N-アルキルヒドロキシルアミンの呈色反応

榊井 雅一郎・藤岡 澄子*

ニトロパラフィン類の定電位電解の研究において生成する N-アルキルヒドロキシルアミンの検出反応を目的として検討した結果、鉍酸と煮沸して加水分解しなくとも、ヒドロキシルアミン同様、直接検体を、中性、弱酸性、弱塩基性溶液中ヨウ素溶液で酸化したのち、Griess 反応と組み合わせることにより、簡単鋭敏な呈色反応となることを知った。N-アルキルヒドロキシルアミンは、主として定電位電解によりつくった。N-メチルヒドロキシルアミンは化学的に合成したものも使用、比較した。ヒドロキサム酸は相当著明に、オキシムは弱く呈色するが、塩酸と煮沸する方が感度がよい。ニトロパラフィン、ヒドラジンとは全く呈色しないから妨害とならない。ヒドロキシルアミンとの区別はつけにくい。

1 緒 言

ヒドロキシルアミンを適当な酸化剤を用いて定量する方法は多数報告されている。ことにヨウ素による酸化は古くから知られ¹⁾、酸化生成物として亜硝酸を生ずるので、これと亜硝酸の Griess 反応とを組み合わせれば鋭敏かつ特異的な検出法となる²⁾ 事実は広く用いられており、オキシム類やヒドロキサム酸類のように加水分解によって容易にヒドロキシルアミンを放つものにも同様な反応が応用できる³⁾。

われわれの研究室では、ニトロ化合物の定電位電解を行っており、このとき生ずる N-アルキルヒドロキシルアミンの簡単で鋭敏な検出反応が要求されたが、文献上わずかにつぎのごとき例が見出されるのみである。すなわち Cráky⁴⁾は結合ヒドロキシルアミンを 3 N 硫酸と 6 時間煮沸して加水分解し Blom の法⁵⁾を使うことを報じているが、この法はニトロパラフィンでも反応は陽性となる欠点がある。また triphenyl-tetrazolium chloride^{6,7)}を用いて赤色の呈色を得た例がある。一方 N-メチルヒドロキシルアミンについては強い還元力のあることが知られ、フェーリング溶液⁷⁾、およびヨウ素⁸⁾による酸化反応が論ぜられた。ただし結論はまちまちであって亜硝酸の生成にはふれられていない。また N,N ジアルキルヒドロキシルアミンの自働酸化の研究⁹⁾も亜硝酸の生成には全くふれていない。

われわれはこれらの事実から、まず希塩酸で 5 分軽く煮沸してのち Griess 反応を試みたところ明らかに呈色を確認することができたが、のち、かかる強酸による加水分解の必要なく、単にヨード溶液で弱酸性、中性、弱塩基性下酸化するのみで亜硝酸を放ち、遊離のヒドロキシルアミン同様 Griess 反応陽性となり簡単な検出法となることを知った。

2 実 験

2.1 試薬

α -ナフチルアミン溶液： α -ナフチルアミン（試薬特級）0.3 g を氷酢酸 30 cc、水 70 cc 混液にとかす。

スルファニル酸溶液：スルファニル酸 1 g を氷酢酸 25 cc、水 75 cc にとかす。

ヨウ素溶液：ヨウ素 1.3 g を氷酢酸 100 cc にとかす。酢酸、酢酸ソーダなどは市販品のできる限り良品をそのまま用いた。その他すべて盲検によっていずれも全く発色しないことを確かめて使用した。

2.2 装置

柳本ポーラログラフ PEL-3 型、柳本定電位電解装置 3 型、東亜電波 HM-5 型 pH 計を使用した。

2.3 材料

N-メチルヒドロキシルアミンの合成：塩酸塩は Beckmann¹⁰⁾の方法により、蒸留精製したニトロメタンから合成した。無水アルコールおよび酢酸エステルから再結晶した。精製が困難であって mp 82~83°C（無補正）の針晶を得たが、文献値（85~90°C または 88~90°C）よりかなり低い。蓚酸塩は Schmidt ら¹¹⁾の法によりつくった。無水アルコールから再結晶、小針晶、結晶水をともなうらしく 101°C で融解後 147~150°C でふたたび白針晶が凝結し、154~159°C で分解（文献値 158~159°C）。

定電位電解による合成：N-アルキルヒドロキシルアミンの合成は一般に困難で純結晶として得難いようである。しかるにニトロパラフィンは衆知のとおり酸性域で明白な四電子還元波を比較的低い電位で現わし、ヒドロキシルアミンへの還元を示す¹²⁾と考えられている。そこで McIlvaine 緩衝溶液を用い、支持電解質として硫酸

* 大阪大学薬学部：大阪府豊中市北刀根山

Tab.1 Conditions of controlled potential electrolytic synthesis of N-alkylhydroxylamines
(Temperature: 0~10°C)

Starting materials	Concentrations ($\times 10^{-3}$ mol)	pH†	Applied voltages -V vs. S. C. E.	Coulombs required	
				found	theor.
Nitromethane	8.26	4.6	1.5	1227.6	1117
Nitroethane	9.8	4.1	1.4	1124.4	1134
1-Nitropropane	10.9	4.6	1.5	1740	1267
2-Nitropropane	4.7	4.6	1.45	—	—

† Buffer solutions: McIlvaine's Buffer soln. Supporting electrolyte: K_2SO_4 0.2 mol/l

カリウムをさらに 0.2 モルになるように加え、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパンおよび 2-ニトロプロパンについてのポーログラムの検討結果から、第1波のプラトー上で第2波もしくは支持電解質の分解電圧より充分小さい電圧にて、水銀池陰極により定電位電解し、その電解液をそのまま用いて行った。なお陽極液は陰極電解質溶液と同じものを用い、白金線スパイラルを陽極とした。電解は電流が少なくとも 20 分以上不変となる（通常バックグラウンドカレントを差引くと初電流の百分の一以下）まで継続し、電流時間曲線から電量を求めた。合成条件および結果の一例を Tab.1 に示す。

ニトロプロパンの実験値クーロン数が理論値より相当大きいのは、炭素数の小さいニトロパラフィンの混在のためと考えられる。

N-(β -phenyl) ethyl hydroxylamine は前報¹³⁾記載の条件で電解合成した。

これら定電位電解合成溶液から目的物質の単離は、緩衝物質からの分離が容易にできず成功しなかったが、①通電量、②メチルヒドロキシルアミンを目的とした場合の溶液で試みたが、Kirpal¹⁴⁾の記すごとくフェーリング溶液の還元、③原料ニトロパラフィン、また脂肪族一級アミンでは後記の操作で全く呈色しないが、これら還元溶液はいずれも化学的に合成したメチルヒドロキシルアミン同様著明な呈色を行う事実、④前報¹³⁾記載のごとく N-(β -phenyl) ethyl hydroxylamine と思われた溶液の接触還元から相当するアミンの取得、⑤また後報の予定であるがヨウ素の消費量など一連の事実より考え、ほとんど 100% に近く対応する N-アルキルヒドロキシルアミンとなっているものと考えてよいであろう。もちろん電解液中には亜硝酸は検出できなかった。

2.4 呈色方法

検液（または検体）少量をマイクロ試験管にとり、酢酸ソーダと 10~20% 酢酸水溶液で酢酸 α 性（中性、または重曹アルカリ性でもよい）にし、スルファニル酸溶液

1~2 滴を加えヨウ素試液をヨウ素の色が明らかにつくまで加える。約 2 分（以上）のち（中性、または重曹アルカリ性のときは酢酸を加えて酢酸 α 性にしてから）チオ硫酸ソーダ溶液を加えてヨウ素の色を消し α -ナフチルアミン試液を加えるとただちに赤色を呈し、この色はしばらくのち最強になる。量が多いときは沈澱を生ずる。温度は 0°~30°C の間で反応陽性であったから通常定温のままで充分である。

2.5 確認限度

亜硝酸の Griess 反応では文献¹⁴⁾に確認限度 0.01 γ となっているが、上記の操作を行い液量約 1 cc となるとき、われわれは 0.1 γ 以下では盲検と区別つけにくかった。それに対し Tab.2 のごとくであった。

Tab.2 Identification limits of N-alkylhydroxylamines in total volume of ca. 1 cc

N-Methylhydroxylamine	0.27 γ
N-Ethylhydroxylamine	0.36 γ
N- <i>n</i> -Propylhydroxylamine	>5 γ
N- <i>iso</i> -Propylhydroxylamine	>5 γ

2.6 妨害物質

ヒドロキサム酸($Cl-CH_2-CONHOH$, $C_2H_5CONHOH \cdot (CH_3COO)_2Cu$, $C_3H_7CONHOH \cdot (CH_3COO)_2Cu$ につき試みた)は明白に呈色する。ただしこれらは塩酸あるいは硫酸と煮沸する Feigl の法の方が一層鮮明である。

オキシム(アセトアルドキシム, *n*-ワレリルアルドキシム, ジメチルグリオキシムで試みた)も呈色が認められるがはなはだ感度が低く、塩酸と煮沸してのち行うといちじるしく鮮明となる。

N-アルキルヒドロキシルアミンは鉍酸と煮沸してもほとんど呈色度を増すようには見えない。

ニトロパラフィンは鉍酸と煮沸しなければ全く呈色しないから妨害しない。

ヒドラジンも全く呈色しない。

大量のアルデヒドまたはメチルケトン体とアルカリ性で加温すると、感度がはなはだ落ちるかまたは全く呈色しなくなる。

3 考 察

Brady ら⁸⁾はメチルヒドロキシルアミンの重曹アルカリ性におけるヨウ素による酸化については、亜硝酸の生成にはふれないで、多分ホルムアルドキシムを生ずるのだらうといっているが、われわれの実験ではヨウ素酸化後の溶液を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液で処理¹³⁾してもオキシムの存在を示すヒドラゾンの沈澱が検出されないうえ、オキシム類の方がかえって呈色しにくい(感度が悪い)事実は、かれらの推定が正しくないことを示すものと考ええる。

なおこのヨウ素酸化反応の機構については別に報告する予定である。

本研究に当り御援助下さった滝浦教授に深謝する。またヒドロキサム酸を恵与下された谷山助教授に深く感謝する。

文 献

- 1) T. Haga : *J. Chem. Soc.*, **51**, 794 (1887).
- 2) J. Blom : *Chem. Ber.*, **59**, 121 (1926).
- 3) F. Feigl, V. Demant : *Mikrochim. Acta*, **1**, 132 (1937).
F. Feigl : "*Spot Tests*", Vol. 2, p. 161 (1954), (Elsevier Publishing Co., Amsterdam).
- 4) T. Z. Csáky : *Acta Chem. Scand.*, **2**, 450 (1948).
- 5) G. A. Snow : *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2588.
- 6) M. A. Rogers : *ibid.*, **1955**, 769.
- 7) A. Kirpal : *Chem. Ber.*, **25**, 1715 (1892).
- 8) O. L. Brady, R. F. Goldstein : *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2407.

- 9) D. H. Johnson, M. A. T. Rogers, G. Trappe : *ibid.*, **1956**, 1093.
- 10) E. Beckmann : *Ann.*, **365**, 204 (1909).
- 11) E. Schmidt, A. Ascherl, L. Meyer : *Chem. Ber.*, **58**, 2432 (1925).
- 12) T. DeVries, R. W. Ivett : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 339 (1941).
F. Petru : *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **12**, 620 (1947).
- 13) 榎井雅一郎, 佐用博照 : *Pharm. Bull.*, **4**, 337 (1956).
- 14) F. Feigl : "*Spot Tests*", Vol. 1, p. 303 (1954), (Elsevier Publishing Co., Amsterdam).

☆

Color reaction of N-alkylhydroxylamines.

Masaichiro MASUI and Sumiko FUJIOKA (Pharmaceutical Faculty, University of Osaka)

The result of investigation of detection of N-alkylhydroxylamines formed from electrolysis of nitroparaffins at fixed potential indicated that these can be derived to a sensitive coloration by oxidation with iodine solution in neutral, acid or alkaline solution and by combination of Griess reaction just the same as in hydroxylamine, without hydrolyzing these by boiling with mineral acid. The sensitivities are indicated in Tab. 2. N-alkylhydroxylamines are prepared mainly by electrolysis at fixed potential under the specified conditions as indicated in Tab. 1. N-methylhydroxylamine prepared by synthesis was included for comparison. The coloration by the hydroxamic acid was fairly strong but that of oxime was rather weak; in either case, the sensitivity was better by boiling with hydrochloric acid. Nitroparaffins and hydrazine did not show any coloration; therefore, these gave no disturbing influence. The distinction from hydroxylamine (NH_2OH) was difficult. (Received Apr. 30, 1956)

塩 素 化 合 物 の 質 量 分 析

荒 木 峻 ・ 山 口 直 治*

塩素化合物の質量分析の例として塩素、塩化水素、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどについて検討しつぎの結果を得た。(1)塩素のスペクトルは塩化水素に類似のものしか得られず、再現性もわるく、通常の方法では定量的扱いはもちろん定性もできない。(2)塩化水素は、遊離塩素が共存しなければ定性はできるが通常の方法では定量的扱いはできない。(3)塩化ビニル、塩化ビニリデンのスペクトルは再現性良好で、試料圧に対する比例性もあり、通常の方法で分析できる。配合試料について4種類の解析法を試みたが、いずれもよく一致し、解析法による相違はみとめられなかった。

* 東京大学工学部工業分析化学教室：東京都文京区