UDC 543.8 : 547.262.024

51. 穂積啓一郎：有機微量分析の研究 (第 21 報*) 銀粒および吸収ロートを
用いる新アルコキシル基定量法について

Keiichiro Hozumi: Studies on Organic Microanalysis. XXI. An Improved
Method for Determining Alkoxy Groups by the Use of Porous
Silver Granules and Absorption Funnel.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

A new method for the determination of alkoxy group is described. In this method, a sample containing an alkoxy group is boiled with hydriodic acid, the alkyl iodide that distills out is passed through an absorption funnel, filled with porous silver granules and heated to 400~500°, to decompose alkyl iodide and absorb iodine in silver, and the weight increase of the absorption funnel is measured. The absorption funnel is made of translucent quartz and filled with 2g. of silver granules, which can be used for continuous analyses to 100~150 times. Distillation of alkyl iodide is made for 40 minutes in the case of methoxyl and 60 minutes in the case of ethoxyl group under introduction of air through the apparatus at the rate of 10 cc./min.

(Received July 22, 1958)

アルコキシル基 (本報ではメトキシル, エトキシル基に限定する) の定量法には, 試料をヨウ化水素酸と反応せしめ, 生成するヨウ化アルキルをアルコール性硝酸銀に吸収し, 沈殿するヨウ化銀を秤量する Zeisel の原法¹⁾と, ヨウ化アルキルを酢酸-酢酸ソーダ混液に吸収せしめ, これにヨードメトリーを応用する Vieböck-Brecher^{2,3)}の滴定法が行われている. 双方には何れも特長があり, 一概に優劣を決めることは困難であるが, 沈殿法は汙過および乾燥操作に技術的な煩わしさがあつた, また沈殿量が定量的でないので, 最近迅速, 正確という観点から滴定法が普及しつつある状態である.

滴定法はヨードメトリーの原理を応用するのであるから, 生成したヨウ化アルキルの定量法としては最も精密であることは疑の無いところであるが, その理論的な能力を十分發揮せしめるためには, チオ硫酸ソーダ原液の標定に使用する重クロム酸カリ規定液の調製段階から, チオ硫酸ソーダ原液の希釈に至る間に累積する諸誤差, および得た 0.02 N チオ硫酸ソーダ溶液の保存中における力価の変動, あるいはヨウ化アルキルの分解酸化に使用した過剰のブロムの不完全除去等に十分の注意が必要とされる. さらに滴定法の実施には多数の試薬類を準備したり, 事前, 事後の硝子器具の洗浄等付随的な手数がかり, また不注意に滴定終末点を誤まると, その分析を破棄しなければならぬ危険がある.

以上のような見地から, 最近再び重量法に対する関心が高まり, 福田⁴⁾は生成したヨウ化アルキルを空気流と共に 800° の白金触媒上で燃焼せしめ, 分解したヨウ素を銀網で捕取秤量する方法を報告しており, また三井⁵⁾は triethanolamine をシリカゲルに担持させて吸収管に充填し, ヨウ化アンモニウムの生成による吸収管重量の増加から定量する装置を考案している. これ等は何れも単に銀網または吸収管を秤量するだけの操作であるから, Zeisel の原法あるいは Vieböck-Brecher 法に比べ著しい進歩ということが出来る.

一方著者の協同研究者今枝は第 17 報⁷⁾において, ヨウ素の吸収剤として銀粒の使用および調製法を述べているが, 著者はその吸収能の極めて高い点に着目し, 銀粒を吸収ロートに充填して 450° 前後に保ち, ヨウ化アル

* Part XX: Mikrochim. Acta 投稿中 第 19 報: 本誌 79, 135(1959).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) Zeisel; Monatsh., 6, 986(1885).

2) Pregl: "Die quantitative organische Mikroanalyse" 3 Aufl. 198, (1930) Springer.

3) Vieböck, Brecher; Ber. 63, 3207(1930).

4) 福田: 本誌 78, 101(1958).

5) 福田: 本誌 78, 83(1958).

6) 三井, 稲樹: 第 14 回元素分析シンポジウム講演, 京都大学楽友会館 Apr. 25(1958).

7) 今枝: 本誌 78, 386(1958).

キルの分解およびヨウ素の吸収を同時に行わしめる方法を検討し、ほぼ予期の成績を収め得た。

分析原理 ヨウ化アルキルを加熱した銀粒に通じ、ヨウ化アルキルを分解すると同時に、遊離したヨウ素を吸収せしめる本案の原理は、恐らくかなり複雑な反応機構を有するものと考えられるが、主反応は次の如きものと考えられる。

(1), (2) の反応の文献記載温度^{8,9)}は 270°, 250° とかなり低い温度であるが、これは単に生起温度というに止まり、反応の完結にはもつと高い温度が必要である。また (3) は明らかに可逆反応であつて、加熱銀の存在によつて始めて右方に完結すべき性質のものであり、反応速度は主として銀のヨウ素吸収力によつて支配されるものである。この反応は装置内の通流ガスを炭酸ガス、窒素等とするとときに重要となつてくる。通流ガスを空気とするとときは (4) の反応も同時に行われると考えられ、実際に反応後かなりの水分が吸収ロートの柄に一時的に凝縮することからも立証せられる。

以上何れの反応も完結には出来るだけ高温を必要とすることにおいて一致しているが、一方銀粒は次第にヨウ素を吸収し、ヨウ化銀を蓄積するから、その融点が 552° である点を考慮すると 500° 以下で使用することが望ましい。ヨウ化銀は 500° 位から既に半熔融を始めるが、吸収ロート法は銀網法と異なり、熔融物が管壁に付着しても差支えない利点がある。

分析装置 反応容器ならびに蒸留装置は Zeisel 原案のものを用いても勿論差支えないが、これは機械的に甚だ脆弱で、器具の洗浄乾燥や反応容器、洗液の交換が困難である。よつて著者は Fig. 1 (A)

の如き蒸留装置を設計した。この装置は全長 25 cm で、上部洗気室の下端をクランプし、特に内部が汚損しない限り分解洗浄は行わない。洗気室の洗液は上部の摺り合せ蓋を引き抜き、ピペットで一日一回交換する。下部の反応容器は三個一組として共通槽にし、交互に用い得られる様にする。この蒸留装置はビニル管で (B) なる吸収装置に連結され、ここでヨウ化アルキルの分解およびヨウ素の吸収が行われる。

(B) は図の如く石英または硬質硝子製の枝付管で、摺り合せ蓋内に取りつけた口に約 1.5 cm のビニル管を植え込み、これに図の如き吸収ロートを嵌入している。蓋の外側の嘴には必要な長さのビニル管を連結し、これから流量計を経てマリOTT瓶で 10 cc/min の速度で吸引する。吸収ロート内には 15~25 メッシュの銀粒を前後に石英綿の押えをして固定し、これを陶製管の外側に巻きつけたニクロム線により加熱するようになつてい。なお恒圧ガス溜が手許にあれば、マリOTT瓶で吸引する代りに蒸留装置へ空気を送つてもよいが、この場合は装置内全体が外気より加圧状態となるので、摺り合せ部は水またはシリコングリースを用いて気密に保つよ

Fig. 1. Sectional View of the Proposed Apparatus

8) Kahan: J. Chem. Soc., **93**, 140(1908).

9) Kahan: *Ibid.* **93**, 134(1908).

10) Mitsui, Sato: *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1603.

う十分の注意が必要である。

試 薬 1) 反応混液：Kirsten¹¹⁾ の処方によるものが試料の溶解性，反応性，保存性においてすぐれている。即ちヨウ化水素酸 ($d=1.70$) 100 g, フェノール (特級) 60 g, プロピオン酸 5 cc, 赤磷 1 g の混液に，炭酸ガスまたは窒素を通じながら還流冷却器下に 30 分煮沸，さらに還流冷却器の水を去つて 30 分フェノール中の不純物から生ずるヨウ化アルキルを追い出す。冷後共栓瓶に移し，静置すれば上澄を得るから，これをピペットで約 2 cc 吸い上げ反応容器に加える。本品は密栓して貯蔵すれば長年月の保存にも耐え，随時要に臨んで使用することが出来る。

2) 洗 液：局方吐酒石 5 g を水約 100 cc に投じ，少し加温して溶解せしめる。本品もそのまま長期の保存に耐えることが出来る。なお洗液としては 5% 硫酸カドミウム水溶液を用いても差支えない。

3) 銀 粒：硝酸銀 100 g を水 1 L に溶解し，これにもはや酸化銀の沈殿が生じなくなるまで苛性ソーダ溶液を加える。数回傾瀉してアルカリを去り，汙過。湿塊を 100° で乾燥，軽くスパチュラで碎いて 15~25 メッシュの粒分を篩別する。これを硬質硝子製試験管に入れて 500~550° に加熱すると白色の多孔質銀粒となる。さらにもう一度希硝酸で洗浄，よく水洗の後乾燥する。

分析操作 予かじめ洗浄乾燥した反応容器に試料を秤り込み，この上に反応混液 2 cc を加える。反応容器を蒸留装置に嵌着しスプリングで止める。次に予かじめ秤量した吸収ロートの柄を硫酸紙を介して保持し，摺り合せ蓋内の連結ビニル管に確実に差し込む。これを Fig. 1 (B) 図の如く加熱器内に挿入し，マリOTT 瓶で 10 cc/min の速度で吸引する。

以上の準備が出来たならば反応容器を徐々に加熱し，軽く沸騰状態に到らしめる。加熱蒸留時間はメトキシル基の場合 40 分，エトキシル基の場合 60 分が適当である。蒸留が終れば吸収ロートを引き出し，10 分間冷却台上に放置した後天秤にかけ，15 分目に秤り終る。ここに得た吸収ロートの増量から次式によつてメトキシル基，エトキシル基の含有率が算出される。

$$\text{OCH}_3 \% = \frac{\text{吸収ロート増量} \times 0.2444}{\text{試料秤取量}} \times 100$$

$$\text{OC}_2\text{H}_5 \% = \frac{\text{吸収ロート増量} \times 0.3550}{\text{試料秤取量}} \times 100$$

銀粒の加熱温度についての検討 既に原理の項で述べた如く，銀粒の加熱温度は出来るだけ高いことが望ましいが，生成するヨウ化銀の熔融を考慮して一応 500° と定め，以下の実験を行つた。

先ず試料を入れずに反応混液 2 cc を煮沸し，吸収ロートの増量を測定すると +0.010, +0.006 mg となり，盲値値としてはほぼ無視し得られる程度であつた。

次に試料として vanillin, phenacetin を用い連続的に分析を行つて Table I の結果を得た。

Table I. Routine Analysis carried out with Proposed Apparatus

Vanillin	Weight of sample (mg.)	I (mg.)	OCH ₃ (%)	Δ (%) (Th.=20.37)
	7.216	5.946	20.13	-0.24
	4.900	4.090	20.39	+0.02
	5.795	4.772	20.12	-0.25
	6.593	5.485	20.33	-0.04
	5.272	4.384	20.32	-0.05
Phenacetin	Weight of sample (mg.)	I (mg.)	OC ₂ H ₅ (%)	Δ (%) (Th.=25.15)
	6.961	4.920	25.09	-0.06
	5.814	4.075	24.88	-0.27
	6.119	4.350	25.23	+0.08
	6.293	4.460	25.15	± 0.00
	4.574	3.230	25.06	-0.09

この結果よりヨウ化アルキルの蒸留，洗液の洗浄作用および銀粒のヨウ素吸収はほぼ完全であることが証明される。

次に銀粒の加熱温度の限界を知るために，300° までの各温度における分析結果を調査した。Table II にその

11) Kirsten, Ehrlich-Rogozinsky: Mikrochim. Acta, 1955, 786.

結果を示す.

Table II. Analytical Results at Various Temperatures of Silver Granules

Temp. (°C)	Sample	Wt. of sample (mg.)	I (mg.)	OR (%)	d (%)
450	Vanillin	4.520	3.773	20.40	+0.03
		4.393	3.635	20.21	-0.16
	Phenacetin	6.632	4.658	24.93	-0.22
		4.817	3.399	25.04	-0.11
400	Vanillin	5.404	4.479	20.25	-0.12
		5.664	4.730	20.40	+0.03
	Phenacetin	6.277	4.398	24.87	-0.28
		6.019	4.263	25.14	-0.01
350	Vanillin	5.474	4.454	19.88	-0.49
		6.480	5.291	19.95	-0.42
	Phenacetin	5.491	3.851	24.89	-0.26
		6.263	4.351	24.66	-0.49
300	Vanillin	6.839	5.380	19.22	-1.15
		7.093	4.988	17.18	-3.25
	Phenacetin	5.931	3.972	23.77	-1.38
		6.695	4.530	24.02	-1.13

以上の結果から銀粒の保持温度は 400° 以上が必要ということになり, 実際には電源電圧の変動を考慮して, 中心温度を 450° に置き, $\pm 50^\circ$ の変動に対処し得る様にするのが合理的に思われる. 400~500° の範囲ではヨウ素の吸収は極めて速に行われ, 第一回の分析で銀充填層の前端が 2~3 mm 変色するに止まり, 数十回の連続分析後も消耗は 5~6 mm 程度に及ばない.

硫化水素の除去 蒸留によつて出てくるヨウ化アルキルは, 洗気室で随伴するヨウ化水素, 場合によつてはヨウ素を除去され吸収装置に送られるわけであるが, 含硫黄化合物の分析時には, 構造によつてかなりの硫化水素が生成することがあり, これの完全除去を行わないと当然著しい分析誤差を招くことになる.

今反応混液に硫酸ソーダ約 3 mg を混じ, 洗液を種々取換えて吸収ロートの増量を測定すると Table III の如くなった.

Table III. Absorptive Efficiency of Hydrogen Sulfide by Several Wash Liquids

Wash liquid	Without Na ₂ SO ₄ wt. increase of abs.funnel (mg.)	Na ₂ SO ₄ added		Reference
		Na ₂ SO ₄ (mg.)	Wt. increase of abs. funnel (mg.)	
H ₂ O	0.037	3.2	2.123	
NaHCO ₃ 5%	0.007	3.4	0.493	
Na ₂ CO ₃ 5%	0.011	3.0	0.030	
CdSO ₄ 5%	0.010	3.5	0.008	Yellow ppt.
CuSO ₄ 5%	0.016	3.0	0.025	Black ppt.
Na ₂ S ₂ O ₃ 5%	0.009	2.8	1.348	
K-Sb-tartrate 5%	0.015	3.3	0.016	Orange ppt.

これ等の洗液の中ヨウ化水素あるいはヨウ素の除去と硫化水素の除去作用を兼備するものは炭酸ソーダ, 硫酸カドミウム, 硫酸銅, 吐酒石であるが, 中でも硫酸カドミウム, 吐酒石はすぐれている. この双方は何れを使用しても実用上の差異は殆んど無いが, Franzen¹²⁾ によれば N-メチル基定量において乾留の際ヨウ化アンモニウムが分解して多量のヨウ素蒸気を生成し, これの吸収に酒石酸アンチモンソーダ 10%溶液が硫酸カドミウムより若干すぐれていることを報じており, この点から N-メチル定量用洗液との共通性を持たせるために, 類似の性能を有すると思われる吐酒石を用いることとした. 局方吐酒石は上記ナトリウム塩に比べ若干溶解性が乏しく, 飽和溶液として 8%程度であるが, 著者の経験では 5%溶液で十分洗液としての必要条件を備えているように見受けられた. 本品はまた局方品として市場に容易に需め得る利益がある.

結 論 銀粒-吸収ロートによるヨウ化メチル およびヨウ化エチルの分解吸収は以上の実験により 400~500°

12) Franzen, Hegemann, Disse: Mikrochemie **39**, 277(1952).

の比較的広い温度範囲で完全に行われ, 本原理はアルコキシル基の新定量法として十分実用となる可能性が明らかとなつた. 吸収ロートの加熱器も 400~500° の範囲では極めて簡単なもので間に合う上, 有効温度範囲が広いので温度調節も楽である. 本装置は Zeisel 原案のものに比し機械的にも丈夫で, かつ連続的に分析を行うに適している. 操作は単に反応容器を取換えることと, 吸収ロートを引き出して秤量するのみであり, かつ吸収ロートに充填した銀粒は 100~150 回の分析に耐え得る. 従つて本法は反応混液, 洗液, 銀粒の長期の保存性と相まつて, 随時事前の準備無く直ちに分析を実施し得る便利がある.

本法の原理は N-メチル基定量にも利用され得る筈であり, その具体案については今後さらに検討を進める予定である.

本研究は京都大学薬学科富田真雄教授の懇切なる御指導によつたものであり, ここに衷心より感謝の意を表する.

京都大学医学部薬学科

UDC 547.677.5.07

52. 白井秀明, 織田範一: フェナントレン誘導体の研究 (第 1 報)

3,4-Methylenedioxyphenanthrene の合成

Hideaki Shirai and Noriichi Oda: Studies on Phenanthrene Derivatives. I.
Synthesis of 3,4-Methylenedioxyphenanthrene.

(Pharmaceutical School, Nagoya City University*)

Pschorr reaction of sodium 3,4-methylenedioxyphenylacetate or sodium 3,4-methylenedioxy-6-bromophenylacetate with *o*-nitrobenzaldehyde afforded 2,3- or 3,4-methylenedioxyphenanthrene. The latter had a slightly different melting point from that of a substance assumed to be 3,4-methylenedioxyphenanthrene, obtained by the Hofmann degradation of anonaine and roemerine, but the picrates of the two substances melted at the same temperature.

(Received July 22, 1958)

anonaine (I) および roemerine (II) の Hofmann 分解の結果得られる中性物質は 3,4-methylenedioxyphenanthrene と推定されているが積極的な証明はされていない^{1,2)}. 著者等は Pschorr 反応により本物質の合成を行つた.

sodium 3,4-methylenedioxyphenylacetate と 2-nitrobenzaldehyde を Perkin 反応により縮合を行うと mp 192~193° (III) と mp 224~225° (IV) の二種の物質が得られる. その元素分析値は共に全く一致し両者は *cis-trans* の関係にあると思われる. (III) および (IV) をそれぞれアンモニアアルカリ性硫酸鉄で還元すると (IV) からは対応する aminocinnamic acid (VI) が得られるが, (III) からはその脱水物である carbostyryl (V) が得られる. このことから (III) の還元成績体では NH₂ 基と COOH 基が同一側面にあるがために脱水縮合を起し易いことがわかり, したがつてその構造は *cis* 型となる. これに反し (IV) は *trans* 型でなければならない. Perkin 反応による nitrocinnamic acid の収量は *trans* 型 (40.5%) が *cis* 型 (13.6%) より多く, NO₂ 基と COOH 基の縮合の際の反撥に原因すると考えられ, Ruggli 等³⁾ の説に一致する.

Pschorr 反応においては Ruggli 等⁴⁾ の指摘しているように *trans* 型を必要とするので *cis*-nitrocinnamic

* Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya.

1) G. Barger, G. Weitnauer: *Helv. Chim. Acta* **22**, 1036(1939).

2) R. Konvalova, S. Yunussov, A. Orekhov: *Bull. soc. chim.* **6**, 811(1939) (*C.A.* **33**, 6325(1939)).

3) P. Ruggli, A. Dinger: *Helv. Chim. Acta* **24**, 173(1941).

4) P. Ruggli, A. Staub: *Ibid.* **19**, 1288 (1936); **20**, 37(1937).