

豊吉一美： 酢酸フェニル水銀製造条件の検討 (第I報)

Kazumi Toyoshi: Studies on the Productive Conditions of Phenylmercuriacetate I.

酢酸フェニル水銀の製法中ベンゼン核へ酢酸塩としての水銀移入法は従来の文献から3つに大別される。すなわち (i) 1924年 J. Lewis Maynard¹⁾ (以下 M.法と略記す) らによる反応溶媒にエタノールを用い、酢酸第二水銀、ベンゼンを反応せしめる方法、(ii) Fahlberg-List-A.-G. Chemische Fabriken Fr. 843,092 June, 1939²⁾ (以下 F.法と略記す) による反応溶媒に氷酢酸、無水酢酸を用い、酢酸第二水銀、ベンゼンを反応せしめる方法、(iii) A) Costin D. Nenitzescu, Dimitrie A. Isărescu, Carol Gruescu³⁾ (以下 N. I. G.法と略記す) らによる反応溶媒に氷酢酸を用い、酢酸第二水銀、ベンゼンを反応せしめる方法、B) G. Roeder, Nicola Blasi⁴⁾ (以下 R. B.法と略記す) らの同上加圧法とに分けられる。著者はこれらを追試ならびに改良検討した結果、N. I. G.法を改良し、原料薬品使用モル比をベンゼン、酢酸第二水銀、氷酢酸、6:1:16.3としたものが Table 1. に示したように最も良い収量を挙げることを認めた。この実験によつて得た製品純度は mp 150°, 溶状試験は 50 倍の熱水、クロロホルム、アセトン、130 倍のエタノールに無色澄明であり、2 価の水銀イオンを検出しない。なお、精製にはアセトン、無極性溶媒の反覆使用結晶法を行い高純度のものを得た。M.法は mp 149°, 収率 80%, 収率範囲 50~80% また N. I. G.法は収率 92%と文献に記載があるが、この程度の純度に対してならば著者もこれに近い収率を得たが、さらに高純度のものを目標とした結果を Table 1. に示した。なお田中、京田⁵⁾ らは R. B.法を追試し mp 138~145° の物質をうるが別法の酢酸フェニル水銀と混融の結果、融点降下し同一物でないとして報告している。著者はこれを常圧で行いその結果を Table 1. に併記した。つぎに反応後母液を分離した際の残留物 (原料酢酸第二水酸に対し約10%を生ずる) については、ペーパークロマトグラフ法により検した結果、Rf 0.05~0.1, 0.25~0.35, 0.7~0.8 の3つのスポットをあたえた。これをリグロイン処理すれば、可溶性部分は Rp 0.25~0.35, 0.7~0.8 を示し、不溶性部分は Rf 0.05~0.1 を示す化合物を内在せしめていることが推測される。このうち Rf 0.7~0.8 が酢酸フェニル水銀のスポットであり、Rf の小さいものはポリ水銀化合物であると推定される。このことについては別に報告する。

Table 1. Yield (%) of Phenylmercuriacetate in Various Conditions

C ₆ H ₆	Hg(OCOCH ₃) ₂	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃ CO) ₂ O	C ₆ H ₅ HgOCOCH ₃	
					Mean Yield(%)	Range of Yield(%)
80cc	15 g	2.5cc	40cc	—	29	26.10~39.15
62 g	11.8 g	18 g	—	11 g	32.80	25.60~36.20
40cc	20 g	20cc	—	—	21	16 ~ 25
(3.49)	(1)	(19.94)	—	—	37.03	
(6)	(1)	(19.94)	—	—	40.19	
(6)	(1)	(12)	—	—	22.70	
(6)	(1)	(16.3)	—	—	40.45	

The figure in () indicate molecular weight ratio of raw material.

- 1) J. L. Maynard: J. Am. Chem. Soc. 46, 1510 (1924).
- 2) Fahlberg-List-A.-G. Chemische Fabriken Fr. 843,092 June 26, (1939) (C. A. 34, 6758(1940)).
- 3) C. D. Nenitzescu, D. A. Isărescu, C. Gruescu: Bul. Soc. Chim. Romania, 20 A, 127~34 (1938) (C. A. 34, 1977 (1940)).
- 4) G. Roeder, N. Blasi: Ber. 47, 2751 (1914).
- 5) 田中穰, 京田登: “厚生省衛生試験所実験薬品製造法全集” 3, 397 (1948).

本研究に当り種々御便宜を賜つた学長宮道悦男博士に謹謝し、終始御指導御鞭撻を賜つた主任教授長瀬雄三博士に謹謝する。また実験に協力された加藤、岩田、新子、荒川、山内の諸君に感謝する。

実 験 の 部

M.法の追試 ベンゼン 80cc, 酢酸第二水銀 15g, 95%エタノール 20cc との混合物を水浴中に攪拌還流, 黄沈を 2.5cc の氷酢酸添加にて溶消せしめ, 反応5時間後に再び 95% エタノール 20cc 添加後 55 時間反応せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品をアセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

F.法の追試 ベンゼン 62g, 氷酢酸 18g, 無水酢酸 11g, 酢酸第二水銀 11.8g との混合物を水浴中に 5 時間攪拌還流せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品をアセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

R. B.法の試法 ベンゼン 40cc, 氷酢酸 20cc, 酢酸第二水銀 20g との混合物を水浴中に 9 時間攪拌還流せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品をアセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

N. I. G.法の追試ならびに試法 ベンゼン, 氷酢酸, 酢酸第二水銀との混合物を水浴中に 9 時間(試法の場合は 12時間)攪拌還流せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品を, アセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

ペーパークロマトグラフ法による反応後の母液を分離した際の残留物の検索 本法においては東洋濾紙 No. 131 を用い, 上昇法により, 展開剤は水飽和 *n*-Butylalcohol を用い 15 時間後に検する方法をとり, 顕色試薬には Diphenylcarbazone を用いた。

豊吉一美： 酢酸フェニル水銀製造条件の検討 (第 2 報)

Kazumi Toyoshi: Studies on the Productive Conditions of Phenylmercuriacetate II.

前報における Costin D. Nenitzescu, Dimitrie A. Isărescu, Carol Gruescu¹⁾らの改良法を標準製造法とし, チオフェンの添加が収率に及ぼす影響をその 0.7% (酢酸第二水銀に対し) 添加について検討したところ, 収率は 22.4~26.8% と低下した。これに較べ, 塩基性の大きい異項環中窒素をもつものの中から, ピリジン, ピペリジンを選んで行つた予備実験の結果では, 0.1~0.3% (酢酸第二水銀に対し) 添加した場合に好収率を認めたので, 実験計画法をもつて実験を進めつぎの結果を得た。すなわち二元配置法で, ピリジンとピペリジンとの添加による収率への影響の差違をみるに, 危険率 5% では有意な差が認められない。なお両者共 0.1~0.3% 添加の間における差の有意性も認められなく, 異つた母集団から出たものとは解されない結果を示した。すなわちピリジン, ピペリジンをそれぞれ添加した場合, 添加量 0.1~0.3% の間においては両者間に有意な差異が認められず, また両者共に 0.1, 0.2, 0.3% の各々の間においては添加量の多少による相互間にも有意な差を検出し得なかつた。しかしここに誤差変動 (SE) の平均平方 (MS) がピリジン, ピペリジンの種別の収率へ及ぼす影響による変動 (SA), および添加量 0.1, 0.2, 0.3% の別が収率へ及ぼす影響による変動 (SB) の