藥 學 雜 誌

第五十四卷 第四號 (累號六百二十六) 昭和九年四月發行

— 報 文 —

ケトン或はアルデヒドと 亞硝酸ソーダの混合物の還元 (第3報)

緒 方 章

細 井 千 代 馬

西 光 博

富 岡 七 郎

(昭和9年2月1日受理)

(東京帝國大學醫學部藥學科臟器藥品化學教室)

A. Ogata, T. Hosoi, H. Nishimitsu, und S. Tomioka:

Über die Reduktion des Aldehyd- oder Keton-Nitrite-Gemisches(III. Mitt.)

本誌第580號及び第586號に報告したケトン或はアルデヒドと亞硝酸ソーダの混合物の還元による Oxim の製法は此の反應を行ふ度毎に收得量にやや大な相違が生ずる。斯様な收得量の動搖は未だ反應條件及び反應機作の不明瞭なことに原因しているから此點を明にするために今回の實驗を行つた。又 Dimethylaminobenzaldehyd 及 Furfurol に就ても此反應を試験し且つ Benzaldehyd に就ては第2報の補遺試験を行ひその記載の一部を訂正した。研究に使用した裝置、方法等は大體第1報のときと同様とし、條件を種々に變へて行つた結果を綜合して記述すると、

1. Zn 及び NaNO_2 は第1報のときの様に Aceton に對し少くとも計算量の3倍を用ひないと還元に長時間を要し、收得量が悪い、又この割合が最經濟的である。

2. 1 回に全部の NaNO_2 及び Zn を加へると HNO_2 が必要以上に還元されることもあらうと思ひ Zn を數回に分けて加へたこともあるが操作の煩雜な割合

に收得量は良好でなかつたから一同に全部を加へる方がよい。(Fig. 1 参照)

3. 收得量を左右する最重要な因子は CO_2 の吸収条件である, CO_2 の吸収が徐々であると NH_2OH の生成が少量で NH_2OH の稀溶液が Aceton に作用するため Oxim は生成し難くなる, 又 CO_2 を通じないで Zn, NaNO_2 , Aceton の混合物を放置するだけでも強いアンモニア臭を發するから三者を混合した後長時間そのまま放置することはよろしくない, 則ち第 2 表 H_{31} を見るに, CO_2 の吸収は可良であるが Oxim の生成は即時に振盪を始めたときのものよりも少量である, 又 NaOH アルカリ性となすことも第 2 表 H_{10} 及び H_{11} によつて其不可であることがわかる, 故に反應液は最初より常に CO_2 で飽和される程度に酸性であることが必要である, NaNO_2 に比べて Zn の割合多く且つ CO_2 の吸収が速いときは NH_3 の生成は一般に増加するが, Oxim の量も亦増加し其生成の割合はアムモニアに比して Oxim の方が大となる, (第 1 表 N_4, N_3 及び N_6 比較), 斯様に CO_2 の吸収速度の大であることは Oxim の生成に好結果を與へるが振盪回数, 瓶内容と液量との關係, 液のアルカリ性の強弱等をも考慮しなければならぬから CO_2 の吸収速度だけでは Oxim の生成量を云々することは出来ない,

4. 還元中に NH_3 , NH_2OH の外 N_2O の様な低級の窒素酸化物を生じそれが瓶の空間に充満して CO_2 の流入を妨碍するため一定時間後には未だ Zn 及 NaNO_2 の殘留するに拘はらず CO_2 を吸収しなくなる, 故に還元操作中時々振盪を止めて此等のガスを驅出すると Fig. 1. H_1, H_2 に示されてゐる通り CO_2 の吸収速度は再び増加する, 反應瓶中に生ずるガスの主なるものは N_2O であつてそれ以外のものは N_2 であるらしい.

5. CO_2 の吸収速度は他の條件を一定にしても常に同一ではない, 其原因が奈邊にあるかを究め様と思ひ種々探究したが未だ的確に發見することが出来ないが炭酸亞鉛の少量を加へると吸収速度は一般に促進する, 然し Oxim の得量には大なる關係はない様である, 酸化亞鉛, 炭末等の添加は效果なく炭酸アンモン及びアルカリは却つて Oxim の收得量は減する.

6. 反應に使用した Aceton を全部 Oxim に變へるためには Aceton 1mol に對して NaNO_2 8.3mol Zn 11mol 則ち Aceton 3g に對して NaNO_2 30g, Zn¹⁾ 38g, H_2O 150cc の様な過剰を使用しなければならない, (第 4 表 (5) 参照)

1) 粉末亞鉛は ZnO , Pb 其他の不純物を含んでいるから常に計算量よりも幾分多くなる.

7. 此還元は CO_2 の水に溶解して生ずる水素イオン濃度に大なる関係があるから Aceton の様な不解離性液体が水に混じるときは其量如何によつて還元成績は大いに影響を受ける (第3表), 従つて Aceton に比べて NaNO_2 及び Zn の量の多いことが収得量を上げるに必要ではあるが, 又 6 項の様に Aceton に比べて水の多いことも収得量を上げる重要因子である. (第4表) 然し又水の量が多過ぎると Aceton 及び NH_2OH は共に稀釋されるから再び収得量は低下する.

8. 完全に CO_2 を吸収し終るまで振盪することは徒らに時を費すばかりである, 急速な CO_2 吸収は 4-5 時間で終つて爾後は吸収極めて徐々に行はれること Fig. 1. に見る通りであるから振盪は 4 時間で止める方が得策である.

9. 振盪回数, 還元瓶の形, 瓶中の液量と残餘空間の容積との関係も CO_2 の吸収速度に多大の影響がある. 瓶型はあまり大なる影響を與へないが瓶中の液が振盪の度毎に瓶壁に激突する様な形の瓶及び位置がよい. 此條件に適應するためには瓶の位置は直立又は横臥を避け
て振盪方面に 45° に傾けそして振盪方面に瓶口を向けるがよい. 振盪回数は 1 分間 240 回が最適當である.

以上の條件を定めた多數實驗中その代表的なものを集めたものが第 1 表及第 2 表である.

反應液中に生成する NH_3

Oxim をエーテルで抽出した反應殘液は苛性アルカリで強アルカリ性とし, 過剰の $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ を容れた受器中に蒸溜した後殘存してゐる $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ を N-NaOH で逆測した. 其の結果を第 1 表の NH_3 の行

に表示した. 表中 A/B の数を見ると短時間中に CO_2 を多く吸収したものは

Fig. 1 の實驗には Aceton 5g, NaNO_2 18g Zn (全量) 38g 水 100cc を使用した H は細井の實驗なることを示す

$\text{H}_2 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{H}_4$ の實驗では各々炭酸亜鉛 1g 宛を加へた圖中・は Zn を加へ CO_2 で反應瓶中のガスを新しく置換した點

第 1 表

番 號	NaNO ₂	Zn	H ₂ O (cc)	振 盪 (時間)	CO ₂ (cc)	NH ₃ (A) (g)	Oxim(B) (g)	添加物 (g)	A/B
N 7	1	1.2	120	15	3920	0.2502	1.4		0.18
N 5	"	"	"	"	3305	0.2956	1.3		0.23
N11	"	"	100	10	3260	0.1310	1.2		0.11
N10	"	"	"	"	2990	0.0826	1.7		0.05
N 4	2	"	120	15	4340	0.1344	1.7	ZnCO ₃ 2.0	0.08
N 3	"	"	"	"	3340	0.1181	1.4	" 2.6	0.08
N 6	"	2.5	"	"	8460	0.4927	3.2		0.15
N12	3	3.0	100	7	10060	0.1857	4.7	活性炭 0.5	0.04
N 9	"	"	"	10	9270	0.7340	4.3		0.17
N 8	"	3.0	"	"	8790	0.7452	4.0	炭末 1.0	0.19
N24	5	3.0	"	4	10300	0.3265	4.5	活性炭 1.0	0.07
N23	"	"	"	"	10250	0.4927	4.4	" "	0.11
N19	"	"	"	"	9950	0.1171	4.4	" "	0.03
N17	"	"	"	"	9930	0.1682	4.9	" "	0.03
N16	"	"	"	"	9900	0.1767	4.6	" 2.0	0.04
N21	"	"	"	"	9000	0.1328	4.5	" 1.0	0.03
N22	"	"	"	"	7600	0.1376	4.0	" 1.5	0.03
N18	"	"	"	"	7100	0.1043	3.2		0.03

第 2 表

番 號	Na- NO ₂	分加 回数	Zn	分加 回数	H ₂ O (cc)	分加 回数	振盪 (時間)	CO ₂ (cc)	CO ₂ 時間	Oxim (g)	Oxim (%)	
N 8	3	1	3	1	100	1	10	8790	879	4.0	64.5	
N 9	3	1	3	1	100	1	10	9270	927	4.3	69.3	
H31	3	1	3	1	100	1	3.5	6900	1971	4.5	71.0	15時間放置後アセトンを加へ振盪を始む NaOH1%液1ccを加へ16時間放置後振盪を始む " 2cc " 40時間 即時間振盪を始む
H10	3	1	3	1	100	1	3.5	7300	2086	3.3	52.0	
H11	3	1	3	1	100	1	3.5	3900	1114	3.0	47.0	
H27	3	1	3	1	100	1	3.5	7600	2170	4.8	76.0	
H12	3	1	3	3	100	1	10	8500	850	4.4	69.0	ZnCO ₃ 0.9
H 9	3	1	3	3	100	1	10	8800	880	4.6	72.0	
H 1	3	1	3	5	100	1	10	9800	980	3.7	58.0	
H 2	3	1	3	5	100	1	10	10200	1020	4.5	71.0	ZnCO ₃ 1g
H 3	3	1	3	20	100	1	10	10100	1010	3.7	58.0	ZnCO ₃ 1g
H16	4	1	4	1	100	1	5.5	7100	1291	3.9	61.0	16時間放置後アセトンを加へ振盪を始む
N36	5	1	3	1	100	1	4	6750	1688	4.1	66.1	
H35	5	1	5	1	100	1	3.5	7900	2257	4.9	77.7	ZnCO ₃ 1g
H15	5	5	5	5	150	5	4	7400	1850	4.7	74.0	ZnCO ₃ 0.3×5
H25	5	5	3	1	100	1	3.5	9100	2600	4.9	77.7	
H24	5	5	3	1	100	1	3	4800	1600	5.5	87.3	

NaNO₂ 及 Zn の行の数字は Aceton に對する此兩物質の計算量の倍数である
Aceton は全部 5g 宛を使つた. N は西光. H. は細井の實驗.

NH_3 の生成量に比べて Oxim の生成量の大きいことを示してゐる。

今使用する NaNO_2 の幾%が此反應中にアンモニアに変化するかを調べて見た(富岡)。第6表實驗 Nr.8 及9 に於て反應終末後, 瓶中に溶存するアンモン鹽をアルカリで分解し, $\text{N}/4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 120.12cc 中に蒸溜し $\text{N}/4\text{-NaOH}$ で逆測すると、

實驗 8: 逆測に使用した $\text{N}/4\text{-NaOH}$ 38.53cc

NH_3 で中和された $\text{N}/4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 81.95cc

發生した NH_3 0.3489g

則ち使用した NaNO_2 (30g) の 4.71%が NH_3 となる。

實驗 9: 發生した NH_3 0.3612g

使用した NaNO_2 (30g) の 4.87%が NH_3 となる。

上記の兩實驗では Oxim を除かずにアルカリ性にして蒸溜した。

Acetoxim 5g を水 200cc に溶かし、これに 15% NaOH 20cc を加へてアルカリ性として蒸溜しても受器中の H_2SO_4 を中和するガスを發生せず。又溜液につきネスラー試薬によつて NH_3 の有無を検しても全然 NH_3 の存在を認めないから Oxim を除いた後 NH_3 を遊離させる必要はない。

Aceton, NaNO_2 , Zn 及び H_2O の割合と收得量との關係。

Aceton の量を一定にして他の物質量を變へたときの結果は第一表に於て既述したが其他の結果を第3表に示す、

NaNO_2 、及び Zn H_2O を一定にして Aceton, 量だけを變へた結果(細井)

第 3 表

NaNO_2	Zn	H_2O	Aceton	Oxim	Aceton から計算した收得%
30g	38g	100cc	10g	2.5g	23
”	”	”	5	4.3	68
”	”	”	3	3.3	86

振盪瓶中の液量と空間の關係(細井)

振盪瓶空間容積と瓶内容物質の重量の比は振盪混和に大なる關係があるから Aceton 5g, NaNO_2 30g, Zn 38g, H_2O 100g の混合物の色々な量をとつて、振盪瓶(内容 500cc の梨子形コルベン)内容 1cc に對する混和物の重量と Oxim の收得量との關係を調べた。但し振盪瓶は振盪面に對して 45° に傾け瓶口を振盪方向に向け 1 分間に 240 回前後振盪した。

表 4 第
Aceton, NaNO_2 及 Zn を一定にして水の量を變へた結果(細井)

	Aceton	NaNO_2	Zn	H_2O	Oxim 收得平均量
(1)	5g	30g	38g	100cc	64%
(2)	"	"	"	150 "	66.5 "
(3)	"	"	"	200 "	58.7 "
(4)	3g	"	"	100 "	86.8 "
(5)	"	"	"	150 "	97.0 "
(6)	"	"	"	200 "	76.8 "

振盪瓶内容 1cc に對
する反應混合物重量
0.493g

Oxim 收得量

70%

0.442 "

97 "

0.411 "

88.6 "

0.326 "

89 "

0.245 "

84 "

即ち内容物が輕過ぎ或は重過ぎるときは共に收得量は不良で 0.442g/1cc のときが最良好である。

以上全部の實驗成績は Oxim を反應液からエーテルで抽出する場合 Oxim の揮散及び水溶液に溶殘するために起る損失量を考慮していない。今此損失量を知るため、純 Oxim をとり Zn , 水及び Oxim だけを混和し全く前記實驗の時の様に行つて其再收得量を檢した結果、使用した Oxim 5g に對し 0.1g 即ち 2% の損失の起ることがわかつた。故に本實驗に於て 97% の收得量を示すものは Aceton の殆んど全部が Oxim になつたものと見做すことが出来る。

還元瓶中に生成するガス(富岡)

先づ NaNO_2 , Zn , H_2O 及 CO_2 のみを振盪するとき如何なるガスが発生するかを檢した。これに使用する CO_2 に空氣が混じてないことを證明するために、完全に空氣を除いたと思はれる CO_2 3L を 50% KOH 溶液を充たした内容 30cc の Azotometer に通じたが Azotometer 中には定量し得べき氣體は残らなかつた。今この CO_2 を使つて反應を行つたとき生じたガスは第 5 表の通りである。

此實驗では CO_2 が吸収されなくなつたとき振盪を中止し、空氣が入らぬように注意して還元瓶中のガスを CO_2 2L を以て Azotometer 中に驅出し、30 分後その

第 5 表

Nr	NaNO ₂	Zn	H ₂ O	振盪時間	作用したCO ₂	生成したガス
1	12g	35g	80cc	8	8,3L	322cc
2	12	35	80	8	8,2	316
3	12	40	80	8	9,5	320
4	12	40	80	8	9,2	325
5	12	40	80	8	9,7	333
6	18	30	100	7	8,0	375
7	18	30	100	7	8,2	412
8	18	40	100	7	10,2	393
9	18	40	100	7	11,1	420
10	30	33	100	7,5	12,5	425
11	30	38	100	7	11,0	416
12	30	38	120	7	12,6	422
13	30	38	120	7	11,9	415
14	30	38	150	7	12,5	456
15	30	38	150	7	12,2	442

振盪回数: 毎分 240 回

目盛を読んだ。第5表のガスの體積はこのときの読みである。この場合使つた Azotometer は, 上部は直径 5,5cm. 長さ 30cm, 下部は直径 3cm, 長さ 25cm で 50% KOH 溶液は 700cc 使つた。

生成ガスの定性試験

ここに生成の可能性あるガスは大體窒素, 窒素の酸化物(特に N₂O 及 NO), NH₃ 及 H₂ 等が考へられる。

a. 生成ガスは無色で, 多少甘味のある臭氣を有し, マツチの餘燼は此ガス中で點火する。

b. 十姉妹(小鳥)を内容 300cc の三角コルベンに入れガス導入管をその底部迄插入して此ガスを通ずると約 4 分後(通じたガスの容積 350cc) に死ぬ。(富岡)

c. 内容 300cc の三角コルベンに體重 18g 内外のマウスを入れ, 更にそのコルベンを二孔のある硝子鐘に入れ, 一方の孔からガス導入管をコルベンの内部迄插入し, 先づ比較的少量のガスを通じた。この時氣壓は 759mm であつた。ガスを通じないときは 40 分經過後も何等運動に變化を認めなかつた(西光)。

i. ガス導入量 40cc.

ガス作用後の時間	マウスの状態の變化,
1 分後	變化ない.
8 „	呼吸深大となつてやや興奮する.
10 „	運動やや不活潑となる.
15 „	回復.
20 „	變化ない, 正常状態.

前回使用のマウスを空氣の流通の良い所に取出すと, 可成り中毒の進んだものでも大體5分間で元氣を回復する. 故に翌日同一動物で同様の實驗を繰返した.

ii. 導入ガス量: 最初 40cc, 5 分後 30cc, 總計 70cc.

ガス作用後の時間,	マウスの状態の變化.
1 分後	變化ない.
5 „	” ”
7.5 „	強度の迷遷状態に陥り運動不能.(再び空氣を送る.)
10 „	歩行可能.
20 „	恢復.

iii. 導入ガス量: 最初 50cc, 5 分後 30cc, 總計 80cc.

1 分後	變化ない.
5 „	” ”
10 „	弱迷遷状態, 運動困難.
13 „	空氣を送入すると.
20 „	恢復.

次に前と同様の裝置で, 比較的多量の生成ガスだけを通じた場合, 及ガスと空氣とを種々の割合に混合して通じた場合のマウスの状態變化を綜合すると(富岡).

(1) ガスだけの場合, (ガス導入の速度: 1 分間約 40cc).

{ 5 分後(200cc)	歩行不完全
{ 10 „ (400cc)	麻醉状態.

(2) ガス 250cc } を混合して通じると,
空氣 250cc }

{ 5 分後(200cc)	多少歩行不完全.
{ 10 „ (400cc)	歩行不完全.

- (3) ガス 300cc } を混合して通じると, (2) の場合と大差ない。
 空気 200cc }
- (4) ガス 400cc } を混合して通じると,
 空気 100cc }
- { 5 分後 歩行不完全.
 { 10 分後 殆んど麻酔状態.

以上の各試験でガス導入を止めた後直ちに空気を迅速に通じると 5 分以内に恢復する。

以上の實驗の結果, 生成ガス中に相當の N_2O を含んでゐる見込がついたので, 更に對照試験として, NH_4NO_3 を熱し, $NaOH$ 及 $FeSO_4$ 溶液で洗滌して得た N_2O で上記と全く同じ試験をしたがその結果は上の試験と大差のない結果を得た(富岡). 故に此ガスは大部分 N_2O であることがわかつた。

d. Carius 氏 (Abegg's Handbuch der Anorganischen Chemie. III Band, 3 Abteilung; Stickoxydul の項参照), に依れば N_2O の Alkohol 1 容に對する溶解度は, $23^\circ C$ に於て 2.8861 容である。

今目盛 30cc の Azotometer に Alkohol 100cc($24^\circ C$) を入れ 50% KOH 溶液上に集めたガスを通じた場合の結果は, 次の通りである。

之れによつて生	導入ガスの體積	溶解しないガスの體積	溶解したガスの%
成ガスの70%強	100cc	28cc	72%
は Alkohol に溶	100 „	26.5 „	73.5 „
解することを知	50 „	13.5 „	73.0 „
つた(富岡).	50 „	12.6 „	74.8 „
	30 „	8.1 „	73.0 „
	30 „	8.4 „	72.0 „

e. N_2O はストリキニーネによる動物の反射興奮性の亢進を緩和する作用があるからそれを試験した。

體重の殆んど相等しい二匹の健康な蛙の胸部淋巴腔に硝酸ストリキニーネ 0.05 mg を同時に注射し, その一方を試験ガスの氣流中(ガスの全容積 400cc)に入れ, 他方を皿上に放置すると後者は 5-8 分後先づ反射興奮性の亢進を認めたが, 前者では 7-15 分後始めてその現象が顯れた。然し最後には兩者共にストリキニーネ特有の麻痺に陥つた(富岡)。

f. NO の有無.

若し NO が存在するならば空氣に觸れると直ちに NO_2 に變化して少くとも淡褐色を呈すべきであるが、瓶中に生成したガスは空氣と混じても何等呈色しない。

又 NO を第一鐵鹽の水溶液中に導けば少くとも褐色になる筈であるが FeSO_4 の水溶液を入れた洗氣瓶中に空氣を混じないようにして此ガスを通じても變色を認めない。

今對照試驗として銅片と濃硝酸から發生させた NO と、 NH_4NO_3 を熱し NaOH 及 FeSO_4 溶液で洗滌して得た N_2O とを次の割合に混合して FeSO_4 溶液に通じてその呈色度を見ると、

$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2\text{O} \quad 273\text{cc} \\ \text{NO} \quad 60\text{cc} \end{array} \right.$	FeSO_4 溶液は黒褐色	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2\text{O} \quad 307\text{cc} \\ \text{NO} \quad 26\text{cc} \end{array} \right.$	淡黒褐色,
---	------------------------	---	-------

即ち 333cc 中 8% の NO を含む時は既に明かに NO の存在を認めるから瓶中に生成したガス中には NO は存在しないと云つても差支ない。

g. 生成ガス中の水素.

なる反應が進行するならば、 H_2 を生ずるであらうが、恐らくは直ちに HNO_2 に作用して之れを還元するために瓶中には遊離して存在することはないものと思ふ。

若し存在するとするなれば、 N_2O と混合するわけであるから點火すれば恰も爆鳴氣の様な反應を呈する筈であるが、點火しても左様な現象は見られなかつた（富岡）。

第 6 表

Nr.	アセトン	NaNO_2	Zn	水	振盪時間	CO_2	生成ガス
1	5g	18g	40g	120cc	8,2時	9,5L	452cc
2	3	30	38	120	8,0	9,1	450
3	3	30	38	120	7,5	8,2	455
4	3	30	38	120	7,0	8,2	450
5	3	30	38	120	7,6	8,1	446
6	3	30	38	150	8,0	8,3	438
7	3	30	38	150	6,7	7,5	442
9	3	30	38	150	8,0	8,6	456
8	3	30	38	150	7,5	8,4	458
10	3	30	38	150	7,3	8,2	451

振盪回数：毎分 240 回

以上の様な豫備試験をした後 Aceton を加へた場合, 即ち Oxim を作る時生成するガスに就いて同様の定性試験を行つた。

第6表の生成ガスを同様に定性試験をしたが N_2O , NO 及 H_2 に就いては上記の結果と大差ない結果を得た。

即ち NO 及 H_2 は存在せず, 又 N_2O に就いては麻醉作用. Alkohol に對する溶解度等殆んど同様の結果を得た。

第6表と第5表とを比較すると生成ガスの容積に差がない。第5表は嚴寒中に行つた成績で第6表は酷暑のときに行つた成績であるから氣温によつてガス容積の差を生ずることは當然であるが兩實驗のガス容積に差のないことは使用する大部分の $NaNO_2$ が NH_2OH に變化せずして N_2O になることを指示する。故に N_2O の生成を成可く低下させる様還元方式を變ぜねばならぬが此點に關しての研究は未だしてゐない。

N_2O 以外の殘ガス 30%弱に就て

生成ガスを Alkohol に通じて N_2O を除いた殘ガスは, 無臭の不燃ガスであるから大體 N_2 と考へられる。若し N_2 なりとすると如何にして之が出来たか2の途が考へられる。

即ち若し Acetoxim が尙還元されて, その一部分が Isopropylamin $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot NH_2$ となり之れが過剰に在る HNO_2 のために Isopropylalkohol と N_2 とに分解すると考へられる。然しこれは未だ實驗上證明してゐないし, 又 Aceton を加へなかつた實驗に於ても N_2O 以外のガスが存在するのであるから, 多量の CO_2 を使用し, 又實驗操作中には瓦斯閉塞液として水を使つてゐるから如何に注意しても多少の空氣(窒素)の混入して來ることは免れない。

以上の結果を綜合して考へると, 此反應に於て傍生するガスは大體 N_2O である。 N_2O は稍水に溶解するために Azotometer 中の 50% KOH 溶液にも多少吸收される。故に全ガス中の確實な割合はわからないが大體 N_2O は 75%程度で残りの約 25%は N_2 (空氣)であると考へらる。

p-Dimethylaminobenzaldovim (西光)

大體 Aceton のときと同様に處理すると Aldoxim が得られる。Oxim の還元されたときに生ずる Amin は Isonitril 反應を認めるだけで Amin の本體は掴み得なかつた。Oxim は反應終了後 Aether で處理しこれに溶けて來るものだけ

を集め 10% NaOH 液で抽出し此 Alkali 性水液に CO_2 を通じて析出させ充分に水洗すると直ちに殆んど純粹なもの (Fp. 143-144°) が得られる. 此還元反應では Aldehyd が水に溶けないからそれを溶解する爲めに $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を加へて見たが其量が多過ぎると Oxim の收得量は却つてゐるくなる. Aldehyd は 3g 宛を使つた.

Aldehyd に對しての NaNO_2 と Zn の量 (計算量の倍数)	$\text{H}_2\text{O}(\text{cc})$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{cc})$	收得量
NaNO_2 3. Zn 3.	20 40	18%
„ 5. „ 5.	60 60	87%
„ 8. „ 8.	75 0	72%

此實驗によつて得た Oxim 分析數.

物質	0.0935g	CO_2 0.2250g	H_2O 0.0624g	C% 65.63	H% 7.47	
„	0.0839	„ 0.2028	„ 0.0579	„ 65.92	„ 7.72	
„	0.0520	N 7.65cc (760mm12°)				N% 17.04
„	0.0486	„ 7.05cc (763mm12°)				„ 17.15
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ としての理論數				„ 65.81	„ 7.37	„ 17.07

又別に p-Dimethylaminobenzaldehyd と NH_2OH とから作つた Oxim と混融しても Fp. は降下しない.

Furfuraldoxid (西光)

新しく蒸溜した Furfurol 3-5g を使ひ種々條件を變へて實驗したが Aldoxim の收得量は微量でただ Furfurol と NH_2OH から作つた Aldoxim との Fp. を比較してその生成することを確認得た位に過ぎない. 又還元成績體を分離して行くと Furfuraldoxid を Na-Amalgam で還元して得た Furfurylamin と非常によく似た臭氣を放つ物質が多量の樹脂に混じて取れたから Furfurol を原料としたときには Aldoxim のみならず其還元成績體なる Amin まで到達するものようである.

Benzaldoxid (西光)

前記 p-Dimethylaminobenzaldehyd より Oxim を作るとき Aldehyd を溶かすために使ふ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は少量の方却つて Oxim の收得量よきことから考へて Benzaldehyd を原料とするときにも $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 量を減じ或は使はぬ方が收得量よろしからずやと考へ本誌第 50 卷第 12 號に報告した Benzaldehyd. と NaNO_2 の還元を繰返して見た. 其操作法に前報と幾分の相違があるから改めて報告する.

C_2H_5OH を全く使はないとき

振盪瓶内容 1L. Benzaldehyd 18.4g Zn 末 50g $NaNO_2$ 12g 水 50cc, 25% 醋酸
(氷醋酸として 88g. 少量づつ加ふ).

反應が終つて後 Na_2CO_3 で中和し濾過せずそのまま Aether で抽出し $NaHSO_3$
で充分に Aldehyd を去り Aether を蒸溜し α, β Diphenyl- α -oxy- β benzylamin-
oäthan (A) と油状物質を得. 油状物の Aether 溶液を NaOH 液で抽出し此ア
ルカリ液に CO_2 を通すると Benzaldoxim を析出す. 残つた Aether 液を脱水
し HCl ガスを通じると少量の (A) を含む Dibenzylaminchlorhydrat (B) を得.
收得量 (A) 0.3g, Oxim 2.4g, (B) 0.4g.

稀 C_2H_5OH 溶液としたとき

C_6H_5-CHO 18.4g を純 C_2H_5OH 10cc に溶し $NaNO_2$ 12g + 水 50cc 溶液を加
へ前記の様に處理す.

反應が終つた後濾過し残渣を 85% C_2H_5OH で洗ひ濾液と洗液を合して C_2H_5
OH を蒸溜し析出した油を Aether にとり NaOH 液で Aether 溶液を充分に抽
出し CO_2 で Oxim を析出させる. 前に油を Alkali で除いた酸性の水溶液は
Alkali 性となし水蒸氣蒸溜し溜液を HCl で酸性とし蒸發して Benzylamin (C)
及 Dibenzylamin (B) の混合物を得. 收得量 Oxim 2.8g (B) + (C) 1.3g. (A) も
得たが秤量せず.

第2報の訂正. 第2報に α, β -Diphenyl- α -oxy- β -bhenzylaminoäthan の Fp. を
226-228° と發表したが稀 C_2H_5OH から數回再結晶を繰返した結果 Fp. 232.5-
233° に昇つた. 其分析數も理論數とよく一致するから茲に訂正する.

正 誤

五十四卷第二號(NO. 624)

頁	行	誤	正
79	下より 10 行	d-6-Oxo-campher	d-5-Oxo-campher
86	上より 6 行	Zp. 235-231°	Zp. 235-236°
88	下より 6 行	scientific	Scientific
96	下より 3 行	Fp. 250°	Fp. 205°