U.D.C. 543.854.15:545.223

水上 聡, 家城忠義: アセチル基の微量定量研究 (第2報*)

Satoshi Mizukami and Tadayoshi Ieki: Microdetermination of Acetyl Groups. II.

(Research Laboratory, Shiongi & Co., Ltd.)

Determination of acetyl group by titration through iodometry, after removal of excess sodium hydroxide used for hydrolysis through the cation exchange resin, Amberlite IR-120, was examined. Studies were made on the devise of an apparatus, error of the resin itself, and blank tests, and it was confirmed that the determination could be carried out with an accuracy of $\pm 0.5\%$.

(Received December 26, 1955)

従来最もよく行われてきたアセチル基の定量法は、試料を適当な加水分解剤で加水分解し、生成する酢酸を蒸留法にて留出せしめ、中和滴定で定量する所謂 Kuhn-Roth 法¹⁾であるが、著者等は第1報で試料を *p*-toluene-sulfonic acid で加水分解し、生成する酢酸を減圧蒸留によつて留出せしめ、これをヨードメトリーで滴定する方法についての知見を報告、これが従来法に比しすぐれたものであることを指摘した。しかるに近時しばしば行われているイオン交換樹脂を利用する中和滴定法²⁾の簡易なのに着眼し、今回陽イオン交換樹脂である Amberlite IR-120 を使用し、溶出酢酸を前報同様ヨードメトリーにより定量する方法を試みた。その間、装置を新たに製作し、樹脂から来る誤差影響のない事を確認し、また水酸化ナトリウムのブランクの検討及びイオン交換能力を測定し、 $\pm 0.5\%$ の精度をもつて定量することができた。反応式は前報参照。

実 験 の 部

装 置 i) 樹脂充填管: Fig. 1 に示す。ii) 分解装置: フラスコと冷却管はすり合わせて上端にソーダライム管をつけた。有機溶媒を使用した場合、管をすこし傾斜すれば留去が容易に行いうる (Fig. 2)。

Fig. 1.

Fig. 2.

試 薬 N NaOH, メタノール, $0.01 N$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.01 N$ I_2 , 4% KIO_3 , KI.

溶出液の検討 充填した樹脂よりの影響の有無について次の実験を行つた。すなわち $0.01 N$ 酢酸 5 cc を樹脂 8 cc 充填層に通し、水 20 cc で溶出する。溶出液に KI 1.5 g, 4% KIO_3 及び $0.01 N$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の一定過剰量を加え、20 分間放置後、 $0.01 N$ I_2 で逆滴。別に同じ $0.01 N$ 酢酸 5 cc を樹脂層を通さず同様逆滴。両者おのおの 7 回行い比較、分散、平均値共に有意差なく、これにより水溶出量は 20 cc で充分であり樹脂層からは何等影響のないことを確認。

* 第5回日本薬学会近畿支部総会にて (1955) 発表。

1) Kuhn, Roth: Ber. **66**, 1274 (1933).2) 谷, 奈良: 本誌 **74**, 1399 (1954).

交換能力の検討 充填樹脂 8 cc 層の総イオン交換量は 18 ミリ当量であるが、動的イオン交換法の場合は交換能力が減じる故実測により決定した。すなわち N NaOH 2 cc に 0.01 N 酢酸 3 cc を混合、この混液を樹脂層に通し、溶出酢酸をヨードメトリーで滴定、所要の 0.01 N $Na_2S_2O_3$ の量を求める。続いて樹脂を再生することなく再び混液を通し滴定、前後 5 回行つた。別に 0.01 N 酢酸 3 cc を樹脂層に通さず滴定、所要の 0.01 N $Na_2S_2O_3$ の量を求め、5 回の滴定値を比較、4 回迄はよく一致し 5 回目には低い値が出た。これにより N NaOH 2 cc 使用した場合、樹脂 8 cc 充填層では 4 回使用可能という事が判つた。同様に 5 cc 充填層では 1 回、7 cc では 2 回である。これらのデータにもとずき試料処理件数を考慮し、8 cc 充填層の使用を決定した。

ブランクの検討 N NaOH, 5 N NaOH おのおの 1 cc をとり、樹脂層を通してヨードメトリーで滴定、ブランク値 (0.01 N $Na_2S_2O_3$ 量) として、 N NaOH=0.68 cc, 5 N NaOH=1.35 cc なる値を得。NaOH 中に含まれるブランクの最大原因は Na_2CO_3 であると考え、 $Ba(OH)_2$ を混入し $BaCO_3$ を沈下せしめ上澄液のブランクを求めた。ところ、 N NaOH=0.18 cc, 5 N NaOH=0.31 cc と低下せしめ得た。本溶液は容器が気密である限り変化しないが、定量毎にブランクを測定する方が安全である。

操 作 内容 10 cc フラスコ中に試料 4~6 mg を秤取、冷却管をつけ N NaOH 2 cc に溶解、適當時間加水分解。分解後冷却管内を少量の水で洗滌、分解液を樹脂層に通し、フラスコを洗滌しつつ全量 20 cc の水で溶出せしめる。溶出液に KI 1.5 g, 4% KIO_3 2 cc 及び 0.01 N $Na_2S_2O_3$ の一定過剰量を加え、20 分間放置後 0.01 N I_2 で逆滴、所要の 0.01 N $Na_2S_2O_3$ の量を求めアセチル基を算出する。

$$COCH_3\% = \frac{\text{所要の } 0.01 \text{ } N \text{ } Na_2S_2O_3 \text{ (cc)} \times 0.4304}{\text{Sample (mg)}} \times 100$$

定量結果 acetanilide 5 件, phenacetin 5 件, 種々のアセチル体 6 件について行つた結果を Table I, II, III に示す。

Table I.

No.	Acetanilide (Calcd.=31.85%)		Hydrolysis, 1 hour	
	Sample (mg.)	0.01 N $Na_2S_2O_3$ (cc.)	Found (%)	Difference (%)
1	3.100	2.28	31.64	-0.21
2	2.947	2.16	31.55	-0.30
3	3.325	2.49	32.23	+0.38
4	4.232	3.18	32.34	+0.49
5	3.127	2.32	31.93	+0.08

 $\sigma = 0.35$

Table II.

Phenacetin (Calcd.=24.02%)				
1	3.234	1.79	23.82	-0.20
2	3.500	1.99	24.47	+0.45
3	3.388	1.89	24.01	-0.01
4	3.291	1.82	23.80	-0.02
5	3.235	1.79	23.82	-0.20

 $\sigma = 0.28$

Table III.

No.	Compound	Hydrolysis (hr.)	Sample (mg.)	0.01 N $Na_2S_2O_3$ (cc.)	Calcd. (%)	Found (%)	Difference (%)
1	2-Methyl-4-acetamido-5-methyl-pyrimidine	1	5.006	3.05	25.75	26.22	+0.47
2	3-Methoxymethyl-4-methyl-5-acetamidoisoxazole	1	4.889	2.64	23.37	23.24	-0.13
3	Diacetamidopyrimidine	3	4.354	2.41	23.89	23.82	-0.07
4	Cholesteryl acetate	2	5.592	1.26	10.04	9.70	-0.34
5	7-Oxcholesteryl acetate	2	6.512	1.52	9.68	10.05	+0.37
6	Methyl dihydroxycholanate diacetate	2	4.416	1.78	17.53	17.35	-0.18

 $\sigma = 0.32$

塩野義製薬株式会社研究所