

## BHC 異性質體의 活用に 關한 研究

除草劑로서 3-(2, 4, 5-trichlorophenyl) -1- methyl urea의 合成

李奎承 朴昌奎\*

濟州大學 學部部 · 서울大學校 農科大學\*  
(1979년 4월 3일 수리)

## On the Utilization of Inactive BHC isomers

Synthesis of 3-(2, 4, 5-trichlorophenyl)-1-methyl urea as a herbicide

Kyu-Seung Lee & Chang-Kyu Park\*

Jeju National University and College of Seoul National University\*

(Received April 3, 1979)

### Summary

Present study was carried out to reduce residual toxicity of BHC insecticides inherent in the organochlorine pesticides. For this end, r-isomer, the most potent insecticidal component among the BHC stereoisomers, was isolated and thus fortified by means of solvent precipitation. In parallel, 3-(2, 4, 5-trichlorophenyl)-1-methyl urea was prepared in good yield from technical BHC via 1, 2, 4-trichlorobenzene, 1, 2, 4, -trichloronitrobenzene, and 2, 4, 5-trichloroaniline. In addition, certain merit of the compound which make it possible to use as a herbicide is discussed.

The results are summarized as follows;

1. Recrystallizing technical BHC from methanol-water binary solvent system, r-isomer was enriched to 49.7% at 95% recovery of r-isomer.
2. By partitioning technical BHC in 85% of methanolic solution into chloroform, r-isomer was fortified to 89.6% at 90.5% recovery of r-isomer.
3. Yield of 1, 2, 4-trichlorobenzene from technical BHC was greatly dependent upon concentration of alkalies and to less degree on the alkalies.
4. Surfactants, in particular cationic a quaternary ammonium salt, increased yield of 1, 2, 4-trichlorobenzene from technical BHC by alkaline hydrolysis.
5. Conversion of 1, 2, 4-trichlorobenzene to 2, 4, 5-trichloronitrobenzene was effected almost quantitatively utilizing  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  nitrating agent at low temperature.
6. Yield of 91.4% was observed for the synthesis of 2, 4, 5-trichloroaniline by reducing 2, 4, 5-trichloronitrobenzene in the presence of iron turning and hydrochloric acid.

7. Overall yield based on BHC of 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea was 60.8%.

8. Inhibition effects, both germination and growth, 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea on several crops were found comparable to or more potent than those of linuron® and diuron®. In addition, it was also noted that susceptibility to the prepared compound depended upon the crops as well as specific part (shoots, roots) of the plant exposed to the chemicals.

## 緒 言

BHC(1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane)는 1943년에 우수한 殺虫力이 알려진 이래<sup>(15,62)</sup> 전 세계적으로 널리 사용되어온 有機鹽素系 살충제이다. 공업적으로 합성된 BHC는  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - 및  $\delta$ -를 포함한 8種의 立體異性質體와 微量의 hepta- 및 octachlorocyclohexane 을 함유하고 있다.<sup>(68)</sup> BHC 異性質體의 組成은 合成條件에 따라 차이가 있으며  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -의 順으로 減少하는데 이중 生物學的 毒性이 인정되는  $\gamma$ -異性質體의 含量은 13~15%라고 알려져 있다.<sup>(40,63)</sup>

한편 BHC는 光線, 熱, 空氣, 水分 및 酸等에 比較的 安定하므로<sup>(6,65,68)</sup> 土壤中에 長期間 殘留하게 되며<sup>(26,27,30,59)</sup> 이에 따른 河川, 湖水의 汚染과<sup>(33,41,44)</sup> 野生動物에의 蓄積을 초래하고 있으며<sup>(8,10,32)</sup> 소위 食品連鎖를 거쳐 果菜類等 農産物과<sup>(13)</sup> 酪農製品을 통해 人體에서 까지 檢出되고 있다.<sup>(1,17,28,67)</sup>

動物體內에서 BHC의 分解速度는 各 異性質體 別로 差가 있는데  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\alpha$ - 및  $\beta$ - 異性質體의 順으로 늦어진다.<sup>(40,66)</sup> 따라서 선진국가에서는 이미 BHC原劑에서  $\gamma$ -異性質體만을 分離하여<sup>(14,37,52,69)</sup> 그 含量을 99% 이상으로 強化한 lindane劑의 사용이 보편화되었으며, 아울러  $\gamma$ -異性質體를 제외한 기타 이성질체들의 알카리분해,<sup>(29,35,38)</sup> 촉매를 이용한 熱分解<sup>(21)</sup> 및 알카리분해<sup>(16,20)</sup>와 기타의 方法을<sup>(4,64)</sup> 통한 再利用方法에 關係 많은 연구가 이루어졌다. 이중 알카리分解法은 比較的 단순한 과정으로 脫鹽化水素化를 거쳐 高收率로 生成된 1,2,4-trichlorobenzene 은 2,5-dichlorophenol<sup>(13,39)</sup>과 2,4,5-trichlorophenol의 誘導體<sup>(21,55)</sup>, Chloroalkylbenzene類<sup>(49)</sup>, 2,4,5-trichloronitrobenzene<sup>(31,51)</sup>과 그 誘導體인 amine類<sup>(5,46,47)</sup>, 發色劑<sup>(48)</sup> 및 殺菌性化合物<sup>(36)</sup> 등을 合成하는 原料

로 利用된다.

國內에서는 1950年代初부터 BHC가 農藥用으로 쓰여져 왔으며 현재는 大單位 合成工場<sup>1)</sup>이 設立되어 年間 約 2000%의 原劑를 生産하고 있다. 1977년까지의 BHC劑의 사용량은 原劑로 환산하여 約 8000%에 達하는데 이 가운데 lindane劑의 사용은 0.5%에도 미달하며 더우기 國內합성이 이루어진 후에는 이 lindane劑의 사용은 全無하였다.<sup>(70)</sup> 따라서 이와같은 不合理한 BHC劑의 사용은 농업환경과 食品인 농작물에 廣範圍하고 중한 BHC汚染의 要因이 되었으며<sup>(53)</sup> 드디어는 生産의 制約을 받기에 이르렀다.

이에 本研究는 BHC의 異性質體中  $\gamma$ -異性質體를 高濃度 含有하는 製劑를 生産하기 위한 기초자료를 얻고 아울러 不活性 BHC 異性質體만을 利用하기 위하여 수행하였다. 溶媒抽出法으로 BHC原劑로부터  $\gamma$ -異性質體를 90% 含有하는 濃縮 BHC를 얻었으며, 또 BHC原劑를 alkali 分解하여 1,2,4-trichlorobenzene을 合成하였고 이로부터 2,4,5-trichloronitrobenzene, 2,4,5-trichloroaniline을 거쳐 高收率로 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methylurea를 合成하였으며 이 化合物을 몇가지 作物을 대상으로 發芽 및 生育抑制 效果를 觀察하였기에 이를 報告하는 바이다.

끝으로 本研究 수행에 研究造成費를 지원해주신 文教當局에 感謝드리는 바이다.

## 材料 및 方法

### 1. 實驗材料

BHC原劑, 韓國農藥株式製의 原劑를 使用하였으며  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, 및  $\delta$ -等 主要異性質體의 組成은 실험실에서 gas chromatograph로 分析하였다.

BHC 異性質體 標準品,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - 및  $\delta$ -異性質體(Analab Inc., U.S.A)로 農業技術研究所 農藥研究室에서 分讓받았음.

1) 韓國農藥株式會社

Trichlorobenzene; 1, 2, 3-, 1, 2, 4- 및 1, 3, 5-trichlorobenzene 의 位置異性質體 3種 (c.p. 級 和光純藥, Japan)

Gas liquid chromatograph; 2種을 利用하였다 Tracor MT-550(Tracor Instrument, U.S.A) Shimadzu GC- (shimadzu seishakusho, Japan)

IR-Spectro tometer; Perkin-Elmer 567, Grating In red spectrophotometer(Perkin-Elmer Corporation, U.S.A.)

UV-Spectropotometer; Varian cary 118 Ultraviolet Spectrophotometer(Varian Associates, U.S.A.)

Mass-Spectrophotometer; Finnigan 1015 Mass-Spectrophotometer(Finnigan Corporation, U.S.A.)

## 2. 實驗方法

### 1) BHC 原劑로부터 $\gamma$ -異性質體의 分離

BHC原劑 10g에 methanol 20ml를 가하여 室溫에서 2시간 진탕한후 減壓濾過하여 濾液에 各各 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 및 70%(V/V)의 물을 가해 methanol-물의 溶媒系에서 再結晶시켜 回收率, 異性質體의 分布等의 特性을 調査하였다.

BHC 原劑에 對한 methanol의 溶解特性을 실험하기 爲해 溶解溫度를 室溫, 40°C 및 65°C로 區分하여 BHC 原劑 10g에 methanol을 各各 1:1, 1:2 및 1:4(W/V)의 비율로 가하고 이를 各各 1시간, 2시간, 4시간 동안 진탕한후 減壓濾過하여 濾液에 1:1(V/V)의 비율로 물을 가해 再結晶시켰다. 生成된 再結晶물에 다시 1:1, 1:2 및 1:4(W/V)의 비율로 methanol을 가해 溶解시켜 이를 같은 方法으로 再結晶시켰고, 또 이를 chloroform에 同一한 비율로 용해시켜 溶液을 건조한 공기를 불어넣어 再結晶시켰다. 또한 BHC 原劑 25g에 methanol 50ml를 가하여 실온에서 2時間 동안 진탕 용해시켜 잠압여과하고 濾液을 分液濾斗에 옮겨 15%(V/V)의 물을 가한 후, 여기에 Chloroform을 各各 10%, 20%, 30% 40% 및 50%(V/V)씩 가하여 methanol에 용해된 BHC 의 各 異性質體를 chloroform 層으로 分配시키고 여기에 乾燥空氣를 불어넣어 再結晶하여 그 特性을 調査하였고, BHC 異性質體의 分析은 gas chromatograph로 行하였다.

2) BHC 原劑로부터 3-(2, 4, 5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 合成

### 1, 2, 4-trichlorobenzene의 合成

反應時間別 1, 2, 4-trichlorobenzene의 效率를 알아보기 爲해 反應器에 BHC 原劑 20g과 물 40ml 그리고 NaOH 10g(約 6N)을 가하여 砂浴槽上에서 各各 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간동안 反應시켰고, 反應溫度의 영향은 磷酸溶槽(0-磷酸 : m-磷酸 : 2 : 1(W/W))로 사용하여 97°C, 103°C, 108°C, 117°C 및 122°C에서 2時間동안 상술한 조건으로 alkali 분해시켰다. 알칼리의 종류와 反應比에 따른 1, 2, 4-trichlorobenzene의 收率을 알아보기 爲해 反應器에 BHC 原劑 20g과 물 40ml 를 가하고 여기에 NaOH 와 KOH 는 各各 3N, 6N, 12N 및 25N의 濃度로 또 Ca(OH)<sub>2</sub>는 1N, 2N 및 3N의 濃度로 가하여 실험하였다. 1, 2, 4-trichlorobenzene의 合成에 미치는 界面活性劑의 效果를 알아보기 爲해 陽이온 및 陰이온 계면활성제 各 1種씩과 非이온界面活性劑 2種을 BHC 原劑에 各各 0.5%, 1.0%, 2.0% 및 5.0%(W/W)의 비율로 添加하여 反應시켰다. Trichlorobenzene의 異性質體 확인은 gas chromatograph로 行하였다.

### 2, 4, 5-trichloronitrobenzene의 合成

反應器에 질산과 황산을 各各 19.5g과 107.8g 및 물 10.3g을 加하고 교반하면서 50g의 1, 2, 4-trichlorobenzene을 45°C에서 1分當 約 0.5g의 速度로 滴加한 후, 이를 60°C로 30分間 維持시키고 82~83°C에서 2時間동안 加熱하여 2, 4, 5-trichloronitrobenzene을 合成하였다. 生成物은 分液濾斗에 옮겨 酸層을 除去하고 溫水로 3回 反復 洗滌한 후 放置하면 黃色의 자극성있는 針狀結晶을 얻고, 이를 乾燥秤量하여 生成率을 調査하였다. 反應媒質에 따른 nitro化 收率을 檢討하기 爲해 酸類만을 加한것, 그리고 물과 等量의 acetic acid를 加한것을 比較하였고, 또 反應초기의 온도가 收率에 미치는 影響을 알아보기 爲해 1, 2, 4-trichlorobenzene을 滴加할 때의 溫度를 35°C, 45°C 및 55°C에서 各各 실험하였다. 2, 4, 5-trichloronitrobenzene의 構造確認을 爲해 IR-Spectroscopy와 UV-Spectroscopy를 이용하였고 아울러 m.p도 測定하였다. 또 gas chromatograph를 利用하여 純度를 측정하였다.

### 2, 4, 5-trichloroaniline의 合成

酸의 濃度에 따른 2, 4, 5-trichloroaniline의 收率은 反應器에 22.64g(0.1M)의 2, 4, 5-trichloronitrobenzene과 20g의 鐵粉 및 100ml의 물을

加한後 鹽酸을 各各 2.0ml, 2.5ml, 3.0ml, 3.5 ml, 4.0ml 또 5.0ml씩 가하여 98°C에서 3時間 동안 교반하면서 還流煮沸시켰다. 反應生成物은 反應終了와 함께 水蒸氣 증류법으로 回收한 다음 건조시켰다. 反應時間에 따른 收率을 조사하기 위해 위의 조건하에서 鹽酸 3.5ml를 가하고 反應時間을 各各 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 하여 비교 실험하였다. 2,4,5-trichloroaniline의 構造確認을 위해 KBr disc로 IR-Spectroscopy를 methanol에 용해시켜 UV-Spectroscopy로 또 m·p를, 測定하였으며 純度는 gas chromatograph로 조사하였다.

3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 合成

19.65g(0.1M)의 2,4,5-trichloroaniline을 유리마개가 있는 500ml의 Erlenmeyer flask에 넣

고 150ml의 toluene과 1.0ml의 triethylamine을 가하여 溶解시킨다. 여기에 5.7g(0.1M)의 methylocyanate를 가한 후 즉시 마개를 닫고 5分間 격렬하게 진탕시켜 실온에서 3時間 방치후 여과하여 건조시켰다. 合成한 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 純度는 gas chromatograph로 조사하였으며 구조의 확인은 UV-IR-및 mass spectroscopy와 元素分析을 遂行하였다.

上記한 5種의 化合物의 分析에 사용한 gas chromatograph의 分析條件은 Table 1과 같다.

3) 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 發芽 및 生育抑制效果

피(*Panicum crus-galli* L. var *frumentaceum* Hook. f), 보리(*Hordeum vulgare*, L. emend Lamark); 티모시(*Phleum pratense* L.), 배추

**Table 1.** Gas chromatograph operating conditions for the analysis of content and purity of compounds

	BHC isomer <sup>1)</sup> identification	1,2,4-trichl <sup>1)</sup> oro- benzene	2,4,5-trichloro <sup>1)</sup> nitrobenzene	2,4,5-trichl <sup>2)</sup> - oro- aniline	3-(2,4,5-trichloro <sup>2)</sup> phenyl)1-methyl urea
Column material	glass	glass	glass	stainless steel	stainless steel
Column length(ft)	3	3	3	3	3
Column packing material	11% OV-17+ QF-1 on 80- 100mesh Chro- mosorbW(HP)	11% OV-17+ QF-1 on 80- 100mesh chro- mosorbW(HP)	11% OV-17+ QF-1 on 80- 100mesh chro- mosorbW(HP)	10% OV-17 on 60-80mesh chro- mosorb W	10% OV-17 on 60-80mesh chro- mosorb W
Column temperature(°C)	200	200	190	170	170
Detector type	FID	FID	FID	TCD	TCD
Detector temperature	190	190	190	220	220
Carrier gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	He
Carrier gas flow rate	33(ml/min.)	33	45	1(kg/cm <sup>2</sup> )	1

1) Tracor MT-550 Gas Chromatograph

2) Shimadzu GC-3BT Gas Chromatograph

(*Brassia pekinensis* Rupr), 시금치(*Spinacia oleracea* L.) 및 당근(*Daucus corota* L.) 등 4科 6種의 植物에 對해 本 藥劑의 發芽 및 生育抑制效果를 조사하였다. petridish에 上記의 植物種子를 種類別로 一定數씩 놓고, 여기에 藥劑를 acetone에 溶解시켜 各各 100ppm, 500ppm, 1,000ppm, 2,500ppm 및 5,000ppm의 濃度가 되게 물로 稀釋시켜 少量의 리노 展着劑를 섞어 加한다. 發芽率은 發芽開始 3日後에 그리고, 生育調

査는 雙子葉이 나온 직후 實施하였으며, 各 處理모두 溶媒와 urea系 除草劑인 diuron 수화제(79.5%) 및 linuron 原劑(90%)를 對照로 使用하여 同一한 條件下에서 比較하였다.

## 結果 및 考察

1. BHC 原劑로부터  $\gamma$ -異性質體의 分離

지금까지 알려진  $\gamma$ -異性質體의 分離方法은 BHC

原劑를 petroleum ether<sup>(22)</sup>, ethanol<sup>(23)</sup>, methanol<sup>(12,14,51)</sup>, carbontetrachloride와 isopropanol<sup>(11)</sup>, polyalcohol類와 polychlorinated hydrocarbon類<sup>(37)</sup> 및 ethanol-benzen (6:4)의 混合溶媒<sup>(19)</sup> 등과 같은 有機溶媒에 溶解시켜 이들에 對한 各 異性質體의 溶解度差를 利用하는 物理的 方法이 대부분이었다. 이들 有機溶媒中에서도  $\alpha$ -와  $\beta$ -異性質體에 對한 溶解力이 낮으며 作用이

용이하고 가격이 저렴한 methanol을 利用하는 方法이 보편적으로 알려져 있다. 한편 本實驗에 使用한 BHC原劑의  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - 및  $\delta$ -異性質體別 分布比率를 各各 73.1%, 7.2%, 13.7% 및 5.5% 이었다.

BHC 原劑를 用해시킨 methanol 용액에 一定化의 증류수를 가하여 얻은 再結晶 BHC의 特性은 Table 2와 같다.

**Table 2.** Characteristics of recrystallized product of technical BHC from methanol-water binary solvent system

Water/methanol (V/V,%)	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
70	18.3	5.2	46.9	29.7	91.9
60	18.4	5.1	48.4	28.2	93.8
50	18.5	4.9	49.7	27.0	95.0
40	18.6	4.8	50.2	26.5	92.2
30	18.7	4.4	51.6	25.4	91.3
20	23.8	4.3	62.2	9.7	83.1

methanol-물 용매계에서 물의 비율이 높아질 수록 回收率은 증가하여 methanol:물/3:7(v/v) 일때 26.9%를 나타냈으나,  $\gamma$ -이성질체의 함유율은 이와 반대로 감소하여 含水率 70%일때 46.9% 이었으나 含水率 20%일때는 62.2%를 나타내고 있다. 한편  $\gamma$ -이성질체의 總回收率은 methanol:물/1:1(v/v)에서 95.0%를 보여주고 있으며 동시

에 45%의  $\gamma$ -이성질체를 함유한 BHC 재결정물을 얻을 수 있었다.

이와같은 加水法으로 Gruber 等<sup>(23)</sup>, 成田<sup>(52)</sup> 및 齋藤<sup>(60)</sup> 등도  $\gamma$ -이성질체를 總함유량의 80~95%를 회수하였다고 報告하였다.

溶解溫度, 時間 및 BHC 原劑/methanol의 比에 따르는 재결정 특성은 Table 3과 같다. 용해

**Table 3.** Effect of BHC/solvent ratio and extraction periods on the recrystallization characteristics of technical BHC from methanol-water binary solvent system

(1) Extracted at room temperature

Ratio of BHC/methanol (W/V)	Extraction period (hrs)	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
1:1	1	19.8	6.7	46.6	27.0	84.0
	2	20.0	6.4	47.3	26.5	90.5
	4	20.5	5.9	47.6	26.2	92.1
1:2	1	22.8	6.8	44.8	25.7	91.9
	2	22.9	6.4	44.8	25.8	94.5
	4	23.2	6.2	45.0	25.8	96.9
1:4	1	27.6	9.5	40.4	22.7	90.8
	2	27.3	9.4	41.0	22.5	93.7
	4	27.2	9.0	41.6	22.3	97.2

## (2) Extracted at 40°C

Ratio of BHC/methanol (W/V)	Extraction period (hrs)	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
1 : 1	1	22.0	7.5	44.8	25.7	81.8
	2	21.5	7.2	45.1	26.2	88.9
	4	20.5	7.1	46.5	27.9	93.3
1 : 2	1	23.4	8.4	42.9	25.5	88.6
	2	22.5	8.0	44.0	25.6	94.4
	4	22.1	7.9	44.2	25.9	96.5
1 : 4	1	28.3	10.3	40.4	21.1	89.6
	2	27.7	9.3	41.1	21.9	94.5
	4	27.2	8.8	41.2	22.9	96.5

## (3) Extracted at 55°C

Ratio of BHC/methanol (W/V)	Extraction period (hrs)	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
1 : 1	1	27.9	6.2	42.8	23.0	85.6
	2	25.7	7.4	43.3	23.6	90.1
	4	20.4	7.8	45.7	26.1	97.7
1 : 2	1	30.8	5.5	41.5	21.1	88.1
	2	26.5	6.9	42.8	23.7	95.0
	4	23.5	7.4	43.6	25.4	97.4
1 : 4	1	49.3	7.2	31.1	12.4	88.1
	2	44.5	7.9	34.6	13.0	87.4
	4	40.8	8.9	36.3	14.0	95.1

온도는 室溫, 40°C 및 65°C이였으며, 용해시간은 1시간, 2시간 및 4시간 이였고, BHC 원제에 대한 methanol의 比는 각각 1:1, 1:2 및 1:4 (w/v)이였으며 methanol-물/1:1(v/v)용매제에서 재결정 시켰다.

BHC에 대한 methanol의 比率이 증가함에 따라 回收率도 증가하였고, 異性質體의 組成은  $\alpha$ -와  $\beta$ -는 증가를 그리고  $\gamma$ -와  $\delta$ -이성질체는 감소하는 경향이였다. 또 용해시간이 經過함에 따라 回收率은 다소 증가하는 경향이였으며, 용해온도가 높아짐에 따라 同一처리에서의 回收率은 증가하는 경향이였으나  $\gamma$ -이성질체의 함유율은 낮아지는 경향을 보여주고 있다.  $\gamma$ -이성질체의 總回收率

은 처리에 따라 차이가 있어 74.0~97.7% 사이에 분포되어 있는데 실온에서는 BHC: methanol/1:4(W/V)에서 4시간 용해시키는 경우가 97.2%를 나타냈고(Table 3-(1)) 40°C의 경우에는 BHC: methanol/1:2(W/V)에서 2시간 용해시킨 경우에 96.5%를 (Table 3-(2)), 또 65°C에서는 BHC: methanol/1:1(W/V)에서 4시간 용해시킨 경우에 97.7%의 높은 回收率을 보여주고 있다 (Table 3-(3))

한편 Dunn<sup>(14)</sup>은 BHC에 2倍量(W/W)의 methanol을 加하여 15°C에서 15分間을, 齊藤等<sup>(60)</sup>을 1.6倍量(W/W)의 methanol을 加하여 20°C에서 44時間을, 吉田<sup>(69)</sup>은 2/3倍量(W/W)의 me-

thanol 을 가하여 1시간동안 용해하는 것이 고효율이라고 보고하였다.

한편 BHC: methanol/1:2(W/V)의 비율로 室溫에서 2시간 溶解시켜 methanol:물/1:1(V/V)의 용매계에서 재결정시킨 BHC를 다시 methanol에 용해시켜 methanol-물 용매계에서 二次 재결정시켰을 때의 특성은 Table 4와 같다.

BHC에 대한 methanol의 비율이 증가함에 따

라 회수율은 증가하였고, 再結晶產物中  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -이성질체는 증가하였으나  $\delta$ -이성질체는 감소하였다. 용해시간이 길어짐에 따라 동일처리에서의 회수율은 증가하였으며  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -이성질체도 증가하는 경향이였다. 그러나 모든 경우  $\delta$ -이성질체의 組成比가 54.3%~82.4%로 증가하기 때문에 상대적으로  $\gamma$ -이성질체의 含有率이 낮아졌다.

**Table 4.** Recrystallization Characteristics of technical BHC recrystallized twice from methanol-water binary solvent system

Ratio of BHC/methanol (W/V)	Extraction period (hrs)	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
1:1	1	3.8	0.6	13.0	82.4	3.0
	2	5.7	1.0	18.9	74.4	6.0
	4	7.7	1.9	22.8	68.6	7.9
1:2	1	4.7	0.8	16.3	78.2	4.9
	2	6.3	1.6	21.3	70.8	7.8
	4	9.0	2.0	26.6	62.4	10.5
1:4	1	7.6	1.7	26.4	68.2	9.8
	2	8.1	1.9	27.9	62.2	11.4
	4	12.7	2.8	30.2	54.3	12.6

methanol-물 용매계 재결정물의 chloroform에 대한 2차 재결정특성은 Table 5와 같다. Chloroform의 비율이 높아질수록 회수율이 높아지며  $\gamma$ -이성질체의 組成比率도 높아지는 경향이였다. BHC: chloroform/1:4(W/V)에서는 93.2%의 회

收率로 56%의  $\gamma$ -이성질체를 함유하는 재결정물을 얻을수 있었는데, 이는 isopropanol과 benzene 등의 유기용매에 의한 재결정時보다 높은 효율을 나타내는 것이다.

BHC 원제를 methanol에 용해시켜 chloroform

**Table 5.** Recrystallization characteristics of technical BHC recrystallized from methanol-water binary solvent system and chloroform<sup>1)</sup>

Ratio of BHC/chloroform	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
1:1	21.5	2.0	48.5	27.9	26.3
1:2	20.7	0.0	51.8	27.5	43.9
1:4	18.7	0.0	55.9	25.4	48.6

1) : recrystallized product from methanol-water was purified again with chloroform

層으로 分配시켰을 때의 재결정 특성은 Table 6과 같다. methanol 용액에 대한 chloroform의 비율이 높아질수록 회수율은 증가하였으며 이성질체의 조성비는  $\alpha$ -,  $\beta$ -이성질체가 감소하는 경향을,  $\gamma$ -와  $\delta$ -이성질체는 증가하는 경향을 보여

주고 있다.  $\gamma$ -이성질체의 총회수율은 64.3~90.5% 까지로 나타났으며  $\gamma$ -이성질체의 함유율은 71.6~89.6%이었다. 특히 methanol: chloroform/1:1(V/V)인 경우 90.5%의 회수율로  $\gamma$ -이성질체의 함유율이 89.6%인 재결정물을 얻을수 있었는

**Taale 6.** Recrystallization characteristics of recrystallized product of technical BHC from methanol-chloroform solvent system<sup>1)</sup>

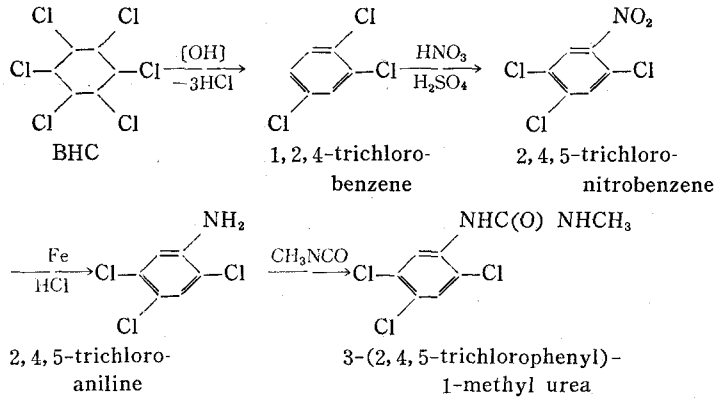
Ratio of Chloroform (%)	Composition of isomers (%)				Total recovery of r-isomer (%)
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
10	21.4	4.2	71.6	2.8	64.3
20	19.8	4.1	72.4	3.5	70.3
30	11.1	4.0	79.6	5.4	78.8
40	8.3	3.5	82.0	6.1	82.0
50	3.8	0.2	89.6	6.1	90.5

1): technical BHC in 85% methanolic solution is partitioned into chloroform

데 이는 工業的인 측면에서 의의가 있다고 본다.

BHC 原劑로 부터 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea 를 합성한 reaction scheme 은 다음과 같다.

**2. BHC 원제로 부터 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea 의 合成**

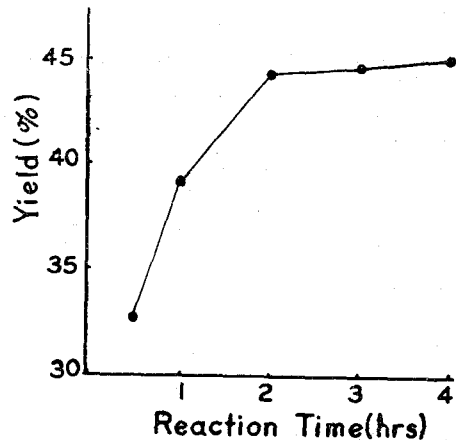


**1,2,4-trichlorobenzene 의 合成**

BHC 劑의 알카리 分解에 의한 trichlorobenzene 의 合成은 脫鹽化水素(dehydrochlorination) 過程이라고 말할수 있다. trichlorobenzene 은 鹽素의 置換位置에 따라 1,2,3-, 1,2,4- 및 1,3,5-異性質體等 3種의 位置 이성질체가 존재하며 특히 1,2,4-이성질체가 가장 많이 分布한다고 알려져 있다.<sup>(24,25)</sup> 또한 trichlorobenzene 을 製造하는데 사용되어진 알카리로는 대체로 NaOH,<sup>(2,29,35)</sup> K-OH<sup>(42)</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub><sup>(38,53,57)</sup> 液體암모니아<sup>(3)</sup> 그리고 NH<sub>4</sub>OH<sup>(7)</sup> 로 알려져 있다. 이 중 Ca(OH)<sub>2</sub>는 發熱反應이 심하며 加壓下에서만 높은 收率을 기대할 수 있고,<sup>(48,53)</sup> KOH는 NaOH와 비슷한 收率을 보이고 있으나 經濟性을 고려하여 NaOH가 가장 많이 이용되어 왔다.

6N-NaOH 溶液에서 BHC 原劑를 알카리 分解할때 反應時間에 따른 1,2,4-trichlorobenzene 의 收率은 Fig 1과 같다.

反應開始 1시간 후에는 39.1%, 또 2시간 후에는



**Fig. 1** Yield of 1,2,4-trichlorobenzene versus reaction time curve for alkaline hydrolysis of technical BHC<sup>1)</sup>

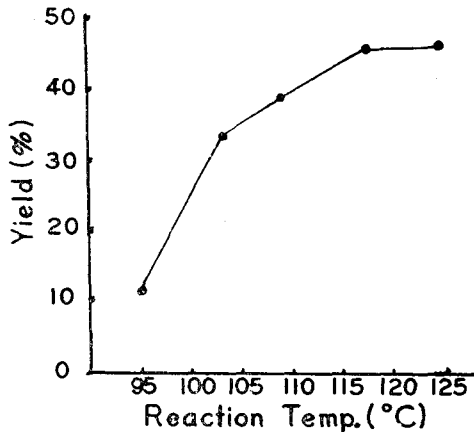
1) alkali concentration; 6N-NaOH

는 44.4%의 收率을 보였으나, 그 이상의 반응시



간에서는 수율의 증가를 認定할 수 없었다. 다른 研究者들도 1시간<sup>(2)</sup>부터 20시간<sup>(3)</sup> 사이에 反應이 完結되나 대부분 2시간이면 充分하다고 報告하였는데 이는 本 실험의 결과와도 일치하는 것이다.

또 同一條件下에서 反應溫度別 trichlorobenzene의 生成率은 Fig 2와 같은데 100°C 以下の 低溫에서는 生成率이 不良하였으나 溫度의 上昇에 比례하여 生成率은 增加하는 傾向이었으며 117°C에서는 45.3%를 그리고 123°C에서는 45.5%를 나타내고 있다. 이 결과는 100°C 以下에서는 生成율이 極히 低조하다는 Chodkowski 等<sup>(7)</sup>의 보고



**Fig. 2** Yield of 1, 2, 4-trichlorobenzene versus reaction temperature curve for alkaline hydrolysis of technical BHC<sup>(1)</sup>

1) reaction time; 2hrs

와 溫度에 比례하여 收率이 增加한다는 Heiskell 等<sup>(29)</sup>의 보고와도 附合되는 것이다.

한편 界面活性劑를 加하여 反應시켰을 때의 trichlorobenzene의 生成물은 Table 7과 같다. trichlorobenzene의 生成물은 가해진 界面活性劑의 含量에 比례하여 높아졌고 또 反應時間을 短縮시켜도 充分한 效果를 인정할 수 있었다.

界面活性劑의 種類別로는 陽이온 계면활성제가 가장 效果적이었는데 BHC에 대해 0.5%(W/W)를 가하였을 때에도 74.3%의 生成물을, 또 1%에서는 85.3%를 나타냈으나, 계면활성제의 비율을 더 이상 높혔을 경우에는 生成물의 증가는 鈍化되어서 5%를 가했을 때에도 85.9%를 보이고 있다. 陰이온 계면활성제는 BHC에 대한 첨가량에 比례하여 거의 直線의인 1, 2, 4-trichlorobenzene의 生成량 증가를 나타냈으나, 그 效果는 同一量을 첨가했을 경우 陽이온 계면활성제에는 미

치지 못했다. 또 非이온 계면활성제는 2種이 모두 낮은 生成效果를 보였으나 polyoxyethylene

**Table 7.** Effects of surfactants on the alkaline hydrolysis of technical BHC<sup>(1)</sup>

Surfactant (g)	Yield of 1, 2, 4-trichlorobenzene(%)			
	cation <sup>2)</sup>	non-ion	anion <sup>5)</sup>	
0.1	68.9	48.8 <sup>3)</sup>	28.8 <sup>4)</sup>	60.9
0.2	75.1	51.2	29.8	68.3
0.5	78.1	57.9	37.0	72.1
1.0	78.3	66.9	43.1	74.4

1); reaction mixture composed of  
technical BHC .....20 g  
NaOH .....10 g  
H<sub>2</sub>O .....40 ml

2); quarternary ammonium salt

3); Polyoxyethylene Polyarylated phenol-polymer

4); Triton X-114

5); calcium salt of dodecyl benzene sulfonic acid

polyarylated polyphenol polymer가 ethylene oxide 系인 Triton X-114 보다 效果적인 것으로 나타났다. Galat<sup>(21)</sup>는 7.5%의 IRA-400을 사용했고, 西田等<sup>(53)</sup>은 陽이온, 陰이온 및 非이온계면활성제를 각 2種씩 비교하였으며, Orlewski 等<sup>(54)</sup>은 quinoline 과 piperidine의 效率에 關係 보고하였다. 本 실험의 결과로 미루어 보아 계면활성제가 trichlorobenzene의 生成에 미치는 영향은 대단히 크며 특히 계면활성제의 종류와 반응량이 중요한 要因이 된다고 할수있다.

2, 4, 5-trichloronitrobenzene의 合成

1, 2, 4-trichlorobenzene에 窒酸과 磺酸을 nitro化劑로 이용하여 2, 4, 5-trichloronitrobenzene을 합성하는 방법은 Kutepov 等<sup>(38)</sup>의 방법에 準하였다. 2, 4, 5-trichloronitrobenzene의 收率에 미치

**Table 8.** Effect of nitrating agents on the yield of 2, 4, 5-trichloronitrobenzene

Yield of 2, 4, 5-trichloronitrobenzene(%)		
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
94.4	89.8	91.8

는 窒酸化劑의 효과는 Table 8과 같다.

窒酸과 黃酸을 이용한 nitro 化劑와 이에 물 醋酸을 가해 주었을 때를 비교한 결과 물을 가한 경우가 94.4%로 가장 효과적이었고 醋酸을 가한 경우가 89.8%로 가장 낮은 효율을 나타냈다. March<sup>(45)</sup>는 芳香族化合物의 nitro 化에는 물과 醋酸등을 反應媒로 이용하는 것이 효과적이라고 밝혔다.

또 初期反應溫度가 nitro 化에 영향을 준다는 사실은 일찌기 알려져 왔으며, 이에 본 실험에서는 반응초기 온도를 35°C, 45°C 및 55°C로 하여 비교실험 하였으며 그 결과는 Table 9와 같다. 45°C에서 반응시키는 경우가 94.4%로 가장 높은 생성률을 보였으며 35°C에서는 93.9% 그리고 55°C에서는 91.8%를 나타냈다. 加藤<sup>(35)</sup>는 50~60°C에서, Kutepov<sup>(38)</sup>는 40~50°C에서 좋은 효과를 얻었다고 보고하였는데 이중 後者が 더 효율이 높았으며 이는 본 실험의 결과와도 비슷한 것이다.

**Table 9.** Effect of initial temperature on the yield of 2,4,5-trichloronitrobenzene

Nitrating agent	Initial reaction temperature(°C)	Yield of 2,4,5-trichloronitrobenzene
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	35	93.9
	45	94.4
	55	91.8

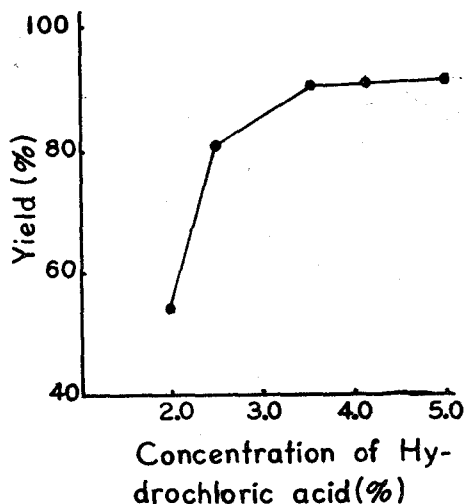
合成된 2,4,5-trichloronitrobenzene은 gas chromatogram 上에서 retention time 4.1分에서 主 peak가 나타났고, IR-spectrum 上에서는 1335 cm<sup>-1</sup>에서 C-NO<sub>2</sub>의 吸光帶를 確認할수 있었으며, UV-spectrum 上에서는 230nm에서 最大吸光值를 나타내었다. 또 acetone으로 精製한 本化合物의 m.p.는 56~56.5°C이었다.

2,4,5-trichloroaniline의 合成

2,4,5-trichloronitrobenzene을 還元시켜 2,4,5-trichloroaniline을 合成하게 되는데 일반적으로 nitro 化合物의 還元方法으로는 Fe<sup>(43)</sup>, Zn<sup>(34)</sup> 및 Sn<sup>(34)</sup> 등의 金屬에 酸을 가하는 방법이 많이 이용되고 있는데 본 실험에서는 이중 工業적으로 가치가있는 鐵粉을 사용하였다.

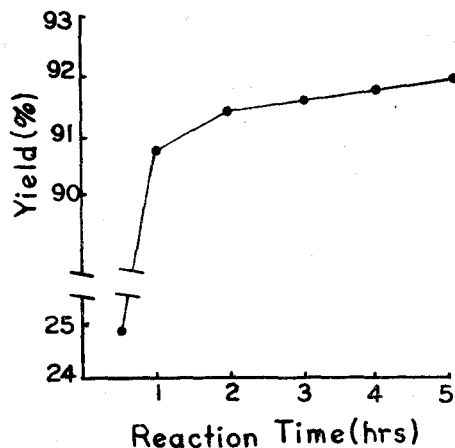
한편 加해준 鹽酸의 濃도에 따른 2,4,5-trichloroaniline의 合成收率을 보면 Fig. 3과 같다. 酸의 濃도가 2.0%일때는 53.7%만 생성되었으나

2.5%에서는 80.9%로 급격히 증가되었고, 3.5%에서는 91.4%를 나타내었으며 그 이상의 농도에서는 증가율이 鈍化되어 5.0%에서도 91.9%만을 나타낼 뿐이다. 水素發生에 적합한 稀鹽酸의 농도는 2~5%<sup>(35,38)</sup>로 알려져 있으나 본 실험에서는 3.5%가 효과적이었다.



**Fig. 3** Effect of hydrochloric acid concentrations on the yield of 2,4,5-trichloroaniline from 2,4,5-trichloronitrobenzene reaction time; 2hrs

또 反應時間에 따른 2,4,5-trichloroaniline의 生成효율은 Fig. 4와 같은데, 30分 반응시에는 24.8%로 아주 낮은 효율을 나타냈으나 1時間後에는 90.7%로 급증하였으며 2시간후에는 91.4%



**Fig. 4.** Effect of reaction time on the yield of 2,4,5-trichloroaniline from 2,4,5-trichloronitrobenzene

를 나타냈다. 그러나 2시간 이후의 증가율은 훨씬 둔화되어 5시간후에도 92.0%만을 나타냈을 뿐이다. 加藤<sup>(35)</sup>와 Kutepov 등<sup>(38)</sup>도 3~5시간이면 충분히 반응이 이루어 진다고 報告하였으며 이는 본 실험의 3시간과도 일치하는 경향이였다.

合成한 2,4,5-trichloroaniline의 m.p.는 96~96.5°C 이었고 gas chromatogram 上에서는 retention time 4.5分에서 單一 peak를 보여주고 있다. 또 IR-spectrum은 1385cm<sup>-1</sup>에서 C-N을 1610cm<sup>-1</sup>에서 N-H<sub>2</sub>를 그리고 3440~3490cm<sup>-1</sup>에서 Ar-NH<sub>2</sub>의 吸光帶를 나타내고 있으며 UV-spectrum은 310nm과 245nm에서 흡광대가 나타났으며 이중 245nm의 것이 최대치를 보였는데 이는 2,4,5-trichloronitrobenzene의 최대흡광과 장보다 15nm 만큼 移動된 것이다.

3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 合成

2,4,5-trichloroaniline에 Morschel 등<sup>(50)</sup>의 방법으로 製造된 methylisocyanate(CH<sub>3</sub>NCO)를 反應시켜 약 90.1%의 純度を 지닌 urea化合物을 89.8%의 收率로 合成하였는데, 이는 BHC原劑를 기준으로 60.8%의 收率을 나타내는 것이다.

한편 合成된 urea化合物의 構造確認을 위해 수행한 元素分析의 結果는 Table 10과 같다. C와 N는 理論含有率보다 다소 낮았으며, H와 Cl는 다소 높은 경향을 보여주고 있다.

**Table 10.** Elemental analysis of 3-(2,4,5-trichlorophenyl) 1-methyl urea

Element	Yield (%)	
	Theoretical	Experimental
C	37.87	37.68
H	2.76	2.82
N	11.04	10.84
Cl	42.01	42.14
O	6.32	6.52 <sup>1)</sup>

1); calculated value

또 이 化合物의 gas chromatogram을 보면 retention time 2.1分과 5.8分에 각각 peak가 확인되었는데, 後者가 主 Peak이었으며 또한 微量의 未反應된 2,4,5-trichloroaniline도 檢出되었다. IR-sepectrum은 1280cm<sup>-1</sup>에서 C-N을 1640~1660cm<sup>-1</sup>에서 >N-CO를 그리고 3300~3340

cm<sup>-1</sup>에서는 N-H의 吸光帶를 확인할수 있었다. 또 UV-spectrum은 300nm에서 最大吸光值를 나타냈는데, 이는 2,4,5-trichloronitrobenzene이나 2,4,5-trichloroaniline에 비교하여 최대흡광과장이 상당히 移動되었음을 알 수 있다. 또한 Mass-spectrum은 253.2/n.e에서 이 化合物의 全體分子量을, 그리고 194.5/m.e.에서 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N을 확인할 수 있었다. 또 m.p.는 216.5°~217°C 이었다. 이상의 結果로서 合成된 urea化合物은 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea임을 밝혔으며 아울러 이는 現在까지 알려진<sup>(71)</sup> 50여종의 urea系 除草劑와는 構造가 다른 새로운 化合物임이 확인되었다.

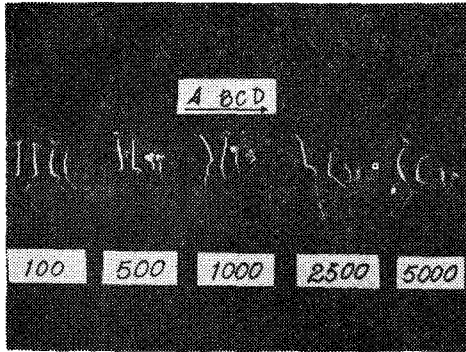
따라서 이 化合物의 各種 溶媒에 대한 溶解度는 Table 11과 같은데, isopropanol에 7,300ppm, methanol에 4,700ppm, ethylacetate에 4,500ppm 및 acetone에 4,150ppm의 順으로 水溶性 溶媒에 比較的 잘 용해되는 편이었으며, 油溶性 용매인 toluene에 300ppm, xylene에 80ppm의 용해도를 나타냈으나 benzene, hexane 및 물에는 전혀 용해되지 않는 것으로 나타났다.

**Table 11.** Solubility of 3-(2,4,5-trichlorophenyl) -1-methyl urea in various solvents at 18°C

Solvents	Solubility (ppm)	Solvents	Solubility (ppm)
Acetone	4,150	Hexane	insoluble
Acetonitrile	1,400	Isopropanol	7,300
Aniline	3,200	Methylene chloride	1,200
Benzene	insoluble	Methanol	4,700
Carbon tetrachloride	350	n-Butanol	2,000
Chloroform	2,000	Petroleum ether	40
Cyclohexane	60	Toluene	300
Ethylacetate	4,500	Water	insoluble
Ethyl ether	60	Xylene	80

### 3. 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 發芽 및 生育抑制力 檢定

3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea를 diuron®과 linuron®을 對照로하여 6種의 作物을 대상으로 發芽前處理하여 發芽率 및 生育抑制力을 비교하여 새로운 urea系除草劑의 活性을 조사하였다. 發芽率은 대체로 약제의 처리농도에 비례하여 낮아지는 경향이였으나 統計的 有意性은



**Fig. 5** Comparison of growth phase of Chinese cabbage treated with different concentrations of 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea diuron and linuron at the 7th day of germination  
 A: control  
 B: diuron  
 C: linuron  
 D: 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea  
 numerals denote concentration of treated chemicals in p.p.m.

認定할 수 없었다.

Fig. 5에는 發芽後 7일이 되는 배추의 生育抑制程度를 처리약제별로 濃度에 따라 비교한 결과인데, linuron®과 合成된 化合物은 500ppm부터 현저한 生育저해현상을 나타냈으며 특히 後者は 5,000ppm의 濃도에서는 發芽조차 되지 않았다. 그러나 diuron®은 2,500ppm에서도 무처리에 비해 生育저해현상을 인정할 수는 있어도 기타의 두 처리에 비해 저해정도는 아주 낮았다.

linuron®이 가장 저해정도가 심한 약제이었으며, 合成된 urea 化合物이 저해정도가 낮은 것으로 나타났다.

새로운 除草劑의 除草力評價에는 ED(Equivalent dose for response)를 利用하는 方法<sup>(18)</sup>이 알려져 있으며 본 실험에서도 ED<sub>10</sub>과 ED<sub>50</sub>를 算出하여 작물의 본 약제에 대한 感受性を 비교하였으며 그 결과는 Table 12와 같다.

대상작물이 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea에 10%가 저해받는 濃도는 지상부는 50~270ppm, 지하부는 60~360ppm 사이이며, 50%

**Table 12.** Dose response of some crops to 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea

		Barley	Barnyardgrass	Timothy-grass	Carrot	Spinach	Chinese-cabbage
ED 10 <sup>1)</sup>	Shoot	50	240	270	120	240	80
	Root	90	200	300	170	360	60
ED 50	Shoot	100	38,000	1,4000	7,400	2,050	200
	Root	150	3,260	4,200	18,200	3,040	180

1): Equivalent dose of a chemical inhibiting 10% of the growth response of control

가 저해되는 濃도는 지상부가 100~38,000ppm, 지하부가 180~18,200ppm이었다. 또 작물별로도 被害部位가 相異하였으며, ED<sub>50</sub>의 경우 피와 티모시는 地下部가 당근은 地上部가 저해가 심한 것으로 나타났다. 대체로 보리와 배추가 合成된 urea 化合物에 감수성이 예민한 편이었고, 피모시 및 당근은 저해받는 정도가 비교적 낮은 것으로 나타났다. 특히 禾本科의 3作物間에도 피해정도가 서로 달랐다는 事實은 중요한 것으로 屬間선택성의 有無에 관한 조사도 실시하여야 할 것이다. 그리고 全般的으로 6種의 供試作物로 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea의 活性를 조사하기에는 충분하지 못했으며 따라서 더욱 광범위한 작물과 잡초를 대상으로 除草力檢定을 실행

시켜야 할 것으로 생각한다.

## 要 約

殘留性 殺虫劑인 BHC의 合理的 使用方法을 찾기 위하여 溶媒抽出法에 의한  $\gamma$ -isomer를 分離 및 濃縮하였다. 그리고 不活性 異性質體로부터 1,2,4-trichlorobenzene, 2,4,5-trichloronitrobenzene, 2,4,5-trichloroaniline을 거쳐 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea를 合成하였으며 몇가지 作物에 대한 發芽 및 生育抑制效果를 조사하였다. 實驗結果를 要約하면 다음과 같다.

1. methanol-물 溶媒系에서 BHC 原劑를 再結

- 晶하였고,  $\gamma$ -이성질체의 回收率 95%에서  $\gamma$ -이성질체의 組成이 49.5%로 強化된 BHC 結晶을 얻었다.
2. BHC 原劑를 85%의 methanol 性 水溶液으로 抽出한 다음, chloroform 에 分配시켜 再 결정시켰을 때는  $\gamma$ -이성질체의 回收率 90.5%에서  $\gamma$ -이성질체의 組成이 89.6%로 濃축된 BHC 결정을 얻을수 있었다.
  3. BHC 원제로 부터 1,2,4-trichlorobenzene 의 合成時, 合成收率은 alkali 濃도에 크게 좌우되며, 使用된 alkali 의 종류에도 다소 영향을 받는다.
  4. BHC 원제의 alkali 加水分解時 界面活性劑의 添加는 1,2,4-trichlorobenzene 의 收率을 높였다. 특히 四級암모늄염은 1,2,4-trichlorobenzene 의 收量을 크게 增加시켰다.
  5. 1,2,4-trichlorobenzene 으로 부터 2,4,5-trichloronitrobenzene 의 合成時 nitro 化試藥으로서  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 를 使用하였을때 94.4%라는 높은 收率을 보였다.
  6. 2,4,5-trichloronitrobenzene 을 鐵과 鹽酸으로 還元시켰을때, 生成된 2,4,5-trichloroaniline 의 收率은 91.4%이었다.
  7. BHC 原劑를 基準으로한 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea 의 全收率은 60.8%이었다.
  8. 6種의 作物에 대한 3-(2,4,5-trichlorophenyl)-1-methyl urea 의 發芽 및 生育抑制效果는 對照로 使用한 urea系 除草劑인 linuron, diuron 보다 強하였으며, 또 本化合物에 대한 感受性은 作物의 種類와 部位에 따라 差異가 있었다.

### 參 考 文 獻

1. Abbott, D. C., Goulding, R. and Tatton, J. O'G. (1968) Brit. Med. J. **3**, 149
2. 赤松正水, 原川敏夫(1951) 日本特許 昭和 26-1949
3. 甘笠正高(1952) 日本特許 昭和 27-5267
4. 青羊秋正(1951) 日本特許 昭和 26-2672
5. Bluestone, H., P.H. Schuldt, and J.H. Votiz (1962) U.S. Pat. 3,037,058
6. Bradbury, F. R. and Standen, H. (1956) J. Sci. Food Agr. **9**, 203
7. Chodkowski, E., J. Kaszubska and W. Staniewski(1960) Zeszyty Nauk. Politeck. Szczecin Chem. 1960 (2), 39
8. Cummings, J. G. (1966) J.A.O.A.C. **49**, 354
9. \_\_\_\_\_ (1966) Residue Reviews**16**, 30
10. \_\_\_\_\_ and Eidelman, M. (1967) J.A.O.A.C. **50**, 418
11. Dalma, G. and E. T. Garzon(1950) Anales Asoc. Guim. (Arzentina) **38**, 164. Cited from Chem. Abs., (1951) **45**, 1465g
12. Danzker, L. and J. A. Wood (1957) U.S. Pat. 2,780,645
13. Duggan, R. E.(1968) Pest. Mor. J., **2**, 212
14. Dunn, J. H. (1955) U.S. Pat 2,705,731
15. Dupire, A. and M. Raucourt (1943) Compt. rend. Acad. Agr. France **29**, 470
16. Ecksteln, Z. and J. Orłowski (1961) Przemysl Chem. **40**, 102
17. Egan, H., R. Goulding, J. Roburn and J. O'G. Tatton (1965) Brit. Med. J., **2**, 66
18. Fryer, J. D. and S. A. Evans (1970) Weed Control Handbook, **1**, 176 Blackwell Scientific Publications.
19. 富岡省吾(1952) 日本特許 昭和 27-1123
20. 藤岡正夫, 管健一, 瀧川健昇, 小川潤一(1955) 日本特許 昭和 30-7421
21. Galat, A. (1952) J. Am. Chem. Soc., **74**, 3890
22. Granger, C. and J. P. Zwilling (1950) Bull. Sec. Chem. France, (1950) 873
23. Gruber, M. H. and J. A. Fillettaz (1957) U. S. Pat. 2,812,164
24. Gunther, L. (1947) I. Eco. Ent., **40**, 874
25. \_\_\_\_\_ and R. Blinn(1947) J. Am. Chem. Soc. **69**, 1215
26. Harris, C. R. and J. H. Mazurek (1966) J. Eco. Ent. **59**, 1215
27. Harrison, R.B., D. C. Holmes and J. Roburn (1967) J. Sci. Food Agr., **18**, 10
28. Hayes, W. J. Jr., W. E. Dale and F. W. Bures (1965) Life Science, **4**, 1611
29. Heiskell, J. W. and E. C. Workman(1957) U.S. Pat. 2,725,409

30. Herrick, G. M. and J. L. Fly (1969) *J. Agr. Food Chem.* **17**, 29
31. Holmes, D. C. (1969) *J. Sci. Food Agr.* **20**, 293
32. Ivey, M. C. and R. H. Roberts (1961) *J. Eco. Ento.* **54**, 487
33. Johnson, L. G. and R. L. Morris (1971) *Pest. Mor. J.* **4**, 216
34. Kamm, O. (1944) *Org. Syn. Coll.* **1**, 445
35. 加藤信八郎(1951) *工業化學雜誌*, **54**, 292
36. 藤村龍雄(1958) *日本化學雜誌* **79**(11), 1323
37. Kung, F. E. (1960) U.S. Pat. 2,926,197
38. Kulepov, D. F., A. A. Potashnik and V. V. Razumovskil (1961) *J. App. Chem. of the U. S. S. R.*, **34**, 362 (in English)
39. Langenbeck, W., H. Frust and G. Reinisoh (1955) *J. Prakt. Chem.*, **2**, 308
40. Lehman, A. J. (1965) *Assoc. Food and Drug Offic. Quart. Bull.*, **29**, 4
41. Lichtenberg, J. J. (1970) *Pest. Morn. J.*, **4**, 71
42. Luther, H., H. Koelbel, E. Rushenburg and F. Lampe (1949) *Z. Naturforsh*, **46**, 133
43. Mahood, S. A. and P. V. L. Schaffner (1943) *Org. Syn. Coll.*, **2**, 160
44. Manigold, D. B. and J. A. Schulze (1969) *Pest. Morn. J.*, **3**, 124
45. March, J. (1968) *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures*, 396 McGraw-Hill
46. 五井滿寛, 小西謙三(1956) *有機合成化學*, **14**(3), 142
47. \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ (1960) 大阪府立工業獎勵館報告, **24**, 61
48. \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ (1962) \_\_\_\_\_, **27**, 44
49. Molchanov, A. V., Y. N. Bezobrazov and E. P. Abramyan (1960) U.S.S.R. Pat. 136,359 Cited from *Chem. Abs.*, **56**, 12801b
50. Morschel, H. and C. Skopalik (1956) U.S. Pat. 3,190,905
51. 中島稔, 杉浦昭(1950) *防虫科學*, **15**, 93
52. 成田正三(1957) 日本特許 昭和 32-8073
53. 西田雄, 三神義雄, 川戸曳郎(1957) 日本特許 昭和 32-510
54. Orłowski, J. and Z. Eckstein (1961) *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Soi. Chem.*, **9**(10), 619 (in English)
55. Pallutz, H. and A. Stersun (1960) *Brit. Pat.* 850,382
56. 朴昌奎, 李奎承, 俞在潤(1974) *韓國農化學會誌* **17**(3), 177
57. Piester, L. W. (1955) U.S. Pat. 2,724,033
58. Riemschneider, R. (1949) *Ans Schadingsk.* **22**, 1
59. Saha, J. G. and W. W. A. Stewart(1969) *Can. J. Sci.*, **47**, 79
60. 齋藤孝次郎, 徽崎一義(1956) 日本特許 昭和 31-2319
61. Samwel, P. J. P. (1960) U.S. Pat. 2,954,408.
62. Slade R. E. (1945) *Chem. and Ind.*, **40**, 314
63. Stevart, B., F. Haret and C. Dorfeld (1944) *J. Chem. Soc.*, **66**, 1781
64. Szao, C. H., W. N. Sullivan, and J. Hornstein (1953) *J. Eco. Ento.*, **46**, 822.
65. Van Asperen, K. (1954) *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **99**, 3680.
66. Van der Linden (1912) *L. Ber.*, **45**, 231.
67. Wasserman, M., D. H. Curnow, D. N. Forte and Y. Groner (1968) *Ind. Med. Surg.*, **37**, 295.
68. Werner, A. E. and Waldichuk, M. (1966) *J. Sci. Food Agr.*, **17**, 1123.
69. 吉田四郎, 川口武夫, 高橋平 (1956) 日本特許 昭和 31-3771.
70. 농림통계연보 1952~1976 대한민국 농수산부
71. Hodogaya Chemical Co. (1975) *Short Review of Herbicides*