

分光光度計による 4- α -dimethylaminopropionyl-aminoantipyrine の定量法

織 田 静 江

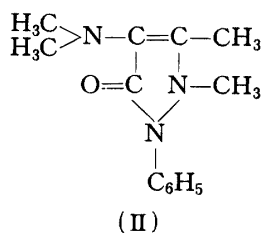
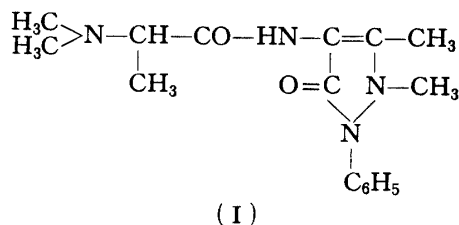
Determination of 4- α -dimethylaminopropionylaminoantipyrine
by spectrophotometry

SHIZUE ODA

I 緒 言

pyrazolone 系鎮痛剤中 4- α -dimethylaminopropionyl-aminoantipyrine (以下 aminopropylon と略記する) は 1952 年京都大学高橋教授等の合成した antipyrine の dialkylaminoacylamino 誘導体で、図の如き構造式 (I) を有しその薬効は荻生教授等の行った薬理試験¹⁾ によって明かとされているものである。著者は分光光度計を用いて此の aminopropylon を含む注射液中のその含量を測定する迅速定量法を検討した。

構 造 式



分光光度計により二成分混合溶液中の特定の成分を定量する方法で、二つの波長に於ける溶液の吸光度を測定する方法は最も簡単であるが、誤差が大きく殊に二成分がよく似た吸収曲線を示す時やその含量に大きい差のある場合には殆ど用いられない。この様な誤差をなるべく少なくするために、単一成分の場合の既知濃度の標準溶液を対照として相対的な吸光度を測定する relative method を二成分系に応用した Hiskey 等の方法²⁾ などもあるが、Allen 等の y-reference method³⁾ が相似の吸収曲線を持っている二成分系に適しているので、注射

液中の aminopropylon 定量法の一つとしてこの方法を用いることとした。y-reference method は二成分 x, y の混合溶液中の x を定量する時 y を対照として用いる方法で、その原理は測定に 1cm の cell を使用すると次の聯立方程式が成立するから

$$\begin{cases}
 A_1 = c_x a_{x1} + c_y a_{y1} - c_r^y a_{y1} \\
 A_2 = c_x a_{x2} + c_y a_{y2} - c_r^y a_{y2}
 \end{cases}$$

A, 測定した吸光度

a, 吸光係数

c, 濃度

r, 対照溶液

1 及び 2, 測定波長 但し $\frac{a_{y1}}{a_{x1}} > \frac{a_{y2}}{a_{x2}}$ なる様に 1 及び 2 を取る

c_x について解けば

$$c_x = \frac{a_{y1} A_2 - a_{y2} A_1}{a_{y1} a_{x2} - a_{y2} a_{x1}} = \frac{A_2 - \frac{a_{y2}}{a_{y1}} A_1}{a_{x2} - \frac{a_{y2}}{a_{y1}} a_{x1}}$$

となり、此処で $\frac{a_{y2}}{a_{y1}} = K$, $\frac{1}{a_{x2} - K a_{x1}} = J$

と置くと、 $c_x = J(A_2 - K A_1)$

となる。常数 K 及び J は別に実測する。Allen 等は二成分中の一成分 x のみを定量しているが著者は分光光度計を用いての測定に際し、第一の cell に y の溶液、第二の cell に x の溶液、第三以下の cell に混合溶液を入れ之等の cell を並べて cell holder に挿入し第一・第二各 cell の溶液を対照として同時に二成分を定量する方法を試みた。

また注射液中の aminopropylon 量の第二の方法として比色定量法を研究した。aminopropylon は ninhydrine, vanilline, 塩化第二鉄, フェリシアン化カリ等により発色することは知られているが、何れの場合も呈色が不安定で操作は繁雑であり且つ aminopyrine (dimethyl aminoantipyrine 構造式 (II)) が共存するとこれが同様

Fig. 1

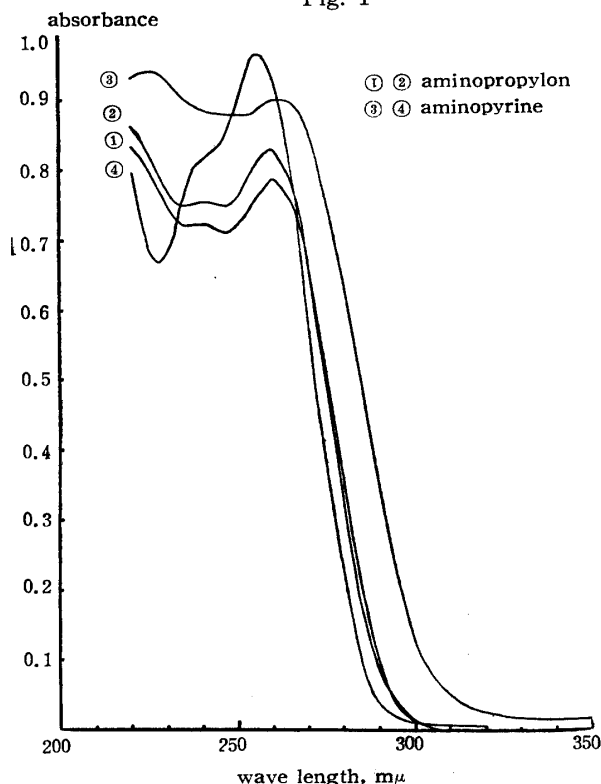
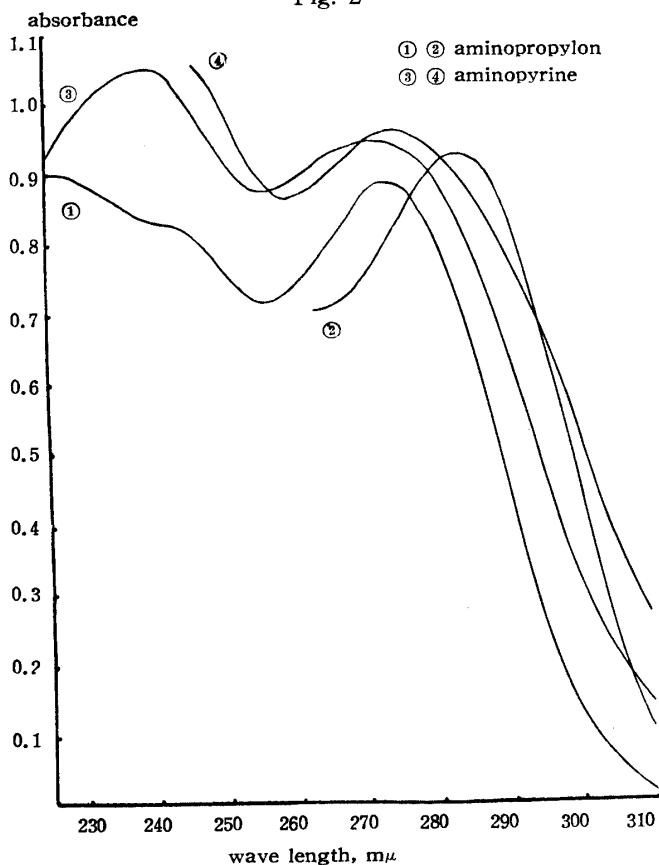


Fig. 2



の呈色を示して測定妨害をおこす欠点がある。著者は aminopropylon が銅塩の添加により安定な黄緑色に発色し、aminopyrine は同一操作では肉眼的に発色が認められないことを発見したので、この反応を利用して aminopropylon の比色定量を試みた。

尚 aminopropylon 注射液は 5cc 中に aminopropylon 0.5g, aminopyrine 0.375g, benzyl alcohol 0.05g を含有するものが市販されているので、これを試料とした。

II 実験の方法、結果及び考察

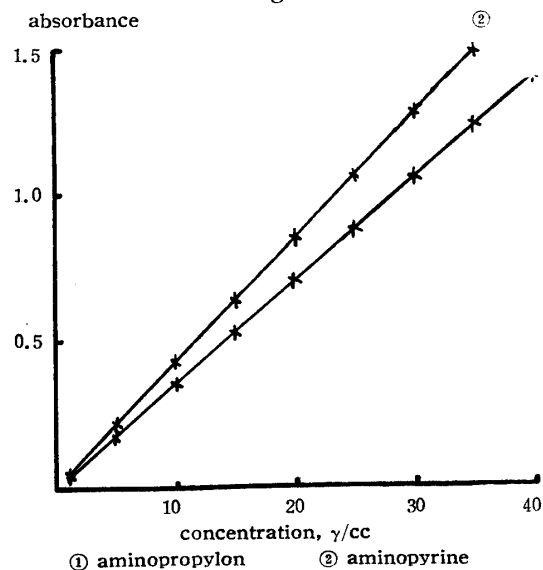
A) y-reference method による定量

1) 三成分の紫外部吸収スペクトル

aminopropylon と aminopyrine 各々 25 γ /cc 濃度の種々の溶媒に於ける紫外部吸収スペクトルを Beckman Model D. U. Spectrophotometer によって測定した。Fig. 1 の ①と③は夫々の水溶液、②と④は塩化カリ・塩酸緩衝溶液の pH1.5 のものの溶液のスペクトルであり、Fig. 2 の①③は夫々 ethyl alcohol ②④は chloroform を溶媒とした場合の吸収スペクトルである。この結果から ethanol が溶媒として適することが判明したので、これを用いて波長 240 $m\mu$ 及び 272 $m\mu$ の吸光度から含量を定めることとした。

また注射液に含まれている benzyl alcohol についても紫外部の吸収スペクトルを測定した。benzyl alcohol はそれ自身 benzene 環による複雑な吸収曲線を示すが、注射液中の benzyl alcohol の濃度は ethanol 溶液とした時僅かに 2 γ /cc であり、波長 240 $m\mu$ と 272 $m\mu$ での吸光度は何れも 0.006 程度に過ぎず殆ど aminopropylon の吸収には影響がないことが判った。

Fig. 3



2) 濃度と吸光度との関係

種々の濃度の aminopropylon を波長 273m μ で、又 aminopyrine を 239m μ で夫々吸光度を測定し、Lambert-Beer の法則に従う濃度範囲をしらべて Fig. 3 の如き結果を得た。

3) 貯蔵中の二成分溶液の変質の検討

新たに調製した aminopropylon と aminopyrine の ethanol 溶液と、瓶を黒紙で包み暗所に 2 週間以上保存した溶液とについて吸収スペクトルを測定して、変質の有無を検討した。それによると全体の吸収曲線の形は殆ど変化しないが、4 週間保存した溶液では吸光度に差を生じ定量結果に相当影響を与えることを知った。

4) 常数 K 及び J の決定

前述の連立方程式の解に於ける常数 K を知るために、aminopyrine 30r/cc の ethanol 溶液を対照として 40 r/cc の溶液につき波長 240m μ 及び 272m μ の吸光度を測定し、常数 K を二つの波長に於ける読みの比で定めた。

$$K = \frac{a_{y_2}}{a_{y_1}} = \frac{A_{y_2}}{A_{y_1}} = \frac{A_{272}}{A_{240}} = 0.906$$

常数 J の決定には、常数 K の場合と同濃度の溶液を対照とし aminopropylon 20r/cc aminopyrine 15r/cc の混合溶液に就き K 決定の場合と同波長同スリットで吸光度を測定し、その読みを下式の A_{272} , A_{240} に代入して J の値を算出した。こゝで濃度 c_x は g/l である。

$$J = \frac{c_x}{A_2 - KA_1} = \frac{0.020}{A_{272} - 0.906A_{240}} = 0.202$$

aminopyrine 定量の際の常数 K' , J' の決定は aminopropylon を対照として用い同様に操作する。即ち K' の決定には aminopropylon 40r/cc の溶液につき同じく 30r/cc の溶液を対照として一定のスリットで前記二種の波長に於ける吸光度を測定し、その比を取った。

$$K' = \frac{a'_{240}}{a'_{272}} = \frac{A'_{240}}{A'_{272}} = 0.965$$

J' の決定には、 K' 決定の場合と同じ溶液を対照とし aminopropylon 定量の際の J 決定の場合と同じ組成の混合溶液につき二種の波長での吸光度を測定して、次式に代入し J' の値を得た。

$$J' = \frac{0.015}{A'_{240} - 0.965A'_{272}} = 0.164$$

尚 J 及び J' の測定に使用する被測定溶液は同じ組成、同濃度の溶液であるから、対照溶液のみ二種類用意して cell holder に並べて挿入し J と J' を同時に測定した。

5) 定量法

aminopropylon 0.1g を精秤し新しく蒸溜した ethanol に溶解して全量 50cc とする (即ち濃度は 2mg/cc とな

る。以下同様)。別に aminopyrine 0.075g を精秤し同じく ethanol で全量 50cc とする (1.5mg/cc)。これ等二種の溶液を夫々原液として使用した。aminopropylon 原液 1cc に aminopyrine 原液 1cc を加え ethanol で 100 倍に稀釈し、この aminopropylon 20r/cc aminopyrine 15r/cc の混合溶液を二成分が夫々 100% の場合の試料溶液とする。これ等の濃度は aminopropylon 注射液の濃度を基準としたものである。又 aminopyrine 原液約 2cc を ethanol で全量 10cc とし、その 1cc を取って 10 倍に稀釈した溶液 (約 30r/cc) を第一の対照溶液として aminopropylon の定量に用い、aminopropylon 原液約 1.5cc を同様に稀釈した溶液 (約 30r/cc) を第二の対照溶液として aminopyrine の定量に用いた。この際対照溶液の濃度は前記の式から明らかな様に正確に一定である必要はなく、濃度が不明であっても又測定の程度違っていてもよい。尚誤差を少なくするためには A_1 の値がなるべく零に近づく様に対照溶液の濃度を高めればよいわけであるが、濃度が高い程測定時のスリットを拡げねばならず従って測定誤差が大きくなるから適当な濃度を選ぶ必要がある。

合成試料に上記二成分の他に benzyl alcohol を加えるには、benzyl alcohol 0.01g を精秤し ethanol で全量 50cc とした溶液 (0.2mg/cc) を原液として使用する。測定時には原液 1cc 宛を試料溶液と対照溶液調製の際に添加し、試料及び対照溶液中の濃度を何れも 2r/cc とした。

二成分の定量には先づ第一の対照溶液 (aminopyrine 溶液又は aminopyrine + benzyl alcohol 溶液) を対照として試料溶液につき一定のスリットで波長 240m μ , 272 m μ に於ける吸光度を測定して aminopropylon を定量し、次に同じ試料溶液につき第二の対照溶液 (aminopropylon 溶液又は aminopropylon + benzyl alcohol 溶液) を対照として一定のスリットで上記二種の波長での吸光度を測定して aminopyrine を定量した。その後試料溶液を入れた cell に上記の測定で使用した対照溶液と同濃度の対照溶液を入れ、夫々同波長同スリットで吸光度を測定して cell の補正を行い、こゝで得られた測定値を各々次式に代入して aminopropylon と aminopyrine の百分率を算出した。

$$\begin{aligned} \text{aminopropylon g/l} &= 0.202 (A_{272} - 0.906A_{240}) \\ &= 0.202A_{272} - 0.183A_{240} \end{aligned}$$

$$\text{aminopropylon \%} = 1010A_{272} - 915A_{240}$$

$$\text{aminopyrine g/l} = 0.164A'_{240} - 0.158A'_{272}$$

$$\text{aminopyrine \%} = 1093A'_{240} - 1053A'_{272}$$

6) 分析結果

aminopropylon (AL と略記する) と aminopyrine (AP と略記する) の 100% (AL 20 γ /cc+AP 15 γ /cc), 110% (AL 22 γ /cc+AP 16.5 γ /cc), 90% (AL 18 γ /cc+AP 13.5 γ /cc) 宛の溶液を試料溶液として, benzyl alcohol を入れた場合と入れない場合について測定した結果は Table 1 の通りで, 何れも 100% に換算すると aminopropylon は平均値 100.6% 平均誤差 1.94% aminopyrine は平均値 100.3% 平均誤差 2.17% となるから, この方法で二成分を定量することが出来, 且つ benzyl alcohol の有無は定量結果に影響しないことが判った。又この方法を注射液に適用して充分定量法として使用出来ることを確かめた。

Table 1
aminopropylon

No.	100%		110%		90%	
	benzyl alc.	%	benzyl alc.	%	benzyl alc.	%
1	—	102.4	—	108.8	—	88.7
2	—	103.5	—	107.4	—	88.1
3	—	101.9	+	111.7	+	92.9
4	—	102.2	+	108.6	+	90.7
5	—	104.0				
6	+	101.1				
7	+	101.4				
平均		102.4		109.1		90.1
平均誤差		2.36				

aminopyrine

No.	100%		110%		90%	
	benzyl alc.	%	benzyl alc.	%	benzyl alc.	%
1	—	99.8	—	106.1	—	90.6
2	—	97.8	—	110.3	—	93.0
3	—	102.8	+	107.7	+	92.9
4	—	98.5	+	106.9	+	93.2
5	—	101.2				
6	+	98.7				
7	+	102.2				
平均		100.1		107.8		92.4
平均誤差		1.63				

B) 比色法による定量

y-reference method による定量法は二種の主成分を同時に定量し得る利点はあるが, 定量の都度新しく溶媒を再溜し対照溶液を新製しなければならない不便がある。それで別に適当な発色試薬による簡便迅速な比色定量法を研究した。

1) 発色試薬の選定

aminopropylon と aminopyrine の水溶液に種々の試薬を加えて試験管テストを行い, その内 5 種類の試薬により Table 2 に記した様に両方共か又は何れか一方が発色することを知った。この内銅塩による aminopropylon の黄緑色の発色のみが安定であることが判ったので, 銅イオンを発色試薬に利用することとし, 種々の銅塩の中で硫酸銅が発色試薬として最も適していることを確かめた。

aminopropylon と銅塩との反応は両者の相対的な量によって色相が変化し, aminopropylon に対し銅塩が少い時には暗褐色乃至橙褐色を呈し銅イオンの量が増すにつれて黄色味が増し橙褐色→黄褐色→黄色となり更に黄緑色から緑色に変る。この呈色は塩酸, 硫酸, 硝酸, 燐

Table 2

試薬	aminopropylon	aminopyrine
H ₂ PtCl ₆	—	赤紫色(時間と共に褪色)
MnCl ₂	—	紫色(時間と共に褪色)
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	緑黄色沈澱	汚黄色沈澱
CuCl ₂	黄緑色	—
CuSO ₄	黄緑色	—

酸, 醋酸等の酸性溶液では起らず, 又一旦生じた呈色も之等の酸によって褪色するので燐酸塩や醋酸塩の緩衝溶液を用いることが出来ない。又黄緑色に呈色した溶液に苛性ソーダ或はアムモニア水を加えると橙褐色に変じ, 之等の呈色物質は chloroform, butanol, benzene に転溶されない。aminopropylon の ethanol 溶液に銅塩を加えても黄緑色に呈色するが漸時で褪色する。ただ中性溶液での aminopropylon 水溶液の銅塩による呈色は二日後でも変化せず, 他方 aminopyrine 水溶液は銅塩を加えても無色でこれも長時間にわたって変化が起らない。しかしこの発色は熱に対しては比較的不安定で, 短時間の加熱では変化しないが湯煎上或は空気浴中で加熱すると褪色し時には白濁沈澱を生ずる。

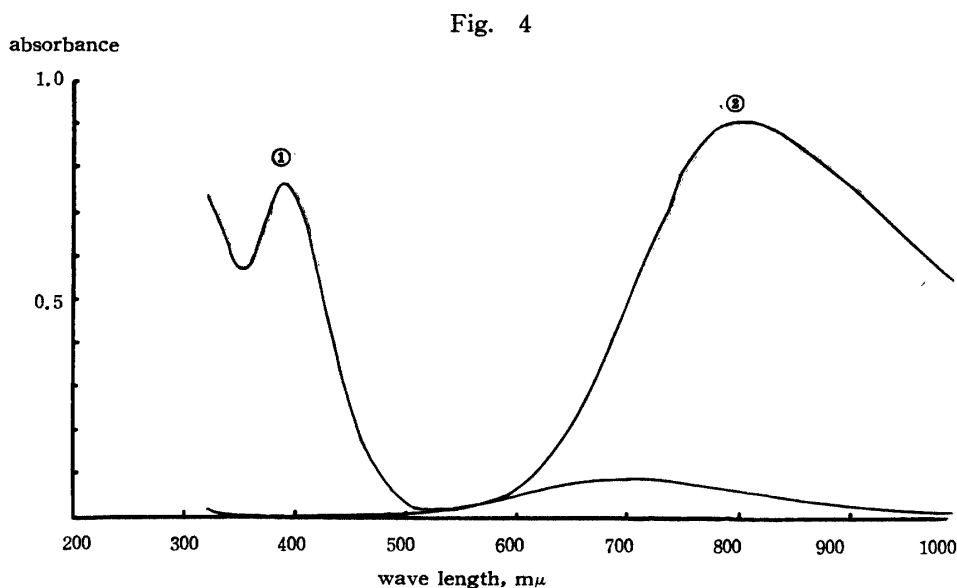
2) 呈色及び試薬溶液の可視部吸収スペクトル

aminopropylon の水溶液に硫酸銅水溶液を加えて生じた黄緑色の呈色溶液と, 硫酸銅単独の水溶液との可視部吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。測定時の濃度は混合溶液では各々 400 γ /cc, 硫酸銅単独の溶液では 20mg/cc である。

この図から明かなように波長 392m μ を用いると試薬溶液の吸光度 0.005 でその吸収は無視することが出来る。

3) 濃度と吸光度との関係

20~600 γ /cc の濃度範囲の aminopropylon 水溶液を



① aminopropylon + CuSO₄·5H₂O ② CuSO₄·5H₂O

0.1% 硫酸銅溶液で発色させて波長 392m μ に於ける吸光度を測定し aminopropylon の濃度と呈色溶液の吸光度との関係を調べたものが Fig. 5 で、この範囲では Lambert-Beer の法則が成立する。この際試料の濃度増加に従って試薬の量を変え、試料 200 γ /cc までは試薬 2cc, 400 γ /cc では 3cc, 600 γ /cc では 5cc を用いたが、これは試薬不足による吸光度の低下を防ぐため、又後述の様に本定量法では緩衝溶液を加えていないので何れか一方の大過剰になることを避けたためである。

4) 呈色の安定性

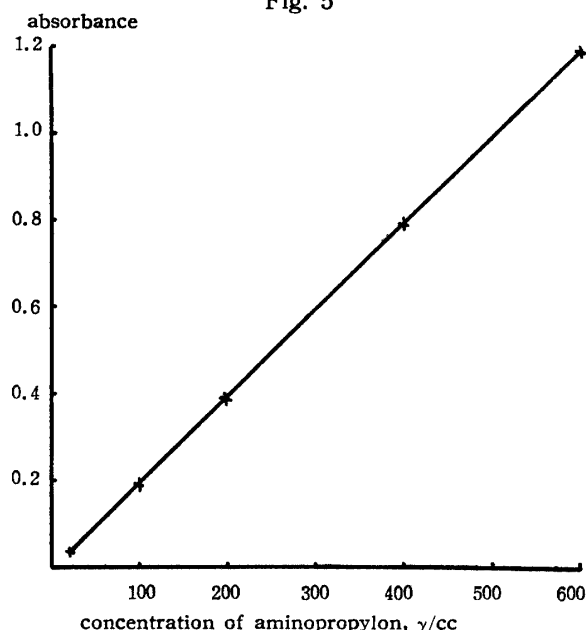
aminopropylon 単独の場合と aminopyrine, benzyl alcohol の共存する場合 (aminopropylon 200 γ /cc amino-

pyrine 150 γ /cc benzyl alcohol 20 γ /cc) につき、硫酸銅による呈色の一定時間後に於ける吸光度の変化を測定した結果は Table 3 の通りで殆ど変化が見られない。此処で単独の場合と混合物の場合の吸光度にかなり差のある点については後に検討する。

Table 3

経過時間	AL	AL+AP	AL+AP+benzyl alc.
呈色直後	0.383	0.416	0.419
10分	0.383	0.416	0.419
30分	0.383	0.416	0.419
60分	0.383	0.415	0.419
18時間	0.387	0.419	0.421

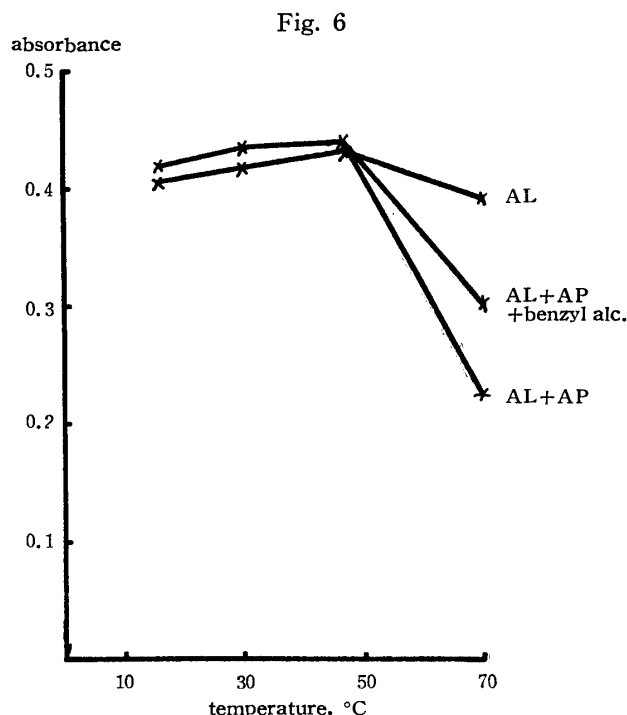
Fig. 5



又 aminopropylon 単独の溶液と之に aminopyrine 更に benzyl alcohol を加えた混合溶液について、室温 (16~17°C) で呈色させたものと呈色後約 30°, 50°, 70°C の湯煎中で10分間加熱し放冷したものとの間で吸光度を比較した結果は、Fig. 6 に示した様に 30°, 50°C では著しい変化はないが 70°C に加熱した場合は急激に吸光度が低下することが判った。

5) aminopropylon に aminopyrine 及び benzyl alcohol が共存した際の影響

Table 3 の data から aminopropylon の銅呈色に aminopyrine や benzyl alcohol が相当の影響を与えることを知ったので、この関係を明かにするため三成分の種々の組合せについて各々 0.1% 硫酸銅溶液を加えて吸光度を測定し、Table 4 に示した結果から aminopyrine に試薬を加えた場合は肉眼的には変化が認められないが分光光度計によれば aminopyrine 単独の時にも

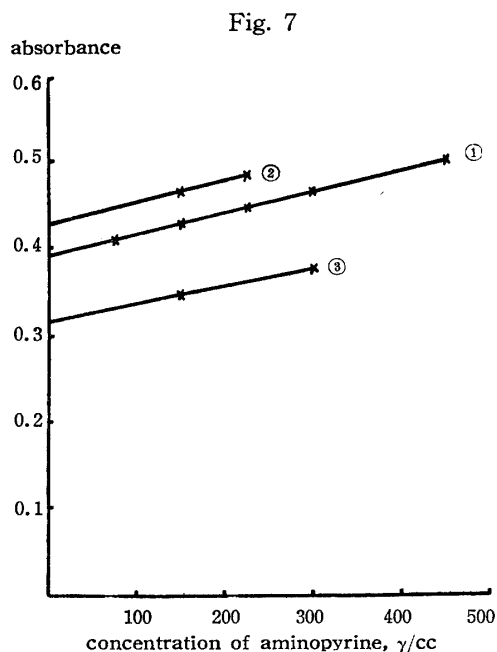


0.002 の吸光度を有し、aminopropylon と共存する時はその吸光度は更に増加することが判った。benzyl alcohol はこの波長の吸光度には少しも影響なく、0.1% の濃度では試薬自身の吸収も認められない。

Table 4

単 独	AL 0.378	AP 0.002	benzyl alc. 0.000	試薬 0.000
二成分共存	AL+benzyl alc. 0.378	AP+benzyl alc. 0.002		
三成分共存	AL+AP 0.407			
	AL+AP+ benzyl alc. 0.408			

次に aminopyrine の濃度と吸光度の関係を調べた結果は Fig. 7 で、①は aminopropylon 100% (200 γ /cc) ②は 110% (220 γ /cc) ③は 80% (160 γ /cc) の場合である。この図によると呈色した溶液の吸光度は aminopyrine の濃度の増すに従い直線的に増加している。しかし aminopyrine 単独で 150 γ /cc の時吸光度 0.002 であることや他の実験結果からみても、基礎となる aminopropylon の濃度が増すに従ってこの直線と横軸とのなす角度が増してゆくものと考えられる。だが図に示した様に aminopropylon 80~110% の範囲では大差はなく、殊に此处で目的とする注射液の定量では aminopyrine の濃度も 150 γ /cc の附近に限られるので傾斜の相異は殆ど無いから、この直線 ① を本定量法の aminopyrine



共存の場合の補正に使用して目的を達することが出来る。

6) 定量法

aminopropylon 0.1g aminopyrine 0.075g benzyl alcohol 0.01g を夫々精析し蒸留水に溶解全量 50cc とし、この三種の溶液を試料溶液とした。試薬は 0.1% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液である。aminopropylon 単独の場合は上記の溶液 1cc を取り、他の成分共存の場合は更に夫々の溶液 1cc 宛を合し、之に試薬 2cc を加えて発色させ蒸留水で全量 10cc とする。この溶液を被測定溶液とし蒸留水を対照として Beckman Model D. U. Spectrophotometer を用いて波長 392 $m\mu$ に於ける吸光度を測定した。

測定時の濃度が aminopropylon 200 γ /cc aminopyrine 150 γ /cc benzyl alcohol 20 γ /cc の場合を各成分夫々 100% の場合の濃度とすると、aminopropylon の百分率は次の様にして算出される。即ち aminopropylon 単独の場合は、測定した吸光度を A、吸光係数を a とすれば測定時の濃度 (γ /cc) は A/a で a は実測により 0.0019175 となるから百分率は

$$\text{aminopropylon } \% = \frac{A}{a} \times \frac{100}{200} = 260.76A$$

aminopyrine と共存の場合は、共存している aminopyrine の百分率を P (別の方法で測定して置く) とすれば aminopyrine の濃度 (γ /cc) は $150 \times P/100$ で、混合溶液中の aminopyrine の吸光係数 a' に相当する値は実測により 0.00024 となるから共存による吸光度の増加分は $150P/100 \times 0.00024$ となり、測定した吸光度を A' とすれば

$$A = A' - \frac{150P}{100} \times 0.00024 = A' - 0.00036P$$

であるから共存する場合の百分率は

$$\text{aminopropylon \%} = 260.76 (A' - 0.00036P)$$

7) 分析結果

aminopropylon 単独の場合と、一定量の aminopropylon に種々の割合の aminopyrine を加えた場合の合成試料について測定した結果を Table 5 に示した。此処で aminopyrine の混合した試料は注射液と同じく何

Table 5
aminopropylon 単独の場合

		No.	吸光度	%			吸光度	%
100%		1	0.389	101.4	90%		0.352	91.79
		2	0.378	98.6	110%		0.427	111.34
		3	0.378	98.6				
		4	0.378	98.6				
		5	0.385	100.4				
		6	0.382	99.6				
		7	0.392	102.2				
		8	0.387	100.9				
		9	0.383	99.9				
		10	0.383	99.9				
		平均		100.0				
		平均誤差		0.97				

三成分共存の場合

AL 100%				AL 90%		
AP	No.	吸光度	%	AP	吸光度	%
100%	1	0.417	99.4	90%	0.372	88.6
	2	0.419	99.9	100	0.381	90.0
	3	0.407	96.7	110	0.377	88.9
	4	0.408	97.0	110	0.378	88.2
	5	0.428	102.2	平均		88.9
	6	0.431	103.0	AL 110%		
	7	0.423	100.9	AP	吸光度	%
	8	0.423	100.9	90%	0.458	111.0
	9	0.424	101.2	100	0.460	110.6
	10	0.419	99.9		0.458	110.0
	11	0.419	99.9		0.465	111.9
	12	0.409	97.3		0.468	111.7
	13	0.409	97.3		0.463	110.4
	14	0.410	97.5	平均		110.9
	15	0.411	97.8			
	16	0.410	97.5			
		平均	99.3			
		平均誤差	1.75			

れも 100%(20 γ /cc) の benzyl alcohol を入れた三成分共存の試料である。

この表から明らかのように何れの場合にも此の銅塩による比色定量法により僅かな誤差で aminopropylon を定量することが出来た。

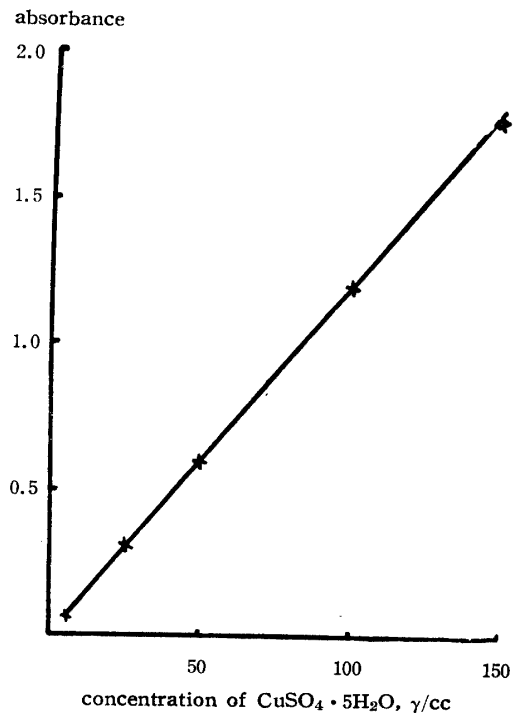
尚市販の aminopropylon 注射液について A) y-reference method で測定した aminopyrine の百分率 P の値を利用し B) の比色法により aminopropylon の含量を測定した結果、A) の方法で得られたものとはほぼ同様の値を得たから、この定量法も又 aminopropylon 注射液の迅速定量法として実用に供し得ることが判った。

附) 銅塩による呈色反応の応用並に

呈色物質の本体について

aminopropylon と銅塩によって生ずる呈色を利用し銅塩を試薬として aminopropylon を定量する B) の方法とは逆に、aminopropylon を試薬とする銅の微量定量の可能性を調べた。試料は硫酸銅溶液、試薬は aminopropylon の 1% 水溶液として前者は 80 γ /cc 後者は 2mg/cc の濃度の呈色溶液の可視部吸収スペクトルを測定した。この混合溶液は橙黄色であるが、波長 448~451m μ に吸収極大があり Fig. 4 の呈色溶液の吸収曲線より長波長の方へ移っている。従ってこの場合の測定波長は 448 m μ とし、この波長での呈色溶液の吸光度と硫酸銅の濃度との関係を調べ、Fig. 8 に示す様に Lambert-Beer の法則に従うことを確かめた。又呈色の安定性を調べた

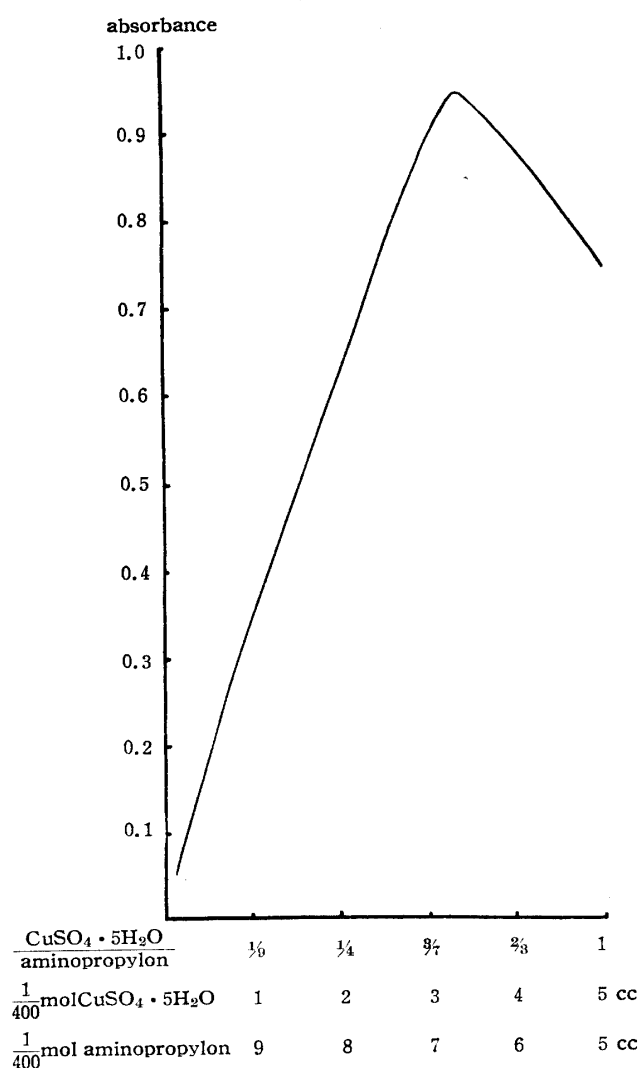
Fig. 8



結果、24時間後には吸光度が幾分低下する様であるが普通の測定では殆ど影響のないことも判り、aminopropylon を有機試薬とする銅の微量定量の可能なことが判った。

又この呈色の理由については十分に明かではないが、aminopropylon の peptide 結合の部分へ銅イオンが配位した錯塩ではないかと考え、その配位数を知るために次の実験を行った。即ち各々 $\frac{1}{400}$ mol の硫酸銅と aminopropylon の水溶液を作り、混合溶液の量を一定にして組成を変え $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: aminopropylon の比が 1:99 から 1:1 の範囲で変る様に組合せた各混合溶液について波長 392m μ の吸光度を測定した結果は Fig. 9 の通りで、硫酸銅溶液 3.3cc に aminopropylon 溶液 6.7cc を加えた場合、即ち $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: aminopropylon = 1:2 の溶液が最高の吸光度を示した。従ってこの黄緑

Fig. 9



色の呈色物質は銅 1 原子に aminopropylon 2 分子が配位した化合物と考えられる。又配位数の決定に用いた組成の異なる溶液の pH と吸収極大を調べると、溶液の組成により pH は 5.5~7.2 の範囲で変り、吸収極大は波長 390m μ から 450m μ の範囲内で移動することが判った。これは aminopropylon と銅の相対的な量により色相が異なることから予想される様に、この呈色物が単純なものでないことを暗示して居り、銅錯塩の一種として興味のある問題を含んでいる。

III 総 括

1) 4- α -dimethylaminopropionylaminoantipyrine (aminopropylon) 注射液と同組成の混合溶液について、y-reference method を適用して二種類の主成分を同時に定量する方法を検討した。

2) 別に aminopropylon の銅塩による呈色を利用した比色定量法を試み、単独の場合は容易に定量出来、また aminopyrine が共存する場合にもその含量が既知であれば直ちに aminopropylon の含量を算出し得ることを確かめた。

3) 両定量法共 aminopropylon 注射液の定量に使用出来るが 1) の方法で aminopyrine を定量し 2) の比色法で aminopropylon を定量するのが適当である。

4) 比色定量に用いた黄緑色の呈色物質は銅 1 原子に aminopropylon 2 分子が配位した錯化合物と思われる。

又この呈色反応のもう一つの更に長波長の方に吸収極大を有する橙黄色の呈色を利用して、aminopropylon を有機試薬とする銅の微量定量も可能であることを知った。

本研究は京都大学理学部生物化学研究室に於て行った。御指導を賜った田中正三教授並びに試料を提供された日本新薬株式会社研究室に感謝致します。

文 献

- 1) 荻生, 藤村, 松村, 上島, 高橋, 千田, 薬学雑誌 **73**, 437 (1953)
- 2) C. F. Hiskey and D. Firestone, *Anal. Chem.* **24**, 342 (1952)
- 3) E. Allen and E. M. Hammaker, *ibid.*, **24**, 1295 (1952)
- 4) E. I. Stearns, in M. G. Mellon, "Analytical Absorption Spectroscopy" 352, 369 (1950)