不溶性アゾ顔料のケト-エノール互変異性と再結晶溶媒の関係^{*1,*2}

(昭和43年9月17日受理)

斎藤 イホ^{*3}・番匠 吉衛^{*3}・小沢 清子^{*4}

α -, β -ナフトールから誘導される不溶性アゾ顔料を各種の有機溶媒で再結晶し、そのケト-エノール互変異性を可視吸収スペクトルの測定により調べた。再結晶したアゾ顔料の“ケト型 $\%$ ”の値を前報(第9報)で述べたと同様な方法で推定し、再結晶溶媒の与える影響を検討した。

得られた結果は次のとおりであった。

- 1) β -ナフトールより誘導されるアゾ顔料は再結晶しても、その“ケト型 $\%$ ”の値は変化せず、このようなアゾ顔料ではケト-エノール互変異性と再結晶溶媒の間には関係がなかった。
- 2) α -ナフトールより誘導される *o*-色素の場合も同様に何の関係も見出されなかった。
- 3) 電子吸引性置換基をジアゾ成分にもつ α -ナフトール誘導の *p*-色素を各種の溶媒で再結晶したが、用いた溶媒の効果は同様に何も認められなかった。
- 4) メトキシ基のような強い電子供与性置換基をもつ α -ナフトール誘導の *p*-色素を、ピリジン、ジメチルホルムアミドなどで再結晶すると、エノール型がより優勢になることが可視および赤外吸収スペクトルより見出された。

1 緒 言

著者らは従来、結晶状態におけるアゾ顔料の互変異性を、主として可視吸収スペクトルにより研究してきた^{1,2,3)}。本報では不溶性モノアゾ顔料を有機溶媒で再結晶を行ない、再結晶溶媒のケト-エノール互変異性に与える影響を検討することを目的とした。

不溶性アゾ顔料は有機溶媒で再結晶すると、化学構造が変化する可能性があり、檜山らは4-ベンゼンアゾナフトール-1について氷酢酸、ピリジンで再結晶すると赤外吸収スペクトル、X線回折図の異なる試料を得たと報告した⁴⁾。アゾ顔料のもつケト-エノール互変異性と再結晶の関係はまったく不明であるので、著者らは第9報¹⁾でとり挙げた α -ナフトール、 β -ナフトール系の不溶性アゾ顔料について、特徴的な影響が考えられる数種の有機溶媒を選んで再結晶し、互変異性に与える再結晶溶媒の影響を検討した。

2 実 験

2.1 測定試料の調整

本報の研究に用いた不溶性アゾ顔料は、*p*-位に NO_2 , Cl , H (未置換), CH_3 , OCH_3 をもつアニリン誘導体を常法にしたがってジアゾ化後、 α -, β -ナフトールにカップリングして合成したもので、カップリングがナフトール核の1位にのみ行なわれる β -ナフトール色素はそのまま再結晶を行ない、 α -ナフトールの2位(*o*-色素)、4位(*p*-色素)にカップリングが行なわれる α -ナフトール色素は既報のように再結晶、吸着クロマトグラフを適宜組合せて分離精製した^{1,5)}。これらの試料は第9報¹⁾に用いたものと同一で

あるが代表的なものの合成例、元素分析値などは同報に記載してある。またアニリンのジアゾニウム塩が α -ナフトールの *o*-, *p*-位にカップリングした色素の合成法、分離法、元素分析値などは第2報¹⁾に報告した。

次に顔料試料を有機溶媒で再結晶したが、再結晶溶媒の選択に当たって特徴的なものとして次の5種類をとり上げた。

氷 酢 酸	極性大でケト型を有利
ピ リ ジ ン	エノール化する傾向大
ジオキサン	非極性溶媒でエノール型を有利
ジメチルホルムアミド (DMF)	しばしばアゾ化合物の結晶転移を起す
無水エタノール	極性溶媒にかかわらずエノール化する傾向大
また顔料を濃硫酸に溶解した後水に注いで再析出させたものもあわせて測定試料に加えた。 <i>p</i> -ニトロアニリンのジアゾニウム塩が α -ナフトールの <i>p</i> -位にカップリングした顔料 4- <i>p</i> -ニトロベンゼンアゾナフトール-1 ⁶⁾ は溶解度が小で上記溶媒では再結晶ができないことが多いので、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド(DMSO)で行なった。	

2.2 互変異性の検討

結晶状態の互変異性を検討する方法は第9報¹⁾に詳述したとおりで、KBr-disk法で可視吸収を測定し、410 m μ 付近のエノール型吸収、480~500 m μ 付近のケト型吸収の分子吸光係数の比を既報の検量線と比較しケト型 $\%$ ^{*6}を測定した。

著者らはKBr-disk法による可視吸収は結晶状態のアゾ化合物の互変異性を示すものであり、結晶の互変異性がそのままKBr-diskにおいても保たれると考えて研究を進めている。その理由は、KBr法による固体試料の赤外吸収測定において測定試料とKBrとの間には一般に分子間の特別な関係が認められないこと、およびdisk作製の操作において試料粒子が単に機械的に微細に分散されるにすぎないことが予想されるからである。この考えを裏づけるため、Nujolに対しまったく溶解度を持たない1-*p*-ニ

*1 この報文を「アゾ顔料の研究(第12報)」とする。

*2 前報(第11報)、斎藤イホ、番匠吉衛、岩崎正子、工化、70、1725(1967)。

*3 Iho SAITO, Yoshié BANSHO 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

*4 Kiyoko OZAWA 東京理科大学学生：東京都新宿区神楽坂。

1) 斎藤イホ、番匠吉衛、角田昭夫、工化、70、1715(1967)。

2) 斎藤イホ、番匠吉衛、塩入勇二、工化、70、1721(1967)。

3) 斎藤イホ、番匠吉衛、岩崎正子、工化、70、1725(1967)。

4) 檜山ら、学術振興会116委員会、1966年10月、および工化、70、1379(1967)。

5) 番匠吉衛、斎藤イホ、八木忠翁、工化、63、1597(1960)。

*5 本研究により実際には100%ケト型として存在することが判ったが、表現の方法としては慣習に従いアゾ型の構造式で表わす。

*6 ケト型 $\%$ については第9報¹⁾に述べた。

トロペンゼンアゾナフトール-2 および 4-*p*-ニトロベンゼンアゾナフトール-1 について*7 Nujol に分散させて測定した可視吸収の結果(図1および図2)を KBr-disk 法の可視吸収と比較し、測定法に無関係に同様な互変異性の関係が認められることを示した。図1の Nujol の測定結果は図3の各 KBr-disk の測定結果とほぼ同様な関係の吸収曲線を与え、また計算されたケト型%の値もほぼ等しい*8。また図2の結果を図12の結果と対比しても

図1 1-*p*-ニトロベンゼンアゾナフトール-2 の可視吸収スペクトル (Nujol)

図2 4-*p*-ニトロベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (Nujol)

図3 1-*p*-ニトロベンゼンアゾナフトール-2 の可視吸収スペクトル (KBr 錠剤)

再結晶溶媒	ケト型%
a : 氷 酢 酸	70.1
b : ジ オ キ サ ン	71.1
c : ピ リ ジ ン	70.7
d : D M F	71.1

*7 他の試料については Nujol に対し多少の溶解度をもつため、このような実験はできなかった。

*8 Nujol 法では分子吸光係数の測定ができないためケト型%はケト型、エンオール型吸収の吸光度の比で計算した。

同様である。

KBr-disk 法の測定結果を、溶液中の結果と比較する目的で、代表的な4種の試料について溶液中の可視吸収を測定し図4~7

図4 1-*p*-クロルベンゼンアゾナフトール-2 の可視吸収スペクトル (溶液)

溶媒 a : 氷酢酸, b : ジオキサン, c : ピリジン, d : DMF, e : エタノール

図5 2-*p*-メチルベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (溶液)

溶媒 a : 氷酢酸, b : ジオキサン, c : ピリジン, d : DMF, e : エタノール

図 6 4-ベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (溶液)

溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: エタノール

図 7 4-*p*-メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (溶液)

溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: エタノール

に示した。

2.3 その他の性質

後述するように α -ナフトール-*p* 色素でジアゾ成分に電子供与性基をもつ試料は再結晶条件により異常な結果を与えた。したが

って *p*-OCH₃ 基の置換した 4-*p*-メトキシベンゼンアゾナフトール-1 については赤外吸収, X 線回折の測定を行ない, 再結晶溶媒の互変異性に与える影響をさらに検討した。その他の顔料についても再結晶前後の試料の赤外吸収, X 線回折を数多く測定したが, 再結晶による変化は認められなかった。

またすべての試料の融点を測定し, 再結晶溶媒がアゾ顔料の融点に与える影響, 互変異性との関連性をあわせ検討した。

3 結 果

3.1 可視吸収スペクトル

3.1.1 β -ナフトール色素の可視吸収スペクトル 図 8 に 1-ベンゼンアゾナフトール-2 を各溶媒で再結晶した試料の可視吸収スペクトルを示し, 図 9 に 1-*p*-メトキシベンゼンアゾナフトール-2 の可視吸収スペクトルを示す。

またこれらの測定結果より計算された各再結晶試料のケト型%を表 1 に示す。

図 8 1-ベンゼンアゾナフトール-2 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール

図 9 1-*p*-メトキシベンゼンアゾナフトール-2 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール, f: 濃硫酸

表 1 β -ナフトール色素のケト型%

再結晶溶媒	ケト型 %
	(%)	(%)
氷 酢 酸	72.9	58.6
ジ オ キ サ ン	71.7	57.0
ピ リ ジ ン	73.0	59.0
DMF	71.9	57.0
無水エタノール	71.5	56.0
濃 硫 酸	70.9	53.1

表 2 α -ナフトール-*o* 色素のケト型 %

再結晶溶媒	ケト型 %
	(%)	(%)
氷 酢 酸	78.8	71.5
ジ オ キ サ ン	79.1	68.5
ピ リ ジ ン	77.2	73.2
DMF	81.1	66.7
無水エタノール	77.7	70.8
濃 硫 酸	77.9	68.4

3・1・2 α -ナフトール-*o* 色素の可視吸収スペクトル 図 10 に 2-ベンゼンアゾナフトール-1 の再結晶試料の可視吸収スペクトルを示し、図 11 に 2-*p*-メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトルを示す。

これらの顔料の各再結晶試料のケト型%を計算し表 2 に示す。

図 10 2-ベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール, f: 濃硫酸

図 11 2-*p*-メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール, f: 濃硫酸

3・1・3 α -ナフトール-*p* 色素の可視吸収スペクトル 図 12 に 4-*p*-ニトロベンゼンアゾナフトール-1 の各試料の可視吸収スペクトルを示し、図 13、図 14、図 15 にそれぞれ、4-ベンゼンアゾナフトール-1, 4-*p*-メチルベンゼンアゾナフトール-1, 4-*p*-メ

図 12 4-*p*-ニトロベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: DMF, b: 濃硫酸, c: DMSO, d: ニトロベンゼン

図 13 4-ベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール, f: 濃硫酸

*9 便宜上アゾ型の構造式で表現した。

表 3 α -ナフトール- p 色素のケト型%

再結晶溶媒	ケ ト 型 %			
	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)cc2</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)cc2</chem>	<chem>COc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)cc2</chem>	<chem>COc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)cc2</chem>
	(%)	(%)	(%)	(%)
氷 酢 酸	100	100 に近い	100 に近い	71.5
ジ オ キ サ ン		"	"	66.0
ピ リ ジ ン		"	"	68.2
DMF	"	"	" (?)	63.4
無水エタノール		"	"	76.2
DMSO	"			
ニトロベンゼン	"			
濃 硫 酸	"	"	"

図 14 4- p -メチルベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール, f: 濃硫酸

図 15 4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトル (KBr)

再結晶溶媒 a: 氷酢酸, b: ジオキサン, c: ピリジン, d: DMF, e: 無水エタノール

トキシベンゼンアゾナフトール-1 の可視吸収スペクトルを示す。またこれら 4 顔料のケト型%を表 3 に示した。図 12, 13, 14 は

それぞれ 470 mμ 付近, 480 mμ 付近, 490 mμ 付近に極大吸収をもつ単一のケト型の吸収曲線で, 可視吸収スペクトルの結果からはいずれも 100% またはこれに近いケト型として存在すると判定された。一方図 15 においては, かなりつよいエノール型の吸収が 410 mμ 付近に認められる。

3・2 4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の赤外吸収

この顔料を氷酢酸, DMF で再結晶して得た 2 試料 (I および II) の赤外吸収スペクトルを図 16 に示す。島津自記赤外分光光度計 IR-27 型により KBr 法で測定した。

注目すべき吸収, 帰属, 両試料 (I, II) の特徴などを表 4 に示す。

図 16 4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の赤外吸収スペクトル (KBr)

—: 氷酢酸 (I),: DMF (II)

表 4 4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の赤外吸収

吸 収 (cm ⁻¹)	帰 属	I, II の 特徴
3350	ν_{OH}	II は I より相対的に大
3240	ν_{NH}	II は I より小
1620	$\nu_{C=O}$	II は I より小
1520	δ_{NH}	II では消失
1380	フェノール性 OH の δ_{OH} と ν_{C-O} が 合わさったと推定	II のみ現われる
1245	ν_{C-O}	この関係 I, II 逆転
1320	ν_{C-N}	
1190	δ_{OH}	

3・3 4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の X 線回折

4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 を氷酢酸, ピリジン, DMF で再結晶した試料の X 線回折図を図 17 に示す。この X 線回折は粉末法により理学電機ガイガーカウンター式 X 線回折装置を用い, CuK_{α} 線, 30 kV, 10 mA で測定した。

図 17 に示されるように, ピリジン再結晶試料は氷酢酸再結晶試料と大体同様な回折図を示すが, 回折角 6.4° と 12.7° に特異

図 17 4-*p*-メトキシベンゾフェノン-1 の X線回折図

なピークが認められる。DMF 再結晶試料は前 2 者と比べ回折図は全体的に大きく異なり、前 2 者の特徴的なピークはいずれも消失あるいは小さくなっている。DMF 再結晶試料のみに認められるピークとして 6.0°, 12.4°, 14.1°, 14.6°, 15.5° などが存在する。

3.4 融点

各試料の融点をヤマト融点測定器 MP-1 で測定した結果を表 5 に示す。

表 5 融点測定値

R	再結晶溶媒	<chem>R-C6H4=N=N-C6H4-OH</chem>	<chem>R-C6H4=N=N-C6H3(OH)-</chem>	<chem>R-C6H4=N=N-C6H4-OH</chem>
H	氷酢酸	131.2~132.5	134.7~135.2	192.6~193.0
	ビリジン	130.5~131.5	135.5~136.8	191.2~191.5
	ジオキサン	132.4~133.4	132.5~134.0	193.9~194.0
	DMF	132.0~133.0	132.3~133.6	193.5~193.9
	無水エタノール	131.8~132.7	134.9~135.8	194.2~194.8
CH ₃	濃硫酸	131.3~131.6	135.6~136.2	
	氷酢酸	129.0~130.0	139.8~141.4	202.0~202.5
	ビリジン	131.0~131.2	140.1~142.0	196.7~196.9
	ジオキサン	134.0~134.4	139.7~140.3	199.8~200.3
	DMF	133.8~134.3	138.8~139.9	198.5~198.9
OCH ₃	無水エタノール			202.5~203.0
	濃硫酸	129.7~130.0	138.1~138.4	
	氷酢酸	136.1~137.0	118.8~120.1	167.8~168.2
	ビリジン	136.7~137.2	119.2~120.0	160.0~160.4
	ジオキサン	139.2~139.7	118.6~119.8	160.8~161.5
Cl	DMF	139.2~139.8	118.9~119.7	153.8~154.5
	無水エタノール	137.7~138.5	118.3~119.5	163.7~164.0
	濃硫酸	137.3~138.0		
	氷酢酸	161.5~162.1	187.5~188.4	229.7~230.5
	ビリジン	161.0~161.3	187.4~188.2	235.2~236.0
NO ₂	ジオキサン	161.7~162.5	185.6~186.9	231.2~231.6
	DMF	161.9~162.8	186.7~187.6	234.2~234.5
	無水エタノール	160.8~161.5	187.7~188.2	223.5~224.1
	濃硫酸			213.8~214.1
	氷酢酸	260.8~261.5	242.0~242.7	
ニトロベンゼン	ビリジン	260.0~261.4	241.9~242.5	
	ジオキサン	256.5~257.2	240.8~241.6	
	DMF	257.1~258.0	240.5~241.3	
	無水エタノール			
	濃硫酸			
	DMSO			

表 5 の各試料の融点測定値はいずれも溶け始めと溶け終りの温度範囲が小であることを示すが、実際の測定でも多くの場合極めて明瞭に融解することが観察された。 β -ナフトール色素、 α -ナフトール-*o* 色素では、再結晶溶媒の融点に与える影響はないと判断される。例外的に 3~4°C の相違をもつものもあるが、一般に溶媒の効果を指摘できるほど大きくはない。

しかし α -ナフトール-*p* 色素では大きく異なった値を与える例があり、R: *p*-OCH₃ の氷酢酸と DMF では 14°C の大きな融点の差が認められ、再結晶溶媒が化学構造に大きな変化を与えたことを示している。

4 考 察

3.1 の可視吸収スペクトルより計算された各試料のケト型%の

図 18 置換基の影響 (β -ナフトール色素)

○—○: 氷酢酸, ×—×: ビリジン, △—△: ジオキサン,
□—□: DMF, ●—●: 無水エタノール, ●—●: 未処理

値を、ジアゾ成分の置換基 R について Hammett's σ により整理した結果を図 18, 図 19 に示す。この図では各顔料のケト型%の値を再結晶溶媒別に示してある。

図 18 の各曲線はいずれも典型的な「 β -ナフトール型」²⁾の互変異性の特徴を示し、ケト型%と置換基の間には Hammett 則は成立しない。また全体的に置換基の影響は比較的小さいが、*p*-NO₂ がケト型を有利にすること、*m*-NO₂, *p*-, *m*-Cl がやや低目のケト型%を与えることなどすでに指摘した特徴が認められる。

図 18 および表 1 において、 β -ナフトール色素を各種の溶媒で再結晶した試料のケト型%の値は、溶媒の種類には関係なくそれぞれほとんど近い値に接近している。また再結晶試料のおおのの値はカップリング終了後そのままの未再結晶試料の値ともほとんど同じであり、 β -ナフトール色素では再結晶は互変異性になんらの影響を与えないことを示している。

図 19 置換基の影響 (α -ナフトール- o 色素)

○—○：氷酢酸，×—×：ピリジン，△—△：ジオキサン，
□—□：DMF

再結晶が互変異性に影響をもたないことは赤外吸収，X線回折においても示され， β -ナフトール色素では再結晶前後の試料のこれらの測定値には変化は認められない。このことはまた他の構造の不溶性アゾ顔料にも当てはまるが，ジアゾ成分の p -位に電子供与性基の置換した α -ナフトール- p 色素のみは例外で，再結晶前後の赤外吸収スペクトル，X線回折図にはっきりした相違が認められる。

α -ナフトール- o 色素に関するケト型 % の値を同様に Hammett's σ により整理した図 12 および表 2 の結果を調べると，この形の顔料においても再結晶は互変異性に影響がないと判断される。図 19 の曲線の形も図 18 と同様に「 β -ナフトール型」であり，これは β -ナフトール色素も， α -ナフトール- o 色素もともに共通して強い分子内水素結合をつくることによる類似と考えられる。ただ後者の場合，R: p -NO₂ の顔料が低い値を与えている点が著しく異なっている。

α -ナフトール- p 色素の場合，ジアゾ成分の p -位に電子供与性基の置換しないものと置換したものとでは再結晶の影響が非常に異なる。すなわち -OCH₃，-CH₃ のような電子供与性基が置換しない顔料は何らの影響を受けないが，これらが置換した顔料では再結晶溶媒の種類により，可視吸収スペクトル，赤外吸収スペクトル，X線回折図，および融点が異なってくることが見出された。

まず p -NO₂ のような電子吸引性基をもつもの（図 12），および図 13，図 14 の非置換， p -CH₃（弱電子供与性）をもつものはいずれも単一のケト型の吸収曲線を持ち，その平均の半値幅も p -NO₂: 0.74，非置換: 0.79， p -CH₃: 1.10 といういずれも小さ

な値であり，特に前 2 者は半値幅の小さな値より純粋なケト型であると考えられた。この顔料には再結晶の可視吸収に与える影響はまったく認められない。

4-ベンゼンアゾナフトール-1 に関し，檜山らは氷酢酸，ピリジンでそれぞれ再結晶した試料の赤外吸収スペクトル，X線回折図，融点の差異を認め，化学構造の異なるものではないかと指摘したが⁴⁾，著者らの実験結果ではそれらの差異はいずれも小さな差異としてのみ認められ，化学構造の差異を主張することはできなかった。

しかし p -CH₃ の場合，前 2 者に比べ半値幅もやや大きな値であること，DMF で再結晶した試料の吸収極大は 470 m μ と他に比べ 20 m μ も低波長にずれており，何らかの変化を予想させた。

図 15 の 4- p -メトキシベンゼンアゾナフトール-1 の場合はまったく異なり，強い電子供与性基の影響でエノール型の吸収がかなり現われ，前 3 者とは異なった吸収曲線を示す。互変異性にも再結晶溶媒の影響が現われ，氷酢酸，無水エタノールで再結晶した試料はケト型 % 71.5%，76.2% とケト型が優勢であるが，DMF で再結晶した試料では 63.4% とやや低い値を示している。また DMF で再結晶した試料とピリジンで再結晶した試料はともに吸収極大の位置がかなり低波長にずれ，氷酢酸に比べ 10 m μ も低い。

氷酢酸，DMF で再結晶した試料の赤外吸収スペクトルを比較した図 16，表 5 の結果によると，エノール型を裏づける 3350 cm⁻¹ (ν_{OH})，および 1380 cm⁻¹，1190 cm⁻¹（などフェノール性 OH と思われる）の吸収はいずれも DMF 試料に現われるのに反し，ケト型を裏づける 3240 cm⁻¹ (ν_{NH})，1620 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) および 1520 cm⁻¹ (δ_{NH}) はいずれも氷酢酸試料に明瞭に強く現われている。

これら可視吸収，赤外吸収の結果より，強い電子供与性基の置換した α -ナフトール- p 色素では，再結晶がケト-エノール互変異性に大きな影響をもつこと，氷酢酸はケト型を，DMF はエノール型を優勢とすることを認めた。

この化学構造の差異はX線回折，融点の結果にも明瞭な影響を与えている。氷酢酸試料と DMF 試料の間には 3・3 で述べたような大きなX線回折の相違が示されるし，また融点にも 3・4 で述べたように，氷酢酸試料の 167.8~168.2°C に対し，DMF 試料は約 14°C も低い 153.8~154.5°C という大きな差異となって現われている。これらの現象は DMF 試料のエノール型構造の増加により説明されるであろう。

（昭和 43 年 4 月，日本化学会第 21 年会講演）