

The results make clear that the filter papers which were buried in the depth of 6 cm. showed 100% mortality within 72 hrs.

Next, we examined mortality of rice weevils by filter papers that were inserted into the straw bag in practical condition. The results were the same (Table 6).

Though we are studying now successively about this fact, it is clear the Lindane-smoke penetrates somewhat into the grain bag.

(6) In the storehouse that was fumigated

by *Kilmos smoke candle*, we recognized that the larvae of indian meal moth crawled out from the pile of rice grain bags on the passage of the storehouse within 20 hrs.

These larvae which gathered in glass vessel was dead about 80 % within 48 hrs and 100 % within 144 hrs (Table 7).

We think this phenomena shows also that Lindane smoke penetrated into the grain bags and the larvae crawled out from the grain bags to avoided the stimulus of Lindane-smoke.

Über die Oxydation der Polychlorcyclohexenen. Minoru NAKAJIMA, Ichiro TOMIDA und Akito HASHIZUME (Agrikultur-chemisches Institut der Kyoto Universität) Eingegangen am 6. Feb. 1956. *Botyu-Kagaku* 21, 14, 1956. (Résumé. 20)

4. ポリクロルチクロヘキセン類の酸化反応について*。 中島 稔・富田一郎・橋爪昭人

(京都大学 農薬化学研究室) 31. 2. 6. 受理

Tetra- 及び Pentachlorcyclohexen 類を強く酸化して, Tetrachlorhexandisäure 及び α, α' -Dichlormuconsäure の他に, 文献にない 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexan 及び 2.3.4.5.6-Pentachlorcyclohexanol-(1) の両物質を得, 更に 3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2) 及び 2-Brom-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexanol-(1) をも得た。そしてこれら新化合物の Konstellation (*Engl. conformation*) を合成過程にしたがって考察した。

Polychlorcyclohexen 類は Polychlorcyclohexan 類の一分子脱塩酸反応(1,2,3) 或は Benzol, Mono-及び Dichlorbenzol 類の部分塩素附加反応(4,5,6) により, 更に又 Polyheterohalocyclohexan 類の部分脱ハロゲン反応(7,8) により得られる。現在までにこれらの方法によつて得られた Polychlorcyclohexen 類, 及びそれらの中明らかにされた Konstellation は第 I 表に示す通りである。

これらの Polychlorcyclohexen 類を酸化して二重結合を開裂すれば, 各々相当する構造を有する 2.3.4.5-Tetrachlorhexandisäure が生成し, この際 2.3.4.5 位の塩素原子に関しては, 同じ Konstellation の群からは同じ Konfiguration の Disäure が生成するはずである。〔例, Gruppe 1→Disäure-I (I) 等〕

Kolka 等⁽⁹⁾ は α -Tetrachlorcyclohexen (Gruppe 1) を過マンガン酸加里酸化して Disäure-I (I) (Zers. 269°) を得た。一方 γ -Pentachlorcyclohexen (Gruppe 1) を酸化して同一の分解点を有する酸を得

たが, この両者は融点附近に於て分解するため, 混融試験を行わずに赤外線吸収スペクトルによつて両者が同一物質であることを明かにした。

著者等も同様に Gruppe 1 の α -Tetrachlorcyclohexen(VII) 及び γ -Pentachlorcyclohexen(VIII) の過マンガン酸加里による酸化を行い, 得られた Disäure (I) を各々 Dimethylester (Schmp. 187-187.5°) とし, 混融に依り両者が同一物であることを確認した。最近 W. Treibs 等⁽¹⁰⁾ は Adipinsäure を直接塩素化して 2.3.4.5-Tetrachloradipinsäure [Dimethylester, Schmp. 186°] を得ているが, その Konfiguration に関しては不明としている。然しこの Dimethylester の融点が著者等のものと一致していることから考えて, 恐らく同一の Disäure (I) と考えられる。

著者等は更に Gruppe 4 に属する polychlorcyclohexen 類の一つである δ -Pentachlorcyclohexen(X) の酸化を試みたが, Gruppe 4 の Polychlorcyclohexen は Gruppe 1 のものに較べて酸化剤に対して安定であり, δ -Pentachlorcyclohexen からは (VII) や (VIII) と同様の酸化条件では, 相当する Disäure (IV) は得られなかつた。そこで δ -Pentachlorcyclohexen をクロム酸々に附した処 α, α' -Dichlor-

* 本研究は武居教授指導の下に行つたものであり, 之に深甚の謝意を表する。

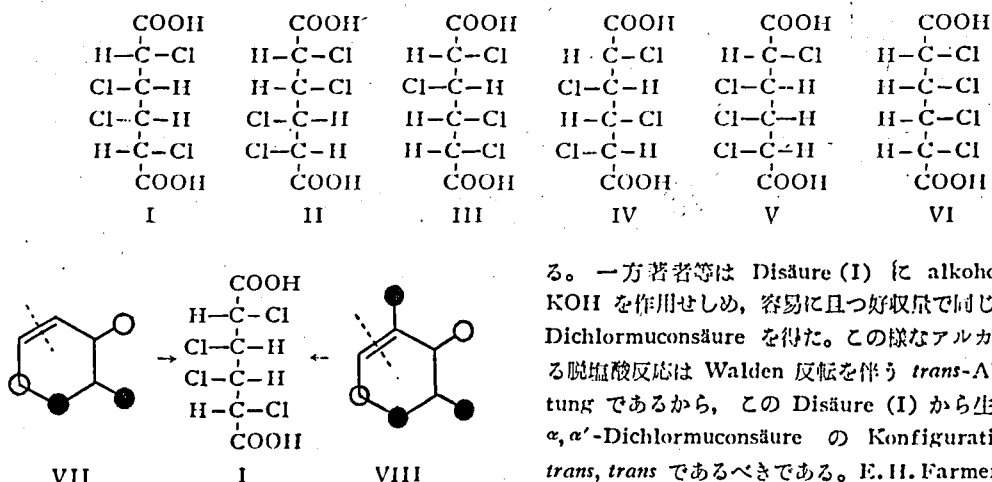
Tafel 1. Die polychlorcyclohexenen und ihre Konstellationen**

Polychlorcyclohexenen	Isomeren	Schmp. od. Sdp. (5,6)	Konstellationen*	Gruppe	Lit.
3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen- (1)	α	33.2–33.5°	$\overline{\text{H H}} \text{ a a e e}$	1	(4)
	β	79.2–79.7°	$\overline{\text{H H}} \text{ e a a e}$	2	(5)
	γ	88.2–88.8°	$\overline{\text{H H}} \text{ e e e a}$	3	(5)
	δ	51.7–52.0°	$\overline{\text{H H}} \text{ e e e e}$	4	(5)
	ϵ	98.7–99.3°	$\overline{\text{H H}} \text{ e e a e}$	5	(5)
1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen- (1)	α	58.2–58.5°	—	—	(6)
	β	70.5–71.3°	—	—	(6)
	γ	Sdp. 115–116°	$\overline{\text{Cl H}} \text{ a a e e}$	1	(1)
	δ	68.2–68.6°	$\overline{\text{Cl H}} \text{ e e e e}$	4	(1)
1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexen- (1)	α	146.8–147.5°	$\overline{\text{Cl Cl}} \text{ e e e e}$	4	(1)
	β	124.5–125.0°	$\overline{\text{Cl Cl}} \text{ e a a e}$	2	(2)
	γ	101.0–101.6°	$\overline{\text{Cl Cl}} \text{ e e a a}$	1	(2)
	δ	103.4–104.0°	—	—	(6)

* Polychlorcyclohexen 類の Konstellation の表示法として, Orloff 等⁽⁵⁾ の提案 (例, α -Tetrachlorcyclohexen : $\overline{\text{e e a a}}$; γ -Pentachlorcyclohexen : $\overline{\text{e e e a a}}$; α -Hexachlorcyclohexen : $\overline{\text{e e e e e e}}$ 等) 及び R. Riemschneider⁽⁶⁾ の提案 (例, α -Tetrachlorcyclohexen : 3e4e5a6a; γ -Pentachlorcyclohexen : 1(e)3e4e5a6a; α -Hexachlorcyclohexen : 1(e)2(e)3e4e5e6e 等) では, Tetrachlorcyclohexan と Tetrachlorcyclohexen との区別がつけられぬため, 本表では二重結合に結合する原子は, そのまゝ記号 $\overline{\text{—}}$ の下に書くことにした。又この原子には e 或は a の如き Konstellation を表わす記号を用いぬ方が合理的である。

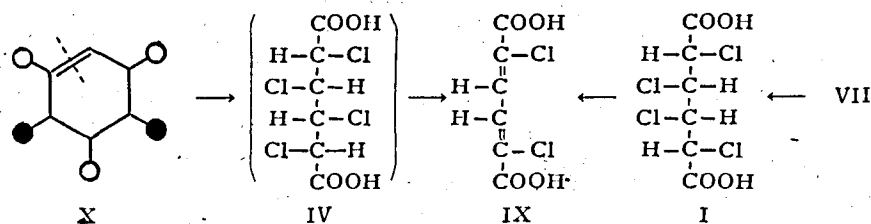
** 尙当報文中では酸化に依つて 2,3,4,5-Tetrachlorhexandisäure を生ずる可能性のある Polychlorcyclohexen 類のみを扱っている。

Tafel 2. Die Konfigurationen der möglichen 2,3,4,5-Tetrachlorhexandicarbonsäuren



muconsäure (Zers. 282–285°) (IX), (Dimethylester, Schmp. 154–155°) が得られた。これは恐らく δ -Pentachlorcyclohexen が酸化開裂して Disäure-IV (IV) が生成し, これが2分子脱塩酸して α, α' -Dichlormuconsäure になつたものと考えられ

る。一方著者等は Disäure (I) に alkoholische KOH を作用せしめ, 容易に且つ好収量で同じ α, α' -Dichlormuconsäure を得た。この様なアルカリに依る脱塩酸反応は Walden 反転を伴う *trans*-Abspaltung であるから, この Disäure (I) から生成した α, α' -Dichlormuconsäure の Konfiguration は *trans, trans* であるべきである。E. H. Farmer⁽¹¹⁾ もこのものゝ熱に対する安定性や, アミド化の難易から, *trans, trans* であると推論している。クロム酸々化中のこの様な脱塩酸反応は Disäure-I (I) を単に加熱しただけでは起らず, クロム酸の存在下に於てのみ起ることをも確めた。この様な条件の下で *trans*-Abspaltung が起ることは極めて興味深い事実である。

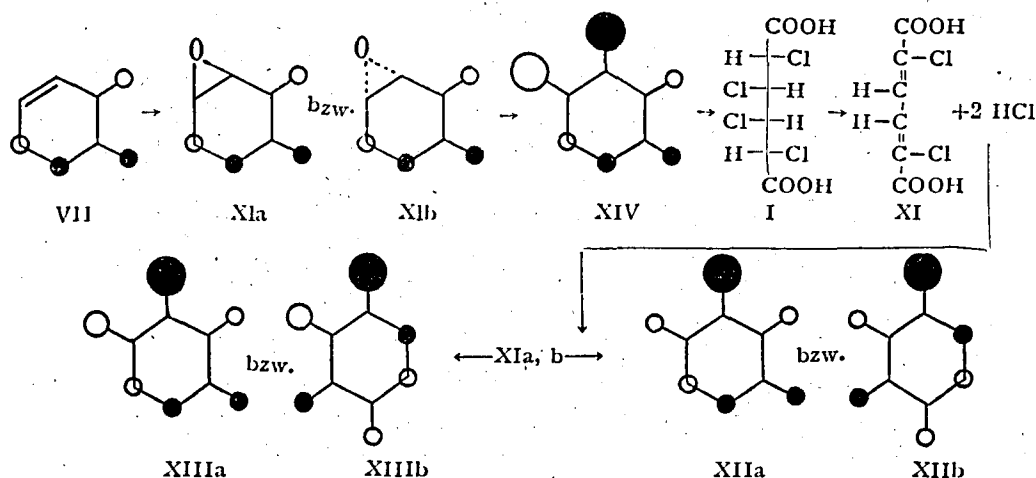


次に α -Tetrachlorcyclohexen (VII) を (X) に倣つてクロム酸々化を行つた。比較的低温で酸化すると Disäure-I (I) と 1,2-Oxido-3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexan (XI) (Schmp. 89.5-90.0°) を、又比較的高温では (IX) と 2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexanol-(1) (XII) (Schmp. 122-123°) を得た。この二種の中性物質は未だ文献にない化合物である。そして Epoxyd (XI) は塩酸で処理すると容易に上記と同じ 2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexanol-(1) (XII) になり、HBr 水では同様に 2-Brom-3,4,5,6-tetrachlorcyclohexanol-(1) (XIII) (Schmp. 127.0°) なる新化合物を生ずる。又 Epoxyd (XI) は硫酸で加水分解すると、定量的に 3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1,2) (XIV) (Schmp. 137.5-138°) を与え、更に過マンガン酸加里で酸化した場合には Diol (XIV) の他に Disäure-I (I) を生ずる。

lation を有する不純の Epoxyd かもしれない。

α -Tetrachlorcyclohexen (VII) のクロム酸々化に依り Pentachlorcyclohexanol (XII) が得られることは興味ある事実である。これは先づ二重結合が酸化されて Epoxyd (XI) が生成し、その一部が Diol (XIV) を経て Disäure-I (I) となり、その上これが前述の様に脱塩酸して (IX) を生ずる。そして一方この際副生した塩酸が、Epoxyd (XI) に作用して (XII) を生ずるものと考えられる。

α -Tetrachlorcyclohexen (VII) の塩素の Konstellation は a a e e であり、又 Cyclohexenoxyd は cis-Oxyd である⁽⁴³⁾ ことが知られているから、1,2-Oxido-3,4,5,6-tetrachlorcyclohexan (XI) の Konstellation も a a e e の cis-Oxyd であると推定されるが、更にこれには二種の異性体が考えられる。又 Oxyd 環が開裂して Halohydrin 或は Diol になる場合には、何れも Walden 反転を伴うことが知



großer Kreis, OH-Gruppe; mittlerer Kreis, Br-Atom; kleiner Kreis, Cl-Atom.

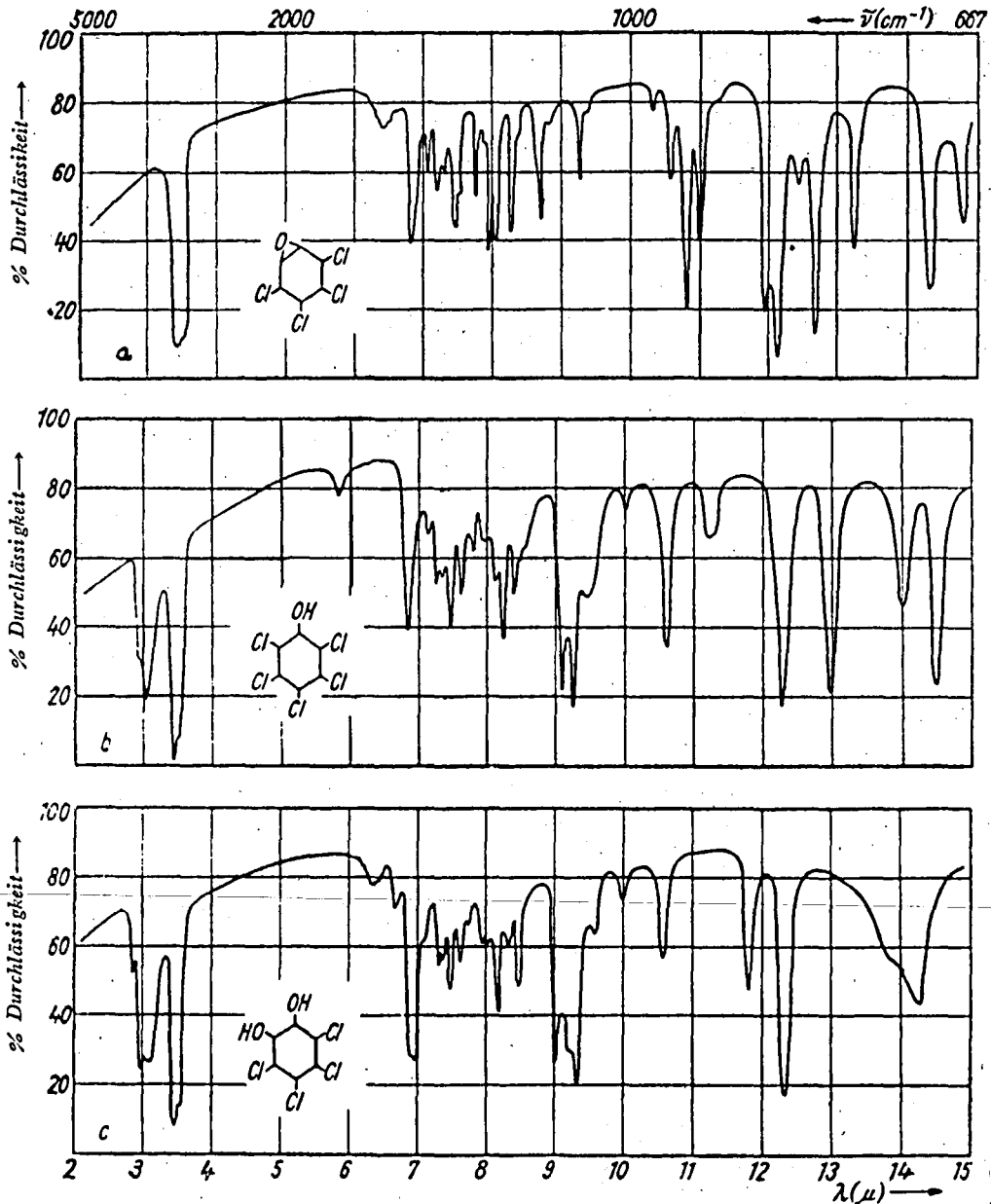
R. Scholl 及び W. Närr⁽⁴²⁾ は Benzol に Chlormonoxyd (Cl_2O) を作用せしめて、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{OCl}_4$ なる分子式を有する無定形の物質 Schmp. 70-75° (60° sintern) を得ている。これが著者等の得た Epoxyd (XI) と同一物質であるか否かは更に検討を要するが、その生成機構からみて或は同一の Konstel-

lation である⁽⁴⁴⁾、この場合も同様な現象が起るものと考えられ、3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1,2) (XIV) の Konstellation は e e a a e e であり、2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexanol-(1) は e e a a e e (XIIa) か、或は e e e e a a (XIIb) であると思われる。又 2-Brom-3,4,5,6-tetrachlor-

cyclohexanol-(1) の Konstellation も, $eeaa$ ee (XIIIa) か $eeeeeaa$ (XIIIb) の何れかであると考えられる。(e は Br 原子を, e は水酸基を表す)。次に新化合物の赤外吸収スペクトルを示す。

第1a図のスペクトルでは, OH-Band は無いが, 7.96μ 及び 8.00μ に Epoxyd-Band の強い吸収

がある。1b図のスペクトルでは 2.90μ 及び 3.02μ に, 1c図に於ては, 2.83μ , 2.94μ 及び 3.03μ に各々 OH-Band が認められる。これらの OH-Band の中, 2.83μ にあるものは遊離の OH-Band であり, 他のものは会合したものである。1b 及び 1c では又, 7.60μ と 9.07μ とに第二級の OH-Band が認めら



Abbild. I. Infrarotspektren (Paraffin-Einbettung). a) 1,2-Oxido-3,4,5,6-tetrachlorocyclohexan (XI); b) 2,3,4,5,6-Pentachlorocyclohexanol-(1) (XII); c) 3,4,5,6-Tetrachlorocyclohexandiol-(1,2) (XIV)

れ、 10.56μ には Cyclohexan-Band が認められる。 $1a$ 図 ではこれらのスペクトル領域に、 10.60μ 、 10.82μ 及び 11.00μ に吸収があるが、これはおそらく Cyclohexan 環に対する Oxyd 環の影響と考えられる。以上の赤外線吸収スペクトルの結果は、上記の化学的研究とよく一致する。(IR-吸収は Nujol として、Perkin-Elmer Spektrophotometer で行った。)

これら新化合物に対する種々な反応や、構造決定、更に他の群に属する Polychlorcyclohexen の酸化については改めて報告する予定である。

実 験

α -Tetrachlorcyclohexen の過マンガン酸々化

α -Tetrachlorcyclohexen (Schmp. $32-33^\circ$) $0.44g$ に 50% H_2SO_4 $8ccm$ を加え、 35° で激しく攪拌し乍ら $KMnO_4$ 粉末 $1g$ を少量あて 1 時間にわたって加える。そのまゝ 40 分攪拌を続けた後、更に 80° に 30 分間保つ。一夜放置後、過剰の $KMnO_4$ を分解し、粗結晶 $0.34g$ を得た。これを重曹水に溶解し、脱色後酸性にして得た沈澱を水から再結して、無色柱状品の Tetrachlorhexandisäure (Zers. 269°) を $0.14g$ (25%) 得た。

$C_6H_4O_4Cl_4$ (283.9) Ber. C 25.38 H 2.13
Subst. (mg) 4.658 Gef. C 25.58 H 2.24

この酸 $0.2g$ を Diazomethan で Ester 化し、Äthanol から再結して無色針状品の Dimethylester (Schmp. $187-187.5^\circ$) $0.17g$ を得た。

$C_8H_{10}O_4Cl_4$ (312.0) Ber. C 30.80 H 3.23
Subst. (mg) 4.721 Gef. C 31.02 H 3.18

γ -Pentachlorcyclohexen の過マンガン酸々化

γ -Pentachlorcyclohexen (Sdp. $141-143^\circ$) $0.73g$ に 50% H_2SO_4 $10ccm$ を加え、 35° で激しく攪拌し乍ら、 $KMnO_4$ 粉末 $1g$ を少量づつ 4 時間に加える。反応液を 80° に 30 分間保ち、放冷後過剰の $KMnO_4$ を分解し、析出した沈澱を濾別する。濾液は Äther 抽出し、未反応の γ -Pentachlorcyclohexen $0.4g$ (55%) を回収した。沈澱は重曹水に溶解し、脱色後酸性にして得た沈澱を水から再結して無色柱状品の Tetrachlorhexandisäure (Zers. 269°) を得た。収量 $0.13g$ (16%)

$C_6H_4O_4Cl_4$ (283.9) Ber. C 25.38 H 2.13
Subst. (mg) 6.244 Gef. C 25.34 H 2.27

この酸 $0.038g$ を Ester 化すると $0.02g$ の Dimethylester (Schmp. $185-186^\circ$) を得た。これを α -Tetrachlorcyclohexen から得た Dimethylester と混融しても融点降下を示さなかつた。

δ -Pentachlorcyclohexen のクロム酸々化

δ -Pentachlorcyclohexen (Schmp. $68.5-69.5^\circ$) $0.52g$ と CrO_3 $1g$ とを氷醋酸 $25ccm$ に溶解し、3 時間加熱還流する。反応液に水を加えて Äther で抽出し、重曹水で振盪抽出する。重曹液を酸性にして得た粗結晶を水から再結して、無色針状品の α, α' -Dichlormuconsäure (Zers. $282-285^\circ$) を得た。収量 $0.04g$ (7%)。 λ_{max} (in Alkohol) = $295 m\mu$ ($\epsilon=18200$)

$C_6H_4O_4Cl_2$ (211.0) Ber. C 34.15 H 1.90
Subst. (mg) 5.248 Gef. C 34.01 H 2.00

前と同様に Ester 化して鱗片状品の Dimethylester (Schmp. $154-155^\circ$) を得た。

$C_8H_8O_4Cl_2$ (239.1) Ber. C 40.19 H 3.37
Subst. (mg) 5.810 Gef. C 40.26 H 3.60

これを Farmer^(1b) に従って Schleimsäure から合成した α, α' -Dichlormuconsäure-dimethylester (Schmp. $154-155^\circ$) と混融しても融点の降下を示さなかつた。

α -Tetrachlorcyclohexen のクロム酸々化

高温酸化： α -Tetrachlorcyclohexen $10g$ とクロム酸 $15g$ とを氷醋酸 $150ccm$ に溶解し、1 時間加熱還流するとクロム酸は全部消費される。反応液はそのまゝ水蒸気蒸溜に附し、溜出液から未反応の α -Tetrachlorcyclohexen $4g$ を回収した。残液は Äther で抽出し、重曹液で振盪抽出する。重曹液を酸性にすると $0.29g$ の粗結晶を得、水から再結して α, α' -Dichlormuconsäure (Zers. $282-285^\circ$) を得た。

$C_6H_4O_4Cl_2$ (211.0) Ber. C 34.15 H 1.91
Subst. (mg) 6.765 Gef. C 34.11 H 2.16

Äther 液の溜出残渣から $0.91g$ の粗結晶を得、Benzol/Hexan の混合溶媒から再結して Schmp. $122.5-123.2^\circ$ の菱形板状品を得た。このものは Methanol, Äthanol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol に易溶、Xylol, 四塩化炭素に難溶、水、Hexan に不溶である。尚 Rosenthaler 呈色反応は陽性である。この新物質は分析結果の示す如く、2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexanol-(I) である。

$C_6H_7OCl_5$ (272.4) Ber. C 26.46 H 2.59
Subst. (mg) 4.963 Gef. C 26.41 H 2.43
Subst. (mg) 4.790 Ber. Cl 65.09 Gef. 65.01

この結晶 $0.2g$ を $10ccm$ の無水醋酸と共に、ゆるやかに 4 時間加熱し、減圧下に過剰の無水醋酸を溜去して $0.22g$ の粗結晶を得た。これを Alkohol から数回再結して Acetat の針状結晶 Schmp. 99.5° を $0.18g$ 得た。

$C_8H_9O_2Cl_5$ (314.5) Ber. C 30.56 H 2.89
Subst. (mg) 3.365 Gef. C 30.66 H 2.98
Subst. (mg) 2.245 Ber. Cl 56.36 Gef. 56.93

低温酸化: α -Tetrachlorcyclohexen 10 g, クロム酸 15 g を氷醋酸 150 ccm に溶解し, 70° で 12 時間攪拌する。反応液は水蒸気蒸溜すると, 初め醋酸と共に未反応の α -Tetrachlorcyclohexen が溜出し, 次いで可成長らく白濁液が溜出する。後からの溜出液を氷冷して生ずる結晶を Hexan から再結すると, Schmp. 89.5-90.0° の柱状品が得られた。Rosenthaler 呈色反応は陰性であり, Äthanol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol に易溶, Xylol, Methanol, Hexan, 四塩化炭素に難溶であり, 水に不溶である。この新物質は分析結果の示す様に 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexan である。

$C_6H_6OCl_4$ (235.9)	Ber. C 30.54 H 2.56
Subst. (mg) 5.268	Gef. C 30.61 H 2.77
Subst. (mg) 3.741	Ber. Cl 60.11 Gef. 59.96

残液を Äther で, 次いで重曹水で振盪抽出し, それを酸性にして得た 0.67 g の粗結晶を水から再結して, Tetrachlorhexandisäure (Zers. 255-260°) を得た。Dimethylester (Schmp. 185-186°)

1) HCl に依る Oxyd 環の開裂: 上に得られた Epoxyd 0.1 g を氷醋酸 2 ccm に溶解し, 濃塩酸 1.2 ccm を加え, 2 時間加熱還流後, 反応液を水でわつて氷室に 1 日放置し, 粗結晶 0.07 g (61%) を得た。Benzol/Hexan の混合溶媒から再結すると Schmp. 122.5-123° となり, 2.3.4.5.6-Pentachlorcyclohexanol-(1) と混融しても融点の降下を示さなかつた。

2) HBr 水に依る Oxyd 環の開裂: Epoxyd 0.1 g を 2 ccm の醋酸に溶かし, 1 ccm の HBr 水を添加して, 2 時間ゆるやかに沸騰せしめる。反応液を水でわつて, そのまゝ氷冷し, 析出した結晶を濾過して Schmp. 100-115° の結晶 0.1 g を得た。Hexan/Benzol から再結して 2-Brom-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexanol-(1) のプリズム状結晶, Schmp. 127.0° となつた。Rosenthaler 呈色反応は陽性。

$C_6H_7OCl_4Br$ (316.9)	Ber. C 22.74 H 2.23
Subst. (mg) 3.476	Gef. C 23.01 H 2.50
Subst. (mg) 5.375	Ber. Cl + Br 69.98
	Gef. Cl + Br 69.93

この結晶 0.1 g を 3 ccm の無水醋酸と共に, 約 2 時間ゆるやかに沸騰せしめる。減圧下過剰の無水醋酸を溜去して, 0.11 g の粗結晶を得た。Alkohol から再結して Acetat, Schmp. 94.5-95.0° の針状結晶となる。

$C_8H_9O_2Cl_4Br$ (358.9)	Ber. C 26.77 H 2.53
Subst. (mg) 3.515	Gef. C 26.94 H 2.83
Subst. (mg) 4.859	Ber. Cl + Br 61.78
	Gef. Cl + Br 61.97

3) 50% H_2SO_4 に依る加水分解: Epoxyd 0.10 g を 50% H_2SO_4 5 ccm 中で, 85° に保ち乍ら, 3 時間攪拌を続ける。反応液をそのまゝ Äther 抽出して Schmp. 118-130° の粗結晶を得た。収量 0.103 g (96%)。これを Xylol から再結して Schmp. 137.5-138° の板状結晶を得た。

この物質は Rosenthaler 呈色反応は陽性であり, Hexan, Benzol, 冷水に不溶, Toluol, Xylol, 四塩化炭素に難溶, Äthanol, Aceton, Essigester に易溶である。この新物質は分析結果の示す様に 3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2) である。

$C_6H_8O_2Cl_4$ (254.0)	Ber. C 28.38 H 3.18
Subst. (mg) 3.198	Gef. C 28.66 H 3.16
Subst. (mg) 2.889	Ber. Cl 55.85 Gef. 55.80

0.15 g の Diol を丸底に入れ, Acetylchlorid の氷冷液 5 g を滴下し, そのまゝ一夜放置する。過剰の Acetylchlorid を減圧下に溜去して得た粗結晶を Alkohol から再結して 3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2)-diacetat の柱状結晶 Schmp. 149° を 0.49 g (72.5%) 得た。

$C_{10}H_{12}O_4Cl_4$ (338.0)	Ber. C 35.53 H 3.58
Subst. (mg) 7.814	Gef. C 36.01 H 3.65
Subst. (mg) 5.411	Ber. Cl 41.95 Gef. 41.55

4) Epoxyd の過マンガン酸加里酸化: Epoxyd 0.236 g に 50% H_2SO_4 5 ccm を加え 70° で激しく攪拌し乍ら $KMnO_4$ 粉末 0.15 g を少量づゝ加え, 更に 90° で 3 時間攪拌を続ける。沈澱を濾取再結して 0.015 g の未反応物を得た。反応液を Äther, 次いで重曹水で振盪し, 酸性として 6 mg の Tetrachlorhexandisäure を得た。これは Ester 化して 3 mg の Dimethylester (Schmp. 185-186°) となる。中性分からは 0.1 g の粗結晶を得, これを Xylol から再結すると Schmp. 137.5-138° の板状結晶 0.023 g が得られたが, これは前記と同じ Diol である。

Tetrachlorcyclohexandisäure の脱塩酸反応

1) Alkoholische KOH 処理: Disäure-I 0.20 g を Äthanol 5 ccm に溶解し 15% alkoholische KOH 液 10 ccm を加えると直ちに無色沈澱を生ずる。そのまゝ湯煎上で 2 時間加熱し, 氷冷後沈澱を濾別し, これを水に溶かして酸性にして得られた粗結晶を水から再結すると, 長針状結晶の α, α' -Dichlormuconsäure をうる。収量 0.14 g (94%)。

2) クロム酸処理: Disäure 0.2 g を氷醋酸 5 ccm に溶解し, 無水クロム酸 0.15 g を加え, 3 時間逆流加熱後, 減圧で氷醋酸を溜去し, 残部に稀硫酸を加え,

Äther, 重曹水の順で抽出する。重曹水を酸性にしてえた粗結晶を水から再結して針状晶の α, α' -Dichloromuconsäureを得た。収量 0.052g (35%)

3) 単なる加熱処理: Disäure 0.10g を氷醋酸 5ccm 中で7時間加熱還流後, 溶媒を減圧下に去つて, 未反応の物質 0.08g を得た。これの Dimethylester は Schmp. 185-186° である。

以上の実験に於て, 赤外線吸収スペクトルは日本窒素株式会社・水俣工場技術部の上妻博宜氏に, 又元素分析は三井教授にお願いした。茲に感謝の意を表する。

文 献

- (1) M. Nakajima, T. Okubo, u. Y. Katsumura, Botyu-Kagaku 14, 10 (1949)
- (2) M. Nakajima, T. Okubo u. Y. Katsumura, Botyu-Kagaku 15, 97 (1950)
- (3) M. Nakajima u. T. Oiwa, Botyu-Kagaku 15, 114 (1950)
- (4) G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kerr, A. J. Kolka u. H. D. Orloff, J. Amer. chem. Soc. 73, 5224 (1951)
- (5) H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Calingaert, M. E. Griffing u. E. R. Kerr, J. Amer. chem. Soc. 75, 4243 (1953)
- (6) A. J. Kolka, H. D. Orloff u. M. E. Griffing, J. Amer. chem. Soc. 76, 1244 (1954)
- (7) R. Riemschneider, Mh. Chem. 83, 394 (1952)
- (8) R. Riemschneider, O. Mater, u. P. Schmidt, Mh. Chem. 84, 1234 (1953)
- (9) R. Riemschneider, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 102, 161 (1954); Botyu-Kagaku 20,

31 (1955)

- (10) W. Treibs u. H. Walther, Chem. Ber. 88, 396 (1955)
- (11) E. H. Farmer, J. chem. Soc. (London) 123, 2531 (1923)
- (12) R. Scholl u. W. Nörr, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 724 (1900)
- (13) B. Ottar, Acta chim. scand. 1, 283 (1947)
- (14) D. Swern, J. Amer. chem. Soc. 70, 1235 (1948)

Résumé

Durch Permanganatoxydation von α -Tetra- und γ -Pentachlorcyclohexen wurde dieselbe 2.3.4.5-Tetrachlorhexandicarbonsäure-(1.6) gewonnen. Bei der Chromsäureoxydation von δ -Pentachlorcyclohexen wurde aber nicht entsprechende Tetrachlorhexandisäure, sondern *trans, trans*- α, α' -Dichloromuconsäure erhalten. Auch aus α -Tetrachlorcyclohexen wurden durch gleichartige Chromsäureoxydation neben obige zwei Säuren noch 1.2-Oxido-3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexan sowie 2.3.4.5.6-Pentachlorcyclohexanol-(1) isoliert. Dies Epoxyd liefert bei der Hydrolyse 3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2) und durch Anlagerung von HCl oder HBr dasselbe Pentachlorcyclohexanol bzw. 2-Brom-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexanol-(1). Die vier letzt genannten Stoffe sind in der Literatur noch nicht bekannt. Aus vorhergehender Tetrachlorhexandisäure entsteht durch alkoholische KOH sowie auch Chromsäurebehandlung unter *trans*-Abspaltung von HCl dieselbe *trans, trans*- α, α' -Dichloromuconsäure.

Synthesis of 1, 1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-2, 2-dichloropropane. (Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. X) Hirokazu TAKAHARA, Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 6, 1956. Botyu-Kagaku 21, 20, 1956.

5. 1. 1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-2, 2-dichloropropane の合成 (化学構造と殺虫力に関する研究 第10報) 高原弘和・浜田昌之 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 31, 2, 6, 受理

DDT の CCl_3 基の塩素をメチル基で置換した化合物 (Chart 1) の内 II 及び III はすでに合成されているが, I は未だ合成されていないので著者等が始めて合成した。このものは Chart 2 に示す経路で合成して減圧蒸溜及び吸着クロマトグラフに依り精製した。

In connection with the study on the correlation between chemical constitution and insecticidal

activity, several analogues of DDT in which three chlorine atoms of trichloromethyl group