

原著・實驗

「ピロロール」反應ニ就テ

醫化學教室研究生

小松通允

「ピロロール」ハ一八三四年 Runge ニヨリ動物油及ビ石炭「タール」中ヨリ發見セラレ五個ノ關節ヲ有スル異環性體中最モ重要ナルモノナリ。

無色ノ液體ニシテ容易ニ自家酸化及ビ分子重層ヲ惹起シ、又タ強酸ニヨリテハ速カニ樹脂化シ、稀薄ナル鑛酸ニハ鹽類ヲ形成スルコト無クシテ甚ダ徐々ニ溶解シ、加温セラルルヤ、種々ノ組成ヲ有スル所謂「ピロロール」紅ト「アムモニヤ」トニ分解ス、而シテ「ピロロール」蒸氣ハ豫メ鹽酸ヲ以テ濕ホシタル松杉等ノ木材ヲ紫紅色ニ染ム是レ「ピロロール」紅ノ生成ニヨリテ起リ「ピロロール」反應トシテ知ラレ凡テノ「ピロロール」誘導體ニ特有ナル所ニシテ C. Neuberg ノ精細ナル研究アリ然リト雖モ此「ピロロール」反應ニ際シコレ等ノ木材ガ本反應ニ對シテ如何ナル意義ヲ有スルモノナルカ即チ本反應ノ本體如何ニ至リテハ未ダ探究セラレザルガ如シ、コレヲ研究ヲ企テタル所以ナリ。

予ノ實驗ニ於テハ「ピロロール」ハ粘液酸「アンモン」ノ小部分ヲ乾燥セル試験管ニ移シ直接ノ火焰ヲ以テ熱スルキ發生スル蒸氣ヲ使用シ、木材片、濾紙等ヲ實驗ニ供セルハ、コレ等ヲ「ピロロール」蒸氣ノ發生スル試験管口ニ挿入シテ其反應ノ顯出ヲ檢査シ、又タ液體ヲ以テセルハ硝子管ト護謨管トノ媒介ニヨリテ「ピロロール」蒸氣ヲ其液體中ニ通ゼリ、カクテ數分乃至數時間時ニ亘リテ觀察シ、比較實驗ノ下ニ紅色、紫紅色、又ハ帶褐赤色ヲ呈スルモノヲ以テ本反應陽性ト

ナセリ。

予ハ先ヅ原法ニ從ヒ松木材片ヲ種々ノ鹽酸及醋酸ニテ濕ホシ「ピルロール」蒸氣ヲ以テ處置セルニ濃鹽酸、濃硫酸、七%硝酸、一%鹽酸、一五%硫酸ニアリテハ本反應甚ダ明カニ發顯スルモ濃硝酸ニテハ酸濕潤部ノ周縁ニ於テ僅カニ表ハルルニ過ギズ、氷醋酸及ビ三六%醋酸ニテハ全ク陰性ヲ呈ス、蓋シ濃度大ナル硝酸ハ本着色ヲ消褪セシムルモノノ如シ。

今單ニ試験管内ニ於テ鹽酸ニ「ピルロール」蒸氣ヲ通ゼンカ、松木材ニシテ、本反應ニ對シ何等ノ意義無キモノトスレバ、一〇%鹽酸、一五%硫酸ニテハ本反應發顯セザル可カラザルモ事實ハ之レニ反ス、加之清淨ナル濾紙又ハ石綿ヲ一〇%鹽酸一五%硫酸ニテ濕ホシ本反應ヲ檢スルニ、松木材片ヲ以テセル片、其反應ノ陽性度頗ル強大ナルニ比シテ、甚ダ微弱ナル陽性ヲ呈スルニ過ギズ、尙試験管内ニ於テハ七%硝酸ハ速カニ本反應陽性ヲ呈シ、二〇%鹽酸、四五%硫酸ニ本反應ヲ發顯セシム、然レモ、三二%硝酸、濃鹽酸ニヨル現色ハ比較的速カニ消褪スルニ至ル。

以上ノ事實ニヨリテ鹽酸ソノモノハ本反應ヲ惹起セシムルモノナルモ其發顯ノ如何ハ酸ノ濃度及ビ性質ニ關スルコトヲ認メシムルト共ニ松木材ハ本反應ニ對シ重大ナル意義ヲ有スルコトヲ想定スルヲ得タリ。

然ラバ松木材中ノ如何ナルモノガ本反應ニ關與スルモノナルカ、予ハ先ヅ松木材ノ浸出液ニ就テ檢セントシ(一)松材鋸屑ヲ約廿四時間室温ニ於テ水ヲ以テ浸出シタル「ラクムス」中性ノ液ヲ以テ實驗セルニ本反應陰性ヲ呈セリ、而シテ又タ(二)「クロロフォルム」ニテ松材鋸屑ヲ浸出シタル浸出液ヲ重湯煎上ニテ蒸發シ殘留セル黃色油狀ノ殘渣ヲ再ビ「クロロフォルム」ニ溶解シ「ラクムス」弱酸性ノ液ヲ得該「クロロフォルム」溶液ニ單ニ「ピルロール」蒸氣ヲ通ズルモ本反應陰性ナルモ、反之「クロロフォルム」溶液ニ一〇%鹽酸又ハ一五%硫酸ヲ加ヘタル後「ピルロール」蒸氣ヲ以テ處置スル片ハ著明ニ陽性ヲ呈セリ尙(三)松材鋸屑無水「アルコール」浸出性物質並ニ(四)松材鋸屑「エーテル」浸出性物質ハ松材鋸屑「クロロフォルム」浸出性物質ト同様ニ本反應ヲ發顯セシム、但シ後述スル如ク酸「アルコール」ハ本反應ヲ惹起セシムルガ故ニ、本反應ヲ檢スルニ當リ「アルコール」ヲ浸出物質ノ溶媒トシテ使用スル能ハズ、即チ松材鋸屑無水「アルコール」浸出液、「エーテル」浸出液ヲ重湯煎上ニテ蒸發セシメ殘留セル殘渣ヲ「エーテル」又ハ「クロロフォルム」ニ溶解シタル溶液ヲ實驗ニ供セリ。

之レニヨリテ予ハ松木材ノ「クロロフォルム」、「エーテル」又ハ無水「アルコール」浸出性物質ハ本反應ニ關與スルコトヲ確定セリ、サテ松木材ヨリ「クロロフォルム」、「エーテル」又ハ無水酒精ニヨリテ浸出セラル可キ化學的成分ニ就テ考フルニ「テルペーン」ヲ以テ主要ナルモノトナス可ク、從ツテ「テレピン」油ガ本反應ニ重大ナル意義ヲ賦與スルモノニ非ルカヲ推測シ「テレピン油」ヲ以テ實驗セルニ、豫期ノ如ク陽性ノ反應ヲ呈セシムルヲ得タリ、然ラバ「テレピン」油ハ本反應ニ對

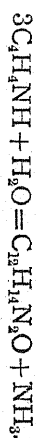
シ物理的或ハ化學的ニ果シテ如何ナル意義ヲ有スルモノナルカ、予ハ「テレピン油」ノ重要ナル性質トシテ、著シク酸素ヲ攝取スルノ能力アルヲ想到シ、「テレピン」油ハ此能力ヲ以テ本反應ニ關係スルモノニ非ルカ否ヤヲ檢索セリ即チ久シク日光ト空氣トニ曝露セル所謂「オゾン」化セル「テルペン」油ヲ以テ實驗セルニ、本反應ハ新鮮ナル「テレピン」油ヲ以テセル時ニ比シテ頗ル強度ノ陽性ヲ示セリ、是ニ於テ更ニ、丁香油ノ主成分ハ「オイゲノール」ナルモ亦「テルペーン」ヲ含有スルヲ以テ古キ帶褐赤色ニ變ゼル丁香油ヲ實驗ニ供セルニ「テレピン」油ト同様ニ陽性ヲ呈セリ。

茲ニ於テ予ハ松木材「クロロフォルム」、「エーテル」又ハ無水「アルコール」浸出性物質ト「テレピン」油トハ本反應ニ對シ同一ノ意義ヲ有スルモノナルカノ疑問ニ到達シコノ解決ニ向ツテ「コロフォニウム」ヲ實驗ニ供セリ、蓋シ「コロフォニウム」ハ「テルペーン」ノ主成分ノ一ニシテ「テルペーン」ヨリ「テレピン」油ヲ除去セルモノナルガ故ニ、若シ、之ニヨリテ本反應ニ何等ノ影響ヲ及ボサザルハ、恐ラク兩者ハ本反應ニ對シ同一ナル關係ヲ有シ、從ツテ、松木材片上ニ於ケル本反應ト「テレピン」油ヲ以テセル試験管内ニ於ケル反應トハ同一條件ノ下ニ發顯スルモノナラント推測シ得ルガ爲ナリ、因ツテ「コロフォニウム」「クロロフォルム」溶液ヲ以テ實驗セルニ其結果ハ全ク陰性ナリキ、即チ「コロフォニウム」ハ本反應ニ對シテ何等ノ意義無キコトヲ認知セリ。

然リト雖モ松木材片上ニ於ケル本反應ト試験管内ニ於テ松木材鋸屑「クロロフォルム」「エーテル」又ハ無水「アルコール」浸出性物質或ハ「テレピン」油ヲ以テスル本反應トハ反應發顯ノ速遲アリテ、前者ニアリテハ甚ダ迅速ニ惹起スルニ反シ、後者ニアリテハ其反應稍々緩慢ナリ、コレ如何ナル理由ニ基因スルモノナルカ、予ハ試験管内ニ於ケル反應ヲシテ、可及的自然ニ推移セシメンガ爲メニ、空氣トノ接觸ヲ充分ナラシメツ、行ハントシ清淨ナル濾紙ヲ試験紙大ニ斷切シ、「テレピン」油ヲ以テ濕ホシ、空氣中ニテ少シク、乾カシ、之レヲ假ニ「ピロール」試験紙ト稱シ、更ニ鑛酸ヲ以テ濕ホシ、「ピロール」蒸氣ノ發生スル試験管口ニ插入シ、之ニヨリテ松木材片ヲ以テセシ本反應ト同一ナル狀況ノ下ニ陽性ヲ呈セシムルコトヲ得タリ、即チ「ピロール」試験紙ヲ以テ濕ホシ「ピロール」蒸氣ヲ以テ處置スルモ陰性ナルニ反シ、一〇%鹽酸、一五%硫酸ニテ濕ホシ、檢スルニ頗ル強度ノ本反應陽性ヲ呈ス。

以上ノ實驗ニヨツテ、予ハ「テレピン」油ガ本反應ニ對シ重大ナル任務ヲ司ルモノナルヲ信ゼントス。

然ラバ「ピロール」、鑛酸及ビ「テレピン」油ハ如何ナル關係ノ下ニ本反應ヲ發顯セシムルモノナルカ、從來ノ見解ニ由レバ、本反應ハ鑛酸ニヨリ「ピロール」ノ加水分解產物ナル所謂「ピロール」紅ノ生成ニヨリ發顯スルモノトセラルルガ如シ。



然レモ予ノ實驗ニヨレバ寧ロ、鑛酸性反應ニ於テ化生スル「ビロール」縮合物ノ酸化楮梯ニ於テ發生スル中間產物ナル所謂「ビロール」紅ノ生成ニ因ツテ發顯スルモノトシテ説明セラルルノ至當ナルガ如シ以下其理由ヲ述ブ可シ。

(一)、約二倍稀釋濃鹽酸(又ハ濃鹽酸)ニ「ビロール」蒸氣ヲ通ズルモ直チニ紅色ヲ呈スルコトナク少時ノ後ニ表ハル、然ルニ豫メ、コノ鹽酸ニ三%過酸化水素水、二%「クロールカルク」水又タハ一%過酸化ナトリウム」水ノ數滴ヲ加フルキ、或ハ「ビロール」蒸氣ヲ通ジタル直後ニ是等ノ酸化劑ヲ追加スルハ速カニ本反應ヲ發顯セシム、殊ニ後ノ場合ニ於テハ紅變ノ上方ヨリ次第ニ下方ニ進行スルコトヲ明瞭ニ目撃セラル。

(二)、試験管内ニ於テ一〇%鹽酸又タハ一五%硫酸ニ「ビロール」蒸氣ヲ通ズルモ本反應陰性ナルニ拘ラズ、七%硝酸ニテハ強陽性ヲ惹起ス。

(三)、一〇%鹽酸又タハ一五%硫酸ハ試験管内ニ於テ「ビロール」蒸氣ヲ通ズルニ、本反應陰性ナルモ、コレ等ノ酸ヲ以テ濾紙ヲ濕ホシ「ビロール」蒸氣ノ發生スル試験管口ニ挿入スルハ微弱陽性ヲ呈ス、蓋シコノ場合ニ在リテハ反應物ガ直接空氣ニ接觸シ、從ツテ自由ニ酸素ノ作用ヲ蒙ルヲ得ル爲メナルモノノ如シ。

(四)、無水「アルコール」加一%鹽酸又タハ一五%硫酸即チ酸「アルコール」ハ本反應陽性ヲ呈セシム、コレ Hippert-Salkowskische Probe ニ於ケル、「ビリルビン」ノ酸化ニヨル「ビリウエルチン」ノ生成ト同一ノ關係ノ下ニアリト説明セラルルガ如シ。

(五)、「オゾン」化セル「テレピン」油ハ新鮮ナル「テレピン」油ニ比シテ頗ル強度ノ本反應陽性ヲ惹起セシム。

(六)、本反應ニ於ケル現色ハ強力ナル酸化劑例ヘバ硝酸、過酸化水素水加濃鹽酸、「クロールカルク」水加濃鹽酸ヲ以テスル場合ニハ時ヲ經ルニ從ヒテ消褪シ、即チ酸化劑ノ追加ニヨリテモ酸化作用ヲ更ニ進行セシムルハ「ビロール」紅ガ更ニ酸化セラレテ脱色スルモノノ如シ、G. Plancher u. F. Cattadori ハ「クローム」酸ヲ以テ「ビロール」ヲ酸化シテ「マレイン酸イミド」ヲ得タリ、又タ「ビロール」ハ硝酸ニヨリ酸化セラレテ拷酸トナルコト既知ノ事實タリ。

「ヤネロール」「テレピン」油及ビ鑛酸ノ關係ニ論及スルニ當リ其ノ相似現象トシテ此處ニ血色素ノ證明ニ於ケル Van Deen-Schäpelin-Alumen'sche Probe. ヲ引用スルヲ興味アリト信ズ Liebermann ニヨレバ血色素ノ作用ハ一ツノ觸媒トシテ「テレピン」油中ノ過酸化物ヲ瘰瘡木脂ノ一成分ナル「グアヤコン」酸ニ傳達シテ、之レヲ酸化シ、「グアヤヤック」青ヲ化生スルニアリト、而シテ鑛酸ガ血色素ノ代リニ觸媒トシテ作用スルコトヲ得ルトセバ、本反應ニ於テモ同一ノ關係ノ下ニ説明セラル可キナリ、即チ五%瘰瘡木脂「クロロフォルム」溶液數粒ヲ試験管ニトリ、約同量ノ「テレピン」油ヲ混ジ、次デ一〇%鹽酸

ノ數滴ヲ加ヘタルニ直チニ美麗ナル藍色ヲ呈セリ、此事實ハ吾人ノ推測ヲ確實ニ肯定スルニ足ルモノト稱ス可シ。

結 論

第一、「ピルロール」反應ハ從來信ゼラレタルガ如ク「ピルロール」ノ鑛酸ニ因ル加水分解產物ナル所謂「ピルロール」紅ノ生成ニヨリ惹起スト云フヨリ、寧ロ、鑛酸性反應ニ於テ化生スル「ピルロール」縮合體ノ酸化楷梯ニ於テ發生スル中間產物ナル所謂「ピルロール」紅ノ生成ニヨツテ發顯スト説明セラルルノ至當ナルガ如シ。

第二、松杉等ノ木材ハ其中ニ含有スル「テレピン」油ノ作用ニヨリ本反應ニ關與シ、此際鑛酸ハ觸媒的ニ働キ「テレピン」油中ノ過酸化物ヲ「ピルロール」ニ傳達シテ、之レヲ酸化シ、所謂「ピルロール」紅ヲ生成セシムルモノノ如シ。

第三、「ピルロール」反應ハ予ノ所謂「ピルロール」試験紙ヲ一〇%鹽酸又タハ一五%硫酸ニテ濕ホシ、或ハ清淨ナル濾紙片ヲ單ニ發煙鹽酸ニテ濕ホシ「ピルロール」蒸氣ノ發生スル試験管口ニ插入スルコトニヨリテ、松杉等ノ木材片ヲ以テセルト同一ナル狀況ノ下ニ發顯セシムルコトヲ得。

終ニ臨ミ本作業ヲ指導セラレタル太田博士並ニ種々ナル助言ヲ與ヘラレタル東京大學教授柿内博士及ビ同學本校講師河本學士ニ對シ篤ク感謝ヲ表ス。

文 獻

1) G. Paunhofer u. F. Guldorff. Über die Oxydation des Pyrrols zu

- Malenimid (chemisches Centralblatt II. Bd. d. 305. 1904).
 2) G. Paunhofer u. Silber. Über die Autoxydation des Pyrrols (Berichte der chemischen Gesellschaft 45 Bd. S. 1842. 1912).
 3) Richard Meyer. Jahrbuch der Chemie S. 194-195. 1904.