ものであれば充分その目的を果しうると考えたからである。それゆえ，将来もし，α-dl-trans-allethrinが公的にも標準物質に規定され，規格の標準薬剤が発行される場合は，OTI[1] にみるように，その貯蔵，とりあつかいなどにかんして有効成分の変質減少を最小限度にとどめうるような措置を指示すべきであろう。

VI. 摘　　要

α-dl-trans-allethrin 粉剤の有効度が1年余の貯蔵において変質減少するか否かを撒粉降下装置法によつて実験検討した結果，これが標準薬剤として，ピレトリンおよび類縁化合物を主剤とする粉剤の有効度を検定する上に充分役たたしめうることをしつた。

VII. 引 用 文 献

(1) Anonymous : Soap Sanit. Chemicals **21** (6), 137, 41(1945)
(2) 井上雄三：植物防疫，**7**, 15-6, 25(1953)
(3) 長沢純夫：防虫科学，**17**, 93-9(1952)
(4) 大岩俊彦，井上雄三，植田稔三，大野稔：防虫科学，**17**, 106-22(1952)
(5) Schechter, M. S., F. B. LaForge, A. Zimmerli and J. M. Thomas : J. Am. Chem. Soc., **73**, 3541-2(1951)

Résumé

In this paper, the writer described the result of short experiment on the knock down effect of α-dl-trans-allethrin powders elapsed various times to adults of the common housefly, *Musca domestica vicina* Macq. The decreases of effectiveness of α-dl-trans-allethrin powders not extending over a year are seemed to be very little. Almost same results are also recognized in the polarographic analyses. It is considered from the results mentioned above that α-dl-trans-allethrin powder will serve as a standard substance for evaluation of effectiveness of pyrethrin type compound powders.

Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. VII. Syntheses of 1, 2-Diphenylcyclopropane and 1, 2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane. Masayuki HAMADA and Tsutomu SUZUKI (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received April 30, 1954 *Botyu-Kagaku* **19**, 76, 1954 (with English résumé 79)

13. 化学構造と殺虫力に関する研究。第7報。 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の合成* 浜田昌之，鈴木 務（京都大学 化学研究所 武居研究室） 29. 4. 30 受理

1, 2-dipienylcyclopropane 類には cis 及び trans の両型が考へられるが，両者を別々に合成する事が不可能なので幾何異性関係の不明な 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane を夫々一種類宛合成した。そしてこの幾何異性の関係については双極子能率から推定する事とした。

著者等はさきに第6報[1]に於て 1, 1-diphenylcyclopropane とその誘導体数種の合成方法について発表したが，diphenylcyclopropane 類の合成と殺虫効力の研究には 1, 1-diphenylcyclopropane類のみでは不充分であるから本報では 1, 2-diphenylcyclopropane 類の合成法について述べる。

1, 2-diphenylcyclopropane は既に Lespieau 等[2]によつて一応合成されており，又その *p, p'*-位塩素置換体である 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane については既に Läuger 等[3] によつて合成された上その殺虫効力が試験されたが，その結果このものはオオクロバエ (*Calliphora vomitoria*) に対しては効力はないがコイガ (*Tineola biselliella*) の羊毛蝕害防除に卓越した効力を有する事が示されている。然し化合物自体の合成方法並びに融点等の物理化学的性質については全く記載がない。而もこの 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane はその骨核物質の 1, 2-diphenylcyclopropane と共に夫々 *cis* 型，*trans* 型が考へられる筈であるがこの点についても何ら言及していない。その為何れの型が殺虫力を有するのか判然としない。従つて著者等はこれ等の化合物を合成した上その *cis* 型，*trans* 型の幾何異性について明らかにし更にその殺虫効力を試験する事に依つて Läuger 等[3] によつて示された化学構造と殺虫効力に関する仮説を再検討する事とした。

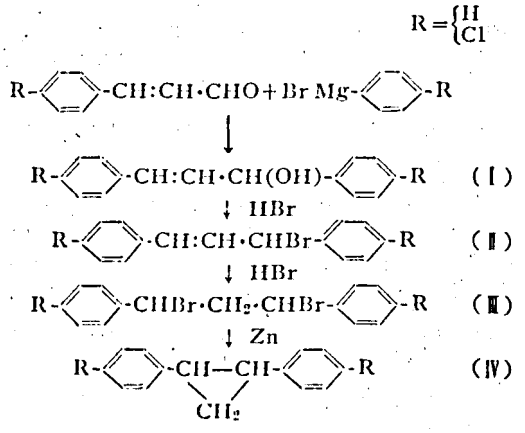
以上の目的の為には *cis* 型，*trans* 型化合物を幾

* 京都大学化学研究所業績発表講演会（昭和27年6月7日）にて発表

何異性の判つた化合物を経て夫々別個に合成した上之等について効力を試験するのが最良の方法であるが 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の合成においては前報の 1, 1-diphenylcyclopropane 類の場合と異つて *cis*- 及び *trans*-*p*, *p'*-dichlorostilbene はdiazomethane と著者等の現在迄の条件では反応しないし又その骨格物質の 1, 2-diphenylcyclopropane の場合も同様に *cis*- 及び *trans*-stilbene から合成されなかつた。ちなみに現在迄本反応では低圧水銀燈照射，白金片及び銅粉添加，木精添加等の下にエーテル溶液中で diazomethane との反応を試みた，然しこの反応以外には *cis* 型及び *trans* 型化合物を別々に合成する適当な方法は考へられない。この為止むを得ず Lespieau 等[5] が 1, 2-diphenylcyclopropaneを合成した方法に準拠して 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane を合成した。然しこの方法に拠つた場合，合成上から *cis* 型，*trans* 型の何れが生成するか，又は両者の混合物が生成するかについて判断し兼ねる。又化学的にその幾何異性を決定する方法も考へられない。この偶合成した化合物について双極子能率の測定を行いその結果から両化合物の幾何異性について推定することとした。この点に関しては別報[1] で詳細に報告する。更に cyclopropane 環の存在について純化学的に確認する方法は現在迄の処知られていない為，赤外線吸収スペクトルの測定によることとした。

次に 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の合成経路の概要を表示すると第1表の様になる。

Chart I



先づ 1, 2-diphenylcyclopropane の場合は bromobenzene とマグネシウムとより得たグリニヤ試薬 phenylmagnesiumbromide に cinnamic aldehyde を作用させて 1, 3-diphenylallylalcohol (I) を得，之を臭化水素含有氷醋中で振盪して OH を置換して bromide (II) とし，ついで加温しつゝ長時間臭化水素ガスを通入すると 1, 3-diphenyl-1, 3-dibromopropane (III) が得られる。之を酒精中で亜鉛末と煮沸すると脱臭素環化反応が行はれる。生成物について減圧蒸溜及び活性アルミナを用いる吸着クロマトグラフイを繰返すと 1, 2-diphenylcyclopropane (IV) (bp. 160～162°/13mm) が純粋に得られる。

次に 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の場合も大体上と同様であるが先づ *p*-chlorobenzaldehyde と acetaldehyde を diethylamine を用いて縮合させて *p*-chlorocinnamic aldehyde を得る。一方 p-chlorobromobenzene にマグネシウムを作用させて得たグリニヤ試薬 *p*-chlorophenylmagnesiumbromide に上記 *p*-chlorocinnamic aldehyde を添加すると 1, 3-bis-(*p*-chlorophenyl)-allylalcohol (I) が得られる。次に臭化水素を吸収させた氷醋中に (I) を添加して振盪すると発熱反応を起して 1, 3-bis-(*p*-chlorophenyl)-allylbromide (II) の針状結晶を得る。次に之をクロロホルムに溶解して臭化水素ガスを吸収飽和せしめて振盪する操作を 2 回繰返すと 1, 3-bis-(*p*-chlorophenyl)-1, 3-dibromopropane (III) が得られる。之を酒精中で亜鉛末と数時間煮沸して脱臭素環化反応を起さしめた後得られた結晶を木精より数回再結晶を行うと mp. 83～83.5° の無色鱗片状の 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の結晶が得られる。

こゝに得られた 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane は何れも常温では臭素及び過マンガン酸カリ水溶液を脱色しないから二重結合の存在は考へられず又前者はハロゲンを含有しない。更に両化合物の炭水素元素分析の結果は何れも計算値とよく一致している。尚 cyclopropane 環の存在を純化学的に確認する方法は見当らないが赤外線吸収スペクトルに於て cyclopropane 環は 9.8～10.0μ 及び 11.1μ 附近に吸収帯を有する事が報告されている。従つて上の両化合物の赤外線吸収スペクトルを測定した処続報[1] で詳述する様に何れも 9.8μ 附近に吸収帯を有するから cyclopropane 環を有するものと推定される。従つて之等の結果から両化合物は目的物に間違いないと考へられる。

尚こゝに得られた 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane は 1, 2-diphenylcyclopropane と共に著者等の現在迄に行つた 2, 3 の昆虫に対する殺虫試験の結果では殆ど効力が認められなかつたがこの点に関しては後報[2] で詳述する。

實　　驗*

1) 1,2-diphenylcyclopropane の合成

a) 1,3-diphenylallylalcohol: bromobenzene 25g とマグネシウムリボン 3.9g とより常法に從つて合成したグリニヤ試薬 phenylmagnesiumbromide のエーテル溶液に cinnamic aldehyde 14g のエーテル溶液を徐々に添加した後約30分間輕く煮沸して反応を完結せしめる。次に反応物を塩酸々性氷水中に注いで分解した後エーテル戸を分取し水及び重亜硫酸ソーダ液で洗滌し芒硝で脱水した後エーテルを追う。殘溜物 (23g) は *n*-hexane に溶解して寒剤で −10～−15° に長時間冷却しても結晶は得られなかつた。(文献[8] によれば mp. 53～57° の結晶) 更に減圧蒸溜又は活性アルミナによる吸着クロマトグラフイによつて副生物の diphenyl 等を除去しても結晶として得られぬので油状物のまゝ次の反応に使用した。

b) 1,3-diphenylallylbromide: 氷酢 45cc に臭化水素ガス (臭素, 水及び赤燐より発生, 以下も同様) を吸収せしめると 23.5g の臭化水素を吸収して殆ど飽和に達した。このものを a) で得られた 1,3-diphenylallylalcohol に加へて振盪するとやゝ発熱して次第に黒褐色に変ずる。このものを寒剤で冷却すると固化するから冷時十分圧戸すると暗灰色の結晶が得られる。収量 23.7g. 次の反応にはこの粗結晶のまゝ使用した。尙この粗結晶の一部を石油エーテル (bp. 40～50°) から再結すると mp. 53.5～54.5° の無色針状結晶の純品がえられた。

c) 1,3-diphenyl-1,3-dibromopropane: b) で得られた 1,3-diphenylallylbromide の粗結晶 23g を 60° 附近に加温して熔融状態とし臭化水素ガスを徐々に通入する。約8時間通入すると 7.3g の重量増加を来し以後2時間通入を續けても重量の増加は認められない。反応物を石油エーテル (bp. 40～60°) に溶解して水及び稀重曹水で洗滌した後塩化石灰で脱水する。その後石油エーテルを減圧で充分溜去して得られる赤褐色油状物 (22g) をそのまゝ次の反応に使用した (減圧蒸溜不可能)。

d) 1,2-diphenylcyclopropane: c) で得られた 1,3-diphenyl-1,3-dibromopropane の粗製品 22g を亜鉛末 15g, 酒精 100cc と共に湯浴上で5時間煮沸する。その後熱時戸過して未反応亜鉛末を除き戸液を 0.5n 塩酸 200cc 中に注ぐ。之をエーテルで2回抽出しエーテル戸を水洗後塩化石灰で脱水する。その後エーテルを溜去すると淡黄色状物 12.3g を得た。之を先づ減圧蒸溜に附すと bp. 155～165°/9mm の溜分 3.76g (微黄色粘稠油状物) を得た, このものは尙過マンガン酸カリ水溶液を可成り脱色するから 0.5% 過マンガン酸カリ水溶液を少量宛添加しながら4日間常温で振盪した後エーテル抽出し水洗, 塩化石灰で脱水後エーテルを溜去した(3.0g)。次に之を *n*-hexane に溶解して活性アルミナ (和光純薬製クロマトグラフ吸着用) 70g の吸着柱 (20×300 mm) を用いて吸着クロマトグラフを行い *n*-hexane で展開し 20cc 宛 25溜分分取した。この第2～6溜分は何れも殆ど過マンガン酸カリ水溶液を脱色しないしハロゲンも認められなかつた。この第3～6溜分を合せて (2.10g) *n*-hexane に溶解し再び活性アルミナ 100g を用いて前と同様 (20×400 mm) に吸着クロマトグラフを行い *n*-hexane で展開し第8～11 溜分を以て目的物とした。収量 0.8g。このものは bp. 160～162°/13mm の無色粘稠油状物で常温では過マンガン酸カリ水溶液及び臭素を脱色せずハロゲンの存在も示さない。

Subst. (mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C%	H%
4.545	15.481	2.929	92.90	7.21
7.073	24.047	4.525	92.72	7.16
Calcd.	$C_{15}H_{14}$ (M: 194.1)		92.74	7.26

(2) 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の合成

a) *p*-chlorocinnamic aldehyde[8]: *p*-chlorobenzaldehyde 52g を酒精 260cc に溶解し之にacetaldehyde 30g を加へ更に縮合剤として diethylamine 24滴を加へて振盪し一日放置後更に diethylamine 10滴を加へて時々振盪しながら3日間常温で放置する。その後塩酸々性として酒精を溜去した後 200cc のエーテルで抽出を行いエーテル戸を水洗脱水後エーテルを溜去する。その後減圧蒸溜を2回行つて bp. 140～160°/10mm の溜分をとつて石油エーテル (bp. 45～50°) から数回再結を行うと mp. 59～60° の *p*-chlorocinnamic aldehyde の無色針状結晶 18g を得た。

b) 1,3-bis-(*p*-chlorophenyl)-allylalcohol: *p*-chlorobromobenzene 38g とマグネシウムリボン 3.4g とより常法に從つて合成したグリニヤ試薬 *p*-chlorophenylmagnesiumbromide のエーテル (150 cc) 溶液を冷却しながら上に得た *p*-chlorocinnamic aldehyde 14g のエーテル(100cc) 溶液を約1時間を要して徐々に添加しその後1時間常温で攪拌, 更に30分間輕く沸騰する程度に加温して反応を完結せしめる。その後反応物を塩酸々性氷水中に注いで分解した後エーテル戸を水及び重亜硫酸ソーダ水溶液で洗滌後芒硝で脱水しエーテルを溜去すると黄色粘稠な油状物 18g を得た。この油状物は極めて結晶しにくいのでそのまま次の反応に使用した。一部は石油エーテル (bp. 40

* こゝに挙げた融点は全部未補正値である

~60°) で数回再結を行つて mp. 115~118° の無色板状結晶を得た。尚このものは 3mm の減圧で 270~280° で分解し蒸溜は不可能であつた。

c) 1,3-bis-(*p*-chlorophenyl)-allylbromide: 氷醋 25cc に臭化水素ガス 9g を吸収させておき之にさきに得た未精製の 1,3-bis-(*p*-chlorophenyl)-allyl-alcohol 16g を加へて振盪するとやゝ発熱しながら反応し淡褐色の沈澱を生ずる，一夜放置後これを汎集し少量の氷醋及び水で洗滌後乾燥する。このものを石油ベンヂン (bp. 70~80°) から2回再結すると mp. 98~104° の淡褐色針状結晶 14g を得た。次の反応にはこの半精製品を用いた。一部は更に4回石油エーテルから再結を行い mp. 102~105° の微黄褐色針状結晶をえた。

d) 1, 3-bis-(*p*-chlorophenyl)-1, 3-dibromo-propane: c) で得た 1, 3-bis-(*p*-chlorophenyl)-allylbromide13.5gをクロロホルム150ccに溶解し之に臭化水素ガスを吸収させて密栓し常温で5時間振盪後一夜放置する。その後更に臭化水素を吸収させ5時間振盪後一夜放置する。次に重亜硫酸ソーダ水溶液及び水で洗滌した後塩化石灰で脱水しクロロフオルムを溜去すると黄褐色の結晶を得た。之を少量の石油ベンヂン (bp. 70~80°) で洗滌し mp. 119~121° の粗結晶 8g を得た。このものは c) の 1,3-bis-(*p* chlorophenyl)-allylbromide と異つて常温では過マンガン酸カリ水溶液を脱色しない。

e) 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-propane: d) で得た1,3-bis-(*p*-chlorophenyl)-1,3-dibromopropane 8g を亜鉛末 4.3g，酒精 100 cc と共に湯浴上で6時間煮沸還流した後熱時汎過して未反応亜鉛末を除き塩酸酸性として酒精の大部分を溜去する。冷却後エーテルで2回油出し水洗後塩化石灰で脱水しエーテルを溜去すると淡黄色の粗結晶 4g が得られた，之を木精より5回再結を繰返すと mp. 83~83.5° の無色鱗片状結晶として得られた，収量 1.1g。このものは常温では臭素及び過マンガン酸カリ水溶液を脱色しない。

Subst. (mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C%	H%
4.052	10.170	1.799	68.45	4.94
3.216	8.080	1.438	68.52	5.03
Calcd.	$C_{15}H_{12}Cl_2$ (M : 263)		68.44	4.60

結　　論

1. 1,2-diphenylcyclopropane 及び 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane は *cis* 型，*trans* 型の幾何異性が考へられるがこれ等を別々に合成する事は現在迄の処不可能であつた。

2. 両化合物は 1,3-diphenylallylalcohol 及びその *p*, *p'* 位塩素置換体から臭素添加及び脱臭素環化反応によつて合成し得たがこれ等の幾何異性の問題は化学的方法では結論できないので双極子能率の測定による事にした。

3. cyclopropane 環の存在は化学的には直接証明できないが赤外線吸収スペクトルの結果も併せて間違いないものと考へられる。

終りに臨み本研究を行ふに当つて種々御懇切な御指導，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。又元素分析を御願いした三井教授にも併せて深謝致します。尚本研究費の一部は文部省科学研究費(綜合研究)に仰いだ事を附記する。

Résumé

As a part of the study of chemical constitution and insecticidal activity of diphenylcyclopropane derivatives, some 1, 2-diphenylcyclopropane analogues were synthesized.

1, 2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane has already been synthesized and its insecticidal activity has been tested by Lauger et al[3]., and Mylius et al.[3] It showed no activity when tested as contact insecticide against fly, but very effective when tested as fabric protective agent against clothes moth. But the synthetic method and physico-chemical constants such as melting point have not been shown and morevover no reference has been made to the problem of geometrical isomerism (*cis*- or *trans*-form).

Stilbene (*cis*- and *trans*-form) and its analogues did not react with diazomethane under several conditions. So 1, 2-diphenylcyclopropane and 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane were synthesized according to Lespieau's procedure[2].

Synthetic route of this procedure is shown in Chart 1. In case of 1,2-diphenylcyclopropane (R=H), 1, 3-diphenylallylalcohol (Ⅰ) was synthesized by the addition of cinnamic aldehyde to the ethereal solution of phenylmagnesium-bromide which was obtained by the reaction of bromobenzene and magnesium. This alcohol was converted to 1,3-diphenylallylbromide (Ⅱ) by the agitation with glacial acetic acid containing hydrogen bromide, and then when hydrogen bromide gas was introduced to that bromide for several hours, 1,3-diphenyl-1,3-dibromopropane (Ⅲ) was prepared. When this compound was boiled with zinc powder in ethanol, 1,2-diphenylcyclopropane (Ⅳ) was obtained by

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 kalium 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 compound 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. Läuger, 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, 83)

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つたが[1]，今回は DDT 分子の脂肪属側鎖 trichloroethylidene 基を cyclopropyl 基に置換した物質について，同様の考察を行つた。

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 Läuger 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，今回測定を行つた（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