : B 37, 4016 (1904)
- 3) J. E. Marsh : J. C. S. 1927, 3164
- 4) M. Kohn, J. Pfeifer : Monats. 48, 233 (1927)

Résumé

2, 3, 4, 4, 6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II) was synthesized from 2,5-dichlorophenol (I), which is easily obtained from benzene hexachloride by dehydrochlorination and hydrolysis with sodium hydroxide. Chlorine gas was bubbled into 3% solution of 2,5-dichlorophenol (I) in carbon tetrachloride using aluminium chloride as a substitution catalyser for eight hours at 30°. The compound II was obtained as the colorless crystal having mp 111—112.5°, and its molecular formula corresponded to C₆H₂OCl₄ as the result of microanalysis. Then, compound II was oxidized to trichloroquinone (III) (mp 168—170°), employing fuming nitric acid, and also the compound II reduced to 2,3,4,6-tetrachlorophenol (IV) (mp 68—69.5°), using aluminium-amalgam. In addition, it was proved that the compound II has at least one αβ-unsaturated carbonyl group by means of UV and IR spectroscopic method (Fig. 1 and 2). Moreover, it was observed that the compound has neither hydroxyl group nor benzene structure. Judging from the above mentioned facts, it can be concluded that the structure of the compound II is 2,3,4,4,6-

pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one (II). The fungicidal activity of the compound II against the germination of the conidia of *Ophiobolus Miyabeanus* was half of copper sulfate (as

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 3), and the insecticidal activity against house fly was one to eight times of p,p'-DDT. (Fig. 4)

On the Relations between the Length and Width of Pupae of the Common Housefly, *Musca domestica vicina* Macq., and the Population Densities of their Larval Stage. Problems on the Breeding of Insects for Biological Assay of Insecticides. XV. Sumio NAGASAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University). Received Oct. 27. 1956. *Botyu-Kagaku*, 21, 110-116, 1956 (with English résumé, 116).

24. イエバエの幼虫の棲息密度と蛹の長さおよび幅の関係について 殺虫剤の生物試験用昆虫の飼育にかんする諸問題 第15報¹⁹⁾ 長沢純夫(京都大学 化学研究所 武居研究室) 31. 10. 27 受理

豆腐粕をもちいるイエバエの大量飼育において、幼虫期の棲息密度を種々かえた時の蛹の大きさとその関係を究明し、その最適棲息密度は豆腐粕 50g, 糠 5g, 酵母 0.5g に対して 79 匹程度であると推定した。

殺虫剤の生物試験に供せられる昆虫は、できるだけ感受性の巾のせまい、すなわちそのうらづけとなるところの、生理学的ならびに形態学的諸性質の変異巾が最少限の状態にある個体群であることがのぞましい。そして実験室的に累代飼育のできる昆虫を用いる場合は、そうした諸性質をそなえた個体群を最大限にえられるような飼育法の究明が、まづ必要である。イエバエについてはさきに、豆腐粕培基による飼育をおこなう場合、卵またはそれから羽化した幼虫を培基にうつす時期をかえ、それからえられた蛹の大きさ、蛹化率、羽化率などの関係をもとめ、産卵後何日目のものを培基にうつすのが最も適当であるかを考察し、大体産卵後2日目の個体をうつすべきが最適であるという結論をえたが²⁾、今回ここにするそうとすることは、さらにそのように2日目につしたものの幼虫期の棲息密度と蛹の大きさととの関係を究明した結果である。

本文に入るにさきだち、実験の助力と数値の計算に尽力せられた柴田砂田子嬢に深謝の意を表する次第である。

実験材料および方法

(1) イエバエ この実験にもちいたイエバエは、数10代の累代飼育をつづけて今日にいたる形態学的にも生理学的にもほぼひとしい遺伝的性質を有するものとかがえられる高槻系である。

(2) 産卵培基および幼虫飼育培基 産卵培基としては魚粉と米糠を等量混合して煮つめ、これを直径9cm, 高さ4.5cmのシャーレに入れてあたえた。幼虫飼育培基には、豆腐粕50g, 糠5g, 酵母粉末0.5g

をよく混ぜあわせて、前とおなじ大きさのシャーレに入れたものももちいた。

(3) 幼虫の棲息密度 産卵培基を3時間成虫の籠に入れて産卵せしめた後、籠からとり出して30°Cの恒温環境下におき、孵化して若干発育した2日後の幼虫を、前記の飼育培基1ヶにたいし63, 79, 100, 126, 159, 200, 251, 316, 398, 501, 630 および794個体の12段階に区分して入れた。シャーレの数は各区とも10個づつもうけてくりかえしをおこなった。産卵培基および幼虫培基は、いずれも実験期間中は金網蓋をおくって30°C 関係湿度50%の条件下においた。

(4) 蛹の大きさの測定と蛹化個体数の記録 すべての幼虫培基から、産卵後8日目の蛹をひろいあつめ、その長さと巾を双眼顕微鏡に装填したオキュラーマイクロメーターによつて測定し、あわせて蛹化個体を記録した。なおこの実験は1954年10月12日から12月10日にいたる期間におこなつた。

実験結果と考察

各区とも10個のシャーレからえられた蛹の長さ、および幅の測定結果を集計し、マイクロメーターの目盛のままの数値(1単位=0.098mm)による度数分布の表としてしめすと、第1, 2表のごとくである。そしてこれを柱状図表にしめたのが第1, 2図である。まづ平均値について概括的に考察すると、長さおよび巾ともに低密度から高密度に移るにしたがつて、少しづつ減少する傾向をしめすが、501匹区あたりから、逆にふたたび少しづつ大きさをましている。もつとも詳細にみれば、最低密度の63匹区の長さは、79匹区のそれよりも小さく、また316匹区の平均長は最も