

結晶し、得た結晶が mp 107~8° を示す時は、ヂチオグリコール酸の標本と混融し、融点降下を示さない時は、主剤がチオグリコール酸であることを確認する。

チオサリチル酸を主剤とするときは上記のエーテル蒸留残渣をアルコールより再結晶する。この時のヂチオサリチル酸は mp 289~290° であり且つ水に極めて難溶であるので、ヂチオグリコール酸とは明らかに区別することが出来る。

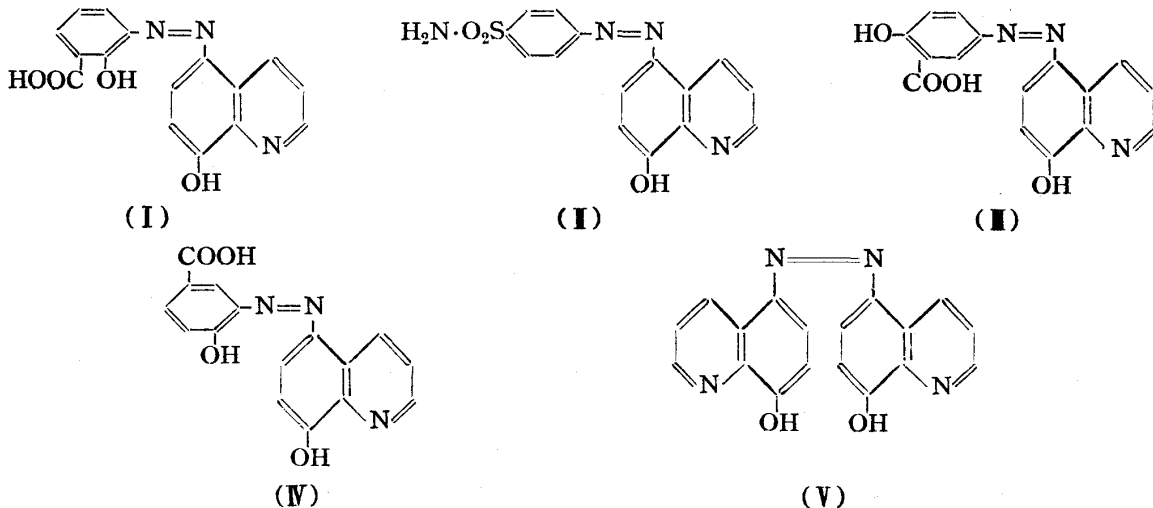
チオグリコール酸の定量は Jis の方法に従いヨード滴定法で行った。

### 長瀬 雄三： 8-Hydroxyquinoline azo 化合物の分析試薬への応用

#### Yûzô Nagase: Application to analytical reagents of Azo derivatives of 8-Hydroxyquinoline.

さきに Gutzeit, Monnier<sup>(1)</sup> は 10 数種類の 8-Hydroxyquinoline の azo 化合物を合成し分析試薬として価値のある化合物を 2, 3 見出しているが、結合基の種類については余り考慮をばらつていないように思われる。他方 Elkins, Hunter<sup>(2)</sup>; P. Pfeiffer<sup>(3)</sup>; Drew, Landquist<sup>(4)</sup>; 植村<sup>(5)</sup> らは Benzene azo 化合物の有機試薬としての価値を検討して azo 基に対してオルト位に -OH, -NH<sub>2</sub> 基などの存在することが錯塩形成に必要条件であることを指摘している。

著者は azo 基に対し錯塩形成にあずかると考えられる基を含む化合物をえらんで下記に示したような 8-Hydroxyquinoline の azo 化合物 5 種を合成し、それらの諸種金属イオンに対する反応を検討し Table I. に示したような結果を得た。



(1) G. Gutzeit, R. Monnier: *Helv. XVI*, 233, 485 (1933).


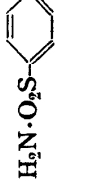
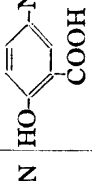
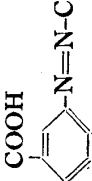
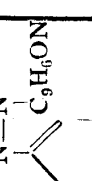
(2) M. Elkins, L. Hunter: *J. Chem. Soc.* 1598 (1935).

(3) P. Pfeiffer: *J. Prakt. Chem.* **149**, 217 (1937).

(4) Drew, Landquist: *J. Chem. Soc.* 292 (1938).

(5) 植村琢, 他: *東京工大学報* (昭 13, 15).

Table I.

Reagents Ion	(I)  HOOC OH N=N-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON	(II)  HO-N=N-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON COOH	(III)  HO-N=N-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON COOH	(IV)  COOH OH N=N-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON	(V)  OH N=N-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON
Hg <sup>++</sup>	a	peony vermilion P C 5 1	brown P C 80(40) 4	brown red P C + 3	purple brown P C (20) 5
	b	red P C 1 0.75	brown P C 40 3	brown red P C + 50	purple brown P C + 0.75
Ag <sup>+</sup>	a	fresh purple P C 50 1(0.4)	dark purple red P C (100) 6(2)	brown red P C + 50	black green P C 20(10) 0.8
	b	purple P C 10 0.7(0.4)	dark purple red P C (3) 1.3	purple P C 10 10	black green P C 30 0.6
Cu <sup>++</sup>	a	orange P C 50 2	brown red P C 50(5) 3	orange P C 100 5	yellow P C - 1
	b	orange P C 40 1.5	brown yellow P C 7(2) 1	brown purple P C 500 3	yellow P C + 0.75
Pb <sup>++</sup>	a	yellow P C (100) 50	—	light yellow P C - 20	—
	b	orange P C - 50	—	yellow P C - 20	—
Co <sup>++</sup>	a	light orange P C 10 5(1)	—	red P C - 1(0.6)	black green P C - 2
	b	light orange P C 16 4(0.8)	—	purple red P C (1) 1	light dark green P C - 1
Ni <sup>++</sup>	a	deep purple P C (20) 10	—	orange red P C 1 0.8	dark green P C 50 3(1)
	b	deep purple P C (10) 10	—	peony vermilion P C (0.5) 0.6(0.5)	dark green P C - 3(1)

Fe <sup>+++</sup>	a	dark brown	P C	2(1)	dark brown	P C	1	greenish brown	P C	2	brown	P C	5(2)	deep green	P C	5(2)
	b	dark brown	P C	-(+) 3(1)	orange yellow	P C	3	dark brown	P C	50(2) 2	red brown	P C	5 2	blackish brown	P C	5(2)
Al <sup>+++</sup>	a	black, brown	P C	0.9	deep yellow	P C	1	—	—	—	deep brown	P C	100 50	orange	P C	3
	b	deep yellow	P C	0.5	leight orange yellow	P C	0.7	—	—	—	red	P C	100 10	yellow	P C	+ 3
Ca <sup>++</sup>	a	brown	P C	(10) (10)	crimson	P C	100 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b	orange red	P C	+ —	crimson	P C	20 20	—	—	—	leight red	P C	350 +	—	—	—
Zn <sup>++</sup>	a	deep red	P C	20 8	—	—	—	—	—	—	red orange	P C	10	—	—	—
	b	deep red	P C	8 5	—	—	—	—	—	—	crimson	P C	(1.5) 0.7	—	—	—
Mn <sup>++</sup>	a	(red)	P C	(10) (5)	leight red	P C	100 3	yellow	P C	10(2) 10	red	P C	10 (10)	leight dark brown	P C	(3) (1)
	b	(red)	P C	(+) 100	leight red	P C	+ 100	yellow	P C	10(2) 10	red	P C	10(3) (1)	leight dark brown	P C	— (2)
Sr <sup>++</sup>	a	brown	P C	100 50	—	—	—	dark orange pink	P C	(50) 50	—	—	—	—	—	—
	b	red	P C	— +	—	—	—	dark orange pink	P C	(50) 35	—	—	—	—	—	—
Mg <sup>++</sup>	a	orange	P C	10 10	—	—	—	yellow	P C	— +	red pink	P C	50 5	—	—	—
	b	orange	P C	10 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

○ Unit of number shown by  $\gamma$  (0.001 mg) in 1 cc. ○ P showing confirmation limit by precipitation. Inside ( ) showing confirmation limit after the lapse of 20 hours. ○ C showing confirmation limit by colouring. ○ + showing positive reaction, the limit being above 1 mg (in 1 cc). ○ - showing negative reaction. ○ a showing neutral medium, b weak alkaline medium with sodium acetate, c alkaline medium with ammonia. ○ Those in which no peculiarity was observed by the ion used: Bi<sup>+++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, As<sup>+++</sup>, Sb<sup>+++</sup>, Sn<sup>++</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

この実験の結果、特に有機試薬として應用し得る化合物として 5-(2-hydroxy-3-benzoic acid azo)-8-hydroxyquinoline の  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  に対する反応、及 5-(2-hydroxy-5-benzoic acid azo)-8-hydroxyquinoline の  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  に対する反応が指摘できる。

この研究に協力せられた龍和子、成木明両君に感謝する。

### 実験の部

#### 試薬の性質

〔I〕 5-(2-hydroxy-3-benzoic acid azo)-8-hydroxyquinoline: ベンゼンに不溶; エーテルに難溶; 酢酸エチル, 氷酢酸, アセトン, メタノール, エタノールに易溶; 水に難溶; アルカリに易溶; 酸に不溶。

〔II〕 5-(4-sulfaminophenyl azo)-8-hydroxyquinoline: ベンゼンに不溶; エーテルに難溶; 酢酸エチル, 氷酢酸, アセトン, メタノール, エタノールに易溶; 水に難溶; アルカリに易溶; 酸に可溶。

〔III〕 5-(4-hydroxy-3-benzoic acid azo)-8-hydroxyquinoline: ベンゼンに不溶; エーテルに難溶; 酢酸エチル, アセトンに可溶; 氷酢酸, メタノール, エタノールに易溶; 水に難溶; 酸に不溶; アルカリに易溶。

〔IV〕 5-(2-hydroxy-5-benzoic acid azo)-8-hydroxyquinoline: ベンゼンに不溶; エーテルに可溶; 酢酸エチル, アセトンに冷時可溶, 熱時易溶; メタノール, エタノール, 氷酢酸に易溶; 水, 酸に不溶。

〔V〕 5-azo-bis-8-hydroxyquinoline: ベンゼン, エーテル, 酢酸エチルに不溶; アセトンに難溶; 氷酢酸, メタノール, エタノールに可溶; アルカリに不溶; 水, 酸に可溶。

#### 試液の調製

化合物〔I〕〔II〕〔III〕〔IV〕は 0.1% の割合にメタノールに溶かしたもの, 〔V〕は 0.01% の割合にメタノールに溶かしたものをを用いた。

#### 可検液

各金属硝酸塩の一定量を一定容中に含む水溶液を調製して用いた。

#### 実施法

- 無色の小型試験管に可検液一定量を取り, 水で 1 cc にうすめ, この上に試液 2 滴を加え室温に放置して 10 分間後及び 20 時間後の反応を観察した。ただし試液が着色しているので同じ条件で対照をつくつて比較した。(b) (c) についても同様に対照を用いた。
  - 無色の小型試験管に可検液一定量を取り, 0.5% 酢酸ナトリウム 0.5 cc を加え更に水を加えて 1 cc にうすめこの上に試液 2 滴を加え 10 分間後及び 20 時間後の反応を観察した。
  - 無色の小型試験管に  $\text{Mg}^{++}$  を含む可検液一定量を取り, 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 滴を加え更に水を加えて 1 cc にうすめ, この上に試液 2 滴を加え 10 時間後及び 20 時間後の反応を観察した。
- これらの反応の結果は Table I. に示した。

## 横山復次, 岩田清法: 局所麻酔剤の研究 (第 1 報)

### I. アルコキシナフチルアミン誘導体について, 其の 1

#### Matatsugu Yokoyama and Kiyonori Iwata: The Study of Local Anesthetics, I. On the Alcoxynaphthylamine Derivatives, 1.

Dialkylaminoacetyl 基を有する局所麻酔剤としては 1898 年に A. Einhorn, R. Heinz が Nirvanine を合成したのを最初として, 1937 年 Holger 等がアニリン, トルイゲン誘導体を, 1948 年に米国特許に Xylocaine, L.L. 31 等, 更に 1951 年 Buchi 等によりベンゾール, キノリン誘導体を, 1952 年に高橋, 千田氏によりキノリン誘導体を合成されている。著者等は dialkylaminoacetyl 基を有するアルコキシナフチルアミン誘導体を