VIII Congo red	10 ^{-6.5} 10 ⁻⁸	10/18 0/15	1/10 0/6	+
IX Trypan red	10 ^{-6.5}	0/10	0/6	-
X Trypan blue	10 ^{-6.5}	1/13	0/10	+
XI bis-(p-(1-amino-4-arsonic-2-naphthylazo)-diphenyl	10 ^{-6.5}	1/14	0/10	+
XII 1-amino-2-(p-methylphenylazo)-naphthalenesulfonic acid-(4)	10 ^{-6.5}	0/5	0/10	-
XIII benzidine	10 ^{-6.5}	1/13	0/6	+

thionic acid 及び congo red である。両者の効力は殆んど等しいが、congo red の抗ウィールス性は naphthionic acid より発現するものと考えてよいであろう。このことはナフタリン系化合物に更に強力なる抗ウィールス性物質が存在すると云う期待を起させる。斯くの如くナフタリン系化合物でアミノ基及びスルホン酸基を有するものが多少の差こそあれ、とにかく日本脳炎ウィールスの如き小型ウィールスに効力を示したことは新発見であり、抗ウィールス性化学療法剤を発見する手掛りとなるであろう。 慶應義塾大学医学部薬化学研究所

Summary

Protective action of compounds related to sulfanilic and naphthionic acids against the virus of Japanese encephalitis was examined. Antiviral action was tested by the injection of an aqueous solution of the sample compound into the peritoneum of a mouse daily, for four to five consecutive days, and then the virus was inoculated intracerebrally. The results showed that naphthionic acid and Congo Red possessed over 50% protective effect. This is the first instance that a substance effective against such a small virus as those of Japanese encephalitis had ever been found.

(Received April 26, 1951)

293. 上田武雄, 高橋 廉: 砒素系化学療法剤に関する研究 (第3報*)

アンチモン指示電極による第一級有機砒素化合物の電位差滴定に就いて

Takeo Ueda and Kiyoshi Takahashi: Arsenical Chemotherapeutic Drugs. III. Potentiometric Titration of Primary Arsenical Compounds with Antimony Electrode.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, Keio-Gijuku University**)

有機砒素化合物の電位差滴定に関する文献は案外乏しい。有機砒素化合物の中和法電位差滴定には指示電極として水素電極が用いられないので他の電極を選ばなければならない。著者等¹⁾はこの問題に関して、oxophenarsine hydrochloride、及び dichlorophenarsine hydrochloride の電位差滴定にはガラス電極が好適なることを見出し、之を本誌に発表する処があつた。著者等は引続いてこの問題を研究していた処、第一級有機砒素化合物の中和法電位差滴定に Sb-電極が好適なることを見出し、又之に関連して Sb-電極が有機砒素化合物の酸化還元法滴定にも適することを見出したので茲に報告する次第である。

実験方法並びに結果 1. 中和法 Table I に示す如く亜砒酸 (I), 砒酸 (VIII), phenylarsonic acid (II), 4-hydroxyphenylarsonic acid (III), 4-aminophenylarsonic acid (IV), 4-carbaminophenylarsonic acid (V), 4-arsonophenylglycineamide (VI), 3-amino-4-hydroxyphenylarsonic acid (VII) の約 M/1000 を精密に秤

* 第2報: 本誌 71, 823 (1951).

** Kichijōji, Musashino, Tokyo.

1) 上田, 水間, 高橋: 本誌 69, 51 (1949).

Table I

番号	砒素化合物	秤取量 (g)	加水量 (cc)	As% (第1飛躍点)	As% (第2飛躍点)	As% (第3飛躍点)	As% (化学法)	As% (理論値)
I	As ₂ O ₃	0.1978	45	75.74			75.74	75.74
II	AsO ₃ H ₂ -	0.2020	40	36.83	36.32		36.56	37.09
III	AsO ₃ H ₂ -	0.2180	40	34.34	34.10	34.17	34.72	34.40
IV	AsO ₃ H ₂ -	0.2170	40	34.35	34.42		34.40	34.52
V	AsO ₃ H ₂ -	0.2600	40	28.52	28.37		28.65	28.81
VI	AsO ₃ H ₂ -	0.2740	100	27.16	27.89		27.81	27.34
VII	AsO ₃ H ₂ -	0.1165	150	32.14	32.19	32.19	32.11	32.19

Fig. 1

量し、各々に水又はその他の溶剤を加えて溶液を調製し、この中に Sb-電極 (日本計測特殊機材機器研究所の特級金属アンチモン1号を熔融して棒状としたもの) を浸し、飽和甘汞電極と組合して電位差計を以て電位差を測定しつつ $n/10$ -NaOH で滴定を行つた。之等の測定の結果を Fig. 1 及び Table I で示した。Fig. 1 に於いて縦軸は飽和甘汞電極に対する電位差を、又横軸は $n/10$ -NaOH の消費 cc 数を示す。之によれば III, VII, は夫々第1, 第2, 第3 当量点で飛躍が認められ、II, IV, V, VI, VII, では夫々第1, 第2 当量点で飛躍が認められ、I では第1 当量点に於てのみ飛躍が認められた。尙, Table I で第1, 第2, 第3 当量点より算出した砒素%を示したが、之等は化学法²⁾で測定した砒素%と誤差の範囲内で一致した。即ち著者等は Sb-電極法により有機砒酸のアルカリメトリが可能であることを知つた。

次に、著者等は有機砒酸が塩酸により (1) 及び (2) 式の如く順次

arsinehydroxychloride, 及び arsinedichloride を生成する反応¹⁾が有機砒酸

2) 落合, 津田: “有機微量小量分析法” 306 (1942).

の中和法滴定に利用できるものと考え、Table II に示した如く亜砷酸 (I'), phenylarsene oxide (II'), 4-hydroxyphenylarsene oxide (III'), 3-amino-4-hydroxyphenylarsenous acid (IV') に就て n/10-HCl を用いて Sb-電極による電位差滴定を試みた。この際の実験条件は前述の有機砷酸の場合と同様である。測定の結果を Fig.

Table II

番号	砷素化合物	秤取量 (g)	溶 剤 量 (cc)	As% (第1飛躍点)	As% (第2飛躍点)	As% (第3飛躍点)	As% (化学法)	As% (理論値)
I'	As ₂ O ₃	0.1978	水 : 45	75.35	75.35		75.74	75.74
II'	AsO—	0.1679	アルコール : 35 水 : 15	43.25	42.98		44.08	44.61
III'	AsO—	0.1840	水 : 50	40.20			40.35	40.73
IV'	H ₂ O·AsO—	0.2170	アルコール : 35 水 : 15	33.48	33.48	33.52	34.17	34.51

Fig. 2

Fig. 3

2 及び Table II で示した。Fig. 2 に於て縦軸は飽和甘汞電極に対する電位差を、横軸は n/10-HCl の消費 cc 数を示す。Fig. 2 によれば、IV' では第1、第2、第3 当量点で飛躍が認められ、I', II' では夫々第1、第2 当量点で飛躍が認められ、III' では第1 当量点のみが認められた。又 Table II に示す如く、飛躍点より計算した As% と化学法³⁾ による As% とは略一致した。即ち各滴定曲線に於て何れも飛躍の小さい憾みはあるが、第1 当量点により塩酸標準溶液を用いて有機砷酸の酸滴定法が可能なることを示している。

2. ヨード法 亜砷酸及び有機砷酸 (phenylarsene oxide, 4-hydroxyphenylarsene oxide, 4-aminophenylarsene oxide, 3-amino-4-hydroxyphenylarsenous acid) に就いて、前記中和法同様、夫々溶液を調製し Sb-電極と飽和甘汞電極とより電池を作り n/10-ヨード液を用いて電位差滴定を行つた。その結果は Fig. 3 及び Table III で示した。Fig. 3 の縦軸は飽和甘汞電極に対する電位差を、横軸は n/10 ヨード液の消費 cc 数を示す。Fig. 3 によれば、夫々当量点に於て飛躍が認められ、又 Table III に示す如く飛躍点より計算した As% と化学法⁴⁾ による As% とはよく一致している。即ち、有機砷酸は電極によるヨード法滴定が可能である。

考 察

以上の実験結果より 1) arylarsonic acids 及び arylarsonous acids には Sb-電極を用いて中和法電位差滴定を行い得る。ガラス電極法の如く特別な装置を要せず、その精度はガラス電極を用いる滴定法に劣らないこと。2) Arylarsonous acids には Sb-電極を用いてヨード法電位差滴定を行い得る。その精度は Pt-電極を用いる滴定法に劣らないこと。3) Sb-電極法の実施には arylarsonic acid 又は arylarsonous acid M/1000 前後を水又は有機溶剤に溶解して常法の如く操作して比較的簡単に電位差滴定を行い得る。その滴

定終末が容易なる点では化学法に優ることを結論出来る。又 arylarsonous acid の定量に当り塩酸標準液を用いる中和法滴定並にヨード法滴定を併用すれば、その含量を更に厳密に判定できることが推論される。

慶應義塾大学医学部薬化学研究所

4) Banks, Sultzaberger: J. Am. Chem. Soc. 69, 1 (1947).

Table III

砒素化合物	秤取量 (g)	溶 剤 量 (cc)	As% (電位差)	As% (化学法)	As% (理論値)
As ₂ O ₃	0.1970	水: 45	75.74	75.74	75.74
AsO—	0.0840	エチレングリコール: 15 水: 25	44.64	44.08	44.61
HO— —AsO	0.0920	水: 40	40.30	40.35	40.73
H ₂ N— —AsO·2H ₂ O	0.1095	水: 40	34.27	34.27	34.21
HO— —AsO·H ₂ O H ₂ N	0.1085	水: 40	34.23	34.17	34.51

Summary

Potentiometric titration of arsenious acid, arsenic acid and several organic arsenic compounds was carried out, using antimony-electrode method and following results were obtained:

1) The potentiometric neutralization of arsenicals can effectively be carried out with antimony electrodes without any disturbance of the arsenic compounds.

2) The potentiometric redox titration of arsenic compounds was successfully carried out with antimony electrodes.

(Received April 26, 1951)

294. 百瀬 勉*, 鳥越政宏: 有機定性分析 (第1報) 3,6-ジニトロ
無水フタル酸によるアルコールの定性反應

Tsutomu Momose* and Masahiro Torigoe: Organic Qualitative Analysis. I.
Qualitative Analysis of Alcohols by 3,6-Dinitrophthalic Anhydride.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo**)

アルコールの定性又は分離試薬として 3-ニトロ無水フタル酸 (I) が用いられるが, この試薬は水にやや難溶のために低級アルコールの半エステルを製した場合, 試薬を混ざることがあり, 又アルコールによつては (1) のカルボキシルに入るものと (2) のカルボキシルに入るものと異性体を生じ, 定性分析に困難を生ずることがある。著者等はこの試薬のニトロ基の対称の位置に更にニトロ基を導入した 3,6-ジニトロ無水フタル酸を合成し, アルコールの定性試薬としての価値を検討したところやや満足すべき結果を得た。

3,6-ジニトロフタル酸の合成に関しては数種の記載があるが何れも収量は悪い。著者等は Will¹⁾の方法を改変し, 1,5-ジニトロナフタリン (II) を過剰の発煙硫酸及び発煙硝酸の混液と長時間煮沸して製した。此を無水物とするには無水酢酸と短時間煮沸する。3,6-ジニトロ無水フタル酸は mp 145° の淡黄色稜柱状晶で, 無水ベンゼン中アルコールと数時間煮沸するか, 又は無水ピリジン中アルコールと加温すれば精製し易い半エステルを生成する。その融点は Table I に掲げた。この試薬は極めて水に溶け易いから過剰の試薬を用いても半エステルに混入する恐れはない。尙本試薬及び 3-ニトロ無水フタル酸と第1級及び第2級アルコールとのベンゼン溶液中の反應速度を比較した所, Table II の如き結果を得, 両者に殆ど差異なきことを知つた。

* Present Address: Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu.
Hakozaki, Fukuoka.

** Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) Will; Ber. 28, 369 (1895).