

debromination. This hydrocarbon was purified by the reduced distillation and absorption chromatography (colorless oil, bp. 160-162°/13 mm).

1,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane (scale-like crystals from methanol, mp. 83-83.5°) was also prepared by the same procedure from *p*-chlorocinnamic aldehyde which was obtained by the condensation of *p*-chlorobenzaldehyde and acetaldehyde.

These two compounds decolorized neither potassium permanganate solution nor bromine under room temperature, and found values of elementary analysis were agreed well with calculated values. The presence of cyclopropane ring was confirmed by the infrared absorption spectra. In case of above procedure, it is impossible to determine chemically the geometrical isomerism of these two compounds, so the isomerism was deduced from the measurement of dipole moments.⁴⁾ These two com-

pound showed little or no insecticidal activity against several insects.

References

- 1) M. Hamada, A. Okamoto : *This Journal*, **18**, 70(1953)
- 2) R. Lespieau, R. L. Wakeman : *Bull. soc. chim. Fr.*, **51**, 384(1932)
- 3) P. Luger, H. Martin, P. Müller : *Helv. Chim. Acta*, **27**, 892(1944)
A. Mylius, H. Koechlin : *Ibid.*, **29**, 405 (1946)
- 4) T. Fujita, M. Hamada : *This Journal*, **19**, 80(1954)
- 5) J. M. Derfer, et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2482(1949)
Josien, et al. : *Ibid.*, **73**, 4445(1951)
- 6) M. Hamada, N. Fuson : unpublished work
- 7) M. Hamada : unpublished work
- 8) H. Nomura : *J. Chem. Soc. Tokyo*, **37**, 1(1916)
- 9) Straus : *Ann.*, **3**, 3, 311

On the Dipole Moments of DDT's Related Compounds. (II) Toshio FUJITA and Masayuki HAMADA (Faculty of Agriculture, Kyoto University; Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received May 6, 1954 *Botyu-Kagaku* **19**, 80, 1954 (with English résumé, S3)

14 DDT 類縁物質の双極子能率について (第 2 報) 藤田稔夫, 浜田昌之 (京都大学農学部 農産製造学研究室, 京都大学 化学研究所 武居研究室・29. 5. 6 受理)

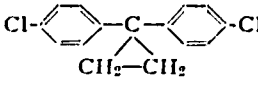
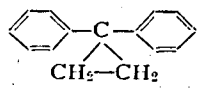
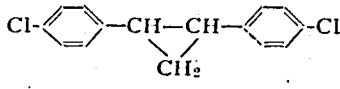
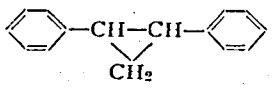
DDT 類縁物質として, cyclopropane 環を分子内に有する 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane, 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane, 1,1-diphenylcyclopropane, 1,2-diphenylcyclopropane の計 4 種の物質の, 分子構造を決定するため, 双極子能率の測定を行い, 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane により, cyclopropane 環と phenyl 基の軸のなす角度は 60° 附近にあることを定め, 次いで 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の双極子能率より既報の合成過程によつては, *trans* 型が得られることを明かにした。

著者らは先に DDT 及びその類縁化合物数種について, 殺虫力と分子構造との関連性を検討するため双極子能率の面からそれらの分子構造について考察を行ったが⁴⁾, 今回は DDT 分子の脂肪側鎖 trichloroethylidene 基を cyclopropyl 基に置換した物質について, 同様の考察を行った。

即ち, 第 1 表に示す様に骨格物質として diphenylcyclopropane 2 種と, その *p*, *p'* 位塩素置換化合物 2 種, 計 4 種の物質について溶液法によつて双極子能率を測定し, 次いで適当な模型より計算した能率と比較することによつて, 各物質の分子構造を考察した。

これらの化合物は何れも cyclopropane 環を有しているから, 先づ (I) を用いて cyclopropane 環に結合している原子或は基と環平面のなす角度を決定した。(II) については先に Luger ら⁶⁾ が合成し DDT の類縁物質の化学構造と殺虫力の関係を取扱つた報告に於て, コイガに著効があることを指摘した。然し, この化合物の合成法融点等は記載されて居らず, 更にこの化合物には *cis* 型, *trans* 型が存在する筈であるが, この点に関しても全く触れていない。従つて著者らが先に合成し, 今回測定を行った (III) が, 彼等の物質と同一であるかどうかは不明であるが, こ

Table 1. Formulas of the Related Compounds of DDT

No.	Formula	
I	 1,1-Bis-(<i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane ⁽³⁾	mp. 104~104.5°
II	 1,1-Diphenylcyclopropane ⁽³⁾	bp. 122~3°/5mm Hg
III	 1,2-Bis-(<i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane ⁽⁴⁾	mp. 83~83.5°
IV	 1,2-Diphenylcyclopropane ⁽⁴⁾	bp. 160~2°/13mm Hg

のものについて双極子能率の面から、その幾何異性について考察した。

物質の調製

上記4種の試料は著者の一人が既に報告⁽³⁾した方法で合成したものである。溶媒として用いた benzene は前報⁽¹⁾と同様の精製処理を行つた bp. 80~80.5°のものである。

測定方法

試料を benzene に溶解し、その密度 d をピクノメーターで、透電率 ϵ をヘテロダイノビート法⁽⁶⁾で測定した。溶質の比分極 $P_{2\infty}$ を Halverstadt-Kumler の式⁽⁶⁾ (1) を用いて算出し、

$$P_{2\infty} = P_1 \left[1 + \frac{3a}{(\epsilon_0 + 2)(\epsilon_0 - 1)} - \frac{b}{d_0} \right] \dots \dots (1)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + a \omega_1^2 \dots \dots \dots (2)$$

$$d = d_0 + b \omega_1^2 \dots \dots \dots (3)$$

$$P_{2\infty} = M_2 P_{2\infty} \dots \dots \dots (3)$$

(3) により分子分極を求めた、上式に於ける記号はすべて前報⁽¹⁾と同一である。次に $P_{2\infty}$ より通常の式 (4) を用いて双極子能率 μ を算出した。

$$\mu = 0.0128 \sqrt{(P_{2\infty} - (P_A + P_K)) T} \text{ (Debye 単位)} \dots \dots \dots (4)$$

P_K は電子分極、 P_A は原子分極であり、 T は絶対温度である。 $P_K + P_A$ の値として、Na の D 線による原子屈折の和として計算した分子屈折 MR_D の 1.05 倍をとつた⁽⁷⁾。

測定結果

各物質の測定結果を第2表に示す。温度はすべて 25°、溶媒は benzene である。

Table 2. Dipole Moments Measured

No.	Name	μ (D)
I	1,1-bis-(<i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane	2.09
II	1,1-diphenylcyclopropane	0.54
III	1,2-bis-(<i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane	1.46
IV	1,2-diphenylcyclopropane	0.52

第3表には各物質の ω , ϵ , d , a , b , $P_{2\infty}$, MR_D , 及び μ の値を掲げた。

Table 3. Dielectric Constants, Densities, Polarizations and Dipole Moments

(I) $MR_D = 71.8 \text{ cc}$				
ω	ϵ	d		
0.00000	2.2770	0.8719		
0.00255	2.2825	0.8726	$a = 2.10$	
0.00418	2.2859	0.8731	$b = 0.284$	
0.00467	2.2868	0.8732	$P_{2\infty} = 164.6 \text{ cc}$	
0.00832	2.2945	0.8743	$\mu = 2.00 \text{ D}$	
(II) $MR_D = 62.1 \text{ cc}$				
0.00000	2.2767	0.8721		
0.00792	2.2799	0.8731	$a = 0.39$	
0.01140	2.2811	0.8736	$b = 0.125$	
0.01216	2.2813	0.8745	$P_{2\infty} = 71.1 \text{ cc}$	
0.01958	2.2844	0.8756	$\mu = 0.54 \text{ D}$	
(III) $MR_D = 71.8 \text{ cc}$				
0.00000	2.2758	0.8722		
0.00350	2.2796	0.8731	$a = 1.17$	
0.00695	2.2837	0.8741	$b = 0.278$	
0.01124	2.2888	0.8752	$P_{2\infty} = 119.2 \text{ cc}$	
0.01308	2.2912	0.8759	$\mu = 1.46 \text{ D}$	
(IV) $MR_D = 62.1 \text{ cc}$				
0.00000	2.2767	0.8720		
0.00926	2.2801	0.8732	$a = 0.38$	
0.00986	2.2803	0.8734	$b = 0.127$	
0.01335	2.2818	0.8739	$P_{2\infty} = 70.6 \text{ cc}$	
0.02659	2.2868	0.8754	$\mu = 0.52 \text{ D}$	

考 察

(1) 1,1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane : 2.09D

まづこの物質によつて cyclopropane の環平面と phenyl 基の軸のなす角度が決定され得る。chlorophenyl 基の能率として phenylcyclopropane の 0.49D⁽⁶⁾ と chlorobenzene の 1.60D⁽⁹⁾ の和 2.09D をとると、第 1 図に示す様に角度は 60° となり、又 *p*-chlorotoluene の 1.94D⁽¹⁰⁾ を採用すると 57°15' となる。いづれにしても Schomaker らが chlorocyclopropane に於て、電子線廻折の結果 C-Cl 結合と cyclopropane 環のなす角度として得た値 56°⁽¹¹⁾ とよく一致する。

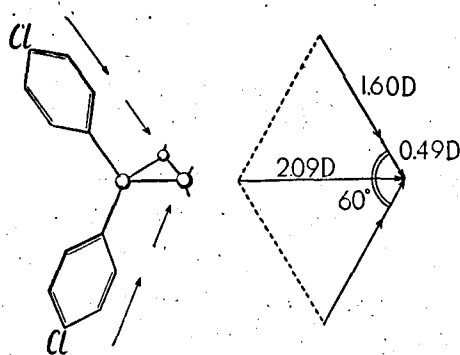


Fig. 1 1,1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane

(2) 1,1-Diphenylcyclopropane : 0.54D

Cyclopropane 環の C と phenyl 基の C の結合能率として phenylcyclopropane (0.49D⁽⁶⁾)、或は toluene (0.34D⁽¹²⁾) の能率を用い、phenyl 基の軸の環平面に対する角度を (1) にて決定された 60° とすると、この物質の能率は夫々 0.49D、0.34D となり、前者は測定値と良好な一致を示す。

(3) 1,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane : 1.46D

この物質には、第 2 図に示す様に *cis* 型と *trans* 型とが存在し得るが、合成の過程⁽⁴⁾ よりしては、その何れとも決定し難い。chlorophenyl 基の能率として 2.09D、環平面と基のなす角度を 60° として、各型の能率を計算すると、*cis* 型 3.78D、*trans* 型 1.05D となる。chlorophenyl 基の能率として、*p*-chlorotoluene の 1.94D を用いても大差はない。その結果、測定値は、大体 *trans* 型と一致する。この事実は chlorophenyl 基相互の反撥力によつて、*cis* 型よりも *trans* 型の方が安定となり、合成過程に於て、殆んど *trans* 型が生ずることを示すものである。

尚、測定値は *trans* 型としての計算値より幾分大きい。この原因としては

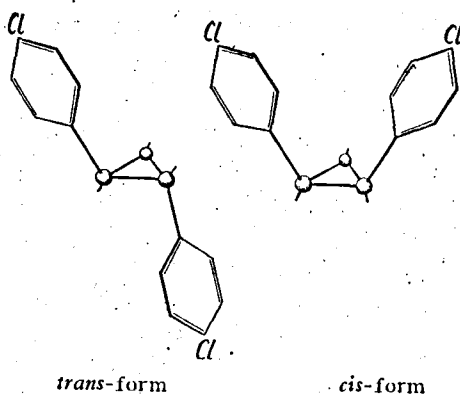


Fig. 2 1,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane

- cis* 型が不純物として混在するか、
- この場合、1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane に於ける 60° よりも、環平面と基のなす角度が小さいか、

の二つが考えられる。a) については、*cis* 型が約 8% 混つているとすると、計算値は測定値と一致する。又 b) については 46° とすればよい。この値は dl-1,2-dichlorocyclopropane について Spinrad⁽⁹⁾ が得た値 48° と一致する。故に 1,2-二置換の場合、1,1-二置換の場合に比して環平面に対する角度が小さくなることも考えられる。物質は再結晶を反復し、有機化学的には単一物質と考えられるから、b) の可能性がより大きいのではないと思われる。双極子能率測定のみからでは、確定的なことは云えないが、何れにしても全部或は大部分が *trans* 型であることには疑問の余地がない。

(4) 1,2-Diphenylcyclopropane : 0.52D

Phenyl 基の能率として、(2) より得た 0.54D をとり、(3) 同様の計算を行うと *cis* 型 1.0D *trans* 型 0.3D を得る。phenylcyclopropane の 0.49D を用いても大差はない。これらの値と測定値との比較から (3) 同様 *trans* 型と見る可きである。

本研究は、東京大学理学部化学教室森野研究室に於て行つたものであり、種々御指導を賜つた森野教授、宮川学士、下次学士に深く謝意を表すると共に、終始御鞭撻していただいた京都大学の武居教授、三井教授、大野助教授、中島助教授にあつて感謝いたします。

文 献

- 石黒, 浜田, 宮川: 本誌, 16, 220(1951)
- P. Luger, H. Martin, P. Müller: *Helv. Chim. Acta* 27, 892(1944)
- 浜田, 岡本: 本誌, 18, 70(1953)
- 浜田, 鈴木: 本誌, 19, 76(1954)

- (5) 森野, 宮川: 化学の領域, 増刊 8 号, (1953)
 (6) L. F. Halverstadt, W. D. Kumler: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1941(1942)
 (7) L. G. Groves, S. Sugden: *J. Chem. Soc.* **1935**, 971
 (8) M. T. Rogers: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2544(1947)
 (9) B. I. Spinrad: *Ibid.* **68**, 617(1946)
 (10) L. Tiganik: *Z. phys. Chem. B* **13**, 425 (1931)
 (11) J. M. O'Gorman, V. Schomaker: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1138(1946)
 (12) C. G. LeFèvre, R. J. W. LeFèvre: *J. Chem. Soc.* **1935**, 480

Résumé

In the previous paper⁽¹⁾, the dipole moments of DDT and its related compounds were measured for studying the relation between the molecular structure and the insecticidal activity. As the

related compounds of DDT, diphenylcyclopropane derivatives, of which structural formulas were shown in Table I, were recently synthesized by one of the authors^{(2) (3)}. In this paper the dipole moments of these compounds were measured, and their data were shown in Table 2 and 3.

It was proved from the dipole moment that in 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane, the angle between the plane of cyclopropane ring and the axis of chlorophenyl group lies near 60°, agreeing with the value (56°) by Schomaker et al.⁽⁴⁾.

The prominent insecticidal activity of 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane was proved by Länger et al.⁽⁵⁾, but nothing was reported about its geometrical isomerism. It was found from the dipole moment that the *trans*-form is produced by the method of one of the authors⁽⁶⁾.

On the Determination of γ -BHC in the Lindane-Kerosene Solution. (Studies on Agricultural Chemicals by the Polarographic Method VIII) Hiroshi FUKAMI and Minoru NAKAZIMA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received May 13, 1954. *Botyu-Kagaku* **19**, 83, 1954 (with English résumé 90)

15. リンデン油剤の定量について (ポーラログラフ法による農薬の研究 VIII)

深海 浩, 中島 稔 (京都大学 農薬化学研究室) 29. 5. 13. 受理

リンデン油剤中の γ -BHC の定量には溶剤として使用されてゐる kerosene が含水溶媒に対して難溶性の故に dioxane や alcohol の水溶液を用いるポーラログラフ法は適用出来ない。Cyclohexanol を加えた界面活性剤水溶液がリンデン油剤を可溶化して膠質溶液となり、そのポーラログラムが再現性のある γ -BHC の還元波を示し、そしてその波高と濃度の間に直線関係が成立することから定量が可能である。種々の条件を検討してリンデン油剤中の γ -BHC の新しい定量方法を考案した。

現在市販の“0.5% リンデン油剤”は kerosene に lindane を 0.45~0.55 W/V-% 溶解したものと規格されてゐるが、その定量には kerosene が含水溶媒に極めて難溶性であるために、従来 BHC 原本などに用いられて来た dioxane や alcohol の水溶液を溶媒とするポーラログラフ法による方法⁽¹⁾は適用出来ない。ポーラログラフ法によつてリンデン油剤中の γ -BHC を定量化するには先づ kerosene を溶解し、且つポーラログラムを撮るに都合のよい溶媒が必要である。

Kerosene を溶解するためには無水の有機溶媒若しくは相当高濃度の有機溶媒水溶液を使用しなければならない。無水溶媒中のポーラログラフイーは種々の研

究⁽²⁾がなされてゐるけれども、実際の応用面からは溶媒の精製、溶存酸素の除去、溶液の高抵抗など操作の上に難点がある。

界面活性剤の比較的高濃度の水溶液が難溶性物質を可溶化(solubilize)して熱力学的に安定な清澄な膠質溶液となることは界面活性剤溶液の特異的な性質である⁽³⁾。炭化水素系列の界面活性剤水溶液による可溶化は炭素数の増すに従つて小となり、炭素数が 10 以上となると事実上殆ど可溶化出来なくなる⁽⁴⁾。Kerosene は大略 10~16 の炭素数の炭化水素の混合物であるから単なる界面活性剤水溶液では可溶化されない。KLEVENS によれば高級アルコールを同時に可溶化することによつて炭化水素の可溶化は著しく増大する。