ない時はこれを用いることにより、約 0.05 %迄の微量有機酸が検知定量し得ることが期待出来る。

結 論

微量の有機酸の OH 基伸縮振動に基く赤外線吸収スペクトルは、この有機酸のリングダイマーを破壊するような液体中では、溶媒効果により、通常有機酸の OH 基の示す特性吸収波長域である 3.4~3.8 μ 域よりも短波長側 3.1 μ 域に shift し、しかも強度も強い事を認め、この事実に基いて、十数種の各種有機酸エステル中または有機酸無水物中の微量遊離有機酸を検出定量した処、他の方法では到達し得ざる微量迄精度よく、簡単に分析

出来ることを見出した。それらの検知限度は約 0.05 % 程度で定量の際の標準偏差も約 0.05 % 程度であった。

なお、以上の方法はここに示した十数種のものに限らず、広く適用出来る事も併せ推論した。

終りに本実験に種々御指導戴いた宗宮尙行教授に対し厚く謝意を表す。

（昭和 30 年 5 月日本分析化学会、日本化学会等共催研究発表会並討論会講演）。

文 献

- 1) 鎌田, 田中, 林原: 本誌 4, 545 (1955).

（九州大学医学部薬学科薬品分析化学教室*） （昭和 30 年 1 月 12 日受理）

テトラリン誘導体の研究(第3報)**

テトラリンのクペロン同族体

百瀬 勉・上田 陽・岩崎 正武

Studies on Tetralin Derivatives. III.

Two Cupferron Analogues of Tetralin

TSUTOMU MOMOSE, YO UEDA, and MASATAKE IWASAKI

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu)

ar- α -Nitrotetrahydronaphthalene and ar- β -nitrotetrahydronaphthalene, respectively, is reduced under neutral reaction and the product is reacted with ammonia and amyl nitrite to give ar- α -nitrosohydroxyaminotetrahydronaphthalene ammonium, mp 130°C (α -reagent), and ar- β -nitrosohydroxyaminotetrahydronaphthalene ammonium, mp 110°C (β -reagent), respectively. Both of these reagents give precipitates with many metal ions, among which the reaction of Fe³⁺ and Cu²⁺ are especially sensitive; α -reagent and Fe³⁺ (0.3 γ /cc.) or β -reagent and Fe³⁺ (0.1 γ /cc.) in 10 % hydrochloric acid solution or both reagents and Cu²⁺ (5 γ /cc.) in 30 % acetic acid solution give precipitates. The complex salt from Fe³⁺ and both reagents in chloroform gives deep red coloration and the maximum absorption of the complex salt with α -reagent is shown at 385 m μ (log ϵ 3.60), and that with β -reagent at 398 m μ (log ϵ 3.73). Thus, colorimetric estimation of Fe³⁺ (10~100 γ /cc.) with α -reagent or Fe³⁺ (5~50 γ /cc.) with β -reagent can be made in the presence of an equal amount of Cu²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, and Mn²⁺. Although the complex salt of Cu²⁺ in chloroform gives greenish blue coloration, it cannot be used for quantitative determination on account of a small absorbancy.

(Received January 12, 1956)

I 総 論

Baudisch が Fe³⁺ Cu²⁺ の特異的な定量試薬として、1909 年に Cupferron¹⁾ (Nitrosophenylhydroxylamine ammonium) を、1911 年に Neocupferron^{2,3)} (Nitrosophenylhydroxylamine ammonium) を報告して以来、類似化合物として *o*-Hydroxynitrosophenylhydroxylamine⁴⁾, *m*-Methoxynitrosophenylhydroxylamine⁵⁾, *m*-Dimethylamino phenylhydroxylamine⁶⁾, *p*-Toluene sulfonic acid-(*o*-nitrosohydroxylamine-phenyl)-ether⁷⁾ が、また最近には 2-Nitrosofluorenyl-hydroxylamine⁸⁾ が報告されている。

著者等はテトラリン誘導体の研究の一部として、テトラリンから Cupferron 類似誘導体を合成し、これと金

属イオンとの反応を試みた所、Cupferron と同様に Fe³⁺ および Cu²⁺ と鋭敏に沈澱を生じかつ Fe³⁺ の比色定量に利用し得る可能性を知ったので、ここに報告する。

この試薬は ar- α - および ar- β - ニトロテトラリンを中性で還元して、ar- α - および ar- β - ヒドロキシラミノテトラリンとし、アンモニアを通じながら亜硝酸アミルを作用して ar- α -Nitrosohydroxylaminotetralin ammonium (α -試薬) および ar- β -Nitrosohydroxylaminotetralin ammonium (β -試薬) を合成した。ここに得られた試薬はいずれも無色鱗片状結晶で α -試薬は mp 130° (decomp), β -試薬は mp 110° (decomp) で炭酸アンモニアを入れた褐色瓶中に保存すれば数カ月間安定である。両者ともに水に易溶でその水溶液は漸次分解するが、アンモニアアルカリ性水溶液とすれば、数日間使用に耐える。

* 福岡市壱粕

** 第 2 報は, *Pharm. Bull.*, 3, 401 (1955).

両試薬は 10% 塩酸溶液から Fe^{3+} を, 30% 酢酸溶液から Cu^{2+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} を, 中性溶液から Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} を沈澱させる。 Fe^{3+} 以外の沈澱は, 一般に白色～灰白色であるが, Fe^{3+} は特異的に赤褐色の沈澱を生じ, α -試薬では 0.3 γ/cc , β -試薬では 0.1 γ/cc まで, 沈澱が確認できる。 Cu^{2+} は灰白色の沈澱を生じ, 両試薬共に 5 γ/cc で確認できる。これ等の確認限度は後述のように, クロロホルム溶液の色で判定すれば更に鋭敏となる。その他のイオンとの沈澱生成はこれ等程鋭敏でない。この試薬による金属イオンの確認限度を第 1 表に示した。

第 1 表 金属イオンの両試薬による確認限度

金属イオン	沈澱の色	確認限度 (単位: γ/cc)	
		α 試薬	β 試薬
Fe^{3+} 塩酸性	赤褐色	0.3	0.1
Cu^{2+} 酢酸性	灰白色	5	5
Al^{3+} "	白色	10	10
Sn^{4+} "	白色	70	40
Zn^{2+} "	白色	80	50
Pb^{2+} "	白色	20	10
Cd^{2+} "	白色	20	10
Bi^{3+} "	白色	10	10
Ag^+ 中性	白色	300	100
Ni^{2+} "	白色	10	5
Co^{2+} "	白色	40	20
Mn^{2+} "	白色	40	20
Cr^{3+} "	白色	50	50
Ba^{2+} "	白色	50	30
Sr^{2+} "	白色	30	20
Ca^{2+} "	白色	20	10
Mg^{2+} "	白色	10	5
Hg^{2+} "	白色	50	30

Fe^{3+} および Cu^{2+} との沈澱物は, その含有する金属の分析値とクロロホルム可溶性である事実から, Cupferron と同様に次の如き錯塩が形成されたものと考えて差支えないであろう。

両試薬と Fe^{3+} および Cu^{2+} との錯塩はクロロホルムに溶解して Fe^{3+} -錯塩は深赤色を, Cu^{2+} 錯塩は青藍色を呈する。その可視部吸収を見ると α -試薬- Fe^{3+} 錯塩は第 1 図の如く 385 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.60$) に, β -試薬- Fe^{3+} 錯塩は第 2 図の如く 398 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.73$) に, α 試薬- Cu^{2+} 錯塩は第 3 図の如く 610 $m\mu$ ($\log \epsilon = 1.60$) に, β 試薬- Cu^{2+} 錯塩は第 4 図の如く 620 $m\mu$ ($\log \epsilon = 1.66$) に吸収極大を有する。

次に両試薬を用い, Fe^{3+} および Cu^{2+} を定量する可能性について検討した。

先ず重量分析については, Fe^{3+} を含有する 10% 塩酸溶液および Cu^{2+} を含有する 30% 酢酸溶液に両試薬の水溶液を加えて, 十分攪拌し生ずる沈澱を濾取し水洗灰化し, それぞれ Fe_2O_3 および CuO として秤量した。

実験の結果によれば両試薬ともに Fe^{3+} および Cu^{2+} につき, 実験値はそれぞれ理論値の平均 99.5 % を示し, ほぼ満足すべき結果を与える。

第 1 図

第 1 図 α 試薬- Fe^{3+} 錯塩の吸収
 $\text{Fe}^{3+} = 100 \gamma/\text{cc}$ 第 2 図 β -試薬- Fe^{3+} 錯塩の吸収
 $\text{Fe}^{3+} = 50 \gamma/\text{cc}$

第3図 α -試薬- Cu^{2+} 錯塩の吸収
 $\text{Cu}^{2+}=200 \gamma/\text{cc}$

第4図 β -試薬- Cu^{2+} 錯塩の吸収
 $\text{Cu}^{2+}=200 \gamma/\text{cc}$

次に比色定量を行うために、 α および β 試薬と Fe^{3+} との沈澱をクロロホルムに溶かし、それぞれの吸収極大すなわち385 mμ, 398 mμにおいて吸光度を測定し Fe^{3+} 濃度との関係を求めると、いずれの場合も、Beerの法則を満足させる。 Fe^{3+} と Cu^{2+} の同量混合液から Fe^{3+} の検量線を求めると、この関係は変らない。また陽イオン分類上 Fe^{3+} と同じくアンモニヤ沈澱属である Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} が同量混在しても、Beerの法則が成立している。

以上の事実から両試薬による Fe^{3+} の比色定量は可能であると考えられる。 Cu^{2+} の錯塩は吸光度が比較的小であるために、定量の吟味は行わなかった。

II 実験の部

試薬の合成

1. α - α -, α - β -Nitrosohydroxylaminotetralin ammonium の合成

α -, または β -ニトロテトラリン 40 g に、80% アルコール 200 cc, 塩化アンモニウム 4 g を加え約 50° に加温し亜鉛末 36 g を 10 分間に加える。反応溶液は微黄橙色を呈する。亜鉛末添加後、更に 10 分間攪拌した後、温時吸引濾過して亜鉛を除き、生成したヒドロキシルアミンを、ベンゼン 200 cc で抽出した脱水芒硝で乾燥する。このベンゼン溶液を寒剤中に浸して 0° に冷却し、乾燥せるアンモニヤガスを約 15 分間急速に通じる。次にアンモニヤガスを導入しつつ亜硝酸アミル 22 g を徐々に滴下する、この間反応温度は 10° 以下に保つ、滴下終了後なお 10 分間攪拌した後、成績体を濾取し少量のエーテルで数回洗浄し、10° 以下に冷却したアンモニヤガス飽和メタノールに溶かし、エーテルを徐々に加えて結晶させると、無色鱗片状の結晶 8 g を得る。 α -Nitrosohydroxylaminotetralin ammonium は mp 130° (decomp) である。

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ 理論値 C 57.39 H 7.22 N 20.09

実験値 C 57.83 H 6.81 N 20.16

α - β -Nitrosohydroxylaminotetralin ammonium は mp 110° (decomp) である。

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ 理論値 C 57.39 H 7.22 N 20.09

実験値 C 57.66 H 7.13 N 20.06

2. Fe^{3+} および Cu^{2+} の分子内錯塩の金属含量

後述の重量分析の場合と同様に Fe^{3+} 錯塩および Cu^{2+} 錯塩を生成せしめ水洗し減圧乾燥する。これを秤量した後灰化しそれぞれ Fe_2O_3 および CuO として秤量した。

第 2 表

錯 塩	採取量 (mg) ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$) ₃ Fe	理論値 (mg) Fe_2O_3	実験値 (mg) Fe_2O_3
α 試薬 Fe^{3+}	156.5	19.85	19.80
β 試薬 Fe^{3+}	171.3	21.72	21.50
	($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$) ₂ Cu	CuO	CuO
α 試薬 Cu^{2+}	234.9	41.89	41.80
β 試薬 Cu^{2+}	274.4	48.94	48.80

3. Fe^{3+} の重量分析

Fe^{3+} を含有する 10% 塩酸溶液に試薬水溶液を滴下し攪拌すれば、塊状赤褐色の沈澱が生じる。沈澱は集って一塊となり沈着するから硝子棒で押しつぶし、これを濾取し酸性を呈しなくなるまで水洗し、この沈澱を灰化秤量する。

<実験例> 鉄明礬* 70~80 mg を 10% 塩酸 12.5 cc に溶解し、これに試薬 (α -, および β -試薬 120 mg を水 20 cc に溶解したもの) を加えて、上記の如く処理した。その結果を次頁第3表に示す。

4. Cu^{2+} の重量分析

Cu^{2+} を含有する 30% 酢酸溶液に試薬水溶液を加え十

* 常法の如く $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を経て Fe_2O_3 とする方法によれば、純度は 99.9% である。

第 3 表

試薬	鉄明礬採取量 (mg)	Fe ₂ O ₃ 理論値 (mg)	Fe ₂ O ₃ 実験値 (mg)
α	72.84	12.14	12.10
α	78.84	13.14	13.05
β	72.85	12.14	12.05
β	72.86	12.14	12.10

分に攪拌し微細な灰白色沈澱を沈着せしめて、濾取し水洗し灰化秤量する。

<実験例> 硫酸銅* 50~60 mg を 30%酢酸溶液 12.5 cc に溶解し、これに試薬 (α -, β -試薬 120 mg を水 20 cc に溶解したもの) を加えて、上記の如く処理した。その結果を次に示す。

第 4 表

試薬	硫酸銅採取量 (mg)	CuO 理論値 (mg)	CuO 実験値 (mg)
α	57.15	18.21	18.10
α	57.40	18.29	18.15
β	57.30	18.25	18.20
β	57.50	18.30	18.25

5. Fe³⁺ 錯塩の吸光度による比色定量

i) Fe³⁺ だけの時

Fe³⁺ の 10~100 γ /cc (α 試薬の場合). 5~50 γ /cc (β 試薬の場合) を含有する 10%塩酸溶液 1 cc を内容 10 cc の共栓試験管にとり、1%アンモニヤ水に 0.5%の割に試薬を溶かした液 0.6 cc (α 試薬の場合) または 0.3 cc (β 試薬の場合) を加えて、2 分間充分に振盪して赤褐色の沈澱を生成せしめクロロホルム 4 cc で激しく振盪して抽出する。この酸性抽出液は徐々に分解して変色するが、アンモニヤ水で洗滌すれば、比較的安定で測定に支障がないので、上層の酸性溶液を除去し水洗した後、10%アンモニヤ水 1 cc を加えて、よく振盪し 30 分間暗所に放置した後、定量濾紙を用いて濾過し、島津光電分光光度計 QB-50 型で吸収を測定した。対照としては 5 倍量の試薬のみにつき、同様に処理した溶液を使用した。

ii) Fe³⁺ に Cu²⁺ が混在した時

Fe³⁺ の場合と同様に処理して測定した。

iii) Fe³⁺ に Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺ が同量混在した時

この場合には、CHCl₃ 5 cc を使用し以下上述の場合と同様に処理して測定した。

第 5 表に実験結果の Fe³⁺ 濃度と吸光度を示す。

6. Cu²⁺ 錯塩の吸収曲線

* 第六改正日本薬局方の硫酸銅定量法による純度は、99.7%である。

第 5 表

Fe ³⁺ (γ /cc)	A B S O R B A N C E					
	Fe ³⁺		Fe ³⁺ + Cu ²⁺		Fe ³⁺ + Al ³⁺ + Cr ³⁺ + Mn ²⁺	
	α -試薬	β -試薬	α -試薬	β -試薬	α -試薬	β -試薬
5		0.13		0.16		0.13
10	0.28	0.25	0.26	0.31	0.10	0.21
15		0.35		0.41		0.32
20	0.46	0.47	0.40	0.53	0.25	0.42
25		0.59		0.63		0.52
30	0.62	0.74	0.61	0.73	0.39	0.62
35		0.86		0.88		0.70
40	0.78	0.98	0.80	0.96	0.54	0.80
45		1.10		1.10		0.92
50	0.95	1.22	1.02	1.22	0.64	1.01
60	1.07		1.15		0.79	
70	1.21		1.28		0.91	
80	1.40		1.45		1.03	
90	1.63		1.67		1.18	
100	1.78		1.82		1.31	

Cu²⁺ の 2 mg/cc を含有する 30%酢酸溶液 1 cc を内容 10 cc の共栓試験管にとり、2.5%試薬水溶液 0.6 cc を加えて、よく振盪し生じた灰白色沈澱をクロロホルム 5 cc で抽出し、上層の酸性溶液を除去し水洗し 30 分間暗所に放置した後、吸光度を測定した。対照には 5 倍量の試薬を 30%酢酸溶液 1 cc に加えてよく振盪し、クロロホルム 5 cc で抽出し、酸性層を除去し水洗したものを使用した。その結果を第 3 および 4 図に示す。

終りに元素分析を担当された服部哲靖、河野タツ両氏に深謝する。本研究費の一部は文部省科学研究費によった。

文 献

- 1) O. Baudisch: *Chem. Ztg.*, **33**, 1298 (1909).
- 2) O. Baudisch: *Chem. Ztg.*, **35**, 1141 (1911).
- 3) O. Baudisch, S. Holmes: *Z. anal. chem.*, **119**, 16 (1940).
- 4) O. Baudisch, N. Karzeff: *Ber.*, **45**, 1164 (1912).
- 5) O. Baudisch, R. Fürst: *Ber.*, **48**, 1665 (1915).
- 6) O. Baudisch, H. Rom: *Ber.*, **49**, 203 (1916).
- 7) O. Baudisch: *Ber.*, **49**, 172 (1916);
O. Baudisch, H. Gurewitsch, S. Rothschild: *Ber.*, **49**, 180 (1916); O. Baudisch, A. E. Pistor, B. Silberblatt: *Ber.*, **49**, 191 (1916).
- 8) R. E. Oesper, R. E. Fulmer: *Anal. Chem.*, **25**, 908 (1953).