Summary

1) Bromoacetal was reacted with 2-*p*-chlorobenzylpyridine, in the presence of sodium amide, and β -(*p*-chlorophenyl)- β -(2-pyridyl)-propionaldehyde diethylacetal was obtained. With or without the saponification of this acetal to the aldehyde, application of dimethylformamide and formic acid yielded Chlorprophenpyridamine. The yield in each step was better in the case of the acetal. In a similar manner, prophenpyridamine was obtained from 2-benzylpyridine. The use of N-formylpiperidine or N-formylpyrrolidine in place of dimethylformamide yielded 1-phenyl-1-(2-pyridyl)-3-(1-piperidyl)- or -3-(1-pyrrolidyl)-propane and their *p*-chloro derivatives.

2) Application of β -dimethylaminoethyl chloride to 2-*p*-chlorobenzylpyridine, in the presence of sodium amide, gave Chlorprophenpyridamine but the yield was extremely poor.

(Received July 6, 1954)

310. 辻 キヨ, 影山眞弓, 中村節子, 上田武雄: アゾ色素系有機試薬の研究 (第1報)

4-(*p*-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic Acid による

ジルコニウムの検出反応に就いて

Kiyo Tsuji, Mayumi Kageyama, Setsuko Nakamura, and Takeo Ueda :

Studies on Organic Reagents of Azo Dyestuff. I. Detection of Zirconium with 4-(*p*-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic Acid.

(Chemical Institute, Japan Women's University*, and Pharmaceutical Institute, Keio-Gijuku University**)

現在までに合成されたアゾ色素は莫大な数に上つているが、分析試薬として採り上げられたものは案外少数で約 40 種に過ぎない。またこの中で分析試薬として推奨されているものは僅かに数種に過ぎない。このようにアゾ色素が分析試薬として用途の狭い原因としては、(1) 強力なる発色団アゾ基を有しそれ自身着色性であるため色の転換性に乏しく、イオンとの呈色反応及び沈澱反応による識別性が劣ること、(2) pH の変動による色の変化が激しく pH の調節が煩わしいこと、(3) アゾ色素の通性としてイオンと組成一定の化合物を生成し難いこと、(4) 多種のイオンと類似の反応を示すため選択性に乏しいこと等が挙げられよう。然しアゾ色素は合成し易く且つ原料も入手し易いものが多いので色素の種類に変化を持たせ易く有機試薬としての検索に便利である。色素化学の立場を離れて純分析化学の見地より発色団アゾ基に強い影響を与える助色団を導入してイオンとの結合反応により色相の変換が行われるが如き色素を検索すれば新規有機試薬の発見を期し得るであろう。アゾ色素の固有着色性の如きものも反応による色の遷移性を適当に選ぶならば左程識別性に困難を感じしめないものである。以上の如き観点に立つて著者等はアゾ色素の有機試薬としての検索を行つたところ、現在までに分析試薬として有意義なものを見出したのでその結果を報告する。但し本報に於いては便宜上 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid による Zr の検出反応に就いてのみ報告する。

Diarylarsinic acid と Zr との反応 Rice 等¹⁾の研究によれば phenylarsonic acid は (1) 式の如く

* 18 Takata-toyokawa-cho, Bunkyo-ku.

** Kichijoji, Musashino-shi, Tokyo.

1) Rice, Fogg, Tanes: J. Am. Chem. Soc. 48, 895 (1926).

HNO₃ 並びに HCl 酸性に於いて Zr⁴⁺ と反応して白色無定形の Zr 塩を生成し, また Feigl²⁾ の研究によれば phenylarsonic acid の核置換体も同様に Zr 塩を生成し反応の鋭敏度は主として置換基の親水性及び位置に関係のあることを論じている.

更に Feigl²⁾ は赤色の *p*-dimethylaminophenylazophenylarsonic acid が HCl 酸性に於いて褐色の Zr 塩を生成することを見出し, この反応を炉紙を用いる点滴反応に利用すれば Zr の検出に役立つことを指示している. 著者等は偶々有機砷化合物の研究⁴⁾ に於いて数種の diphenylarsinic acid を得たので文献上未知のこれ等の酸と Zr⁴⁺ との反応を検討し, 併せて 4-(*p*-diphenylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid が Zr⁴⁺ の検出試薬として役立つことを見出した.

著者等は diphenylarsinic acid と Zr⁴⁺ との反応を調べるために, 硝酸ジルコニウムの HCl 酸性溶液にそれぞれ硝酸ジルコニウムの 1, 2 及び 4 mol に相当する diphenylarsinic acid を含有するエタノール溶液を反応せしめ生成する白色沈澱を濾取して分析に附した. その結果生成する沈澱は diphenylarsinic acid の使用量に関係なく (C₁₂H₁₀O₂As)₄Zr なる組成を示し, その生成量も Zr⁴⁺ を基準として殆んど定量的であることを知った. 即ち Zr⁴⁺ は diphenylarsinic acid と HCl 酸性に於いて (2) 式の如く反応 mol 比 1:4 の割合で反応することが明らかとなった.

また数種の diphenylarsinic acid の核置換体と Zr⁴⁺ との反応を検した結果も (2) 式に準じて Zr 塩が生成することを指示した. 即ち著者等は硫酸の Zr⁴⁺ に対する反応性がジフェニル砷酸及びその核置換体にも残存することを知った.

4-(*p*-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid の合成 Feigl は phenylarsinic acid 及びその核置換体と Zr⁴⁺ との反応より出発して Zr⁴⁺ の検出試薬として価値のある *p*-dimethylaminoazophenylarsonic acid の発見に成功した. 著者等は diphenylarsinic acid と Zr⁴⁺ との反応より Feigl の試薬と構造の類似した 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid 及び 4,4'-bis(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid を着想してこれ等の合成を試みた. 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid は高橋⁵⁾ の報告した *p*-nitrodiphenylarsinic acid を原料として, これを Pd 炭を触媒に用いて接触還元して *p*-aminodiphenylarsinic acid を合成し, これを常法の如くジアゾ化して生成するジアゾニウム化合物に dimethylaniline をカップルして製した. その合成経路を (3) 式で示す.

次に 4,4'-bis(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid は 4,4'-diaminodiphenylarsinic acid をビスジアゾ化し, 生成するビスジアゾニウム化合物に dimethylaniline をカップルして製した. 但し 4,4'-diaminodiphenylarsinic acid は既に Kober, Davis⁶⁾ が aniline 及び砷酸の反応により得ているが, 著者等の追

2) Feigl: "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen".

3) Feigl, Kurnholz, Rajmann: Z. Mikrochem. **9**, 395 (1931).

4) 高橋: 本誌 **72**, 529, 533 (1952).

5) 高橋: 本誌 **72**, 530 (1952).

6) Kober, Davis: J. Am. Chem. Soc. **41**, 454 (1919).

試験結果によればこの方法では極めて困難なることを知った。そこで著者等は高橋⁷⁾の報告した *p*-nitrophenyl-dichlorarsine を原料として、これを *p*-nitroaniline より誘導したジアゾニウム化合物に結合せしめて 4,4'-dinitrodiphenylarsinic acid を製し、これを Pd 炭を触媒に用いる接触還元剤に附して比較的好収量を以つて 4,4'-diaminodiphenylarsinic acid の合成に成功した。その合成経路を (4) 式で示す。

Zr の検出反応 著者等は塩化ジルコニウムの塩酸酸性溶液に mol 比として 1:4 の前記アゾ色素のエタノール溶液を加えて殆んど定量的に褐色の Zr 塩を得た。これ等の分析結果によれば Zr 塩はそれぞれ (I) 及び (II) の如き組成を有するべきもので、またこれ等の生成する反応は (2) 式に準ずるものなることを知った。

Zr の検出法 前記アゾ色素のそれぞれ 0.1 g 宛をエタノール 100 cc 及び濃塩酸 5 cc の混液に溶解して試液を調製し、この試液に良質濾紙を浸漬して乾燥したものを試験紙とする。この試験紙に塩酸酸性とした検液 1 滴を点滴し、50~60° に加熱した 2N HCl に浸した後褐色斑点または環が残留すれば Zr⁴⁺ が存在するものとする。

検出法の吟味 前記の検出法に従い、Feigl の試薬及び著者等の 2 試薬を用いて Zr⁴⁺ の検出反応の鋭敏度を検して Table I の如き結果を得た、即ち著者等の試薬は鋭敏度に於いて Feigl の試薬より若干秀れているものと判断される。特に反応により生成する Zr diphenylarsinate の色が Zr phenylarsonate のそれより濃く識別し易いことは著者等の試薬の特徴といえよう。なお両試薬を比較すれば鋭敏度及び識別性に於いて殆んど差異を認めないが、製法の容易な点を考慮すると 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid の方が良好といえる。

Table I

試 薬	試液の色	Zr 塩の色	確認限度	限界濃度
<i>p</i> -Dimethylaminophenylazo-phenylarsonic acid	赤	褐	0.5 γ in 0.05 cc	1:100,000
4-(<i>p</i> -Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid	赤	暗褐	0.1 γ in 0.05 cc	1:500,000
4,4'-bis(<i>p</i> -Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid	赤	赤褐	0.1 γ in 0.05 cc	1:500,000

次に 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid に就いて Feigl の試薬に対する障害性イオンとして知られている WO₄²⁻, MoO₄²⁻, Ti⁴⁺, Ce⁴⁺ の影響を検したが、Feigl の試薬と同様に H₂O₂ の使用により鋭敏度を左程低下せず Zr⁴⁺ を検出し得ることを認めた。その結果を Table II に於いて示す。

7) 高橋：本誌 72, 536 (1952)。

Table II

障害性イオン	存在量 (Zr 量×)	確認限度 (γ in 0.05 cc)	限界濃度
WO ₄ ^{''}	1,000 (W として)	0.2	1:250,000
MoO ₄ ^{''}	500 (Mo として)	0.3	1:167,000
Ti····	500	0.5	1:100,000
Ce····	500	0.2	1:250,000

終りに臨みこの研究に御鞭撻を賜つた恩師高木誠司教授に深謝の意を表する。

実 験 の 部

4-(*p*-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid の合成 *p*-Aminodiphenylarsinic acid : *p*-nitrodiphenylarsinic acid 1 g を水酢に溶解し 1% PdCl₂ 溶液及び活性炭 0.6 g より製した Pd 炭を加え、接触還元に附す。水酢を減圧下で留去し残留物を希塩酸に溶解した後 NaAc で中和、析出する結晶を濾取し、50%水酢より再結。mp 219~221° の白色針状晶。得量 0.3 g。C₁₂H₁₂O₂NAs として計算値 As 27.04, 実験値 As 28.21.

4-(*p*-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid : *p*-aminodiphenylarsinic acid 1 g を濃塩酸 0.8 g 及び水 5 cc の混液に溶解し冷却下に NaNO₂ 0.27 g を用いジアゾ化した後これに dimethylaniline 0.5 g を滴加。析出する赤色色素をエタノールより再結。mp >300° の赤色結晶性粉末。得量 1 g。C₂₀H₂₀O₂N₃As として計算値 As 18.32, 実験値 As 18.49.

4,4'-Bis(dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid の合成 *p,p'*-Diphenylarsinic acid : *p*-nitroaniline 3.45 g を水酢 50 cc に溶解し冷却下に NaNO₂ 1.89 g を加えてジアゾ化し、これに *p*-nitrophenyldichlorarsine 6.7 g 及び水酢 30 cc の混液を滴加し CuCl₂ 2.5 g を加え脱窒素化を行わせる。一夜室温に放置した後減圧下で水酢を留去し、残留物に水 100 cc を加え 25% NaOH 液でアルカリ性とし、析出する Cu(OH)₂ その他の不純物を濾去。この濾液を HCl で中和し析出する不純物を濾去し母液を更に HCl で Congo red 酸性として析出する結晶を濾取。mp 278° (decomp) の無色針状結晶。得量 1.8 g。C₁₂H₉O₆N₂As として計算値 As 21.30, 実験値 As 21.19.

***p,p'*-Diaminodiphenylarsinic acid :** *p,p'*-dinitrodiphenylarsinic acid 1 g を水酢に溶解し 1% PdCl₂ 液 3 cc 及び活性炭 0.6 g より製した Pd 炭を加え接触還元に附す。水酢を減圧下で留去し、残留物を希塩酸に溶解した後 NaOAc で中和。析出する結晶を濾取し 50% HOAc より再結。mp 248~249° の無色針状晶。得量 0.3 g。Pyman, Reynold 法により製した製品と混融するも融点降下せず。

4,4'-Bis(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid *p,p'*-diaminodiphenylarsinic acid 1 g を濃塩酸 0.6 cc 及び水 5 cc の混液に溶解し、冷却下に NaNO₂ 0.5 g でジアゾ化し、これに dimethylaniline 0.8 g を滴加して放置。析出する赤色色素をエタノールより再結晶。mp >300° の赤色結晶性粉末。得量 0.5 g。C₂₃H₂₃O₂N₆As として計算値 As 13.48, 実験値 As 13.19.

Zirconium nitrate と diphenylarsinic acid との反応 diphenylarsinic acid のエタノール溶液(1:5) に Merk 製品を再結晶した硝酸ジルコニウム (Zr(NO₃)₄·5H₂O として含量 99.85%) の 20% 塩酸性溶液 (1:50) を加え析出する白色沈澱を濾取し 110° で 1 時間乾燥した後分析に附す。分析法はローゼ増埒に Zr 塩約 200 mg を秤取し灰化した後 H₂ ガスを通じて AsH₃ を揮散せしめ、終りに強熱して秤量形 ZrO₂ として定量す。その結果を Table III で示す。

Table III

Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O 供試量	(C ₆ H ₅) ₂ AsO ₂ H 供試量	Zr 塩生成量	Zr 塩の Zr 含量
1/1000 mol	1/1000 mol	0.279 g	7.94%
1/1000 "	2/1000 "	0.566 "	7.90 "
1/1000 "	4/1000 "	1.131 "	8.02 "

(C₁₈H₄₀O₂As₂Zr として計算値 Zr 8.03%)

Azo-arsinic acid の Zr 塩 Zirconium 4,4'-bis(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinate : 4,4'-bis(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid 0.223 g をエタノール 25 cc に溶解し、これに塩化ジルコニウム 0.024 g を 20% HCl 25 cc に溶解した液を加え、析出する褐色沈澱を濾取し HCl 少量を加えたエタノールで洗滌した後乾燥。褐色粉末。得量 0.2 g。C₁₁₂H₁₁₈O₈N₂₄As₄Cl₂Zr として計算値 Zr 3.81, Cl 2.97, 実験値 Zr 3.65, Cl 2.68.

Zirconium 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenyl arsiniate : 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid 0.204 g をエタノール 25 cc に溶解し、これに塩化ジルコニウム 0.029 g を 20% HCl 25 cc に溶解した液を加え、析出する赤褐色沈澱を濾取し HCl 含有エタノールで洗滌した後乾燥。褐色粉末。得

量 0.2 g, $C_{30}H_{77}O_3N_{12}ClAs_4Zr$ として計算値 Zr 5.18, Cl 2.02, 実験値 Zr 4.98, Cl 1.74.

日本女子大学化学教室 慶応義塾大学薬化学研究所

Summary

1) Reaction between diphenylarsinic acid and Zr^{+++} was examined and it was clarified that they react at 4 : 1 ratio.

2) Starting with 4-nitrodiphenylarsinic acid, 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic acid was prepared and 4,4'-bis(*p*-dimethylaminophenylazo)diphenylarsinic acid was prepared from *p*-nitroaniline.

3) The two azo dyes thereby obtained were used for the examination of spot tests for Zr^{+++} and it was pointed out that these compounds could be used as the spot reagent for Zr^{+++} .

(Received July 7, 1954)

311. 辻 キヨ, 影山眞弓: アゾ色素系有機試薬の研究 (第2報) Zirconium 4-(*p*-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinate による弗素の検出について

Kiyo Tsuji and Mayumi Kageyama: Studies on Organic Reagents of Azo Dyestuff. II. Detection of Fluorine with Zirconium 4-*p*-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinate.

(Chemical Institute, Japan Women's University, and Pharmaceutical Institute, Keio-Gijuku University)

F' の検出試薬は現在までに多数提出されているが、就中鋭敏度及び識別性の点では Feigl¹⁾ の提出した zirconium *p*-dimethylaminophenylazophenylarsonate が良好であるといえる。この検出反応の原理は zirconium azoarsonic acid に F' の酸性溶液を添加すれば (1) 式の如く ZrF_6^{--} を生成すると共に azoarsonic acid を遊離するので、これにより褐色の zirconium azoarsonate が赤色の遊離 azoarsonic acid に移行するのを検出に利用することにある。

然しこの検出反応においては Zr^{+++} と溶性錯イオンを生ずる。または Zr^{+++} と不溶性化合物を沈澱せしめるが如きイオンが共存すれば F' と同様に azoarsonic acid を遊離するので F' の検出が障害される。かかる障害を除去するための特別な検出法²⁾ が提案されているが、検出反応を複雑化するので好ましくない。即ち Feigl の試薬より障害性イオンに対する感受性の少ない且つ鋭敏度の高い F' の検出試薬が要望される。

これに対して著者等は別報³⁾ で報告した如く Zr^{+++} と diphenylarsinic acid との反応を精査して Feigl の試

1) F. Feigl, E. Rajmann: Z. Mikrochem. 12, 133 (1932).

2) F. Feigl: "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", 295 (1938).

3) 第1報: 本誌 74, 1180 (1954).