

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 $C_{15}H_{12}Cl_4$: 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)

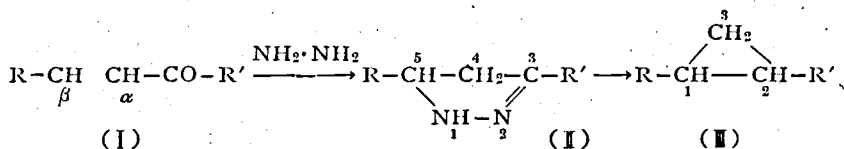
The Preparation and Properties of 1, 2-Diphenylcyclopropanes. (Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. XI) Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 6, 1956. *Botyu-Kagaku* 21, 22, 1956 (with English résumé, 23)

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った。

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。

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



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。

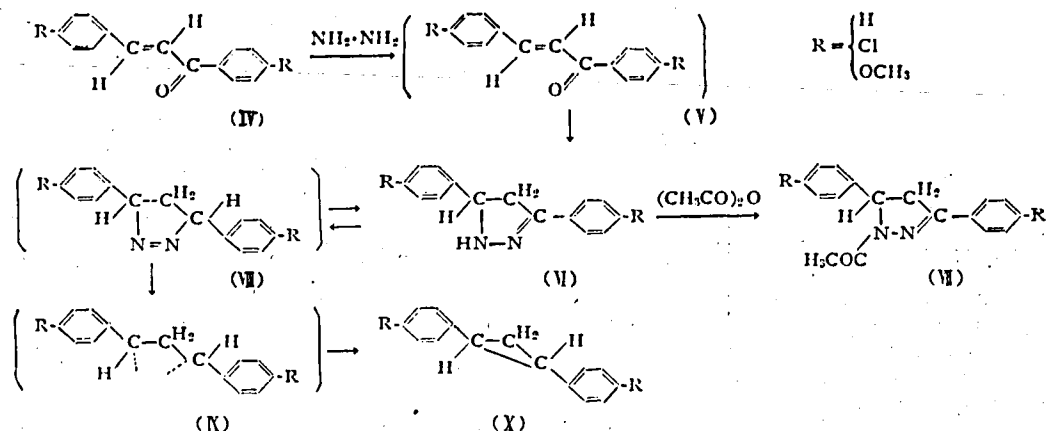
著者等⁽³⁾ はさきに Lespieau 等の方法に従つて 1,2-diphenylcyclopropane 及び 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane を合成したが、その合成過

cis 型と *trans* 型の混合物であろうと言附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.



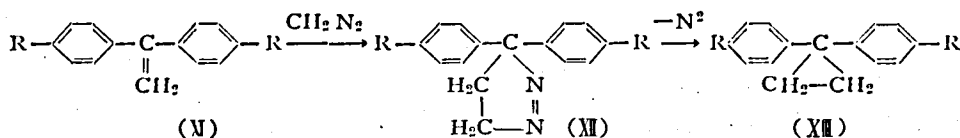
精を加えて煮沸して反応させるのであるが、この際生成する hydrazone (V) は環化速度が大きいために分離されていない。このことは第2のカルボニル化合物と azine を生成しないことから指摘されている。アセチル化物 (VII) は benzalacetophenone (IV) 類と hydrazine hydrate を無水醋酸中で加熱しても得られるが、同時に diacetyl hydrazone が生ずるために収量が不良である。従つて生成した 4²-pyrazoline 類 (VI) の粗結晶を濾集して、このものに直ちに無水醋酸を加えて反応させると好収量で 1-acetyl-3,5-diphenyl-4²-pyrazoline 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 (X) に diazomethane を作用させて 5,5-diphenyl-4¹-pyrazoline 類 (XI)* を分離したのち、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 (XII) 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を脱色するが、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 類を純粹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' NH—N (V)	83~85	95~97	88~90	85~87
R—CH—CH ₂ —C—R' CH ₃ CO—N—N (VII)	125~125.5	108.5~109	—	92~93
R—CH—CH—R' CH ₂ (X)	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っていると考えられるので、全部 *trans* 型から成っ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

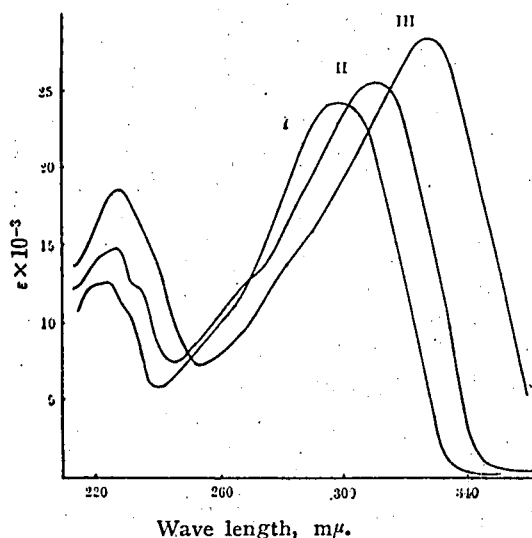


Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra of *trans*-chalcones in *n*-hexane.

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

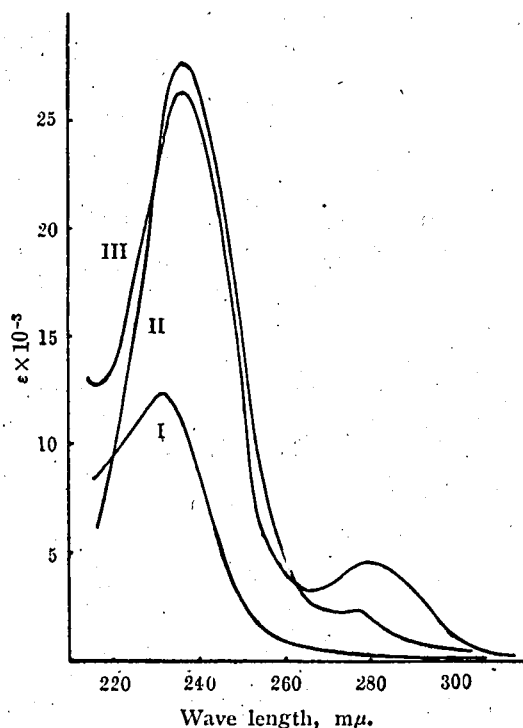


Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra of *trans*-1,2-diphenylcyclopropanes in *n*-hexane.

- 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 mμ) 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

場合は何れの方法によつて得たものも mp. 83~83.5° を示し混融しても融点降下を示さない。又紫外吸収スペクトルも同一溶媒 (*n*-hexane) 中では同一波長 (237 mμ) において極大吸収 ($\epsilon=27.9 \times 10^3$) を示しているから同一物であると断定した。従つてこの場合も Kischner 等の方法によつて *trans* 型の 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane が得られることがわかつた。

以上のように全く異つた2つの合成方法によつて同一の化合物が得られた点に関して、特に結晶として得られた 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の場合について考えると、全く異つた合成方法によつて同一割合の幾何異性体からなる混晶が得られるということは有機合成化学の経験から考えられないことで、単一の異性体を得られたと考えるのが妥当である。従つて赤外吸収スペクトルの結果を検討せずとも *trans* 型単独という結論が得られるわけであるし、一方紫外吸収スペクトルの結果からも幾何異性体の混合物とは考えられない。従つて *trans* 型単独の 1,2-diphenyl-cyclopropane 類を得たということに疑問を差挟む余地はない。

又 *trans* 型の 1,2-diphenylcyclopropane 類を得たのであるから脱窒素反応が行われる直前の 3,5-diphenyl-4'-pyrazoline 類 (VII) の2つの phenyl 基は pyrazoline 環に関して *trans* に準ずる立体配置をとっているものと考えられる。

又前報の Lespieau 等の方法の場合は 1,3-diphenyl-1,3-dibromopropane 類 (XIV) の亜鉛による脱臭素環化反応で 1,2-diphenylcyclopropane 類 (XV) が得られたのであるから中間に diradical (XV) が生成するものと考えられる。本報の Kischner の方法でも diradical (K) が生成するものと考えられるが、全く異つた両合成法で同一の diradical が生成し、その結果同一の *trans* 型の 1,2-diphenylcyclopropane 類が得られるものと考えられる。

次に 1,2-bis-(*p*-anisyl)-cyclopropane の場合は Lespieau 等の方法では合成していないが、前2者の場合と全く同様な Kischner の方法で合成しており、紫外及び赤外吸収スペクトルの結果 (第2,3図) も併せ考慮して、上記2化合物の場合と同様に *trans*-1,2-bis-(*p*-anisyl)-cyclopropane が得られたものと考え

られる。

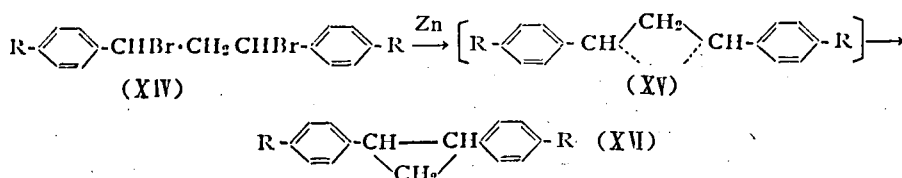
又 1-*p*-anisyl-2-styrylcyclopropane の場合も同様にして cyclopropane 環に関して *trans* 型と考えられる。

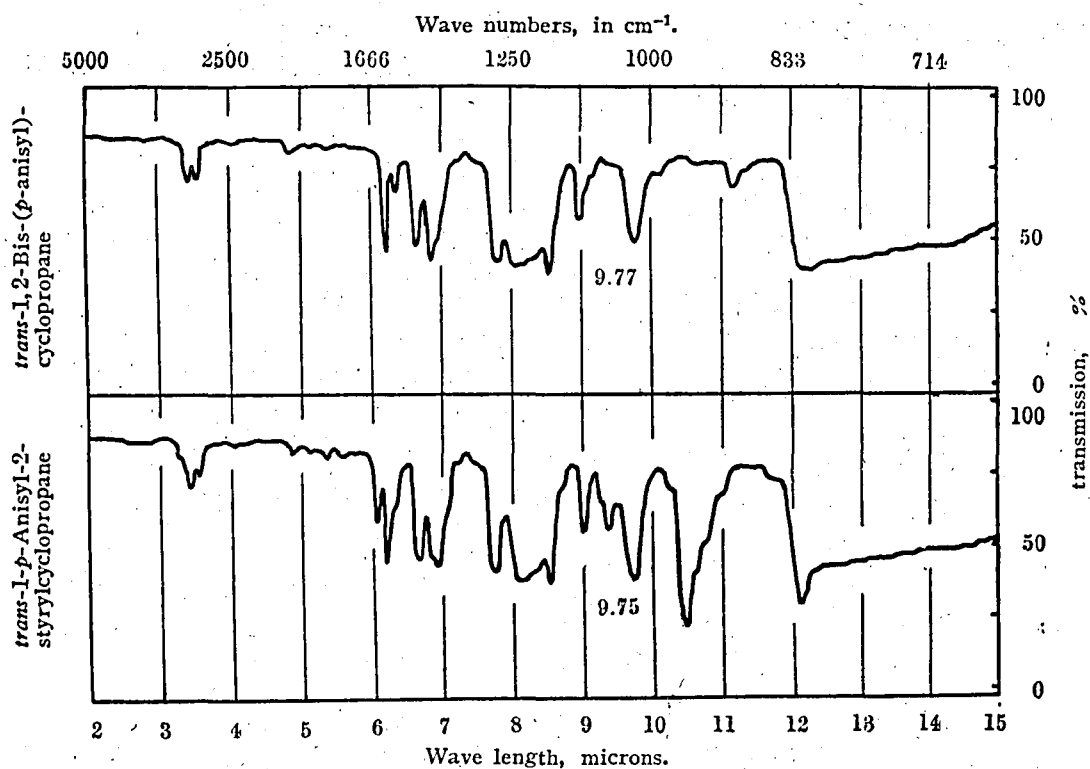
従つて今迄合成された 1,2-diphenylcyclopropane 類は何れも *trans* 型であつて *cis* 型が合成された例は確認されていない。1946年 Länger 等⁹ が合成して衣蛾類 (*Tineola bisselliella*) の羊毛防蝕に効果を認めたという 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane は融点、幾何異性、合成法等には全く触れていないが、最近同氏等⁹ が発表した報文中に示されている 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane は mp. 82~82.5° とあり、Kischner の方法によつて合成している。その幾何異性に関しては何等言及していないが、著者等が Lespieau 等、及び Kischner の方法で合成した *trans*-1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane (mp. 83~83.5°) と同一化合物であろうと考えられる。従つて *trans* 型を得ているものと考えられる。依つて同氏等が前に衣蛾類の防蝕試験に用いた化合物も恐らくこの *trans*-1,2-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane であろうと考えられる。

trans-1,2-diphenylcyclopropane 及び *trans*-1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の赤外吸収スペクトルは既に第8報で示したので、こゝでは *trans*-1,2-bis-(*p*-anisyl)-cyclopropane 及び *trans*-1-*p*-anisyl-2-styrylcyclopropane の赤外吸収スペクトルのみを示す (第3図) が、これらの場合も 9.8μ 附近に強い吸収を示し cyclopropane 環の存在を示しており目的物に間違いない。

更に最近の研究¹⁰ によると今迄取扱われて来た benzalacetophenone 類は何れも *trans* 型 (多型現象のため融点の異つた数種の結晶がある) であつて、新しく *cis* 型がえられたことが報告されている。彼等の研究では *trans* 型と *cis* 型を分離したのは無置換の benzalacetophenone のみであるが、本研究に用いた置換 benzalacetophenone 類は合成方法並びに第1図に示すような紫外吸収スペクトルを示している点から何れも *trans* 型と考えられる。

従つて以上の研究は總べて *trans* 型の benzalacetophenone 類を出発物質として *trans* 型の 1,2-diphenylcyclopropane 類をえたことになる。*cis* 型の



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⁽⁶⁾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 : 224m μ (ϵ =12,550); 298m μ (ϵ =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 : 226m μ (ϵ =14,780); 312m μ (ϵ =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
C ₁₇ H ₁₆ O ₂	76.12	5.97

UV スペクトル (溶媒: *n*-hexane) の maximum : 228m μ (ϵ =18,570); 328m μ (ϵ =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。空气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°/12mm 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 ($\epsilon=12,500$) $n_D^{25}=1.5939$

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て反応する。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。エーテルを追ったのち 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。エーテルを追った後 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. Müller: *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)