

Baltimore, 32, 451. 宮崎三郎 (1948) : 薬効分析. Myrbäck, K. (1926) : Hoppe-Seylers Z. 158, 160. Nanda, T. O. (1930) : J. Pharmacol. Baltimore, 42, 9. Osterhout, W. J. (1922) : Injury, Recovery, and Death in Relation to Conductivity and Permeability, Pickford, L. M. (1927) : J. Physiol. 63, 19. Plackett, R. L. & P. S. Hewlett (1948) : Ann. Appl. Biol. 35 (3), 347—358. Quastel, J. H. & E. D. Yates, (1933) : Enzymologia, 1, 60. Raventos, J. (1937) : Quart. J. Exp. Physiol. 26. Roark, R. C. (1944) : J. Econ. Ent. 37 (2), 302. Roblin, R. O. Jr. (1946) : Chem. Rev. 38, 235, (津田 et al. (1949) : 薬學特別号, 1.) Roughton, F. J. (1934) : Proc. roy. Soc. B. 115, 473. Rubinstein, H. (1927) : Biochem. Zeitschr. 182, 50. Shepard, H. H. (1933) : The Chemistry and Toxicology of insecticides. Slade, R. E. (1945) : Chem. & Ind. 40, 314—19. Stedman, E. & E. Stedman, (1931) : J. Biochem. 25, 1147. Swisher, E. M. (1944) : J. Econ. Ent. 37 (5), 690—697. Toscano Rico, (1931) : Comp. Rend. Soc. Biol. 108, 210—212. Warburg, O. (1911) : Hoppe-Seylers Z. 76, 331. — (1921) : Biochem. Z. 119, 134. Webb, J. E. & R. A. Green, (1945) : J. Exp. Biol. 22. (1—2), 8—20. Wigglesworth, V. B. (1941) : Nature, 145 (3717), 116. Zunz, E. (1930) : Eléments de Pharmacodynamie Générale.

A Second Digest and List of Publications on Benzene Hexachloride. Masayuki HAMADA, Arihiko YAMAMOTO, Botyû-Kagaku 13, : 52—54 (1949)

10. BHC文献の抄録. II. 浜田昌之 山本有彦

我々は先にBHCに関する文献を抄録紹介したが,* 茲に其の後発表せられた研究を集録するに当つて先づその主なものについて簡単にその内容を紹介する。尙本篇は化学関係に限り生物学関係は省略した。

製造法に関しては反応に当つて CCl_4 等の溶媒を用いる特許が三件発表された (28, 30, 32)。又不透明な熔融シリカ製の反応塔内で氯化した benzene と塩素とを少量の水及び酸化触媒 (窒素の酸化物の如きもの) の存在で反応させる方法も見られた (13)。不透明熔融シリカを用いたのは α -及び β -BHC の生成を助ける紫外線を避ける爲である云う。又暗所に於て benzene に塩素を溶解せしめこの溶液を石英管中に導いてそこで水銀燈で照射反応させる。この溶液は循環させて塩素の溶解と反応とを繰返しBHCがある濃度迄生成すれば反応物を取り出し benzene を溜去する方法 (前文献集323**) もある。又 benzene を薄膜状に流下しこれと塩素とを交流反応させる方法を簡単に実施する方法として硝子製の連球状反応管を用いて行つた実験成績も発表された (45)。BHCの製造に当つて γ -体の収量を高める方法としては塩素化の際に benzene に少量 diphenyldisulfide, dibenzylidene 等を混合反応させる方法 (9), 或は chloroform 等の多塩素化脂肪属化合物を用いる方法 (40) が

提案されて居る。BHCの特異な臭は各方面で可成り問題となつて居るが、これに関しては溶媒を使用して精製する方法 (6), 及び水蒸気蒸溜又は酸化剤に依る脱臭法 (8, 39) が提案されて居る。

BHC中の γ -体の定量については其後赤外線スペクトルに依る方法とポーログラフに依る方法とについて検討されて居る。赤外線法では混在する他の物質に依る影響を避ける爲に重水素からなる γ -BHC (deutero gamma benzene hexachloride) の純品の一定量を試料に加へ、その混合物から再結晶に依つて γ -BHC を単離しその赤外線スペクトルから普通の γ -BHC と D- γ -BHC の比率を求め、初め加へた D- γ -BHC の量から計算して試料中の γ -BHC の量を知る方法 (42) が発表された。ポーログラフ法でも γ -BHC 以外の物質の影響を顧慮しそれ等の影響を避けて正確に定量する爲に電解液、温度等に対して新しい規定が提案された (25)。これ等 γ -BHC の定量に影響を及ぼす物質就中副反応生成物については製造条件を考える際にも問題になるが、 γ -及び α -BHC が塩素の作用に依つて容易に hepta-及び octachlorocyclohexane になる事が指摘された (17, 22)。又 α -及び γ -heptachlorocyclohexane が夫々ポーログラフ波を示す事が見出された (25, 38)。

BHC異性体及び heptachlorocyclohexane のアルカリに対する挙動についても発表され (24, 25, 37) γ -及び β -BHCについてはそのアルカリに依る分解中間生成物である pentachlorocyclohexene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5$) も単離確認

* 防虫科学, 11 24—29 (1949)

** 前回は内容が不明であつたが今回須賀藤七氏の御厚意に依り詳細を知り得たので茲に紹介した。茲に須賀氏に厚く感謝の意を表する。

された(24)。異性体の化学構造に関しては各異性体の赤外線スペクトル及びラマンスペクトルの測定が行われ、その結果から若干の推定がなされたが(21), van Vloten等はX線廻折のデータから γ -BHC は椅子型の炭素環に対し三ヶの相隣る塩素原子は p 型に結合し他は e 型に結合して居ると結論し, meso-inositol 型を否定し又従来云われて居た p 型の2ヶの塩素原子は meta 位にあり得ないと云う説をくつがえし, 従つて異性体の数は5ヶに限定されないと云う(4, 43)。BHC 異性体の物理恒数中蒸気圧の測定がなされその結果から理論的融点及び昇華温度が計算された(1)。又 γ -BHC の赤外線吸収スペクトルの測定も行われた(11)が、何れも従来値と多少異なる点のある事が指摘されて居る。更に BHC 各異性体は DDT と異つて熱(120°迄)及び銀イオンに対して安定であると報ぜられて居る(15)。

BHC 関係文献集 II

- (1) *藍原有敬: BHC の蒸気圧に就いて, 日本化学会第2年会で発表(1949)
- (2) Addor, A.A.: hexachlorocyclohexane (Gammexane) Rev. brasil. quim. 25, 205~7 (1948); C. A. 43, 1898.
- (3) Beveridge, C.R., I.C.I.**: 殺虫剤, Brit. 573, 712 (1945); C.A., 43, 2732.
- (4) Bijvoet, J.M.: Gammexane の結晶構造, Rev. trav. chim. 67, 777~81 (1948); C.A. 43, 2838.
- (5) Buhner, N.E.: BHC工業製品の化学分析. Quimica e industria, 16 No. 169/70, 3~5 (1948), C.A. 43, 2896.
- (6) Burrage, L.J., Smart, J.C., I.C.I.: BHC の製造, Brit. 573, 693 (1945). C.A. 43, 3033.
- (7) _____, Salt, E., I. C. I.: BHC の処理法及び被処理物含有製剤に関する改良, Brit. 586, 468 (1947). C. A. 43, 7643.
- (8) _____, Beveridge, C.R., I.C. I.: BHC製造法及びBHC製剤に関する改良 (BHCの脱臭), Brit. 592, 677 (1947); C. A. 42, 1376.
- (9) _____, Williams, G., I. C. I.: 殺虫剤としてのBHC, Brit. 607, 326 (1948); C.A. 43, 1525.
- (10) Cook, W.H., & Smart, J.C., I.C.I.: BHC 異性体の分離法, U.S. 2,438,900 (1948),
- (11) Cupples, H.L.: γ -BHC の赤外線吸収スペクトル, Anal. Chem. 21, 630 (1949).
- (12) Dupire, A.P.II.: polychlorocyclohexane の硫黄誘導体, Brit. 58, 8832 (1947).
- (13) _____: BHC, Brit. 613, 519 (1948) C.A. 43, 4295.
- (14) Thomas, F.J.D., I.C.I.: 殺虫製剤, Brit. 573, 689 (1945). C.A. 43, 2732.
- (15) Gunther, F.A.: DDT, BHC 剤の熱分解, J. Econ. Ent. 40, 874~7 (1947); C.A. 42, 3367.
- (16) *浜田昌之, 大野稔: 芳香族ハロゲン化合物の化学構造と殺虫力に関する研究, 第4報, BHCに就て, 其の2, 京大化研講演会(1948)
- (17) * _____, 井上道子, 大野稔: 同上, 第6報, BHCの塩素化合物及び heptachlorocyclohexane に就て日本農藝化学会関西支部第67回例会(1949).
- (18) *加藤信八郎: BHCのアルカリ分解に依る新定量法, 日本化学会第2年会(1949).
- (19) * _____: BHCの製造条件と γ 含量との関係, 日本化学会第2年会(1949).
- (20) 倉谷健治, 島内武彦, 水島三一郎: 赤外線吸収に依るBHCの定量分析, 放射線化学研究所報告, 第3号, 16 (1949).
- (21) * _____, 武田三郎: BHC の分子構造に就て, 日本化学会第2年会(1949).
- (22) Musgrave, A.J.: BHC 残留膜の顕微鏡的構造と殺虫力, Nature, 162, 296 (1948); C.A. 42, 8407.
- (23) *中島稔, 木岡茂, 小橋進吉: ポーログラフ法に依る農薬の研究, 第3報, BHC粉剤中の γ 体の定量に就て, 日本農化会関西支部第65回例会(1949).
- (24) * _____, 勝村安行, 大久保達雄, 熊沢善三郎: 同上, 第4報, BHC各異性体のアルカリに依る脱塩酸反応に就て(其のI及II), 日本農化会関西支部第68回研究発表会(1949).
- (25) * _____, _____, 木岡茂: 同上, 第5報, 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane の γ 異性体の定量に就て, 日本農化会関西支部第68回研究発表会(1949).
- (26) *大岩俊彦, 山田良一, 荒木久雄, 北川洸太郎, 大野稔: BHC 合成機作に関する研究, 第1報, 暗黒反応, 日本農化会関西支部第64回例会(1949).
- (27) * _____, _____, _____, 大野稔: 同上, 第2報, 液相反應の様相, I, 日本農化会関西支部第67回例会(1949).
- (28) 大野善夫, 梶原一彦, 三菱化成工業株式会社: ベンゾールヘキサクロライドの製造方法, 特公昭24-532 (1949).
- (29) *大杉治郎, 帰山亮: α -BHC に対する紫外線の作用, 日本化学会近畿支部常会(1949).
- (30) ブアイファア, Z., ケラー, K., ヨツト, エル, ガ

* 印は講演に依り報告されたものである。

** I.C.I. は Imperial Chemical Industries Ltdの略。

- イギーアクチエンゲゼルシャフト：芳香族化合物の塩素添加生成物の製法，特公昭24-533 (1949)。
- 31) Schwabe, K.: 異性体と混在せる γ -hexachlorocyclohexane のポーラログラフ法に依る定量, Z. Naturforsch., 3, 217 (1948)。
- 32) Solvay & Cie: hexachlorocyclohexane, Belg. 469, 299 (1947); C.A. 43, 1436.
- 33) _____: 粗製 BHC と純異性体の同時製造法, Belg. 471, 941 (1947); C.A. 43, 1436.
- 34) _____: chlorobenzene, Belg. 469, 692 (1947); C.A. 43, 1437.
- 35) _____: hexachlorocyclohexanes, Belg. 470, 621 (1947); C.A. 43, 4295.
- 36) 高野武之助, 村沢勇, 大野稔: BHC 混用線香に就て, 防虫科学, 11, 15~9 (1949)。
- 37) *田村幹雄, 志田正二, 下島光: α -hexachlorocyclohexane の脱塩化水素反応, 日本化学会第2年会 (1949)。
- 38) 田中知行, 玉虫伶太: heptachlorocyclohexane のポーラログラフ法, I, 滴下水銀電極による α -1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-heptachlorocyclohexane の還元 (予備的研究), 化学と工業, 2, 125 (1949)。
- 39) Technique chimique belg. Soc. anon.: BHC 工業製品の無臭誘導体と製剤, Belg. 471, 385 (1947); C.A. 43, 1436.
- 40) _____: hexachlorocyclohexane, Belg. 471, 772 (1947); C.A. 43, 1436.
- 41) Thomas, F.J.D., I.C.I.: 殺虫剤, Brit. 573, 689 (1945); C.A. 43, 2732.
- 42) Trenner, N.R., Walker, R.W., Arison, B., Buhs, R.P.: BHC の γ 異性体の定量 (mass isotope dilution method) Anal. Chem. 21, 235 (1949)。
- 43) Vloten, van G.W., Kruissink, Ch.A., Strijk, B., Bijvoet, J.M.: 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane (Gammexane) の結晶構造, Nature, 162, 771 (1948); C.A. 43, 3686.
- 44) Webster, K.C., Smart, J.C., I.C.I.: BHC の脱臭に関する改良, Brit 586, 434 (1947)。
- 45) 山本有彦, 龜崎忠夫, 笠原三千世: BHC の合成に関する研究 I, BHC の工業的製法の基礎研究 1, 防虫科学, 12, 1~5 (1949)。
- 46) *吉野常夫: cyclohexane 誘導体の異性体の数に就て, 日本化学会第2年会 (1949)。

抄 録

殺虫剤の稀釋剤としての非金属性粉末類に就て

L.R. Moretti: Western Use of Non-Metallic Minerals. Agricultural Chemicals, 4 (3), 24, 1949.

非金属稀釋剤は五つに大別することが出来る。クレイ (clay), 滑石 (talc), シリカ類 (silicas), 石灰製品及び其他の稀釋剤である。此の最後の部類に属するものに有効成分として用いられる硫黄があり、その他特殊な目的に使用される石膏、胡桃殻、オリブ油粕等がある。

クレイ類 (clays) は更に分類すると、カオリン (Kaolin), フラースアース類 (Fullers earth type), ベントナイト (Bentonite) 及雑となり、此等の化学的及物理的特性を第一表に示す。

タルク類は鉱物学及物理学の上から五つの一般型に分類出来る。即ち繊維質 (fibrous), 鱗片状 (lamellar), 結晶質 (Crystalline), 石鹼石 (soapstone) 及ピロフィライト (pyrophyllite) である。タルク類は一般に非常に安定で、pH 値が広範囲に変化しても出来た粉剤には本質的に問題にならない。使用されているタルク類を第二表に示す。

第一表 Clays 普通の非金属稀釋剤の化学的及物理的特性

	Kaolin	Fullers Earth Type	Bentonite (膨潤)	雑
SiO ₂	41.60—59.00	53.00—64.00	59.57—64.32	54.5—71.51
Al ₂ O ₃	27.81—42.50	10.56—27.37	19.67—24.64	12.5—20.52
MgO	0.05—0.77	1.51—10.50	2.20—2.67	1.03—2.5
CaO	0.00—1.06	0.11—2.02	0.41—0.72	1.08—5.2
K ₂ O	0.03—0.53	0.33—3.31	0.15—0.40	0.34—0.66
Na ₂ O	0.01—1.51	0.21—1.61	0.60—2.60	0.34—0.27
Fe ₂ O ₃	0.02—2.29	2.36—7.69	0.26—3.60	1.40—5.40
TiO ₂	0.40—2.30	0.39—.....		0.25—2.20
H ₂ O遊離	0.50—7.00	1.0—1.50	7.5—9.0	0.30—5.00
見掛け比重 (lb/ft ³)	23—44	38—59	54—60	29—36
%-325	92—99.9	80—96	90—99	85
pH	4.5—6.8	4.5—7.4	7.5—9.2	7.6—9.1
供用物質	ロテノン ピレトリン DDT 氷晶石 ニコチン 硫酸塩類 BHC	ロテノン ピレトリン DDT 氷晶石 含液粉剤* BHC	含液粉剤* 乳濁液	種々

* liquid bearing dust