Papaverine	{	2.0	3.0	5.0	+	5.2
C ₂₀ H ₂₁ O ₄ N 0.1 g/100 cc		1.0	4.0	〃	+	
		0.5	4.5	〃	—	
(確認限度： C ₂₀ H ₂₁ O ₄ N 1 mg/10 cc, 1/10000)						
Strychnine	{	3.0	5.0	2.0	+	4.5
C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂ 0.2g/100 cc		2.0	6.0	〃	+	
		1.0	7.0	〃	—	
(確認限度： C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂ 4 mg/10 cc, 1/2500)						
Brucine	{	4.0	4.0	2.0	+	4.6
C ₂₃ H ₂₆ O ₄ N ₂ ·4 H ₂ O 0.5 g/100 cc		3.0	5.0	〃	+	
		2.0	6.0	〃	—	
(確認限度： C ₂₃ H ₂₆ O ₄ N ₂ 11.4 mg/10 cc, 1/670)						
Acridine	{	5.0	0.0	5.0	+	4.48
C ₁₃ H ₉ N 0.02 g/100 cc		2.0	3.0	〃	+	
		1.0	4.0	〃	—	
(確認限度： C ₁₃ H ₉ N 0.4 mg/10 cc, 1/25000)						
Acriflavine	{	2.0	3.0	5.0	+	5.1
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ Cl 0.01 g/100 cc		1.0	4.0	〃	+	
		0.5	4.5	〃	—	
(確認限度： C ₁₄ H ₁₄ N ₃ Cl 0.1 mg/10 cc, 1/100000)						
2-Ethoxy-6,9-diaminoacridine	{	5.0	0.0	5.0	+	5.1
C ₁₈ H ₂₁ O ₄ N ₃ (乳酸塩) 0.01 g/100 cc		3.0	2.0	〃	+	
		2.0	3.0	〃	—	
(確認限度： C ₁₈ H ₂₁ O ₄ N ₃ 0.07 mg/10 cc, 1/136000)						

但し 2-ethoxy-6,9-diaminoacridine の場合, 検液はアクリノール水溶液, (N HOAc- N NaOAc) 欄の数字は水の量を示す。

東京薬科大学女子部

U. D. C. 547.587.21:547.94

282. 深間内久雄, 関口美恵子: ヨードフェノール酸類とアルカロイドの反応に関する研究 (第2報)

Diiodo- β -resorcylic Acid により希アルコール溶液から沈殿するアルカロイド

Hisao Fukamauchi and Mieko Sekiguchi: Studies on the Reaction between Iodophenolic Acids and Alkaloids. II. Alkaloids precipitated by Diiodo- β -resorcylic Acid from dilute Alcohol Solution.

(Women's Department, Tokyo College of Pharmacy)

When an ethanolic solution of diiodo- β -resorcylic acid is added to an aqueous or a dilute ethanolic solution of some organic bases, an amorphous precipitate separates almost immediately, at the ethanol concentration of less than 20% in the reaction mixture. Forty-six substances were examined. The properties of the precipitate and the kind of substances which showed this reaction were almost the same as those of the reaction in acetic acid solution.

(Received July 13, 1956)

有機塩基またはその塩の水溶液またはエタノール溶液に diiodo- β -resorcylic acid 溶液を加え, 反応液のエタノール濃度約 20%以下であるときは, 或る種の塩基は酢酸酸性溶液における反応の場合と同様の沈殿を析出し,

沈澱する物質の種類も酢酸酸性溶液の場合と大体同様である。今回の実験で明瞭に沈澱反応を示したのは、(1) quinoline 核と quinuclidine 核とを有する cinchonine, quinine; (2) isoquinoline 核を有する papaverine; (3) hydrocarbazole 核と hydroindolizine 核とを有する strychnine, brucine; (4) acridine 核を有する acridine, acriflavine, 2-ethoxy-6,9-diaminoacridine の 8 種であつた。quinine ethylcarbonate, caffeine 及び diphenylhydantoin の 3 種は混濁する程度に不完全に沈澱する。

実験したもので沈澱反応を示さなかつたのは、(1) tropine 核のある cocaine, homatropine, atropine, scopolamine; (2) pyridine または piperidine 核の nicotinamide, nicotine, piperidine; (3) indole 核の indole, physostigmine; (4) quinoline 核の quinoline, oxine, phenylcinchoninic acid, 7-iodo-8-quinolinol-5-sulfonic acid, 5-chloro-7-iodo-8-quinolinol; (5) hydroisoquinoline 核の morphine, ethylmorphine, codeine, dihydrocodeine; (6) pyrazolone 核の antipyrine, aminopyrine, sulpyrine; (7) imidazole 核の histamine, pilocarpine; (8) piperazine; (9) pyrimidine 核の sulfadiazine, sulfamerazine (アセトン溶液); (10) xanthine 核の theobromine; (11) isoalloxazine 核の riboflavin; (12) pyrimidine 核と thiazole 核の thiamine; (13) thiazole 核または hydrothiazole 核の sulfathiazole, benzylpenicillin; 及びその他の *o*-phenanthroline, hexamine, epinephrine, colchicine の 3 種であつた。

以上の結果によると diiodo- β -resorcylic acid により希エタノール溶液から沈澱するものと沈澱しないものとに共通にある窒素環は、酢酸酸性溶液における反応の場合と同様に quinoline 核だけであつて、その他には沈澱反応を示すものと示さないものとに共通ある窒素環は見出されなかつた。isoquinoline 核を有する papaverine が沈澱し、hydroisoquinoline 核の morphine 等が沈澱しないことも酢酸酸性溶液の場合と同様である。また反応を認め得る限界の濃度は希エタノール溶液における反応も酢酸酸性溶液の場合と大体同様の値であつた。

本研究費の一部は文部省科学研究費によつたものである。本研究を指導せられた京都大学高木誠司教授、並びに本研究に便宜を与えられた村山義温学長と寺坂正信女子部長に対して謝意を表する。

実 験 の 部

検体溶液 cinchonine (塩酸塩), quinine (塩酸塩), papaverine (塩酸塩), strychnine (塩酸塩), brucine (塩酸塩), acriflavine, 2-ethoxy-6,9-diaminoacridine (乳酸塩), cocaine, homatropine (臭化水素酸塩), atropine (硫酸塩), scopolamine (臭化水素酸塩), nicotinamide, nicotine, piperidine, physostigmine (サリシル酸塩), 7-iodo-8-quinolinol-5-sulfonic acid (キノヨジン), morphine (塩酸塩), ethylmorphine (塩酸塩), codeine (磷酸塩), dihydrocodeine (磷酸塩), antipyrine, aminopyrine, sulpyrine, histamine (塩酸塩), pilocarpine (塩酸塩), piperazine, theobromine (ジウレチン), caffeine, thiamine, benzylpenicillin, *o*-phenanthroline (塩酸塩), hexamine, colchicine は 1% 水溶液, diphenylhydantoin (ナトリウム塩), indole, oxine, riboflavin, adrenaline は飽和水溶液, acridine (2%), quinine ethylcarbonate (1%), quinoline (0.7%), phenylcinchoninic acid (0.5%), 5-chloro-7-iodo-8-quinolinol (0.03%), sulfadiazine (0.12%), sulfathiazole (0.15%) はエタノール溶液, sulfamerazine は 1% アセトン溶液とした。

試薬溶液 0.1%, 0.3% または 0.5% diiodo- β -resorcylic acid エタノール溶液, または 2% アセトン溶液 (sulfamerazine の場合) を用いた。

沈澱反応の観察 検体水溶液 0.8 cc に試薬溶液 0.2 cc を加えて反応液をエタノール濃度 20% となし, 10° に冷却して沈澱生成の有無を観察した。sulfadiazine のみはエタノール濃度 50%, sulfamerazine はアセトン濃度 50% の反応液とした。

反応を認め得る限界の観測 これに用いる検体溶液の濃度の定め方は酢酸酸性溶液における反応の場合と同様である。また反応の観測, pH の測定についても同様である。

検 液 の 濃 度	検液(cc)	水(cc)	エタノール(cc)	試薬	結 果	pH
Cinchonine	{ 3.0 2.0 1.0	5.0		0.1%, 2.0	+	3.6
C ₁₉ H ₂₂ ON ₂ •HCl•2H ₂ O 0.1 g/100 cc		6.0		//	+	
		7.0		//	-	
(確認限度： C ₁₉ H ₂₂ ON ₂ 1.6 mg/10 cc, 1/6250)						
Quinine	{ 0.05 0.025 0.005	7.95		0.1%, 2.0	+	3.2
C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂ •HCl 0.1 g/100 cc		7.975		//	+	
		7.995		//	-	
(確認限度： C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂ 0.022 mg/10 cc, 1/450000)						

Papaverine	{ 5.0	3.0	0.3%, 2.0	+	
$C_{20}H_{21}O_4N$ 0.01 g/100 cc	{ 3.0	5.0	"	+	2.9
	{ 2.0	6.0	"	-	
(確認限度: $C_{20}H_{21}O_4N$ 0.3 mg/10 cc, 1/33000)					
Strychnine	{ 1.0	7.0	0.1%, 2.0	+	
$C_{21}H_{22}O_2N_2$ 0.2 g/100 cc	{ 0.5	7.5	"	+	3.3
	{ 0.25	7.75	"	-	
(確認限度: $C_{21}H_{22}O_2N_2$ 1 mg/10 cc, 1/10000)					
Brucine	{ 4.0	4.0	0.3%, 2.0	+	
$C_{24}H_{20}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ 0.1 g/100 cc	{ 3.0	5.0	"	+	3.1
	{ 2.0	6.0	"	-	
(確認限度: $C_{24}H_{20}O_4N_2$ 2.3 mg/10 cc, 1/4350)					
Acridine	{ 4.0	4.0	0.3%, 2.0	+	
$C_{14}H_{14}N_3Cl$ 0.01 g/100 cc	{ 3.0	5.0	"	+	2.9
	{ 2.0	6.0	"	-	
(確認限度: $C_{14}H_{14}N_3Cl$ 0.3 mg/10 cc, 1/33000)					
2-Ethoxy-6,9-diaminoacridine	{ 3.0	5.0	0.3%, 2.0	+	
$C_{15}H_{21}O_4N_3$ (乳酸塩) 0.1 g/100 cc	{ 2.0	6.0	"	+	3.25
	{ 1.0	7.0	"	-	
(確認限度: $C_{15}H_{15}ON_3$ 1.5 mg/10 cc, 1/6600)					
Acridine	{ 0.6	3.0	2.4	4.0	+
$C_{13}H_9N$ 0.5 g/100 cc	{ 0.4	"	2.6	"	+
	{ 0.2	"	2.8	"	-
(確認限度: $C_{13}H_9N$ 2 mg/10 cc, 1/5000)					

但し acridine の場合試薬は 0.5%ヨードレゾルシル酸 50%エタノール溶液である,

東京薬科大学女子部