

Studies on the Synthesis of BHC. V. Preliminary Experiment on the Manufacture of BHC. 4. Tadao KAMESAKI, Michiyo KASAHARA (Chemical Laboratory, Osaka Gas Co.).

Received Nov. 20, 1950. Botyu-Kagaku 15: 201, 1950 (with English résumé 204)

33. BHC の合成に関する研究(*) V. BHCの工業的製法の基礎研究 4. 龜崎忠夫・

笠原三千世 (大阪瓦斯中央研究所) 25.11.20. 受理

先に我々が報告した BHC の合成に関する一連の実験の装置及び方法は種々異つたが、その根拠となる所は太陽光線により BHC の合成を行ふといふことであつた。これを工業化し連續作業や製品の均一性が必要となる場合に問題となることは次の諸項だと思ふ。

1) 紫外線が強過ぎる等の場合に副生成物及び臭気物質が生成すること。

2) 操作が戸外で行はれるため天候に支配され特に冬季には benzene が凍ること。

3) 天候の変化によつて條件が絶えず変化し製品の不均一が免れ難いこと。

4) 夜間の操業が不可能であること、及び季節によつて操作者の能率が左右されること。

以上の欠点を補ふ方法として人工光線を用ひて室内で実験を行つてみた。光源としては螢光放電管 (通稱螢光灯、以下螢光灯と記す) 或は冷陰極螢光放電管 (通稱ネオン灯、以下ネオン灯と記す) を用ひ塩素飽和槽中で予め塩素を溶解させた benzene を直ちに光線に照射する様にした。その結果反應率及び γ 体含量は太陽光線下で行つた場合に比較して大差なく、殊に benzene に溶解した以外の過剰塩素が反應に与らないので、一旦生成した BHC が更に再び塩素化される危険が全くなく、heptachlorocyclohexane 等の過塩化物及び臭気物質の生成が少いことが polarogram 等から明らかとなつた。要するにこの様な多くの条件を均一化した反應条件下では BHC 生成の均一反應が行はれるために製品は均一となり、太陽光線によつたものに較べて色調淡く臭気弱く溶剤除去後は少しも粘稠性を示さず容易に粉碎され、或は簡単に脱色脱臭されて γ 体の高い製品にすることが出来る。この様に人工光線を用ひる方法は太陽光線を利用する場合に見られる多くの欠点を補ひ得るものと思はれる。

実 験

1. 装置 装置は Fig.1 (螢光灯使用) 及び Fig.2,

(*) 本実験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始め同研究室各位、並びに実験を行ふに當り種々御便宜を与えられた中央研究所和薬課長、西島工場の北村工場長、堤化工部次長に深甚の謝意を表す。

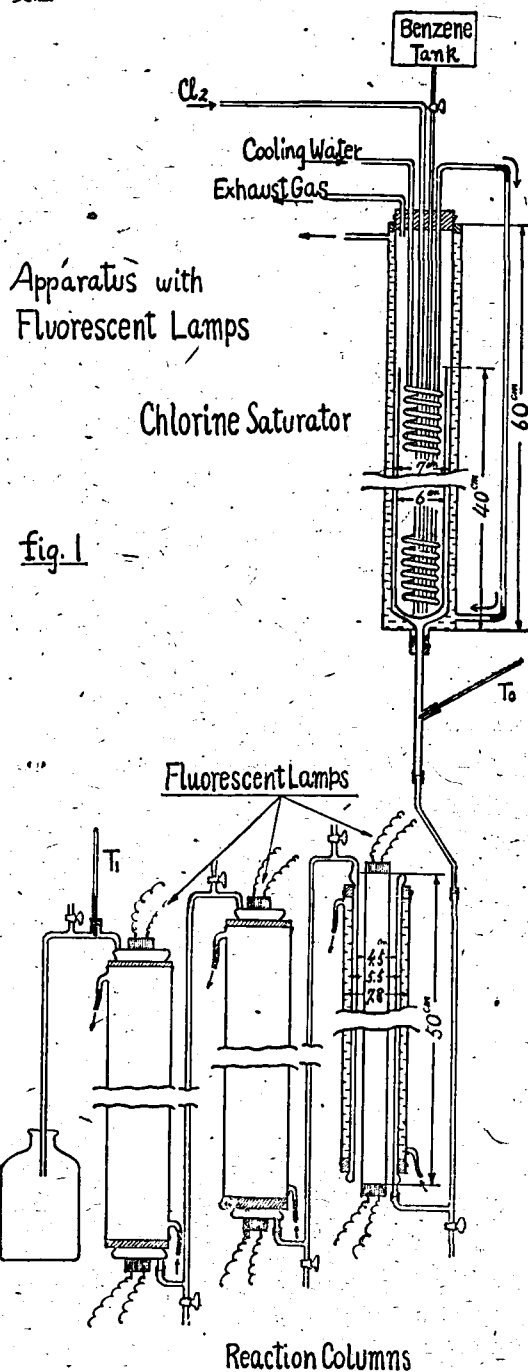


Fig.3 (ネオン灯使用) に示す通りである。benzene を Benzene tank から一定の流速で流下して塩素飽和槽に入れ、こゝへ同時に塩素を吹込んで benzene に溶解させる。この塩素飽和槽は塩素の benzene に対する溶解度を大きくするために外部から冷水 (2°) で循環冷却し内部は蛇管冷却器で同様に冷水で冷却する。尚飽和槽中での反応を避けるためにブリキ製の冷却外套をつけて光線を遮断した。過剰の氯ガスは上部の排気孔から逸出し、benzene は導管を通つて反応管に入る。

2. 螢光灯を使用する実験 反応管は深さ 50cm, benzene 層の厚さ 5mm の円筒で内部に螢光灯を設置し外部は冷水 (2°) で冷却する (Fig.1)。

本実験に使用した螢光灯は長さ約 60cm, 径約 4.5 cm, 20W 白色光の市販品である。benzene は第一反応管を徐々に上昇し、第二、第三反応管を経て受器に捕収せられる。これら三管を通過する間に螢光灯の照射により反応する。尚 benzene を流下し始めると同時に塩素をボンベから一定圧力で通じ、常に第三反応管までに反応して塩素の色が消える様に塩素の量を加減した。かくして反応終了後、反応液の重量、比重 (20°) を測定し蒸気蒸溜後、収率並びに γ 体含量を調べた。各実験に用いた benzene の量は 1L で、その流速は 10L, 15L 及び 20L とした。実験結果を Table 1 に示す。表中の T_0 は塩素を溶解させた benzene が反応管に入る前の温度で、 T_1 は反応液が最終反応管を出る時の温度である。 Cl_2 -Index は orifice (細管部) の内径 3mm の flow-meter を使用した時に示す水位差 (cm) を表はす。

この表から明らかな通り塩素の注入量を増加するに

Apparatus with
Neon Lamp fig.2

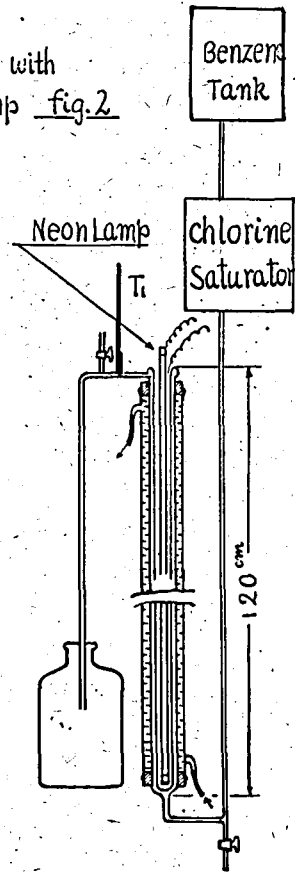


Table 1

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index *	T ₀ **	T ₁ ***	Sp.Gr. of soln. (20°)	BHC yield	γ content	Reference
10L/hr.	9	14°	58°	0.977	6.30%	10.6%	reacted completely
15L/hr.	9	15	55	0.947	4.55	11.3	did not react completely
	11	15	56	0.957	5.48	12.3	“
	13	16	59	0.965	6.24	13.7	reacted completely
20L/hr.	17	16	55	0.962	4.77	11.6	did not react completely
	19	17	59	0.965	5.35	12.2	reacted completely
	21	17	60	0.968	5.92	12.8	“

* Difference (cm) of water levels in the flow-meter, of which orifice-diameter is 3mm, when chlorine passes.

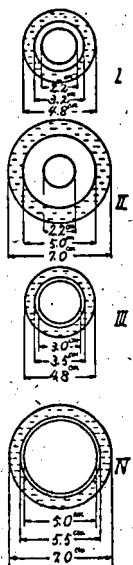
** T₀ is the temperature of benzene dissolving chlorine in the chlorine-saturator.

*** T₁ is the temperature of the reaction mixture flowing out from the last reaction column.

Table 2

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ * Index	T ₀	T ₁	Sp. Gr. of soln. (20°)	BHC yield	γ content	Reference
10L/hr.	9	10°	45°	0.982	7.60%	9.80%	reacted completely
15L/hr.	11	11	47	0.967	6.25	9.00	〃
	13	12	48	0.969	6.93	10.23	〃
20L/hr.	23	14	50	0.969	6.10	10.21	〃
	25	16	50	0.975	6.20	10.45	〃

* Orifice-diameter of the flow-meter is 3mm.



Sections of Reaction Column (Fig. 2) fig. 3

従ひ、収率及びγ体含量も増えてゐることがわかる。

太陽光線を利用する実験との比較 蛍光灯で行つた反応と太陽光線下で行つた反応とを比較するために、装置は總べて蛍光灯の場合のをそのまま用ひ、蛍光灯を除去して太陽光線下で反応させた。その結果を Table 2 に示す。

この結果を Table 1 と比較すると、収率は太陽光線の場合の方がやゝ優れてゐるが、γ体含量は蛍光灯の場合の方が高い。

3. ネオン灯を使用す

る実験 本実験に用ひたネオン灯は長さ約 120cm、径約 2cm、30W 白色光の市販品である。装置は蛍光灯の場合と殆ど同様で塩素飽和槽はそのまま用ひ、反応管は長さ約 120cm であるが太さの異なる三種の管を順次用ひた。(Fig. 2, Fig. 3-I, -II, -III, -IV)

操作も全く同様で反応管の上部で反応が完結する様にした。先づ Fig. 3-I に示す反応管を用ひたが、その結果を Table 3 に示す。

この反応管の容量は約 500cc であつて液の光線に照射される時間が比較的短く、20L 以上の時速では十分に反応し難いので、Fig. 3-II に示す容量約 1500cc の反応管を用ひた。その結果は Table 4 に示す如くである。

この実験に於ても反応管を冷水で冷却したので反応は平穩裡に進行したが、更に冷却効果を確認するために Fig. 3-III の如き反応管を用ひて実験した。その結果を Table 5 に示す。

この反応管は冷却効果がよく、収率及びγ体含量は共に今迄の中で最も高いが、その容量は僅かに 300cc

Table 3

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ * Index	T ₀	T ₁	Sp. Gr. of soln. (20°)	BHC yield	γ content	Reference
10L/hr.	4.0	12°	47°	0.981	8.07%	11.4%	did not react completely
	5.0	17	55	0.992	8.65	12.2	reacted completely
	5.5	17	55	0.994	8.92	12.3	〃
15L/hr.	6.5	14	55	0.981	7.57	11.8	did not react completely
	7.0	17	55	0.984	7.70	11.2	reacted completely
	7.5	17	55	0.989	8.15	11.8	〃
20L/hr.	11.0	12	50	0.983	7.45	11.1	did not react completely
	12.0	13	50	0.987	7.75	12.7	reacted completely
	13.0	13	55	0.996	8.04	13.2	〃

* Orifice-diameter of the flow-meter is 4mm. (Tables 3~6)

Table 4

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index	T ₀	T ₁	Sp. Gr. of soln. (20°)	BHC yield	γ content	Reference
10L/hr.	3.5	12°	38°	0.963	6.22%	12.9%	did not react completely
	4.0	12	39	0.980	7.04	14.6	reacted completely
20L/hr.	9.5	13	39	0.970	6.81	14.0	did not react completely
	10.5	14	40	0.984	7.70	15.3	reacted completely

Table 5

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index	T ₀	T ₁	Sp. Gr. of soln. (20°)	BHC yield	γ content	Reference
10 L/hr.	6	15°	35°	0.993	7.60%	14.9%	reacted completely
	7	15	40	0.998	8.00	14.8	〃
	8	15	40	1.008	8.50	14.6	〃
20 L/hr.	11	15	35	0.988	8.00	13.8	did not react completely
	13	15	40	0.995	8.70	13.3	reacted completely
	15	15	40	1.006	9.25	12.4	〃

に過ぎない。次に benzene 層の厚さは同じく 2mm で容量約 500cc の反応管 (Fig. 3-IV) を用ひてみた。尙この実験ではネオン灯の代りに、長さ約 120cm、

径約 4cm, 40W 白色光の市販蛍光灯を使用した。その結果は、Table 6 に示す如くである。

この表で 30L/hr. の場合が 20L/hr. の場合に較べ

Table 6

C ₆ H ₆ Charge	Cl ₂ Index	T ₀	T ₁	Sp. Gr. of soln. (20°)	BHC yield	γ content	Reference
20 L/hr.	11	15°	55°	0.982	8.05%	13.9%	reacted completely
	13	15	55	0.996	8.71	14.2	〃
30 L/hr.	15	15	55	0.964	7.16	12.3	〃
	20	15	55	0.972	7.64	12.9	〃

て比重、収率ともに低くなつてゐるのは、塩素飽和槽の容量が小さいために塩素を十分に溶解させ得なかつたものと考へられるので、30L/hr. 以上の時速に對しては塩素飽和槽の容量を大きくする必要がある。

考 察

塩素の注入量の増加と共に reactivity が高まることは従來の実験に於ても認められたが、この傾向は本実験に於て特に顯著に見出された。光線の存在下に於ける benzene と塩素との反應は連鎖反應であり、benzene 中の塩素の濃度が高い程反應が進行し易いからだと思はれる。

又生成 BHC の polarograph による定量の際に、従來の方法で造つたものに於て若干見出された heptachlorocyclohexane 等の副生成物の存在は認められなかつた。これは塩素飽和槽に於て benzene に溶解した以外の過剰の塩素がないために、一旦出來た BHC が更に再び塩素化される危険がないからだと思はれる。

塩素の benzene に対する溶解度は温度の降下と共に増す。例へば 60° では 2% しか溶けないが、5° では 20% が溶解する。本実験に於ては塩素飽和槽及び反應管を冷水で冷却して塩素の溶解度を高くし且つ塩素の損失を出来るだけ少くした。

冷却効果の点から考へて Table 6 に示した data は他の反應による実験に比較して優れてをり、収率並びに γ 体含量も高く工業的に應用し得るものであると思

はれる。

以上の結果から見て蛍光灯又はネオン灯照射による BHC の合成は、天候、晝夜、季節の別なく行ひ得て、一應全ての条件を満足してゐるものと思ふ。

要 約

1. 蛍光灯及びネオン灯を照射して BHC の合成を行ひ、太陽光線を利用する場合と大差ない結果を得た。かくして BHC の工業化に當り太陽光線を利用する場合の種々の欠点を補ひ得る。

2. 塩素の注入量の増加と共に reactivity は増し、収率並びに γ 体含量も増えるが、γ 体含量の最高は 13~14% である。

3. 予め塩素を benzene に溶解させることにより、heptachlorocyclohexane 等の副生成物及び臭気物質の生成されることなく、出來た BHC は均一でこれから容易に臭気のない γ 体の高い製品にすることが出来る。

文 献

- (1) 山本有彦, 龜崎忠夫, 笠原三千世: 防虫科学 12, 1~5 (1949), 14, 20~23 (1949). 龜崎忠夫, 笠原三千世: 防虫科学 14, 23~26 (1949).

Résumé

The authors reported previously on the series of experiments of synthesis of benzenehexachloride. (*Botyu-Kagaku* 12, 1-5, 1949; 14, 23-26, 1949). The apparatus and operation varied but

all the sources of actinic radiation were the sunlight. Therefore, when BHC is produced in the manufactory and moreover continuous operation and the uniformity of the products are required, the points in question are as follows;

- I. Because of the intensity of the ultra-violet ray and other factors, some by-products and disagreeable odors usually accompany;
2. As the manipulation is conducted out-of-door, it is governed by the weather, and sometimes, during winter, the benzene freezes;
3. With the change of weather conditions, the factors always change, consequently, the uniformity of the products is inevitable;
4. Operation during the night is impossible; the faculty of the operators are affected by the change of the climate.

As a means to overcome the foregoing shortcomings, experiments were conducted indoors using artificial lights.

The authors used fluorescent lamp and neon lamp as the sources of actinic light, and dissolved chlorine in benzene which was then exposed to the actinic radiation. From the results of the experiments, it was found that the reactivity and γ -content were not so different with them under the sunlight. Especially, as there was no other excess chlorine except dissolving in benzene, benzenehexachloride once produced would not be chlorinated again. It was found from the polarogram that there were no such high chlorinated products as heptachloro-cyclohexane and disagreeable odorous materials. Concludingly, as the production of benzenehexachloride was carried and under the unified condition, the products were uniform, with a faint colour and odor and less viscous after removing the solvent. These products can be easily crushed, deodorized, decolourized and purified to γ -rich benzenehexachloride. So we are convinced that these methods will cover the many handicaps which are found under the sunlight methods.

I. Apparatus

The apparatus are shown in Figs. 1, 2, and 3. Benzene and chlorine are simultaneously charged into the saturator in which chlorine is dissolved in benzene. To increase the solubility

of chlorine in benzene, the saturator is cooled by cold water (2°C) both outside and inside. And to prevent the reaction of chlorine to benzene by the light, this saturator is covered outside with cooling jacket of tin-plate. Excess gas escapes from the exhaust gas vent, and benzene which dissolved chlorine pours down into the reaction column.

II. Experiment with fluorescent lamp

The apparatus is shown in Fig. 1. The results of the experiment are shown in Table I. To compare the results under the illumination of fluorescent lamp with them under the sunlight, the authors carried the reaction under the sunlight using the same apparatus. The results of the experiment are shown in Table 2. From this Table, it was found that the reaction under the sunlight was better in the yield of BHC than under the fluorescent lamp, but lower in the γ -content.

III. Experiment using neon lamp

The apparatus are shown in Figs. 2 and 3. The results of the experiments are shown in Tables 3, 4 and 5.

Table 3; used the reaction column as shown in

		Fig. 3-I
Table 4;	//	Fig. 3-II
Table 5;	//	Fig. 3-III
Table 6;	//	Fig. 3-IV

In the Table 6, the authors used fluorescent lamp (40W, 120cm length) in stead of neon lamp.

The author acknowledged already in the previous experiments that the reactivity increased with the increment of charged chlorine. And this tendency was found remarkably in these experiments. It seems that as the synthesis of benzenehexachloride is a sort of chain reaction under the radiation of light, the higher the content of chlorine in benzene, the better the reaction carries on.

In the determination of benzenehexachloride by the polarographic method, the authors could not find out the existence of heptachloro-cyclohexane, etc. It stands to reason that as there is no excess chlorine except dissolving in benzene, benzenehexachloride once produced will not be chlorinated further.

The solubility of chlorine in benzene increases

with the decrease of temperature. For example, at 5°C benzene dissolves 20% of chlorine, but at 60°C it dissolves only 2%. In these experiments, the authors endeavored to raise the utility value of chlorine by cooling the chlorine saturator.

Considering the results of the experiments

shown in Tables 1-6, data of Table 6 is available for industrial purpose, in comparison with the experiments of other reaction columns.

Thus the authors believe that the synthesis of benzenehexachloride under the radiation of fluorescent lamp furnishes all the requirements.

On the inspection of mosquitocide incense. Studies on the biological assay of insecticides. X. Sumio NAGASAWA, Shiro SUMITA and Shozo HIRAI. (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University. Takatsuki, Osaka) Received Nov. 21, 1950. *Botyunkagaku* 51, 206, 1950. (with English résumé)

34. 蚊取線香の検定について 殺虫剤の生物試験にかんする研究 第X報*

長沢純夫, 住田史朗, 平尾省三. (京都大学化学研究所武居研究室) 25, 11, 21, 受理.

I. 緒言

蚊取線香の検定については、さきに長沢・漆葉⁽¹⁹⁾によつて生物学的方法による有効度判定の見地から、benzophenone 混用の試料をもちいて一応の実験と考察がこころみられた。今回若干の試料をえたので、なお、二の問題を考察する目的で、一連の化学分析と生物試験とをこれにたいしておこなつた。その結果をここに報告する。

II. 供試蚊取線香

本邦蚊取線香製造業者の製品中より任意にえらんだ

28 種と昭和18年および20年日本除虫菊協会によつて発行された標準蚊取線香2種の都合30種の製品を本実験の試料とした。便宜上1, 2, 3, ..., 30の番号をあててこれを代表せしめておく。なお標準蚊取線香としては本年度製造の市販品のうちから一試料をえらんでこれにあてた。これにたいしてはいまSの文字をあてておくこととする。これら試料の製造年次、形状、色彩などの諸性質を表示すると第1表のごとくである。

Table 1. Several characteristics of samples of mosquitocide incense tested.

Mosquito cide incense	Year of manufac- turing	Method of making	Average weight of a coil (g)	Average diameter of a section (cm)	Color ⁽¹⁾	Average ⁽²⁾ hardness (kg)	Combus- tion time of 0.5g (min)
S ³⁾	1950	Hand made	13.50	0.64	Forest green	7.6	12.48
1	1931	Machine made	16.25	0.55× 0.41	French green	7.9	15.04
2	1935	Hand made	9.40	0.44	Hay's green	6.7	19.18
3	1937	//	11.45	0.56	Civette green	6.9	16.36
4 ⁴⁾	1943	//	13.20	0.63	Saccardo's umber	7.4	11.52
5 ⁵⁾	1945	//	10.70	0.59	Tawny-olive	6.5	18.04
6	1947	//	12.78	0.64	Hay's green	7.1	13.14
7	1948	//	12.00	0.64	Saccardo's umber	9.0	14.02
8	1949	//	12.30	0.67	Tawny-olive	8.0	11.10
9 ⁶⁾	//	//	11.75	0.64	Ackermann's green	8.7	7.36
10	//	//	13.99	0.69	Jade green	8.1	11.16
11	//	//	12.00	0.64	Roman green	10.1	15.04
12	1950	//	12.80	0.61	Tawny-olive	19.2	11.52
13	//	//	12.90	0.62	Schamrock green	6.4	12.48

*終始御懇篤なる御指導と御援助をたまつた大野秘博士ならびに大阪市立大学理工学部大沢清助教授に深甚の謝意を表するものであるが、とくに供試昆虫の飼育は松村孝君の努力により、数値の計算は吉信翠嬢の盡力に負っている。銘記して感謝の意を表する次第で

ある。なお本研究の生物試験にかんする実験と考察は長沢がこれをおこない、化学的方法による有効成分の定量には住田があたつた。あわせしるして責任をあきらかにしておく次第である。また本研究は文部省科学研究費の一部によつておこなつたものである。ここにしるして謝意を表したい。