

Äther, 重曹水の順で抽出する。重曹水を酸性にしてえた粗結晶を水から再結して針状晶の α, α' -Dichlormuconsäureを得た。収量 0.052g (35%)

3) 単なる加熱処理: Disäure 0.10g を氷醋酸 5ccm 中で7時間加熱還流後, 溶媒を減圧下に去つて, 未反応の物質 0.08g を得た。これの Dimethylester は Schmp. 185-186° である。

以上の実験に於て, 赤外線吸収スペクトルは日本窒素株式会社・水俣工場技術部の上妻博宜氏に, 又元素分析は三井教授にお願いした。茲に感謝の意を表する。

文 献

- (1) M. Nakajima, T. Okubo, u. Y. Katsumura, Botyu-Kagaku 14, 10 (1949)
- (2) M. Nakajima, T. Okubo u. Y. Katsumura, Botyu-Kagaku 15, 97 (1950)
- (3) M. Nakajima u. T. Oiwa, Botyu-Kagaku 15, 114 (1950)
- (4) G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kerr, A. J. Kolka u. H. D. Orloff, J. Amer. chem. Soc. 73, 5224 (1951)
- (5) H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Calingaert, M. E. Griffing u. E. R. Kerr, J. Amer. chem. Soc. 75, 4243 (1953)
- (6) A. J. Kolka, H. D. Orloff u. M. E. Griffing, J. Amer. chem. Soc. 76, 1244 (1954)
- (7) R. Riemschneider, Mh. Chem. 83, 394 (1952)
- (8) R. Riemschneider, O. Mater, u. P. Schmidt, Mh. Chem. 84, 1234 (1953)
- (9) R. Riemschneider, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 102, 161 (1954); Botyu-Kagaku 20,

31 (1955)

- (10) W. Treibs u. H. Walther, Chem. Ber. 88, 396 (1955)
- (11) E. H. Farmer, J. chem. Soc. (London) 123, 2531 (1923)
- (12) R. Scholl u. W. Nörr, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 724 (1900)
- (13) B. Ottar, Acta chim. scand. 1, 283 (1947)
- (14) D. Swern, J. Amer. chem. Soc. 70, 1235 (1948)

Résumé

Durch Permanganatoxydation von α -Tetra- und γ -Pentachlorcyclohexen wurde dieselbe 2.3.4.5-Tetrachlorhexandicarbonsäure-(1.6) gewonnen. Bei der Chromsäureoxydation von δ -Pentachlorcyclohexen wurde aber nicht entsprechende Tetrachlorhexandisäure, sondern *trans, trans*- α, α' -Dichlormuconsäure erhalten. Auch aus α -Tetrachlorcyclohexen wurden durch gleichartige Chromsäureoxydation neben obige zwei Säuren noch 1.2-Oxido-3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexan sowie 2.3.4.5.6-Pentachlorcyclohexanol-(1) isoliert. Dies Epoxyd liefert bei der Hydrolyse 3.4.5.6-Tetrachlorcyclohexandiol-(1.2) und durch Anlagerung von HCl oder HBr dasselbe Pentachlorcyclohexanol bzw. 2-Brom-3.4.5.6-tetrachlorcyclohexanol-(1). Die vier letzt genannten Stoffe sind in der Literatur noch nicht bekannt. Aus vorhergehender Tetrachlorhexandisäure entsteht durch alkoholische KOH sowie auch Chromsäurebehandlung unter *trans*-Abspaltung von HCl dieselbe *trans, trans*- α, α' -Dichlormuconsäure.

Synthesis of 1, 1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-2, 2-dichloropropane. (Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. X) Hirokazu TAKAHARA, Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 6, 1956. Botyu-Kagaku 21, 20, 1956.

5. 1. 1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-2, 2-dichloropropane の合成 (化学構造と殺虫力に関する研究 第10報) 高原弘和・浜田昌之 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 31, 2, 6, 受理

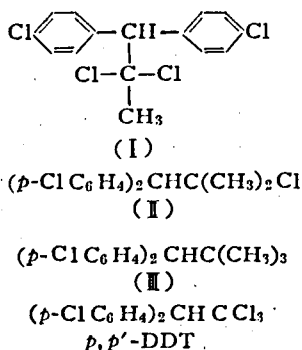
DDT の CCl_3 基の塩素をメチル基で置換した化合物 (Chart 1) の内 II 及び III はすでに合成されているが, I は未だ合成されていないので著者等が始めて合成した。このものは Chart 2 に示す経路で合成して減圧蒸溜及び吸着クロマトグラフに依り精製した。

In connection with the study on the correlation between chemical constitution and insecticidal

activity, several analogues of DDT in which three chlorine atoms of trichloromethyl group

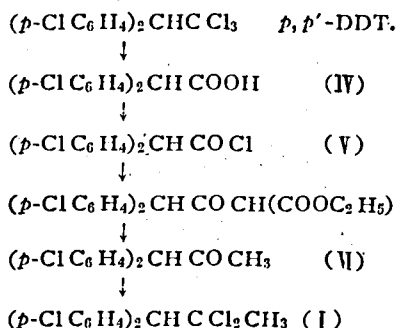
In DDT molecule, were replaced by spatially similar atoms or groups have been synthesized. Of the three analogues in which chlorine atoms of trichloromethyl group of DDT were replaced by methyl groups, 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-2-chloro-2-methylpropane (I) has already been synthesized by Woodcock and Skerret⁽¹⁾ and 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-2,2-dimethylpropane (II) has also been synthesized by Roger, Brown and Rasmussen⁽²⁾ and insecticidal activities of these compounds were tested against several insects.

Chart 1.



In this paper 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-2,2-dichloropropane (I), necessary to study these analogues of DDT, has been synthesized.

Chart 2.



Reaction between DDT and potassium hydroxide in diethylene glycol gave bis-(*p*-chlorophenyl)-acetic acid (IV) and then bis-(*p*-chlorophenyl)-acetyl chloride (V) was obtained by treatment with thionyl chloride. 1,1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-acetone (VI) was prepared by hydrolysis of the condensation product from sodiomalonic ester and above chloride. Finally 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-2,2-dichloropropane (I) was afforded

by treating VI with phosphorus pentachloride.

Toxicity of this compound (I) will be reported in following paper.

Experimental

All melting and boiling points are uncorrected.

Bis-(p-chlorophenyl)-acetic acid (IV).—This acid was prepared by the method of Grummitt, Buck and Egan⁽³⁾; mp. 166-167°, yield 37g (75%).

Bis-(p-chlorophenyl)-acetyl chloride (V).—Bis-(*p*-chlorophenyl)-acetic acid (13 g) was heated under reflux for 3 hours with thionyl chloride (26g). Then excess thionyl chloride was removed by distilling with absolute benzene; yield of crude chloride weighed 12g (90%).

1,1-Bis-(p-chlorophenyl)-acetone (VI).—Sodium (1.2 g) was added to diethylmalonate (15g) in absolute benzene (80cc), and the mixture was refluxed for 4 hours until it became perfect solution of sodiomalonic ester. Bis-(*p*-chlorophenyl)-acetyl chloride (10g) in absolute benzene (60cc) was added to the above solution and kept over night. The reaction mixture was refluxed for 9 hours, washed with water and the solvent was removed. Residue was refluxed for 18 hours with 6N hydrochloric acid. The reaction product was a brown colored oil. Above oil was dissolved in ether, ether layer was washed with 10% potassium hydroxide solution until unreacted bis-(*p*-chlorophenyl)-acetic acid was not observed, washed with water and dried over anhydrous potassium carbonate. Distillation gave 3.5 g (40%) of an yellow oil, bp. 167-168°/1mm.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$: C, 64.69; H, 4.72. Found: C, 64.53; H, 4.33%.

1,1-Bis-(p-chlorophenyl)-acetoxime.—Above acetone (1g), hydroxylamine hydrochloride (300mg) and potassium acetate (500mg) were dissolved in 80% alcohol and refluxed for 20 mins. Several recrystallization from 80% alcohol gave a colorless needles, mp. 170-171°.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ONCl}_2$: C, 61.20; H, 4.42. Found: C, 66.30; H, 4.62%.

1,1-Bis-(p-chlorophenyl)-2,2-dichloropropane (I).—The mixture of above acetone and phosphorus pentachloride was heated at 150-170° for 3 hours. Distillation gave a dark orange

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)

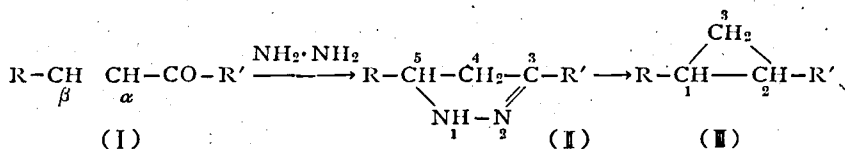
The Preparation and Properties of 1, 2-Diphenylcyclopropanes. (Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. XI) Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 6, 1956. *Botyu-Kagaku* 21, 22, 1956 (with English résumé, 23)

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