ii) (V)→(VI) アゾ色素溶液を徐々に加温しつつハイドロ 50 g を加える. 60° で脱色し, 若干油状物が浮遊す. 夾雑せる 2-Aethyl-tetrahydro- α -naphthol と考えられる. 溶液は空気中次第に緑色を呈する故直ちに濃硫酸を加えると亜硫酸ガスを発生し, 黄色沈澱を生ず. 安定で水に不溶, アルカリに加えれば緑色となる故アミノナフトールの硫酸塩と考えられる.

iii) (VI)→(VII) 黄色沈澱を水に浮遊し重クロム酸ソーダ 27 g, 濃硫酸 28 g, 水 60 cc の温溶液に加えると発熱し 80° 以上に上昇す. 更に同量の重クロム酸溶液を加え水浴中加温すると黒色樹脂状物が生ずる. 之を濾過し氷醋酸 120cc に溶解, 無水クロム酸 20 g, 氷醋酸 40 cc, 水 20 cc の溶液を加えると 50~60° となり水浴中更に 70° で 10 分間加温し氷水中に注入, 生ずる黄褐色の沈澱を濾取す. 16.5 g. メタノールより再結晶すれば Fp 89° の黄色針状晶となる. 10.9 g, 文献記載の Fp に一致す. (IV) より得率 58.1%.

2-Oxy-3-äthyl-1,4-naphthochinon (IX) Anderson, Newman の Phthiocol の例に従い, エチルアルコール中 30% 過酸化水素炭酸ソーダ溶液で冷時酸化し, Fp 56~56.5° の白色針状のオキシドを原料と同量得る. オキシドを冷時濃硫酸に濃赤色に溶解し, 氷水中に投入析出する黄色沈澱を濾取し稀塩酸数滴を加えた稀メタノールより再結晶し, Fp 136~138° の黄色柱状晶を得. Hooker の記載に一致す. (VII) 10 g より (IX) 7.5 g を得. 得率 69%.

2-Oxy-3-äthyl-1,4-naphthochinon の過マンガン酸カリによる酸化 Hooker 法に依り (IX) 1.0 g を 1% 苛性ソーダ溶液 200 cc に溶解過マンガン酸カリ 1.1 g を 10% 苛性ソーダ 60 cc に溶解せる溶液を 4° で一挙に加え, 生ずる褐石を濾去し塩酸々性になると黄色沈澱を生ずる. 稀塩酸数滴を加えたメタノールより再結晶すれば Fp 172~173°, β -Methyl-naphthalin より製造せる Phthiocol と混融して降下なし.

第一製薬株式会社柳島工場

Summary

2-Ethyl- α -naphthol was prepared from α -naphthol by acetylation, Fries' rearrangement and the Clemmensen reduction. This was led to an azo dye by coupling, reduced by hyrosulfite and oxidized by sodium bichromate to 2-ethyl-1,4-naphthoquinone, m. p. 89°. The use of sulfanilic acid, rather than aniline, for diazonium salt, makes for a better reduction by hydrosulfite. The quinone compound was led to 2-hydroxy-3-ethyl-1,4-naphthoquinone, m. p. 136~138°, by Anderson-Newman's method. This compound yields phthiocol by oxidation with potassium permanganate according to Hooker's method.

(Received April 21, 1951)

290. 藤川福二郎, 徳岡曉正, 仲谷弘実: 飲食物防腐剤の研究 (第 50 報*)

Fukujiro Fujikawa, Akimasa Tokuoka and Hiromi Nakatani: Antiseptics for Foodstuff. L.

(Kyoto College of Pharmacy**)

本報に於いては Thymol 系の化合物として Thymol そのもの及び *p*-Nitrosothymol, *p*-Nitrothymol, *p*-Aminothymolhydrochlorid の 4 種, Kresol 系の化合物として *o*-Nitroso-*m*-kresol, *m*-Nitroso-*o*-kresol の 2 種, Phenol 系の化合物として *p*-Nitrosophenol, Resorcin 系の化合物として 2-Nitroresorcin, 4-Aminoresorcinhydrochlorid, 4-Aminoresorcinhydrochlorid の 4 種, この外に *o*-Chlor-*p*-aminobenzoessäure と *p*-Chinondichlorimid の計 13 種の化合物の醬油に対する防黴力に就いて報告するが対照として従来使用して來た *p*-Oxybenzoessäure-*n*-propylester を用いた. 方法は従來のそれと全く同一であり物質の下に記入せる mg は腐敗醬油 10 cc と Bé 15 度の醬油 100 cc 計 110 cc 中に添加した量でありその試験結果は次表の通りであり *p*-Oxybenzoessäure-*n*-propylester が 10 mg に於いてはじめて試験期間 50 日間黴の発生を抑制せしに対し

* 第 49 報: 本誌 71, 754 (1951).

** Yamashina-goryo, Higashiyama-ku, Kyoto.

Thymol は 7 mg で又 *p*-Chinondichlorimid は 5 mg で又 *p*-Nitrothymol は 3 mg で黴の発生を抑制しこれ等 3 者は対照の *p*-Oxybenzoessäure-*n*-propylester より強力な防黴作用を有している事が判つた。

本研究に於いて研究費は文部省科学試験研究費を当てた。尙実験に協力された馬場マス氏に対し併せて深甚の謝意を表す。

Days	Compa- rative Antiseptics no addition	<i>n</i> -Propyl <i>p</i> -hydroxy- benzoate					Thymol					<i>p</i> -Nitroso- thymol					<i>p</i> -Nitro- thymol					<i>p</i> -Aminothymol hydrochloride					<i>o</i> -Nitroso- <i>m</i> -cresol				
		1	3	5	7	10	1	3	5	7	10	1	3	5	7	10	1	3	5	7	10	1	3	5	7	10	1	3	5	7	10
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
50	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Days	<i>m</i> -Nitroso- <i>o</i> -cresol	<i>p</i> -Nitroso- phenol	2-Nitro- resorinol	4-Nitro- resocinol	2-Aminore- sorcinol hy- drochloride	4-Aminore- sorcinol hy- drochloride	<i>o</i> -Chloro- <i>p</i> - aminoben- zoic acid	<i>p</i> -Quino- nedichlo- roimide
	1 3 5 7 10	1 3 5 7 10	1 3 5 7 10	1 3 5 7 10	1 3 5 7 10	1 3 5 7 10	1 3 5 7 10	1 3 5 7
	mg <i>g g g g</i>	gm <i>g g g g</i>	mg <i>g g g g</i>	mg <i>g g g g</i>	mg <i>g g g g</i>	mg <i>g g g g</i>	mg <i>g g g g</i>	mg <i>g g g g</i>
2	+++++	+++++	++--	+++++	+++++	+++++	+++++	----
3	+++++	+++++	+++--	+++++	+++++	+++++	+++++	+---
4	+++++	+++++	++++-	+++++	+++++	+++++	+++++	+---
5	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+-
50	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+--

Summary

Mold preventing action of the following 13 compounds were tested against soy sauce: Thymol, *p*-nitrosothymol, *p*-nitrothymol, *p*-aminothymol hydrochloride, *o*-nitroso-*m*-cresol, *m*-nitroso-*o*-cresol, *p*-nitrosophenol, 2-nitroresorcinol, 4-nitroresorcinol, 2-aminoresorcinol hydrochloride, 4-aminoresorcinol hydrochloride, *o*-chloro-*p*-aminobenzoic acid and *p*-quinone dichloroimide. In contrast to the complete prevention of molding in a 5-day test period by propyl *p*-hydroxybenzoate, used as control, in 0.01% concentration, *p*-nitrothymol, in ca. 0.003% concentration, *p*-quinone dichloroimide, in ca. 0.005% concentration, and thymol, in ca. 0.007% concentration, were able to prevent molding during the same period. Other compounds were found to have no action of preventing molding of soy sauce.

(Received April 24, 1951)