である。T.P.A.C. の濃度が小さいと $\text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Sn}^{+2}$ 波が次第に負に移行し、傾斜が緩慢になる。又 HCl が 3.5N より小さいと拡散電流が減じ初める。アルコールは T.P.A.C. を溶解する為に加えるのである。上記最適条件に於て $\text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Sn}^{+2}$ の半波電位は -0.19V 対 S.C.E. であり、拡散電流の大きさは濃度とよく比例する。

文 献

- 1) H. H. Wiallrd, J. A. Dean; Anal. Chem., **22**, 1264 (1950).
- 2) G. P. Haight Jr.; Anal. Chem., **23**, 1505 (1951).
- 3) I. M. Kolthoff, K. A. Johnson; Anal. Chem., **23**, 574 (1951).
- 4) J. J. Lingane; J.A.C.S., **67**, 919 (1945).

〔文献紹介〕

Tropolones の ポーラログラフイー*

小 出 眞 次**

(1)

不飽和 7 員環状の特異な構造をもつ tropolone (I) 及び tropolone 核をもつ種々の物質が有機化学の新しい研究課題として時代の脚光を浴びつつある。これらの物質の構造は多数の有機化学者達の慎重な実験的業績によって確立されたのであるが、これらの構造研究の過程においてポーラログラフ法も又少なからず役立てられた。ポーラログラフ法を有機化合物の構造研究に寄与させ得た 1 例として興味もたれるので入手し得た文献についてこれらの業績を紹介する。

まず, tropolone の化学について簡単に予備的な知識を得ておこう。Dewer (1945) はそれまでその構造について論議されていたアオカ

ビの代謝物の Stipitatic acid に対して (II) の構造式を与え、その構造の母体である cycloheptatrienolone (I) を tropolone と名づけた。更

に当時再検討されつつあつた colchicine の Windaus 式 (III) に対しても tropolone 構造を推定し、(IV) の構造式を提案した。その後、Erdtman 等 (1948) は thuja 属植物の抗菌物質として分離した α, β, γ -thujaplicine に対して (V) のように tropolone 構造を確認した。一方、

* Polarography of Tropolones

** Shinji Koide, 京都大学農学部農芸化学教室

(V) γ -thujaplicine

ヨーロッパのこれらの研究とは全く別に、わが国では野副等は、かねてから研究をつづけていたタイワンヒノキ精油の酸性成分である hino-kitiol に対し、iso-propyltropolone の構造を確定していた(1948)。地球上を蔽っていた戦雲が漸く遠ざかり科学者の視野がひらけてきたとき hinokitiol の構造が Erdtman 等によつて与えられた β -thujaplicine の構造と全く一致し、勿論同一物質であることもわかつたわけである。

このようにして、ヨーロッパにおいては De-wer の卓見によつて、一方、わが国では野副等の努力によつて見出された tropolone はその後 tropolone 自体の合成も成功し(1950)、多数の誘導体も合成され、不飽和7員環のもつ特異性が物理化学的に、或いは有機化学的に研究されるようになった。

(2)

水銀滴下電極において colchicine が還元されることをはじめて見出したのは Santavy²⁾ (1942)であつた。これにひきつづき colchicine 及び他の構造既知の物質のポーログラフ的な特性を比較して、当時再検討されつつあつた colchicine の構造研究に何らかの手懸りを得ようとする研究が行われるに至つた。

Brdicka³⁾ (1945) は colchicine がその還元波の形と pH との関係に関しては簡単な芳香族アルデヒドと全く同じであることをみとめ、又、colchicine と o-anisaldehyde との間にも全く同様な類似現象を見出した。これらの物質は酸性の pH 領域ではそれぞれ1電子還元、2段の還元波を示し(但し、 $\text{pH} < 4$ では第2波は水素波に蔽われる)、アルカリ性では2電子還元、1段の還元波を示す。アルカリ性では colchicine と colchicine はちがつたポーログラムを示し、colchicine や o-anisaldehyde による半波電位はアルカリ領域で pH があ

る値よりも高くなると pH に無関係になるが、colchicine と salicylaldehyde の半波電位はアルカリ性溶液中でも pH を増すと陰の電位に移行する。これら2組の物質の構造を比較すると後2者では OH 基が存在するが、前2者ではこれが OCH_3 基になつている。又、後2者について比較すると、colchicine には芳香族アルデヒドである salicylaldehyde ではみられない2つの特異性がポーログラムに認められる。即ち、1つは colchicine の酸解離の存在であり、他方は colchicine と硼酸との結合である。これらの知見だけから当時疑問視されつつあつた colchicine の Windaus 式(Ⅲ)を否定するのは当時としてはまだ大胆すぎたかもしれないので、Brdicka⁴⁾ (1948) は更についで、tropolone 構造が確定されていた γ -thujaplicine (V) を Erdtman より送附をうけて、これについて tropolone 類のポーログラフ的な特性を見出そうとした。

γ -thujaplicine は酸性緩衝液(硼酸を含みず)では1段の還元波を示し、p-benzoquinone との比較によつて波高より1電子還元が推定された。colchicine や芳香族アルデヒドの場合にみられた第2波はこの場合には水素の接触還元波で蔽われてみとめえない。第1波の還元機構は一般の芳香族アルデヒドの場合と同じように1電子還元、遊離基の生成が推定された。 $\text{pH} > 9$ ではこの1電子還元、波高は pH が増すと徐々に減少し、ついには完全になつてしまひ、波高と pH との関係は典型的な解離曲線に類似していた。今、ポーログラフ波を示すのは γ -thujaplicine の非解離分子であり、解離アニオンは還元波をみとめうる電圧範囲では還元しないとするならば、pH が高くなると非還元性のアニオンが増加し波高が減少するのでこの実験結果は説明できる。この場合、当然

proton donor とアニオンとの再結合反応についても考察しなければならないが、 γ -thujaplicine の酸解離指数(pK)の値はポーログラフ波の波高-pH曲線より得られる値より少し小さかつたからいわゆる Kinetic current の現象を考慮しなければならないことが予想される。

γ -thujaplicine の一定 pH の緩衝液に硼酸を加えてゆくとさらに陽の電位に新しい波があらわれ、硼酸の濃度を増してゆくとこの波は高くなり、もとの γ -thujaplicine の還元波は低くなる。又、硼酸を γ -thujaplicine に対して過剰にし、溶液の pH を変化させると、pH9.2 からこの新しい波は酸性にむかつて増加してゆき、pH6 では一定に達し、 γ -thujaplicine そのものの波は完全になくなってしまふ。ここで γ -thujaplicine の還元波より陽にあらわれた新しい波はあきらかに γ -thujaplicine-硼酸の錯化合物によるのであり、これは次のようにして生成するのであると推定された。

γ -thujaplicine のアニオンは硼酸と結合しないので、アルカリ性 (例えば pH9.2) では殆んど γ -thujaplicine はアニオンとして存在するので、錯化合物の生成は少なく、従つてそれによる還元波は小さく、ひきつづき γ -thujaplicine の非解離分子による還元波が Kinetic current としてあらわれるのであろう。

このように γ -thujaplicine のポーログラフ的な挙動はすべて tropolone 構造によつてのみよく説明されるので、さきに述べた colchicine の場合も colchicine の Dewar 構造 (IV) を裏書きするものと考えられるであろう。

Brdicka の研究と同じ頃、Santavy⁹⁾(1945) も同じ様に colchicine, colchicine と数種芳

香族カーボニル化合物をポーログラフ的に比較したが、後更に、 γ -thujaplicine や methoxy-thujaplicine 等多数の類縁化合物について比較研究を行い、Brdicka とほぼ同じような結論に到達した (1949)¹⁰⁾。

(3)

James 及び Speakman⁷⁾(1952) は tropolone そのもののポーログラフ的研究をはじめて行つたが、その結果は次に述べる Neish 等の結果と多少ちがつていた。Neish 等は James 等の実験では用いた緩衝液の緩衝能が充分でなかつたこと及び緩衝液成分に硼酸が含まれ現象が複雑になつてゐることを指摘している。なお James 等は電位差滴定法によつて tropolone の解離指数として $pK = 7.00 \pm 0.04$ (20°C) を得た。

Neish 及び Müller⁸⁾(1953) は tropolone 及びその誘導体につき詳しく研究した。 β , γ -benzotropolone (VI) は pH1~8 では 1 電子還元

元の第 1 波、pH 5.2~8 では同様に 1 電子還元

の第 2 波があらわれる。第 1 波の半波電位は pH=1

の増加で 60mV 陰に移動

するが、第 2 波の半波電位は pH に無関係であり、これらは benzaldehyde 等においてみられたのと全く同様である。第 1 波の波高(I)については $I/\sqrt{P}$ (P は水銀圧) は一定であり限界電流は Ilkovic 式に従う拡散電流であることを示しているが、第 2 波では $I/\sqrt{P}$ は P の値によつて変化し、いわゆる Kinetic current の現象を含むことを示している。pH>8 では第 1 波と第 2 波はかさなり、pH 9.25 では 1 段の還元波があらわれるが、その波高についても $I/\sqrt{P}$ は P に無関係ではなかつた。

tropolone と β -methyltropolone は全く同じ現象を示し、各 pH の半波電位も全く一致した。これらは pH1~5.2 では第 1 波の波高は一定であり、 β , γ -benzotropolone の波高に一致し、1 電子還元を示している。dE_{1/2}/dpH は pH 1~3.5 では 60mV、pH3.5~6 ではさらに大きい

値となり、pH 5.2~7.2 ではポーログラムは複雑になり極大現象を伴う第2の波があらわれる。pH 7.6~8 では1段の波ではあるが、波高はpH 1~5.2のその約1.6倍に達する。さらにpHが増すとこの波高は減少し、0.01nKOH 中では還元波はあらわれない。

β -methyltropolone methylether は pH 7.2 までは1電子還元第1波があらわれ、 $dE_{1/2}/dpH$ は pH 1~4.0 では 60mV、pH 4.0~8 では 90mV である。pH 4.8 で第2波があらわれ、pH 8 で第1波と第2波はかさなる。第2波の半波電位は pH に無関係であり、波高は第1波にひとしい。

以上4つの化合物についての実験結果は pH 1~4 においてはほぼ同様であり、この範囲において比較すると methyltropolone の methylether は methyltropolone よりも100mV 易還元性である。これは Brdicka³⁾による colchicine が colchiceine よりも易還元性である結果と一致している。又、benzotropolone は β -methyltropolone や tropolone よりも易還元性である。Brdicka³⁾は又、colchiceine について pH 9~12 における非解離分子と解離アニオンの分離した2段波をみとめたが Neish 等も β -methyltropolone について pH 9~12 において2段波を見出したと述べている。又、colchiceine よりも易還元性の硼酸と colchiceine の錯化合物の生成による還元波を見出しているが、Neish 等も硼酸の存在で pH 8.73 及び 9.16 でそれぞれ -1.27V 及び -1.28V に新しい還元波を見出した。

Neish 等は結論として、tropolone がポーログラフ的に還元されるという事実は少なくとも

(VII)

1部の人によつて指摘されている(VII)のような構造を否定すると述べている。(VII)の構造ではカルボニル基の2重結合は共軛せず、このような構造ではポーログラフ的には

難還元性であるからである。

(4)

以上の他 Santavy⁹⁾ はメタノール中で colchicine に Na-methylate を作用させて colchicine と colchicic acid の生成をみとめたが、この反応をポーログラフ的に研究した。colchicic acid は還元波を示さない。

この他 colchicine についての Kirkpatrick¹⁰⁾, Sartori 等¹¹⁾, Walaszek 等¹²⁾の研究もあり、又わが国では村山^{13~14)}は hinokitiol について、ついで o-Nitrohinokitiol (I), o'-Nitrohinokitiol (II), p-Nitro-m-methyltropolone (III), p-Nitrotropolone (IV) について研究を行いその還元性は酸性において II > III, IV > I の順であることを見出しているが、これらについては原報に接していないので詳しく述べることはできない。

なお、ポーログラフ法は colchicine の定量分析に使用され Colchicum autumnale L. について種子^{15~16)}、未熟の種子^{17~18)}中で定量され、又、生育期間中の葉、花、球根、子属中のポーログラフ的に還元される colchicine 同族体の総量が定量された^{19~20)}。

以上で tropolones のポーログラフの紹介は終るが、今後不飽和7員環の特異な構造の研究にポーログラフ法が用いられ、とくに種々の置換体について還元電位が比較されるならば tropolone 核の反応性に及ぼす置換基の影響を論ずることができるであろうと期待される。

〔附記〕 実験上の注意

さきに述べたように tropolone は硼酸と反応し新しい還元波を示す物質をつくるので、実験に用いる緩衝液成分には硼酸を含まないことが望ましい。さきに引用した文献のあるものにおいても不注意にも硼酸を含む緩衝液が用いられ、現象をいたすらに複雑にしている。Britton-Robinson 万能緩衝液 (pH 1~12, H_3PO_4 + フェニル醋酸 + 硼酸 + NaOH), Kolthoff 緩衝液 (pH 4~6, 硼砂 + 第1クエン酸カリ) (pH 3~6, コハク酸 + 硼砂) (pH 6~9, KH_2PO_4 + 硼砂) (pH 9~11, 硼砂 + Na_2CO_3), Sørensen 緩衝液 (pH 9~12, 硼砂 + NaOH) 等は不適当であり、Neish 等のつかっているような McIlvaine 緩衝液 (pH 2~8, クエン酸

+Na₂HPO₄), Michaelis 緩衝液 (pH7~9.2, HCl+ペロナル・ナトリウム) 等が適当であろう。

文 献

(*は本稿において参照した文献)

- *1) 野副: 科学, **21**, (1951) 564; 化学と工業, **4**, (1951) 348; 化学, **4**, (1952) 242, 344.
- 2) F. Santavy: Cas. lek. ces. **81**, (1942) 1160.
- 3) R. Brdicka: Cas. ces. lekarn. **58**, (1945) 37.
- *4) R. Brdicka: Arkiv Kem. Mineral. Geo. **B26**, (1948) No 19.
- *5) F. Santavy: Publ. fak. med. Brno **19**, (1945) 149.
- *6) F. Santavy: Collection Czech. Chem. Comm., **14**, (1949) 145.
- *7) J.C. James and J.C. Speakman: Trans. Faraday Soc. **48**, (1952) 474.
- *8) W. J. P. Neish and O. H. Müller: Rec. trav. chim. Pays-Bas **72**, (1953) 301.

- *9) F. Santavy: Helv. Chim. Acta **31**, (1948) 821.
- 10) H.F.W. Kirkpatrick: Quart. J. Pharm. Pharmacol. **19**, (1946) 526.
- 11) G. Sartori and A. Gaudiano: Rend. Ist. Super. Sanita **13**, (1950) 659.
- 12) E.J. Walaszek et al: Science **116**, (1952) 225.
- 13) 村山: 日化, 第6年会 (1953).
- 14) 村山: 日化, 第7年会講演要旨, P84 (1954).
- 15) F. Santavy and J. Buchniecek: Pharm. A. Helv. **24**, (1949) 20.
- 16) J. Buchniecek and F. Santavy: Prac. Mor.-stezs. akad. red. priro. **20**, (1948).
- 17) J. Buchniecek: Cas. ces. lekarn. Ved. pril. **61**, (1948) 125.
- 18) J. Buchniecek: Pharm. A. Helv. **25**, (1950) 389.
- 19) J. Buchniecek: Cas. ces. lekarn. **65**, (1950) 85.
- *20) J. Buchniecek: Proc. I. Int. Pol. Congr. Part I. (1951) 747, ibid, Part III (1952) 576.

〔文献紹介〕

Collection of Czechoslovak Chemical Communications

(1947-1952) 中のポーラログラフ関係文献*

鈴 木 信**

Collection of Czechoslovak Chemical Communications の Vol. 12 (1947) — Vol. 17 (1952) が最近私達の研究室(京大農学部館研究室)に入荷したので、この中からポーラログラフ関係の報文を集めて御参考に供しようと思う。

“Collection”は改めて述べるまでもなく Czechoslovak の化学会誌であるが、この雑誌にはポーラログラフの始祖 J. Heyrovsky 教授を指導者とする Prague 学派の優秀なポーラロ

グラフ関係の研究報告が多数掲載されていることで有名で、この方面では世界の最前線をゆく雑誌であり、ポーラログラフの研究者にとつては欠くことの出来ないものである。しかし化学全般としての評価はさほど高くないのか、日本では余り購読されていなく戦前においてはこの雑誌の創刊号(1929年)から11巻(1939年)まで全部揃えていたのは館研究室だけのである。その後世界大戦のためこの雑誌も休刊されていたが1947年に復刊12巻が発行され、その後順調に刊行を続けている。但し1951~52年の2ケ年にわたつては1巻分だけしか発行されていなく、この巻はVol.16と17の合併したものとして1951~52年度分として発行されている。従

* Bibliography of publications dealing with the polarographic method, which appeared in Coll. Czech. Chem. Commun. 1947-1952

** Makoto Suzuki, 京都大学農学部農芸化学教室