分析

Sub. 0.1034	CO ₂ 0.2900	H ₂ O 5.0510	C 76.5	H. 2.5
C ₁₇ H ₁₄ O ₈ として			C. 76.7	H. 5.3

Methylaether :— Diazomethan にて Methyl 化したるものは Smp. 106° にて酒精及び氷醋より再結晶する事を得、本品は熱酒精加里液にも不溶解なり。

分析

Sub. 0.1232	CO ₂ 0.3474	HO ₂ 0.0604	C, 76.9	H, 5.4
C ₁₈ H ₁₆ O ₈ として			C, 77.1	H, 5.7

VIII. 3-Phenyl-cumarin (By. Tomimoto)

Beilstein II 1707 に記載あれど明細なる文獻なし、依つて著者の一人篠田は三年學生(當時)富本君と次の實驗を行へり、參考に記さんとす。Phenyllessigsäurenatrium 8g と Salicylaldehyd 8g に 40g の無水醋酸を加へて 6 時間加熱し内容物を水にて處理したる後熱苛性加里液に加熱溶解し濾過後硫酸にて酸性にして結晶物を得、これを 85% 酒精より再結晶して針狀晶を得 Smp. 138-139° 分析數 C, 80.7% H, 4.5 にて C₁₅H₁₀O₂ の C, 81.0% H, 4.5% に一致し文獻の Smp. にも一致す。

IX. 2-Methyl-3-acetyl-7-methoxy-chromon, 及
5:7-Dioxy-4-phenyl-hydro-cumarin

兩者共文獻 [loc. cit.] の通りに合成せし故省略す。

本文を起稿中英國化學會誌 1930 一月號を入手せり、(3 月 5 日, 1930) 其の 21 page に Francis Raban Johnson u. A. Robertson 氏が “The constitution of phloridzin” なる報文中著者等と全く同一の考へを有し Phloretin の醋化物の一つが Benzo-pyron なる事を推定せる事を發見す。

終りに望み研究の助力を得たる助手上技君に謝し終始便宜を與へ下さる小溝校長に謝す。1930, 3. 6. 徳島高等工業學校製藥教室

ベンツォール誘導體に於ける
メルクリ基の核内漂浪 (第九報)
4, スルフォ. 3, オキシ安息香酸の
メルクリ誘導體の研究 (其二)

石 原 絜 行

Kiyoyuki Ishihara: Über Mercuriderivate von 4-Sulfo-3-oxybenzoesäure
und Reaktionsmechanismus. II. Mittl. (Studien über die Wanderung
der Mercuriderivate der Benzolderivate in den Kern. IX)

第三十章 6-Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoessäure 及びその Salz の Jod 化理論と 6-Jod-4- sulfo-3-oxybenzoessäure の合成

第八報第二十八章に於て著者は 6-Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoessäure 並にその鹽類の構造式確定のため Jod 化を行ひたるも、目的とせる Mercuri 基のみを置換せる純 Monnjod 體を採取するを得ず。Dijod 體より出發して僅かに原料 Hydroxymercuri 體に於て HOHg 基が COOH¹ に對し 2- 又は 6- 位置に存在せることを確定せるに過ぎず。従つて HOHg 基存在舊位置の確定は純 Monojod 化合物の獲得如何によりて成否を支配せらるることとなるを以て、先づ理論的に Jod 化反應の研究を重ね然る後その指示する處に従ひ Jod 化實驗を行はんとす。

原料 Hydroxymercuri 體より出發して 2,6-Dijod 化合物を得たることは已述の如く HOHg 基と J との反應によりて副生する HOJ の存在に基くことは明白なる事實にして第十報(第三十五章)に説明する如く HOHg 基を有せざる 4-Sulfo-3-oxybenzoessäure の如きは、單に J(KJ)液のみにては Jod 化反應殆ど進行せざるも HgO の存在に於ては極めて急速に反應進行するを見る如き、HOJ の反應に關與せることを明示せる處なり。

今、Jod 化反應を單に從來の反應方程式の型式によらず、一種の Convergent equation として物理的函數を方程式内に介在せしめて考ふるに、Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoessäure 及その鹽類に於ては次の如き關係成立するを見る。m を物理的條件(溫度、濃度、反應速度等)によりて變化する數値と考へ且つ $0 \leq m \leq 1$ と約束する時は Trinatriumsalz の Jod 化に際しては

の反應成立すべく、Dinatriumsalz の Jod 化に當りては

又, Mononatriumsalz に於ては

Freie Säure の際は

の関係同様に成立す。

然るにこれ等反應成績體に於て〔〕内の物質は KJ の存在に於て鹽酸によりて(例として第七式の物質に就て示す)。

の如き経過により難溶性酸性加里鹽に變移するを以て(3),(7),(10),(14)等の統合式を必要部分のみにつき抜粹する時は

今、(16)式に於て m の極端なる場合即ち $m=1$ とする時は反應成績體は Monojod 體のみを得べきもこの際は生成せる Monojod 體に全く HOJ を反應せしめざることを意味し、實驗的に不可能なることに屬すべく、一般には $m \neq 0$ の状態を普通とし Dijod 體のみを得ることは第二十八章實驗の示せる處なり。

(17)式に於ても同様に $m=1$ の時は Dijod 體を全く生成せざるも HOJ を [D] と全く反應せしめざることを意味し實驗的に不可能なることに屬し, $m=0$ の時は Dijod 體のみを生成することとなるも一般には $0 < m < 1$ の状態にあり, (D) と Dijod 體とを共生することこれ亦第二十八章に示す事實と一致す.

(19)式に於ては變數 m を使用せるに關せず最後の式として主要部分には m を缺除せる結果を示し單に [D] のみを生成することとなる. 第二十八章實驗結果亦よく一致せるを示す.

(18)式に於ては $m=0$ とせば [D] を生成せず完全に Monojod 體を收得し得べく $m=1$ とせば [D] のみを生成することとなる. 一般には $0 < m < 1$ の状態にあり [D] と Monojod 體とを共生すること亦第二十八章に示せる實驗結果とよく一致す.

以上 (16) — (19) 式中, 最も合理的に Monojod 體を採取得るものは結局 (18) 式のみにて m の數値を物理的に適當なる様反應を調整し行ふ時は純 Monojod 體の採取困難ならざる豫想を有するものなり. Monojod 體の採取は必しも (18) 式の反應のみにまたざるものにして第二十八章に示す如く [D] 複鹽を遊離酸とし Anilinsalz に變移せしむる時は主として Monojod 體 Anilinsalz を再結により採取し得べく, これを KOH により Anilin を遊離 (Aether 抽出除去) せしむると同時に Monojod 體加里鹽として採取, これを $\text{HCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ にて取り扱ひ遊離酸とする方法なきにしも非ざるも, 事, 正道と認め難く著者はかかる方法を可及的忌避せんとするものなり.

(18)式を利用實驗するに際し最も缺陷とする處は Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Mononatrium は第二十八章に記述せる如く水に難溶なることにし, かかる異相状態にあるものを材料として極めて機微なる反應を遂行せんとすることは甚た不得策なるを免れず, よりて著者は原料としては Trinatriumsalz ($2\text{H}_2\text{O}$) を用ひ, これに二分子比の HJ 水溶液及び J(KJ) 液を混合し滴入瞬間に 2HJ によりて Mononatriumsalz を生成せしめ同時に過不足なく J_2 を反應せしめんことを企圖せり. この際の反應溫度を種々實驗せる結果は $0-5^\circ$ に保つことによりて全く純粹の Monojod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. を獲得するを得たり. その組成は

に相當し, これを水中にて $\frac{1}{2}$ 分子比の硫酸に加熱溶解, 急速に真空蒸發して乾涸, 微小の Monojod 體加里鹽を生成せしめ酒精によりて K_2SO_4 と遊離酸に變移, 酒精を去り水より再結して

Fp $89-91^\circ$
結晶水を去れるもの
Fp $170-171^\circ$
Zp 175° (Joddampf)

を採取確證せり. 本物質の Anilinsalz はその組成

本章に於ける反應徑路次の如し.

第三十一章 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. の Nitro 化.

第三十章にて得たる Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. ($1.5 \text{H}_2\text{O}$) を 15°C に於て HNO_3 (Sp. G. 1.50) の水の同容量にて稀釋せるものに少量宛加へ 10° に於て一夜放置後 Jod を去り, K_2CO_3 にて中和後第二十九章にて行へる如く KNO_3 の大部分を去り, 鹽酸強酸性として Aether 抽出, Aether を蒸散して KOH -除濕器中に眞空に於て一夜放置結晶塊として壓搾吸引濾過 Benzol 洗後, 少量の水より再結する時は

上述の Dinitro 化合物を醋酸バリウム水溶液と共に加熱し析出する結晶を採取

本章に於ける反應經過は次の如く, 原料中 Jod 基の位置は COOH^1 に對し 2 又は 6 に存在することを示す.

第三十二章 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K.

(1.5 H₂O) の構造式の確定.

第三十一章に示す Nitro 化の結果は原料 Monojod 體に於てその Jod 基附屬位置 COOH¹ に對し 2, 6 の何れかなること以上に確定するを得ず. 従つてこれを確定せんがためには一に Alkalischemelz の結果によりて支配せらる宿命を有す.

一般に Sulfo-oxybenzoesäure 誘導體の Kalischemelz は, その方法適當ならざる時は容易に全分解を生成すること多く, Sulfosalicylsäure の如きは Kalischemelz に際し加熱温度強きに失する時は容易に全分解を生じ然らざる時は Phenol, Salicylsäure 等に分解す. 著者が第二報第六章にて得たる Jod-sulfosalicylsäure の如きも亦容易に蓐酸に變移せるを見る [本誌, **570**, 765 (1929)].

5-Sulfo-4-oxybenzoesäure に於ては Kalischemelz の結果 Protokatechusäure を得たること Kölle [A. **164**, 150 (1872)], Klepl [J. pr. (2) **28**, 196 (1883)] によりて證明せられ, 4-Sulfo-3-oxybenzoesäure に於ては Barth, Senhofer によりて, 又, 著者によりても Protokatechusäure に變移するとを證明せり [本報告第八報告二十五章]. これ等の物質に於ては Kalischemelz 容易に行はるるも果して是等酸類の Jod 誘導體が目的を達成し得るや疑問なき能はず.

熟考するに, 上記 Jod 誘導體を Kalischemelz するに當りては, 空氣よりする酸素を途絶せざる限りは Sauerstoff-Behälter として働き得る 可能性を有する KJ は被酸化物質に供給する平衡反應を酸化方面に都合好からしむるを以て, 一般 Jod-sulfo-oxybenzoesäure 類は蓐酸に變移すること困難ならず. これ Erschöpfender Kalischemelz の缺點と考へざるべからず. 然るにこの缺陷を防止し得る都合よき關係は OH 基を仲介として Relative Haftfestigkeit は一般に J⁽⁺⁾ < SO₃H⁽⁺⁾ < COOH⁽⁺⁾ の順序にあること多きを以て適當なる注意の下に Stufenweiser Kalischemelz を行ふことによりてのみ目的を達するを得べき豫想を有し得べし.

今, 已述の Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Monokali (1.5H₂O) を四倍量の KOH, 二倍量の H₂O と共に Kalischemelz を行ふ時は 120°C に於て初めて J' 反應現れ, 260° に至り初めて SO₃'', SO₄'' 反應現はるるを見る. 上記割合に於て 270-280° 間に 50 分間加熱し鹽酸々性として Aether 抽出を行ふ時は主として蓐酸を採取せる結果を得たるを以て, 上記理論の正當なることを想像し得べし.

Stufenweiser Kalischemelz に於ては, 前述の割合に於て, HSO₃ 基を分裂せしめざる温度即ち 230-240° 間に 40 分間 Kalischemelz を行ひ, 加水溶解, 鹽酸強酸性と

する時は美しき針晶を極めて多量に採取し得べく、その組成は

と考ふべき結果を得たり。本物質を 140° に乾燥する時は3時間内外にして容易に $1.5\text{H}_2\text{O}$ を失ひ恒量に達す。かく脱水せるものを水より再結する時は容易に原物質に回復するを以て加熱

により Anhydridbildung をなすものと思ふべく

の關係にあり。又、上記加里鹽を 10% BaCl_2 (0.5 分子相當) 水溶液と共に加

熱する時は容易に結晶形を變移して Ba-salz を析出し、水洗・酒精洗、エーテル洗して檢するに已に Anhydrid を形成しその組成

に相當するを見る。本物質を 當量の硫酸にて Ba^{++} を去り、遊離酸として水より再結する時は

Fp $202-203$

結晶水を去れるものは

Zp $208-209$

の組成をし、本物質は 140° とするも Anhydrid を形成せず。又、本物質より Anilinsalz を合成し水より再結

する時は濃度によりて二種の物質を得べし。濃度小なる液より析出せる Anilinsalz は鱗片晶にして結晶水を有し

Fp $218-219$

220° より發泡

255° 固化。

に相當するもこれを 120° に乾燥する時は容易に Anhydrid を形成し

Fp $227-228^{\circ}$ 同時に發泡。 $225-256^{\circ}$ 固化

に變移す。濃度極めて大なる液より徐々に結晶せしむる時は正方大板晶を析出し既に水中にて Anhydridbildung をせるを見る。

かく遊離酸に於て加熱により Anhydrid を形成せず。鹽に於て容易に形成する特種の性質は Elektron 概念よりする時は容易に歸納し得る結果なるも本章に於ては余りは枝葉に走る觀なきにしも非ざるを以て省略す。

かくして得たる Dioxy-4-sulfo-benzoesaures Monokali を更に四倍量の KOH, 二倍量の H_2O と共に $270-280^\circ$ 間に 25 分間攪拌持續, 冷却後加水溶解, 鹽酸強酸鹽として Aether 抽出を行ひ, Aether を蒸散, 水より再結する時は白色針狀晶の著量を得べくその Fp $198-199$ にして諸性質全く Protokatechusäure に一致し第八報第二十五章にて得たるものと混熔するも變化を認めず, 分析結果亦

を示せり. この結果による時は Dioxy-4-sulfo-benzoesaures K. を Kalischmelz せる結果として Trioxybenzoesaure を豫想し得べきにも係らず Protokatechusäure を得たることは極めて興味ある結果と稱せざるべからず.

かく Stufenweiser Kalischmelz はその方法として豫想の如く完全なるものと認め得べきも, 原料 Jod-4-sulfo-3-oxy-benzoesaures K. に於ける Jod 基附著位置決定には不成就の結果を示せり. この事實を基礎として考ふるに Dioxy-4-sulfo-benzoesaures K. に於て, 一個の Oxy 基は $COOH^1$ に對し 3-位置に存在せることは確實なるが, 他の一個は 2,6 兩位置中何れに存在せりとするも Sulfo 基に對しては各 meta に相當しその極性

又は

〔II〕の狀態にあるべく (+) OH と (+)KSO₃ との間に特種の聯關存在せるがため Kalischmelz に於て Protokatechusäure

を生成せるものと考へ得べし. もし Kalischmelz 以外の方法を用ひ物理的條件の變更によりて (+)KSO₃ 基を脱却し得る際, 共に (+)OH 基をも離脱するものと考ふる時は (置換の意味に非ず)

.....(1)

の反應を生ぜざるべからず. これに反して (+)KSO₃ 基の離脱に (+)OH 基が關與せざる如き

條件に於ては

od.

.....(2)

od.

.....(3)

の徑路を取るべきこと推定に難からず. かかる條件の撰定は結局 Katalysator の使用又は加熱溫度の變化以外に適當の方法を

見出し難かるべくしかも條件の如何によりては(1),(2)或は(1),(3)の兩反應の共生を考へ得べし。事實に於て著者は Dioxy-4-sulfo-benzoësäures K. を可及的低溫度に乾溜して、相當に良好なる收得量を以て溜出體を採取するを得これを重曹水溶液に溶解せしめ Aether 抽出して溜出體に對する 20% 内外の

Fp 172

を、母水液を鹽酸々性として
Aether 抽出して 80% 内外
の *m*-Oxybenzoësäure

(別に Anilin より合成せるものと混熔變化なし)

Fp 199-200

(第八報第二十五章にて得たる純品と混熔變化なし)

を採取確定するを得たり。即ちこの際の熱分解によりて

の兩反應共生せるものと認むべく、こ
れと前述 Kalischmelz の結果とを併
せ考ふる時は次の如き逆徑路により

となり原料として最初出發せる HOHg 體は 6-Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Trinatr. (2H₂O) なりしことを證明し得たと共に、これを Jod 化して得たる Monojod 體は 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Monokali (1.5H₂O) なりしことを、又該 Monojod 體を Stufenweiser Kalischmelz にて得たる Dioxy 體は 3,6-Dioxy-4-sulfo-benzoesaures Monokali (1/2 H₂O) なりしことを確證せるものなり。

本章反應徑路次の如し.

第三十三章 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure ($2\text{H}_2\text{O}$)
の水銀鹽とその Mercuri 化.

第三十章にて得たる 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure ($2H_2O$) の水溶液を一分子比に於て $HgO-H_2O$ -Suspension に常溫時添加する時は反應熱の生成と共に急速に

$$\left[\text{HOHgOOC} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SO}_3^- \end{array} \right]_2 \cdot \text{Hg} \cdot \left[\text{HOOC} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SO}_3\text{HgOH} \end{array} \right]_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$$

1 1/3 倍の 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure (2H₂O) を添加、水浴上に加熱せば 80° 内外にて溶解し、加熱を繼續する時は 5 分内外にて Mercuri 化進行し徐々に柔き結晶を析出するを見る。反應液の一部を取り鹽酸性にて KJ-Stärke 液にて檢するに HOJ の生成を認む。10 分間加熱を繼續し析出すべき物質が平衡状態となるに至り常溫放置 10 分後冷却、溶液に對し純酒精の大約 15 倍容量を加へ 20 分間放置し傾注濾過、酒精洗、エーテル洗する時は

上記 6. 6'-Mercuribis-[2-hydro-

xymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesäure] 採取後の母液を加水稀釋して眞空蒸發酒精を去り水溶液として一部を放置する時は徐々に HgI_2 (不純、黄色)と認む物質を析出す。殘部分を Anilin-Aether 液にて振盪する時は上記 Mercuribis- 化合物の Anilin 鹽と認め得べき不純なる難溶物質の少量を析出す。これを濾去して濾液を眞空蒸發乾涸、少量の水に熱溶骨炭處理再結する時は

を採取し得べく、母液を濃縮後
反覆再結するも常に上記 Ani-
linsalzを採取するに留まり Dijod-
體等の痕跡をも検出する能は

上記 6. 6'-Mercuribis-體は、これを鹽酸性水溶液とし熱時硫化水素にて HgS を去り乾涸水溶液とし Anilin-Aether にて Anilinsalz とし再結する時は

6. 6'-Mercuribis-體は Na-salz, K-salz, Ba-salz の何れ

も水中より酒精により析出せしむるも絮状沈澱を生成するに過ぎざるを以て 3 分子比の KOH と水中に溶解せるまま常溫時 10 分子比の 10 % J・30 % KJ 液にて Jod 化し濃縮、鹽酸強酸性として K-salz を採取する時は

〔第八報第二十九章参照〕

を確定し得べく、これを常例に従ひ遊離酸とし Anilin-salz とする時は酒精より再結して稍不純なるも

Fp 174 より徐々に熔融し、

227 より J を遊離し

Zp ca 245

を確定し得たり。これ等の理由により原料は 6.6'-Mercuribis-[2-hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesäure](0.5H₂O)と確定す。

翻つて上記 Mercuribis-體生成の原因を考ふるに、第一に逢着する問題は移入が Direkte Seitenkette-Addition, Konjugierte Addition の何れよりするとするも COOH 基に對し 2.6(OH に對し o,p)兩位置の何れに優先先入するやの問題なり。2-位置は空位。6-位置には J を已存せるを以て常識的に考ふるも先づ 2-位置を飽充せる後 6-位置の J を置換するを以て正道となし且つ實驗的證査も亦然るを示せるを見る。もし 6-位置を 2-位置に先ち犯するものと假定する時は

の反應を生成すべく、HOJ(又は J₂O) を生成せることは上記實驗時、反應液の一部を鹽酸々性とし KJ-澱粉糊溶液による結果より明白なるべし。かく 2-位置が J により置換せられたる物質は通常これ以後の Mercuri 化困難(寧ろ不能)なることは OH 基の兩 o-位置を J, J 又は J, SO₃H 等によりて閉塞せられたる物質が Mercuri 化困難(寧ろ不能)なる實例即ち 2.6-Dijodphenol-4-sulfonsäure [第三報第十二章, 本誌 572, 913(1929)], 3-Jod-5-sulfo-4-oxybenzoesäure [第六報第二十二章, 本誌 575, 41(1930)], 2.6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure [本報第三十四章]等に於て常に認むる處にして、その原因は第十一報結論に示す如く Sterische Behinderung による Mercuri 基の核内漂浪困難(寧ろ不能)なるによるものと考ふるべき理由あり。従つて上記(1),(2)反應によりては已述の Mercuribis-hydroxymercuri 體の生成は不可能なるべく、先づ Mercuri 基は 2-位置を犯し

の反應を生成すべきものと考へらる。上記實驗に於て HgO と 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure (2H₂O) とを水中に於て熱する時 Mercuri 反應を生成するも尙ほ 6.6'-Mercuribis-體を析出せざる時期が 2-Hydroxymercuri-3-jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure を水中に生成せる期間に相當せるものと認め得べく、この物質は水に易溶なること及び 6.6'-Mercuribis-體に變移急速なることとの兩理由により採取證明し

得ざるものと考えらる。これ等理論に立脚し 6.6'-Mercuribis-體生成の機構は

(J_2O を 2HOJ と考ふるも差支へなし)

の楷梯を経過して Hg-salz 全部は圓滑に Mercuribis-體に變移すべく 2-Hydroxy-mercuri-6-jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure の楷梯に停止せず Mercuribis-體迄進行する理由は、前者が易溶なるに對し後者が難溶にして反應圈の脱出に基くこと推定に難からず。この際 O は恐らく有機成分の酸化に費消せらる事多かるべく本反應が稍純度低き物質を得る原因この邊に存せるなるべし(末尾附記参照)。

上記 (3)―(10) の反應方程式は單に stoichiometrisch 考へたる處なるが、これを構造式として論究する時は HgO の核内漂浪を中間に考ふることにより都合よき結果に到達す。即ち Phenol 性 O の Unverteilte Elektronen に Addition を行へる HgO は

かくて得たる 2-Hydroxy-mercuri-6-jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure に尙ほ HgO がその Phenol 性 OH に附加する時は上述機構と同様に Benzol 核 φ -Unverteilte Elektronen 間に漂浪巡行して

に變移し本物質の二分子は

かく考ふる時は自ら双假面 Mercuri 基は COOH に對し 6-位置 (OH に對し ϕ -) に於て生成すべき豫想を有し得べく双假面 Mercuri 基と半假面 Mercuri 基との適當なる分離檢出方法を缺除せるがため充分なる斷定を下し難きを遺憾とするも 2,2'-Mercuribis-體と考ふるよりも 6,6'-Mercuribis-體と考ふるを適切なりと推考す。

附記：

上記反應式 (10) に於て右邊に O を生成せる實驗としては 6,6'-Mercuribis-體採取母液より酒精を去り加水せるものを放置する時は徐々に HgJ_2 を析出すること已述の如くなるが該 HgJ_2 吸引濾過に際し CO_2 , SO_2 等に非ざる著量の瓦斯を發泡することより推定し得べくこの現象は反應未了部分より生ずるものなるべし。

本章實驗經過次の如し。

第三十四章 2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure ($2\text{H}_2\text{O}$)

は Mercuri 化不能なり.

第八報第二十九章にて得たる 2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxy-benzoesäure ($2\text{H}_2\text{O}$) は已に HOHg 基の移入し得べき 2-,6-兩位置を J によりて、4-位置を Sulfo 基によりて閉塞せらるるを以て、空位は OH に對し meta なる 5-位置に存在するのみなり。然るに該位置は OHHg 基の變極又は他の已存基 5 個の變極をまたざれば HOHg 基の移入不能なることは理論上明白なるのみならず。これ以外の他位置に移入せしめんには已存基を分離後移入せざるべからざるを以て、中間體として Br-übken-oxymercuri 基の生成を楷梯とせざれば移入困難なること言を俟たず。即ち、2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure に Mercuri 基の移入は著者の使用する Mercuri 化方法にては恐らく不能なるべき豫想を有す。

2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure ($2\text{H}_2\text{O}$) に對し 1 分子比の $\text{HgO}-\text{H}_2\text{O}$ -suspension を水中にて冷時反應せしむる時は殆ど全溶するを以て濾過、酒精を添加する時は黄色の柔き結晶性沈澱を得べく本物質は

の組成を有しその分子中に Hg を有せるを見る。

$\text{HgO}-\text{H}_2\text{O}$ -suspension に對し水中にて 3 分子比の 2,6-Dijod-4-

sulfo-3-oxybenzaesäure ($2\text{H}_2\text{O}$) を加ふる時は一時全溶するも加熱せば漸次黄色の沈澱析出。本物質は甚だ不純にして分析結果を示すを得ざるも J(KJ) 液を全く脱色せず。Mercuri 反應を缺除せる結果を示す。母液を眞空蒸發乾涸、酒精にて不溶部分を求むるに絮狀沈澱を残存するのみにしてこれ亦 Mercuri 反應を缺ぐ。本物質も亦不純にして分析結果を示すを得ず。

かくて本反應に於ては豫想の如く Mercuri 化不能なることを證し得たるに過ぎず。

實驗の部

第三十章附屬實驗

(1) 6-Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Trinatr. ($2\text{H}_2\text{O}$) より 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. ($1.5\text{H}_2\text{O}$) の合成。

第八報第二十六章にて得たる 6-Hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Trinatr. ($2\text{H}_2\text{O}$) 37.6g を水 500cc に溶解し氷冷 5°C として後水 200g を添加攪拌し $0^\circ\text{C}-2^\circ\text{C}$ に於て HJ 9.47% 190cc, 10%J. 30% KJ 液 178.5cc の混合溶液を常時攪拌しつつ滴入す (滴入時間大約 1.5 時間)。終了後半時間攪拌繼續、眞空蒸發濃縮結晶泥として鹽酸 8.7cc を加へ加熱研磨後氷冷、濾過、70% 酒精洗、酒精洗、エーテル洗。Ausb. (1). 28g

これを三倍の水より再結。Ausb. (2). 20g

Ausb. (2). 性質及分析。

大針晶、氷に難溶、鹽酸により堇紫色。強酸性。

物質	0.1363g	130°C	1 時間	-0.0094g	H_2O	6.90%
物質	0.2114g		K_2SO_4	0.0431g	K	9.15%
物質	0.1883g	H_2O	0.0340g	CO_2	0.1412g	H 2.02% C 20.45%
物質	0.1812g (Piria-Schiff)		AgJ	0.1038g	J	30.97%
物質	0.1859g (Carius)		BaSO_4	0.1094g	S	8.08%

種目	C	H	S	J	K	$1.5\text{H}_2\text{O}$
理論%	20.53	1.72	7.84	31.02	9.55	6.60
實驗%	20.45	2.02	8.08	30.97	9.15	6.90

(2) 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure 及その Anilinsalz.

(1). Ausb. (2). の中 17.9g を $N/4$ H_2SO_4 174.6cc に熱溶、急速に真空蒸發乾涸し酒精 200cc を加へ 50-60°C にてよく振盪し K_2SO_4 を去り濾液に水 200cc を加へ真空蒸發乾涸、水 100cc に溶解し鹽化バリウム液にて SO_4^{--} を去り Ba^{++} を微過剩ならしめ再び真空蒸發乾涸、酒精(純) 100cc にて不溶部分を去り濾液に水 100cc を加へ真空蒸發濃縮、Syrup 状とし KOH 真空除湿器中に放置結晶塊とし壓搾吸引濾過 Benzol 洗す、Ausb. (1). 12g.

Ausb. (1). 性質及分析.

水、酒精に易溶の白色針晶、鹽化鐵液により紅紫色。Fp 89-91 100°C 後 120°C 結晶水を去れるもの Fp 170-171, Zp 175 (Joddampf)

物質	0.1957g	100°C 1 時間後 120°C 1 時間	-0.0190g	H_2O	9.71%
物質	0.1537g	$N/10$ KOH	8.323cc	消費 K	21.17%
物質	0.2023g (Carius)	$BaSO_4$	0.1212g	S	8.23%
物質	0.1854g	H_2O 0.0411g CO_2 0.1516g		H 2.48% C	22.30%
物質	0.2071g (Piria-Schiff)	HgJ	0.1256g	J	32.78%
物質	0.1157g	$N/10$ KOH	6.194cc	消費 K	20.93%

種目	C	H	S	J	費消 K_2	$2H_2O$
理論	22.10	2.39	8.44	33.40	20.57	9.48
實驗平均%	22.30	2.48	8.23	32.78	21.05	9.71

(本物質は加熱によりて容易に J を分離する傾向あり)

上記 Ausb. (1). 2g を水 50cc に溶解し Anilin 2g, Aether 30cc の溶液にし振盪、水液部分を骨炭處理、濃縮、結晶せしめ少量の水より再結。Ausb. (2). 2g.

Ausb. (2). 性質及分析.

顆粒針晶、水に難溶、酒精、稍易溶、鹽化鐵液により紫色。Fp 241 Zp 243-244 (Joddampf)

物質	0.1393g (Carius)	$BaSO_4$	0.0760g	S	7.49%
物質	0.1741g (,,)	AgJ	0.0928g	J	28.81%
物質	0.1880g	H_2O 0.0502g CO_2 0.2466g		H 2.99% C	35.77%
物質	0.1948g	N. 6.10cc	765.8mm 24.5°C	N	3.55%

種目	C	H	S	J	N
理論%	35.69	2.77	7.34	29.04	3.20
實驗%	35.77	2.99	7.49	28.81	3.55

第三十一章 附屬實驗

第三十章附屬實驗 (1). Ausb. (2). にて得たる 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoic acids K. $1.5\text{H}_2\text{O}$) と同一品質のもの 40g を 15°C に於て硝酸 (Sp. G. 1.50) 20cc を水 20cc にて稀釋せるものに少量宛添加せば即時 J を析出す. 24 時間 10°C に保ち Jod を去り, 水 100cc に加へ K_2CO_3 32g を加へ中和, 眞空濃縮, 析出する KNO_3 を 50V% 酒精にて洗淨母液と合併再び眞空濃縮, かくして KNO_3 を反覆除去, 濃縮 10cc 内外とし鹽酸 50cc を加へ Aether 抽出, 脱水して Aether を蒸散. KOH 除濕器中に眞空として一夜放置, 結晶塊とし壓搾吸引濾過, Benzol 洗. Ausb. (1). 2.0g

Ausb. (1). 中 0.9g を水 20cc に溶解, 熱時 10% 醋酸バリウム液 15cc を加へ BaSO_4 を去り濾液を眞空蒸發濃縮せば粒狀晶析出す. 濾過, 水洗, 酒精洗, エーテル洗. Ausb. (2). 1.1g

Ausb. (1). 性質及分析.

吸濕性淡黃色針晶, 強酸性. 水, 酒精に易溶.

鹽化鐵液によりて赤褐色. 105°C 乾燥せるものは Zp 193- 95 (第八報第二十九章參照)

物質 0.1902g	H_2O 0.0503g	CO_2 0.1607g	H 2.96%	C 23.04%
物質 0.1683g	N. 12.4cc	752.3mm	25.5°C	N 8.17%
物質 0.1541g (Crrius)		BaSO_4 0.0943g		S 8.41%

種目	C	H	N	S
理論%	23.19	2.78	7.74	8.85
實驗%	23.04	2.96	8.17	8.41

Ausb. (2). 性質及分析.

黃色針晶, 水に殆ど不溶, 鹽化鐵液により赤褐色.

物質 0.0783g	130°C 1 時間	-0.0016g	H_2O 2.04%
物質 0.1808g	BaSO_4	0.1171g	Ba' 38.11%

種目	Ba	1.5H ₂ O
理論%	37.97	2.43
實驗%	38.11	2.04

第三十二章 附屬實驗

(1) 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. (1.5H₂O)

の Erschöpfender Kalischmelz

第三十章附屬實驗 (1). Ausb. (2). と同一品質のもの 3.0g を KOH 12.0g, H₂O 6.0cc に添加 270-280°C に 50 分間攪拌. 水 25cc に溶解し鹽酸 27cc にて強酸性とし熱時骨炭處理冷却後エーテル抽出五回、脱水エーテルを去り Ausb. (1). 0.5g Ausb. (1). を少量の水より再結 Ausb. (2). 0.2g.

Ausb. (2). 性質及分析.

短針晶強酸性の無色結晶. 100°C にて結晶水を去れる物は Zp 185-186

物質 0.1633g 100°C 1 時間 -0.0474g H₂O 29.03%物質 0.1099g H₂O 0.0229g CO₂ 0.1084g H 2.33% C 26.90%

種目	C	H	H ₂ O
理論%	26.66	2.24	28.59
實驗%	26.90	2.33	29.03

(C, H 測定は結晶水を去れるものを用ひたり)

(2) 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. (1.5H₂O)

の Stufenweiser Kalischmelz——(I).

第三十章附屬實驗 (1). Ausb. (2). と同一品質のもの 2.0g を用ひ豫試験を行ふ. 即ち KOH 8.0g, H₂O 4cc に添加し Nickeltiegel 中に加熱す. 70-80°C にて全溶. 120°C 初めて J' 反應現はる. 160°C J' 反應著し. 260°C 初めて SO₃" 反應現はる. 280°C SO₃" 反應著しく SO₄" 反應を共生す. J' 反應は HNO₃, AgNO₃ により檢し, SO₄" 反應は HCl, BaCl₂ により, SO₃" 反應は少量の水に溶解し N/100 J.K.J 液を加へ鹽酸性とし J を生成せざること及び BaCl₂ により著しく SO₄" 反應を示すことにより檢せり.

この豫試験により著者は SO₃H 基を残存せしめ J 基を OH によりて置換せる中間成績體を合成せんとし上記 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K (1.5H₂O) 15g を KOH 60g, H₂O 30cc に添加し常時攪拌しつつ加熱し 230°C 迄の上昇に 40 分を要せしめ 230-240°C に 40 分保持し冷却後 水 210cc に溶解し鹽酸 120cc を加へ強酸性とし熱時骨炭處理後常溫放置一夜にして多量の長針晶を採取し得たり, 濾過、水洗、酒精洗、エーテル洗. Ausb. (1). 9.2g

Ausb. (1). 中 2.5g を水 12cc より再結. Ausb. (2). 1.8g

Ausb. (2). 性質及分析.

純白長針晶, 強酸性. 水に難溶.

冷時アムモニア性硝酸銀液を容易に還元し熱時銀鏡を生成す. 冷時 Fehling 氏液を徐々に還元し熱時速に Cu_2O を析出す. FeCl_3 液の稀薄なるものによりて紫藍色より藍紫色に經過, 濃厚なるものによりて濃藍紫色より暗褐紫色に經過. HgO を冷時急速に還元し緑黄色より灰綠色に經過. HgCl_2 を冷時極めて徐々に熱時急速に HgCl に變移せしむ. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液を熱時暗褐色化. J (KJ) 液も同様. H_2O_2 により熱時黄色を呈す, この液に FeCl_3 液を加ふるも變化なし. KMnO_4 $N/1000$ 液をよく脱色し硫酸々性となすも鮮黄色を消失せず. 固體は濃硫酸に微に綠瑩彩を有する黄色液として溶解す. Chlorcalc 水に初め黄色を呈するも過剰によりて無色となる.

物質 0.1297g	135°C 3.5 時間	-0.0084g	H_2O	6.48%
物質 0.3291g	" 4 時間	-0.0213g	"	6.47%
物質 0.1737g	$N/10$ KOH 6.210cc		費消 K	13.98%
物質 0.1824g	" 6.520cc		" "	13.99%
物質 0.2010g	K_2SO_4 0.0620g		K	13.84%
物質 0.2278g	" 0.0710g		"	13.98%
物質 0.1650g (Carius)	BaSO_4 0.1411g		S	11.75%
物質 0.1767g (,,)	" 0.1522g		"	11.83%
物質 0.1734g	H_2O 0.0364g CO_2 0.1883g	H 2.35% C 29.62%		
物質 0.1833g	" 0.0348g " 0.2013g	" 2.12% " 29.95%

種目	C	H	S	K	$1\text{H}_2\text{O}$	K(Titr.)
理論%	29.87	2.15	11.40	13.90	6.41	13.90
實驗平均%	29.78	2.23	11.79	13.91	6.47	13.98

この結果より見る時は本物質は 135°C 以上に加熱する時は

に變移するものと考えらる.

かく Anhydrid となれるものを再び水より再結檢するに

物質 0.1046g 135-140°C 2 時間 -0.0068g H₂O 6.50% 即ち容易に原物質に復歸せるを見る。

(3) 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. (1.5H₂O) の Stufenweiser Kalischmelz —(II)— 3,6-Dioxy-4-sulfobenzoesaures K. (1/2 H₂O) の Kalischmelz.

(2) にて得たる 3,6-Dioxy-4-sulfobenzoesaures K. (1/2 H₂O) [Ausb. (2). と同一品質のもの] 5.0g, KOH 20g, H₂O 10cc を含し (2). の際と同様に加熱す. 180°C 内外にて一時粘度著しく大となるも尙ほ加熱せば漸次粘度低下し 280°C SO₃ 反應著しく現はる. 280°C 迄加熱時間 30 分. 280-290°C 間 30 分とし冷却後 水 50cc に溶解し鹽酸 27cc を加ふるに中性となると同時に葡萄赤色より黄色となる. 鹽酸 5cc を追加, 强酸性とし加熱骨炭處理濾過後冷却せば針晶析出す. 濾過水洗. Ausb. (1). 0.3g.

Ausb. (1). 採取母液を Aether 抽出, 脱水, Aether を蒸散. Ausb. (2), 1.3g.

Ausb. (2) を四倍の水に加熱溶解再結針晶採取, 母液を濃縮再結合併. Ausb.

(3). 0.7g

Ausb. (1) 性質

Ausb. (1). は全く 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures K. (1.5H₂O) に一致し原料の殘存せしものと認む.

Ausb. (3). 性質及分析,

白色針晶, 性質は全く Protokatechusaure に一致す. Fp 197-197 第八報第二十五章にて 4-Sulfo-3-oxybenzoesäure の Kalischmelz にて得たるものと混熔變化を認めず.

物質 0.0453g 120°C 1 時間 -0.0048g H₂O 10.60%

物質 0.1379g (150°C 結晶水除去のもの)

H₂O 0.0511g CO₂ 0.2775g H 4.15% C 54.88%

·H₂O [C₇H₆O₄ + H₂O : M=154.048 + 18.016]

種 目	C (結晶水なきもの)	H (結晶水なきもの)	H ₂ O
理 論 %	54.53	3.33	10.47
實 驗 %	54.88	4.15	10.60

(4). 3,6-Dioxy-4-sulfo-benzoesaures K. (1/2 H₂O) より遊離酸の合成と Ba 鹽に Aniln 鹼の合成.

(2). Ausb. (2). 3,6-Dioxy-4-sulfo-beinoesaures K. (1/2 H₂O) と同一品質のもの 2.8g を BaCl₂·2H₂O 10% 水溶液の 16cc (理論數 12.2cc) に加へ加熱せば初めは粘

性なきも 80° 内外に至れば急に粘性著しくなると共に結晶形變移す. 100° 迄加熱後常溫放置 30 分, 氷冷濾過, 水洗, 酒精洗, エーテル洗. Ausb. (1). 2.8g.

Ausb. (1). 中 0.7g を水 15cc に熱溶再結水洗. Ausb. (2). 0.4g.

Ausb. (1). 中 2.1g を水 100cc に熱溶しこれに 3% H_2SO_4 水溶液 ca. 11cc にて Ba^{++} を去り(微に Ba^{++} を殘存せしむ)眞空蒸發乾涸後, 純酒精 40cc にて不溶部分を去り濾液に水 40cc を加へ眞空蒸發濃縮, 舍利別狀とし KOH 眞空除湿器中に放置結晶塊とし壓搾吸引濾過, Benzol 洗す. Ausb. (3). 1.3g.

Ausb. (3). 中 0.4g を水に溶解, Anilin-aether 液にて振盪し水液部分を骨炭處理, 濃縮結晶せしむ. この際濃度小なる時は結晶水を有する鱗片品を, 濃度大なる時は正方大板晶として Anhydrid を析出す. 結晶水を有するもの Ausb. (4). 0.4g.

Ausb. (2). 性質及分析.

Ausb. (1). と全く同一純度にして水に難溶の微黃色扁針顆粒晶. 一般性質は原料 K-salz と酷似す.

物質 0.1771g BaSO_4 0.0716g Ba 23.77%

この結果による時は已に Anhydrid に變移せるものの如し.

Ausb. (3). 性質及分析.

水, 酒精に易溶の白色強酸性針晶. Fp $202-203^{\circ}$

FeCl_3 , Chlorcalc, NH_3 性 AgMO_3 , Fehling 氏液等に對する反應は全く K-salz と同様. 140° として結晶水を失へるものは Zp 208-209 なるも Anhydrid を形成せず.

物質	0.1417g	135-140° 3 時間	-0.0153g	H ₂ O	10.80%
物質	0.1472g	H ₂ O	0.0488g	CO ₂	0.1740g H 3.71% C 32.24%
物質	0.1080g	N/10 KOH	8.323cc	費消 K	30.13%
物質	0.1447g (Carius)	BaSO ₄	0.1305g	S	12.39%

種 目	C	H	S	費消K ₂	1.5H ₂ O
理 論 %	32.17	3.47	12.28	29.94	10.35
實 驗 %	32.24	3.71	12.39	30.13	10.80

Ausb. (4). 性質及分析.

鱗片白色晶、水に難溶、酒精に殆ど不溶.

Fp 218-219 徐々に發泡して 255° に至り固化.

120° に於て Anhydrid となる. 濃度大なる 水中より 正方板晶として析出せる Anhydrid も共に Fp 227-228 徐々に發泡して 255-256°C 固化.

一般反應は K-salz に準ず.

物 質	0.0409g	120° 1.5時間	-0.0042g	H ₂ O	10.27%
物 質	0.1095g	H ₂ O	0.0471g	CO ₂	0.1760g H 4.81% C 43.84%

種 目	C	H	2H ₂ O
理 論 %	44.04	4.55	10.17
實 驗 %	43.84	4.81	10.27

濃度大なる 水中より得たる 正方大板晶 (Anhydrid) を分析するに次の如し.

物 質	0.1555g	N	6.2cc at 754.8mm 10°	N	4.74%
物 質	0.1149g (Carius)	BaSO ₄	0.0814g	S	9.73%

種 目	N	S
理 論 %	4.40	10.08
實 驗 %	4.74	9.73

(5). 3,6-Dioxy-4-sulfobenzoesaures K. (1/2 H₂O) の乾溜.

(2). Ausb. (2). にて得たる 3,6-Dioxy-4-sulfobenzoesaures K. (1/2 H₂O) と同一品種のもの 10g を Retort 中に入れ銅網アスベスト被覆又は Sandbad 上に徐々に直火加熱を行ふ時は Verkohlen に伴ひ H₂O, CO₂, SO₂ を主とし微に Phenol, Chinon と認むる物質を夾雜せる 多量の結晶を昇華竝に乾溜す. 器壁に附著せる結晶には明白に二種の物質を區別認識し得べし. 溜出停止するに至り (加熱後大約 50 分) 冷却して昇華竝に乾溜せる部分を Aether に溶解せしめ 不溶部分を濾過, Aether を蒸散し Ausb. (1). 2.2g.

Ausb. (1). を水 50cc に熱溶, 熱時骨炭處理, 濾液に NaHCO_3 2g を加へ CO_2 を驅逐後 Aether 抽出四回, 合併脫水 (Na_2SO_4 による), Aether を蒸散して Ausb. (2). 0.4g.

Aether 抽出元母水液を HCl 5cc にて強酸性とし Aether 抽出四回, 合併 Na_2SO_4 脫水蒸散. Ausb. (3.) 1.3g.

Ausb. (2). を少量の水より骨炭處理再結. Ausb. (4). 0.2g.

Ausb. (4). 母液濃縮回收. Ausb. (5). 0.1g.

Ausb. (5). 母液を濃縮回收するに少量の不純度大なる結晶を得るも Ausb. (4). と Fp 等全く一致し他物質を認めず.

Ausb. (3). を少量の熱湯より骨炭處理再結. Ausb. (6). 1.0g.

Ausb. (6). 母液を濃縮回收. Ausb. (7). 0.2g.

Ausb. (7). 母液を濃縮回收するに Ausb. (7). と同一物質の少量を得るに留まり他物質を認めず.

Ausb. (4). 性質及分析.

水に易溶の長扁針晶白色. 水溶液は NH_3 性 AgNO_3 を冷時よく還元し Chlorcalc 水によりて黄→褐→黄に經過, 鹽化鐵液により接面に瞬間的に綠色層を形成するも即時消失, Fehling 液に冷時暗青色, 熱時急速に Cu_2O を析出す. Fp 171-172.

別に Anilin より合成せる Hydrochinon と反應を比較するに全く同一にして混熔變化を認めず.

物質 0.1050g H_2O 0.0526g CO_2 0.2507g H 5.61% C 65.12%

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 : \text{M}=110.048]$

種 目	C	H
理論 %	65.43	5.50
實驗 %	65.12	5.61

Ausb. (5). は Fp 169-170° 反應及混熔により Hydrochinon と相違を認めず.

Ausb. (6). 性質及分析.

第八報第二十五章にて得たる m-Oxybenzoesäure と全く性状同一, 混熔變化を認めず. Fp 199-200.°

物質	0.1480g	H_2O 0.0581g	CO_2 0.3311g	H 4.39%	C 61.01%
物質	0.1663g	" 0.0663g	" 0.3716g	" 4.46%	" 60.94%
物質	0.1375g	$\text{N}/_{10}$ KOH	10.065cc	費消 K	28.62%
物質	0.1445g	"	10.646cc	"	28.80%

[C₇H₆O₃ : M=133.043]

種 目	C	H	費消 K
理 論 %	60.85	4.38	23.32
實驗平均%	60.97	4.42	28.71

Ausb. (7). Fp 199-200. 混熔竝に一般性質により Ausb. (6). と同一物質なり.

第三十三章附屬實驗

(1). 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Hg-salz の合成.

HgCl₂ 5.4g, NaOH 2.0g より HgO-H₂O-Suspension (H₂O ca 40cc) を造りこれに第三十章附屬實驗(2). Ausb. (1). と同一品質の 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoessäure (2H₂O) 7.8g, H₂O 40cc の溶液を加へ攪拌する時は急速に白色結晶に變移す氷冷濾過水洗. Ausb. (1). 96g.

Ausb. (1). 性質及分析.

水に難溶の白色扁針晶, Hg⁺⁺ 反應をのみ示し, 鹽化鐵液により紫色.

物 質	0.2109g	120° 1 時間(黃色化)	-0.0186g	H ₂ O	8.82%
物 質	0.2023g	HgS	0.0832g	Hg	35.46%
物 質	0.2276g	H ₂ O (40 g	CO ₂ 0.1092g	H 2.00%	C 13.08%
物 質	0.1832g (Piria-Schiff)	AgJ	0.0647g	J	19.03%
物 質	0.1267g (Carius)	BaSO ₄	0.0474g	S	5.14%

[C₄₂H₆₈O₆₉S₆J₆Hg₇ : M = 3822.720]

種 目	C	H	S	J	Hg	30H ₂ O
理論%	12.55	1.75	4.90	19.41	35.80	9.18
實驗%	13.08	2.00	5.14	19.03	35.46	8.82

(2). 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Hg-salz の Mercuri 化

(1). Ausb. (1). Hg-salz 6.0g. 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoessäure (2H₂O) 8.0g を水 20cc に添加, 水浴上に加熱せば 80° 内外にて一度全溶し 5 分間内外にて已に Mercuri 化反應進行す. 95° 内外に加熱を持続せば徐々に柔き結晶性物質を析出す. 檢體の一部を取り KJ-Stärke 溶液を加へ鹽酸性とする時は J 反應を示す. 加熱 15 分内外にして氷冷後, 純酒精 300cc を加へ振盪, 放置 20 分後傾注濾過, 酒精洗, エーテル洗. Ausb. (1). 2.4g.

母液を同容量の水にて稀釋し眞空蒸發乾涸し一部を取り酒精を加ふるも僅少の絮狀物を生ずるのみにて濾過不能。かく乾涸せる物に水 200cc を加へ溶解し半量に分ち次の實驗を行ふ。

半量を常溫放置する時は一夜後多量の黃色結晶を生成す。これを濾過するに際し著量の酸素と認むべき物質を泡出す。吸引濾過水洗。濾液を更に一夜放置するに更に黃色結晶を析出す。吸引時酸素液を發生すること等全く同一なり。かくして二回分の結晶を合併分析す。Ausb. (2) 0.25g.

Ausb. (2). 母液より更に黃色結晶を析出するも放棄す。

殘半量の水溶液の一部に KJ-Stärke 液を加へ鹽酸性とせば J 反應著し。又一部を取り檢するに Hg^{++} 反應及び J' 反應著し。殘水溶液に Anilin 10g, Aether 100cc の溶液を加へ振盪せば水に不溶の淡赤色結晶性物質(不純)を析出す。濾過水洗。Ausb. (3). 0.2g. Aether 層を分離脱去せる母水液を眞空蒸發濃縮結晶を採取すること二回。Ausb. (4). 1.8g. 更に同様に反覆結晶を採取すること三回。Ausb. (5). 1.0g.

Ausb. (5). 母液は極めて汚穢にして且つ僅少量となれるを以て廢棄す。

Ausb. (4). の Fp を檢するに 237° より J-dampf を析出し Zp 247-249 にて濃汚褐色結晶なるを以て再結し Ausb. (6). 1.3g を得たり。本物質の Zp 250-252 (J-dampf) にして 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Anilin と稍差を有せるを以て一部を取り (0.2g) 酒精 1cc, Anilin 1 Tropf. に加熱溶解し Aether 10cc を加へ研磨して白色結晶 (0.15g) を得たり。本物質は Fp 241-242 (徐々に分解 J-dampf) にして全く 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Anilin と一致し混熔變化を認めず。

Ausb. (1). 性質及分析。

微灰白色粉末。水に難溶。苛性アルカリ、鹽酸に易溶。 Hg^{++} 反應を全く有せず。強固なる Mercuri 反應を示す。鹽化鐵液により葡萄酒紫色。

Na, K, Ba $^{++}$ を加へ水中より酒精により結晶を析出せしめんとするも絮狀沈澱を生ずるのみにて結晶化せず。

定量結果 0.4% 内外の J' を不純物として夾雜するも核結合の J を有せず。

物質 0.1217g 125 $^{\circ}$ 2 時間 -0.0040g H_2O 4.03%

物質 0.1031g

$N/_{10}$ KOH (0.9678=F) 5.0cc と水中に溶解し Trikali-salz として Jodzähl 測定。

$N/_{10}$ J (KJ) 液 7.959 cc $n = 8$, Jodzähl 9.65

物質 0.1134g $N/_{10}$ J (KJ) 液 5.970cc, $n = 6$, „ 8.77

物質 0.1454g HgS 0.0038g Hg 55.62%

物質 0.1647g „ 0.1361g „ 55.54%

物質 0.1108g (Carius) $BaSO_4$ 0.0437g S 5.42%

物質 0.1501g H_2O 0.0177g CO_2 0.040g H 1.32% C 15.26%

種 目	C	H	S	Hg	2.5H ₂ O	Jodzahl
理論%	15.00	1.03	5.95	55.88	4.18	9.28
實驗平均%	15.26	1.32	5.42	55.58	4.03	9.21

Ausb. (2). 性質及分析.

黄色扁針晶. Ausreib. せる Striation は赤色化す.

微に HgO を夾雜せる如し. Fp 240 (油滴化).

物 質	0.00594g	HgS	0.0306g	Hg	44.42%
物 質	0.0545g (Piria-Schiff)	AgJ	0.0543g	J	54.16%

種 目	Hg	J
理 論 %	44.14	55.86
實 驗 %	44.42	54.16

Ausb. (3). 性質.

赤色斑を有する扁針晶. 水に不溶, 鹽酸に熱時溶解 Mercuri 反應あり. J' 反應及核附著の J 基を認めず. 鹽化鐵液により微に紫色. Isonitryl 反應あり.

恐らく Ausb. (1). の Anilinsalz なるべし, 不純度大なりと認め分析を行はず.

Ausb. (4). 性質及分析.

一般性質は全く 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Anilin に一致するも Zp 250-252 (J-dampf). よりて上述の如く Anilin と共に酒精に溶解し Aether にて結晶せしめたるものは Fp 241-242 (徐々に分解 J-dampf 析出) にして第三十章 Ausb. (2). と混熔するも變化を認めず.

Zp 250-252 の物を爲念分析するに

物 質	0.2134g (Carius)	AgJ	0.1140g	J	28.88%
		BaSO ₄	0.1197g	S	7.70%

種 目	J	S
理 論 %	26.04	7.34

實驗 % 28.88 7.70

従つて Zp 250-252° の物質は酸と Anilin の結合割合に僅微の差異あるに過ぎざるものなるべし。

Ausb. (5). 性質.

Fp 241-242 (徐々分析 J-dampf) にして 6-Jod-4-sulfo-3-oxybenzoesaures Anilis なり。

(3) 6.6'-Mercuribis-[2-hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesaure]
(0.5H₂O) の鹽酸による分解.

(2). Ausb. (1). と同一品質の物 0.7g を鹽酸 5cc と共に水 100cc に熱溶し熱時硫化水素にて反覆飽充. HgS を去り濾液を眞空蒸發乾涸,少量の水に溶解し Anilin-Aether 液にて振盪,水液部分を骨炭處理,眞空濃縮結晶を採取し少量の水より再結す. Ausb. (1). 0.3g.

Ausb. (1). 性質及分析.

白色扁針晶,水に稍難溶,鹽化鐵液によと赤紫色. Fp. 232-233, 固化 257-260° 第八報第二十五章にて得たる 4-Sulfo-3-oxybenzoesaures Anilin と混溶變化を認めず.

物質 0.0968g H₂O 0.0427g CO₂ 0.1664g H 4.94% C 46.89%

種 目	C	H
理論%	47.39	4.59
實驗%	46.89	4.94

(4). 6.6'-Mrcuribis-[2-hydroxymercuri-4-sulfo-3-oxybenzoesaure]
(0.5 H₂O) の Jod 化.

(2). Ausb. (1). は K-salz として結晶せしむること困難なりしを以て,その 1.1g を N_{7/10} KOH(F=0.9678) 6.13cc に溶解し Trikali-salz の形に於て 10% J・80% KJ 液 13cc にて飽和し 10分間放置後眞空管蒸發結晶泥とし HCl 1.5cc を加へ加熱後冷却濾過, 70V%酒精洗,酒精洗,エーテル洗す. Ausb. (1). 1.1g.

Ausb. (1). を少量の水より再結. Ausb. (2). 0.5g.

Ausb. (2). の中 0.15 を N₄ H₂SO₄ 1.2cc に熱溶,眞空乾涸後,酒精抽出,酒精を去り水に溶解し Anilin-Aether により Anilinsalz に變移,少量の純酒精より再結す. Ausb. (3). 0.08g.

Ausb. (2). 性質及分析.

白色柔き針晶、水に稍難溶。鹽化鐵液により紫色。

物質 0.0931g	K ₂ SO ₄ 0.0172g	K 8.20%
物質 0.1310g (Carius)	AgJ 0.0913g	J 37.67%
	BaSO ₄ 0.0418g	S 4.59%

種 目	J	S	K
理論%	37.92	4.78	8.74
實驗%	37.67	4.59	8.29

かかる複鹽を得たる理由は Jod 化後 Salz の析出に使用せる鹽酸量の不足と認む。

Ausb. (3). 性質.

稍不純にして褐色大板晶。Fp. 177 より徐々に熔融發泡, 227 内外にて Jod-dampf. Zp. 245°

本品は 2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäures Dianilinsalz (C₆H₅OH) [第八報第二十九章にて得たる物質] と混熔するに Fp. 177-187 間に徐々に熔融するに留まり Fp. の降下は認むる能はず。

原料其他より考へ不純なる上記 Dijod 體 Anilin 鹽と認む。

第三十四章 附 屬 實 驗

(1). 2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure (2H₂O) の Hg-salz.

第八報第二十九章にて得たる 2,6-Dijod-4-sulfo-3-oxy-benzoesäure (2H₂O) 1.5g, H₂O 10cc の溶液に HgO-H₂O-Suspension (HgO 0.65g, H₂O ca 5cc) を加ふるに殆ど全溶す。骨炭處理濾過後、純酒精 80cc を加ふれば黄色絮狀沈澱生成す、濾過稍困難なり。80V% 酒精洗、酒精洗、エーテル洗。Ausb. (1). 0.6g.

Ausb. (1). 性質及分析.

黄色粉末。鹽化鐵液により堇紫色。

Mercuri 反應を認めず。Hg⁺, Hg⁺⁺ 共生せるを認む。水に稍難溶。純度低し。

物質 0.0836g	133°C 1 時間 -0.00021g	H ₂ O 2.51%
------------	----------------------	------------------------

これを Piria-Schiff 法により

	AgJ 0.0325g	J 21.01%
物質 0.1234g	HgCl 0.0222g	Hg ⁺ 15.20%
	HgS 0.0417g	Hg ⁺⁺ 32.63%
物質 0.1260g	H ₂ O 0.0171g CO ₂ 0.0484g	H 1.52% C 10.18%
物質 0.0872g (Carius)	Ba SO ₄ 0.0152g	S 2.39%

$$[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_{10.5}\text{J}_2\text{S}_1\text{Hg}_1\text{Hg}''_2 : \text{M}=12.3856]$$

種 目	C	H	J	S	Hg ⁺	Hg ⁺⁺	1.5H ₂ O
理論%	10.96	1.74	21.09	2.66	16.66	33.33	2.24
實驗%	10.4	1.52	21.01	2.39	15.29	32.63	2.51

本物質は加熱するも結晶酒精を失ひ難きが如し。

(2). 2.6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure

(2H₂O) は Mercuri 化不能なり。

(1) の際と全く同一處方により酒精を加へず、そのまま水浴上に加熱するに不潔なる黄色絮狀沈を析出す。更に 2.6-Dijod-4-sulfo-3-oxybenzoesäure (2H₂O) 1.5g, 水 24cc を追加、加熱せば一度絮狀沈は溶解するも暫時にして再び析出す、一時間加熱後濾過、水洗、酒精洗、エーテル洗。Ausb. (1). 0.1g.

母液真空蒸發乾涸せば黄綠色舍利別狀となる。純酒精 30cc にて灰褐色絮狀沈澱を析出せしめ濾過、酒精洗。Ausb. (2). 0.2g.

Ausb. (1). 性質

黄綠色不純度大なる粉末。水に不溶。

Hg と J との化合物と認めらるるも不潔にして確定し難し。

Ausb. (2). 性質

濾過洗淨酒精を去れば Harz 化する不潔の物質にし Mercuri 化反應を検出し得ず。

Ausb. (2). 母液性質

これ亦不純度大、且亦 Mercuri 化反應を検出し得ず。

本實驗による時は生成物質不可抗的に純度低下せるため斷定的に論じ難きも Mercuri 化不能又は極めて困難なりと考へらる。

(1930/2/11. 三共株式會社研究室)

會 務 報 告

昭和五年二月十五日午後五時より本會事務所に於て開催下記事項に就き議せり

一、本會細則第六條により役員會に於て 來年度役員候補者の選舉を行ひたるに下記の通り當選せり

會 頭 高 橋 三 郎