大熊誠一：芳香族ポリニトロ化合物及びフェニル基の検出法*

Seiichi Ohkuma: Detection of Aromatic Polynitro Compounds and Phenyl Group.

(National Hygienic Laboratory**)

著者は芳香族ポリニトロ化合物及びフェニル基の検出法を検討し若干の知見を得た。

1. 芳香族ポリニトロ化合物の検出法 一般に *m*-dinitrophenyl 化合物はアセトンと NaOH で紫色、青色、赤色に呈色するが、その分析的な特異性についてはよく検討されていない。そこで各種化合物に実施法 1 のようにアセトンと NaOH を作用させたところ *m*-dinitrophenyl 化合物が紫色、青色、赤色、稀に緑色系統に呈色し、また若干の mononitro 化合物例えば *p*-nitrobenzaldehyde semicarbazone, *p*-nitrocinnamic aldehyde semicarbazone, *p*-nitrophenylhydrazine, 5-nitrofurfural semicarbazone*** 等が赤色を呈する以外、他の化合物は呈色しなかつた。したがって実施法 1 は *m*-dinitrophenyl 化合物と上記 mononitro 化合物に特異的かつ鋭敏な検出法として利用できる。実施法 1: 試料のエタノール溶液の 1 滴にアセトン 0.3 cc を加え混和したのち 2*N* NaOH 1 滴を加える。確認限度: *m*-dinitrobenzene 0.5 γ (V), 2,4-dinitrochlorobenzene 1 γ (V→R), 2,4-dinitrotoluene 2 γ (B), 3,5-dinitrobenzoic acid 9 γ (V), 2,4-dinitrophenylhydrazine 5 γ (G), 1,3,5-trinitrobenzene 1.5 γ (O→R)。

o-dinitrobenzene は hydrazine^{2), 3)}, carboxylic acid hydrazide³⁾, reducing sugar^{3), 4a), 4b)}, polyphenol^{3), 5)}, ascorbic acid^{3), 5)}, endiol⁷⁾, uric acid^{4b)} 等と反応して紫色を呈することが知られているが、この他に次の化合物が実施法 2 により紫色～赤紫色を呈することが見出された。semicarbazide, thiosemicarbazide, guanidine, 1-phenylsemicarbazide, 1-phenylthiosemicarbazide, *p*-methylaminophenol, *p*-phenylenediamine, *p*-quinone, phenacyl bromide, *p*-nitrophenacyl bromide。したがって *o*-dinitrobenzene でこれら還元性有機化合物の検出ができ、また逆にこれら化合物で *o*-dinitrobenzene が検出できるわけであるが、種々検討した結果ブドウ糖が *o*-dinitrobenzene の検出に適當であることが判明した。実施法 2: 試料のエタノール溶液の 1 滴に *o*-dinitrobenzene エタノール飽和溶液 1 滴及び 0.5*N* NaOH 1 滴を加え僅かに加温する(ヒドラチン、ヒドロキシルアミン等も呈色するから注意を要する)。

2. フェニル基の検出法 フェニル基をもつ化合物を適当な条件下でニトロ化すれば *o*-dinitrophenyl, *m*-dinitrophenyl 化合物が生成する。

したがってこれら polynitrophenyl 化合物を 1 で述べた方法で検出すればフェニル基をもつ化合物を間接的にかつ特異的に検出できるわけである。その方法を実施法 3 に示す。実施法 3: 試料の僅少量³⁾ に硝酸カリウム 0.1 g, 濃硫酸 10 滴を加え僅かに沸騰する水浴中で 10 分間加熱したのち水 30 cc を加える。試料が中性または酸性の場合はそのまま、塩基性の場合はアンモニア・アルカリ性としたのちクロロホルム (15 cc, 10 cc, 10 cc) 抽出する。クロロホルム抽出液を少量の水で 1~2 回洗ったのち、クロロホルムを留去し、残渣にエタノール 0.1 cc, アセトン 0.3~0.4 cc を加えて溶かし、この溶液の 2 滴に 50%ブドウ糖 1 滴, 0.5*N* NaOH 1 滴を加えて呈色をみる(ブドウ糖法, *o*-dinitrophenyl 体としての検出)。残りのエタノール・アセトン溶液に 2*N*

* 第 75 回日本薬学会年会で講演 (1955)。

** Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

*** 5-nitrofural semicarbazone がアセトンと NaOH で赤色となることは既に高木、宇野 (薬学研究 20, 29(1948)) によつて報告されている。

1) 船久保: “有機化合物確認法” 下巻 280(1954)。

2) Fearon, Boggust: Analyst 79, 101(1954). 3) Feigl, Vokac: Mikrochim. Acta 1955, 101.

4a) Bose: Z. anal. Chem. 87, 110(1932). 4b) Ekkert: Pharm. Zentralhalle 75, 515(1934).

5) Bose: J. Indian. Chem. Soc. 1933, 65. 6) Kuhn, Weygand: Ber. 69, 1969(1936).

7) Fearon, Kawerau: Biochem. J. (London) 37, 326(1943).

8) pin head 程度の量を使用した。この反応は検体量、加熱温度、時間等の諸条件により呈色が多少変動するから注意を要する。

NaOH 1 滴を加えて呈色をみる (アセトン法, *m*-dinitrophenyl 体としての検出). ブドウ糖法で紫色~赤紫色を呈した化合物を次に示す. benzene, biphenyl, phenylmethylaninopropane, phenyldimethylaminopropane, phenylacetic acid, benzylmalonic acid, phenacyl bromide, *p*-nitrophenacyl bromide, benzoic acid, nitrobenzene, *p*-nitrotoluene, phenobarbital. アセトン法で紫色, 青色, 赤色, 緑色系統を呈した化合物を次に示す. benzene (V), biphenyl (RV), toluene (VR), *m*-nitrotoluene (V), *p*-nitrotoluene (1-VR), phenylaminopropane (RV), phenylmethylaninopropane (RV), phenyldimethylaminopropane (RV), dibenzylamine (V), tribenzylamine (VR), phenylacetic acid (G→O), benzylmalonic acid (G→O), phenylacetone (OR), phenylacetoacetonitrile (RV), ephedrine (RV), methylephedrine (R), benzylaniline (BrR), benzaldehyde (BrR), salicylaldehyde (R), *o*-nitrobenzaldehyde (R), *m*-nitrobenzaldehyde (RV), acetophenone (BrR), *m*-nitroacetophenone (G), benzophenone (V), benzoic acid (V), chlorobenzene (RV), nitrobenzene (RV), ethyl *p*-aminobenzoate (R), dimethylaniline (R~BrR), phenylthiourea (OR), naphthalene (R), anthraquinone (dk-OR), quinoline (1-R), antipyrine (R), aminopyrine (R), scopolamine (RV), atropine (RV). B: blue, Br: brown, G: green, O: orange, R: red, V: violet, dk: dark, 1: light.

本研究にあたり御指導をいただいた研究部長 長沢佳熊博士に深謝する. なお貴重な別刷を惠与下された F. Feigl 教授に感謝する.

国立衛生試験所

Summary

- 1) Detection of *m*-dinitrophenyl compounds by acetone and sodium hydroxide, and color reaction of reductive organic compounds by *o*-dinitrobenzene were examined.
- 2) Detection of phenyl radical, indirectly, by nitration of phenyl compounds and coloration of the polynitrophenyl compounds thereby formed with acetone and sodium hydroxide or glucose and sodium hydroxide, were examined.

(Received July 27, 1955)

高橋酉藏, 岡田壽太郎, 堀 幹夫 : 除痛剤の合成 (第8報*)

アンチピリン誘導体について その 1

Torizo Takahashi, Jutarō Okada, and Mikio Hori : Syntheses of Analgesics. VIII. Antipyrine Derivatives. (1).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

さきに著者等¹⁾は 4- α -Dialkylaminoacylaminoantipyrin の合成について発表した, そしてその中, 4- α -Dimethylaminopropionylaminoantipyrin (V) は水溶性大, 毒性小, 且つ著明な鎮痛作用を具有することを知った. 今回は (V) 合成の別法及びその関連化合物の合成結果について報告する.

熱クロロホルム溶媒中, 無水炭酸カリウム存在下, 4-Aminoantipyrin (I) 1 mol に α -Chlorpropionyl-chlorid²⁾ 約 1 mol を作用せしめるか, または (I) を無水燐酸及び過剰の α -Chlorpropionsäure³⁾ と熱する場合 4- α -Chlorpropionyl 誘導体 (II) を生じ, また (I) を過剰の α -Brompropionsäureanhydrid⁴⁾ と熱する

* 第7報: 本誌 75, 1380(1955).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 高橋, 千田: 本誌 72, 614(1952).

2) P. Walden: Ber. 28, 1293(1895).

3) J. Y. Buchanan: Ann. 148, 170(1868).

4) E. Wedekind: Ber. 34, 2074(1901).