

Studies on the Synthesis of BHC III. Preliminary Experiment on the Manufacture of BHC. 2. Aribiko YAMAMOTO, Tadao KAMESAKI, Michiyo KASAHARA (Agricultural Chemical Laboratory, Kyoto University and Chemical Laboratory, Osaka Gas Co.) Received Nov. 15, 1949. *Botyu-Kagaku* 14: 20-23 1949 (With English résumé p. 23)

BHC の合成に関する研究⁽¹⁾ III. BHC の工業的製法の基礎研究 2. 山本有彦・亀崎忠夫・笠原三千世 (京都大学農薬化学研究室及び大阪瓦斯中央研究所) 24. 11. 15. 受理。

我々は先に BHC の一製法として硝子製の多連球形反応管を用い、benzene を内壁に沿って薄膜状に流下させ、鹽素瓦斯をこれと逆方向に上昇させて太陽光線下に反応させる方法⁽²⁾について報告したが、その際の生成物はそのポーラログラムからみると heptachlorocyclohexane の混入することが明かであった。この heptachloro 化合物の生成は唯單に副生した monochlorobenzene から生ずるのみでなく一旦生成した BHC 異性体から行はれることも考えられるので heptachloro 化合物の生成は嚴に避けねばならない。而して heptachloro 化合物生成の原因の一つは反應温度の高いことであると考えられるので、今回は出来るだけ低温度で反應させ生成物について検討することにした。冷却法としては簡單に行い得ることを目途として反應管に外套管を附し水冷した。その結果この程度の冷却でも反應率は増加し生成物の γ 体含量も高く明かに効果が認められた。

尚連球形の反應管では外套管を附けることが困難であるから、反應管として直管を使つて試験し、連球管に比して劣らず直管で充分であることが分つた。

更に從來の反應管の上部に飽和槽を附し、こゝで benzene に予め鹽素を溶解飽和させた後反應管を流下させる新方法を試みた。これは從來の流下式による生成物中に heptachloro 化合物の存在する原因の一つが反應管上部で生じた γ -BHC が流下する間に更に鹽素化されることにありと考へられるので、生成した BHC が濃厚な鹽素ガスと接觸することのないようにする爲である。結果は反應量に於ては從來の方法と大差ないが、 γ 体含量は予期の如く稍々優つている。

尚 BHC 製造中に於る benzene の損失は可成り大

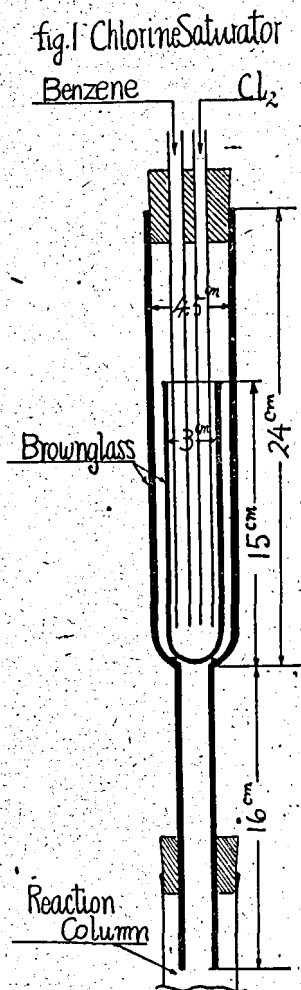
きいと言われる向もあるが、吾々は今回の實驗を行うに當つて仕込む benzene の量及び反應後の反應液の重量を出来るだけ正確に測定し、反應中の損失を計算した所、損失の比較的少い事が明らかとなつた。

實 驗

裝置 本實驗に用いた裝置は概ね前報⁽²⁾に述べた通りであるが、反應管の高さを短縮して約 2m とし、毎密裝置は除去した。その場合反應温度が高い時は屢々 benzene の蒸発逸出が起るので排氣管は Liebig の冷却器を直立にして benzene の損失を避けた。又使用した benzene の量を正確にする爲に benzene 槽は分液漏斗とし仕込んだ benzene が全部反應管中に入るようにした。

又冷却反應では冷却しない場合の反應管と同じ内管をもつ球型冷却器を連結して反應管とし、これに水を通じて冷却した。尚球の直径は 5 cm. 直管の反應管は径 3 cm である。

飽和槽を用いる反應では飽和槽を反應管の上につけ、こゝへ benzene 及び鹽



(1) 本實驗は大阪瓦斯中央研究所で行つたが、終始御懇篤な御指導を賜つた京都大学武居教授、 γ 体の定量の勞を煩わした京都大学農薬化学研究室中島助教授、木岡茂氏、勝村安行氏、並びに實驗を行うに當り種々便宜を與へられた中央研究所和藥課長、西島工場の北村工場長、堤化工部次長、化工部試験室の瀧井氏、加藤氏に茲に深甚の謝意を表する。

(2) 山本有彦・亀崎忠夫・笠原三千世: 防虫科学. 12: 1~5 (1949)

素を仕込み排氣管は反應管の下部に附ける。飽和槽の構造は Fig 1 に示す通りで、内管内で鹽素を溶解飽

Table 1. Bulb tube, in counter current.

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index	Cooled				not Cooled			
		React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ content	React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ content
		T ₁	T ₂			T ₁	T ₂		
6 l/hr	4	30°	45°	7.9 %	11.6 %	69°	59°	7.2 %	10.5 %
	5	31	44	9.1		60	57	7.4	
	6	31	45	10.2		68	60	8.6	
	7	49	39	11.4		69	59	9.5	
	8	49	42	12.4		69	60	10.1	
	9	50	44	13.6	12.3	69	60	9.9	10.4
	10	51	46	14.2		69	60	10.2	
	11	52	44	14.6		69	60	10.2	
	12	52	44	14.9	12.6	70	60	10.5	10.6
12 l/hr		36	31	6.6		70	60	5.1	
	10	35	45	7.7	11.8	70	60	6.2	11.4
	12	40	45	8.2		70	60	6.3	

Table 2. Bulb tube, with Chlorine Saturator

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index	Cooled				not Cooled			
		React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ content	React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ Content
		T ₁	T ₂			T ₁	T ₂		
6 l/hr	4	30°	24°	6.9 %	9.9 %	71°	72°	7.2 %	10.4 %
	5	39	24	8.1		69	70	8.3	
	6	40	23	9.5		70	73	9.9	
	7	35	25	10.0		70	72	9.5	
	8	52	26	11.4		70	72	10.1	
	9	45	25	12.3	14.4	65	69	10.5	10.7
	10	54	28	13.7		67	70	10.7	
	11	55	37	14.1		67	70	10.9	
	12	54	28	14.2	13.6	69	71	11.3	12.0
12 l/hr	8	36	27	6.7		69	71	6.3	
	10	45	28	7.5	12.1	68	70	6.8	10.8
	12	54	31	8.9		67	70	7.4	

Table 3. Straight tube, in counter current

C ₆ H ₆ charge	Cl ₂ Index	Cooled				not Cooled			
		React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ content	React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ Content
		T ₁	T ₂			T ₁	T ₂		
6 l/hr	4	25°	45°	7.4 %	9.1 %	66°	55°	7.1 %	9.5 %
	5	30	50	8.9		66	54	7.9	
	6	42	51	10.3		66	54	9.1	
	7	42	53	11.4		66	53	9.2	
	8	57	53	12.9		66	54	9.8	
	9	56	53	13.4	11.4	66	54	11.0	9.9
	10	56	52	14.2		66	55	11.3	
	11	59	49	14.3		66	54	11.3	
	12	56	53	14.8	11.4	66	55	12.2	10.1
12 l/hr	8	47	46	6.3		67	53	5.2	
	10	53	50	7.1	10.8	65	52	5.5	9.9
	12	49	45	8.0		66	55	5.9	

和した benzene はあふれて反応管内に流下し、光線を受けて反応する。尚飽和槽に濃褐色の厚硝子を用いたのはこゝで直ちに反応する事を避けるためである。

操作 先づ

管内の空気を鹽素で概ね置換した後、鹽素を一定の流速で通じつゝ同時に benzene を一定速度で流下させる。反應中反應液の温度を中部 (T₁) 及び下部 (T₂) で測定した。benzene 11 を流下し終れば鹽素の通入を止める。反應液は反應完結後重量を測定する。室温まで放冷した後 100 cc を採取し、蒸気蒸留して未反應の benzene を除去し残留物量を求めこれから生成 BHC 量を計算した。尚反應液中に結晶の析出してゐる場合には上澄液につき蒸気蒸留を行い、結晶は

Table 4. Straight tube, with Chlorine Saturator

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index	Cooled				not Cooled			
		React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ content	React. Temp.		BHC yield for C ₆ H ₆	γ Content
		T ₁	T ₂			T ₁	T ₂		
6 l/hr	4	42°	32.5°	6.6 %	15.0 %	65°	65°	6.3 %	9.8 %
	5	45	34	8.4		67	69	7.3	
	6	56	38	9.2		67	69.5	8.7	
	7	55	38	10.4		67	70.5	9.2	
	8	53	46	13.3		67	70.5	10.4	
	9	57	49	13.4	12.3	67	70.5	10.9	10.6
	10	58	49	14.0		66	70	11.6	
	11	58	54	14.6		67	70	12.3	
	12	55	55	14.0	13.4	66	70.5	11.6	10.6
	12	55	55	14.0	13.4	66	70.5	11.6	10.6
12 l/hr	8	46	36	5.9		64	69	5.1	
	10	49	35	7.4	11.3	66	69	6.3	10.3
	12	52	36	8.0		64	69	6.3	

濾集してその全重量を秤量した。

本報では連球型及び直管の反應管について夫々交流一冷却、交流一無冷却、飽和槽一冷却、飽和槽一無冷却の四種の實驗を行つたが各實驗区は benzene 流量 6 l/hr の場合につき鹽素流

量の異なるもの 9 種、benzene 流量 12 l/hr の場合につき鹽素流量の異なるもの 3 種の計 12 箇の單位實驗からなつてゐる。

尙本實驗は夏期の晴天又は明るい薄曇の日を選んで行つた。我々はこの程度の明るさの差は反應率その他に影響ないものと考えてゐる。

結果 實驗結果は次の表に示す通りである。表中 Chlorine Index とあるのは我々の用いた流量計の示度で、数の大きな程流量多く 4~12 は略々鹽素 22~42 g/min に相當する。

冷却の效果 反應温度は冷却しない場合は仕込んだ鹽素の量に関係なく略々一定であるのに対して、冷却した場合には鹽素の量を増すに従つて温度も上昇し冷却による温度降下は 40~15° で最高温度は 55° 以下に保ち得る。尙本實驗は気温 25~30°、水温 23~27° で行つたものである。反應率は使用 benzene に対する反應 benzene の割合で示してあるが、冷却しない場合は仕込んだ鹽素の量を増加しても收量はこれに比例しない、即ち鹽素の利用率は鹽素量の増加と共に低下する。所が冷却反應では Cl₂ Index 9 乃至 10 までは鹽素量の増加に伴行して收率も増加する。換言すれば benzene 及び鹽素を同量仕込んで冷却した場合には冷却しない時に比し BHC 收率は 1~4 割増加する。生成物中の γ 体含量は常に冷却した場合優れ、殊に benzene と鹽素を交流させる方法に於て著しい。

直管と連球管 流下法による反應では benzene は薄膜狀に流下するから鹽素との接觸従つて反應量はその表面積に比例すると考えれば、直管によつて連球管と同じ反應量を得るには我々の裝置では約 2 割長くせねばならない。所が實際は連球管 220 cm に対し直管 240 cm でまだ短いのに反應率は殆ど同率であつた。

即ち管の形は余り影響なく直管で充分である。

飽和槽を用いる方法 從來の交流の方法では benzene は流下する間次第に BHC 含量を増しつゝ順次濃厚な鹽素瓦斯と接觸する。従つて benzene は充分鹽素と反應するが、それと同時に生成した BHC も亦反應する機会を持つ訳である。このことは折角生じた γ -BHC が heptachloro 化合物等に変化する惧なしとしない。所が飽和槽を用いる方法では鹽素と benzene は同じ方向に洗れるので benzene は流下と共に BHC 含量を増すが、鹽素は下に行く程稀薄で生成した BHC が更に鹽素化される危険は少いと考えられる。事實反應温度を見ると飽和槽を用いる反應では主反應は反應管の上半でのみ行われてゐると認められ、 γ 体含量も僅かではあるが高く、上記の考は概ね正しいと言えよう。尙反應率では冷却しない場合は飽和槽を用いた方が收率がよく、冷却した場合には交流の方が多少上廻つてゐる。

反應中の benzene の損失 先に算出した BHC の量を反應後の全重量から差引いて差額を未反應 benzene とし、得た BHC の量から換算して反應 benzene の量を求め、これらの和を使用 benzene から差引いたものを反應中の損失とした。連球管による各實驗における損失の平均値を次に示す。

Table 5. Benzene loss during Reaction (per cent to benzene used)

C ₆ H ₆ Charge	in counter current		with Cl ₂ saturator	
	cooled	not cooled	cooled	not cooled
6 l/hr.	6.2 %	9.0 %	5.4 %	6.7 %
12 l/hr.	3.8	5.6	5.2	6.7

水冷した場合は当然損失少く、又鹽素の仕込量が増すに従つて損失も多くなる。しかし何れにしても 5~7% 程度であつて然も昔々の場合は反應管の長さが 2m 位で短いのであるから、更に長い場合には損失は一層少くなると考へられる。

要 約

1. 鹽素を溶解飽和させた benzene を太陽光線の照射している垂直の硝子製反應管内を薄膜状に流下反應させる BHC の製法を試みた。

2. 反應管に外套管を附し水冷することにより鹽素の利用率を良くし、且生成物の γ 体含量を増加する。

3. 反應管として從來用ひられた多連球管の代りに直管を用いた所、反應率も低下せず直管で充分であることを知つた。

4. 本報告中の各種反應法に於る反應中の benzene の損失を調べた所、使用 benzene の凡そ 5~7% であつた。從來製造中の損失が多いと云はれたが、原因は反應後の処理によるものと思はれる。

Résumé

We reported in the previous paper (Botyu-Kagaku, 12:1-5) a process for preparing benzene hexachloride (BHC). This is made by passing benzene as a film to countercurrent to chlorine in a vertically set glass tube with many swellings (bulb tube) while exposing the reactants to sunlight. It is found by polarography that BHC thus produced contains heptachlorocyclohexanes. These are produced by chlorination of chlorobenzene (by-product in BHC-synthesis) and the BHC isomer produced. From this point of view, the finding of the condition, in which heptachlorocyclohexanes are not produced or are reduced, is very important. To give the solution of this problem, we made two trials which could be easily carried out. The one is cooling of reaction column by water from the outside, the other is a process using chlorine saturator. Chlorine saturator (Fig. 1) is consisted of inner tube and outer tube, and both are made of dark brown glass for preventing the instant reaction of benzene and chlorine in saturator. Chlorine saturator is attached on the top of the column. Benzene and chlorine are altogether charged into saturator in which chlorine is dissolved and saturated in benzene, the benzene containing chlorine runs over the inner tube and pours down into the reaction column exposed to sunlight and then benzene react with dissolved chlorine. On the respect of gamma isomer content, these two methods are both effective, and cooling increase the BHC yield for chlorine used. Bulb tube is inconvenient in covering by outer tube in order to cool, so we tried to use straight tube instead of it. And we found that the straight tube acted enough for the bulb tube. It is often said that benzene loss in BHC production is considerably large. But in our results benzene loss during reaction is relatively small. So benzene loss during treatments after reaction is truly large. We recommend the method using the chlorine saturator and cooling by water for BHC production.

Studies on the Synthesis of BHC IV. Preliminary Experiment on the Manufacture of BHC 3: TAJAO KAMESAKI, MICHIO KASAHARA (Chemical Laboratory, Osaka Gas Co.)
Received Nov. 15, 1949. Botyu-Kagaku 14: 23-26 1949 (with English résumé p. 26)

BHC の合成に関する研究⁽¹⁾ IV. BHC の工業的製法の基礎研究 3. 危崎忠夫・笠原三千世
(大阪瓦斯中央研究所) 24. 11. 15. 受理

前報⁽²⁾に於て、BHC 合成反應の際に鹽素飽和槽を用ひる場合と交流の場合との各々に就き、水冷の有無による γ 体含量及び benzene に対する收率に及ぼす影響を研究し、何れも水冷の場合の方が無冷却の場合よりも γ 体含量及び收率共に良くなることを報告した。

所が此の實驗に用ひた benzene 量は何れも 1 l に過ぎず、之だけで反應が充分に行はれたか否かは疑問であつた。特に工業的に多量の benzene を反應させる場合にその最初の 1 l 位で充分に反應率も上昇して

反應恒常状態に達し、しかもこの状態が反應終了迄維

(1) 本研究は大阪瓦斯中央研究所で行つたが、終始御懇篤な御指導を賜つた京都大学武居教授、山本有彦氏、 γ 体の定量の勞を煩わした京都大学中島助教授、木岡茂氏、勝村安行氏、並びに大阪瓦斯中央研究所和藥課長、北村西島工場長、堤化工部次長に深く感謝する。

(2) 山本有彦・危崎忠夫・笠原三千世：防虫科学 14: 20~23 (1949)