

水冷した場合は当然損失少く、又鹽素の仕込量が増すに従つて損失も多くなる。しかし何れにしても 5~7% 程度であつて然も昔々の場合は反應管の長さが 2m 位で短いのであるから、更に長い場合には損失は一層少くなると考へられる。

要 約

1. 鹽素を溶解飽和させた benzene を太陽光線の照射している垂直の硝子製反應管内を薄膜状に流下反應させる BHC の製法を試みた。

2. 反應管に外套管を附し水冷することにより鹽素の利用率を良くし、且生成物の γ 体含量を増加する。

3. 反應管として從來用ひられた多連球管の代りに直管を用ひた所、反應率も低下せず直管で充分であることを知つた。

4. 本報告中の各種反應法に於る反應中の benzene の損失を調べた所、使用 benzene の凡そ 5~7% であつた。從來製造中の損失が多いと云はれたが、原因は反應後の処理によるものと思はれる。

Résumé

We reported in the previous paper (Botyu-Kagaku, 12:1-5) a process for preparing benzene hexachloride (BHC). This is made by passing benzene as a film to countercurrent to chlorine in a vertically set glass tube with many swellings (bulb tube) while exposing the reactants to sunlight. It is found by polarography that BHC thus produced contains heptachlorocyclohexanes. These are produced by chlorination of chlorobenzene (by-product in BHC-synthesis) and the BHC isomer produced. From this point of view, the finding of the condition, in which heptachlorocyclohexanes are not produced or are reduced, is very important. To give the solution of this problem, we made two trials which could be easily carried out. The one is cooling of reaction column by water from the outside, the other is a process using chlorine saturator. Chlorine saturator (Fig. 1) is consisted of inner tube and outer tube, and both are made of dark brown glass for preventing the instant reaction of benzene and chlorine in saturator. Chlorine saturator is attached on the top of the column. Benzene and chlorine are altogether charged into saturator in which chlorine is dissolved and saturated in benzene, the benzene containing chlorine runs over the inner tube and pours down into the reaction column exposed to sunlight and then benzene react with dissolved chlorine. On the respect of gamma isomer content, these two methods are both effective, and cooling increase the BHC yield for chlorine used. Bulb tube is inconvenient in covering by outer tube in order to cool, so we tried to use straight tube instead of it. And we found that the straight tube acted enough for the bulb tube. It is often said that benzene loss in BHC production is considerably large. But in our results benzene loss during reaction is relatively small. So benzene loss during treatments after reaction is truly large. We recommend the method using the chlorine saturator and cooling by water for BHC production.

Studies on the Synthesis of BHC IV. Preliminary Experiment on the Manufacture of BHC 3: Ta Jao KAMESAKI, Michiyo KASAHARA (Chemical Laboratory, Osaka Gas Co.)
Received Nov. 15, 1949. Botyu-Kagaku 14: 23-26 1949 (with English résumé p. 26)

BHC の合成に関する研究⁽¹⁾ IV. BHC の工業的製法の基礎研究 3. 危崎忠夫・笠原三千世
(大阪瓦斯中央研究所) 24. 11. 15. 受理

前報⁽²⁾に於て、BHC 合成反應の際に鹽素飽和槽を用ひる場合と交流の場合との各々に就き、水冷の有無による γ 体含量及び benzene に対する收率に及ぼす影響を研究し、何れも水冷の場合の方が無冷却の場合よりも γ 体含量及び收率共に良くなることを報告した。

所が此の實驗に用ひた benzene 量は何れも 1 l に過ぎず、之だけで反應が充分に行はれたか否かは疑問であつた。特に工業的に多量の benzene を反應させる場合にその最初の 1 l 位で充分に反應率も上昇して

反應恒常状態に達し、しかもこの状態が反應終了迄維

(1) 本研究は大阪瓦斯中央研究所で行つたが、終始御懇篤な御指導を賜つた京都大学武居教授、山本有彦氏、 γ 体の定量の勞を煩わした京都大学中島助教授、木岡茂氏、勝村安行氏、並びに大阪瓦斯中央研究所和藥課長、北村西島工場長、堤化工部次長に深く感謝する。

(2) 山本有彦・危崎忠夫・笠原三千世：防虫科学 14: 20~23 (1949)

持され得るか否かを検討することが必要となつた。そこでこの反応進行状態を知るために、benzene 4 l を流速及び鹽素の注入量を一定に保ちながら反応させ、反応液を順次約 500 c.c. 宛 8 個の部分に分取してその各々に就き、反応温度、比重、benzene に対する收率等を調べたが、benzene の最初の 1 l で何れも充分に上昇して以後殆ど一定で大差ないことが判つた。

前報の実験に較べて benzene の流速を 20 l/hr. に増し鹽素の注入量も適宜増量し、それに應じて反応管も二本では反応も充分には行はれないと思はれるので五本に増加して工業的生産にそのまゝ應用し得る様にした。かくして前報と同様に、飽和槽を用ひる方法と交流との各々に就き水冷の有無による影響をも併せ研究し、前報と同様の結論に達することを再確認した。

實 験

實驗裝置 裝置は Fig. 1 及び 2 に示す通りである。

飽和槽を用ひる場合 (Fig. 1) には benzene は Benzene Tank A から活栓 B で流速を調節されて茶褐色の飽和槽 C に入り、ここで鹽素で飽和されて過剰の鹽素と共に反應管、 $D_1 \sim D_5$ へ順次流下し太陽光線によつて反應し活栓付アダプター E を經て受器 F に入る。

鹽素は Bomb から流量計で注入量を調節され導入管を上昇して飽和槽 C に入る。反應後廢 gas は球形冷却器 G を經て逸出する。

交流の場合 (Fig. 2) には鹽素は吹込アダプター H を經て反應管内を順次上昇し、廢 gas は上部から球形冷却器 G を經て逸出する。

この球形冷却器は反應温度の上昇によつて廢 gas と共に benzene が逃げるのを防ぐために用ひた。又活栓付アダプターは反應進行状態を見るために新たに加

へたものである。更に飽和槽及び各反應管の下部に溫度計 $T_0 \sim T_5$ を挿入して反應管毎に反應温度を測定した。

實驗方法及び結果 反應進行状態を見るために、benzene 4 l を一定の流速 (20 l/hr) に保ちつゝ反應を進め、1 分半毎に受器を取換へて 8 個に分取し各部を前報にならつて処理し、反應液の比重 (21°), benzene に対する收率及び γ 体含量を調べた。又反應進行中各反應管毎に反應温度を測定してその変化の様を見た。

尙本實驗は操作の簡易化を考慮して反應後に BHC の結晶が析出しない範圍の最高收量を目途とした。即ち benzene の流速は 20 l/hr. とし鹽素の注入量を實驗によつて変化させた。水冷の場合には流量計示度 20 の鹽素を通じた時 BHC の結晶が析出しない範圍の最高收量を得られたが、無冷却の場合には反應温度が高くて benzene が球形冷却器へ逃げる量も多く、こゝで凝結した benzene が廢 gas の逸出を妨げて反應が円滑に進行し難くなる。そこで鹽素の注入量を 16 に下げた。

實驗の結果は Table 1 に示す通りであるが、benzene の最初の 1 l で、反應温度、比重、benzene に対する收率及び γ 体含量は何れも充分に上昇して以後は殆ど変化なく反應が進行することが明らかとなつた。

以上の實驗は何れも本年九月中旬から十月中旬の晴天の時に付たものであつて、

Expt. 1 は飽和槽使用、冷却、気温 2°, 水温 21°
Expt. 2 は飽和槽使用、無冷却、気温 15°, 水温 19°
Expt. 3 は交流、冷却、気温 23°, 水温 21°
Expt. 4 は交流、無冷却、気温 21°, 水温 20°
の場 の data である。

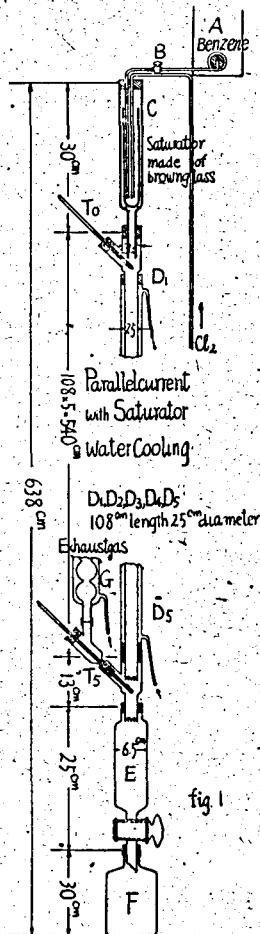


fig 1

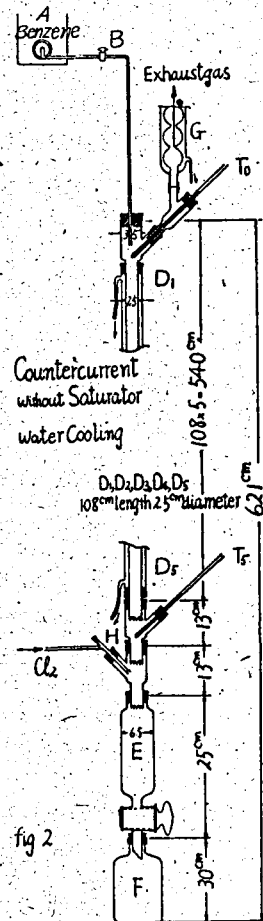


fig 2

Table 1

Expt No.	Fraction No.	Total C_6H_6 used	Cl_2 Index	Feeding rate of C_6H_6	Reaction temperature						Weight after react.	Cryst-al	Sp. Gr. of soln (21°)	BHC yield for C_6H_6	γ content %
					T_0	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5					
1	1	(4l)	20	20l/hr.	39°	51°	45°	30°	25°	24°	518.0gr	0gr.	0.948	5.77 %	12.2
	2		//	//	//	52	43	//	//	//	516.0	//	0.949	5.80	
	3		//	//	//	//	//	//	//	//	523.0	//	0.948	5.81	
	4		//	//	//	//	//	//	//	//	524.0	//	0.949	5.82	13.5
	5		//	//	//	51	45	//	//	//	525.0	//	0.949	6.15	
	6		//	//	40	//	//	29	24	//	518.0	//	0.953	6.13	
	7		//	//	//	//	//	//	//	//	519.0	//	0.951	6.18	13.3
	8		//	//	//	//	//	//	//	//	517.0	//	0.951	6.05	
2	1	(4l)	16	20l/hr.	40	67	68	69	66	59	503.5	0	0.941	4.61	9.9
	2		//	//	//	//	//	//	//	61	497.5	//	0.942	4.55	
	3		//	//	//	68	69	//	//	//	503.0	//	0.942	4.55	
	4		//	//	//	//	//	71	69	64	499.0	//	0.945	4.76	10.5
	5		//	//	//	//	//	//	//	66	507.0	//	0.943	4.68	
	6		//	//	//	//	//	//	//	//	498.9	//	0.944	4.68	
	7		//	//	//	//	//	//	70	//	506.0	//	0.944	4.68	10.9
	8		//	//	//	//	//	//	//	//	501.5	//	0.946	4.78	
3	1	(4l)	20	20l/hr.	26	27	31	40	47	42	460.5	0	0.958	5.78	13.0
	2		//	//	//	28	33	//	//	//	464.0	//	0.958	5.80	
	3		//	//	//	32	34	//	//	//	472.0	//	0.958	5.73	
	4		//	//	//	//	33	//	//	//	474.5	//	0.958	5.86	11.8
	5		//	//	//	//	//	//	//	//	486.0	//	0.959	5.80	
	6		//	//	//	//	//	//	//	//	481.0	//	0.959	5.76	
	7		//	//	27	//	//	//	43	//	481.0	//	0.959	5.83	10.4
	8		//	//	//	//	34	41	//	//	465.0	//	0.960	5.88	
4	1	(4l)	16	20l/hr.	19	23	52	65	63	57	487.0	0	0.944	4.61	9.8
	2		//	//	20	29	57	//	64	58	481.0	//	0.945	4.77	
	3		//	//	//	40	64	//	//	//	489.0	//	0.945	4.75	
	4		//	//	//	41	//	66	//	//	494.5	//	0.945	4.75	7.6
	5		//	//	//	47	//	68	//	//	494.5	//	0.945	4.73	
	6		//	//	//	49	//	//	59	//	497.0	//	0.945	4.75	
	7		//	//	//	50	65	//	//	//	493.0	//	0.947	4.75	10.1
	8		//	//	//	//	//	//	//	//	495.0	//	0.948	4.80	

この Table の各 fraction に於ける benzene の使用量は各々約 0.5l であつて Fraction No. 1 又は 2 に於ける反応温度、比重、benzene に対する收率及び γ 体含量を No. 3 乃至 No. 8 のそれらに比較してみても何れも大差はない。従つて多量の benzene を反応に用ひる場合もその最初の 1l で既に充分反応恒常状態に達し、然も反応終了迄この状態が維持されることが明らかである。又反応管母に測定した反応温度を見るに、冷却の場合には飽和槽使用の際に $T_0 \sim T_2$ が、交流の際に $T_3 \sim T_5$ が夫々 40°~52° を示してをり、従つて鹽素火込口に近い反応管三本に於て主に

反応が行はれてゐるものと云へる。

水冷の効果も亦大きく無冷却の場合に較べて、benzene に対する收率は約 1~2%、 γ 体含量も約 2~3% 夫々優れてゐて前報と全く同様のことがこの実験に於ても確認されたのである。

以上の実験に用ひた benzene は当社（大阪瓦斯）西島工場製の純 benzene であり、鹽素は鐘淵化学高砂工場製の液体鹽素である。

benzene は反応中臭突よりの逸出及び蒸溜操作中の損失が考へられるが、臭突は球型冷却器を用ひて水冷してゐるのでこゝよりの損失は殆どないと見てよく、

蒸溜中の損失も注意して行へば僅少に止め得ると思ふ。又本実験では BHC の結晶の析出しない範囲で行つたので従来最も benzene の損失の多いと考へられた結晶溜別の際の損失もなく、大体 95% の利用率となつてゐる。

鹽素はその量を測定する適当な装置をもたないので明瞭には判らないが、臭突よりの逸出以外には考へられないから損失は殆どないと思つてよい。

要 約

工業的生産に應用し得る装置で行ひ操作の簡易化のために BHC の結晶が析出しない範囲の最高收量を得る様にし、そのために benzene の流速 20 l/hr. に

對し鹽素の注入量を水冷の場合に流量計示度 20、無冷却の場合には 16 とした。

その時 benzene に対する收率は冷却の場合約 6%、無冷却の場合約 5% である。又 γ 体含量は冷却の場合 12~13%、無冷却の場合 9~10% である。

反應の進行状態を見ると benzene の最初の 1 l で反應溫度、比重、benzene に対する收率及び γ 体含量は何れも充分に上昇して以後は殆ど一定で変化はない。

反應溫度より見ると冷却の場合反應の主部は鹽素吹込口に近い三本の反應管であることが判つた。

benzene 及び鹽素の損失は極めて少い。

Résumé

Production of B.H.C. was tried on larger scale than reported before. In the presence of the sunlight benzene is photochlorinated in the column which is made of glass. The apparatus used is shown in Fig. 2. Benzene was fed through the top of the column via the saturation vessel in which benzene was saturated with chlorine. This vessel is made of brown glass and benzene, therefore, will not react with chlorine in it. As in some experiments we did not use this vessel, chlorine was supplied through the bottom.

The feeding rate of chlorine was regulated so as to supply enough for reacting with benzene but to prevent depositing of B.H.C. crystals.

A batch run is conducted as follows: A measured quantity of benzene.....4 liters in every experiment.....is fed at the rate of 20 liters per hour, while reaction is carried on and reaction mixture drips into the reservoir, which is changed every one and half minute. Then the reaction mixture is divided into eight fractions. They are treated in the same manner as we reported before.

The data in these experiments are shown in the Table.

Expt. 1 used saturation vessel with water cooling

Expt. 2 used saturation vessel without water cooling

Expt. 3 did not use saturation vessel with water cooling

Expt. 4 did not use saturation vessel without water cooling

All these experiments were carried under fine weather.

Reaction temperature, specific gravity of B.H.C. solution, yield of BHC for benzene and content of γ -isomer in fraction 1 or 2 are almost similar as compared with them in fraction 3~8. It is, therefore, concluded that even at the early stage of feeding of benzene, reaction is carried on enough and thereafter almost invariably.

Determination of p,p'-DDT by dehydrochlorination. Takenosuke TAKANO, Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Nov. 24, 1949. *Botyu-Kagaku* 14: 26-31 1949 (With English résumé p. 30)

5. 脱鹽酸に依る p,p'-DDT の定量に就て 高野武之助、浜田昌之 (京都大学化学研究所武居研究室) 24. 11. 24 受付

DDT の強大な殺虫効果は 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane 即ち p,p'-DDT の殺虫力に依るのであるが、工業生産品である DDT 原末は、p,p'-DDT の他に 1-(p-chlorophenyl)-1-(o-chloro-

phenyl)-2,2,2-trichloroethane (o,p'-DDT) やその他の副生物を含有して居る⁽¹⁾。従つて DDT 原末や DDT 製剤中の p,p'-DDT の定量が当然必要となつて来る。DDT の定量法は現在までに数多く発表せ