

B. H. C の化学的定量法について

平 本 実, 北 市 宣 之

Chemical analytical studies of Gammexane (B. H. C.)

Minoru Hiramoto and Nobuyuki Kitaichi

B. H. C は殺虫効果大なるためと製造行程が紫外線或は苛性曹達を触媒としてベンゾールに塩素を作用すると言う簡単のため広く使用されるようになった。B. H. C は正確に言へば 1. 2. 3. 4. 5. 6 Hexa-chlorocyclohexane であり立体構造上今日まで α . β . γ . δ . ϵ の 5 種の異性体が知られてゐる。この内殺虫効果のあるのは γ 体のみで従つてアメリカ等では Gammexane と B. H. C を呼んでゐる。B. H. C の粗製品中 γ 体は大体 8~12% と言はれてゐるがなんと言つても γ 体が有効成分なのでその含量が製品の品位を決定する。

B. H. C 全体の定量は比較的容易であるが γ 体だけの定量分析は甚だ面倒である。一般には物理学的な方法たとえば氷点降下法、赤外線吸収スペクトル法、ポラログラフ法を用いてゐるが、氷点降下法は一回の測定に於て γ 異性体の純結晶を少くとも 10g を必要とした検体中に反応副生物或は中間反応物が混じてゐると誤差が大となり実用性に乏しい。赤外線吸収スペクトル法やポラログラフ法は γ 体の定量に実際に使われてゐるが高価な装置を必要として手軽と言うことはできない。それ故特別の器具を必要としない化学的定量法があればそれにこしたことはない。B. H. C の 6 個の塩素の内異性体の種類

によつてアルカリの作用による脱塩酸分解の反応速度には当然差があることが考えられる。実際に β 体はアルカリにより分解され難く ϵ 体は含量が少く無視すること出来、作用温度がうまく条件に適しさをすればアルカリ分解により γ 体の量を測定することが出来ると言われてゐる。この一方法として J. B. La Clair¹⁾ は最近次に述べる如く報じてゐる。即ち B. H. C の純結晶 0.1g を秤取し 95% アルコール 50c.c. に溶解し 0° に冷す。之に予め 0° に冷却した n 酒精製カリ 10c.c. を加え同様 0° に保つ、このことは同時に 2 試料について試み一方は 15 分後硝酸 (1:3) 10c.c. を加え反応を停止させる。他方は 50 分後に同様に操作する。之に n/10 硝酸銀の一定過剰量を加え標示薬として 10% 鉄明礬液 2c.c. と 0.1% パラニトロフェノール液 5ccn を加え硝酸銀の過剰を n/10 ロダンアンモンで逆測する。逆測に要した n/10 ロダンアンモン量より n/10 硝酸銀量を求め 15 分の場合と 50 分の場合の脱塩酸された Cl 量を次式に当てはめて γ 体の量を知る。

γ 体 % = 8 (50 分の場合の Cl% - 15 分の場合の Cl%) - 8.20 吾々は本法を Fp 153°~155° の B. H. C の結晶を使用して再検討してみた。その結果を示せば次図の如くであつた。

	n/10 NH ₄ SCN の滴定量	n/10 AgNO ₃ の消費量	時 間	脱塩酸された Cl の量 (%)	γ 体の %
I	5.16cc	4.84cc	15分	17.18%	17.68~20.76%
	6.10cc	4.90cc		17.40%	
	4.19cc	5.81cc	50分	20.63%	
	4.14cc	5.86cc		20.80%	

1. J. B. La Clair: Chem. Abst. 5159 (1948)

II	2.36cc	7.64cc	15分	27.12%	22.20~23.64%
	1.29cc	8.71cc	50分	30.92%	
	1.24cc	8.76cc		31.10%	
III	3.87cc	6.13cc	15分	21.74%	0.92~4.20%
	3.81cc	6.19cc		21.97%	
	3.49cc	6.51cc	50分	23.11%	
	3.44cc	6.56cc		23.29%	
IV	4.89cc	5.11cc	15分	18.14%	0.92~4.04%
	4.83cc	5.17cc		18.35%	
	4.51cc	5.49cc	50分	19.49%	
	4.46cc	5.54cc		19.67%	
V	4.19cc	5.81cc	15分	20.63%	7.16~9.96%
	4.14cc	5.86cc		20.80%	
	3.60cc	6.40cc	50分	22.72%	
	3.55cc	6.45cc		22.90%	
VI	4.62cc	5.38cc	15分	19.10%	23.88~25.32%
	4.57cc	5.43cc		19.28%	
	3.44cc	6.56cc	50分	23.29%	
VII	2.69cc	7.31cc	15分	25.95%	20.76~23.88%
	2.63cc	7.37cc		26.16%	
	1.61cc	8.39cc	50分	29.78%	
	1.56cc	8.44cc		29.96%	
VIII	5.53cc	4.47cc	15分	15.87%	25.32~26.76%
	5.48cc	4.52cc		16.05%	
	4.30cc	5.70cc	50分	20.24%	

斯くの如く本法は僅かの條件の差も脱塩酸に大きな影響を與えるものの如く計算によつて得られた γ 体の%は 0.92~26.76% と大きく動搖し到底定量法として使用し得べくもない。従つて B. H. C の化学的定量法は更に深く研究されねばならない。

本報告の要旨は著者の一人北市により昭和25年11

月5日第2回日本薬劑師協会北陸支部學術発表會に於て講演せるものである。

(昭和26年2月25日受理)

Summary

Quantitative determination's methode of B. H. C. (J. B. La. Clair. Chem. Abst. 5159. 1948) was reexamined with unexpected results.