焦性没食子酸アンチモンの構造研究

高 木 誠 司

長 瀬 雄 三

(東京帝國大學藥學科高木研究室)

(昭和 11 年 3 月 10 日受理)

Seisi Takagi und Yuzo Nagase: Über die
Konstitution des Antimonpyrogallats.

焦性没食子酸アンチモンに關しては古くは Rosing¹⁾, Causse²⁾, 近くは Feigl³⁾, Christiansen⁴⁾ の報告あり. 孰れも其組成を $C_6H_5O_4Sb$ なりとなし, Feigl 以外の三氏は其構造式として (I) 式を想定せり. 獨り Feigl は本物質が錯鹽なるべきを想像し (II) 及び (III) の兩式を提出し殊に (II) 式が適當なるを述べたり.

(I)

(II)

(III)

然れども之等構造式の設定に對する積極的根據は何等あらざるなり.

余等は Dermatol⁵⁾ 並に次没食子酸蒼鉛⁶⁾の構造研究に用ゐたる方法を應用し, 焦性没食子酸アンチモンの構造を追試し類型の物質たるを明にするを得たり.

余等は吐酒石を Pyrogallol に作用し焦性没食子酸アンチモンを白色微細結晶として得たり. 之を素焼陶板上に常溫に於て風乾せしめせしたる後, 之を結晶水の測定並に元素分析に附し $C_6H_5O_4Sb + \frac{1}{2}H_2O$ なる組成を決定せり. 即ち之は文獻記載よりも半分子の水多し, 次に之を 110° に於て乾燥せる後分析せしに文獻記載の $C_6H_5O_4Sb$ に一致するを知れり.

茲に得たる物質は NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 等アルカリ性溶液に澄明に溶解す. 元來三價のアンチモン鹽類は NaOH 等強アルカリには亞アンチモン酸アルカリとなりて溶解すれども, NH_4OH , Na_2CO_3 等の弱アルカリには全溶せずして亞アチモン酸を沈澱す. 従て焦性没食子酸アンチモンは單なる Phenolat に非らずして錯鹽なるべきを思はしむ.

焦性没食子酸アンチモンは焦性没食子酸蒼鉛と異りて微量水に溶解し其溶液はリトマス紙に對して弱酸性を呈す. 又其溶液は $FeCl_3$ により汚褐色を呈す. 之は溶液中に少しく錯解離する

に依るべし。又 NaOH アルカリ性溶液に於てデメチル硫酸を作用せしめたるに Pyrogallol の Trimethyläther を得たるも, Mono- 或は Di-methyläther を證明し得ず。従て Pyrogallol の 1-2 箇の HO-基の遊離し居るを證し得ず。而して Trimethyläther の生成は檢體の 1 部分解するに依るものと解釋し得べし。即ち 3 箇の HO-基は同等に陰蔽せられあるものと考へ得べし。

次で NH_4OH アルカリ性溶液に於て Ba 鹽を製し得たるを以て其 Ba 及び Sb を分析せるに $[\text{SbC}_6\text{H}_4\text{O}_4]_2\text{Ba}$ なる組成に適合するを知れり。

更に他方に於て柴田雄次教授等⁷⁾の吸収スペクトル法を, Dermatol の研究に利用したると同様に, SbCl_3 及び Pyrogallol の各 0.01 Mol グリセリン溶液を各種容量比に配合したるものに適用せり。茲に得たる吸収端の波長曲線は Sb:Pyrogallol が 1:1 のとき極大を示す。即ち此比率に於て錯鹽が成立するを知れり。其曲線圖は實驗之部にあり。

余等は以上の事實により焦性没食子酸アンチモンが其對應する蒼鉛鹽と全く同型の構造式を有すべきを類推して、之に下記の式を與へんとす。

此式を以てすれば所謂焦性没食子酸アンチモンの化學名は Pyrogallo-monohydroxo-antimonigesäure と稱し得べし。且つ此式を以て其諸性狀を凡べて容易に説明し得ること Dermatol 及び焦性没食子酸蒼鉛の場合と同様なるを以て其記述を茲には省略す。

實 驗 之 部

Sb-Pyrogallat の製造及び性狀

吐酒石 13.0 g を水約 200 cc に溶解したる液を Pyrogallol 約 0.5 g を水約 15.0 cc に溶解し 40-50° に加温せる溶液中に激しく攪拌しつつ徐々に注入す。然る時は徐々に白色微細結晶析出し、(其得量は理論値に對し 30 分間放置後には約 45% に達し 4 時間放置後には約 78% に達す)。茲に得たる結晶を初め 2 回傾瀉法により水を以て洗滌し次に濾過して溫湯を以て充分洗滌したる後、素焼陶板上に乾燥せしむ。

Sb-Pyrogallol の性狀

多量の水と煮沸する時は溶解してリトマス紙に對して微酸性を呈す。之に H_2S を通ずる時は硫化物コロイド狀に且つ不完全に沈澱す。

熱湯に溶解せる溶液は FeCl_3 により汚褐色を呈し、 KMnO_4 液を脱色し、且つ AgNO_3 を還元す。

アルコール、エーテル等の有機性中性溶劑に全く溶解せず。

本物質は過剰の酒石酸に熱時溶解し, 其溶液に Na_2S を加ふれば Sb_2S_3 を沈澱す.

HCl には透明に溶解し, H_2SO_4 又は HNO_3 には透明に溶解せず(亜アンチモン酸の析出に因る).

NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH に透明に溶解し, 亜アンチモン酸を析出せず.

結晶水の測定 素焼陶板上常温に於て乾燥せる物質に就て:

物質	3.4792 g	110° に乾燥後	3.3578 g	減量	0.1214 g	$\text{H}_2\text{O}\%$	3.48
理論値	$\left[\text{HO-Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ として						3.31

元素分析 (1) 常温に於て乾燥せるものに就て:

物質	0.1907 g	CO_2	0.1847 g	H_2O	0.0339 g	C%	26.42	H%	1.99
	0.1236		0.1192		0.0234		26.30		2.12
理論値	$\left[\text{HO-Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ として						26.48		2.23

(2) 110° に於て乾燥せるものに就て:

物質	0.3004 g	CO_2	0.3006 g	H_2O	0.0521 g	C%	27.29	H%	1.94
	0.2774		0.2758		0.0425		27.12		1.72
理論値	$\left[\text{HO-Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H}$ として						27.40		1.92

アンチモンの分析 重量分析法に由り Sb_2S_3 として定量せり.

一定量の物質を過剰の酒石酸に加熱溶解せしめ, 之に濃 HCl 約 1 cc を加へ全量を水を以て約 250 cc とし煮沸する迄加熱したる後熱時 H_2S を導入す. 熱溶液が全く冷却するに至る迄 H_2S を導入し飽和せしめたる後(約 30 分—1 時間)沈澱をグーチ坩堝中に濾過捕集し H_2S を飽和せる 5% CH_3COOH を以て 2-3 回洗滌し, 更に水を以て 1 回洗滌したる後, 空気不含炭酸ガス氣流中に於て最初 100-130° に於て 2 時間, 次で 280-300° に於て約 2 時間加熱乾燥せしめ恒量を得るに至らしむ.

(1) 常温に於て乾燥せるものに就て:

物質	0.7308 g	Sb_2S_3	0.4543 g	Sb%	44.56
	0.3577		0.2228		44.65
理論値	$\left[\text{HO-Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ として				44.81

(2) 110° に於て乾燥せるものに就て:

物質	0.4655 g	Sb ₂ S ₃	0.2998 g	Sb%	46.17
	0.7326		0.4711		46.10
理論値	$\left[\text{HO-Sb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H として}$				46.35

Sb-Pyrogallat のメチル化試験

Sb-Pyrogallat 約 10 g を窒素気流中に於て 20% NaOH 20 cc に溶解せしめ、此上に徐々にヂメチル硫酸 10 cc を注加し、時々冷却しつつ約 3 時間振盪したる後、稀 HCl を以て酸性となす。茲に得たる鹽酸酸性溶液にクロロホルムを加へて數回振盪浸出す。

クロロホルム可溶部分は之よりクロロホルムを溜去し、エーテルより再結晶を行ひ、無色結晶を得たり。此結晶は水に不溶にして FeCl₃ によつて着色せず且つ全く還元性を有せず。其 Fp. 44° にしてトリメトオキシベンゾールと混融するに Fp. 45° を示す。故に茲に得たる結晶はトリメトオキシベンゾールに一致せることを確定せり。其收得量 1 g 強。

次にクロロホルム不溶部分は之をエーテルにて數回振盪浸出し、エーテル層よりエーテルを溜去するに帶褐色残渣を留む。此残渣を酒精より 2 回再結晶し無色結晶を得たり。此結晶は水に可溶にして FeCl₃ により暗綠色を呈し、又還元作用を呈す。其 Fp. は 131° にしてピロガロールと混融するに 131° を示す。故に其結晶はピロガロールなることを確定す。其收得量 2 g 弱。

Sb-Pyrogallat の Ba 鹽

Sb-Pyrogallat 5 g を窒素気流中に於て NH₄OH (10%) 約 15 cc に溶解し之に熱湯約 50 cc を加へたる後、之に Ba(OH)₂·8H₂O 3 g を炭酸不含の蒸溜水約 20 cc に溶解せる熱溶液を徐々に注入す。茲に生成せる白色無定形沈澱を窒素気流中に濾過し Ba(OH)₂ 稀溶液にて數回洗滌し、溫湯を以て 1-2 回洗滌後減壓下に乾燥せしむ。

茲に得たる白色沈澱は不安定にして水分の存在に於て空氣に觸れて速に褐變す。アルカリ溶液及び酸に可溶、水に殆ど不溶なり。

Sb 及び Ba の定量 Sb-Subgallat の Ba 鹽の場合 (218 頁参照) と同様にアンチモンは Sb₂S₃ として、又バリウムは BaSO₄ として重量分析法により定量せり。

物質	0.3964 g	Sb ₂ S ₃	0.2019 g	BaSO ₄	0.1414 g	Sb%	36.51	Ba%	20.99
理論値	$\left[\text{HO-Sb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{Ba として}$					36.84		20.78	

吸収スペクトル法による錯鹽生成の證明

Dermatol の構造研究に於て述べたると同様に操作せり、即ち石英分光器 (Adam Hilger 製 E 31) 及び 10 cm の觀測管を使用せり。檢液としては SbCl₃ の 0.01 Mol グリセリン溶液及び Pyrogallol の 0.01 Mol グリセリン溶液を次記の容量比に配合したり。其曲線圖次の如し。

文 献

- 1) Rosing: C. r. 46, 1140 (1858)
- 2) Causse: Ann. chim. phys. [7] 14, 551, 560 (1898)
- 3) Feigl: Fr. 64, 41 (1924)
- 4) Christiansen: Am. 48, 1358-69 (1926)
- 5) 本誌: 56, 92 (昭和 11 年 2 月號)
- 6) 本誌: 56, 202 (昭和 11 年 3 月號)
- 7) 柴田雄次, 井上敏, 中塚佑一: 42, 983 (大正 10 年); 日本化學輯報 1, 1; 木村健次郎: 化 54, 1 (昭和 8 年); 高木, 長瀬: 本誌 56, 95 (昭和 11 年 2 月號)