〔薬学雑誌 YAKUGAKU ZASSHI〕
84 (9) 839 ~ 845

UDC 543.41:547.56

132. 梅田益雄：フェノール類の呈色反応(第6報^{*1}) 1-ニトロソ-2-ナフトール・

硝酸による *p*-置換フェノールの呈色反応の機構について

Masuo Umeda: Color Reaction of Phenols. VI. On the Mechanism of Color Reaction of *p*-Substituted Phenols with 1-Nitroso-2-naphthol and Nitric Acid.

(Shinagawa Factory, Sankyo Co., Ltd.^{*2})

Examinations were made on the mechanism of coloration reaction of *para*-substituted phenols with 1-nitroso-2-naphthol-nitric acid. The structure of the reaction product was clarified and the mechanism was elucidated. *p*-Cresol, 2-naphthol, and 4'-hydroxy-acetanilide were used as the *para*-substituted phenol, they were colored by 1-nitroso-2-naphthol in nitric acidity, and extract of the colored solution with ethyl acetate was chromatographed over alumina column. The product thereby obtained were 10-methyl-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-one (I) from *p*-cresol, 5*H*-dibenzo[*a*, *j*]-phenoxazin-5-one (II) from 2-naphthol, and 10-acetamido-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-one (III) from 4'-hydroxy-acetanilide. Besides III, 10-acetamidobenzo[*a*]phenoxazonium nitrate (IV) was also obtained, which is responsible for coloration and easily converted to III in an aqueous solution. It is assumed from these evidences that, in this coloration reaction, condensation of *para*-substituted phenols with 1-nitroso-2-naphthol in nitric acidity takes place first to form labile benzo[*a*]phenoxazonium nitrate with coloration, and this compound further undergoes oxidation to form the 5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-one derivatives.

(Received April 25, 1964)

前報において 1-ニトロソ-2-ナフトール・硝酸によるフェノール類の呈色反応が、必ずしも従来報告されているように *p*-置換フェノールに対し特異的ではないことを報告した。

本呈色反応の機構については Udenfriend 等¹⁾ がチロシンと 1-ニトロソ-2-ナフトールの反応生成体として $C_{18}H_{16}O_2N_2 \cdot HNO_3$ に相当する物質を単離したとの報告があるが、その構造を明らかにするにいたらなかった。また Feigl²⁾ および Anger³⁾ は *p*-クレゾールと 1-ニトロソ-2-ナフトールとの反応により、次式にしたがってアクリジン誘導体を生成し、呈色すると報告しているが、なんら積極的な証明がなされていない。

著者は本呈色反応の機構を解明するため、数種の *p*-置換フェノールを用い、硝酸酸性下における 1-ニトロソ-2-ナフトールとの反応について検討し、その機構を解明することができたので報告する。

p-クレゾール、*β*-ナフトールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドは 1-ニトロソ-2-ナフトールとの硝酸酸性下における反応により、赤〜赤紫色を呈する。この呈色液の吸収スペクトルは Fig. 1 に示すとおりで、*p*-クレゾールの場合は 510 mμ, *β*-ナフトールの場合は 560 mμ にそれぞれ吸収極大を、また 4'-ハイドロキシアセトアニリドの場合は 490 mμ および 570 mμ の 2 箇所吸収極大を示す。

*¹ 第5報：本誌，84，836 (1964)。

*² Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) S. Udenfriend, *et al.*: J. Biol. Chem., **196**, 227 (1952).

2) F. Feigl, *et al.*: Z. anal. Chem., **181**, 160 (1961).

3) V. Anger: Österr. Chemiker-Ztg., **62**, 352 (1961).

Fig. 1. Absorption Spectra of Colored Solution obtained from the Reaction of *p*-Substituted Phenols with 1-Nitroso-2-naphthol and Nitric Acid

- 1: *p*-Cresol
- 2: β -Naphthol
- 3: 4'-Hydroxyacetanilide
- 4: Dye (F) obtained from 4'-hydroxyacetanilide

合には Rf 0.12 に黄橙色の主スポットを与え、これらのスポットに濃塩酸を噴霧するとき、 β -ナフトールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドの場合には赤紫色、*p*-クレゾールの場合には赤色を呈する。

Fig. 2. Absorption Spectra of Reaction Products obtained from *p*-Substituted Phenols and 1-Nitroso-2-naphthol

- 1: Reaction product (I) from *p*-cresol
- 2: Reaction product (III) from 4'-hydroxyacetanilide
- EtOH solution ---- EtOH-HCl solution

Fig. 3. Absorption Spectra of Reaction Product from β -Naphthol and 1-Nitroso-2-naphthol, and of 5*H*-dibenzo[*a, j*]phenoxazin-5-one

- 1: EtOH solution 2: EtOH-HCl solution
- Reaction product (II) from β -naphthol
- 5*H*-Dibenzo[*a, j*]phenoxazin-5-one

著者は反応成績体の分離に先立ち、呈色体が酸性で水層に移行し、アルカリ性で有機溶媒層に移行することを知った。したがって反応成績体はフェノール性水酸基を失った塩基性物質であると想定した。

また *p*-クレゾールの場合、呈色液を放置するとき、赤紫色の呈色液は次第に橙赤色に変色するとともに黄橙色の沈殿を析出する。したがって呈色体は不安定で、次第に変化し、安定な化合物を生成するものと推定される。

一方 1-ニトロソ-2-ナフトールによる前記 3 種のフェノールの呈色液をクロロホルムあるいは酢酸エチルで繰り返し抽出するとき、色素は次第に有機溶媒層に移行する。この抽出液を水洗、乾燥したのち、アルミナ G を固定相とし、ベンゼン-酢酸エチル (80 : 20) を展開溶媒とした薄層クロマトグラフィーを行なった。*p*-クレゾールの場合には Rf 0.77 に黄橙色の、 β -ナフトールの場合には Rf 0.70 に赤色の、また 4'-ハイドロキシアセトアニリドの場合には Rf 0.12 に黄橙色の主スポットを与え、これらのスポットに濃塩酸を噴霧するとき、 β -ナフトールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドの場合には赤紫色、*p*-クレゾールの場合には赤色を呈する。

以上の予試験の結果に基づき、反応成績体の分離を試み、呈色液の酢酸エチル抽出液を水洗、乾燥したのち、酢酸エチルを留去し、残渣をベンゼンに溶解し、アルミナによるカラムクロマトを行ない、ベンゼン-酢酸エチル混液により、前記スポット部分を溶出した。溶媒を留去したのち、*p*-クレゾールからはベンゼンより再結晶するとき、黄橙色針状晶 (I) m.p. 211.5° (補正) を得た。I は前記の呈色液を放置するとき析出する結晶と一致する。 β -ナフトールの場合にはモノクロルベンゼンより再結晶して、赤褐色針状晶 (II) m.p. 288.5° (補正) を、4'-ハイドロキシアセトアニリドからは、ピリジンより再結晶して、赤色針状晶 (III) m.p. 377.5° (補正) を得た。ここに得られた結晶 (I), (II) および (III) は水酸化ナトリウムに溶解しないが、塩酸に溶解して赤〜赤紫色を呈する。またこれらの塩酸溶液を水で希釈すると、溶液は黄橙色に変色し、結晶を析出するので、これらの反応成績体は弱塩基性物質であると考えられた。

結晶 (I), (II) および (III) のエタノール溶液はそれぞれ黄色, 黄橙色および橙赤色を呈し, その吸収スペクトルは Fig. 2 および 3 に示すとおりで, その可視部領域における吸収極大は I では $450\text{ m}\mu$, II は $485\text{ m}\mu$, III は $465\text{ m}\mu$ にある. さらにこれらのものを塩酸に溶解するとき, I および III は赤色を呈し, それぞれ $510\text{ m}\mu$ および $520\text{ m}\mu$ に吸収極大を示し, II は赤紫色を呈して $575\text{ m}\mu$ に吸収極大を示す.

さらに I, II および III の IR スペクトルを測定した結果は Fig. 4, 5 および 6 に示すとおりで Musso⁴⁾ が phenoxazinone 誘導体の IR スペクトルについて報告しているように $1647\sim 1634\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), $1250\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-O-C}}$) に特徴ある吸収を示す.

Fig. 4. Infrared Absorption Spectrum of Reaction Product (I) from *p*-Cresol (Nujol mull)

Fig. 5. Infrared Absorption Spectrum of Reaction Product (II) from β -Naphthol (Nujol mull)

Fig. 6. Infrared Absorption Spectrum of Reaction Product (III) from 4'-Hydroxyacetanilide (Nujol mull)

また元素分析の結果 I は $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ に, II は $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ に, III は $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ に一致し, これらの分子式は, それぞれに対応する benzophenoxazinone に一致するものである.

一方 Goldstein 等⁵⁾ Kehrman 等⁶⁾ の方法にしたがい, 1-アミノ-2-ナフトールと 2-ヒドロキシ-1,4-ナ

4) H. Musso, *et al.*: Ber., 90, 1814 (1957).

5) H. Goldstein, *et al.*: Helv. Chim. Acta, 9, 776 (1926).

6) F. Kehrman, *et al.*: Ibid., 9 866 (1926).

フトキノンから 5*H*-dibenzo[*a, j*]phenoxazin-5-one を合成し、その IR、可視および UV スペクトルを II と比較した結果、Fig. 3 に示すように両者まったく一致した。さらに両者混融により融点の降下を認めなかった。したがって本反応により β-ナフトールから得られた反応成績体 (II) は 5*H*-dibenzo[*a, j*]phenoxazin-5-one であると結論される。

また *p*-クレゾールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドの場合も、その反応成績体 (I) および (III) の IR スペクトルおよび元素分析値などから、β-ナフトールの場合と同様に、それぞれに対応する benzophenoxazinone、すなわち、I は 10-methyl-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-one また III は 10-acetamido-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-one であると考えられる。

一方 Fig. 1, 2 および 3 にみられるとおり、得られた反応成績体 (I), (II) および (III) の酸性溶液中における可視部吸収スペクトルは *p*-クレゾール、β-ナフトールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドと 1-ニトロソ-2-ナフトールとの硝酸酸性下における反応により得られた呈色液の可視部吸収スペクトルと明らかに異なる。これは呈色体がさらに変化を受け、安定化した最終成績体として I, II および III を得たためであろう。このことは、前述の予試験の結果、ならびに I, II および III が塩酸溶液中では赤～赤紫色を呈するが、水で希釈すると、黄橙色となることなどからも裏付けられる。

以上の結果に基づき、つぎに呈色体の分離を試みた。

4'-ハイドロキシアセトアニリドと 1-ニトロソ-2-ナフトールとを硝酸酸性下に反応させ、その酸性溶液をクロホルムと振り混ぜ静置するとき、暗褐色の沈殿を生じ、この沈殿を汫取、水、アルコールおよびクロホルムで洗浄、ついで乾燥する。さらにジメチルホルムアミド-酢酸混液に溶解し、ついで、ベンゼン-石油エーテル混液を加えて析出する粉末を汫取、ベンゼン、ついで石油エーテルで洗浄して暗青色粉末 (IV) を得た。

IV は水またはエタノールを加えるとき、徐々に溶解して赤紫色を呈する。IV の水溶液の可視部吸収スペクトルは Fig. 1 に示すとおりで、495 mμ および 570 mμ に吸収極大を示し、この吸収スペクトルは 4'-ハイドロキシアセトアニリドの 1-ニトロソ-2-ナフトール-硝酸による呈色液の吸収スペクトルとよく一致する。また IR スペクトルは Fig. 7 に示すとおり、 1710 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), 1225 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$) を示すが、I, II お

Fig. 7. Infrared Absorption Spectrum of Chromogen (IV) from 4'-Hydroxyacetanilide (Nujol mull)

および III にみられたような $1647\sim 1634$ ($\nu_{\text{C=O}}$) に相当するキノン性カルボニルによる吸収は認められない。

IV の元素分析値は $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ に一致し、このものを乾留するとき、 $170\sim 200^\circ$ で爆発的に分解し、亜硝酸ガスを発生する。

また IV の水溶液を放置するか、あるいは水浴上で加温するとき、赤紫色は次第に赤色を経て赤橙色となり、黄橙色の沈殿を析出する。ここに生成した黄橙色沈殿を汫取、水洗、乾燥したのち、ピリジンで再結晶し、赤色針状晶 m.p. 337.5° (補正) を得た。このものは UV、可視および IR スペクトルを測定した結果、さきに分離した反応成績体 (III) に一致した。

以上の結果から、IV が本反応における 4'-ハイドロキシアセトアニリドの場合の呈色体で、このものが不安定なために水溶液中で変化し、phenoxazinone 誘導体を生成するものと考えられ、先述の推定を証明することができた。

これに関連する事実としては Kehrman 等⁷⁾ が phenoxazine を酸化するとき、次式にしたがい、中間に不安定な phenoxazonium 塩を生じ、これがさらに酸化を受け、phenoxazinone を生成することを報告し、また Thorpe⁸⁾ も同様の事実を述べるとともに benzophenoxazonium 塩の場合、7-位よりも3位がより酸化されやすいことを報告している。

またここに生成した phenoxazonium 塩の水溶液が赤〜赤紫色を呈するという事実も知られており、⁹⁾ さらに phenoxazonium 型のオキソニウム塩には、周知のごとく染料として用いられているものが多い。以上の事実とⅣの IR スペクトルおよび元素分析の結果を総合するとき、反応成績体(Ⅳ)は 10-acetamidobenzo[*a*]phenoxazonium nitrate であると結論される。

したがって本呈色反応の機構は *p*-置換フェノール類と 1-ニトロソ-2-ナフトールが硝酸により縮合して、中間に benzophenoxazonium 塩を生成して呈色し、このものが不安定なために、さらに変化し、benzophenoxazinone 誘導体を生成するものと説明される。

実験の部

p-クレゾール、β-ナフトールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドの 1-ニトロソ-2-ナフトール・硝酸による呈色液の吸収スペクトルの測定 1) *p*-クレゾールおよび β-ナフトール：*p*-クレゾールまたは β-ナフトール

7) F. Kehrman, *et al.*: Ber., 36, 477 (1903).

8) J. F. Thorpe: J. Chem. Soc., 91, 324 (1907).

9) R. C. Elderfield: "Heterocyclic Compounds," Vol. 6, p. 698, New York, John Wiley & Sons INC (1957).

の各 200 $\mu\text{g./ml.}$ の EtOH 液を調製し、その各 1 ml. ずつを 10 ml. メスフラスコに正確にとり、0.5% 1-ニトロソ-2-ナフトール液 (前報^{*1}) 1 ml. および 0.05% NaNO_2 液 (前報^{*1}) 1 ml. を加え、ついで 10N HNO_3 1 ml. を加えて振り混ぜたのち、30° に 20 min. 放置する。ついで EtOH を加え、全量 10 ml. とし、検液の代わりに EtOH 1 ml. を用い、以下同様に処理した液を対照液として日立自記式スペクトロフォトメーター EPS-2U 型を用いて吸収スペクトルを測定した。その結果 *p*-クレゾールの場合は 510 $\text{m}\mu$ に、 β -ナフトールの場合は 560 $\text{m}\mu$ に吸収極大を示した (Fig. 1 参照)。

2) 4'-ハイドロキシアセトアニリド: 4'-ハイドロキシアセトアニリド 500 $\mu\text{g./ml.}$ の EtOH 溶液を調製し、その 1 ml. を 10 ml. メスフラスコ中に正確にとり、0.5% 1-ニトロソ-2-ナフトール液 1 ml., および 0.05% NaNO_2 液 1 ml. を加え、ついで 10N HNO_3 1 ml. を加えて振り混ぜ、30° に 20 min. 放置する。さらに水を加えて全量 10 ml. とする。よく振り混ぜたのち、全量を共栓遠心分離管に移し、 CHCl_3 5 ml. を加え、2 min. 激しく振り混ぜ、遠心分離し、その上澄液について検液の代わりに EtOH 1 ml. を用い、以下検液と同様に処理した液を対照液として吸収スペクトルを測定した。その結果 490 $\text{m}\mu$ および 570 $\text{m}\mu$ に吸収極大を示した (Fig. 1 参照)。

反応混合液の薄層クロマトグラフィー *p*-クレゾール、 β -ナフトールおよび *p*-アセトアミノフェノールを 1-ニトロソ-2-ナフトール・ HNO_3 により発色させ、その呈色液を大量の水で希釈したのち AcOEt で抽出し、AcOEt 層を水洗、乾燥 (Na_2SO_4) し、[試料溶液とした。アルミナ G (nach Stahl, Merck) およびシリカゲル G (nach Stahl, Merck) を用い、展開溶媒としてベンゼン-AcOEt (80:20) を用いて、常法に従って薄層クロマトグラフィーを行なった。その結果 *p*-クレゾールの場合は R_f 0.77 (Al_2O_3), 0.70 (SiO_2) に黄橙色の、 β -ナフトールの場合は R_f 0.70 (Al_2O_3), 0.62 (SiO_2) に赤色の、*p*-アセトアミノフェノールの場合は R_f 0.12 (Al_2O_3), 0.05 (SiO_2) に黄橙色の主スポットを与え、conc. HCl を噴霧するとき、それぞれ赤色、赤紫色および赤紫色を呈する。

***p*-クレゾールの反応成績体 (I), 10-Methyl-5H-benzo[*a*]phenoxazin-5-one の分離** *p*-クレゾール 2 g., 1-ニトロソ-2-ナフトール 3.2 g. をとり、EtOH 50 ml. に溶解したのち、conc. HNO_3 20 ml. および 1% NaNO_2 液 5 ml. を加えるとき、溶液は次第に赤紫色を呈し、液温は 50~55° に上昇する。ついで 50~55° に 10 min. 保ったのち、氷冷し、AcOEt 100 ml. を加え、さらに水 200 ml. を加えて振り混ぜる。さらに AcOEt 100 ml. ずつを用い 2 回抽出する。AcOEt 層を合して水で 4 回洗浄した後、anhyd. Na_2SO_4 で乾燥する。一方水層は NaHCO_3 で中和し、さらに NaHCO_3 アルカリ性とした後、AcOEt 200 ml. ずつで 2 回抽出、AcOEt 層を合して 2 回水洗、 Na_2SO_4 で乾燥し、先きの AcOEt 抽出液に合して AcOEt を留去する。蒸発残渣をベンゼンに加温溶解し、 Al_2O_3 (Brockmann- Al_2O_3 , Merck) カラムに流し込み、さらに黄色フラクションが溶出し終わるまで、ベンゼンを流下させ、ついでベンゼン-AcOEt (80:20) を加えて溶出してくる黄橙色フラクションを集め、溶媒を留去し、その残渣をベンゼンから再結晶し、黄橙色針状晶 (I), m.p. 211.5° (correct.) を得た。 $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 78.11; H, 4.24; N, 5.36. Found: C, 78.05; H, 4.31; N, 5.15. I は conc. HCl を加えるとき溶解して赤色を呈し、水で希釈すると、黄色となる。

また *p*-クレゾールの 1-ニトロソ-2-ナフトール・ HNO_3 による呈色液を放置した場合、黄橙色の析出物を生じ、これをろ取、水洗、乾燥したのち、ベンゼンから再結晶し、黄橙色針状晶 m.p. 211.5° (correct.) を得た。I と混融の結果、融点は降下せず、I と同一物質であることを認めた。

β -ナフトールの反応成績体 (II), 5H-Dibenzo[*a, j*]phenoxazin-5-one の分離 β -ナフトール 2 g., 1-ニトロソ-2-ナフトール 2.4 g. を EtOH に溶解し、conc. HNO_3 20 ml. および 1% NaNO_2 液 5 ml. を加え、攪拌しながら 50~55° に 10 min. 保ち、以下 *p*-クレゾールの場合と同様に操作し、 Al_2O_3 カラムクロマトを行ない、ベンゼン-AcOEt 混液 (80:20) を流下し、溶出されてくる赤~赤橙色フラクションをとり、溶媒を留去したのち、モノクロルベンゼンから再結晶して、赤褐色針状晶 (II), m.p. 288.5° (correct.) を得た。 $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 80.80; H, 3.73; N, 4.71. Found: C, 80.78; H, 3.77; N, 4.71.

別に Goldstein⁶⁾ および Kehrman⁶⁾ 等の方法に従い 1-アミノ-2-ナフトール・HCl 塩と 2-ハイドロキシン-1,4-ナフトキノンを EtOH 中で還流縮合して 5H-dibenzo[*a, j*]phenoxazin-5-one を合成し、UV, 可視および IR スペクトルを II と比較した結果、全く一致し、さらに両者混融の結果、融点の降下を認めなかった。II は conc. HCl に溶解して赤紫色を呈し、水で希釈するとき橙~黄橙色となる。

4'-ハイドロキシアセトアニリドの反応成績体 (III), 10-Acetamido-5H-benzo[*a*]phenoxazin-5-one の分離 4'-ハイドロキシアセトアニリド 2 g. および 1-ニトロソ-2-ナフトール 2.5 g. を EtOH 50 ml. に溶解し、conc. HNO_3 20 ml. および 1% NaNO_2 液 5 ml. を加えて攪拌しながら 50~55° に 10 min. 保ち、以下 *p*-クレゾールの場合と同様に操作して抽出し、溶媒を留去したのち、蒸発残渣をジオキサン-ベンゼン混液 (1:1) に溶解し、 Al_2O_3 カラムを通し、溶出してくる部分を集める。減圧下に溶媒量が 10~20 ml. になるまで蒸留し、さらに水を加えて析出する結晶をろ取する。水洗、乾燥後、ピリジンから再結晶して赤色針状晶 (III), m.p. 337.5° (correct.) を得た。 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ Anal. Calcd.: C, 71.05; H, 3.97; N, 9.21. Found: C, 70.87; H, 4.08; N, 9.50. III は conc. HCl に溶解して赤~赤紫色を呈するが、水で希釈するとき黄橙色になる。

4'-ハイドロキシアセトアニリドにおける呈色物質 (IV), 10-Acetamidobenzo[*a*]phenoxazonium nitrate の分離 4'-ハイドロキシアセトアニリド 2 g., 1-ニトロソ-2-ナフトール 2.5 g. を EtOH 50 ml. に溶解し、conc.

HNO₃ 20 ml. および 1% NaNO₂ 5 ml. を加え、50° に 10 min. 放置したのち氷冷し、CHCl₃ 100 ml. を加え、さらに水 100 ml. を加えて振り混ぜ、CHCl₃ 層を分離する。さらに CHCl₃ 50 ml. を加えて振り混ぜ 20~30 min. 放置するとき、水層に暗褐色の析出物を生ずる。CHCl₃ 層を除いたのち、水層を汙過し、さらに析出物を氷冷した水で洗い、ついで EtOH、さらに CHCl₃ で洗浄したのち、デシケーター (P₂O₅) 中で減圧下に乾燥する。ここに得られた粉末をジメチルホルムアミド-AcOH 混液 (80:20) に溶解し、汙過したのち、ベンゼン-石油エーテル混液 (60:40) を加え 30 min. 冷暗所に放置し、析出した粉末を遠心分離し、ベンゼンで 5 回、ついで石油エーテルで洗浄したのちデシケーター中で減圧乾燥し、暗青色粉末 (IV) を得た。C₁₈H₁₃O₅N₃·H₂O *Anal.* Calcd.: C, 58.56; H, 4.06; N, 11.38. Found: C, 58.69; H, 3.78; N, 11.37. なお本品の近 IR の測定により、結晶水の存在が確認された。また IV を乾留するとき 170~200° で爆発的に分解し、亜硝酸ガスを発生する。IV の水溶液は赤紫色を呈し、その可視部吸収スペクトルは、4'-ハイドロキシアセトアニリドと 1-ニトロソ-2-ナフトールの HNO₃ 酸性下における反応によって得られた呈色液の吸収スペクトルに一致した (Fig. 1 参照)。

また IV の水溶液を放置あるいは加温するとき、次第に赤紫色は赤色となり、黄橙色の沈殿を生ずる。本沈殿を汉取、水洗、乾燥したのち、ピリジンから再結晶するとき、赤色針状晶 m.p. 337.5° (correct.) が得られた。このものは IR, 可視および UV スペクトル測定の結果、III と一致した。

反応成績体 (I), (II) および (III) の吸収スペクトルの測定 *p*-クレゾール、*β*-ナフトールおよび 4'-ハイドロキシアセトアニリドと 1-ニトロソ-2-ナフトールの反応成績体 (I), (II) および (III) それぞれ 10 mg. を 100 ml. メスフラスコにとり、EtOH を加えて加温溶解する。冷後 EtOH を加えて正確に 100 ml. として原液とする。1) 原液各 1 ml. ずつを 25 ml. メスフラスコにとり、EtOH を加えて全量 25 ml. とした液、2) 原液 1 ml. ずつを 25 ml. メスフラスコにとり、conc. HCl 20 ml. を加えて振り混ぜ、さらに EtOH を加えて 25 ml. とした液につき、EtOH を対照液として吸収スペクトルを測定した。Fig. 2 および 3 に見られる通り、EtOH 液中では、I は 450 mμ, II は 485 mμ, III は 465 mμ に吸収極大を示し、また HCl 溶液中では、I は 510 mμ, II は 575 mμ, III は 520 mμ に吸収極大を示す。

終わりに当たり終始御懇篤な御指導と原稿の御校閲をいただいた京都大学薬学部 宇野豊三教授に厚く御礼申し上げますとともに、発表を許可された中比良工場長、根来工場次長ならびに研究の便宜を与えられた桜井試験課長に謝意を表します。また IR スペクトルの測定を担当された製剤研究課 岸 正敏氏ならびに元素分析を担当された三共研究所分析室の各氏に感謝致します。

三共株式会社品川工場