

芳香族アルシン酸の 電解還元について

理 學 士 中 田 久 和

(第二回化學研究所講演會=於ケル研究報告要旨)

本研究の一部結果は已に發表して居りますが順序としてその部分と一緒に申述べます。

有機砷素化合物の電解反應の研究については已に二三の文獻が残されて居る。これらの研究の目的も私が今改めて本研究をなしたのも同様、有機砷素化合物殊にアルジン酸の還元生成物が醫療上に重要なものであつて、そのため純粹なものを得る事が必要となり、純粹なものを得るための方法として電解還元法が最も有効なもの、一つであるを云ふ考へに基いてゐる。

砷酸及び亞砷酸の電解還元については種々の研究がなされて居るが、砷酸は亞砷酸と異つてアルカリ性に於ては都合よく還元されない。これと同様に有機化合物中に於ても三價の砷素はアルカリ性に於て還元を受けるが五價の砷素は還元されない、そこで本研究に於てはすべて酸性溶液にて實驗を行つた。

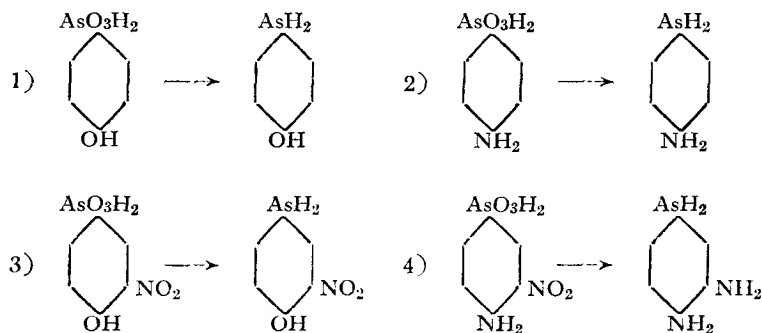
尙實驗を行ふに際し、すべてアルジン酸の還元生成物が空氣(酸素)に對し非常に不安定であるから操作中空氣を遮斷する事に注意をした。

さてアルジン酸が還元を受けた場合には



の如く進み化合物がニトロ基の如きを有する時は同時に或は別々にこれもアミノ基にまで還元され得る筈である。

實驗の結果によれば稀酸性溶液(硫酸、鹽酸)として水銀陰極を以て還元すればアルジン酸はアルジンにまで還元されニトロ基を有するものは同時にこれもアミノ基に進む



収穫率も良好である。

次に然らば温度、電流密度、電解液の種類、陰極物質等の各条件の差異が如何に結果に影響するか中間物その他の物が取り出し得ざるかを見る。

先づアルジンを得るに必要な電氣量を見るに第一表に示す如く、時間を或程度以上延長する時は收量を却つて減少す。これは一部分解の結果砒化水素を生ずるによるものであつて、事實その發生を認める事が出来る。

電流密度は第二表に示す如く收量の差はあるが生成物の種類に變化なし。

温度につきても第三表の示す如く中度の温度を最適とする他大なる影響なし、只六十度以上にする時は全部が分解をなし易き傾向がある。

以上の諸条件はその生成物の種類については何等影響をなして居らぬが酸の濃度が面白い働きをなす。即ち第四表第五表に示す如く鹽酸濃度がある程度以上になるミアルセノ化合物が出来るのである。勿論ニトロ基の還元には變化がない、而してその變化を起す濃度の程度は各物質について同一には非ずアルサニール酸は約八規定以上の鹽酸溶液にてアルセノアニリンを生じニトロオキシフェニルアルジン酸は約五規定以上でアミノオキシアルセノベンゼンを生じ、フェノールアルジン酸は四規定以上でアルセノフェノールとなる。かくその濃度については各物質につき實驗的に決定を要するがすべて高濃度に於てアルセノ化合物を生ずる事は一致した事實である。而して稀鹽酸溶液中に於てアルシンを生ずる際には還元進行の中間にアルセノ級を経て進むものならざる事は實驗的に確められる故に高濃度に於けるアルセノ化合物の分離し得る事は單にその溶解度の差によるものに非ざる如し（アルセノ化合物はアルシン化合

物に比し高濃度鹽酸に溶解し難し)

陰極物質も亦重大なる影響をなすものにて水銀、鉛、鉛アマルガムに於てはアルジン酸は還元を受けるも白金、銅ニッケル等にては充分の還元を受けず、只ニトロ基のみ還元を受けアミノ化合物及びその中間物を得、即ちニトロオキシフェニールアルジン酸よりアミノオキシフェニールアルジン酸、ニトロアミノアルジン酸より二アミノフェニールアルジン酸を生ずる如し、その生成量は第六表に示す如く極の過電壓に比例す。

以上の研究により大體各條件の影響を定め得たるを以てこれを取捨する事によりて各種の還元程度の生成物を電解的に製する方法を選び得るわけである。サルヴァルサン、アミノオキシフェニールアルジン酸の如き醫藥品はその一例にして殊に電解法を用ふれば他の化學的方法にては避くべからざる還元剤による不純物の混入を防ぐ事が出来る事を特徴とする。

第 一 表

陰 極、水銀、陽極炭素棒

陰極液、ニトロオキシフェニールアルジン酸二瓦を125c.c.の
二規定鹽酸に溶解せるもの

電 流、2.6アンペア

温 度、30度

時 間	電 氣 量	アミノフェノールアルシン	收 獲 率
1	2.6	1.26 ^瓦	89.6
1 $\frac{1}{2}$	3.0	1.29	91.4
1 $\frac{1}{3}$	3.5	1.33	94.8
2	5.2	1.32	93.9

第 二 表

電 流 2.5 アンペア

時 間 1 $\frac{1}{2}$ 時間

他の條件第一表の通り

温 度	アミノフェノールアルシン	收 獲 率
2-7 ⁰	0.88 ^瓦	62
25 ⁰	0.96	68
50 ⁰	0.90	64

第 三 表

電 流 2 アンペア
時 間 1½時間
温 度 25度
他の條件 第二表通り

陰 極 面 積	電 流 密 度	アミノフェノールアルシン	收 獲 率
7.16 ^{平方センチ}	0.28	1.08 ^{モル}	76
12.56	0.16	1.02	72.5
25.00	0.08	0.95	67.5

第 四 表

陰 極 水銀
陰極液 3瓦のアルサニール酸を60c.c.の鹽酸に溶解す
電 流 1 アンペア
時 間 3時間
温 度 25—30度

鹽 酸 濃 度	アミノフェノールアルシン 鹽 酸 鹽	アルセノアニリン 鹽 酸 鹽
3—N	2.1 ^{モル}	0 ^{モル}
6—N	1.7	0
8—N	0.1	0.6
10—N	0	1.2

第 五 表

陰極液 2瓦ニトロオキシフェニールアルジン酸を
125c.c.の鹽酸に溶解す
時 間 1½時間
他の條件第三表通り

鹽 酸 濃 度	アミノオキシフェニールアルシン	サルヴァルサン
2.4—N	0.94 ^{モル}	0 ^{モル}
4.2—N	0.92	0
4.7—N	0.90	0
5.1—N	0	0.22
6.2—N	0	0.40

第 六 表

電 流 2.5アンペア

時 間 1½時間

温 度 25度

他の條件は第五表に同じ

陰 極 物 質	アゾキシフェノール アルジン酸	アミノフェノール アルジン酸	アミノフェノール アルシン
水 銀	0 瓦	0 瓦	1.24瓦
鉛アマルガム	0	0	1.08
鉛	0	0	0.73
銅	0.25	1.05	0
ニ ッ ケ ル	0.46	0.72	0
白 金	0.70	0.62	0

(松宮研究室に於て)