

Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. VI. Syntheses of 1,1-Diphenylcyclopropane Derivatives. Masayuki HAMADA and Akira OKAMOTO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received April 30, 1953. *Botyu-Kagaku* 18, 70, 1953 (with English résumé 75)

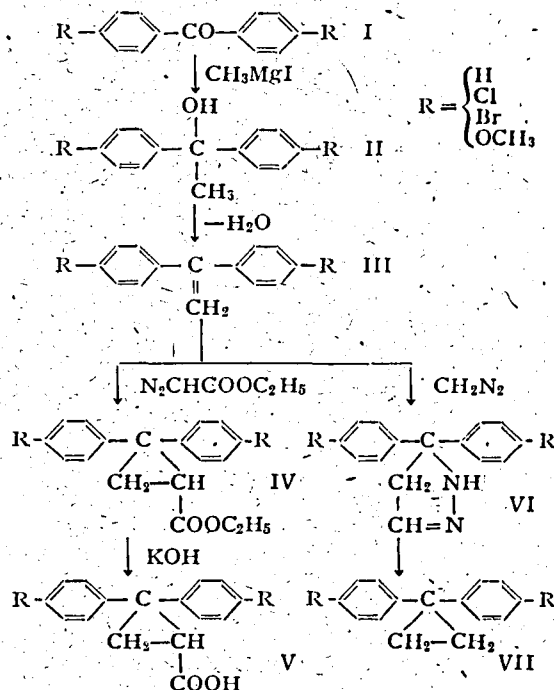
15 化学構造と殺虫力に関する研究 第6報 1,1-diphenylcyclopropane 誘導体の合成*. 浜田昌之, 岡本 晶 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 28, 4, 30 受理

著者等は前報¹⁾に DDT, BHC 等の近縁化合物を合成し之等の化合物の殺虫効力を比較検討して化学構造と殺虫力の関係について研究して来た。このうち DDT 近縁化合物に関する研究は欧米に於ても多数発表されているが、現在迄の所大部分は DDT 分子の芳香族環置換基の変化又は脂肪族側鎖のハロゲンの種類又は数の変更による殺虫力に及ぼす影響に関するものである。最近に至り DDT 分子の脂肪族側鎖 trichloroethylidene 基を他の基に依つて置き換へる試みが行はれているが、之は DDT の殺虫機構の面から考へても又種々の新しい近縁化合物が合成される点からも極めて興味が深い。著者等も亦この試みを遂行する為に今回に挙げる様な理由から diphenylcyclopropane 誘導体の合成並びにそれ等の殺虫試験を行ふ事とした。即ち DDT の殺虫効力の発見者である P. Laugar 等²⁾は 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane が衣蛾類による羊毛蝕害の防除に優れた効力を有する事を示して居り、且つ cyclopropane 環を有する化合物はリポイド可溶性を有しその為に殺虫力を有する可能性がある事を指摘している。又除虫菊有効成分である pyrethrins の酸成分即ち菊酸類の分子中にもこの cyclopropane 環が含まれて居り、更に cyclopropane そのものは現今麻酔剤として広く使用されている、更に最近では 1,1-bis-(*p*-aminophenyl)-cyclopropane が合成され、その抗結核菌性が検討された³⁾。以上の様な事実から cyclopropane 環の持つ昆虫生理学的意義が注目されるので著者等は cyclopropane 環を有する DDT 近縁化合物を合成しその殺虫力を検討する必要を感じたので先づ 1,1-diphenylcyclopropane 類の合成を行つた。

著者等が今回目的とした化合物は 1,1-diphenylcyclopropane (VII) 及び 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acid (V) 並びにそれ等の Cl, Br 及び CH₃O に依る *p, p'* 位置換化合物であるが、合成の中間生成物として 5,5-diphenylpyrazoline (IV) 類、並びに ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate 類 (VI) が得られた。之等の化合物は Fig. 1 に示す様な経路によつて合成し、得られた

化合物の沸点又は融点は Table I に示す。合成法の概要を述べると先づ benzophenone 類 (I) を既知の方法によつて合成する。一方 methyl iodide と金属マグネシウムとよりグリニヤ試薬 methylmagnesium iodide のエーテル溶液を調製し、このものの上に記の benzophenone 類 (I) を添加すると第3級アルコール diphenylmethylcarbinol 類 (II) が得られる。之等を油浴中で 150~200° に加熱するか又は無水醋酸と

Fig. 1.



煮沸すると脱水反応を起して 1,1-diphenylethylene (assym. diphenylethylene) 類 (III) が得られる。次に少量の銅粉の存在の下に 1,1-diphenylethylene 類 (III) を加熱しながらジアゾ醋酸エチルを徐々に滴下すると激しく発熱しながら反応して ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate 類 (IV) が得られる (*p, p'*-dibromo 及び *p, p'*-dimethoxy 誘導体のエステルは単離せず)。このものをメタノール性苛性加里と煮沸して加水分解すると 2,2-diphe-

* 昭和26年11月日本農芸化学会臨会大会(福岡)で発表

Table 1. Melting points (°C., uncorrected) or boiling points (°C./mmHg) of synthesized compounds.

compounds	diphenyl-	bis-(<i>p</i> -chloro-phenyl)-	bis-(<i>p</i> -bromo-phenyl)-	dianisyl-
I ketone	47-48	147-148	170-171	142-143
II methylcarbinol	79-80	68-69	84-85	—
III ethylene (<i>assym.</i>)	135-7/10mm	87-88	85-86	141-142
IV cyclopropane- carboxylic acid ethyl ester	183-185/6mm	205-208/5mm*	—	—
V cyclopropane- carboxylic acid	169-170	170.5-171*	195-195.5*	132-132.5*
VI pyrazoline	64.5-65.5*	90.5-91.5*	101.5-102*	—
VII cyclopropane	122-3/5mm	165-168/4.5 mm 103.5-104	132.5-133*	—

* new compound

nyl-cyclopropane-1-carboxylic acid 類 (V) が得られる。その *p,p'*-dichloro, *p,p'*-dibromo-及び *p,p'*-dimethoxy 誘導体の炭水素元素分析の結果は計算値とよく一致し、又何れも過マンガン酸カリ溶液を脱色しないから目的物と考へられる。

一方 1,1-diphenylethylene 類 (III) にジアゾメタンのエーテル溶液を添加して常温に放置すると (2 週間) 添加反応を起して 5,5-diphenylpyrazoline 類 (VI) が得られる (1,1-dianisylethylene は同一条件ではジアゾメタンと反応しなかつた)。脂肪族側鎖を持つ pyrazolinecarboxylic acid 類は既に Auerers 等⁹⁾ によつて10余种合成されているが 5,5-diphenylpyrazoline 類 (VI) の合成単離に関しては文献が見当たらない。然し炭水素元素分析の結果が計算値とよく一致している事、並びに加熱に依つて窒素が容易に放出され (金属ナトリウムを用いる窒素定性試験に於て窒素が検出される場合と検出されぬ場合がある)、その結果生成した化合物が diphenylcyclopropane 類に相当する炭水素元素分析値を示す事から 5,5-diphenylpyrazoline 類 (VI) が得られたものと考へられる。更にこの 5,5-diphenylpyrazoline 類 (VI) を 130-150° に加熱すると前述の様に窒素ガスを発生して分解するが、その生成物は炭水素元素分析の結果から 1,1-diphenylcyclopropane 類 (VII) 又は 1,1-diphenylpropene 類が考へられるが、3 種共過マンガン酸カリ溶液、臭素を脱色せず二重結合が存在しないから前者の 1,1-diphenylcyclopropane 類 (VII) と考へられる。

尚以上の反応に使用したジアゾ酢酸エチルは Organic Syntheses 記載の方法¹⁰⁾ に従つて合成したものを未蒸留のまま使用し、ジアゾメタンのエーテル溶液

は先づ nitrosomethylurea を合成し之を濃アルカリ水溶液で分解し生成したジアゾメタンをエーテルに溶解した状態のものを使用した⁷⁾。

以上の様にして合成した化合物の殺虫効力については続報で詳細に報告する予定であるが、何れの化合物も 2,3 の昆虫に対して殆ど効力を示さなかつた。

実 験 **

(1) diphenylmethylcarbinol 類 (II) の合成
dianisylmethylcarbinol は単離しなかつた。

(a) diphenylmethylcarbinol—沃化メチル 28.4g と金属マグネシウム 4g とより合成したグリニヤ試薬 methylmagnesium iodide のエーテル溶液に benzophenone (mp 47-48°) のエーテル溶液を滴下した後常法の様に処理すると得られる。粗収量 20g。純品は mp 70-80° の無色プリズム状結晶。

(b) bis-(*p*-chlorophenyl)-methylcarbinol—沃化メチル 32.0g と金属マグネシウム 4.9g とより methylmagnesium iodide のエーテル溶液を調製し之に *p,p'*-dichlorobenzophenone (chlorobenzene と四塩化炭素又は *p*-chlorobenzoylchloride と chlorobenzene の Friedel-Crafts 反応に依つて合成したもの。mp 147-148°) 30g を粉末のまま少量宛添加したのち常法の通り処理して得られる。粗収量 26g。純品は mp 68-69° の無色プリズム状結晶。

(c) bis-(*p*-bromophenyl)-methylcarbinol—沃化メチル 14.2g と金属マグネシウム 2.0g とより methylmagnesium iodide のエーテル溶液を調製し之に *p,p'*-dibromobenzophenone (bromobenzene

* こゝに示す融点は全部未補正值である。

と四塩化炭素より Friedel-Crafts 反応に依つて合成したもの。mp 170~171°) 18g を粉末のまゝ少量宛添加した後常法の様に処理して得られた。粗収量 13.5g。純品は mp 84~85° の無色プリズム状結晶。

(2) 1,1-diphenylethylene 類 (III) の合成

(a) 1,1-diphenylethylene—diphenylmethylcarbinol (粗製品) 20g を約 200° の油浴中で 1 時間加熱すると脱水反応を起すから生成物を減圧蒸溜に附すと bp 135~137°/10mm にて微黄色の 1,1-diphenylethylene が得られる。収量 18.0g (benzophenone より計算して収率 88.7%)。

(b) 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-ethylene — (i) 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-methylcarbinol (粗製品) 26g を約 200° の油浴中で 2 時間加熱すると脱水反応が行はれるから冷却後生成物をベンゼン 1、酒精 9 の割合の混合溶剤より再結すると mp 87~88° の無色針状結晶として得られる。収量 21.7g (*p,p'*-dichlorobenzophenone から計算して収率 76.4%)。

(ii) 沃化メチル 22.5g と金属マグネシウム 3.8g とより、methylmagnesium iodide のエーテル溶液を調製したのち過剰のエーテルを溜去し、次に *p,p'*-dichlorobenzophenone (mp 147~148°) 15g を無水トルエンに懸濁した液を徐々に滴下したのち 2 時間煮沸還流せしめたのち常法の様に処理する。トルエンを溜去し更に約 200° に 2 時間加熱したのち (この操作を行はぬと脱水反応が十分行はれない) 冷却しメタノールより再結を繰返すと mp 87~88° の無色針状結晶が得られる。収量 9.8g (65.7%)。

(c) 1,1-bis-(*p*-bromophenyl)-ethylene — bis-(*p*-bromophenyl)-methylcarbinol (粗製品) 13.5g と無水醋酸 50g と混じて 2 時間半煮沸還流せしめた後冷却すると結晶が析出するから濾集し水洗後アセトン及び酒精から再結を繰返すと mp 85~86° の無色針状結晶として得られた。収量 11.0g (*p,p'*-dibromobenzophenone より計算して収率 65.9%)。このものは原料の 1,1-bis-(*p*-bromophenyl)-methylcarbinol (mp 84~85°) と混融すると融点降下を示す。

(d) 1,1-dianisylethylene — 沃化メチル 17.5g と金属マグネシウム 3g とより、methylmagnesium iodide のエーテル溶液を調製し之に dianisylketone (anisoylchloride と anisole の Friedel-Crafts 反応に依つて合成した。mp 142~143°) 9.8g をエーテルに懸濁させたものを添加したのち常法の様に処理した。エーテルを溜去して得た生成物 (収量 8.7g) を約 200° の油浴中で 1 時間加熱して脱水反応を行つた後生成物を酒精及びアセトンから数回再結すると mp 141~142° の無色鱗片状結晶として得られた。収量

7.0g (72.2%)。

(3) ディアゾ醋酸エチル及びディアゾメタンエーテル溶液の調製

(a) ディアゾ醋酸エチル (ethyl diazoacetate)⁶⁾ — Organic Syntheses 記載の方法に従い、glycine に無水酒精を加へこれに乾燥塩酸ガスを通入して得られる glycine ethylester hydrochloride (mp 141.5~143.5°) の水溶液に亜硝酸ソーダ水溶液を加へ之に 10% 硫酸を滴下したのち生成したディアゾ醋酸エチルをエーテルで繰返し抽出しエーテル層を合して洗滌脱水後減圧でエーテルを溜去したものを未蒸溜のまま反応に使用した。

(b) ディアゾメタン (diazomethane) エーテル溶液 — (i) nitrosomethylurea: 28% アンモニヤ水 300cc を冷却しながらデメチル硫酸 150cc を徐々に添加した後 1 時間煮沸し、次に尿素 125g を加へて 3 時間煮沸する。次に亜硝酸ソーダ 60g を加へた後放冷する。一方濃硫酸 75g と氷 300g の混液を -10° に冷却しつゝ上記溶液を徐々に添加し生成した沈澱を濾集し少量の水で洗滌すると mp 123~124° (decomp.) の微橙色結晶として得られる。収量 32g。(アンモニヤとデメチル硫酸の代りに塩酸デメチルアミンを使用する事も出来る)

(ii) ディアゾメタンエーテル溶液: 40% 苛性カリ水溶液 30cc 上にエーテル 100cc を加へて冷却しながら nitrosomethylurea 10g を徐々に添加すると分解してディアゾメタンとなりエーテルに溶解すると濃黄色となる。エーテル層を分取し苛性加里粒で脱水したのちエーテルで適当な濃度に稀釈して使用する。以下の反応にはこの分解反応で理論収量の 80% のディアゾメタンを生成して居るものとして使用した。

(4) ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate 類 (IV) の合成

p,p'-dibromo 及び *p,p'*-dimethoxy 誘導体はエステルを単離しなかつた。

(a) ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate — 1,1-diphenylethylene (5.5g) を油浴中で 140~150° に加熱しつゝディアゾ醋酸エチルを徐々に滴下すると発熱しながら反応する。滴下終了後 1 時間加熱したのち減圧蒸溜に附すと先づ未反応の 1,1-diphenylethylene が回収された後 183~185°/6mm に於て ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate が淡黄色油状物として得られた。収量 3.55g (43.7%)。(文献⁹⁾ 190~200°/11mm)

(b) ethyl 2,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane-1-carboxylate — 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-ethylene 5.0g と Gattermann の銅粉とを 120° に加熱しておきディアゾ醋酸エチル 5.5g を徐々に滴下

すると旺んに発熱しながら反応する。滴下終了後1時間加熱を続けて反応を完結させたのち銅粉を除き減圧蒸溜に附すと先づ未反応の 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-ethylene が回収されたのち 205~208°/5 mm に於て ethyl 2,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane-1-carboxylate が粘稠な淡黄色油状物として得られた。収量 1.7g (25.5%)。

(5) 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acid 類 (V) の合成

(a) 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acid——(4)-(a) に於て得られた ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate 3.55g を 8% メタノール性苛性加里 40cc と 2 時間湯浴上煮沸し加水分解を行ふ。反応終了後水を加へメタノールを溜去したのち酸性としエーテル抽出し洗滌脱水後エーテルを溜去すると結晶が析出する。四塩化炭素より再結を繰返すと mp 169~170° の無色板状結晶として得られた。収量 2.52g (78.8%)。(文献⁹⁾ mp 171°)

尚エステルを単離しない場合は Diaz 醋酸添加反応後メタノール性苛性加里で加水分解し水を加へメタノールを溜去した後油状物をエーテル抽出したのち分液して除き水層を酸性としたのち同様の操作を行つて上と同一の結晶を得た。

(b) 2,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane-1-carboxylic acid——(4)-(b) に於て得られたエステル 1.2g に 10% メタノール性苛性加里 20cc を加へて 1 時間煮沸還流し水を加へメタノールを溜去し酸性として得られた沈澱を石油エーテル又は四塩化炭素より数回再結すると mp 169.5~170.5° の無色ブリズム状結晶が得られた。収量 0.7g (69.3%)。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.325	7.593	1.228	62.27	4.13
C ₁₆ H ₁₂ O ₂ Cl ₂ (M=307) 62.20 3.91				

(c) 2,2-bis-(*p*-bromophenyl)-cyclopropane-1-carboxylic acid——1,1-bis-(*p*-bromophenyl)-ethylene 5g と Gattermann の銅粉 0.1g とを混じて 120° に加熱しておき Diaz 醋酸エチル 5g を徐々に滴下すると発熱しながら反応する。滴下終了後 30 分間 130~140° に加熱した後銅粉を除き 10% メタノール性苛性加里 30cc を加へて 2 時間煮沸還流する。終了後水を加へてメタノールを溜出し冷却すると沈澱(未反応 ethylene)が生ずるから之を溜去した後酸性とし析出した沈澱を四塩化炭素及び石油エーテルから数回再結すると mp 195~195.5° の無色ブリズム状結晶が得られる。収量 1.9g (32.4%)。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.165	5.563	0.843	47.93	2.98
C ₁₆ H ₁₂ O ₂ Br ₂ (M=396) 47.90 3.24				

(d) 2,2-dianisylcyclopropane-1-carboxylic acid——1,1-dianisylethylene 5g を 170~190° の油浴中で加熱溶解し之に Gattermann の銅粉 0.1g を加へた上 Diaz 醋酸エチル 5g を徐々に滴下すると発熱しながら反応する。滴下終了後 30 分間 170° に加熱を続けた後冷却し銅粉を除去し 10% メタノール性苛性加里 50cc を加へて湯浴上で 2 時間煮沸還流する。終了後水を加へた上メタノールを溜去し冷却して析出する沈澱(未反応 ethylene)を溜去したのち酸性とし析出する沈澱を石油ベンゼン (bp 70~80°) と四塩化炭素の混合溶剤から数回再結すると mp 132~132.5° の無色ブリズム状結晶が得られる。収量 1.7g (28.1%)。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.141	8.353	1.710	72.52	6.09
C ₁₅ H ₁₈ O ₄ (M=298) 72.48 6.04				

(6) 5,5-diphenylpyrazoline 類 (VI) の合成

1,1-diansylethylene に Diaz 酢etan エーテル溶液を加へて常温に 2 週間放置しても全く反応せず未反応 ethylene のまゝ回収された。

(a) 5,5-diphenylpyrazoline——1,1-diphenyl-ethylene 18g に Diaz 酢etan エーテル溶液 180cc (理論量の約 120% を含有す) を加へて溶解し塩化石灰管を附して常温 (約 20°) に一週間放置した後更に Diaz 酢etan エーテル溶液 150cc (大体理論量の Diaz 酢etan を含有す) を加へて一週間放置して反応させる。その後エーテルを溜去し残渣を氷冷すると結晶が析出するから石油エーテル (bp 55~70°) から再結すると mp 64.5~65.5° の微黄色針状結晶が得られる。収量 12.0g (54.0%) このものの窒素の定性反応は存在を示したり示さなかつたりするが之は熱に不安定な pyrazoline 核に基くものと考えられる。又 0.2N KMnO₄ 液を脱色しない。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
5.126	15.234	2.883	81.04	6.29
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ (M=222) 81.08 6.31				

(b) 5,5-bis-(*p*-chlorophenyl)-pyrazoline——1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-ethylene 13.5g にアセトン 75cc を加へて溶解し之に Diaz 酢etan エーテル溶液 130cc (理論量の約 120% を含有す) を加へ塩化石灰管を附して一週間常温に放置する。その後更に Diaz 酢etan エーテル溶液 80cc (大体理論量を含有す) を加へて一週間放置して反応させた後エーテルを溜去する。冷却すると結晶が析出する(粗結晶 12.0g) から石油エーテルより数回再結すると mp 91.0~91.5° の無色針状結晶が得られる。窒素定性反応は 5,5-diphenylpyrazoline の場合と同様に一定しない。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.621	8.215	1.373	61.87	4.24
$C_{15}H_{12}N_2Cl_2$ (M=291) 61.87 4.12				

(C) 5,5-bis-(*p*-bromophenyl)-pyrazoline—1,1-bis-(*p*-bromophenyl)-ethylene 6g をアセトン 50cc に溶解し之にジアゾメタンエーテル溶液 60cc (理論量の大体 150% 含有す) を加へ塩化石灰管を附して常温に一週間放置後更に同量のジアゾメタンエーテル溶液を加へて一週間放置して反応させた後エーテルを溜去する。氷冷すると結晶を析出するから 1 回酒精から再結すると mp 86~93° を示した (粗収量 4.5g)。更に数回酒精から再結すると mp 101.5~102° (decomp.) の無色針状結晶が得られた。このもの窒素の定性反応は存在を示さなかつたが之は pyrazoline 核が熱に不安定な為と考へられる。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4.376	7.679	1.286	47.85	3.29
$C_{15}H_{12}N_2Br_2$ (M=380) 47.39 3.16				

(7) 1,1-diphenylcyclopropane 類 (VII) の合成

(a) 1,1-diphenylcyclopropane—5,5-diphenylpyrazoline (mp 64.5~65.5°) 10g を油浴中で加熱すると 140° 附近で急に激しく発泡しつゝ分解する。加熱 1 時間後冷却してももはや結晶を析出しない。これを減圧蒸溜に附すと 122~123°/5mm に於て無色油状物として得られる (文献⁸⁾ bp 117~117.5°/2mm)。このものは KMnO₄ 溶液を脱色せず又窒素の存在も示さない。収量 7.5g (86%)。

(b) 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane—5,5-bis-(*p*-chlorophenyl)-pyrazoline の粗結晶 (mp 63~70°) 14.5g をゼーベルに取り減圧蒸溜に附すべく加熱すると油浴が 110° 附近から激しく発泡して窒素ガスを放出した後 165~168°/4.5mm で大部分溜出する (13.5g)。溜出物は放置すると結晶となるからメタノールより数回再結すると mp 103.5~104° の無色針状結晶が得られる。収量 11g (1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-ethylene より計算して収率 77.2%)。このものは KMnO₄ 溶液及び臭素を脱色せず、定性反応で窒素の存在を示さずハロゲンの存在を示す。 (文献⁸⁾ mp 105.5~106°)

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4.293	10.794	1.738	68.56	4.53
$C_{15}H_{12}Cl_2$ (M=263) 68.46 4.56				

(c) 1,1-bis-(*p*-bromophenyl)-cyclopropane—5,5-bis-(*p*-bromophenyl)-pyrazoline の粗結晶 (mp 86~93°) 4.5g を油浴中で加熱すると 150~170° に於て激しく窒素ガスを発生しつゝ分解するから反応終了後放冷して析出した結晶を酒精より数回再結する

と mp 132.5~133° の無色針状結晶が得られる。収量 2.8g (1,1-bis-(*p*-bromophenyl)-ethylene より計算して収率 44.8%)。このものは KMnO₄ 溶液を脱色せず、又窒素の存在を示さない。

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2.790	5.248	0.880	51.30	3.53
$C_{15}H_{12}Br_2$ (M=352) 51.16 3.41				

綜 括

殺虫効力を検討する目的で次に示す様な 1,1-diphenylcyclopropane 誘導体を合成した。即ち benzophenone 及びその *p,p'*-dibromo 及び *p,p'*-dimethoxy 置換体を出発物質として グリニヤ反応に依つて diphenylmethylcarbinol 類を経て 1,1-diphenylethylene 類を合成し、このものにジアゾ酢酸エチル又はジアゾメタンを作用させて次の様な化合物を合成した。

- 1) 1,1-diphenylethylene 類にジアゾ酢酸エチルを作用させて ethyl 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate 類を合成し (*p,p'*-dibromo 及び *p,p'*-dimethoxy 置換体は単離せず)、次に之等を加水分解して 2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acid 類 4 種を合成した。
- 2) 1,1-diphenylethylene 類にジアゾメタンのエーテル溶液を作用させて先づ 5,5-diphenylpyrazoline 類 3 種 (*p,p'*-dimethoxy 置換体は反応しなかつた) の単離を行い、ついでこれ等を 150° 附近に加熱すると脱窒素反応を起して 1,1-diphenylcyclopropane 類 3 種が得られた。

本研究を行うに当り終始御懇切な御指導と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。又元素分析を御願ひした三井教授にも深謝致します。

文 献

- 1) 浜田, 大野: 防虫科学 **13**, 19 (1949)
- 2) 浜田, 大岩, 大野: 同誌 **15**, 89 (1950)
- 3) P. Luger, H. Martin, P. Muller: Halv. Chim. Acta **27**, 892 (1944)
- 4) D. G. Markees, A. Burger: J. A. C. S. **71**, 2031 (1949)
- 5) H. Wieland, O. Probst: Ann. **530**, 289 (1937)
- 6) H. v. Auwers, F. Konig: Ann. **496**, 252 (1932)
- 7) Organic Syntheses **24**, 56 (1944)
- 8) F. Arndt, L. Loewe, S. Avon: Ber. **73**, 606 (1940)
- 9) M. Goldsmith, G. W. Wheland: J. A. C. S. **70**, 2632 (1948)
- 10) M. Goldsmith: private communication
- 11) P. Pfeiffer, R. Wizinger: Ann. **461**, 144

(1928)

Résumé

Previous investigations of the relation of chemical structure with insecticidal potency in the DDT series, have largely been concerned with altering nuclear substituents or varying the nature and number of the halogen atoms in the aliphatic portion of the molecule. Studies of the effectiveness of compounds containing cyclopropane ring in the molecule against insects would be very suggestive from the various points of view. The authors, therefore, have studied the effect of replacing trichloroethylene group in DDT molecule by cyclopropane group. In the present work, a number of 1, 1-diphenylcyclopropane derivatives were afforded by treating 1, 1-diphenylethylenes with either ethyl diazoacetate or diazomethane. Reaction sequence is schematically diagrammed in Fig. 1.

When benzophenone and its *p, p'*-disubstituted derivatives (*p, p'*-dichloro-, *p, p'*-dibromo- and *p, p'*-dimethoxy-benzophenone) (I) were added to the ethereal solution of methylmagnesium iodide, diphenylmethylcarbinol and the corresponding carbinols (II) were obtained. Then these carbinols were changed to 1, 1-diphenylethylenes (III) by dehydration. Ethyl diazoacetate obtained from glycine ethylester

hydrochloride was added dropwise to the above 1, 1-diphenylethylenes (III) under heating in the presence of copper powder. After removal of copper, the products were distilled under reduced pressure, and ethyl esters of 2, 2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acid (IV) were obtained. By the hydrolysis of these esters with methanolic potassium hydroxide, 2, 2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acids (V) were obtained, which recrystallized from carbon tetrachloride or petroleum ether.

On the other hand, ethereal solution of diazomethane obtained from nitrosomethylurea, was added to the 1, 1-diphenylethylenes (III) and the resulting solutions were kept at room temperature for about two weeks, and then the crystals of 5, 5-diphenylpyrazolines (VI) were separated by the removal of ether. These pyrazolines were recrystallized from petroleum ether or ethanol, and decomposed to 1, 1-diphenylcyclopropanes (VII) by heating about 150°, which were recrystallized from methanol or ethanol. Melting or boiling points of above-mentioned compounds were shown in Table I.

None of these compounds proves as effective as DDT, and, fuller particulars of the bioassay method and results will be published elsewhere.

Studies on the Mechanisms of Synergistic Action in Insecticides. I. On the Difference in Lipase Activity and Detoxification of Pyrethrins in Adults Female and Male of the Common Housefly (*Musca domestica* L.) Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University) Received May 6, 1953. *Botyukagaku* 18, 75, 1953. (with English résumé 83)

16. 殺虫剤に於ける共力作用機構に関する研究 (第1報) イエバエの雌雄による Lipase Activity 及び Pyrethrins に対する解毒作用の差異に就て* 松原弘道 (岐阜大学農学部 農芸化学教室) 28. 5. 6. 受理

イエバエの雌雄による pyrethrins に対する抵抗性の差異に關しては MURRAY⁽¹⁾, MILLER et al.⁽²⁾ 及び長沢⁽³⁾等の研究があり、一般に雌の方が雄より抵抗性が大である事が認められている。此の抵抗性の差異の原因に就て最近長沢⁽³⁾はイエバエ成虫の油脂含量の多少によるものでない事を報告しているが、其他体

重の差、虫体 cuticle 層の成分及び構造の差による薬剤透過速度或は透過量の差異、所含 lipid の組成の差に基く薬剤受容量の差異、發育所要積算温度或は發育日数の差異更に又体内 cytochrome oxydase 或は解毒酵素の activity の差異等によるものと考えられるけれども現在これ等は總て推論に過ぎず、其の原因は殆んど不明と云つてもよい。

又 KERR⁽⁴⁾の研究により種々の共力剤を添加した

* 本研究の概要は昭和28年4月6日 日本農芸化学会大会にて報告した。