

The Influences of the Wave Length of Light on the Synthesis of 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane and the Quantum Yield. Keizo UEDA (Kanegafuchi Chemical Ind. Co., Takasago Factory) Received Aug. 10, 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 149, 1950 (with English résumé 154)

25. BHC 合成反応に於ける波長の影響と光量子生成率に就いて 上田敬造 (鐘ヶ淵化学工業株式会社 高砂工場) 25. 8. 10 受理

BHC の合成に關しての光学的研究は、気相反応に就いて Smith 等¹⁾ 報告があるが、液相に於ては BHC の反応、殊に波長の影響に就いての報告はない。本研究に於ては BHC 合成に際しての最も良い波長を求め、同時に光量子生成率を求めて、光線と生成 BHC との量的な關係を求めた。

単色光を得るには、モノクロマトールを用ひるのが最適であるが光量が少く、本研究では單色度を犠牲にして濾光板を用いた。然し、生成 BHC 殊に γ -BHC の定量誤差が比較的大きいので、光量子生成率を求めらるにはさしつかへないと考へる。

実 験

供 試 薬

Benzene は普通の分析用試薬 benzene を用ひるときは、Fig. 1 の如く、暗黒に於て既にポーログラフ的に活性な物資を生成するので、Podbielniak 氏の精溜塔で精製した Table 1. の如き benzene を用ひた。この benzene はポーログラフ的に不活性である。(Fig. 1)

塩素はポンペを用ひ、濾光液用の硫酸ニッケル及び硫酸コバルトはいづれも、6 回再結し、鉄分を充分除去した。KI 及び io ine は試薬用純品を用ひた。ポー

ログラフ用試薬には盲試験を行つた。

Fig. 1 polarograph (I)
Benzene-chlorine solu. (none exposure)

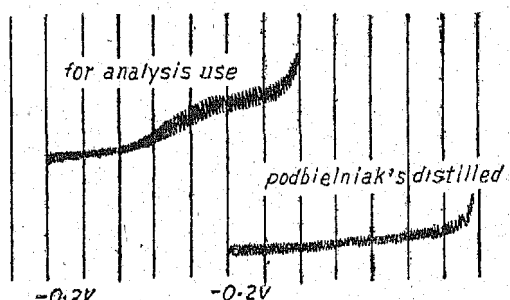


Table 1 : Benzene

$D_4^{15}=0.883$, b.p.=80.4°C

none Volatile material..... 0 %
thiophen 0 %
carbon disulphide 0 %

実験装置

Fig. 2~3 に装置略図を示す。各実験に用ひた濾光器・光源及び energy 測定装置は Table. 2 に示す。Fig. 2~3 に於て光の通過する部分はすべて水晶を用

Table 2 The light sources, filter and measurments of energy

Exp. No.	source	filter		measurment of energy
V 1	tungsten arc lamp (100±0.5 V)	distilled water (10 cm)	VR 3 *	Cs-photo tube (Ag-Vs0-Ag-Cs0-Cs) / galvanometer 1.5×10 ⁻⁷ A
V 2			VY 1	
V 3			VP1-UV 0	
V 4			VP 1	
U 1	Hg-arc lamp (DC 75 V, 8 A)	//	UVD ²⁾	Na-photo tube galvanometer 11×10 ⁻¹⁰ A
U 2	Hg-arc lamp low pressure (DC 70 V, 0.3 A)	NiSO ₄ 145 g/L CoSO ₄ 41.5 g/L (10cm)	Oxalic acid 20 g/L (1cm)	//
U 3		//	KI 0.155 g/L ¹⁾ I 0.108 g/L (1cm)	thermopile **
U 4		Zn-spark spark current ca. 20 A distance of pol=15 mm	focal separation ³⁾	//

* : the glass filter, made by TOKYO DENKI

** : KIPP & SOHN DELFT HOLLAND

Table 3: Calibration of photo tube

Filter	measurement of energy by thermopile (erg/sec.)	photo tube	photo current (A)	suitable energy of photo current (erg/sec/ $1.5 \times 10^{-7} A$)
V R 3	14.56×10^6	Cs	172.4×10^{-7}	1.27×10^5
V P 1	13.06 //	//	123.0 //	1.59 //
V Y 1	14.97 //	//	219.6 //	1.02 //
VPI-UVO	12.71 //	//	109.5 //	1.74 //
UVD-2	0.24 //	Na	290.4 //	0.089 //
//	0.60 //	//	825.0 //	0.081 //

Fig. 2 Apparatus (Exp. V 1—U 3)

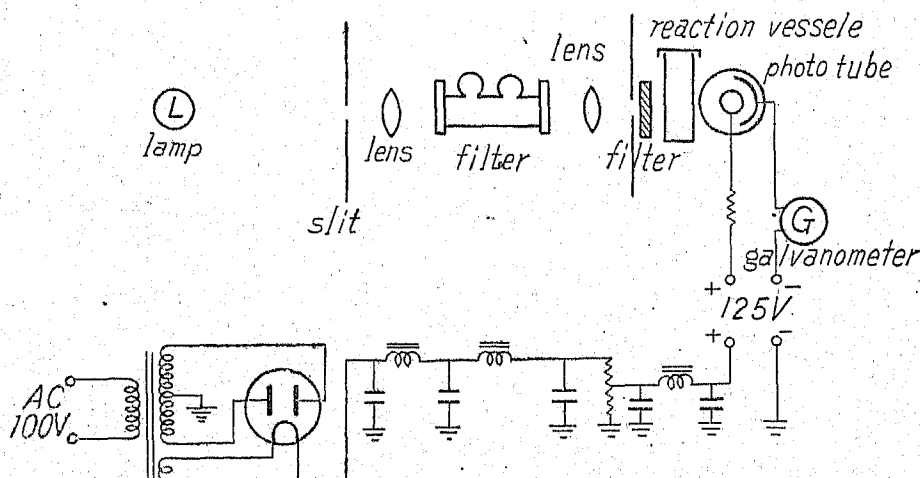
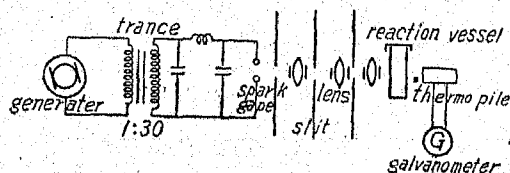


Fig. 3 Apparatus (Exp. U 4)



ひ、実験 U 4 に於ては spectrum に依り、その通過部分の光線の波長を確認して実験した。

各光電管の補正は標準電線を用ひて補正した熱電堆⁴⁾に依り、各々濾光板を通じて感度を測定した。

熱電堆の熱電流 $1.5 \times 10^{-7} A$ に対する輻射 energy は実測に依ると $0.268 \times 10^6 \text{ erg/sec}$ である。

各光電管に就いて、光電流と輻射エネルギーを測定すると Table 3 の如くなる。

実験操作

露光と吸収 energy の測定

精製 benzene に温度 $10 \pm 2^\circ C$ にて塩素ガスを暗黒下、吹き込み、ヨード法にて吸収量を定量後、10%に稀釈する。

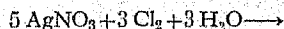
得られた塩素 benzene 溶液を 25 cc (又は 15 cc) の水晶製反応容器に入れ、光線をあてその場合の光電管 (又は熱電堆) の光電流 (又は熱電流) と試料を入れない反応容器のみの場合の電流の差を以てて吸収 energy を計算した。

被光反応液の分析

1. 置換塩素の定量

a. 被光反応液を暗黒下 3 cc pipet にとり、10% KI 溶液 30 cc を加へ、水 30 cc を加へ、良く振盪して、澱粉液を指示薬として、N/20 $Na_2S_2O_3$ にて滴定し、遊離塩素を知る。

b. 被光反応液を暗黒下 3 cc とり、水 30 cc を加へ、硝酸ニ性⁵⁾に於て nitrobenzene 5 cc を加へ、硫酸第 2 鉄アンモンを指示薬として、N/20- NH_4SCN で、塩素を逆滴定する



即ち、a に依つて得た遊離塩素の 1/6 は b に於て ClO_3^- になるから、a に依つて得た塩素の 5/6

をbに依つて得た塩素から減じ置換塩素をHClとして計算した。

2. 附加塩素の定量

暗黒下、被光反応液の 2 cc づつ 2 部を 2 個のビーカー (径 15 mm, 高さ 25 mm) にとり、 80 ± 5 mm/Hg, $8 \pm 1^\circ\text{C}$ で、恒温の乾燥器中で 8 時間放置する。その 1 部を 10 cc の水中に投入し、N/10 AgNO_3 20 cc を加へ、硝酸を性 nitrobenzene 5 cc を加へ、N/20- NH_4SCN で滴定し盲試験とする。他の 1 部を N-KOH methanol 液 20 cc に投入し、逆流冷却器を附して、30 分加熱し、 AgNO_3 を加へ、前と同様にして塩素を滴定する盲試験を差引いたものを附加塩素とした。

3. Polarograph

附加塩素の定量の場合と同様に、減圧処理した被光反応液を 10 cc, 精製 dioxane に溶解せしめ、中島氏のアルカリ分解法に依り polarogram を撮つた。その 1 例は Fig 8 に示す。実験に於て残余電流の部分の傾斜が相当あり、中島氏等の作図が適用されなかつたので、上部は館氏の法に依り作図し、下部は -0.9V より波高を測定した。勿論標準曲線の作図も同様に行ひ、標準曲線用 BHC は農林省農薬検査所標準 BHC を用ひた。

減圧処理に依る BHC 及び γ -BHC の変化

附加塩素の定量及び polarograph に依る γ -BHC の定量に於て行つた減圧処理に依り、BHC 及び γ -BHC が減少するか否かを上記の条件と同条件に於て行つた。結果として減圧処理には、 90 ± 5 mm, $8 \pm 1^\circ\text{C}$ にて 8 時間が最適の条件であり、同条件では BHC, γ -BHC の減少は実験誤差範囲内である事を確めた。BHC 定量には上記の附加塩素の定量法を用ひ、 γ -BHC 定量には中島氏の方法に依つた (Table 4)。

実験結果の計算

吸収 energy 量は、露光中 Fig. 4 の如く変化したので図式積分に依り全吸収 energy を計算した。Fig. 4 の曲線は後述の Fig. 9, Fig. 10 より BHC の光の吸収に依るものと考へられる。

実験 U 2 は、光源を移動せしめ入光 energy を全部吸収する範囲内に於て変化せしめ、又露光時間を変化せしめて BHC の反応速度を実験したものである。

Fig. 4 : The absorbed energy during to exposure

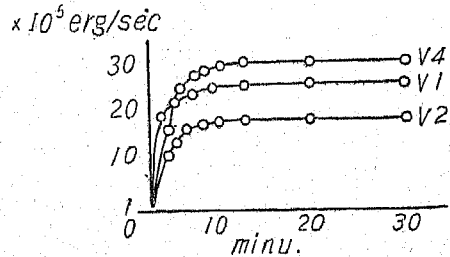


Table 5 に於る生成 BHC は附加塩素量より計算したものであるから、hepta-, octa-chlorobenzene 等の高塩化物も含む。 γ -BHC 量は厳密に云つて正確とは考へられないが、可視光線範囲でも比較的 polarogram が正常な形を与えるからその相対的な数値は比較出来るものと考へられる。

分子数は Avogadro 恒数 6.06×10^{23} として計算し、光量子数は使用光線中最大の輻射をもつ波長を以て計算し、又濾光板の性質上、実験 V 1, V 2 は最短波長にて計算したので、Fig. 6 に於ける点はそれ以下の数値を示す。

Table 4 Weight decrease of BHC and gammer BHC by vacuum

vacuum (mm/Hg)	hr.	No. 1		No. 2		No. 3	
		total BHC (g)	gammer BHC (g)	total BHC (g)	gammer BHC (g)	total BHC (g)	gammer BHC (g)
40 ± 5	3	0	0	0.0102	0.0050	0.0099	0.0047
70 //	7	0	0	0.0107	0.0052	0.0101	0.0049
80 //	8	0	0	0.0108	0.0053	0.0101	0.0050
100 //	12	0	0	0.0108	0.0053	0.0101	0.0050
110 //	15	0	0	0.0108	0.0053	0.0101	0.0050

Where :

No. 1 benzene.....3.3518 g
No. 2 benzene.....3.3505 g
gammer.....0.0053 g
alpha.....0.0055 g

No. 3 chlor benzene...0.1366 g
benzene.....3.4140 g
gammer.....0.0050 g
alpha.....0.0051 g

Table 5 The results of experiments

Exp No.	exposure time (minu)	react solution (ml)	total inlet energy ($\times 10^6$ erg)	total absorbed energy ($\times 10^6$ erg)	sub. Cl ($\times 10^{-2}$ g)	add. Cl ($\times 10^{-2}$ g)	add. sub.	pro-duced BHC (g)	pro-duced gam-mer (g)	absor-bed quantum ($\times 10^{20}$)	quan-tum yield	gammer content **
B *	(20days)	25	—	—	3.979	1.618	0.4	0.562	0.113	—	—	20.3
B	//	//	—	—	3.743	1.498	0.4	0.513	0.118	—	—	20.8
V 1	30	//	53.48	112.6	3.768	5.600	1.5	1.915	0.160	33.83	1.2	11.9
V 1	//	//	//	//	3.835	5.720	1.5	1.955	0.168	//	1.3	12.1
V 2	//	//	61.11	91.54	0.892	4.998	5.6	1.708	0.268	23.11	1.5	15.7
V 2	//	//	//	//	0.906	4.894	5.4	1.673	0.265	//	//	//
V 3	//	//	51.72	125.5	0.575	4.832	8.4	1.653	0.278	28.19	1.2	16.8
V 3	//	//	//	//	0.765	4.998	6.5	1.708	0.290	//	1.3	17.1
V 4	//	//	53.42	132.8	1.372	7.612	5.5	2.600	0.340	26.90	2.0	13.0
V 4	//	//	//	//	1.304	7.653	5.8	2.480	0.300	//	1.9	12.1
U 2	//	15	5.585	47.0	2.902	6.676	2.3	1.369	0.140	8.60	3.3	10.3
U 2	//	//	//	//	3.373	6.746	2.0	1.383	//	//	//	//
U 3	//	//	5.799	0.10	3.569	1.049	0.3	0.043	—	0.02	65	—
U 3	//	//	//	//	3.569	1.088	//	0.045	—	//	63	—
U 4	15	//	0.240	0.79	0.748	2.098	2.2	0.431	0.104	0.08	110	33.9
U 4	//	//	//	//	0.875	2.028	3.3	0.416	0.101	//	107	24.1
U1a	10	//	0.551	0.551	0.832	3.110	3.6	0.624	—	1.01	11.0	—
U1a	//	//	//	//	0.887	3.110	3.7	0.616	—	//	12.2	—
U1b	//	//	1.262	1.262	0.497	3.006	6.0	0.627	0.098	2.31	5.6	15.3
U1b	//	//	//	//	0.377	2.970	7.7	0.637	0.109	//	//	17.1
U1c	//	//	0.395	0.395	0.520	3.040	5.8	0.616	0.099	0.72	17.6	16.1
U1c	//	//	//	//	0.490	3.006	6.11	0.609	0.101	//	17.3	//
U1d	30	//	3.488	3.488	2.890	3.180	1.1	0.652	0.092	6.39	2.1	14.0
U1d	//	//	//	//	2.678	3.214	1.2	0.658	—	//	//	—
U1e	20	//	2.325	2.325	1.872	2.622	1.4	0.537	0.089	4.26	26	15.5
U1e	//	//	//	//	1.972	2.762	//	0.547	—	//	27	—
U1f	5	//	0.581	0.581	1.341	2.552	1.9	0.523	0.057	1.06	10.2	10.5
U1f	//	//	//	//	1.293	2.516	//	0.516	0.051	//	//	9.9

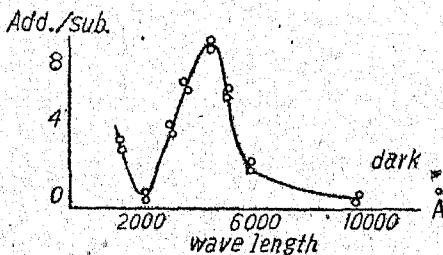
* Exp. B was Kept in the dark, for twenty day, reserved in ampoules.

** did not shown the gammer-isomer, certainly.

考 察

1. 波長に依る置換反応と附加反応

Fig. 5 The influence of wave length (1)



両反応を Table 5 から塩素量で比較すると Fig. 5 を得る。即ち暗黒では、置換反応が主として行はれ、4000~4500 Å が最も置換を起し難く 5000 Å 以上及び 2500 Å 附近では置換が起り易く且つ 2000 Å になると再び置換が抑制される。そしてこの結果は大体塩素の吸光曲線と一致する。

尚、塩素分子の解離 energy に相当する 4785 Å 以上でも反応が進むのは、他の塩素化合物の光化学反応にも認められる事であつて原子状態塩素が BHC 反応に必要なでないと云ふ結果を示すものではない。

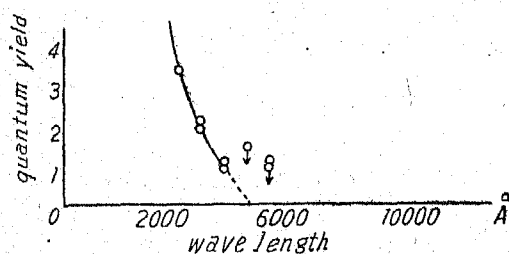
Smith 氏等⁹⁾の気相に於る実験と比較すれば、本研究に依る液相反応の方が気相反応よりも置換反応

が起り難くBHC製造に際しては、両反応のみを観点とすれば液相の方が有利である事を知る。

2. 波長に依る光量子生成率の変化

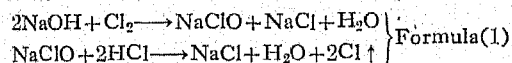
Fig. 6 に依ると短波長になるにつれ量子生成率が大となる事を知る。然し可視部に於てはその平均値は1.2~1.5である。

Fig. 6 The influence of wave length (2)



暗黒に於て NaOH を用ひてBHC製造を行ふ場合と比較すると；

500 cc の三ツロフラスコに、Benzene 150 g と、暗黒下塩素 (500 cc/min) を入れ攪拌しつつ60分間に、5% NaOH 溶液 150 g を滴下せしめ、生成物を水蒸気蒸溜に附し、3回の実験平均に依り 35 g の BHC を得た。NaOH が次式に依り、原子状態塩素を生成すると考へると、



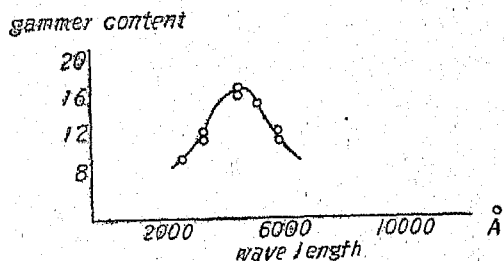
10 mol の原子状態塩素が生成する事になり、それが 0.12 mol の BHC を製造したのであるから、この原子状態塩素が光線に依り生じたものとして、光量子生成率を計算すると 1.3 なる結果を得る。

これは上記の光化学実験の数値とよく一致し BHC 合成反応に於て光化学的に又は化学的に生成した原子

状態塩素が反応を開始し、その後はその反応が光化学的でも化学的でも同様な機作に従つて反応が進行するものと想像し得る。

3. 波長に依る γ -BHC 含有率の変化

Fig. 7 The influence of wave length (4)

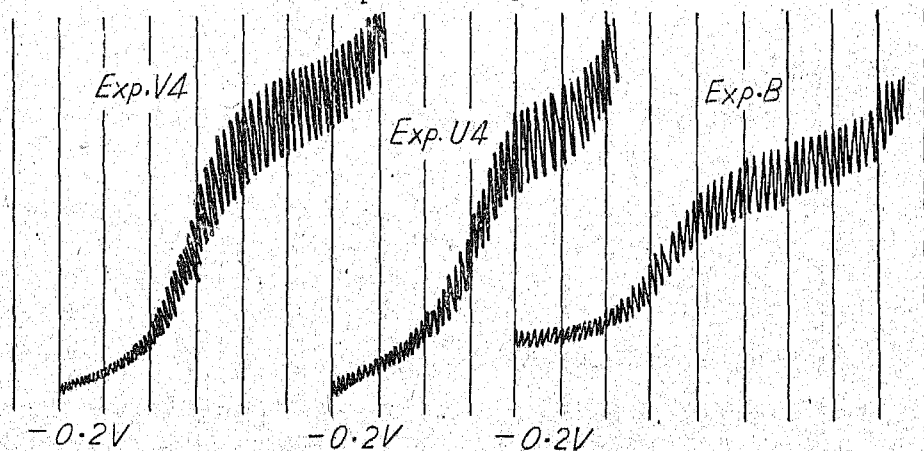


各波長に依る γ -% 変化は Fig. 7 に示す。但し数値は相対的な数値を示すに過ぎない。 γ -% の最大は 4500 Å 附近であつて附加反応が進行し置換反応が抑制されてゐる条件が、 γ -BHC を分解か、又は変化せしめる事が少く γ -% が最大となるものと考へられる。

Table 5 に於る実験 VI~U3 までは、Fig. 8 の Exp. V4 の如き飽和電流部分の位置形態が正常な γ -BHC の如きポーログラムを示すが、実験 U4 及び実験 B はいづれも変形のポーログラムを示し、Table 5 の数値を以つて、他の実験と γ -含有率としての比較は出来ない。

然し実験 V4 は 2000 Å 附近の光線を用ひたのであるがこの部分が塩素の吸収部であると同時に、benzene の機解離部分にも相当するので、実験 B と同様に反応機構が各々異つたものではないかと想像する。

Fig. 8 polarograph (2)
The products of experiments



4. 反応時間及び光 energy を変化せしめた場合の反応生成物

実験 V1 に依れば、光量子生成率は反応初期より漸次減少し、且つ吸収 energy の大なる程減少率は著しい (Table 5)。これは反応生成物に依る入光の吸収に依るものと思はれる。従つて、実際に BHC 製造に於てこの内部濾光効果に依る反応速度の減少を避ける爲に反応液は、乱流状態になければならない。

又 BHC 生成は吸収 energy の強さに対して、2 次的な関係を持つてゐる (Fig 10)。附加反応と置換反応の比も光の強さの弱い程小になる (Fig 10)。この結果は置換反応も附加反応と同様に吸収 energy の平方根に比例する事を示し、置換反応も原子状態素により反応が進むものと推定される。

尚、置換反応は時間の増大と共に増大し (Fig 9),

Fig. 9 The relation of the reaction time and the products.

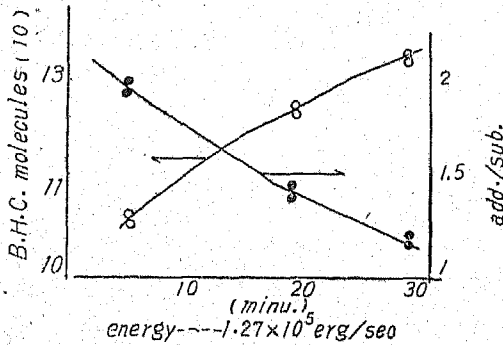
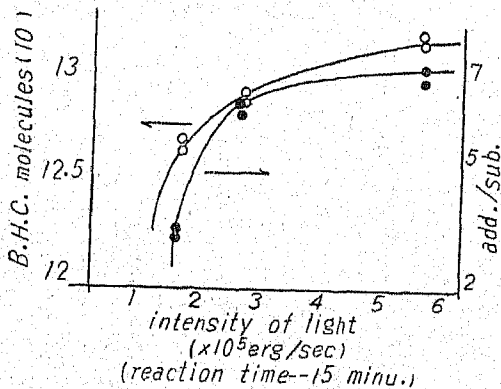


Fig. 10 The relation of the intensity of light and the products.



BHC 製造に於て反応時間を短くする事により、置換反応は可及的に少くする事が出来る。

この結果は Smith 氏等¹⁾ 及び 大岩氏等²⁾ の結果とも一致するものである。

× × ×

本研究は阪大理学部浅田常三郎教授並びに同教室齊藤清男氏の御援助、御指導を賜つたもので、鐘ヶ淵化学工業株式会社山口眞一常務、小川重吉取締役・西田逸雄課長並びに三神義雄氏の御鞭撻を頂き、中司社長より発表を許可された。茲に厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) Smith, Noyes ; J. Am. Chem. Soc. **27** (1933) 4444
- 2) E. J. Bowen ; J. Chem. Soc. (1935) 33
- 3) A. Terenin ; Z. physik. (1925) 76
Andrews ; Gen. Elec. Rev. (1917) 817
- 4) F. Daniels ; "Experimental physical chemistry" (1920) 429
- 5) M. Nakazima ; Botyu-kagaku, **11** (1949) 3.
- 6) T. Oiwa ; Botyu-kagaku, **13** (1949) 23.

Résumé

This paper is one of the photochemical experiments of studies on the synthesis of BHC in liquid phase.

Experimental

Used benzene was Podbielniak's distilled benzene, because in the dark, chlorine benzene solution that benzene is for chemical analysis, produced polarographic active materials (Fig. 1); but Podbielniak's distilled benzene was not (Fig. 1).

Apparatus was shown in Fig. 2-3, and the photo tube was calibrated with the standard arc lamp (Table 3).

During to exposure the photo electric current increased as Fig. 4, and calculated total absorbed energy by the graphic integration.

Chlorine benzene solution (10%), which had been kept in the dark were pipet out from the reaction vessel, after exposure at 10°C, and analysed to the add. chlorine, sub. chlorine and gammer-isomer by the alkali decomposition method, and polarographic method.

Polarographic method was due to alkali decomposition method³⁾ expect to drawing, the measuring method of wave hight was the upper limit of wave hight by Tachi's method and lower limit by -0.9 V wave hight (Fig. 8).

Conclusion

1) The influences of wave length on the addition and substitution was shown in Fig. 5. 4000-4500Å radiation was the most effective for the purpose of synthesis of BHC, but in the dark substitution reacted more than addition : and compared with

Smith's paper¹⁾ substitution reacted more hardly in liquid phase than vapour phase.

2) Quantum yield was shown in Fig. 6, in the visible range, it was 1.2—1.5.

While, in the dark, we had blown chlorine (500cc/minu) into 150 g 5% NaOH during to 60 minu. at 25° we obtained 35 g. BHC by steam distillation. If the NaOH operated chlorine and chlorine was decomposed to the atomic chlorine as the formula (1), obtained 13.3 g. atomic chlorine and that is, 0.19 mol. atomic chlorine produced 0.12 mol. BHC.

If we assumed to this atomic chlorine produced by radiation, the quantum yield was 1.3, as same as the photochemical experiment's quantum yield. From this assume, we could supposed that the mechanism of chemical synthesis of BHC was same as the photochemical synthesis, which was asserted that the reaction was operated by the atomic chlorine.

3) polarogrames of products were shown in

Fig. 8. Visible and ultra-violet ranges were the representative types of BHC which had few heptachlorocyclohexane, but the super-ultra-violet and dark ranges were the metamorphosed types which were supposed to perchlorinated benzene rich BHC.

If we could assumed that the wave height shown gammer BHC. we had result in Fig. 7. In the visible range, the gammer content was the maximum at the 4000—5000 Å.

4) When the reaction time and the strength of radiation varied, the produced BHC and the ratio of addition and substitution chlorine were shown in Fig. 9—10.

The production of BHC and the ratio of addition and substitution chlorine were increased in proportion to the square root of absorbed energy (Fig 9—10), and at the same strength of radiation, the substitution increased with the time. Those issues coincided with Smith's vapour phase experiments.

Studies on the Joint Action in Insecticides, I. On the Synergistic Action of Safrol Derivatives for Pyrethrins: Masao ONO. (The Nippon Koryo Yakuhin Research Laboratories, Kobe) Received Aug. 14, 1950. Botyu-Kagaku 15, 155, 1950 (with English résumé 169)

26. 殺虫剤の連合作用に関する研究 (第一報) Safrol 誘導体の pyrethrins に対する協力作用に就て* 小野正夫 (日本香料薬品株式会社研究部・神戸) 25.8.14 受理

(I) Safrol 誘導体の pyrethrin 類に対する協力作用を発見した端緒。

Terpene 化合物及び之等を含む植物精油中には接触剤として効力を有するものがある事は古くから知られて居た事実であり、古川、佐原等⁽¹⁾は香料類の自然揮発に依る蚊の麻酔作用について報告し、密閉した空气中に種々の香油及び植物精油を揮発させ、その中に蚊の成虫を放ち24時間内に全部死滅させるに要する最低量を測定し perilla aldehyde, 青紫蘇油, 大山紫蘇油, thymol, salicyl aldehyde, citroneral, acetophenon, terpeneol, menthol 等の諸物質が空気 1L に対し 1mg 以下で有効なる事を知った。

然るに一般植物精油は種々の terpene 類の混合物であるから各成分の揮発率は一樣ではない。殊に其の有効成分の含有率、作用条件に依り著しく相異した結果を与える故に自然揮発に依る殺虫効力のみから其の殺虫力の強弱を定める事は理論的でないと考えられる。

そこで当研究室に於ても小野等⁽²⁾は terpene 類の

化学構造と殺虫作用に就て研究し、一般に terpene alcohol, phenol 及び phenol ether 類は terpene 炭化水素に比し気流下に依る吸入試験に於て良好なる落下率及び致死率を示すことを知った。本試験の主なるものは小野⁽³⁾に依り再検討された結果 Fig. 1 及び 2 に示す様である。方法は上記⁽²⁾の気流化に依る吸入試験と同様で樟腦油成分に於て safrol 及び其の誘導体が最も良好なることを見た。

又植物精油及び其の成分の虱に対する同様な研究は田辺⁽⁴⁾に依り行われた。其後 safrol (terpineol を若干含む) 主剤の防蚊剤を製造したが更に之に除虫菊有効成分を混じて見た所、除虫菊有効成分を或程度減じてその殺虫力に大差なきを発見しここに始めて safrol が pyrethrins に対し協力作用を有する事を知った。

* 本研究に関し御指導戴いた眞島利行博士、故小野嘉七博士及び本文投稿の機を与えて戴いた京都大学教授武居三吉博士に厚く御礼申し上げる。