

colored oil, bp. 185-195°/1.8mm. This oil was purified by adsorption chromatograph using activated alumina for adsorption column (50g, 30cm×1.5cm) and *n*-hexane for solvent.

Anal. Calcd. for C₁₅H₁₂Cl₄: Cl, 41.27.

Found: Cl, 41.07%.

The authors are indebted to Prof. S. Takei and Assistant Prof. M. Ohno for their helpful advices and suggestions.

References

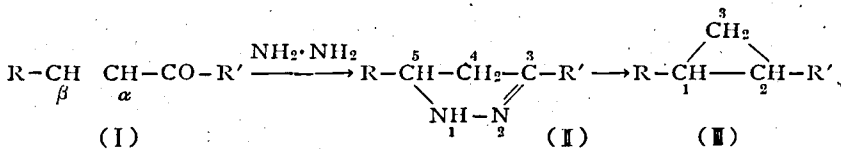
- (1) Woodcock and Skerrett: *J. Chem. Soc.*, 1950, 2804
- (2) Roger, Brown and Rasmussen: *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2991 (1953)
- (3) Grummitt, Buck and Egan: "Organic Syntheses" 26, 22 (1946)
- (4) Erlenmeyer, Bitterli and Sorkin: *Helv. Chim. Acta*, 31, 466 (1948)

The Preparation and Properties of 1, 2-Diphenylcyclopropanes. (Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. XI) Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 6, 1956. *Botyu-Kagaku* 21, 22, 1956 (with English résumé, 23)

6. 1,2-Diphenylcyclopropane 類の合成とその性質. 2. (化学構造と殺虫力に関する研究. 第11報) 浜田昌之(京都大学 化学研究所 武居研究室) 31. 2. 6. 受理

さきに著者等は 1,2-diphenylcyclopropane 類を合成し、双極子能率等の測定から恐らく *trans* 型であろうと結論したが、本報では別の合成方法をとって *trans*-benzalacetophenone 類から 3,5-diphenylpyrazoline 類を経て 1,2-diphenylcyclopropane 類を合成した。こゝに得たものは前報でえたものと全く同一であることを確認したので、この方法によつても *trans*-1,2-diphenylcyclopropane 類が得られることがわかつた。

cyclopropane 環を有する化合物を合成する有力な手段として α, β -不飽和カルボニル化合物 (I) に hydrazine hydrate を作用させて hydrazone を生成させると同時に環化反応を起させて 4²-pyrazoline 類 (II) を得、この pyrazoline 類を分解脱窒素せしめて cyclopropane 環 (III) を得る方法が知られている。



Kischner⁽¹⁾ は benzalacetophenone に hydrazine hydrate を作用させて diphenylpyrazoline となし、次に苛性加里と白金陶土を触媒として加熱すると脱窒素反応が行われて 1,2-diphenylcyclopropane を得た。更に最近 Beech 等⁽²⁾ は苛性加里のみを触媒に用いて加熱した処、良好な収量で 1,2-diphenylcyclopropane を得たと報告し、その分解条件について検討している。

著者等⁽³⁾ はさきに Lespieau 等の方法に従つて 1,2-diphenylcyclopropane. 及び 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane を合成したが、その合成過

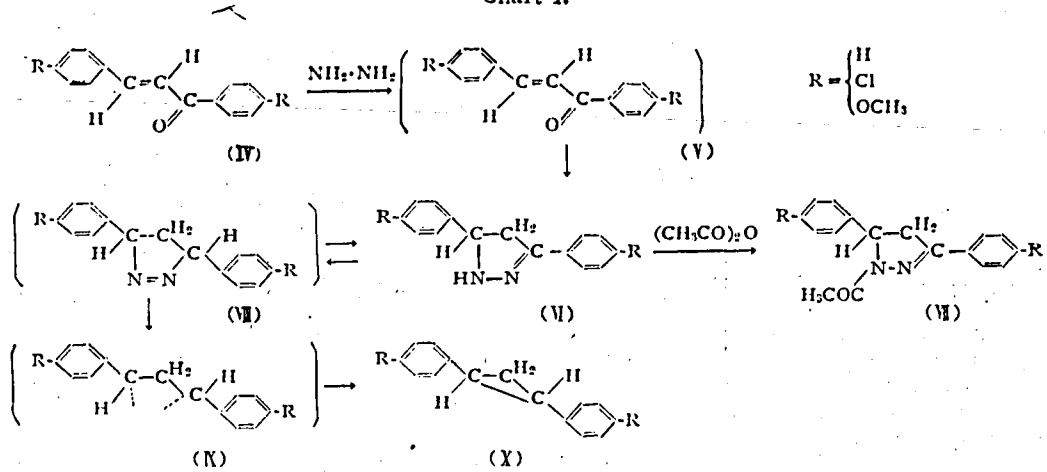
程、精製等は可成り困難である。又著者等は 1,2-diphenylcyclopropane 類は cyclopropane 環に関して *cis* 型及び *trans* 型をとりうることを指摘し、著者等がさきに合成したものは双極子能率の測定⁽⁴⁾等の結果から恐らく *trans* 型であろうと結論した。然し乍ら上述の Beech 等の報告では彼等の得た 1,2-diphenylcyclopropane の幾何異性に関しては単に

cis 型と *trans* 型の混合物であろうと言付け加えているのみである。以上のような事情から著者も亦 Kischer-Beech の方法に従つて 1,2-diphenylcyclopropane 類4種の合成を行い、それらの性質について検討した。

合成過程は Beech 等の指摘した中間生成物も含めて表示すると Chart 1 の通りである。この中の R としては H, Cl, 及び CH₃O の3者を合成した。

先づ benzalacetophenone (chalcone) 類 (IV) に濃度 90% 以上の hydrazine hydrate 及び 99% 酒

Chart I.



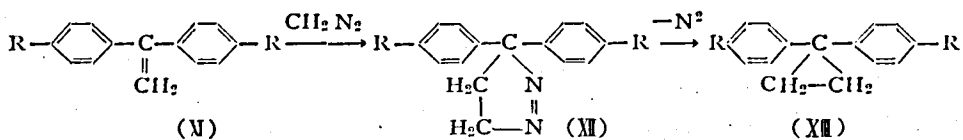
精を加えて煮沸して反応させるのであるが、この際生成する hydrazone (V) は環化速度が大きいために分離されていない。このことは第2のカルボニル化合物と azine を生成しないことから指摘されている。アセチル化物 (VII) は benzalacetophenone (IV) 類と hydrazine hydrate を無水醋酸中で加熱しても得られるが、同時に diacetyl hydrazine が生ずるために収量が不良である。従つて生成した 4²-pyrazoline 類 (VI) の粗結晶を濃集して、このものに直ちに無水醋酸を加えて反応させると好収量で 1-acetyl-3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 類 (VII) が得られる。尚 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 類 (VI) は結晶状態では不安定で空气中に放置すると黄褐色樹脂状物に変化する。窒素置換容器中ではやや安定である。

次にこの 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 類 (VI) を苛性加里粉末の存在で 200° 附近に加熱すると、先ず 4¹-pyrazoline 類 (VIII) に異性化したのち脱窒素反応をおこす。この反応において苛性加里は 4² 型より 4¹ 型への異性化反応に必要であつて、脱窒素反応には必ずしも必要としないように考えられる。このことはさきに著者等⁶⁾が 1,1-diphenylethylene 類 (IX) に diazomethane を作用させて 5,5-diphenyl-4¹-pyrazoline 類 (XII)* を単離したのち、これらを無

触媒で 150° 附近に加熱すると脱窒素反応を起して 1,1-diphenylcyclopropane 類 (XIII) を得ており、又本報告において合成した 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 類 (VI) を無触媒で加熱しても脱窒素反応が行われず、苛性加里の存在で始めて脱窒素反応が行われることから推測されるが、この点については更に検討を加えねばならない。

以上のようにして脱窒素反応が行われると先づ中間生成物として diradical 類 (K) が生成すると考えられる。この diradical 類が大部分はこのまゝ環化反応を起して 1,2-diphenylcyclopropane 類 (X) が生ずるが、一部は diradical 類が異性化したのち 2 重結合を有する 1,3-diphenylpropene 類が生成すると考えられる。このため脱窒素反応によつて得られた粗生成物は過マンガン酸カリ水溶液で脱色するが、液体の場合(1,2-diphenylcyclopropane) は反復減圧蒸溜するか、吸着クロマトグラフによつて、結晶の場合は再結を繰返すことによつて 1,2-diphenylcyclopropane 類を純粋に得ることが出来る。

こゝに得られた 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 類 (VI)、そのアセチル化物 (VII)、1,2-diphenylcyclopropane 類 (X)、及び原料の benzalacetophenone 類 (IV) の融点又は沸点の一覧表を掲げると第1表の



* この 5,5-diphenylpyrazoline 類は acetyl 化をうけないから 4¹ 型と考えられる。尙第6報の第1図ではその化学構造に 4² 型を掲げたがこれは 4¹ 型に訂正する。

通りである。尚 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 類は不安定で精製困難のため粗製品の融点を示した。

さきに著者等は Lespieau 等の方法に従つて合成した 1,2-diphenylcyclopropane 及び 1,2-bis(p-

Table 1. Melting points (°C) and boiling point (°C/mm) of synthesized compounds.

| R | C ₆ H ₅ - | <i>p</i> -Cl C ₆ H ₄ - | <i>p</i> -CH ₃ O·C ₆ H ₄ - | C ₆ H ₅ CH=CH- |
|---|---------------------------------|--|---|---|
| R' | C ₆ H ₅ - | <i>p</i> -Cl C ₆ H ₄ - | <i>p</i> -CH ₃ O·C ₆ H ₄ - | <i>p</i> -CH ₃ O·C ₆ H ₄ - |
| R-CH:CH·CO-R' (IV) | 57~58 | 155~156 | 101~101.5 | 94.5~95 |
| R-CH-CH ₂ -C-R' (V) NH-N | 83~85 | 95~97 | 88~90 | 85~87 |
| R-CH-CH ₂ -C-R' (VI) CH ₃ CO-N-N | 125~125.5 | 108.5~109 | — | 92~93 |
| R-CH-CH-R' (X) CH ₂ | 160~162/13mm | 83~83.5 | 70.5~71 | 70~71 |

chlorophenyl)-cyclopropane の幾何異性に関して双極子能率の測定結果から全部 *trans* 型であるか、又は大部分 *trans* 型で少量の *cis* 型が混在するかもしれぬという結論を得ているが、更に赤外吸収スペクトル⁽⁶⁾からこれらは単一化合物からなつていると考えられるので、全部 *trans* 型から成つていると推論される。次に本報告で示した Kischner の方法で合成した 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane が夫々上のものと同一であるか否かは次のようにして検討した。

液体の 1, 2-diphenylcyclopropane の場合は沸点及び屈折率はほぼ一致しているが、更に紫外吸収スペクトルを測定した処 (第 2 図) 何れの方法によつて得

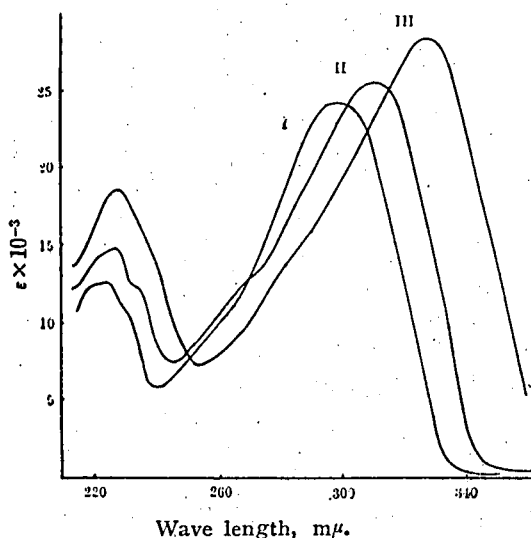


Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra of *trans*-chalcones in *n*-hexane.

- I, *trans*-chalcone
- II, *trans*-*p, p'*-dichlorochalcone
- III, *trans*-*p, p'*-dimethoxychalcone

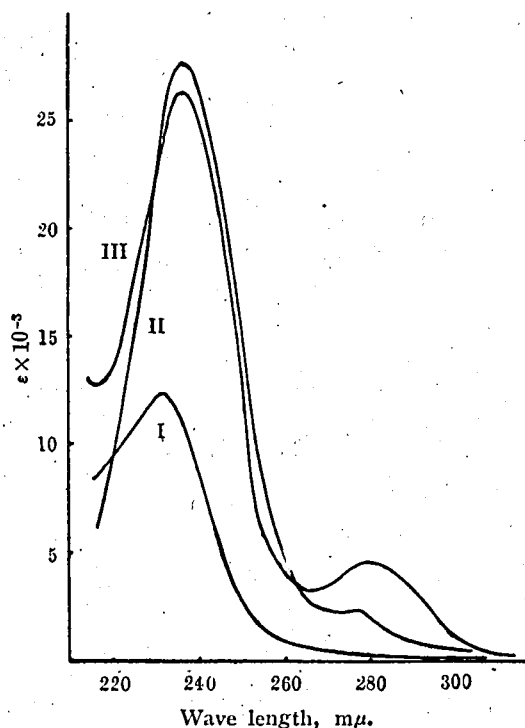
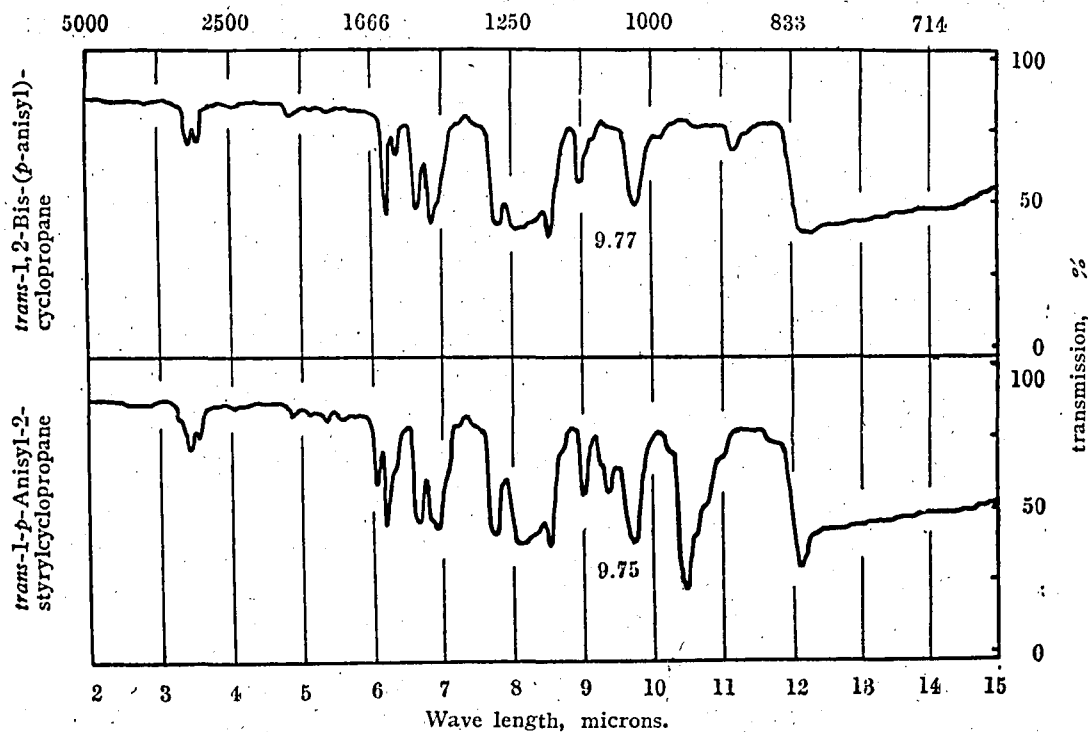


Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra of *trans*-1, 2-diphenylcyclopropanes in *n*-hexane.

- I, *trans*-1, 2-diphenylcyclopropane
- II, *trans*-1, 2-bis- (*p*-chlorophenyl)-cyclopropane
- III, *trans*-1, 2-bis- (*p*-anisyl)-cyclopropane

られたものも同一溶媒 (*n*-hexane) 中で同一波長 (231 $m\mu$) において極大吸収 ($\epsilon = 12.5 \times 10^3$) を示しており両者が同一物であることを確認した。従つて Kischner の方法によつても *trans* 型の 1, 2-diphenylcyclopropane が得られることがわかつた。

次に 1, 2-bis(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の

Wave numbers, in cm^{-1} .Fig. 3. Infrared absorption spectra of *trans*-1,2-diphenylcyclopropanes.

benzalacetophenone 類の分離及びこれに対する hydrazine hydrate の作用については目下検討中である。

実 験

こゝに示す融点及び沸点は総て未補正值である。UV スペクトルは Beckman DU spectrophotometer により、IR スペクトルは Perkin Elmer Model 21 double beam spectrophotometer によつて測定した。尚元素分析を御願ひした本学三井教授及び IR スペクトルを御願ひした大岩博士に厚く御礼申上げる。

Benzalacetophenone 類 (IV) の合成

trans-Benzalacetophenone : E. P. Kohler 等⁽⁹⁾の方法に従つて acetophenone と benzaldehyde から合成した。methanol から再結し mp. 58~59° のものを得て次の反応に使用した。収量 84.9%

UV スペクトル (溶媒: *n*-hexane) の maximum : 224 μ ($\epsilon=12,550$); 298 μ ($\epsilon=24,030$)

trans-*p, p'*-Dichlorobenzalacetophenone⁽¹¹⁾ : *p*-chlorobenzalacetophenone を 95% ethanol 45cc, 水 70cc, 及び苛性ソーダ 7.6g の溶液中に加えて氷冷攪拌しつゝ *p*-chlorobenzaldehyde 20g を添加する。この際温度は 15~30° に保つようにする。約 2

時間この温度で攪拌した後一夜放置し、析出した結晶を濾集し水洗する。醋酸エチルから数回再結して無色板状結晶を得た。収量 28.3g(72%), mp. 156~157°

UV スペクトル (溶媒: *n*-hexane) の maximum : 226 μ ($\epsilon=14,780$); 312 μ ($\epsilon=25,570$)

trans-*p, p'*-Dimethoxybenzalacetophenone⁽¹²⁾ : *p*-methoxyacetophenone 6g を苛性ソーダ 2.5g, 水 25cc 及び 95% ethanol 15cc の溶液中に加え常温で攪拌しつゝ anisaldehyde 5.6g を徐々に添加する。添加後 1 時間半常温で攪拌したのち 10 分間煮沸する。放冷すると結晶が析出するから濾集し水洗する。ethanol から 2 回再結すると微黄色プリズム状結晶をえた。収量 5.95g(2.2%), mp. 101-101.5°

| Subst. (mg) | C% | H% |
|--|-------|------|
| 3.694 | 76.19 | 6.17 |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | 76.12 | 5.97 |

UV スペクトル (溶媒: *n*-hexane) の maximum : 223 μ ($\epsilon=18,570$); 328 μ ($\epsilon=28,340$)

Cinnamylidene-*p*-methoxyacetophenone : *p*-methoxyacetophenone 22.5g を苛性ソーダ 7.6g, 94% ethanol 45cc, 水 70cc の溶液中に加え常温で攪拌しながら cinnamic aldehyde 20.4g を徐々に添加する。添加後 2 時間常温で攪拌した後一夜放置す

る。析出した結晶を濾集し水洗したのち ethanol から数回再結すると黄色針状結晶が得られる。mp. 94.5~95°。収量 25.4g (64.1%)

UV スペクトル (溶媒: *n*-hexane) の maximum: 236m μ ($\epsilon=16,270$); 348m μ ($\epsilon=45,390$)

| Subst. (mg) | C% | H% |
|--|-------|------|
| 5.020 | 81.89 | 6.03 |
| C ₁₇ H ₁₆ O ₃ | 81.82 | 6.03 |

3,5-Diphenyl-4²-pyrazoline 類 (VI) の合成

3,5-Diphenyl-4²-pyrazoline: *trans*-benzalacetophenone 4.8g に 99% hydrazine hydrate 3cc 及び 99% ethanol 12cc を加えて湯浴上で 1 時間煮沸する。酒精を溜去して放冷すると無色針状結晶が析出する。Ethanol から一回再結すると mp. 84~85° を示す。収量 4.0g。このものは空気に触れると容易に褐色樹脂状となるから元素分析は行い得なかつた。

3,5-Bis-(*p*-chlorophenyl)-4²-pyrazoline: *trans*-*p,p'*-dichlorobenzalacetophenone 13g に 99% hydrazine hydrate 7.5cc 及び 99% ethanol 30cc を加えて 1 時間半煮沸還流する。放冷すると無色針状結晶を析出するから濾集し, ethanol から 2 回再結すると mp. 95~97° を示す。このものも空気に触れると容易に褐色樹脂状となるから元素分析は行わなかつた。

3,5-Bis-(*p*-anisyl)-4²-pyrazoline: *trans*-*p,p'*-dimethoxybenzalacetophenone 1.2g に 99% hydrazine hydrate 1cc 及び 99% ethanol 10cc を加えて湯浴上で 1.5 時間煮沸還流する。放冷すると結晶が析出するから濾集し ethanol から再結すると無色針状結晶を得た。mp. 88~90°。結晶状態で空気に触れると容易に褐色樹脂状となるから元素分析は行わなかつた。

3-*p*-Anisyl-5-styryl-4²-pyrazoline: *trans*-cinnamylidene-*p*-methoxyacetophenone 5g に 99% hydrazine hydrate 3cc 及び 99% ethanol 15cc を加えて 2 時間煮沸還流する。放冷すると無色鱗片状結晶を析出する。濾集し ethanol から一回再結すると mp. 85~87° を示す。空気中に放置すると容易に黄褐色樹脂状となるから元素分析は行わなかつた。

1-Acetyl-3,5-di-phenyl-4²-pyrazoline 類 (VII) の合成

1-Acetyl-3,5-diphenyl-4²-pyrazoline: 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 3.0g (結晶乾燥後直ちに使用) に無水醋酸 10cc を加えて湯浴上で 1 時間加熱したのち, 過剰の無水醋酸を減圧で溜去して得られる結晶を ethanol から数回再結すると無色針状結晶 5.8g (59%) をえた。mp. 125~125.5°

| Subst. (mg) | C% | H% |
|---|-------|------|
| 4.061 | 77.08 | 6.15 |
| C ₁₇ H ₁₆ ON ₂ | 77.27 | 6.06 |

1-Acetyl-3,5-bis-(*p*-chlorophenyl)-4²-pyrazoline: 3,5-bis-(*p*-chlorophenyl)-4²-pyrazoline 2g に無水醋酸 10cc を加えて湯浴上で 2 時間加熱したのち放冷すると結晶が析出する。Ethanol から再結すると無色プリズム状結晶 1.55g (68%) を得た。mp. 103~109°

| Subst. (mg) | C% | H% |
|---|-------|------|
| 3.236 | 61.51 | 4.13 |
| C ₁₇ H ₁₄ ON ₂ Cl ₂ | 61.26 | 4.20 |

1-Acetyl-3-*p*-anisyl-5-styryl-4²-pyrazoline: 3-*p*-anisyl-5-styryl-4²-pyrazoline 1.5g に無水醋酸 10cc を加えて湯浴上で 2 時間加熱する。次に未反応の無水醋酸を減圧で溜去して得た結晶を ethanol から再結すると無色プリズム状結晶 0.9g (69%) を得た。mp. 92~93°

| Subst. (mg) | C% | H% |
|---|-------|------|
| 4.239 | 74.83 | 6.11 |
| C ₂₀ H ₂₀ O ₂ N ₂ | 75.00 | 6.25 |

1,2-Diphenylcyclopropane 類 (X) の合成

trans-1,2-Diphenylcyclopropane: 3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 8g に苛性加里粉末 0.2g を加えて窒素気流中で 200~205° の油浴中で 1 時間加熱する。反応物を水中に注ぎエーテルで抽出しエーテル戸を水洗, 芒硝で脱水する。エーテルを追つた後 3 回減圧蒸溜を行つて bp. 151~154°/12 mm の無色油状溜分 3.8g を得た (この際 1 回減圧蒸溜を行つたのち酸化アルミを用い吸着クロマトグラフを行つてもよい)。このものは過マンガン酸カリ水溶液を脱色しない。

UV スペクトル (溶媒: *n*-hexane) の maximum: 231m μ ($\epsilon=12,500$) n²⁵_D=1.5939

| Subst. (mg) | C% | H% |
|---------------------------------|-------|------|
| 7.073 | 92.72 | 7.16 |
| C ₁₅ H ₁₄ | 92.74 | 7.26 |

trans-1,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane: 3,5-bis(*p*-chlorophenyl)-4²-pyrazoline 5g に苛性加里粉末 0.2g を加え窒素気流中で 200~210° の油浴中で 1.5 時間加熱すると発泡しつつ反応する。反応物を水中に注ぎエーテルで抽出しエーテル戸を水洗, 脱水し, エーテルを溜去すると残留物は結晶となる。Methanol から数回再結すると無色鱗片状結晶 3.1g をえた。このものは第 7 報で得た *trans*-1,2-bis(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane (mp. 83~83.5°) と混融しても融点降下を示さず同一物である。

UV スペクトル(溶媒: *n*-hexane) の maximum :
237m μ ($\epsilon=27,900$)

| Subst. (mg) | C% | H% |
|---|-------|------|
| 3.216 | 68.52 | 5.03 |
| C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ | 68.44 | 4.60 |

trans-1, 2-Bis-(*p*-anisyl)-cyclopropane :

3, 5-bis-(*p*-anisyl)-4²-pyrazoline 1.0 g と苛性加里粉末 0.1g とを窒素置換容器に入れ空気冷却管を附して 150° で 30 分, 200° で 30 分加熱する。反応物をエーテルに溶して水洗後芒硝で脱水する。エーテルを追つたのち methanol を加えて放冷すると結晶が析出する。Methanol から数回再結すると無色プリズム状結晶 0.4g を得た。mp. 70.5~71°。

UV スペクトル(溶媒: *n*-hexane) の maximum :
236 m μ ($\epsilon=26,390$). IR スペクトル (10.8 mg in 0.8ml. CHCl₃) の cyclopropane 環の key bond と考えられるもの : 9.77 μ (S), 11.18(M)

| Subst. (mg) | C% | H% |
|--|-------|------|
| 3.363 | 80.58 | 7.22 |
| C ₁₇ H ₁₈ O ₂ | 80.31 | 7.09 |

trans-1-*p*-Anisyl-2-styrylcyclopropane : 3-*p*-anisyl-5-styryl-4²-pyrazoline の粗結晶 2.5g に苛性加里粉末 0.2g を加え窒素置換容器中で空気冷却管を附して油浴中で 200 \pm 5° で 2 時間加熱する。反応物をエーテルに溶して水洗後芒硝で脱水する。エーテルを追つた後 methanol を加えて放冷すると結晶が析出するから更に数回 methanol から再結し無色結晶 0.9g を得た。mp. 70~71°

IR スペクトル (28.0 mg in 1.0 ml. CHCl₃) の cyclopropane 環の key bond と考えられるもの : 9.75 μ (S).

| Subst. (mg) | C% | H% |
|-----------------------------------|-------|------|
| 2.927 | 86.53 | 7.39 |
| C ₁₈ H ₁₈ O | 86.40 | 7.20 |

本研究を行うに当つて終始御懇切な御指導御鞭撻を賜つた武居教授, 大野助教授に厚く御礼申上げる。

Résumé

In the previous paper, 1, 2-diphenyl- and 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane were synthesized according to Lespieau's procedure, and then it was concluded that these compounds were probably *trans*-form from the measurement

of dipole moments.

In this paper, four analogues of 1, 2-diphenyl-cyclopropanes were synthesized according to Kischner's procedure. Synthetic route is shown in Chart 1; 3, 5-diphenyl-4²-pyrazolines were obtained from benzalacetophenones (*trans*) and hydrazine hydrate (99%), and these pyrazolines were unstable in atmosphere and pyrolyzed at about 200° with potassium hydroxide catalyst to 1, 2-diphenylcyclopropanes. Melting and boiling points of compounds obtained in these reactions are shown in Table 1, and ultraviolet and infrared absorption spectra of 1, 2-diphenyl-cyclopropanes are shown in Figs. 2 and 3.

1, 2-Diphenyl- and 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane obtained here, were, respectively, identified with *trans*-1, 2-diphenyl- and *trans*-1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane obtained in previous paper. So it was concluded that *trans*-1, 2-diphenylcyclopropanes were obtained by Kischner's procedure.

References

- (1) Kischner : *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **44**, 849 (1912)
- (2) S. G. Beech, J. H. Turnbull and W. Wilson : *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4686~90
- (3) M. Hamada and T. Suzuki : *This Journal*, **19**, 76-80 (1954)
- (4) T. Fujita and M. Hamada : *ibid.*, **19**, 80-83 (1954)
- (5) M. Hamada and A. Okamoto : *ibid.*, **18**, 70-75 (1953)
- (6) M. Hamada : *ibid.*, **19**, 135-139 (1954)
- (7) P. Luger, H. Martin and P. Muller : *Helv. Chim. Acta*, **27**, 924 (1944)
- (8) V. Biro, W. Voegtli and P. Luger : *ibid.*, **37**, 2230-51 (1954)
- (9) R. E. Lutz and R. H. Jordan : *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4090-91 (1950)
- (10) E. P. Kohler, H. M. Chadwell : "Organic Syntheses" Coll. Vol. **1**, pp. 76-78
- (11) Straus and Ackermann : *Ber.*, **42**, 1812 (1909)
- (12) F. Straus : *Ann.*, **17**, 139 (1910)