m -位のものでは $\text{NO}_2 > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2$, o -位のものでは $\text{NO}_2 > \text{OCH}_3$ の順に安定である。また置換基をもたないジベンゾイルメタンの安定度と比較すると、ジベンゾイルメタンより安定なものは m - NO_2 , p - NO_2 体であり、不安定なものは o - NO_2 体, o -, m -, 及び p - CH_3O 及び m - NH_2 体である。 o - NO_2 体が不安定な理由はおそらく立体障害によるためであろう。またエタノール濃度ではエタノール濃度の大きいもの程安定である。

終りに本研究に御指導を戴いた東大石館守三教授に厚く感謝する。また合成を担当した河合 聰氏, 元素分析を担当した木村栄作及び遠藤正昭両氏に併せて感謝する。

実 験 の 部

測定装置及びエタノール, 酢酸ウラニルは第1報に報告したものを用いた。

o -, m - または p -メトキシジベンゾイルメタン-ウラニルキレート化合物の合成 o -, m -, または p -メトキシジベンゾイルメタンは Bradley²⁾ の方法に準じて合成した。本キレート化合物はメトキシジベンゾイルメタン 0.1 g をエタノール 20 cc に溶かし, これに酢酸ウラニル 0.15 g を水 100 cc に溶かした液を加え, 放置後, 濾取し, これを希エタノールより再結晶する。すべて橙色結晶である。 o - CH_3O 体 $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{U}$ 計算値 C 49.48, H 3.35, U 30.67, 実験値 C 49.33, H 3.45, U 30.60. m - CH_3O 体 $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{U}$ 計算値 C 49.48, H 3.35, U 30.67, 実験値 C 49.48, H 3.25, U 30.50. p - CH_3O 体 $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{U}$ 計算値 C 49.48, H 3.35, U 30.67, 実験値 C 49.35, H 3.58, U 30.57.

Molar ratio 法 第1報参照。

東京大学医学部薬学科

2, W. Bradley, R. Robinson: J. Chem. Soc. 1926, 2356.

U. D. C. 546.791-86:547.572.3-86

86. 山根靖弘: β -ジケトン-ウラニルキレート化合物の研究 (第4報)

β -ジケトンによるウラニルイオンの比色定量

Yasuhiro Yamane: Studies on β -Diketone-Uranyl Chelate Compounds. IV.
Spectrophotometric Determination of Uranyl Ion by β -Diketone.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

Colorimetric determination of UO_2^{2+} with β -diketone was examined. The β -diketones used were benzoylacetone (BA), dibenzoylmethane (DBM), isonicotinylbenzoylmethane (INBM), 2-furoylbenzoylmethane (FBM), and o -, m -, and p -methoxydibenzoylmethane (o -, m -, and p -MDBM). Absorption spectra and the effect of the amount of reagents, pH, and ethanol were examined and calibration curve under optimal conditions was prepared. In this analysis, 1 cc. of 0.2% β -diketone solution was added to 5 cc. of the sample solution of UO_2^{2+} , 99% ethanol was added to make the whole volume 10.0 cc., and optical density at each absorption maximum was determined. The curves became linear in the range of 0~120 γ of FBM, 0~150 γ of p -MDBM, 0~160 γ of INBM, 0~160 γ of DBM and m -MDBM, 0~180 γ of o -MDBM, and 0~400 γ of BA, indicating that colorimetric determination is possible. Of these β -diketones, the most sensitive was FBM, followed by p -MDBM and INBM, both being better in sensitivity than DBM. o -MDBM and BA showed lower sensitivity than DBM.

(Received January 18, 1957)

従来 UO_2^{2+} の比色定量法として H_2O_2 法¹⁾, 硫シアン化アンモニウム法¹⁾ 及びジエチルジチオカルバミン酸法¹⁾ が一般的に行われて来たが, 1953 年に Joe 等はジベンゾイルメタン法²⁾ が前者の比色定量法よりも優れた感度

1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 595 (1950).

2) J. H. Joe, et al.: Anal. Chem. 25, 1200 (1953).

を有することを報告しており、現在最も感度の良い方法として利用されている。

著者は第1, 2 及び3報においてβ-ジケトン-ウラニルキレート化合物の分光化学的研究を報告したが、本報においてはこれらのキレート化合物を分析化学的に研究を行つた。本研究に用いたβ-ジケトンはベンゾイルアセトン(BA), ジベンゾイルメタン(DBM), イソニコチルベンゾイルメタン(INBM), 2-フロイルベンゾイルメタン(FBM), *o*-, *m*-, または *p*-メトキシジベンゾイルメタン(*o*-, *p*-, または *p*-MDBM)である。(以下略号にて記す)

ニトロジベンゾイルメタン(NDBM)のウラニルキレート化合物は希エタノールに難溶であり、またアミノジベンゾイルメタン(ADBМ)はこの試薬自身が比較的不安定であるのと、キレート化合物の第一吸収帯の極大吸収波長において試薬の吸収が非常に強いので、比色定量試薬として不充分であるので除外した。

本研究の結果 DBM より感度のよい UO_2^{2+} の有機試薬としては INBM, *p*-MDBA 及び FBM であり、このうち FBM が最も優れた有機試薬であることを見出したので報告する。

吸収スペクトル UO_2^{2+} 100 γ に対し、0.2% β-ジケトンエタノール溶液 1 cc を加え、50%エタノール溶液として吸収スペクトルを測定した。Fig. 1 の如くである。

Fig. 1. Absorption Spectra

極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) を Table I に記す。

Table I. Absorption Maximum

β-Diketone	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	β-Diketone	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	β-Diketone	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$
BA	375	FBM	404	<i>m</i> -MDBM	400
DBM	395	<i>o</i> -MDBM	400	<i>p</i> -MDBM	402~404
INBM	400				

試薬量の影響 試薬量の変動による影響をしらべ、その適量を検定した。測定波長は上記の $\lambda_{\max}$ にて行つた。Fig. 2 の如くである。

Fig. 2. Effect of Concentration of β-Diketone

Fig. 2 よりすべての場合 0.2% β-ジケトン 1 cc を加えれば充分である。

エタノールの影響 溶媒として水 + エタノールを用いたが、この場合のエタノール含量の影響をしらべた。 UO_2^{2+} 100 γ に対し、0.2% β-ジケトンエタノール溶液 1 cc を加え、それぞれの $\lambda_{\max}$ にて測定した。FBM, INBM, DBM はエタノール含量 40%以下では沈澱を生ずる。また *o*-, *m*-, *p*-MDBM は 50%以下では沈澱を生じ、BA では 30%以下で沈澱を生ずる。いずれの場合でもエタノール含量が 50%以上では一定値を示し、それ以下では解離が大きくなって低い吸収を示すか、或いは沈澱を生ずる。

Fig. 3. Effect of pH

Fig. 4. Effect of pH

pH の影響 pH と吸光度との関係を Fig. 3 及び Fig. 4 に示した。

Fig. 3 及び Fig. 4 よりキレート生成開始 pH と最適 pH を要約して Table II に記す。

Table II. Effect of pH

β -Diketone	Starting pH	Optimum pH	β -Diketone	Starting pH	Optimum pH
BA	2.2	6.2~7.2	<i>o</i> -MDBM	2.2	5.2~6.9
DBM	1.8	5.2~7.2	<i>m</i> -MDBM	2.1	5.5~7.0
INBM	1.7	4.8~7.2	<i>p</i> -MDBM	"	"
FBM	"	5.6~7.6			

時間の影響 すべて反応後 2~3 分間程で最高になり、少なくとも 24 時間は安定である。

検量線の作製 以上の吟味より次のような条件で検量線を作製した。

UO_2^{2+} 検液 5 cc に 0.2% β -ジケトンエタノール溶液 1 cc を加え、更に 99%エタノールを 10.0 cc になるまで加えた後、それぞれの極大吸収波長において吸光度を測定した。その結果は Fig. 5 の如くである。

Fig. 5. Calibration Curve

この結果 FBM は 0~120 γ , *p*-MDBM は 0~150 γ , INBM は 0~160, DBM 及び *m*-MDBM は 0~160 γ , *o*-MDBM は 0~180 γ , BA は 0~400 γ の間で直線性を示し、比色定量が可能である。

考 察 Fig. 5 より明らかなように、DBM より感度の良いものは INBM, *p*-MDBM 及び FBM である。しかもこのうちでは FBM が最も感度が良い。また第 1 報の Fig. 3 で示したように FBM の UO_2^{2+} キレート化合物の第一吸収帯の極大吸収波長 (404 m μ) において、試薬である FBM の吸収が殆んど無視し得る程小さいことは、比色定量試薬として非常に優れていることを示している。

しかるに第 2 報における *p*-ADBМ の UO_2 キレート化合物の分子吸光係数は 30,000 で FBM の 23,300 に非常に大きい、第一吸収帯の極大吸収波長 (410 m μ) における *p*-ADBМ の吸収が相当強いために、比色定量試薬としての価値はなく、実際に行つて見たが、誤差が大きく実用性は全くなかつた。

上の例のように単に ϵ が大きいからといって比色定量試薬として価値があるとはいえず、そのキレート化合物の極大吸収波長において試薬の吸収が小さいこと、また安定であること〔解離恒数の小さいこと (第 1 報参照)〕が必要となってくる。この点を充分満たしたものが FBM であろうと考えられる。

結 語 β -ジケトンによる UO_2^{2+} の比色定量の研究において従来のジベンゾイルメタン法よりも更に感度のよい 2-フロイルベンゾイルメタン法を見出した。

終りに本研究に御指導を戴いた東大石館守三教授に厚く感謝する。

実 験 の 部

吸光度の測定には島津式分光光度計を、pH の測定には東亜電波式ガラス電極 pH メーターを使用した。

試 葉 ウラニル標準液：再結晶を繰返えした酢酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (純度 99.98%) 1.7818 g を水に溶かし 1 L とする。この 1 cc は UO_2^{2+} 1 mg を含有する。この溶液を適当に水で希釈して標準液をつくる。

0.2% β -ジケトン試液： β -ジケトン 0.1 g を 99%エタノールに溶かし 50 cc とする。

吸収スペクトルの測定 標準液 5 cc (UO_2^{2+} 100 γ 含有) に 0.2% β -ジケトン 1 cc を加え、更に 99%エタノールを加えて 10.0 cc とし、対照液としては同量の β -ジケトンを加えた 50%エタノール溶液を用い、吸収スペクトルを測定 (Fig. 1)。

試薬量の影響の検定 標準液 5 cc (UO_2^{2+} 100 γ 含有) に 0.2% β -ジケトン任意量を加え、これにエタノールを加えて 10.0 cc とし、対照液として同量の β -ジケトンを加えた 50%エタノール溶液を用い、それぞれの λ_{max} にて吸光度を測定 (Fig. 2)。

エタノールの影響の検定 標準液 (UO_2^{2+} 100 γ 含有) に 0.2% β -ジケトン 1 cc を加え、更にエタノールを加えて 10.0 cc とし、対照液として同量の β -ジケトンを加えたそれぞれのエタノール含量の溶液を用い λ_{max} で吸光度を測定。

pH の影響の検定 標準液 (UO_2^{2+} 100 γ 含有) に酸液 (0.001 N HCl, 0.1 N HCl, 0.2 M CH_3COOH) またはアルカリ液 (0.01 N NaOH, 0.2 M CH_3COONa) を加え、更に水を加えて 5 cc とし、これに 0.2% β -ジケトン 1 cc を加え更にエタノールを加えて 10.0 cc とし、対照液として同量の酸液 (またはアルカリ液) 及び β -ジケトンを加えた 50%エタノール溶液を用い λ_{max} にて吸光度を測定 (Fig. 3, 4)。

検量線の作製 検液 5 cc に 0.2% β -ジケトン溶液 1.0 cc を加え、更に 99%エタノールを加えて 10.0 cc とし、対照液には同量の β -ジケトンを含む 50%エタノール溶液を用い吸光度を測定 (Fig. 5)。

東京大学医学部薬学科

U. D. C. 615.32:582.932

87. 村上誠慤：連翹の生薬学的研究(第1報¹⁾)

Nobuyoshi Murakami: Pharmacognostic Studies on Forsythia. I.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kumamoto*)

Pharmacognostical studies were made of *Forsythia suspensa* VAHL, *F. viridissima* LINDL., *F. koreana* NAKAI, and *Syringa dilatata* NAKAI (Oleaceae-family). It was revealed that it is possible to determine the difference in capsules of these plants from morphological and anatomical examinations and that there is a structural difference in the pericarp and peduncle of *F. suspensa* and *F. viridissima*.

(Received January 18, 1957)

漢薬連翹は連翹湯として内服し下剤，利尿剤，腺病等に用いられる生薬である。本草書の連翹に何れの植物を当てるかは諸説があつて，*Hypericum Ascyron* L. トモエソウ他7種の *Hypericum* 属，*Forsythia suspensa* VAHL²⁾，或いは *Syringa suspensa* THUNB.³⁾ を当てている。生薬連翹に関しては，Ebert⁴⁾ は *F. suspensa* VAHL の果実であるとし，その形態について記載し，石戸谷⁵⁾ は *F. viridissima* LINDL. の果実である連翹及び一種の *Forsythia* 属の種子であるという連翹蕊に就いて発表している。*Forsythia* 属は本邦に4種あり觀賞用としては通常 *F. suspensa* VAHL レンギョウおよび *F. viridissima* LINDL. シナレンギョウで，その他 *F. koreana* NAKAI チョウセンレンギョウが栽培され，1種 *F. japonica* MAKINO ヤマトレンギョウが山地に稀産する⁶⁾。

* Oe-machi, Kumamoto.

1) 第75回日本薬学会年会で発表(1955)。

2) 白井，大沼：“本草図譜名疏”16, (1916); Bretschneider：“Botanicon Sinicum”3, 218(1895)。

3) Thunberg：“Flora Japonica”19(1784)。

4) F. Ebert：“Beiträge zur Kenntnis des chinesischen Arzneischatzes”123(1909)。

5) T. Ishidoya：“Chinesische Drogen”1, 97(1933); 4, 37(1941)。6) 大井：“日本植物誌”941(1953)。