

Studies on the Synthesis of BHC (benzene hexachloride) I. Preliminary Experiment on the Manufacture of BHC 1. Arihiko YAMAMOTO, Tadao KAMESAKI, Michiyo KASAHARA

(Agricultural Chemical Laboratory, Kyoto University and Chemical Laboratory, Osaka Gas Co.) Received April. 30, 1949. *Botyu-Kagaku* 12: 1—5, 1949 (With English résumé p. 4)

BHCの合成に関する研究 1. BHCの工業的製法の基礎研究 1 山本有彦・龜崎忠夫・笠原三千世
(京都大學農藥化學研究室及び大阪瓦斯中央研究所) 24. 4. 30 受理

BHCは殺虫剤として大きな將來性が期待されるので我國でも過去一年間に急に各所で製造が行われ始めた。併し現在まで工業的製造に関する明確な數字の發表は見えない。又外國の文獻も吾々が入手し得たものは本誌11號、24～59頁に挙げたが製法に関するものは何れも抄録であつて詳細は不明である。²⁾

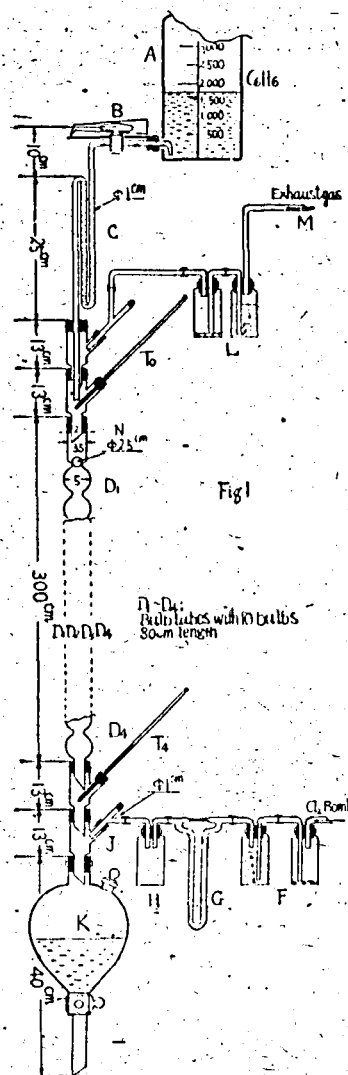
以下に述べる研究は吾々が過去一年間の短い間に暗中摸索的な初期實驗から出發して色々迷つた後に到達した結果であつて、未だ決して完成したものではないが、我國の現在で最も安價に行い得る實用性のある工業的製法の模型實驗の一つだと考えたので、多々不備の点もあるが兎に角茲に詳細を發表して、BHCの製造に従事する諸氏の強力な批判を求め、同時に今後の發展の捨て石にもなればと念願する次第である。

Benzene に塩素が光線照射下に作用すれば、添加が起り、同時に觸媒があればその種類によつて時には添加が又或る場合には置換が起る。而して反應速度は光線、溫度、觸媒によつて變る。これらの知識を基礎として吾々は實驗を始めた。從來の文獻による Alkali を使用するというのも、この反應に於て觸媒という言が正しいかどうか疑しいのであつて、屢々想像される様に塩素と Alkali から生ずる NaOCl 又は HOCl が役立つのかも知れない又副反應の結果生ずる少量の塩酸の中和除去に Alkali が役立つのかも知れない。之等の機構に関しては今後の研究に譲り、今回は専ら光線だけを用いて benzene に塩素を添加させる方法について考えた。

實 驗

實驗裝置: benzene と塩素を反應させる場合考えられる

- 1) 本研究は京都大學の武居教授の御指導のもとに大阪瓦斯中央研究所で行つたもので、特に同所の研究課長和栗正男氏には色々御世話になり、又 Y 体の分析は全部京大農藥化學研究室の中島助教授並びに木岡茂、勝村安行及び小橋逸吉氏等の御世話になつたものである。茲に之等の諸賢に深甚の謝意を表する次第である。
- 2) 唯 J. Neill, A. E. Mc Ilhinney, R. G. Dunlop: Can. Chem. Process Inds. 32, 337-8, 340 (1948) については東亞農藥株式會社須賀藤七氏の御厚意により詳細を知ることが出来た。茲に同氏に對し厚く御禮申し上げる。



狀態は液狀 benzene と瓦斯狀塩素の二相反應が最も普通であり、更に光線の最も有効な照射法を加束すると裝置としては多連球型硝子管の上方から benzene を内壁に沿つて流下させ塩素を下方から瓦斯狀に吹き込むのが最も簡単なものといえる。そこで吾々は Fig. 1 に示す様な裝置を組立て使用した。即ち benzene は下口瓶 A から活栓 B を經て硝子管 C を通り硝子製多連球型の反應管 D 内に注ぐ。塩素瓦斯は bomb から洗氣瓶 F、流量計 G、安全瓶 H を經て吹込口 J から反應管 D₄ に入る。かくて benzene は反應管 D の内壁に沿つて薄膜狀に流下し

塩素は D 管内を順次に上昇し、互に交流する間に光線を受けて反應する。反應液は受器の分液漏斗 K に集り、過剰の塩素其の他の廢氣は、氣密裝置 L を經て臭突 M に出る。benzene の流下速度は長柄付き活栓 B で加減し、塩素は bomb 活栓に長い把手をつけて調節する。各 D 管上部に中空硝子球 N を入れる。之は benzene が管の内側の

全面に薄膜となつてひろがることゝ、塩素が benzene に接觸することゝを助ける。尙實驗は光線として太陽光線を利用したので本装置は日當りのよい屋外に組立てゝ使用した。

實驗操作及結果：反應を行うには先ず塩素 bomb を開き反應管中の空氣を塩素で置換し、次いで benzene を流下する。benzene の流量は實驗中常に一定に保ち、塩素は反應狀態に應じて調節し不足せぬ様にする爲に常に多少の廢氣があるか無いかの程度に保つ。この時 L 内の水の深さに相當する壓力が反應管内にかゝることになる。反應は主として D_2 及び D_3 で行われるので吾々は D_3 の下部の溫度を反應溫度として測定した。benzene 3 l を流し終れば塩素を止め、これで第 1 回の反應を終える。受器 K 内に集つた反應液は結晶を折出する場合もあるが共に下の活栓を開けて、別の容器に移し全重量を秤量する。反應液は暫く日光に曝して溶解している遊離塩素の色を消失させ、反應を完結させた後一夜放冷して結晶を完全に折出させ、約 10° で濃別し濃液の比重を測つた。結晶は一日間風乾後秤量する。濃液は 100cc づつ 2 ケ採取し蒸氣蒸留して未反應の benzene を除去した後殘留物を風乾秤量する。この殘留物及び結晶について polarograph 法³⁾により γ 体含量を定量した。 γ -heptachloro-

cyclohexane⁴⁾ 等の混在する時は夫々適當な補正をした。

以上の第 1 回の反應によつて γ 体含量 3% の結晶約 600g と γ 体 20% の蒸氣蒸留殘留物約 600g とを得た。茲で吾々は更に γ 体含量の多い結晶を得る爲に次の方法を試みた。即ち第 1 回の濃液に新しい benzene を加えて 3 l とし第 1 回と同様に反應させ、各測定値を求めた。次いで第 2 回目の濃液に又 benzene を加え 3 l とし更に反應させた。こうして 15 回まで繰返した時の結果は Table 1 に示す通りである。

Expt. 1 は晴天のみを選び benzene を 6 l/hr の割合で流下させた。Expt. 2 は曇天のみに 3 l/hr の速さで Expt. 3 は晴天に 4 l/hr、Expt. 4 は曇天に 4 l/hr で流下させたものである。其の他の操作は Expt. 1~4 共に何れも同様に行つた。

尙本實驗は昨年 12 月から今年 3 月にわたつて行つたが光線の明るさはマツダ照度計第 2 號 B 型の受光面を狭めたもので測定した。測定値は Table の light factor の項に記したが、12 月の快晴の正午の明るさを 100 とする相對的な値を示す。

3) 鈴木、中島：防蟲科學，10，31~37 (1948)

4) 中島、勝村、大久保：防蟲科學，11，3~11 (1949)

Table 1

Expt. No.	React. No.	Light factor	React. temp.	Fresh C_6H_6 added	Total wt. after react.	Crystal		Filtrate Sp. G.	Residue	
						wt.	γ content		in filtrate	γ content
1	1	130	62	[3000]	3285	384	3.1	0.990	19.1	26.0
	2	"	70	350	3320	461	4.6	1.022	25.5	27.5
	3	"	65	640	3590	671	6.1	1.062	31.9	24.2
	4	"	60	600	3455	371	3.9	1.071	32.7	29.1
	5	"	63	415	3515	349	5.3	1.106	39.8	25.7
	6	"	65	600	3850	690	6.4	1.122	41.7	24.6
	7	"	60	480	3760	577	7.4	1.151	45.7	38.8
	8	"	64	680	3920	916	9.6	1.162	50.2	40.6
	9	"	68	810	4015	1250	17.3	1.177	49.0	34.3
	10	"	64	1000	4010	1083	10.8	1.166	48.4	39.0
	11	120	65	830	3690	610	9.1	1.164	48.0	37.5
	12	135	—	680	3860	885	14.1	1.181	50.0	34.8
	13	110—35	67	860	3785	535	12.0	1.168	49.8	37.5
	14	—	62	630	3688	341	9.3	1.172	54.8	30.6
	15	130	65	640	4070	854	10.3	1.180	52.5	32.1
2	1	100	62	[3000]	3420	600	3.2	0.996	21.2	26.7
	2	"	65	435	3570	785	5.9	1.044	29.2	31.9
	3	130	68	650	3800	893	5.5	1.078	35.8	33.5
	4	110	65	615	3725	800	8.5	1.112	40.9	24.7
	5	"	63	625	3835	733	7.7	1.138	44.4	30.3
	6	100	63	600	3667	1140	9.6	1.170	51.2	28.2

2	7	80	50	1045	3355	400	11.0	1.143	45.7	38.6
	8	100-30	50	550	4490	1680	11.8	1.213	51.5	35.7
	9	100-20	51	1200	4260	1540	11.3	1.197	41.0	24.9
	10	100-25	66	1160	4318	1645	13.7	1.206	51.0	38.6
	11	125-30	67	1070	4170	1329	13.7	1.189	53.1	38.7
	12	120	59	1050	4090	1055	14.3	1.185	52.6	33.6
	13	"	62	760	3865	465	9.9	1.188	56.2	50.8
	14	110	62	510	3955	1060	12.5	1.204	61.5	24.3
	15	"	63	990	4195	1315	11.7	1.178	53.8	41.8
3	1	130	68	[3000]	3440	600	2.9	0.985	22.3	26.2
	2	"	65	465	3825	1290	10.7	1.056	30.0	33.3
	3	"	64	1260	3675	830	9.0	1.094	37.3	32.5
	4	"	65	800	3050	1382	13.3	1.138	44.8	34.8
	5	125	63	1010	3870	875	7.7	1.139	44.9	37.1
	6	120	65	710	4025	1040	8.2	1.161	47.2	38.0
	7	135	62	680	4030	1630	15.0	1.196	54.0	37.9
	8	"	67	1330	3845	660	9.9	1.155	48.1	45.0
	9	"	64	540	4145	1530	11.0	1.186	54.0	45.0
	10	"	65	1240	3766	389	7.5	1.161	50.9	37.2
	11	130	63	455	4040	1010	13.3	1.188	53.2	35.2
	12	"	63	860	4065	1215	16.2	1.197	54.2	30.8
	13	"	66	1050	4255	1270	13.1	1.202	53.2	30.8
	14	"	70	900	4075	1160	14.0	1.210	56.2	33.4
	15	"	68	970	3800	725	10.9	1.188	—	37.3
4	1	110-30	65	[3000]	3510	555	3.8	0.989	23.5	22.1
	2	130	57	430	3410	582	6.9	1.028	29.7	22.2
	3	100	52	800	3520	533	5.2	1.059	35.7	24.6
	4	"	56	550	3600	590	6.0	1.098	40.3	30.8
	5	"	62	580	3790	780	4.6	1.120	42.0	30.7
	6	130	65	650	3790	1185	6.3	1.147	45.2	30.7
	7	120	66	960	3870	750	9.5	1.150	45.5	34.3
	8	"	65	640	3825	595	9.4	1.161	47.4	30.8
	9	"	64	1080	3900	875	9.5	1.151	47.5	35.8
	10	110	65	690	3930	805	12.0	1.165	48.1	35.7
	11	100	63	815	3850	505	10.1	1.162	49.8	37.5
	12	110	63	610	3960	795	11.6	1.183	51.5	33.6
	13	"	62	680	3810	470	8.4	1.182	53.1	35.1
	14	100	58	700	3800	680	12.2	1.169	48.8	37.2
	15	110	62	730	3870	555	11.0	1.182	50.4	33.2

茲に得られた BHO は結晶部は白色の結晶であり、蒸気残留物は淡黄乃至黄褐色で第10回目頃までは固体であるが、其れ以後は少し軟かな半固状となる。

尙本実験の様に各回毎に新しい benzene を加えることなく、反応混液をそのまま次回に反応させ、之を繰返した Expt. 5 の結果は Table 2 の通りである。

Table 2 (Expt. 5)

React. No.	C ₆ H ₆ or filtrate at beginning	Light factor	Rate of C ₆ H ₆ or liquid feeding	React. Temp.	Total wt. after react.	Crystal wt.	γ content	Filtrate Sp. G.	Residue in filtrate	γ content
1	4000 cc	100	3 l/hr	61 °C	4780 g	930g	4.8%	0.995	23.6%	26.2%
2	3650	110	4	64	4480	1295	3.6	1.058	33.7	35.5
3	2310	130	4	65	3140	885	10.7	1.041	44.6	37.3
4	1680	125	4	64	2300	610	17.3	1.210	55.6	33.8

以上の實驗に用いた benzene は大阪瓦斯西島工場製の純 benzene である。又 benzene 及び塩素に對する收率も記載すべきではあるが、本實驗の規模の小さいこと及び測定用試料採取が多いので誤差が大きくなることを懼れてこの數字は略して置く。併し本方法を整備された工業單位で實施する場合には塩素の損失は極く微量の副反應に使用されるもの以外單に逸出による損失等は殆ど無い。又 benzene は結晶に附着して失われるものが最大の損失である。従つて塩素に對しては利用率 95% 以上、benzene に對しては 85% 以上と見て大した誤差は無いと思う。又 BHC の有効体である γ 体は如何にしたら増加しうかと云うことも實驗中常に考へて來たが今日までの所では何等傾りになる反應條件を見出してない。

要 約

1. 濃液の比重は何れの實驗に於ても初めは毎回次第

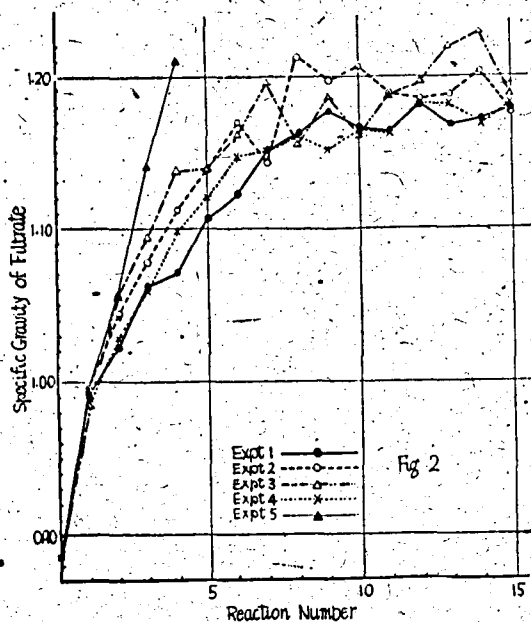


Fig 2

に上升するが8回目頃に略々1.17に達し、それ以後はその附近を上下し概ね一定となる(Fig. 2)。

2. 結晶及び濃液の蒸気蒸留残留物の γ 体含量も亦7回目頃迄は次第に上升するが、この頃より略々一定となり、結晶部では平均12%、濃液部では33%となる。これらのことは7~8回目頃からは濃液ではその中の各異性体の割合が夫々の溶解度に對應した一つの平衡状態に達し従つて毎回生成する γ 体の大部分が結晶部に含まれるに至るのだと考えられる。

3. 尚この状態は毎回新しい benzene を補給すれば7~8回を要するか新 benzene の補給をせず濃液をそのまま次の反應に供すれば Expt. 5 (Table 2) に示すように3~4回で到達しうる。

4. 本反應では光の強さにより反應率が変わるが太陽光線を利用する限り晴曇のあることは止むを得ない。併し濃液の比重變化は Expt. 1 と 4, 2 と 3 に於て特に類似した傾向が見られ、時 6 l/hr と曇 4 l/hr、晴 4 l/hr と曇 3 l/hr が略々同等の反應率であると考えられるから曇天には晴天の場合よりも benzene 又は濃液の流下速度を少しく遅らせることによつて概ね同じ反應率を保ち得る。

5. 以上の模型實驗から BHC の γ 体12%前後の結晶を得るには、全く蒸留操作なしに benzene と塩素の反應物を冷却、濃過するだけで連續的に作業出来ることが明かになった。

6. 若し BHC の γ 体30~35%のものを必要とする場合には本連續反應中の第6回目以後の濃液を一部分蒸気蒸留すれば目的が達せられる。

7. 本單位實驗室的操作はそのまま數單位並行に實施する事によつて比較的簡単に BHC の工業的生産に應用することが可能であると考えられる。勿論その際には反應管を必要に應じて更に大きくし又反應管以外の部分は許される限り硝子以外の適當な資材を使用する事が作業能率をよくするであらう。

Résumé

Production of BHC was tried on a laboratory scale. In the presence of the sunlight benzene is photochlorinated in the column which is made of glass. The apparatus used is shown in Fig. 1.

Benzene was fed through the top of the column, while chlorine was supplied through the bottom. The rate of feeding of chlorine was regulated so as to supply enough for reacting with benzene but to prevent its escape in the waste gases.

A batch run is conducted as follows: The air in the column is replaced by chlorine before the feeding of benzene begins. A measured quantity of benzene—3 liters in every experiment—is fed, while reaction is carried on and reaction-mixture drips into the reservoir. Then the reaction-mixture is transferred into another vessel, where in the reaction between the benzene and dissolved chlorine is completed by exposing to the sunlight. After cooling one night, the crystals are filtered. The speci-

the gravity of filtrate is measured at 10°. A measured quantity of the filtrate—100cc—is distilled with steam to remove the unchanged benzene. The steam-distillation residue and crystal product are dried and the content of γ -isomer is determined by polarographic method.^{3) 4)} Then the fresh benzene is added to filtrate, till the resulting quantity amounts to 3 liters, and this liquid is subjected to further chlorination in the same manner as the foregoing run. Repeating this procedure, we carried on the reaction 15 times in every experiment, excepting Expt.5.

Expt.1 was carried under a fine weather, and the rate of feeding of benzene or the liquid was maintained at 6 liters per hour. Expt.2 was carried under a cloudy weather, at 3 liters per hour. Expt.3 was carried under a fine weather, at 4 liters per hour. Expt.4 was carried under a cloudy weather, at 4 liters per hour. At Expt.5 we did not add the fresh benzene to filtrate, and the very filtrate was subjected to further reaction, and this procedure was repeated 4 times. The data in these experiments are shown in Table 1 and 2. "Light factor" in these tables is the value measured by luxmeter which sensibility was lowered, and 130 is correspondent to the brightness at the noon of the fine december day.

It was found that the specific gravity of filtrate and the content of γ -isomer in the crystal products and the steam-distillation residues increased gradually at early stage, but since the 7th or 8th reaction these were almost invariable. (Fig.2) In this state, the content of γ -isomer was about 12% in crystal product, and about 36% in the steam-distillation residue.

It is concluded that the crystal product of BHC which contains 12% γ -isomer is obtained easily and continuously by these procedures. And if wanted, the product containing 36% γ -isomer can also be obtained from the filtrate.

Studies on the toxic components of Stagger bush I. Synthesis of Asebogenin. Takashi

HIGUCHI. (Agr. Chem. Labor. Kyoto University.) Received April 30 1949. *Botyu-Kagaku* 12: 5—9 1949 (with English résumé, p. 9)

馬酔木の殺虫成分に関する研究¹⁾ I Asebogenin の合成 樋口 幹 (京都大学農薬化学研究室)

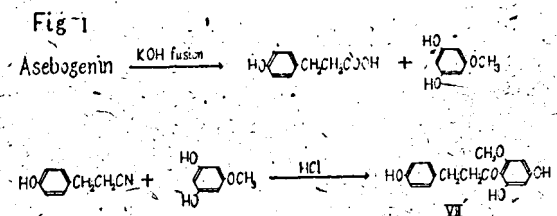
24. 4. 30. 受理

馬酔木 (*Pieris japonicum* D. Don, 石南科) の一つの殺虫成分 Asehotin の aglycon である asebogenin に関しては Eykman²⁾ 以来数氏の研究がある。其の構造に就て M. Briedel 及び A. Kramer³⁾ は phloretin (X) と同一物であるとしたが田村⁴⁾ 及び村上⁵⁾ 両氏は別々に加里熔融に依り phloretinic acid と phloroglucinmonomethylether とを得 phloretinmonomethylether が正しいとした。CH₃O 基の位置に関しては phloroglucinmonomethylether と phloretinic cyanide との Hoesch 反応に依る縮合物即ち phloretin-2-methylether (VI)⁶⁾ が asebogenin と異なるという理由から asebogenin は phloretin-4-methylether (VII) であるべきだとした (Fig. 1)。

1) 本研究は卒業論文實驗であつて主に武星先生指導の下に行つた。同教授及び色々の御世話になつた同研究室の諸氏に感謝する。

2) B. 16 2719 (1833) 3) C. 1932, [393, 468. 1933, [3289. 4) 日化誌 57 1141 (昭11)

5) 薬學 55 649 (昭11)



筆者は直接 phloretin-4-methylether (VII) を合成して其の構造を確定しようと試みた。即ち以下に記載する様に dihydrocinnamic acid (I) を一つは benzylchloride と ethylmagnonate から合成し、又次には benzaldehyde と acetic anhydride から cinnamic acid を経て水添して合成して見た。その収量から見て後の方法の方が優れて居る。dihydrocinnamic acid から常法に依て p-nitro, p-amino を経て p-oxy 化合物即ち phloretinic acid (II) に導いたが第1 反応の際 o-nitro 化合物との分離が難しく収量を悪くした。p-nitro の p-amino への還元は色々試みたが結局實驗の部に記載する ammonia 水と FeSO₄