

サルバルサンに就て

中 井 實

古來 毒藥品として 主要な位置を占めて居たものは草根木皮である。其後 有機化學の進歩に伴つて 此等のものから種々の Alkaloid が抽出せられ、利用さるべき藥品の數が著しく増加した。

然し乍ら 一方から考へて見るに此等天然物は 元來治療藥たらんがために作られたものではなく、偶然に存在する天然物を利用したに過ぎないから、其儘では未だ藥物として不便の點多きを免れない。茲に於いて吾々人間の經驗知識によつて 出来るだけ合理的な藥物を作り出さんとし、種々の原子團を附加して、從來の藥品に其作用の足らざるを補ひ、過ぎたるを抑制して以て所期の目的に近からしめんとする努力が行はれて來た。

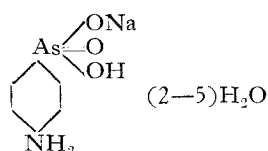
かくして 合成藥品の製造が漸次盛になつて來たのであるが、先づ 第一に現れたのが色素製造の副産物から Knorr 氏が得た Antipyrin である。次いで Ehrlich 氏が睡眠病治療藥の研究の結果 Salvarsan を得、所謂化學療法の學説を發表するに至つて俄然斯界に大きな衝動を與へたのである。

Salvarsan も其發見以來既に二十年を經過し、今日も尙儼毒の特效藥として普く用ひられて居ることは、よく御承知の通りであるから、今更これについて御話申し上げるのは甚だ陳腐のやうであるが、然し Salvarsan が斯く合成藥品の先驅者であり、而も長い年月を経るに従つて愈々其眞價が認められ、従つて Ehrlich 式の事業の益、偉大であることが痛感せられるので 茲に些か其由來を尋ね、併せて Salvarsan 並に之に連關する化合物に就いて少しく述べて見たいと思ふのである。

亞砒酸が種々の疾患に用ひられて多少效力のあつたことは、古くから知られて居た所であるが、其睡眠病に有效であることは 1902 年佛國のラブレラン 及び メニール兩氏によつて初めて發見された。然し 亞砒酸は強烈な毒性であるから 其充分な量人體に應用することは困難であつた。依つて之を有機化學界に求め、茲に有機砒素化合

物の研究が起つて來た。

Ehrlich 氏が 睡眠病に使用した最初のもは Atoxyl である。Atoxyl は 1863 年 Bechamp 氏によつて Aniline に對する種々の酸化劑の研究中初めて得られたもので當時此物は砒酸の Anilide $C_6H_5NH \cdot AsO_3H_2$ と考へられて居た。然るに 其後 1907 年 Ehrlich 及び Bertheim 兩氏が Atoxyl の構造を研究し、砒素が Benzene 核に直接結合せる p-Aminophenylarsinic acid の Mono sodium 鹽であることを明かにした。



この Atoxyl の構造の確定は甚だ重要な意義を有するものであつて、將來此方面の進歩を促がす一つの重大な鍵となつたのである。

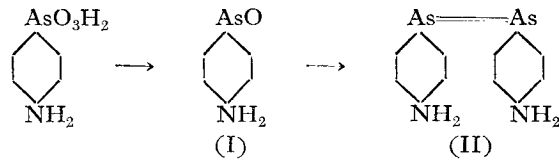
Atoxyl は亞砒酸に比べて 40—50 倍減毒して居る。

Ehrlich 氏は先づ之を試験管内に於いて 睡眠病の原蟲なる Trypanosomes に作用せしめたるに 殆ど全く無効であつた。又 p-Hydroxyphenylarsinic acid の試験も之と大差なく 稍、之より有効であるに過ぎなかつた。

然るに これを動物體内に用ふる時は效力著しく Trypanosomes を滅殺して以て其疾病を治癒することが出來た。又之を試験管内で Trypanosomes と混じ、尙運動しつつある寄生體を動物體内に注入するも 病氣は發しなかつた。

凡そ試験管内に於いては 藥品は其全力を寄生體の上に作用すべく、動物體内に於いては 其一部は動物の細胞の上にも向ふべきを以て 動物體内に於ける撲滅作用は試験管内に於けるよりも減少すべき理であるに拘らず、試験の結果は全く之と反對であつた。不可思議な現象を説明するに Ehrlich 氏は動物體の還元作用を以てした。即ち Methyleneblue が動物體内で還元せられて無色となり Cacodylic acid が同じく還元せられて Cacodyl になること 及び 一般に飽和化合物が不飽和のものよりも其作用の弱い事實から推察して 彼は此場合に於いても砒素の五價全部飽和せられた Atoxyl は殆ど效力なきも 之が動物體内に入る時は還元せられて三價の砒素となり、之が著しい效力を表はすものならんと考へた。

依つて Atoxyl を還元して三價の砒素化合物として先づ 4-Aminophenylarsine oxide (I) を得、更に還元を進めて 4,4'-Diaminoarsenobenzene (II) を得た。



此 p-Aminophenylarsine oxide を試験管内で Trypanosomes に作用せしめたるに、非常に強い撲滅作用を呈し、百萬倍の溶液にても一時間で其運動を失はしめた。又 p-Hydroxyphenylarsine oxide は更に十倍の效力を有し、千萬倍の溶液で一時間で運動を失はしめることが出来た。

斯の如く五價の Arsinic acid が三價の Arsine oxide になるのみで 寄生體に對する作用は實に數十萬倍に高まるのがわかり、しかもこの五價から三價への變化が正しく動物體内で行はれることが證明せられて、所謂 Ehrlich 氏の還元説が確立されたのである。

扱て上に述べた還元各階程に於ける此等化合物の毒性を見るに、次表に示すが如く一般に AsO 化合體となれば、毒性が著しく高まり As=As 化合體となれば、多少減少する。そして寄生體に對する效力も AsO 化合體は著しく強く As=As 化合體は之に比べて少しく弱い。然し乍ら AsO 化合體に比べて As=As 化合體の毒力の減する度合は效力を減する度合よりも大であるのが通例である。

還元各階級による毒性の差異			
	Na 鹽	ASO 化合體	As=As 化合體
$\text{H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1:200	1:15000	1:6000
$\text{H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{OH}$	1:75	1:13000	1:1000
$\text{H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	1:20	1:1000	1:70

數字は 20 g. のマウスに對し 1 c.c. の液を注入し死に致すに要する稀釋倍數を示すものである

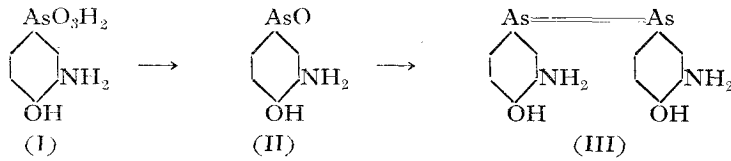
故に As=As 化合體は比較的弱毒にして尙強い效力を有し、向寄生體性が向臟器性に比べて遙かに大であるために、藥劑として最も適當であると考へられた。

猶此表に見られるやうに、此等化合物に於いて para の位置に OH を有するものは NH_2 を有するものよりも毒力弱く、殊に NH_2 に醋酸基が入る時は一層毒力が減

少して $\frac{1}{10} - \frac{1}{100}$ となる。

此等の事實は亦黴毒の病原體たる Spirochetes に對しても同様であつて、Arsinic acid は效力弱き上に副作用あり、Arsine oxide は效力非常に強きも餘り強毒であるために、實用に應用することは危険である。従つて Arseno 化合物が最も理想的のものと考えられた。

かくの如く 此等化合物の分子構造の變化が 其毒性並に效力に著しい影響を及ぼすことが明かとなつたので、更に種々の置換體について實驗を行つた結果 遂に para の位置に OH, meta の位置に NH₂ を有する 3-Amino-4-hydroxyphenyl arsenic acid⁽¹⁾ を作り、更に之を還元して對應する Arsine oxide (II) 及び Arseno 化合物 (III) を得てその甚だ有效なることを知つた。



此中 Arsine oxyde (II) は僅かに四千倍溶液の注射によつて マウス中の寄生體を完全に撲殺して再發の憂なかつたが Arsine oxide の通性として毒性が甚だ強くマウスの耐過極量は三千倍溶液であつて、其最小治癒量との懸隔甚だしく 従つて其有效率は

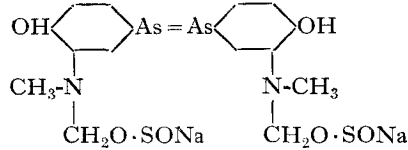
$$\frac{\text{最小治癒量}}{\text{耐過極量}} = \frac{C}{T} = \frac{3}{4}$$

であるから、之を直ちに治療に用ふることは出来なかつた。然るにその Arseno 化合物 (III) は毒性著しく減じ、マウスは 180—200 倍の溶液に耐へ效力も一回の注射によつて完全に治癒する量は 800 倍溶液であつた。依つて今耐過量を 250 倍溶液とするも其有效率は $\frac{C}{T} = \frac{1}{3.2}$ となり、前者に比して遙かに良好な結果を與へた。

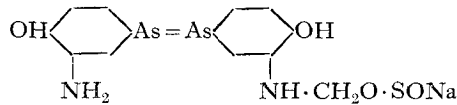
Ehrlich 氏はこの $\frac{C}{T}$ 關係が $\frac{1}{3}$ より小ならざれば 藥劑として安全に使用出来ないことを認め、更に 種々の誘導體を作つて此關係の優れたものを求めたけれども 遂に此 Arseno 化合物に優るものは得られなかつた。

此最後のものこそ Ehrlich 氏の 606 號即ち Salvarsan であつて、これが黴毒並に睡眠病に最も有效な藥劑であることを確め、其構造を次の如く發表したのは 1912 年で

たもの即ち 3,3'-Dimethylamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene-N,N'-dimethylenesulphinate は強力な Trypanosomes 殺菌劑と云はれて居る。

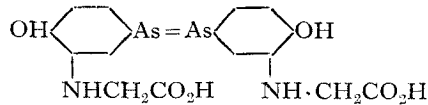


c. Salvarsan の N-置換體は盛に研究せられたが、其一例を挙げれば一つの Amino 基又は第二の Amino 基の一部に Sodiummethylenesulphinate を持つて居る。3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene-N-monomethylenesulphinate 即ち Neosalvarsan は



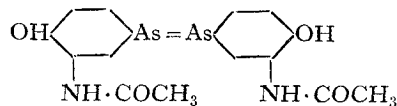
體重の 1 kg. 毎に對し 254 mg. の耐過量を持つて居る。しかるに Salvarsan のそれは 100 mg. であるから Amino に於ける置換に依つて 40% も其毒性が引き下けられて居ることがわかる。然し乍ら其治癒量は Salvarsan の 23 mg. から 40 mg. に増加して居るから、効力はそれだけ減少せられるを免れない。

d. 又二つの Amino 基に種々の脂肪酸基を入れた N-Substituted Fatty acid 誘導體は其毒性及び効力が共に低減せられる。



3,3'-Dihydroxyarsenobenzene-3,3'-diaminoacetic acid は其一例である。

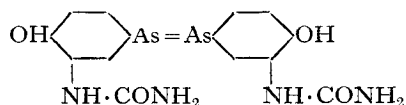
e. Amino 基に置換された Salvarsan の Acetyl 誘導體例へば 3,3'-Diacetyldiamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene



は、マウスの皮下注射では Salvarsan より一層よい結果を示すが、兎の梅毒に於いて

は其治效力 Salvarsan より小である。

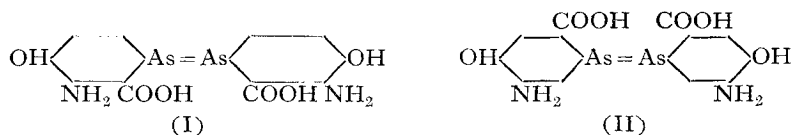
f. 又 Carbamido 誘導體である 3,3'-Dicarbamido-4,4'-dihydroxyarsenobenzene は



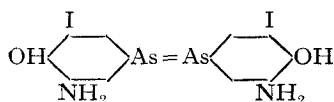
回歸熱 Spirochetes 感染のマウスを 1 kg. 毎に 166.5 mg. の量で治癒し 其耐過量は 500 mg. である。

(2) Benzene 核に於ける置換

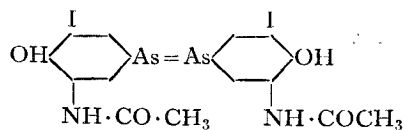
a. Salvarsan の Benzene 核に Carboxyl group が入る時は效力が失くなる。例へば 3,3'-Diamino-2,2'-dicarboxy-4,4'-dihydroxyarsenobenzene (I) 及び 5,5'-Diamino-2,2'-dicarboxy-4,4'-dihydroxyarsenobenzene (II) は共に效力を有しない。



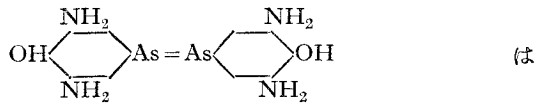
b. 沃度が入る時も同様であつて 5,5'-Diodo-3,3'-diamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene.



は回歸熱 Spirochetes を感染したマウスに 1 kg. 毎に 41.5 mg. の量を與へる時は永久に治癒することが出来るが、然し耐過量は 50 mg. であるから 治效率は Salvarsan のそれに比して非常に低い。然しその Diacetyl 誘導體は Salvarsan と略同様の効果があると云はれて居る。

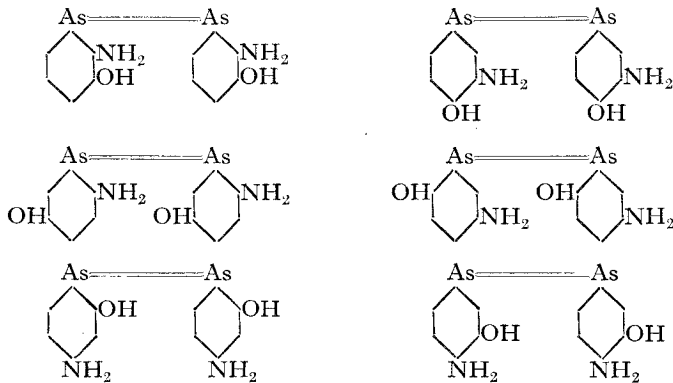


c. 又 Salvarsan に今一つの Amino 基の添加は、毒性の上に面白からぬ結果を與へる。かくの此くして 3,5,3',5'-Tetraamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene



Salvarsan より 39 倍其毒性が人となる。然し治效力は母體と同様である。

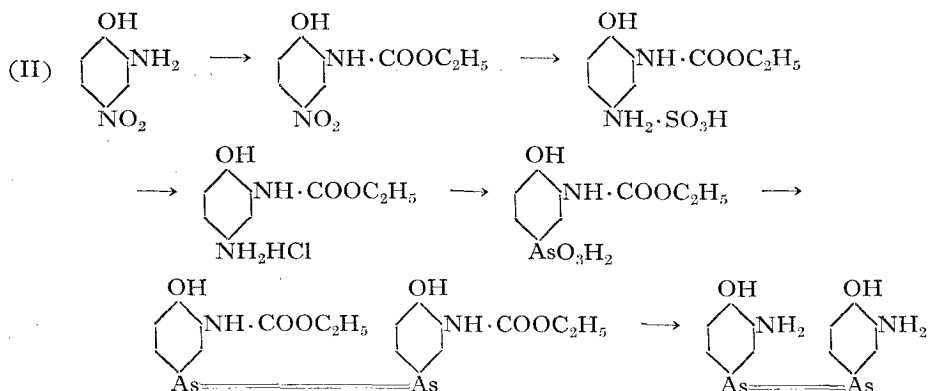
又 Salvarsan の異性體としては下の六種が合成せられて居るが、其效力は何れも Salvarsan に及ばない。



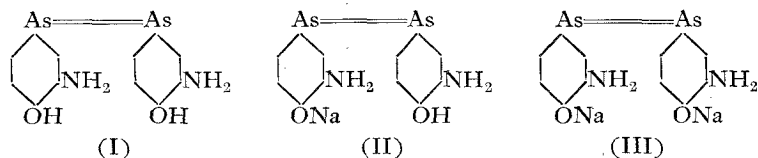
Salvarsan の製造には種々の原料から出發する方法がある。例へば Aniline, O-Nitroaniline, p-Chloroaniline, Dimethylaniline, Phenol, p-Amidophenol, p-Amidodinitrophenol 等の方法があるが、現今主として行はれて居るものは Aniline 及び Phenol の方法である。其概略を示せば次の通りである。

Phenol からの方法は最も簡單で石炭酸を砒酸と共に熱して p-Phenolarsinic acid を作り 次いで之を硝化して Nitrophenolarsinic acid を作るのである。次の圖に於いても明かである様に、此等何れの方法を採るにしても、一度は必ず 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsinic acid に到達し、之を更に還元して Salvarsan を作るのである。此際の還元にも Sodium hydrosulfite のやうな強烈な還元剤を用ひて Nitrohydroxy 酸から直ちに Arseno 化合物に至る方法もあれば、又もつと弱い還元剤によつて階段的に先づ Amino-hydroxy 酸を作り、次いで Arsineoxide を經て最後に Arseno 化合物に達することも出来る。又當所中田講師の研究による電解還元によつて Nitrohydroxy 酸から Salvarsan を得ることも出来る。

又最近の方法として Nitrohydroxy 酸を通過することなく Salvarsan を得る方法が



性質：Salvarsan は淡黄色の粉末であつて水及び Methylalcohol, Ethyleneglycol, glycerin 等によく溶け 酒精には難溶である。其水溶液はリトマスに酸性を呈し, Congo red を少しく紫色にする, 此水溶液に Salvarsan の 1 mol に對し 2 mol の苛性ソーダ溶液を加へる時は Salvarsan 鹽基 (I) を沈澱し, 更に過剰のアルカリによつて次の如き Mono (II) 及び Disodium 鹽(III) となつて溶解する。此溶液は空氣中で炭酸瓦斯によつて沈澱を生ずる。

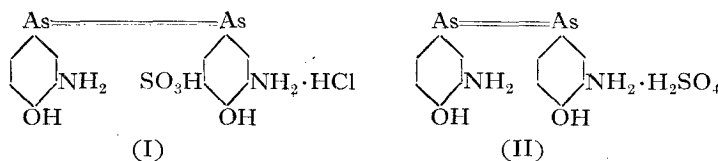


Salvarsan の水溶液には Colloid の特質があつて Parchment membrane を通して透析せられ極僅かに擴散するに過ぎない。然し Methyl alcohol 溶液に於いてはより易く擴散し, Disodium 鹽となれば Salvarsan の四倍も擴散し易くなる。水溶液の粘度は製作の時から段々増加してある一定の時間を経て最大値に達し 其速度の變化は水溶液の濃度, 温度 及び 酸度によつて異なる。Salvarsan は其製法によつて結晶水として二分子の水又は一分子の Methyl alcohol を含有して居る。然し明かな融解點を有しない。

Salvarsan は常に不純物としてある量の硫黄を混入して居る。其量は製造方法により 0.43—3% に互つて居る。一般に Nitrohydroxy 酸からのものは含量多く Amino-

hydroxy 酸から得られた物は最小である。之は Sodium hydrosulbite で Nitrohydroxy 酸が還元せられる際に導入せられ、而も此還元が非常に速かに起るので、其反應調節が非常に六か敷いのに起因して居る。

硫黄の性質に就いては、未だ確實な證明はないが Farger 氏は一部分 Sulbamino 基の形に於いて存在し、他は砒素に結合するか、又は Arseno 化合物と物理的に相伴へるものであると言つて居る。然るに King 氏は此硫黄は主として 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxy-5-sulphoarsenobenzene なる sulpho acid (I) として存在し、之に少量の Salvarsan の硫酸鹽 (II) が伴つて居るものであると言つて居る。



尤も電解還元の方法によれば Salvarsan に全然硫黄の混入して来る心配のないことは明かである。

Salvarsan 類は一般に空氣中で非常に不安定である。Arsenobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}=\text{AsC}_6\text{H}_5$ は非常に烈しく酸素と結合して屢々爆發することがある。然し此性質は Benzene 核内に置換が行はれるに従つて段々減少する。これは恐らく Arsenobenzene が結晶性であるに反し他のものは Colloid 性であるからであると考へられて居る。

Salvarsan 及び 其他の Salvarsan 類も粉末状態では 空氣中の酸素に對して比較的安定である。従つて此状態で吸収された酸素は 化學的に結合されたものではなく、單に一時的に吸収されて居るに過ぎない。従つて眞空中で少し温めると 酸素は再び定量的に發散される。尤もこれには氣温、濕度 及び 時間等が重要な關係を有すること勿論であるが、此中でも Salvarsan が最も安定であるが、之にアルカリが加へられると酸化の速度が急に増加して来る。

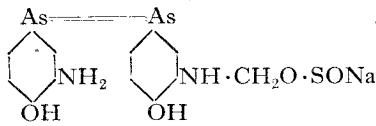
Salvarsan は 6—10% の水溶液に於いて酸素の吸収が極めて遅い。而も始ど色の變化は認められないが、只溶液の粘度が増加して Colloid 狀になつて来る。

アルカリ溶液に於いては 非常に酸素の吸収が烈しくなり、アルカリ度が強ければ強

い程其度が増して来る。而して同時に溶液の色の變化が起る、最初暗綠色から赤褐色を経て最後に黒褐色となり且つ溶液はアルカリ性なるに拘らず、多量の暗緑乃至黒褐色の沈澱を生じて来る。そして此沈澱はアルカリ度が弱ければ弱い程早く起る。

従來此酸化に關しては Ehrlich 及び Bertheim 兩氏によれば Salvarsan が酸化せられて對應する Arsineoxyde となり、これが毒性を變化する主な原因であると考へられて居た。

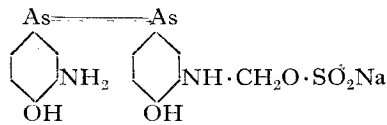
然るに數年前 Ernest Maschmann 氏は Salvarsan 類に對する分子酸素の研究に依つて次の事實を發見した。例へば Neosalvarsan に於いては酸化は先づ不安定な



Iminomethylenesulphoxylyte 團に起る、次に ortho にある Hydroxyl group に結び附いて起つて来る。此場合 Arsineoxyde の生成は

認められぬ。此事實は o-Aminophenol-sulfoxylate の同様な實驗に於いて溶液の色の變化、沈澱の生成及び毒性の變化等によつて證明せられる所である。Arseno 團における酸化は其次に起る第二次の反應である。

又 Sulfitarsalvarsan においては鋭敏な Iminomethylenesulfoxylate の代りに安定



な Sulfite 團で置換されて居るため o-Amino-hydroxy 團もそれによつて著しく反應力を減殺され、従つて酸素に對してよほど安定にな

つて居る。

Salvarsan のアルカリ溶液に於いても同様であつて、酸化の大部分は相隣れる Amino-hydroxy 團の所で行はれ、Arseno 團の所では極一小部分に過ぎない。

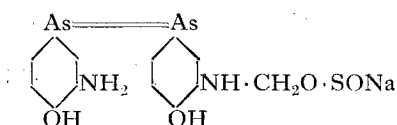
實際彼は Salvarsan のアルカリ溶液から、空氣中に於ける酸化によつて對應する Arsineoxyde は得られず、Arsinic acid を分離せるも其量は僅かに理論数の 7% を過ぎなかつた。

要するに Salvarsan は酸化によつて段々其毒性を増加して来るが、それは主として相隣れる Amino hydroxy 團に於ける酸化であつて Arseno 團に於ける酸化は極一小部分に過ぎない事が認められる。

斯の如く Salvarsan 類は空気中の酸素濕氣及び温度に對して非常に不安定であるから、其製作中には窒素のやうな不活性瓦斯の氣流中で製作することを要し、又保存にも此等の瓦斯と共に Ampulle 中に密閉し冷暗所に置くことが肝要である。

最後に市販の Salvarsan 類について少しく述べ度いと思ふ。

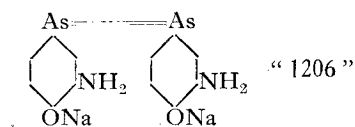
Salvarsan は黴毒の治療薬として著しい効果を示すものであるが、之を直ちに水溶液として注射に使用することは出来ない。其溶液を作るには先づ之を生理的食鹽水にとかし Salvarsan の一分子に對し、四分子の苛性ソーダを以て中和せねばならぬから其手数は相當厄介である。此面倒を除く爲に水に容易にとけ且つ中性反應を呈する化合物の合成が企てられた。其中著しいものは Neosalvarsan “914” である。



Salvarsan の Amino 基の一つが Sodium-methylenesulphinate 基で置換せられたものである。

この物は Salvarsan の水溶液又は Methyl alcohol 溶液に Sodiumformaldehydesulphoxylate (Rongalite) を作用して作られるが、此際今一つの Amino 基にも置換が起らぬと斷定することは出来ない。従つて市販の Neosalvarsan は兩者の混合物と見て差支ない。Neosalvarsan は水に易く溶けて中性若しくは微アルカリ性反應を呈し Salvarsan に比べて患者は耐性が大である。又靜脈内注射の外筋肉内注射も出来るが效力は Salvarsan に較べて少しく劣つて居る。

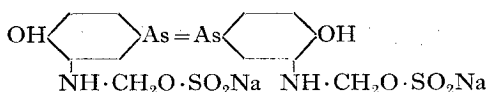
其後 Salvarsan Natrium と呼ばれる Salvarsan の Dinatrium 鹽が作られた。



Salvarsan の 1 mol に對し 4 mol の苛性ソーダを加へて作られた黄色の粉末であつて、酸化を防ぐために還元性ある物質が混ぜられて居る。

水に易く溶けてアルカリ性を呈し、専ら靜脈内注射に用ひらる。當所製造の Saviol Natrium は此物に相當するものである。

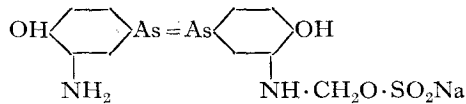
Myosalvarsan (Sulpharsphenamine)



Sodium-3,3'-diamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene-N,N'-dimethylenesulphite.

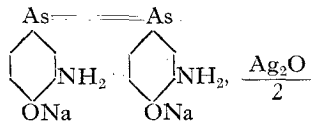
Salvarsan に Formaldehyde と Sodiumbisulphite を作用して作る. Neosalvarsan の Sulfoxylate 團の代りに Sulphite 團によつて置換されて居るから、一層安定である. 靜脈内はもとより 皮下又は筋肉内注射何れにも用ひられ、従つて 小兒の場合或は血管小にして 靜脈内注射の遂行不能の時に用ひて便利である. 動物實驗に依れば、Neosalvarsan より毒力弱く 此點では Neosalvarsan に優るが、一般に働きは Salvarsan 及び Neosalvarsan に比して遅い.

Sulfitsalvarsan



Salvarsan に Sodium formaldehydebisulphite の作用によつて作られる溶液も非常に安定である. 上述の Myosalvarsan と同様に用ひられる.

Silversalvarsan



3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene-disodiummonosilveroxyde

1915年 Ehrlich 及び Karrer 兩氏によつて創製せられたものである. Salvarsan の Methyl alcohol 溶液に 6 mol の苛性ソーダを加へ、之に 1 mol の硝酸銀の Methyl alcohol 溶液を加へ、之を純エーテルで沈澱させて作られる黒褐色の粉末で、濕つた空氣に對して不安定であり、水にはよく溶ける. Baner 氏によれば Silversalvarsan は化學的に均一な物質であると言つて居るに反し、Raiziss 及び Gavron 兩氏の結果によれば Salvarsan と Colloidal silver の均密な混合物であると言はれて居る.

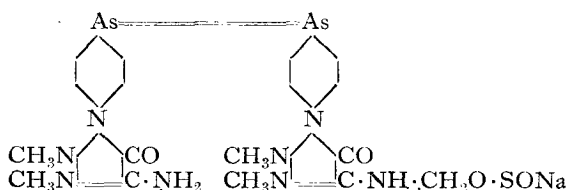
Neosalvarsan

Neosalvarsan の濃水溶液に硝酸銀溶液を加へ Alcohol-ether の混合物で沈澱させて作られる. 暗褐色の粉末であつて 水にとけて螢光を發する. 元來此物は Neosalvarsan の實用的な利益と Silversalvarsan の優れた治療効果とを結び付けるために作られた

もので、従つて水によく溶けること 並に毒力の比較的低い特點がある。加ふるに其水溶液は空氣中で比較的安定である。

然し乍ら 此等兩者共暗色を帯びて居るため 酸化による色の變化を識別することが困難である。従つて 實用には不安心な點がある。

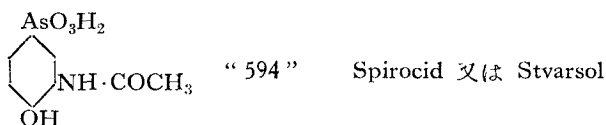
Sulfoxylsalvarsan



1-p-Arsenodiphenyl-di(4-amino-2,3-dimethyl-5-pyrazolone)-monomethylene-sulphoxylate

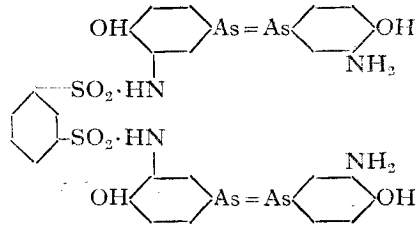
他の Salvarsan 類は凡て Benzene 及び Amidophenol の誘導體であるが、此物は Pyrazolone 列の砒素化合物である。即ち Sodiumformaldehydesulphoxylate の附いて居る Arsenoamidoantipyrin である。大氣中でも非常に安定であるから 5% の水溶液として販賣されて居る。然し其治效力に關しては未だ充分な保證はなし難く、主として梅毒の第二期末より第三期症に用ひられる。

3-Acetylamino-4-hydroxyphenylarsinic acid

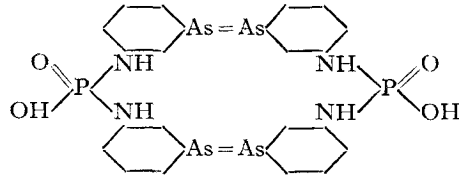


此迄の Salvarsan 類は凡て Arseno 化合體であり、且つ注射によつて用ひられるに反し、此物のみは Arsinic acid であり、而も内服用驅微劑である。初め Ehrlich 氏によつて作られた當時は毒力強き爲 放棄せられて居たが、最近 又使用せられるやうになつた。白色の粉末で水 及び Alcohol に難溶である。消化官より容易に吸収せられて、血中に移り強い殺菌作用を呈するといはれて居る。

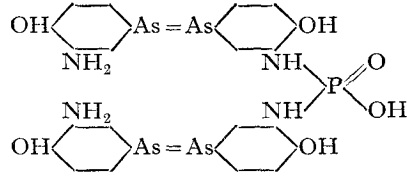
猶此外 “Ludy1” Benzene-m-3,3'-disulfaminobis-3-amino-4,4'-dihydroxyarseno-benzene.



“Galyl”



此二者の混合物である



及び “Luargol” 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxyarsenobenzene silverbromide-antimony sulphate $(C_{12}H_{12}O_2N_2As_2)_2 \cdot AgBr \cdot SbO(H_2SO_4)_2$ 等があるが、あまり賞用されて居らぬ。