下せず。又 (III) と (IV) とを混融するとラセミ体の mp 228° を示す。

L(-)-1-Phenyl-2-dimethylaminopropane methochloride (VII) 硝酸銀 2.52 g から常法によつて製した塩化銀と温水 12 cc との中へ、(III) 3.0 g を少量宛攪拌し乍ら加え暫時加温後濾過し、濾液を蒸発乾固し少量のアセトンを加えて濾過すると極めて吸湿性の強い無色針状晶 1.1 g を得。少量の無水アルコールから再結晶。mp 228~229° (decomp), $[\alpha]_D^{25} - 8.1^\circ$ (c=10.0 water), $[\alpha]_D^{25} - 4.7^\circ$ (c=10.0, 12.7, N-HCl). $C_{12}H_{20}NCl$ 計算値 C 67.42, H 9.43, 実験値 C 67.21, H 9.43.

D(+)-1-Phenyl-2-dimethylaminopropane methochloride (VIII) (IV) と塩化銀とから (VII) の製法の場合と全く同様に操作して極めて吸湿性の強い無色針状晶を得。mp 228~229° (decomp), $[\alpha]_D^{25} + 8.1^\circ$ (c=10.0, water).

大阪大学産業科学研究所

Summary

The optically active 1-phenyl-2-dimethylaminopropane was led to optically active 1-phenyl-2-dimethylaminopropane methiodide by the ordinary method and then to optically active methochloride. It was then confirmed that the *l*-1-phenyl-2-dimethylaminopropane methiodide and methochloride derived from the *d*-compound possessed the same steric configuration as that of natural ephedrine, i.e. they belonged to the L-type based on alanine. A few theoretical considerations were proposed for the optical rotation of the 1-phenyl-2-aminopropane homologs, in comparison with the norephedrine homologs.

(Received May 21, 1952)

315. 大熊誠一：ペンタシアノ鉄錯塩による芳香族第一級アミン及び若干の有機硫黄化合物の呈色反応について

Seiichi Ohkuma: Color Reactions of Some Organic Sulfur Compounds and Aromatic Primary Amines with Pentacyano Iron Complex Salts.

(Oji Pharmaceutical Works, Nippon Kayaku, Co., Ltd.*)

一般に芳香族第一級アミンの定性試薬には、その一つとして pentacyanoaquoferriate¹⁾ を使用している。pentacyanoamminferroate (以下 PAF と略称する)²⁻⁴⁾ もまた使用されているが、この試薬によると呈色しないものが多いと報告⁴⁾ されている。斎藤、宮崎、宮木氏等³⁾ は pentacyanoaquoferroate (以下 PAQF と略称する) が、PAF と同様に若干の芳香族第一級アミンと緑色乃至青色に呈色し、また日光にあてた黄血塩溶液は aniline と緑青色を呈するが、時間がたつて色があせたものに過酸化水素を加えると再び青色をもち返すことを報告している。斎藤氏等はこの理由として、日光によつて黄血塩より PAQF が生成し、これが過酸化水素により pentacyanoaquoferriate に変化して、これによる呈色が別に起つてきたものと想像されている。

著者は、斎藤氏等の報告から考えて、PAF, PAQF 等の pentacyanoferroate を過酸化水素の共存下で芳香族第一級アミンに作用させれば、過酸化水素が共存しない場合より呈色が良好になることが予想されたので、PAF 又は PAQF を、過酸化水素の共存下で芳香族第一級アミンに作用させたところ (実施法 I), 過酸化水素の共存しない場合に比して呈色が良好になることが認められた (Table I). 従つて PAF, PAQF のような第一鉄錯塩によつて芳香族第一級アミンを検出する場合には、過酸化水素を添加するがよいと考える。nitroprusside (以下 NP と略称する)⁵⁾ は、アルカリ性溶液中で、過酸化水素によつて PAQF に変化する。また PAQF は上記のように過酸化水素の共存下に NaOH アルカリ性溶液中で (実施法 I), 緑色乃至青色を呈するので (Table I) NP

* Shimo-cho, Kita-ku, Tokyo.

2) 石館、坂口：本誌 **70**, 309 (1950).

4) 吉田："最近の分析化学" **2**, 126 (1951).

1) Anger: Mikrochim. Acta **2**, 3 (1937).

3) 斎藤、宮崎、宮木：薬学研究 **19**, 149 (1947).

5) Hofmann: Ann. **312**, 12 (1900).

と過酸化水素によつて、芳香族第一級アミンを検出し得ることが予測できる。よつて NaOH アルカリ性溶液中で、芳香族第一級アミンに NP と過酸化水素を作用させたところ (実施法 II), 緑色又は青色に呈色することが認められた (Table II)。この実験結果により、NP と過酸化水素とによる方法は、芳香族第一級アミンの定性反応として充分使用できるものと考えられる。NaOH アルカリ性溶液中で、芳香族第一級アミンに NP, sodium azide (NaN_3) を作用させるときは試薬の橙黄色の色調を示すにすぎないが、一旦 NP, NaN_3 を磷酸酸性下で芳香族第一級アミンに作用させたのち、NaOH アルカリ性とする (実施法 III), 緑色を呈するのが認められた (Table III)。従つて、この方法によつても芳香族第一級アミンの検出が可能である。しかし芳香族第一級アミンの定性法としては、NP と過酸化水素による方法が NP- NaN_3 , PAF, PAqF 及び pentacyanoaquoferriate 等による方法より試薬の調製の容易及び呈色状態から云つて良好な方法と考える。

なお NP-過酸化水素, NP- NaN_3 を NaOH アルカリ性溶液中で芳香族第一級アミン以外の化合物、即ち酸、アルデヒド、ケトン、ニトロ、若干の特殊アミン及び有機硫黄化合物に作用させたところ (実施法 II 及び III), Table II 及び Table III のような結果を得た。この実験結果によれば、NP-過酸化水素, NP- NaN_3 試薬によつて aromatic thiosemicarbazone, thiocarbanilide, *p*-ethoxyphenylthiourea 等の若干の硫黄化合物 (R-NH-CSNH-R') が、芳香族第一級アミンと同様に、緑色を呈するが、酸、アルデヒド、ケトン、ニトロ、若干の特殊アミン及び benzaldehyde semicarbazone, *p*-ethoxyphenylurea, phenylthiourethane, diphenylthiocarbazone, thioglycolic acid, thiourea, thiosemicarbazide 等の硫黄化合物は、緑色を呈しないことが判つた。またこの aromatic thiosemicarbazone, thiocarbanilide, *p*-ethoxyphenylthiourea 等の若干の硫黄化合物に対して NaOH アルカリ性溶液中で PAF, PAqF も過酸化水素の存在下で (実施法 I), 緑色を呈するのが認められた (Table I)。したがつて、これら第一鉄錯塩と過酸化水素によつても R-NHCSNH-R' 化合物を定性し得るわけである。

NP はそれ自身で芳香族第一級アミン, aromatic thiosemicarbazone, thiocarbanilide, *p*-ethoxyphenylthiourea 等の化合物と呈色しないのに反して、PAF, PAqF は芳香族第一級アミンと有色化合物を形成し (特に前述したように過酸化水素の存在はその呈色を強める), thio 化合物とは呈色しないから (Table I) PAF, PAqF を用いれば、芳香族第一級アミンと上記 thio 化合物とを判別し得るわけである。即ち PAF 又は PAqF を用いた場合、PAF 又は PAqF と過酸化水素を試料に加えたとき緑色又は青色を呈し、NaOH アルカリ性にしても緑色又は青色を呈するのが芳香族第一級アミンであり、PAF 又は PAqF と過酸化水素を試料に加えたとき呈色せず NaOH の添加、加温によつて緑色を呈する化合物が、aromatic thiosemicarbazone, thiocarbanilide, *p*-ethoxyphenylthiourea 等の R-NHCSNH-R' 化合物である。しかし R-NHCSNH-R' 化合物の検出試薬としては、NP-過酸化水素試薬の方が PAF 又は PAqF-過酸化水素, NP- NaN_3 試薬より試薬の調製の容易及び呈色状態からいつて良好のようである。

本研究は著者が国立衛生試験所に在職中行つたもので、本研究実施にあたり御示唆を賜わると共に貴重なる試薬を分与された国立衛生試験所研究部長 長沢佳熊博士に謹謝の意を表すると共に、御厚情を賜つた薬理研究会研究所岡田正志氏に感謝の意を表する。又実験に際し、種々便宜をおはからい下さつた国立衛生試験所長近藤竜博士、試験部長田中穰博士、厚生技官鹿間嘉久蔵氏に感謝する。

実 験 の 部

試薬: (1) 1% Na-pentacyanoamminferroate $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ 溶液. (2) 1% Na-pentacyanoaquoferroate $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ 溶液. (3) 25% Na-nitroprusside $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 溶液. (4) 35% 過酸化水素. (5) Sodium Azide (NaN_3). (6) N-磷酸. (7) N-水酸化ナトリウム溶液. (8) 2% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$).

I. Na-pentacyanoamminferroate 又は Na-pentacyanoaquoferroate と過酸化水素による芳香族第一級アミン、若干の硫黄化合物及び他の化合物 (若干の特殊アミン類) の呈色反応。

実施法 I: 試料の僅小量に、1% $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ 又は 1% $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ 溶液 5 滴を加えたのち、35% H_2O_2 2 滴を加え、ついで N NaOH 3 滴を加え要すれば加温する。

芳香族第一級アミン、若干の硫黄化合物、若干の特殊アミン類に実施法 I の操作を行つた結果は、Table I の如くである。

Table I. Color Reactions of Aromatic Primary Amines, Some Sulfur Compounds and Other Compounds with $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ or $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ and H_2O_2 in NaOH Alkaline Solution.

Compound	Reagent	$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$	$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$
Aniline		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{B} \xrightarrow{\text{N}} \text{B}$	$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{B} \xrightarrow{\text{N}} \text{B}$
<i>p</i> -Toluidine		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{Br} \xrightarrow{*} \text{YBr}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{GBr} \xrightarrow{\text{N}} \text{GBr} \xrightarrow{*} \text{dkG}$
<i>o</i> -Chloroaniline		$\text{lt} \text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{cG} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	$\text{lt} \text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{cG} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>p</i> -Chloroaniline		$\text{BrY} \xrightarrow{\text{H}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{BG}$
<i>p</i> -Aminobenzoic acid		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{ltBr} \cdot \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{ltG}$
Ethyl <i>p</i> -aminobenzoate		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{P} \cdot \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>p</i> -Aminoacetophenone		$\text{dkY} \xrightarrow{\text{H}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>o</i> -Aminophenol		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{Br} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{ltBrG} \xrightarrow{\text{H}} \text{BY} \xrightarrow{\text{N}} \text{BY} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>m</i> -Aminophenol		$\text{OY} \xrightarrow{\text{H}} \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{Br} \xrightarrow{*} \text{GBr}$	$\text{OY} \xrightarrow{\text{H}} \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{Br} \xrightarrow{*} \text{Br}$
<i>p</i> -Aminophenol		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{B} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{B} \xrightarrow{\text{H}} \text{B} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>o</i> -Anisidine		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{cB} \xrightarrow{\text{N}} \text{cB} \xrightarrow{*} \text{GB}$	$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{cB} \xrightarrow{\text{N}} \text{cB} \xrightarrow{*} \text{GB}$
<i>p</i> -Anisidine		$\text{BG} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkB} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{V} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>m</i> -Phenylenediamine		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{BG} \xrightarrow{\text{N}} \text{BG} \xrightarrow{*} \text{BG}$	$\text{ltBrG} \xrightarrow{\text{H}} \text{B} \xrightarrow{\text{N}} \text{BG} \xrightarrow{*} \text{BG}$
<i>p</i> -Phenylenediamine		$\text{B} \xrightarrow{\text{H}} \text{cB} \xrightarrow{\text{N}} \text{cB} \xrightarrow{*} \text{cB}$	$\text{B} \xrightarrow{\text{H}} \text{cB} \xrightarrow{\text{N}} \text{cB} \xrightarrow{*} \text{cB}$
<i>p</i> -Aminosalicylic acid		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>p</i> -Nitroaniline		$\text{cY} \xrightarrow{\text{H}} \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	$\text{cY} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkY} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
Benzaldehyde-T		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
Cinnamic aldehyde-T		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>p</i> -Acetaminobenzaldehyde-T		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{BrR} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>p</i> -Chlorobenzaldehyde-T		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Br} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
Thiocarbanilide		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{ltBrR} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{G}$
<i>p</i> -Ethoxyphenylthiourea		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \text{G} \xrightarrow{*} \text{G}$
Diphenylthiocarbazon		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{RO} \xrightarrow{\text{N}} \text{R} \xrightarrow{*} \text{O}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{R} \xrightarrow{*} \text{dkO}$
Phenylthiourethane		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY} \xrightarrow{*} \text{OY}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY} \xrightarrow{*} \text{OY}$
Thiourea		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{B} \xrightarrow{\text{N}} \text{cB} \xrightarrow{\text{N}} \text{BrR} \xrightarrow{*} \text{O}$	$\text{dkY} \xrightarrow{\text{H}} \text{cB} \xrightarrow{\text{N}} \text{B} \xrightarrow{*} \text{O}$
Thiosemicarbazide		$\text{VC} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{Y}$	$\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{VC} \xrightarrow{\text{N}} \text{O} \xrightarrow{*} \text{OY}$
Thioglycollic acid		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{ltBr} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{Y}$	$\text{RC} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{Y}$
Urea		$\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{BrR} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{RO}$	$\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{RO}$
Semicarbazide HCl		$\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{V} \xrightarrow{\text{N}} \text{R} \xrightarrow{*} \text{Y}$	$\text{R} \xrightarrow{\text{H}} \text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{RC} \xrightarrow{*} \text{R}$
Guanidine H_2CO_3		$\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{RO} \xrightarrow{\text{N}} \text{RO} \xrightarrow{*} \text{RO}$	$\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{RO} \xrightarrow{\text{N}} \text{O} \xrightarrow{*} \text{RO}$
Hydrazine 2HCl		$\text{G} \xrightarrow{\text{H}} \text{V} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{Y}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{ltG} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y} \xrightarrow{*} \text{Y}$
Benzaldehyde semicarbazone		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY} \xrightarrow{*} \text{YO}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY} \xrightarrow{*} \text{YO}$
<i>p</i> -Ethoxyphenylurea		$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{dkV} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY} \xrightarrow{*} \text{YO}$	$\text{Y} \xrightarrow{\text{H}} \text{Y} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY} \xrightarrow{*} \text{YO}$

* : heat H : add H₂O₂ N : add NaOH soln. c : conc. dk : dark lt : light
 B : blue Br : brown C : carmine G : green O : orange R : red
 V : violet Y : yellow -T : thiosemicarbazone

II. Na-nitroprusside と過酸化水素による芳香族第一級アミン，若干の硫黄化合物及び他の化合物の呈色反応
 実施法 II : を試料の僅少量に 2.5% Na₂[Fe(CN)₅NO] 溶液 5 滴，35% H₂O₂ 2 滴，ついで N NaOH 3 滴
 加え水浴中で加温する。

芳香族第一級アミン，若干の硫黄化合物，特殊なアミン類，アルデヒド，ケトン，酸，フェノール及びニトロ
 化合物等を実施法 II の操作を行つた結果は，Table II の如くである。

註：実施法 II において，過酸化水素の後に更に 2% NH₂OH·HCl 2 滴を添加し，NaOH アルカリ性とする
 ときは，thiosemicarbazone, thiocarbanilide, *p*-ethoxyphenylthiourea の呈色が良好となる。

Table II. Color Reactions of Aromatic Primary Amines, Some Sulfur Compounds, and
 Other Compounds with Na₂[Fe(CN)₅NO] and H₂O₂ in NaOH Alkaline Solution.

Compound	Color	Compound	Color
Aniline	YO*, G	<i>p</i> -Toluidine	YO*, G
<i>o</i> -Chloroaniline	G*, G	<i>p</i> -Chloroaniline	G*, G
<i>p</i> -Aminobenzoic acid	OY*, G	Ethyl <i>p</i> -aminobenzoate	OY*, G
<i>p</i> -Aminosalicylic acid	OY*, G	Sulfanilic acid	Y*, G
<i>p</i> -Aminoacetophenone	OY*, G	<i>m</i> -Nitroaniline	OY*, G
<i>p</i> -Nitroaniline	OY*, G	<i>o</i> -Aminophenol	Br O*, G
<i>m</i> -Aminophenol	O*, dkG	<i>p</i> -Aminophenol	G*, G
<i>o</i> -Anisidine	G*, B	<i>p</i> -Anisidine	cY*, G, BG
<i>m</i> -Phenylenediamine	G*, G	<i>p</i> -Phenylenediamine	G*, B
α -Naphthylamine	G*, G	β -Naphthylamine	G*, G
Benzaldehyde-T	Y*, G	<i>p</i> -Acetaminobenzaldehyde-T	Y*, G
Cinnamic aldehyde-T	Y*, G	<i>p</i> -Chlorobenzaldehyde-T	OY*, G
Thiocarbanilide	Y*, G	<i>p</i> -Ethoxyphenylthiourea	OY*, G
Diphenylthiocarbazone	Y*, OY	Phenylthiourethane	OY*, OY
Thiourea	Br R*, BR	Thiosemicarbazide	OY*, R
Benzaldehyde semicarbazone	Y*, OY	<i>p</i> -Ethoxyphenylurea	Y*, OY
Thioglycollic acid	Y*, YO	Urea	Y*, Y
Semicarbazide	O*, R	Guanidine·H ₂ CO ₃	Y*, RB
Hydrazine·2HCl	Y*, OR	Sodium azide	Y*, OY
Methylamine·HCl	Y*, OY	Piperidine	Y*, OY
Pyridine	Y*, OY	Phenol	cY*, Y
Resorcinol	dkY*, Y	Phloroglucinol	dkY*, Y
Acetaldehyde	cY*, Y	Acetone	OY*, R
Acetic acid	OY*, Y	Benzaldehyde	Y*, Y
Acetophenone	cY*, OY	Benzoic acid	Y*, Y
Nitrobenzene	OY*, OY	<i>m</i> -Dinitrobenzene	OY*, OY

III. Na-nitroprusside と sodium azide による芳香族第一級アミン，若干の硫黄化合物及び他の化合物の呈色反応.

実施法 III：試料の僅小量に，2.5% $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 溶液 5 滴， NaN_3 の僅小量を加えたのち， $\text{N H}_3\text{PO}_4$ 2~3 滴を加え水浴中で加温後， N NaOH 3~4 滴を加える．

芳香族第一級アミン，若干の硫黄化合物，特殊なアミン類，アルデヒド，ケトン，酸，フェノール及びニトロ化合物等を実施法 III の操作を行つた結果は Table III の如くである．

Table III Color Reactions of Aromatic Primary Amines, Some Sulfur Compounds, and Other Compounds with $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and NaN_3 .

Compound	Color	Compound	Color
Aniline	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{BG}$	<i>p</i> -Toluidine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{GBr}$
<i>o</i> -Chloroaniline	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>p</i> -Chloroaniline	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>p</i> -Aminobenzoic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{GY}$	Ethyl <i>p</i> -aminobenzoate	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{GY}$
<i>p</i> -Aminosalicylic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>p</i> -Aminoacetophenone	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>m</i> -Nitroaniline	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>p</i> -Nitroaniline	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>o</i> -Aminophenol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>m</i> -Aminophenol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>p</i> -Aminophenol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>o</i> -Anisidine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>p</i> -Anisidine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>m</i> -Phenylenediamine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>p</i> -Phenylenediamine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	α -Naphthylamine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
β -Naphthylamine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	Benzaldehyde-T	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
Cinnamic aldehyde-T	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	<i>p</i> -Acetaminobenzaldehyde-T	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>p</i> -Chlorobenzaldehyde-T	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$	Thiocarbanilide	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
<i>p</i> -Ethoxyphenylthiourea	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{YG}$	Diphenylthiocarbazone	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{R}$
Phenylthiourethane	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{O}$	Thiourea	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OR}$
Thiosemicarbazide	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{R}$	Thioglycollic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$
Thiosalicylic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$	Benzaldehyde semicarbazone	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$
<i>p</i> -Ethoxyphenylurea	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$	Urea	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OR}$
Semicarbazide	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{dkR}$	Guanidine $\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OR}$
Hydrazine $\cdot 2\text{HCl}$	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{R}$	Methylamine $\cdot\text{HCl}$	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{Y}$
Dimethylamine $\cdot\text{HCl}$	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{BrY}$	Pyridine	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$
Phenol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$	Resorcinol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{G}$
4-Hexylresorcinol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{RBr}$	4-Hydroxysalicylic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$
Phloroglucinol	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{Br}$	Benzaldehyde	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{dkY}$
Acetophenone	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{RBr}$	Benzoic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{dkY}$
Acetaldehyde	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{dkO}$	Acetone	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{R}$
Acetic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{V}$	Salicylic acid	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$
Nitrobenzene	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$	Dinitrobenzene	$\text{O} \xrightarrow{\text{N}} \text{OY}$

Summary

The pentacyano-iron complex salts, such as sodium nitroprusside, sodium pentacyanoamminferroate and sodium pentacyanoaquoferroate, react with aromatic primary amines and some R-NH-CS-NH-R' type compounds, such as aromatic thiosemicarbazones, thiocarbanilides, and *p*-ethoxyphenylthioureas, in caustic soda solutions, in the presence of hydrogen peroxide, to give green coloration. The procedure is as follows: To a very small amount of the sample are added 5 drops of 2.5% solution of sodium nitroprusside, 1% solution of sodium pentacyanoamminferroate or 1% solution of sodium pentacyanoaquoferroate, 2 drops of 35% hydrogen peroxide, and 3 drops of 1N sodium hydroxide, and the mixture is heated in a boiling water bath.

Green coloration is also developed by reacting sodium nitroprusside and sodium azide, in the phosphoric acidity, to aromatic primary amines and R-NH-CS-NH-R' type compounds, and rendering the mixture alkaline with sodium hydroxide. This method can also be used to estimate qualitatively the aromatic primary amines and some compounds of R-NH-CS-NH-R' type.

(Received May 24, 1952)

316. 松川泰三, 岩津岳夫: Vitamin B₁ 及び諸関係化合物の研究 (第 34 報*)

3-[2'-Methyl-4'-aminopyrimidyl(5')]-methyl-4-methyl-5-β-hydroxyethylthiazol-2-thione から Thiochrome
生成の反応機構について その2

Taizo Matsukawa and Takeo Iwatsu: Studies on Vitamin B₁ and Related Compounds. XXXIV. Mechanism for the Formation of Thiochrome from 3-[2'-Methyl-4'-aminopyrimidyl(5')]-methyl-4-methyl-5-β-hydroxyethylthiazol-2-thione. (2).

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.**)

前報¹⁾で3-[2'-methyl-4'-aminopyrimidyl(5')]-methyl-4-methyl-5-β-hydroxyethylthiazol-2-thione (I) (以後 SB₁ と略称) にエステル化剤, 例えばヨウ化エチル, ベンジルクロリド等を作用させると容易に反応し, メルカプタンの脱離の下に thiochrome (II) が生成することを認め, その機構として一度中間に不安定なチオエーテル化合物 (III) が生成した後, ピリミジン核4位のアミノ基とアルキルメルカプト基との間でメルカプタンが脱離, 閉環して thiochrome (II) になつたものと考えた. 若しこの推定が妥当とすればチオエーテル化合物 (III) を生成する他の反応の場合も当然 (III) が得られないで thiochrome (II) が生成する筈である. そこで著者等は曾つて Todd 等²⁾ が vitamin B₁ の合成に利用した thioformamino 化合物と α-chloro-ketone 化合物との縮合による thiazolium 化合物の合成法を応用して (III) のアセタート (VI) が生成すると予想される反応を試みた. 即ち ethyl N-[2-methyl-4-aminopyrimidyl(5')]-methyl-dithiocarbamate (IV) (R:C₂H₅)³⁾ と γ-aceto-γ-chloropropyl acetate (V) とを蟻酸溶液中で加熱したところ, 間もなく黄褐色に着色して螢光を放つようになり, またその微量を水に溶解し, アルカリ性としイソブタノールで抽出すると, イ

* 第 33 報; 松川, 万木: 本誌 72, 990 (1952).

** Jusunishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka. 1) 松川, 岩津: 本誌 72, 548 (1952).

2) Todd, Bergel: J. Chem. Soc. 1937, 364. 3) 岩津: 本誌 72, 363 (1952).