

Bis(trichlorophenoxy) ethane(BTPE)의 合成 및 殺蟲效力에 關한 研究(I)

Studies on insecticidal activity and synthesis of Bis(trichlorophenoxy) ethane.

金 鍾 石*

金和雄* · 金明燁* · 姜信完*

李大秀** · 李義淳***

C. S. Kim

H. W. Kim* · M. Y. Kim* · S. W. Kang*

D. S. Lee** · E. S. Lee***

SUMMARY

Many of the chlorophenol derivatives are widely used as insecticides, herbicides and plant growth regulators. The function and use of these chemicals would be different according to the number of chlorine and their chemical structures. It was reported in this article that 1) Bis(trichlorophenoxy) ethane was synthesized with 2 mol-trichlorophenol and 1 mol-dibromoethane in 2 mol-Sodium hydroxide alcohol solution, and 2) the insecticidal activity of Bis(trichlorophenoxy) ethane was compared with Phenkapton, Tedion V-18, BHC, and DDT, on Citrus red mite, *Bombix mori* (Silk worm), and Daikon leaf beetle(*Phaedon brassicae*) 3) The toxicity of Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane and Bis(2, 4, 6-trichlorophenoxy) ethane was studied on mice. The following results were obtained.

- 1) Yield of Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane, 50.06%, m.p. 157~159°C, and yield of Bis(2, 4, 6-trichlorophenoxy) ethane, 32.60%, m.p. 162~163°C.
- 2) Insecticidal activity of Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane to Citrus red mite is stronger than that of Tedion V-18, and weaker than that of Phenkapton.
- 3) Insecticidal activity of Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane to *Bombix mori* is weaker than those of BHC and DDT.
- 4) Insecticidal activity of Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane to Daikon leaf beetle proved to be ineffective.
- 5) Five grams of Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane and Bis(2, 4, 6-trichlorophenoxy) ethane per kg of body weight respectively were given to mice orally, and none of the mouse was killed by it after a period of 72 hours. Therefore it seems that there is almost no toxicity.

I 緒 論

Chlorophenol의 誘導體는 農業의 殺蟲劑, 除草劑 및 落果防止劑 등으로 널리 使用되고 있다. 이들은 鹽素原子의 數 및 그의 化學構造에 따라 그 作用 및 用途가 相異하다. 著者들은 Bis(p-chlorophenoxy) methane(Neotran)과 類似한 構造式을 가진 Bis(trichlorophenoxy) ethane(BTPE)을 合成하여 “귤응애”(Citrus red mite), “누에”(Silk worm, *Bombix mori*), “무우일벌레”(Daikon leaf

beetle, *Phaedon brassicae*)에 對한 殺蟲作用을 0-0-diethyl-S-(2, 5-dichlorophenyl mercaptomethyl) dithiophosphate (phenkapton), 2, 4, 5, 4-Tetrachlorodiphenylsulfone (Tedion V-18), Benzene hexachloride(BHC) 및 1, 1, 1-Trichloro-2, 2'-bis(p-chlorophenyl) ethane(DDT) 등과 比較觀察하고 아울러 BTPE의 毒性을 檢討하였다.

II 合 成

Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane(2, 4, 5-BTPE) 및

* 慶北大學校 醫科大學 : School of Medicine, Kyungpook Nation. Univ.

** 慶北大學校 文理科大學 : Coll. of Liberal Arts Science, Kyungpook Nation. Univ.

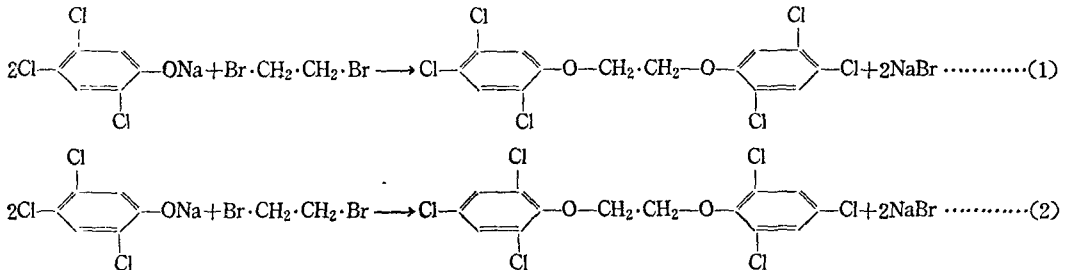
*** 慶北大學校 農科大學 : Coll. of Agr. Kyungpook Nation. Univ.

1. 原料藥品

2,4,5-Trichlorophenol(2,4,5-TCP), 2,4,6-Trichlorophenol(2,4,6-TCP), 1,2-Dibromoethane 및 Sodium hydroxide는 Matheson colemann and bell 과 Merck製 및 和光

2. 合成方法

2,4,5-BTPE 및 2,4,6-BTPE의 合成過程을 反應式으로 表示하면 다음과 같다.



(1) Bis(2,4,5-Trichlorophenoxy) ethane의 合成

250ml 三口플라스크에 還流冷却器·攪拌器 및 分液濾斗를 裝置하고 2,4,5-Trichlorophenol 15g을 94% Ethyl alcohol 30ml에 溶解시킨다. 이에 40% Sodium hydroxide solution 8cc를 加하여 75°C 水浴上에서 잘 교반한다. 여기에 Dibromoethane 7.5g(3.5ml)을 分液濾斗로부터 約 6時間동안 滴下하여 75°C를 維持하면서 18時間 反應시킨다 反應完了 後 冷置하여 生成된 結晶을 吸引濾過한다. 未反應의 2,4,5-TCP와 Dibromoethane 및 副生한 NaBr를 除去하기 爲하여 94% Ethyl alcohol 및 蒸溜水로 數回 洗滌하여 粗品 9.5g(59.4%)을 얻는다. 다시 Chloroform으로 再結晶하여 m.p. 157~159°C인 物質 8g(50.06%)을 얻는다.

(2) Bis(2,4,6-trichlorophenoxy) ethane의 合成

이와 같은 方法으로 250ml 三口플라스크에 還流冷却器·攪拌器 및 分液濾斗를 裝置하고 2,4,6-Trichlorophenol 15g을 94% Ethyl alcohol 30ml에 溶解시킨다. 이에 40% Sodium hydroxide solution 8ml를 加하여 75°C 水浴上에서 잘 攪拌하여 完全히 溶解시킨다. 여기에 Dibromoethane 7.5g(3.5cc)을 分液濾斗로부터 約 6時間동안 滴下하여 75°C 水浴上에서 18時間 反應시킨다. 反應完了 後 放冷하여 生成된 結晶을 吸引濾過한다. 未反應의 2,4,6-trichlorophenol과 Dibromoethane 및 副生한 Sodium bromide를 除去하기 爲하여 94% Ethyl alcohol 및 蒸溜水로 數回 洗滌 乾燥하여 粗品 6.5g(41.30%)을 얻는다. 이를 다시 Chloroform으로 再結晶하여 m.p. 162~163°C의 物質

5.2g(32.60%)을 얻는다.

3. 確認試驗

上記反應에서 生成된 物質을 確認하기 爲하여 Solubility test, 1% FeCl₃에 對한 呈色反應, Mohr's method에 依한 NaBr의 定量, 元素分析을 하였다.

(1) 2,4,5-BTPE와 2,4,6-BTPE를 Solubility test를 한 結果 Ether·Chloroform 및 Benzene에는 可溶性이고 물, Ethyl alcohol 및 5% NaOH에는 不溶性이었다(第1表).

(2) 反應 (1)에서 生成된 m.p. 157~159°C의 物質(2,4,5-BTPE)과 反應 (2)에서 生成된 m.p. 162~163°C의 物質(2,4,6-BTPE)에 對하여 1% FeCl₃ 溶液의 呈色反應은 陰性이었다(第1表).

(3) 反應 (1) 및 反應 (2)에서 副生한 NaBr를 Mohr's method에 依하여 定量한 結果 理論值 4.65g에 對하여 實測值가 各各 4.43g, 4.38g(理論值의 95.9%, 94.3%)을 얻었다(第2表).

(4) 生成된 두 物質을 元素分析한 結果 「()內는 理論值」 2,4,5-BTPE에서 C; 40.05%(39.95%), H; 1.82%(1.90%), O; 7.72%(7.62%), Cl; 50.51%(50.54%)이며 2,4,6-BTPE는 C; 39.94%(39.95%), H; 1.92(1.90%), O; 7.68%(7.62%), Cl; 50.47%(50.54%)이다. 그리고 Rast method¹⁾에 依하여 分子量을 測定한 結果 各各 399.5~441.3(2,4,5-BTPE), 409.7~437.3(2,4,6-BTPE)이다.

以上 實驗結果로 미루어 볼 때 反應 ① 및 ②에서 副

Table 1. Some physical and chemical properties of 2,4,5-BTPE and 2,4,6-BTPE^{1), 2)}

Sample chemicals	m.p								Coloring test with 1% FeCl ₃
		Water	Alcohol	Ether	Benzene	Chloroform	5%NaOH	5%HCl	
2,4,5-BTPE	157~159°C	-	-	+	+	+	-	-	-
2,4,6-BTPE	162~163°C	-	-	+	+	+	-	-	-

生한 NaBr가 理論値에 對하여 各各 95.9%, 94.3%를 實測할 수 있고, 1% FeCl₃反應에 對하여 陰性인 것으로 보아 生成物은 Phenol性-OH基가 없는 2, 4, 5-BTPE 및 2, 4, 6-BTPE가 生成하였음을 推測할 수 있다.

또한 Solubility test에서 5% NaOH에 不溶性인 것으로 보아 -OH基가 存在하지 않음을 더욱 確證할 수 있다.

그리고 元素分析의 結果 實測値가 理論値에 對하여 實測誤差 範圍內에서 매우 近似함을 미루어 볼 때 上記 推測을 더욱 確實하게 한다.

以上の 結果를 表示하면 다음과 같다.

Table 2. The amount of NaBr involved in the reaction (Mohr's method)³⁾.

Sample chemicals	Calculated value	Found value
2, 4, 5-BTPE	4.65 g	4.43 g(95.9%)
2, 4, 6-BTPE	4.65 g	4.38 g(94.3%)

Table 3 The value of analytical elements of 2, 4, 5-BTPE and 2, 4, 6-BTPE.

Sample chemicals	C (39.95%)	H (1.90%)	O (7.62%)	Cl (50.54)
2, 4, 5-BTPE	40.05%	1.82%	7.72%	50.51%
2, 4, 6-BTPE	39.94%	1.92%	7.68%	50.47%

III Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane (2, 4, 5-BTPE)의 殺蟲效果

※ 實驗材料 및 實驗方法

(1) 實驗材料

供試蟲: 本實驗에 使用된 供試蟲은 "귤응애"(Citrus red mite), "누에"(Silk worm, *Bombix mori*) 및 "무우잎벌레"(Daikon leaf beetle, *phaedon brassicae*)이다.

귤응애는 大邱市 山格洞 所在의 1944년 以後 全히 藥을 使用한 일이 없는 탱자나무에서 採集하였고 누에는 慶北大學校 農科大學 蠶學教室에서 履代飼育中인 白頭錦江 3齡蟲이며 무우잎벌레는 慶北大學校 農科大學 蔬菜園에서 採集한 成蟲이며 雌雄은 區別하지 않았다.

實驗藥品: Bis(2, 4, 5-trichlorophenoxy) ethane(2, 4, 5-BTPE)는 著者들이 合成한 것이며 O, O-diethyl-S-(2, 5-dichlorophenylmercaptomethyl) dithiophosphate(phenkapton)는 瑞西 Geigy 製물, 2, 4, 5, 4'-Tetrachlorodiphenyl sulfone(Tedion V-18, Neotran)은 Philips Duphar 製이며 Benzene hexachloride(BHC), 1, 1, 1-Trichloro-2, 2'-bis(p-chlorophenoxy) ethane(DDT), Polyoxyethylated fatty alcohol(peregal-o)는 美製 市販品을 使用하였다.

귤응애의 殺蟲實驗에는 2, 4, 5-BTPE는 10mg을 Benzene 2ml에 溶解시킨 다음 0.2% Pereg-al-o 100cc 溶液

에 混和하여 0.01%를 만들어 使用하였고 Phenkapton 및 Tedion V-18은 各各 0.1% 乳劑(蒸溜水를 使用하여 Emulsion을 만들었음)를 使用하였다.

누에 및 무우잎벌레의 殺蟲實驗에는 2, 4, 5-BTPE, BHC 및 DDT의 0.1% Acetone 溶液(Acetone은 完全히 蒸發됨)을 使用하였다.

(2) 實驗方法

(1) 귤응애의 殺蟲實驗에는 CHIKARA TSUGAWA, MASATERU YAMADA^{5), 6)} 등이 使用한 方法에 準하여 탱자나무잎을 所定의 藥液에 60秒間 浸漬한 後 3分間 乾燥한 後 밑바닥에 물을 吸收시킨 脫脂綿이 깔린 直徑 9cm의 紗알레에 옮겨 20°C의 Incubator에서 20時間後에 藥效는 그 동안의 그 死蟲數로써 鑑定하였다. 여기에 使用한 탱자나무잎은 1944年以來 藥物이 接觸하지 않았던 크기가 均一하고 完全하고 生氣가 있는 것들이다.

(2) 누에 및 무우잎벌레의 殺蟲實驗에는 一般의으로 使用되는 Filter paper method^{5), 6)}에 依하여 藥液의 Acetone 溶液을 直徑 9cm의 東洋濾紙 No. 2에 藥液 1ml를 嵩고루 滴下한 後 Acetone이 完全 蒸發하고 乾燥시킨 後 直徑 9cm 紗알레에 깔고 供試蟲을 넣어 20°C의 Incubator에서 20時間 放置하였으며 藥效는 그 동안에 死亡한 蟲數로써 鑑定하였다.

以上 各 實驗은 一回에 各各 蟲體 10마리, 20마리, 10마리를 使用하였으며, 同一한 實驗을 5回 反復하고 그 成績을 統計處置하여 그 有意性을 檢討하였다.

IV 實驗結果 및 考察

(1) 귤응애의 殺蟲效果

第4表에서와 같이 2, 4, 5-BTPE의 0.01% 乳劑는 귤응애에 對하여 20時間 後에 14.3%의 殺蟲率을 보이고 Tedion V-18의 0.1%乳劑는 14.3%, Phenkapton 0.1% 乳劑는 83.6%의 殺蟲率을 各各 나타냈다. 그러나 對照群

Table 4. Effectiveness of some acaricides by dipping method against the citrus red mite on the leaf of trifoliolate.

Materials	Replication	Total No. of dead	Mortality corrected by Abbott	Total No. of treated mites
	1 2 3 4 5			
2, 4, 5-BTPE (0.01%)	1 2 2 1 2	8	14.3%	50
Tedion V-18 (0.1%)	2 1 2 1 2	8	14.3%	50
Phenkapton (0.1%)	9 8 8 9 8	42	83.6%	50
control(D.W)	- 1 - - -	1	-	50
control(peregal-o(0.2%))	- - - 1 -	1	-	50

L.S.D. at 5% level 6.367

은 殺蟲率은 없었다. 이 結果는 各 藥劑間에는 $F=8.38 > 5.95$ Pr 0.01 로서 1%의 有意性이 있었고 藥劑間的 差異의 有意性은 L.S.D.가 6.367 로서 2,4,5-BTPE는 Tedion V-18 보다 強하며 Phenkapton에 比하여 5% 有意性 差異로 떨어져 있다. 그리고 모두 Control에 比해서는 5% 有意性 差異로 殺蟲力의 差異가 認定되었다(第4表).

(2) 누에의 殺蟲效果

第5表와 같이 2,4,5-BTPE의 “누에”에 對한 殺蟲率은 20時間 後에 19.2%이며 BHC는 97.9%, DDT는 54.5%이다. 本實驗結果 藥劑間에는 $F=293.39 > 27.05$ Pr 0.01 로서 高度의 有意性이 있었고 藥劑間的 差異에 있어서는 L.S.D.가 8.480 으로서 各 藥劑 모두 5%의 有意性이 있었으며 殺蟲力은 BHC, DDT, 2,4,5-BTPE의 順序였다(第5表).

Table 5. Effectiveness of some insecticides by filter paper method against the silk worm.

Materials	Replication					Total No. of dead	Mortality corrected by Abbott'	Total No. of treated <i>Bombix mori</i>
	1	2	3	4	5			
2,4,5-BTPE (0.1%)	4	2	2	7	5	20	19.2%	100
BHC (0.1%)	18	20	20	20	20	98	77.9%	100
DDT (0.1%)	10	12	11	12	10	55	54.5%	100
Control (Acetone)	-	-	-	-	1	1	-	100
L.S.D. at 5% level						8.480		

(3) 무우잎벌레에 對한 殺蟲效果

第6表에서와 같이 2,4,5-BTPE는 무우잎벌레에 對해서 20時間 後에서 殺蟲力을 보이지 않았으며 BHC는 85.7%, DDT는 51.0%이다. 本實驗結果는 藥劑 間에는 $F=197.11 > 27.05$ Pr. 0.01 로서 1% 以上の 有意性이 있었고 L.S.D.는 4.56 으로서 藥劑 間的 差異에 있어서는 5% 有意性이 認定되며 BHC가 가장 強하고 다음이 DDT이며

Table 6. Effectiveness of some insecticides by filter paper method against the adult of Daikon leaf beetle.

Materials	Replication					Total No. of dead	Mortality corrected by Abbott'	Total No. of treated Daikon leaf beetle
	1	2	3	4	5			
2,4,5-BTPE (0.1%)	-	-	-	-	-	-	-	50
BHC (0.1%)	9	8	10	7	9	43	87.7%	50
DDT (0.1%)	5	6	6	5	4	26	51.0%	50
Control (Acetone)	-	-	-	-	1	1	-	50
L.S.D at 5% level						4.56		

2,4,5-BTPE는 全혀 殺蟲力이 認定되지 않았다(第6表).

V mice 에 對한 毒性

2,4,5-BTPE 및 2,4,6-BTPE는 體重 kg當 5g씩 mice 10마리에 經口投與한바 72時間 동안 한 마리도 죽지 않아 이들의 毒性은 적은 것으로 生覺된다.

VI 摘要

Chlorophenol 誘導體들이 農藥으로 많이 使用되고 있으므로 著者들은 Trichlorophenol과 Dibromoethane으로 Bis(2,4,5-trichlorophenoxy) ethane과 Bis(2,4,6-trichlorophenoxy) ethane을 合成하고 mice에 對한 毒性 및 Bis(2,4,5-trichlorophenoxy) ethane의 誘응애, 누에 및 무우잎벌레에 對한 殺蟲作用을 Phenkapton, Tedion V-18, BHC 및 DDT 등과 比較觀察하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) Bis(2,4,5-trichlorophenoxy) ethane의 yield는 8.0g (50.06%)(m.p. 157~159°C)이며 Bis(2,4,6-trichlorophenoxy) ethane의 yield는 5.2g(32.60%)(m.p. 162~163°C)였다.

(2) Bis(2,4,6-trichlorophenoxy) ethane의 誘응애(Citrus red mite)에 對한 殺蟲作用은 Tedion V-18 보다 強하고 Phenkapton에 比해서는 弱하다.

(3) 누에(*Bombix mori*)에 對한 殺蟲作用은 BHC 및 DDT 보다 弱하다.

(4) 무우잎벌레(Daikon leaf beetle)에 對해서는 殺蟲力이 없었다.

(5) 2,4,5-BTPE 및 2,4,6-BTPE는 體重 kg當 5g씩 mice에 經口投與한바 72時間 동안 한 마리도 죽지 않아 毒性은 적은 것으로 본다.

VII 引用 文獻

- 1) ELVAIN, S.M.M.(1958) The characterization of organic compound. p.44~79
JENKINS, G.L., CHRISTION, J.E. and HOGER, G.P.(1957) Quantitative chemical analysis. p.497~499
- 2) RASHING, Z.(1907) ang, 20 : 2066
WEILAND (1917) arch, 25 : 204
- 3) HAMILTON, L.F. and SIMPSON, B.G.(1959) Quantitative chemical analysis. p.299~300
- 4) LOWIS, F. FIESER(1957) Experiments in org-chemistry p. 21~22
- 5) TSUGAWA CHIKARA · MASATERU YAMADA · SHOEI SHIF ASAKI · NOBUYUKI OYAMA(1964) Japanese joui Appl. Ent. Zool., Vol. 8, No. 3, p.191~201
- 6) HONMA KENPEI · ARINBU TOSHIMA · HERCCHI FURIH/TA(1961) Japanese jour. Appl. Ent. Zool. vol. No. 4, p.222~229