すべきもので、燃焼管内の酸化銅ロールにより硫黄酸化物が除去されるものと考えられる。

Table II. Analysis of Compounds containing Sulfur.

Compound	Sample (mg)	Calcd. (%)		Found		Difference(%)	
		C	H	C	H	C	H
Sulfamerazine	{ 4.785	49.99	4.58	49.75	4.79	-0.24	+0.21
	{ 3.740	"	"	49.93	4.87	-0.06	+0.29
2-Mercapto-4-methyl-5-acetoxyethyl-thiazole	{ 3.685	44.22	5.10	43.92	5.13	-0.30	+0.03
	{ 4.500	"	"	44.24	5.36	+0.02	+0.26
2-Methyl-7-oxopyrimido[3,4-d]-thiazine	{ 4.190	46.39	3.89	46.46	4.06	+0.07	+0.17
	{ 3.970	"	"	46.62	"	+0.23	"
Thiourea	{ 4.949	15.78	5.30	16.15	5.77	+0.37	+0.47
	{ 4.952	"	"	16.09	5.67	+0.31	+0.37

塩野義製薬株式会社研究所

U. D. C. 543.842/.845

118. 水上 聰. 家城忠義. 近藤博子: 炭水素分析に関する知見 (第 6 報*)

炭素, 水素, 硫黄同時定量について

Satoshi Mizukami, Tadayoshi Ieki, and Hiroko Kondo: Observations on Carbon and Hydrogen Determination. VI. Simultaneous Determination of Carbon, Hydrogen, and Sulfur.

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

The sulfur analysis started by Stragand is made by heating sulfur-containing sample in an oxygen atmosphere, with platinum as a catalyst, the sulfur oxide is adsorbed on heated silver net, and this net is weighed. It was found in the present series of experiments that this platinum could be substituted with copper oxide without any trouble in the analytical values of sulfur. Concurrent determination of carbon, hydrogen, and sulfur by filling this copper oxide and silver net in the combustion tube was carried out and good results were obtained. This could be applied with air stream in case of a series of substances whose sulfur is easily oxidized.

(Received February 12, 1957)

炭素, 水素, 硫黄の同時定量については Dennstedt¹⁾ がマクロ法で行っており, その後マイクロ法²⁻⁴⁾ でも行われたが, 装置が複雑であり実際の適用には疑問があり一般には未だ行われていない状態である。硫黄の分析については Stragand⁵⁾ が熱銀網を使用して酸素気流中白金を触媒として硫黄酸化物を銀に吸収せしめ, 硫酸銀として秤量する方法を發表している。一方最近の炭水素分析に於いては燃焼管外窒素酸化物除去法^{6,7)} が色々研究され, 水吸収管と炭酸吸収管の間に除去剤を接続して, 窒素酸化物を除去する方法が次第に使用されつつある。この両者を組合せると炭素, 水素, 硫黄の同時定量が可能という事は当然考えられることで, 今回著者等は燃焼管先端を折り合せにして同時定量を試み, 満足すべき結果を得ると共に新知見を得た。即ち一般に硫黄分析は酸素気流中, 白金を触媒としてのみ行われているが, この高価な白金の代りに自製の酸化銅を使用しても充分分析可能であり, 活性能力も白金に比し遜色がないという事実を知った。また白金を触媒として空気気流中, 炭水素分析す

* 第 6 回日本薬学会近畿支部総会にて発表 (1956)。

1) M. Dennstedt: Ber. **30**, 1590(1937).

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

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

4) 小田等: 本誌 **72**, 1079(1952).

5) G. L. Stragand, H. W. Safford: Anal. Chem. **21**, 625(1949).

6) R. Belcher, G. Ingram: Anal. Chim. Acta **4**, 401(1950).

7) W. Kirsten: Anal. Chem. **25**, 75(1953).

る場合は炭素の酸化が不十分になるため、酸素を使用しなければならないが、酸化銅を使用すれば空気気流中でも影響がないので、空気気流中でも試みた。この場合にはすべての物質には適用出来ないが硫黄元素が酸素に直結しているような物質 (例えば sulfamine) は定量が可能であつた。分析結果は炭素、水素、硫黄共満足な値が得られ、この方法の利点とする試料の節約が可能となつた。また時間的にも炭水素分析と比較すれば、銀網に付着せる水分を除去するため5分間の延長を必要とするが、別個に行うことを考えれば相当に短縮することが出来、精度も何等遜色を認めなかつた。

実 験 の 部

装 置 燃焼管先端を折り合せにし、続いて水吸収管、窒素酸化物除去管、炭酸吸収管を接続、折り合せ部分にはシリコングリースを塗布した (Fig. 1)。窒素酸化物除去剤としてはヒドロキシルアミン硫酸塩を使用した。銀網加熱炉は 550° に保ち、酸化銅加熱炉は $850\sim 900^{\circ}$ に保つた。気流流速は酸素、空気共 1 分間 10 cc である。試料分解炉は三井の熱移動炉方式⁸⁾を使用した。

Fig. 1.

燃焼管内充填物 a) 銀網: 60 mesh のものを固く巻いて長さ $8\sim 9$ cm として使用、使用後は河野⁹⁾に従い 1% H_2SO_4 溶液中 Pt 電極と共に 3 V, 0.5 A の電圧、電流で還元再生する。

b) 酸化銅: 市販の 50 mesh の銅網をバーナーで熱した後、固く巻いて長さ 10 cm とし、10% 酢酸で処理後空気気流中 900° に加熱、酸化銅としたもので燃焼管内に 1 個充填する。この酸化銅は $850\sim 900^{\circ}$ に保つ時、硫黄酸化物とは反応しない。

Fig. 2.

8) 三井: 分析化学 1, 130(1952).

9) 河野: 農化 29, 560(1955).

操 作 炭酸吸収管, 水吸収管, 銀網の順に秤量, 秤量後先ず銀網のみ燃焼管内に入れ, 摺り合せキャップを付して5分間気流を通じて銀網及びキャップ内の付着水分を放出し去る。後, 吸収管, 除去管を連結して試料を入れ, 30分間で燃焼, 追い出しを行い, 三者秤量して炭素, 水素, 硫黄の値を算出する。

Table I. Blank Value of H₂O Absorption Tube, CO₂ Absorption Tube, and Silver Roll

No.	H ₂ O	CO ₂ (mg)	Ag-roll (mg)
1	+0.012	+0.003	-0.007
2	+0.015	+0.009	-0.016
3	+0.003	±0.000	+0.007

実験結果 Table I は水吸収管, 炭酸吸収管, 銀網のブランク値, Table II は酸素気流中, Table III は空気気流中硫黄のみの分析結果と同時定量結果を示す。何れも満足すべき結果を得ている。Fig. 2 は酸化銅の活性能力をみるために硫黄のみ分析した結果で, 50 回行うものも満足な値を示している。白金触媒が約 50 回の分析毎に活性能力を再生することより考えれば, 比較しても遜色はない。

Table II. Determination of S, and Simultaneous Determination of C,H and S
(Oxygen stream. 10 cc/min.)

Compound	Calcd. C,H,S(%)	Determination of S			Simultaneous Determination of C,H and S						
		Sample mg	Found S%	Error S%	Sample mg	Found C%	Error C%	Found H%	Error H%	Found S%	Error S%
Thiamine picrate	C 39.84	5.610	4.72	+0.29	4.327	40.14	+0.30	3.40	+0.20	4.67	+0.24
	H 3.20										
	S 4.43	4.891	4.56	+0.13	5.735	39.97	+0.13	3.24	+0.04	4.49	+0.06
5-(N ¹ -Acetylsulfanylamido)-3,4-dimethylisoxazole	C 50.47	5.175	10.35	-0.02	3.922	50.82	+0.35	5.14	+0.25	10.47	+0.10
	H 4.89										
	S 10.37	5.495	10.46	+0.09	3.159	50.18	-0.29	5.11	+0.22	10.40	+0.03
5-(N ¹ , N ⁴ -Diacetylsulfanylamido)-3,4-dimethylisoxazole	C 51.27	4.142	9.01	-0.12	4.107	51.49	+0.22	5.22	+0.34	9.25	+0.12
	H 4.88										
	S 9.13	4.854	9.43	+0.30	3.722	51.33	+0.06	5.24	+0.36	9.08	-0.05
Sulfamerazine	C 49.99	5.407	12.02	-0.11	3.863	50.17	+0.18	4.84	+0.26	11.89	-0.24
	H 4.58										
	S 12.13	4.480	12.00	-0.13	4.228	50.31	+0.33	4.93	+0.35	12.22	+0.09
2-Mercapto-4-methyl-5-acetoxyethylthiazole	C 44.22	5.061	29.88	+0.37	3.205	44.59	+0.37	5.35	+0.25	29.58	+0.07
	H 5.10										
	S 29.51	3.703	29.57	+0.06	3.359	44.60	+0.38	5.40	+0.30	29.50	-0.01
Thiourea	C 15.78	3.918	42.11	-0.02	3.445	15.95	+0.17	5.15	-0.15	42.06	-0.07
	H 5.30										
	S 42.13	3.144	42.04	-0.09	3.096	15.88	+0.10	5.52	+0.22	41.91	-0.22
2-Methyl-7-oxo-pyrimido[3,4-d]-thiazine	C 46.39	4.248	17.66	-0.03	3.545	46.83	+0.44	3.96	+0.07	17.30	-0.39
	H 3.89										
	S 17.69	4.034	17.63	-0.06	3.107	46.37	-0.02	4.28	+0.39	17.59	-0.10
3-Ethylenedioxy-6 α -tosyloxy-24,24-diphenyl-20(22),23-choladiene	C 76.45	5.057	4.44	-0.10	3.861	76.22	-0.23	7.84	+0.14	4.67	+0.13
	H 7.70										
	S 4.54	5.096	4.55	+0.01	3.652	76.49	+0.04	8.03	+0.33	4.30	-0.24

Table III. Determination of S, and Simultaneous Determination of C,H and S
(Air stream. 10 cc/min.)

Compound	Calcd. C,H,S(%)	Determination of S			Simultaneous Determination of C,H and S						
		Sample mg	Found S%	Error S%	Sample mg	Found C%	Error C%	Found H%	Error H%	Found S%	Error S%
Thiamine picrate	C 39.84	5.204	4.46	+0.03	5.282	39.94	-0.10	3.29	+0.09	4.25	-0.18
	H 3.20										
	S 4.43	5.894	4.28	-0.15	4.596	39.98	+0.14	3.25	+0.05	4.33	-0.10

5-(N ¹ -Acetylsulfanylamido)-3,4-dimethylisoxazole	C	50.47	5.126	10.43	+0.06	4.482	50.58	+0.11	4.95	+0.06	10.30	-0.07
	H	4.89										
	S	10.37	4.235	10.32	-0.05	4.092	50.71	+0.24	5.02	+0.13	10.29	-0.08
5-(N ¹ , N ⁴ -Diacetylsulfanylamido)-3,4-dimethylisoxazole	C	51.27	4.483	9.11	-0.02	4.391	51.47	+0.20	4.97	+0.09	9.06	-0.07
	H	4.88										
	S	9.13	4.551	9.04	-0.09	4.232	51.51	+0.24	4.93	+0.05	9.24	+0.11
Sulfamerazine	C	49.99	4.502	12.05	-0.08	3.053	50.00	+0.01	4.81	+0.23	12.26	+0.13
	H	4.58										
	S	12.13	4.542	11.99	-0.14	4.291	50.17	+0.18	4.98	+0.40	12.10	-0.03
3-Ethylenedioxy-6 α -tosyloxy-24,24-diphenyl-20(22),23-choladiene	C	76.45	4.587	4.65	+0.11	3.480	76.47	+0.02	7.88	+0.18	4.52	-0.02
	H	7.70										
	S	4.54	4.570	4.51	-0.03	3.275	76.38	-0.07	7.89	+0.19	4.33	-0.21

塩野義製薬株式会社研究所

U. D. C. 547.587.51

119. 中林利平：クマリン誘導体の研究 (第 11 報*)

 α -ナフトクマリン** 及び 4-メチル- α -ナフトクマリンの接触還元についてToshihira Nakabayashi: Studies on Coumarin Derivatives. XI. Catalytic Hydrogenation of α -Naphthocoumarin** and 4-Methyl- α -naphthocoumarin.

(Chemical Laboratory, Liberal Arts Faculty, Kochi University***)

Catalytic reduction of α -naphthocoumarin (Ia) and its 4-methyl derivative (Ib) with the Adams platinum in glacial acetic acid afforded their tetrahydro, hexahydro, and dodecahydro compounds and reduction route to the final product was clarified. The main route of reduction is the formation of 3,4,7,8,9,10-hexahydro-2H-naphtho [1,2 b]pyran-2-one (Va) and its 4-methyl derivative (Vb) through their tetrahydro compounds (IIIa and IIIb), while 3,4,4a,5,6,10b-hexahydro compound (VIa and b) is formed as a by-product in a small amount. (IIIa and b) were obtained by the Pechmann reaction of 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol (II) and (Va and b) were obtained through their reduction with sodium amalgam to 3-(1-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)propionic acid (IVa) or -butyric acid (IVb). The main route of reduction to the dodecahydro compound is in the order of (I) $\rightarrow$ (III) $\rightarrow$ (V) $\rightarrow$ dodecahydro compound. High-pressure reduction of (Ia and b) with Raney nickel catalyst affords (Va and b) as the main product.

(Received August 9, 1956)

1-ナフトールの部分的接触還元を行えば 1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール及び 5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフトール (II) の何れを主生成物とするか異論がある。例えばラネーニッケルまたはニッケルを触媒とする高圧還元で Brochet, Cornubert¹⁾ 及び Palfray²⁾ は 1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトールを主生成物とし, Musser, Adkins³⁾ 及び Bechmann, Ness⁴⁾ は 5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフトールを主生成物として, 一致しない。同様な意味で α -ナフトクマリン (Ia) 及びそのメチル誘導体 (Ib) の部分的接触還元によりヘキサヒドロ化合物を生ずる場合, ラクトン環内の二重結合が当然還元されるものとすれば, 次の水素添加がラクトン環のつかぬベンゼン核に行われて 3,4,7,8,9,10-ヘキサヒドロ- α -ナフトクマリン (V) を生ずるか, またはラクトン環のつくベンゼン核

* 第 10 報: 本誌 74, 901(1954).

** 2H-Naphtho[1,2-b]pyran-2-one.

*** Ozumachi, Kochi.

1) Brochet, Cornubert: Bull. soc. chim. France 31, 1280(1922).

2) Palfray: Ibid. [5] 7, 407(1940).

3) Musser, Adkins: J. Am. Chem. Soc. 60, 664(1938).

4) Bechmann, Ness: Ibid. 64, 531(1942).