

other high chlorinated compounds were all ineffective (Table 3 and Fig. 4~6).

From these results, It is desirable in the technical preparation that γ -BHC which is produced

from benzene and chlorine, should be removed from the reaction system as soon as possible to avoid further chlorination.

The Utilization of the Inactive Isomers of Benzene Hexachloride. Minoru NAKAZIMA, Takasi HIGUTI, Sigenori SONO and Akira SUGIURA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received May 31, 1950 *Botyu-Kagaku* 15, 93, 1950 (with English résumé p.95)

16. BHC 無効成分の利用に関する研究

中島稔, 樋口幹, 宗野重徳, 杉浦彰 (京都大学 農薬化学研究室) 25.5.31 受理

BHCは我國に於て極めて重要な農薬であるが残念乍ら現在の所 BHC 製造の際の γ 異性体の収率は悪く約12%程度である。BHC を農薬として使用する場合不純物から生ずる臭気或は薬害等の点から考えても出来る限り γ 体含量の高い BHC を使用する事が望ましい。このためには工業製品の BHC を精製して γ 体以外の無効成分を除かなければならない。此所に於て精製操作に依り生じた BHC 無効成分を如何に利用するかと云う事は BHC 工業にとり極めて重要な問題である。

BHC 無効成分の利用には種々な方法が考えられるが本報では主として BHC 無効成分から 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T) の製造法を研究し又最近殺菌剤として報告された 2,4,5-trichlorophenylacetate⁽¹⁾ 及び zinc-2,4,5-trichlorophenate⁽²⁾ をも合成した。2,4,5-T は 2,4-D と共に最近除草剤として極めて重要性を増して来た物質である。2,4-D はその原料として石炭酸を必要とするが工業原料として重要な石炭酸を使用する代りに BHC 無効成分を利用出来れば誠に好都合である。又 2,4,5-T の除草効果は略 2,4-D と同程度で灌木等には寧ろ 2,4,5-T の方が有効であると云われて居る。之に就ては BHC 無効成分から合成した 2,4,5-T を使用して水田除草に對する 2,4-D との比較試験を行われた植木氏の報告⁽³⁾ を参照され度い。

BHC は熱又はアルカリに依り容易に3分子の塩酸が脱離して 1,2,4-trichlorobenzene (I) になる。之より 2,4,5-trichlorophenol を合成するには二方法が考えられる。その一

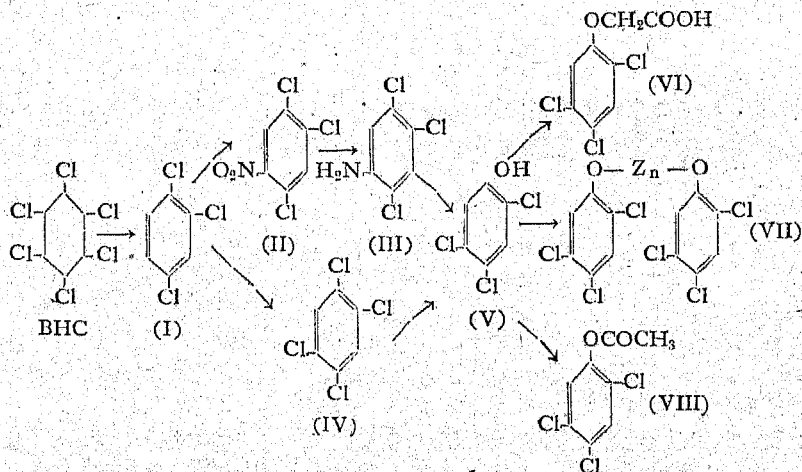
つは trichlorobenzene をニトロ化し 2,4,5-trichloro-nitrobenzene (II) を合成し之を還元して 2,4,5-trichloroaniline (III) とし、之を diazo 化し更に分解して 2,4,5-trichlorophenol (V) を合成する方法である。第2の方法は trichlorobenzene を塩素化して 1,2,4,5-tetrachlorobenzene (IV) を合成し之を加圧下でアルカリと加熱して trichlorophenol を合成する方法である。第2法は第1法に比較して加圧下で分解せねばならない不便があるがその使用する薬品及び收量等の点から考えると第2法の方が工業的に遙かに有利であると考えられる。又第2法の難点である加圧操作を避けるために glycerine を溶媒とし高温で分解する事に成功したが工業製造の場合には glycerine に代る適当な溶媒を考える必要がある。

実 験

1. 1,2,4-Trichlorobenzene (I) の製法

a). BHC のアルカリ分解: BHC を酒精性アルカリと熱して 1,2,4-trichlorobenzene を合成する方法は已に多くの報告があるので本報では酒精を使用せず NaOH 水溶液及び固状 NaOH で分解する方法を報告する。

i) NaOH 水溶液に依る方法: BHC 無効成分(主と



して α 異性体)100gを3N-NaOH水溶液400ccに懸濁し還流冷却管を附して8~10時間煮沸すると次第に分解して油狀の trichlorobenzene となる。蒸気蒸溜で溜出する油狀部を分液精溜すると bp 212~215° の溜分 45g を得た。(理論收量の75%)

ii) 固狀 NaOH に依る方法: BHC 無効成分 291g (1mol) と粉末 NaOH 140g (3.5mol) とをよく混じ巨大な冷却管を附して 150~160° に加熱すると直に激しく反應する。約1時間反應させた後放冷し生じた NaCl と trichlorobenzene とを濾別する。NaCl に吸着された trichlorobenzene は蒸気蒸溜に依り回収し合して精溜すると bp 212~215° の溜分 145g を得た。(理論收量の80%)

b) BHC の熱分解: BHC 無効成分300gを丸底フラスコに入れ空氣冷却管を附して 250~270° に加熱すると BHC は次第に分解し盛に HCl ガスを発生する。約3~4時間加熱後空氣冷却管を枝管に代へ BHC を分解しつつ trichlorobenzene を蒸溜する。溜出液は一夜放冷し析出した少量の BHC を濾別し濾液を精溜すると bp 211~218° の溜分 154g を得た。(理論收量の80%)

2. 2,4,5-Trichloronitrobenzene(II)の製法

i) 発煙硝酸のみに依る方法: 発煙硝酸(比重1.50) 30cc を trichlorobenzene 20g 中に徐々に注ぐと発熱して黄褐色の溶液となる。約1時間湯浴上で加温後内容を氷水中に注げば淡黄色油狀物が分離し間もなく固化する。結晶を濾集水洗後70%メタノールから再結すれば純品を得る。淡黄色針狀結晶, mp 55~56° 收量 20g (理論收量の83%)

ii) 混酸に依る方法: trichlorobenzene 200g, 濃硫酸 400g を混合し攪拌し乍ら発煙硝酸(比重1.48) 200g を徐々に滴下すれば発熱して激しく反應する。90~100° で約1時間反應させた後内容を氷水中に注げば淡黄色結晶塊が析出する。濾集水洗後減圧下に分溜した。bp 164~166°/23mm mp 55~56° 收量 193g (理論收量の80%)

3. 2,4,5-Trichloroaniline(III)の製法

Trichloronitrobenzene 56.4g をメタノール 500cc に溶かし濃塩酸 65cc を加え鉄粉 100g を少量づゝ添加する。還元は30~40分で終了し aniline の結晶が析出する。アルカリ性とした後蒸気蒸溜すれば不快臭を有する無色針狀結晶を得る。mp 95.5° 收量 50g (理論收量の95%)

4. 2,4,5-Trichlorophenol(V)の製法(6参照)

NaNO₂ 7g を濃硫酸 70cc に冷却し乍ら徐々に加えると紫色透明液となる。之に trichloroaniline 20g を加え屢々振盪し乍ら湯浴上で温めると赤紫色透明液となる。橙色となり diazo 化終了後(1~2時間) 還流冷却

管を附し徐々に温度を上げて 170~180° に到ると盛んに N₂ ガスを発生する。ガスの発生が少くなれば更に熱して 200° とし反應を終了させる(4~5時間)。次に内容を氷水中に注ぎ蒸気蒸溜する。フェノール臭を有する無色針狀結晶 mp 66~67° 收量 15.7g (理論收量の78%)

5. 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene(IV)の製法

Trichlorobenzene 100g, 鉄粉 1g を強く攪拌し乍ら徐々に塩素ガスを吹込むと HCl ガスを発生して直に反應を始める。内容が固化すれば塩素ガスの導入を止め 90~100° に熱して溶かし NaOH 水溶液中に攪拌し乍ら注ぎ込む。上層の黒色の NaOH 液を分別し水洗後約 20° に一夜放置し生ずる結晶を濾集する。benzene から再結すると純品を得る。mp 137~138° 收量 55g, 油狀部 50g は tetra- 及び trichlorobenzene の混合物であり再び塩素化に使用するが之を分溜すると次の如き溜分を得る。bp 213~230° 收量 27g bp 231~250° 收量 21g 残渣 2g

6. 2,4,5-Trichlorophenol(V)の製法

i) 加圧法: Tetrachlorobenzene 30g, メタノール 70cc 及び NaOH 70g を加圧釜に入れ振盪し乍ら 160° に5時間加熱する。圧力は15~16気圧を示す。反應終了後稍粘稠な赤紫色の反應液をとり出しメタノールを回収後残渣に塩酸を加えて酸性とすると 2,4,5-trichlorophenol が分れるので之を分取し蒸気蒸溜又は減圧蒸溜に依り精製する。bp 109~111°/7mm; mp 50~61° 收量 24.5g (理論收量の89%) 之を石油エーテルから再結すると mp 66~68° を示す。

ii) 常圧法: 市販グリセリン 300cc を 250° に熱して無水とした後 NaOH 4g, tetrachlorobenzene 5g を加え屢々振盪し乍ら 220~250° に熱すれば赤褐色溶液となる。昇華する tetrachlorobenzene は度々押返す必要がある。30分加熱後水 100cc 中に注ぎ析出する未反應物質を濾別、濾液を塩酸酸性とし蒸気蒸溜すれば 2,4,5-trichlorophenol が溜出する。mp 60~64° 收量 3.3g (理論收量の71%)

7. 2,4,5-Trichlorophenoxy acetic acid(VI)の製法

Trichlorophenol 5g, モノクロール醋酸 2.5g, NaOH 2.2g を水 30cc に溶解し、湯煎上で蒸発濃縮すれば反應液は次第に中性に近づく。稠狀となれば温水 200cc にかきして不溶物を濾去し濾液を塩酸酸性とすれば無色の結晶が析出する。粗收量 5g (理論收量の80%) ベンゾールから再結すると純品を得る。mp 153° 水に難溶である。收量 3.5g (理論收量の50%)

8. Zinetrichlorophenate(VII)の製法

Trichlorophenol 2g を 10% NaOH 液 10cc に溶解し之に塩化亜鉛 0.8g を水 15cc に溶解した液を加えて湯煎上で加熱すると徐々に沈澱が生成する。3時間加

熱後之を濾過する。収量 2.0g (理論収量の 86%)

9. 2,4,5-Trichlorophenylacetate(VIII)の製法

Trichlorophenol 5g, 無水醋酸 5cc, 醋酸ソーダ 0.5g を 2 時間逆流冷却器を附して加熱し之を氷水中に注ぎ析出した結晶を濾過しメタノールから再結する。
mp 66~68° 収量 5.2g (理論収量の 85%)

本研究は武居教授の御指導の下に行つたものであり又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものである。併せて深甚の謝意を表する。

文 献

- (1) C. A. 43, 3450 (1949)
- (2) Chemical Industry 8, 225 (1948)
- (3) 植木：本誌 15, 95 (1950)

Résumé

Experiments Controlling the Weeds in the Paddy Field with 2,4,5-T (Preliminary).

Kunikazu Ueki (Settu Experimental Farm, Kyoto University) Received May, 31, 1950

Botyu-Kagaku 15, 1950 (with English résumé)

17. 2,4,5-Tに依る水田雑草防除試験(予報) 植木邦和(京大農学部 附属播磨津農場) 25.5.31 受理

I. 緒 言

新除草剤 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D)に就いては、米國は勿論本邦に於いても各地でその除草効果やその作用機構等に関する幾多の研究成績が發表されている(井上;岩本 1949; 笠原, 1949; 八柳仙, 1949; 山田, 村田, 1950; 荒井, 1950)。筆者はこの 2,4-D に続く新除草剤として米國では既に 2,4-D と併用して Bush killer とも稱し (Offord 1949), 実用化してゐる 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid(2,4,5-T)に就いて昨年水田に於いて雑草防除試験を予備的に行つた。

実験に用いた 2,4,5-T は京大農薬化学研究室に於いて、殺虫剤 BHC の γ 体以外の異性体を利用して合成されたものである。この 2,4,5-T は BHC の副産物として製造される爲に價格も安く、合成が比較的容易であるので、2,4-D に代り利用出来れば農業上極めて有利である。実験に於いて処理量や処理時期及び処理方法は 2,4-D と同要領で実施した。

その結果今後に研究すべき事項も少くないが、略 2,4-D と相似た除草効果を示したので、茲にその概要を報告し、大方の参考に供し度い。尙本報を草するに當り、御校閲の勞を執られた京大農学部香川教授・赤藤助教授及び本実験を通じて種々御指導賜つた京大播磨津農場主事福田助教授並びに 2,4,5-T を御提供下さつた京大農薬化学研究室に対し厚く謝意を表する。

II. 実験材料及び実験方法

a) 実験材料 大阪府下高槻市にある京大農学部附属播磨津農場に於いて、1949年6月29日一個体づゝ挿秧

BHC is the important insecticide and the large amount of BHC has been recently produced in our country. But the content of γ -isomer is only 10-15% of the technical BHC. It is hoped that the BHC of as high γ content as possible is used as the agricultural chemicals for its uncomfortable odour and injury. Consequently, it is very important to utilize the inactive isomers which were produced by the isolation of γ -isomer from the technical BHC.

We synthesized 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T, weed-killer), 2,4,5-trichlorophenylacetate and zinc-2,4,5-trichlorophenate (fungicide) from the inactive isomers of BHC.

(株間9寸×7寸)した水稻「京都旭」の水田を用いた。

除草剤としての 2,4,5-T ナトリウム塩 は京大農薬化学研究室にて1949年7月合成されたもので、比較に用いた 2,4-D ナトリウム塩は富山化学工業会社製の市販のものである。

b) 実験方法 二毛作水田約0.5反を第1表の処理法に基き、6区劃に分ち、無処理の慣行区以外は手押噴霧器で除草剤を田面撒布し、比較検討した。

尚処理当日は晴天無風で、処理後も快晴続きであつた。

第1表 試験区別処理法

試験区 番 号	除草剤の種類 及反当処理量	処 理 時 期			中耕除草要領
		落 水	処 理	入 水	
No. 1	2,4,5-T 30	5月8日	5月8日	5月9日	処理前2回機械中耕除草
No. 2	2,4,5-T 50	8月1日	8月4日	8月9日	処理前2回機械中耕除草
No. 3	2,4,5-T 30	8月1日	8月4日	8月9日	処理前中耕除草せず
No. 4	2,4-D 30	8月1日	8月3日	8月9日	処理前2回機械中耕除草
No. 5	2,4-D 30	8月1日	8月3日	8月9日	処理前中耕除草せず
No. 6	慣 行 区	—	—	—	2回機械中耕除草 2回手取除草

[註] 1) 稻の株間縦横々々2回づつ田打車で中耕除草した。

III. 実験結果及び考察

a) 水田雑草抑制程度 雑草抑制状態は 2,4,5-T 及