- (9) 麻生, 柴崎: 醸工, 29, 191 (1951).
 (10) R. J. DIMLER, R. C. BACHMANN, H. A. DAVIS: *Cereal Chem.*, 27, 488 (1950).
 (11) M. L. WOLFROM, *et al*: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 473 (1947); 71, 1682 (1949).
 E. A. MONTGOMERY, *et al*: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1682 (1949).
 (12) S. C. PAN, A. A. Andreason, P. KOLAC HOV: *Science*, 112, 115 (1950); S. C. PAN, L. W. NICHOLSON, P. KOLACHOV: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2547 (1951);
 M. L. WOLFROM, A. THOMPSON, T. T. GALKOWSKI: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4093 (1951); A. THOMPSON, M. L. WOLFROM: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5849 (1951).
 (13) D. FRENCH: *Science*, 113, 352 (1951).

Summary

The sugars contained in saké were investigated by the Somogyi's differential yeast fermentation procedure (1), and paper chromatograph (2).

(1) Glucose (about 2~3%) and dextrans (about 1~1.5%) were determined, but maltose was not estimated as shown in Table 1. Average degree of polymerization of dextrans was low value (about 3 as glucose units), hence the main constituent of the dextrans was assumed to be oligosaccharides of comparatively lower polymer.

(2): Seven sugars (labelled as "a", "b", "c", "d", "e", "x", and "x'" spots) were detected by the usual and multiple development methods (Fig. 1~2). "a", "b" and "c" spots have been identified as glucose, isomaltose, and panose (4- α -isomaltopyranosyl-D-glucose) and "d", and "e" spots tentatively as tetra- and pentasaccharide respectively. "x" and "x'" spots were unknown nonfermentable sugars, "x'" spot was corresponding with cellobiose in the *R* value. However, no evidence for the presence of free pentoses and maltose was obtained on any of the chromatograms.

In Table 4 the results of the quantitative determination by the paper chromatography with two sample are shown. More isomaltose was contained than any of other dextrans (non-fermentable sugars).

逆性石鹼の殺菌剤としての研究 (第 2 報) 硫黄及び 臭素を含有した第四級アンモニウム塩

山本 勘二, 宇田川修一 (東京大学農芸化学教室)

昭和 27 年 6 月 20 日 受理

Studies on the Inverted Soaps as the Fungicide. Part 2. On the Quaternary Ammonium Salts Containing Sulphur or Bromine.

By Kanji YAMAMOTO and Shû-ich UDAGAWA (Dept. Agr. Chem.,
Faculty of Agr., Univ. of Tokyo)

逆性石鹼が強い殺菌力をもっていることは既に知られていることであり、之が細菌に対する殺菌力については田中福寿⁽¹⁾が昭和 18 年来発表している。又石館、四方両氏⁽²⁾の報告によれば、之が相当に毒性をもっていることも知られている。我々は之を種子殺菌剤として応用する目的で本実験を行つた。第 1 報に於ては第四級アンモニウム塩で殺菌剤として知られている dimethyl alkyl benzyl ammonium chloride の alkyl 基の炭素数と種子殺菌力との関係、及び二、三の硫黄含有化合物について発表した。その結果によると C 数が 12 から 16 の間が最も効力が強く、又硫黄を含有する方がより有効であることが分つた。その後引き続き此の結果を発展させ、C 数が 12 から 16 の alkyl 基を有し、硫黄を含有するもの、及び硫黄と臭素を含有するもの等、新たに 12 種の第四級アンモニウム塩を合成したので、此等の化合物の合成法及び種子殺菌力について報告する。尚合成した化合物の構造は Fig. 1 の通りである。図中 * 印は前回報告した化合物を示す。

合 成 の 部

- 1) Dimethyldodecylbenzyl amm. chloride.

Fig 1. Constitutions of Synthesized Compounds.

- No. Compounds
1. * $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2C_6H_5]Cl$
 2. * $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2C_6H_5]Cl$
 3. * $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2SCH_2CH_2 \cdot C_{12}H_{25} \cdot N(CH_3)_2] \cdot Cl_2$
 4. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2SCH_2CH_2 \cdot C_{16}H_{33} \cdot N(CH_3)_2] \cdot Cl_2$
 5. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2SC_2H_5] \cdot Cl$
 6. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2SC_2H_5] \cdot Cl$
 7. * $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2SC_6H_5] \cdot Cl$
 8. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2SC_6H_5] \cdot Cl$
 9. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2SCH_2 \text{ (benzene ring) } Br] \cdot Cl$
 10. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2SCH_2 \text{ (benzene ring) } Br] \cdot Cl$
 11. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2SCH_2 \text{ (benzene ring) } Br] \cdot Cl$
 12. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2SCH_2 \text{ (benzene ring) } Br] \cdot Cl$
 13. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2S \text{ (benzene ring) } Br] \cdot Cl$
 14. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2S \text{ (benzene ring) } Br] \cdot Cl$
 15. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{12}H_{25} \cdot CH_2CH_2SCH_2 \text{ (benzene ring) }] \cdot Cl$
 16. $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_{16}H_{33} \cdot CH_2CH_2SCH_2 \text{ (benzene ring) }] \cdot Cl$

5) Dimethyl dodecyl- β -(ethylthio) ethyl ammonium chloride

Na-alcoholate の alc. soln. 中に ethylmercaptan を加え、之を Na 塩とし、之と ethylene chlorohydrin とを縮合し β -hydroxyethyl ethyl sulfide にする。之は thionyl chloride でクロール化され β -chloroethyl ethyl sulfide になる。収量は ethyl mercaptan の 60% であり、b.p. は $51 \sim 2^\circ/15 \text{ mm}$ である。次に前記 4) の場合と同様に β -chloroethyl ethyl sulfide 1 モルと dimethyl dodecylamine 1 モルとを減圧で附加し同じように処理再結する。m.p. 172° (N 分析値 : 実験値 4.42, 理論値 3.71)

6) Dimethylcetyl- β -(ethylthio) ethyl ammonium chloride.

5) と同様に β -chloroethyl ethyl sulfide 1 モルと dimethyl dodecylamine 1 モルとを附加し、前記同様に再結する。m.p. 163° (N 分析値 : 実験値 3.66, 理論値 3.56.)

7) Dimethyldodecyl- β -(phenylthio)ethyl ammonium chloride. 第1報に報告してあるので省略する。8) Dimethylcetyl- β -(phenylthio)ethyl ammonim chloride.

β -Chloroethylphenyl sulfide と dimethyl cetylamine とを同モルずつ加え前記同様減圧附加を行い、後同

2) Dimethylcetylbenzyl amm. chloride.

3) N,N'-dimethyl-N,N'-bis dodecyl-(N-ethylthio-N'-ethyl) diaum. chloride.

以上 3 化合物は前回その製法を報告したので省略する。

4) N, N'-dimethyl-N, N'-bis cetyl-(N-ethylthio-N'-ethyl) diammonium chloride.

Alcohol 中で ethylene chlorohydrin 2 mol. と sodium sulphide 1 mol. とを加熱して縮合させて thiodiglycol にする。之をクロロホルム中で thionyl chloride でクロール化して thiodiglycol chloride (yperit) にし、之と dimethyl cetylamine とを等モルずつ加え、減圧下 ($60 \sim 80 \text{ mm}$) で $100 \sim 110^\circ$ で約 10 時間加熱反応させる。反応物を ether で洗い、未反応物を ether に溶し除去し、残った沈澱を ethyl acetate と ether とで再結する。此の反応は常圧で $170 \sim 180^\circ$ で 30 時間反応させても出来るが、分解物が多くなる上に着色するので減圧で反応させた。収量は 75% である。m.p. 219° (分解)。

N 分析値 (実験値 3.97, 理論値 4.02.)

様に ethylacetate と無水 ether とで再結する. m.p. 154° (N 分析値: 実験値 3.47, 理論値 3.17)

9) Dimethyldodecyl- β -(*p*-bromobenzylthio) ethyl ammonium chloride.

p-toluidine より SANDMEYER の方法⁽³⁾によつて *p*-bromotoluene を作る. 収量は約 50% であり, *p*-bromotoluene の b.p. は 108~12°/100 mm である. 之に 100 W の電燈下で攪拌しつつ bromine を 115~120° で滴下して *p*-bromobenzyl bromide にする. 之は非常に眼を刺戟する結晶で ligroin で再結すると m.p. は 63° を示す. 収量は 45% である. *p*-bromobenzyl bromide を mercaptan にするには 1932 年 BACKER 氏⁽⁴⁾等によつて報告されている dodecylmercaptan の製法を応用して行つた. 即ち *p*-bromobenzyl bromide と thiourea とを alcohol 中で 3 時間加熱し *S*-*p*-bromobenzylisothiurea を作り, 之にアルカリを加えて更に 3 時間加熱し分解して, *p*-bromobenzylmercaptan にする. 之は一度酸性にして分離し alc. で再結する. mp. 29~30°. 収量 75%, 次に此の *p*-bromobenzyl mercaptan を Na-alcoholate で Na 塩にし ethylene chlorohydrin と縮合し, 更に此の生成物を thionylchloride でクロール化して β -chloroethyl *p*-bromobenzyl sulfide にする. 之と dimethyldodecylamine とを前記同様に附加し再結する. mp. 99°. (N 分析値: 実験値 3.01, 理論値 2.93)

10) Dimethylcetyl- β -(*p*-bromobenzylthio) ethyl ammonium chloride

前記 9) に於いて述べたと同様に β -chloroethyl-*p*-bromobenzyl sulfide と dimethyl cetylamine とを減圧で附加し ethyl acetate と ether とで再結晶する. m.p. 157~8° (N 分析値: 実験値 2.65, 理論値 2.62).

11) Dimethyldodecyl- β -(*o*-bromobenzylthio) ethyl ammonium chloride.

o-Toluidine より GATTERMANN⁽⁵⁾の方法によつて *o*-bromotoluene を作る. 収量は 70%, *o*-bromotoluene の b.p. は 109~11°/100 mm である. 之より *o*-bromobenzyl mercaptan を作るには, 前記 9) に於いて述べたと同様に *o*-bromobenzylbromide を経て thiourea によつてメルカプタン化すればよい. 実験の結果によると *o*-bromobenzyl bromide に対して 60% の収量で得られる. 以上前述の如く ethylene chlorohydrine と縮合し, thionylchloride で之の生成物をクロール化して β -chloroethyl *o*-bromobenzyl sulfide にし, 之と dimethyl dodecylamine とを附加する. 生成物は ethylacetate と ether とで再結する. m.p. 117° (N 分析値: 実験値 3.03, 理論値 2.93).

12) Dimethylcetyl- β -(*o*-bromobenzylthio) ethyl ammonium chloride.

前記 11) に於いて述べた β -chloroethyl-*o*-bromobenzyl sulfide と dimethyl cetylamine とを等モルづつ加え、減圧で附加させ、ethyl acetate と ether とで再結する。mp. 152~3°, (N 分析値：実験値 3.58, 理論値 2.62)。

13) Dimethyl dodecyl- β -(*p*-bromophenylthio) ethyl ammonium chloride.

p-Bromothiophenol は *p*-bromobenzene sulfonyl chloride を還元したのでは完全に還元出来ず、又還元されても非常に収量が悪いので potassium xanthogenate を用いて作った。即ち diazonium salt に potassium xanthogenate を加え xanthogenic acid の塩となし、之を加熱分解して mercaptan を作る方法である。先ず我々は常法により氷醋酸中で acetanilide を 80~90° でブローム化し、之を塩酸で加水分解して *p*-bromoaniline hydrochloride を作った。之は収量 92% で得られる。mp. は 165.5° である。

次に -10~-15° 位の低温で amyl nitrite を用いて *p*-bromoaniline hydrochloride をジアゾ化し *p*-bromobenzene diazonium chloride にする。此の diazonium chloride は低温でないとい分解するので引続き直ぐ次の反応にうつる。即ち、之と potassium xanthogenate とを水溶液にして低温に加え、徐々に温度を上げる。此の反応は相当激烈に進行するので往々にして爆発する、反応が進むと *p*-bromophenyl xanthogenate の油状物が析出するので之を分離し、alc. にとかし KOH を加えて 3 時間熱し分解して *p*-bromothiophenol の K 塩を作る。之は一度酸性にして分離し alc. より再結する。m.p. 75°。次にこの *p*-bromothiophenol を Na-alcoholate で Na 塩にし、前述と同様 ethylene chlorohydrin と縮合させ、thionyl chloride クロール化して β -chloroethyl *p*-bromophenyl sulfide を作る。最後に dimethyl dodecylamine させる。生成物は ethylacetate と ether とで再結する。m.p. 115°, (N 分析値：実験値 3.44, 理論値 3.01)。

14) Dimethylcetyl- β -(*p*-bromophenylthio) ethyl ammonium chloride.

前記 13) に於いて述べた β -chloroethyl-*p*-bromophenyl sulfide と dimethyl cetylamine とを前述の減圧附加法で反応させ、ethylacetate と ether とで再結する。mp. 180~1°, (N 分析値：実験値 2.86, 理論値 2.69)。

15) Dimethyl dodecyl- β -(benzylthio) ethyl ammonium chloride.

前記 9), 10), 11), 12) に於いて行つた。mercaptan 化法によつて、benzyl chloride と thiourea とで benzylmercaptan を作り、前記同様の方法で ethylenechlorohydrine 及び thionyl chloride を作用させて β -chloroethylbenzyl sulfide を作り、以下前記同様の方法で dimethyl dodecyl- β -(benzylthio) ethyl

ammonium chloride を作る. mp. 115°. (N 分析値 : 実験値 3.27, 理論値 3.50).

16) Dimethyl cetyl- β -(benzyl thio) ethyl ammonium chloride.

mp. 191° (N 分析値 : 実験値 3.27, 理論値 3.08).

殺菌試験の部

以上合成した第四級アンモニウム塩は *Gibberella Fujikuroi* を試験菌として, 農業検査所で行われている方法に準じて殺菌試験を行つた. 即ち濾紙に孢子を附着せしめ, 此の濾紙を薬液に浸け, 此の孢子が発芽するかどうかを検討する方法である. 濾紙は直径 5 mm のものを予め滅菌し, 之を 1 白金耳中に 600~900 位孢子を有する孢子 suspension につけて後, 之を室温で乾燥して用いる. 培養基は馬鈴薯煎汁寒天である. 一定濃度の供試薬液を作り, 前記の孢子のついた濾紙をこの液の中に一定時間つける (15 分, 30 分, 60 分). 次に之を取り出して寒天平板の上にのせ, 28° で 3 日間培養し, 孢子の発芽状態を検討した. 試験の結果は Table 1 の通りである. 尙表の結果は全部濾紙片を 3~5 個用いて行つたものであり, ウスブルンは市販の品で, 之は有効成分を約 3% 含有しているのので, この場合の 1000 倍濃度は純有効成分の約 30,000 倍濃度に相当する.

Table 1. Germicidal Activities of Synthesized Quaternary Ammonium Compounds against *Gibberella Fujikuroi*

Nos. of Comps.	mints.	concn.	15	30	60	Nos. of Comps.	mints.	concn.	15	30	60
1		1- 1.000	-	-	-	10		1- 1.000	±	-	-
		1- 5.000	±	-	-			1- 5.000	±	±	±
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
2		1- 1.000	±	-	-	11		1- 1.000	-	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	±	±
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
3		1- 1.000	-	-	-	12		1- 1.000	±	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	±	±
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
4		1- 1.000	±	±	-	13		1- 1.000	-	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	±	±
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
5		1- 1.000	-	-	-	14		1- 1.000	±	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	±	±
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
6		1- 1.000	±	-	-	15		1- 1.000	-	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	-	-
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
7		1- 1.000	-	-	-	16		1- 1.000	±	±	-
		1- 5.000	±	±	-			1- 5.000	±	±	±
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
8		1- 1.000	±	±	-	D. sp.		1- 1.000	±	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	-	-
		1-10.000	±	±	±			1-10.000	±	±	±
9		1- 1.000	-	-	-			1- 1.000	-	-	-
		1- 5.000	±	±	±			1- 5.000	±	-	-
		1-15.000	±	±	±			1-15.000	±	-	-

- absolutely controlled + partially germinated
± somewhat controlled ± almost all germinated

- (1) 田中福寿 : 薬雑, 63, 585.
- (2) 石館守三, 四方敬一 : 薬雑, 67, 18.
- (3) ACREE : Ber., 37, 994 (1904).
- (4) BACKER, JESPSTRA : Rec. trav. Chim., 51, 1166 (1932).
- (5) WROBLEVSKY : Ann., 168, 171 (1873).
- (6) 住木諭介, 山本勘二, 武田強二 : 農化, 26, 325 (1952).

Summary

We have synthesized the following quaternary ammonium compounds as the continuation of the preceding report.

その結果によると, 予想に反して効力が少く, 大体に於いて 1,000 倍乃至 5,000 倍の濃度でなければ効かず, 僅かに No. 1, No. 7, No. 15 のみが 5,000 倍以上で効くことが分つた. 又 C 数が 16 のものよりも 12 のものの方が一般に強力であることが確認された. 又同じ母構造であつてもその一部に Br 基を置換したものは然らざるものよりも効力が落ていることも興味ある事実として認められた. 以上第 1 報の結果と比較すると之等は皆前回(6)より相当効力弱く, 又 C 数と殺菌力との関係に至つては全然逆に C₁₆ よりも C₁₂ の方が有効である等, 相当の差を生じている. この理由は試験方法が前回は薬液と孢子 suspension を一定時間一緒にしておいて之より一白金耳をとつて培養し, 検定したのに対し, 今回は濾紙法である為と考えられる. 従つて明かに効力の表わし方が違つているので此の点について更に検討の必要がある. 又種子殺菌剤の試験としては農業検査所の方法にもあるごとく赤黴病, 棉の炭疽病の菌に対しても行つてみる必要があるのので確実な事は云えないまでも製造法から考えても水銀剤とは比較にならない程複雑であるので種子殺菌剤としての使用は困難かもしれない.

以上, 本研究にあたり終始御指導を賜つた住木諭介教授に厚く謝意を表すると共に, 農業検査所古山清氏にあわせて感謝の意を表する.

(1) N, N'-bis dimethyl-N, N'-biscetyl-(N-ethylthio-N'-ethyl) diammonium chloride, mp. 219°; (2) dimethyl dodecyl- β -thioethyl ethyl ammonium chloride, mp. 172°; (3) dimethyl cetyl β -thioethyl ethyl ammonium chloride, mp. 163°; (4) dimethyl cetyl- β -thiophenyl ethyl ammonium chloride, mp. 154°; (5) dimethyl dodecyl- β -thio(p-bromobenzyl) ethyl ammonium chloride, mp. 99°; (6) dimethyl cetyl β -thio (p-bromobenzyl) ethyl ammonium chloride, mp. 157~8°; (7) dimethyl dodecyl- β -thio (o-bromobenzyl) ethyl ammonium chloride, mp. 117°; (8) dimethyl cetyl- β -thio (o-bromobenzyl) ammonium chloride, mp. 153~3°; (9) dimethyl dodecyl β -(p-bromobenzyl) ethyl ammonium chloride mp. 115°; (10) dimethyl cetyl- β -(p-bromobenzyl) ethyl ammonium chloride, mp. 180~1°; (11) dimethyl dodecyl β -thiobenzyl ethyl ammonium chloride, mp. 115° and (12) dimethyl cetyl β -thiobenzyl ethyl ammonium chloride, mp. 191°.

We have examined their germicidal activities using the spores of *Gibberella Fujikuroi* as the testing microorganism comparing with the solutions of Uspulum and dimethyl dodecyl benzyl ammonium chloride. The figures in the following table indicate the concentration of synthesized compounds which shows the physiological activities.

1)	1.000	9)	1.000
2)	1.000	10)	1.000
3)	1.000	11)	5.000
4)	1.000	12)	1.000
5)	1.000	Usp.	1.000
6)	1.000	Dimethyl dodecyl	5.000
7)	1.000	benzyl ammonium	
8)	1.000	chloride	

Uspulum contains 3% of methoxy ethyl mercuric chloride and, therefore, the concentration of this Uspulum solution corresponds to a 3×10^{-4} solution of the methoxy ethyl mercuric chloride.

骨炭の製造に就て

小林 武 (大阪工業技術試験所四国出張所)

昭和 27 年 6 月 23 日 受理

On the Manufacturing of Animal Charcoal.

By Takeshi KOBAYAGHI

(Shikoku Branch of the Ōsaka Industrial and Technical Research Institute)

緒言及び研究結果概要

牛骨等から骨炭を製造するに当つて、原骨の性状、炭化条件等と製品骨炭の収率、性能等の関係については案外具体的には知られていないようであつたので、著者はこれ等を知るために牛の硬骨、軟骨或はその新旧、骨脂の有無等原料骨及びそれを炭化焼成する際の加熱温度、加熱時間或は加熱速度等の条件について一応各種の実験を行つて見た。

各種製品についてそれぞれ吸着能試験を行い、市販活性炭との性能比較も試みた。実験室的製造条件が明らかになつた後に、これの約 120 倍の規模に於て中間製造試験を行つた結果大体実験室的に予期されたような成果を収めることが出来た。即ち牛骨を原料として骨炭を製造する場合次のような結論を得た。

- (1) 原料骨を 750°, 4 時間半位加熱するのが最も良い焼成条件であると一応認めた。
- (2) 軟骨より硬骨の方が製品の品位も高く、又使用に伴う崩壊が少くないため寿命が長い良品を与える。
- (3) 原料骨の新旧、脱脂未脱脂等は製品に見るべき影響を与えなかつた。
- (4) 一般に骨炭は活性炭に比して色素吸着能に於て著しく劣るが、これと逆に沃度、鉄等の吸着能に於ては特に優れていることを再確認した。そして無鉄を要望される葡萄糖等の精糖関係には再び骨炭が重用される時が来たように考えられた。

- (5) 日産約 120 kg の中規模焼成試験を行つたが、収率、製品の品位等実験室的結果とほぼ同じような成果