

- (6) R. Riemschneider : *Z. Naturforsch.*, **2b**, 245-46 (1947)
 (7) R. Riemschneider : *Pharmazie* **9**, *Ergänzungsband* **1**, 647-800 (1850)
 (8) N. Turner : *Connecticut Agr. Expt. Sta. Bul.*, **594**, 1-24 (1955)

Résumé

A condensation of chloral with fluorobenzene in the presence of sulfuric acid produced 1,1-bis-(*p*-fluorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (*p,p'*-DFDT), mp. 44.5-45°, as main product. The structure of this compound was identified by

dehydrochlorination in ethanolic potassium hydroxide solution to 1,1-bis-(*p*-fluorophenyl)-2,2-dichloroethylene, mp. 42-42.5°, and the following oxidation in chromium trioxide solution to *p,p'*-difluorobenzophenone, mp. 106-106.5°.

As the result of biological assay using the settling mist apparatus, it is concluded that the knockdown effect of *p,p'*-DFDT on adults of the common house fly, *Musca domestica vicina* Macq., is 1.34-1.49 times as effective as *p,p'*-DDT in the range of concentration from 0.5 to 4.0%.

Examination about Concentration, Adhesion and Penetration of Fumigated Lindane Aerosol (Smoke) and its Effect to Insects in Storehouse. Effect of Lindane Aerosol to Insects Injurious to Stored Cereals. I. Motoi IDA and Shiro KATSUYA (Food Agency of the Ministry of Agriculture and Forestry, and the Shiba High School)
 Received Feb. 4, 1956; *Botyu-Kagaku* **21**, 7, 1956 (with English résumé, 13)

3. 倉庫内に於ける Lindane aerosol (煙霧) の濃度、附着量、浸透量及びその殺虫効果に関する研究 Lindane aerosol の貯殺害虫に対する防除効果 I. 伊田 基・勝尾志朗 (食糧庁, 芝高等学校) 31. 2. 4. 受理

Lindane aerosol による貯殺害虫防除の実用化に対する基礎実験を行つて見た。Lindane aerosol を満庫と空庫内で発生させて各部位に於ける濃度変化、倉庫内面に対する附着量及び米俵内部の侵入量を調査した結果 1080 m³ (5,000 俵) に対し Lindane 660 g を使用すれば米俵の外部は勿論のこと内側 6 cm までのコクゾウを 100% 殺すことが出来ることが明になった。又ノシメコクガの幼虫は俵の外に出て長時間の後には死ぬことも知つた。

最近 Lindane が aerosol 状態として食糧倉庫の害虫防除に使用されるようになった。この場合 Lindane が微細な粒子として倉庫内に拡散されるので、対象物に附着すると共に、殺粒等が俵に入れられ積み重ねられていてもその包装の内部にまで侵入する。したがつて少量でしかも大なる防除効果が期待出来、農業の使用法として興味ある問題である。しかし倉庫内に於ける Lindane 粒子の濃度及びその変化や殺物屑への侵入等についての詳細な調査研究は行われていない。筆者等は Lindane aerosol の貯殺害虫に対する防除効果についての研究の一環として、過般米くん煙剤 (キルモス LP 筒) を使用し、諸種の調査研究を進め、倉庫内 Lindane 粒子の濃度及び倉庫内附着 Lindane 量の差異、殺物屑に侵入した Lindane 粒子の殺虫効果につき調査研究を行つた。Lindane の定量分析は更に詳細に行う必要があると思われるが、今までに得られた結果につき簡単な報告をこゝろみる。

I. 倉庫内 Lindane aerosol の濃度変化
 くん煙剤の効率及び実用くん煙所要時間等を知る目的で倉庫内の Lindane aerosol の濃度 (単位体積当りの浮游 Lindane 量をいう) を測定した。

本実験で最も重要な問題はくん煙後の Lindane 粒子の沈降及び流亡による濃度変化の現象である。このような問題を明かにするため濃度測定は、くん煙後 30 分、1 時間、2 時間及び 3 時間の 4 回行つた。更に倉庫内の部分的差異を知る目的で、30 分後の調査では倉庫の入口 2 ケ所、中央部 1 ケ所、計 3 ケ所、他の 3 回は中央部 1 ケ所について行つた。

1. Lindane aerosol の濃度測定法 :

空気中に浮游している Lindane 粒子を alcohol に捕集し Polarograph 法によつて定量分析を行つた。即ち Impinger (柴田化学機械 KK 製) の円筒形硝子瓶に 75% ethanol を満たし、その中を通過した被検空気を瓶底に衝突させて、空気中に浮游している Lindane を捕集した。吸引速度の調整には予め gas

meter で calibrate した気体流量計を Impinger と吸引ポンプの間に直結し, Lindane 空中濃度の大小に応じて, 毎分 20~25 L の吸引速度で, 2~15 分吸引した。

このようにして Lindane の捕集された alcohol 一定量に添加電解質として NaCl, 極大抑制剤として

Table 1. Surface area of storehouse and piles of grain bags.

Division			Surface area	total
			(m ²)	(m ²)
Store-house	Ceiling		198	198
	Floor		198	198
	Walls	East-west direction	99×2	198
		South-nouth direction	60.5×2	121
	Sum			715
Piled grain bags	Under surface		190	190
	Upper surface		190	190
	Side surface	East-west direction	90×4	360
		South-nouth direction	60×4	240
	Sum			980

Note

1. Surface area of piled grain bags shows round numbers. In the piles of grain bags, there is 64 of columnar empty (about 30 cm × 30 cm × 339 cm) and its side surface area is about 260 m².
2. Capacity of storehouse is about 1080 m³ and volume of piled grain bags is about 556.2 m³.

gelatine を加えて調整した Sørensen 緩衝液 (Pit =10.0) を加え, 電解液の alcohol 濃度を 50% にし常法によつて定量した。本実験には島津自記 Polarograph 装置 RP-1 型を使用した。

2. 測定結果

本実験は満庫倉庫と空庫倉庫について行なつた。使用倉庫は鉄筋コンクリート造の構造, 大きさが全く同じの棟つゞきであり, その概要は Table 1 の如くである。得られた結果及びこれとくん煙 Lindane 量との比(以下対計算濃度比という)は Table 2 の如くである。満庫は空庫に比べると, 各測定時刻とも対計算濃度比は小である。Lindane 煙化時の損失, 庫外への漏出, 床壁及び天井等への Lindane 粒子の附着が, 満庫と空庫とがはゞ同じであると仮定すると, 両倉庫における対計算濃度比の差は, 積み付けられている俵への Lindane 粒子の附着及び俵内侵入によつて生じたものであると考えられる。くん煙30分後の場所別濃度は, 満庫は測定場所によりかなりの差がみられるが, 空庫では測定場所別の差は少ない。これは空庫は, 庫内浮游 Lindane 粒子の渦動拡散が速やかに行われるため, 短時間で Lindane 濃度が均一になることを示めている。

Ⅰ. 倉庫内 Lindane aerosol の濾紙附着量とその経時変化及び殺虫効果

倉庫内で Lindane を aerosol 状態として使用した場合の附着量の倉庫内の部分的差異及び時間的経過に伴う量的変化を知る目的で倉庫内各部に濾紙を配置し, Lindane 粒子を附着せしめ定量分析を行つた。

他方 Lindane 附着濾紙の殺虫効果を知る目的で, この濾紙の殺虫試験を行つた。附着定量用の濾紙は径 11 cm の東洋濾紙 No.6 である。

Table 2. Measurement of Lindane-smoke concentration in the storehouse.

Time	Sampling position	Full storehouse		Empty storehouse	
		Smoke conc. (mg/0.0278 m ³)	Ratio to fumigated Lindane amount (%)	Smoke conc. (mg/0.0278 m ³)	Ratio to fumigated Lindane amount (%)
30 min	side	12.2	71.87	3.2	82.94
〃	〃	9.5	55.96	—	—
〃	center	9.8	57.73	3.3	85.54
〃	〃	—	—	3.4	88.12
1 hr	〃	5.1	30.04	1.8	46.66
2 〃	〃	—	—	0.94	24.36
3 〃	〃	0.05	0.30	0.62	16.07

Note 1. Ratio to fumigated Lindane amount shows smoke conc./theoretical conc. X 100

2. Lindane amount fumigated is 660 g in full storehouse and 150 g in empty storehouse.

1. 濾紙附着 Lindane の微量定量法 :

Lindane 200 γ -0.5 γ の場合

定量濾紙在中の共栓試験管に ether を推定附着 Lindane 量の多少に応じ 10~20 cc を加え振盪し、Lindane を完全に溶出させたのち ether 溶液の一定量を取り、ether を注意して溜去し Schechter & Hornstein 法¹⁾で定量分析を行つた。本法は Lindane を特殊の装置で亜鉛と氷酢酸を用いて脱塩素し生成した benzene を濃硫酸と発煙硝酸等量混和液(混酸)中に導入する。次に m-dinitrobenzene を化成せしめる。これを抽出後 methyl ethyl ketone に溶解し、苛性加里で強アルカリ性になると、赤紫色に発色する。この発色程度により比色定量する方法である。本法の定量誤差は大部分 nitro 化反応の再現性不良に因るものである。即ち nitro 化反応生成物は m-dinitrobenzene 及びその異性体と nitrobenzene の混合物と推定されるが、これら反応生成物の比が一定にならぬ。

既知濃度の Lindane ether 溶液の一定量 (Lindane 20.0 γ) を濾紙に湿し、然る後 ether を蒸発させ直ちに上記方法によつて Lindane を定量した結果は次の如くである。

分析量 (γ) 20.3, 18.4, 18.8, 21.0, 19.3, 21.0, 17.7, 19.5 標準偏差=1.1

t 検定によつて仮説 $H_0: \mu=20.0$ を検定すると、有意水準 1% で $H_0: \mu=20.0$ を捨てられない。

即ち分析の偏りはないが、再現性が悪く分析誤差は $\pm 10\%$ 程度を許容しなければならぬことが判る。

Lindane 200 γ 以上の場合

試験管内定量濾紙の推定 Lindane 附着量の多少に応じ試験管内に 10~30 cc の 99% ethanol を加え僅かに加温、振盪して、Lindane を溶出させての alcohol 溶液の一定量を取り常法により Polarograph 法によつて定量した。検量線は Lindane の既知濃度溶液を用いて作成した。

2. 実験結果

満庫倉庫内濾紙附着 Lindane 量とその経時変化

本実験は満庫倉庫で行い、得られた結果は Table 3 の如くである。本回の実験に於ては、倉庫内の各部分における Lindane の附着量ならびにその残存状態の大体の傾向を知ることを目的として試料の配置をしたので、庫内の同一場所で同一条件の下で数個の試料を実測しなかつたため、精密な考察は出来ない。しかし大体において空庫ならびに満庫の各部位に附着する Lindane 量の研究、その時間的経過によるこの季節の減少状況等は一応知ることが出来た。即ちくん煙後の倉庫内各部位に附着する Lindane 量は概ね天井下面を 1 とすると、床上上面は 10 である。側壁は天井下面よりやや多く附着している。又壁垂直面の附着量は床に近い程その附着量が増加している。

濾紙附着 Lindane 量の経時変化は、各濾紙とも時間の経過とともに Lindane 量の減少をみているが、

Table 3. Lindane amount adhered to filter paper and its decrease.

No.	Period after fumigation	1 day	1 week	2 weeks	3 weeks	5 weeks
	Position	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
1	Ceiling (under surface)	0.36	0.07	0.05	0.04	0.006
2	Wall (side surface height 1.8m)	0.23	0.05	0.046	0.047	0.02
3	Floor (upper surface)	2.20	1.60	0.60	0.34	0.037
4	Ceiling (under surface)	0.13	0.12	0.01	0.0012	neg.*
5	Wall (side surface height 1.8m)	0.21	0.10	0.046	0.026	0.0003
6	Floor (upper surface)	2.71	1.29	0.36	0.064	0.032
7	On pile (")	1.84	1.50	1.16	0.53	0.090
8	Floor (" under pile)	2.26	1.20	0.96	0.215	0.084
9	Floor (upper surface)	2.46	1.86	1.02	0.54	0.082
10	Side of pile (side surface height 1.8m)	0.33	0.22	0.08	0.03	0.01

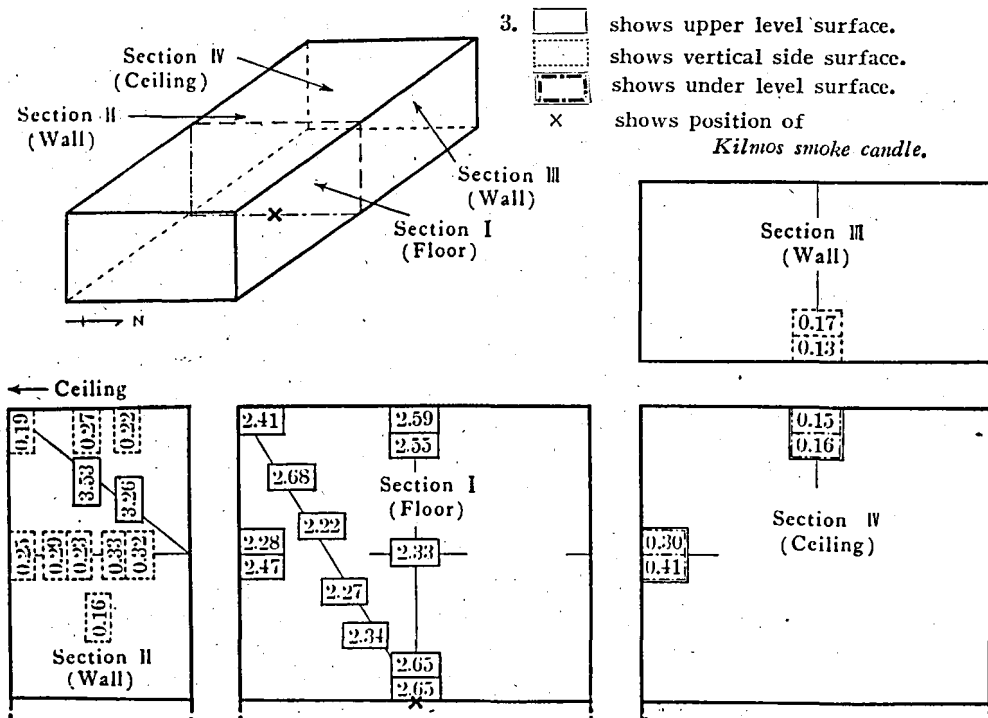
Note 1. Data show Lindane amounts adhered to filter paper of 11cm diameter (95 cm²)

2. Each filter papers have been left on sticked position in storehouse after fumigation.

3. * not analysed by Schechter & Hornstein's method.

Fig. 1. Sketch of stucked filter papers and Lindane amount adhered to their filter papers in the empty storehouse.

Note 1. Fumigated Lindane amount is 150 g and capacity of storehouse is 1080 m³.
2. Numbers show Lindane amount(mg) adhered to filter paper(95 cm²).



その分析は試料数の不足のため、現在継続中の実験室の網室内で行なっている実験がまとまつた上で、詳細に報告する。

空庫倉庫内澱紙附着 Lindane 量

本実験は空庫倉庫で行い、得られた結果を図示すれば Fig. 1 の如くである。床上に多数配置した澱紙の Lindane 附着量は各位置とも極めて近い値をしめしていることは、くん煙による Lindane 粒子の庫内での拡散が充分に行われていることを示すものである。

倉庫内 Lindane 附着澱紙の殺虫効果

満庫倉庫の各部にくん煙時の状態でいた Lindane 附着澱紙を一定期間後に採取して、これにコクゾウ *Sitophilus oryzae* L. を接触させ殺虫試験を行なった。殺虫試験は Lindane 附着澱紙を収容したシャーレに、羽化後3日目のコクゾウ各10匹を供試し 27°C、関係湿度 75% の恒温器内に入れ、2 時間目毎に取り出し生死を調査した。生死の判定は鉛筆の先で軽く動かし、全々動かないものを死と判定した。殺虫試験の結果は Table 4 の如くである。

倉庫内 Lindane 附着澱紙はくん煙後2ヶ月を経過した現在なお48時間で100%の殺虫効果を有してい

る。倉庫内同一場所の澱紙附着 Lindane の定量結果と考えあわせると、コクゾウに対する Lindane の致死量は従来言われていた量よりも更に少ないと考えられる。現在引続き殺虫試験を継続中である。

III Lindane 粒子の殺物侵入状態とその殺虫効果

Lindane 粒子が殺物の包装及び殺物層に侵入し、どの程度の殺虫効果をしめすかにつき実験を行なった。

1. 実験方法

本実験には両端を開放したボール紙円筒形容器を使用した。この円筒内に米粒を充填し、所要の深さに径 9 cm の澱紙を埋没したのち、円筒上部を空俵一重で被覆した。この際円筒内澱紙の下には 1 cm 以上の米粒層があるようにし、又円筒の外周は米粒で埋め、この部分よりの Lindane の侵入を防ぐようにした。

なお倉庫実験において、掛上部の米俵1俵を開俵し、その俵内胴部及び「さんだわら」部分に径 9 cm の澱紙を俵及び「さんだわら」に夫々接して挿入し、俵を再び緊括して、前の位置に積み付け、充分に緊括した実際の米俵を通過してどの程度の Lindane 粒子が侵

Table 4. Mortality of rice weevils by the contact with Lindane adhered filter papers in full storehouse.

No. of filter paper	Mortality					
	2 days	15 days	21 days	36 days	61 days	
	24 hrs	24 hrs	24 hrs	24 hrs	24 hrs	48 hrs
1	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	40.0%	100.0%
2	100.0	100.0	100.0	100.0	0	100.0
3	100.0	100.0	100.0	100.0	40.0	100.0
4	100.0	100.0	100.0	100.0	0	100.0
5	100.0	100.0	100.0	100.0	20.0	100.0
6	100.0	100.0	100.0	100.0	60.0	100.0
7	100.0	100.0	100.0	100.0	40.0	100.0
8	100.0	100.0	100.0	100.0	—	—
9	100.0	100.0	100.0	100.0	60.0	100.0
10	100.0	100.0	100.0	100.0	40.0	100.0
Control	0	0	0	0	0	0

Note

1. No. of filter papers is the same in the table 3.
2. Each filter papers have been left on sticked position in the storehouse after fumigation.
3. Filter paper of 9cm diameter was used.
4. Mortality was shown average of 3 instances (each instance used 10 rice weevils.)
5. Rice weevils was used in age of 3 days after emergence.
6. Amount of fumigated Lindane was 660 g to 1030 m³ (capacity of storehouse)

入するか、又その殺虫効果の程度につき実験を行つた。

2. 実験結果

実験結果は Table 5 及び Table 6 の如くである。
これらの結果を総合すると 1080 m³ (約 38,888 尺³)

Table 5 Mortality of rice weevils by the contact with filter papers buried in the definitive depths of rice grain phase.

Depth of buried filter paper (cm)	Mortality		
	24 hrs (%)	48 hrs (%)	72 hrs (%)
1	53.3	100	—
2	33.3	50	100
4	23.3	56.6	100
6	6.6	86.6	100
control	0	0	0

1. This test was done at 28 hrs. after fumigation.
2. See table 4 about others.

Table 6. Mortality of rice weevils by the contact with filter paper inserted into the straw bags in practical condition.

Division		Mortality		
		24 hrs (%)	48 hrs (%)	72 hrs (%)
Under grain bag	side parts	0	80.0	100.0
	body parts	0	76.6	100.0
control		0	0	0

Note : See table 4.

につき Lindane 660 g の割合でくん煙した場合、Lindane 粒子は空袋一重で被覆された米層を 6 cm まで侵入し、かつその量は充分殺虫効果を有していることを知り得た。なお「さんだわら」部分に接して置いた濾紙の殺虫効果より考え、Lindane 粒子の侵入は垂直方向のみならず、水平方向からの侵入もあるものと見做される。

薬量と侵入深度、侵入方向及び侵入量等については、

現に継続中のガラスケース内で行った実験がまとまった上で、詳細に報告する。

IV. Lindane aerosol 使用倉庫内害虫についての観察

Lindane をくん煙した場合、その倉庫内に現存している貯殺害虫類に対し、いかなる影響を与えるかを調査し基礎調査の結果と対象検討することとした。

昭和30年11月21日沼津市鈴与倉庫で、キルモス LP 筒を倉庫内容積 1080 m³ (約 38,888 尺³) 当り 660 g をくん煙した場合の調査は次の如くである。

くん煙3時間後に少量の寄生蜂の死虫をみたが、20時間後の開放時には、くん煙時に全々見られなかつたノシメコクガ *Plodia interpunctella* Hüb. の幼虫が倉庫内通路を徘徊しているのが認められた。これ等 Lindane 粒子にふれたノシメコクガの幼虫 96 匹を採集し、シャーレに入れ、27°C、関係湿度 75% の恒温器内に収容し、以後の死亡状況を観察した。その結果は Table 7 の如くである。

Table 7. Progressive mortality of Indian meal moth larvae gathered on the passage of fumigated full storehouse.

Time	24hrs	48hrs	72hrs	96hrs	120hrs	144hrs	total
Death larvae (number)	40	38	4	7	5	2	96
Mortality (%)	41.7	39.1	4.1	7.3	5.2	2.1	100.0

Note 1. Larvae gathered have been left in the glass vessel.

なお倉庫内ではくん煙後2日目より更にこの通路上のノシメコクガの幼虫が多く発見されるようになり、特に1週間後に著しい。委託調査によると1cm²当り 10~50 匹程度である。台木下、拵上部、俵の表面等には発見出来なかつた。死虫及び死虫率の増加等については調査を欠くので詳細は不詳であるが、倉庫管理人によると、その 20% 以上は死虫であり、残りの半数以上は弱つていた。特にノシメコクガの多く発生をみた他の倉庫より搬入された米83俵附近に多く認められた。その後通路上の清掃を行つたが、12月28日(くん煙後37日目)においてもなお通路 30 cm² に対し 1~3 匹程度のノシメコクガの幼虫が徘徊しているのを見受けたとのことである。

ノシメコクガは幼虫態で越冬し、越冬場所は俵外の柱の割目、床、天井、台木、荷摺木等の木質部である。このようなノシメコクガの習性より考えて、その幼虫が俵外に出ることは考えられる。しかしノシメコクガの多発した他の倉庫でも、今回の Lindane くん煙倉庫内の通路上にみられた、ノシメコクガの幼虫が数多く徘徊している現象は見られなかつたこと等を考察す

ると、くん煙倉庫でみられた現象は Lindane 粒子の俵内に侵入した結果によるものとみなしうる。長期にわたつて脱出した幼虫の認められることは、比較的俵の中心部にいた幼虫も Lindane の刺戟をうけ、俵外に出て来たものとみられる。

濾紙附着 Lindane について行つた殺虫試験の結果も Lindane の残効性の長期にわたつていることを立証している。

要 約

1. 倉庫内 Lindane 濃度を測定したところ、対計算濃度比は各測定時刻とも、空庫より満庫が小であつた。これは Lindane 粒子が積まれた俵の表面に附着すること及び俵内に侵入するためと思われる。又空庫での測定結果はくん煙後30分で既に濃度の均一が行なわれていた。

2. くん煙後の倉庫内各部に附着する Lindane 量は、概ね天井下面を1とすると、床上上面は10である。側壁は天井下面よりやや多く附着しており、附着量は

床に近い程増加している。濾紙附着量の経時変化は、時間の経過とともに減少している。

3. くん煙倉庫内に貼付しておいた濾紙の殺虫効果の経時変化はくん煙約2ヶ月後においてなお羽化後3日目のコクゾウを24時間又は48時間で 100% 殺虫する効果をもっていることを示す。

4. くん煙倉庫内で両端を開放した容器に米粒を充填し、この上部を空米俵で被覆し空米俵を通過し米粒に侵入する Lindane を所要の深さに配置した濾紙上に捕集し殺虫試験を行なつたところ空米俵を通過し、更に米粒 6 cm 下まで殺虫効果を有する Lindane 量の侵入が認められた。又充分に緊括した米俵内に挿入した濾紙の殺虫試験でも殺虫効果のある Lindane 量の侵入を認めた。即ち 27.83 m³ 当り 15 g の Lindane をくん煙した場合、倉庫内各所及び米俵表面に、防殺虫効果のある Lindane 粒子量が附着すると共に、米俵を通し米粒内に侵入した Lindane 粒子量にても防殺虫効果を發揮する。

5. くん煙倉庫をくん煙20時間後に開放したところノシメコクガの幼虫が倉庫内通路に著しく発見さ

れた。この幼虫をシャーレに移し殺虫試験を行なつたところ、48 時間で 80% 強、144 時間で 100% の死亡率となつた。これは Lindane 粒子が米俵内に侵入することを立証するものであつて、Lindane の刺激により幼虫が米俵外に脱出し、しかも俵内でうけた Lindane 粒子の効果によつて死亡するものである。

文 献

- 1) Schechter M. S. and Hornstein : Colorimetric Determination of Benzene Hexachloride. Anal. chem. 24, 544 (1952)

Résumé

Recently, Lindane (γ -BHC) has become to be used practically for control of insects injurious to stored cereals in the form of smoke. As the smoke of Lindane diffuse in storehouse and adhere to the surface of grain bags, floor, wall, and ceiling, we think it may be very interesting method in using Lindane and even very effective with small amount of Lindane. But study about the smoke of Lindane has not been enough, so we are making experiments with its effect to rice weevils and others in the storehouse.

In this paper, we report the results of preliminary experiments in practical conditions, especially in winter season, using "*Kilmos smoke candle*".

(1) We measured concentration of Lindane-smoke in air of storehouse by impinger method. Lindane was analysed by polarography (Table 2). Namely, the ratio of measured Lindane amount to fumigated Lindane amount was respectively smaller in the full storehouse than in the empty storehouse. We think it was because of adhering to or penetrating in the piles of grain bags the Lindane-smoke. It also showed that diffusion of Lindane-smoke was almost uniform even within 30 minutes after fumigation in the empty storehouse.

(2) Using the filter papers of 11cm diameter, we analysed the amounts of Lindane adhered to various positions in the storehouse and examined its distribution (Figure 1 and Table

3). Lindane was analysed by polarography.

It showed that Lindane amount adhered to level upper surface (floor) was ten times to amount of level under surface (ceiling), regardless of being full or empty the storehouse.

Lindane amount adhered to side surface (wall) was somewhat larger than amount of ceiling and more on lower part than on higher part.

(3) We examined the decreasing rate of adhered Lindane and its remained period, sticking the filter papers on various positions in storehouse and then analysing Lindane adhered to the filter papers at regular intervals by polarography (Table 3). Though this study is now continued, it shows that certain amounts of Lindane remain still on the filter papers after 5 weeks.

(4) In the same manner, we examined the effect to rice weevils of lindane abhered filter papers and their effective periods, using filter papers of 9 cm diameter stucked on the various positions in the fumigated storehouse (Table 4).

Rice weevils was used in age of 3 days after emergence and brought into contact with the filter paper

Though this study is also continued, it makes clear that all of these filter papers show yet 100% mortality to rice weevils after at least about two month.

It shows also that mortality-amount to rice weevils of Lindane adhered to paper is very small.

(5) We recognized that Lindane-smoke penetrated somewhat into the rice grain phase through the straw bag (made by interweaved rice straws) phase.

Namely, we put the rice grain in the cylindrical vessels and buried the filter papers in the definitive depths and moreover covered them with straw bag. After the storehouse was fumigated with *Kilmos smoke candle*, we examined mortality of rice weevils by these filter papers (Table 5).

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。