第一アルシン 33.3% 第二アルシン 27.2% 三塩化砒素 39.5% ものを得た。即ち三塩化砒素量不足で反応速度遅く反応不十分であつた。

上記諸実験により第二アルシンを主成分とする副産物は容易に有効な製品に変え得ることを知つた。

平衡に就いて

第二アルシンと三塩化砒素から第一アルシンを生成する反応は均一溶液の可逆反応である。よつて其の平衡状態を明かにする目的で前記実験の資料から平衡恒数を求めた。即ち第一アルシン, 第二アルシン, 三塩化砒素の濃度 (mol/l) をそれぞれ C_1, C_2, C_3 とすると $K = (C_1)^2 / C_2 \cdot C_3$ である。

第 1 表

実験番号	反応温度	反 応 前				平衡に達する時間	反 応 後			K
		C_3	C_1	C_2	C_3/C_2		C_3	C_1	C_2	
1	150°C	25.9	3.9	15.8	1.6	2hr	21.6	11.0	8.4	0.665
2	165	33.8	0.96	14.9	2.2	5	21.4	10.8	7.22	0.757
3	170	25.9	3.9	15.8	1.6	2	17.2	11.2	9.5	0.765
4	170	27.9	1.42	18.8	2.0	6	17.4	11.3	9.4	0.775
5	180	8.6	17.5	5.0	1.7	25	15.5	11.5	10.5	0.810
6	190	18.5	4.5	21.0	0.9	11	11.4	12.2	12.4	1.05

註). 実験番号 1 及び 3 は触媒使用, 他は使用しない。触媒を使用しないとき反応温度 150°C では低温に過ぎ平衡に達するに長時間を要した。

実験 5 は逆反応, 実験 6 は三塩化砒素不足, 何れも反応に長時間を要し且多少分解の傾向がある。上記実験に示すように反応温度上昇すると平衡恒数は増し第一アルシン生成の方へ平衡が移ることを認めた。

総 括

ルイサイト製造の際副産物として生成する第二アルシンはこれに三塩化砒素を加え菜種油を少量触媒として混合加熱することにより容易に第一アルシンに富むものに変えることが出来, 之を製品に変えることが可能であることを知つた。又其の最適条件を求めることが出来た。又本反応は均一溶液の可逆反応であり其の平衡恒数を算出した。

本研究はかつて海軍技術研究所化学研究部に勤務中実施したもので当時本実験に熱心に協力された祖父江正也君に厚く感謝する。

(昭和 28 年 6 月 28 日受理)

文 献

- 1) 青山, 有機合成化学協会誌, **11**, No. 9, 347 (1953)

羊毛防虫剤の研究 (第14報)

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool X IV

化学構造と羊毛防蝕効果との関係 XI

On the Relation between the Chemical Constitution of Moth-Proof Agents and their Moth-Proofing Effects for Wool (Part 11)

松 井 弘 次*

Kōji Matsui

要 旨 第8報 (本誌, **9**, 報 23) の結果に基づき 3, 5, 3', 5'-テトラクロル-2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン型化合物に於ける化学構造とそのヒメカツラブシムシに対する羊毛防虫性との関係を明にする目的で, この型の化合物 20 余種を夫々2モルの 2, 4-ジクロルフェノールを1モルの種々のベンズアルデヒド誘導体と主として硫酸を縮合剤として反応せしめて得, それ等の上記害虫に対する防蝕試験をした結果上記一般式に於いて, $X = -\text{C}_6\text{H}_4-$ 及びそのベンゼン核に Cl , NO_2 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等を含む場合効果低劣であつたが, それにスルホン基を導

*群馬大学工学部染料化学研究室 (桐生市)

入すると秀れた防虫性を得るに至った。これはスルホン基導入により毒性が増大するからではなく、それにより水溶性となり羊毛繊維に対する親和性を持つ様になり繊維内部に様に滲透吸着されるからであると考えられた。

著者はさきに第8報(本誌, 9, 報 28)に於いてジヒドロオキシ・ジ(或はトリ)フェニルメタン型化合物塩素置換体のヒメカツラブシムシ (*attagenus piceus* Olivier) に対する羊毛防蝕試験の結果, 4, 4'-ジヒドロオキシ型化合物が効果低劣であつたのに反して 2, 2'-ジヒドロオキシ型化合物塩素置換体は一般に効果優秀で、この系統の化合物に於いては分子中の水酸基の位置が効果に決定的な影響を持つている事を明にした。又既に述べた羊毛防虫剤オイラン Neu (本誌, 7, 報 21) 及びオイラン ON (例えば (B. I. O. S. 14806, J. S. D. C., 64, 73 等) は何れもこの型に属する防虫剤で、何れも僅な二、三の欠点は認められるがその羊毛防蝕効果は秀れている。

ここに於いて、著者はこの型に属する化合物の化学構造とその羊毛防蝕効果との関係を明にして、一層優れた防蝕剤を得るための足掛を得んとした。

この系統の化合物合成法の文献としては既に多数の特許(例えば D. R. P. 530219, 535151, 535152, 536551, 548822 等)があり、種々の合成法特にフェノール類とアルデヒドとの脱水縮合による本系統化合物合成法を記載している。

著者はフェノール成分として 2, 4-ジクロルフェノールを選び、これをその 1/2 当量のアルデヒドと主として硫酸を縮合剤として反応せしめる方法をとつた。即ち 5-クロル及び 3, 5-ジクロルサリチル酸(そのフェノール成分は夫々 p-クロルフェノール並びに 2, 4-ジクロルフェノールと考えられる)の防蝕効果が同程度であつたことから本系統の化合物に於いても亦フェノール成分として p-クロルフェノールを用いても 2, 4-ジクロルフェノールを用いた場合と同程度の防蝕効果を有する化合物を得るものと期待出来るのであつて、二、三の化合物に就いての実験結果もこの推察の誤りでない事を明にした。従つて、本系統の化合物の防蝕効果を検討せんとする観点からは p-クロルフェノール或は 2, 4-ジクロルフェノールをフェノール成分として用いることはそのために特に偏つた結果を生ずる不都合はない。一方、2, 4, 5-トリクロルフェノールはアルデヒドとの縮合反応が困難で縮合生成物を得ることが出来たのはアルデヒドとしてホルムアルデヒドを用いた場合のみで、一般の脂肪族並びに芳香族アルデヒドとの場合は目的物を捕捉する事が出来ずこの系統の化合物合成に於いて 2, 4, 5-

トリクロルフェノールをフェノール成分として用いることは一般的でなかつた。従つて、一般的なフェノール成分として前記の 2, 4-ジクロルフェノール並びに p-クロルフェノールが考えられるが、p-クロルフェノールに比して 2, 4-ジクロルフェノールは合成容易であり、同時にアルデヒドとの縮合反応が一般に 2, 4-ジクロルフェノールの方が p-クロルフェノールの場合より容易である。以上の理由からフェノール成分として 2, 4-ジクロルフェノールを選び種々のアルデヒドと反応せしめた縮合反応は脂肪族アルデヒドとしては既述(第8報)のホルムアルデヒド、クロラールを用いた場合にのみ目的物を捕捉することが出来、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド等は縮合困難で縮合生成物を純粹に得ることが出来なかつた。又芳香族アルデヒドとしてベンズアルデヒドは反応困難で、そのベンゼン核に $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Cl}$ 等の原子団を導入するとはじめて縮合容易になつた。一方、 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$ 等の原子団をそのベンゼン核に含む芳香族アルデヒドは反応困難で縮合生成物を捕捉することが出来ず、 $-\text{OH}$ を含む場合は同時に前記陰性原子団を持つていても目的物を捕捉出来なかつた。前記の如く $-\text{NH}_2$ を含む場合困難であつた縮合反応は $-\text{NR}_2$ とした例えば p-ジメチルアミノベンズアルデヒドの場合は容易に進行した。

著者が合成した供試化合物は次の如きものである。

1. 3, 5, 6, 3', 5', 6'-ヘキサクロル-2, 2'-ジヒドロオキシジフェニルメタン U. S. P. 2250480 を参照して次の如くした。

2, 4, 5-トリクロルフェノール (bp 248~252°C, mp 65~67°C) 5.0g(1/40mol)を氷酢酸 15g, 硫酸(95%)15gの混合物に溶解し、攪拌下室温にて 1.2g の 35% フォルマリン(1/80mol)を滴下した。滴下後徐々に升温せしめ 75°C にて 4 時間攪拌後反応混合物を氷水中に投入し分離した油状物質を水洗後稀苛性ソーダ水溶液に溶解し少量の不溶性物質を濾去後濾液を塩酸性にせよ放冷により固化する油状物質が分離する。濾別、水洗後氷酢酸から再結晶して mp 160~161°C の無色結晶を得た。

2. 3, 5, 3', 5'-テトラクロル-2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 2, 4-ジクロルフェノールとベンズアルデヒドとの縮合によつて目的物を得んとして縮合剤として硫酸、塩化亜鉛等を用い種々検討したが何れ

も成功せず下記の如く塩化第二錫を縮合剤としてはじめて目的物を捕捉することが出来た。

ベンズアルデヒド 0.5g (1/200mol) を 2,4-ジクロルフェノール (bp 208~211°C) 1.6g (1/100mol) 及び塩化第二錫 5.0g と混合し還流下 20 時間加熱反応せしめた。冷後反応混合物を氷水中に投入し水蒸気蒸溜により未変化物を溜去し、残留物を濾別水洗後稀苛性ソーダ水溶液に溶解し不溶性物質を濾去し、濾液を酸性にして白色沈澱を得た。濾別水洗後氷酢酸から再結晶して mp 179~180°C 無色粉末状結晶 0.6g を得た。

分析値 C, 55.16%; H, 3.21%

計算値 $C_{19}H_{12}O_2Cl_4$ として C, 55.02%; H, 2.92%

3. 3,5,3',5',2''-ペンタクロル -2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 2,4-ジクロルフェノール 16.3g (1/10mol), o-クロルベンズアルデヒド (bp 206~208°C) 7.0g (1/20mol) の混合物に硫酸 (D., 1.84) 30.0g を冷却下攪拌しつつ加え次で昇温して 45~50°C で 3 時間攪拌後反応混合物を氷水中に投入し水蒸気蒸溜により少量の未変化物を溜去し、残留した縮合生成物を濾別水洗後酒精から再結晶して mp 180~181°C., 殆んど無色 (淡黄色) 小針状結晶 4.0g を得た。

分析値 C, 50.40%; H, 2.63%

計算値 $C_{19}H_{11}O_2Cl_5$ として C, 51.06%; H, 2.46%

4. 3,5,3',5',4''-ペンタクロル 2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 2,4-ジクロルフェノール 9.5g (1/25mol) を 95% 硫酸 30g に溶解し攪拌下室温にて 2.8g (1/50mol) の p-クロルベンズアルデヒド (mp 46~47°C) を徐々に加え 50~55°C にて 4 時間攪拌後一夜間放置した。反応混合物中に析出した結晶はそのまま濾別、稀酢酸次で水で洗滌後乾燥して無色粉末状の粗成生物 (mp 170~175°C) 1.7g を得た。酒精から再結晶して mp 189.5~190°C 無色小針状結晶として純品を得た。

分析値 C, 51.32%; H, 3.08%

計算値 $C_{19}H_{11}O_2Cl_5$ として C, 51.06%; H, 2.46%

5. 3,5,3',5',2'',4''-ヘキサクロルジヒドロオキシトリフェニルメタン 2,4-ジクロルフェノール 3.3g (1/50mol) を 95% 硫酸 30g に溶解し、室温で攪拌下 1.8g (1/100mol) の 2,4-ジクロルベンズアルデヒド (mp 71°C) を少しづつ加え次で徐々に昇温して 45~50°C にて 8 時間攪拌した。常法により処理して 1.1g の淡褐色の粗生成物を得た。稀酢酸から再結晶して mp 189~191°C. 無色プリズム状結晶。

分析値 C, 47.67%; H, 1.65%

計算値 $C_{19}H_{10}O_2Cl_6$ として C, 47.22%; H, 2.09%

6. 3,5,3',5'-テトラクロル -3''-ニトロ -2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 2,4-ジクロルフェノール 32.6g (1/5mol) を 95% 硫酸 150g に溶解しこれに攪拌下室温にて 15.1g (1/10mol) の m-ニトロベンズアルデヒド (mp 57~58°C) を少量づつ加え徐々に昇温して 50°C にて 5 時間攪拌後一夜間放置し析出した縮合生成物をそのまま濾別氷酢酸、次で水で洗滌乾燥して 26.0g の mp 196~198°C の粗生成物を得た。氷酢酸から再結晶して mp 200~201°C.; 殆んど無色 (淡黄) の粉末状結晶として純品を得た。

分析値 C, 49.88%; H, 2.69%;

N, 2.82%

計算値 $C_{19}H_{11}O_4NCl_4$ C, 49.67%; H, 2.42%;

N, 3.05%

ジメチルエーテル; 上記結晶を常法により稀苛性ソーダ水溶液に溶解し過剰の硫酸メチルでメチル化して得た。ベンゼン-リグロイン混合物から再結晶して mp 139.5~140°C. 無色小プリズム状結晶。

分析値 C, 51.75%; H, 3.30%;

N, 3.19%

計算値 $C_{21}H_{15}O_4NCl_4$ C, 51.75%; H, 3.08%;

N, 2.87%

7. 3,5,3',5'-テトラクロル -4''-ニトロ -2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 2,4-ジクロルフェノール 8.2g (1/20mol) を 40g の 95% 硫酸に溶解しこれに 3.8g (1/40mol) の p-ニトロベンズアルデヒド (mp 105~106°C) を攪拌下室温にて徐々にこれに加えて昇温して 50°C で 5 時間攪拌後一夜間放置し常法により処理して mp 205~210°C の粗生成物 8.1g を得、氷酢酸から再結晶して mp 216~217°C 無色小針状結晶を得た。

分析値 C, 49.86%; H, 2.38%

計算値 $C_{19}H_{11}O_4NCl_4$ として C, 49.67%; H, 2.42%

ジメチルエーテル; 酒精から再結晶して mp 143~144°C 無色小板状結晶。

分析値 C, 51.96%; H, 2.92%

計算値 $C_{21}H_{15}O_4NCl_4$ として C, 51.75%; H, 3.08%

8. 3,5,3',5',2''-ペンタクロル -5''-ニトロ 2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 1.9g (1/100mol) の 6-クロル -3-ニトロベンズアルデヒド (mp 79~80°C), 3.3g (1/50mol) の 2,4-ジクロルフェノールを 10g の氷酢酸に溶解し、これに室温にて攪拌下硫酸 (D., 1.84) 30g を滴下せしめた。55~60°C. で 7 時間攪拌後

常法により処理して得た粗生成物を氷酢酸から再結晶して mp 226~228°C, 殆んど無色の小針状結晶 1.8g を得た。

分析値 C, 46.89% ; H, 2.51%

計算値 $C_{19}H_{10}O_4NCl_5$ として C, 46.15% ; H, 2.02%

9. 3, 5, 3', 5', 4''-ペンタクロル -3''-ニトロ-2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 3.3g (1/50mol) の 2, 4-ジクロルフェノールを 20g の 95% 硫酸に溶解せしめ, これに 1.9g (1/100mol) の 4-クロル -3-ニトロベンズアルデヒド (mp 64~65°C) を室温で攪拌下徐々に加えた。50~55°C で 5 時間攪拌後反応混合物を氷水中に投入し分離した縮合生成物を濾別水洗後氷酢酸から一度再結晶して mp 175~180°C の粗生成物 1.3g を得た。更に氷酢酸から再結晶して mp 181.5~182.5°C 無色小柱状結晶。

分析値 C, 46.60% ; H, 2.60% ;

N, 2.98%

計算値 $C_{19}H_{10}O_4NCl_5$ C, 46.15% ; H, 2.02% ;

N, 2.83%

10. 3, 5, 3', 5'-テトラクロル -4''-アミノ 2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 2, 4-ジクロルフェノールと p-アミノベンズアルデヒドとの縮合によって本化合物を得ることが出来なかつたので相当するニトロ化合物の還元によつて得た。3, 5, 3', 5'-テトラクロル -4''-ニトロ -2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン (7) 1.0g を氷酢酸 20cc 塩酸 (D., 1.19) 10cc の混合物に加温溶解せしめ, これに過剰の錫片を加え振盪しつつ一時間軽く煮沸せしめた。冷後反応混合物を水中に投入し, 重曹で弱アルカリ性となして析出した沈澱を濾別水洗後酒精で繰返し抽出した。酒精溶液を濃溶後少量の水を加えて結晶を析出せしめ濾別乾燥して 0.7g の粗生成物を得た。トルエンから再結晶して mp 190~191°C 無色微細針状結晶。

分析値 C, 53.21% ; H, 3.50%

計算値 $C_{19}H_{13}O_2NCl_4$ として C, 53.15% ; H, 3.03%

11. 3, 5, 3', 5'-テトラクロル -3''-アミノ -2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン 3, 5, 3', 5'-テトラクロル -3''-ニトロ -2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン (6) を原料として上記同様に 0.8g の粗生成物を得た。トルエンから再結晶して mp 247~249°C 無色粉末状結晶。

分析値 C, 53.25% ; H, 2.86% ;

N, 3.14%

計算値 $C_{19}H_{13}O_2NCl_4$ C, 53.15% ; H, 3.03% ;

N, 3.26%

12. 3, 5, 3', 5'-テトラクロル -4''-ジメチルアミノ -2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン p-ジメチルアミノベンズアルデヒド (mp 73~74°C), 1.5g (1/100mol), 3.3g (1/50 mol) の 2, 4-ジクロルフェノールの混合物に 95% の硫酸 20g を冷却下攪拌しながら滴下した。滴下後徐々に昇温せしめ 60°C にて 1 時間加温攪拌し冷後反応混合物を氷水中に投入し析出した生成物を濾別水洗後稀苛性ソーダ水溶液に溶解し稀酢酸にて沈澱せしめ濾別水洗後酒精から再結晶して m. p. 174.5~175.5°C 無色小柱状結晶を得た。

分析値 C, 55.89% ; H, 3.52%

計算値 $C_{21}H_{17}O_2NCl_4$ として C, 55.16% ; H, 3.75%

13. 3, 5, 3', 5'-テトラクロル -2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン -2''-スルホン酸 (第 3 報 本誌 7, 報 21 参照) ジメチルエーテル ; (同 上) 少量の水から再結晶して無色針状結晶としてソーダ塩を得た。

ジメトオキシスルホンアミド (同 上) 酒精から再結晶して mp 184~185°C 無色小針状結晶。

14. 3, 5, 3', 5'-テトラクロル 2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン -3''-スルホン酸 8.2g (1/20 mol) の 2, 4-ジクロルフェノールを 91% 硫酸 70g と混合しこれに室温にて攪拌下 5.2g (1/40mol) のベンズアルデヒド -m-スルホン酸のソーダ塩を加え 50~55°C にて 48 時間攪拌した。反応混合物を 250g の氷水中に投入し水蒸気蒸溜により未変化 2, 4-ジクロルフェノールを溜去後少量の食塩を残留水溶液に加え放冷するとコロイド状沈澱となつて縮合生成物が析出した。濾別後食塩水で沈澱を洗滌乾燥して 10.4g の粗生成物を得た。ソーダ塩は水に易溶で水からの再結晶が困難であつたので遊離酸として水から再結晶して無色微細板状結晶を得た。

ジメチルエーテル ; 上記の如くして得た縮合生成物を常法により硫酸メチルでメチル化して得た。少量の酒精を含む水から再結晶して無色板状結晶としてその塩を得た。

ジメトオキシスルホンアミド ; 上記ジメチルエーテル・ソーダ塩を 5 倍量の酸塩化リンと油浴中にて還流下 2.5 時間煮沸反応せしめた後反応混合物を氷水中に投入し分離したジメトオキシスルホクロリドの結晶を分取し濃アモニヤ水中に投入して得た結晶を濾別水洗後酒精から再結晶して mp 186.5~188°C 無色粉末状結晶を得た。

分析値

N, 2.58%

計算値 $C_{21}H_{17}O_4NSCl_4$ として N, 2.69%

15. 3,5,3',5'-テトラクロル -2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン -4'-スルホン酸 3.3g (1/50 mol) の 2,4-ジクロルフェノールを 93% 硫酸 30g に溶解し室温にて攪拌下 21.6g (1/100mol) のベンズアルデヒド -p-スルホン酸ソーダ塩 (p-ルエンスルホクロリドを関川, 柿本, 日化, 73, 587 により無水酢酸の存在で無水クロム酸で酸化し, 次で加水分解して無色鱗片状結晶としてソーダ塩を得た) を加え 45~50°C. で 7 時間攪拌後一夜間放置し, 反応混合物を 200g の水水中に投入し水蒸気蒸溜により未変化 2,4-ジクロルフェノールを溜去後残留水溶液を冷却すると直に少鱗片状結晶を析出した。冷後濾別しソーダ塩として水から再結晶して 3.4g の無色粉末状結晶として純品を得た。

ジメチルエーテル; 上記縮合生成物を常法によりジメチルエーテルとした。ソーダ塩は水から再結晶して無色粉末状結晶。

ジメトオキシスルホンアミド; 上記の如くして得たジメチルエーテルソーダ塩を (14) の場合と全く同様にして得た。稀酒精から再結晶して mp 177~178°C. 無色粉末状結晶。

分析値 N, 3.05%

言算値 $C_{21}H_{17}O_4NSCl_4$ として N, 2.69%

16. 3,5,3',5',6'-ペンタクロル -2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン -3'-スルホン酸 3.3g (1/50 mol) の 2,4-ジクロルフェノールを 40g の 95% 硫酸に溶解しこれに 2.4g (1/100mol) の 6-クロルベンズアルデヒド -3-スルホン酸のソーダ塩を攪拌下室温に加えて 45~50°C. にて 4 時間攪拌後一夜間放置した。反応混合物を 200g の水水中に投入し未変化の 2,4-ジクロルフェノールを溜去後残留水溶液を塩析し濾別後炭酸ソーダにてソーダ塩とし水から一回再結晶して 5.0g の無色の粗生成物を得た。稀酒精から再結晶して無色小針状結晶としてソーダ塩純品を得た。

ジメチルエーテル; 上記縮合生成物を常法により硫酸メチルでメチル化して得た。そのソーダ塩は稀酒精から再結晶して無色小鱗片状結晶。

ジメトオキシスルホンアミド; 上記の如くして得たジメチルエーテル・ソーダ塩を (14) の場合と全く同様にして得た。酒精から再結晶して mp 207.5~208.5°C. 無色微細針状結晶。

分析値 C, 45.83%; H, 3.17%;

N, 2.84%

計算値 $C_{21}H_{16}O_4NSCl_5$ C, 45.41%; H, 2.88%;

N, 2.52%

17. 3,5,3',5',4'-ペンタクロル -2,2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン -2'-スルホン酸 16.3g (1/10mol) の 2,4-ジクロルフェノールを 100g の 95% 硫酸に溶解し 45~50°C. にて攪拌下 12.9g (1/20mol) の 4-クロルベンズアルデヒド -2-スルホン酸のカリウム塩 (D. R. P. 11740 により 4,4'-ジクロルスチルベン 2,2'-ジスルホン酸を過マンガン酸カリで酸化して得た) を加え同温度にて 10 時間攪拌した。反応後常法により処理して 11.5g の無色の粗生成物を得た。ソーダとなった後少量の酒精を含む水から再結晶して無色粉末状結晶としてソーダ塩純品を得た。(本化合物合成法は詳しく再び後日更めて発表の予定)

ジメチルエーテル; 上記縮合生成物を常法により、硫酸メチルでメチル化して得た。ソーダ塩は水に易溶で再結晶困難なため少量の食塩で塩析した。

ジメトオキシスルホンアミド; 上記の如くして得たジメチルエーテル・ソーダ塩を (14) の場合と全く同様に処理して得た。酒精から再結晶して mp 184~184.5°C, 無色粉末状結晶。

分析値 N, 2.63%

計算値 $C_{21}H_{16}O_4NSCl_5$ として N, 2.52%

以上得られた化合物に就いての防蝕試験 (対ヒメカツヨブシムシ) の結果を表示すれば次の如くである。(処理法試験法効果判定法は第五報参照)

結果の考察

以上の実験結果からは第八報に於いて効果が秀れていると認められた。

型化合物に於けるXの構造と効果との関係を充分明かにすることは出来ないが, X = 並びにそのベンゼン核に -Cl, -NO₂, -NH₂, -N(CH₃)₂ 等を含む場合は効果は比較的低かつた。然るにこれ等効果の良好でない

X = , 或は -Cl に更にスルホ

ン基を導入すると秀れた防虫性を得るにいたることが明らかになった。

番号	処 理 剤	処理法	%	効果	害虫死滅数
1		IV	1 2 4	V V V	0 0 0
2		IV	1 2 4	IV III IV	0 0 0
3		IV	1 2 4	IV-V IV IV-V	0 0 0
4		IV	1 2 4	IV III V	0 0 1
5		IV	1 2 4	III-IV II-III V	0 0 0
6		IV	1 2 4	III-IV III-IV IV-V	0 0 0
7		IV	1 2 4	III-IV III-IV III	0 0 0
8		IV	1 2 4	III IV-V IV-V	0 0 0
9		IV	1 2 4	IV III V	0 0 0
10		V	1 2 4	I-II I-II III	0 0 0
11		V	1 2 4	IV III II	0 0 0

番号	処 理 剤	処理法	%	効果	害虫死滅数
12		IV	1 2 4	III-IV III III	0 0 0
13		IV	1 2 4	IV V V V	0 0 0
14		IV	1 2 4	IV-V IV-V V	0 0 0
15		IV	1 2 4	IV-V IV-V V	0 0 0
16		IV	1 2 4	IV-V V V	0 0 0
17		IV	1 2 4	III-IV III-IV III	0 0 1
18		IV	1 2 4	IV-V V V	0 0 0
19		IV	1 2 4	III III III	2 0 0
20		IV	1 2 4	III III IV-V	0 0 0
21		V	1 2 4	IV-V IV-V IV-V	0 0 1
22		IV	1 2 4	III-IV V V	0 0 1
23		IV	1 2 4	IV V V	0 1 1

一般に有機化合物の毒性はスルホン基の導入により減退するものと考えられているが、これ等の化合物に於いてスルホン基の導入によつて秀れた防虫性を得るにいたるのはそれによつて化合物の毒性が増大あるからではなく、スルホン基の導入により水溶性となり（同時にこのことは害虫の消化液に対する溶解性を得ること）而も酸性染料的な構造を持つことにより羊毛繊維に親和性を保持出来る様になり、かくして羊毛繊維内部に一様に滲透吸着される結果水に不溶な状態に於いては有効に発揮出

来なかつたその毒性がスルホン基の導入によつて多少の減退はあつても充分に發揮出来る様になつたからであると考えられた。従つてこの系統の防虫剤にはスルホン基は不可欠のものであるがスルホン基の位置と効果との関係は明らかにならなかつた。

本研究にあたり岩本教授の御指導御援助と永山武久君の御助力を頂いた。研究費は主として大阪市化研工業株式会社の御厚意によつた。併せて感謝の意を表する。

(昭和 28 年 7 月 8 日受理)

業 界 情 勢

ペンタエリスリトールについて このものの原料であるアセトアルデヒドとホルムアルデヒドとの供給が、戦時中は潤沢でなかつたためペンタエリスリトールの生産は意の如くに伸びえなかつたが、戦後はアルキドレジンおよびロジンエステルの消費が 1 年平均 15% の割合で増加していること、競走相手であるグリセロールの価格が安定していないこと、他の多価アルコールよりも優秀なる性質をもっているが故に、ペンタエリスリトールの発展振りは極めて顕著になつてきた。

用途——アメリカではペンタエリスリトールの生産高の 97% 以上がアレキドレジンおよびロジンエステルの原料として使用されており、その他の用途としては四硝化ペンタエリスリトールと各種のエステル類用である。

アルキドレジンは多塩基酸と多価アルコールとの重合物であるが、その大部分はグリセロールおよびペンタエリスリトール、あるいはペンタエリスリトールだけと無水フタル酸と天然脂肪油との共エステルであるがペンタエリスリトールの需要増加率はグリセロールよりも遙かに大きくなつた。

ペンタエリスリトールは 2 つの CH_2OH と 1 つの CHOH をもっているグリセロールに比べ、4 つの CH_2OH をもっており、それから全部が 1 つの O に結びついているという化学構造なるが故に、ペンタエリスリトールから合成されたアルキドレジンを使用する塗料は乾燥力と被覆力の強い優秀性を發揮するものである。

四硝化ペンタエリスリトールは特殊の爆薬であつて、1 年 1 百万 lb 程度の需要は今後も持続けるであろう。

色々のエステルはペンタエリスリトールから製造されており、現在発展途上にある。例えばオレイン酸のエステルは乳化剤として、ステアリン酸のエステルは合成蠟として、酢酸乃至カプリン酸のエステルは可塑剤として、

またペンタエリスリトール酸化エチレンおよび酸化プロピレンの縮合物は浸透剤としての用途がある。

製造法——ペンタエリスリトールは 1 分子のアセトアルデヒドと 4 分子のホルムアルデヒドとから、 NaOH あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を縮合剤として、合成される。第 1 工程はつぎのようなアルドール縮合である。

第 2 工程では Cannizarro 反応によつて、ペンタエリスローズが第 4 番目のホルムアルデヒドの 1 分子によつて還元されてつぎのようにペンタエリスリトールが生成される。

実際には過剰のホルムアルデヒド (37% ホルマリン液として) が使用されるから、1 lb のペンタエリスリトールの生産に対して 4~5 lb のホルマリン (理論上は 3.5 lb) と 0.5 lb のアセトアルデヒドとを要する。

純ペンタエリスリトールは結晶性白色粉末で分子量 136、融点 260°C である。しかし商業的製法においてはいくらかエーテル生成が伴うからジペンタエリスリトールおよび少量のトリペンタエリスリトールが副生するので、大抵の市販工業品は約 88% のモノペンタエリスリトールと 12% に達するジおよびトリペンタエリスリトール混合物を含有している。再結晶法によつて少くとも 96% の品位まで高められている。アルキドレジンの製造者は純度の高いペンタエリスリトールを使用する傾向が強い。