Fp. 88°.

松材反應 Ehrlich Reaktion 共に陽性なり.

Subst. 3.365 mg	CO ₂ 7.778 mg	H ₂ O 2.031 mg
	Gef. C: 63.04	H: 6.75
C ₈ H ₁₁ O ₂ N として	Ber. C: 62.7	H: 7.2 N: 9.2
Subst. 3.984 mg	Vol. N: 0.317 c.c. 13.5°	762 mm. Gef. N: 9.3%

有機硫黄酸に関する研究（附記 硫黄酸の殺菌作用） （過酸化水素と有機硫黄化合物との反應¹⁾ 第四報）

北 村 良 一

「北村化学研究所（大阪）」

（昭和 11 年 12 月 10 日受理）

R. Kitamura: Über die Reaktion zwischen Organischen Schwefelverbindungen
und Wasserstoffsuperoxyd (IV. Mitteil.) Untersuchung über Thiosäuren.

有機硫黄酸は其の分子中各次の如き原子團を持つて居る.

但し I, II は遊離酸並其の鹽類に於ては Tautomerie で兩型の平衡状態にある事は Hantsch u. Scharf (B. 46, 3570) が分光化学的に提唱せる處である²⁾. 以上は何れも S に隣接せる C-Atom に二重結合が存在する, 如斯結合状態にある S-Atom は著者の H₂O₂-Reaktion により容易に定量的に H₂SO₄ となりて脱硫され次式に従ひ對應カルボン酸に轉換する事は第三報反應の機作に就て詳論せる處より明瞭である.

既に第一, 第二報に於て Thioessigsäure, Thiobenzoessäure に就ての反應並類似の構造を有する Thion-thiol-kohlensäure の誘導體たる Kalium-xanthogenat に就ての定量的實驗を記述したが,

1) 第一報, 本誌 54 卷 1 頁; 第二報, 本誌 54 卷 98 頁; 第三報, 本誌 55 卷 300 頁.

2) 硫黄酸(並カルボン酸)の構造に関する著者(北村)の見解は別に論議の機會ありと思ふ.

本編に於ては引續き本屬化合物に就て定量的研究を行ひ 何れも例外無く脱硫反應完全に進行し嚴密に定量的に H_2SO_4 を生成する事を明にし所期の目的を達した。

本實驗に供せる化合物は次記の通りで何れも著者の自製せる物質を使用した。硫黄酸エステルに就ては稿を改めて述べる。

(1) Thioessigsäure	(6) Methyl-Xanthogensaures Kalium
(2) Thiopropionsäure	(7) Aethyl- " "
(3) Thiobenzoessäure	(8) Propyl- " "
(4) Dithio-carbamidsaures Ammonium	(9) Isoamyl- " "
(5) Phenylldithio- " "	

文献を按ずるに 1-3 の化合物は今日に至る迄未だ純粹の状態に製出せられたることを聞かない。従て其等の物理的恒数は正確でない。眞正硫黄酸の大部分は同様の状態にある。

これ其の精製殊に對應 O 酸との分離困難なる爲である。著者は本實驗の必要上之等の純品を得んと欲し其の精製に當り新に低壓蒸溜法を試み Thioessigsäure, Thiopropionsäure の純品の合成に成功し Thiobenzoessäure には恐くは其の Hydrat に達した。著者の経験から考へると文献記載の舊來の物質は何れも可なり不純な品質であつた様である。

(I) Thioessigsäure は A. Kekule (A. 90, 311 [1854]) により初めて醋酸と P_2S_5 とより合成され Kp. ca. 93° と稱し部分分析を行ひ S. 41.3% (Ber. 42.13), Pb 鹽より Pb 58.8% (Ber 57%) なる値を得た。5 年後 C. Ulrich (A. 109, 273 [1859]) は CH_3COOH と P_2S_5 とを 2 時間加熱後蒸溜して Kp. 93° の物を集め純品を得たと稱して居るが分析を行はない、單に無色のものを得たる記載に止まる。如斯長時間加熱すれば一旦生成せる Thioessigsäure は更に P_2S_5 の爲分解するから合成法としては不合理である。其の後 Kekulé u. Linnemann (A. 123, [1862]) は再び CH_3COOH 1 分と P_2S_5 2.78 分 (理論量の 3.7 倍) との混和物を溫め反應の生起するや爾後自然發熱に任して溜出せしめ一回再溜して $92-95^\circ$ の溜分を Thioessigsäure となし $95-110^\circ$ の部分を其の不純品と述べて居るが分析を行はなかつた、Ostwald (Ph. ch. 3, 182 [1889]) は Elektrisches Leitvermögen を, K. Auwers (Ph. ch. 30, 532 [1899]) は本品の K_1 oskopisches Verhalten を檢定せるも其の品質に就ての記述は爲されて居ない、然るに其の後に至り P. Walden (Ph. ch. 46, 137 [1903]) は Thioessigsäure の Leitfähigkeit, Elektrizitätskonstante 等を測定するに當り Merck 製品を常壓分溜して (I) $92-95^\circ$, (II) $96-99^\circ$ (主溜分) (III) $100-108^\circ$, (IV) $108-117^\circ$ の各溜分を得て (II) を供試材料として居る。其の他何れの文献に於ても純品を得たる確實なる記録を見ないのみならず Thioessigsäure 自身の分析すら行はれて居ない。上記 Kekulé の S と Pb の分析数が唯一のものである。然れども著者の實驗によれば ca 93° に溜出したる物質は後述の如く著しく不純である。Thioessigsäure は有機 S 酸の代表者として O 酸に於ける Essigsäure と同一の地位を占むるのみならず學術

上、實用上各種の目的に汎用さるる重要な化合物なるに拘らず今日迄かかる不純の状態のままであつた。

著者は先づ本品を Kekulé u. Linnemomn の法を改良せる R. Schiff 法 (B. 28, 1204 [1895]) により醋酸と P_2S_5 の同量に硝子屑半容を混じ蒸溜して製した、然し反復劇温蒸溜を行ふも一定の Kp. を示すに至らない、Schiff 氏も Kp. 92-97° のものを純品と看做して使用して居る。著者は 5 回再溜を行ひ 89-95° の溜出品を試に分析に供用した即前報に記述の方法に従ひ試量の約 0.01 mol-Lös. に於て KOH 液及 H_2O_2 液を室温作用せしめ生成 H_2SO_4 を $BaSO_4$ として定量すると其の成績次の通りで計算量の約 89% に過ぎない。

實驗番號	I	II	III
S% { Gef.	37.48	37.49	37.59
{ Ber. (C_2H_4OS)	42.13		

次に Kahlbaum 製品を再溜し (90-95° にて約 $\frac{2}{3}$ を溜出し残餘は 110° を昇る) 92-95° の溜分を供試品として著者の H_2O_2 法の標準法 (Probe 1 mol + KOH 4 mol + H_2O_2 10 mol, 全溶液中物質の mol 濃度 0.01, Temp. 20°) にて (1) $BaSO_4$ として, (2) 滴定法により反應の爲生成せる H_2SO_4 を定量し併せて (3) Carius 氏法, (4) P. Klason u. T. Carson (B. 39, 738 [1906]) の Jod 法 (SH 型 S の定量) をも施行し對比すると其の成績次の如く何れの分析法も互に良く一致して居るが純度 83% 強を示すに過ぎない。

分析方法	S%
(1) 北村 H_2O_2 重量法	35.06
(2) „ „ „ 容量法	35.10
(3) Carius 氏法	35.16
(4) K. C 氏 Jod 法	35.38

以上の如く試製品、市販品共に純度低く Thioessigsäure と Essigsäure とは普通の常壓分溜法にては完全なる分離困難であると思はれる於茲著者は上記 Schiff 氏法による粗製品又は CH_3COOH 1 分と P_2S_5 0.45 分 (平衡量) を油浴中緩和に蒸溜し更に分溜して得たる 97° 以下の溜分を再三常壓分溜して其の主溜分 87-92° の物を集め之を更に CO_2 氣流中減壓分溜に附する事二回 Kp. 26-27° (35 mm) のものを得た。之を常壓で分溜すると Kp. 87.5-88° を示す。之が分析の結果は S 量稍不足の氣味あるも先づ純品と見て差支ない。

	C	H	S	
Gef.	31.12	5.59	41.51 (carius)	41.57 (北村 H_2O_2 法)
Ber.	31.54	5.30	42.13	

Thioessigsäure の精精に當り反復分溜するも尙 S 量僅微乍ら不足する事がある。之が原因は水分の混入に基くもので CH_3COSH と H_2O の蒸氣張力は相接近せる爲單なる分溜法のみでは完

全なる分別困難である。最近著者は次の方法により簡易なる精製に成功した、即ち $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{P}_2\text{S}_5$ の蒸溜粗製品を減壓蒸溜せず直ちに Gelodetz 氏の分餾管にて常壓分溜する事二三回、得たる $87-90^\circ$ の主溜分に少許の P_2O_5 を混和し暫時放置、脱水後傾斜して蒸溜せば Kp. $87.5-88^\circ$ 不變に溜出する。

Thioessigsäure は無色透明、特異の不快臭あり比重 D_4^{20} 1.0592 (Beilstein には D^{10} 1.074 [Urlich]), Thioessigsäure の Kp. は從來 93° とされて居るが此の溫壓に不變に溜出し得るものでない、此の附近に出て来る物の品質は前述の如く著しく不純である且 93° は次の計算よりするも高きに失する。著者の Kp. $87.5-88^\circ$ は著者が S-Säure と對應 O-Säure との Kp. の差を實驗的に約 32° 同列に於ける CH_2 の差を $20-22^\circ$ と定めたる計算に良く一致する (次項 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COSH}$ の項参照)

Thioessigsäure を CH_3COOH に轉換する ($\text{CH}_3\text{CSOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COSH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$) 著者の H_2O_2 反應の標準法 (0.01 mol-Lös) に於ける反應完結時間は 50 分である。

(II) Thiopropionsäure に就ては現今に至る迄殆ど文獻記載を見ない只 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ に COS を作用せしめ次で稀硫酸にて分解して Triethylcarbinol を合成せる際傍生せる刺激性 S 様臭ある不純なる油分を $\text{C}_2\text{H}_5\text{COSH}$ ならんと推測せる記載あるのみである (Weigert, B. 36, 1009 [1903]).

著者は $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 1 分と P_2S_5 0.65 分の混和物(平衡量)を油浴の溫度 $120-135^\circ$ にて蒸溜し溜出物を常壓再溜 2 回にて主溜分 $107-109^\circ$ のものを得た之を更に CO_2 gas を通じつつ減壓蒸溜 3 回反復し Kp. 34° (41 mm) のものを分析に供した。

分析方法の種類	發見 S%
北村法	35.52
Carius 法	35.31
Jod 法	35.49
Ber ($\text{C}_3\text{H}_6\text{OS}$)	35.60

無色透明特異の臭ある液體、水に難溶、酒精エーテルに易溶、比重は D_4^{20} 1.0211, Kp. $107-108^\circ$ である、今 C_2-C_4 の S 酸、O 酸を列記し各の Kp. を縦横に相比較すると O 酸~對應 S 酸= 32° 、又同列に於ける CH_2 の差は兩酸共に $20-22^\circ$ で規則正しい關係を視る。

C の数	O-酸	S-酸	Δ (O-酸~S-酸)
$\Delta 20-22^\circ$ { C_2	118.7°	$87.5-88^\circ$ (北村)	31°
$\Delta 22^\circ$ { C_3	$140.5-141^\circ$	$107-108^\circ$ („)	$32.5-34^\circ$
$\Delta 22^\circ$ { C_4	162.5°	ca 130° (Ulrich)	32.5°

Thiopropionsäure より $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ に轉換する H_2O_2 反應の標準法 (0.01 mol) に於ける反應完結時間は Thioessigsäure と同様 50 分であつて反應進行の曲線も全く此の兩者に於て相一致

する。即ち此の兩 S 酸では Tautomerie の平衡状態が全く同様であると考へらる。

(III) Thiobenzoessäure 本化合物の生成に就ては古來多數の記録あるも大部分は他種反應の傍生物として得たるに止まる。

獨り Engelhardt, Latschinow, Maryschew 法 (Z. 1868, 354) を改良したる Kym の法 (B. 22, 2533 Anm.) のみ粗製品の合成法として用ふる事が出来る。即ち C_6H_5COCl に冷時酒精製 KSH を加へ析出する KCl を濾別し濾液を蒸發して殘溜せる C_6H_5COSK を HCl にて分解し分離せる油狀の Thiobenzoessäure を氷冷固結せしめ空氣中に乾燥すと報告せらる。然るに Thiobenzoessäure の分析に就ては現今に至る迄何れの文獻にも其の形跡を見ない。Thiobenzoessäure なる事を證明する多くの記録は何れも捕捉し易き其の Disulfid に變じて分析して居る。只 Busch (B. 29, 2150 [1876]) のみ其の NH_4 鹽 (Fp. 118°) として N の分析を施行してゐるのみである。然るに著者は上記 Kym 等の合成法を実施するに當り本化合物が空氣中に於ける著しき酸化性に鑑み空氣を遮斷し H 又は CO_2 氣流中にて充分注意操作したるにも拘らず其製品の純度は 80-85% に過ぎ無かつた。況んやかかる注意を缺き空氣中に露出せしめたる過去の先人の製品は一層不純なる可く明に本化合物の純品は今日に至るも完成されて居ない。

著者は上記注意の下に獲たる粗品を CH_3COSH と同様に CO_2 氣流中減壓蒸溜に附すると主溜分の Kp. 120° (31-32 mm) を示す。此の減壓蒸溜を 3 回反復し得たる製品の組成は次の通りである。

製品番號	C	H	S%		$C_6H_5COSH\%$	
			(北村法)	Carius 法	Jod 法	滴定 (酸度)
I			22.20	22.51		
II			22.19	22.44		
III			—	22.20	96.0	
IV	57.84	4.92	22.33, 22.67		96.5	96.5
Ber.						
(1) $C_7H_6O_3 + \frac{1}{3}H_2O$ として	58.28		4.66	22.24	95.82	
(2) $C_7H_6OS + \frac{1}{4}H_2O$ „	58.89		4.59	22.46	96.83	
(3) C_7H_6OS „	60.82		4.38	23.22	100.0	

上表各數値と Kp., 溶解度等を綜合せば C_6H_5COOH , $(C_6H_5COS-)_2$ の存在を認めず、水分の存在を肯定する而して各製品が常に同一鋭敏なる Kp. と (一層低壓の場合にも然り例へば 0.22-0.25 mm で $49.5-50^\circ$ を示す) 同一の分析値を示す事により水分は單なる混合物にあらず恐くは一種の Hydrat ならざるやを疑はしむ。因て之が脫水を企て二三の實驗を試みたるも空氣に觸るれば容易く變化する故操作困難にして未だ成功するに至らない其の斷定は後日の實驗に待つ。

Thiobenzoessäure より $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ に轉換する H_2O_2 反應は其の標準法 (0.01 Mol の) に於て反應完結時間は 90-100 分である。即ち Benzol 核の影響の爲脂肪列 S 酸のそれより稍延長する。反應成績體の抽出は Thiobenzoessäure 1 Mol を 4 Mol の NaOH 液にとかし常溫にて計算量 (4 Mol) の H_2O_2 液を添加する。反應全液中物質の濃度 0.2 Mol-Lös で行ふと可なり發熱するから冷水で冷却するを要す。暫時後酸性にすると計算量に近い化學的純粹の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (Fp. 121.5-122) が容易に得られた。

(IV) Dithiocarbamidsaures-Ammonium.

Dithiocarbamidsäure の構造は次の如く考ふる事が出来る。

I は強力なる Chromophor >C=S の存在により有色で (II) は >C=N を有するも之のみでは發色せず無色と推定すべきである。遊離酸が無色なる事は多分に II 型に過すべく其の水溶液は容易に HSCN に變ずる事も此の式に一致する $\text{HN}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SH} \\ \searrow \text{SH} \end{array} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HN}=\text{CS} \rightarrow \text{HSCN}$ 又 NH_4 鹽が黃色なるは可なり I 型に過せるものと考へらる。兩型共前述の如く著者の反應により定量的に容易く 2S を脱硫して Carbamidsaures- NH_4 となる筈である。定量的實驗の結果は之に一致する。以下記述の Dithiosäuren にては一分子中 2 原子の S を保存する故 1S:10 H_2O_2 を以て其の標準液と定めた。此の場合 (4KOH の存在) 本化合物の反應完結時間は 20 分であつた。

(V) Phenylthiocarbamidsaures-Ammonium.

本物質の Tautomerie の状態、色相、化學的性質等全く Dithiocarbamidsäure と相似の關係にある。 NH_4 鹽は前項 IV に加ふるに C_6H_5 基を有するに拘らず其の黃色度は IV より更に弱いのは I 型に過せる程度が $\text{NH}_2\text{CSSNH}_4$ に比し少いと思はれる。

アルカリ性 H_2O_2 反應にては當然次式に従ひ定量的に H_2SO_4 を生成し反應完結時間は 0.01 Mol の標準法にて 40 分である。

此の際少許の Diphenylharnstoff を傍生する事を證明した。

このものの生成には亦次式をも考へ得。

(VI) Methyl- (VII) Aethyl- (VIII) Propyl- (IX) Isoamyl-Xanthogensaures Kalium
 之等の化合物にアルカリ性 H_2O_2 反応を試む時 Aetzalkali の存在と Carbonat の時とは反應狀況に差別がある。即ち 0.01 Mol の標準法にて ($1\text{S}:10\text{H}_2\text{O}_2$) 反應速度を測定するに當り Aetzalkali にては ROCSSK 1 Mol に對し 4KOH の割合にて既に反應所期の如く圓滑に進行し 8KOH を用ふるも同一速度である。反之 K_2CO_3 を供用した場合は $3\text{K}_2\text{CO}_3$ 以下にては白濁し生成 H_2SO_4 量減少す。 K_2CO_3 の量少なき程白濁著明となり (Dixanthogen の生成か) $3.5\text{K}_2\text{CO}_3$ 以上にては然る事なく KOH の時と同様透明圓滑に定量的に脱硫反應進行する。

反應完結時間は次の各割合にては何れの化合物も殆んど同一で 35 分を示した。又 (1) 4KOH と (2) $3.5\text{K}_2\text{CO}_3$ の間にも殆んど區別が無い。

(1) ROCSSK 1 Mol + 4KOH + $2\text{H}_2\text{O}_2$ Temp. 20° 全液中檢體の濃度 0.01 Mol

(2) " " + $3.5\text{K}_2\text{CO}_3$ + " " " "

以上記述の各化合物反應完結時間の決定には一二の物を除き常に先づ生成 H_2SO_4 量の滴定により反應速度を定め更に之により知りたる大體の完結時間と其の前後に於ける各時間の反應溶液に就て一々 H_2SO_4 の重量分析を施行して定め精確を期した、以上を反應完結時間の速さの順に列記すると次の通りである。

物 質	反應完結時間
Dithiocarbaminsaures Ammonium	20 分
Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isoamyl-Xanthogen saures Ammonium	35 ,,
Phenyldithiocarbaminsaures Ammonium	40 ,,
Thioessigsäure	50 ,,
Thiopropionsäure	,, ,,
Thiobenzoessäure	100 ,,

以上の如く著者が今後の報告に於ても特に反應完結時間に重點を置く所以は著者の反應が極めて定量的なる長所を利用し反應完結時間と反應進行の狀況(曲線の形)とより有機化合物の化學構造論に資せんとするの意圖に基くのである。

附記 硫黄酸の殺菌力に就て(實驗擔當者 砂川玄俊)

脂肪酸が弱きながら防腐殺菌性を有する事は既知の事實なるが對應 S 酸にては其の解離恒數 O 酸に比し可成り高きのみならず O に對し著しく活性なる S 原子の存在により其の殺菌作用

も相當増進すべき期待の下に試みに大腸菌を用ひ Rideal-Walker 法に準據して Thioessigsäure, Thiopropionsäure と Phenol, Essigsäure とを比較すると下表の如く Essigsäure では 4% 溶液にても未だ殺菌性を示さざるに反し兩 S 酸にては石炭酸の 1.5-2 倍の殺菌力を示した, 即ち CH_3COSH の 2% 溶液では 2.5 分以内に, 1% 溶液では 5 分, 0.66% 溶液で 7.5 分間に又 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COSH}$ にては 1% 溶液で 2.5 分以内に, 0.66% 溶液にて 5 分間に各完全に大腸菌を死滅せしめる. 以上より Thiobenzoesäure にても Benzoesäure に比し強力なる殺菌性を有すと解せらるるも後日の實驗に待つ.

大腸菌に對する Phenol, Thioessigsäure, Thiopropionsäure Essigsäure の殺菌作用

(1) Phenol 作用時間(溫度 20°) 試験薬の濃度	2.5 分	5 分	7.5 分	Phenol-Koefficient
2.00%	—	—	—	
1.33,,	+	+	—	
1.00,,	+	+	—	
0.66,,	+	+	+	
(2) Thioessigsäure				1.5
2.00%	—	—	—	
1.00,,	+	—	—	
0.66,,	+	+	—	ca 2.0
(3) Thiopropionsäure				
2.00%	—	—	—	
1.00,,	—	—	—	
0.66,,	+	—	—	
(4) Essigsäure				
4.00%	+	+	+	
2.00,,	+	+	+	
1.00,,	+	+	+	

以上細菌學的實驗は 大阪藥專細菌學教室にて施行したるもので助教授森英男氏の好意に對し感謝の意を表する.

實 驗 の 部

(I) Thioessigsäure

(1) 舊法による試製品の吟味.

Schiff 法 (B. 28, 1204) により CH_3COOH , P_2S_5 の同量に硝子屑半容を混じ緩和に加熱し反應の起るや其の後は成る可く自然發熱に委して蒸溜し溜液を 5 回反覆分溜して結局 89-95° の溜出品を採集之を試料となし H_2O_2 法により S を定量した即ち下記量の檢體を水 200 c.c. 及 10% NaOH 7 c.c. に溶解し 3% H_2O_2 液 (S-frei) 25 c.c. 添加室温 2 時間放置後 HCl 酸性

となし BaCl_2 添加後常法により加熱沈着せしむ(單純なる分析の目的ならば斯く大量の水の必要なく可成濃厚なる方が良い事は申す迄もない)

(1) 物質 (g)	0.2170	BaSO_4 (g)	0.5921	Gef.	S%	37.48
(2) „	0.1830	„	0.4995	„	„	37.49
(3) „	0.2230	„	0.6102	„	„	37.59
	Ber ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$)					42.09

(2) 市販品の分析

Kahlbaum 製品を再溜して $92-95^\circ$ の溜分を供試品とした.

(A) H_2O_2 法 物質 0.761 g を 0.1 N-KOH 5 c.c. 及水 40 c.c. にとかし H_2O_2 (1 Mol-Lös) 10 c.c. 添加後 20° に 1 時間放置す, 此の反應液に就て生成 H_2SO_4 を次の (a) (b) により定量す a) HCl , BaCl_2 による BaSO_4 の沈澱を一夜静置後濾過す (b) 0.1 N-HCl 50 c.c. にて酸性となし 0.1 N-KOH にて滴定す (標示藥 Phenolphthalein) (c) 別に試料 0.0761 g をとり水 100 c.c. にとかし 0.1 N-KOH にて滴定し酸度を定む (標示藥 Phenolphthalein)

(a) BaSO_4 (g)	0.1940, 0.1945	Gef. S	35.01, 35.10
(b) 所要 0.1 N-KOH	27.62 c.c. }	$\therefore 27.62-11.0=16.62$ c.c. Gef. S% 35.01	
(c) „ „	11.00 „ }		

(B) Jod 法 物質 0.1 g を酒精 10 cc にとかし 0.1 N-Jod にて滴定し微に黄色を呈するに至る澱粉を使用せず (SH 型 Schwefel の定量)

所要 0.1 N-Jod	11.04 cc	Gef. S%	35.33
--------------	----------	---------	-------

(C) Carius 法

物質 (g)	0.1346	BaSO_4 (g)	0.3445	Gef. S%	35.16
--------	--------	---------------------	--------	---------	-------

(3) 純品の合成

氷醋酸 50 g を P_2S_5 末 38 g と混和し油浴にて緩和に蒸溜し更に二回常壓分溜して $87-92^\circ$ のものを採り CO_2 gas 中減壓蒸溜する事 2 回主溜分 $26-27^\circ$ (35 mm) を採取す. 最良なるは $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{P}_2\text{S}_5$ 蒸溜粗製品を Golodetz 氏分溜管にて 2-3 回常壓分溜して得たる 90° 以下の主溜分をとり約十分一量の P_2O_5 を混じ暫時放置後傾斜蒸溜すれば $87.5-88^\circ$ 不變に溜出する.

分析 物質	0.0380 g	CO_2	0.0425 g	H_2O	0.0186	C%	31.00	H%	5.48
„	0.0390 g	„	0.0445 „	„	0.0195	„	31.12	„	5.59
„	0.0540 (Carius)	BaSO_4	0.1632 g	S% 41.51					
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$ として計算數		C%	31.54	H%	5.30	S%	42.13		

(4) H_2O_2 法による S の重量分析

Thioessigsäure 0.0761 g を 0.1 N-KOH 40 cc 水 50 cc にとかし H_2O_2 (1 Mol-Lös) 10 cc 添

加 20° 1.5 時間放置後 HCl 變性となし BaCl₂ 添加放置沈着濾過す.

BaSO ₄	0.3303 g	S%	41.57
„	0.3300 g	„	41.51

(5) H₂O₂ 反應速度の測定

CH₃COSH 0.0761 g を 0.1 N-KOH 40 cc 水 50 cc にとかし 20° となし同温度の H₂O₂ (1 Mol-Lös) 10 cc 添加 20° の恒温槽中に保ち下記時間毎に其の 10 cc 宛を採取して 0.1 N-HCl 10 cc 添加變性となし 0.1 N-KOH にて滴定す. 完結時間は下記の如く 50 分である.

時間 (分)	0.1 N-KOH (cc)		
	(Methylorange)	(Methylrot)	(Phenolphthalein)
5	0.7-0.80	1.50	1.95
17	1.23-1.30	1.95	2.20
20	1.65-1.70	2.40	2.60
30	1.80-1.85	2.65	2.80
40	1.95-2.00	2.70	2.95
50	2.00-2.10	2.90	3.00
90	„	„	„

(II) Thiopropionsäure

(1) 合成 Merk C₂H₅COOH 40 g と P₂S₅ 末 26 g の混和物を油浴の温度 125-140° にて蒸溜す Kp. 110-130° のもの約 17 g を得之を常壓 2 回分溜して 107-109° の主溜分をとり更に減壓にて CO₂ gas を通じつつ 2 回再溜し Kp. 37° (41 mm) のものを分析に供す.

分析 物質 (g)	0.0957 (Carius)	BaSO ₄ (g)	0.2460	Gef. S%	35.31
	Ber (C ₃ H ₆ OS)			„ „	35.60

(2) H₂O₂ 法による S の重量分析

物質 0.0901 g を水 50 cc 0.1 N-KOH 40 cc にとかし H₂O₂ (1 Mol-Lös) 10 cc 添加之を 20° に放置する事 (a) 1 時間 (b) 15 時間後 HCl, BaCl₂ 添加室温のまま沈着せしむ

(a) BaSO ₄ (g)	0.2305	S%	35.14
(b) „	0.2330	„	35.52

(3) Jod 法による定量.

物質	0.0901 g を酒精 20 cc にとかし前項 CH ₃ COCH に慣ひ 0.1 N-Jod にて滴定す				
所要 0.1 N-Jod	(a) 9.97 cc	純度	99.7%	Gef. S%	35.49
	(b) 10.00 cc	„	100.0 „	„ „	35.60

(4) H₂O₂ 反應速度の測定

物質 0.901 g 水 50 cc 0.1 N-KOH 40 cc の混液に H_2O_2 (1 Mol-Lös) 10 cc 添加 20° に保ち下記の時間に其の 10 cc をとり $\text{N}/_{10}$ HCl 4 cc 添加液 0.1 N-KOH にて滴定す。完結時間 50 分である。

時間 (分)	N/10KOH(cc)		
	(Methylorange)	(Methylrot)	(Phenolphthalein)
5	0.35-0.40	1.20	1.70
10	1.00-1.05	1.90	2.00
20	1.50-1.60	2.30	2.55
30	1.75-1.80	2.65	2.85
40	1.85-1.95	2.80	2.90
50	2.00-2.01	2.85	2.95
60	”	”	”
1 夜後	”	”	”

(III) Thiobenzoessäure

(1) 合成 150 g の KOH を約 600 cc の CH_3OH にとかし H_2S を飽和し之に $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 120 g を添加振盪し析出せる KCl を濾別し、濾液を CO_2 氣流中にて減壓蒸溜して CH_3OH を除去し残渣を水にとかし僅に濁れる溶液を濾過し透明なる濾液を H_2SO_4 酸性となせば $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$ は橙色油となり析出する故 Aether にて二回抽出、Aether 層は水洗後 Na_2SO_4 , CaCl_2 等にて充分乾燥後蒸溜して Aether を除去し残留液を油浴中減壓蒸溜す。以上の操作は總て CO_2 氣流中にて行ひ空氣との接觸をさく 31-32 mm にて殆ど大部分 $119.0-120^\circ$ に溜出す得量 85 g 赤色を呈す(約十分一の不揮發分を残し固結す)之を更に 2 回蒸溜を反覆す $219.5-120^\circ$ (31-32 mm) 殆ど Konstant 也。

以上により得たる Thiobenzoessäure は鮮紅色、濃稠なる油で約 6° の室温中に放置せば已に固結し黄色の結晶となる、水に不溶、酒精、エーテルに易溶、假之管中に密栓して放置するも直ちに一部 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}-\text{SOCC}_6\text{H}_5$ となる故貯藏の目的には必ず CO_2 を滿し熔閉す、試みに以上の物質を一層低壓にて再溜するに 0.22-0.25 mm にて $49.5-50^\circ$ konstant に全部溜出する。

分析	物質	0.0590 g	CO_2	0.1250 g	H_2O	0.0250 g	C%	57.78	H%	4.74
”	0.0785 g	”	0.1665 g	”	0.0345 g	”	”	57.84	”	4.92
”	0.1190 (Carius)		BaSO_4	0.1930 g			S%	22.29		
”	0.1200 (”)		”	0.1940 g			”	22.20		
				C		H		S		
計算數	$\text{C}_7\text{H}_6\text{OS} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$			58.89		4.59		22.46		
	$\text{C}_7\text{H}_6\text{OS} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$			58.28		4.66		22.24		
	” + H_2O			53.80		5.76		20.33		

(2) H_2O_2 法による S の重量分析

Thiobenzoësäure 0.1381 g を含む酒精溶液 10 cc に 0.2 N-KOH 20 cc, H_2O_2 (1 Mol-Lös) 10 cc 添加室温長時間放置後 HCl, $BaCl_2$ 添加し室温のまま沈着せしむ、此の際 H_2O_2 を多量に使用するも同一成績也。

實驗番號	I	II	III	IV
$BaSO_4$ (g)	0.2250	0.2242	0.2245	0.2265
S%	22.38	22.28	22.33	22.52

備考 I—III の檢體は Kp. 119.5–120° (31–32 mm), IV は上記 49.5–50° (0.22–0.25 mm) の物質

(3) Jod 法及酸度

Thiobenzoësäure 0.1381 g と酒精 20 cc の混液を 0.1 N-Jod にて滴定す。又別に同溶液に就て 0.1 N-KOH にて滴定す (Methylrot)

	0.1 N-Jod (cc)	0.1 N-KOH (cc)	$C_6H_5COSH\%$
製品 A	9.60		96.0
„ B	9.65	9.65	96.5
計算數 $C_7H_6OS + \frac{1}{3}H_2O$ として			95.82
$C_7H_6OS + \frac{1}{4}H_2O$ „			96.83

(4) H_2O_2 反應の速度

Thiobenzoësäure 0.1381 g 0.1 N-KOH 40.0 cc 水 50 cc H_2O_2 (1 Mol-Lös) 10 cc の溶液に就て 20° にて CH_3COSH の項記載の如く檢定す (標示藥 Methylrot) 別に同全溶液に就て下記時間に HCl, $BaCl_2$ 添加一夜室温放置後 $BaSO_4$ を濾過す。

時間 (分)	0.1 N-KOH (cc)		$BaSO_4$	S%
	Methylrot	Phenolphthalein		
10	1.75	2.00–2.20		
20	2.20	2.30		
30	2.40	2.55		
40	2.60	2.70		
50	2.70	2.80		
60	2.80	2.85		
70	2.85	2.95	0.2130	21.18
80	2.90	3.00	0.2165	21.53
90	„	„	0.2205, 0.2215	21.93, 22.03
100	„	„	0.2230, 0.2225	22.18, 22.13

即ち反應完結時間は 90–100 分である。

(5) H_2O_2 反應成績物の抽出

Thiobenzoessäure 3 g を N-NaOH 92 cc にとかし H_2O_2 (3 Mol-Lös) 28 cc を徐々に添加すれば著しく發熱する故冷水中に冷す 0.5 時間後酸性となし吸濾す。得量 2.4 g (94.3%) 純白 S を含まず。Fp. 121.5–122° 安息香酸と混融するも不變。

(IV) Dithiocarbamidsaures Ammonium

本化合物は常溫に於て極めて分解し易い故定量分析材料には特に其の品質、保存時間に注意を要す。著者は 10% NH_3 性酒精溶液 25 g 中に CS_2 6.5 g + 酒精 (95%) 25 g の混液を滴加混和し一夜放置後吸濾、酒精、エーテルにて洗ひ真空エキシカートル中に一夜放置して分析に供した。

(1) 反應速度の測定

物質 0.1102 g 水 40 cc 0.1 N-KOH 40 cc の混液に H_2O_2 (1 mol-Lös) 20 cc を添加し 20° に保ち下記の各時間毎に其の 10 cc を採り 0.1 N-HCl にて滴定した (標示藥 Phenolphthalein)

時間 (分)	0.1 N-HCl (cc)
5	1.60
15	1.15
25	1.10
35	„

(2) 反應完結時間の決定

物質 0.1102 g にて (1) と同一處方同溫度に保ち下記時間に反應全溜液を 2N-HCl にて酸性となし反應を中絶せしめ BaCl_2 にて BaSO_4 を沈澱せしめ加熱する事無く一夜靜置後濾過す

反應時間	物質 (g)	BaSO_4 (g)	S%
15	0.1102	0.4590	57.21
20	„	0.4670	58.17
25	„	0.4675	58.27
35	„	„	„
Ber ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{S}_2$)			58.19

以上により反應完結時間は 20 分である。

(V) Phenylthiocarbamidsaures Ammonium

本化合物も分解し易い事 (IV) と同じ、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 18 g, CS_2 15 g の混液を充分冷却しつつ 10% NH_4OH を滴加し生成液を 1 時間後吸濾酒精、エーテルにて洗ひ 4 時間真空エキシカートル中に放置したるものを分析に供した、長くエキシカートル中に貯へたるもの (例へば 36 時間)、又はアムモニア水より再結晶したるものは常に S 量少なく (–1%) 發見する。

(1) 反應速度

物質 0.1862 g を 0.1 N-KOH 40 cc 水 40 cc にとかし H_2O_2 (1 mol-Lös) 20 cc 添加後 20° に保ち前項と同様に滴定す

時間 (分)	反應液の色	0.1 NHCl (cc)	
		(Methylrot)	(Phenolphthalein)
5	黄色	1.65	—
10	淡黄	0.9–1.05	0.40
20	極微淡黄 沈澱生成	—	0.20

(2) 反應完結時間の決定

物質 0.1862 g にて前項 (IV) と同一方法にて生成 BaSO_4 量を秤る

時間 (分)	BaSO_4 (g)	S%
25	0.4575	33.75
30	0.4600	33.93
40	0.4625	34.11

25	殆無色,,	0.75-0.9	0.15	40	0.4625	34.11
30	” ”	”	”	50	0.4630	34.15
40	” ”	”	”	60	0.4660	34.37
50	” ”	”	0.13	12 時間	0.4670	34.45
60	” ”	”	0.10	Ber. (C ₇ H ₁₀ N ₂ S ₂)		34.45
180	” ”	”	”			

以上により反應完結時間は 40 分である。

(3) 反應成績體の検査

C₆H₅NHCOSSNH₄ 5.6 g を N-KOH 120 cc にとかし冷水中に冷却しつつ (25-30°) H₂O₂ (2 mol-Lös) 150 cc を滴加す。Isonitril 臭盛にして白色沈澱生成す 10 分後冷却しながら HCl 酸性となし吸濾水洗, 收得量 1.0 g. 水 25 cc より再結晶す。Fp. 237.5-238.5 (C₆H₅NH)₂CO と混融 239°. 此の濾液は水蒸氣蒸溜し溜液に就て晒粉, Br 水等にて Anilin の定性を行ふに陽性。

(VI) Methylxanthogensaures Kalium

本化合物並以下 (VI-IX) の Dithosauren は IV, V と同様極めて分解し易く爲に供試材料の品質に就ての注意は肝要である。化學的純品を得ん爲には各其の對應 Alkohol, KOH, CS₂ より合成する際 (1) 濃厚ならざる溶液より行ふ事 (2) 可及低温にて行ふ (3) 再結晶は行はず酒精, エーテルにて洗滌に止むるか又は 30° 内外を越へざる程度にて再結晶を行ふ (4) 乾燥は真空エキシカートル 4-5 時間位放置後直ちに分析に供す。

(1) 反應速度

實驗番號	(A) 4KOH の存在	(B) 7KOH の存在
CH ₃ OCSSK (g)	0.1463	CH ₃ OCSSK (g) 0.1463
0.1 N-KOH (cc)	40.0	0.1 N-KOH (cc) 70.0
水 (cc)	40.0	水 (cc) 10.0
H ₂ O ₂ (1 mol-Lös cc)	20.0	H ₂ O ₂ (1 mol-Lös cc) 20.0
上記の混液を 20° に保ち下記時間毎に其の 10 cc を採り 0.1 N-HCl 4 cc にて酸性となし 0.1 N-KOH にて滴定する		
時間	0.1 N-KOH (cc)	
(分)	Methylorange	Methylrot
5	0.75-0.80	1.12
10	1.90	2.05
15	2.35	2.45
20	2.68	2.75
25	2.80	2.90
30	2.95	3.05
35	”	”
40	3.00	”
長時間	”	”
		(C) 3.5 K ₂ CO ₃
		CH ₃ OCSSK (g) 0.1463
		0.1 N-K ₂ CO ₃ (cc) 70.0
		水 (cc) 10.0
		H ₂ O ₂ (1 mol-Lös cc) 20.0
		(B) (C) 共に其の 10 cc + 0.1 N-HCl 7 cc を 0.1 N-KOH にて滴定した。而して實驗 成績は共に (A) と殆ど同一故省略する。

(2) 反應完結時間の決定

(1) の A 及 C の各反應全溶液を下記時間に 2N-HCl にて酸性となし BaCl₂ 添加室温のまま沈着せしむ (物質質量 0.1463 g)

實驗番號	(A) 4 KOH		(C) 3.5 K ₂ CO ₃	
時間 (分)	BaSO ₄ (g)	S%	BaSO ₄ (g)	S%
30	0.4517	42.41	0.4505	42.29
35	0.4606	43.24	0.4610	43.28
40	0.4612	43.30	0.4603	43.22
45	0.4608	43.26	0.4605	43.23
Ber (C ₂ H ₃ OS ₂ K)		43.84	A, C 共に 35 分にて完結す	

(VII) Aethylxanthogensaures Kalium

(1) 反應速度

實驗番號	(A) 4 KOH			(B) 3.5 K ₂ CO ₃
C ₂ H ₅ OCSSK (g)	0.1603			0.1603
0.1 N-Alkali (cc)	40.0 (KOH)			70.0 (K ₂ CO ₃)
水 (cc)	40.0			10.0
H ₂ O ₂ (1 mol-Lös cc)	20.0			20.0
反應溫度	20°			20°
前例に従い反應液 10 cc を採り 0.1 N-HCl 4 cc にて酸性となし 0.1 N-KOH にて滴定				檢液 10 cc + 0.1 N-HCl 7 cc を 0.1 N-KOH にて滴定 (標示藥 Methylorange)
時間 (分)	反應液の色相	0.1 N-KOH (cc)		
		(Methylorange)	(Methylrot)	(Phenolphthalein)
5	淡黄色	0.5	0.75	1.5
10	次第に薄くなる	1.7	1.95	2.1
15	„	2.4	2.50	2.65
20	„	2.68	2.78	3.0
25	極く薄い	2.85	2.95	3.15
30	殆無色	2.90	3.00	3.20
35	„	2.98	3.05	3.23
長時間	„	„	„	„
				0.1 N-KOH (cc)
				1.2
				2.00
				2.45
				2.70
				2.80
				2.90
				„
				„

(2) 反應完結時間の決定

上記 (1) の兩反應全液に就て CH₃OCSSK と同様に BaSO₄ の重量分析を行ふ (物質質量 0.1603 g)

實驗番號	(A)		(B)	
反應時間(分)	BaSO ₄ (g)	S%	BaSO ₄ (g)	S%
30	0.4600	39.41	0.4590	39.33
35	0.4643	39.78	0.4635	39.80
40	—	—	0.4655	39.88
Ber. (C ₃ H ₅ OS ₂ K)		40.02		

反應完結時間は各 35 分である。

(VIII) Propylxanthogensaures Kalium

(1) 反應速度

實驗番號			(A) 4 KOH	(B) 3.5 K ₂ CO ₃	
C ₃ H ₇ OCSSK (g)		0.1473		0.1473	
0.1 N-Alkali (cc)		40.0 (KOH)		70.0 (K ₂ CO ₃)	
水 (cc)		40.0		10.0	
H ₂ O ₂ (1 mol-Lös cc)		20.0		20.0	
反應溫度		20°		20°	
常例の如く此の反應液の 10 cc を採り 0.1 N-HCl 4 cc 添加後 0.1 N-KOH にて滴定			反應液 10 cc+0.1 N-HCl 7 cc を 0.1 N-KOH にて滴定 (標示藥 Methylorange)		
時間 (分)	反應液の色相	0.1N-KOH (cc)			0.1 N-KOH (cc)
		(Methyl-orange)	(Methylrot)	(Phenol-phtalein)	
5	淡黄色	1.05	1.45	1.75	0.8-0.85
10	次第に薄くなる	1.90	2.10	2.40	1.88
15	„	2.30	2.40 強	2.80	2.50
20	„	2.60	2.70	3.05	2.75
25	„	2.80	2.90 弱	3.15	2.85
30	殆無色	2.85	2.95	3.20	2.88
35	„	2.90	3.00	3.28	„
40	無色	2.93	3.03	„	2.90
45	„	2.95	3.05	„	„

(2) 反應完結時間の決定

上記 (1) A の反應全溶液に就て各下記時間に 2 N-HCl にて酸性となし BaCl₂ 添加生成 BaSO₄ は室温沈着せしむ (物質量 0.1473 g)

反應時間 (分)	BaSO ₄ (g)	S%
35	0.4610	36.33
„	0.4630	36.49
40	0.4620	36.41
45	0.4635	36.53
Ber. (C ₄ H ₇ OS ₂ K)		36.80

反應完結時間は 35 分である。

(IX) Isoamylxanthogensaures Kalium

(1) 反應速度

實驗番號	(A) 4 KOH	(B) 3.5 K ₂ CO ₃	
C ₅ H ₁₁ OCSSK (g)	0.2024	0.2024	
0.1 N-Alkali (cc)	40.0 (KOH)	80.0 (K ₂ CO ₃)	
水 (cc)	40.0	—	
H ₂ O ₂ (1 mol-Lös cc)	20.0	20.0	
反應溫度	20°	20°	
前例と同様反應液 10 cc + 0.1 N-HCl 4 cc を 0.1 N-KOH にて滴定		反應液 10 cc + 0.1 N-HCl 7 cc を 0.1 N-KOH にて滴定	
時間 (分)	0.1 N-KOH (cc)		
	(Methylorange)	(Methylrot)	(Phenolphthalein)
5	0.45	1.00	1.30
10	1.55	1.85	2.15
15	2.15	2.40	2.65
20	2.50	2.75	2.95
25	2.75	2.95	3.25
30	2.90 弱	3.05	3.30
35	2.98	3.15	3.38
40	3.00	”	”

(2) 反應完結時間の決定

上記 (1) A の反應全溶液に就て各下記時間に N-HCl にて酸性となし BaCl₂ 添加 BaSO₄ は室温沈着せしむ (物質質量 0.2024 g)

反應時間	BaSO ₄ (g)	S%
35	0.4680	31.75
40	0.4665	31.65
60	0.4680	31.75
Ber. (C ₅ H ₁₁ OS ₂ K)		31.68

反應完結時間は 30-35 分である。