3. 実験例 本改良法による実験例の二, 三及び分析誤差を Table I, II に示す. 従来法ではとかく実験値が大きく出がちであるが, 本法によれば空気の混入する操作が殆んどなく, 炭酸気泡状態が良好なるため初心者といえども実験値と理論値の隔りが小さく, 又同一試料で求めた分析精度も $\pm 0.2\%$ 以下である.

日本曹達株式会社高岡工場

Summary

Micro-Dumas method of nitrogen determination was revised to give improved results. In this revised method, the sample is weighed in a platinum boat, the combustion tube of quartz having a side tube is used, and the movable furnace is operated automatically. By these improvements, the burning procedure becomes rapid and simplified. By preventing the adherence of bubbles on the mercury surface in the azotometer, pre-treatment of marble and hydrochloric acid, and by the control of the process by open-type mercury pressure gauge, microbubble procedure has been made more accurate and rapid. The present method is especially adapted for use with variety of samples, the error being within $\pm 0.2\%$. The total time required for analysis is approximately 1 hour per sample, in continuous operation.

(Received May 1, 1952)

307. 小田仲彬, 久保正二, 則島勝典: 有機微量分析に関する研究 (第2報)

炭素, 水素, 硫黄の同時定量法について

Nakaaki Oda, Masaji Kubo and Katsusuke Norishima:

Organic Microanalysis. II. Simultaneous Determination of Carbon, Hydrogen and Sulfur.

(Research Laboratory, Takaoka Plant, Nihon Soda Co., Ltd.)

有機微量分析に於いては, 一般に炭素, 水素を除く他の元素は独立の試料で別々に行われているが, 多数の分析試料を迅速に処理し或いは検体の犠牲を少なくするには全含有元素を1個の試料で同時に定量することが望ましい. このような見地から先ず炭素, 水素, 硫黄の三元素を同時定量する方法を検討し実用に値する方法を確立したので, ここに報告する. 同時定量法に関しては, 銀上に固定された硫黄を硫酸バリウムに変えて重量法又は滴定等で定量する等の方法¹⁻⁵⁾があるが, このような方法は必然的に精度の減退, 操作の煩雑等の欠点がある.

著者等は Stragand の硫黄定量法⁶⁾を追試し硫黄の定量法として優れていることを認めたので, これに若干の改良を加え従来の炭水素分析法を組合わせることによる炭素, 水素, 硫黄を同時定量する方法を実験した.

1) 燃焼系の形式 燃焼系の構成としては, 試料—白金ボート—銀線—過酸化鉛系が最適であることを認め, これを採用した.

燃焼管には燃焼接触系と窒素固定系を分離し, 前者には側管付石英燃焼管, 後者に硬質ガラス管を用いることにより材料費の節約と操作の簡便化を期した. 両管の接続には潤滑剤を必要としない摺合わせを試作し良好結果を得たので, これを採用した.

2) 酸素ガスの精製 酸素の精製に関しては⁸⁻⁹⁾ 著者等は五酸化磷—塩化カルシウム—ナトリウム—asbest

1) M. Dennstedt: "Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von Dennstedt", 4 Auflage 84; M. Dennstedt; Ber. 30, 1950 (1897).

2) E. W. Huffmann: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 53 (1940).

3) R. Belcher, Spooner: J. Chem. Soc. 1943, 313.

4) A. Locourt: Bull. soc. chim. Belg. 50, 67, 135.

5) M. O. Korshun: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 60, 63 (1948).

6) Stragand: Anal. Chem. 21, 625 (1949).

7) 阪本: 本誌 70, 699 (1950).

8) 阪本, 早津: 本誌 70, 287 (1950).

系の精製系が良い結果を与え得ることを実験的に確認しこれを採用した。

3) 分解生成物の固定 硫黄, ハロゲンは銀線, 窒素は過酸化鉛, 炭素, 水素はアルカリ及び脱水剤で夫々固定する体系を試み所期の目的を達成し得ることを確めた。

以下その装置, 操作及び実験例等について報告する。

装 置 酸素ガスの精製系: Fig. 1 の (イ) の部は酸素ガスの精製系を示し, 燃焼用酸素ガス中に含まれる水素及び有機化合物は酸化銅 (A) で酸化分解し, 五酸化磷 (B), 塩化カルシウム—ナトリウム—asbest (C) で脱水, 脱炭酸する。精製炉は $650\sim 700^{\circ}$ である。

燃焼接触 (硫黄固定) 系 (Fig. 1 の (ロ)): 試料を白金ボート (E) に入れ, 白金コンタクト (F) でその分解ガスを酸化分解し, 銀線 (G) で硫黄及びハロゲンを硫酸銀, ハロゲン化銀に変える。可動炉は $700\sim 800^{\circ}$, 固定炉はコンタクト部が $650\sim 700^{\circ}$, 銀線部が $500\sim 550^{\circ}$ である。

Fig. 1 Apparatus for Simultaneous Determination of Carbon, Hydrogen and Sulfur.

窒素固定系 (Fig. 1 の (ハ)): 水分の凝縮は銀線 (H, J) で防止し, 窒素の酸化物は過酸化鉛 (I) で除去する。ホールグラナート炉は $180\sim 190^{\circ}$ である。

炭酸ガス及び水固定系 (Fig. 1 の (ニ)): K, L は常法通り塩化カルシウム及びナトリウム—asbest を充填した水及び炭酸吸収管である。

上述の燃焼接触管と窒素固定管, 或は燃焼接触管と導管 (M) の連結及び管口 (D) は潤滑剤を必要としない完全組合せとした。

操 作 1) 試料が窒素を含有する場合 空焼きの操作として銀線 (G) を定部に入れ, 過酸化鉛 (I), 吸収管 (K, L) を接続し酸素ガスをマリオット瓶に通ぜしめる。酸素ガスの流速は $5\sim 7$ cc/mm, 初焼, 追焼, 放置は夫々 10 分間, 後吸収管をはずして「アブウツシェン」を行い 5 分間放冷する。再び (ロ) と (ハ) を手早く接続し, 吸収管の測定終了後直ちに銀線を測定する。斯様にして空焼きが終れば, 次に試料 $3\sim 5$ mg を白金ボートに秤取し, 以後空焼きの場合と同様に銀線を定位置に入れ, 吸収管を接続し酸素をマリオット瓶迄通じしめて白金ボートを白金板の前方 $2\sim 3$ cm 位迄押込んで燃焼を開始する。空焼きと同様に燃焼後銀線を取り出し, その増量から硫黄%, 炭素及び水素%は常法通りに算出する。但し試料がハロゲンを含有するときは硫黄と共にハロゲンが銀上にハロゲン化銀の形で固定されるので, 銀線を一旦蒸留水で煮沸し, 硫酸銀を溶解し, その減

Table I Experimental Data

Sample	C %		Δ	H %		Δ	S %		Δ
	Found	Calcd.		Found	Calcd.		Found	Calcd.	
Sulfathiazole	42.40	42.35	+0.05	3.72	3.59	+0.13	25.06	25.07	-0.01
Sulfamerazine	50.25	50.00	+0.25	4.40	4.54	-0.14	12.00	12.12	-0.12
Sulfamine	41.73	41.86	-0.13	4.70	4.65	+0.05	18.40	18.60	-0.20
V.Br-HBr	33.51	33.70	-0.19	4.18	3.90	+0.28	7.589	7.49	+0.09

量に S/Ag_2SO_4 の係数を乗じて硫黄を求める。

2) 試料が窒素を含有しない場合 空焼き及び試料焼きの操作は前項の場合と全く同様であるが導管 (M) を窒素固定管に代用する。斯くの如く化合物により自由に管の取り換えができることも指合わせのもつ大きな特長である。

実験例: 炭素, 水素, 硫黄の同時定量法により得られた実験例及び誤差を Table I に示す。

終りに本研究の遂行に際し熱心に協力された沢辺重治君に厚く感謝する。

日本曹達株式会社高岡工場

Summary

A method whereby carbon, hydrogen and sulfur could be determined in one operation was devised by the combination of Stragand's method of sulfur determination with the existing carbon and hydrogen determination. The burning and catalytic systems were separated from the nitrogen fixation, ground joint being used for joining these two tubes which would eliminate the necessity of the use of a grease, and the procedure of the handling of silver wire was simplified. For samples not containing nitrogen, the analysis could be carried out by attaching a simple lead tube at the ground joint portion. The time of analyses and the amount of sample needed can be reduced to one-half that by the existing method and the whole procedure has been extremely simplified. The error on each element is within $\pm 0.2\%$.

(Received May 1, 1952)

308. 亀谷哲治, 加納慎蔵: イソヒノリン誘導体の合成研究 (第 17 報*) パパベリン類似化合物の研究 その 2 1-(2',4'-Dihydroxyphenyl)-及び 1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)-3-methyl-6,7-methylenedioxyisoquinoline の合成 (附記 β -Resorcylic Acid の benzyl 化反応)

Tetsuji Kametani and Shinzo Kano*****: Syntheses of Isoquinoline Derivatives. XVII. Studies on the Syntheses of Papaverine Derivatives. (2). Syntheses of 1-(2',4'-Dihydroxyphenyl)- and 1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)-3-methyl-6,7-methylenedioxyisoquinoline. (Benzylation of β -Resorcylic Acid).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Osaka** and Tokyo College of Pharmacy***)

著者の一人は既に第 1 報¹⁾で 1-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-3-methyl-6,7-methylenedioxyisoquinoline を合成し, 従来のパパベリン化合物の塩酸塩の難溶である欠点を改良せんと試みたが, 更にイソヒノリン核の 1 位にある phenyl 基に水酸基 2 箇を有する理論上可能な dihydroxy 誘導体の中 2 種を合成し得たのでここに報告する。

まず 1-(2',4'-dihydroxyphenyl)-誘導体の合成原料として β -resorcylic acid (I) の水酸基を保護するため benzyl 化を試みたところ, 4 位にのみ benzyl 基の導入せられた物質 (II) と, カルボキシ基も benzyl ester となつた中性物質 (III) が得られた。従つて溶媒の種類, モル数等の反応条件を種々変化せしめるか, Bruckner 等²⁾の方法に準じて Na methoxide を縮合剤として反応せしめたが, 目的とする水酸基のみ benzyl 化されたものは得られなかつた。

* 第 16 報: 本誌 **72**, 85 (1952). ** Hotarugaike, Toyonaka, Osaka. *** Kashiwagi, Shinjuku-ku, Tokyo.

1) 本誌 **71**, 322 (1951). 2) Bruckner, Foder, Kovacs: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2697 (1948).