

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

対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一定で変化はない。

反應温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)

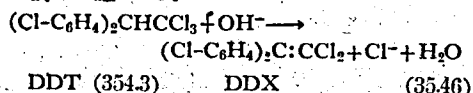
5. 脱鹽酸に依る p,p'-DDT の定量に就て 高野武之助, 浜田昌之 (京都大学化学研究所武居研究室) 24. 11. 24 受付

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

られ(約 16 種類), の中には p,p' -DDT の定量法も可成あるが(約 8 種類) 我々は DDT のアルカリに対する安定性を検討した際, 脱塩酸反応を利用して, 精度の点では未だ十分とはいえないが, 比較的簡単に p,p' -DDT が定量出来たので茲に報告する。

1. 反 應 式



DDT 分子と脱離した塩素原子との量比は大約 10:1 で, 定量した塩素量を 10 倍すれば脱塩酸した DDT 量が得られる。

2. 反 應 條 件

本定量法は脱塩酸反応の反応速度の差を利用するのであるから, 反応条件の決定が先づ問題となる。Cristol⁽²⁾ 氏は稀薄な酒精曹達に依る DDT 同族体の脱

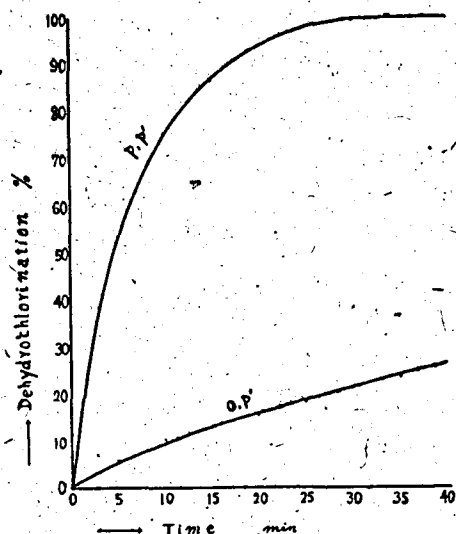


Fig. I : Dehydrochlorination of DDT

塩酸反応を 20° と 30° とに就て詳細に検討し, p,p' -DDT と o,p' -DDT との間にはその反応速度に大差のある事を発表した。此の事実を利用して, La Clair⁽³⁾ 氏は, 1/5 N の酒精曹達で 25° に 15 分間という反応条件にて, p,p' -DDT の定量を行つて居る。我々は 1/1 N の methanolic KOH で 40° に 40 分間という条件を選んだ。温度を 40° に選んだ理由は, 反応速度に重大な影響を与える温度の調節を容易にする爲である。時間の 40 分は次に述べる様に, p,p' -DDT が此の条件で完全に脱塩酸するに要する, 必要にして十分なる時間である。

3. p,p' -; o,p' -DDT の脱塩酸反応速度

DDT 原料は p,p' -DDT の他に種々の不純物を含

有して居るが, 不純物の主体は o,p' -DDT であつて, 他の物は量的に尠少である⁽¹⁾。それ故に此の両者の脱塩酸反応速度を測定した。其の結果は第 I 図及び第 II 図の通りで, p,p' -DDT が 35 分で 100% 脱塩酸して居るのに対し, o,p' -DDT は 23.8% しか脱塩酸せず, 之が 100% 脱塩酸するためには 9 時間を要した。此の脱塩酸反応は二次反応で, a, b を夫々 DDT, KOH の初濃度, ϕ を t 分後に脱塩酸した%, K を速度恒数とすれば, 反応速度は

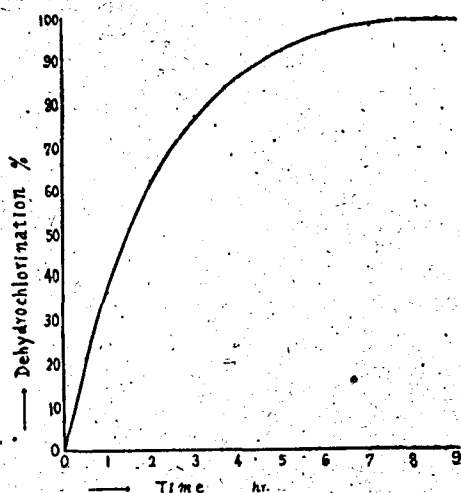


Fig. II : Dehydrochlorination of o,p' -DDT

$$\frac{da\phi}{dt} = K(a-a\phi)(b-a\phi)$$

となり, 之より

$$K = \frac{2.303}{(b-a)t} \log \frac{1-a\phi/b}{1-\phi}$$

となる。

此の式より我々の反応条件に於ける K を求め, Cristol⁽²⁾ 氏の結果と比較すると第 I 表の通りである。

Table I

	Rate constant $K \cdot 10^{-5}$	
	40° 0.1M. KOH	20.11° 0.047M. NaOH (Cristol ⁽²⁾)
p,p' -DDT	2570	2480
o,p' -DDT	152	37
ratio	17:1	67:1

p,p' -DDT は此の反応条件では 35 分で完全に脱塩酸するが, 我々は p,p' -DDT の定量には 40 分を必要にして十分なる反応時間とした。その際の o,p' -DDT の脱塩酸率は 26.7% である。

4. 脱塩酸率と温度との関係

上述の反応条件即ち 1/10 N methanolic KOH で 40° に 40 分という条件で、p,p'-DDT, o,p'-DDT の量を夫々 10 mg から 100 mg まで種々変えて脱塩酸を行い、その濃度と脱塩酸率との関係を調べた処第 III 図の如き結果を得た。此の結果より、一定反応条件の下では p,p'-DDT, o,p'-DDT の脱塩酸率は夫々一定で濃度と比例的関係にある事を知つた。

次に p,p'-DDT, o,p'-DDT の混合物に就て、その濃度と脱塩酸率との関係を調べたが、上に得た結果よ

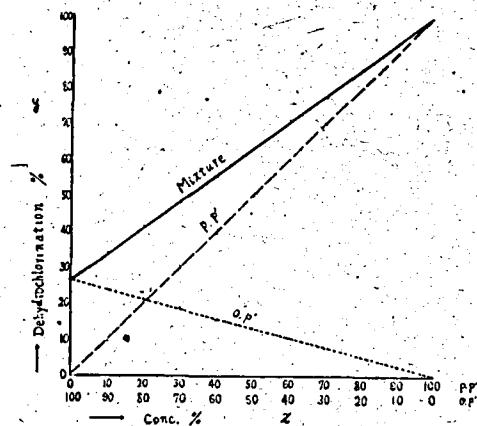


Fig. III: Relation between concentration and dehydrochlorination

り、脱塩酸率を $y\%$ 、p,p'-DDT の濃度を $x\%$ とすれば計算的に

$$y = 100 \cdot \frac{x}{100} + 26.7 \cdot \frac{100-x}{100}$$

となり、之より

$$y = 0.733x + 26.7 \quad (1)$$

という直線方程式が得られる。一方混合物中の p,p'-DDT の各濃度に対する脱塩酸率を実測し、此の実測値をもとにして最小二乗法に依り各濃度に於ける理論脱塩酸率を最確値として求めると、

$$y' = 0.734x + 26.7 \quad (2)$$

となり、よく (1) と一致する。そして此の一次方程式で表される直線は第 III 図の実線である。之より混合物に於ても濃度と脱塩酸率とは比例的関係にあり、脱塩酸率より p,p'-DDT の濃度を求める事が出来る。

5. 定量方法

(i) 試薬

(a) 1 N methanolic KOH KOH 5.6 g を水*

* 以下で水とあるはすべて蒸留水の意なり。

5 c.c. に溶かし、methanol で 100 c.c. に稀釈する。

(b) 2 N (12%) HNO_3

(c) nitrobenzene 市販品を脱水蒸溜したもの。

(d)** 1/10 N AgNO_3 標準液

(e) 1/10 N KCNS 又は NH_4CNS 標準液

(f) 鉄明禁指示薬

(ii) 測定方法

DDT 原末を粉碎均質となし、之より試料 0.1 g を 200 c.c. 容の三角フラスコに採る。之に 18 c.c. の methanol を加えて溶解後栓をして 40° に調節した定温器 (本実験では $\pm 1^\circ$ の範囲で調節される電気定温器を用いた) 中に 20~40 分間入れ、内容液を 40° に加温して置く。次に之も予め 40° に温めた 1 N methanolic KOH 2 c.c. をピペットで素早く加えて、よく振り混ぜ栓をして直に元の定温器に入れる。アルカリを加え終つた時より正確に 40 分間反応させた後、62 c.c. の水と 5 c.c. の 2 N HNO_3 との混合液を加えて反応を止め、室温にまで冷却する。之に 5 c.c. の nitrobenzene を加え、更に 1/10 N AgNO_3 標準液 5 c.c. をピペットで正確に加えて十分に振盪し、生成した AgCl の沈澱を凝固させてそのまま鉄明禁指示薬 2 c.c. を加え 1/10 N thiocyanate 標準液で microburet を用いて過剰の AgNO_3 を逆滴定する。thiocyanate 標準液の所要 c.c. 数を n とすれば脱塩酸率 y は次の式で求まる。

$$y = 0.003546(5.00 - n) \times 10 \times \frac{100}{0.1}$$

即ち $y = 35.46(5.0 - n)$

此の y の値を (1) に代入するか、又は第 III 図の実線の直線を用いて図より x 即ち p,p'-DDT の % が求まる。

6. DDT 原末中の p,p'-DDT の定量

先に述べた如く、DDT 原末は p,p'-DDT, o,p'-DDT のみから成り立つて居るのではなく、他の不純物を含有して居るが、不純物の大部分は o,p'-DDT であるから以上の p,p'-DDT, o,p'-DDT に関する結果を DDT 原末に適用して、その中の p,p'-DDT 量を定量してみた。試料とした DDT 原末は日本及びアメリカの数社の製品*** 10 種類で、その中数種に就ては我々の定量値が妥当であるか否かを検討するために、Cristol 氏等⁽⁴⁾ が発表して居る 75% ethanol 水溶液

** (d) 以下の試薬調製及び塩素の定量に就ては石橋雅義著「容量分析実験指針」の Volhard 法を参照され度。

*** 試料は農林省西ヶ原農事試験場農薬部の宮沢長次郎氏及びアメリカの S. B. Penick 会社の御好意に依り得たものである。此處に記して謝意を表する。

に対する溶解度の差を利用した再結晶法に依る p,p'-DDT の定量を行つた。その結果は第 II 表の通りで再結晶法の結果とも概ね一致し、本定量法は DDT 原末中の p,p'-DDT の定量法として実用出来る事を確め得た。

Table II

Sample.	p,p'-DDT	Dehydrochlorination	Recrystallization (4)
A		75.3 %	75.2 %
B		94.2	93.3
C		88.3	88.9
D		79.4	75.8
E		74.7	74.5
F		86.4	87.7
G		75.1	—
H		84.0	—
I		74.2	—
J		78.0	—

實 験

実験に使用した p,p'-DDT 及び o,p'-DDT は、DDT 原末及び DDT 製造の際に結晶部を遠心分離したあとの粘稠物質より、再結晶法に依り夫々分離精製したもので、次の如き融点を示した⁽⁵⁾。

p,p'-DDT 107.5—108°, o,p'-DDT 73.5—74°

第 I, II 図 に示す測定曲線を得るために、此の純粋な p,p'-o,p'-DDT を夫々 0.1g 宛採り、前述の定量方法に依つて反応時間のみを種々変え、脱塩酸率と時間との関係を求めた。その際の実験結果は第 III 表の通りである。

Table III Percentage of Dehydrochlorination

time	p,p'-DDT	o,p'-DDT
3 min	38.9	3.5
5	52.4	6.0
10	75.9	10.5
15	87.0	13.1
20	91.0	15.8
25	93.2	18.4
30	99.6	21.3
35	100.0	23.8
40	100.0	26.7
45	100.0	29.0
50	—	31.7
60	—	36.9
120	—	62.4
180	—	77.3
240	—	86.5
300	—	92.6
360	—	96.5
420	—	98.6
480	—	99.8
540	—	100.0

尚脱塩酸して生成した Dichlorodiphenyl dichloroethylene 即ち DDX は p,p'-; o,p'-DDX いづれも 1/10 N methanolic KOH, 40° の條件では安定で、之以上の脱塩酸は起さない。

次に第 III 図の測定曲線を得た場合の実験結果は第 IV 表の通りで、先づ上の p,p'-DDT, o,p'-DDT を夫々 10 mg から 100 mg まで 10 mg 単位に採り、各單獨に脱塩酸させて、その DDT 量と脱塩酸率を測定し、次に両者を総量が 100 mg になる様に種々の割合に採つて混合し、此の混合物の脱塩酸率を測定したのである。

Table IV. Dehydrochlorination of p,p'-DDT; o,p'-DDT and their mixture.

mg of sample	p,p'-DDT	o,p'-DDT	mixed ratio		mixture
			p,p'	o,p'	
10	9.9	2.6	90	10	92.9
20	20.2	5.6	80	20	85.5
30	30.3	7.9	70	30	77.9
40	39.9	10.7	60	40	71.4
50	50.3	13.5	50	50	63.3
60	60.2	15.8	40	60	55.7
70	73.2	19.0	30	70	48.4
80	83.1	21.6	20	80	41.9
90	89.9	24.0	10	90	34.2
100	100.0	26.7	0	100	26.7

最後に定量方法に就ての注意事項を二三述べる。

(i) 反應前に DDT 溶液もアルカリ溶液も共に、反應温度 (40°) 迄加温して置く事。此の操作を行わないと、夏期と冬期とで脱塩酸率に大なる差を生ずる。又 p,p'-; o,p'-DDT の methanol 溶液はいづれもアルカリが無ければ 40° で 24 時間放置しても脱塩酸は起さない。

(ii) 試薬類特に KOH には KCl の様な Cl を含む粗製品があるから試薬を更替した際には必ず blank-test を行う事。又 Fe その他数種の金属イオンは DDT の脱塩酸反應に触媒的に作用する⁽⁶⁾から注意を要する。

(iii) thiocyanate 標準液で滴定する際に、滴定される液の容積は常に一定 (100 c.c.) に保つ事。此の場合容積が一定でないと、標準液の所要 c.c. 数が變つて來て誤差の原因となる⁽⁷⁾。

總 括

1. 純粋な p,p'-; o,p'-DDT の 1/10 N methanolic KOH に依る 40° に於ての脱塩酸反應を検討し、その速度恒数を求めて、その比が 17:1 である事を知つた。

2. 此の反應速度の差を利用して、両者の混合物か

文 献

ら p,p'-DDT を定量する方法を検討し、1/10N methanolic KOH で 40° に 40 分間という反應條件を見出して、此の條件により混合物中の p,p'-DDT を正確に定量した。

3. 此の方法を DDT 原末に應用してかなり正確に原末中の p,p'-DDT を定量する事が出来た。

本研究を行うに當つて武居教授、大野講師の御指導、御鞭撻を賜つた事に対し、厚く感謝の意を表する。又多大の援助をして下さつた荒木久雄、山田良一、福田義雄、陸月亭の諸氏に心から御礼申上げる。

- (1) H. L. Haller et al : J. Am. Chem. Soc. **67**, 1591 (1945)
- (2) S. J. Cristol : J. Am. Chem. Soc. **67**, 1494 (1945)
- (3) J. B. La Clair : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 763 (1946)
- (4) S. J. Cristol et al : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 470 (1945)
- (5) M. Hamada et al : Botyu-Kagaku. **13**, 19 (1949)
- (6) E. E. Fleck et al : J. Am. Chem. Soc. **66**, 2095 (1944)
- (7) J. B. La Clair et al : Anal. Chem. **20**, 241 (1948)

Résumé

Technical DDT consists essentially of a mixture of 1,1-bis (p-chlorophenyl) -2,2,2-trichloroethane, hereinafter called p,p'-DDT, and 1-(p-chlorophenyl)-1-(o-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, hereinafter called o,p'-DDT, with small amounts of by-products.⁽¹⁾ The p,p'-DDT is more toxic to most insects than the o,p'-DDT or any other component of technical DDT, and it is therefore necessary to have a method for its determination in technical grades of DDT as well as in dusts containing DDT. A method is described for the determination of p,p'-DDT by dehydrochlorination reaction in technical DDT.

Cristol⁽²⁾ found that under proper conditions the p,p'-DDT dehydrochlorinated completely whereas the o,p'-DDT and most of the impurities reacted only slightly on treatment with ethanolic NaOH.

La Clair⁽³⁾ has modified the dehydrochlorination reaction to permit the determination of p,p'-DDT. The reaction between the alkali and the DDT is carried out at 25°.

We studied on the reaction rate of dehydrochlorination of pure p,p'-DDT (F. 107.5-108°) and o,p'-DDT (F. 73.5-74°) with 1/10 N methanolic KOH at 40°. The results are shown in Fig I and II. (cf. Table III) We could see in these figures that under this condition the p,p'-DDT reacted completely in 35 minutes whereas the o,p'-DDT reacted only 23.8% in the same period. So we chose 40 minutes as necessary and sufficient reaction period. In this period the o,p'-DDT is dehydrochlorinated 26.7%. The rate constants of p,p'- and o,p'-DDT in our reaction condition are shown in Table I.

The relations between concentrations of DDT and percentages of dehydrochlorination (fractions of DDT consumed) in the above reaction condition are shown in Fig. III. (cf. Table IV) The equation of solid line in Fig. III is

$$y = 0.733x + 26.7 \quad (1)$$

x : concentration of DDT (%), y : percentage of dehydrochlorination

The necessary calibration curve was constructed from measurements on mixture of p,p'-DDT and o,p'-DDT. The equation of the calibration curve is

$$y' = 0.734x' + 26.7 \quad (2)$$

Equation (2) agreed very well with equation (1).

Determination method :

Reagents. (a) 1 N methanolic KOH.

(b) 2 N nitric acid.

(c) nitrobenzene.

(d) 1/10 N silver nitrate solution.

(e) 1/10 N kalium or ammonium thiocyanate solution.

(f) ferric alum indicator.

Procedure. Sample 0.1g is dissolved in methanol 18 c.c.. Both this solution and standard

methanolic KOH are warmed at the reaction temperature (40°) in a thermostat. Then adding the latter standard solution 2 c.c. to the former solution, by means of a pipet, the mixture is shaken well and replaced in the thermostat. Temperature control is constant within $\pm 1^\circ$. After 40 minutes, the reaction is stopped by the addition of mixture of 2 N nitric acid 5 c.c. and distilled water 62 c.c.. The solution is then treated with 5 c.c. of standard silver nitrate solution, and the precipitate is coagulated with nitrobenzene. The excess silver ion is titrated with standard thiocyanate solution with the use of a microburet and ferric alum 2 c.c. as indicator in the customary Volhard procedure.

Percentage of dehydrochlorination $y = 35.46 (5.00 - \text{c.c. of thiocyanate solution})$.

The concentration of p,p'-DDT (x%) is obtained from y by the use of equation (1) or calibration curve.

We determined the p,p'-DDT in 10 technical DDT, which were made by Japanese and American makers, by our dehydrochlorination method. In order to compare with our results, some samples were determined the p,p'-DDT by Cristol's recrystallization method.⁽⁴⁾ Table II shows these results.

(Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University.)

On the Knock-down Effects of the Mosquitocide Incense made of Pyrethrum mixed with Benzophenone against the Adult of the Common Housefly (*Musca domestica* L.). Studies on the Biological Assay of Insecticides. VII. Sumio NAGASAWA and Chizuko URUHA. (Prof. Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University). Received Oct. 25, 1949. Botyu-Kagaku 14: 31—41. 1949. (With English Resume, p. 41).

6. Benzophenone 混用蚊取線香のイエバイを落下仰轉せしむる効力に就いて. 殺虫剤の生物試験に關する研究 第7輯 長澤純夫・漆葉千鶴子 (京都大学化学研究所武居研究室). 24. 10. 25 受付

I. 緒 言

本研究は、次の事項を検討する目的を以つて計画施行されたものである。即ち、(1) 蚊取線香の生物検定を行うに際して考慮すべき 2, 3 の問題。(2) benzophenone 混用蚊取線香の有効程度。(3) 有効成分の化学的定量のみに依る現行蚊取線香検査の可否。

尙、本論文は生物学的に行われた極く簡單なひとつの実験結果より一方的に推論考察したもので、精密なる物理化学的の検討は全く省略されている。蚊取線香に就いては有効成分の化学的定量と同時に、物理学的にも種々の究明を必要とする点が多く、斯く究明された2者の綜合結果は恐らく生物学的の実験結果と相対的に一致するものと考えられるが、之に就いては今後の研究にまたねばならない。將來の研究に於て 2, 3 検討すべき問題を提起する意圖を以つて、敢て不完全なる実験結果を掲げ此處に拙文を草する次第である。

本文に入るに先立ち終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた京都大学農学部武居三吉教授、理学部大沢清理学士、化学研究所大野稔博士初め武居研究室の各位に深謝の意を表するものである。尙、本実験に使用した benzophenone 混用蚊取線香は廣島市川上祇園町フマキラー製造本舗大下回春堂北川洗太郎技師の厚意

に依つて製作されたものである。又標準蚊取線香の有効成分 pyrethrins の定量は大日本除虫菊株式会社々員、伊田文子嬢の手を煩した。銘記して深厚なる謝意を表する次第である。

II. 實 驗 材 料

(1) 標準蚊取線香。比較の基準としては、昭和20年6月、日本除虫菊協会に於て製造発行された「昭和20年標準蚊取線香」を用いた。実験の当初当研究室に於て行われた benzol 法(昭和18年11月、日本除虫菊協会に於て制定された除虫菊分析第3法)に依る有効成分の定量結果は、風乾状態に於て pyrethrin I = 0.178%, pyrethrin II = 0.195%, pyrethrins I + II = 0.373%, 無水状態に於て全 pyrethrins = 0.415% であつた。便宜上之に P の符号を與えておく。

(2) 供試 benzophenone 混用蚊取線香。供試 benzophenone 混用蚊取線香 5 種、即ち benzophenone 2, 4, 6, 8 及 10% 含有の線香(便宜上 B₂, B₄, B₆, B₈, 及び B₁₀ の符号を與えておく)、及び benzophenone を含まない副剤のみの線香(B₀)は、第1表に示す様な処方に依り昭和23年8月7日に調製されたものである。