

Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. VIII. Infrared Absorption Spectra of Diphenylcyclopropanes. Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Nov. 8, 1954 *Botyu-Kagaku* 19, 135 (1954) (with English résumé 135)

24 化学構造と殺虫力に関する研究。第8報。Diphenylcyclopropane 類の赤外吸収スペクトル。浜田昌之(京都大学 化学研究所 武居研究室) 29. 11. 8 受理

さきに合成した 1,1-及び 1,2-diphenylcyclopropane 誘導体と考えられるもの7種の赤外吸収スペクトルを測定した結果、何れも  $9.7\sim 10.0\mu$  において可成り強い吸収を示すことがわかった。従つて赤外吸収スペクトルの見地からも著者等のえた化合物が cyclopropane 環を有することが確信された。即ち7化合物は何れも目的物と考えて何ら矛盾がないことがわかった。併せて cyclopropane 環の固有吸収帯として  $9.7\sim 10.0\mu$  における吸収が最も適当であることがわかった。

さきに第6報<sup>1)</sup>及び第7報<sup>2)</sup>において夫々 1,1-及び 1,2-diphenylcyclopropane 類の合成方法を発表した。これらの化合物は何れも cyclopropane 環を有する化合物であるがこの環の存在を化学的に証明することは極めて困難である。従つて著者等の場合も直接これを証明することができず合成経路、元素分析値、並びに化学的性質の一端からその存在を確信し目的物と考えた次第である。又これ等の化合物のうち一部のもの(4種)については双極子能率の測定を行つた処<sup>3)</sup>、この環の存在を想定した場合の計算値は実測値とよく一致したためこの点からも上の結論に何らの矛盾も生じていない。

一般に cyclopropane 環の存在を確認する方法として2,3の物理化学的な手段が考えられるが、このうち赤外吸収スペクトルによるのが最も有望と考えられ、cyclopropane 環の固有吸収帯に関して最近数件の発表が見られる。先づ1946年 Bartleson 等<sup>4)</sup>は  $9.75\mu$  及び  $11.55\mu$  附近の吸収帯が cyclopropane 環固有のものであるとしたが、その後 Derfer 等<sup>5)</sup>の研究によると14種の alkyl-cyclopropane 類の赤外吸収スペクトルを測定した結果、すべての化合物において  $9.9\mu$  附近に顕著な吸収を示したが  $11.5\mu$  附近には必ずしも吸収帯が見られなかつた。更に Wiberley 等<sup>6)</sup>は炭化水素以外の cyclopropane 誘導体9種について測定した結果、 $9.9\mu$  及び  $10.9\sim 11.7\mu$  の吸収帯の外に C-H の振動による吸収  $3.23\mu$  及び  $3.32\mu$  の吸収帯を弗化リチウムのプリズムを用いて cyclopropane 環の確認に使用することを提案した。更に最近 Slabey<sup>7)</sup>は34種の cyclopropane 誘導体について同様の測定を行つた結果、あまり複雑な化合物でないかぎり、 $9.5\sim 10.0\mu$  の吸収帯が cyclopropane 環の存在を決定するのに最も適当であると発表してい

る。

以上の様な現況であるから著者も亦さきに合成した diphenylcyclopropane 類と確信される7種の化合物について赤外吸収スペクトルの測定を行い、それらの分子中の cyclopropane 環の存在をたしかめると共に cyclopropane 環固有吸収帯研究データの一部に供したいと考えた次第である。

## 実 験

装 置：赤外吸収スペクトル測定装置は Parkin-Elmer Model-21 double beam spectrophotometer (Tennessee A and I State University) を用いた。プリズムには塩化ナトリウムのプリズムを用いた。又 double beam 型であるから衆知のように得られたスペクトルには空気中の炭酸ガス、水等の吸収帯は消去されている。尚液体試料は capillary film として、固体試料は Nujol Mull(paraffine oil paste) として測定した。

試 料：ここに使用した試料は第1表に示した7化合物で何れも第6報又は第7報でその合成方法を発表した化合物である。これ等の化合物の元素分析値は何れも計算値とよく一致している。

## 考 察

第1表の7化合物の赤外吸収スペクトルは第1図に示す通りである。尚これらのスペクトルの詳細な理論的解析は行わなかつた。

既に Bartleson 等<sup>4)</sup>、Derfer 等<sup>5)</sup>、Wiberley 等<sup>6)</sup>及び Slabey<sup>7)</sup>の研究において cyclopropane 環を有する多数の化合物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、何れも  $9.5\sim 10.0\mu$  に吸収帯を有しており  $9.5\sim 10.0\mu$  の吸収が cyclopropane 環の決定に最も

Fig. I. Infrared Absorption Spectra of Diphenylcyclopropanes.  
Wave numbers in  $\text{cm}^{-1}$ .

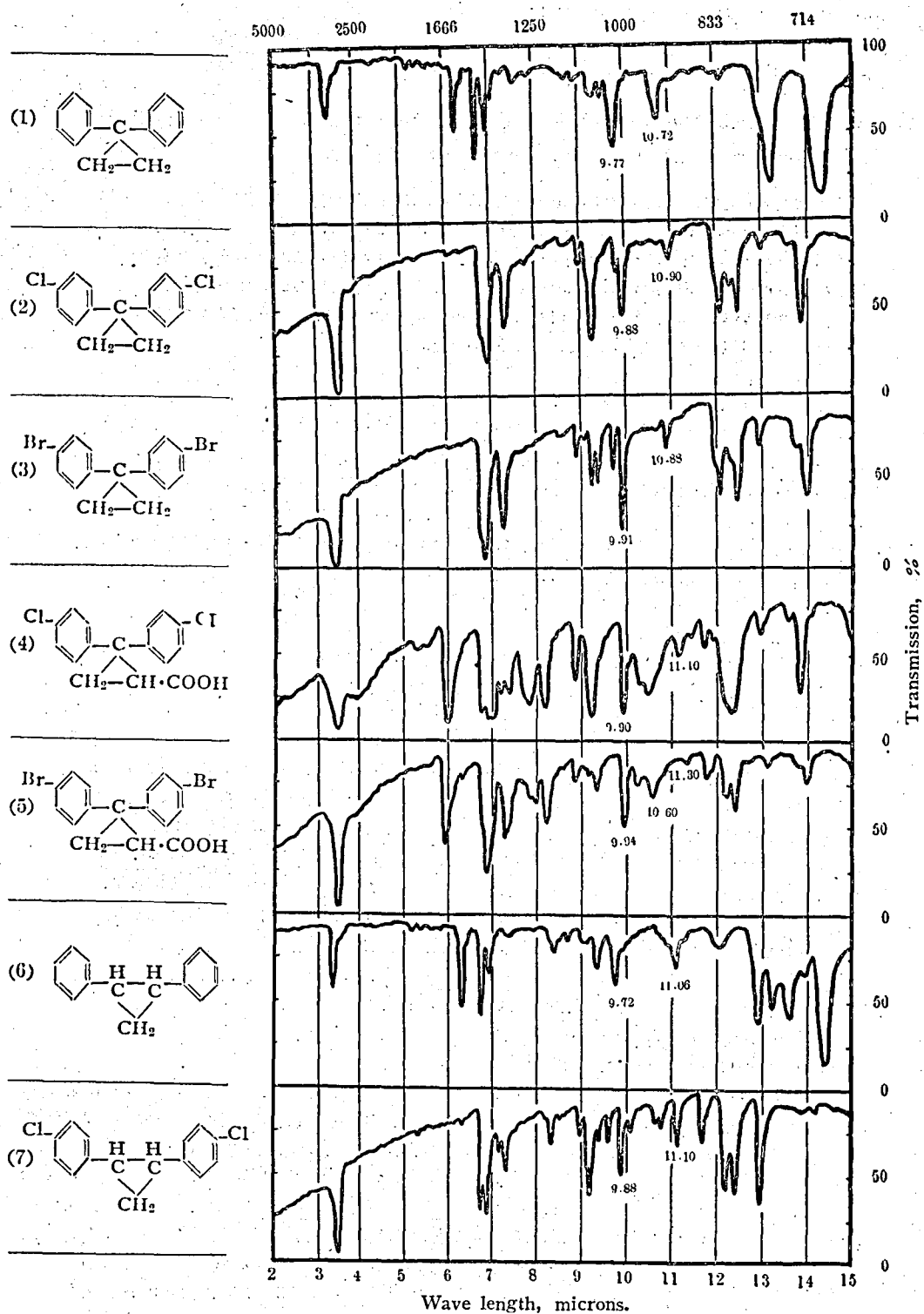


Table I. Properties of Diphenylcyclopropanes.

| No. | Compound                                                         | Boiling Point,<br>°C. | Melting Point,<br>°C. | Refractive Index<br>at 20°C., $n_D^{20}$ | Preparation<br>for Spectrum |
|-----|------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| 1   | 1,1-Diphenylcyclopropane                                         | 122-123<br>at 5mm.    | .....                 | 1.5886                                   | Capillary film              |
| 2   | 1,1-Bis-( <i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane                   | 165-168<br>at 4.5mm.  | 103.5-104             | .....                                    | Nujol mull                  |
| 3   | 1,1-Bis-( <i>p</i> -bromophenyl)-cyclopropane                    | .....                 | 132.5-133             | .....                                    | Nujol mull                  |
| 4   | 2,2-Bis-( <i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane-1-carboxylic acid | .....                 | 170.5-171             | .....                                    | Nujol mull                  |
| 5   | 2,2-Bis-( <i>p</i> -bromophenyl)-cyclopropane-1-carboxylic acid  | .....                 | 195-195.5             | .....                                    | Nujol mull                  |
| 6   | 1,2-Diphenylcyclopropane                                         | 160-162<br>at 13mm.   | .....                 | 1.5939                                   | Capillary film              |
| 7   | 1,2-Bis-( <i>p</i> -bromophenyl)-cyclopropane                    | .....                 | 83-83.5               | .....                                    | Nujol mull                  |

\* Melting and boiling points are uncorrected.

Table II. Characteristic Absorption in the Infrared for the Cyclopropane ring.

| No. | Compound                                                         | Wave Length, Microns, |                    |
|-----|------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|
|     |                                                                  | A                     | B                  |
| 1   | 1,1-Diphenylcyclopropane                                         | 9.77 MS               | 10.72 M            |
| 2   | 1,1-Bis-( <i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane                   | 9.88 MS               | 10.90 MW           |
| 3   | 1,1-Bis-( <i>p</i> -bromophenyl)-cyclopropane                    | 9.91 S                | 10.88 MW           |
| 4   | 2,2-Bis-( <i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane-1-carboxylic acid | 9.90 S                | 11.10 M            |
| 5   | 2,2-Bis-( <i>p</i> -bromophenyl)-cyclopropane-1-carboxylic acid  | 9.94 MS               | 10.60 M or 11.30 W |
| 6   | 1,2-Diphenylcyclopropane                                         | 9.72 MS               | 11.06 MS           |
| 7   | 1,2-Bis-( <i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropane                   | 9.88 MS               | 11.10 M            |

\* The designation W, MW, M, MS, and S are used for weak, medium weak, medium, medium strong, and strong, respectively, to indicate relative band intensity.

適しておると述べられている。研究初期に同時に考えられていた 11.5  $\mu$  附近の吸収はその後あまり重要でないことが指摘されている。経験的に見出されたこれらの研究結果だけで cyclopropane の固有吸収帯が確定したものとするのは早計と考えるが、こゝに得られた 7 化合物の赤外吸収スペクトルから、9.5~10.0  $\mu$  及び 10.6~11.1  $\mu$  附近の吸収帯をとりあげてその波長と強度を表示すると第 2 表のようになる。Wiberley 等<sup>9)</sup> によつて示された cyclopropane 環の CH の振動にもづく 3.23 及び 3.32  $\mu$  の吸収に関しては塩化ナトリウムのプリズムを用いた場合はこの附近で分解能がわるく、且つ他の CH の振動にもとづくものもこの附近に吸収を示すことからこゝではとりあげなかつた。

第 2 表の結果から先づ第一に何れの化合物においても 9.7~10.0  $\mu$  において強い又は可成り強い程度の吸収帯が見られることがわかる。従つて先にのべた 4 研究の結果と相俟つてこれ等 7 化合物には cyclopropane 環が存在すると見て間違いないと考えられる。次に何れの化合物においても 10.6~11.1  $\mu$  附近に中程度又は弱い吸収帯を有している。この部分の吸収は先述の様に最近は余り重要視されていないものであるが我々の場合は前者の場合程判然としていないが参考にはなるものと考えられた。

以上の結果から著者等が合成し赤外吸収スペクトルを測定した 7 化合物は何れも赤外スペクトルの見地からも cyclopropane 環を有すると確信されること、換言すれば各化合物共想定した化学構造に間違いない。

ことが確認された次第である。

尚これと同時に cyclopropane 環の存在を推定するのに最も適した吸収帯は Derfer 等<sup>3)</sup> 及び Slabey<sup>7)</sup> の結論同様に  $9.5\sim 10.0\mu$  のものであらうと考えられた。

本研究を行うに当つて赤外吸収スペクトル測定を御依頼して斡旋の勞を取つていた Ohio State University の J. M. Derfer 教授、測定を御引受下さつた上種々御助言を下さつた Fisk University の N. Fuson 教授及び実際に測定に当られた Tennessee A & I University の J. R. Rawson 教授に厚く御礼申し上げます。又終始御懇切な御指導御鞭撻を賜つた武居教授、大野助教授にも厚く御礼申し上げます。

#### Résumé

Synthetic procedures of 1, 1- and 1, 2-diphenyl-cyclopropanes have been reported in previous papers<sup>1, 2)</sup>. It is believed that each of these compounds has cyclopropane ring from the standpoints of synthetic method, elementary analysis, and some chemical and physico-chemical properties<sup>3)</sup>. But the presence of cyclopropane ring is difficult to establish by chemical means.

In general, there are several physico-chemical procedures to detect the cyclopropane ring, but infrared spectroscopy appears to be the most promising. Lately, several papers have been published concerning to the infrared spectra of cyclopropane derivatives. Bartleson et al.<sup>4)</sup> used absorption band at  $9.75$  and  $11.55\mu$  to indicate the rings' presence in two cyclopropane hydrocarbons. In 1949, Derfer and his co-workers<sup>5)</sup> observed that in the infrared spectra of 14 cyclopropane hydrocarbons, strong absorption occurred between  $9.8$  and  $10.0\mu$ , but that the absorption at  $11.6\mu$  did not consistently occur in their spectra. Recently, Wiberley et al.<sup>6)</sup> investigated the CH absorption between  $3.2$  and  $3.5\mu$  of several non-hydrocarbon derivatives of cyclopropane using lithium fluoride prism. They found that CH vibrational band at  $3.23$  and  $3.32\mu$  were indicative of the ring. More recently, from the infrared spectra of 34 cyclopropane derivatives, Slabey<sup>7)</sup> concluded that the  $9.5$  to  $10.0\mu$  region was the most suitable for deter-

mining the presence of cyclopropane ring.

The boiling points, melting points and refractive indices of the seven diphenylcyclopropane derivatives used are listed in Table I. Each of these compounds was prepared for analysis in Nujol mull (solid) or capillary film (liquid). The infrared spectra were obtained using a Parkin-Elmer Model 21 double beam spectro photometer employing a sodium chloride prism. The spectra of these compounds are presented in Fig. 1.

For the critical examination of the  $3.2$  to  $3.5\mu$  CH vibrational absorption bands, the sodium chloride prism used is, unfortunately, not suitable, because the resolution is insufficient. The most probably band to be assigned to the cyclopropane ring around  $9.9$  and  $11.0\mu$  in these compounds are listed in Table 2. All seven compounds showed strong or medium strong absorption between  $9.7$  and  $10.0\mu$ . Therefore, it is confirmed that these seven compounds have cyclopropane ring from the standpoint of infrared spectroscopy as same as the other studies. Examination of the spectra around  $11.0\mu$  indicated that absorption of this region were not so strong and sharp as the former.

The author wishes to thank for Dr. N. Fuson, (Fisk University, Nashville, Tennessee, U. S. A.) for infrared analysis.

#### References.

- (1) M. Hamada, A. Okamoto, M. Ohno: *This Journal*, **18**, 70—75 (1953)
- (2) M. Hamada, T. Suzuki: *ibid.*, **19**, 76—80 (1954)
- (3) T. Fujita, M. Hamada: *ibid.*, **19**, 80—83 (1954)
- (4) J. D. Bartleson, R. E. Burk, H. P. Lankelma: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2513—18 (1946)
- (5) J. M. Derfer, E. E. Pickett, C. E. Boord: *ibid.*, **71**, 2482—5 (1949)
- (6) S. E. Wiberley, S. C. Bune: *Anal. Chem.*, **24**, 623—5 (1952)
- (7) V. A. Slabey: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3604—5 (1954)