羊毛防蟲劑の研究(第5報)

化學構造と羊毛蝕害防止効果との關係(II)

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool. V. On the Relation between the Chemical Constitution and Moth-Proofing Effect. II.

松 井 弘 次*

Kohji Matsui

著者等は既に第2報(本誌, 3, 報 60)に於て有機化合物の化學構造と羊毛蝕害防止効果との關係を明にするため若干の試験結果を報告した。本報に於ては同目的のため下記種属に屬する約 40 の化合物のヒメカツオブシムシ (*Attageus piceus* Olivier) に對する羊毛蝕害防止効果を試験し, その結果の優秀と認められた化合物を更にイガ (*Tinea pellionella* Linnaeus) に對して試験したので, その結果を簡単に報告する。

1) フォスフォニウム鹽

2) クロロベンゼンスルホン酸アミド及びエステル

處理方法——羊毛生地として白モスリンを使用した。

豫め高級アルコール硫酸エステルを以て精練後水洗風乾したモスリンの重量に對し, 各化合物を夫々 1%, 2%, 4% をとり處理に用いた。處理溶液の量はモスリン重量の 30 倍にして, その調製法及び處理法は化合物の特性によつて次の如くした。

I, 水溶液を用い, 40° で 1 時間攪拌後絞つて風乾

II, 水溶液を用い 90° ± 2° で 1 時間攪拌後絞つて風乾

III, 少量の稀鹽酸に溶解し水で稀釋して處理液とした。90° ± 2° で 1 時間攪拌, 但し處理開始 20 分後 1% アモニヤ水を液量に對し 3% 加え, 更に 20 分後同 5% を加えた。(鹽基性物質用)

IV, 少量の 5% 苛性ソーダ溶液に溶解し水で稀釋し, これに醋酸を加え中和して處理液とした。90° ± 2° で 1 時間攪拌, 但し處理開始 20 分後 5% 醋酸溶液を液量に對し 1%, 更に 20 分後同 2% を加えた。(酸性物質用)

V, 酒精を溶媒とし處理開始温度 70° より徐々に昇温 30 分で 90° とし同温度で 30 分間攪拌した。但し處理開始後 15 分毎に最初の溶液量の 1/6 の水を 3 回加え, 溶質の溶解度を低下せしめ纖維上に沈着せしめた。

ヒメカツオブシムシに對する試験——使用したヒメカツオブシムシ幼蟲は 1949 年春採取した幼蟲を飼育して蛹, 成蟲となつたものから産卵孵化した小幼蟲(長さ 3~5 mm) と同年 8 月下旬別に採取した自然發生幼蟲(長さ 8~10 mm) を併用し, 幼蟲の大きさ, 飼育條件等による偏差を少くした。處理モスリンは 4cm × 4cm の大きさとし, 徑 5.5cm のベトリ皿にとり豫め 2 日間絶食せしめた小幼蟲 2, 大幼蟲 3, 計 5 の幼蟲を入れて室温に放置し隔日に内容を検査し死滅幼蟲はその都度補給した。試験期間は 1949 年 9 月 15 日~同 29 日の 14 日間。室温(平均 23°) 効果の判定は蝕害程度の大小のみによつて判定したもので第 2 報同様な方式をとつた。即ち, 無効果を I, 最有效(蝕害の全然認められぬもの)を V とし中間を 3 段階に分け, この効果を A とした。

イガに對する試験——使用したイガは 1949 年 9 月採取した幼蟲を飼育してそのまま越冬せしめたもので, これを 5 づつとり, その他はヒメカツオブシムシの場合と全く同様にした。試験期間は 1950 年 4 月 28 日~5 月 12 日の 15 日間。室温(平均 21°)。この効果を B とした此等の結果を表示すると次表の様である。尙參考に死滅幼蟲の總數を附記した。

結果の考察

害蟲死滅總數は何れも少數不規則で, 蝕害防止効果との直接の關連を見出せなかつた。又同一化合物に於ても處理方法の如何によつて効果が全然變ることがあり, 斯様な場合水溶液で處理した方が有機溶媒を用いた場合より遙に有効であつた。効果 A と効果 B とは必ずしも並行せず, 前者の良好なるに反し後者の低劣なるものがあつた。僅少な試験結果から直に結論を求めることは困難であるが次のことが推測された。

1) フォスフォニウム鹽

著者等は既に第 2 報に於てトリフェニルベンジルフォ

* (桐生工業専門學校染料化學研究室)

番号	構造式	濃度	効果		番号	構造式	濃度	効果	
			A 臭気	B 死滅				A 臭気	B 死滅
1*	$(\text{CH}_3\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle)_3\text{P-CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	21*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_5$	V	2 II (○)	2 II (○)
2*	$(\text{CH}_3\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	22*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_6$	V	2 II (○)	2 II (○)
3*	$[(\text{CH}_3\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3]_2$	1	2 V (○)	2 V (○)	23*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	V	2 II (○)	2 II (○)
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	24	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	IV	2 V (○)	2 II (○)
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	25	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	IV	2 V (○)	2 II (○)
6*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	26*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	IV	2 V (○)	2 II (○)
7*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	27*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
8*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	28*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
9*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	29*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
10*	$(\text{CH}_3\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	30*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
11*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	31*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
12*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	32*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
13*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	33*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
14*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	34*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	V	2 V (○)	2 II (○)
15*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2\text{CH}_3$	1	2 V (○)	2 V (○)	35*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{)}_5$	V	2 V (○)	2 II (○)
16	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH}_2$	V	2 V (○)	2 V (○)	36*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_5$	IV	2 V (○)	2 II (○)
17	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_5$	IV	2 V (○)	2 V (○)	37*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_5$	V	2 V (○)	2 II (○)
18	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{)}_5$	V	2 V (○)	2 V (○)	38*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_5$	V	2 V (○)	2 II (○)
19*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_5$	IV	2 V (○)	2 V (○)	39*	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{)}_5$	V	2 V (○)	2 II (○)
20	$\text{Cl-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{)}_5$	V	2 V (○)	2 V (○)					

121 21 新化合物

スフォニウム鹽の蝕害防止効果の優秀性に就て述べたが、一般にトリアル型フォスフォニウム鹽は A, B 兩效果共に極めて良好であつた。即ち $(\text{R-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle)_3\text{P-}\langle\text{R}_1\rangle\text{X}$ (但し $\text{R}=\text{H}$, 或は $-\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{ニアルキル}$ 或は アラルキル , $\text{X}=1$ 價アニオン) なる一般式化合物は全て A 效果極めて秀れ、B 效果は稍々これに劣つたが良好であつた。但し R_1 及び X の如何による効果の變化は明瞭でなかつた。

2) p-クロロベンゼンスルホン酸アミド及びエステル

一般にアミド類の A 效果は良好であつた。モノアル

キルアミドは A, B 兩效果共に秀れていたが特に B 效果が良く、何れもアルキル基の炭素数の増加と共に效果は次第に減少し、メチルアミドが最高であつた。アミドの A 效果はメチルアミドと同程度であつたが B 效果は後者が秀れ、デメチルアミドは A, B 兩效果共にメチルアミドに僅に劣り、效果減退は B 效果の場合が著しかつた。一方アリルアミドとしてアニリドの A 效果は酒精溶液を用いた場合低劣 (第 2 報参照) なるに反し、水溶液処理の場合は充分で、p-クロロアニリドも同程度であつた。之に反して、これ等アニリド類の B 效果は低劣で A 效果と興味ある對稱をなし、p-クロロアニリドの B 效

果はアニリドより稍と向上したが不十分であつた。他方、アリルエステル類のA効果は何れも低劣で、クロロ、デクロロ、トリクロロフェニルエステルの如くフェノール成分に鹽素原子を導入した化合物のA効果は幾分向上したが尙不十分であつた。

3) 3, 4-デクロロベンゼンスルホン酸アルキルアミド モノアルキルアミドに就ては(2)同様A, B兩效果共に良好であつたがB効果が稍と秀れ、メチルアミドを最高としてアルキル基の炭素数の増加に伴い效果は次第に減少し、デメチルアミドはメチルアミドに多少劣つた。(メチルアミドは第2報参照)。これに對し第2報記載の如く2, 5-デクロロベンゼンスルホン酸メチルアミドはA, B兩效果共に不十分であつた。一方前述のp-クロロベンゼンスルホン酸及びこれと對應した3, 4-デクロロベンゼンスルホン酸のアルキルアミド類の效果は夫々A, B兩效果共に殆ど同等であつた。以上の結果から此等の化合物に於てはベンゼン核中の鹽素原子数の増加は必ずしも效果向上の條件ではなくむしろ核中の鹽素原子の位置が效果と密接な關係をもつ事が推測された。

合成法——供試化合物は全て著者が合成したもので、その合成法は化合物の種屬毎にその初めに記した。化合物中既に文献に記載あるものは使用した化合物の融點と融點の參考に該化合物に關する文献の所在を記した。

フォスフォニウム鹽(第2報参照) トリアリルフォスフィン1モルをアルキルハライド等1モルと約5倍量のトルエン溶液で還流冷却下1~10時間煮沸し析出した結晶を濾別、ベンゼンで數回洗滌後乾燥し、水から再結晶した。收量殆ど定量的。

1) トリ-p-トリルメチルフォスフォニウム沃化物 トリ-p-トリルフォスフィン (m. p. 144~145°) (p-クロロトルエン、三鹽化磷を脱水ベンゼン中でナトリウムと反應せしめて得た) (Michaelis ; *Ann.*, 315, 79) 3.0g (1/100 モル) をトルエン 20c.c. に溶解、沃化メチル 1.4g (1/100 モル) を加え1時間煮沸反應せしめて 4.3g の結晶狀粗生成物を得た。冷水に難溶、水から再結晶して m. p. 187~189° の無色微細板狀結晶を得た。

分析値, C, 58.77% ; H, 5.56%

$C_{22}H_{24}PT$ としての計算値, C, 59.18% ; H, 5.42%

2) トリ-P-トリルベンチルフォスフォニウム鹽化物 トリ-P-トリルフォスフィンを鹽化ベンチルと5時間反應せしめた。水から再結晶して m. p. 278~280° 無色微細板狀結晶、冷水に可なり易溶

分析値, C, 78.33% ; H, 6.83%

$C_{28}H_{28}PCl$ としての計算値, C, 78.01% ; H, 6.55%

3) P,P,P,P',P',P' -ヘキサ-p-トリルエチレンビスフォスフォニウム臭化物

トリ-p-トリルフォスフィンを過剰の臭化エチレン (b. p. 128~131°) と反應せしめた。水から再結晶して m. p. 281~283°, 無色微細板狀結晶。

分析値, C, 66.06% ; H, 6.36%

$(C_{22}H_{23}PBr)_2$ としての計算値, C, 66.32% ; H, 5.83%

4) トリフェニルメチルフォスフォニウム鹽化物 m. p. 210~211° (Michaelis ; *Ber.*, 27, 273)

5) トリフェニルメチルフォスフォニウム沃化物 m. p. 182~184° (Michaelis ; *Ann.*, 229, 310)

6) トリフェニルエチルフォスフォニウム臭化物 トリフェニルフォスフィン (m. p. 78~79° : Michaelis ; *Ann.*, 229, 298) と臭化エチルを反應せしめた。水から再結晶して m. p. 201~202° 無色微細板狀結晶。

分析値, C, 64.38% ; H, 5.06%

$C_{20}H_{20}PBr$ としての計算値, C, 64.67% ; H, 5.43%

7) トリフェニル-n-ブチルフォスフォニウム臭化物 トリフェニルフォスフィンと n-臭化ブチル (b. p. 99~101°) を反應せしめた。水から再結晶して m. p. 231~233°, 無色微細板狀結晶。

分析値, C, 65.75% ; H, 5.34%

$C_{22}H_{24}PBr$ としての計算値, C, 66.15% ; H, 6.06%

8) P,P,P,P',P',P' -ヘキサフェニルエチレンビスフォスフォニウム臭化物 文献には水に難溶とあるも水に易溶な無色針狀 (或は板狀) 結晶。 m. p. 298~300° (Michaelis ; *Ber.*, 15, 874)

9) トリフェニル- α -ナフチルメチルフォスフォニウム鹽化物 α -クロロメチルナフタレン (b. p. 162~163°/20mm) とトリフェニルフォスフィン (m. p. 78~79°) を10時間トルエン中で煮沸反應せしめた。水より再結晶して m. p. 282~284°, 無色微結板狀結晶、溫水にも可なり難溶。

分析値, C, 78.95% ; H, 5.03%

$C_{29}H_{24}PCl$ としての計算値, C, 79.44% ; H, 5.52%

10) トリ-p-トリルメチルフォスフォニウムナイトレート (1) と硝酸銀との複分解に依つて得た。水から再結晶して m. p. 165.5~166.5° 無色微細板狀結晶。溫水に易溶。

分析値, C, 68.96% ; H, 6.16%

$C_{22}H_{24}O_3NP$ としての計算値, C, 69.26% ; H, 6.35%

11) トリフェニルベンチルフォスフォニウムナイトレート トリフェニルベンチルフォスフォニウム鹽化物

(m. p. 309~310°) (第2報参照)と硝酸銀との複分解によつて得た。水より再結晶して m. p. 215~217° (分解)の無色微細板結晶。冷水に難溶。

分析値, C, 72.33%; H, 5.56%

$C_{25}H_{22}O_3NP$ としての計算値, C, 72.25%; H, 5.35%

12) トリフェニルベンジルフォスフォニウムサルフェート(?) トリフェニルベンジルフォスフォニウム鹽化物と硫酸銀との複分解によつて得た。水に極めて易溶, 水から再結晶して m. p. 220~222° の無色粉末状結晶を得たが, 分析結果は計算値と一致せず構造に多少疑問はあるが恐らく上記物質と考えられる。

13) トリフェニル- ω -クロロ-n-ヘキシルフォスフォニウム鹽化物(?) トリフェニルフォスフィンに過剰のヘキサメチレンジクロライド ($Cl(CH_2)_6Cl$; b. p. 86~93°/17m.m.) と15時間煮沸反應せしめて油状生成物を得た。これを少量の酒精に溶解しエーテルを加えて放置して無色長針状結晶を得たが鋭敏な融點を示さなかつた。冷水に難溶。

14) トリフェニルメチルフォスフォニウムメチルサルフェート(?) トリフェニルフォスフィンに當量のジメチル硫酸を作用せし油状物質を得た。酒精に溶解しエーテルを加えて放置するも結晶を得ず油状物質を分離した。真空乾燥器中に長期間放置せば淡黄色結晶状塊を與えたが鋭敏な融點を示さなかつた。水に易溶。

15) トリフェニルメチルフォスフォニウム-p-トリルサルフェート(?) トリフェニルフォスフィンにp-トリルエンスルホン酸メチルエステルを作用せしめて得た。(14)同様にしても結晶を得られず, 水に易溶な淡黄色結晶状塊を得た。以上(13), (14), (15)は純粋な結晶として得られなかつた爲分析未済ではあるが恐らく夫々記述の物質と考えられる。

p-クロロベンゼンスルホン酸アミド及びエステル; p-クロロベンゼンスルホン酸鹽化物, b. p. 135~138°/6mm (m. p. 52~54°) (Goslich; *Ann.*, **180**, 106) を常法によりアミド或はエステルとした。

16) p-クロロベンゼンスルホン酸アミド, m. p. 144~145° (Otto; *Ann.*, **143**, 108)

17) p-クロロベンゼンスルホン酸メチルアミド m. p. 60~61° (Baxter; *J. Chem. Soc.*, **107**, 1818)

18) p-クロロベンゼンスルホン酸チメチルアミド m. p. 79~80°, (瑞西特許, 245679 *C. A.*, **43**, 5801)

19) p-クロロベンゼンスルホン酸-n-ブチルアミド 酒精から再結晶して m. p. 50.5~51.5°, 無色小板状結晶

分析値, N, 5.77% (キールダール法, 以下窒素分析

は同様)

$C_{16}H_{14}O_2NSCl$ としての計算値, N, 5.65%

20) p-クロロベンゼンスルホン酸-n-デシルアミド 石油エーテルより再結晶して m. p. 73~74° 無色板状結晶。

分析値, N, 4.46%

$C_{16}H_{26}O_2NSCl$ としての計算値, N, 4.22%

21) p-クロロベンゼンスルホン酸-n-ドデシルアミド 酒精より再結晶して m. p. 85.5~86.5° 無色鱗片状結晶。

分析値, N, 4.09%

$C_{18}H_{30}O_2NSCl$ としての計算値, N, 3.89%

22) p-クロロベンゼンスルホン酸セチルアミド 酒精より再結晶して m. p. 82~83°, 無色鱗片状結晶。

分析値, N, 3.60%

$C_{22}H_{38}O_2NSCl$ としての計算値, M, 3.37%

23) p-クロロベンゼンスルホン酸ビベリチッド 石油エーテルより再結晶して m. p. 100.5~101.5° 光澤ある無色小葉状結晶。

分析値, C, 50.27%; H, 4.93%

$C_{11}H_{14}O_2NSCl$ としての計算値, C, 50.85%; H, 5.44%

24) p-クロロベンゼンスルホン酸アニリド m. p. 104~105° (Wallach; *Ber.*, **9**, 426)

25) p-クロロベンゼンスルホン酸-p-クロロアニリド m. p. 146~147° (Baxter; *J. Chem. Soc.*, **107**, 1819)

26) p-クロロベンゼンスルホン酸-o'-クロロアニリド 酒精から再結晶して m. p. 77~78.5° 無色小針状結晶。

分析値, N, 4.76%

$C_{12}H_9O_2NSCl_2$ としての計算値, N, 4.63%

27) p-クロロベンゼンスルホン酸フェニルエステル 酒精から再結晶して m. p. 94~95° 無色小板状結晶

分析値, C, 53.42%; H, 3.48%

$C_{15}H_9O_3SCl$ としての計算値, C, 53.61%; H, 3.38%

28) p-クロロベンゼンスルホン酸-p-クロロフェニルエステル 酒精より再結晶して m. p. 88.5~89°, 無色針状結晶。

分析値, C, 47.11%; H, 2.23%

$C_{12}H_7O_3S_2Cl_2$ としての計算値, C, 47.53%; H, 2.66%

29) p-クロロベンゼンスルホン酸-o'-クロロフェニルエステル ベンゼンより再結晶して m. p. 111~112° 無色小板状結晶。

分析値, C, 47.28%; H, 2.80%

$C_{12}H_9O_3SCl_2$ としての計算値, C, 47.53% ; H, 2.66%

30) p-クロロベンゼンスルホン酸 2', 4'-ジクロロフェニルエステル 酒精から再結晶して m. p. 117~118° 無色針状結晶。

分析値, C, 42.92% ; H, 2.51%

$C_{12}H_7O_3SCl_3$ としての計算値, C, 42.65% ; H, 2.10%

31) p-クロロベンゼンスルホン酸 2', 4', 6'-トリクロロフェニルエステル 酒精より再結晶して m. p. 99~100° 無色粉末状結晶。

分析値, C, 38.25% ; H, 1.42%

$C_{12}H_6O_3SCl_4$ としての計算値, C, 38.72% ; H, 1.63%

32) p-クロロベンゼンスルホン酸フェニルエステル- α -カルボン酸 酒精より再結晶して m. p. 166.5~167.5° 無色小板状結晶。

分析値, C, 50.23% ; H, 2.77%

$C_{13}H_9O_5SCl$ としての計算値, C, 49.90% ; H, 2.90%

33) ハイドロキノビス (p-クロロベンゼンスルホン酸) エステル ピリジンより再結晶して m. p. 197~198°, 無色小板状結晶。

分析値, C, 46.53% ; H, 2.42%

$C_{18}H_{12}O_6S_2Cl_2$ としての計算値, C, 47.06% ; H, 2.64%

34) レゾルシンビス (p-クロロベンゼンスルホン酸) エステル ピリジンより再結晶して m. p. 97~99°, 無色粉末状結晶。

分析値, C, 47.63% ; H, 2.82%

$C_{18}H_{12}O_6S_2Cl_2$ としての計算値, C, 47.06% ; H, 2.64%

3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸アミド ; o-ジクロロベンゼン (b. p. 178~183°) を5倍量のクロロスルホン酸と 50~60° に4時間反応せしめ, 次で反應混合物を氷中に注入し分離した油状物質をベンゼンで抽出乾燥後蒸溜して得た 3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸

鹽化物 b. p. 145~148°/4m. を常法によりアミド化した。

35) 3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸チメチルアミド 酒精から再結晶して m. p. 130~131°, 無色鱗片状結晶。

分析値, N, 5.87%

$C_8H_9O_2N_3Cl_2$ としての計算値, N, 5.51%

36) 3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸-n-ブチルアミド 酒精より再結晶して m. p. 79~80°, 無色粉末状結晶。

分析値, N, 4.92%

$C_{10}H_{13}O_2NSCl_2$ としての計算値, N, 4.96%

37) 3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸-n-デシルアミド 酒精より再結晶して m. p. 66~68°, 無色鱗片状結晶。

分析値, N, 3.70%

$C_{16}H_{25}O_2NSCl_2$ としての計算値, N, 3.82%

38) 3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸-n-デシルアミド 酒精から再結晶して m. p. 68~70° 無色鱗片状結晶。

分析値, N, 3.86%

$C_{18}H_{29}O_2NSCl_2$ としての計算値, N, 3.55%

39) 3, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸ビベリチッド 酒精から再結晶して m. p. 131~132°, 光澤ある無色板状結晶。

分析値, C, 45.56% ; H, 4.64%

$C_{11}H_{13}O_2NSCl_2$ としての計算値, C, 44.90% ; H, 4.46%

本研究に當り岩本教授の御指導を賜り學生木川祐康君の御援助を頂いた。又ヘキサメチレンジクロライドは東工大岩倉義男氏から御惠與になつたものである。尙研究費は文部省科學研究費によつた。併せて感謝の意を表する

(昭和25年7月17日受理)

急 告

○通常會費納入依頼の件

本年度(4月~12月)通常會費金 300 圓未納の方に對しては會則により御送金ある迄 10 月號より送本を停止致します。本號帶封に「乞會費送金」と捺印ある方は至急御送金願上げます。