

Veratryl-hydroquinone-diacetate (i) 前項のヒドロキノン 0.5g を無水酢酸 10cc に溶かし濃硫酸 1 滴を加えて一夜室温に放置した後、水中にかきまぜながら注加し析出した白色結晶物質をアルコールから再結晶すれば mp 107~108° の葉状晶となる。得量 0.45g である。

$C_{18}H_{18}O_6$ 計算値 C 65.42, H 5.49 実験値 C 65.16, H 5.53

(ii) ベラトリル・キノ 0.5g に無水酢酸 20cc, 無水酢酸ナトリウム 0.2g, 亜鉛末 0.5g を加えて 2 時間煮沸すれば漸次脱色して無色の液となる。熱時濾過して亜鉛末を熱水醋で洗い、洗液を濾液に合し冷後かきまぜながら水中に注加すれば白色結晶性物質を析出する。これをアルコールから再結晶すれば, mp 107~108° の白色葉状晶となり前記 (i) 法で得たものと混融するのに融点の降下を認めない。得量 0.4g。

Veratryl-benzoquinone と アニゾールの Al_2Cl_6 の存在での反応 次の様に条件をかえて反応を行つた。またこの反応は湿気を忌むので原料は特にその乾燥に注意し、湿気を防いだ三頸コルベンを用いて行つた。

(i) アニゾール 45g を 0° に保ちかきまぜながら塩化アルミニウム 11g を少しずつ加えれば溶解して緑色の液となる。次で更に 0° に保ちかきまぜながらベラトリルキノ 10g を少しずつ加えれば液は褐色より漸次黒褐色となる。更に 12 時間かきまぜる。

(ii) アニゾール 55g を 3° に保ちかきまぜながら塩化アルミニウムを 13.4g を少しずつ加えれば青色の液となる。これを 7~8° に保ちかきまぜながらベラトリルキノ 11g を加えれば黒褐色の液となる。更に一夜かきまぜる。

(iii) 前記の (i)(ii) と同様に行つたがベラトリルキノを加える時これをアニゾール 50~60g に溶かして滴加した。

(iv) ベラトリルキノ 10g をアニゾール 100g に溶かし 3° 以下に保ちかきまぜながら塩化アルミニウムの細末を少しずつ加えた。添加後更に 12 時間かきまぜる。

上記の各反応液を氷と塩酸の混合物の中に投じて分解すれば全体が乳状液となる。よつてこれにエーテルを加えて水層とエーテル・アニゾール層の 2 層に分け、それぞれについて次の様に行つた。

水層は黒褐色の泥状で吸濾して沈澱を集め黒褐色の粉末を得た。これを (I) とする。エーテル層はエーテルとアニゾールを減圧で溜去して暗赤色の残渣を得た。之を (II) とする。

(I), (II) をそれぞれ熱水醋で処理し、これに塩化第二鉄の過剰を加えて加熱し冷後析出した褐色の沈澱をトルオール、キシロール、酢酸エチルなどより再結晶し、また分別結晶を行つたがついに単一な化合物を探り出せなかつた。また褐色沈澱をベンゼン、リグロイン、石油エーテルなどで抽出して少量の可溶物を除き、残渣を上記の溶剤で再結晶をくり返したが結晶を得ることが出来なかつた。

また前記 (I) (II) の熱水醋溶液に亜鉛末を加えて加熱しほとんど脱色した液を得、この濾液を冷後塩化第一錫を含む水中に投じて得た灰白色のヒドロキノン体をアルコールあるいは酢酸エチルから再結晶を行つたが結晶性にみちびき得なかつた。

長瀬雄三：8-オキシヒノリンの水銀化合物について

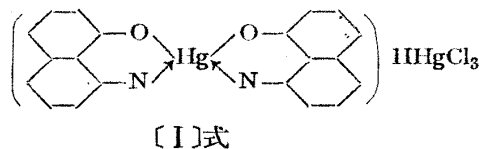
8 オキシヒノリンすなわちオキシンは金属イオンと分子内錯塩をつくり、従来いろいろの金属イオンに対する定性又は定量用有機試薬として R. Berg 氏及びその協力者によりつて研究せられ、かつ実用的価値をみとめられて広く應用されているところである。著者は R. Berg 氏の文献中その水銀化合物に関する記載についてうたがいをいただき、本研究を行いその化学構造をたしかめ、かつ水銀試薬としての価値を検討した。

R. Berg 氏はオキシシが水銀化合物をつくる場合には、オキシシ 1 モルと水銀塩 1 モルとが反応し、一般に 2 價金属イオンが形成するようなオキシシ 2 モル対金属塩 1 モルによつて得られる分子内錯塩とは異型の化合物をつくるものと考え、その水銀化合物に $Hg(C_9H_6NO) \cdot 2H_2O$ という分子式をあたえ、更にこの化合物が鉍

酸中で $[\text{HgC}_9\text{H}_6\text{NO}(\text{OH})_2]\text{Ag}_2$ という組成の難溶性化合物をつくることによつて証明し得たとしているが、何ゆゑこのような異型の化合物を生ずるかについて詳細な報告を見出せない。

著者が水銀イオンに対するオキシンの反応を試みたところ HgCl_2 の場合と $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (以下 HgAc_2 であらわす) の場合とは全く異つた反応の行われることをみとめた。すなわち HgCl_2 水溶液にオキシンを加えた場合には黄色沈澱を生ずるのに反し、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ の場合には最初黄色沈澱を生ずるがしばらく放置するか加熱すれば赤褐色沈澱に交じ、また HgAc_2 の場合にはしばらく放置するか加熱すれば赤褐色溶液に変する。

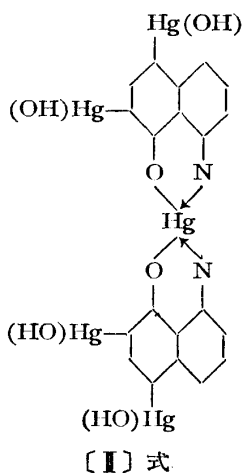
そこでまず HgCl_2 とオキシンの反応して生ずる黄色沈澱についてしらべたところ、この化合物は Cl^- を含み、N, Hg 及び Cl を定量した結果 $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOHgCl} \cdot \frac{1}{2}\text{HCl}$ に相当した。もともと HgCl_2 は溶解度が小さく、 HCl と HHgCl_3 あるいは H_2HgCl_4 のような錯酸をつくる性質をもっていることから考えてこの化合物に〔I〕式をあてた。すなわちオキシンは HgCl_2 と反応して分子内錯塩をつくり、更にその際生ずる HCl と HgCl_2 とが作用して錯酸 HHgCl_3 をつくり両者が複塩の結合を行うものと考えられることができる。この化合物は Berg 氏の $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOHg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に相当するものではないかと思われる。それはもし Cl^- の存在を無視して N 及び Hg の含量のみから分子式を算出すればそれらはほぼ〔I〕式に相当し、かつまた Berg 氏が得た $[\text{HgC}_9\text{H}_6\text{NO}(\text{OH})_2]\text{Ag}_2$ という化合物はおそらく〔I〕式の化合物中の Cl^- が AgCl として離脱し、ちょうど銀塩を生じたような結果が得られたのではないかとうたがわれる。なお HgCl_2 に対するオキシンの反応の確認限度は 1cc 中 $\text{Hg } 4 \times 10^{-6}\text{g}$ であつて定性試薬として特に鋭敏であるとはいひ難い。



また NaCl の存在においてはこの化合物の生成はみとめられないし、この化合物は NaCl に溶解する。このことは NaCl が HgCl_2 と錯塩 Na_2HgCl_4 をつくり更にその電離をおさえるためオキシンと分子内錯塩をつくるための水銀イオンが存在しないこと及び Hg が Na_2HgCl_4 として離脱することに基因するものと考えれば理解できる。

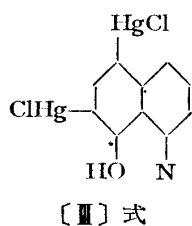
つぎに $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ または HgAc_2 とオキシンが反応して生ずる赤褐色化合物についてしらべたところ、オキシンと $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ または HgAc_2 とをしばらく加熱した後 $\text{I}_2 \cdot \text{KI}$ 溶液を作用せしめると I_2 が消費せられ、しかもその量はオキシン 1 モルに対し Hg 塩 2 モルが反応してオキシンの核内に半仮面性水銀として移入されるものと考えこれが I_2 によつて離脱しヂョウ素オキシンを生ずるものと仮定すれば I_2 の消費量が一致する。このような証明法は著者が前にチロジン水銀化合物について行つた実験の際試みたところである²⁾。なお I_2 を反応せしめた後に得られる淡黄色析出物は分析の結果ヂョウ素オキシんに一致した。この際移入する Hg の位置はオキシンのハロゲン化物の生成などから推定して 5 及び 7 の位置をあて得る。更に試みに HgCl_2 を用いて同様の実験を行つたところ I_2 の消費はみとめられなかつた。このことは前に述べたように HgCl_2 の電離度の小さいことに基因するものと考えられる。またオキシンと HgAc_2 の種々の割合の混合液について吸収スペクトルを撮影したところ、オキシン 1 モルに HgAc_2 2 モルの割合で混合した場合が最も吸収が深く、したがつてこの割合で水銀化合物を生成することがみとめられた³⁾。

前に述べたようにオキシんに HgAc_2 を反応させた場合は赤褐色を呈するけれども沈澱をつくらないので、これを単離することは困難であるが、この溶液に NaCl を加えると赤褐色沈澱を生ずる。このものは分析の結果 $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOHg}_2\text{Cl}_2$ に相当する。これらの実験からオキシんに HgAc_2 を反応させて得られる溶性赤褐色化合物は〔II〕式のように Hg が 5 及び 7 の位置に移入して Hydroxymercuri 化合物をつくり、他方オキシンの $-\text{OH}$ 及び N の間に分子内水銀錯塩を形成するものと推定せられ、これに NaCl を加えるときは分子内錯塩をつつている Hg は Na_2HgCl_4 として離脱し、〔II〕式に相当する化合物 $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOHg}_2\text{Cl}_2$ を沈澱するものと考えられることができる。オキシんに $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ を反応せしめて得られる赤褐色沈澱については $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOHg}(\text{NO}_3)_2$ を考え得る。



なお HgAc_2 による赤褐色呈色反応による水銀の検出確認限度は 2×10^{-6} , これに NaCl を加えて赤褐色沈澱を生ずる反応の場合は 9×10^{-6} であつて定性反応として特に鋭敏であるとはいふ難い。しかし前にのべたヨウ素附加反応を利用しヨウ素滴定法によりオキシンを他物質から分離定量するには工合のよい方法の一つであると考えられる (実験の部参照)。

ついでながら 5-メチル-8-オキシヒノリン及び 6-メチル-8-オキシヒノリンの



HgAc_2 に対する反応を試みたところ赤色化合物をつくらぬ。

このことは上記の事実から容易にうなずかれる。

本研究に対し常に御指導をいただいた恩師高木誠司博士につつしんで感謝し、かついろいろ御便宜をあたえられた学校長宮道博士に厚く御礼申しあげる。又研究の費用の一部に文部省科学研究費をあてた。あわせて御礼申しあげる。

実験の部

$[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Hg}]\text{HHgCl}_3$ の製法

HgCl_2 1 モルをやや多量の水に溶解し、この上にオキシシン 1 モルのアルコール溶液を滴加し、よくかきまぜ放置した後生じた黄色沈澱をこし分け、濃 H_2SO_4 上で乾そうする。

別に HgCl_2 1 モルとオキシシン 2 モルを用いて上と全く同じ方法で沈澱をつくり、こし分け、アルコールで洗滌した後濃 H_2SO_4 上で乾そうする。

両法とも全く同じ化合物を生成した。

分析：物質	0.0946g	HgS	0.0551g	$\text{Hg}\%$	50.40
	0.1713g		0.1001g		50.38
物質	0.0313g	AgCl	0.0165g	$\text{Cl}\%$	13.04
	0.0338g		0.0182g		13.32
物質	4.991mg	N	0.155cc (757.1mm, 13°C)	$\text{N}\%$	3.62

計算値 $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Hg}]\text{HHgCl}_3$ として $\text{Hg}\%$ 50.41; $\text{Cl}\%$ 13.16; $\text{N}\%$ 3.52

この化合物は黄色粉末で水及び熱湯にとけにくく、希鉍酸によくとける。アルカリに会えば直ちに分解し HgO を析出する。 NaCl 水溶液と長くふりまぜるか加熱すれば分解し、放置すればオキシシンを析出する。

$\text{C}_9\text{H}_6\text{ONHg}_2\text{Cl}_2$ の製法

オキシシン 1 モルを酢酸を含んだ水に溶解しこの上に酢酸水銀 2.5 モルの酢酸溶液を加え、沸とう水浴中に約 2 時間加熱した後、冷し更に NaCl 水溶液を加えて赤色沈澱をつくる。この沈澱を遠心分離し温湯でくりかえし洗滌した後濃 H_2SO_4 上で乾そうする。

分析：物質	0.2362g	HgS	0.1801g	$\text{Hg}\%$	65.74
物質	0.0557g	AgCl	0.0265g	$\text{Cl}\%$	11.77
物質	3.931mg	N	0.080cc (762.6mm, 20°C)	$\text{N}\%$	2.33
	5.127mg		0.098cc (764.0mm, 20.1°C)		2.26

計算値 $\text{C}_9\text{H}_6\text{ONHg}_2\text{Cl}_2$ として $\text{Hg}\%$ 65.11; $\text{Cl}\%$ 11.51; $\text{N}\%$ 2.27

この化合物は赤褐色粉末で、水、熱湯及び酢酸にほとんど不溶、希鉍酸に冷時難溶、 HCl と長く加熱すれば分解する。アルカリに会えば分解し NaCl によつては分解されない。

オキシシンと HgCl_2 及び HgAc_2 の反応の鋭敏度

HgCl_2 の希溶液一定容にオキシシンのアルコール濃溶液 2~3 滴を加え 30分後黄色沈澱を生じたか否かをしらべた。

確認限度 1cc 中 Hg 0.000004g; 限界濃度 1 : 250000

HgAc_2 弱酢酸酸性希溶液一定容にオキシシンのアルコール濃溶液 2~3 滴を加え 2 時間後に呈色の限界を求め

た. しかし蒸りゆう水の同容に同滴数のオキシシン液を加えたものを対照として比色した.

確認限度 1cc 中 Hg 0.000002g; 限界濃度 1 : 500000

HgAc₂ 弱酢酸酸性希溶液一定容にオキシシンのアルコール濃溶液 2~3 滴を加えしばらく加熱後冷し, この上に NaCl 濃水溶液 2~3 滴を加え赤褐色沈澱を生じたか否かをしらべた.

確認限度 1cc 中 Hg 0.000009g; 限界濃度 1 : 111111

オキシシンと HgAc₂ との加熱時の反応ならびに I₂ の反応

オキシシン一定量を秤つて希酢酸に溶解し, この上に過剰の HgAc₂ を加えて沸とう水浴中に加熱した後 KI を加えて反応にあすからなかつた HgAc₂ を K₂HgI₄ に変じ, I₂ 規定液一定量を加えて放置し, 余剰の I₂ を Na₂S₂O₃ 規定液で還測した.

オキシシン秤取量	HgAc ₂ 添加量	加熱時間	0.1NI ₂ 消費量	オキシシン 0.1g について 0.1NI ₂ 消費量
0.0974g	約 1g	2 時間	26.3cc	27.0cc
0.0474	1	5	13.4	28.2
0.0791	0.5	1	21.5	27.2

加熱しないで常温に放置した場合は次のようである.

オキシシン秤取量	HgAc ₂ 添加量	放置時間	0.1NI ₂ 消費量	オキシシン 0.1g について 0.1NI ₂ 消費量
0.0852g	約 1g	2 分間	14.6cc	17.2cc
0.0915	1	1 時間	23.3	25.5
0.0891	1	3	23.9	26.9
0.0448	0.5	16	12.2	27.2
0.0864	1	24	23.6	27.3

この実験で, オキシシン 1 モルに HgAc₂ 1 モルが反応して半仮面性水銀化合物をつくるものと仮定すれば, オキシシン 0.1g につき 0.1NI₂ 13.8cc を費すこととなり, オキシシン 1 モルに HgAc₂ 2 モルが反応するものとすればオキシシン 0.1g につき 0.1NI₂ 27.6cc を費すこととなる. なおオキシシンに HgAc₂ を加えることなくただちに一定過剰量の I₂ 規定液を加えた後 Na₂S₂O₃ 規定液で還測した場合は全く I₂ の消費はみとめられなかつた. ただし I₂ を加えた際黒紫色結晶性沈澱 (オキシシンの I₂ 附加物と思われる) を生ずるけれども Na₂S₂O₃ で還測すれば消失してもとの黄色溶液にもどる.

オキシシンと Hg(NO₃)₂ との加熱時の反応ならびに I₂ の反応

オキシシン一定量を秤つて希酢酸に溶解し, この上に過剰の Hg(NO₃)₂ の HNO₃ 酸性溶液を加え沸とう水浴中に 2 時間加熱した後, 前項の実験と同じようにして I₂ の反応量を求めた.

オキシシン秤取量	Hg(NO ₃) ₂ 添加量	0.1NI ₂ 消費量	オキシシン 0.1g について 0.1NI ₂ 消費量
0.0479g	0.5g	12.4cc	25.7cc
0.0434	0.5	11.3	26.0

オキシシンと HgCl₂ との加熱時の反応ならびに I₂ の反応

オキシシン一定量を秤つて希酢酸に溶解しこの上に過剰の HgCl₂ を加え長時間放置するか又は熱した後, 前項の実験と同じようにして I₂ の反応量を求めた. この場合は I₂ の消費をみとめなかつた.

オキシシン秤取量	HgCl ₂ 添加量	作用時間	0.1NI ₂ 消費量
0.0782g	1g	17時間室温に放置	0cc
0.0525	1	3 時間 加熱	0

ヂョウ素オキシンの生成

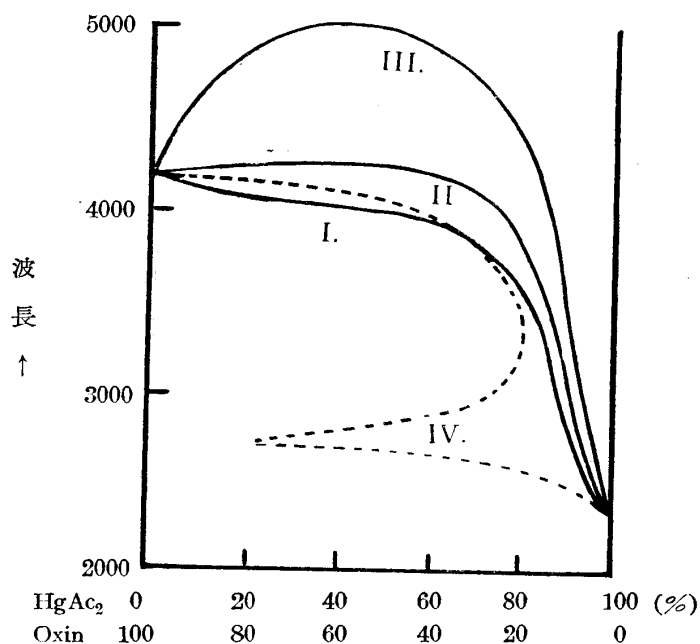
オキシんに HgAc_2 を加えて加熱した後 I_2 を作用せしめ、余剰の I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で還測する前記の実験の際に得られた淡黄色結晶性沈澱をこしわけ、アルコールから再結晶したものについて N 及び I を定量したところヂョウ素オキシんに一致した。

分析：物質 4.261mg N 0.123cc (761.4mm, 12.4°C) N% 3.39

物質 0.0329g AgI 0.0385g I% 63.25

計算値 $\text{C}_9\text{H}_5\text{NOI}_2$ として N% 3.53 I% 63.96

オキシんと HgAc_2 の混合溶液の吸収スペクトル



0.001 モルオキシンス溶液と 0.001 モル HgAc_2 水溶液 (加水分解しない程度の少量の酢酸を含む) を 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 66 : 34, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 34 : 66, 30 : 70, 20 : 80, 10 : 90, 0 : 100 の割合に混和した溶液の一系列をつくり、混和直後 (第 1 図曲線 I), 30 分間放置後 (同図曲線 II), 3 時間放置後 (同図曲線 III) それぞれの吸収スペクトルを 1 枚の乾板上に撮影し、時間の経過とともに吸収スペクトルの変化する状態を観察した結果第 1 図を得た。ただし曲線 IV はオキシんと HgCl_2 の混合溶液を混和後 5 時間放置して得られたものである。

第 1 圖

文 献

- 1) R. Berg : J.prakt. chem. 115, 181 (1927)
- 2) 著者 : 薬学雑誌, 58, 185(昭13)
- 3) 柴田, 井上, 中塚 : 日本化学会誌, 42, 983 (大正10)

長瀬雄三・大野武男 : マーキュロクローム製造条件の検討

著者等は日本薬局方 (第五改正) マーキュロクロームの規格が比較的緩和であり、又市販品の品質に不同のものが多いため、その製造条件の究明の不足に原因するものと考え本研究を行い本品製造工程中の反応条件を検討して二・三の知見を得た。

マーキュロクロームが従来考えられているように Monohydroxymercuri-dibromfluorescein のナトリウム塩であるならば水銀及び臭素の理論量はそれぞれ 25.73% (Hg), 21.30% (Br) である。著者等は先ず市販品 8 種について、その水銀及び臭素量を日本薬局方所載の方法によつて定量したところ第 1 表のように水銀は 27.46%~18.35% (平均 23.16%), 臭素は 24.18%~20.37% (平均 22.11%) で鈴木・伊藤両氏りの報告と同様の結果を得た。なお日本薬局方では水銀及び臭素の含量をそれぞれ 26.4%~22.4%, 24.4%~18.4% と規定している。

- 1) 薬劑部長年報 4. 52 (昭12)