

Masayuki HAMADA, Tazuko SASAKAWA & Minoru OHNO 1948 Studies on the correlation between the chemical constitution and the insecticidal activity of halogenated aromatic compounds III. Diphenylmethane series. *Botyu-Kagaku* 10:25-30
(With English résumé, p.30).

芳香族ハロゲン化合物の化学構造と殺虫力に関する研究 第3報

Diphenylmethane 系化合物に就て

濱田 昌之 笹川田 鶴子 大野 稔

(京都大学化学研究所 武居研究室)

昭和23年5月4日受付

緒 論

第一、第二報に於ては夫々 DDT 及び Gam-mexane の様な極めて強力な殺虫力を有する化合物を基準としてこれと近縁の化学構造を持つ化合物を合成しその殺虫力を比較検討したが本報告に於ては可成り以前から相當強い殺虫力を有する事が認められて居り更に最近合成蚊取線香の原料として注目されて居る Benzophenone を取り上げこれを中心として Diphenylmethane 系統に属する化合物10種類を合成してその殺虫力を比較検討した。

即ち Diphenylmethane, Diphenylethane 及び Benzophenone の鹽素誘導体10種類を合成してこれ等の化合物を前二報に於けると同様にナシゲンバイムシ (*Stephanitis nashi* ESAKI et TAKEYA), ダンゴムシ (*Armadillidium vulgare* LATR.), コクゾウ (*Calandra oryzae* L.) の3種類の害虫について殺虫試験を行ひ更にヒメマルカツラブシムシ (*Anthrenus verbaci* L.) について毛布防蝕試験を行ひこれ等の試験の結果を綜合して化学構造と殺虫力の關係を究明せんとした。

本研究を御援助いただいた當研究室生物部門の松本鹿蔵及び長澤純夫兩氏に、心から御禮申上げる。又研究費は文部省科學試験研究費及び農林省委託研究費に依つた。此處に併記して謝意を表する。

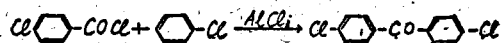
合 成

1) Benzophenone の合成



合成方法略。融点 $47 \sim 48^\circ$ 。沸点 $180 \sim 190^\circ/15\text{mm}$
収量 81%

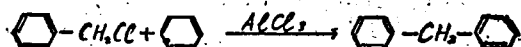
2) p,p'-Dichlorobenzophenone の合成



p-Chlorobenzoic acid と五鹽化磷の反應に依つて得た p-Chlorobenzoyl chloride 16g. と Chlorobenzene 100cc. と混合攪拌しつゝ無水鹽化アルミニウム 16g を徐々に加へて反應せしめた後これを水中に注ぎ水蒸氣蒸溜に附じて Chlorobenzene を追い殘溜物を Benzene にとかして水洗脱水後 Benzene を追い減壓蒸溜に附して $225 \sim 240^\circ/16\text{mm}$ に於て溜出した結晶を酒精から再結すると融点 $147 \sim 148^\circ$ の鱗片狀の結晶を得る。
収量 12g.

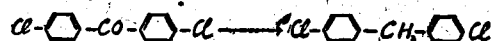
物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
3.311	7.507	0.983	61.83	3.32
Cl·C ₆ H ₄ CO·C ₆ H ₄ Cl (M=251) 62.15 3.12				

3) Diphenylmethane の合成



合成方法略。融点 $26 \sim 27^\circ$ 沸点 262°

4) p,p'-Dichlorodiphenylmethane の合成

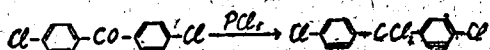


p,p'-Dichlorodiphenylmethane 3g, 沃化水素酸(沸点 127° , 比重1.70) 15g, 赤磷3g, 及び冰醋酸 30g, を混じて10時間加熱沸騰後水中に注ぎ沈澱を

濾集し、これを石油エーテルに溶して不溶の赤磷を除くと、先づ一部未反応の p,p'-Dichlorobenzophenone を得、これを除いて濃縮すると pp'-Dichlorodiphenylmethane を得た。

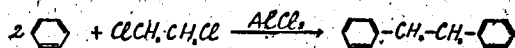
融点 52~54°, 収量 1.2g. (文献の融点 55°)

5) p,p'-Dichlorobenzophenone, dichloride の合成



p,p'-Dichlorobenzophenone 6g, 及び五鹽化磷 5g, を加熱してオキシ鹽化磷が発生しなくなる迄反応せしめる。その後水中に注ぎ沈澱を濾集乾燥後石油エーテルより再結すると融点 52~53° の結晶を得た。収量 4.7g. (文献の融点 52.5~53.5°)

6) sym-Diphenylethane の合成



Benzene 300g, と無水鹽化アルミニウム 5g, との混合物を攪拌しつゝ徐々に Ethylenechloride 25g, を滴下して反応せしめた後にこれを水中に注いで分解後 Benzene 層を洗滌分液して脱水後 Benzene を追ひ減壓蒸溜に附けると 135~145/15 mm に於て溜出する。このものは針狀結晶となり融点 51° なり。収量 46g (68.5%) (文献の融点 52°; 沸点 284°)

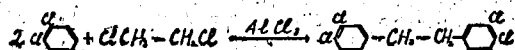
7) sym-Dichlorodiphenylethane の合成



Chlorobenzene 270g, と無水鹽化アルミニウム 4g, とを混合攪拌しつゝ徐々に Ethylenechloride 20g, を滴下して反応せしめた後水中に注いで分解後油層 (下層) を水洗分液後脱水し先づ Chlorobenzene を追ひ、次に減壓蒸溜に附すると 172~185/6.5mm に於て目的物を溜出する。収量 30.5g (60.5%) 融点 111~112°; 文献の融点 112°

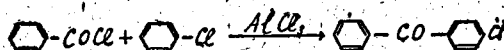
元素分析を経て居らないが融点の一致に依り目的物を考へる。

8) Tetrachlorodiphenylethane の合成



o-Dichlorobenzene 200g, と無水鹽化アルミニウム 15g, とを混合攪拌しつゝ Ethylenechloride 16g, を徐々に滴下して反応せしめた後これを水中に注いで分解した後油層を水洗分液後脱水し、先づ Dichlorobenzene を追ひ減壓蒸溜に附した處 190~200°/5mm. に於て溜出した。溜出物は放置すると晶出した。融点 76~79° を示す。収量 18g 元素分析を経て居らないのを結合の位置に就ては疑ひを残すが誤りがあれば他日訂正する事とし一應上の様な構造のものと推定した。

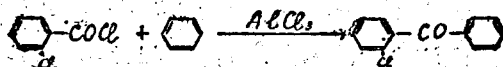
9) p-Chlorobenzophenone の合成



Chlorobenzene 25g, Benzoylchloride 20g, 及び二硫化炭素 100g, を混合攪拌しつゝ無水鹽化アルミニウム 20g, を徐々に添加して反応せしめる。反応完了後先づ二硫化炭素を追つた後水を加へて分解し、エーテルを加へて溶して後、稀アルカリで振盪して安息香酸を除き更に水洗後脱水しエーテル及び Chlorobenzene を追ひ減壓蒸溜に附する 150~170°/12mm に於て徐々に溜出した。冷却すると結晶するからこれを酒精より再結する。

融点 74~75.5° 収量 5g (文献の融点 75.5~76°; 沸点 337°)

10) o-Chlorobenzophenone の合成



o-Chlorobenzoic acid に五鹽化磷を作用させて得た o-Chlorobenzoylchloride 16g, と Benzene 100g. との混合物を攪拌しつゝ無水鹽化アルミニウムの粉末 15g. を徐々に添加して反応せしめた後水中に注ぎ Benzene 層を水洗分液後脱水し Benzene を追ひその後減壓蒸溜に附すと 180~195/13mm に於て 10.5g. の淡黄色の液体を得る。このものは放置すると固化して融点 41~42.5° を示した。(文献の融点 45.5°, 沸点 332°)

殺虫試験

1) ナシゲンバイムシ *Stephanitis nachi* Esaki et Takeya

昭和22年6月京大攝津農場の果樹園に於て採取

したナシグンバイムシを使用して次の様な要領で殺虫試験を行つた。即ち先に述べた様な方法で合成した各化合物の0.1%酒精溶液を調製しこの溶液4ccを“スプレーガン”を使用して約70cmの高さから20ポンドの壓力を以て篩の上に置いた約10匹の虫体に噴霧した。この虫を直に濾紙を敷いた徑10cmのベトリ皿に新しい梨の葉と共に置いておいて、その死亡状況を観察した。尚梨の葉は観察毎に取りかへた。この試験の結果は第1表の通りである。この表に依ると第1回は全体に亘つて自然死が可成り多く、はつきりして居らないが(26), (27), (29), (31), は稍優れて居る。然し第2回の試験では何れも殆ど効力を示さず特に優れたものは見當らない。

第1表

物質番号	化学構造	試験回数	供試虫数	死 虫 数				
				10hrs	20hrs	30hrs	50hrs	70hrs
コントロール	無 處 理	1	10	0	0	0	0	0
		2	10	0	0	2	3	3
アルコール		1	10	0	0	0	1	3
		2	10	0	0	0	0	1
25 R-CO-R		1	10	1	2	2	3	3
		2	10	0	0	1	1	1
26 Cl-R-CO-R-Cl		1	10	0	0	2	7	10
		2	10	0	0	0	4	4
27 R-CH ₂ -R		1	10	0	0	1	6	8
		2	10	0	0	2	2	2
28 Cl-R-CH ₂ -R-Cl		1	10	0	0	1	3	3
		2	10	0	0	1	1	1
29 Cl-R-CCl ₂ -R-Cl		1	9	1	2	3	6	9
		2	10	0	0	1	1	1
30 R-CH ₂ -CH ₂ -R		1	10	0	0	0	4	5
		2	10	0	0	1	1	1
31 Cl ₂ -R-CH ₂ -CH ₂ -R		1	9	0	1	2	9	9
		2	10	0	0	1	1	1
32 Cl ₂ -R-CH ₂ -CH ₂ -R=Cl ₂		1	10	0	1	2	3	5
		2	9	0	0	0	0	3
33 Cl-R-CO-R (p-)		1	10	0	0	0	0	2
		2	10	0	0	0	0	1
34 Cl-R-CO-R (o-)		1	10	0	0	1	1	2
		2	10	0	0	1	1	3

* 化学構造欄のRはベンゼン核を表はす (以下各表共)

2) ダンゴムシ *Armadillidium vulgare* LATR.

昭和22年7月著者等の自宅附近で採集したダン

ゴムシの中から、大体虫齡の揃つたものを選び出して次の様な要領で殺虫試験を実施した。即ち徑15cmの大型ベトリ皿に濾紙を敷きその上に各化合物の5%タルク粉劑を第1回は0.1g, 第2回は0.2g 取つて筆で大体均等に擴げこゝに15匹の虫を入れてその上をはわせた。馬鈴薯の小片を餌として與へて20時間毎にその死亡状況を観察した。尙(32)(33)のo-及びp-Chlorobenzophenoneは合成が遅れた爲試験に間に合はなかつた。この試験の結果は第2表の通りである。

この表から第2回目の試験即ち使用藥劑の量の多い場合は可成り有効なもので有り、(25), (27), (28), (31), 等がよくきいてゐる。このうち(25), (28), は第1回目にも相當良い成績を示してゐる。これに反して(26), (29), 等は全然効果を示さないものと考へられる。

第2表

物質番号	化学構造	試験回数	% × gr	死 虫 数				
				20hrs	40hrs	60hrs	80hrs	100hrs
コントロール (タルク)		1	1	0	0	0	0	0
		2	2	0	1	1	2	2
25 R-CO-R		1	15 × 0.1	2	5	7	9	13
		2	25 × 0.2	11	14	15	—	—
26 Cl-R-CO-R-Cl		1	15 × 0.1	0	0	1	1	1
		2	25 × 0.2	0	0	0	0	0
27 R-CH ₂ -R		1	15 × 0.1	1	3	5	5	5
		2	25 × 0.2	14	14	14	14	14
28 Cl-R-CH ₂ -R-Cl		1	15 × 0.1	3	8	11	11	12
		2	25 × 0.2	5	12	14	15	—
29 Cl-R-CCl ₂ -R-Cl		1	15 × 0.1	0	0	1	1	1
		2	25 × 0.2	0	0	2	2	2
30 P-CH ₂ -CH ₂ -R		1	15 × 0.1	0	0	1	2	2
		2	25 × 0.2	4	9	9	9	10
31 Cl-R-CH ₂ -CH ₂ -R-Cl		1	15 × 0.1	0	1	1	1	2
		2	25 × 0.2	2	10	10	13	13
32 Cl ₂ -R-CH ₂ -CH ₂ -R=Cl ₂		1	15 × 0.1	0	1	1	1	1
		2	25 × 0.2	0	2	4	5	5

3) コクゾウ (*Calandra oryzae* L.)

昭和22年7月末から8月にかけて採集したコクゾウを使用して次の様な要領で殺虫試験を実施した。即ち徑6cmのベトリ皿上に各化合物の0.1%酒精溶液を第1回は1cc, 第2回は2cc, を測り一つて一面に擴げこれを自然乾燥せしめた後この皿

にコクゾウ 20 匹を白米 10 粒を入れて 24 時間毎にその死亡状況を観察した。尙この際皿の周壁及び天井に昇る事を防ぐ爲に少量のタルクをベトリ皿の周壁にこすりつけておいた。この試験の結果は第 3 表の通りである。

この表に依ると(28)の pp'-Dichlorodiphenylmethane は相當有効であつてこの虫に對して余り有効でない DDT の結果よりは明らかに優れてゐる。その他の化合物の効力は余り見るべきものがないが、この場合は Cl のない(25), (27), (30), が何れも無効なのは興味がある。

第 3 表

物質 番 號	化 學 構 造	試験 次數	% x co	死虫數(括弧内は瀕死 反轉虫數)			
				24hrs	48hrs	72hrs	96hrs
コ ン ト ロ ール	無 處 理	1	—	0	2(1)	4	4
		2	—	0	0	(1)	2
25	アルコール及 びタルク壁	1	酒精 1	0	2(1)	2(1)	3
		2	2	0	1	1	1
26	R-CO-R	1	0.1 x 1	1(1)	1(1)	2(2)	3(1)
		2	0.1 x 2	(2)	(2)	1(1)	3(2)
27	Cl-R-CO-R-Cl	1	0.1 x 1	1(1)	2	2(1)	2(1)
		2	0.1 x 2	(6)	2(5)	4(5)	5(6)
28	R-CH ₂ -R	1	0.1 x 1	(1)	2(1)	2(1)	2(1)
		2	0.1 x 2	0	0	1	1(2)
29	Cl-R-CH ₂ -R-Cl	1	0.1 x 1	5(5)	7(3)	11(6)	12(6)
		2	0.1 x 2	(20)	3(17)	7(13)	13(7)
30	Cl-R-CCl ₂ -R-Cl	1	0.1 x 1	1(2)	4	4(1)	5
		2	0.1 x 2	1(5)	1(7)	4(5)	5(7)
31	R-CH ₂ -CH ₂ -R	1	0.1 x 1	2	2	2(1)	3
		2	0.1 x 2	(2)	(2)	(2)	1(4)
32	Cl-R-CH ₂ - CH ₂ -R-Cl	1	0.1 x 1	1	2(2)	4(1)	4(1)
		2	0.1 x 2	(9)	2(11)	7(6)	10(6)
33	Cl ₂ =R-CH ₂ - CH ₂ -R=Cl ₂	1	0.1 x 1	3(2)	6	6	6
		2	0.1 x 2	(3)	1(3)	6(4)	9(11)
34	Cl-R-CO-R(p-)	1	0.1 x 1	(1)	2	2(2)	2(2)
		2	0.1 x 2	0	0	0	0
35	Cl-R-CO-R(o-)	1	0.1 x 1	2	2	2(2)	3(1)
		2	0.1 x 2	0	0	0	0
1	DDT (参考)	1	0.1 x 1	1(1)	2(18)	4(16)	7(13)
		2	0.1 x 2	(20)	2(18)	9(11)	10(10)

4) ヒメマルカツオブシムシ *Anthrenus verbaci* L.

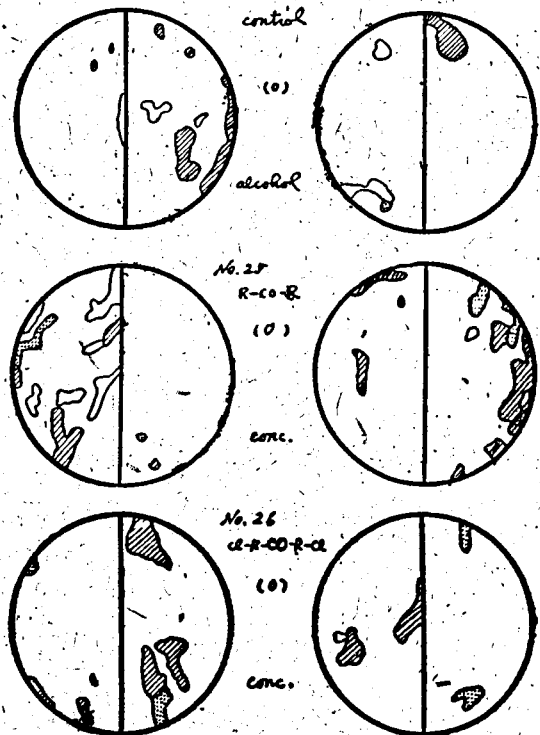
昭和22年5月研究所附近に咲いたマーガレット

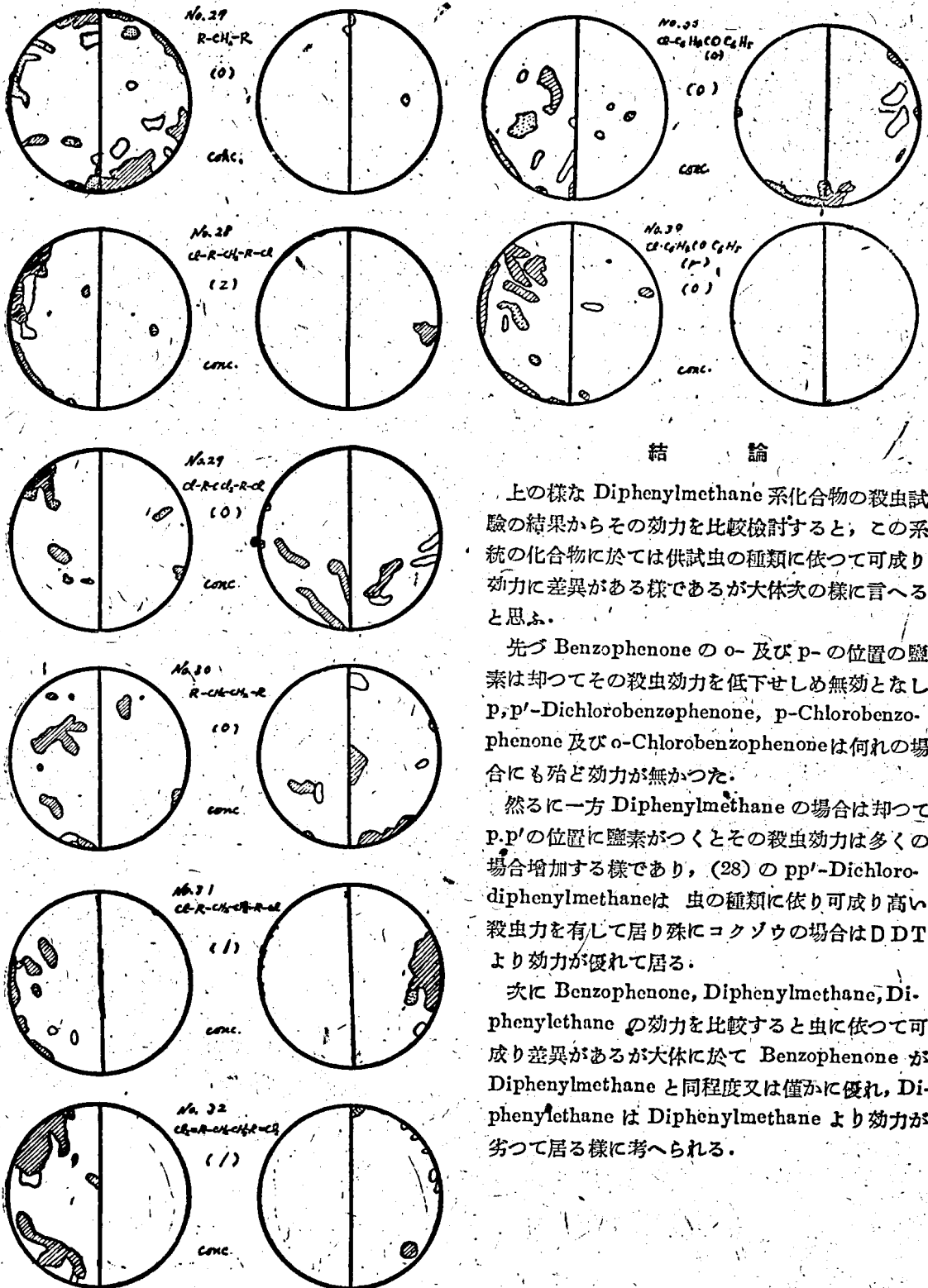
シユンギク等の花から成虫を採取して毛布上に産卵孵化せしめて得た幼虫を9月1日より使用した。その方法は徑6cmのベトリ皿に丁度はいる様に毛布を円形に切り更にこれを切半し一方の半円にはその毛布の重量の 1/1000 に相當する夫々の化合物を含有する酒精溶液を吸収せしめた後これを自然乾燥させベトリ皿てにれ幼虫を5匹宛この中にに入れて15日毎に4回毛布の餘害状況及び幼虫の脱皮死亡状況を観察記録した。次の第1圖に於ては便宜上2ヶ月後(最後の観察時)に於ける蝕害状況を示す事にする。

- 比較的浅い蝕害を示す。
- 中間程度の蝕害を示す。
- 比較的深い蝕害を示す。

尙括弧内の數字に死虫數を示す。(4回の観察時に於て死虫は取り出して新たに補充して5匹にしておいた。)

この回に於て余り蝕害を示して居らないのは(28)であつて、このものはコクゾウの殺虫試験にも良好な効力を示して居る。これ以外の化合物の蝕害状況には大差なく何れも大体コントロール程度の蝕害を受けてゐる。





結 論

上の様な Diphenylmethane 系化合物の殺虫試験の結果からその効力を比較検討すると、この系統の化合物に於ては供試虫の種類に依つて可成り効力に差異がある様であるが大体次の様に言へると思ふ。

先づ Benzophenone の o- 及び p- の位置の鹽素は却つてその殺虫効力を低下せしめ無効となし p,p'-Dichlorobenzophenone, p-Chlorobenzophenone 及び o-Chlorobenzophenone は何れの場合にも殆ど効力が無かつた。

然るに一方 Diphenylmethane の場合は却つて p,p' の位置に鹽素がつくとその殺虫効力は多くの場合増加する様であり、(28) の pp'-Dichlorodiphenylmethane は 虫の種類に依り可成り高い殺虫力を有して居り殊にコクゾウの場合は DDT より効力が優れて居る。

次に Benzophenone, Diphenylmethane, Diphenylethane の効力を比較すると虫に依つて可成り差異があるが大体に於て Benzophenone が Diphenylmethane と同程度又は僅かに優れ、Diphenylethane は Diphenylmethane より効力が劣つて居る様に考へられる。

文 獻

- 1) 浜田, 笹川, 大野: 防虫科學, 10, 8 (1948)
- 2) 浜田, 笹川, 大野: 防虫科學, 10, 17 (1948)
- 3) 高野, 上田, 村澤, 大野: 防虫科學, 7, 8, 9, 11 (1947)
- 4) Organic synthesis, vol 1 (邦譯), P. 96,
- 5) Organic synthesis, vol II, P. 397
- 6) Montagne: Rec. trav. Chim. 25, 390.
- 7) 由良, 橋本: 工化, 47, 1814 (1144)
- 8) Silva: Comp., rend., 89, 607
- 9) Montagne: Rec. trav. Chim., 26, 263
- 10) Overton: Ber., 26, 29

R é s u m é

In this report we adopted as the standard compound benzophenone, which is known as a moderately effective compound. Ten compounds of diphenylmethane series have been synthesized and tested biologically upon several insect species.

The following ten compounds have been synthesized chiefly by Friedel-Crafts reaction.

Benzophenone, o-chlorobenzophenone; p-chlorobenzophenone; p, p'-dichlorobenzophenone; diphenylmethane; dichlorodiphenylmethane; p, p'-dichlorodiphenylmethane dichloride; diphenylethane; p, p'-dichlorodiphenylethane; tetrachlorodiphenylethane.

The insecticidal activity of these ten compounds were tested against the following four species.

1. *Stephanitis nashi* ESAKI et TAKEYA
2. *Armadiillidium vulgare* LATR.
3. *Calandra oryzae* L.
4. *Anthrenus verbaci* L.

The results obtained show that the insecticidal activity differs according to the species of insects. We may, however, conclude as follows;

In benzophenone, para or ortho position of chlorine atoms decreases the activity of compounds, and p, p'-dichlorobenzophenone, o- and p-chlorobenzophenone are all inactive. But para position of chlorine atom in di-phenylmethane increases the activity in many cases, and p, p'-dichlorodiphenylmethane is moderately active in some cases and more active than DDT particularly against *Calandra oryzae* L. When benzophenone, diphenylmethane and diphenylethane are compared, generally benzophenone is almost equal to or at most a little effective than diphenylmethane, which is superior to diphenylethane.

(Takei Laboratory, Chemical Institute of Kyoto University.)