

衛生試驗所彙報

第二拾一號

內務省衛生試驗所

緒言

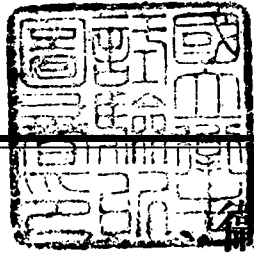
本報ハ大正九年三月以降同十二年十一月ニ至ル間ニ
於テ公表シタル藥品製造試験成績ヲ収録シタルモノ
ナリ

大正十二年十一月

目次

一	ストロイン製造試験成績……………	(大正九年三月二十七日官報登載)……………	一頁
二	メチールスルフォナル製造試験成績……………	(大正九年四月十四日官報登載)……………	二一
三	電解法ブローム製造試験成績……………	(大正九年六月二日官報登載)……………	三六
四	ベタオイカイン製造試験成績……………	(大正九年十月三十日官報登載)……………	四一
五	エルボン製造試験成績……………	(大正九年十二月十四日官報登載)……………	六一
六	鹽酸コカイン製造試験成績(第二回報告)……………	(大正十年一月十七日官報登載)……………	七五
七	炭酸カリウム製造試験成績(第二回報告)……………	(大正十年七月四日官報登載)……………	一一七
八	アリストール製造試験成績……………	(大正十年七月二十九日官報登載)……………	一五九
九	ステプチシン(Stipicin)及ステプトール(Stiptol) 製造試験成績……………	(大正十年十月十三日官報登載)……………	一六五
一〇	アルフアプロムヂエチールアセチール尿 素(アダリン)製造試験成績……………	(大正十年十一月十日官報登載)……………	一七七
一一	抱水テルピン製造試験成績……………	(大正十一年一月三十日官報登載)……………	一九七
一二	合成アドレナリン製造試験成績……………	(大正十一年四月廿二日官報登載)……………	二〇五
一三	鹽酸ヘロイン製造試験成績(第二回報告)……………	(大正十一年六月廿二日官報登載)……………	二二三
一四	鹽酸エチールモルヒネ製造試験成績……………	(大正十一年六月廿九日官報登載)……………	二二五

- 一五 炭酸チモール製造試験成績……………(大正十一年七月廿一日官報登載)二三五
- 一六 合成グアヤコール製造試験成績(第二回報告)……………(大正十一年九月廿五日官報登載)二四一
- 一七 サリチロサリチール酸デブゾール製造試験成績……………(大正十一年九月廿六日官報登載)二五九
- 一八 アンチピリン製造法比較試験成績……………(大正十一年十月廿七日官報登載)二六七
- 附 ビラミドン製造試験成績
- 一九 硫酸アトロピン製造試験成績追補……………(大正十一年十二月十五日官報登載)三〇七
- 二〇 フォスゲン製造試験成績……………(大正十二年四月十六日官報登載)三二三
- 附 炭酸グアヤコール製造試験成績
- 二一 ビラミドン製造試験成績追補……………三二三
- 二二 クマリンの合成上觸媒としてヨードの應用……………三三一
- 二三 テレピン油よりホルネオール(龍腦)の製造試験に就て(第一回報告)……………(大正十二年七月十八日官報登載)三三七
- 二四 纈草酸製造比較試験成績……………三四五
- 二五 瓜哇産ココ葉を原料とする鹽酸トロバコカインの製造試験成績……………三五九

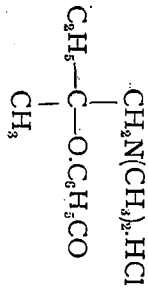


衛生試験所彙報 第二十二號

一 ストワイン製造試験成績

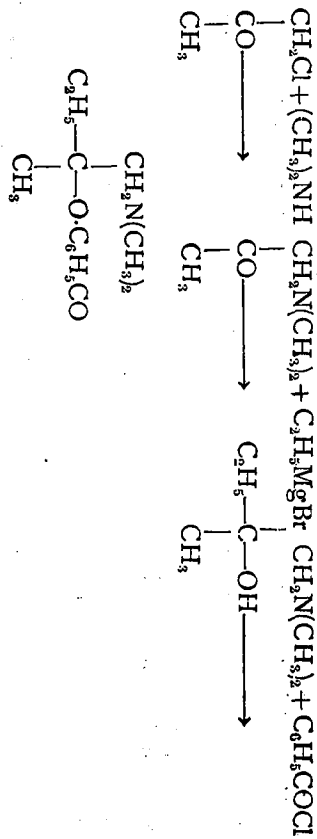
技師 柳澤 秀吉
囑託 藤生 清吉

ストワインは人工合成醫藥品の一種にして化學名を鹽酸ペンツオイルエチルヂメチルアミノプロバノール Benzoyl acetyl dimethyl aminopropanol 或は較簡單に鹽酸ペンツオイルヂメチルアミノペンタノール Benzoyl dimethyl amino pentanol と稱し下記の如き化學的構造記號を有するものなり



本品は一九〇四年佛國人エ、フルノー氏の發見に係かり從來局所麻醉藥中の巨擘として最も多く賞用せらるるコカインの代用藥品にしてコカインに比すれば毒性弱く且其溶液は煮沸消毒に堪へ永く貯藏し得るの便利あり鼻腔、喉頭、氣管の手術に應用せられ或は廣汎部又は大手術を行ふの際腰髓麻醉に使用せらるるものなり

本品の製造に關しては數種の獨逸特許法あり皆大同小異にして何れも先づデメチールアミノペンタノールを製し之に無水安息香酸若くはペンツオイルクロリッドを働かしめて之をペンツオイル誘導體に變化せしむるに在り而して其中ステーメル *Sömmer* 氏の創製に係かるデメチールアミノアセトンをして原料とする獨逸特許第一六九、八一九號の製造法最も事宜に適するか故に當所に於ては專はら此方法に準據したれども又之に少なからざる改良を加へてストワインの製造を行ひたり即ち其法先づモノクロールアセトンにデメチールアミンを作用せしめてデメチールアミノアセトンを製し後ちグリニヤール氏反應に由て之をアルカミンに變し最後にペンツオイルクロリッドを働かしめて遂にストワインを完成すること左式の如し



左れば本品の製造試験に於てはクロールアセトン、デメチールアニン及金屬マグネシウムが其原料の主要なるものにして今製造の全工程を便宜上左の五項に分別して之れが製造の方法を詳述すへし

- 一 モノクロールアセトンの製造
- 二 鹽酸ニトロゾデメチールアニリンの製造
- 三 鹽酸デメチールアミンの製造
- 四 デメチールアミノペンタノールの製造
- 五 ストワインの合成及仕上

一 モノクロールアセトンの製造

内容三立大の圓底四頸硝子壺を冷却用木槽中に固定し其中央頸にはゴム栓を通してクロール瓦斯誘導管を深く挿入し他の三本の側頸にはゴム栓に由り適宜還流冷却器、分液漏斗並に檢温器を裝置す而して硝子壺内にはアセトン(比重 0.8)にして日本醋酸製造株式會社に於て火藥用アセトンと稱し販賣するもの(一〇〇〇瓦大理石末二五〇瓦を入れ其の硝子壺の外部を水にて冷却す今クロール瓦斯發生器より徐々にクロール瓦斯を誘導しつつ分液漏斗より水六二〇瓦を点滴するに約二時間後に炭酸瓦斯を發生し盛に泡沸す是れ即ち茲に副産物として化生せる鹽酸が大理石末に作用するの徴候にして操作中反應熱の爲めコルフの内容液の溫度自から上昇するか故に可及的之を一五度―二〇度に保つべく注意し若し三〇度を超えんとする場合に於ては氷片を木槽内に投入して之を豫防すへし尙ほ液の黄色を呈することあればクロール瓦斯の通入竝に水の滴下を中止し褪色するを待ちて再び續行すへし斯くて大理石末の大部分溶解し僅に其少量を殘存するに至り操作を止め常温に於て一夜間放置するに其内容液は二層に分るるか故に之を分液漏斗内に移し上層に在る淡黄色澄明のアセ

トン混液を分取し脱脂綿にて軽く濾過したる後重湯煎上に於て未だ鹽素化せられざるアセトン(六〇度までに留出する部分)を回収し尋て此クロールアセトンを再ひ分液漏斗内に移し二回水洗し劃温蒸餾を施行したり然るときはモノクロールアセトンは攝氏一一八度—一二〇度に於て留出し來たるか故に檢温器か正に一二〇度に達するや否や蒸餾を中止し更に精製を以て一一八度—一二〇度の留出部分を減壓蒸餾に付し之に由り沸騰點一一八度—一二〇度のモノクロールアセトンを採集したるに其試驗成績左表の如し而して每一回の試驗に於てクロール發生用として褐石(五〇%)三盞粗製鹽酸(二八—三〇%)八盞を消費した

第一表(甲) 初回モノクロールアセトン製造試驗成績

試驗回数	原料		粗製鹽酸 (二八—三〇%)	褐石 (五〇%)	アセトン、水及クロールアセトン混合物						合計
	アセトン	大理石末			水	A 號 A度迄	B 號 六〇— 八〇度	C 號 八〇— 一〇〇度	D 號 一〇〇— 一二八度	E 號 一二八— 一三〇度	
第一回	1,000	250.0	8,000.0	3,000.0	400.0	140.0	140.0	280.0	300.0	9,660.0	
第二回	1,000	250.0	8,000.0	3,000.0	400.0	140.0	140.0	280.0	300.0	9,660.0	
第三回	1,000	250.0	8,000.0	3,000.0	400.0	140.0	140.0	280.0	300.0	9,660.0	
第四回	1,000	250.0	8,000.0	3,000.0	400.0	140.0	140.0	280.0	300.0	9,660.0	
第五回	1,000	250.0	8,000.0	3,000.0	400.0	140.0	140.0	280.0	300.0	9,660.0	
總計	5,000	1,250.0	40,000.0	15,000.0	2,000.0	700.0	700.0	1,400.0	1,500.0	48,300.0	

右第一表初回モノクロールアセトン製造試驗成績に據れば五回の試驗に於て合計五盞のアセトンより沸騰點一一八度—一二〇度のモノクロールアセトンを採集し得たるは合計一、

八一三瓦に過ぎずして他は皆A號B號C號D號F號等の餾出物として未變化のアセトン若くはアセトン、水クロールアセトン等の混合物なり而して此等の餾出物に就ては沸騰點一二度以上のF號蒸餾殘液を除くの外は更に上文記載の鹽素化操作の技術を數回反覆施行して左記の續第二回より續第七回に至るまでの製造試驗に於て示すが如き成績を得たり

續第二回モノクロールアセトン製造試驗成績

處方例

一、原料 第一表(甲)A號餾出物全量

三〇六克

一、大理石末

七〇

一、水

一八〇

一、粗製鹽酸(二八—三〇%)

二、四四〇

一、褐石(五〇%)

九〇〇

右處方例に於ける鹽素化物の割温蒸餾試驗成績

分割温度	六〇度迄	六〇—八〇度	八〇—一〇〇度	一〇〇—一八度	一一八—一二〇度	一二〇度以上	合計
	六 <small>克</small>	一五〇 <small>克</small>	二七 <small>克</small>	二八 <small>克</small>	四八 <small>克</small>	一六 <small>克</small>	二七五 <small>克</small>

續第三回モノクロールアセトン製造試驗成績

處方例

一、原料 第一表(甲)B號餾出物全量及續第二回ノ八〇度迄溜出セルモノ

一一九八克

一、大理石末

二八〇

一、水

七二〇

一、粗製鹽酸(二八—三〇%)

九、四〇〇

一、褐石(五〇%)

三、四〇〇

右處方例に於ける鹽素化物の劃温蒸餾試驗成績

分割温度

六〇度迄

六〇—八〇度

八〇—一〇〇度

一〇〇—一二八度

一二八—二〇度

二〇度以上

合計

三二四

三〇〇

一四六

一九六

一四〇

一、一〇六

續第四回モノクロールアセトン製造試驗成績

處方例

一、原料

料第一表(甲)C號溜出物全量並第二回及續第三回ノ一一〇度迄溜出セルモノ

一、一八九

一、大理石末

二、八〇

一、水

七、二〇

一、粗製鹽酸(二八—三〇%)

九、四〇〇

一、褐石(五〇%)

三、四〇〇

右處方例に於ける鹽素化物の劃温蒸餾試驗成績

分割温度

六〇度迄

六〇—八〇度

八〇—一〇〇度

一〇〇—一二八度

一二八—二〇度

二〇度以上

合計

三六八

三六八

一九八

三七二

一五〇

一、〇八八

續第五回モノクロールアセトン製造試驗成績

處方例

一、原料

料第一表(甲)D號溜出物全量並續第二回續第三回及續第四回ノ一一八度迄溜出セルモノ

九、一〇〇

一、大理石末

一、一〇〇

- 一、水 二八〇
- 一、粗製鹽酸(二八—三〇%) 三、六四〇
- 一、褐石(五〇%) 一、三六〇

右處方例に於ける鹽素化物の割温蒸餾試驗成績

分割温度	六〇度迄	六〇—八〇度	八〇—一〇〇度	一〇〇—一八〇度	一八〇—二〇〇度	二〇〇度以上	合計
	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	八六二 <small>瓦</small>

續第六回モノクロールアセトン製造試驗成績

處方例

- 一、原料六〇度迄に餾出せるもの(續第二回分) 六瓦
- 八〇度迄に餾出せるもの(續第三回分) 三二四
- 一一〇度迄に餾出せるもの(續第四回分) 三六八
- 一一八度迄に餾出せるもの(續第五回分) 二六〇
- 一、大理石 二〇〇
- 一、水 四八〇
- 一、粗製鹽酸(二八—三〇%) 六、四〇〇
- 一、褐石(五〇%) 二、四〇〇

右處方例に於ける鹽素化物の割温蒸餾試驗成績

分割温度	六〇度迄	六〇—八〇度	八〇—一〇〇度	一〇〇—一八〇度	一八〇—二〇〇度	二〇〇度以上	合計
	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	一 <small>瓦</small>	九二八 <small>瓦</small>

續第七回モノクロールアセトン製造試験成績

處方例

- 一、原料八〇度迄に餾出せるもの(續第六回分) 一〇 瓦
- 一一〇度迄に餾出せるもの(同) 一八八
- 一一八度迄に餾出せるもの(同) 二九六
- 一、大理石末 八〇
- 一、水 二〇〇
- 一、粗製鹽酸(二八一三〇%) 二六〇〇
- 一、褐石(五〇%) 一〇〇〇

右處方例に於ける鹽素化物の割温蒸餾試験成績

分割温度	六〇度迄	六〇—八〇度	八〇—一二〇度	一二〇—一二八度	一二八—二〇〇度	二〇〇度以上	合計
	一 瓦	一 瓦	一二〇 瓦	二四 瓦	一七〇 瓦	一二四 瓦	四二八 瓦

以上第一表(甲)初回モノクロールアセトン製造試験成績より續第七回に至る迄のモノクロールアセトンの製造試験成績を總括すれば左の如し

第一表(乙)モノクロールアセトン製造試験成績總括

試験回数	原料アセトン 或は分溜部分	大理石	粗製鹽酸	褐石	水	モノクロールアセトン
初回	五、〇〇〇 瓦	一、二五〇	四〇、〇〇〇 瓦	一五、〇〇〇 瓦	三、一〇〇 瓦	一、八一二 瓦
續第二回	三〇六	七〇	二四四	九〇〇	一八〇	四八
續第三回	一、一九八	二八〇	九、四〇〇	三、四〇〇	七二〇	一九六

備考
第二列ノ數量ハ火藥用アセトン一、〇〇〇瓦づゝ五同分合計
右同六〇度以下ノ分溜部
右同八〇度以下ノ分溜部

續第四回	一、一八九	二八〇	九、四〇〇	三、四〇〇	七二〇	三七二	右同一〇度以下の分溜部分
續第五回	九一〇	一一〇	三、六四〇	一、三六〇	二八〇	三七四	右同一八度以下の分溜部分
續第六回	九五四	二〇〇	六、四〇〇	二、四〇〇	四八〇	二五六	右同六〇乃至一一八度の分溜部分の混合物
續第七回	四八四	八〇	二、六〇〇	一、〇〇〇	二〇〇	一七〇	右同八〇乃至一一八度の分溜部分の混合物
合計	—	二、二七〇	七三、八八〇	二七、四六〇	五、六八〇	三、二二八	—

右第一表(乙)のモノクロールアセトン製造試験成績總括表に據ればアセトン五盞を原料に供し各種分溜部分に就き鹽素化操作の技術を幾回となく反覆施行するに於ては結局は之れより三、二二八瓦のモノクロールアセトンにして沸騰點一一八度—一二〇度のものを製出し得るものとす

第一表(丙) モノクロールアセトン三、二二八瓦を製造するに要する

原料並製造用藥品	數量	價格	單價(封度)	備考
原料並製造用藥品	數量	價格	單價(封度)	備考
火藥用アセトン	五、〇〇〇	一九・二一一	一・七二〇	大正八年十月十日購入
大理石	二、二七〇	〇・一七七	〇・〇三五	同年六月二日購入
粗製鹽酸(三〇%)	七三、八八〇	八・二〇八	〇・〇五〇	同年八月三十日購入
褐石(五〇%)	二七、四六〇	二・九二九	〇・〇四八	同年十一月六日購入
合計	—	三〇・四二五	—	—

右第一表(丙)に據ればモノクロールアセトン三、二二八瓦を製造するには原料並製造用藥品の價格三十圓四十二錢五厘を要するを以て其一封度に付きては四圓二十四錢一厘なり

二、鹽酸ニトロゾヂメチールアニリンの製造

本品はワルテル Walter 氏の方法に準據し鹽酸ヂメチールアニリンに亞硝酸を作用せしめ

て製したり即ち其法内容六立大の厚壁硝子杯^{ビーカー}を冷却用木槽内に定置し兩器の間を氷及食鹽を以て冷却し硝子杯内に粗製鹽酸二〇〇瓦及デメチールアニリン四五〇瓦より成れる冷混和物及氷水一〇〇瓦を入れ攪拌しつゝ充分冷却し約零下五度となりたる頃亞硝酸曹達二七〇瓦を氷水二〇瓦に溶解したるものを分液漏斗管の下端をして前記のデメチールアニリン溶液中に深く挿入せしめて亞硝酸曹達液を徐々に滴下し攪拌したり

此時反應熱に由り温度自から上昇するか故に其の三度を超えんとする場合には氷片(八〇瓦)を時々投入して之を豫防し同時に二酸化窒素より成れる赤褐色の瓦斯の遁散を防ぐへし而して反應の進行するに従ひ器中の溶液は赤色より漸次橙赤色に變し茲に化生したる鹽酸ニトロゾデメチールアニリンは微細なる結晶性粉末となりて析出するを見る之に反して反應液の色が暗褐色を呈する場合は温度高きに失したる徵候にして製造の結果宜しからす乃ち前記の分量に於て亞硝化を行ひ亞硝酸曹達液の滴下を四五分乃至五〇分間内に完了せば其成績可なりとす

斯くて亞硝酸曹達液の滴下終了するも尙半時間は攪拌を持續したる後析出したる鹽酸ニトロゾデメチールアニリンの結晶物を吸引壓濾し稀鹽酸(一〇%三、〇〇〇瓦を以て充分洗滌し再び壓濾し一〇〇度の蒸氣乾燥器内にて約一日間乾燥せり

本品は鮮黄色の結晶性物質より成り攝氏八四乃至八五度に於て熔融す用に臨んで細末となすへし

第二表(甲) 鹽酸ニトロゾデメチールアニリンの製造試驗成績

試験回数	デメチール アニリン	粗製鹽酸	亞硝酸曹達	食鹽	水	鹽酸ニトロゾデメチ ールアニリンノ得量
第一回	四五〇	二、〇〇〇	一、〇〇〇	〇・三	二	六二〇
第二回	"	"	"	"	"	六一八
第三回	"	"	"	"	"	六二二
第四回	"	"	"	"	"	六二〇
第五回	"	"	"	"	"	六二〇
合計	二、二五〇	一〇、〇〇〇	五、〇〇〇	一・五	一〇	三、一〇〇

第二表(乙) 鹽酸ニトロゾデメチールアニリン三、一〇〇瓦を製造するに
要する原料竝製造用藥品の數量及價格

原料竝製造用藥品	數量	價格	單價(封度)	備考
デメチールアニリン	二、二五〇	一・二五〇〇	二・五〇〇	大正八年四月三〇日購入
粗製鹽酸	一五、〇〇〇	一・九〇〇〇	〇・〇五七	同年八月三〇日購入
亞硝酸曹達	一、三五〇	三・九〇〇	一・三〇〇	同年八月三〇日購入
食鹽	一、五	〇・四三五	〇・二九〇	
水	一〇、〇	〇・七〇〇	〇・〇七〇	
合計		一九・四三五		

右第二表(乙)に據れば鹽酸ニトロゾデメチールアニリン三、一〇〇瓦を製造するに要する原料竝製造用藥品の價格は十九圓四十三錢五厘なるか故に其一封度に付ては二圓八十二錢一厘なり

三、鹽酸デメチールアミンの製造

前項の鹽酸ニトロゾデメチールアニリンにナトロン溶液を加へて煮沸すれば本品は則ちバラニトロゾフェノールナトリウムと共に生成するものにして其製法は内容五立大の圓底硝

子壺^フを砂浴中に埋め、壺口は還流冷却器及略ほ壺底に達する長き硝子管を有するゴム栓を以て栓塞し、還流冷却器の上端は硝子管に由り鹽酸を盛れる二箇の吸收瓶に連結せしむ而して圓底硝子壺中には鹽酸ニトロゾヂメチールアニン^{二〇〇}瓦水三〇〇瓦及苛性ナトロン^{液(二〇%)九五〇}瓦を入れ二箇の吸收瓶には鹽酸各一五〇瓦を入れ置き尙ほ全装置の氣密なるを検したる後始めて砂浴を熱すへし漸次加熱するに従ひ黄色の鹽酸ニトロゾヂメチールアニリンは一時綠色となり直ちに褐色に變し同時に黑色の油滴を液面に浮出するに至る是れ即ちナトロンに由りて分解生成せられたるヂメチールアミンに外ならずして水蒸氣と共に還流冷却管内に昇るや水は還流するもヂメチールアミンは瓦斯狀となり誘導管を経て吸收瓶に入り鹽酸ヂメチールアミンとなりて茲に捕集せらる

斯の如くして遂に硝子^コ壺^フ中に浮遊せし油滴消失し且吸收器内に泡沫の生起せざるに至れば加熱を止め豫め圓底硝子^コ壺^フ中に深く挿入し置きたる硝子管よりスプレーに由りて空氣を送入し装置内に殘留せる瓦斯狀ヂメチールアミンの全部を吸收器に入らしむへし斯の如くして反覆施行したる試験の成績に徴すれば前記二箇の吸收瓶の内既に第一吸收瓶内に於てヂメチールアミンの全部吸收し盡さるゝか故に第二吸收瓶は唯た安全の爲め具備せられたるに過ぎず依て第二吸收瓶は次回の試験に於て第一吸收瓶に當て毎回第一吸收瓶の內容液を蒸發すれば鹽酸ヂメチールアミンは無色針狀の極めて潮解し易き結晶となりて採取せらるゝなり

次にヂメチールアミン發生器内に殘存する廢液は黑色にして強アルカリ性を呈し之を蒸

發すれば本製造の副産物としてバラニトロゾフェノールナトリウムより成れる結晶塊を生
 成するなり今之を水より二回再結晶せしめたるにフェナセチンの原料たるバラニトロフェ
 ノールナトリウムに代用せらるゝ純度に於て回収することを得たり依て之を當所のフェナ
 セチン製造試験成績報告書大正七年六月二十八日官報登載に照らしバラニトロフェノール
 ナトリウムとして之れか收得量を左の第三表中に登載せり

第三表(甲) 鹽酸ヂメチールアミン製造試験成績

試験回数	酸鹽ニトロゾヂメチールアミン	ナトリウム液 (20%のもの)	鹽酸	鹽酸ヂメチールアミンの得量	バラニトロフェノールの得量
第一回	二〇〇	九五〇	一五〇	五八	一一三
第二回	"	"	"	五八	一一三
第三回	"	"	"	六一	一一八
第四回	"	"	"	六〇	一一六
第五回	"	"	"	六二	一一六
合計	一、〇〇〇	四、七五〇	七五〇	二九九	五八六

第三表(乙) 鹽酸ヂメチールアミン二九九瓦を製造するに要する

原料竝製造用藥品の數量及價格

原料竝製造用藥品	數量	價格	單價(封度)	備考
鹽酸ニトロゾヂメチールアミン	一、〇〇〇	六・二六九	二・八二一	第二表(乙)ニ據ル
ナトリウム液(50%)	一、九〇〇	〇・三一七	〇・〇七五	50%苛苛ナトリウム液既製品なり
局方鹽酸	七五〇	〇・三六七	〇・二二〇	大正八年十一月二十日購入
合計	一	六・九五三		

右第三表(乙)に據れば鹽酸ヂメチールアミン二九九瓦を製造するに要する原料竝製造用藥

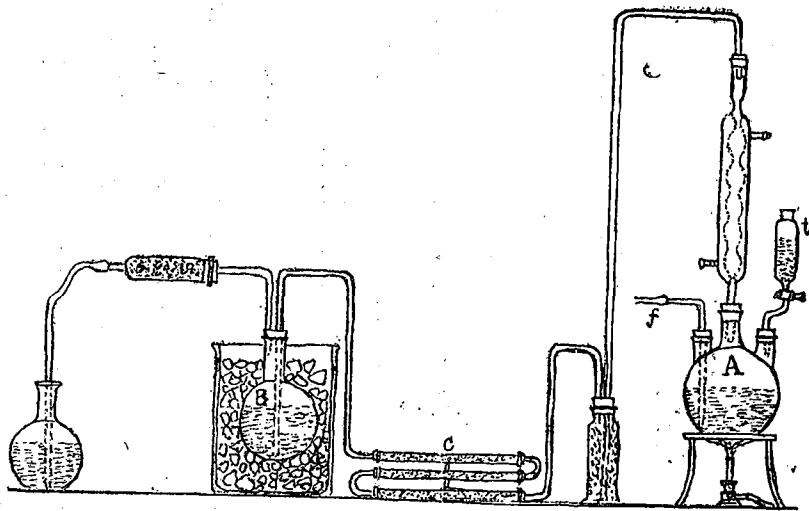
品の價格は六圓九十五錢三厘なるか故に其一封度に付きては十圓四十六錢四厘なり而して本品の製造に於て副産物として生成するバラニトロゾフェノールナトリウムを利用するに於ては著しく本品の製造費を減少するを得へし

四 デメチールアミノペンタノールの製造

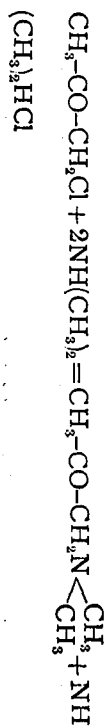
本品は既に本文の緒言に於て概説したるか如くデメチールアミノアセトンにエチールプロムマグネシウムを作用せしめ即ち所謂グリニヤール氏反應を施して製造するものなり依て本品の製造工程を(甲)デメチールアミノアセトンの製造法及グリニヤール氏反應の二段に分ちて詳述すへし

(甲)デメチールアミノアセトン

デメチールアミノアセトンは本文第一項のモノクロールアセトン及本文第三項のデメチールアミンを以て原料となし下圖の如き装置を用ひて之を製造したり即ち圖中内容二立大の三頸コルフAの中央頸には還流冷却器を接続し側方の二頸には適宜分液漏斗及殆どコルフの底に達する硝子管をゴム栓にて固定し還流冷却器の上端は硝子管に藉りてA、B、Cなる三箇の鹽化カルチウム乾燥管竝Bなる一箇のデメチールアミン吸収器に連結す即ち此吸収器にはモノクロールアセトン五〇瓦純エーテル五〇〇瓦を入れ豫め水にて冷却し置きAなる三頸コルフにはナトロン滷液二〇%四五〇瓦を入れTなる分液漏斗内には原料たる鹽酸デメチールアミン一五〇瓦及之と同量の水を盛り尙全装置の氣密なることを檢したる後該コルフを加熱しナトロン滷液の沸騰するに至り始めて分液漏斗より徐々に鹽酸デメチール



アミン溶液を滴下すへし乃ち爰に分解し發生する瓦斯狀ヂメチールアミンは誘導管竝乾燥管を経て吸収器Bに入りモノクロールアセトンに逢ひて置換作用を起し左の化學方程式に従ひヂメチールアミノアセトンを生成すると同時に再び鹽酸ヂメチールアミンを化生すへし



右二物の中アミノアセトンはエーテルに可溶性なれども鹽酸ヂメチールアミンは之に不溶性なるか故に白色の結晶となりて析出せらるゝを見る而してAなる發生器に於ける鹽酸ヂメチールアミン溶液の全部か滴下し終る頃にはBなる吸収器内には已に多量の結晶を生し最早結晶を析出せざるに至るを以てスプレーを藉りて硝子管より空氣を送入し装置内に殘留するヂメチールアミンをして全部吸収器内へ移行せしむへし斯くて右反應を完了するもBなる吸収器のみは注意して其儘冷所に一夜間放置し鹽酸ヂメチールアミンをしてエーテル溶液より完全に結晶析出せしめ翌朝に至りてエ

エーテル溶液と結晶とを分離し結晶は之に附着するエーテル液分を他の乾燥せる純エーテルにて洗滌し次回に於ける鹽酸ヂメチールアミンの發生に使用する原料に供用すへし而して前記のアミノアセトンを含むエーテル溶液中には無水炭酸カリウムを投入し脱水するに該液は淡黄色特異の醒き臭氣を有すれどもモノクロールアセトンに特有の刺戟性臭氣は毫も認むるを得ざるを常とす而して本溶液中には元と使用せしモノクロールアセトンと平衡量のヂメチールアミノアセトンを溶存すへきものにして敢て之を抽出することを要せず本溶液に就き直に次の如くグリニヤール氏反應を施行して可なり

(乙)グリニヤール氏反應

内容三立大の三頸コルフを取り中央の一頸には還流冷却器を接続し側方の二頸は先づ暫らく密栓し還流冷却器の先端には鹽化カルチウム管を附して水分の浸入を遮きりコルフ中には帶狀の金屬マグネシウム(二―三分の長さに切りたるもの)一五瓦純エーテル一五〇瓦ブロームエチール七五瓦を入る次でコルフを重湯煎上にて僅かに温むれば直に反應を生起し始め白色の浮遊物を生し盛に沸騰するに至れば加温を止めて却てコルフを氷水中に浸し反應の緩急を適宜に調節せしむるの必要あり斯の如くして大部分の金屬マグネシウムは反應し溶解せられ次で黑色の細末となりてコルフの底に其少量を止め泡沸も亦全く止むか故に再び之を重湯煎上にて三―四時間加温すれば殆ど全く溶解せられ白濁せる濃稠の液に化し茲に所謂グリニヤール氏溶液を生ずるに至る

次で右グリニヤール氏溶液入りの三頸コルフを木槽中に固定し外部を氷にて冷却し中央

の頸には攪拌器を仕懸け側方の二頸には適宜還流冷却器並分液漏斗を配置し總へて水分の滲入を防ぐべき注意の下たに内容液の充分冷却するを窺ひ攪拌しつゝ分液漏斗より前の(甲)工程に於て製造したるデメチールアミノアセトン含有のエーテル溶液を徐々に滴下するときは通常烈しき化合熱を發し暫時にして黄色の小集團を析出するも滴下の終る頃に主要なる反應生成物即ち中間成績體としてデメチールアミノアセトンのエチールマグネシウム、プロミード $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OMgBr})$ より成れる黄色の集團塊は漸次細末に化し反應終りたるか如き觀あるも尙斷えず攪拌を持續したり而してアミノアセトンの滴下は成るべく二―三時間に行ひ又反應後尙一夜間放置するを要す

斯くて翌朝に至り右のエーテル液を傾瀉し去りコルフ内に殘留する中間成績體に新たにエーテルの適宜量を注ぎ攪拌しつゝ稀鹽酸(二〇%)或は之に相當する稀硝酸三〇〇瓦を注入し弱酸性となすときは右の中間成績體は次第に溶解し茲に始めてデメチールアミノペンタノールの鹽酸鹽より成れる赤褐色の液となる次に本液にアムモニア水(二〇%)六〇〇瓦を混和しアルカリ性となし以てアミノアルコールを遊離せしめたる後多量のエーテルと共に數回反覆振盪しエーテルは全部合併して無水炭酸カリウムを投入し脱水し爾後エーテルの殆ど全部分を回收したるに茲に殘留したるものは赤褐色濃稠の液にして之を減壓蒸餾に付し一九・四耗の水銀柱に等しき氣壓にて攝氏五三―五六度の間に餾出する部分をストワイン製造用原料のデメチールアミノペンタノールとして採取したり本品は無色或は微黄色の液體にして特異の臭氣を有し化學的純粹品と雖亦弱き臭氣あり水及爾他の溶解藥には容易に溶

解す

本條に於ける甲乙二段の試験成績を總括して表示すること左の如し

第四表甲) デメチールアミノペンタノール製造試験成績

試験回数	モノクロロルアセトン	鹽酸デメチールアミン	ナトロロ ン滴液	金屬マグ ネシウム	アローム エチール	鹽酸 (二〇%)	アムモニア 水(二〇%)	エーテル の損失量	デメチールア ミノペンタノ ールの收得量	鹽酸デメチ ールの收得量
第一回	五〇	一五〇	四五〇	一五	七五	三〇〇	六〇〇	二五〇	一六	五五
第二回	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	二五四	一七	六〇
第三回	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	二四二	一六	五〇
第四回	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	二五六	一七・五	六〇
第五回	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	二四八	一五・五	五〇
合計	二五〇	七五〇	二、二五〇	七五	三七五	一、五〇〇	三、〇〇〇	一、二五〇	八二	二七五

第四表乙)

デメチールアミノペンタノール八二瓦を製造するに要する

原料竝製造用藥品の數量及價格

原料竝製造用藥品	數量	價格	單價(封度)	備考
モノクロールアセトン	二五〇	二・三五六	四・二四一	第一表(乙)に據る
鹽酸デメチールアミン使用量	七五〇	一七・四四〇	一〇・四六四	第三表(乙)に據る
ナトロロ ン滴液	九〇〇	〇・一五〇	〇・〇七五	五〇%苛性ナトロロ ン
金屬マグ ネシウム	七五	二八・五〇〇	三五瓦に付九・五〇〇	大正八年六月十二日購入
アローム エチール	三七五	三・二三七	三・八八四	大正七年六月二十八日官報當 所フエナセチン報告書に據る
鹽酸(三〇%)	一、〇〇〇	〇・四八八	〇・二二〇	大正八年十一月二十日購入
アムモニア 水	三、〇〇〇	一・七三三	〇・二六〇	同年八月十五日購入
損失エー テル	一、二五〇	二・七七八	一・〇〇〇	同年十一月十一日購入
合計	二七五	五六・六八二	一〇・四六四	第三表(乙)に據る
同收鹽酸デメチールアミン	二七五	六・三九五	一〇・四六四	
差引	合計	五〇・二八七		

右第四表(乙)に據ればデメチールアミノペンタノール八二瓦を製造するに要する原料並製造用薬品の價格は五十圓二十八錢七厘なるか故に其百瓦に付きては六十一圓三十二錢五厘なり

五 ストワインの合成及仕上

ストワインの合成にはデメチールアミノペンタノールに無水安息香酸若くはペンツオイルクロリドを作用せしむるの二法あり即ち本製造試験に於ては後法に由りデメチールアミノペンタノール一〇瓦をエーテル一〇〇瓦中に溶解し之を氷水中にて冷却し振盪しつゝペンツオイルクロリド一五瓦を徐々に滴下したるに白濁を生じたり次之にナトロン滴液(二〇%)二五瓦を注加し強く振盪したるに其際多少發熱したるか故に冷却したるに先に白濁を呈したるエーテル液はナトロン滴液の注加に由りて黄綠色に變じエーテル液と水液との二層に分かる依て暫時放置の後エーテル液を分取し下層の水溶液は尙二回エーテルを以て振盪し再びエーテルを分取し合併し無水炭酸カリウムを投入して脱水法を行ひ茲に得たる無水のエーテル性溶液に注意して乾燥鹽酸瓦斯を通すれば粗製ストワインは淡黄白色結晶性の集團となりて析出す依て此結晶物を吸引濾過し少量のアセトンと共に少しく加温して其中に溶解せしめたるに冷後再び析出する結晶は稍々白色となる更に之を三〇倍の熱アセトンより二回再結晶を反覆して獨逸藥局方第五版の記載に適合するストワインを得たり即ち本品は純白色の光輝ある小葉狀結晶にして一七五度に於て熔融し水には容易に溶解し殆ど中性反應を呈す其他水醋酸並アルコールに可溶性なれども冷アセトン並エーテルに

殆ど溶解することなし即ち本製造試験の成績を表示すれば左の如し

第五表(甲) ストワイン合成試験成績

試験回数	デメチールアミノペンタノール	ペンツオイルクロリド	ナトロン油液(20%)	食鹽	硫酸	損失せしエーテル	損失せしアセトン	ストワイン得量
第一回	一〇 _克	一五 _克	二五 _克	〇・〇〇五 _克	三五 _克	七三 _克	一六二 _克	一六 _克
第二回	"	"	"	"	"	七三	一五八	一七
第三回	"	"	"	"	"	七八	一七〇	一七
第四回	"	"	"	"	"	六五	一四八	一五
第五回	"	"	"	"	"	八〇	一六六	一六
合計	五〇	七五	一二五	〇・〇二五	一七五	三六九	八〇四	八一

第五表(乙) ストワイン八一瓦を製造するに要する原料竝製造用

薬品の數量及價格

原料竝製造用藥品	數量	價格	單價	備考
デメチールアミノペンタノール	五〇 _克	三〇・六六三	百瓦二分四	第四表(乙)に據る
ペンツオイルクロリド	七五	二・一七五	封底二分	大正六年五月二日官報當所コカイン報告書に據る
固性の苛性ナトロン	二五	〇・一〇一	同上	大正八年五月八日購入
食鹽	二五 _克	〇・〇〇七	封底二分	
硫酸	一七五 _克	〇・〇二〇	封底二分	
損失せしエーテル	三六九	〇・五二五		大正八年十一月二十六日購入
損失せしアセトン	一〇二九	三・九三三		同年十一月十一日購入
合計		三七・四二四		同年十月十日購入

右第五表(乙)に據ればストワイン八一瓦を製造するに要する原料竝製造用藥品の價格は三十七圓四十二錢四厘なるか故に其一瓦に付きては四十六錢二厘なり

大正九年一月

一 二 メチールスルフォナール製造試験成績

技師藥學博士 平山松治
 技 手 松崎重郎
 囑 託 小林恭一

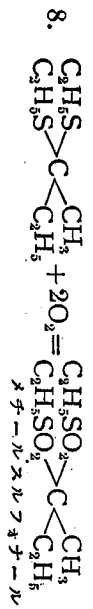
メチールスルフォナールは一名トリオナールと稱しスルフォナールに類似する構造を有し其異なる點はメチール基二箇の内一箇をエチール基に由りて交換せしめたるものにして即ちデエチールスルフォンメチールエチールメタン

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

なる集成を有す

本製造工程の主なる化學反應を示せば左の如し

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
酒精 硫酸 エチール硫酸 水
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 + \text{GH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$
酒精 酸 酢酸 エチールエステル 硫酸
3. $2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
アセト酢酸 エチールエステル 酒精
4. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CH}_3\text{COCHNaCOOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
アトリウムエチレート アセトエシヒチトリウム
5. $\text{CH}_3\text{COCHNaCOOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{I} = \text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$
ヨードエチール アチールアセト酢酸 エチールエステル ヨードナトリウム
6. $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
メチールエチールケトン
7. $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
メルカプタン メルカプトール



本品は左の四項に分ちて製造を試みたり

- 一 メルカプタンの製造
- 二 メチールエチルケトンの製造
- 三 メルカプトールの製造
- 四 メルカプトールの酸化即ちメチールスルフォナルの製造
 - 一 メルカプタンの製造

エチールメルカプタンの製造はスルフォナル製造當試験所報告大正七年三月官報掲載を参照すへし

二 メチールエチルケトン(ブタノン)の製造

メチールエチルケトン製造法の概略は先づ醋酸エチルエステルに金屬ナトリウムを用せしめてアセト醋酸エチルエステルを作り之を更にメチールアセト醋酸エチルエステルとなし稀硫酸を以て分解しメチールエチルケトンとなせり

1 醋酸エチルエステルの製造

内容一立の枝附コルベンに冷却器及受器を附し口には二孔を穿ちたるゴム栓を用ひ一孔には検温器を挿入し他孔には先端を細くしたる硝子管を嵌め其下端はコルベンの殆ど内底に達せしめ上端はゴム管を以て少なる活栓附漏斗を連結し更に上方に内容三立の硝子壺を

裝し此中の液をして漏斗内に誘導しホルベン内に導入せしめ得る装置をなし而してホルベンは油浴上に架す

酒精比重〇・八三—三〇瓦と硫酸(ボーメ六六度)二七〇瓦とを混和し冷却したるものをホルベン内に入れ加熱して油浴一三〇—一三五度に保たしめ最上部なる三立の硝子壺中には氷醋酸(九八%)一六二〇瓦酒精比重〇・八三〇—二六〇瓦の混合液を充たし而して之を下部の小漏斗内に導入し漏斗の活栓を調節して適度に適下しホルベン内に至らしむ然るときは此所に醋酸エチルエステルを化成し餾出を初む此際適下液の速度は極めて緩漫ならしめ且餾出液の速度と常に相等しく温度も不變となせり

而して醋酸エチルエステルの純不純によりて以後の成績に大に關係するを以て充分之を精製せざるへからす即ち此所に得たる醋酸エチルエステルは水分及遊離の醋酸亞硫酸アルコホル、エーテル等を夾雜するを以て次の如き精製法を施行せり

先つ炭酸ナトリウム液(曹達灰一分水五分)三六瓦を徐々に注加し攪拌して瓦斯の發生止むに至り更に振盪して靜置し分離せる上澄液の微に酸性反應を呈するを度とし分液漏斗により上澄液を取り之に少量の水を加へ強く振盪し(多量の水は不可)再ひ上層液を取り食鹽飽和液を全量の約五分の一容量を加へて充分に振盪し又其上澄液にクロールカルチウム液(五〇%)二〇〇瓦を注加振盪して一二時間放置してアルコール分を除去し脱水クロールカルチウム二五〇瓦を投して振盪し一二時間放置の後上澄液を蒸餾装置に依り重盪煎上にて蒸餾せしむ

尙精製せんか爲め餾液に無水醋酸ナトリウム一〇〇瓦を加へて振盪し約一五時間放置の後更に尙一回同法を反覆して上澄液を再餾せしむ初餾液の約六〇瓦は之を除き七二―七八度にて餾出する部分を採用せり

此所に得たる醋酸エチルエステルは無水硫酸銅を呈色せしめず反應中性比重〇・八九六(攝氏一五度)なり而して收得量二〇一〇瓦なり

(右試験成績は第一回を例として記載せり爾後之に倣ふ)

醋酸エチルエステルの製造試験成績左の如し

試験回数	氷醋酸	酒精	工業用硫酸 酸ボイメ 六六度	酒精	曹達灰	食鹽	脱水クロ ールカル チウム	無水醋 酸曹達	粗製醋酸エ チルエス テル得量	粗製醋酸エ チルエス テル得量	水酸化ヨリ計 算 精製エス テル ノ百分率
第一回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	六瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、五八六瓦	二、〇一〇瓦	八四・六
第二回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	八瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、六一〇瓦	二、〇八五瓦	八七・八
第三回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	七瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、五八〇瓦	二、〇五八瓦	八六・六
第四回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	六瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、五九二瓦	二、〇九三瓦	八八・九
第五回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	五瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、六一七瓦	二、〇九三瓦	八八・一
第六回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	七瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、六〇八瓦	二、一三〇瓦	八九・六
第七回	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	八瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、五六九瓦	二、一〇四瓦	八八・六
合計	一一、三四〇瓦	八、八二〇瓦	一、八九〇瓦	九一〇瓦	四七一瓦	二、九五二瓦	二、四五〇瓦	二、四〇〇瓦	一八、一六二瓦	一四、五九三瓦	
平均	一、六二〇瓦	一、二六〇瓦	二七〇瓦	一三〇瓦	六、七瓦	一八五瓦	三五〇瓦	二〇〇瓦	二、五九五瓦	二、〇八五瓦	八七・七

2 アセト醋酸エチルエステルの製造

内容三立の圓底コルベンに還流冷却器を附しコルベンの外部は冷水にて絶えず冷却し得る装置をなすの後前記の精製醋酸エチルエステル一〇〇〇瓦を入れ次に外皮を除きたる金屬ナトリウム一〇〇〇瓦を適宜に細切しナトリウム壓搾器に由りて線状となしたるものを

數回に分ちて投加するに最初は反應は徐々に漸次激烈となるに従ひ液は黄色より黄褐色濃稠に變ず而して反應漸く微弱となれば微温を與へ屢振盪し最早ナトリウムの光澤片を認めざるに至り放冷す(此際醋酸エチルエステルかナトリウムに逢て直に盛に反應し乳狀白濁を生ずるは醋酸エチルエステル精製不充分なる徴にして成績不良なり)然るときは黄褐色の半固形の塊となるを以て之に醋酸(五〇%)五八〇瓦を數度に分ちて注加し時々振盪して之に微温を與へつゝ崩壊せしめ全く酸性褐色の濃稠の液となる而して該液冷却するに従ひ茲に化成の醋酸ナトリウムは結晶となりて析出するを以てヌツツエを用ひて濾別し濾液は同容量の食鹽飽和液を加へて振盪して下層の食鹽液を除き褐色油狀の上層液には沈降炭酸カルチウム二〇瓦を加へ混攪し發泡止むに至り放置して五〇瓦の無水醋酸ナトリウムを加へて充分に振盪して一二時間放置して吸引濾別し更に尙一回同法を反覆して得たる油狀液を内容二立の枝附コルペンに移し檢温器を附し油浴上に減壓分溜装置に於て壓力一八耗温度七七一八二度の間に蒸溜する部分を採取するにアセト醋酸エチルエステルの收得量二〇八瓦なり而して初餾液は醋酸エチルエステル等にして其回收量三五八瓦なり此所に得たるアセト醋酸エチルエステルは無色澄明油狀の液にして果實に類する芳香を有し殆ど中性の反應を呈す

アセト醋酸エチルエステルの製造試験成績左の如し

試験回数	醋酸エチルエステル 使用量	金屬ナトリウム 使用量	水醋酸	沈降炭酸カルチウム	食鹽	無水醋酸ナトリウム	アセト醋酸エチルエステル 收得量	醋酸エチルエステル 收得率
第一回	一、〇〇〇 瓦	一〇〇 瓦	二九〇 瓦	二〇 瓦	一一〇 瓦	一〇〇 瓦	二〇八 瓦	二八・二

第二回	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二〇六	二七・九
第三回	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二一八	二九・五
第四回	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二二二	二八・七
第五回	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二二四	三〇・四
第六回	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二二八	二九・五
第七回	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二二七	三〇・八
合計	七、〇〇〇	七〇〇	二、〇三〇	一四〇	七七〇	七〇〇	一、五一三	
平均	一、〇〇〇	一〇〇	二九〇	二〇	一一〇	一〇〇	二一六	二九・三

3. メチールアセト醋酸エチールエステルの製造

内容約二立の圓底コルベンに還流冷却器を附し之に無水アルコホル四〇〇瓦を入れ次に金屬ナトリウム三八瓦を數回に分ち入れ溶解せしめ冷却し之にアセト醋酸エチールエステル二〇八瓦を加へ振盪し反應熱減少すれば微温を與へ而して冷後ヨードメチール二二八瓦を少許つゝ注入し充分振盪し(此際反應猛烈なるを以て絶えずコルベンの外部を冷水にて冷却し且つ一時に多量を加へざる様に注意を要す)重湯煎上に約四時間加温し放冷せる後析出するヨードナトリウムの結晶性沈澱を濾別し濾液は減壓蒸餾により夾雜せるアルコホル分を餾取す殘液よりはヨードナトリウム析出するを以て吸引濾過し其濾液に少量の水を加へて稀釋し分液漏斗に入れてエーテルを加へ振盪しエーテル液を分離し無水硫酸ナトリウムを加へ脱水し其濾液よりエーテル分を餾取したり

此所に殘留するメチールアセト醋酸エチールエステルは無色中性佳快の香氣を有し其溶液は過クロール鐵液により濃青紫色を呈し沸點一八六度而して收得量一九〇瓦なり

メチールアセト醋酸エチールエステル製造試驗成績左の如し

試験回数	無水酒精	金剛ナトリウム	アセト酢酸エチル	ヨードメチール	エーテル	無水硫酸ナトリウム	メチールアセト酢酸エチル得量	アセト酢酸エチル計算数(ヨードメチールアセト酢酸エチル)百分率
第一回	四〇〇 ^宛	三八・〇 ^宛	二〇八 ^宛	二二八 ^宛	四五〇 ^宛	二〇 ^宛	一九〇 ^宛	八二・六
第二回	三九六	三七・〇	二〇六	二二六	四五〇	二〇	一八二	七九・八
第三回	四一九	三九・〇	二一八	二三八	四五〇	二〇	一九一	七九・三
第四回	四〇八	三八・五	二二二	二三二	四五〇	二〇	一九七	八四・二
第五回	四三〇	四〇・〇	二二四	二四五	四五〇	二〇	二〇三	八一・九
第六回	四二〇	三九・〇	二二八	二三九	四五〇	二〇	二〇四	八四・六
第七回	四三六	四一・〇	二二七	二五〇	四五〇	二〇	二一三	八四・九
合計	二、九〇九	二七二・五	一、五一三	一、六五八	三、一五〇	一四〇	一、三八〇	八二・五
平均	四一六	三九・〇	二二六	二三七	四五〇	二〇	一九七	

4 ヨードメチールの製造

ヨードメチール製造法は曩に内務省東京衛生試験所に於て合成グアヤコール製造試験の際調査報告せられたる方法と同一にして尙成績も一致せるを以て省略せり(大正七年四月官報参照)

5 メチールエチルケトンの製造

内容一立の圓底コルベンに還流冷却器を附し之にメチールアセト酢酸エチルエステル一九〇瓦及稀硫酸一九〇瓦(二〇%)を加へ重湯煎上に六時間煮沸し分離せる液が均等なる微黄色の液になるを度とし蒸餾して餾液一四九瓦を得たり而して此餾液中には前記方程式(6)の如く同時に化成の酒精をも混入し竝に少量の水をも含有するを以て之等を除去精製せざるべからず

メチールエチールケトンはその沸騰點酒精と相近似し蒸餾法により分離精製し能はざるか故に其精製を左の如く施行せり即ち一般ケトン精製法に倣ひ酸性亞硫酸ナトリウムとメチールエチールケトンと結合せしめ此所に化成の複合化合物を酸或はアルカリを以て分解する法に従へり

前記のアルコホル及少量の水を含有するメチールエチールケトン一四九瓦をマイエルコルベンに取り之に新製の酸性亞硫酸ナトリウム液(比重一・二八五四五三瓦を點滴す最初は反應熱を發生し爲めにメチールエチールケトンの損失することあるを以て注意し徐々に注加しコルベンの外部は冷水にて冷却す約二時間強く振盪し六時間放置の後之を酒精(比重〇・八一〇)一三九〇瓦中に攪拌しつゝ注加す然るときはメチールエチールケトンと酸性亞硫酸ナトリウムとの複合化合物は漸次白色結晶性沈澱となり析出し來るを以て一夜间放置し沈澱を吸引濾過し沈澱は更にエーテル五六〇瓦中に投し攪拌し後吸引濾過し沈澱を紙上に擴げエーテル分を揮散せしむ然るときは複合化合物は光澤ある白色結晶性粉末として收得せらる而して此所に得たる複合化合物より純メチールエチールケトンを得るには酸又はアルカリを用ひ分解す此所には炭酸アルカリ液を用ひ分解したるときの結果を述べ

複合化合物を蒸餾コルベンに取り之に炭酸曹達二二三瓦水二〇〇瓦に溶解したる濃厚液を加へ重湯煎上に温め然る後蒸餾す溜液は少量の水分を含有するを以て脱水鹽化カルチウムにて脱水再溜す蒸溜コルベン中の殘液は中性亞硫酸曹達なるを以て更に亞硫酸瓦斯を飽和せしめ酸性亞硫酸曹達となし再び使用することを得へし

試験回数	メチールアセト酢酸エテル	ケトン分解用稀硫酸20%	不純メチールエチンケトンの収得量	酸性亜硫酸ナトリウム	復合物の収得量	復鹽分解用炭酸ナトリウム	酒精	エーテル	純メチールエチンケトンの収得量	メチールアセト酢酸エテルの収得量
第一回	一九〇	一九〇	一四九	四三三	二〇五	二二三	一、三九〇	五六〇	五七	六〇・〇
第二回	一八二	一八二	一六二	四六〇	二二五	二五〇	一、四〇〇	五六〇	六五	七一・四
第三回	二〇四	二〇四	一四七	三三〇	一九五	二〇一	一、四〇〇	五六〇	五四	五二・九
第四回	二一三	二一三	一八七	三九〇	二六五	二九五	一、四〇〇	五六〇	七三	六八・五
合計	七八九	七八九	六四五	一、三〇〇	八九〇	九六九	五、五九〇	二、三四〇	二四九	二四九
平均	一九七	一九七	一六一	五〇一	二二三	二四二	一、三九七	五六〇	六二	六三・二

6 酸性亜硫酸曹達の製造

木炭末と硫酸とを圓底コルペンに入れコルペンの外部は銅網にて包み下部より加熱し亞硫酸瓦斯を發生せしめ洗氣壘を通過せしめたる後之を重碳酸曹達と水の同量の混合液中に導入せしむ其亞硫酸瓦斯を導入するの度は炭酸瓦斯の泡沸止み亞硫酸臭の盛なるに於て止む

三 メルカプトールの製造

メルカプタンとメチールエチルケトンの混合液を縮合せしめメルカプトール

$$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
を製造する法は曩に報告せるスルフォナル製造(大正七年三月官報参照)の條下のメルカプトール

$$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$
製造と大略同一に施行せり縮合には同じく無水クロール亞鉛を使用し試験せり

内容五〇〇珪の圓底コルペンにメルカプタン九八瓦メチールエチルケトン五七瓦を入れ此混和液に細末とせる無水クロール亞鉛三〇瓦を少許つゝ數回に投入し能く振盪する

ときは二液層となり上層はメルカプトールにして油状を呈するを以て分液漏斗により上層を分離し更に無水クロール亜鉛末一〇瓦を加へ縮合を充分ならしむ然る後上層なるメルカプトールを蒸溜ホルペンに取り重湯煎にて未だ化合せずして残留せるメルカプタン、メチルエチルケトン、メチルエチルケトンを溜出せしむ而してメルカプタンとメチルエチルケトンとの混和液に無水クロール亜鉛末を加ふるにあたり最初に於て温熱を發生しメルカプタン竝にメチルエチルケトンの損失あるを以て無水クロール亜鉛の投加の最初最も注意を要し少量つゝ徐々に且振盪すへしホルペンの外部は冷水を充たしたる水槽中に冷却せしむ

メルカプトール製造試験成績左表の如し

試験回数	メチルエチルケトン	メルカプタン	無水クロール亜鉛	メルカプトールノ得收量	メチルエチルケトンヨリ計算數ニ對スルメルカプトールノ百分率
第一回	五七	九八	四〇	九二	六五・二
第二回	六五	一一六	四〇	一〇九	六七・七
第三回	五四	一〇六	三四	九〇	六七・四
第四回	七三	一二五	五四	一一三	六二・八
合計	二四九	四四五	一六八	四〇四	
平均	六二	一一一	四二	一〇一	六五・八

四、メルカプトールを酸化しメチルスルフォナールの製造

メルカプトールを酸化する法もスルフォナール製造の條下(大正七年三月官報参照)の法と大略操作を同ふせり

内容約一〇立を有する堅牢なる硝子壺にメルカプトール九二瓦を入れ之に過マンガン酸カリ飽和液(五%)を注加し振盪し其液消褪すれば漸次過マンガン酸カリ液を注加し其飽和液

約五立を注加せは過マンガン酸カリの結晶を一〇瓦つゝ投入し振盪し最早振盪するも液色消褪せざるに至り之を大なる蒸發皿に取り初めは緩き温度に於て重湯煎上によく攪拌し充分酸化せしむ此操作中稀硫酸(一〇)五八〇瓦を少許つゝ注入し常に液をして微酸性ならしむ而して液面に油狀物なきに至り充分温め攪拌す最後に過剰の過マンガン酸カリを除去する爲少量の酒精を加へ攪拌し液無色となれば温に乘し吸引濾過し殘渣には又熱湯を加へ重湯煎上に温めて前の如く温に乘して吸引濾過し濾液を集め重湯煎上にて蒸發濃厚となし液面に油狀物(過飽和液となりメチールスルフォナールの熔融して油狀を呈し浮遊せるもの)微量を現出し初むれば放冷して結晶せしむ此所に得たるメチールスルフォナールの結晶に熱湯を加へ溶解し再結晶せしむ濾液は尙メチールスルフォナールを含有するを以て蒸發濃厚となし放冷結晶せしむればメチールスルフォナールは硫酸カリの結晶と共に析出するを以て結晶に温酒精を加へ振盪しメチールスルフォナールを酒精中に溶出せしめ吸引濾過し硫酸カリを除き濾液は酒精を餾取し殘渣に熱湯を加へ溶解放冷結晶せしめ更に再結晶せしむるにメチールスルフォナール五九瓦を收得せり

メルカブトールよりメチールスルフォナール製造の試験成績次の如し

試験回数	メルカブトール	過マンガン酸カリ	硫酸(六六度)	メチールスルフォナール收得量	メルカブトールよりメチールスルフォナールの計算數ニ對ル百分率
第一回	九二瓦	二八八瓦	一一六瓦	五九瓦	四七・二
第二回	一〇九瓦	三九〇瓦	一八〇瓦	七五瓦	五〇・七
第三回	九〇瓦	二八〇瓦	二〇〇瓦	五六瓦	四五・九
第四回	一一三瓦	四二四瓦	二三五瓦	八二瓦	五三・二

合計	四〇四	一、三八二	七三一	二七二
平均	一〇一	三四六	一八三	六八
				四九・三

メチールスルフォナール製造に要する薬品及價格

一 醋酸エチールエステルの製造用薬品及價格

薬品名	使用量	價格	單價(封度)	摘要
水 醋 酸(九八%)	一、六二〇	二・二三二	〇・六二〇	大正八年一月二十七日購入
局 酒 精	一、二六〇	一・八四八	〇・六六〇	大正七年十二月六日購入
工 局 用 硫 酸 六 六 度	二七〇	〇・〇二一	〇・〇三五	大正七年十二月三日購入
方 局 酒 精	一三〇	〇・一九一	〇・六六〇	大正七年十二月六日購入
曹 達 灰	六・七	〇・〇〇一	〇・〇八〇	
食 鹽	一八五	〇・〇三三	〇・〇八〇	
脫水クロールカルチウム	三五〇	〇・二五四	〇・三二七	大正八年五月二十日購入
無水醋酸ナトリウム	二〇〇	〇・二六六	〇・六〇〇	
合 計		四・八四六		

精製醋酸エチールエステル二、〇八五ヲ收得ス此内一、〇〇〇ヲブツルヲアセト醋酸エチールエステルに製造に使用したり

右の表に據り精製醋酸メチールエステル二、〇八五瓦の製造に要する原料及薬品の價格は金四圓八十四錢六厘なり

而して此内食鹽一五八瓦無水クロールカルチウム(二八〇瓦)無水醋酸ナトリウム(一七〇瓦)は回收し得る薬品にして其代價金四十五錢七厘なるを以て差引金四圓三十八錢九厘は即ち前記の原價にして四五〇瓦に對しては金九十五錢となる

二 アセト醋酸エチールエステルの製造用薬品及價格

無水硫酸ナトリウム 二〇 〇・〇〇三 〇・〇六五
 合 計 九・三七〇
メチールアセト酢酸メチール
 エステル一九七瓦ヲ收得ス

右の表に據り精製したるメチールアセト酢酸エチールエステル一九七瓦に要する原料及
 藥品の價格は金九圓三十七錢なり

而して此内無水アルコール(三七五瓦)ヨード(一九九瓦)エーテル(三八二瓦)の代價金六圓二錢
 五厘は回收し得べきを以て差引金三圓三十四錢五厘は即ち前記メチールアセト酢酸エチ
 ルエステルの原料にして四五〇瓦に對しては金七圓六十四錢となる

四 メチールエチールケトンの製造に要する藥品及價格

藥品名	使用量	價格	單價(封度)	摘	要
メチールアセト酢酸エチールエステル	一九七	三・三四四	七・六四〇		
稀 硫 酸(二〇%)	一九七	〇・〇〇三	〇・〇〇七		
酸性亞硫酸ナトリウム液(比重一・三〇)	五〇一	〇・一〇八	〇・〇九七		
炭酸ナトリウム	二四二	〇・〇二四	〇・〇四五		
酒 精	一・三九七	二・〇四九	〇・六六〇		
エーテル	五六〇	一・八〇四	一・四五〇		
合 計		七・三三二			

メチールエチールケトン
 六二瓦ヲ收得ス

右表中酒精一・二二一瓦(金一圓六十四錢四厘)エーテル四四八瓦(金一圓四十四錢)回收せらる
 べきを以てメチールエチールケトン六二瓦の製造藥品價格は金四圓二十四錢八厘となり四五
 〇瓦は金三十圓八十三錢二厘となる

五 メチールスルフォナル製造に要する藥品及價格

藥品名	使用量	價格	單價(封度)	摘	要
メチールエチールケトン	六二	四・二四八	三〇・八三二		

當所製品

當所製品大正七年三月製造費

メルカブタン	一一一	一・七八三	〇・二三〇
無水クロール亜鉛	四二	〇・〇四五	〇・四八〇
過マンガン酸カリ	三四六	二・〇五三	二・六七〇
硫酸(ボーメ六六度)	一八三	〇・〇一四	〇・〇三五
酒	三	〇・〇〇四	〇・六六〇
合 計		八・一四七	

メチールスルフォナール六八瓦を收得す

右表金八圓十四錢七厘は六八瓦の製造藥品價格にして一オンス(二五瓦)は金二圓九十九錢五厘となる

大正九年三月

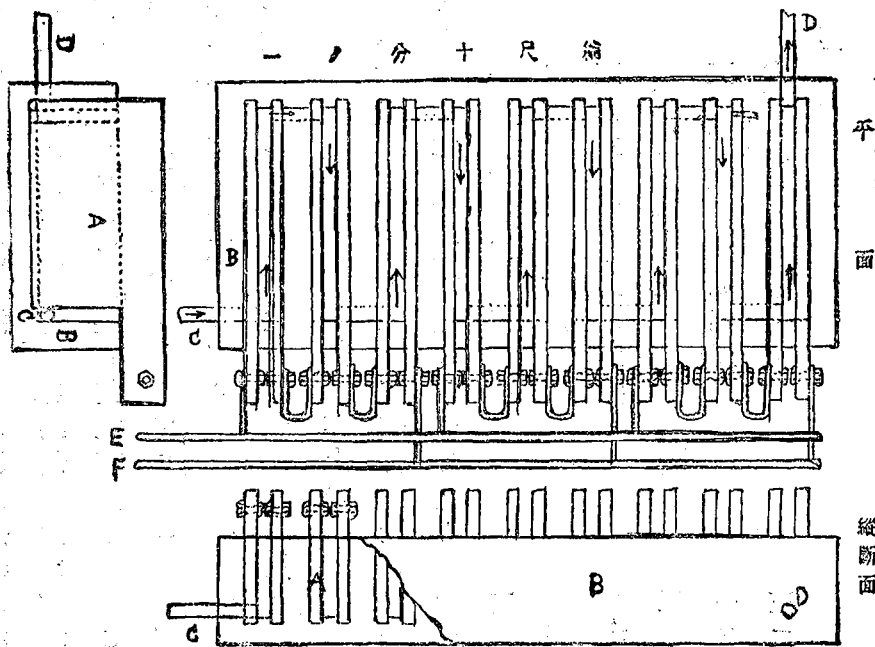
三 電解法ブローム製造試験成績

技師藥學博士 平山 松治
 囑託 横田 時衛
 同 錦 菊治郎

從來本邦に於てはブローム製造方法として是一般食鹽工業に於て生ずるブローム含有の母液及び類似母液(例へは硝石製造母液ヨード製造母液等)に二酸化マンガン及硫酸を加へて蒸餾するを普通とす然れども此方法によるものは其蒸餾殘液中多量のマンガン及硫酸を含有し廢液利用上至大の困難あるを以て其缺を補はん爲め先に大正四年五月當所に於て該母液中に發生機のクロールを作用せしむる方法の試験報告を發表したり然るに該方法によるも尙其蒸餾殘液には遊離鑛酸の存在等に因りて廢液處理上特別の費用を免れざるを以て更に一層の生産費の節約と及び蒸餾殘液利用との目的を以て茲に電解による製造試験に着手し種々なる装置に就きて比較調査の結果 Kossu 氏法に基き次に圖示する如き装置により之が製造試験を施行したり即ち茲に其成績を掲げて左に報告す

ブローム製造試験に就きて大正四年五月に報告せるものと重複の嫌ある諸條項例へは原料の品質蒸餾装置及操作製品製造法等は之を略記し只電解に依る操作及作業報告を詳述するに止む

第一原料



原料は赤穂産苦汁比重ボーメ三十二度乃至三十四度にして其一〇〇珎中に含有する各主成分の重量左の如し

マグネシア (MgO)	約	一四・一六
カリ (K ₂ O)	約	一・二六
ナトロン (Na ₂ O)	約	三・〇三
石灰 (CaO)	少量	
クロール (Cl)	約	二四・五二
ブroom (Br)	約	〇・三六
硫酸 (SO ₂)	約	二・九二
ヒド (H ₂ O)	少量	

第二 電解操作及圖解

本電解槽は上部を開放せる木製槽にして炭素電極を陰陽交互に排列し其排列間に苦汁を流し其通路に於て電解を受けしめ陰極面よりの水素は外氣中に逃させしめ又陽極面よりの鹽素の大部分は液中に溶在して蒸餾装置内に流入せしむる装置なり

豫め電解槽より高き位置に設備せる苦汁槽は攝氏四〇度乃至六〇度に温めたる苦汁

を圖中のCより流し込ましむれば矢の方向に従ひAなる炭素電極面に沿ひて流れ最後にDの口より流出す此電解液を蒸餾器内に溜溜せしめて約三時間放置する時は液の上面に水酸化マグネシウムを浮遊し其液著しく赤色となり且つ澄明となる茲に於て冷却受器を附して蒸餾を行ふ製品はブローム、ブローム水及ブローム鐵なり之を必要に應じて更に精製す廢液中には尙約〇・一五%のブロームの外少量の加里鹽類及多量のマグネシア鹽類等を含む之等の處理竝に同時に發生する水素の利用に關しては省略す

第三 電解操作上の注意

本試験に於ては下記の各條件を種々に變更して試用したる結果本装置に於ける最良條件としては大凡下記數量の組合せ最も適當と認めたり

- 一、對立する二電極間の電壓 三・〇乃至三・五ボルト
- 二、電流の表面密度 電極片側面に付一〇アムペーア以内
- 三、對立二電極間の距離 〇・五寸
- 四、電解液の温度 四〇度乃至六〇度
- 五、電解液の通過速度 一アムペーア時に付約〇・五立
- 六、原料の濃度(ポーム) 三二度乃至三四度

備考

殊に電壓電流の強弱及液の通過速度は互に重大の關係を有す例へは若し上記の割合よりも電壓低き時はブロームの得量を減し又液の速度を急速にすればブローム鹽を分解

せず故に本實驗にありては殊に此三者の關係に多大の注意を拂はざるへからず時々電解液の一部を取り遊離ブロームの簡單なる定量を行ひて上記三者を調節すること極めて肝要なり

第四 作業統計表

回数	電壓	電流	時間	原料苦汁	製 品		備考
					ブローム水中含有收得量	ブローム水中含有收得量	
一	一〇	一九・〇	四時	三八・〇	五六・〇	九・〇	一二
二	一〇	一八・〇	四	三八・〇	五五・〇	一一・〇	一〇
三	一〇	一八・〇	四	三八・〇	六三・〇	一一・〇	一一
四	一〇	一七・〇	四	三八・〇	六六・〇	一二・〇	一四
五	一〇	一六・〇	四	三七・〇	五四・〇	九・〇	一二
六	一〇	一七・〇	四	三七・〇	五二・〇	一〇・〇	一三
平均電壓	一〇	一七・五	四	三七・七	五七・七	一〇・三	一二
平均電流							八〇
平均時間							二・一一
平均原料							一一四
平均立数							〇・七〇〇
平均ブローム水中含有收得量							
平均ブローム含有收得量							
平均ブローム總收得量							
原料一立中平均ブローム收得量							
一キロワット時付平均ブローム收得量							
ブローム八〇ワット時數							

右表に示すか如く本電解槽を用ひて原料苦汁三七七立を流過せしむるに要する時間は約四時にして一時間約九四立の割合なり而して其得量はブロームブローム氷及ブローム鐵より收得し得らるべきブロームの總量を合併すれば八〇瓦なり故にブローム四五〇瓦(一封度)を製造するには原料苦汁一石一斗八升(損失を見込み一石二斗とせり)と之か電解に必要な電力はブローム八〇瓦に付〇・七〇〇キロワット時なるを以て一封度に對しては三・九三七キロワット時ナリ

第五 生産費

ブローム一封度に對する生産費は左表の如し

品目	數量	單價	價格	備考
苦汁	一石二斗	四三〇	五二〇	時價
燃料	三一斤	〇一六	四九〇	石灰二六斤
電力	三、九三七	〇五〇	二〇〇	單位キロワット時
合計			一、二一〇	

備考

- 一 凡ての價格は大正九年三月現在のもの
- 二 工賃及器具修繕費を加算せず又副生物たる水素及廢液の價格を差引かす
- 三 電力費は稍豊富に見積たり
- 四 蒸溜に要する燃料費は充分過多に見積たり

以上の成績に據れば普通方法はブローム一封度に付加工藥品現價約四十錢乃至六十錢大正四年五月報告にありては三十五錢四厘四毛を要すへきには本方法によるときは電力二十錢内外にて足る加之蒸餾殘液は微黄色澄明の液にして遊離鑛酸及他の夾雜物を含有せざるを以て直に本液中よりは鹽化カリ及マグネシア等の製造用に供し得られ尙該廢液は蒸發濃厚ならしめ再び電解に附するときは溶存せるブロームを採取し得らるへし

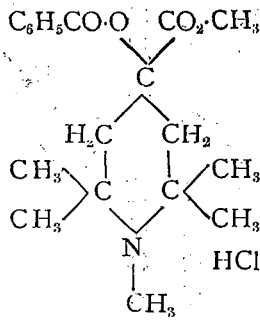
大正九年四月

四 ベタオイカイン製造試験成績

技師 吉富英助
嘱託 中島紀一
同 鎮目豊

オイカインとはガンマオキシメチルピペリジンの誘導體にしてコカインと密接の關係を有する一種の合成的局所麻酔薬なり而してオイカインなる名稱のものに二種あり一はアルファオイカイン即ちペンツオイールエヌメチルテトラメチルガムマオキシピペリジンカルボン酸メチルエステルエステルの鹽酸鹽にして左の化學的構造式を有す

アルファオイカイン



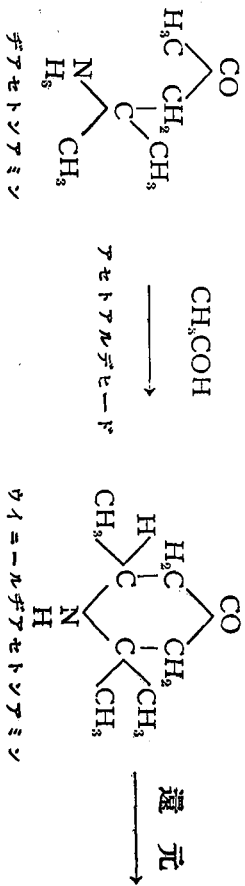
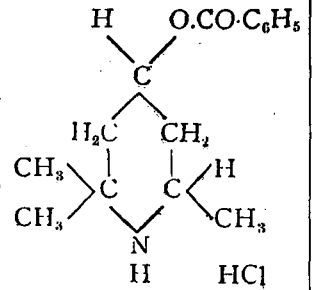
又二は本製造試験の目的たるベタオイカインにして即ち左の化學的構造式を有するトリメチルペンツオキシピペリジンの鹽酸鹽なり

ベタオイカイン

兩者共に合成的の局所麻醉薬なれどもアルファオイカインは毒性頗る強く且多少局所を刺戟する作用あるか故に現今にては殆ど顧みられざるに至れり

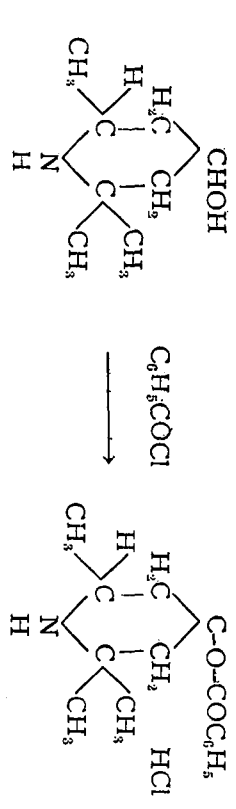
ベタオイカインは一八九七年ウイニン氏の創製せるものにして既に獨逸藥局方に記載せられ其毒性の微弱なると耐久性あり且簡單に煮沸して消毒する事を得可き點に於てコカインに優り點眼、浸潤、麻醉尿道部分、麻醉等に賞用せらる

今ベタオイカイン合成法の概要を記述せん。アセトン及アンモニアを以て製したるジアセトンアミンにアセトアルデヒドを縮合せしめウイニールジアセトンアミンを製し之を還元してウイニールジアセトンアルカミンとなし次に之をベンツオイル化したる後鹽酸と化合せしめて鹽酸鹽となすなり即ち次の如し



ジアセトンアミン

ウイニールジアセトンアミン



ウイニールジアセトンアルカミン

ベタオイカイン

右の製造工程に従ひ當所に於てはベタオイカインの製造を左の四段に分ちて施行せり

一、ジアセトンアミンの製造

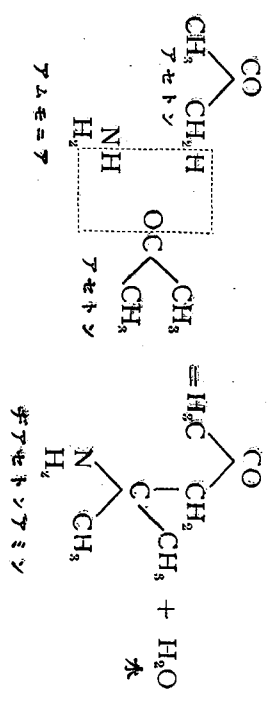
二、ウイニールジアセトンアミンの製造

三、ウイニールジアセトンアルカミンの製造

四、ベタオイカイン(トリメチルペンツオキシピペリヂン鹽酸鹽)の製造

一、ジアセトンアミンの製造

ジアセトンアミンはアセトン二分子とアムモニア一分子との縮合成績體なり方程式に由りて示せば次の如し



遊離の状態にては非常に不安定にしてアムモニアとメシチールオキシドとに分解す

文獻を案するにデアセトンアミンの製法に種々あり即ちアセトンの蒸氣と乾燥アムモニアの混合瓦斯を百度に加熱せられたる管中に導き反應せしむる方法あり又は單にアセトンにアムモニア瓦斯を吸収せしめ三—四週間乃至五—六週間放置し縮合せしむる方法あれども兩者共に得量多からず然るに最近に至りエルネスト・エペレスト氏の方法 (Ernst Berest) (U. chem. Soc. 115 588-92 1919) 發表せられたるが氏の方法は時間の上に於て又得量の上に於て兩者に數等優れることを實驗せるが故に大體氏の方法に據る事とせり

デアセトンアミンと同一なる化合物に對してエヌ、スオコロフ並にペー、ラチユノフ (N. Sokoloff und P. Latschnoff) の兩氏はデアセトンヒドラミンと命名し其酸性髒酸鹽は $(C_6H_{13}NO + C_2H_5O_2) + H_2O$ にして其中性髒酸は $(C_6H_{13}NO_2 + CH_3O_2)$ なりとせり然れども本製造試驗に於てはデアセトンアミンなる名稱を用ふることとせり

細口共栓瓶の口にゴム栓によりて還流冷却器及瓦斯誘導管を裝置し乾燥純アセトン二三二〇瓦及脫水クロールカルチウム四〇〇瓦を加へ瓦斯誘導管の足はクロールカルチウムの層より約一寸の距離に在らしむ可し而して若し反應せずして逸散するアムモニア瓦斯あらは之を捕集するために同様の裝置を尙二箇竝へ第一の瓶より來る瓦斯は次の瓶にて反應せしむる様に裝置し外部を氷を以て冷却しつゝ乾燥アムモニア瓦斯を通す

アムモニア瓦斯の發生には鹽化アムモニウム及消石灰を以てせり即ち八〇〇瓦の煨性石灰に二七〇瓦の水を加へて消化せしめ之を五立の丸底コルペンに入れ二、〇〇〇瓦の鹽化ア

ンモニウムを加へ善く器中にて混和し器の口には底部にまで達する足を有する分液漏斗及瓦斯誘導管を附し水浴内に沈め下より加熱する様にし瓦斯誘導管の先には一箇の空瓶を置き二箇の煨製石灰を充たせるU字管を連結す而して其先に一箇の空瓶を置きこれより反應器中に誘導す

最初はアムモニアの吸収盛なれども次第に吸収困難となるか故に初めは少許の水を加へてアムモニアを發生せしむ即ち二〇〇瓦の水を加へそれによりて發生する丈の瓦斯を發生せしめ最早アムモニア瓦斯の發生せざる時は一時加熱を止め注意して器内のアセトンの逆流を防止す暫らくして又四〇〇瓦の水を加へ加熱して瓦斯を發生せしむ斯くしてアムモニアの吸収増加量四〇〇瓦となれば通することを止め八―九日間常温常氣壓の下に放置し放置の期間に於て時々振盪して反應を完全ならしむ可し放置の時間漸次經過するに従つて内容は微黄色より微褐黄色を示しクロールカルシウムの層は泥狀となりアセトン層と分離して存在す反應終結の後アセトン層を注意して分離し之をゴム栓に由りて還流冷却器及瓦斯誘導管を装置したる細口瓶に入れ乾燥空氣を通して反應せすして存在するアムモニアを驅除す後に至ればアムモニアの臭氣なくアミーンの臭氣を著しく認む可し

於此五〇〇瓦のアルコホルを加へ粉末となせる磷酸を投入し善く混攪する時は直に結晶を析出す斯くして稍強酸性を示す程度に加へ後ち反應せすして存在するアセトンを回收せんかため水浴上に熱し七五度まで蒸餾し温に乗して吸引濾過し濾液を放置すれば次第に結晶を析出す然れども此際アセトンの回收は僅少なり析出せる結晶を濾過し其濾液のアル

コホル分を蒸餾し去れば又幾分の結晶を得可し其熔融點は一二五度にして先に温に乗して濾過せる際漏斗上に残れる物質はアセトンとアムモニアとの縮合の際に傍生せるトリアセトンアミンの蓂酸鹽、蓂酸アムモン、中和の際酸性蓂酸鹽と共に生ずるヂアセトンアミン、中性蓂酸鹽の少許及過剰の蓂酸なり
 アセトンにアムモニア瓦斯を吸収せしめたる後放置の時間永き時はトリアセトンアミンを生ずる事多し

第一表(甲) ヂアセトンアミン 酸性蓂酸鹽製造試験成績

回数	原料							製品得量 ヂアセトンアミン
	アセトン	クロールカルチウム	アムモニア 吸収量	鹽化アムモニウム	煨製石灰	蓂酸	アルコール	
第一回	二・三三〇・〇(克)	四〇〇・〇(克)	四〇〇・〇(克)	二・〇〇〇・〇(克)	八〇〇・〇(克)	一・〇〇〇・〇(克)	五・〇〇〇・〇(克)	九三〇・〇(克)
第二回	〃	〃	〃	〃	〃	一・三三〇・〇	〃	一・三三〇・〇
第三回	〃	〃	〃	〃	〃	一・一〇〇・〇	〃	一・一〇〇・〇
第四回	〃	〃	〃	〃	〃	一・三三〇・〇	〃	一・三三〇・〇
第五回	〃	〃	〃	〃	〃	一・三三〇・〇	〃	一・三三〇・〇
合計	二・三三〇・〇	二・〇〇〇・〇	二・〇〇〇・〇	一〇・〇〇〇・〇	四・〇〇〇・〇	五・六七〇・〇	一五・〇〇〇・〇	六・三三〇・〇

第一表(乙) ヂアセトンアミン 酸性蓂酸鹽六・三八〇瓦を製するに要

する原料薬品の數量及價格

原料薬品名	數量	價格	單價	備考
純アセトン	一一・六〇〇・〇(圓)	二五・二六二二	二封度(每圓)	〇・九八
鹽化石灰	二・〇〇〇・〇	一一・一一		〇・二五
鹽化アムモニウム	二・〇〇〇・〇	一三・三三三三		〇・六〇

大正九年五月相湯

煨	製石灰	四、〇〇〇・〇	〇・三一	〇・〇三五	
アル	コホル	五〇〇・〇	〇・八四四	〇・七六	一回一割ノ消失ト見ル
酸		五、八七四・〇	〇・七八三二	〇・〇六	
計			四一・六四四九		

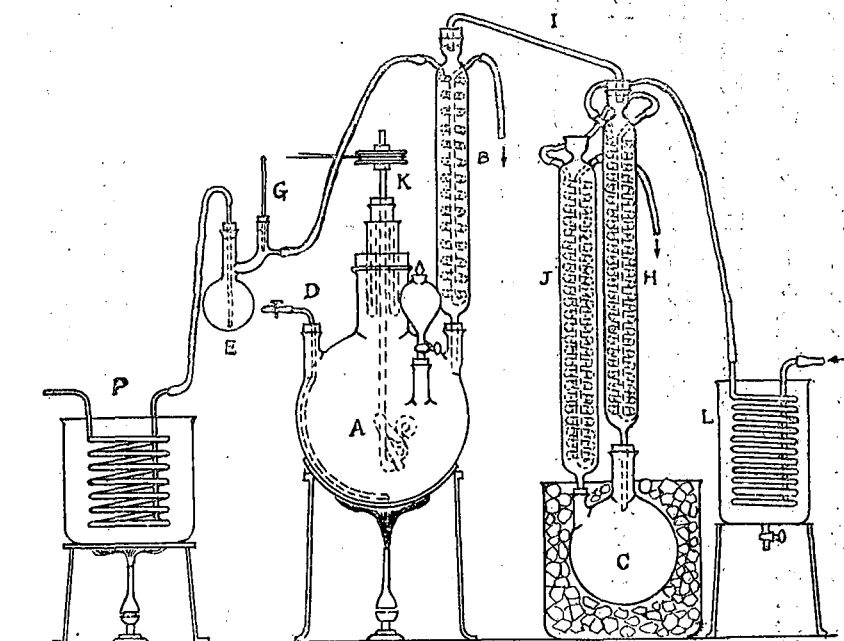
右第一表(乙)に據ればジアセトンアミン酸性酢酸鹽六、三八〇瓦を製するに要する原料藥品の價格は四十一圓六十四錢四厘九毛なるか故に一封度に付きては二圓九十三錢七厘三毛なり

二、ツイニールジアセトンアミンの製造

(い)アセトアルデヒド

左圖に於て示すか如く銅網を以て覆ひたる内容五立四頸コルフ(A)の中央の頸に硝子製攪拌器Kを附し水銀層に由りて空氣の流通を斷ち他の三頸の内の一つには長さ八寸のヂムロット氏還流冷却器B(蛇管のあまり密ならざるものを可とす)を附し一頸には分液漏斗他の一頸には底部に達する瓦斯誘導管Dを附すIは稍、Hの方に傾斜せる内徑三分の硝子管にしてH及Jは約二尺の長さを有するヂムロット氏還流冷却器なり此二個の還流冷却器はCなる内容二〇〇瓦の圓底二頸コルベンに由て連結しコルベンの周圍は氷を以て冷却すLは鉛製蛇管にして氷を以て冷却する様にし外氣の温度高き夏期にては此蛇管を通せる水を以て冷却す外温低き冬期に於ては其必要なき事勿論なり

A中に重クロム酸加里六五〇瓦水一、五〇〇瓦及アルコホル三〇〇瓦を入れKなる攪拌器に由りて善く攪拌しつゝBには冷水を通す内容全部透明となり分液漏斗より硫酸の一滴



アルデヒドの蒸餾を助く可し

全部硫酸を滴下し終れば尙一〇分間餘加熱し少しく盛に空氣を通してアルデヒドを蒸

を落し小爆音を發する程度に加熱したる場合はB還流冷却器に攝氏三〇度内外の微温湯を通す即ちFは鉛製蛇管の水浴中に沈下せるものにして水道よりゴム管を以て通する水は於此温められEに至る而して其温度はGなる寒暖計に由りて温度を示しBなる還流冷却器に入りG寒暖計にて示せると同温度にてBを温む可し

九〇〇瓦の硫酸を滴下すれば反應は次第に進行し生成せるアセトアルデヒドはアルコホル及水分と共にBに上昇するにB管は豫め三〇度に温めあるが故に沸騰點二十一度なるアセトアルデヒドは氣體の儘Bを通去すれども共に來るアルコホル及水は冷却せられ又A器中に還流することを得可し反應中Dなる瓦斯誘導管より徐々に空氣を通しアセト

餾す

後ち受器に集まれるアルデヒードを途中二五度に温めたるクロールカルチウムの層を通
過せしめて再餾精製し受器は氷と鹽とを以て冷却す

第二表(甲) アセトアルデヒード製造試験成績

回	數	原 料			製 品		
		アルコール	重クローム酸加里	硫 酸	水	粗製アセトアルデヒード	精製アセトアルデヒード
第一	回	三〇〇・〇 _(克)	六五〇・〇 _(克)	九〇〇・〇 _(克)	一、五〇〇・〇 _(克)	一九五 _(克)	一八〇 _(克)
第二	回	〃	〃	〃	〃	二二〇	一八五
第三	回	〃	〃	〃	〃	二二〇	一九七
第四	回	〃	〃	〃	〃	二四五	二〇〇
第五	回	〃	〃	〃	〃	二四〇	一九五
合 計		一、五〇〇・〇	三、二五〇・〇	四、五〇〇・〇	七、五〇〇・〇	一、一三〇	九五七

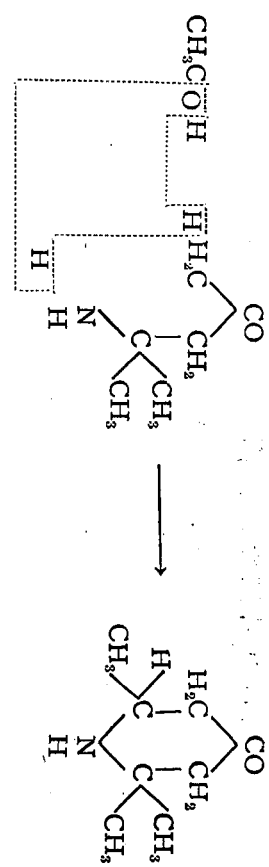
第二表(乙) アセトアルデヒード九五七瓦を製するに要する原料製品の數量及價格

薬 品 名	數 量	價 格	單 價	備 考
アルコール	一、五〇〇	二、五三三	封成二付 _(圓) 〇・七六	大正九年五月相場
重クローム酸加里	三、二五〇	三、五三八	一封成二付 _(圓) 〇・四九	
硫 酸	四、五〇〇	〇・九五〇	一封成二付 _(圓) 一九・〇〇	
合 計		七・〇二二		

右第二表(乙)に據ればアセトアルデヒード九五七瓦を製するに要する原料薬品の價格は七
圓二錢二厘一毛なるか故に一封度に付きては三圓三十錢二厘なり

(ロ)ウイニールデアセトンアミン

左記の化學反應に従ひデアセトンアミンとアセトアルデヒドとの一分子つゝを縮合せしめたる形のウイニールデアセトンアミンの製法にも種々あり



即ちバラアルデヒドとデアセトンアミン酸性蓂酸鹽及アルコールとを還流冷却器を附して水浴上に五〇―六〇時間加熱する方法あり又バラアルデヒドの代りにアセトアルを使用しノルマルブチルアルコール又エチルアルコールを加へて加熱して製する方法あり然れども今回當所に於ては先づ曩に製したるアセトアルデヒドを使用して縮合を試みたりは其成績を記載す可し

内容二立内面に珓瑯を引ける鑄鐵製加壓器にデアセトンアミン酸性蓂酸鹽二〇〇瓦アセトアルデヒド八〇瓦及アルコール一〇〇〇瓦を入れ環狀ゴムパッキングを用ひて密閉し沸騰水浴中に浸し五〇時間加熱す加熱後内容物は暗褐色を呈し一部は結晶となり一部は液状をなす

内容物全部を水浴上にてアルコールを分餾し残渣に三〇%の苛性曹達溶液二五〇瓦を加へウイニールデアセトンアミンを遊離せしめエーテルを加へ之に移行せしめ次てエーテル

を蒸餾したる後減壓蒸餾を行ふときは六耗五九—六五度にてウイニールジアセトンアミンを得可し其少許を取り修酸を以て中和する時は直に白色の結晶を生ず其熔融點は一八五度なり

此際若し反應せずしてデアセトンアミンの存在する場合は六耗五五度以下にて蒸餾し又若し萬一トリアセトンアミンの存在する場合は六耗七〇度以上にて蒸餾す可し

第三表(甲) ウイニールデアセトンアミン製造試験成績

同 数	原 料			製 品 数 量	
	デアセトンアミン酸性修酸鹽	アセトアルデヒド	アルコール	ウイニールデアセトンアミン	セトンアミン
第一回	二〇〇・〇(克)	八〇・〇(克)	一、〇〇〇・〇(克)	二五・〇(克)	五五・〇(克)
第二回	〃	〃	〃	〃	六〇・〇
第三回	〃	〃	〃	〃	六五・〇
第四回	〃	〃	〃	〃	六五・〇
第五回	〃	〃	〃	〃	五〇・〇
合 計	一、〇〇〇・〇	四〇〇・〇	五、〇〇〇・〇	一二五・〇	四、五〇〇・〇

第三表(乙) ウイニールデアセトンアミン二九五瓦を製するに要する

原料薬品の數量及價格

原料薬品名	數 量	價 格	單 價	備 考
デアセトンアミン酸性修酸鹽	一、〇〇〇・〇(克)	六・五二七三	一・封度二付(圓)	第一表(乙)ニ據ル
アセトアルデヒド	四〇〇・〇	二・九三五一	〇・〇七三三	第二表(乙)ニ據ル
三〇%苛性曹達溶液	一、二五〇・〇	〇・〇七〇八	八・五〇〇〇	大正九年五月相湯
エーテル	四五〇・〇	〇・五二〇〇	三・五封度二付	一同一割ノ消失ト見ル
合 計		一〇・〇五三二		大正九年五月相湯

右第三表(乙)に據ればウイニールデアセトンアミン二九五瓦を製するに要する原料薬品の価格は十圓五錢三厘二毛なるか故に一オンスの價は八十五錢二厘なり

三、ウイニールデアセトンアルカミンの製造

(い)ナトリウムアマルガム

通風室に於て直徑一尺深さ七寸の鐵製鍋に精製乾燥せる水銀一、九四〇瓦を入れ金屬ナトリウム六〇瓦を石油中にて秤りたる後之を截りて細片となし紙片の間に挟みて善く石油を除去し水銀中に投入す可し室温高き時は直ちに火を發して反應すれども室温低く直ちに反應せざる時は鐵製ピンセットにて挟み暫く水銀中にて攪廻す時は直ちに反應す可し一細片の反應終りたる後第二の細片を投入し以下同様にしてナトリウムを投入し終れば暫らく冷却するを待ち鐵製匙にて容器に入れ密閉して濕潤ならざる所に保存す可し

第四表(甲) 三%ナトリウムアマルガム製造試験成績

回数	原料		製品得量	
	水	銀	金屬ナトリウム	ナトリウムアマルガム
第一回	一、九四〇	六〇	二、〇〇〇	二、〇〇〇
第二回	一、九四〇	六〇	二、〇〇〇	二、〇〇〇
第三回	一、九四〇	六〇	二、〇〇〇	二、〇〇〇
合計	五、八二〇	一八〇	六、〇〇〇	六、〇〇〇

第四表(乙) 三%ナトリウムアマルガム六、〇〇〇瓦を製するに要する

原料薬品の數量及價格

原料藥品名	數	價	單	備
		格	價	考
ナトリウム	一八〇	一・〇四〇〇	二・六〇〇〇	大正九年五月相場
水	五、八二〇	三九・四四六七	三・〇五〇〇	
銀	—	四〇・四八六七	—	
合 計	—	—	—	ハ

右第四表(乙)に據ればナトリウムアマalgam六、〇〇〇瓦を製するに要する藥品の價格は四十圓四十八錢なるか故に一封度に付きては三圓三錢六厘五毛なり

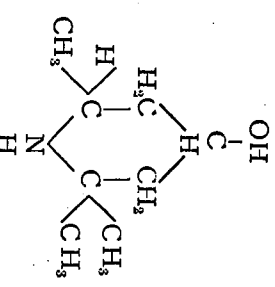
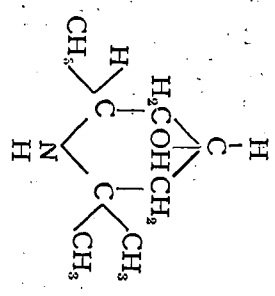
(ろ)ウイニールヂアセトンアルカミン

内容五立四頸コルペンの底部に活栓を有するものに攪拌器を附し一頸に分液漏斗他の一頸には底部にまで達する硝子棒を貫通せるゴム栓を附したるものに五〇瓦のウイニールヂアセトンアミンと水五〇〇瓦とを入れ善く攪拌しつゝ分液漏斗より一〇%の稀鹽酸を滴下し硝子棒に由りて内容物の反應を検し弱酸性を呈する時はナトリウムアマalgamの一片を投入す然る時は盛に水素瓦斯を發泡し次第にアルカリ性となる可きか故に分液漏斗より極めて少量つゝ鹽酸を滴下し常に弱酸性を呈する様にす可し

器底に水銀の溜りたる時は分液除去し全く反應終了後濾過し水浴上に蒸發濃厚となしたる後三頸コルペンに攪拌器を附し一頸に還流冷却器を附し他の一頸に分液漏斗を裝置せるものゝ中に入れ三〇%の苛性曹達液一〇〇瓦を加へウイニールヂアセトンアルカミンを遊離せしめエーテルを加へ微温水浴上に攪拌しつゝ約三〇分時間加温したる後靜置すればエーテル層は褐色を示して分離するか故に上層を成るべく善く分離し約四回前述の方法を行ふ時はエーテル層は全く無色となる可し後ちエーテルの過半を蒸餾し少許の脱水芒硝にて

脱水し後も蒸留し残渣を蒸發皿に入れ真空クロールカルチウム除濕器中に放置保管する時は極めて徐々に結晶を析出す

此際析出せる結晶は熔融點一三七度なるアルファウイニールチアセトンアルカミン及熔融點一六一度なるベタウイニールチアセトンアルカミンとの混合物にして其熔融點は一二五六度のことあり又一〇〇度未滿のことありて一定せず



第五表(甲) ウイニールチアセトンアルカミン

同 数	原料	薬品	製器得量
第一	ウイニールチアセトンアルカミン (50%)	ナトリウム マルガム (85%)	45.0
第二	"	一〇%鹽酸 (60%)	41.0
第三	"	水 (50%)	44.0
第四	"	三〇%苛性曹達溶液 (100%)	44.5
第五	"	エーテル (80%)	47.5
合計	250	4250	222.5

第五表(乙) ウイニールヂアセトンアルカミン二二二五瓦を製す

るに要する原料薬品の數量及價格

原料薬品名	數	價	單	備
	量	(圓)	價	考
ウイニールヂアセトンアミン	二五〇	八・五二〇〇	オンス二付	第三表(乙)に據る
三%ナトリウムアマalgam	四、二五〇	二八・六七七一	オンス二付	第四表(乙)に據る
一〇%鹽酸	三、〇〇〇	〇・七三三三	立方一併三付	大正九年五月相場
三〇%苛性曹達溶液	一、〇〇〇	〇・〇五六七	一〇割度三付	〃
エーテル	四〇〇	〇・六二二二	三五割度入	〃
合 計	—	三八・四四九三	—	一回一割の消失を見る
同 收 水	四、一二・五	二七・九四一四	一割度二付	大正九年五月相場
差 引	—	一〇・五〇七九	三・〇五〇〇	—

右第五表(乙)に據ればウイニールヂアセトンアルカミン二二二五瓦を製するに要する原料薬品の價格は十圓五十錢七厘九毛なるか故に一オンスに付きては一圓一八錢七毛なり

(は)アルファ及ベタウイニールヂアセトンアルカミンの混合物より

アルファウイニールヂアセトンアルカミンの製造

前述の如く弱酸性液中に於てナトリウムアマalgamにて還元せられたるウイニールヂアセトンアルカミンはアルファ及ベタの同數異性體の混合物なるか故にベタ化合物を轉位せしめて全部アルファ化合物と爲さる可からず其法即ち内容一、〇〇〇瓦の圓底硬質硝子コルベンを善く銅網を以て覆ひ線狀金屬ナトリウム一〇〇瓦を入れ深く砂浴内に埋め上端にクロールカルチウム管を附せる還流冷却器を装置しフーゼル油より蒸餾して得たる一二五—一三三度の沸點を有する四〇〇瓦のアミールアルコホルの大部分を入るゝ時は直ちに作用し

てナトリウムアミレートとなる可し

於此其ナトリウムアミレートに曩きに前項ろに於て除濕器中に保管せるウイニールデアセトンアルカミン五〇瓦を投入し尙残れる少許のアミールアルコホルにて善く洗ひ落し手早く還流冷却器を附し内容物の沸騰する程度に於て二〇—三〇時間加熱す加熱後は内容物は時に黒褐色となり固結するか故に水浴上に温めて柔軟となし一〇%の鹽酸を以て數回振盪する時はウイニールデアセトンアルカミンは鹽酸鹽となりて水液中に移行するを以て水を蒸發する時は食鹽の結晶と共にウイニールデアセトンアルカミンの鹽酸鹽の結晶を得可し故に前項ろに於て記述せし如く三〇%苛性曹達溶液を加へてウイニールデアセトンアルカミンを遊離せしめ攪拌しつゝ加温してエーテルに移行せしめ脱水後エーテルを蒸餾し去り蒸發皿に入れて除濕器中に放置する時は極めて徐々に結晶を析出す其熔融點一三七度乃至一三八度なり

第六表(甲) アルファウイニールデアセトンアルカミン製造試験成績

同 數	原 料		薬 品				薬品得量
	ウイニールデアセトンアルカミン(アルファ及ベタ混合物)	ナトリウム	アミールアルコホル	一〇%鹽酸	三〇%苛性曹達液	エーテル	
第一 同	五〇(克)	一〇〇(克)	四〇〇(克)	一・八〇〇(克)	六〇(克)	九〇〇(克)	一五(克)
第二 同	五〇	〃	〃	〃	〃	〃	一八
第三 同	五〇	〃	〃	〃	〃	〃	二〇
合 計	一五〇	三〇〇	一二〇〇	五、四〇〇	一八〇	二、七〇〇	五三

第六表(乙) アルファウイニールデアセトンアルカミン五三瓦を製す

るに要する原料薬品の數量及價格

原料薬品名	數量 (kg)	價格 (円)	單價 (円)	備考
ウイニールヂアセトンアルカ ミン(アルファ及ベタ混合物)	一五〇	七〇八四二	一・一八〇七	第五表(乙)に據る 一割の消失を見る 大正九年五月臺灣製糖株式會社より購入し 一二五—一三二のもの約四七%を得たり
アミールアルコホル	一二〇	一・一三四八	二・〇〇〇〇	大正九年五月相場
ナトリウム	三〇〇	一・七三三三	二・六〇〇〇	局方
一〇%鹽酸	五、四〇〇	一・三二〇〇	〇・三三〇〇	〇・三三〇〇
三〇%苛性曹達溶液	一八〇	〇・〇一〇二	一八・五〇〇〇	三五封入
エーテル	二七〇	〇・三一二〇	一八・二〇〇〇	一同に一割の消失を見る 大正九年五月相場
合 計	—	一一・五九四五	—	—

右第六表(乙)に據ればアルファウイニールヂアセトンアルカミン五三瓦を製するに要する原料薬品の價格は十一圓五十九錢四厘五毛なるか故に一オンスに付きては五圓四十六錢五厘一毛なり

四、ベタオイカイン(トリメチールペンツオキシビペリヂン

鹽酸鹽)の製造

(い)ペンツオイールクロリッド

内容二立の乾燥せる丸底コルベンに空氣冷却器を附し其先は毒瓦斯排泄口に連結せるもの、中に五鹽化磷七六七瓦及硫酸除濕器内にて充分乾燥せる安息香酸四五〇瓦を入れ少しく振盪する時は漸々に反應進行し鹽酸瓦斯を放ちて液化す

反應全く終りて後尙暫時水浴上に加熱して反應の完結を助く可し

此反應に於てはペンツオイールクロリッドの外に酸クロール磷を生成するか故に注意し

て分餾し一九〇度以上の餾液を捕集す

第七表(甲) ペンツオイルクロリッド製造試験成績

同 数	原料薬品		製品得量		同 数	原料薬品		製品得量	
	五鹽化燐	安息香酸	ペンツオイル ルクロリッド	同		五鹽化燐	安息香酸	ペンツオイル ルクロリッド	同
第一 同	七六七 <small>(毫)</small>	四五〇 <small>(毫)</small>	四四二 <small>(毫)</small>	四三一	第 四 同	〃	〃	四三六 <small>(毫)</small>	四二〇
第二 同	〃	〃	四四二 <small>(毫)</small>	四三一	第 五 同	〃	〃	四二〇	〃
第三 同	〃	〃	四四二 <small>(毫)</small>	四三一	合 計	三、八三五	二、二五〇	二、一八一	〃

第七表(乙) ペンツオイルクロリッド二、一八一瓦を製するに要

する原料薬品の數量及價格

原料薬品名	數	價 格	單 價	備 考
五 鹽 化 燐	三、八三五 <small>(毫)</small>	二五・一四〇五 <small>(毫)</small>	一 封 裝 二 付	大正九年五月相場
安 息 香 酸	二、二五〇	二四・〇〇〇	〃	〃
合 計	〃	四九・一四〇五	〃	〃

右第七表(乙)に據ればペンツオイルクロリッド二、一八一瓦を製するに要する原料薬品の價格は四十九圓十四錢五毛なるか故に一封度に付きては十圓十三錢九厘なり

(ろ)粗製ベタオイカイン及其精製

轉位を行はしめて得たるアルファウイニールデアセトンアルカミンの結晶を一〇%の純鹽酸を以て中和し水浴上に蒸發乾涸せしめ尙陶土板に塗布し充分乾燥し除濕器中に保存す以上の方法を以て得たる鹽酸鹽を丸底コルペンの口に還流冷却器を有するものゝ中に入れ相當量のペンツオイルクロリッドを加へ油浴上に静かに加熱し油浴の溫度一七五度と

なれば内容物は反應して透明の液體となる於此加熱を止め冷却せしむ

次に内容三立の丸底コルベンに移し一〇倍量の水を加へ水蒸氣を通して蒸餾する時は内容に次第に白色結晶の安息香酸を析出す可し而して安息香酸の大部分蒸餾し終れば冷却するを待ちて二回エーテルにて振盪し水液を蒸發乾涸し析出せる結晶は陶土板に塗布して乾燥し可及的少許のアルコホルに溶解し一回濾過し再三善くエーテルにて洗ひ注意して乾燥する時は殆ど一回の結晶にて純品を得可し其熔融點は二六八度なり

第八表(甲) ベタオイカイン製造試験成績

同 數	原料			製品		
	アルファウイニール ヂアセトンアルカミン	一〇%鹽酸	ベンツオイ ルクロリツド	アルコホル	エーテル	製品得量
第一回	一〇〇 <small>(克)</small>	二六 <small>(克)</small>	一〇〇 <small>(克)</small>	一〇〇 <small>(克)</small>	二〇〇 <small>(克)</small>	一四 <small>(克)</small>
第二回	二〇	五二	二〇	二八〇	六〇〇	三〇
第三回	二〇	五二	二〇	二八〇	六〇〇	三二
合計	五〇	一三〇	五〇	六六〇	一、四〇〇	七六

第八表(乙) ベタオイカイン七六瓦を製するに要する原料薬品の數量及價格

原料薬品名	數	價 格	單 價	備 考
アルファウイニールヂアセトンアルカミン	五〇 <small>(克)</small>	一〇・九三八二	五・四六九一	第六表(乙)に據る
一〇%鹽酸	一三〇	〇・〇三一七	〇・三三〇〇	大正九年五月相場
ベンツオイロリツド	五〇	一・一二六六	一〇・一三九〇	第七表(乙)に據る
純アルコホル	六六〇	二・二〇〇〇	一・五〇〇〇	大正九年五月相場
純エーテル	一、四〇〇	五・六〇〇〇	一・八〇〇〇	〃
合計	一	一九・八九六五		

右第八表(乙)に據ればベタオイカイン七六瓦を製するに要する原料薬品の価格は十九圓八十九錢六厘五毛なるか故に其一オンスに付きては六圓五十四錢四厘九毛となる尙回收安息香酸の量及當然回收し得可きアルコホル、エーテルの價を差引けば尙幾分の安價となる可し

大正九年六月

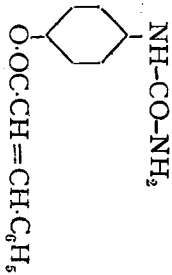
五 エルボン製造試験成績

技師 村山 義温
技手 青山 新次郎

結核性疾患に用ひらるゝ醫藥にグアヤコール、クレオソート及其誘導體あり又結核病者の解熱劑としてピラツォロン竝にパラアミノフェニール誘導體ありと雖未だ充分に治療の効果を擧ぐるに至らざるを以て此方面に於ける新藥の出現は年と共に旺盛なり

近來瑞西國バーゼル化學工業會社はエルボンなる新藥を本邦に輸入し其販路を擴張しつゝありしか治療界の需用は漸次増加の傾向ありと云ふ

同社の報告に據れば結核性解熱劑としては従來行はれたるものに比して優秀なりとす
エルボンは同社の報告書に據るときは其化學名をチンナモイルパラオキシフェニール尿
素 Cinnamoyl-p-oxypyhenyl harnstoff と云ひ次の如き構造式



を有し輕き白色の無味無臭の針狀結晶をなし熔融點二〇三—二〇五度なり

本品の製造法に關しては先きに慶松藥學博士大正六年十二月の滿洲藥學會々報に發表さ

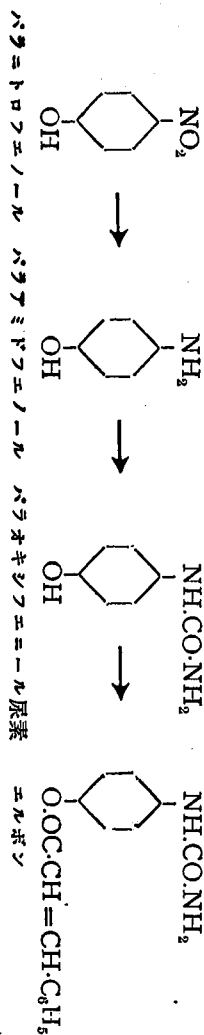
れたり其要旨左の如し

硫酸パラアミドフェニールにチアン酸加里を作用せしめてパラオキシフェニール尿素を製し之に桂皮酸クロリドを作用せしめてチンナモイルバラオキシフェニール尿素を製し其熔融點を二〇四度とし其他の性状をバーゼル會社の報告書と比較して同一物質なりとせり

當所に於てはクレオソート、グアヤコール等の製造方法の調査に次てエルボンに關する製法も亦調査しつゝありしかバラニトロフェニールを原料とする慶松博士の發表されたるものを適當なりとし尙詳細其方法に就て實驗し且其使用藥の製法をも調査して遂に相當の價格を以て製出し得らるゝに至りしを以て茲に之を發表することとせり

當所に於ける製造方法はグアヤコール製造の際に得らるゝ副産物バラニトロフェニールナトリウム(フェナセチンの原料)に硫化曹達、硫黄及水を混して熱しアルカリ性還元を施行してバラアミドフェニールとなし次に此アミドの硫酸鹽にチアン酸カリウムを作用せしめてバラオキシフェニール尿素を製し之に苛性曹達溶液の存在に於て桂皮酸クロリドを作用せしめてエルボンを製了す

本法に據る化學的變化を示せば左の如し



製造工程を左の數章に分ちて記述すへし

第一章 硫酸バラアミドフェニールの製造

第二章 チアン酸カリウムの製造

第三章 バラオキシフェニール尿素の製造

第四章 桂皮酸の製造

第五章 桂皮酸クロリドの製造

第六章 粗製エルボンの製造

第七章 粗製エルボンの精製

第一章 硫酸バラアミドフェニールの製造

還流冷却器と排出口とを備へたる鐵製の釜に硫化曹達粉末關東酸曹會社製品一六六七瓦水五立硫黄五六七瓦を入れ直火にて熱しバラニトロフェニールナトリウム(大正七年六月二十八日官報フェナセチン製造試験成績報告參照)一、〇〇〇瓦を數回に分ちて投入し沸騰せしむること約一六時間冷後内容物を一旦速かに濾過し濾液に炭酸瓦斯を通する時は硫化水素を發生しつゝバラアミドフェニールを析出するか故に充分に析出せしめたる後吸引濾過し沈澱は一立の水中に投入して混攪し更に吸引濾過して水分を去る其量五一四・一七瓦なり

斯くして得たる濕潤せるバラアミドフェニールは其量に應じて相當量の一〇%硫酸を加へ温時濾過して蒸發する時は硫酸鹽を析出するを以て冷後吸引濾過し少量の冷水にて洗滌す灰色の結晶にして得量五一四・一七瓦なり原料バラニトロフェニールナトリウム($C_6H_5ONa \cdot NO_2 +$

2H₂O)に對して五一・四二%計算量に對して六四・二一%に當る

分解に使用せる炭酸瓦斯は計算に便ならしめんかために石粉及硫酸を用ひて發生し毎回石粉六〇〇〇瓦硫酸三八立を使用したれども實際工業上には木炭又は其他の方法によりて廉價なる炭酸瓦斯を使用するを可とす

第一表(甲) 硫酸バラアミドフェノール製造試験成績

第 一 回	第 二 回	第 三 回	第 四 回	第 五 回	第 六 回	平 均	原 料 及 藥 品		製 品 得 量	
							硫酸バラアミドフェノール	硫酸	硫酸バラアミドフェノール	硫酸
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一〇%硫酸	四八五	四六〇	
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	硫酸曹達	五〇〇	五七〇	
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	硫酸	五〇〇	四九〇	
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	硫酸	五〇〇	四八〇	
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	硫酸	五〇〇	四六五	
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	硫酸	五〇〇	四六五	
一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	一、〇〇〇	硫酸	五〇〇	四六五	

第一表(乙) 硫酸バラアミドフェノール五一・四・一七瓦の製造に關する

原料及藥品の數量及價格

品 名	數 量	價 格	備 考
バラニトロフェノールナトリウム	一、〇〇〇	一、六三七	バラニトロフェノールナトリウムの單價
硫酸曹達	一、六六七	〇、二二二	は當所報告(大正七年四月二十七日官報)
硫酸	五六七	〇、一一三	合成グアヤコール製造試験成績報告參照)
硫酸	四、〇四一・七七	〇、四九四	一)封度二十五錢硫酸(六五度)一)封度五錢
硫酸	六、〇〇〇	一、五二〇	八)風曹達灰一)封度四錢五厘曹達一)封度
石粉	一	三、九八六	度十一錢として算出せり
合 計			大正九年十月下旬調査以下同斷

右第一表(乙)に據れば硫酸バラアミドフェニール五一四・一七五の製造に要する原料及藥品の價格は參圓九拾八錢六厘にして一封度の價格は參圓四拾八錢九厘なり

第二章 チアン酸カリウムの製造

チアン酸カリウムの製法は種々あれどもクレム氏 Carl Clemm (A66,382) エルドマン氏 Hugo Erdm ann (B, 26, 2460) を最も適當なりと信し之に準據し製造したり

チアン酸カリウムの製造に用ふる黃血鹽はナトリウムの存在せざるを要し又炭酸カリウムは硫酸の反應なきを要す故に茲には品質の均一を期せんかため日本藥局方の炭酸カリウムを使用したり

即ち黃血鹽を鐵皿に入れ砂浴上に熱して水分を去り尙一時間一二〇度に乾燥し粉末となしたるもの二四〇瓦を取り乾燥炭酸カリウム粉末一二〇度にて乾燥す(九〇瓦と能く混和して鐵製坩堝に入れ直火にて強熱し熔融せしめ時々混攪して其一滴を取り殆ど無色透明となるを度とし一二〇度に乾燥せる鉛丹六〇〇瓦を徐々に投入攪拌し全部投入後内容を固結せざる内に速かに鐵板上に傾瀉し碎きて粉末となす此操作は濕氣を吸收せざる様速かなるを要す之を一〇%の無水メチールアルコールを加へたる八〇%のアルコール(比重〇・八四五、一度九〇〇瓦を加へて一〇分間温浸瀧過し氷冷す此操作を結晶の析出せざる迄反覆し最初と最後の結晶より各〇・六瓦を取り前回に得たる硫酸バラアミドフェニールを尙一回水より再結晶精製せるもの一瓦及水八瓦を以てバラオキシフェニール尿素を製し其熔融點一六〇度以上のものを得らるゝチアン酸カリウムを以て適合品となし其中間を全部採用せり熟練する時

は析出せるもの全部適合品にして温浸は六回にして足る即ちアルゴホル五・四立を要す
 結晶は吸引濾過し可及的アルゴホルを去り一〇〇度に乾燥す光輝ある結晶をなし得量一
 三七六瓦にして黄血鹽無水に對して五七三三%計算量に對して四三三六%に當る母液は蒸
 餾してアルゴホルを回收し其比重を測定し更に水を加へて比重〇・八四五(一五度)となす時は
 前同と同様に浸出に用ひ得へし即ち一回の母液を蒸餾して比重〇・八三六(一五度)のもの四・九
 立を得之に二三九瓦を加へて比重〇・八四五のもの五・一三九立を得たり即ち回收率は九五・一
 七%に當る

第二表(甲) チアン酸カリウム製造試験成績

回数	原料及藥品使用量	製品得量
第一回	黄血鹽 二四〇(瓦)	チアン酸カリウム 一三二(瓦)
第二回	炭酸カリウム 九〇	一三五
第三回	二四〇	一三〇
第四回	二四〇	一四一
第五回	二四〇	一五〇
平均	二四〇	一三七・六

第二表(乙) チアン酸カリウム一三七六瓦の製造に要する原料及

藥品の數量及價格

品名	數量	價格	封單	備考
黄血鹽	二七六(瓦)	〇・五八三	〇・九五〇	含水物として計上せり
炭酸カリウム	九〇	〇・二〇〇	一・〇〇〇	
鉛丹	六〇〇	〇・四二七	〇・三二〇	

八〇%アルコール 二四三銖 〇・二九七 〇・五五〇 五%の損失として計上す
 無水メチールアルコール 二七銖 〇・〇八四 一・四〇七 五%の損失として計上す自製
 合 計 一・五九一

右第二表(乙)に據ればチアン酸カリウム一三七六瓦の製造に要する原料及薬品の價格は一圓五十九錢一厘にして一封度に換算する時は五圓二十錢三厘となる

第三章 バラオキシフェニール尿素の製造

硫酸バラアミドフェニール粉末二〇〇瓦を水一・六立に溶解し置きチアン酸カリウム一〇三瓦を一頓に加へて急速に攪拌する時は少時にして發熱し泥状となるか故に充分に攪拌して冷後吸引濾過し少量の冷水にて洗滌す得量一八〇瓦にして帶褐灰色を呈し約一六六度にて熔融す原料硫酸バラアミドフェニールに對して九〇%計算量に對して九三・五五%に當る

本品の製造に於てチアン酸カリウムの品質劣等なる時は混在する炭酸カリウム及チアンカリウムによりて粗悪なる製品を得べく殊にチアンカリウムの存在は反應の際チアン水素を發生するか故に注意すへし

第三表(甲) バラオキシフェニール尿素製造試験成績

第一	第二	第三	第四	第五	平均
同	同	同	同	同	同
硫酸バラアミドフェニール	二〇〇	二〇〇	二〇〇	二〇〇	二〇〇
チアン酸カリウム	一〇三	一〇三	一〇三	一〇三	一〇三
原料及藥品使用量	二〇〇	二〇〇	二〇〇	二〇〇	二〇〇
製品得量	一九〇	一八〇	一七五	一八〇	一八〇

第三表(乙) バラオキシフェニール尿素一八〇瓦の製造に要する原

料竝に薬品の數量及價格

品名	數	價	單價
硫酸パラアミドフェニール	二〇〇	一・五五	三・四八九
チアン酸カリウム	一〇三	一・一九一	五・二〇三
合 計	—	二・七四二	—

右第三表(乙)に據ればバラオキシフェニール尿素一八〇瓦の製造に要する原料及薬品の價格は二圓七十四錢二厘にして一封度の價格は六圓八十五錢五厘なり

第四章 桂皮酸の製造

桂皮酸の製造にはベンツアルクロリド醋酸曹達とによる馬獅子アニリン曹達會社の特許(D.R.P.17467)あれとも本報告に於ては所謂パーキン反應による製法を採用したり即ちベンツアルデヒード(沸點一五〇—一九〇度のもの)一〇〇瓦を無水醋酸曹達五〇瓦無水醋酸一五〇瓦と共に還流冷却器を装して一八〇度の油浴中に加熱すること一六時間冷後二〇%の曹達灰溶液を加へて微アルカリ性となし水蒸氣蒸餾に附し未反應のアルデヒードを蒸餾し去り殘留液は熱時濾過して放冷し冷後濾液に硫酸を加へて桂皮酸を析出せしめ吸引濾過して少量の水にて洗滌し乾燥す得量九七四瓦にして約一三〇度にて熔融す即ち原料ベンツアルデヒードに對して九七四%計算量に對して六九七八%に當る

回収したるアルデヒードは靜置して水と分離し平均二五・八瓦を得之を蒸餾して一五〇—一九〇度のもの八七%即ち二二・四五瓦を回収し得へし

キシクロール燐を冷却器を用ひて採集し最早餾出せざるに至りて(油浴の温度約一〇〇度冷却器を去り新たなる受器を蒸餾コルペンに直結し速かに桂皮酸クロリドを蒸餾すへし二〇—三〇耗の氣壓に於て一四〇—一五〇度にて餾出し蒸餾後漸次に着色し且之を冷却する時は熔融點三五度を示す結晶を得へし得量二一〇瓦にして桂皮酸に對して一〇五%計算量に對して九三四%に當る

五表(甲) 桂皮酸クロリド製造試験成績

第 一 第 二 第 三 第 四 第 五 平 均	原 料 及 藥 品 使 用 量		製 品 及 副 産 物 得 量	
	桂 皮 酸 二〇〇(瓦)	五 鹽 化 燐 三〇〇(瓦)	桂皮酸クロリド 二一〇(瓦)	オキシクロール燐 一九五(瓦)
第一回	二〇〇	三〇〇	二一〇	一九五
第二回	二〇〇	三〇〇	二一〇	一九〇
第三回	二〇〇	三〇〇	二一〇	二〇〇
第四回	二〇〇	三〇〇	二一〇	一九〇
第五回	二〇〇	三〇〇	二一〇	二〇〇
平均	二〇〇	三〇〇	二一〇	一九五

第五表(乙) 桂皮酸クロリド二一〇瓦の製造に要する原料及藥品の

數量及價格

品 名	數 量	價 格	單價(封度)
桂 皮 酸	二〇〇(瓦)	五・三五九	一・二〇五九
五 鹽 化 燐	三〇〇	二・一三三	三・二〇〇
合 計	—	七・四九二	—

右第五表(乙)に據れば桂皮酸クロリド二一〇瓦の製造に要する原料及藥品の價格は七圓四十九錢二厘にして一封度に換算する時は十六圓〇五錢四厘となる

第六章 粗製エルボンの製造

攪拌器を装置せる三頸コルベンにパラオキシフェニール尿素一三五瓦一〇%苛性曹達溶液九六八瓦を入れ外圍を水を以て冷却攪拌しつゝ桂皮酸クロリド一八九瓦をエーテル二〇〇瓦に溶解せるものを徐々に滴化し滴加後尙暫時攪拌す此操作に約一四時間を要す内容を吸引濾過し生成したる粗製エルボンは多量の水中に投入し能く混攪して水の著色せざるに至り沈澱を採取す帶褐色の粉末にして約一九七度にて熔融し得量一〇二六瓦にしてパラオキシフェニール尿素に對して九三三三%計算量に對して五〇三一%に當る

濾液及洗液は合併し少しく蒸發したる後之に二〇%稀硫酸を加へ桂皮酸を析出せしめ回収す帶褐色なれども融點約一三二度にして直ちに桂皮酸クロリドの製造に用ふるを得へし
回收量八六瓦なり

第六表(甲) 粗製エルボン製造試験成績

第 一 第 二 第 三 第 四 第 五 平 均	原 料 及 薬 品 使 用 量		製 品 及 同 收 品 得 量	
	パラオキシフェニール尿素 苛性ナトロン 十%	桂皮酸クロリド	エーテル 二〇%硫酸	粗製エルボン 同收桂皮酸
第一 同	一三五	一八九	二〇〇	九〇
第二 同	一三五	一八九	二〇〇	九五
第三 同	一三五	一八九	二〇〇	一二〇
第四 同	一三五	一八九	二〇〇	一一八
第五 同	一三五	一八九	二〇〇	九〇
平均	一三五	一八九	二〇〇	八六

第六表(乙) 粗製エルボン一〇二六瓦の製造に要する原料並に製品

の數量及價格

品名	數量	價格	單價(封度)
バラオキシフェニール尿素	一三五(量)	二〇五七	六・八五五
苛性曹達	九六・八	〇・〇二四	〇・一一〇
桂皮酸クロリド	一八九・〇	六・九三二	一六・五〇四
エーテル	二〇〇・〇	〇・三八〇	二一・四〇〇
硫磺	九〇・〇	〇・〇一一	〇・〇五五
合計		九・四〇四	
同收桂皮酸	八六・〇	二・三〇五	一二・〇五九
差引		七・〇九九	

右第六表(乙)に據る時は粗製エルボン一〇二・六瓦の製造に要する原料及藥品の價格は七圓〇九錢九厘にして一封度は三十一圓十三錢六厘なり

第七章 粗製エルボンの精製

粗製エルボン一〇〇瓦を骨炭一五〇瓦アルコホル三立と二時間煮沸し温に乗して濾過し尙コルベンに五〇〇の蚝のアルコホルを加へ温めて濾過し濾液を冷却する時は白色の針狀結晶を得へし之を吸引濾過して尙一回五〇〇の蚝のアルコホルにて洗滌する時は白色の二〇三―二〇五度にて熔融するエルボンの針狀結晶を得へし得量六八・二五瓦にして水に不溶アルコホル其他の溶劑に對する性質等パーゼル工業會社の報告と全く同様なり

次に其母液は粗製エルボン六七〇瓦分を合併しアルコホルを蒸餾して濃厚となす時は褐色の針狀結晶(融點二〇四度)一一五瓦を得たり之をアルコホル三・四五立骨炭一六七瓦を加へて同様に處理して精製したるに精製エルボン七九瓦を得たり

即ち母液より一回當り一・八瓦の精製エルボンを採取し結局一〇〇瓦の粗製エルボンよりアルコホル四・六四二五立骨炭一七五七瓦を用ひて八〇〇五瓦即ち八〇〇五%の精製エルボンを得る理なり

第七表(甲) 粗製エルボン精製成績

品名	数量	價	精製		備考
			第一回品	母液ヨリ得タル分	
粗製エルボン	一〇〇 <small>(瓦)</small>	六・九一九	六八・〇〇 <small>(瓦)</small>	一一・八 <small>(瓦)</small>	七九・八〇 <small>(瓦)計</small>
アルコホル	四六四・二五 <small>立</small>	〇・六六〇	六五・〇〇	一一・八	七六・八〇
骨炭	三五・一四	〇・一五六	七〇・〇〇	一一・八	八一・八〇
合計	一	七・七三八	七〇・〇〇	一一・八	八一・八〇
平均	一〇〇	一五〇	六八・二五	一一・八	八〇・〇五

第七表(乙) 粗製エルボン八〇〇五瓦の製造に要する原料及藥品の數量及價格

品名	数量	價	單價(封度)	備考
粗製エルボン	一〇〇 <small>(瓦)</small>	六・九一九	三一・一三六	
アルコホル	四六四・二五 <small>立</small>	〇・六六〇	〇・六四〇	損失量一〇%として計上す
骨炭	三五・一四	〇・一五六	一・九九一	損失量二〇%として計上す(自製)
合計	一	七・七三八		

右第七表(乙)に據れば精製エルボン八〇〇五瓦の製造に要する原料及藥品の價格は七圓七十三錢八厘にして一オンス(二五瓦)に換算する時は二圓四十一錢七厘となる

大正九年十一月

六 鹽酸コカイン製造試驗成績(第二回報告)

技師 石川 靜逸

技手 原 薫

囑託 土田 律

同 高松 吉太郎

コカ葉より鹽酸コカインを製造する試驗は曩に當所に於て遂行し其試驗成績は大正六年五月二日の官報に登載して之を發表したり爾來一回の仕込量を二倍半に増加して引續き試驗を行ひ且其製法に於ても多少改良を加へて良好の成績を得たるのみならず本製造業の副産物たる桂皮酸及安息香酸の分離法竝に收得量に關しても亦略ほ其利用の目的を達し得たるを以て茲に第二回報告書を作成し以て再び此等の成績を陳述せんと欲す

第一 原料

本製造試驗に於て使用したる原料も亦前回に同しく瓜哇産の「コカ葉」にして搗きて粗末となし麻袋に包装したるものを大正八年一月竝に同五月の二回に分ち講入したるものに屬し其總量二〇〇斤なり而して瑞西藥局方記載の方法に従ひ試驗を施行して得たるコカアルカロイドの含量甲は一・二%にして其購入價格一封度に付三十八錢なり乙はアルカロイドの含量一・〇%にして其購入價格一封度ニ付二十九錢九厘なり以下アルカロイド含量一・二%のものを甲號コカ葉同しく一・〇%のものを乙號コカ葉と稱すへし

前回の製造試験に於ては右コカ葉を更に搗碎して細末となし使用したれども試験の結果其の必要なきに由り今回の試験に於ては粗末の儘之を使用したり

次に第三種の原料としては新たに臺灣産コカ葉を使用したり曩に當所に於て大正六年五月二日の官報を以て鹽酸コカイン製造の有利なるを發表するや在横濱株式會社阿部商店に於ては臺灣嘉義廳下に地をトしてコカ樹を栽培し本邦産コカ葉を以て鹽酸コカイン製造の事業を經營せんことを計畫せしか既に昨年度に於て苗木の植付を了したる地積六八甲步約二〇萬坪に上り尙本年度に於て植付くへき豫定の地積前年度の約二倍なりと云ふ其の栽培方法採葉方法等の事項に至りては今後の經驗に徴すべきものなるへしと雖ども此業事にして果して成效するに於ては本邦に於ける醫藥品自給足の爲め貢獻する所少なからざるへし依て當所に於ては本邦産の原料に就きても鹽酸コカイン製造試験の必要を認め阿部商店に照會したるに幸にも同商店の厚意に由り同商店が臺灣に於て採取したる乾燥コカ葉を四〇斤の寄贈を受けたるに由り之に就きて試験を施行し以て本品が其品質優良にして充分に鹽酸コカインの製造用に適することを明かにするを得たり

右臺灣産コカ葉は乾燥葉を搗き粗末となしたるものにして新鮮なる綠色と一種の香氣とを有し之を瓜哇産の輸入品に比すれば其色澤遙に鮮麗なり搗碎の程度は瓜哇産に比すれば著しく粗大にして葉の主脈及葉柄は葉體より分離したる儘其原形を保有し間々其葉體の半は破碎せられずして殘存せるものあり之に就き瑞西藥局方記載の方法に従ひ總アルカロイドの定量分析を施行したるに其含量一六%なり而して本品より抽出したるコカアルカロイ

ドは非結晶性にして瓜哇産ココ葉の夫れと全然其性質を同ふするものなり

第二 製造方法

鹽酸コカインの製造は左の六段に分ち施行したり

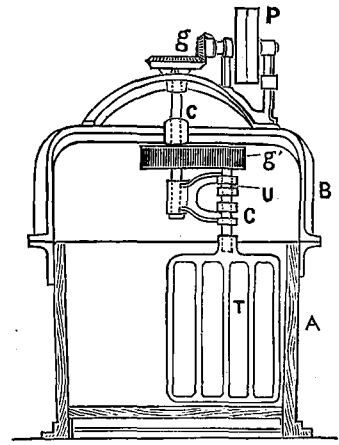
- 一、粗製コカアルカロイドの抽出
- 二、粗製コカアルカロイドの分解即ち鹽酸エクゴニンの製造
- 三、鹽酸エクゴニンメチルエステル製造
- 四、コカイン鹽基の合成
- 五、鹽酸コカイン製造試験成
- 六、副産物たる桂皮酸竝に安息香酸の製造

(一) 粗製コカアルカロイドの抽出

本段に於ては原料たるココ葉をアルカリ液を以て濕潤し石油を用ひて總アルカロイドを浸出するの作業を營むものにして其方法次の如し但し製造一仕込の量としてはココ葉五〇斤を使用したり

(イ)アルカリ液を以てココ葉を浸潤せしむる操作 第一圖はココ葉をアルカリ液を以て濕潤せしむるに使用する装置なりAは直徑四〇吋高さ三〇吋内容約四〇〇立の木槽にして之にCなる回轉軸を具備する榘槁Bを固定す調車P及齒車gに由り回轉せしむるときはTなる回轉子の上部に存する齒車gはC軸の下方に存する齒車と噛み合ひ爲めにはTはH軸を中心とせる小回轉を行ひつつC軸を中心とせる大回轉所謂惑星的运动を營爲し槽内の物質

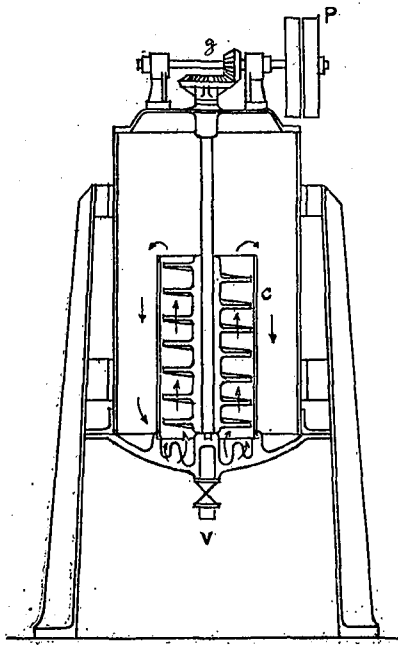
第一圖



を極めて親密に混和せしむるものなり即ち原料ココ
 葉粗末五〇斤を數回に分ちて本器に取り其都度豫し
 め加温したる一〇%曹達灰溶液(全量一〇〇立を使用
 せり)を注加しつゝ回轉を營ましむるときは數分時間
 にして全質均等に濕潤せらるゝに至るへし

(ロ)ココ葉の石油浸出法 茲に於て之を第二圖に示
 すか如き高さ六四吋直徑三〇吋内容約五〇〇立にし

第二圖

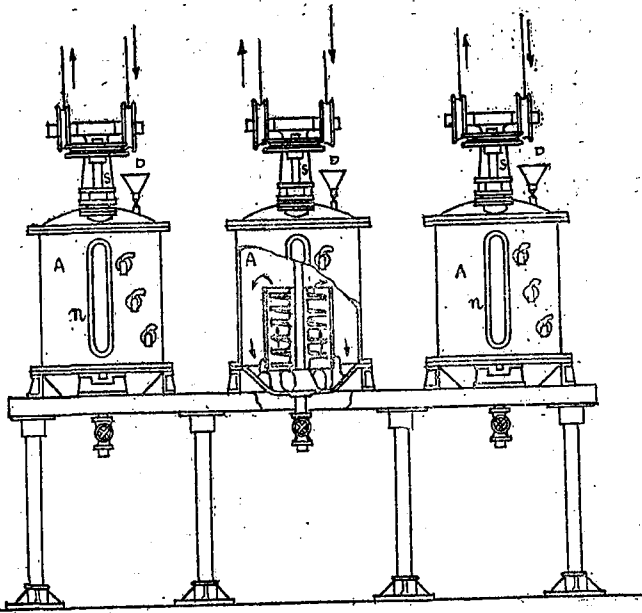


て全部鐵製の攪拌機附浸出器中に投入し之に石油四〇〇立を注加し調車P及齒車gに由り
 其内部に固定したる上方開放し下底部に數箇の孔口を有する圓嚙C内の螺旋揚水機を回轉
 せしむるときは此回轉に由りココ葉は石油中に浮游しつゝ絶えず矢を以て示せる方向に烈
 しく流動し爲めにココ葉中のアルカロイ
 ドは完全に石油中に浸出せらるゝに至る
 へし浸出に要する時間は約四時間とす浸
 出を終りたるココ葉及石油の混和物は攪
 拌浸出器の下底に在るヴァルブVを開きて
 先つ適宜の器内に流入せしめ更に之を麻
 又は木綿製の布袋に移して石油を充分滴
 下せしめたる後尙ココ葉に附着吸收せら

れたる石油分は壓搾機又は遠心分離器を用ひて之を分離採取せり(此他布袋内の殘渣を取出し多量の水を注加して攪拌し放置し其殘渣を沈澱せしめ石油分は之を浮上せしめて分離するの一法あり)

(ハ)コカアルカロイドの轉溶 而して茲に分離したるアルカロイド含有の石油は第二圖に於て示せる攪拌機附き浸出器と殆ど同一の型式に製作せる全部木製の攪拌器に移し一%稀鹽酸二〇立と共に三〇分間烈しく攪拌す然るときは石油中のアルカロイドは悉く鹽酸中に轉溶するも此際毎常夥しき乳狀液^{エムルシオン}を構成し爲めに石油と鹽酸水との分離困難なるに遭遇すへし是れ主としてコカ葉中天然に含有する一成分たるコカ蠟か一旦アルカロイドと共に石油中に浸出せらるゝも之を鹽酸水と共に攪拌するに當り粉末狀となりて析出し石油と鹽酸水との間に介在して乳狀液^{エムルシオン}構成の原因を爲せるに由るものにして浸出操作中免かるへからざる一障害なりとす而して之に對する處理方の巧拙如何はアルカロイドの得量に至大の關係を有し本法に於るコカイン製造の損益此一點に懸るの觀あるか故に石油と鹽酸水との分離は可及的精密に之を行はざる可からず而して其法は下層の鹽酸水採取の後乳狀液^{エムルシオン}の部分は之を適宜の器瑛瑯を施したるバケツ最も適當なり)に分取し約一時間水浴上に温め靜置して充分之を分離せしむ可し此際尙乳狀液^{エムルシオン}の分離困難なるに遭遇せる場合には加熱しつゝ硝子棒又は適宜の器を用ひ軽く之を攪拌し其分離をして完全ならしむるに勉むべきなり(コカ蠟は此乳狀液^{エムルシオン}より分離して得たる石油を氷を以て冷却するときには結晶狀となり析出するか故に濾過壓搾して容易に之を採取することを得へし斯くして分離し得たる下層の鹽酸水は

第三圖



サイホンを以て之を分取し前の鹽酸水に合併して之に曹達灰溶液を注加してアルカリ性となし再び三〇立の新しき石油と共に振盪して其中にアルカロイドを轉溶せしめて之を分取し繼て此石油に更に約一〇立の稀鹽酸を加へて振盪しアルカロイドを再び其中に轉溶せしめて之を分取したる後最後に此液に曹達灰溶液を注加してアルカリ性となすときはアルカロイドは粘稠なる暗色飴狀の物質となり茲に析出するなり

(三)粗製コカアルカロイドの採取 然れどもアルカロイドは尙稍多量の無機鹽類其他雜分を含有するを以て之を母液と共に第三圖に於て示すか如き攪拌器中に容れ約二立のクロ、フォルムと共に攪拌振盪して其中に轉溶せしめ之を精製したり即ち第三圖は一箇の鐵製支臺上に三箇の攪拌器を並列せしめたるものにして混攪すべき液の分量如何に依り其一箇二箇又は三箇を任意に使用し得る様装置したるものなり攪拌槽 A A A は各高さ一八吋直徑一五吋内容約五〇立にして全部銅製なり而して内面は鍍錫を施しコックを有する仕込口及 D 軸を具ふる蓋に由り密

閉せられ槽の側面には珉ガラスを具ふ其内部の構造は第三圖中央の槽に於て示すか如く
 上文第一圖の攪拌機と全く同一にして唯本器に於ては内部の圓嚙並に螺旋揚水機か鉋金製
 なるを以て異れりとするのみ即ち曹達灰溶液に由り沈澱せしめたる飴狀の粘稠なるココア
 ルカロイドを母液と共に第三圖の攪拌器に收容し之に約二立のクロ、フォルムを加へて攪拌
 すること約一時間の後之を静置しクロ、フォルム層を分取し蒸餾法に據り之を回收するとき
 は淡褐色證明にして水飴に類する外觀を呈し夾雜分少なき粗製ココアルカロイドを殘留す
 へし本文粗製ココアルカロイドの浸出に供用する石油は之れを反覆使用すること五―六回
 に及へは漸次褐色となりアルカロイド抽出の用に供し難きに至る之を精製するには石油一
 ○罐約一八〇立に對し蒲原粘土一貫目を加へ攪拌し静置すれば夾雜物は粘土の爲めに吸收
 せられ清澄となり再びアルカロイド抽出の能力を回復す而して一回使用したる粘土も亦之
 を乾燥せしむれば更に一―二回は反覆使用に耐ふるものなり但其吸收作用は新鮮なるもの
 に比すれば稍劣等なるを免かれす

以上の方法に據り甲號ココ葉一〇〇盞アルカロイド含量一・二%を用ひ之を二〇回に分
 ちて試験を行ひ之に由て得たる成績を表示すれば左の如し

A 瓜哇産甲號ココ葉

第一表(甲)粗製ココアルカロイド製造試験成績

試験回数	ココ葉使用量(盞)	粗製ココアルカロイド得量(瓦)	粗製アルカロイド得量%
第一回	五〇〇	五八三・〇	一・一七
第二回	五〇〇	六一一・〇	一・二二

第三回	五〇〇	五八四・〇	一・一七	第一三回	五〇・〇	五八八・〇	一・一八
第四回	五〇〇	五三三・〇	一・〇七	第一四回	五〇・〇	四三〇・〇	〇・八六
第五回	五〇〇	六七七・〇	一・三五	第一五回	五〇・〇	六五三・〇	一・三一
第六回	五〇〇	五二九・〇	一・〇六	第一六回	五〇・〇	五二四・〇	一・〇五
第七回	五〇〇	六二一・〇	一・二四	第一七回	五〇・〇	六四〇・〇	一・二八
第八回	五〇〇	五〇一・〇	一・〇〇	第一八回	五〇・〇	六五〇・〇	一・三〇
第九回	五〇〇	五五九・〇	一・二二	第一九回	五〇・〇	四七一・〇	〇・九四
第一〇回	五〇〇	五七七・〇	一・一五	第二〇回	五〇・〇	五〇五・〇	一・〇一
第一一回	五〇〇	四九六・〇	〇・九九	合計	一・〇〇〇・〇	一一・三一五・〇	一・一三
第一二回	五〇〇	五八三・〇	一・一七	平均	五〇・〇	五六五・八	一・一三

右第一表の(甲)に據れば二〇回の製造試験に於て各一回仕込量五〇斤のコカ葉アルカロイド含量一・二%のものより製出し得たる粗製コカアルカロイドは平均五六五・八瓦にして原料に對しては一・二三%に相當し試験回数二〇回分のコカ葉合計一・〇〇〇斤(約一噸)に對する總得量は一一三一・五瓦なり

同(乙) 粗製コカアルカロイド一一三一五瓦の製造に要する原料並藥

品の數量及價格

品名	數量	價格	單價(封度ニ付)	備考
コカ葉	一・〇〇〇	八四四・三六〇	〇・三八〇	大正八年一月購入
曹達灰	二四九	一七・八一	〇・〇六九	同 大正八年十一月購入
石クロ、フォルム	二〇〇	八九・〇〇〇	四・四五〇	同 大正八年十一月購入
鹽酸(日本藥局方)	二〇	三〇・〇〇〇	一・五〇〇	同 同收時の損失量のみ計上
蒲原粘土(石油精製用)	四五	一〇・八〇〇	〇・四二〇	同 大正八年十一月購入
合計	一・一五	一・〇〇七・二四一	一・〇六〇	同

右第一表の(乙)に據れば粗製コカアルカロイド一、三一五瓦甲種コカ葉一、〇〇〇斤より得らるゝ量の製造に要する原料並に薬品の價格は合計一千七圓二十四錢一厘にして粗製コカアルカロイド一瓦に付ては八錢九厘なり

(二) 粗製コカアルカロイドの分解即ち鹽酸エクゴニンの製造

瓜哇産コカ葉より抽出して得たる粗製コカアルカロイドは淡褐色澄明水飴狀の物質にして主としてチンナミールコカインより成れるものなり而して之より鹽酸コカインを製するには既に本製造試験第一回の報告書に於て説述せられたるか如く所謂半合成的の方法に據るを以て最も捷徑有利なりとす故に今回の試験に於ても亦該方法に準據し先づ此粗製コカアルカロイドに鹽酸を作用せしめて之を分解し其分解成績物中より鹽酸エクゴニンを分離採取し之を半合成的製法の基本的材料に供して順次之れよりコカインを合成したり而して其製法は以下述ぶる所の如く尙前項の試験と本項の試験とをして其連絡を保たしめんか爲め上表第一表の甲に於て示したる如くコカ葉五〇斤より抽出して得たる粗製コカアルカロイドを本試験毎一回の仕込量となし都合二〇回試験を遂行せり從て其仕込量毎回不同にして即ち其量四三〇瓦乃至六七七瓦なり

(イ) 酸性物質の採集 粗製コカアルカロイドは先づ之を二倍半量の日本薬局方鹽酸に溶解せしめ更に鹽酸と同容量の水を加へて稀釋し還流冷却管を裝したるコルペンに取り重湯煎上に加熱するときは漸次に分解して溷濁を呈し帯黒褐色となる加熱を持続すること約一時間及へば油狀の物質を析出し液色稍淡明となる此に於て之を水浴中に冷却すれば油狀の

物質は器底に沈降するを以て上清液を傾瀉し沈底物は水を以て數回洗滌し洗液を前に傾瀉したる液分と合併し重湯煎上に蒸發して濃厚となし冷却するときには多量の結晶を析出するを見る此結晶並に前記の器底に沈降したる油狀物質は共に粗製ココアルカロイドの分解に由り生成したるものにして結晶物は主として桂皮酸及安息香酸の混合物より成り油狀の物質も亦此二種の酸並に其エステル化合物より成りコカイン製造の副産物として桂皮酸及安息香酸の製造原料に供すべきものなるを以て各別に之を採取して貯藏し其濾液中には尙酸性物質を溶存せるを以て約三〇〇珎のクロロ、フォルムと共に振盪しクロロ、フォルム層を分取し蒸餾法に據りクロ、フォルムを回収するときには前記諸酸の混合物を殘留するを以て之を採取し前の濾液中より結晶析出したるものと合併す

(ロ)鹽酸エタゴニンの採集 右クロ、フォルム層より分別せられたる水液中には粗製ココアルカロイドの分解に由て生したる鹽酸エタゴニンの全部を含有するを以て之を蒸發して舍利別狀となし之に純アルコホルを加へ硝子棒を以て攪拌するときには美麗なる白色の鹽酸エタゴニンの結晶を析出す依て濾過し蒸發して再び舍利別狀となし純アルコホルを以て析出せしむるの操作を數回反覆し最早鹽酸エタゴニンの析出を見ざるに至るへし而して鹽酸エタゴニンを採取したる最後の母液は適宜に各仕込數回分を一器に合併し永く貯藏するときには漸次に鹽酸エタゴニンを析出し器底に沈着するを以て悉く之を採取することを得へし

(ハ)鹽酸アンヒドロエタゴニンの檢出 粗製ココアルカロイドに鹽酸を作用せしめて之を分解に附するに當り其操作の如何に由りては往々多量の鹽酸アンヒドロエタゴニンを傍生

することあり然るにアンヒドロエクゴニンはコカイン合成の原料として使用し難く従て之れか生成は終にコカイン得量の減却を來し製造上多大の不利を惹起せしむるに至るを以て特に注意して之れか生成を防禦せざるへからず蓋アンヒドロエクゴニンの生成は粗製コカアルカロイドの分解に使用する鹽酸の強弱並に用量若くは分解時の加熱時間及熱度の如何に關係するものにして前上記載の操作中注意して之れか處理に従ふに於ては本品の生成を回避し得べく假令之を傍生するも其量僅微にして唯鹽酸エクゴニンを採取したる最後の殘液を放置するに當りて析出したる鹽酸エクゴニン中に其少量を含有するに過ぎず以下此場合に於て鹽酸アンヒドロエクゴニンを檢出し且之を分離したる試験の成績を記述すへし

粗製コカアルカロイドに鹽酸を作用せしめ之より鹽酸エクゴニンを採取したる最後の殘液は暗赤褐色濃稠の液にして其多量を適宜の器に納め密閉して放置するときは漸次に結晶を析出し器底に沈着するを見る依て之を吸引濾過に附し可及的不潔の母液を滴下し去り此結晶を純アルコールを用ひて善く洗滌するときは終に白色の結晶となる此結晶は即ちアンヒドロエクゴニンを含有する鹽酸エクゴニンなり而して之に純アルコールを加へ温浸するに鹽酸アンヒドロエクゴニンは温アルコールに溶解し易く鹽酸エクゴニンは之に反して難溶性なるを以て温に乗して之を濾過すれば殆ど純粹なる鹽酸エクゴニンを採取することを得而して濾液は之を放冷するときは鹽酸アンヒドロエクゴニンの結晶を析出するを以て之を採取すへし茲に得たる鹽酸アンヒドロエクゴニンは二四〇度に於て熔融し其溶液は著しく過マンガン酸カリウム溶液を脱色す又本品の濃厚溶液は之にブローム及ブローム水素酸

第一〇回	五七七	二四〇	四一・六	一四〇	四八	一八八	二四・三	八・三	三二・六
第一一回	四九六	二三七	四七・八	一四九	四七	一九六	三〇・〇	一三・五	四三・五
第一二回	五八三	二三六	四〇・五	一八一	三三	二一四	三一・一	五・七	三六・八
第一三回	五八八	二五九	四四・一	一七六	四七	二二三	二九・九	八・〇	三七・九
第一四回	四三〇	二〇四	四七・四	一二〇	四〇	一六〇	二七・九	九・三	三七・二
第一五回	六五三	二七九	四二・七	二四〇	一四	二五四	三六・八	二・一	三八・九
第一六回	五二四	二一四	四〇・九	一九一	一四	二〇五	三六・五	二・七	三九・二
第一七回	六四〇	二六四	四一・三	二〇〇	三六	二三六	三一・三	五・六	三七・九
第一八回	六五〇	二七六	四二・五	二二〇	二五	二四五	三三・九	三・九	三七・八
第一九回	四七一	二一六	四五・九	一二〇	四〇	一六〇	二五・五	八・五	三四・〇
第二〇回	五〇五	二四四	四四・四	一四〇	三〇	一七〇	二七・七	五・九	三三・六
合計	二、三一五	四、九四〇	—	三、一九八	八一七	四、〇一五	—	—	—
平均	五六五・八	二四七・〇	四三・七	一五九・九	四〇・九	二〇一	二八・三	七・二	三五・五
最後ノ母液ヨリ回收シテ得タル鹽酸エクゴニン				一三五					
鹽酸エクゴニンノ總得量				五、〇七五					

(備考) 表中最後の母液より回収して得たる鹽酸エクゴニンは鹽酸エクゴニンを採取したる最後の母液にして最早之を析出せざるに至りたるもの、一〇〇〇分を合併し永へ放置するに依り析出したる鹽酸アンヒドロエクゴニン含有の結晶より分離して得たるものを云ふ

右第二表(甲)の試験成績に據れば二〇回の試験に於てコカ葉一、〇〇〇斤より抽出したる粗製コカアルカロイド一、三一五瓦より生ずる鹽酸エクゴニンの量は五、〇七五瓦にして副産物たる酸性物質の量は四、〇一五瓦なり

第二表(乙) 鹽酸エクゴニン五、〇七五瓦を製造するに要する原料量

薬品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
粗製コカアルカロイド	一一、三二五 ^瓦	一、〇〇七・二四一	〇・〇八九 ^{瓦二付}	本文第一表(乙)ニ據ル 大正八年十一月購入
鹽酸 (日本藥局方)	六三	一五・一二〇	〇・二四〇 ^{封成}	大正八年十一月購入 大正八年十一月購入同收見込マス
純アルコホル	〃 四六	六三・〇二〇	〃 一・三七〇	大正八年十一月購入一割減トシテ 損失量ノミ計上
クロ、フルム	〃 二	三・〇〇〇	〃 一・五〇〇	
合 計		一、〇八八・三八一		

右第二表の(乙)に據れば鹽酸エクゴニン五〇七五瓦甲種コカ葉一・〇〇〇斤より得らるゝ量を製造するに要する原料並に薬品の價格は一千八十八圓三十八錢一厘なるか故に鹽酸エクゴニン一瓦に付ては二十一錢五厘なり

(三)鹽酸エクゴニンメチールエステルの製造

本段に於ては鹽酸エクゴニンにメチールアルコホル及乾燥鹽酸瓦斯を作用せしめて之をメチールエステルに變せしむるの操作を行ふものにして茲に使用したる鹽酸エクゴニンは五〇七五瓦なり之を一〇回の試験に分ち處理したるを以て各一回の仕込量約五〇〇瓦に當れり左に一仕込量五〇〇瓦の製造規模に於ける方法を記述すへし

先つ内容約四立の三頸コルペンを取り中央の頸部には適宜の攪拌機を裝置し他の一頸には長き硝子管を挿入したる抱栓を以て密閉し尙第三の一頸には抱栓に依り壺の底部に達する硝子管を固定し乾燥鹽酸瓦斯導入の用に供す斯くて此三頸コルペンに鹽酸エクゴニン五〇〇及瓦メチールアルコホル(九九・五%)一立を容れ攪拌しつゝ乾燥鹽酸瓦斯を通ずるときは鹽酸エクゴニンは徐々に溶解し約五時間の後には終に全く溶解せらるゝに至るへし是れメ

チールエステル生成完了を證するものなるか故に之を蒸餾コルベンに移し弱き減壓の下に低温に於て過剰の鹽酸及メチールアルコホルを餾去し罫内の殘留物は適宜の水を以て稀釋し夾雜物除去の目的を以て酸性のまゝクロ、フォルム約三〇〇珎を加へて振盪し靜置して之を分離し水液分には炭酸ナトリウム溶液を注加してアルカリ性となし更に新たなクロ、フォルム約三〇〇珎と共に振盪すへし然るときは生成したるエクゴニンメチールエステルはクロ、フォルム中に轉溶すへきを以て之を分取し更に之に乾燥鹽酸瓦斯を導入するときはエクゴニンメチールエステルは鹽酸と結合しクロ、フォルムに不容解となり白色結晶性粉末をなし折出するを以て吸引濾過を行ひ乾燥して之を製了す而して鹽酸エクゴニンメチールエステルを濾過して得たるクロ、フォルムは更に前の炭酸ナトリウムアルカリ性ノ液と共に振盪し此内に殘存せるエクゴニンメチールエステルを溶取せしめて分離せるの後再び鹽酸瓦斯を導入し鹽酸エクゴニンメチールエステルとして之を採取するの操作を一二回反覆し毎回析出する鹽酸エクゴニンメチールエステルは之を其主分に合併す但此アルカリ性水液分は右の如く數回のクロ、フォルム振盪法を終りたる後と雖とも尙且少許のメチールエステルを殘存せるを常とするか故に之を保存し置き數回の仕込分を合併して鹽酸酸性となし蒸發法に據り鹽酸エクゴニンメチールエステルをして再び鹽酸エクゴニンに分解せしめ稀酒精を以て温浸し無機鹽類の大部分を除去し茲に再生の鹽酸エクゴニンを回收すれば此物は約半量の無機鹽主として食鹽を含有するを免かれざるも充分エクゴニンメチールエステルの製造に供用し得べきものなり

第三表(甲) 鹽酸エクゴニンメチールエステル製造試験成績

試験回数	第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八	第九	第十	平均
鹽酸エクゴニン使用量	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇〇	五〇七五
鹽酸エクゴニンメチールエステル得量	五二〇	五〇〇	五三三	五一五	五四〇	五一五	五三〇	五三五	五二〇	六二一	五三二九
鹽酸エクゴニンに対し鹽酸エクゴニンメチールエステル得量	一〇四	一〇〇	一〇七	一〇三	一〇八	一〇三	一〇六	一〇七	一〇四	一〇八	一〇五

(備考) 表中鹽酸エクゴニンメチールエステル得量の欄に示せる數量は試験操作中間收エクゴニンを以て製したる鹽酸エクゴニンメチールエステルの數量をも合算せるものなり

右第三表の(甲)に據れば一〇回の製造試験に於て鹽酸エクゴニン五、〇七五瓦より生ずる鹽酸エクゴニンメチールエステルの量は五、三二九瓦なり

第三表(乙) 鹽酸エクゴニンメチールエステル五、三二九瓦の製造に要する原料並藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
鹽酸エクゴニン	五、〇七五	一、〇八八・三八一	〇・二一五	前文第二表(乙)に據ル
メチールアルコホル	一七	二〇・四〇〇	一・二〇〇	大正八年十一月購入回收を見込ます
食鹽	二二	〇・九二四	〇・〇四二	大正八年十一月購入

硫	五・一〇〇	〇・二〇〇	同
炭酸ナトリウム	三・一	七・三〇	〇・二三〇
クロロフォルム	二六	三九・〇〇〇	一・五〇〇
計	一、二六〇・九三五		大正八年十一月購入一割減さし損失のみ計上

右第三表の(乙)に據れば鹽酸エクゴニンメチールエステル五、三二九瓦(甲種)コカ葉一・〇〇〇斤より得らるゝ量を製造するに要する原料竝に薬品の價格は千百六十圓九十三錢五厘にして鹽酸エクゴニンメチールエステル一瓦に付ては二十一錢八厘なり

(四)コカイン鹽基の合成

本段に於ては前段に於て得たる鹽酸エクゴニンメチールエステルにペンツォイルクロリドを作用せしめてコカイン鹽基を合成し之を精製するの操作を行ふものにして茲に使用したる鹽酸エクゴニンメチールエステルの量は五、三二九瓦なり之を九回の試験に分ちて處理したるか其中八回は一回の仕込量各六〇〇瓦一回は五二九瓦なり

(イ)粗製コカインの製造 鹽酸エクゴニンメチールエステル六〇〇瓦を豫め一〇〇度以内の温に於て乾燥したる後還流冷却管を装したる内容三立のホルペン二箇に分取し各同量のペンツォイルクロリドを注加し振盪しつゝ沸騰重湯煎上加熱すれば約三時間にして反應終了し内容物は稍赤褐色を帯へる透明舍利別狀の稠度を有する物質となる之を約一立の水中に傾注して善く攪拌するときは冷却するに従ひ反應に參與せざりしペンツォイルクロリドの分解より來れる安息香酸を析出すへし之を吸引濾過し濾液には炭酸ナトリウム飽和液を加へてアルカリ性となすときは粗製コカインは結晶性粉末となり析出するを以

て之を濾過し洗滌して乾燥せしむへし粗製コカインを析出せしめたる殘餘の濾液及洗滌液中には尙少量のコカインを容存するか故に前段上文鹽酸エクゴニンメチールエステル製造の條に記述したる如き方法に従ひ鹽酸を作用せしめて分解したる鹽酸エクゴニンとして之を回收するを可とす

第四表 コカイン製造試驗成績

試驗回数	鹽酸エクゴニンメチールエステル使用量	粗製コカインの得量	鹽酸エクゴニンメチールエステルに對し粗製コカインの得量%
第一回	六〇〇	五八二	九七・〇
第二回	六〇〇	五八八	九八・〇
第三回	六〇〇	五八八	九八・〇
第四回	六〇〇	六〇〇	一〇〇・〇
第五回	六〇〇	五八八	九八・〇
第六回	六〇〇	五九四	九九・〇
第七回	六〇〇	五八二	九七・〇
第八回	六〇〇	五七〇	九五・〇
第九回	五二九	五五八	一〇五・五
合計	五、三二九	五、二五〇	九八・五

(備考) 表中粗製コカイン得量の欄に記載せる數重は製造操作中回收エクゴニンを以て製したるコカインの數量をも合算せるものなり
以上の外本段に於ては安息香酸八八瓦を俛生す本品は之を再結晶法に據り精製に付するときは一割減を以て日本藥局方に適合するものとして回收することを得へし

右第四表の試驗成績に據は九回の製造試驗に於て鹽酸エクゴニンメチールエステル五、三二九瓦(甲種)種コカ葉一、〇〇〇(研)より得らるゝ量より生ずる粗製コカインの量は五、二五〇瓦也
(丙)粗製コカインの精製 右の粗製コカインは次て之を精製に付す其方法次の如し但精製

に當りては粗製コカイン一、〇〇〇瓦を使用するの規模に據れり

粗製コカイン一、〇〇〇瓦を一回の仕込量として之を内容五立のエルレンマイエルコルベ
ンに取り倍量のアルコホル(九五%)を加へ煮沸して溶解せしめ温に乘して濾過し攪拌しつゝ
冷却せしむるときはコカイン鹽基の結晶を析出すへし吸引濾過法に由り之を採取し乾燥す
るに其收得量約五〇〇瓦なり此コカイン鹽基は純白色の結晶性粉末をなし九八度に於て溶
融し品質精良にして直に日本藥局方鹽酸コカインの製造に供用するに足る此結晶を採取し
たる後の母液は減壓蒸餾に附し約半量となるに至り冷却せしむるときは更に第二次結晶を
析出す其量約二五〇瓦なり此結晶を採取したる後の母液も亦前記の處理法に據り第三次結
晶を析出せしめて採取すべし第三次結晶を採取したる後の母液には稍多量の水を注加し溶
存せるコカインを析出せしめ之を採取す第二次結晶以下の製品は稍着色し未だ全く精良と
稱し難きを以て更に再結晶法に由り之を精製すへし

第五表(甲) コカイン精製試験成績

試験回数	粗製コカイン 使用量	粗製コカイン 得量	粗製コカインに對し 精製コカインの得量 %
第一回	一、〇〇〇瓦	九二〇瓦	九二・〇
第二回	一、〇〇〇瓦	九四〇瓦	九四・〇
第三回	一、〇〇〇瓦	九三〇瓦	九三・〇
第四回	一、〇〇〇瓦	九三五瓦	九三・五
第五回	一、二五〇瓦	一、一八九瓦	九五・一
平均	五、二五〇瓦	四、九一四瓦	九三・六

(備考) 表中精製コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收粗製コカインより生産する精製コカインの數量をも合算せるものなり

右第五表の(甲)に據れば五回の製造試験に於て粗製コカイン五、二五〇瓦(甲種)カカ葉一〇〇〇瓦より得らるゝ量より生ずる精製コカインの量は四、九一四瓦なり

第五表(乙) 精製コカイン四、九一四瓦を製造するに要する原料並
薬品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
鹽酸エタノールメチルエステル	瓦 五、三二九	一、一六〇・九三五	瓦四 〇・二一八	本文第三表(乙)に據る 安息香酸及五鹽化燐を用ひ當所 に於て製造 大正八年十一月購入 大正八年十一月購入 大正八年十一月購入 見込 ます
ペンツオイルクロリツト	封皮 一二	一五六・六〇〇	封皮付 一三〇・五〇	
炭酸ナトリウム	三二	七・一三〇	〇・二三〇	
アルコホル	ハ 八	四・〇〇〇	〇・六〇〇	
合 計	一、三二九・四六五			

右第五表の(乙)に據れば精製コカイン四、九一四瓦(甲種)カカ葉一、〇〇〇瓦より得らるゝ量を製造するに要する原料並に薬品の價格は千三百二十九圓四十六錢五厘にして精製コカイン一瓦に付ては二十七錢一厘なり

(五)鹽酸コカインの製造

本段は前記の精製コカインを原料に供し日本藥局方鹽酸コカインを製出するの手續にして其方法次の如し但此操作に於ては一仕込量として精製コカイン四〇〇瓦を使用するの規模に據れり

精製コカイン四〇〇瓦を内容三立のエルレンマイエルコルペンに取り之に八〇〇瓦の純

アルコホルを加へ温めて溶解せしめたる後アルコホル製鹽酸を滴加して精密に中和し濾過して得たる澄明液を覆蓋を具備する硝子製圓筒内に貯へたる五立のエーテル中に注入すへし此際全液一旦濁濁を呈し更に再び澄明となるものなり於此可及的液の動搖を避け之を冷室内に放置するときは約二時間にして鹽酸コカインの結晶を析出すへし之を羽二重を敷きたるヌッチェを用ひて吸引濾過し温かき氣流を通過せしむる乾燥器内に於て六〇度を超えざる温に於て乾燥し製了すへし茲に得たる鹽酸コカインは純白色鱗片狀の結晶にして品質良好日本藥局方所定の試験に合格するものとす

鹽酸コカインの結晶を析出せしむるに當り使用する純アルコホルとエーテルとの對稱如何は結晶の形狀に至大の關係ありて或は重質細微の結晶となり又は輕鬆にして美麗なる鱗片を構成す即ち前上の割合は其の最も良好なる標準を示したるものなり

第六表(甲) 鹽酸コカイン製造試験成績

試験回数	精製コカイン 使用量	鹽酸コカイン 得量	精製コカインに對し 鹽酸コカインの得量
第一回	四〇〇 <small>瓦</small>	四三〇 <small>瓦</small>	一〇七・五%
第二回	四〇〇	四四四	一一一・〇
第三回	四〇〇	四三六	一〇九・〇
第四回	四〇〇	四二〇	一〇五・〇
第五回	四〇〇	四一七	一〇四・三
第六回	四〇〇	四三七	一〇九・三
第七回	四〇〇	四三九	一〇九・八
第八回	四〇〇	四三六	一〇九・〇
第九回	四〇〇	四三六	一〇九・〇

第一〇回	四〇〇	四三〇	一〇七・五
第一一回	四〇〇	四五〇	一一二・五
第一二回	五一四	五八一	一一三・〇
合計	四・九一四	五・三五六	一〇九・〇
平均			

(備考) 表中鹽酸コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收コカインを以て製したる鹽酸コカインの數量を合算せるものなり

右六表の(甲)に據れば一二回の製造試験に於て精製コカイン四・九一四瓦(甲種)コカ葉一・〇〇〇斤より得らるゝ量より生ずる鹽酸コカインは五・三五六瓦なり

第六表(乙) 鹽酸コカイン五・三五六瓦の製造に要する原料竝に藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
精製コカイン	瓦 四九一四	一、三二九・四六五	〇・二七一	本文第五表(乙)に據る
アルコホル	封度 一〇	一三・七〇〇	一三・七〇〇	大正八年十一月購入損失量のみ
エトール	封度 一三	一四・八三三	一一・二四一	大正八年十一月購入損失量のみ
食鹽	封度 一四	〇・五八八	〇・〇四二	計上
硫酸	封度 二五	二・五〇〇	〇・一〇〇	大正八年十一月購入
合計		一、三六一・〇八六		同

右第六表の(乙)に據れば鹽酸コカイン五・三五六瓦(甲種)コカ葉一・〇〇〇斤より得らるゝ量を製造するに要する原料竝に藥品の價格は千三百六十一圓八錢六厘にして鹽酸コカイン一オンス(二五瓦)の價格は六圓三十五錢三厘なりとす (未完)

(六)副産物たる桂皮酸及安息香酸の製造

本文第二項鹽酸エクゴニン製造の條に於て述べたるか如く粗製コカアルカロイドに鹽酸を

働らかしめて鹽酸エクゴニンを製造するの際副産物として析出する油狀並に結晶狀の酸混合物の量は前文第二表の甲に據れば甲號コカ葉一、〇〇〇珎に付き合計四、〇一五瓦にして其中油狀のもの三、一九八瓦結晶狀のもの八一七瓦なり

本段に於ては即ち此酸性物質より桂皮酸及安息香酸を分離して之を精製するの操作を行ふものにして其方法左の如し

(イ)油狀をなし析出したる酸混合物より桂皮酸及安息香酸の分離

鹽酸エクゴニン製造の際油狀をなし析出する酸混合物は之を採取して貯藏するに當り漸次濃稠となり終にエキス様の物質に變ず而して主として桂皮酸、安息香酸及此二酸のエステルより成る之れより右二酸を分離する方法としては先づ本品よりエステル性物質を分離採取し、エステル分は別に鹼化法を行ひたる後二酸の分離を行ふ、然る後此二酸をして石灰鹽を構成せしむるときは其水に溶解するの比例二者著しく相異なるの點を利用したり而して之れか分離試験の用に供したる酸混合物の量はコカ葉一、〇〇〇珎より析出したるもの、總量三、一九八瓦にして試験一回の使用量約五〇〇瓦なり

酸混合物五〇〇瓦をベッヘルグラスに取り之に約四五〇瓦のアムモニア水を加へて攪拌し溶解せしめ濾過して得たる澄明液に先づ約六〇〇瓦のクロ、フォルムを加へて振盪するときは其中に混在せるエステルの分のみはクロ、フォルム中ニ轉溶するを以て分別したる後アムモニア性水溶液には二〇%の鹽化カルチウム溶液約五〇〇珎を注加すへし此際桂皮酸の石灰鹽は沈澱物となりて析出し安息香酸石灰は比較的水に溶解し易きを以て溶液中に残存す依

て吸引濾過法に據り之を分別し沈澱は善く水洗して之を採取すへし而して濾液及洗液は之を合併し之に約二〇〇珎の鹽酸を注加するときは茲に安息香酸を析出すべきを以て吸引濾過して之を採取す又前に沈澱したる桂皮酸石灰は約五〇〇珎の水を加へたる後鹽酸一〇〇珎を注加して酸性となし重湯煎上加温し桂皮酸を遊離せしめて放冷し濾過し之を採取す

前のエステル含有のクロ、フォルムは蒸餾法に據りクロ、フォルムを回収するときは器底にエステル分の全量を残留すへし本品は赤褐色濃厚なる油状の物質にして特異の香氣を有し其量總計一〇三四四瓦なり此物には別に苛性アルカリに由り鹼化法を行ひ桂皮酸及安息香酸を採取したり即ち試験一回の仕込量として三〇〇瓦のエステルを内容五立のホルベシに取り一〇%の酒精製ナトロン濾液一、五〇〇珎を加へ還流冷却器を附し約一時間之を重湯煎上加熱し鹼化せしめたる後蒸餾してアルコホル分を回収し残留物は約五〇〇珎の水を加へアルカリ性ノ儘約三〇〇瓦のクロ、フォルムと共に振盪して此中に轉溶すべき物質を除去したる後水液層には脱色の目的を以て酸性白土約三〇〇瓦を加へ攪拌し吸引濾過して得たる澄明液に鹽酸約二〇〇珎を加へて放置するときは桂皮酸及安息香酸の混合結晶を析出すべきを以て之を濾集したるものに就き前記の石灰鹽法を施行し以て二酸を分離し採取した

(ロ)結晶をなし析出する酸混合物より桂皮酸及安息香酸の分離

鹽酸エクゴニン製造の際結晶となりて析出する酸混合物は主として桂皮酸及安息香酸の混合物より成りエステル分は混在せず本品も亦前條イ)に於ける記載の方法に従ひ本品のア

ムモニア性溶液に就き直に石灰鹽法を施行し之れか分離を行ひたり而して茲に使用したる結晶鹽酸混合物の總量は八一七瓦にして之を三回に分ち試験したり

上記の方法に従ひ甲號コカ葉一〇〇〇珎より生したる油狀竝に結晶狀の酸混合物合計四、〇一五瓦に就き遂行したる試験成績を表示すれば左の如し

第七表(甲) 酸混合物より桂皮酸及安息香酸の分離試験成績

酸混合物の種類	酸混合物の使用量(瓦)	中間製品	製品の得量(瓦)	酸混合物に對し製品の得量(%)
油狀をなして析出せるもの	三、一九八	↓ エステル分	↓ 五六五・二	
結晶となりて析出せるもの	八一七	↓ 一〇三〇・五	↓ 一〇七・五六	六三八・八
析出せるもの	八一七	↓ 一〇三〇・四	↓ 七三・六	三三・六
合 計	四、〇一五	↓ 驗化法を行ひ分離す	二八三・九	二・〇〇
			四八三・六	
			一、二二・四	
			一、三五九・五	
			三四・八	
			五九・二	

右第七表(甲)の試験成績に據れば甲號コカ葉一〇〇〇珎より鹽酸エクゴニン製造の際副産物として生したる酸混合物の總量四、〇一五瓦より分離採取したる粗製桂皮酸の量は一三五九・五瓦又粗製安息香酸の量は一、二二・四瓦なり

(ハ)粗製桂皮酸及粗製安息香酸の精製

粗製桂皮酸の精製 粗製桂皮酸一〇〇瓦を取り之を一五〇珎のアムモニア水に溶解し同量の水を加へて稀薄し脱色の目的を以て酸性白土約二〇〇瓦を投入し善く攪拌して吸引濾過し其澄明液に鹽酸約一〇〇珎を注加し桂皮酸を遊離せしめて採取し乾燥したるに此桂皮酸は其熔融點稍低く未だ全く純粹と稱し難きを以て其の充分乾燥せるものに約三〇〇珎の

石油エーテルを加へ善く振盪するときは之に夾雜せる少許の安息香酸及爾他の不純物にして石油エーテル可溶性の物質は之れか爲め洗去せらるゝを以て濾別し殘留せる結晶は約七・五倍量の熱湯に溶解せしめ濾過し放冷して結晶を析出せしめ吸引濾過法に據り之を採取し乾燥し製了す茲に得たる桂皮酸は光輝ある白色小鱗片狀の結晶にして一三三度に於て熔融し其品質良好なり

粗製安息香酸の精製 粗製安息香酸二〇〇瓦を約三〇〇瓦のアムモニア水に溶解し微温を加へ攪拌しつゝ之に過マンガン酸カリウム溶液を注加して脱色せざるに至るへし次て濾過し其澄明液は之を蒸發して濃厚となし然る後約二〇〇瓦の鹽酸を注加して放冷し安息香酸を遊離結晶せしめ濾過し乾燥せしむへし茲に得たる安息香若くは純白結晶性粉末をなし品質良好にして熔融點一二・四度を示せり

上記の方法に據り甲號コカ葉一〇〇〇瓦より得たる粗製桂皮酸一三五九・五瓦竝に安息香酸一・一二二・四瓦に就き精製試験を施行したる成績を表示すれば左の如し

第七表(乙) 粗製桂皮酸及安息香酸の精製試験成績

酸の種類	粗製酸使用量(瓦)	精製酸得量(瓦)	粗製酸に對し精製酸得量(瓦)
桂皮酸	一、三五九・五	一、〇九八・六	八〇・八
安息香酸	一、一二二・四	一、〇五四・ナ	九四・〇

第七表(丙)

酸混合物四、〇一五瓦より桂皮酸及安息香酸を分離し之を精製するに要する原料竝藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價(封度)	備考
酸混合物油狀結晶物合併	四、〇一五・〇〇	—	—	副産物に付無代價
アムモニア水	封度 二一・一〇	三・四三九	〇・一六三	大正九年五月購入
クロロフォルム	一・八二	二・四三九	一・三四〇	同年四月購入一割減とし損失量のみ計上
鹽化カルチウム	二・六七	一・二〇二	〇・四五〇	大正九年五月購入
鹽性白土	一三・七〇	四・五二一	〇・三三〇	同年三月購入
苛性ナトロン	一・二二	〇・二四七	〇・〇二二	同
アルコホル	一・一〇	一・三七五	一・二五〇	同
過マンガン酸カリウム	〇・五〇	〇・七二五	一・四五〇	同一割減として損失量のみ計上
石油エーテル	〇・三五	一・〇一五	二・九〇〇	大正九年二月購入
合計	一・一七	一・一七〇	一・〇〇〇	同三月購入
合計	—	一六・一三三	—	—

右第七表(甲)に據ればコカ葉一、〇〇〇斤を用ひ鹽酸コカインを製造するの際副産物として生産せる油狀竝に結晶二種の酸混合物の總量四、〇一五瓦より粗製桂皮酸一、三五九・五瓦及粗製安息香酸一、一二二・四瓦を得之を精製に付するときは第七表(乙)に據り精製桂皮酸一、〇九八・六瓦及精製安息香酸一、〇五四・六瓦を收得す而して之れか分離及精製に要する藥品の價格は第七表(丙)に據り十六圓十三錢三厘なり然るに大正九年九月に於ける桂皮酸及安息香酸の市價は一封度に付甲四十圓乙四圓八十錢なるが故に今假りに之を基本とし此等收得品の價格を算出すれば桂皮酸九十七圓六十五錢三厘安息香酸十一圓二十四錢九厘に相當し合計百八圓九十錢二厘となる而して之れより其製造に使用したる藥品代十六圓十三錢三厘を控除するも尙ほ九十二圓七十六錢九厘となり之を鹽酸コカイン五・三三・五〇瓦を製造するに要する原料竝に藥品の價格千三百六十一圓八錢六厘(前文第六表(乙)より控除すれば千二百六十八圓三

十一錢七厘となる従て鹽酸ココイン一オンス(二五瓦)に付きては五圓九十二錢となり即ち副産物の利用に由り鹽酸ココインの製造費をして一オンスに付四十三錢三厘更に輕減せしむることを得へし

B 瓜哇産乙號ココカ葉

次に乙號ココカ葉一〇〇〇斤アルカロイド含量一%購入價格一封度二十九錢九厘を原料に供し前に甲號ココカ葉に就きて記述したるものと全然同一の方法に従ひて試験を行ひたるに其成績逐次左に表示するか如し依て方法の説明は之を省き唯其試験成績に關する必要の事項のみを記述すへし

(一)粗製ココアルカロイドの抽出

第一表(甲) 粗製ココアルカロイド製造試験成績

試験回数	ココカ葉使用量 斤	粗製ココアル カロイド得量 斤	ココカ葉に對しアル カロイド得量 %
第一回	五〇〇	四六六〇	〇・九三
第二回	五〇〇	四〇七〇	〇・八一
第三回	五〇〇	三九三〇	〇・七九
第四回	五〇〇	三六四〇	〇・七三
第五回	五〇〇	三六八〇	〇・七四
第六回	五〇〇	四一五〇	〇・八三
第七回	五〇〇	四四〇〇	〇・八八
第八回	五〇〇	四一五〇	〇・八三
第九回	五〇〇	四六二〇	〇・九二
第十回	五〇〇	三七三〇	〇・七五

第一	同	五〇〇	三四九〇	〇・七〇
第二	同	五〇〇	三九一〇	〇・七八
第三	同	五〇〇	四六四〇	〇・九三
第四	同	五〇〇	四四三〇	〇・八九
第五	同	五〇〇	四三八〇	〇・八八
第六	同	五〇〇	三五二〇	〇・七〇
第七	同	五〇〇	三八〇〇	〇・七八
第八	同	五〇〇	三六一〇	〇・七二
第九	同	五〇〇	四四〇〇	〇・八八
第十	同	五〇〇	二七九〇	〇・五六
平均	計	一、〇〇〇	八、〇〇八	〇・八〇
平均	均	五〇〇	四〇〇・四	〇・八〇

右第一表の(甲)に據れば二〇回の製造試験に於て各一回仕込量五〇斤の coca 葉アルカロイド含量一%のものより製出し得たる粗製 coca 葉アルカロイドは平均四〇四瓦にして原料に對して〇・八%に相當し試験回数二四回分 coca 葉合計一、〇〇〇斤(約一噸)に對する總得量は八、〇〇八瓦なり

同(乙) 粗製アルカロイド八、〇〇八瓦の製造に要する原料並藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
コカイン葉	一、〇〇〇 封度	六六四・三七八	〇・二九九	大正八年五月購入
曹達灰	二四九 封度	一七・一八一	〇・〇六九	同十月購入
石油	二〇〇 封度	八九・〇〇〇	四・四五〇	大正八年十一月購入同收時の損失量のみ計上
クロロフォルム	二〇〇 封度	三〇・〇〇〇	一・五〇〇	同
鹽酸(日本藥局方)	四五 封度	一〇・八〇〇	〇・二四〇	大正八年十一月購入

蒲原粘土 (石油精製用) 一五
 計 一五・九〇〇 第三付 一・〇六〇 同
 八二七・二五九

右第一表の(乙)に據れば粗製コカアルカロイド八、〇〇八瓦(乙種)コカ葉一、〇〇〇疋より得らるゝ量の製造に要する原料並に薬品の價格は合計八百二十七圓二十五錢九厘にして粗製コカアルカロイド瓦に付きては十錢三厘なり

(二)粗製コカアルカロイドの分解即ち鹽酸エクゴニンの製造

第二表(甲) 鹽酸エクゴニン製造試験成績

試験回数	粗製コカアルカロイド 使用量	鹽酸エクゴニン 得量	粗製コカアルカロイドに對し 鹽酸エクゴニンの得量(%)	酸混合物の得量(瓦)		粗製コカアルカロイドに對し 酸混合物の得量(%)
				油狀を早して析出せるもの	結晶となりて析出せるもの	
第一回	四六六 _瓦	一四五 _瓦	三一・一	一五六	一	三三・五
第二回	四〇七	一一〇	二七・〇	一三五	七	三三・二
第三回	三九三	二〇〇	五〇・九	一二六	一	三二・一
第四回	三六四	一四八	三六・八	一〇七	六	二九・四
第五回	三六八	一三四	三六・四	一二四	一	三三・七
第六回	四一五	一七六	四二・四	一二二	一	二九・四
第七回	四四〇	一四二	三二・三	一一二	一	二七・七
第八回	四一五	一四九	三五・九	一五五	八	三七・四
第九回	四六二	二〇〇	四三・三	一四〇	一	三〇・三
第一〇回	三七三	一六〇	四二・九	九五	一	二五・五
第一一回	三四九	一三九	三九・八	一〇〇	一	二八・七
第一二回	三九一	一三四	三四・三	一二三	一	三一・五
第一三回	四六四	一八六	四〇・一	一八〇	一	三八・八
第一四回	四四三	一八三	四一・三	一二〇	五	二七・一
					三	二二・〇
					三	三九・一

第一五回	四三八	一六〇	三六・五	一〇二	—	二三・三	—	二三・三
第一六回	三五二	一七三	四九・二	一五八	七八	二三六	四四・九	二二・二
第一七回	三八八	一五三	三九・四	一四四	一四四	三七一	三七・一	—
第一八回	三六一	一七〇	四七・一	一二六	四五	一七一	三四・九	一二・五
第一九回	四四〇	二〇五	四六・六	一八四	—	—	四一・八	—
第二〇回	二七九	一三〇	四六・六	六七	八三	一五〇	二四・〇	二九・八
合計	八、〇〇八	三、一九七	—	二五八六	八二〇	三、四〇六	—	—
平均	四〇〇・四	一五九・九	—	一二九・三	四一・〇	一七〇・三	—	—

最後の母液より回収して得たる鹽酸エタゴニン 二六一
鹽酸エタゴニン總得量 三、四五八

(備考) 表中最後の母液より回収して得たる鹽酸エタゴニンは鹽酸エタゴニンを採取したる最後の母液にして最早之を析出せざるに至りたるもの、一・〇〇〇百分を合併し永く放置するに依り析出したる鹽酸アンヒドロエタゴニン含有の結晶より分離して得たるものを云ふ

右二表(甲)の試験成績に據れば二〇回の試験に於てコカ葉一、〇〇〇斤より抽出したる粗製コカアルカロイド八、〇〇八瓦より生ずる鹽酸エタゴニンの量は三、四五八瓦にして副産物たる酸性物質の量は三、四〇六瓦なり

第二表(乙) 鹽酸エタゴニン三、四五八瓦を製造するに要する原料

並に薬品の數量及價格

品名	數量	價格	單位	價	備考
粗製コカアルカロイド	八、〇〇八瓦	八二七・二五九	瓦	〇・一〇三	第一表(乙)に據る
鹽酸(局方品)	四五	一〇・八〇〇	升	〇・二四〇	大正八年十一月購入
純アルコホル	四〇	五四・八〇〇	升	一・三七〇	大正八年十一月購入同收見込ます
クロ、フォルム	二	三・〇〇〇	升	一・五〇〇	大正八年十一月購入一割減として 損失量のみ計上
合計	—	八九五・八五九	—	—	—

右第二表の(乙)に據れば鹽酸エタゴニン三、四五八瓦乙種コカ葉一、〇〇〇斤より得らるる量

を製造するに要する原料竝に藥品の價格は八百九十五圓八十五錢九厘なるか故に鹽酸エタ
 ゴニン一瓦に付ては二十五錢九厘なり

(三)鹽酸エタゴニンメチルエステルの製造

第三表(甲) 鹽酸エタゴニンメチルエステル製造試驗成績

試驗回数	鹽酸エタゴニン 使用量 瓦	鹽酸エタゴニンメチ ルエステル得量 瓦	鹽酸エタゴニンに對し鹽酸エタ ゴニンメチルエステル得量 %
第一回	五〇〇	五〇〇	一〇〇
第二回	五〇〇	五一五	一〇三
第三回	五〇〇	五〇五	一〇一
第四回	五〇〇	五四〇	一〇八
第五回	五〇〇	五四五	一〇九
第六回	五〇〇	五四〇	一〇八
第七回	四五八	四八六	一〇六
合計	三、四五八	三、六三一	一〇五
平均	—	—	—

(備考) 表中鹽酸エタゴニンメチルエステル得量の欄に示せる數量は試驗操作中回收エタゴニンを以て製したる鹽酸エタゴニンメチ
 ルエステルの數量をも合算せるものなり

右第三表の(甲)に據れば七回の製造試驗に就て鹽酸エタゴニン三、四五八瓦より生ずる鹽酸
 エタゴニンメチルエステルの量は三、六三一瓦なり

第三表(乙) 鹽酸エタゴニンメチルエステル三、六三一瓦の製造に要す

る原料竝藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
鹽酸エタゴニン	三、四五八瓦	八九五・八五九	〇・二五九	第二表(乙)に據る

メチールアルコホル	一四・四〇〇	封成に付	一・二〇〇	大正八年十一月購入回収を見込ます
食鹽	〇・六三〇	"	〇・〇四二	大正八年十一月購入
硫酸	三・五〇〇	"	〇・一〇〇	同
炭酸ナトリウム	二一	"	〇・二三〇	同
クロロフォルム	一七	"	一・五〇〇	大正八年十一月購入一割減として損失量ノミ計上
合 計	九四四・七一九			

右第三表の(乙)に據れば鹽酸エクゴニンメチールエステル三、六三一瓦(乙種)種コカ葉一・〇〇〇斤より得らるる量を製造するに要する原料並に藥品の價格九百四十四圓七十一錢九厘にして鹽酸エクゴニンメチールエステル一瓦に付ては二十六錢なり

(四)コカイン鹽基の合成

第四表 コカイン製造試験成績

試験回数	鹽酸エクゴニンメチールエステル使用量	粗製コカインの得量	鹽酸エクゴニンメチールエステルに對し粗製コカインの得量%
第一回	六〇〇 瓦	五八八 瓦	九八・〇
第二回	六〇〇	五七六	九六・〇
第三回	六〇〇	五九四	九九・〇
第四回	六〇〇	五九四	九九・〇
第五回	六〇〇	六〇〇	一〇〇・〇
第六回	六三二	六二五	九九・〇
合 計	三、六三一	三、五七七	
平均		九八・五	

(備考) 表中粗製コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收エクゴニンを以て製したるコカインの數量をも合算せるものなり以上の外本段に於ては安息香酸六〇五瓦を傍生す本品は之を再結晶に法據り精製に附するときは一割減を以て日本藥局方に適合するものとして回收することを得へし

右第四表の試験成績に據れば六回の製造試験に於て鹽酸エクゴニンメチルエステル三・六三一瓦(乙種)種コカ葉一・〇〇〇斤より得らるる量より生ずる粗製コカインの量は三五七七瓦なり

第五表(甲) コカイン精製試験成績

試験回数	粗製コカインの使用量	粗製コカインの得量	粗製コカインに對し精製コカインの得量%
第一回	一・〇〇〇瓦	九三四瓦	九三・四
第二回	一・〇〇〇	九二〇	九二・〇
第三回	一・〇〇〇	九五〇	九五・〇
第四回	五七七	五四四	九四・三
合計	三・五七七	三、三四八	九三・六

(備考) 表中精製コカイン得量の欄に記置せる數量は製造操作中回收粗製コカインより生産する精製コカインの數量をも合算せるものなり

右第五表の(甲)に據れば四回の製造試験に於て粗製コカイン三・五七七瓦(乙種)種コカ葉一・〇〇〇斤より得らるる量より生ずる精製コカインの量は三、三四八瓦なり

第五表(乙) 精製コカイン三、三四八瓦を製造するに要する原料並藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
鹽酸エクゴニンメチルエステル	三、六三一瓦	九四四・七一九	〇・二六〇	第三表(乙)に依る
ペンツォイルクロリッド	八・五	一一〇・九二五	一三・〇五〇	安息香酸及五鹽化磷を用ひ常所に於て製造
炭酸ナトリウム	二二・〇	五〇・六〇	〇・二三〇	大正八年十一月購入
アルコホル(九五%)	六・〇	三・六〇〇	〇・六〇〇	大正八年十一月購入回收を見込ます
合計	一	一〇六四・三〇四	一	

右第五表の(乙)に據れば精製コカイン三三・四八瓦(乙種)コカ葉一〇〇〇研より得らるゝ量を製造するに要する原料竝に藥品の價格千六十四圓三十錢四厘にして精製コカイン一瓦に付ては三十一錢八厘なり

(五)鹽酸コカインの製造

第六表(甲) 鹽酸コカイン製造試驗成績

試驗回数	精製コカイン 使用量 瓦	鹽酸コカイン 得量 瓦	精製コカインに對し 鹽酸コカインの得量 %
第一回	四〇〇	四三七	一〇九・三
第二回	四〇〇	四三六	一〇九・〇
第三回	四〇〇	四二八	一〇七・〇
第四回	四〇〇	四三三	一〇八・三
第五回	四〇〇	四三四	一〇八・五
第六回	四〇〇	四三三	一〇八・三
第七回	四〇〇	四四〇	一一〇・〇
第八回	五四八	六〇八	一一一・〇
合計	三、三四八	三、六四九	一〇九・〇

(備考) 表中鹽酸コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收コカインを以て製したる鹽酸コカインの數量を合算せるものなり

右第六表の(乙)に據れば八回の製造試験に於て精製コカイン三三・四八瓦(乙種)コカ葉一〇〇〇研より得らるゝ量より生ずる鹽酸コカインは三・六四九瓦なり

第六表(乙) 鹽酸コカイン三・六四九瓦の製造に要する原料竝藥品

の數量及價格

品名	数量	價格	單位	單價	備考
精製 コカイン	三、三四八瓦	一、〇六四・三〇四	封皮付	〇・三二八	第五表(乙)に據る
アルコホル	七	九・五九〇	封皮付	一・三七〇	大正八年二月購入、損失量のみ計上
マヒール	九	一〇・二六九		一・一四一	同
食鹽	九	〇・三七八		〇・〇四二	大正八年二月購入
硫酸	一七	一・七〇〇		〇・一〇〇	同
合計		一〇八・二四一			

右第六表の(乙)に據れば鹽酸コカイン三、六四九瓦を製造するに要する原料竝に藥品の價格は千八十六圓二十四錢一厘にして鹽酸コカイン一オンス(二五瓦)の價格は七圓四十四錢二厘なり

(六)副産物たる桂皮酸及安息香酸の製造

乙種コカ葉一〇〇〇斤より抽出したる粗製コカアルカロイドに鹽酸を働かしめて鹽酸エクゴニンを製造するの際副産物として析出する油狀竝に結晶狀の酸混合物の量は前文乙種コカ葉試験に屬する第二表の(甲)に據れば合計三、四〇六瓦にして其中油狀のもの二、五八六瓦結晶狀もの八二〇瓦なり

第七表(甲) 酸混合物より桂皮酸及安息香酸の分離試験成績

酸混合物の種類	酸混合物使用量(瓦)	中間製品	製品の得量(瓦)	酸混合物に對し製品の得量(%)
油狀をなして析出せるもの	二、五八六	エステル分	↓六一九・五	粗製桂皮酸 粗製安息香酸
		↓八三一・八	↓二四四・一	
		↓八六三・六	↓四五四・〇	
		↓五七・三	↓五一・三	
結晶狀のもの	八二〇	粗製桂皮酸	↓三三・四	粗製安息香酸
		粗製安息香酸	↓一九・八	
		粗製安息香酸	↓一九・八	

酸化法を行ひ分離す

結晶となりて析出せ
るもの

計 三、四〇六 二八一・一 四八一・六 三四・三 五八・七
 合 一、二四四・七 九九二・九

右第七表(甲)の試験成績に據れば乙種コカ葉一、〇〇〇斤より鹽酸エタゴニン製造の際副産物として生したる酸混合物の總量三、四〇六瓦より分離採取したる粗製桂皮酸の量は一、一四四・七瓦又粗製安息香酸の量は九九二・九瓦なり

第七表(乙) 粗製桂皮酸及安息香酸の精製試驗成績

酸の種類	粗製酸使用量	精製酸得量	粗製酸に對し精製酸得量
桂皮酸	一、一四四・七瓦	八四〇・九瓦	七三・五%
安息香酸	九九二・九瓦	八九三・六瓦	九〇・〇%

第七表(丙) 酸混合物三、四〇六瓦より桂皮酸及安息香酸を分離之を

精製するに要する原料並藥品の數量及價格

品名	數量	價格	單價	備考
酸混合物、油狀物合併	三、四〇六・〇			産副物ニ付無代價
アムモニア水	封度 一八・九六	三・〇九一	封度付四 〇・一六三	大正九年五月購入
クロ、ラフォルム	一・五〇	二・〇一〇	一・三四〇	同四月購入
鹽化カルチウム	一・七四	〇・七八三	〇・四五〇	同五月購入
鹽性白土	一・〇九二	三・六〇四	〇・三三〇	同三月購入
苛性ナトロン	一・一〇	〇・二四四	〇・〇二二	同
アルコホル	〇・九三	一・一六二	一・二五〇	同
過マンガン酸カリウム	〇・四五	〇・六五三	一・四五〇	同
石油エーテル	〇・二八	〇・八一二	二・九〇〇	同二月購入
合計	一・〇〇	一・〇〇〇	一・〇〇〇	同三月購入
合計		一三・三五九		

右第七表(甲)に據ればコカ葉一〇〇〇斤を用ひ鹽酸コカインを製造するの際副産物として油狀竝に結晶二種の酸混合物の總量三四〇六瓦より粗製桂皮酸一、一四四七瓦及粗製安息香酸九九二・九瓦を得之を精製に附するときは第七表(乙)に據り精製桂皮酸八四〇・九瓦及精製安息香酸八九三・六瓦を收得す而して之れか分離及精製に要する藥品の價格は第七表(丙)に據る十三圓三十五錢九厘なり然るに大正九年九月に於ける桂皮酸及安息香酸の市價は一封度に付甲四十圓乙四圓八十錢なるか故に今假りに之を基本とし此等收得品の價格を算出すれば桂皮酸七十四圓七十四錢七厘安息香酸九圓五十三錢二厘に相當し合計八十四圓二十七錢九厘となる而して之より其製造に使用したる藥品代十三圓三十五錢九厘を控除するも尙七十圓九十二錢となり之を鹽酸コカイン三・六四九瓦を製造するに要する原料竝に藥品の價格一千八十六圓二十四錢一厘前文第六表(乙)より控除すれば一千十五圓三十二錢一厘となる從て鹽酸コカイン一オンス(二五瓦)に付きては六圓九十五錢六厘となり即ち副産物の利用に由り鹽酸コカインの製造費をして其一オンスに付四十八錢六厘更に輕減せしむることを得へし

C 臺灣産コカ葉

臺灣産コカ葉に於ても製造試験の方法は前二種の原料に就きて記述したるものと全く同一なり而して本品は阿部商店の寄贈に係かり原料の代價不明なるか故に本品に就きては之れより鹽酸コカインを製造するに要する原料竝に藥品の價格は計算し難く唯其製造試験の成績のみ左に逐次記述すへし

(一)粗製コカアルカロイドの抽出

第一表 粗製コカアルカロイド製造試験成績

試験回数	コカ葉使用量	粗製コカアルカロイド得量	コカ葉に對し粗製アルカロイド得量%	備考
第一回	二・〇 瓦	三一・〇 瓦	一・五五	乾燥葉粗末は其儘使用せり 乾燥葉粗末は更に細末さなし使用せり
第二回	二・〇	三二・〇	一・六〇	
第三回	二〇〇	三〇〇・〇	一・五〇	
第四回	一〇〇・〇	一五〇・〇	一・五〇	
合計	三四〇	五一三・〇	一・五一	
平均	—	—	—	

右第一表の試験成績に據れば臺灣産コカ葉合計三四斤より製出し得たる粗製コカアルカロイドは五一三瓦なり而して原料に對しては其得量一・五一%に相當し仕込量の多寡に拘らず毎回殆ど其原料に就き施行したる定量分析の成績に一致せる得量を示せり

(二)粗製コカアルカロイドの分解即ち鹽酸エクゴニンの製造

第二表 鹽酸エクゴニン製造試験成績

試験回数	粗製コカアルカロイド使用量	鹽酸エクゴニン得量	酸混合物の得量	粗製コカアルカロイドに對し製品得量(%)	酸混合物
第一回	二二三 瓦	一二七 瓦	一三〇 瓦	五九・六	六一・〇
第二回	三〇〇	一二三	一七〇	四一・〇	五六・七
合計	五一三	二五〇	三〇〇	—	—
平均	—	—	—	—	—

(備考) 表中鹽酸エクゴニン得量の欄に記載したる數量は製造中回收に依り生産せる鹽酸エクゴニンの數量を含みます

右第二表の試験成績に據れば臺灣コカ葉三四斤より抽出したる粗製コカアルカロイド五一三瓦を原料に供し之れより生ずる鹽酸エクゴニンの量は二五〇瓦なり而して粗製コカア

ルカロイドに對しては四八%の得量に相當し副産物たる酸混合物油狀及結晶狀物混合の得量は合計三〇〇瓦にして原料に對し其得量五八三%なり

(三)鹽酸エクゴニンメチールエステル製造

第三表 鹽酸エクゴニンメチールエステルの製造試驗成績

試驗回数	鹽酸エクゴニン ン使用量	鹽酸エクゴニン メチールエ ステル得量	鹽酸エクゴニンニ對 し鹽酸エクゴニンメ チールエステル得量 %
第一回	一〇〇瓦	一〇〇瓦	一〇〇.〇%
第二回	一五〇	一五三	一〇二.〇%
合計	二五二	二五三	一〇二.二%
平均			

(備考) 表中鹽酸エクゴニンメチールエステル得量の欄に示せる數量は試驗操作中回收に依りエクゴニンを以て製したる鹽酸エクゴニンメチールエステルの數量をも合算したるものなり

右第三表の試驗成績に據れば二回の製造試驗に於て鹽酸エクゴニン合計二五〇瓦より生ずる鹽酸エクゴニンメチールエステルの量は二五三瓦にして平均得量一〇二%に相當せり

(四)コカイン鹽基の合成

第四表 コカイン製造試驗成績

鹽酸エクゴニンメチール エステル使用量	粗製コカイン の得量	鹽酸エクゴニンメチール エステルに對し粗製コカインの 得量
二五三瓦	二五〇瓦	九八.八%

(備考) 表中粗製コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收粗製コカインより生産する精製コカインの數量をも合算せるものなり

第五表 コカイン精製試験成績

粗製コカイン使用量

二五〇_瓦

粗製コカイン得量

二三三_瓦

粗製コカインに對し
精製コカイン得量

九三・二%

(備考) 表中精製コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收に依り生産する鹽酸エクゴニンを更に精製コカインとし其數量を合算せるものなり

(五)鹽酸コカインの製造

第六表 鹽酸コカイン製造試験成績

精製コカイン使用量

二三三_瓦

鹽酸コカイン得量

二四四_瓦

精製コカインに對し
鹽酸コカイン得量

一〇四・七%

(備考) 表中鹽酸コカイン得量の欄に記載せる數量は製造操作中回收コカインを以て製したる鹽酸コカインの數量をも合算せるものなり

以上第四表より第六表に至る試験成績の中第四表の試験成績に據れば鹽酸エクゴニンメチールエステル二五三瓦より製出し得る粗製コカインの量は二五〇瓦にして使用したる鹽酸エクゴニンメチールエステルに對しては九八・八%に當り之を精製に附するときは第五表に據り精製コカイン二三三瓦を生し粗製コカインに對して其得量九三・二%なり而して更に之より鹽酸コカインの製造を行ふに於ては第六表に據り鹽酸コカイン二四四瓦を生産し精製コカインに對する得量は一〇四・七%に當れり

以上試験の成績に據れば臺灣産コカ葉は其品質に於ても其アルカロイド含有量に於ても瓜哇産のものに比し毫も遜色なく充分鹽酸コカインの製造に適用し得べきものなり

大正九年十月

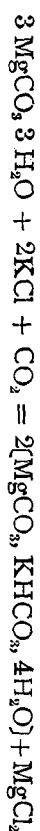
七 炭酸カリウム製造試験成績(第二回報告)

技師 高橋 學 而
技手 大島 寅 彦

緒言

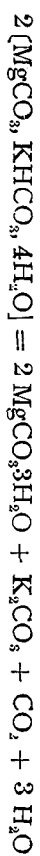
所謂 Charles Rudolph Engel 氏の炭酸カリウム合成法は食鹽及鹽化マグネシウムを夾雜する鹽化カリを用ひてナトリウム分、クロール分及其他の不純分を殆ど含有せざる炭酸カリウムを廉價且容易に製造することの特徴となすものにして其の概要を次に摘記すれば

(1) 三水炭酸マグネシウムと鹽化カリ溶液との混合に炭酸瓦斯を作用せしめて四水重炭酸カリウム炭酸マグネシウム(所謂 Engel 氏複鹽)を作る



以下には此鹽を單に複鹽と稱呼すへし

(2) 此結晶性沈澱物を分解して炭酸カリウム、炭酸マグネシウム及炭酸瓦斯を分取し



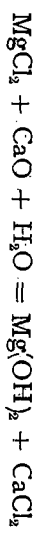
此炭酸マグネシウム及炭酸瓦斯は再度の複鹽合成の原料の一部となす

(3) 三水炭酸マグネシウム(以下には之を單に三水鹽と呼ぶへし)は複鹽分解の際に回收せらるるもの外尙毎回其の不足分を直接又は間接に水酸化マグネシウムより製造して補給せ

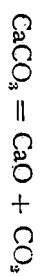
考ふる可からず



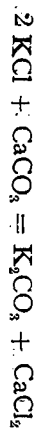
(4) 此水酸化マグネシウムの製造には苦汗若くは複鹽化合の母液と石灰との相互反應を應用す



(5) 又炭酸瓦斯及石灰は此合成法の工業的實施に當りては石灰石を燒煨して之を取す



今上記の(1)乃至(5)の方程式より其綜括的結果のみを考ふるときは

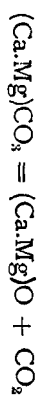


となり即畢竟鹽化カリ及石灰石より炭酸カリウム並鹽化カルチウムを製造する事に歸着す故に之に關與する種々のマグネシウム化合物は單に全反應の中間期に於て媒介的作用を營むに止まる尙就中主要なる變法として

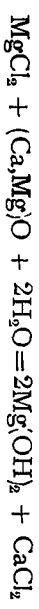
(2) A 複鹽分解に炭酸結合劑を使用する法



(5) A 炭酸瓦斯採取に白雲石を燒煨する法等あり



此場合には此燒煨殘渣も又 Mg(OH)_2 製造の原料の一部若くは全部となる



當所に於ては此製造法の全般に亙りて殊に工業的見地に據る實驗を施行し就中複鹽の化合及び同分解の反應を主要題目として

1. 文獻所載の優良條件及之に類似する條件

2. 各種不純分の影響

3. 品質を異にする原料等の使用

4. 如是原料等の調製

を試みて之によりて原料及條件竝に操作等と反應の經過、製品竝に複產物の收量及同品位等との關係を可及的數量的に知らんことを求めたり

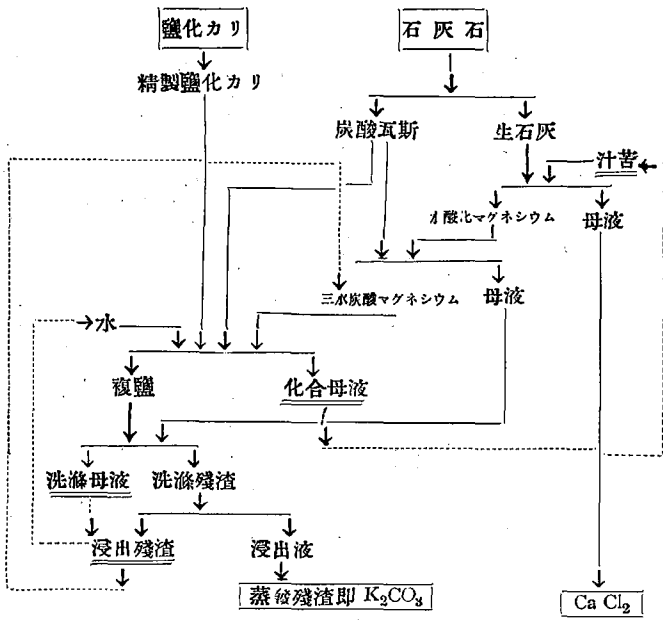
上記諸反應の理論化學的研究より右の諸關係を理論的に歸納して由て以て原料の最大利用率及製品の最收大穫率を與ふべき最も優良なる條件等の組合せを尋求することは、之を後日の機會に譲る

附記

一、本報告は主として純原料使用の實驗に係る

二、本研究の中間產物は殆ど常に比較的分解し易き不均等の物質にして其の組成若くは反應經過及其他の事情の闡明は一に分析の結果に俟たざるへからず故に分析方法の撰擇及實施、定規液の調製、不均等檢體より平均的の分析見本の採取等に付きては特に充分の注意を拂ひ又分析數字等の相互的考正にも多大の考慮を費したり

第一表 全操作順序一覽表



原料	
第一段	鹽化加里精製
第二段	石灰燒燬
第三段	水酸化マグネシウム製造
第四段	三水鹽製造
第五段	複鹽化合
第六段	複鹽洗滌
第七段	複鹽分解
第八段	浸液蒸發及製品

第一表備考

- (1) 名稱を框中に入れたるは原料及最後の製品なり
- (2) 名稱の下に二重線を劃したるは中間的原料及副産物なり
- (3) 實線は各物質の使用徑路及成績徑路を示す
- (4) 點線は副産物を次回の反應に再び中間的原料として使用する狀況を指示す
- (5) 第四段迄は原料調製と呼ぶを得へし、表中の八段の外に尙副産物(主として複鹽化合母液)處理の操作又は白雲石よりマグネシア抽出操作等あり

第一章 原料調製

第一節 鹽化カリ精製

文獻によれば本製造に供用する鹽化カリは其純度九五—九七%のものを使用するを有利なりとし是か爲め組製品を精製するには複鹽化合の母液を以て之を洗滌すへしと謂へり然れども本試験に於ては先づ普通の方法に基き再結晶法により之か精製を試み右の洗滌法は産物處理の條下に譲る事とせり

(原料)本試験に供したる苦汁の副産物たる鹽化カリは白色結晶性粗粒をなし其分析結果は次表の如し

カリ(K ₂ O)	五七・二七%	上の数字より綜合して
マグネシア(MgO)	〇・一六六%	鹽化カリ(KCl)
ナトリウム(Na ₂ O)	四・六〇%	クロールナトリウム(NaCl)
クロール(Cl)	四八・五七%	クロールマグネシウム(MgCl ₂)
硫酸(SO ₂)	痕 跡	水分
水分	〇・二二%	合計
		九〇・七一%
		八・六七%
		〇・四〇%
		〇・二二%
		一〇〇・〇〇%

(操作及結果)粗製鹽化カリを約二倍の水に加熱溶解し熱時濾過して微量の不溶分を除き濾液を蒸發して鹽膜を生ずるに至りて冷放し析出したる結晶と母液とを遠心力濾過機にて濾別し少量の水を以て洗滌す母液及洗液の混合物は更に蒸發冷放濾別洗滌して二番結晶と二番母液とに分ち此操作を三次反覆して最後に殘留する母液は全く蒸發乾固し又洗滌結晶は三次のもの合一し之を乾燥して其の水分を定量す第一番乃至第三番の乾燥結晶は純白色にしてマグネシアの反應を呈せず無色火焰を少しく黄染するのみ其の平均見本の分析成績はクロールカリウム九九・八三八%及クロールナトリウム〇・一六二%なり故に以下には之を純品と看做して取扱ふへし

上記の實驗を三回施行したり其の結果は第二表の如し

第二表 鹽化カリ再結晶數量表

回数	原料粗製鹽化カリ	一番結晶	二番結晶	三番結晶	濕潤結晶合計	右の含水率	乾燥結晶	母液蒸發殘渣	操作減
一	一〇〇	五九・〇三	二六・五三	五・〇〇	九〇・五六	九・%	八二・三六	一五・九七	一・六七
二	一〇〇	五〇・九七	二六・五三	一三・八九	九一・三九	一一・%	八一・二五	一八・四七	〇・二八
三	一〇〇	三六・九四	三九・一七	二一・五三	九七・六四	一四・%	八四・〇三	一三・八九	二・〇八
平均	一〇〇	—	—	—	九三・二〇	—	八二・五五	一六・一一	一・三四

(通覽)

- (1) 鹽化カリは毎回七二〇㇆を使用したれども上表には總ての數字を粗製鹽化カリの百分に對して換算したり
- (2) 一番結晶を多量に採取するも或は二番三番を比較的少量に取るも其の結果は殆んど差別なし
- (3) 食鹽は此法によりて比較的簡單に且殆んど完全に分別せらる
- (4) 原料に對する平均收量は八二・五五%原料中の純鹽化カリに對する平均收量は九一・〇〇%平均操作減は一・三四%なり
- (4) 母液中に失はるゝ純鹽化カリの量は粗製原料百分に對して約八分にして之と混和し居る食鹽の量は約九分なり

第二節 水酸化マグネシウムの製造

鹽化マグネシウムより水酸化マグネシウムの製造に當りては其の反應母液及洗滌母液の除去頗る困難にして之を容易ならしめんか爲め成るべく濃厚なる溶液を高温に於て分解し若くは石灰泥と鹽化マグネシウム溶液とを特種の裝置によりて混和する方法又は加温裝置付壓搾濾過器を使用する方法等あり又別に白雲石燒燬殘渣より其マグネシアを水酸化物として抽出する多數の方法あれども之等の方法は更に實驗の上報告すべし

(原料)

(1) 本試驗に供したる原料は兵庫縣赤穂産苦汁にして其の含有する鹽化カリを先づ結晶法に

よりて除去し次に臭素の大部分を電解法によりて除きたる淡褐色濃厚中性の廢液にして
 比重一・二二—一・二二五(24.5°C)なり分析成績左の如し

マグネシウム(MgO)	一三・六〇%	石灰(CaO)	定置せず
カリウム(K ₂ O)	〇・〇九%	總ハロゲン(Cl+Br+I)	二二・九四%
ナトリウム(Na ₂ O)	〇・六八%	硫酸(SO ₄)	一・五二%
酸化鐵礬土及硅酸(Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ SiO ₂)	〇・八〇%		

即鹽化マグネシウムとして約三二・八三%に相當する苦汁なり但し此マグネシウムの一部分は鹽基性鹽の形態として又鐵分の大部分は亞酸化鐵鹽として存在したり

(2) 石炭 市販品 純度九五%

(操作) 原料(1)を石州窯大瓶に入れ之に石灰乳原料の液量の百分に對して〇・五分の生石灰より製したるもの及約一%の漂白粉(有效鹽素含量約二五%)を加へ直接蒸氣を吹込みて少しく温め静置し析出したる水酸化鐵、水酸化アルミニウム及石膏を除去す其の上清液を甲となす、別に此上液中の鹽化マグネシウム百分に付約五六分の生石灰(即ち理論量より五分—一割減)を取り之に約半量の水を加へて消化し冷後更に約六—七倍の水を加へて粥狀となし晒木綿を以て瀘過して不純分を除きたる乳狀漉液を乙とす

甲液を石州燒陶瓶に入れ直接蒸氣を通して約九〇度に加温し攪拌しつゝ之に加温したる乙液を徐々に注加す此際温度は絶へず略九〇度以上に保ち石灰乳の全部を加へ終りたる後尚約半時間加温及攪拌を持續し次に二日間放置し一〇箇の尖囊を用ひて母液を漉過法によりて除去す此處に残留する沈澱物(水酸化マグネシウム約一〇—一五%母液八五—九〇%の

混合)は再び之を舊容器に移し入れ水を加へて殆んど以前と同一の容積に到らしめ加温し攪拌し静置し濾過し此操作を反覆して洗液及沈澱物中にクロール硫酸及石灰の反應痕跡となるを以て限度とし最後の濾別に當りては其の洗滌母液を可及的完全に滴下せしむ此洗滌を約一〇—一五回反覆するを必要とす一回の濾過毎に沈澱を一夜尖囊上に放置したり洗滌残渣即ち製品は純白色無定型にして水酸化マグネシウム約一二—一八%水分約八二—八八%よりなる(壓搾濾過器を用ふれば含水量六五%のものを造り得へし)

如上の實驗を三回反覆施行したり其の結果を第三表に示す

第三表 水酸化マグネシウム製造數量表

回数	使用したる苦汁量(瓦)	苦汁中のMgCl ₂ %	使用(九五%)CaOの量(瓦)	製品量(瓦)	製品中のMg(OH) ₂ の含有率	洗滌回数
一	九九八四五	二一・二三	一一二〇〇	六五五七一	一七・五〇%	一〇
二	四四三三四	二七・二六	七二〇六	四四六二五	一四・七三%	一六
三	四四三四四	二七・二六	六七五〇	五一〇〇〇	一一・九四%	一四
平均	—	—	—	—	—	一三

クロールマグネシウム一〇〇分に對し換算したる數

回数	使用(九五%)CaO量	製品量	製品中のMg(OH) ₂ %	純Mg(OH) ₂ の得量	理論數に對する水酸化マグネシウム收得率
一	五二・八六	三〇九・四〇	一七・五〇	五四・一五	八八・五一%
二	五八・七八	三六九・一〇	一四・七三	五四・三八	八八・八七%
三	五五・八三	四一二・三〇	一一・九四	五〇・三六	八二・三二%
平均	五五・八二	—	—	五二・九六	八六・五七%
理論數	六一・九七	—	—	六一・一八	一〇〇・〇〇%

(第三表通覽)

- (1) 製品量と鹽化マグネシウムよりの理論的生成量との比即收得率は平均八六・五七% (石炭を過少に使用する必要あるか爲此率は一般に九五%以上なる能はず)なり
- (2) 純水酸化マグネシウムの量と洗滌用水使用量との比は約1:(60-70)なり
- (3) 濾過し易き水酸化マグネシウムを得んか爲め反應混合物を加壓釜に入れ約一四〇度に處理し此試験を三回反覆して常に比較的緻密にして濾別し易き粒狀若くは細砂狀製品を得たり但し此實驗及加熱裝置竝に洗滌裝置付壓搾濾選器使用の實驗は未だ完了の域に到達せず
- (4) 減壓濾過法及遠心力濾過法は不適當なりき

第三節 三水炭酸マグネシウムの製造

(原料操作竝に經過前節に於て調製したる濕潤水酸化マグネシウムの一定量を第一圖の化合容器に入れ之に略等量の水を加へ附屬裝置と共に秤量したる後約一五分時間盛なる炭酸瓦斯の氣流を器内に通して其内の空氣を排除し次に瓦斯流出口を閉し内容物に炭酸瓦斯を導入し一分時間約五五〇回攪拌器を回轉せしむれば炭酸は速かに且完全に吸收せらる其速度は一秒時に付き平均約一〇吨にして洗氣塔中の氣泡數數ふるに違あらず經過の大要凡そ次表の如し

初期	温度の上昇 數 度	器内の壓 陰	炭酸の吸收 盛	攪拌の難易 比較的容易
中期	一五—二〇	甚 陰	極 盛	困難↓容易
末期	數度—一〇	陰乃至陽	緩 徐	容 易

上表に見るか如く絶えず盛に炭酸瓦斯を導入するに拘はらず容器内は始より陰壓にして次第に其の程度を増加し來り吸收の極盛期に達すれば發生裝置内にも亦陰壓を生ず蓋し化合熱の爲に反應混合物の温度上昇し之か爲め翻て又反應速度の増進を見るならん歟又始め泥狀をなせる物質は次第に結晶性に變化し最後には靜置によりて多少の上清液を生ずるに至る無定型にして比較的摩擦大なる水酸化マグネシウムと結晶性を呈し粒子の比較的大なる三水炭酸鹽とか或る一定の割合に混したる時機は其攪拌最も困難なるものゝ如し

最後に一度化合容器内の氣體を新鮮なる炭酸瓦斯を以て置換ふるも遂に殆んど全く之を吸收せず器内には速に陽壓を増加し又内容物を檢鏡するに全部針狀結晶に化して無定型の水酸化マグネシウムを認めざるに至りて瓦斯の導入を中止し容器を内容物と共に秤量し即時に試料採取口より少量の内容物を取り出し之を秤量し分析を施行せり容器内に殘留する大部分は之に秤取量の鹽化カリを加へて直に複鹽合成に使用したり

製品は無色透明稜柱狀の結晶と及び重炭酸マグネシウムの飽和水溶液との混合物にして結晶は分析の結果 $MgCO_3 \cdot 3Ag$ の組成に適するものなる事を知り得たり

炭酸瓦斯の製造 炭酸瓦斯は第一圖に示すか如くキップの裝置を用ひて石灰石及稀鹽酸より製造し若くは攪拌器付鉛製發生槽を用ひて石灰石粉末と及稀硫酸とより發生せしめたり

上記の實驗を七回反覆施行したり其結果を第四表及第五表に採録す

第四表は原料及製品の實際の數量並に反應經過の要項を示したるものなり

第四表 三水炭酸マグネシウム製造數量表(第一)

回数	濕潤原料 (OH) ₂ の 使用量	濕潤原料 中の純 Mg(OH) ₂	追加水量	炭酸瓦斯	製品の收 量	右製品中 のCO ₂ %	右製品中 の純 Mg CO ₃ Aq	炭酸瓦斯 送入時間 時分	温度の 上昇	一秒に付 平均收 收の 速度
一	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・八 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇
二	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・七 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇
三	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・七 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇
四	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・七 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇
五	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・七 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇
六	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・七 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇
七	三三三 原	一八・九九%	二〇三・七 原	三五・七 原	四三三・〇 原	六三・七 原	九三・三 原	四・三〇	八度	一〇・〇

第五表は第四表の數量を各回相互の比較に便ならしむる爲め原料中の水酸化マグネシウム一〇〇分に對して換算したるものなり

第五表 三水炭酸マグネシウム化合收量表(第二)

回数	原料の中純 Mg(OH) ₂	水	炭酸	濕潤三水炭 酸鹽收得量	製品中の三 水炭酸鹽	化合中の増
一	一〇〇	九〇〇・〇	七六・八五	一〇六八・〇〇	二三三・五	六八・四〇
二	一〇〇	七三三・五	八七・八〇	八九二・八〇	二三九・二	五九・三〇
三	一〇〇	七三三・五	八二・〇一	九〇三・七五	二四〇・〇	七〇・三〇
四	一〇〇	六六九・〇	七七・五一	八三七・三〇	二三七・二	七一・〇〇
五	一〇〇	六一四・二	八四・八八	七八八・七五	二四五・三	七四・五五
六	一〇〇	六一四・二	六八・〇一	七八二・〇〇	二三五・七	六四・七五
七	一〇〇	六一四・二	七九・五一	七八〇・〇〇	二三三・二五	五〇・〇一
第一乃至第六平均			七五・四二		二三七・二〇	六八・〇五
理論數						七五・四二

(備考)

- (1) 水の量は濕潤原料中の夾雜水及ひ別に追加したる水の量の合計なり
 (2) 炭酸の量は使用石灰石(九五%のもの)の量より算出したリ
 (3) 酸の使用量は使用石灰石に對して理論數の約一三割を消費セリ

(通覽)

第四表及第五表を通覽するに(1)水酸化マグネシウムと水との量の割合は $\frac{1}{1.95-1}$ の程度にて化合にも攪拌にも差支なきものゝ如し、如斯割合より生したる製品にありては三水鹽對母液の比 $\frac{1}{1.95-1}$ となり之より上液を除去する必要なく直に其全部を複鹽化合に用ひて適當なるの利益あり(第二章參照)

(2) 炭酸瓦斯の量從て又石灰石の量は理論數の約一割増にて充分なり

(3) 製品中の $MgO\%$ と $CO_2\%$ との比は殆んど $40.44 = 10:11$ の比に等し即ちマグネシアは完全に炭酸によりて飽和せられたる事を知る

(4) 氣體吸收の速度大なる程温度の上昇顯著なり

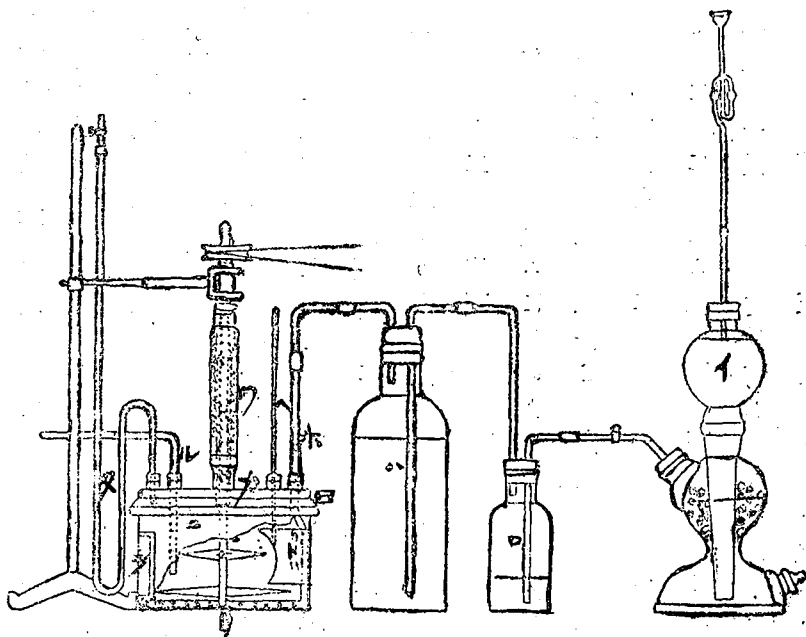
(5) 水酸化マグネシウムの全部を完全に三水鹽に變するには比較的長時間炭酸瓦斯を送入するの必要あり勿論其末期に近頃は氣體吸收の速度は著しく減退す(但し未飽和の部分の存在は複鹽化合の原料として更に差支なきものゝ如し)(第二章第一節參照)

第一圖 三水鹽及複鹽製造裝置(縮尺、自然大の約十分の一)

(解説)

(イ) キップ氏炭酸瓦斯發生裝置、石灰石粗粒及稀薄鹽酸を入る

第 一 圖



を氣密に挿入す

(ホ)氣體誘入管、鉛製、其下部を輪狀に曲げて器内の底部を周匝せしむ此の部分には多數の小孔

(ロ)洗氣壘内に水を入れる

(ハ)洗氣壘、此内に水酸化マグネシウム六〇
瓦、水二〇〇〇瓦を入れ置きて瓦斯を洗

滌すると同時に重炭酸マグネシウムの
水溶液を製造す

(ニ)乃至(ヌ)は化合容器竝に附屬装置なり

(三)容器の身、鐵板製、外壁の一部を除きて内
部を見透したる處を書きたり、之に(ト)乃

至(リ)の附屬装置を設く

(ト)容器の内壁に鐵著したる隙害壁、鐵板製

(ヲ)硝子板を氣密に貼りたる視穴

(リ)攪拌器の受け坐、鐵板製

(カ)容器の蓋、鐵板製、之に五箇の管狀の口を

設け内一箇は蓋の中央に、他の四箇は中
心の周圍に對稱的に位せしめたり

此の各口には下記(ホ)乃至(ヌ)の附屬装置

を穿つ管の最末端は融閉す

(ハ)寒暖計

(フ)攪拌装置、三重の硝子圓筒及び其中心に位する攪拌軸より成り軸の下方即ち容器の内部にある部分には上下二段毎段に推進機狀の左右翼を鑲著す

全装置の可動部と固定部との間の氣密には水銀を使用したり

(ル)硝子製の試料採取管、氣體送入の期間は此の管の上口を氣密に閉鎖す

(ヌ)硝子製の壓力計管、其U字形の部に水若くは水銀を入れ置きて陰壓竝に陽壓を測る

(ヨ)容器の身と蓋との接合部にして長持の接合部と同様の構造となし其の溝に先つアスベストの綱に油を浸したるものを充填し次に上部に石膏を塗布して氣密となしたる所なり

以上の外多數の接續箇所には總て護謨栓若くは護謨管を使用し又特に複鹽化合の場合には化合容器を之よりも稍淺き外槽中に入れ此内に水を流通せしめたり

第二章 複鹽合成

水酸化マグネシウムに初めより鹽化カリを加へ之に炭酸瓦斯を通ずれば三水炭酸マグネシウムの製造と及複鹽化合との兩反應を連続的一操作中に企行し得然れ共當所に於ては個々の反應の狀況を明細に知らんか爲め先つ水酸化マグネシウムより三水炭酸マグネシウムを製し次に爰に得たる三水鹽と鹽化カリとより複鹽を造る反應を實驗し更に進んで此兩反應を連続的一操作として施行したり

第一節 三水炭酸マグネシウム及鹽化カリより複鹽の合成

(原料)

(1) 本試験に供したる原料は前章第三節に於て得たる製品即ち三水炭酸マグネシウム(約二乃至三割)と及び重炭酸マグネシウムの飽和溶液(約七乃至八割)との混合品

(2) 前章第一節に記述せる精製鹽化カリ

(3) 石灰石及稀鹽酸濃度約一〇乃至一五%若くは稀硫酸より發生せしめ二回水洗したる炭酸瓦斯の三種より成れり

(操作及經過)前節に於て水酸化マグネシウムに炭酸瓦斯を通し之を三水炭酸鹽となし反應の終了後化合物容器内より少量の分析見本を採取したる殘部に瓦斯導出口より秤取量の鹽化カリを追加し導出口に再々護謨栓及び壓力計管を施し全部を秤量し之を水浴中に安置し次に壓力計管の活栓を開き置きて容器内に數分時間盛に炭酸瓦斯を流通せしめて器内の空氣を排除し次に活栓を閉し外浴中に徐々に冷水を通し之を適當に加減して容器内の溫度を一定に保ち次に攪拌器を動かすつゝ蛇管より容器内に炭酸瓦斯を導入す攪拌回数一分間に付約五五〇回炭酸は一秒時平均三乃至六ccの割合を以て速に且完全に吸收せられ洗氣壘中の氣泡數は殆んど數ふるに違あらず

試験施行の間に於て試に暫時容器の冷却を止むれば氣體の吸收は次第に緩徐となり溫度は上昇す但し上昇の程度は三水炭酸鹽製造の時程著しからず此兩操作に付て其主要點を比較すれば

三水鹽化合物の場合	炭酸吸收速度	壓力	攪拌の難易	上清液
復鹽化合物の場合	甚盛	陰盛	稍困難	僅に生ず
	盛	稍陰壓乃至稍陽	稍容易	稍多量に生ず

最後に至り一度器内の瓦斯を新なる炭酸瓦斯を以て置換ふるも遂に全く氣體を吸收せず器内の陽壓迅速に上昇するに至り且其の内容物を檢鏡するに全部菱形の結晶に化して毫も三水炭酸鹽の針狀結晶を認めしめざるに至り瓦斯の導入を中止し容器と内容物を共に秤量す此際内容物は短時間の靜置によりて既に上清液を分離し來る之れ蓋し復鹽結晶の粒子及比重と共に三水炭酸鹽の夫等に比し頗る大なるの事實に由るものならん

次に内容物を取り出し速に減壓濾別して固形分と母液とに別ち前者は引續き洗滌操作に付す爰に得たる復鹽の沈澱は長對角線の方に線條を有する菱形扁平の無色の結晶にして麥粒に類似する形狀を呈す

第五表の製品を用ひて上記の實驗を七回反覆施行したり其結果を第六表乃至第九表に採録す

又復鹽洗滌用の重炭酸マグネシウムの飽和溶液を造らんか爲め試に第二洗氣壘中に水酸化マグネシウムの乳液を入れたる事あり(第一圖)

第六表は復鹽化合物反應の原料並に製品の量及反應經過の要項を示したるものなり

第六表 復鹽化合物數量表(第一)

同數	濕潤せる三水炭酸鹽の使用量	濕潤原料中の純三水炭酸鹽含有量	鹽化力の使用量	炭酸	製品の全量	製品を濾別したる固形分(粗製復鹽)	母液分	化合の時間	器内の平均溫度	平均吸收速度
----	---------------	-----------------	---------	----	-------	-------------------	-----	-------	---------	--------

一	四五一五・〇	九八八・三	四四四・〇	二〇・七	五〇三・八	二五五・〇	三八二・〇	二時分	五・一〇	一・三
二	五八五二・〇	一六九〇・〇	六七〇・五	一七三・四	不結果に終れり	—	—	—	—	—
三	五四七・五	二四六一・一	六三三・五	一八・四	六〇五・五	一八四九・〇	四一〇二・〇	七・〇〇	—	三・六
四	五〇二二・〇	一四三三・〇	六三三・〇	一九一・〇	五七八・五	一九八・八	三三三・五	七・三〇	一〇	三・五
五	四七七・〇	二四六・五	六三三・〇	一六・〇	五四五・〇	一九三・〇	三三三・〇	六・三〇	一〇・一五	四・三
六	四六七・五	一四〇二・〇	六三三・〇	一五二・八	五四五・〇	一八〇・〇	三五六・〇	四・一〇	三	六・六
七	四二六・三	一三三三・〇	九四五・〇	一六・四	—	一七三・五	三〇八・八	五・〇〇	一〇	四・六

(備考)

(1)炭酸の量は消滅したる石灰石の量より算出せり

(2)製品の量は容器より取出さる以前の量なり

第七表は第六表の數量及其他を純三水炭酸マグネシウム一〇〇分に對して換算したるものなり

第七表 複鹽化合物數量表(第二)

回数	MgCO ₃ 3rd	水	鹽化カリ	鹽化ナトリ	炭酸	製品	製品中	製品固形分中の	増	減	
			度	度			固形分	純複鹽	未化合の三水鹽	化合物	取出及濾過中
一	100	三三・六〇	四三・七一	一〇・六%	三・二	五〇・三〇	三七・〇	一〇九・五〇	—	六・四	—
二	100	二七・〇〇	四三・四〇	三・五%	一〇・九	—	—	—	三・六	—	—
三	100	二六・〇〇	四三・七三	三・三%	三・七	四二・五〇	三六・〇	二〇・八〇	—	二・九	—
四	100	二五・一〇	四三・〇八	一四・九%	一四・三	四〇・九〇	三三・〇	一一・五〇	四・七〇	六・五〇	—
五	100	三三・〇〇	四二・七九	一五・六%	二・三	三九・三〇	三三・〇	一九・五〇	五・一八	五・八〇	—
六	100	三三・〇〇	四二・四八	一五・八二%	二・三	三六・八〇	三七・〇	二四・七〇	三・八七	一・〇〇	—
七	100	三二・三〇	四二・三〇	二四・三%	二・九	—	二六・〇	二四・七〇	二・一〇	—	—
一の平均數	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
理論數	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(備考)

(一)純複鹽の量及三水炭酸鹽の量は第八表分析數字表より之を算出したるなり

(二) 純複鹽の理論數へ三水鹽の全部が方程式 (第一頁参照) の通りに反應するものと假定して算出したる數字なり

(第六及第七表通覽)

(1) 第七回は故意に甚た濃厚なる鹽化加里溶液を使用し又製品を濾別する以前に其の秤量を行はさりき又第二回は不結果に終りたり其他は概して比較的規則正しき關係を示せり即ち

(2) 三水鹽對水の量の割合は $1:(2-3)$ にて化合にも攪拌にも差支なきものゝ如し

(3) 鹽化カリの量は毎回殆んど同様に三水鹽に對する理論數の二割増を使用し且つ其水溶液中の濃度を $10-25\%$ の間に種々變化せしめたり

(4) 以上の混合物中に純炭酸瓦斯を通したるに理論數の約二割増の消費によりて $10-15$ 度に於て三水炭酸鹽の殆んど全部を複鹽に變し得たり而して炭酸瓦斯の壓力は反應の末期に於ては何れも約水柱 40 糎の陽壓に達せしめたり

(5) 固形分中の純複鹽量竝に三水炭酸鹽の量は毎回殆んど同様にして前者は理論的收量の約 90% に該當し後者は使用三水炭酸鹽の量の約 $3-5\%$ 平均 4.26% に該當す(分析表備考参照)

(6) 炭酸瓦斯吸收の速度は三水炭酸鹽製造の際に比して大凡二分の一以下なりき而して一般に鹽化カリの濃度大なる程此速度は愈々速かに從て反應の時間は益々短縮せらるるもの如し但し第三回及第六回と第四回及第七回との關係が少しく相反するの觀あるは恐らくは粒子の大小攪拌の程度等の相違に因するものならん

第八表は前段に於て獲得したる固形分及母液の分析結果を示せるものなり

第八表 複鹽分析成績表

同数	第一より第六迄の平均							純複鹽の組成
	一	二	三	四	五	六	七	
固形分	0.924	0.999	1.044	1.094	1.144	1.194	1.244	0
CO ₂ %	29.87	30.00	26.76	27.84	28.92	29.99	31.07	34.31
Na ₂ O%	16.15	16.11	15.84	15.70	15.56	15.42	15.28	14.86
分	15.07	15.30	15.07	14.83	15.56	15.52	15.52	15.73
母液	10.00	10.68	10.5	10.44	10.34	10.24	10.14	10.04
Cl %	5.53	6.76	7.33	7.33	7.61	7.61	7.61	7.61
CO ₂ %	0.970	1.07	—	0.90	1.05	1.05	1.05	1.05
K ₂ O%	1.98	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23
Na ₂ O%	2.63	3.00	3.50	3.80	3.75	3.75	3.75	3.75
液	2.28	3.06	3.93	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80
比	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075
固形分	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67
三水炭酸鹽	2.66	3.11	3.56	3.93	3.93	3.93	3.93	3.93
夾雜母液	10.97	10.97	10.97	10.97	10.97	10.97	10.97	10.97
組成	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

第八表備考

- (1) 本表固形分組成欄は此の分析數字より法に従ひて計算して固形分中の純複鹽、三水炭酸鹽及夾雜母液の一〇〇分率に求めたるものなり
- (2) 固形分中のカリの量(百分中)は母液中に残りたる鹽化カリと使用鹽化カリとの差より計算したり若し同時に操作減損となりたる一部分をも併せ考ふれば一層正しき結果を生ずべし
- (3) 總アルカリ度は檢體一瓦の中和に消費したる一〇分定規酸液の距離なり以下之に依ふ
- (4) 第六表に示す如く第二回の試験は不結果に終れるを以て以下之を省略せり

(第八表通覽)

(1) 上表の數字より母液中の各成分等の濃度の相互的關係此濃度等と母液の比重との關係及

其他に就きて興味ある特種の關係を求め得べく又之等の濃度より鹽化カリ利用率複鹽の收量等を數理的に算出し得べく其他又理論化學上興味ある種々の關係を明にする事を得へし(詳細略)

(2) カリの量一〇〇分中の算出に當りて計算を簡單ならしむるか爲め操作減を加算せさりしか故に固形分の組成の算出に些少の誤差を生したり此の事情を正當に補正すれば固形分の平均組成は

純 複 鹽	平均約	八三・五%
三水炭酸鹽	平均約	四・五%
夾雜母液	平均約	一一・〇%

なる結果を生すへし

第九表は鹽化カリ及其他の使用量に對する其化合物の割合を示す

第九表 原料利用一〇〇分率表

同 數	一	三	四	五	六	七	第一乃至第六回平均
鹽化カリ利用率	七二・五三	七五・四〇	七五・九三	七六・一八	七五・〇七	四八・九〇	七五・〇二
三水炭酸マグネシウム利用率	八八・六一	八九・六二	九一・〇一	八八・五七	九〇・五九	九二・三三	八九・六八
三水炭酸マグネシウム未化合率	三・六四	四・七八	四・七〇	五・一八	三・八九	三・二二	四・四三
全操作中の減損率	四・三二	三・六四	四・〇四	五・一六	二・三七	四・九六	三・九一
最後三項の合計	九六・五七	九八・〇四	九九・七五	九八・九一	九六・八五	一〇〇・五一	九八・〇二

(備考)

- (1) 鹽化カリの利用率は取得せる複鹽の合成に消費せられたる鹽化カリの量と其使用量との割合なり
- (2) 三水炭酸マグネシウムの利用率は取得せる複鹽の合成に消費せられたる三水炭酸鹽と其使用量との割合なり
- (3) 全操作中の減損率は化合の産物として當然得らるべき筈の量(即ち原料と吸收すべき炭酸との和)に對する全操作中の減損量の割合なり而し

て此の操作減となりたる部分は實際上殆ど全部固形分なりき

(第九表通覽)

(1) 鹽化カリの利用率は毎回殆んど互に相等しくして其平均は七五%なり故に之に平均減損率四%を加へたる七九%は鹽化カリの複鹽化合率即ち眞の利用率にして此七九%と一〇%との差即ち約二一%は化合物液及洗液中に含有せらるべき量なり母液及洗液の分析の結果はよく此理論と合一す故に此二一%は母液の蒸發によりて回收せられざる可からず

(2) 三水炭酸マグネシウムの利用率も亦毎回殆んど相等しく其平均値は約九〇%なり然れ共此兩利用率は最初の使用量及び反應條件に應じては種々に變遷すべきなり

(3) 利用せられたる三水鹽の量の三分の一は鹽化マグネシウムとなりて母液中に移入す故に三水鹽一〇〇分より生ずる鹽化マグネシウムの量は二二九七分なり

第二節 複鹽洗滌

前節に於て得たる複鹽は約一乃至二%のクロール分を含有し若し此複鹽を直に水を以て浸出するときにはクロールの全部はカリ鹽若くは苦土鹽となりて浸液中に溶解し來る故に成るべく純粹なる製品を得んか爲めには完全に原料の清洗を行はざる可からず併も若し水を用ひて洗滌すれば Engel 氏の複鹽は直ちに多少分解すべきを以て此處少き重炭酸マグネシウムの飽和水溶液を洗滌液として用ふるを宜しとす

(原料及操作)前節に於て分取したる複鹽を其濾別後直ちに平皿に移し入れて秤量し之に約

四分の一—二分の一量の重碳酸マグネシウム水溶液を注加し充分に攪拌混和したる後ブネル氏の濾斗中に減壓濾過し其固形残渣に更に同一量の洗滌液を加へて同一操作を反覆す此處に使用したる洗滌液は前章第三節三水炭酸鹽製造の母液若くは前節複鹽製造の際に當りて特に作成したる重碳酸マグネシウムの飽和水溶液にして其の分析結果は下の如し

洗滌液(檢體)一錠に付き總アルカリ度二・六三五珪即ち約〇・五三五%

右の實驗を前節の毎回の製品に就きて各箇別々に施行したり其結果を第一〇—一三表に採録す

第一〇表 複鹽洗滌數量表第一

回数	實際に使用したる粗製複鹽の量	第一洗滌液の使用量	第二洗滌液の使用量	第三洗滌液の使用量	洗滌液(檢體)一錠に付き總アルカリ度
一	一二四	三一五	三三〇	一一	約〇・五三五%
二	一八四九	四五〇	一七三	五二	
三	一九〇九	五二五	五七二	一四	
四	二〇五五	六七五	六三八	八七	
五	一七八三	六七五	六九四	二	
六	一七六八	六七五	七四六	一六	
七	一七六七・四			三二・四	
八				一七八二	
九				六七五	
一〇				六六〇	
一一				一五	
一二				二九	
一三				一七四四	
一四				一六七六	
一五				一七〇九	

第一一表は第一〇表の數量を相互の比較に便ならしめんか爲め粗製複鹽一〇〇分に對して換算したるものなり

第一一表 複鹽洗滌數量表(其二)

回数	粗製復鹽	第一洗滌液使用量	第一洗滌液	第二洗滌液	第二洗滌液	第三洗滌液	第四洗滌液	第五洗滌液	第六洗滌液	第七洗滌液	平均
一	100.00	25.6	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
二	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
三	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
四	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
五	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
六	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
七	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00
平均	100.00	26.3	27.9	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	100.00

第一二表は粗製鹽の洗滌前後の組成を示す

第一二表 複鹽洗滌—分析表第一、固形殘渣集成

回数	クローレ	炭酸	マクネシア	カ	總アルカリ度	第一洗滌液	第二洗滌液	第三洗滌液	第四洗滌液	第五洗滌液	第六洗滌液	第七洗滌液	平均
一	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
二	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
三	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
四	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
五	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
六	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
七	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30
第一—第六回平均	0.946	2.987	3.077	1.625	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30	100.30

第一三表は右洗滌母液の組成を示す

第一三表 複鹽洗滌—分析表第二洗滌母液の集成

して之を控除したる殘分のみ考ふるときは

第一—第六回の平均として凡そ

	洗滌前	洗滌後	増加
MgO 平均%	一四・五二	一五・〇〇	〇・四八
MgO 平均%	一五・七一	一五・九八	〇・二七

の如き結果を生す更に之より洗滌後の殘渣の集成を算出すれば

純複鹽	八五・五七%
三水鹽	四・六三%
夾雜洗液	九・八〇% (差より求めたり)

となり即洗滌の進捗に伴ひて夾雜液狀分が少しく(殘渣の約二%)減少するの外上記二回の洗滌の爲め複鹽は殆んど全く變化せざるを見る(第八表通覽參照)

第三節 水酸化マグネシウム及び鹽化カリより直接に複鹽の製造

(原料裝置操作及經過前章に於て製したる水酸化マグネシウム及び鹽化カリ竝に水を三立入廣口壘二筒に入れ各壘口に硝子管二筒を挿入したる護謨栓を施し就中一箇の管は管口を器底迄達せしめ(瓦斯誘入管)他は栓の直下に終らしむ(瓦斯導出管)次に一壘の導出管の上口を護謨管にて他の誘入管の上口と繋ぎ兩壘を斜に振盪裝置上に固定し第一壘の誘入管を長き護謨管によりて可動性に洗氣壘を介して炭酸瓦斯(石灰石及硫酸を用ひたり)發生槽と連結し又第二壘の導出管を同しく可動的に且活栓管を介して空壘と連結し各連結箇所を充分強固に緊縛す次に活栓を閉ち一分間に約一〇〇回振盪しつつ盛に炭酸瓦斯を液内に送入す振盪裝置の運動徑路は長徑約一・五寸短徑約一寸の隋圓の周行す瓦斯の吸收速度は洗氣壘中の

氣泡數一分間に付き約一〇〇—一五〇箇即一秒時につき二—三坩にして其の温度約一五度を示し反應所要時間約三〇時間なり

反應終了後顯微鏡下にて全部複鹽に化了的を認めたる後容器の内容物を取り出し秤量し濾別し重炭酸マグネシウム水を以て三回反覆洗滌す

洗滌殘渣は水又は水酸化マグネシウムと水を以て八〇度以下に處理して分解し濾別し其の殘渣を更に再三水を以て浸出し浸出液竝に分解液の混合を蒸發乾固し灼熱して無水炭酸カリとなす

以上の操作を二回反覆施行したり、其の結果を第一四表に示す

第一四表 水酸化マグネシウムより直接複鹽製造表

第一 化合數量表

回数	水酸化マグネシウム	鹽化カリ	水	炭酸	固形分	母液
一	一〇〇.〇〇 _瓦	一〇二.七五	一二五.〇〇〇	三三二.二五	二八五.〇〇	一二二五.五〇
二	一〇〇.〇〇	九七.三一	一一四.〇〇〇	二六六.九〇	二八九.四四	一一三三.九〇
理論數	一〇〇.〇〇	八五.三九	—	一〇〇.六三	純複鹽二九三.二〇	—

(備考) 炭酸の量は消費硫酸より算出せり

第二 洗滌數量表

回数	固形分	重炭酸マグネシウム液	洗滌母液合計	最後の洗滌殘渣	操作減
一	一〇〇.〇〇	二一、四坩宛三回	七一.六五	九〇.七〇	一.八五
二	一〇〇.〇〇	三四、〇坩宛三回	一一一.五五	八八.八八	一.六七

(備考) 第二回の洗滌母液中のカリ約〇.六三%

第三分析表 洗滌後の結晶(100分中)

回数	クロール	炭酸	マグネシア	カリ
一	0.09	三三.五四	一八.〇六	一五.五九
二	0.36	二七.九六	一七.三一	一三.九六
	(備考) 第一回化合物液中のカリ			
	約一.九%			
	(備考) 第二回同			
	約二.五%			

第四 洗滌殘渣集成表

回数	純複鹽%	三水鹽%	夾雜母液%
一	八五.七三	九.二〇	六.二七
二	七四.六三	一一.一五	一四.二二
	(備考) 複鹽及三水鹽はカリ及びマグネシアより算出し母液は前兩者の合計と100との差より計上したり		

第五 收量表

回数	洗滌殘渣	純複酸	上の品より得たる實收炭酸カリ	上の品より得らるべき炭酸カリ	100%實收と 同想定との比
一	100	八五.七三	二一.六八	二三.一二	九三.七七%
二	100	七四.六三	一八.七六	二〇.一三	九三.一九%
	理論數 純複鹽100分より				
			二六.九七		100%

(第一二表通覽)

(1) 本實驗の途中には發生槽より炭酸の漏出、化合環内の瓦斯導入管の閉塞析出したる複鹽結品の爲め、兩容器の内容物の混淆内壓不均等の爲め及び振盪の爲め、護謨管緊縛箇所、離脱等種々の故障並起したるか爲めに、反應の終了稍不完全なりしものゝ如し。

(2) 炭酸の消費量か理論數の約三倍なりし事及び濾取複鹽中の未化合三水鹽含量稍多き事は、恐らくは反應時間長かりしに因由すべく、就中最後の事實は又化合容器内に空氣の混入し

居りたる事及び鹽化カリの濃度の少なかりしことに關係あるものゝ如しカリの利用率も亦第一回に於て約六二%第二回に於て約五八%に過ぎず

(3) 上記以外の経過及收量等に關しては、先づ三水鹽を製造し次に之れを複鹽に變したる場合に比し最後の炭酸カリの收得に至る迄殆んど特別の差異あるを見す

(4) 要するに工業實施に當りては

い、水酸化マグネシアに初めより鹽化カリを加へ置き之れに炭酸を通して一操作内に複鹽となすも差支なし

ろ、廻轉式化合容器を用ひ得へし

は、化合の終末期に必要な濃厚炭酸の原料として石灰石と工業硫酸とを使用し得へし

第三章 複鹽分解竝に浸出

複鹽分解の操作は Engel 氏法の工業的實施に當りて最も困難を感せしむる部分にして之れに關する特許書類甚だ多く其の要點を可逆方程式を以て示せば左の如し



次に其の主要なる方法を分類すれば

(A) 乾式分解法 下記の二法は Engel 氏の原法にして其の分解産物を更に水を以て浸出する方法なり

(1) 灼熱法 (2) 二四〇度以下に加熱する法

(B) 濕式分解法 即複鹽を水を以て處理して分解と浸出とを一操作中に行ふ法

(3) 高温分解法(一〇〇度以下) (4) 高壓分解法

(5) 高温高壓分解法 (6) 炭酸結合劑(マグネシア又は苛性カリ)を使用する分解法

此等の何れの方法に於ても其の眼目とする要點は

(1) 成るべく濃厚なる炭酸カリ溶液を獲得する事

(2) 傍生する炭酸マグネシウムを再度の使用に堪ふる三水鹽として析出せしむること

(3) 同しく傍生する炭酸瓦斯を成べく濃厚状態に採取して再度の化合に應用すること

の三件にして就中此の(1)及(2)の要求は相互に矛盾的關係にあるものの如く、低温に於ては反應は方程式の右方に向ひて充分に進行せず從て濃厚な溶液を得難く又高温(五〇度以上)に在りては三水鹽は容易に分解して再度の使用に堪えず且つ濾別し易かさる三水鹽若は鹽基性炭酸鹽に化す故に又乾式分解法は現時工業の實際に用ひらるることなし(本法の工業的實施を困難ならしむるは實に這般の事情に因由するか如し)

當所に於ては先づ種々の條件と浸出液の濃度との關係を尋ね次に複鹽の完全なる分解及浸出を驗し、最後に其の系統的浸出を試みたり、而して其の間に上記の各種の分解法を適宜に組合せて採用し、且製品及副産物に關する分析及實驗を施行したり

第一節 浸出液の濃度

(1) 單に水を以て浸出したるとききの温度及時間と濃度との關係前章に於て得たる洗滌複鹽純度約八五%の一部を採り之に約一倍半(即炭酸カリ一〇—一二%の溶液を生す可き割合)の水を加へ種々の温度に處理して次の如き結果を得たり

第十五表 複鹽分解液濃度表(第二)

試験符號	温度	處理法	時間	浸出液中の CaCO_3 の含量	使用したる複鹽の由來
A	一九・五	乳鉢に入れて研磨す	二時間	約三・〇%	第一回化合物
B	室温	壘に入れ絶えず攪拌す	五時間	同三・一%	第一回化合物
C	室温	壘に入れて絶えず振盪す	一二時間	同五・五%	第一回化合物
D	六五度	乳鉢に入れて研磨す	五時間半	同二・四%	第一回化合物
E	七〇度乃至八〇度	球臼に入れて廻轉せしむ	半時間	同九・〇%	第四回化合物 MgCO_3 より直接に製したる者
F	八〇度	乳鉢に入れて研磨す	長時間	同三・〇%	第一回化合物

以上の結果に依れば低温に於ては複鹽の分解は甚だ不完全にして温度高き程其の進行愈々急速に其の程度も亦益々完全なるものゝ如し(實驗Eの際五五度以上に至りて初めて盛に炭酸瓦斯の發生するを認めたり)又同様の温度に於ても作用時間の長き程比較的濃厚なる浸液を生ずるもの如し

(2) 完全分解に處要の時間

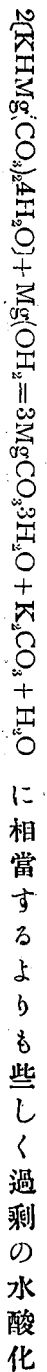
同上の複鹽を硝子壘に入れ之に約一七割の水を加へ(即約九五%の CaCO_3 溶液を生ず可き割合)七五度乃至八〇度の温度を保たしめ絶えず攪拌を持續しつゝ時々浸液の一部を取りてアルカリ度を測定したるに其の結果は下の如し

最初よりの時間	二時間半	四時間	五時間	第四時間目以後の平均
試料一銖を中和するに消費せられたる十分定規酸の銖	一一・七四	一三・三九	一三・三八	一三・一七 (即炭酸加里として九・四六%)

上記の結果によるに二時間半にして凡そ九割六分の分解を受け四時間にして全く完全に分解したり即高温度に於ては比較的短時間内に分解を終了するものゝ如し

(3) 水酸化マグネシウムと水とを以て浸出したる場合

同上の複鹽一〇〇分に對して約九五分の水酸化マグネシウム即其の方程式



マグネシウムを加へ球臼中に入れて一分間に就き約七〇回之を回轉せしめ、内容の一部を採りて檢鏡するに殆ど複鹽の結晶を認めざるに至るを以て限度となし、種々の温度に於て此實驗を乃覆施行して第一六表の如き結果を得たり

第一六表 複鹽分解液濃度表(第二)

試驗番號	温度	時間	浸出液中の K_2CO_3 の濃度	使用したる複鹽の由來
G	一五	五	約三・一%	第七回化合の製品
H	一九	五	同四・九%	第四回同
I	四〇	四	同八・一%	第五回同
K	四五	四	同八・四%	第五回同

以上の結果によれば水酸化マグネシウムを加ふる方法は單に水のみを用ひたる分解法に比し温度と濃度との關係に於ては殆ど差別なし然れ共所要時間稍短かく又分解は比較的容易に行はれ又該時炭酸瓦斯を發生せざるの利益あり但し分解殘渣一層容積を増し浸液との濾別稍困難なるの缺點あり

上記(1)―(3)の何れの場合に於ても其の殘渣は無定型の嵩張りたる沈澱となり大量の液を自己の内に包含し之を充分に濾取するには大なる壓力を必要とす然して此沈澱の定量の結果後文に記すは $a\text{MgO} + b\text{CO}_2 + c\text{H}_2\text{O}$ (但し $\frac{a}{b} < \frac{c}{d}$) なる式の種々の鹽基性炭酸マグネシウムに該當し併も一般に浸出時の温度高き程及び浸出の時間長き程即浸出液の濃度大なる程、殘渣の鹽基性益々強く、再度の複鹽化合愈々困難なるもの、如し實際上にも亦(3)の分解產物は分解操

作終了の直後に當りては三水鹽に類する針狀結晶形を呈すれ共、暫時にして常に殆ど全く無定型の顆粒に變せり

第二節 完全に浸出すること

第一節に於て見たるか如く長時間六〇五度—八〇度以上に處理すれば複鹽の分解は完全に行はるれ共、其の殘渣は再度の複鹽化合の原料たるに適せず、又四〇度以下に處理するとき、複鹽の結晶が全部消滅し、針狀結晶若は無定型顆粒のみとなりたる場合に於ても、猶其の浸出液の濃度(八%以下)は豫想の濃度(一〇—一二%)と著しく相違す、此の理由の闡明は後回に譲る、故に完全に炭酸カリを抽出せんか爲には、同一複鹽を反覆して浸出せざる可らず

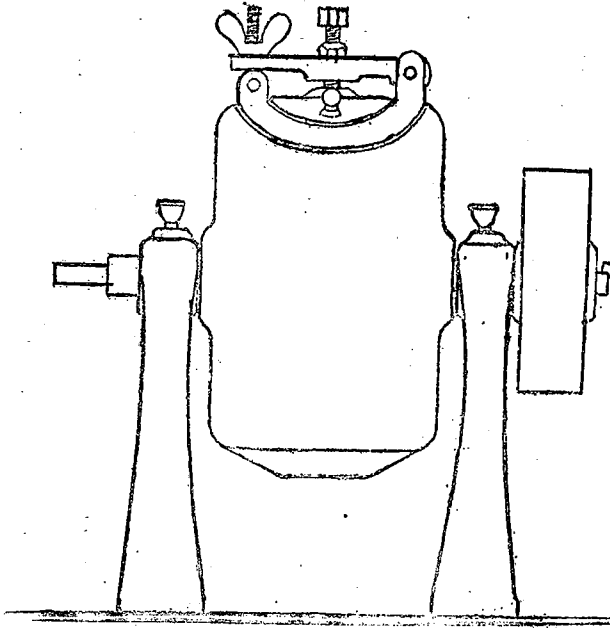
(操作)前章に於て得たる洗滌複鹽に二倍量の水のみを加へ、若は二倍量の水と〇・九五割の水酸化マグネシウムを加へ約三—四時間一定の温度に於て之を處理し、其の濾過殘渣に再び前と同一量の水を加へ、同様の處理を施行して、浸出液を濾取し、此の如く反覆して、遂に浸液の濃度が〇・五%以下なるを以て限度とし、浸出液の全部を集めて蒸發に付し、中途に折出する微量の炭酸マグネシウムを濾除し、其の濾液を蒸發乾涸し灼熱して、無水の炭酸カリを製造す

如上の實驗を互に異なる種々の温度に於て七回反覆施行したり其の結果を第一七表に示す

第一七表 複鹽分解液濃度表(第三回)

回数	第一次浸液の濃度	第二次同	第三次同	第四次同	第五次同	温度	K ₂ CO ₃ 收量合計	原料の由來
一	六・八六%	四・一〇%	一・七六%	〇・七八%	—	三五—四〇度	一一・〇%	第四次同化合の複鹽
二	六・六七%	一・九一%	—	—	—	三五—四〇度	—	同上

白球圖二第



三	五・七九%	三・一六%	一・四八%	〇・六一%
四	五・〇〇%	四・五〇%	三・二〇%	二・三〇%
五	八・四〇%	二・三〇%	二・一〇%	〇・六〇%
六	八・一〇%	二・三〇%	三・二〇%	二・一〇%
七	九・八〇%	六・五〇%	二・一〇%	〇・六〇%

(1) 上表の濃度は總て浸液中の炭酸カリの含量なり
 (2) K_2CO_3 收量は洗滌復鹽百分に對して算出したる量なり

—	三五—四〇	二一・五	同上
〇・七〇%	平 温	二二・〇	第三回同
—	四〇—四五	二二・五	同上
〇・八〇%	四〇—四五	二二・九	第四回同
—	七〇—八〇	一八・八	第三回同より直接作 りたる復鹽第二

上表に於て見得るか如く、凡そ四次—五次の處理によりて殆ど完全に炭酸カリを抽出し得るものゝ如し

第三節 系統的浸出

前節の如き浸出法にありては第二回以従の浸液は甚しく稀薄となり、到底工業上の實用に適當せず、故に當所に於ては系統的浸出法によりて炭酸カリの全部を濃厚なる溶液として獲得せん事を試みたり、且其の際成へく鹽基性マグネシア鹽類の生成を妨げんか爲四〇度以下の温度を擇ひ、又其の操作を容易ならしめ及び同時に炭酸の損失を防かんか

爲水酸化マグネシウムを加ふる分解法を採用したり

(操作)洗滌複鹽(I)一〇〇分に就き約九五分の水酸化マグネシウムと及び約二〇〇分の水とを混和したるものを第二圖の如き球臼に入れ外部より蒸氣浴によりて三五—三六度に温めつゝ一分間約七〇回球臼を廻轉せしめ其内容物か全く針狀結晶に化し殆ど毫も麥粒形の結晶を認めしめざるに至り之を取出して水壓器に入れ約半噸の壓力を以て加壓濾過して殘渣及浸液 β に分つ

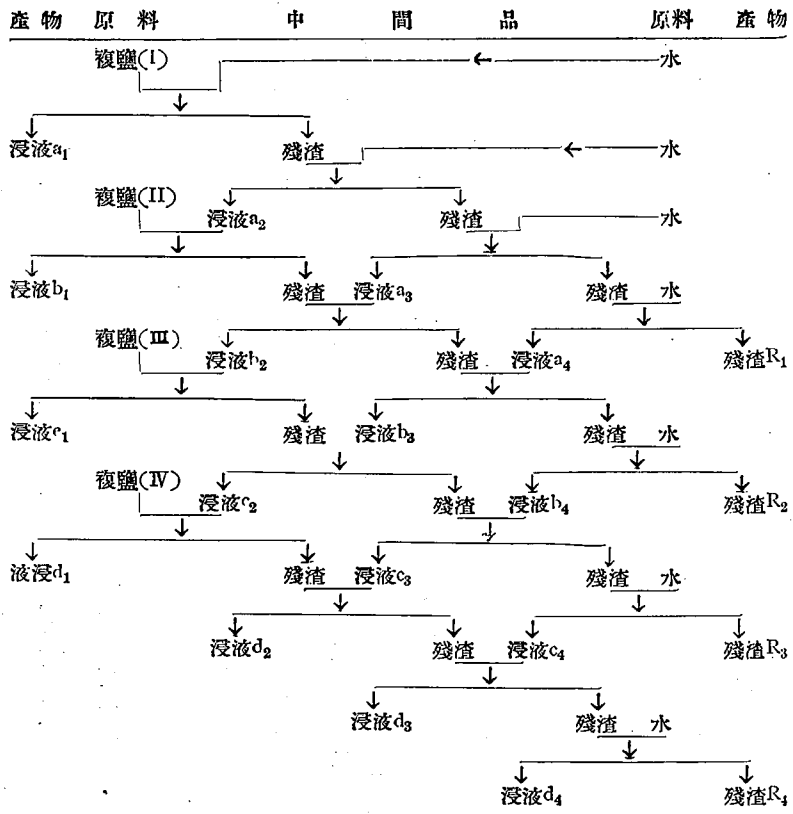
次に此第一殘渣に同しく約二〇〇分の水を加へ全く同様に浸出乃至濾過の諸操作を行ひて浸液 β 及び其の殘渣を分別し順次に此の如く反覆して最初の原料(I)より第一聯の浸液 β_1 及 β_2 及び最後の殘渣 R_1 を收得す

次に再び一〇〇分の複鹽(II)を取り之を第一聯の浸液 β を以て浸出して浸液 β 及殘渣を分取し後者を更に β を以て處理して浸液を β 取り其殘渣を β を以て處理して浸液を β 採り其殘渣を更に水を以て處理して β 及最後の殘渣 R_1 に分つ

即第二次の原料(II)及 β_1 並に水より第二聯の浸出液 β_1 及 β_2 及び最後の殘渣 R_2 を穫得す

次に第三次の原料(III)を同様に β_1 及 β_2 及水を以て處理し次に第四次の原料(IV)を又同様に處理す

如上の方法によりて原料(I)(II)(III)(IV)及水より濃厚浸液 β_1 及 β_2 及び殊渣 R_1 及 R_2 並に中間浸液 β_1 及 β_2 を製造す此一聯中の浸出度數及び連續使用する原料の次數は必要に應じて隨意に増減するを得可し此の如く約四度の浸出を以て一聯となし四聯を以て一回となせる系統



的作業を表を以て示せば次の如し
 第一八表 系統的浸出操作
 一覽表
 上記の實驗を三回反覆施行した
 り其の結果を第一九表に示す
 第一九表 系統的浸出液の
 濃度表

第一聯の 浸液% 第一聯の 浸液%	第一聯の 浸液% 第二聯の 浸液%	第一聯の 浸液% 第二聯の 浸液%	第一聯の 浸液% 第二聯の 浸液%
五・五 四・〇	五・五 四・〇	五・五 四・〇	五・五 四・〇
五・三 四・〇	五・三 四・〇	五・三 四・〇	五・三 四・〇
五・〇 三・六	五・〇 三・六	五・〇 三・六	五・〇 三・六
二・五 一・〇	二・五 一・〇	二・五 一・〇	二・五 一・〇
一・九 〇・五	一・九 〇・五	一・九 〇・五	一・九 〇・五
〇・八 〇・五	〇・八 〇・五	〇・八 〇・五	〇・八 〇・五

(備考)

第一回には復鹽化合物第四回製品を毎次五〇瓦宛合計一〇〇瓦使用したり而して炭酸カリの得量合計二二・五瓦なり
 第二回には復鹽化合物第六回製品を毎次一一八瓦宛合計三五四瓦使用したり而して上記の浸液全部より炭酸カリ七四瓦ヲ得更に R₁ R₂ R₃ を
 一緒に浸して之より炭酸カリ六瓦を得たり
 第三回には復鹽化合物第五回製品を毎次一一八瓦宛合計四七二瓦使用したり而して上記の浸液より R₁ R₂ R₃ R₄ を

炭酸カリウム製造試験成績(第二回報告)

緒に浸出して之より炭酸カリ六分を取得したり

上記の結果によれば(1)系統的浸出法によりて殆ど常に一定濃度を有する比較的濃厚なる浸液のみを採取し得(2)此濃度は三五—三六度に於ては略五—六%なり(3)同一複鹽は水のみを用ひて反覆浸出する場合に比し一—二回多く處理せされは浸出し盡くすを得す(4)同一浸液の濃度は一回の浸出を累ぬる毎に約一・五%程宛増進す(5)初めより炭酸カリを含有する液(例へは稀薄浸出液)を用ふるも同一温度に於ては浸出液の濃度を大ならしむる能はず

第四節 通 覽

(1)第一節—第三節の結果を通覽するに温度と浸出液の濃度との關係は單純水浸出法にても水酸化マグネシウムを用ゐたる場合に在りても、大凡そ次の如く變遷するを見る

温 度	一五	二〇	三五	三五乃至四〇	四〇乃至四五	六五	八〇
浸液中の K_2CO_3 %	約三・〇	約五・〇	約六・〇	約七・〇	約八・〇	約一二・〇	一三・〇以上

但し往々之と相違するか如き場合あるは恐らくは主として加温の繼續時間竝に複産物たる炭酸マグネシウムの構造に關係するものならん

(2)收得率 洗滌複鹽一〇〇分に對する理論的得量及實收量竝に兩者の比は次表の如し

原料の由來	原料の純複鹽含量	炭酸カリ實收量	右の原料中に含まる、炭酸カリ	兩者の比
第三回化合の複鹽	八六・〇〇%	二二・二五	二三・一九	九六・〇一
第四回同	八三・八二%	二二・二三	二二・六一	九八・三二
第五回同	八三・一二%	一九・七〇	二二・四二	八七・八七
第六回同	八七・六九%	二二・六〇	二三・六五	九五・五五
平 均	八五・一六%	二一・七〇	—	九四・四四

上表に於て見るか如く平均純度八五・一六%の複鹽一〇〇分より炭酸加里平均二一・七〇分
を取得したり、故に其の理論的收得率の平均は九四・四四%なり

(3) 製品の分析 第三回化合の複鹽より得たる炭酸カリの分析結果は下記の如し

總アルカリ數

一四二・一六

クロール

一・〇九五%

マグネシア

一・〇四三%

以上の結果より考察すれば、製品中の不純分は約三・五%内外なる可く、従て此製品の眞の純度は大凡九六・五%なるべきなり上に得たる理論的收得率九四・四四%は、如是不純炭酸加里に關するものにして、若し製品中の純炭酸カリ對原料中の純炭酸カリ分の比を求むれば其の値は $94.44 \times 96.50 = 93.25\%$ となる

(4) 分解残渣たる炭酸マグネシウムの集成及其得量 完全に浸出を遂行したる分解残渣は、之れを顯微鏡下に檢するに微細なる無定型を顆粒をなし、水壓器を用ひて、其の母液を壓搾し去るも猶平均約二〇%水分を含有し、又亞硝酸コバルトに依りて殆ど常にカリウム分(%)として約〇・三—〇・七%を檢出せり而して七〇度—八〇度に於て分解したる、第一七表第六回分解の残渣の濕ひたる儘の分析結果は

マグネシア

二〇・八六%

炭酸

一四・六八%

此結果は $5MgO \cdot 3CO_2 \cdot XH_2O$ なる集成に近似す、次に三五度—四〇度に於て分解したる第一七表第四回分解の残渣を取り之を先づ充分に水洗し次に稀薄アルコホルを以て次に濃厚アルコホルを以て次にエーテルを以て洗滌して順次に前回の洗滌液を驅除し最後に低温に乾燥せしめてエーテル分を除きたる後、之を分析して下の如き結果を得たり

マグネシア 三八・四一% 炭酸 三三・三六% 水 二八・二三%

此集成に最よく $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 6H_2O$ と類同す

此二種の残渣につきて見得るか如く、分解時の温度高ければ高き程愈鹽基性大なる炭酸鹽を傍生す分解によりて得らるゝ炭酸マグネシウムの量は原料たる純度八五・一六%複鹽一〇〇分に就き三水炭酸マグネシウムとして平均約七四分なりき故に純複鹽の一〇〇分に就きては $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ として約八六・八九分に該當す

第四章 原料費

(1) 精製鹽化カリ 粗製鹽化カリ(純度九〇%)一〇〇分より精製品純度九九・八%八二・五五分を得たり(第一章第一節故に精製品一〇〇分を得るには原料一二一・四分を要すへし)

粗製品一噸の時價は金二百圓也故に其一封度當り金八錢九厘三毛にして從て精製品一〇〇封度の原料費金十圓八十二錢なり

(2) 水酸化マグネシウム 鹽化マグネシウム一〇〇分、生石灰(純度九五%)五七・四〇分及び漂白分三・三〇分より水酸化マグネシウム五二・九六分を得たり

故に水酸化マグネシウム一〇〇封度を製するに要する原料の數量及價格は次の如し

品名	數量(封度)	單價(圓)	全價(圓)	備考
苦汁 ($MgCl_2$ として三〇%を含む)	六二・九・四〇	〇・〇〇四〇	二・五二七六	一石に付金二圓とす
生石灰	一〇八・三八	〇・〇三〇〇	三・二五二四	
漂白粉	六・二三一	〇・一〇〇〇	〇・六二三一	
原料合計			六・三九二一	

(3) 三水炭酸マグネシウム 水酸化マグネシウム一〇〇分、石灰石(純度九五%)一九〇・三分五十

度工業硫酸(六二%)三九一・五分より三水鹽二三七分を得たり(第一章第三節)故に三水鹽一〇〇封度を製するに要する原料の數量及其の價格は次の如し

品名	數量(封度)	單價(圓)	全價(圓)	備考
水酸化マグネシウム	四二・一九四	〇・〇六三九二	二・六九七〇	
石灰石	八〇・二五二	〇・〇〇一三四	〇・一〇七五	一噸三圓
五〇度硫酸	一六五・二〇〇	〇・〇一三〇〇	二・一四七六	一〇〇封度一圓三十錢
原料費合計			四・九五二一	

(4) 複鹽 三水鹽一〇〇分、精製鹽化カリ四二・九五分、石灰石純度九五%(三〇・一九二分、五〇度工業硫酸六二・二四分)より、純複鹽一一・六〇分を得たり(第二章第一節)而して其の化合母液より回収せらるる鹽化カリは八・五九分、又鹽化マグネシウムは二・二九七分なり(同節第九表通覽)

故に純複鹽一〇〇封度製品の儘の複鹽一一・七四二封度を製するに要する原料の數量及價格は次の如し

品名	數量(封度)	單價(圓)	全價(圓)
炭酸マグネシウム	八九・六〇六	〇・〇四九五二	四・四三七三
鹽化カリ	三八・四八五	〇・一〇八二〇	四・一六四一
石灰石	二七・〇五四	〇・〇〇一三四	〇・〇三六三
五〇度硫酸	五五・六八五	〇・〇一三〇〇	〇・七二三九
原料費合計			九・三六一六

又同時に回収せらるるへき鹽化カリ及び鹽化マグネシウムの數量及び價格は次の如し

品名	數量(封度)	單價(圓)	全價(圓)
鹽化カリ	七・六九七	〇・一〇八二	〇・八三二八

苦汁 (MgCl₂ 含量 30%)

八六・六〇〇

〇・〇〇四〇

〇・二七四四

回收金合計

一・二〇七二

原料費合計より、回收せらるべき價格の合計を減したるもの即金八圓二十五錢四厘四毛は、
 複鹽一〇〇封度の眞の原料費に相當す

(5) 純複鹽一〇〇分(八五・一六%の製品一一七四二分)と及び、水酸化マグシウム一一・一五分とよ
 り炭酸カリ(純度九六五%)二五・三分を得たり(第三章第四節)而して同時に又三水炭酸マグ
 ネシウム八六・八九分を傍生したり(同章同節)故に炭酸カリ(九六・五%の品)一〇〇封度を生す
 へき原料の數量及價格は次の如し

品名	數量(封度)	單價(圓)	全價(圓)
純複鹽分	三九七・九四	〇・〇八二五四四	三二・八四七六
水酸化マグネシウム	四四三・三七	〇・〇六三七八	二・八三〇〇
原料費合計			三五・六七七六

又同時に回收せらるべき三水鹽は三四五・七七封度にして其の單價を金四錢九厘五毛二
 糸とすれば其の代價金十七圓十二錢二厘なり

上の原料費合計より此の回收價格を減したるもの即金十八圓五十五錢五厘六毛は九六・
 五%の純度を有する炭酸カリ一〇〇封度の製造に使用せらるべき諸種原料の價格の總計
 なり

之を最初の原料のみに還元すれば九六五%の炭酸カリ一〇〇封度の製造に所要なる原料
 等の數量及價格は次の如し

品名 數量(封度) 價格(圓) 備考

粗製 CaO 化カリ	一四八・四一六	一三・二五三五
五〇度工業硫酸	二三九三・九九〇	三・一一二二
石灰石(純度九五%)	一一六・三一	〇・一五五九
苦汁(CaCO_3 含量三〇%)	三四・九一六	〇・一三九七
生石灰	五三・〇一九	一・五九〇六
漂白粉	三・〇四七八	〇・三〇四八
原料費合計	一八・五五六七	

前項に比し差異あるは四捨五入せしに由る

即九六・五%炭酸カリ一〇〇封度の原料費は十八圓五十五錢六厘七毛となり併も其の約七割強は鹽化カリ又約一・七割は硫酸又約〇・八五割は生石灰の費用なり

故に若し石灰爐の廢棄瓦斯を使用すれば此硫酸及生石灰に對する費用を全く節約し得へし

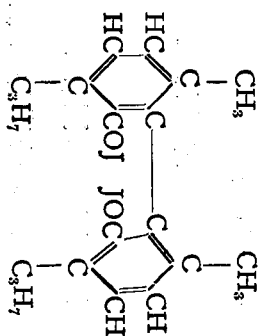
大正十年五月

八 アリストール製造試験成績

技師 刈米 達夫

技手 渥美 嶮次郎

アリストール Aristol は ヨード、ヂナモール、Diodithymol (C₂H₂O₂) の市販名として F. Goldmann 氏 (Apoth. Ztg. 5; 46 (1890)) によれば左の化學的構造を有し尚マンニダリン Anidalin、チモトール Thymol 等の別名あり



右の構造式に就ては尙論争の餘地あり Messinger u. Vortmann (Ber. 22; 2312 (1889)) 氏等の説ありも此處には構造式に論及せず。

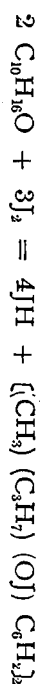
一八九〇年 Eichhoff u. Tassar (Monatsh. f. prakt. Dermat., 2; (1890)) 兩氏始めてヨードフォルム代用品として之を使用し一八八九年獨逸國バイエル會社より發賣せり。

本品は防腐消毒劑にして全く臭氣を有せず又ヨードフォルムの如き副作用を呈することを無

く而も其効ヨードフォルムに劣らすと稱せられ現在米佛露西班牙等の諸外國藥局方に收載せらる本邦に於ては未だ汎く使用せらるゝに至らざるも他のヨードフォルム代用品例へはオイロフェン Europhen (Isobutyl-orthokresoljodid) イソノフェン Isoform (Parajodanisol) ソゾヨドール Soziodol (Dijodparaphenol-sulfosäure) ヲノフェン Viiform (Jochloroxychinolin) アイロール Airoil (Wismutoxyjodidgallat) 等よりも比較的廉價に且簡單に製造し得らるゝ長所あり殊に近時本邦各處にヤマジン栽培地にチモール製造を企畫する者あるに至れるを以てチモール利用の一方法として本品の製造試験を行ひたるに米國及佛國藥局方の規定に適合する製品を得るに至れるを以て茲に之を報告す。

(二) 製造試験

本品の製造は左記の化學反應による



チモール

アロストール

製造法としては獨逸特許四九七三九(バイエル會社所有)の方法を基礎として之に多少の改良を加へ左記の方法をとれり。

チモールナトリウム溶液の製造

原料に供せるチモールはヤマジン油を苛性曹達溶液にて振盪し之に硫酸を加へ遊離せしめて得たるチモールを一回水蒸氣蒸餾によりて精製したるものなり(大正九年七月二十六日官報山紫蘇栽培並チモール製造試験成績報告参照)此チモール五〇〇瓦を二〇%工用苛性曹

達溶液七立に微温を與えて溶解し冷後使用す

沃度溶液の製造

工業用ヨードカリウム(ヨードカリウム含量九五%二七〇〇瓦を約二立の水に完全に溶解せしめ之に工業用ヨード(ヨード含量九〇%二〇〇〇瓦を加えよく攪拌し全溶したる後水を加えて五立に稀釋す

アリストールの製造

内容約二〇立の硬質硝子製ベッヘルに前記チモールナトリウム溶液を入れ之に攪拌器竝に分液漏斗を裝置し盛に攪拌しつゝ沃度溶液五立を分液漏斗より徐々滴下すれば直に反應し煉瓦様赤褐色沈澱析出す沃度溶液を全部滴下せる後約五分間攪拌を繼續し次てブネル漏斗を用ひ全反應液を吸引濾過す濾液は無色透明にして強アルカリ性を有すアリストールの沈澱は更に七乃至八立の水中に數分間攪拌しつゝ洗滌し吸引濾過し此操作を反覆し洗滌濾液最早全くアルカリ性を呈せず又濾液に硝酸を加えて硝酸々性となし硝酸銀溶液を加ふるに微に溷濁するに過ぎざるに至りて洗滌を中止し硝子器に薄く擴けて光線を遮斷せる乾燥器中に五〇乃至六〇度に於て一二時間乾燥し次てクロールカルチウム少量を盛れる別器と共に前と同温度に於て真空乾燥器中に六時間放置せるに米國藥局方に適合するアリストール八六七瓦を得たり本品は褐色瓶に密閉して貯ふるを要す

ヨードの回収

反應濾液を蒸發し約四分の一容に濃縮したる後工業用硫酸(比重一六五度)を等分の水にて

(二) 製品の品質

前記の方法により製造せるアリストールを米國藥局方の試験法に従ひ試験せる成績左の如し

品質試験成績

	米國藥局方規定	第一回製品	第二回製品	第三回製品	第四回製品	第五回製品
水分含量	5%を過くへからず	3.099%	1.608%	2.000%	1.740%	2.200%
灰分	1.5%を過くへからず	1.0%	1.2%	1.3%	1.2%	1.3%
ハロゲン鹽	痕跡に過くへからず	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡
遊離アルカリ	含有すへからず	なし	なし	なし	なし	なし
遊離アルカリ	含有すへからず	なし	なし	なし	なし	なし
沃度含量	4.3%以下なるへからず	4.45%	4.65%	4.56%	4.62%	4.60%

右の成績に依れば五回の製品は何れも米國藥局方に適合せり其操作に於ては第五回の處方によるを最便なりとす

(三) 製造費の計算

第五回製造試験の結果を基礎としてアリストール八六七瓦の製造に要する原料の數量及價格を表示すれば左の如し但しチモールは局方品を使用する必要無きも此處には局方チモールの現在市價(大正十年五月)を以て計算せり

(甲) 原料價格

原料	數量(瓦)	價格(圓)	單價(封度)
チモール	500	14.500	13.000
工業用苛性曹達	700	0.233	0.150

工業用ヨード(九〇%)	二、〇〇〇	二四・四四四	五・五〇〇
工業用ヨードカリ(九五%)	二、七〇〇	二七・〇〇〇	四・五〇〇
合計		六六・一七七	

(乙) ヨード回収費

原料	數量(瓦)	價格(圓)	單價(封度)
工業用硫酸(ボーマ六五度)	七四〇	〇・〇九九	〇・〇六〇
褐石	四五〇	〇・〇八〇	〇・〇八〇
合計		〇・一七九	

(丙) 回収ヨード價格

同收ヨード	三、三四〇 ^瓦	四〇・八二二 ^圓	五・五〇〇 ^圓
差引原料實費		二五・五三四	

即ちアリストール八六七瓦を製造するには原料費六十六圓十七錢七厘を要し其製造廢液よりは四十圓八十二錢二厘のヨードを回収し得へく又其回収に要する藥品費は十七錢九厘にして差引此製造に要する原料實費は二十五圓五十三錢四厘となる故にアリストール一オンス(二五瓦として)の製造原料費は七十三錢六厘なり製造費としては之に燃料費、動力費、職工賃、器具、損料等を加算すへきも是等は製造の規模、工場の狀況等によりて一定せるを以て此處に計算せず

最近米國に於けるアリストール一オンス(二五瓦)の市價平均三圓六十錢なり

大正十年六月

原料に供し之れより先つナルコチンを製出し本品より更にステブチシン竝にステブトールの製造を試み略は其目的を達成せるを以て茲に之れか成績を陳述せんとす

一、ナルコチンの製造

(イ) 粗製ナルコチン製造

ナルコチンは殆ど遊離鹽基の状態に於て阿片中に含有せらるゝを常とするか故に鹽酸モルヒネの製造に際し阿片を水を以て浸出するときは不溶解の残渣と共に殆どナルコチンの全量を殘留す此残渣は即ち本製造試験に於てナルコチンの製造原料として使用するものなり之に就きナルコチンの概量檢定を行ひたる結果に據れば右の残渣中ナルコチンの含量四乃至五%の間に在りナルコチンの製造方法中其の最も簡易にして實行に適すへしと思考せらるゝものは阿片残渣の酸性水浸液を作り之をアルカリ性となし溶劑と共に振盪してナルコチンを轉溶法に據り採取する方法なり然れども阿片残渣の酸性水浸液は比較的少量の雜分を含有し之をアルカリ性となしたるものは溶劑と共に振盪するときは其溶劑の何たるを問はず乳狀液^{エムルヂオン}を構成し易く時に溶劑の全部乳狀液^{エムルヂオン}となり百方之れか分離に勉むるも終に不可能なることありて到底満足なる結果を期し難きを認め種々實驗の結果酸性白土の吸着性あるを利用し阿片残渣の酸性水浸液に適量の酸性白土を投入し善く攪拌してナルコチンを吸收せしめ濾過乾燥したる粉末を溶劑を以て浸出しナルコチンを採取するときは其操作頗る簡易にして成績亦良好なるを認め此方法を採用し溶劑としては市販の燈火用石油を以てしたり而して製造試験は阿片水浸残渣五斤を一仕込として使用せり。

阿片水浸殘渣の乾燥したるものは暗黒色の塊片をなす先づ之をスタンプミユルを以て充分搗碎して細末となし篩過したるもの五盞を直徑約二尺高さ約三尺にして攪拌器を具ふる木製浸出器に投入し五%の稀鹽酸一五立を加へ攪拌しつゝ冷浸すること約三時間の後圓錐形の濾袋を用ひて之を濾過し殘渣には更に五%の稀鹽酸一〇立を加えて前記の浸出法を反覆するときは阿片殘渣中のナルコチンは其全部を稀鹽酸中に抽出せらるゝに至る於此前條二回に得たる稀鹽酸浸出液を合併し攪拌しつゝ之に約五盞の酸性白土を添加するときは母液中のアルカロイドは全然白土に吸著せられ其殘液に就きマキエル氏試薬を用ひて試験するも毫もアルカロイドの反應を認めざるに至るを以て大なるヌーチエを用ひて吸引濾過法に據り粘土を濾集し壓搾して充分液分を滴下したる後之を乾燥器内に於て乾燥し又は日光に曝し自然乾燥を行ふへし茲に得たる所のナルコチンを吸著せる酸性白土の乾燥物は外觀上類褐色を呈するの外其性質酸性白土の普通品と差異あるを認めず而して本品は永く之を貯藏するも吸著したるアルカロイドの含量に何等の變化を蒙むることなきを以て製造上甚た便利なりとす前述の方法に據り得たる酸性白土の乾燥粉末には約三分一量の消化石灰を加へ能く混合したる後更に二〇%の曹達灰溶液三立を以て濕潤せしめたる後之を全部鐵製にして密閉し且蒸汽蛇管に依り其内容物を加温し得る様製作せる攪拌混合器に取り石油五〇立を加へ六〇度内外に加温しつゝ三時間浸出するの後石油分を分取し更に新たなる石油五〇立を加へ前の操作を反覆すること尙二回なるときは酸性白土中のナルコチンは全く石油に依り抽出せらるへし次に前後三回に得たる石油は之を合併して攪拌器を具ふる木槽に

容れ一%の稀硫酸一二立を加へ之を攪拌するときにはナルコチンは暫時にして稀硫酸中に轉溶するか故に靜置の後水液分を分取して濾過するのの後其濾液には攪拌しつゝ徐々に二〇%の炭酸ナトリウム溶液を注加しアルカリ性となし粗製ナルコチンを沈澱せしむるのの後吸引濾過に附し水洗して充分母液を除却して乾燥せしむへし茲に得たる粗製ナルコチンは灰白色無晶形の粉末なり

ナルコチン抽出の用に供する石油は其使用回数を重ねるに従ひ漸次雜分の溶入に依りアルカロイドの抽出力著しく減却するに至るを以て之を精製に附すへし之れが精製の方法は不潔石油に對し一%に相當する新鮮なる酸性白土を添加し充分攪拌するのの後之を濾過するを以て足れりとす

第一表 (甲)粗製ナルコチン製造試驗成績

試驗回數	原料並に藥品の使用量							粗製ナルコチン得量	
	阿片殘渣	硫酸	酸性白土	石油	石灰	曹達灰	炭酸	原料使用量 對し(%)	原料に對 する(%)
第一回	五、〇〇〇	一、八七〇	七、三〇〇	二〇〇	一、七〇〇	六〇〇	七〇〇	二一六	四・三
第二回	五、〇〇〇	一、八七〇	七、三〇〇	二〇〇	一、七〇〇	五五〇	六五〇	二一九	四・四
第三回	五、〇〇〇	一、八七〇	七、三〇〇	二〇〇	一、七〇〇	五〇〇	六四〇	二二六	四・五
第四回	五、〇〇〇	一、八七〇	七、三〇〇	二〇〇	一、七〇〇	六〇〇	六五〇	二四三	四・九
第五回	五、〇〇〇	一、八七〇	七、三〇〇	二〇〇	一、七〇〇	六〇〇	六四〇	二四八	五・〇
合計	二五、〇〇〇	九、三五〇	三六、五〇〇	一、〇〇〇	八、五〇〇	二、八五〇	三、二八〇	一、一五二	—
平均	五、〇〇〇	一、八七〇	七、三〇〇	二〇〇	一、七〇〇	五七〇	六五六	二三〇	四・六

右第一表(甲)に據れば五回の製造試驗に於て五研の阿片殘渣より收得し得たるナルコチン

の量は平均二三〇瓦にして原料に對しては四六%の得量に相當せり

第一表 (乙)粗製ナルコチン二三〇瓦の製造に要する原料並藥品の

數量及價格

品目	數量	價格	單價	備考
阿片殘渣	五〇〇瓦	〇・一〇	〇・〇三八	モルヒネ製造後の殘渣なるか故に無代價
粗製鹽酸	一八七〇	〇・二一九	〇・〇三八	大正十年二月購入
酸性白土	七三〇〇	〇・三四六	三・八〇〇	右同 三分減として損失量
石油	七〇二立	一・三三三	四・〇〇〇	右同 計土寸但し石油精製に當りての損失量をも加算せり
石炭	一七〇〇瓦	〇・一五一	一・六〇〇	大正十年二月購入
曹達灰	五七〇	〇・〇七八	一三・六〇〇	右同
炭酸ナトリウム	六五六	〇・三二〇	〇・二二〇	右同
合計	—	二・三四七	—	右同

右第一表(乙)に據れば粗製ナルコチン二三〇瓦を製造するに要する原料並に藥品の價格は二圓三十四錢七厘なるを以て一オンス(二五瓦)に付きては二十五錢五厘なりとす

(ロ) 精製ナルコチン製造

前項(イ)に於て得たる粗製ナルコチンは未だコタルニンの製造原料としては供用し難きを以て先づ之れか精製を行ひたり而して其方法としてはナルコチンの鹽酸鹽のシクロフォルムに溶解し易き性質を利用したるものにして其試験は一回の仕込量に粗製ナルコチン二〇〇瓦を使用するの規模に於て行ひたり即ち粗製ナルコチン二〇〇瓦を取り之に一〇%の稀鹽酸七〇〇瓦を加へて溶解せしめたる後シクロフォルム四〇〇瓦を注加し充分振盪するときは

鹽酸ナルコチンはクロロフォルム中に轉溶す依て之を靜置するの後クロロフォルム層を分取し其水液分は更に三〇〇瓦のクロロフォルムを用ひて尙二回振盪法を反覆するときは稀鹽酸中のナルコチンは全然クロロフォルム中に轉溶せしむることを得へし於此前後三回に得たるクロロフォルム分を合併し蒸餾に據り之を回收し其殘留物に五〇〇瓦のアルコホルを加へ温浸して溶解せしむるの後其溶液には直にアムモニア水七〇瓦を加へて中性或は弱アルカリ性ならしむるときはナルコチン鹽基は結晶となり析出するに至るを以て之を放冷して其結晶を採取すへし此際使用したるアルコホルは鹽酸を以て中和したる後再餾に附し次回の使用に供す尙アルコホルを餾去して得たる殘留物中にはナルコチンを含有するか故に之を稀鹽酸に溶解せしめ前記のクロロフォルム振盪法に従ひナルコチンを回收す茲に得たる結晶は灰白色を呈し未だ全く純粹ならざるを以て再び二六〇瓦のアルコホルを注加して加温し溶解せしむるの後放冷し結晶せしむへし然るときは純白色絹絲様光澤を有する美麗なる針狀結晶を生す母液は蒸餾に據りアルコホルを減溶して放置するときは更に良好なる結晶を析出すへきを以て反覆之を採取して其主量に合併すへし

第二表 (甲)精製ナルコチン製造試驗成績

試驗同數	原料竝製造用藥品使用量 (瓦)				製品得量		
	粗製ナルコチン	一〇%鹽酸	クロロフォルム	アルコホル	アムモニア水	精製ナルコチン (瓦)	原料に對する (%)
第一回	二〇〇	七〇〇	八五〇	三五〇	七〇	一六二	八一
第二回	二〇〇	七〇〇	八〇〇	三五〇	七〇	一六〇	八〇
第三回	二〇〇	七〇〇	九〇〇	四〇〇	七〇	一六六	八三

第 四 同	二〇〇	七〇〇	七五〇	三〇〇	七〇	一五五	七八
第 五 同	二〇〇	七〇〇	八〇〇	三五〇	七〇	一六〇	八〇
合 計	一、〇〇〇	三、五〇〇	四、一〇〇	一、七五〇	三五〇	八〇三	—
平 均	二〇〇	七〇〇	八二〇	三五〇	七〇	一六〇	八〇・四

右第二表(甲)に據れば粗製ナルコチン二〇〇瓦より收得せる精製ナルコチンは平均一六〇瓦にして粗製ナルコチンに對し八〇・四%の得量に相當せり

第二表 (乙)精製ナルコチン一六〇瓦の製造に要する原料並藥品の數量及價格

品 目	數 價(瓦)	價 格	備 考
粗製ナルコチン	二〇〇	二・〇四〇	本文第一表(乙)に據る
鹽酸(日本藥局方)	七〇	〇・〇三八	大正十年三月購入
クロロフォルム	八二	〇・一七一	大正十年四月購入
アルコホル	三五	〇・〇六一	一割減として損失量のみ計上
アムモニア水	七〇	〇・〇三一	大正十年四月購入
合 計	—	二・三四一	一割減として損失量のみ計上 大正十年四月購入

右第二表(乙)に據れば精製ナルコチン一六〇瓦を製造するに要する原料並に藥品の價格は二圓三十四錢一厘にして一オンス(二五瓦)に付きては三十六錢六厘なり

二、コタルニンの製造

前文第一條第二項(ロ)に於て得たる精製ナルコチンは直に之を酸化法に附しコタルニンの製造に供す而して之れか酸化劑としては硝酸、二酸化マンガン、過マンガン酸カリウム等を用ゆるものにして其方法も亦多様なりと雖も比較試験を行ひたる成績に據れば硝酸を使用す

る方法は操作最も簡便にして製品の得量亦良好なるを認めたるを以て本法を採用し一回の仕込量として精製ナルコチン二〇〇瓦を使用するの規模に於て試験を施行したり即ち内容四立のホルペンにして其木栓には分液漏斗、檢温器及還流冷却管を具備せるものを取り之に精製ナルコチン二〇〇瓦及蒸餾水一二〇瓦を容れ而して分液漏斗中にも豫しめ硝酸比重一四四〇〇瓦を容れ置き右のホルペンを蒸氣浴上に載せ四九度—五〇度の温を保たしめ攪拌しつゝ分液漏斗より硝酸を滴下し酸化作用を營爲せしむへし而して反應の進行するに従ひ白色結晶性の物質を析出し之を液面に浮遊せしむるに至る是れナルコチンの分解に依て生成したるオピアン酸なりとす而して既に浮遊物の析出を見ざるに至らば酸化作用の終了を證するものなりと雖も尙暫時五〇度を超へざる加温を持續して其酸化作用を全からしむへし以上の操作終らは尙一二時間冷所に放置し充分オピアン酸の結晶を析出せしむるの後之を濾去し其濾液は一五〇〇瓦の水を以て稀釋し硝子棒を以て攪拌しつゝ二〇%の苛性カリ溶液四〇〇瓦を除々に注加すればコタルニンは光輝ある類黄白色の結晶となりて析出す依て之を吸引濾過に附し善く水洗壓搾して充分水分を滴下せしめたる後減壓乾燥器内に於て四〇度を超へざる温を以て乾燥せしむへし此結晶を採取したる後の母液中には尙コタルニンを殘存するか故に適量のクロロフォルムを加へて振盪しコタルニンをクロロフォルム中に轉溶せしめてクロロフォルム層を分取し更に之を稀鹽酸と共に振盪して之を分取するの後二〇%苛性カリ溶液を加へてコタルニンを析出せしめ濾過洗滌するの後乾燥して前の結晶と合併す茲に得たるコタルニンは類白色細微の結晶をなし一三二度の熔融點を示せり

第三表 (甲)コタルニン製造試験成績

原料並製造用藥品使用量(瓦)

試験回数	精製ナルコチン	硝酸	苛性カリ液	コタルニン	精製ナルコチンに對する
第一回	二〇〇	五六〇 <small>比重一・四</small>	二〇〇〇	一〇〇瓦	五〇%
第二回	二〇〇	四八〇	二〇〇〇	九六	四八
第三回	二〇〇	四四〇	一六〇〇	一〇四	五二
第四回	二〇〇	四二〇	一二〇〇	一〇四	五二
第五回	二〇〇	四二〇	一二〇〇	一〇四	五〇
合計	一、〇〇〇	二、三二〇	八、〇〇〇	五〇四	—
平均	二〇〇	四六四	一六〇〇	一〇〇・八	五〇・四

右第三表(甲)に據れば精製ナルコチン二〇〇瓦を原料に供し製出し得たるコタルニンは平均一〇〇・八瓦にして精製ナルコチンに對し其收得量五〇・四%を示せり

第三表 (乙)コタルニン一〇〇・八瓦の製造に要する原料並藥品の

數量及價格

品目	數量	價格	備考
精製ナルコチン	二〇〇瓦	二、九二八	本文第二表(乙)に據る
硝酸(比重一・四)	四六〇	〇・五一〇	封度に付
苛性カリ(局方品)	三二〇	一、四五〇	同
合計	—	四、八八八	右同

右第三表(乙)に據ればコタルニン一〇〇・八瓦を製造するに要する原料及藥品の價格は四圓八十八錢八厘なるを以て一オンス(二十五瓦)に付きては一圓二十一錢二厘なりとす

三、 スチブチシンの製造

コタルニンの鹽酸鹽をスチプチシンと稱す本製造試験は即ち前段に於て製出したるコタルニンよりスチプチシンを製出するの操作にして之れが製造試験は一仕込の量としてコタルニン一〇〇瓦を使用するの規模に於て之を行ひたり即ち純コタルニン一〇〇瓦を結晶皿に取り適量の水を加へ之に一〇%の稀鹽酸四〇〇瓦を除々に注加して溶解せしめて濾過し塵埃を避け旋風機又は壓搾空氣を利用して斷へす液面に風を送り蒸發を促し可及的低温に於て蒸發し殆ど乾涸するに至ればスチプチシンは美麗なる淡黄白色の結晶となりて析出するが故に直に硫酸乾燥器内に納め器内の空氣を排除して數日間放置し充分乾燥するに至らしむ若し此際著色稍強きを認めたる場合に於ては再び水に溶解し再結晶法を行ひ母液を去り精製すへし以上の方法に據り製出したるスチプチシンは其品質既に本品を收載せる米國藥局方ノ規定に適合するものなり

第四表 (甲)スチプチシン製造試験成績

試験回数	原料並製造用藥品使用量(瓦)		製品得量	
	コタルニン	鹽酸	スチプチシン	原料に對する%
第一回	一〇〇	四〇〇	一〇八	一〇八%
第二回	一〇〇	四〇〇	一〇七	一〇七%
第三回	一〇〇	四〇〇	一〇八	一〇八%
第四回	一〇〇	四〇〇	一〇九	一〇九%
第五回	一〇〇	四〇〇	一〇九	一〇九%
合計	五〇〇	二、〇〇〇	一〇八	一〇八%
平均	一〇〇	四〇〇	一〇八	一〇八%

右第四表(甲)に據ればコタルニン一〇〇瓦を原料に供し製出し得るスチプチシンの量は一

〇〇八瓦の平均数を示せり

第四表 (乙) スチプチシン一〇〇八瓦の製造に要する原料並藥品の

數量及價格

品目	數量	價格	單價	備考
コタルニン	一〇〇	四・八四八	一・二二二	本文第三表(乙)に據る
鹽酸(日本藥局方)	四〇	〇・〇二二	〇・二五〇	
計	一	四・八七〇		

右第四表(乙)に據ればスチプチシン一〇〇八瓦を製出するに要する原料並藥品の價格は四圓八十七錢なるを以て一オンス(二十五瓦)の價格は一圓十二錢七厘なりとす

四、スチプトルの製造

スチプトルはコタルニンのフタル酸鹽なり本製造試験は則ち上文のナルコチンを原料に供し製出したるコタルニンを以てスチプトルを製造するの操作にして之れか製造試験は一回の仕込量として純コタルニン一〇〇瓦を使用するの規模に於て之を行ひたり即ちコタルニン一〇〇瓦を乳針に取り善く研磨して細末となし之に豫しめ細末となせるフタル酸三五瓦を加へ更に乳鉢内に於て親密に混和し然る後之を結品皿に移し約五〇〇瓦の温湯を注加して溶解せしむ茲に得たる溶液はラクス試験紙に中性ならざるへからず次に之を濾過し塵埃を避け旋風機又は壓搾空氣を利用して斷へす液面に風を吹送し其蒸發を促しつつ三〇度を超へざる低温に於て蒸發し殆ど乾涸するに至り直ちに硫酸乾燥器中に納め器内の空氣を排除し數日間放置して充分乾燥せしめ之を製了す本品の製造に際し温度高きに

過くれば分解を惹起し純良の製品を得ること能はざるを以て特に注意を要す

第五表 (甲) スチブトール製造試験成績

回数試験	原料竝製造用藥品使用量(瓦)		製品得量	
	コタルニン	フタール酸	スチブトール(瓦)	(原料に對する)(%)
第一回	100	35	126	126
第二回	100	35	125	125
第三回	100	35	125	125
第四回	100	35	125	125
第五回	100	35	127	127
合計	500	175	628	127
平均	100	35	126	126

右第五表(甲)に據ればコタルニン100瓦より製出したるスチブトールの平均得量は一二六瓦なり

第五表 (乙) スチブトール一二六瓦を製出するに要する原料竝に

製造用藥品の數量及價格

品目	數量	價格	單價	備考
コタルニン	100瓦	4.848	1.212	本文第三表乙に據る
フタール酸	35	0.630	0.450	大正十年三月購入
合計	1	5.478		

右第五表(乙)に據ればスチブトール一二六瓦を製造するに要する原料竝藥品の價格は五圓四十七錢八厘なるか故に一オンス(二五瓦)に付きては一圓八錢七厘なりとす

大正十年九月

一〇 アルファブロームデエチールアセチール尿素(アダリン)

製造試験成績

技 師 吉 富 英 助
囑 託 鎮 目 豊

本品はアダリンなる名稱を有し獨逸バイエル會社の特賣品にして左の化學的構造式を有す



本品は優秀なる鎮静及催眠劑にして一般の神經衰弱症、沈鬱症、神經性不眠症、其他ヒステリ、ヒポコンデリー、神經性心臟病等に専ら應用せられ重症なる精神沈鬱又は神經の亢奮状態に在る者に對しては多量に用ふる時は好結果を奏し然かも心臟及消化器に對し副作用を呈したる事なしと稱せらる其の用量は普通鎮静劑として一日〇・二五—〇・五催眠劑としては〇・七—一〇を用ひられ覺醒後に於ける感覺は殊に新鮮爽快にして全く倦怠疲勞を覺ゆる事なく迅速に作用して直ちに尿中に排出せらるゝか故に蓄積作用を呈せず又永く使用するも管てブローム粉刺を實驗したることなしと稱せらる

其の製法は獨逸特許録によれば

- 一、ブロームヂエチルアセチルプロミット及尿素よりする方法(獨逸特許二二五七〇)
 - 二、ブロームヂエチルアセトアミドよりする方法
 - 三、ブロームヂエチルアセチルハロゲンイドよりする方法
 - 四、ブロームヂエチルアセチルカルバミン酸プロミットよりする方法
- 等種々あれども詳細には其の製造方法判明せず

曩に西崎博士及西原周平の兩氏は藥學雜誌第四〇七號大正五年一月二十六日に大體に於て第一の方法に據る實驗成績を發表したるか小官等今回更に此方法を基礎として左の八段に分ちて詳細なる製造試験を遂行せり

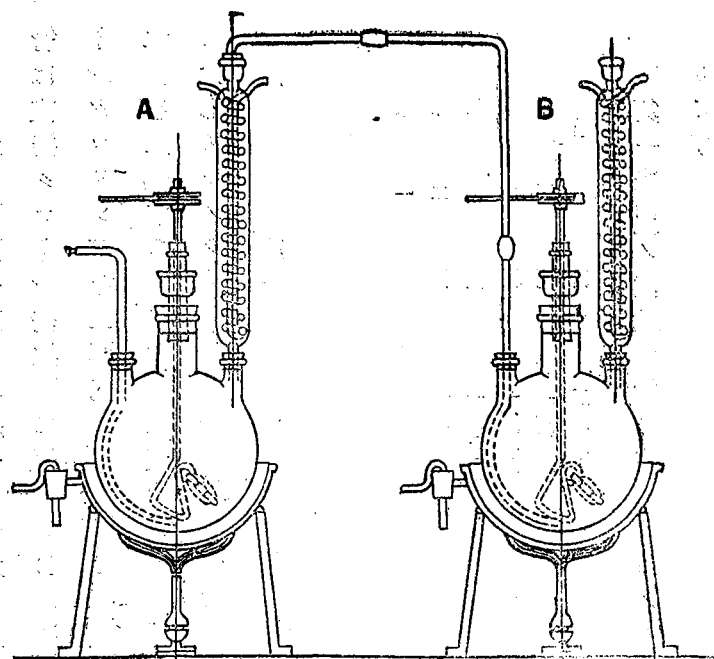
- 第一 モノクロール醋酸の製造
- 第二 マロン酸ヂエチルエステルの製造
- 第三 ブロームエチルの製造
- 第四 ジエチルマロン酸ヂエチルエステルの製造
- 第五 ジエチル醋酸の製造
- 第六 アルファブロームヂエチルアセチルプロミットの製造
- 第七 尿素の製造
- 第八 アルファブロームヂエチルアセチル尿素アダリンの製造

第一 モノクロール醋酸の製造

第一圖に於て示すか如く内容三立硬質硝子三頸コルベン(A)の中央の頸に攪拌器を附し他

の一頸に還流冷却器又他の一頸には深く底部に達する瓦斯誘導管を装置し全装置を水浴上に安置す而して反應中A器の還流冷却器より逃出する過剰のクロール及アセチルクロリッドを吸収せしめむかために之れと隣接して同一の装置(B)を作る

第一圖



今A、B兩反應器に氷醋酸一盞宛又乾燥せる赤燐一〇〇瓦宛を加へ盛に攪拌しつゝ初めは常温に於て乾燥クロール瓦斯を通しA器内の赤燐が帶黒色となるに及びA装置の水浴を沸騰せしめ一日平均六時間乾燥クロール瓦斯を通するときは四日間にてAコルベンの内容は冷時に於て固結するを以て尙一日加熱し攪拌しつゝ乾燥クロール瓦斯を通し後ちA器の内容を温め温に乗して内容二立の銅網を以て覆ひたる蒸餾コルベンに移し注意して直火を以て蒸餾し一七〇度乃至一九〇度の餾分を集む可しこれより低き餾分は五〇瓦餘にして主としてアセチルクロリッド及び變化せざる醋酸なるを以て次回の仕込分に合して使用せり次にAコル

ペンに新に醋酸一盃及赤燐一〇〇瓦を加へ兩装置を盛に攪拌しつゝ今回はB器の瓦斯誘導管は直接クロール發生器に連結しBの還流冷却器を通して逃出するクロール瓦斯及アセチールクロリッドをA器内にて反應せしむB器内の赤燐帶黒赤色を示せる時に於てB装置の水浴を加熱する等前回と同様の操作を行ふ時は左表に於て見るか如く第二回以後は第一回に比してモノクロール醋酸の得量を増加せり其成績左の如し

第一表 (甲)モノクロール醋酸製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)				粗製醋酸	製品得量(瓦)モノクロール醋酸
	水醋酸	赤燐	褐石	量		
第一回	一、〇〇〇	一〇〇	三、五〇〇	九、〇〇〇	九五〇	
第二回	一、〇〇〇	一〇〇	三、五〇〇	九、〇〇〇	一、〇〇〇	
第三回	一、〇〇〇	一〇〇	三、五〇〇	九、〇〇〇	一、〇〇〇	
第四回	一、〇〇〇	一〇〇	三、五〇〇	九、〇〇〇	一、〇二〇	
第五回	一、〇〇〇	一〇〇	三、五〇〇	九、〇〇〇	一、〇五〇	
合計	五、〇〇〇	五〇〇	一七、五〇〇	四五、〇〇〇	五、〇二〇	

右第一表(甲)ノ試験成績に據ればモノクロール醋酸の得量は水醋酸五盃に對し五〇二〇瓦なりとす

第一表 (乙)モノクロール醋酸五、〇二〇瓦を製造するに要する

原料薬品の數量及價格

原料品名	數量	價格	備考
水醋酸	五、〇〇〇瓦	三、五五六	一封皮に付
赤燐	五〇〇	一、二一一	同
褐石	五〇〇	一、二一一	同
粗製醋酸	四五、〇〇〇	一、〇〇〇	右同

大正十年七月相場表に據る

粗製鹽酸	四、五〇〇〇	四、五八三	一〇〇封度に付	五、五〇〇	右同
硝石	一、七五〇〇	三、一一一	一封度に付	〇〇八	右同
合計		一二、三六一	同	一、二〇八	

右第一表(乙)に據ればモノクロール醋酸五、〇二〇瓦を製造するに要する原料藥品の價格は十二圓三十六錢一厘なるか故に一封度の價に換算すれば一圓十錢八厘となる

第二 マロン酸デエチールエステルの製造

モノクロール醋酸三〇〇瓦を大なる陶製蒸發皿乃至はエナメル引べーヘルに秤取し水一、二〇〇瓦を加へ溶解せしめ弱アルカリ性を呈するに至る迄結晶炭酸曹達を加へ後ち鐵製鍋に移し砂浴上に加熱し攪拌しつゝ徐々に青酸曹達の結晶塊を投入し溶解せしむこの際多少のチアン水素瓦斯を發生するを以てこの操作は通風宜しき所に於てなすを可とす又青酸曹達を一時に多量投入する時は反應激しく起り盛にチアン水素瓦斯を發生して泡起し得量を減し且危険なるか故に充分注意するを要す

青酸曹達全部を溶解したる後は砂浴より下し火焰の小なる瓦斯焔爐にて加熱し尙時々攪拌しつゝ蒸發し溶液が次第に帶褐色濃稠となり驗温器一一〇度を示すに至り硝子棒にて速に攪拌しつゝ加熱し温度一三五度に上昇するに及びて火を去る而してこの帶褐色を呈せる反應成績物を其の冷却せるに先ち薄鐵板(或は亞鉛板)上に傾瀉し厚さ一分—二分の層に塗り放冷する時は直ちに固結するを以て鐵板を動搖せしめて板上の物質を小破片となし速に内容三立のホルベンに入れ密栓す之に豫め酒精四九〇瓦及粗製硫酸八七〇瓦よりなれる混液を一時に加へて還流冷却器を附し沸騰水浴上に二時間加熱し後ち放冷して水約一立を加

へ稀釋する時はマロン酸デエチルエステルは油狀をなして析出す依て分液漏斗に移しエーテル一立を數回に分ちて加へ振盪して之に移行せしめ全部のエーテルを合併し先づ炭酸曹達溶液にて洗ひ酸を除去し次に水にて洗滌し燒芒硝を加へて一夜间放置し脱水したる後エーテルを蒸餾し去り殘液を蒸餾ホルベンに移し蒸餾し一九四度—二〇〇度の餾分を捕集す其の成績左の如し

第二表 (甲)マロン酸デエチルエステル製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)						製品得量(瓦)
	モノクロール醋酸	炭酸曹達	青酸曹達	水	酒精	硫酸	
第一回	三〇〇	五五〇	二四〇	一、二〇〇	四九〇	八七〇	一五〇
第二回	三〇〇	五五〇	二四〇	一、二〇〇	四九〇	八七〇	二〇〇
第三回	三〇〇	五五〇	二四〇	一、二〇〇	四九〇	八七〇	一七〇
第四回	三〇〇	五五〇	二四〇	一、二〇〇	四九〇	八七〇	一八〇
第五回	三〇〇	五五〇	二四〇	一、二〇〇	四九〇	八七〇	二二〇
合計	一、五〇〇	二、七五〇	一、二〇〇	六、〇〇〇	二、四五〇	四、三五〇	九二〇

右第二表(甲)の試験成績に據ればモノクロール醋酸一、五〇〇瓦に對しマロン酸デエチルエステル₁の得量一、四一〇瓦なりとす

第二表 (乙)マロン酸デエチルエステル₁、四一〇を製造するに要

する原料薬品の數量及價格

原料品名	數量	價格	單價	備考
モノクロール醋酸	一、五〇〇瓦	三・六九三	一・一〇八	第一表(乙)による
炭酸曹達	二、七五〇	〇・二一四	二・八〇〇	大正十年七月相場
青酸曹達				
水				
酒精				
硫酸				
エーテル(消費量のみを計上せり)				
モノクロール醋酸				
炭酸曹達				
青酸曹達				
水				
酒精				
硫酸				
エーテル(消費量のみを計上せり)				
モノクロール醋酸				
炭酸曹達				
青酸曹達				
水				
酒精				
硫酸				
エーテル(消費量のみを計上せり)				

甘酸曹達	一・二〇〇	一・三六〇	一封度に付	〇・五二〇	同
酒精	二・四五〇	四・〇二八	同	〇・七四〇	同
硫酸	四・三五〇	〇・三一四	二〇〇封度に付	六・五〇〇	同
エーテル	九二〇	〇・五三二	一封度に付	〇・二六〇	同
合計	—	一〇・一四一	同	三・二三六	—

右第二表(乙)に據ればマロン酸ヂエチールエステル一・四一〇瓦を製造するに要する原料薬品の価格は十圓十四錢一厘にして之を一封度の價に換算すれば三圓二十三錢六厘となる

第三 ブロームエチールの製造

内容約七立の硝子製コルベンに酒精六〇〇瓦を容れ振盪しつゝ之に硫酸一盞瓦を徐々に加へ常温に於て一夜间放置し之に氷塊及水三七〇瓦を加へたる後靜かに動搖しつゝブロームナトリウム四五〇瓦を少量つゝ加へて溶解せしめコルベンの上部には還流冷却器を装置し二時間放置の後蒸氣浴上に於て一時間加熱し更に之を砂浴上に移して成生したるブロームエチールを蒸留し餾液は水にて二回洗滌し水より分液し之にクロールカルチウムを加へ一夜间放置して脱水し濾過して供用す

第三表 (甲)ブロームエチール製造試験成績

試験回数	原料使用量(量)		製品得量(瓦)
	酒精	粗製硫酸	
第一回	六〇〇	一・〇〇〇	四九〇
第二回	六〇〇	一・〇〇〇	五〇〇
第三回	六〇〇	一・〇〇〇	四九五
第四回	六〇〇	一・〇〇〇	五〇〇

第 五 同	六〇〇	一〇〇〇	四五〇	一二七〇	五〇五
合 計	三、〇〇〇	五、〇〇〇	二、二五〇	六、三五〇	二、四九〇

右第三表甲)の試験成績に據れば酒精三盞に對しブロームエチールの得量二、四九〇瓦なりとす

第三表 (乙)ブロームエチール二、四九〇瓦を製造するに要する原

料薬品の數量及格價

原 料 品 名	數 量	價 格	單 價	備 考
酒 精	三、〇〇〇瓦	四、九二〇	一 封度に付	〇・七四 大正十年七月相場
硫 産	五、〇〇〇	〇・三六一	二〇〇封度に付	六・五〇 同
ブロームナトリウム	二、二五〇	四、〇〇〇	一 封度に付	〇・八〇 同
合 計	—	九、二八一	同	一、六七六

右第三表(乙)に據ればブロームエチール二、四九〇瓦を製造するに要する原料薬品の價格は九圓二十八錢一厘なるが故に一封度の價に換算すれば一圓六十七錢六厘となる

第四 デエチールマロン酸デエチールエステルの製造

デエチールマロン酸デエチールエステルを製造するにはモノエチールマロン酸デエチールエステルを製し次でデエチールマロン酸デエチールエステルとなすか故に本製造試験に於ても可及的純品を得んかために反應を二段に分ちて之を遂行せり内容二立の三頸コルベンを水浴上に安置し中央の頸に攪拌器を附し他の一頸には上端にクロールカルチウム管を有する還流冷却器を装置し又他の一頸には分液漏斗を附し先づ無水酒精二五〇瓦を右のコルペンに入れ二五瓦の金屬ナトリウムを細片となし少量つゝ投入して溶解せしめ次にマロ

第二回	一六〇	四〇	二二三	一八〇	一七〇	九二	一四五
第三回	一六〇	五〇	二二三	一八〇	二〇〇	九五	一五五
第四回	一六〇	五〇	二二三	一八〇	一五〇	九七	一四〇
第五回	一六〇	三〇	二三	一八〇	一八〇	九七	一五〇
第六回	一六〇	三五	二三	一八〇	一八〇	九八	一五五
合計	九六〇	二五五	一三八	一〇八〇	一〇三〇	五七二	八九五

右第四表甲の(一)の試験成績に據ればマロン酸デエチールエステルに對しモノエチールマロン酸デエチールエステル^(一)の得量は八九五瓦なりとす

第四表 (甲の二)モノエチールマロン酸デエチールエステル八九

五瓦を製造するに要する原料薬品の數量及價格

原料品名	數量	價格	單價	備考
マロン酸デエチールエステル	九六〇 ^瓦	六・九〇三	三・二三六	第二表(乙)に據る
無水酒精	二五五	〇・六五二	一・一〇五	大正十年七月相場
金屬ナトリウム	一三八	〇・七〇五	二・三〇〇	右同
ブロームエチール	一〇八〇	四・〇二五	一・六七七	第三表(乙)による
エーテル	一〇三〇	〇・五九五	〇・二六〇	大正十年七月相場
合計	—	一二・八八〇	—	—
回收し得べきブロームナトリウム	—	—	〇・八〇〇	大正十年相場
差引	—	一一・八六三	五・九六五	—

右第四表甲の(二)に據ればモノエチールマロン酸デエチールエステル八九五瓦を製造するに要する原料薬品の價格は十二圓八十八錢にして之れより回收ブロームナトリウムの價格一圓〇一錢七厘を控除する時は十一圓八十六錢三厘となるを以て一封度の價に換算すれば五圓九十六錢五厘となるこの回收ブロームナトリウムは直にブロームエチールの製造に使

用する事を得可し

第四表(乙の二) デエチールマロン酸デエチールエステル製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)		回収薬品(瓦)		製品得量(瓦)
	モノエチールマロン酸デエチールエステル	無水酒精 (消費量のみを計上せり)	金剛ネトリウム	エーテル (消費量のみを計上せり)	
第一回	一六〇	五〇	二二	一八〇	一五〇
第二回	一六〇	四〇	二五	一八〇	一五〇
第三回	一六〇	五〇	二三	一八〇	一四七
第四回	一六〇	五五	二三	一八〇	一五五
第五回	一六〇	五五	二三	一八〇	一五五
合計	八〇〇	二五五	一一五	九〇〇	七五七

右第四表(乙の二)の試験成績に據ればモノエチールマロン酸デエチールエステル八〇〇瓦に對しデエチールマロン酸デエチールエステルの得量は七五七瓦なりとす

第四表 (乙の二) デエチールマロン酸デエチールエステル七五七瓦

を製造するに要する原料薬品ノ數量及價格

原料品名	數量	價格	單價	備考
モノエチールマロン酸デエチールエステル	八〇〇瓦	一〇・六〇四	五・九六五	第四表(甲の二)に據る
無水酒精	二五五	〇・六五二	一・一五〇	大正十年七月相場
金剛ネトリウム	一一五	〇・五八八	二・三〇〇	右同
エーテル	九〇〇	三・四〇四	一・七〇二	第三表(乙)による
同收薬品	七八〇	〇・四五一	〇・二六〇	大正十年七月相場
合計	—	—	一五・六九九	—
同收薬品	四八二	〇・八五七	〇・八〇〇	大正十年七月相場

右第四表乙の二に據ればデエチールマロン酸デエチールエステル七五七瓦を製造するに要する原料薬品の價格は十五圓六十九錢九厘にしてこれより回收ブロームナトリウムの價格八十五錢七厘を控除する時は十四圓八十四錢二厘となるを以て之を一封度の價に換算すれば八圓八十二錢三厘となる

第五 デエチール醋酸の製造

本品を製造するには前述の如くモノエチールマロン酸デエチールエステルを製し次之れよりデエチールマロン酸デエチールエステルを製する方法を採れば殆ど精製するの必要なく前述製造の際水を以て稀釋し析出せる油層は直に本製造試験に應用し得可し

即ち該油層二〇〇瓦をコルベンに秤取し之に苛性加里一八〇瓦を同量の水に溶解せしめて加へ尙酒精約二五〇瓦を加ふる時は分離せる二液層は全く混和するに至る可し於此還流冷却器を附して水浴上に約一時間加熱し全く之を鹼化し冷後鹽酸にて中和し蒸餾して酒精分を去りデエチールマロン酸加里を分解するに足る量の鹽酸を加へエーテルと共に振盪して之に移行せしめ而してエーテル分を餾去すればデエチールマロン酸は白色結晶性塊となりて得らるゝを以て内容三〇〇瓦の圓底コルベンに移し大約三〇瓦に減壓しつゝ沸騰水浴上に充分乾燥したる後還流冷却器を附してパラフィン浴中約三〇分間一九〇度附近に加熱する時は盛に炭酸瓦斯を發生してデエチール醋酸に變化す故に直ちに蒸餾して一八〇度一八九〇度に餾出する部分を捕集す

第五表 (甲) デエチール醋酸製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)			局方 醋酸 のみを計上せり	エーテル(消費量) のみを計上せり	製品得量(瓦) デエチール醋
	デエチールマロン酸 デエチールエステル	苛性 加里	水			
第一回	二〇〇	一八〇	一八〇	三〇	四〇〇	一一五
第二回	二〇〇	一八〇	一八〇	三〇	四〇〇	一一〇
第三回	二〇〇	一八〇	一八〇	三五	四〇〇	一一〇
第四回	二〇〇	一八〇	一八〇	三〇	四〇〇	一一五
合計	八〇〇	七二〇	七二〇	一二五	一、六〇〇	四六〇

右第五表(甲)の試験成績に據ればデエチールマロン酸デエチールエステル八〇〇瓦に對し
デエチール醋酸四六〇瓦なりとす

第五表 (乙) デエチール醋酸四六〇瓦を製造するに要する原料薬

品の價格

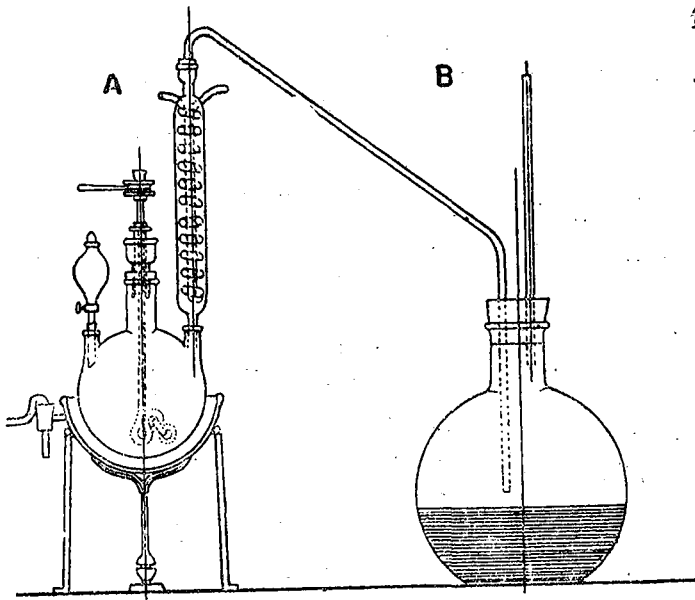
原料品名	數量	價格	單價	備考
デエチールマロン酸デ エチールエステル	八〇〇瓦	一五・六八五	八・八二三	第四表(乙ノ二)に據る
苛性加里	七二〇	二・五六〇	一・六〇〇	大正十年七月相場
酒精	一二五	〇・二〇六	〇・七四〇	
局方鹽酸	一、六〇〇	一・四二二	〇・四〇〇	
エーテル	二〇五	〇・一一八	〇・二六〇	
合計		一九・九九一	一九・五五二	

右第五表(乙)に據ればデエチール醋酸四六〇〇を製造するに要する原料薬品の價格は十
九圓九十九錢一厘なるか故に一封度の價に換算すれば十九圓五十五錢二厘となる

第六 ブロームエチールアセチールプロミツドの製造

アルファブROOMデエチールアセチール尿素(アダリン)製造試験成績

本品の製造に用ふる赤磷は可及的純品を選びブROOMは充分脱水せるものを用ふ可し
 第二圖に於て示すか如く内容半立の三頸コルベンAを水浴上こ安置し中央の頸に攪拌器を
 又側頸には還流冷却器と分液漏斗とを裝置す先つAコルベンにヂエチール醋酸一〇〇及精
 製赤磷九瓦を秤取し攪拌しつゝ分液漏斗より徐々に一五〇瓦のブROOMを滴下す可し然る
 時は烈しく反應して臭化水素瓦斯を發生するか
 故に瓦斯は冷却器を通してB器内の水中に吸収
 せしむ即ちBコルベンは内容五立にして大約三
 立の水を入れ、瓦斯誘導管と瓦斯逃出口とを具へ
 瓦斯誘導管はA裝置の還流冷却器と連結し其末
 端は水面より約一寸の距離に在らしむ可し
 ブROOMを全部滴下し終りたる時は水浴を加
 熱しつゝ尙一五〇瓦のブROOMを滴下し沸騰水
 浴中にて約二時間加熱す然る時はコルベンの内
 容は赤褐色を呈するに至るを以て冷却後速に蒸
 留コルベンに移し減壓蒸留を行ふ時は先づブ
 ローム含有の初留液を得るか故に之を去り次に九
 耗にて七五度に留出する部分を捕集すれば純粹
 にして殆ど無色空氣中にて盛に發煙するブロー



ムデエチールアセチールプロミッドを得可し而して初餾液は第二回の仕込に加へて反應せしむ可し

Bコルベンの内容は炭酸曹達にて中和し蒸發せしむる時はブロームナトリウムを回收し得可くこの回收ブロームナトリウムは直ちにブロームエチールの製造に使用することを得可し

第六表 (甲)ブロームデエチールアセチールプロミッド製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)		製品得量(瓦)
	チエチール醋酸	赤燐	
第一回	一〇〇	九	三〇〇
第二回	一〇〇	九	三〇〇
第三回	一〇〇	九	三〇〇
第四回	一〇〇	九	三〇〇
合計	四〇〇	三六	一二〇〇

右第六表(甲)の試験成績に據ればデエチール醋酸四〇〇瓦に對しブロームデエチールアセチールプロミッドの得量は七六五瓦なりとす

B器の内容四回分を合併し結品炭酸曹達にて中和したるに全量六〇〇瓦を要し之を蒸發したるに五五〇瓦のブロームナトリウムを回收し得たり

第六表 (乙)ブロームデエチールアセチールプロミッド七六五瓦を

製造するに要する原料薬品の數量及價格

原料品名	數量	價格	單價	備考
チエチール醋酸	四〇〇瓦	一七・三八〇	一四・五五二	第五表(乙)に據る
		一封度ニ付		

赤	三六	〇・八〇	同	一・〇〇〇	大正十年七月相場
ブ	一、二〇〇	四・八〇〇	同	一・八〇〇	右同
炭	六〇〇	〇・〇四四	八十封度に付	二・八〇〇	大正十年七月相場
合	計	二二・三〇四			
回收	ブロームナトリウム	五五〇	〇・九七八	一封度に付	〇・八〇〇
差	引	一	二一・三二六	同	二一・五四五

右第六表(乙)に據ればブロームヂエチールアセチールプロミッド七六五瓦を製造するに要する原料薬品の價格は二十一圓三十二錢六厘にして一封度の價に換算すれば十二圓五十四錢五厘となる

第七 尿素の製造

本製造試験に使用したる尿素は嘗て當衛生試験所に於て施行したるヴェロナル製造試験の際製造したる尿素を使用したるものなるを以て便宜のため大正七年三月二十五日の官報に掲げて發表したるヴェロナル製造試験成績報告中より茲に其製法を抄録し價格は大正十年七月の相場によりて之を計上せり

先つ石灰窒素に水を加へてカルチウムチアンアミドを溶解し其の濾液に硫酸を加へて加温し加水分解を行ひ過剰の硫酸を炭酸カルチウムにて中和し濾液を蒸餾乾涸し最後に酒精より再結晶せしむるなり

内容二〇立の陶製水甕に石灰窒素四五〇瓦を入れ之に水二立半を注ぎ攪拌器を附して約四〇分攪拌し之を陶製漏斗にて吸引濾過し其不溶解分に水二立を加へ同様に處理し前後の水溶液を合併し之に粗製硫酸四五〇瓦を加へて約一時間七〇度―八〇度に温め後ち石粉を

加へて硫酸を中和し濾過し濾液を陶製蒸發皿に入れて蒸發乾涸し此の乾涸物に酒精二封度を加へ煮沸し濾過し放冷して結晶せしむ此母液よりは蒸餾して酒精を回收する事を得へし

第七表 (甲) 尿素製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)		製品得量 (瓦)
	石灰窒素	硫酸(六五度)	
第一回	四五〇	四五〇	一九五
第二回	四五〇	四五〇	二〇五
第三回	四五〇	四五〇	一九五
第四回	四五〇	四五〇	一九九
第五回	四五〇	四五〇	二〇二
合計	二・二五〇	二・二五〇	九九六

第七表 (乙) 尿素六六九瓦を製造するに要する原料薬品の數量及價格

原料品名	數量	價格	備考
石灰窒素	二・二五〇	一・七五〇	一封度に付
硫酸	二・二五〇	〇・一六三	二〇〇封度に付
石粉	三・七三一	〇・八二九	一封度に付
酒精	九九六	一・六三八	右同
合計	—	四・三八〇	右同

右第七表(乙)に據れば尿素六六九瓦を製造するに要する原料薬品の價格は四圓三十八錢なるを以て一封度の價に換算すれば二圓九十四錢六厘となる

第八 ブロームヂエチルアセチル尿素(アダリン)の製造

内容半立の圓底コルベンにブロームヂエチルアセチルプロミッド二〇〇瓦と乾燥せ

る尿素一〇〇瓦を秤取し振盪して善く混合せしむる時は多少反應熱を生ず今之を一夜間放置したる後ち最初低温に温め後ち沸騰水浴上に一―二時間時々振盪しつゝ加熱し充分反應せしむる時は白色の丙内容物は漸次に黄色より褐色に變し全質均等の濃稠液となる而して冷却せしむる時は直ちに固結す於此温湯を加へ微弱アルカリ性を呈するに至る迄粉末重炭酸曹達を加ふれば盛に炭酸瓦斯を發生して白色結晶性の物質を析出するを以て冷後吸引濾過し善く洗滌して硝酸銀溶液に對してブロームの反應を認めざるに至り三〇%酒精溶液中より再結晶を行ふ時は白色美麗なる鍼狀結晶を析出す若し必要あらは尙一―二回再結晶を行ふ時は白色無臭にして熔融點一一八度の結晶を得可し

第八表 (甲)ブロームヂエチールアセチール尿素製造試験成績

試験回数	原料使用量 (瓦)			製品得量(瓦)
	ブロームヂエチールアセチールプロミッド	尿素	重炭酸曹達	
第一回	二〇〇	一〇〇	八〇	一〇〇
第二回	二〇〇	一〇〇	八〇	一一〇
第三回	二〇〇	一〇〇	八〇	一一五
合計	六〇〇	三〇〇	二四〇	三一五

右第八表(甲)の試験成績に據ればブロームヂエチールアセチールプロミッド六〇〇瓦に對しブロームヂエチールアセチール尿素の得量は三一五瓦なりとす

第八表 (乙)ブロームヂエチールアセチール尿素三、一五瓦を製造

するに要する原料薬品の數量及價格

原料品名	數量	價格	單價	備考
ブロームヂエチールアセチールプロミツド	六〇〇瓦	一六・七二七	一〇	第七表(乙)に據る
尿	三〇〇	一・九六三	二・九四六	第六表(乙)に據る
重炭酸曹達	二四〇	〇・〇四七	九・八〇〇	大正十年七月相場
酒	一、二〇〇	一・九七三	〇・七四〇	右同
合計	—	二〇・七二〇	一・六四四	

右第八表(乙)に據ればブロームヂエチールアセチール尿素三一五瓦を製造するに要する原料薬品の價格は二十圓七十一錢なる故に一オンス(二五瓦)の價に換算すれば一圓六十四錢四厘となる

大正十年九月

一一 抱水テルピン製造試験成績報告

技 手 密 田 善 次 郎

抱水テルピンは醫藥として氣管支炎、氣管支膿漏、其の他肺癆の初期に於ける咯血の止血藥として汎く使用せられ、又工業用としてはテルピネオールの製造原料に使用せらる。

抱水テルピン普通製造方法はテレピン油に硝酸或は鹽酸を加へ之か接觸劑としてアルコールを添加する方法なるか本法によるときはアルコールを使用するか爲め原料費稍高價たるを免れず、當所に於てはテレピン油に稀硫酸を混和し、鋸屑の觸媒によりて可及的均等に混液し、低温度に於て長時間加温放置する方法によれり、故に前法に比すれば低價なる硫酸と鋸屑を用ふるか爲め原料費を節約し得るの便利あり。

原 料

一、原料としては市販日本産テレピン油甲乙の二種を使用せり、而して甲種テレピン油は比重〇・八六六を有し之を蒸餾すれば攝氏一五二度より一五四度の間に其の大部分を餾出し乙種テレピン油は比重〇・八七〇を示し一五二度より一五六度の間に蒸餾す、以上二種共に微に黄色を帯ひ少許の水分を混有するも製造操作上支障なきを以て脱水せず、其儘製造に供用せり。

二、硫酸は工用硫酸(ボーメ六五度)を大約二五%に稀釋して使用せり。

三、鋸屑は製材商より購入し篩過して細粉を除去し水洗し次て直接蒸氣を通し油分及臭氣を去り乾燥し一篩眼〇五種の篩を通過せしものを使用せり

炭酸曹達は市販結晶炭酸曹達三〇〇瓦を水二七〇〇瓦に溶解し使用せり

製造

内容一〇封度入り廣口共栓硝子壺に前記の方法を以て精製したる椀の鋸屑二〇〇瓦を入れ次にテレピン油四二〇瓦を能く攪拌しつゝ徐々に注加し鋸屑に均等に附著吸収せしめ栓寒し空氣の流通を避け且つ二五度―三〇度の温を保持して一時間放置し(當所にては此の保温装置には孵卵器を用ひたり)次に稀硫酸二五%七五〇瓦を前記のテレピン油及鋸屑の混合物中に激しく攪拌しつゝ徐々に加へ静置するも稀硫酸とテレピン油との二液層を生せざる様可及的均等に混合せしむ然るときは内容物は泥狀を呈するに至るへし而して均等に混合せは氣密に栓塞し空氣の流通を断ち上記の孵卵器中に入れ二五度―三〇度に保温放置す此混合物は時間を経過するに従ひ漸次に黄褐色を呈し次て混合物の表面壘壁及鋸屑の相互間に抱水テルピンは美麗なる稜柱狀の結晶となり析出し來り其の内容物は著しく膨大し結晶の爲め破碎し難き團塊を作り傾瀉するも少量の硫酸液の流動するを見るのみにて其の液中には油分を殆んど認められざるに至る如此狀況を呈するに至るには其の期間略三週間を要す

若し以上の期間に於て保温度三〇度以上三五度に昇騰するときは内容物は黒褐色を呈し抱水テルピンの得量を減少し甚しきに至りては結晶を生せざることあるを以て保温度は充

分の注意を要す

前記載の如く結晶を分離析出するに至れば不反應のテレピン油及殘餘の硫酸を除去せんか爲め内容物を取り出し傾斜して先づ硫酸を流出せしめ之を除き次に團塊は破碎して細粉となし之を布袋に容れ水壓機を用ひて充分に壓搾して鋸屑に附著殘存せる硫酸分を除去したる後水八〇〇瓦を加へ泥狀となし之を布袋に容れ壓搾し液分を採集し其殘渣には過剰の硫酸を中和するの目的を以て炭酸ナトリウム液の稍過剰を添加し泥狀となし再び壓搾し液分を採集す次に尙二回水八〇〇瓦を加へ前回の如き同一方法を以て之を洗滌すれば爰に得たる鋸屑は殆ど中性又は弱アルカリ性の反應を呈す

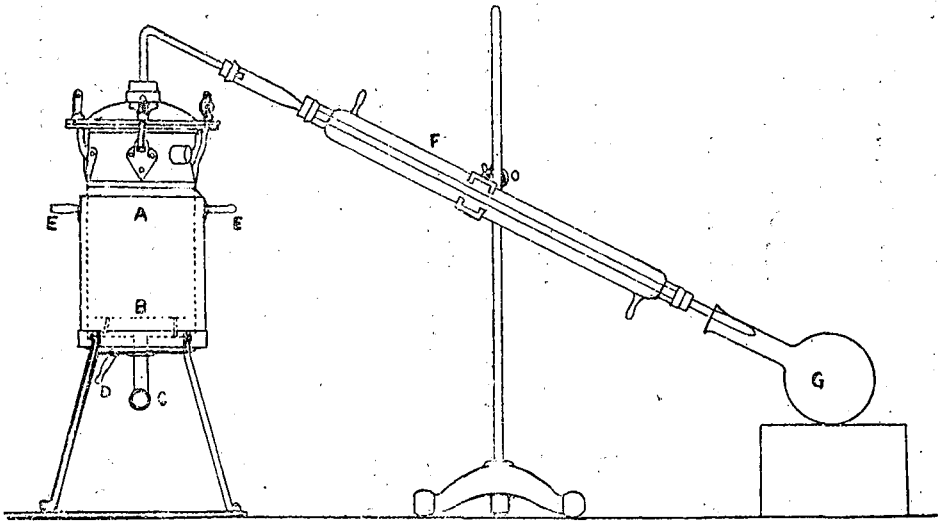
以上記載の如く壓搾して得たる全液は稀薄なる硫酸溶液と不反應テレピン油とより成れるを以て之を靜置すれば液の表面にはテレピン油下層は硫酸溶液とより成れる二液層を成すか故に之を分液漏斗に移しテレピン油及硫酸分を分離採集す

抱水テルピン含有の鋸屑は左圖に示せる蒸餾装置に移し抱水テルピンの浸出方法を施行す

蒸餾兼浸出器の説明及其の圖解

- (A) は内壁を鍍鉛せる銅製の圓筒なり
- (B) 三脚付鍍鉛銅製の篩盤なり
- (C) 用に望み蒸氣を(A)なる圓筒に送り又浸出液を圓筒より排泄すべき口
- (D) は二重壁中の蒸氣により生ずる水を排泄する口なり

(一の分十約尺縮)



(E) 及 (E) は蒸氣を二重壁内に通する管なり

(F) は (A) なる圓筒より蒸餾し來りし蒸氣を冷却すへき冷却器

(G) は (F) より生ずる餾液の受器

此の鋸屑及抱水テルピンの混合物を (A) なる布片を敷ける圓筒に入れ直接 (C) より蒸氣を通す然るときは尙殘留せる不反應テレピン油は先づ蒸餾せられ (F) にて冷却し (G) に入り次てチモール様の臭氣を有するテルピネンは冷却器を流れて (G) に入るを以て何れも受器を取り換へて各別に之を貯ふ而してテルピネン臭を感知せざるに至れば (C) を閉塞し (A) なる圓筒に四〇〇ㇼの水を入れ (E) 及 (E) より蒸氣を通し三〇分間之を加熱するとき抱水テルピンの飽和溶液を生ずるを以て (C) なる管を開放すれば浸出液は (B) なる篩盤を通りて排泄せらる之を結晶容器に入れ冷却するときは小さき褐色を帶ふる稜柱狀結晶を生ず之を濾過し結晶を

採取す以上の操作を反覆行ふときは鋸屑に附著せる抱水テルピンは全部浸出せられ爰に得たる結晶を集め乾燥す

以上の方法により毎回テレピン油四二〇瓦を取り前段に記述せる數量の硫酸及鋸屑を用ひ攝氏二五度—三〇度の温に於て放置すること二一間に於ける粗製抱水テルピンの平均得量は二〇七・三瓦なり而して其の製造工程に於て得たる不反應テレピン油稀薄なる硫酸及炭酸曹達液の使用量等を表示すれば左の如し

第一表

回数	使用量(瓦)				得量(瓦)		
	テレピン油	硫酸	鋸屑	炭酸ナトリウム溶液	不反應テレピン油	殘餘の稀薄硫酸	粗製抱水テルピン
第一回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一四五・〇	六〇〇・〇	二一七・〇
第二回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	三五〇・〇	一四四・〇	六二〇・〇	二四一・五
第三回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	八〇〇・〇	一四〇・〇	五五〇・〇	二一〇・〇
第四回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	五〇〇・〇	一四三・〇	六〇〇・〇	二〇五・〇
第五回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	五〇〇・〇	一四〇・〇	六三〇・〇	一七〇・〇
第六回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一一〇・〇	六〇〇・〇	二一〇・〇
第七回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一三〇・〇	六五〇・〇	二〇〇・〇
第八回	四二〇・〇	七五〇・〇	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一四〇・〇	六〇〇・〇	二〇五・〇
合計	—	—	—	—	—	—	—
平均	—	—	—	—	—	—	—

粗製抱水テルピンの精製

前項の操作によりて得たる粗製抱水テルピン二〇〇瓦を取り酒精六〇〇瓦に溶解し熱時

に之を濾過し混有せる不純物を除去し徐々に放冷するときには抱水テルピンは光澤ある稜柱状無色にして微に芳香性の味を有する結晶となり分離析出す其の成績左の如し

第二表

回数	粗製抱水テルピン	酒精	精製抱水テルピン	粗製抱水テルピンに對する%
第一回	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一七六・〇	八八
第二回	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一九〇・〇	九五
第三回	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一八〇・〇	九五
第四回	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一八四・〇	九二
第五回	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一七八・〇	八九
合計	一、〇〇〇・〇	三、〇〇〇・〇	九〇八・〇	六二
平均	二〇〇・〇	六〇〇・〇	一八一・六	九〇・八

第一表及第二表によればテレピン油四二〇瓦より精製抱水テルピン二〇七三瓦を得られ之れより精製抱水テルピン一八八二瓦を得らる

精製抱水テルピン製造に要する原料及藥品金額

品目	數量	單價	價格	摘要
テレピン油	四二〇・二	一封度ニ付	〇・六七〇	
硫酸	二〇七・八	同	〇・〇三三	ボーム六五度の硫酸に換算
鋸屑	二〇〇・〇	同	〇・〇二〇	
炭酸曹達	六〇〇・〇	同	〇・二二〇	結晶炭酸曹達に換算
酒精	六〇〇・〇	同	〇・九四〇	一〇%の損失量として計上す
合計			〇・七七七	

右の表によれば一八八二瓦の抱水テルピンを製するに金七十七錢七厘を要す故に一封度の抱水テルピンを製するには一圓八十五錢七厘八毛となる

備考

不反應テレピン油は之を蒸餾するに一六〇度以下に餾出するもの甚だ少く殆んど全部一六九度より一七五度の間に最も多く餾出し一七五度以上よりチモール様の芳香性臭氣を有する油分を餾出す此の油は石鹼香料に廣く用ひらるゝを以て其の用途に利用し得べく又他のテレピン油臭を有するものはラツク製造等に當り溶解薬として廣く用ひらるゝを以て其の用途に應用すれば製品に對する製産費は幾分低減せらるゝを得へし

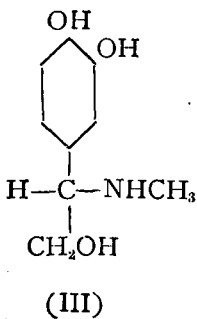
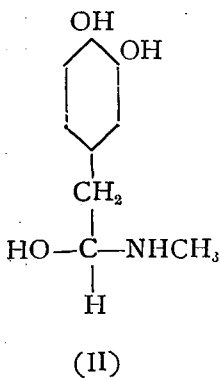
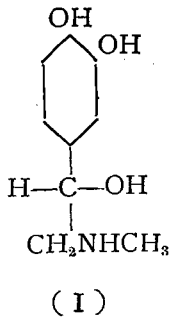
大正十年十二月

一二 合成アドレナリン製造試験成績

技 師 柳 澤 秀 吉
技 手 近 藤 甫

アドレナリンは一名ズブラレニンと稱し化學上之をデオキシ、フェニールエタノール、メチルアミンと稱せらるゝ物質にして牛其他哺乳動物の副腎中に之を含有す

本品は貴重なる止血劑にして之れが醫療上の應用に就ては普く人の知る所なれば茲には説明を省略すへし而して本品の人工的合成に付ては文獻上一定の化學的方式の示されたるものものありて之れが製造可能なるか如しと雖も純精アドレナリンを經濟的に製造することは甚た困難にして或は不可能ならんかと想はるゝなり
今アドレナリンの化學的構造式を左の三種に圖說することを得へし



於此小官等はストルツ氏の學說に準據し先づ第一にアドレナロンを合成し後ち之をバラ

ヂウムの觸媒の下に水素を附加せる結果に徴し理化學上第一式のものに一致せるものを得たり乃ち茲にアドレナリンの製造工程を區別して舉示すれば左の如し但し製造原料に石炭酸(フェニール)を使用せり

一、クロールフェニールの製造

二、ブレンツカテヒンの製造

三、クロールアセチルクロリドの製造

四、クロールアセトブレンツカテヒンの製造

五、モノメチールアミンの製造

六、アドレナリンの製造

七、合成アドレナリンの製造

八、光學上活性あるアドレナリンの製造

一、クロールフェニール

クロールフェニールの製造はフェニールにクロールを作用せしむる次の化學的反應に據る



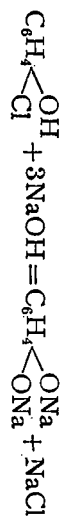
其上口に還流冷却器及器底に達する瓦斯誘導管を固著したる磨り合せ硝子栓を有する一の圓底硝子壺を取り之に熔融石炭酸四五〇瓦を容れ壓搾クロールより發生する瓦斯を通して其際發する自熱に由り反應せしむ而して其増量約一八〇瓦に達すればクロールの導入を止む而して冷却器の先端より遁出する鹽酸瓦斯は適宜の方法にて他へ誘導するものとす爰

に得たるクロールフェニールは普通赤褐色を呈し著しく鹽酸を抱有るすか故に次の方法に由て精製す

反應後のクロールフェニールを冷水にて洗滌し下層のクロールフェニールを更に5%の苛性ナトロン液一〇〇珪にて洗滌し之を蒸餾して一七五度—二〇五度に溜出する部分を採集す但しクロールフェニールの收得量四五〇珪なり

二、ブレンツカテヒン

ブレンカツテヒンの製造は左記の反應に據れる獨逸特許法第八四、八二八號に準據したり而して小官等は此際用ふる觸媒劑硫酸銅の代りにヨードカリウム、褐石、クロム酸鹽、酸化鉛等を試みたるに其成績に於て大同小異なりと認められたれどもヨードカリウムの應用は稍々可良なることを發見したり



クロールフェニール四五〇珪苛性ナトロン五四〇珪ヨードカリウム二珪並水三〇〇珪の割合を以て是等の物質を銅壺内に於て均等に混和し後ち之を加壓器内に納め一九五度に於て少くとも六時間加熱す

翌日に至り右加壓器内の銅壺の内容物を鹽酸性となし冷後生したる析出物を吸引濾過し濾器上の殘滓を多少のエーテルを以て洗滌し洗液並濾液を更にエーテルと共に分液漏斗内にて振盪す斯くてエーテル液を蒸餾し去りたる殘留物は暗褐色油狀の液より成る今之を蒸餾に附し先つ水液分を溜去したる後減壓蒸餾を行ひ一一〇度—一七〇度に溜出する部分

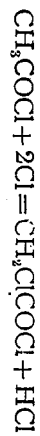
を粗製ブレンツカタヒンとして之を採取す

右の粗製品は尙ホ未分解のクロールフェニールを混有するか故に次の如く精製せざるべからず

粗製ブレンツカタヒンを減壓約一五耗に於て減壓蒸餾を行ひ攝氏一一五度—一六〇度に於て餾出せる部分が受器内にて冷後結晶固結するに至りペンツォール或はアルコホルを加へ溶解して硝子杯に移し結晶せしめ壓漉す而して其收得量二五〇瓦なれども之を増加せしむる方法に就ては尙多少研究すへき餘地あるものと思惟す

三、クロールアセチールクロリド

モノクロールアセチールクロリドの製造はアセチールクロリドにクロールを作用せしむる次の化學的反應に依れり



クロールフェニールを製造せし時と同一の装置を用ひ先づアセチールクロリド七〇〇瓦を圓底硝子壺内に取りクロール瓦斯を通じ作用せしむ小官等は此際に於ても亦觸媒劑として特にヨードを附加したり而して其收得量は三六〇瓦を下らざるものとす

四、クロールアセトブレンツカタヒン

ブレンツカタヒンにクロールアセチールクロリドを作用せしむれば次の化學的反應に従ひクロールアセトブレンツカタヒンを生成す



ブレンツカタヒン五〇瓦を硝子壺に取り之れと同量以上のクロールアセチルクロリドを混和し之を加熱するときは鹽酸瓦斯を著しく發生しつゝ作用す爰に瓦斯の發生衰ふるに至らば反應の終了せる徵なり今該反應物に水を加へて溶取して後之を放置すればクロールアセトブレンツカタヒンより成る結晶を析出す依て再結晶せしめて精製す其收得量大約五〇瓦なり

五、モノメチールアミン

プロシエト及カンビエール氏の學說に従ひメチールアミンの製造に關する化學的反應の一例を示せば左の如し

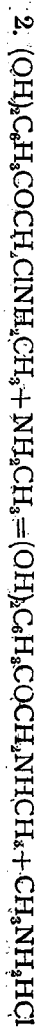
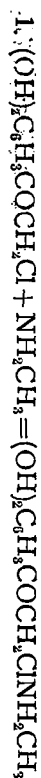


市販フォルマリン四五〇瓦及鹽化アムモニウム一八〇瓦を硝子壺内に取り上口には還流冷却器を附し最初は徐々に加熱し後には溫度を上昇せしむ而して反應後之に水五〇瓦及亞鉛少量を加へ再び加熱し溶解せしむ

斯く前後兩回に反應せしめたるものを蒸發濃縮しアルコールを注ぎ次で之を濾過す此濾液を再び蒸發し放置すれば爰に鹽酸メチールアミンの結晶を析出するが故に之を濾集す而して鹽酸メチールアミンの收得量約九〇瓦なり

六、アドレナロン

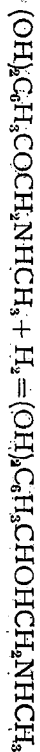
アドレナロンは先づクロールアセトブレンツカタヒンにメチールアミンを作用せしむれば次の化學的反應に據り之を得



アドレナロンの製造はデルゴスキ氏の方法に據るものにして先づ粉末クロールアセトブレンツカタヒン一〇瓦に就きアルゴホル五瓦並メチールアミン液を充分冷却しつゝ混和す然るときは先づ初めに前記反應の第一式に示せる單純の化合物を生成す次で此混合物を迅速に微温を加へて第二式の反應を生起せしめ遂にメチールアミンアセトブレンツカタヒンより成れる結晶を析出せしむ仍て此結晶を濾取し且一度稀鹽酸中に溶解したるものにアムモニア水を注加すれば爰に精製せられたる黄色の結晶性粉末より成るアドレナロンを得然れども本工程に就ては小官等は未だ多數の實驗を経ざるか故にアドレナロンの收得量を定むるに至らず

七合成アドレナリン

合成アドレナリンの製造には二三の特許法ありと雖も小官等はアドレナロンにバラヂウムを觸媒として水素を附加する方法を用ゆるを以て最も有效なりと認めたり茲に之れか化學的反應を示せば左の如し



鹽酸を含有する〇・五%の鹽化バラヂウム液一八〇瓦にヒドラチンヒドラートの少許を加へたるものにアドレナロン六瓦を混和し此混合物をウイルステツタル氏の水素附加器附屬振盪壇内に取り壓搾水素を作用せしむ但し水素の作用中時々壇内の液の少量を取り出し之

に醋酸曹達液を注加するに既に沈澱を生ぜざるに至らば奚に全く還元作用が終れる徴なり
斯くて壘の内容液を濾過し該濾液にアムモニア水を注加しアドレナリンを沈澱せしめ水洗
し且つ乾燥す

本品は殆ど白色稜角形の結晶より成る其アドレナリンの收得量五四瓦なり

八、光學上左旋性アドレナリン

人工合成アドレナリンは光學上左右兩旋光性物の混合物より成るか故に之を酒石酸の如
き光學上活性あるものゝ鹽類を製し然る後分離し得るものとす

合成アドレナリン六瓦を右旋性酒石酸五瓦を含有する酒精中に溶解し之を減壓の下に濃
縮し長時間放置すれば結晶を析出す仍て之を濾集し該結晶物をメチールアルコールより再
結晶せしめ遂に左旋性アドレナリンに到達するを得るものとす

但し小官等の得たる最後のアドレナリンは左旋度即ち $[\alpha]_D^{20} = -51.4$ にして又熔融點 111.1
度を示したるか故に進て藥物學上の證明を得んと欲し目下其試験の進行中なり

大正十一年三月

一三 鹽酸ヘロイン製造試驗成績(第二回報告)

技師 石川 靜逸

囑託 高松 吉太郎

同 坂本 仲四郎

モルヒネに醋酸アンヒドリットを作用せしめて先づアセチルモルヒネを製し更に之に鹽酸を化合せしめ鹽酸ヘロインを製出する方法は大正五年一月十五日の官報に於て既に之を報告せり爾來引續き之か研究を遂げ無水醋酸に代ふるにアセチルクロリッドを使用するに於ては製造上の手数を省きて製品の得量を増加せしめ得ることを確定し得たるを以て更に之を報告せん

原料としては鹽酸モルヒネ製造の際日本藥局方に適合する鹽酸モルヒネを折出せしめたる殘餘の母液よりアムモニア水を以て沈澱せしめたる殆ど白色のモルヒネ鹽基を使用した

一、アセチルクロリッドの製造

本報告の方法に據り鹽酸ヘロインの製造を行ふには先づアセチルクロリッドを製造する必要ありアセチルクロリッドの製造方法には種々ありて其得失俄かに斷すべからずと雖も二三小實驗の結果に據り五鹽化磷に氷醋酸を作用せしめて之を製出する方法は最も簡單

敏速にして良好の結果を得らるべきに由り此方法を採用せり而して其仕込量は始め水醋酸三〇〇瓦五鹽化磷四二三瓦を用ひ爾後甲乙原料の使用量の割合に多少の變更を加へつゝ漸次増量して終に甲七〇〇瓦乙八〇〇瓦を使用するに至りたり依て茲には水醋酸七〇〇瓦五鹽化磷八〇〇瓦を使用するの規模に於ける製造方法を記述すへし

五鹽化磷八〇〇瓦を内容三立の堅牢なる蒸餾ホルベンに取りリビツヒ氏冷却管竝に受器を接続し受器には更ににクロールカルチウム管を装置して外來の濕氣を防ぎ而してホルベンの頸部には分液漏斗を挿入したる枹栓を施し此漏斗に由り水醋酸七〇〇瓦を注意して徐々に滴下すれば劇しき反應を生起してアセチルクロリッドを化成し水醋酸の滴下終了に至らざる以前に於て既に其幾分を餾出す而して水醋酸の全量を滴下し終らば分液漏斗を手早く檢温器と交換し重湯煎に蒸餾して五三度―五五度に於て餾出する分部を捕集す此際其受器も亦充分冷却してアセチルクロリッドの揮散に由る損失を防止すへきなり斯くして蒸餾を終りたる殘液は主として酸クロール磷より成るか故に之に無水醋酸ナトリウム五〇瓦を加へて善く混和し更に蒸餾に附するときには尙幾分のアセチルクロリッドを收得するものとす

第一表(甲アセチルクロリッド製造試驗成績)

試験回数	原料使用量(瓦)		
	水醋酸	五鹽化磷	無水醋酸ナトリウム
第一回	三〇〇	四二三	三〇
第二回	三五〇	四〇五	三〇
			アセチルクロリッド得量
			三六五
			四〇〇

第三回	三五〇	四〇二	三〇	三九五
第四回	六五〇	八五九	五〇	七六一
第五回	七二〇	八四三	五〇	八一
第六回	七一五	八二七	五〇	七七五
第七回	七〇〇	七九九	五〇	八一三
合計	三、七八五	四、五五八	二九〇	四、三二〇

右第一表(甲)の試験成績に據れば試験回数七回分の合計に於て氷醋酸三、七八五瓦五鹽化磷四五五八瓦無水醋酸ナトリウム二九〇瓦を使用して得たるアセチルクロリッドの收得量は四、三二〇瓦なり

第一表(乙)アセチルクロリッド四、三二〇瓦の製造に要する薬品の數量及價格

品名	數量	價格	單價
氷 醋 酸	三七八五 ^瓦	四、二〇六	(封度に付) 〇・五〇〇
五 鹽 化 磷	四、五五八	二六・三三〇	二・六〇〇
無水醋酸ナトリウム	二九〇	〇・三八六	〇・六〇〇
合計	—	三〇・九二二	—

右第一表(乙)に據ればアセチルクロリッド四、三二〇瓦を製造するに要する薬品の價格は三十圓九十二錢二厘なるか故に一封度に付ては三圓二十二錢一厘となる

二、アセチルモルヒネの製造

アセチルモルヒネの製造は最初無水モルヒネ一、二〇瓦を用ひ漸次増量して其四〇〇瓦を使用するに至りたり依て茲には仕込量四〇〇瓦の規模に於ける製造方法を記述すへし曩に原料の條に於て記載したる日本藥局方に適合すへき鹽酸モルヒネを製出したる殘餘

の母液よりアムモニア水を用ひて沈澱せしめたるモルヒネ鹽基を一一〇度—一二〇度に於て二時間乾燥し結晶水を除却して粉末となしたるもの四〇〇瓦を内容四立にして磨り合せに由り還流冷却管を裝したる硝子ホルベンに取り之にアセチルクロリッド八〇〇瓦を加へ善く混和せしめて放置するときには直ちに反應を生起し内容物著しく泡起し盛に鹽酸瓦斯を放出す而して時々之を振盪しつゝ約一時間温所に放置すれば内容物は淡黄色透明舍利別稠液となる以上の操作中モルヒネ鹽基にアセチルクロリッドを加ふるも直ちに反應の生起することなく且之を放置するに透明なる舍利別狀の液を構成することなくして固塊を殘存し又は反應半はにして全部固結に至ることあり是れモルヒネ鹽基の脱水不充分なるか或はアセチルクロリッドの既に分解に傾きたるものを使用したるに起因す(原料たる無水モルヒネに對しアセチルクロリッドの分量不足なる場合に在りても亦此弊害あり)而して一度此障役に陥たる場合にありては更に鹽基として之を回收するの外他に施すべき術なく假令アセチルクロリッドを追加するも何等の效を奏せざるものなり故に本法に據るデアセチルモルヒネの製造に於ては使用すべきモルヒネ鹽基の乾燥とアセチルクロリッドの精良なることは反應の進行を圓滑ならしむる最も重大の要約なりとす茲に得たる反應成績物は之を八立の水中に傾瀉し攪拌溶解せしめたる後直ちに(時間の經過はデアセチルモルヒネの分解を誘致するの虞あり)攪拌しつゝ五〇%炭酸ナトリム液を滴加しデアセチルモルヒネを沈澱せしめ吸引濾過法に據り之を採集し洗滌したる後硝子皿内に廣布し攪拌しつゝ重盪煎上加温して乾燥に附す乃ち茲に製出せるデアセチルモルヒネは殆ど純白色の粉末をなし一六

八度一七〇度に於て熔融す

第二表(甲)デアセチールモルヒネ製造試験成績

試験回数	無水モルヒネ使用量	アセチールクロリッド使用量	炭酸ナトリウム使用量	デアセチールモルヒネ得量	無水モルヒネに對しデアセチールモルヒネ得量
第一回	一二〇瓦	二五〇瓦	四〇〇瓦	一五一瓦	一二五・八
第二回	一五〇瓦	三〇〇瓦	五〇〇瓦	一八六瓦	一二四・〇
第三回	一五〇瓦	三〇〇瓦	五〇〇瓦	一九一瓦	一二七・二
第四回	二〇〇瓦	四〇〇瓦	七〇〇瓦	二五一瓦	一二五・五
第五回	二〇〇瓦	四〇〇瓦	七〇〇瓦	二五九瓦	一二九・〇
第六回	二〇〇瓦	四〇〇瓦	七〇〇瓦	二六〇瓦	一三〇・〇
第七回	二〇〇瓦	四〇〇瓦	七〇〇瓦	二五五瓦	一二七・〇
第八回	二〇〇瓦	四〇〇瓦	七〇〇瓦	二五七瓦	一二八・五
第九回	四〇〇瓦	八〇〇瓦	一、四〇〇瓦	五一五瓦	一二八・七
第十回	四〇〇瓦	八〇〇瓦	一、四〇〇瓦	五二〇瓦	一三〇・〇
合計	二、二二〇瓦	四、四五〇瓦	七、七〇〇瓦	二、八四四瓦	一二八・一

右第二表(甲)の試験成績に據れば試験回数十回の合計に於て無水モルヒネ二、二二〇瓦を使用し製出し得たるデアセチールモルヒネの收得量は二、八四四瓦にして無水モルヒネ一〇〇分に對して平均一二八・一の收得量に相當せり

第二表(乙)デアセチールモルヒネ二、八四四瓦を製造するに

要する原する原料並藥品の數量及價格

品名	數量(瓦)	價格	單價(封度に付)	備考
無水モルヒネ	二二二〇	二六一・七九五	五二九・四一八	後文參照

アセチールクロリット	四、四五〇	三一・八五二	三・二二一	前文第一表(乙)に據る
炭酸ナトリウム	七、七〇〇	四・一〇〇	〇・三四〇	大正九年九月市價
合 計		二、六四七・七四七		

無水モルヒネは先きに原料の條に於て記述したる如く日本藥局方に適合すべき鹽酸モルヒネを採取したる殘餘の母液よりアムモニア水を以て沈澱せしめたる鹽基を用ひて實際上製出したるものなれども茲には計算の便宜上一封度の價格四百圓の鹽酸モルヒネを購入し之れよりモルヒネ鹽基を析出せしめ製造したるものとして計算せり

右第二表(乙)に據ればデアセチールモルヒネ二、八四四瓦を製造するに要する原料及藥品の價格は二千六百四十七圓七十四錢七厘なるを以て一オンス(二五瓦)の價格は二十三圓二十七錢五厘なりとす

三、デアセチールモルヒネの精製並鹽酸デアセチールモルヒネの製造

(イ)デアセチールモルヒネの精製

デアセチールモルヒネの精製は一仕込として四〇〇瓦を使用するの規模に於て之を行ひたり即ち前上の方法に従ひ製出したるデアセチールモルヒネ四〇〇瓦を内容四立のエルレンマイエル壺に取り四倍量のアルコホル(九〇%)を加へ還流冷却器を裝し重盪煎上加熱し溶解せしめ放冷するときはデアセチールモルヒネの大部分(八割強)は茲に結晶析出すへし此際結晶の初期に當り硝子棒を以て強く溶液を攪拌するときはデアセチールモルヒネの結晶は粉末狀となり析出し母液の分離爲めに容易に行はれ製品の色相をして良好ならしめ得るの利あり斯くして茲に析出したる結晶は吸引濾過法に據り之を採取し更に同一方法に據り

再結晶法を行ひ乾燥に附するときは純白色結晶性の粉末をなし一七三度に於て熔融し直ちに鹽酸ヂアセチールモルヒネの製造に供用し得へき鹽基を得へし前記のヂアセチールモルヒネを析出せしめたる殘餘の母液は之を蒸餾に附し大部分のアルコホルを餾去し放冷結晶せしめて之を採取し再結晶法を反覆して其溶點一七三度を示すに至る迄之を精製し前の純品と合併すへし而して最後の母液は蒸餾に據り全部のアルコホル分を除却し殘渣を鹽酸水に溶解し約一時間重湯煎上加熱するときはアセチール基を放出して分解すへきを以て冷後アムモニア水を加へモルヒネ鹽基として之を回收すへし

第三表(甲)ヂアセチールモルヒネ精製試驗成績

試驗回数	粗製ヂアセチールモルヒネ 使用量 (瓦)	アルコホル消費量 (瓦)	精製ヂアセチールモルヒネ得量 (瓦)	粗製ヂアセチールモルヒネ 對し精製品の 得量 (%)
第一回	四〇〇		三三五	八三・八
第二回	四〇〇		三四三	八五・八
第三回	四〇〇		三三九	八四・八
第四回	四〇〇	三、四七〇	三三九	八四・八
第五回	四〇〇		三四七	八六・八
第六回	四〇〇		三四一	八五・三
第七回	四四四		四〇八	九一・九
合計	二、八四四		三、四七〇	二、四五二
平均				八六・二

右第三表(甲)の試驗成績に據れば粗製ヂアセチールモルヒネ二、八四四瓦を精製に附し收得したる精製ヂアセチールモルヒネは二、四五二瓦にして平均八六・二%の收得量に相當せり

第三表(乙)精製デアセチールモルヒネ二、四五二瓦を製

造するに要する原料並薬品の數量及價格

品名	數量(瓦)	價格	單價(封度に付)	備考
粗製デアセチールモルヒネ	二、八四四	二、六四七・七四七	四一八・九四七	前文第二表
アルコホル(工用九〇%)	三、四七〇	五・二四三	〇・六八〇	(乙)に據る
合 計		二、六五二・九九〇		

右第二表(乙)に據れば精製デアセチールモルヒネ二、四五二瓦を製造するに要する原料並薬品の價格は二千六百五十二圓九十九錢なるが故に一オンス(二五グラム)の價格は二十七圓〇四錢九厘なり

(ロ)鹽酸デアセチールモルヒネの製造

鹽酸デアセチールモルヒネの製造は一仕込デアセチールモルヒネ六〇〇瓦を使用するの規模に於て之を行ひたり即ち精製デアセチールモルヒネ六〇〇瓦を内容三立のエルレンマイエル壘に取り純アルコホル一、二〇〇瓦を加へて善く混和し之に酒精製鹽酸(後文参照)を加へて精確に中和す然るときは自然にデアセチールモルヒネは鹽酸鹽を構成してアルコホル中に全溶すへし此際其全溶困難なる場合に於ては少しく加温して其溶解を催進すへし而して温に乗して之を濾過し清淨なるベツヘルグラスに移し少しく放冷し液中結晶の浮游析出するを認むるに至り攪拌しつゝ徐々にエーテル九〇〇瓦を注加し一夜间冷所に放置するときは鹽酸デアセチールモルヒネ結晶の析出完了するを以てヌーツエを用ひて吸引濾過を行ひ充分母液を去り減壓乾燥器中六〇度を超へざる温に於て乾燥し乳鉢を用ひて軽く研磨し

粒状をなせる部分を粉碎し之を製了す茲に得たる鹽酸デアセチールモルヒネは純白色結晶性の粉末にして外觀品質共に日本藥局方に適合す

右鹽酸デアセチールモルヒネを採取したる後の母液中には尙幾分の鹽酸デアセチールモルヒネを含有するか故に之を蒸餾に附しエーテル及大部分のアルコールを去り少量の水を加へて稀釋し炭酸ナトリウム溶液を注加して鹽基として沈澱せしめて之を回收す茲に析出する鹽基は兩三回アルコールより結晶せしめ精製を行ふに於ては更に鹽酸デアセチールモルヒネ製造の用に供するを得へしデアセチールモルヒネの中和に用ふる酒精製鹽酸は通常の方法に據り食鹽及硫酸を以て鹽酸瓦斯を發生せしめクロールカルチウムを用ひて乾燥し純アルコール中に導入し飽和せしめて製したり而して鹽酸デアセチールモルヒネの製造に當りデアセチールモルヒネ瓦は〇〇九八九瓦の鹽酸(5%)を要するを以て豫め滴定法に據り酒精製鹽酸中所含の鹽酸量を測定し一仕込量のデアセチールモルヒネは何程の酒精製鹽酸を要するやを算出し中和に臨み過剰の鹽酸を加へざる様注意すへし

第四表(甲)鹽酸デアセチールモルヒネ製造試驗成績

試驗回数	精製デアセチールモルヒネ使用量(瓦)	酒精製鹽酸使用量(瓦)	純アルコール消費量(瓦)	エーテル消費量(瓦)	鹽酸デアセチールモルヒネ得量(瓦)	原料に對し製品の得量(%)
第一回	六〇〇	一七四	一七四	一七四	六四五	一〇八・八
第二回	六〇〇	一七四	一七四	一七四	六五九	一〇九・八
第三回	六〇〇	一七四	一七四	一七四	七一五	一〇九・七
第四回	六五二	一八九	一八九	一八九	二、六七二	二〇九・〇
合計	二、四五二	七一	七一	七一	一、二二六	
平均						

右第四表(甲)の試験成績に據れば四回の合計に於て精製デアセチールモルヒネ二、四五二瓦より鹽酸デアセチールモルヒネ二、六七二瓦を收得し精製デアセチールモルヒネに對して一〇九%の平均得量に相當せり

第四表(乙)デアセチールモルヒネの精製並鹽酸デアセチールモルヒネの製造に要する原料の數量及價格

品名	數量(瓦)	價格	單價(封度に付)	備考
精製デアセチールモルヒネ	二、四五二	二、六五二・九九〇	四八六・八八四	前文第三表(乙)に據る
酒 精 製 鹽 酸	六六八	一・二一四	〇・八一八	上記の方法に依り當所に於て製造
純アルコホル	七三五	一・八七八	一・二五〇	大正九年九月市價一割五分減さし
エ ー テ ル	一、二二六	四・三五八	一・六〇〇	大正九年九月市價二割五五分減さし
合 計		二、六六〇・四四〇		大正九年九月市價二割五分減さし て損失量のみ計上

右第四表(乙)に據れば鹽酸デアセチールモルヒネ二、六七二瓦を製造するに要する原料並藥品の價格は二千六百六十圓四十四錢なるを以て一オンス(二五瓦)の價格は二十四圓八十九錢一厘なりとす

四醋酸アンヒドリッド法とアセチールクロリッド法との比較

以上陳述したる本文の製造法を假りにアセチールクロリッド法と稱し又一方に於ては當所か去る大正五年一月十五日の官報を以て報告したる鹽酸デアセチールモルヒネ製造方法を醋酸アンヒドリッド法と稱し此甲乙兩製造法に於ける試験成績を對照し其優劣如何を比較して以て參考の資に供する處あらんとす即ち今假りに無水モルヒネ一盞つゝを原料に供し一はアセチールクロリッド法に據り一は醋酸アンヒドリッド法に據りて處理したるものとし各其試

驗成績の表示する所に準據し製造工程各段の製品得量を算出し之を表示すれば其結果左の如し

第五表(甲)甲乙兩製造法に於ける試験成績に準據し算出せる試験行程の各段に於ける製品得量の比較

算出の基礎	無減モルヒネ使用		精製ヘロイン得量		鹽酸ヘロインの得量		無水モルヒネに對する鹽酸ヘロイン得量(%)	
	量(瓦)	(瓦)	量(瓦)	(瓦)	量(瓦)	(瓦)	量(瓦)	(%)
醋酸アンヒドリッド法	一、〇〇〇・〇		八七八		九九〇		九九・〇	
アセチルクロリッド法	一、〇〇〇・〇		一、一〇四		一、二〇四		一一〇・四	

右の計算に據れば一盞の無水モルヒネを原料として使用せは舊報告に於ける醋酸アンヒドリッド法に於ては九九〇瓦の鹽酸デアセチルモルヒネを得るに過ぎされども本報告のアセチルクロリッド法に於ては其一、二〇五瓦を收得するの割合を示せり而して尙之れか製造に要する原料並藥品の數量及價格を比較すれば次の如し

第五表(乙)甲乙兩製造法に據り無水モルヒネ一盞より鹽酸デアセチルモルヒネの製造に要する原料並藥品の數量及價格

醋酸アンヒドリッド法(舊報告)

品名	數量(瓦)	單價(封度に付)	價格	備考
無水モルヒネ	一、〇〇〇	五二九・四一八	一、一七六・四八八	本文第二表(乙)に據る
無水醋酸	一、五〇〇	三・四三〇	一、四三三	大正九年十月市價
無水醋酸ナトリウム	五〇〇	〇・六〇〇	〇・六六七	同
アムモニウム水	五、五〇〇	〇・二二〇	二・六八九	同
アルコール(工用九〇%)	二、三四四	〇・六八〇	三・五四二	同

鹽酸 三〇〇 〇・四〇〇 〇・二六七 同
 炭 五〇 〇・一二〇 〇・〇一五 大正五年一月十五日報告に據る
 計 一一九五・一〇一

アセチールクロリッド法(現報告)

品名	數量(瓦)	單價(封度に付)	價格	備考
無水モルヒネ	一、〇〇〇	五二九・四一八	一、一七六・四八八	本文第二表(乙)に據る
アセチールクロリッド	二、〇〇〇	三・二二一	一四・二二五	本文第一表(乙)に據る
炭酸ナトリウム	三、五〇〇	〇・二四〇	一・八六七	大正九年十月市價
アルコホル(工用九五%)	一、五六三	〇・六八〇	二・三六二	同
酒精製鹽酸	三〇〇	〇・七九四	〇・五二九	當所に於て製造
純アルコホル	三三一	一・一五〇	〇・八四五	大正九年十月市價
エーテル	五八〇	一・六〇〇	二・〇六二	同
合計			一、一九八・三七八	

右第五表(乙)に於て示すか如く如く同一價格のモルヒネを原料に供し鹽酸ヂアセチールモルヒネの製造を試みたるものとして計算に附するに舊報告に於ける醋酸アンヒドリッド法の試験成績に準據するときは原料及藥品の價格は千百九十五圓十錢一厘を以て鹽酸ヂアセチールモルヒネ九九〇瓦を得るに過ぎざるも本文のアセチールクロリッド法に準據して計算したるものによりては原料及藥品の價格千百九十八圓三十七錢八厘を以て鹽酸ヂアセチールモルヒネ一、二〇三七瓦を收得するの割合となる依て之より鹽酸ヂアセチールモルヒネ一オンスの價格を算出るときは舊報告の醋酸アンヒドリッド法は三十圓十七錢九厘現報告のアセチールクロリッド法は二十四圓八十九錢一厘となり鹽酸ヂアセチールモルヒネ一オンスの價格をして五圓二十八錢八厘丈低減せしめ得るものなり

一四 鹽酸エチールモルヒネ製造試験成績

技師 石川 靜逸
囑託 高松 吉太郎

鹽酸エチールモルヒネは又鹽酸デオニンと稱し其作用コデインに類似し祛痰鎮靜藥としてモルヒネ、コデイン等に代用せられ眼科に於ては角膜溷濁其他二―三の症狀に點眼藥として必須なる藥物なり本品の生理的作用はモルヒネ及コデインの中間に存し副作用微弱なるの利點ありと稱せらる而して鹽酸エチールモルヒネは最近第四版日本藥局方に收載せられたる藥物なり茲に當所に於ても其製造方法に就き調査の必要を認め之か試験に従事し其調査略完了に至りたるを以て茲に其成績を陳述すへし

本品の製造方法としてはモルヒネアルカリのアルコホル溶液にブロームエチールを作用せしめ又はモルヒネのアルコホル溶液をヨードエチール及ナトリウムエチレートと共に加熱する方法の外獨逸特許に依る二三の方法あり之等諸法の得失は多數の實驗を経されは斷すること能はさるもブロームエチールをモルヒネアルカリの酒精溶液に作用せしむる方法は頗る簡單にして且經濟的なるを認め専ら此方法に據り製造試験を施行したり

原料としては鹽酸モルヒネの製造に當り日本藥局方所定の試験に適合すへき結晶を採取したる殘の母液にアムモニア水を加へて沈澱せしめたるモルヒネ鹽基を使用したり

一、ブロームエチールの製造

本法に據るエチールモルヒネ製造の主要補助薬たるブロームエチールは先に當所が大正七年三月二十五日の官報に於て發表したるヂエチールバルビツール酸製造試験成績報告第二章に記述したる方法に據り製造したるものを使用したり故に之か製造方法に就きては其説明を省略して其製造試験成績のみを表示すること左の如し

第一表(甲) ブロームエチール製造試験成績

試験回数	原料及藥品消費量				ブロームエチール得量
	硫酸	アルコホル九六%	ブロームナトリウム	水	
第一回	七五〇 _耗	七五〇 _耗	六〇〇	四五〇	五七〇
第二回	七五〇	七五〇	六〇〇	四五〇	五六一
第三回	七五〇	七五〇	六〇〇	四五〇	五八五
第四回	七五〇	七五〇	六〇〇	四五〇	五九〇
第五回	七五〇	七五〇	六〇〇	四五〇	五八八
合計	三、七五〇	三、七五〇	三、〇〇〇	二、二五〇	二、八九四

右第一表(甲)に據れば試験回数五回の合計に於て硫酸及アコホル各三、七五〇_耗並ブロームナトリウム三、〇〇〇_耗を使用して二、八九四_耗のブロームエチールを收得せり

第一表(乙) ブロームエチール二、八九四_耗を製造するに

要する原料並藥品の數量及價格

品名	數量(瓦)	價格	單價(封皮に付)	備考
ブロームナトリウム	三、〇〇〇	四・二六六	〇・六四〇	備考 大正十年十一月購入
硫酸	六、七五〇	三・六〇〇	〇・二四〇	
合計	(三、七五〇 _耗)			右同

アルコホル(九六%) 三〇〇〇
 計 (三、七五〇銖) 三・八〇〇
 一・六六六 〇・五七〇 右同

右第一表(乙)に據ればプロームエチール二、八九四瓦の製造に要する原料及藥品の價格は十一圓六十六錢六厘なるか故に一封度(四五〇瓦)に付ては一圓八十一錢四厘なりとす

二、粗製エチールモルヒネの製造

粗製エチールモルヒネの製造試験は原料モルヒネ二〇〇瓦を使用するの規模を以てしたり即ち百度に乾燥して充分に水分を除去したる原料モルヒネ二〇〇瓦を内容四立の硝子コルペンに取り之に苛性カリ四〇瓦を四〇〇瓦のアルコホル九六%中に溶解せしめたるものを注加して加温するときはモルヒネ鹽基モルヒンカリウムとなり容易に溶解すへし次に之を放冷しプロームエチール一六〇瓦を加へ還流冷却器を裝し約一時間温所に放置したる後水浴上に於て加熱すへし然るときは交換分解に由て生したるプロームカリウムは結晶性粉末となりて析出し約四〇分時にして反應終了に至る茲に於て加熱を止めコルペンは氷水中に冷却して充分にプロームカリウムを析出せしめ吸引濾過法に依り之を分離すへし而して其濾液には五〇〇銖の水を加へて稀釋し鹽酸を注加して微酸性となし減壓蒸餾を行ひてアルコホル分を去り其殘液は之をベツヘルグラスに移し充分冷却したる後攪拌しつゝ徐々に三〇%ナトロン滴液を注入し又溶解せざる白濁を生するに至り注加を止め硝子棒を以て器壁を摩擦し暫時放置するときはエチールモルヒネは細微の結晶となりて析出し來るへし然る後更にナトロン滴液を少許つゝ注加し上清液の白濁を見ざるに至るナトロン滴液の使用

量は約一二〇珩なり此操作に當り一時に多量のナトロン滷液を注加するときにはエチールモルヒネは樹脂狀の物質となりて析出し後段の所理極めて困難を來たすの虞あるを以て特に注意を要す茲に得たる粗製エチールモルヒネはヌツヂを用ひて吸引濾過に附し八〇度を超へざる温に於て乾燥すへし

粗製エチールモルヒネ採取後の濾液中には猶少量のエチールモルヒネを溶存せるか故に之を分液漏斗に移しクロロフォルム約三封度を加へ振盪して之をクロロフォルム中に轉溶せしめ分液して得たるクロロフォルムは蒸餾して減容し更に少許の鹽酸水と共に振盪しエチールモルヒネを鹽酸水中に取りナトロン滷液を注加して沈澱せしめて濾取乾燥して先に得たる結晶に合併す

前段に於てクロロフォルムと共に振盪し此中に溶存せるエチールモルヒネを轉溶せしめて採取したる殘液中にはブROOMエチールを作用せしめたる際反應に漏れたるモルヒネ鹽基を溶存すへきを以て鹽酸を加へ酸性となし更にアムモニア水を注加して沈降せしめて之を回收すへし

第二表(甲) 粗製エチールモルヒネ製造試驗成績

試驗回数	原料及藥品使用量(瓦)		粗製エチールモルヒネ得量(瓦)		回收モルヒネ(瓦)	
	モルヒネ	苛性カリ	アルコホルム(九六%)	ブROOMエチール	原料モルヒネ使用量に對し	原料モルヒネ(〇瓦)に對し
第一回	一〇〇	二〇	二〇〇	八〇	七〇	三六
第二回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	一八六	一五

第三回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	一八〇	九〇	二八	一四
第四回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	一九〇	九五	二二	一一
第五回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	二〇〇	一〇〇	一二	六
第六回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	二〇八	一〇四	四	二
第七回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	二〇八	一〇四	一〇	五
第八回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	一九〇	九五	一八	九
第九回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	二〇〇	一〇〇	八	四
第十回	二〇〇	四〇	四〇〇	一六〇	二〇八	一〇四	一四	七
合計	一、九〇〇	三八〇	三、八〇〇	一、五二〇	一、八四〇	九五・五	一八二	一〇・九

右第二表(甲)に據れば十回の試験成績の合計に於て原料モルヒネ一、九〇〇瓦より粗製エチルモルヒネ一、八四〇瓦を得而して反應に漏れたるモルヒネ一八二瓦を回收したり依て原料モルヒネの量より回收モルヒネ量を控除し更らに粗製エチルモルヒネノ得量を算出するときは結局原料モルヒネに對し一〇七%の收得量に相當し略ほ理論的得量に合致を示せり

第二表(乙) 粗製エチルモルヒネ一、八四〇瓦を製造するに

要する原料並藥品の數量及價格

品名	數量(瓦)	價格	單價(封度に付)	備考
原料モルヒネ	一、七一八	一九〇・八八八	五〇〇・〇〇〇	回收モルヒネを差引たる量を計上せり
苛性カリ	三八〇	〇・八八七	一・五〇〇	大正十年十一月購入
アルコホル(九六%)	三、八〇〇	四・八一三	一・五七〇	回收見込ます
ブロームエチール	一、五二〇	六・一二七	一・八一四	第一表乙に據り算出
鹽酸	一、二七五	〇・六六六	〇・二三五	大正十年十一月購入
苛性ナトロン	四五六	一・一一五	一・一〇〇	右同

クロロフォルム	一、四一七	四・七二三	一・五〇〇	大正十年十一月購入損失量のみ計上
アムモニア水	六〇〇	〇・二五〇	〇・一八〇	大正十年十一月購入
合 計		一、九二七・四七〇		

右第二表(乙)に據れば粗製エチールモルヒネ一八四〇瓦を製造するに要する原料及藥品の價格は千九百二十七圓四十七錢なるを以て粗製エチールモルヒネ一瓦に付ては一圓四錢八厘に相當す

但し原料モルヒネは既に前文に於て記述したるか如く鹽酸モルヒネ製造の際日本藥局方所定の試験に適合すへき製品を採取したる残りの母液にアムモニア水を加へ沈降せしめたる鹽基を使用したるものなれども茲には計算の便宜上一封度の價格四百圓の鹽酸モルヒネより游離鹽基を製出し之を使用したるものとして算出せり即鹽酸モルヒネ一封度四五〇瓦としてをアムモニア水に由り游離鹽基に變するときは三六〇瓦となるを以て游離鹽基一封度に付きては五百圓となる

三、鹽酸エチールモルヒネの製造

鹽酸エチールモルヒネの製造は粗製エチールモルヒネ四〇〇瓦を使用するの規模を以てしたり即ち前段の方法に據り得たる粗製エチールモルヒネ四〇〇瓦を蒸發皿に取り約四五〇瓦の熱湯を加へ之に豫め秤取し置きたる鹽酸局方品一四〇瓦を徐々に注加し攪拌すればエチールモルヒネは全部溶解するを以て攪拌しつつ放冷結晶せしめ均等の粥狀を呈するに至りヌツチエを用ひて吸引濾過を行ひ結晶を採取す茲に生する母液は蒸發濃厚となし放冷して結晶したるものを採取し更に一回再結晶法を施せば最初に得たる結晶と殆ど同一なら

しむるを得へし

以上の操作に據り得たる結晶は之を合併して蒸發皿に移し熱湯を加へて溶解せしめ(濕潤結晶一〇分に對して熱湯七分の割合最も可なり)一五瓦の獸炭を用ひて脱色法を行ふときは淡黄色の液となる由て之を放冷し結晶せしめて採取す次に其母液より得たる結晶に就きては色相の如何に依り再結晶法又は獸炭脱色法等適宜の所理を行ひ精製して可及的之を採取すへし而して各操作最後の母液より生ずる處の結晶は色相不良にして其量亦僅少なるを以て之を保存し置き適當の分量に達するに至り合併して精製を行ふ而して後段鹽酸エチールモルヒネの製造試驗成績を表示する場合の便宜上之を假に第四號品と稱す

既に前段の手續を了したるものに就き更に仕上操作を行ふときは日本藥局方所定の製品を得るの純度に達せしむることを得へし即ち之を適宜の熱湯濕潤結晶一〇分熱湯七分の比例最も佳なり)に溶解し濾過して之をベツヘルグラスに移し氷水を以て其周圍を冷却し攪拌器を以て斷へす攪拌しつゝ結晶せしめ然る後ヌツチエを用ひて吸引濾過に附し充分母液を滴下し一旦吸引を止めヌツチエ内の結晶には其表面を覆ふに足る丈けのアルコホルを注ぎ暫時放置し次で強く吸引し充分アルコホル液分を滴去せしむ此操作は製品の乾燥をして容易ならしめ且其品質をして一層良好ならしむるの利あり然る後其結晶は淺き平皿内に擴布し温き氣流を通過せしむる乾燥器内に於て七〇度を超へざる温に於て乾燥せしむるの後粉碎篩過し以て鹽酸エチールモルヒネを製了す茲に得たる品は純白色結晶性の粉末にして外觀品質共に日本藥局方の條文に適するものとす

以上の製品を採取したる後の母液は尙尠なからざる鹽酸エチルモルヒネを含有するが故に蒸發して結晶法に附し逐次之を採取すへし但し以下に成生する處のものは前に得たる結晶に比し品質劣等なるを免かれざるを以て其色相如何に依り區別して之を保存し置き適當の分量に達するに至りたる後精製を行ふへし今假りに日本藥局方に適合すへき製品を第一號品となし此他母液より結晶せしめて得たるものを其品質の優劣に依り第二號乃至第四號品等に別け其試驗成績を表すれば左の如し

第三表(甲) 鹽酸エチルモルヒネ製造試驗成績

試驗回数	粗製エチルモルヒネ 使用量(瓦)		鹽酸エチルモルヒネ得量(瓦)			
	第一號品	第二號品	第三號品	第四號品	合計	粗製エチルモルヒネ 一〇〇瓦に對し鹽酸エチルモルヒネの得量
第一回	二九八				一、八四〇	一〇〇
第二回	四〇〇				一、四一六	七六・九
第三回	四〇〇	三四二			三四二	一八・六
第四回	四〇〇	三四二	二二五		二二五	一一・二
合計	一、八四〇	三四二	二二五		二、二五	九・二

右第三表(甲)に據れば四回の試驗成績の合計に於て粗製エチルモルヒネ一、八四〇瓦より日本藥局方所定の試験に合格すへき鹽酸エチルモルヒネ一、四一六瓦を得原料たる粗製エチルモルヒネに對し七六・九%の收得量を示せり而して此他第二號品三四二瓦第三號品二五瓦第四號品一六九瓦の存するあり此等のものは其品質如何に従ひ適宜に再結晶を行ひ精製に附するときは二割減にて日本藥局方適品に變せしめ得るの見込充分なるか故に之を

實現したるものとして計算すれば原料たる粗製エチールモルヒネ一、八四〇瓦より二、〇〇四瓦の日本薬局方に適合する鹽酸エチールモルヒネを製出し得るの割合となり其收得量一〇〇・八九%に相當す

第三表(乙) 鹽酸エチールモルヒネ二、〇〇四瓦を製造するに要する

原料並藥品の數量及價格

品名	數量(瓦)	價格	單價(瓦に付)	備考
粗製エチールモルヒネ	一、八四〇	一、九二七・四七〇	一・〇四八 (封度に付)	第二表(乙)に據り算出
鹽	五七二	〇・二九九	〇・二三五	大正十年十一月購入
純アルコホル	九〇〇	二・三〇〇	ハ一・一五〇	右同回收見込ます
動物炭	二二〇	〇・五六七	ハ一・一六〇	當所に於て製造同回收見込ます
合計		一九〇・六三六		

右第三表(乙)に據れば鹽酸エチールモルヒネ二、〇〇四瓦を製造するに要する原料及藥品の價格は千九百三十圓六十三錢六厘なるか故に一瓦に付きては九十六錢三厘なりとす

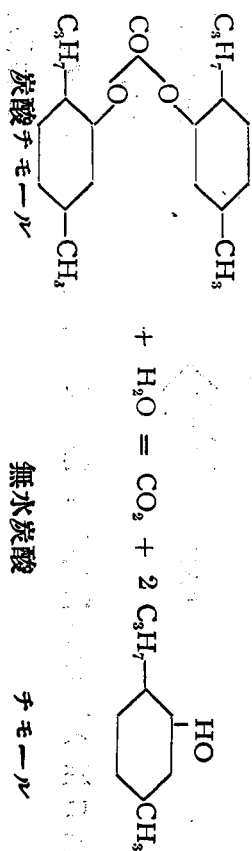
大正十一年五月

一五 炭酸チモール製造試験成績

技師 刈米 達夫
 技手 渥美 嶮次郎

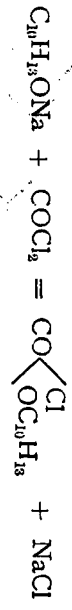
茲にチモール利用の一方法としてアリストールの製造試験を行ひ之を報告大正十年七月二十九日官報藥學雜誌同年十月九一五頁せしか更に其利用法に就きて研究を繼續しチモールの一誘導體たる炭酸チモールの製造試験完結せるを以て茲に之を報告す

炭酸チモール Thymolcarbonat ($C_{10}H_{18}O_2$) は炭酸チモールエステルにして一八九〇年獨逸國ハイデン會社初めて之を製造しチモータル Thymolal なる藥名を以て發賣せり醫用にはチモールと全く同一の目的即ち十二指腸蟲の驅除藥として用ひらるゝもチモールの如く臭氣惡味及胃に對する刺戟作用を有せず全く無味無臭なるを特長とす蓋しチモールの是等の缺點は主として分子中の水酸基に基因するものなるか炭酸チモールに於ては遊離の水酸基を有せずアルカリ性の腸液に會ひて初めて左式の如く分解しチモールの作用を逞ふするものなり

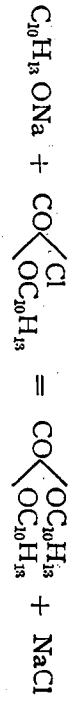


(一) 製造試験

本品の製造には種々の方法あるも従來の方法に幾分改良を加へ左に記載する方法を採用せり其化學反應次の如し

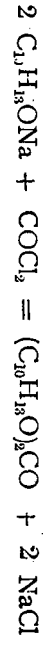


チモールナトリウム フォスゲン



炭酸チモール

之を綜合すれば



(イ) チモールナトリウム溶液の製造

原料チモールはヤマジン油よりアルカリ及酸の作用に依りて分離せしチモールを水蒸氣蒸餾に附して得たる粗製品を使用せり(大正九年七月二十六日官報、藥學雜誌同年八月七四七頁山紫蘇栽培竝にチモール製造試験成績参照)此粗製チモール二〇〇瓦に一五%工用苛性曹達溶液五六〇瓦を加へ微温を與へて溶解し目的に供す(大正十年七月二十九日官報アリストール製造試験成績参照)

(ロ) 粗製炭酸チモールの製造

内容約二立の三頸コルベンに前記チモールナトリウム溶液七六〇瓦を入れ水浴中に於て攝氏四〇乃至五〇度に加温し反應液を盛に攪拌しつゝ之に他口よりフォスゲン瓦斯を通すフ

オスゲン瓦斯の製造方法に就ては近日當所より發表せらるゝ豫定なるを以て此處には之を省略す(通導せる瓦斯は初めは全部吸收せらるゝも反應進行するに從て黄色油狀液を表面に析出し且つフオスゲン瓦斯期の臭氣を感知するに至る此際時々ビペットにて下層液の少量を試験管にとり稀鹽酸を加へて酸性となすに檢液溷濁を生ずれば未だ反應完結せざる徵なるを以てフオスゲン瓦斯の通導を繼續す鹽酸を加ふるも檢液澄明に止るに至れば瓦斯の通導を中止し反應液を分液漏斗に移し冷後エーテル約二〇〇ccを加へ振盪し暫時靜置の後エーテル層を分取し下層の水溶液を再ひ約二〇〇ccの埃のエーテルにて振盪すること前の如くし前後のエーテル分は之を合して二〇〇ccの鹽化カルチウムを加へ數時間放置の後濾過し一回少量のエーテルにて鹽化カルチウムを洗滌したる後エーテル液を合併し其大部分を水浴上に蒸餾し去り殘留せる油狀液を減壓下に分餾し一八—二〇ccの壓下に二二〇—二二四度に餾出する餾分を取り別器に移せば冷却するに從て粗製炭酸チモールは全部結晶す其量約一三五ccなり

(六) 粗製炭酸チモールの精製

粗製炭酸チモールの精製には先づ之を細末となし五%工用苛性曹達溶液の二倍量を加へて七〇—八〇度の水浴上に加温しつゝ一—二時間攪拌し後濾過し濾紙上に殘留せる結晶につき更に一回同操作を反覆したる後吸引濾過し濾液か中性反應を呈するまで水洗し充分吸濾せる後約一四〇ccの純アルコール加へて再結晶を行ひ鹽化カルチウム除濕器中に乾燥し精製品約一〇二ccを得たり尙再結晶母液を濃縮する時は第二結晶約二〇ccを得へし此母液

は更に蒸發濃縮するも炭酸チモールの純品を得難きを以て其儘酒精製ナトロン滷液を加へて鹼化し次項に記す如くチモールとして回収するを得策とす

(三) 原料の回収

反應成生物の蒸餾の際得たる初餾液約六〇瓦(二八—二〇耗—一二五度)は反應せざりしチモール及びチモール炭酸クロリド $C_{10}H_{14}O_2Cl$ より成る之を別器に移しチモールの一小片を投し冷却しつゝ攪拌すれば全液直に粥狀となるを以て之を暫時冷處に放置したる後吸引濾過しチモール約五四瓦を回収せり尙此濾液(主としてチモール炭酸クロリドを含有す)及前項第二結晶母液を合併し約倍量の一〇%酒精製ナトロン滷液と共に一二時間アスベスト板上に煮沸後稀硫酸にて酸性となし約八瓦のチモールを回収し得たり

右の反應に於て使用せし諸原料の數量を更に表示すれば左の如し

炭酸チモール製造に要する諸材料及其得量

粗製チモール	苛性曹達液(一五%)	ガン	エーテル	回收エーテル	ククロールカ	ルチウム	初餾液	同收チモール	粗製炭酸チモール	苛性曹達液(五%)	純アルコホル	回收アルコホル	粗製炭酸チモール
二〇〇 瓦	五六 瓦	五六 瓦	五〇〇 瓦	三〇〇 瓦	二〇〇 瓦	六〇 瓦	六二 瓦	一三五 瓦	五〇〇 瓦	一四〇 瓦	七八 瓦	一二二 瓦	

(ホ) 製造工程中諸種條件の變化に依る收得量の比較

右に記載の方法は十數回の試験結果最良と認めたる方法にして此結果に到達する迄に試みたる數回の實驗中主要なるものを示せば左の如し

製造試驗比較表

チモール 瓦	苛性曹達溶液 瓦	反應物收得量 瓦	炭酸チモール收得量 瓦	摘 要
(一) 100	300(一五%)	七	一	アルカリ大過剰、寒劑を用ひて冷却しつゝ、フ オスゲンを通せるに全部チモールを回收せり アルカリ計算量、氷水にて冷却しつゝ反應せ しむ
(二) 100	280(一〇%)	100	三五瓦	同 上
(三) 100	280(一〇%)	100	三五	アルカリ計算量より稍多し、水にて冷却しつ つ反應せしむ
(四) 100	430(七%)	105	三〇	アルカリ大過剰、四〇―五〇度の温浴中にて 反應せしむ
(五) 100	300(一五%)	115	四〇	アルカリ大過剰、沸騰水浴上に於て反應せしむ
(六) 100	300(一五%)	110	三〇	

(二) 製品の品質

前記の方法によりて製造せる炭酸チモールは白色結晶性の粉末にして臭味なく水に溶解せず酒精並にエーテルに僅に、熱酒精クロロフォルム又はペンツォールに容易に溶解し攝氏五五度に於て融解す炭酸チモールの融點に就ては攝氏四八度(A. Richter: J. Pr. (2), 27, 505)或は六〇度(Bender: B. 19, 2268)等の記載あるも本製品は數回の實驗に於て常に五五度を示せり

本品〇・五瓦を熱酒精一〇瓦に溶解したるものはラクムス試験紙を變色せず

本品一瓦に水一〇瓦を和して振盪し濾過して得たる液は硝酸を以て酸性となしたる後硝酸銀溶液を加ふるも變化せず又本品〇・五瓦を金屬ナトリウムと共に熔融し此融塊を水に溶解し濾過して得たる液を硝酸酸性となしたる後硝酸銀溶液を加ふるも變化せず

本品〇・一瓦は硫酸一瓦に殆ど染色せずして溶解す

本品一瓦を燃化するに秤量し得べき固性物を殘留せず

右試験の結果によれば上記製造方法によりて得たる炭酸チモールは醫藥として用ひ得べき純品なり

(三) 炭酸チモールの製造に要する原料費

本製造試験に於て精製炭酸チモール一二二瓦の製造に要せし原料費左の如し

原料	數量	價格	單價
粗製チモール	二〇〇瓦	五・一一	一一・五〇〇(一封度)
工用苛性曹達	一一〇ハ	〇・〇二八	〇・一二〇
フオスゲン	五六立	〇・三二五	〇・〇五八(立)
エーテル	五〇〇瓦	〇・六三三	〇・五七〇(一封度)
鹽化カルチウム	二〇〇ハ	〇・一三三	〇・三〇〇
純アルコホル	一四〇ハ	〇・三七三	一一・二〇〇
合 計	—	六・六〇三	—
同收チモール	六二瓦	一・五七八	一一・五〇〇(一封度)
同アルコホル	七八ハ	〇・一七三	一・〇〇〇
同エーテル	三〇〇ハ	〇・三八〇	〇・五七〇
合 計	—	二・一三一	—
差 引	—	四・四七二	—

即ち精製炭酸チモール一二二瓦の製造に要する原料費は四圓四十七錢にして従て一封度の價格十六圓五十一錢なり之を原料チモールの價格に比するに約一、四割四分に相當す

大正十一年六月

一六 合成グアヤコール製造試験成績(第二回報告)

技師 今野 運治

技手 杉江 光直

屬託 大山 卯三郎

合成グアヤコール製造試験に關しては大正七年四月二十七日の官報を以て既に之を報告したり當時採用したる方法の概要を摘録すれば次の如し

即ち先づ石炭酸を硝化しオルトニトロフェノールとなし之にメチール基を挿入してオルトニトロフェノールメチールエーテルを製出し次て之を還元してオルトアニシデンとなしたる後デアツオ化法に附し其成績物を分解してグアヤコールの製出を完了する方法なり其後本品の製造方法に就きては尙研究の餘地あるものと認めたるを以て更に之れが試製調査を續けたり而して其製造行程の大體に於ては曩に報告したる處のものと略同一形式に準據したりと雖も其操作及茲に使用する補助的藥品に就き改良を加へ極力製造能率の増進と價格の低下とに重きを置き試製に従事し略之を完了して殆ど其面目を一新し得たるを以て左の五項に分ち更に報告せん

一、オルトニトロフェノールの製造

二、ニメチール硫酸の製造

三、 オルトニトロフェノールメチールエーテルの製造

四、 オルトアニシチンの製造

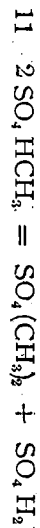
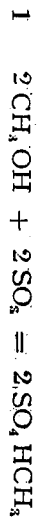
五、 グアヤコールの製造

一、 オルトニトロフェノールの製造

オルトニトロフェノールの製造に就きては殆ど改良の餘地なきを認めたるか故に前に報告したる處のものと同じの操作に據れり即ち石炭酸を硫酸と智利硝石との混合液を用ひて常温に於て硝化しオルト及バラニトロフェノールの略各同量を得たり而してオルト化合物は本製造試験に於けるグアヤコールの原料にしてバラ化合物はフェナセチン及其他の醫藥品の原料とす其得量は平均石炭酸三疚を使用してオルトニトロフェノール一・四六九五疚バラニトロフェノール一・五二三疚なり即ち原料の約四九%に相當するオルトニトロフェノールを得るものなり

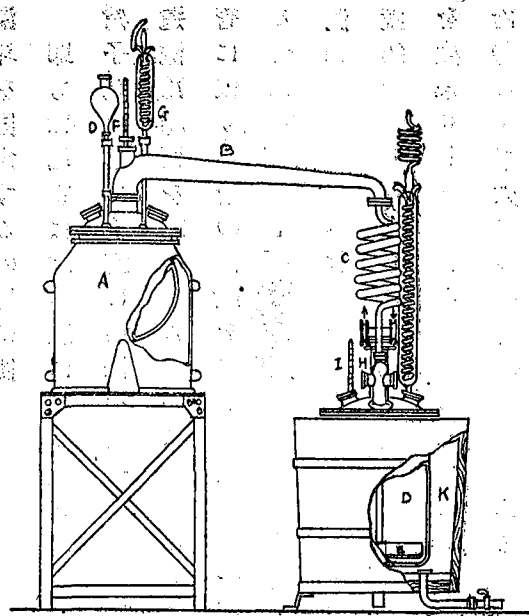
二、 ニメチール硫酸の製造

ニメチール硫酸の製造に就きては既に合成コデイン製造試験成績報告中大正六年十月二十三日の官報に登載せられたり當時の製造法に於ては發煙硫酸中に無水メチールアルコールを滴加して作用せしむる方式にして其規模甚だ小なるの概あるを以て次に述ふるか如き方法を採用したり即ち本製造方法に於ては先づ無水硫酸をメチールアルコール中に蒸餾し一メチール硫酸となし更に之を減壓蒸餾に附してニメチール硫酸に變せしむる方法にして其反應式を示せば左の如し



第一圖は即ち無水硫酸とメチールアルコールとを作用せしめて一メチール硫酸を化成せしむる装置なりAは耐酸鐵を以て製作したる内容約五〇立の蒸餾釜にして其覆蓋は二箇の視穴及大小五箇の開口を有す中央部の開口は直徑約六吋にして其上端フレンヂとなり之れに檢温器Fを裝したる鑄鐵製頸管Bを連結す他の四口は管狀をなして直立し各スタフイングボックス並バックキングランドを具へアスベストバックキングに依り仕込管廢液流出管壓力計及分液漏斗を固定するの用に便す

即ち仕込管は硝子製にして上端に活栓を有し其下端をAの内面に挿入す廢液流出管も亦硝子製にして上端に活栓を具へ其下端をAの内面底部に達せしむ壓力計としてはギムロ氏還流冷却器を利用せるものにして蛇管中に適量の水銀を流入し置き上部の開口は之をゴム管に依り蛇管の兩端をなせる側管の一箇と連結し他の一管は之れを開放す此の如く装置する時は本器の下口に作用する氣壓は直ちに之れを水銀に傳へて上昇せしめ全装置の内壓を測知するを得べきものとす分液漏斗は安全装置の用をなす(後文參照)而して頸管の末端は厚壁鉛管より成れる蛇管式空氣冷却器に接続すDはメチールアルコールと無水硫酸との反應を生起せしむべき化合槽にして耐酸鐵を以て作製せり而して此槽は檢温器L及硝子製還流冷却器J視穴H及攪拌器Eを具ふる鑄鐵製覆蓋に由り密閉せられ蛇管式冷却器の直下に連結す而してKは木槽にして操作中氷水を盛りD槽の内部を冷却せしむるの用に供す



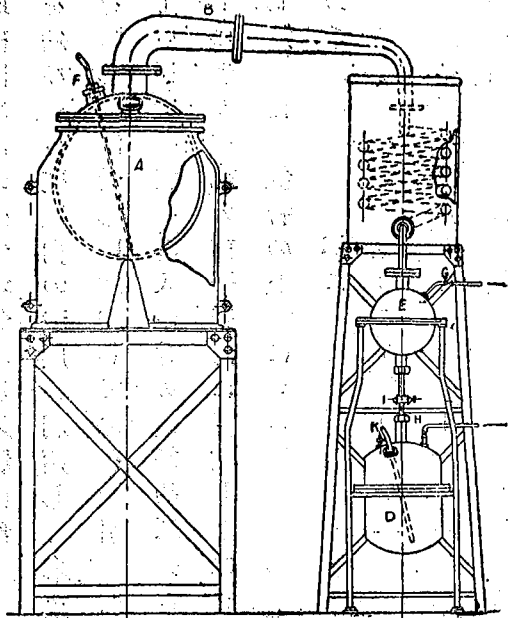
一メートル硫酸の製造を開始するには先づ第一圖の仕込管に鉛管を接続せしめて其活栓を開き發煙硫酸をA中に送入す但し發煙硫酸の結晶したるものによりては豫め之を熔融し液状を保たしむ而して此仕込に當りては減壓唧筒を用ひて豫め全装置内の空氣を排除し置き之を吸入せしむるか又は加壓空氣を利用して之を器内に送入するものとす

次に化合槽D内には前にAに仕込たる發煙硫酸中に含有する無水硫酸に對し相當量の無水メチールアルコールを仕込み容るへし斯くし

てDの仕込を終らば木槽Kに氷水を滿し化合槽D内にあるメチールアルコールを冷却し攪拌器Eに依り攪拌しつゝAの底部を加熱し無水硫酸をメチールアルコール中に餾入して反應を生起せしむ此際Lなる檢温器に依り化合槽内の溫度を檢し三〇度以上に上昇せしめざる様注意すへし此操作の中途に於て萬一無水硫酸が其通路に凝縮して之を閉塞し装置の内部壓力上昇するか如き場合には壓力檢測の目的を以て装置したる蛇管冷却器内にある水銀の上昇により之を檢するを得べきを以て分液漏斗の活栓を開きて壓力を下降せしめ同時に通路の閉塞せる部分を加熱する時は容易に之を復舊せしめ得へし然れ共其蒸餾操作の宜し

きを得たる場合に於ては斯る必要を認むること尠なかるへしA中の温度約二五〇度に達せは無水硫酸は其全部D槽中に餾入してメチールアルコールとの結合を完了すへし此操作の後發煙硫酸の蒸餾殘渣としてA釜内に殘留する部分はボーメ六五度の粗製硫酸として使用し得べきものなるを以て之を保存す

此に得たるメチール硫酸を二メチール硫酸に變せしむる装置としては第二圖に示すか如き減壓蒸餾器を使用したりAは内容約五〇リートの耐酸鐵製の釜にして頸管Bを接合したる覆蓋に依り密閉せらる而してBの管端は厚壁鉛管を以て製作したる蛇管冷却器C球狀装置E及硝子製活栓Iを経て二メチール硫酸



の受器たるDに接續すG及Hは蒸餾に際し減壓唧筒に結び付け全装置内の空氣を排除するに使用する活栓にしてKは製品取出口なり而して尙Aの直上にある覆蓋部には二箇の視硝子及管狀をなして直立せる一口を有す此開口にはスタフィンゴックス及パッキンググランドとを具へ之れに依り石綿パッキングを使用し直徑約五分の硝子管を挿定し其下端をAの底部に達せしめ上端四寸許を覆蓋の上部に突出せしめ置くものとす此硝子管は原料の仕込廢液の

取出檢温器の裝定空氣の導入等に兼用せらるゝものなり原料の仕込には此管に適宜の導管を結び付け装置内の減壓を利用して之を吸入せしめ廢液を取り出さんとする場合には導管を附し廢液受器に連結して之を吸引流出せしむるものなり次に減壓蒸餾を施行するに當りては微量の空氣導入の爲め直徑約三分にして其直下端を毛細管となしたる硝子管ゴムソケットにより前記の硝子管内に挿定し下端をAの底部に達せしむ又其管内には寬く檢温器を落し込みたる後管の上端にゴム管を附し Hoffman 氏クエツチハーンを用ひて之を壓閉し檢温器の示度を釜の外部に於て讀取し得る様なしたり而して覆蓋頸管E、D、G及Hの裝置は總て半耐酸鐵を以て作製したるものなり

本裝置を使用して一メチール硫酸を減壓蒸餾に附し二メチール硫酸を化生せしむるの操作を開始せんには先づ前段に於て得たる一メチール硫酸をA釜内に吸入せしめて其仕込を了し且つ其他減壓蒸餾に必要な諸準備を終りたる後減壓唧筒に接続せるH及Gなる活栓を開きて装置内の空氣を排泄しつゝ、瓦斯七輪を以てAの底部を熱すへし斯くて減壓の度四〇乃至六〇耗に達し檢温器の示度一〇〇度を指すに至らば既に蒸餾を始め餾出液が硝子製活栓Iを通過して受器D内に流下するに依りて之れを認むるを得へし而して蒸餾操作中に於ては終始四〇乃至六〇耗の減壓を持續せしむる様注意すへし如此にして其餾出液漸次に受器内に充滿し之れを別器に採取するの必要を生せはH及Iなる活栓を閉鎖すへし然るときは受器Dは減壓唧筒並蒸餾装置との聯絡を遮斷せらるゝに至るへきを以て其上方に具ふる小活栓を開きて空氣を通入し常壓に復し置き餾液取出口Kより餾出液を吸出せしむへし

斯くしてD内の餾液を吸出し終らばKを閉鎖し更にH及Iなる活栓を開放して蒸餾を持続しA釜の温度漸次上昇して終に二〇〇度に達せば加熱を止め蒸餾を中止すへし茲に得たる二メチール硫酸は尙水に溶解すへき雜分を混有するを以て其全部を氷水中に傾注し善く洗滌し重き油状をなし下層に分離せるものを採取して貯藏すへし以上の方法に據るときは其規模比較的大なるを以て多量に二メチール硫酸を製造し得へく又殆ど純粹なる無水硫酸を作用せしむるの方式なるか故にメチールアルコホルとの結合に損失少く従つて製品の收得率を高め其價格を低減し得るの利益あり

第一表 (甲)二メチール硫酸製造試験成績

第 一 同	第 二 同	第 三 同	第 四 同	第 五 同	合 計	平 均
發煙硫酸 (四〇%)	四七・七〇〇	四五・五〇〇	五〇・五〇〇	四四・八八〇	四八・五〇〇	二三七・〇八〇
無水メチールアルコホル (九九%)	九・四一五	九・一〇〇	一〇・一〇〇	八・九七六	九・七〇〇	四七・二九一
二メチール硫酸	一三・一〇〇	一三・〇六五	一四・五五〇	一四・四五〇	一四・八七〇	七〇・〇三五
メチールアルコホルより計算したる率	七一%	七三%	七三%	八二%	七八%	七五%
備 考						

第一表 (乙)二メチール硫酸十四・〇〇七盞の製造に要する原料竝に

薬品の數量及代價

名 稱	數 量	價 格	單 價	備 考
發煙硫酸	四七・四一六	二七・三九五	〇・二六	
メチールアルコホル	九・四五八	七・三五六	〇・三五	

水 (九九%)

一八(貫目) 〇・九〇〇

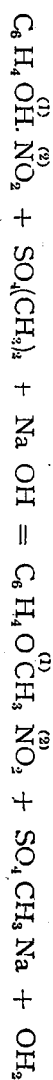
(二貫目) 〇・〇五

合計三十五圓六十五錢一厘

依て一封度の價格は一圓十四錢五厘なり

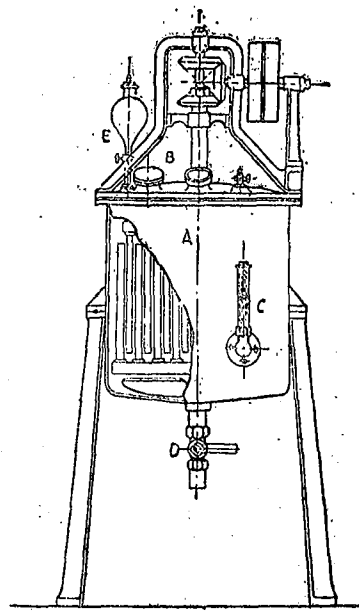
三、 オルトニトロフェニールメチルエーテルの製造

オルトニトロフェニールに二メチル硫酸を作用せしめてメチル基を挿入する反應の經過は次の如し



此操作を行ふには第三圖に示す如き攪拌器を具ふる鑄鐵製反應槽を使用せりAは内容約一〇〇立にして其内部には珪瑯を施せり而して此槽は二箇の視硝子仕込口B分液漏斗E及一箇の活栓を具ふる覆蓋に依りて密閉せられ更に其上部に此覆蓋の中央部より槽内に貫通せる攪拌器の軸に附屬せる二箇の齒車並にベルト車とを支持せる梓橋を固定せり而て槽の内部に存する攪拌子は粗らき櫛齒形をなせるもの甲乙二箇より成り上下に相喰ひ合せたる形狀に位置せられ各反對の方向に回轉して其内容物を親密に混和するものとす而して乙攪拌子の支軸には更に其下端に推進器を附し操作中器底に沈下する物質を捲起さしむるの用に供せり底部に存する活栓Dは反應後の物質を取出すへき口にしてCは檢温器とす本器を使用してメチル基挿入の手續を行ふには先づ仕込口Bを開きて細末となせるオルトニトロフェニール一五研水二〇研及二メチル硫酸二〇研を仕込容れ之れを密閉すへし而して

攪拌器を回轉せしめつゝ分液漏斗Eより徐々にナトロン滷液市販の五十%ナトロン滷液を使用せり)を滴下して反應を生起せしむへし反應の經過には五乃至七時間を要す此間反應の進行に従ひ液温著しく上昇するものなるを以て檢温器Cの指度に注意し七〇度以上に上昇せしめさらしむるを要す然らされは製品の得量を減少せしむるの虞あり斯くして漸次ナトロン滷液を注入し終にアルカリ性反應を呈するに至れば反應の終結したるの徴なるを以て底部の活栓Dを開きて内容物を取り出し油状をなせるオルトニトロフェニルメチルエーテ



ルを分取し更に温水を以て善く洗滌し水液分を分液し去り之れを採取すへし而して分離したる水液分中には反應に參與せさりしオルトニトロフェニルのナトリウム鹽を溶存せるを以て硫酸ニメチル硫酸製造の際副産物として得らるべきボーム六五のものを使用せり)を注加しオルトニトロフェニルを析出せしめて回收すへし此方法に據ればメチル化の操作極めて簡易なるのみならず後段の處理亦圓滑に進行するの利益あり

第二表 (甲)オルトニトロフェニルメチルエーテル製造試驗成績

第一回	第二回	第三回	第四回	第五回	得量率
オルトニトロフェニル	二メチル硫酸	ナトロン滷液(五〇%)	オルトニトロフェニルメチルエーテル	同收オルトニトロフェニル	九三%
一五・〇〇〇	二〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・五〇〇	九〇〇	

第一	同	一五・〇〇〇	二〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・四五〇	一、〇〇〇	九一%
第二	同	一五・〇〇〇	二〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・〇〇〇	一、六二〇	九一%
第三	同	一五・〇〇〇	二〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・二〇〇	一、五二五	九六%
第四	同	一五・〇〇〇	二〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・三〇〇	一、三九〇	九五%
第五	同	一五・〇〇〇	二〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・四五〇	六、四三五	
合計		七九・〇〇〇	一〇〇・〇〇〇	一〇〇・〇〇〇	七一・四五〇	二、二八七	九四・七%
平均	均	一五・〇〇〇	三〇・〇〇〇	二〇・〇〇〇	一四・二九〇		

右第二表(甲)に據ればオルトニトロフエノール一五疔ニメチール硫酸二〇疔ナトロン滴液二〇疔を使用してオルトニトロフエノールメチールエーテル一四・二九疔を製出しオルトニトロフエノール一・二八七疔を回收し得るものとす

第二表 (乙)オルトニトロフエノールメチールエーテル一四・二九疔を

製造するに要する原料並に薬品の數量及價格

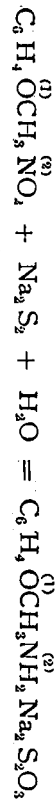
品名	數量	價格	封單價	備考
オルトニトロフエノール	一三・七一三	一四・三五〇	〇・四七〇	同收せるオルトニトロフエノールを控除して計算せり
ニメチール硫酸	二〇・〇〇〇	五〇・九〇三	一・一四五	
ナトロン滴液(五〇%)	二〇・〇〇〇	三・一一〇	〇・〇七〇	
合計		六八・三六三		

第二表(乙)によればオルトニトロフエノールメチールエーテル一四・二九疔を製するには原料並薬品價格六十八圓三十六錢三厘を要するを以て一封度に付ては二圓十五錢二厘なり

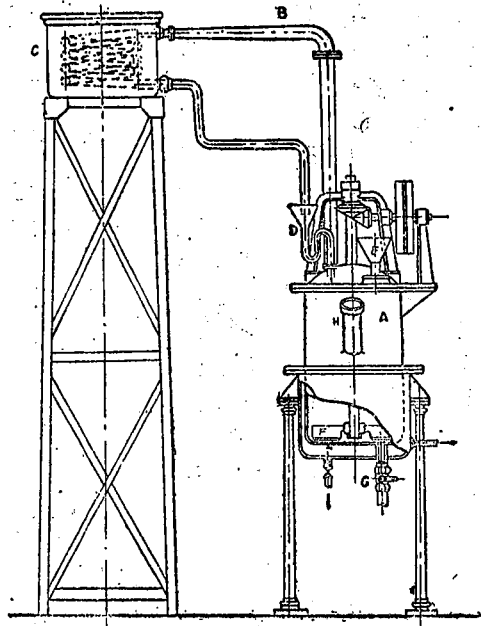
四、オルトアニシチンの製造

本段は即ちオルトニトロフエノールメチールエーテルを還元し附しオルトアニシチンを製出するの操作なり曩に報告したるものは此際鹽酸と鐵粉とを使用する酸性還元的方式に準據したるものなれども此方法に於ては還元を終了に長時間を要し且つ幾多繁雜なる手數を

要するか故に經濟上不利の點尠なからず本報告に於ては此等の缺點を改良せんか爲め硫化ナトリウムに依るアルカリ性還元法を以て之に代へ其面目を一新せり本法に據る反應の經過を示せば次の如し



茲に使用する装置は第四圖を以て示せるものにしてAは内容五〇立の鐵製還元罐にして内部にはベルト車及齒車に依り回轉する攪拌器を具へ視硝子H之れと對向せる側面にも同様のもの一箇あり(木栓により閉塞し得べき仕込口E及取出口Gを具へ曲管Bに依て冷却器Cの上部に於て蛇管に連り此蛇管の下端より出てたる曲管は漏斗狀をなして上方に開口せる管Dの直上に懸垂せり而してAなる還元罐の下半部には鐵製の外套を施し蒸氣を用ひて加熱するの設備をなせり



本機はオルトニトロフェニルメチルエーテル四氦硫化ナトリウム六氦硫黄二〇〇瓦及

水一二盃を用ふる一仕込に對し適當なるものとす但硫化ナトリウムは一時に其全部を使用するに於ては還元反應の進行圓滑に行はれ難く之に反し之を二回に分ちて加ふるときは其

成績良好なるを認めたるを以て之れに據ることゝなせり即ち先づ硫化ナトリウム關東酸曹株式會社製にして六〇乃至六二%の記入あるもの三盞を粗碎して硫黄二〇〇瓦水六盞及オルトニトロフェニルメチルエーテル四盞をA罐内に仕込み容れ攪拌しつゝ其外套内に蒸氣を送入して之を加熱す而して温度約九〇度に達せは還元作用を開始し反應熱に依り急激なる温度の上昇を來し内容物爲めに噴騰溢出に至る事あるを以て温度上昇の徴候あるを認むるや直ちに外套内に送入する蒸氣を遮斷し之を調整して約一一〇度の温に於て反應せしむるを要す此操作中A罐内のオルトニトロフェニルメチルエーテル及其の還元に依り生成したるオルトアニシデンの一部は水蒸氣と共に曲管を通過してCに入り冷却されてD部に流下し來り茲に再びA内に入り更に硫化ナトリウム溶液との接觸を反覆して漸次還元せらるゝものなり而して約一時間を經過せは反應著しく衰退すべきを以て更に硫化ナトリウム三盞を熱湯六盞に溶解して注加し還元反應を續行せしむへし此際硫化ナトリウム溶液の注入により一時的急激なる反應を生起し内容液の噴出することあるべきを以て注意せざるへからず斯くして作業開始の時より四時間を經過せは試に冷却に依りA罐内に還流する液の一部をDに於て採拘し其水液分を去り油狀をなせる物質を分取し之れに鹽酸を滴加すれば結晶を生成すへし更に此結晶に水を注加するに全く澄明に溶解せばオルトニトロフェニルメチルエーテルの還元の終了に至れることを示すものなりと雖も茲に油狀をなせる不溶物を殘留せば其還元未だ不充分なるの徴なるか故に尙加熱及攪拌を持續して以て其完了を期すべきなり但し此際少許の硫化ナトリウムの追加を要することあるへし如上の還元操

作を終了せは加熱攪拌を止め静置して放冷せしめたる後活栓Dを開きて内容物を取り出し吸引濾過に附すれば濾液は上下の二層に分れ上層は即ちオルトアニシデンにして下層の液は殘餘の硫化ナトリウム及反應後の鹽類溶液なるを以て之れを廢棄し上層をなせる部分を探取し更に一回蒸餾に附し之を精製すへし

第三表 (甲)オルトアニシデン製造試験成績

回数	オルトニトロフェニル メチールエーテル	硫化ナトリウム	硫黄	オルトアニシ デン得量	得量率
第一回	四・〇〇〇	六・〇〇〇	二・〇〇〇	二・八九六	九〇%
第二回	四・〇〇〇	六・〇〇〇	二・〇〇〇	二・八九八	九〇%
第三回	四・〇〇〇	六・〇〇〇	二・〇〇〇	二・八九〇	八九%
第四回	四・〇〇〇	六・〇〇〇	二・〇〇〇	二・八九〇	八九・八%
第五回	四・〇〇〇	六・〇〇〇	二・〇〇〇	二・八五〇	八八・六%
合計	二〇・〇〇〇	三〇・〇〇〇	一〇・〇〇〇	一、四四一四	
平均	四・〇〇〇	六・〇〇〇	二・〇〇〇	二、八八二・八	八九・六%

右第三表(甲)に據ればオルトニトロフェニルメチールエーテル四盞硫化ナトリウム六盞及硫黄二百瓦を使用し製出し得たるオルトアニシデンの得量は二、八八二・八瓦なりとす

第三表 (乙)オルトアニシデン二、八八二・八瓦を製造するに要する

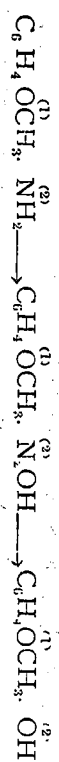
原料竝に薬品の數量及價格

品名	數量	價格	單位	備考
オルトニトロフェニル メチールエーテル	四・〇〇〇	一九・一三五	圓	
硫化ナトリウム	六・〇〇〇	〇・八〇〇	圓	
硫黄	二・〇〇〇	〇・〇一五	圓	
合計		一九・九五〇		

右三表乙に依ればオルトアニシデン二、八八二八瓦を製造するに要する原料及藥品價格は十九圓九十五錢なるを以て一封度に付ては三圓十一錢四厘なり

五、グアヤコールの製造

本段に於ては先つオルトアニシデンに亞硝酸を作用せしめて其デアツオ化合體を製出し次て之れを熱して分解せしめグアヤコールを製出するの操作にして其反應の經過を示せば左の如し



オルトアニシデンをデアツオ化合體に變せしむるの操作は曩に報告したるものと全然同一形式に準したり即ち内面鉛張となしたる鐵製のデアツオ化槽を用ひ氷冷しつゝオルトアニシデンと五〇%硫酸とを混合し然る後此器の上部に挿入したる分液漏斗より亞硝酸ナトリウム溶液を徐々に滴加す此操作は五度乃至零度の間に於て之れを行ふ爾後時々ヨード亞鉛澱粉紙を用ひて其反應を検し遊離亞硝酸に因る藍色を呈するに至ればデアツオ化作用完了したるの徴なるを以て亞硝酸ナトリウム溶液の滴加を中止し茲に生成したるデアツオアニシデンを分取し次の分解處理を行ふものとす

デアツオ化合體を分解に附するの操作に使用する器械も亦曩に報告せるものと略同一のものを使用せり即ち本器は一の鐵製蒸餾器よりなるものにして内容約五〇リットルの釜は其外部油浴となり之れに依り加熱せらるゝ装置をなし此釜はレトルト頸管を具へ且つ仕込口、檢温器挿入口、蒸氣吹込管等を有する覆蓋に依り密閉せられ其頸管の末端は蛇管冷却器を

經て受器に接續す而して此蓋に挿入せる分液漏斗より釜の内部にデアツアニシヂンを滴下せしめ之を加熱分解せしむる様製作したるものなり曩の報告にありては此装置の釜部は鑄鐵を以て作製したれども硫酸の爲めに腐蝕せられ使用上甚た不利なるを以て今回は耐酸鐵を以て之れに代へ尙ほ仕込口を擴大して分解反應に依り釜内に於ける液の表面に生成すべき樹脂狀物質を排除するに便ならしめ且外部の油浴は之を撤廢し直火を以て熱することに改めたり

デアアツオアニシヂンを分解に附するには仕込口を開きて硫酸銅七〇〇〇瓦及硫酸(ボーマ三六度一、五〇〇瓦及水八、五〇〇瓦を釜内に仕込み直火に依り之を加熱し温度一〇三度乃至一一〇度に於て硫酸銅は全然硫酸中に溶解して溶液沸騰す於此上部分液漏斗よりデアアツオアニシヂン(六〇〇瓦のオルトアニシヂンより得たるもの)を徐々に釜内に滴加せしむる時は漸次に分解し茲に生成したるグアヤコールは水蒸氣に伴ひ蒸散し蛇管冷却器に入り冷却せられて受器内に溜集するものとす次てデアツオアニシヂンの滴加を終らば釜内に水蒸氣を送入して此内に殘存せるグアヤコール全部を受器内に溜出せしめ其溜液にはナトロン鹼液四〇〇瓦を注入して善く混和し然る後之れを蒸發して濃厚となし更に硫酸を用ゐて分解し水蒸氣蒸餾に附して粗製グアヤコールを採取し蒸餾法に據りて之れを精製すへし

前回の報告に於ては此分解を生起せしむる爲め硫酸ナトリウム及硫酸の混液を使用して一三五度—一四五度に於て反應せしめたりと雖も斯くては其温度高きに失しデアツオ化合物は樹脂狀の物質に變して損失多く且此際甚しく泡沸し動もすれば内容液の噴流を來し易

し然るに前記の硫酸銅及硫酸の混液を使用するに於ては毫も此等の虞なく低温に於て分解反應を生起せしめ得るのみならず亦オルトアニシデン六〇〇瓦より得たるヂアツオアニシデンの全量を一仕込量として使用する場合には同一混液を以て前後數回分解作用を營爲せしむるの利益あり是れ本段に於ける改良の主要點なりとす

第四表 (甲) グアヤコール製造試験成績

回数	オルトアニシデン	硫酸銅	硫酸(ボーム三六度)	粗製グアヤコール	グアヤコ	得量率
第一回	六〇〇	七、〇〇〇	一、五〇〇	四六三・五	四四二	七三%
第二回	六〇〇	以下		四六三・五	四三七	七二%
第三回	六〇〇	前回のものを使用す		四六二・五	四三二	七一・四%
第四回	六〇〇			四五〇・五	四二一	六九・六%
第五回	六〇〇			三九〇・〇	三六七	六〇・六%
合計	三、〇〇〇	七、〇〇〇	一、五〇〇	二、一三四・〇	二、〇九九	
平均	六〇〇	一、四〇〇	三〇〇	四二六・八	四一九・八	六九%

右第四表(甲)に據ればオルトアニシデン六〇〇瓦より日本藥局方に適合する純良なるグアヤコール四一九・八瓦を得たり

第四表 (乙) グアヤコール四一九・八瓦を製造するに要する原料竝に薬品の數量及價格

品名	數量	價格	封筒單價	備考
オルトアニシデン	六〇〇瓦	四・一五二	三・一一四	第三表(乙)に據る
亞硝酸ナトリウム	三七五	〇・二三三	〇・二八〇	
硫酸銅	一、四〇〇	〇・六〇七	〇・一九五	前文ニメチール硫酸製造の際使用する硫酸を使用したリ
硫酸	三〇〇	—	—	

苛性曹達液(50%)

水

合 計

四〇〇
三貫目

〇・〇六〇
〇・一五〇

一貫目
〇・〇七〇
〇・〇五〇

五・二〇二

右第四表(乙)によればグアヤコール四一九八瓦を製造するに要する原料及藥品價格は五圓二十錢二厘なるを以て一封度に付ては五圓五十七錢六厘なり

右の成績に據り本法を曩に報告したるものに比較し操作上竝に經濟上優良なる點を擧ぐれば次の如し

- 一、 オルトニトロフェノールメチルエーテルの製造の項に於て沃度メチールに代かるに二メチール硫酸を以てしたる結果其操作極めて簡易にして經濟的となり且つ高價なる沃度の回收操作を全然省略し得るに至りたること
- 二、 オルトアニシデンの製造の項に於て酸性還元的方式をアルカリ性に依る還元法に改めたる爲め其作業を容易ならしめ且つ製品の收得量を増加せしめたること
- 三、 オルトアニシデンよりグアヤコールを製出するの項に於て分解の目的に使用する藥品を改良し低温に於て反應を生起せしむる方法を採りたる爲め操作の進行極めて圓滑となり著しく製品の得量を増加せしめ得たること等なり

大正十一年七月

一七 サリチロサリチール酸(デプロザール)

製造試験成績

技師 吉富英助
囑託 小林竹二郎

サリチール酸は急性關節痲痺質斯の特効薬として世に知られてより以來諸種の方面に應用せらるゝに至りたるか應用範圍の擴大と使用の増加に伴ひサリチール酸及其鹽類の嫌忌すべき副作用も亦漸次證明せらるゝに至れり

茲に於てか其副作用を除去し然かもサリチール酸の効果を減少せしめざる多數の誘導體發見せられ治療界に提供せらるるもの枚擧に遑あらずアスピリン、ザリチール酸、ナトリウム、ザロール、ザロフェン等の如きもの之なり而して茲に報告せんとするサリチロサリチール酸即ちデプロザールも亦其一にして殆んど發汗作用及副作用を認めずと稱せらる

本品はサリチール酸二分子結合して一分子の水を失ひエステル形の形をなすものにして左の化學記號を有す



熔融點一四七度白色(市販品は僅微に綠色を帶ふ)無臭微に苦味を有し水及び稀酸に殆ど溶

解せずアルコホル、エーテルに溶解しアルカリに遇ひては冷時に於て容易に分解す故に本品の人體に攝取せらるゝ際は胃にありては變化せず腸に入りて始めて二分子のサリチール酸となる故にサリチール酸の他の製劑に比して同量にて最も多量のサリチール酸を障害なく體內に輸送し得べき理なり

今試に重なるサリチール酸誘導體の一〇〇分中に含有せらるゝサリチール酸の含量を示さんに次の如し

一〇〇分中に於けるサリチール酸の量

アスピリン(アセチールサリチール酸) 七六・六

サリチール酸ナトリウム 八六・〇

ザロール(サリチール酸フェニールエステル) 六四・〇

ザロフェン(パラアミドフェニールアセチールサリチールエステル) 五一・〇

デプロザール(サリチール酸サリチロサリチール酸) 一七・〇

即ち本品はアスピリンの一・四倍弱サリチール酸ナトリウムの二・二倍強ザロールの一・七倍弱ザロフェンの二倍強の含量を有するものなり

本品は獨逸ポリーリッゲル會社の製品にして獨逸特許二一四、〇四四號及二二二、九四一號に於て其製法を記載せらるゝもの次の如し

一、サリチール酸、チメチール、アニリン、ベンツォール、三鹽化磷等を用ひて製造する方法又は同

方法にてベンツォールを用ひざる方法

二、前法に於て三鹽化燐の代りにチオニールクロリッド又はオキシクロール燐を用ひて製造する方法

三、サリチール酸ピリジン及ホスゲンを用ひて製造する方法

四、モノナトリウムサリチラート、ベンツォール、オキシクロール燐を用ひて製造する方法

五、サリチロポスボリーゲンゾイレクロリッドを用ひて製造する方法

六、アセチールサリチール酸より製造する方法

等あれ共小官等はサリチール酸、三鹽化燐及デメチールアニリン等を用ひて製造する方法を根據とし本品の製法を試験したれば今左の二章に別ちて記述せんとす

第一、三鹽化燐の製造試験成績

第二、サリチロサリチール酸製造試験成績

(附サリチール酸及デメチールアニリン回收成績)

第一、三鹽化燐の製造試験成績

三鹽化燐の製造試験は曩に内務省大阪衛生試験所に於て發表したるサロール製造試験成績報告大正五年一月八日官報登載中酸化クロール燐の製造なる條下に記載せらるゝ如く普通黄燐に乾燥クロール瓦斯を通して製造するものなれ共今回小官等は比較の爲め市販赤燐を使用して製造試験を行ひたれば其の成績を記述する事とせり装置は黄燐を使用する場合と同じく磨合となせる瓦斯誘導管を有する内容一立の硬質硝子レトルトにリービヒ冷却

器を附し受器としては枝付コルペンを用ひ枝の先にはクロールカルチウム管を附す
 又黄燐の場合には之をレトルト中に投入する前に豫め全装置内の空気を炭酸瓦斯に置換
 すへきなれ共赤燐を使用する場合は其必要なく直に一〇〇瓦の赤燐をレトルト内に入れ直
 火にて加熱し徐々に乾燥クロール瓦斯を通する時は直に反應して三鹽化燐を溜出すへし
 黄燐を使用する場合は時として燐を溜出し操作に困難と危険を感ずる事あれ共赤燐を使
 用する時は其憂なし然れ共反應に多量ノ熱量と割合に長時間を要するの不便あり
 而して本試験に使用したる赤燐は精製せずして使用したるか故に常に骨炭又は骨粉様の
 不純物を殘留し其量は約七瓦なり而して三鹽化燐の得量も常に殆ど一定なり

第一表(甲)三鹽化燐製造試験成績

回数 品名	使用原料			製品得量 瓦	レトルト 内殘渣 瓦
	赤燐 瓦	褐石 瓦	鹽酸 瓦		
第一回	一〇〇	七七〇	三、二〇〇	三八五	七
第二回	一〇〇	七七〇	三、二〇〇	三八〇	七
第三回	一〇〇	七七〇	三、二〇〇	三八〇	七
合計	三〇〇	二、三一〇	九、六〇〇	一一、四四五	二一

第一表(甲)の試験成績に據れば赤燐三〇〇瓦に對する三鹽化燐の得量は二、一四五瓦なり

第一表(乙)三鹽化燐一一四五瓦を製造するに要する原料藥品の數量及價格

原料名	數量	價格	備考
赤燐	三〇〇 _瓦	〇・五五〇 _四	一封装に付
褐石	二、三一〇	〇・三五九	同
鹽酸	九、六〇〇	一・〇二四	一二〇封度に付

大正十一年六月相場

右第一表(乙)に據れば三鹽化磷一、一四五瓦を製造するに要する原料藥品の數量及價格は一圓九三錢三厘にして之れを一封度に換算すれば七十六錢となる

第二、サリチロサリチール酸製造試験成績

内容一、〇〇瓦の三頸コルベンの中央部の頸に攪拌器を附し五〇〇瓦の精製時に塵埃を含有せざるサリチール酸を入れ純ヂメチールアニリン四五〇瓦を加へ徐々に攪拌して溶解せしめ分液漏斗より一〇〇瓦の三鹽化磷を滴下すへし然る時は反應熱を生ずる故に外部を冷水を以て冷却し内部の溫度を攝氏二四度より二八度の間に保たしむへし而して全部の三鹽化磷を滴下したる後密栓して三晝夜常溫にて放置し後一五%の鹽酸九〇〇瓦を徐々に加へて振盪し尙一日間放置し析出せる結晶を濾過すへし斯くして得たる結晶は所要のサリチロサリチール酸並に不變化のサリチール酸との混合物なり

サリチロサリチール酸はサリチール酸に比し温湯に對して難溶性なる故に先きに得たる混合物に一、〇〇瓦の水を加へ煮沸し温に乘して濾過すへし斯くする事三—五回なれば純粹にして溶融點一四七度を示し僅微に綠色を帯へる結晶性粉末を得へし而して濾液は冷却するに従ひ白色のサリチール酸ヲ析出すこのサリチール酸は乾燥する時は次回の仕込に使用する事を得へし

又サリチール酸を濾別して得たる濾液はヂメチールアニリン鹽酸鹽を含有するか故に新に煨製石灰を消化せしめて得たる消石灰を加へ水蒸氣蒸餾に附する時はヂメチールアニリ

シは油状となりて餾出するか故に容易に之れを回收し得べくこれを乾燥する時は又次回の仕込に使用することを得へし

第二表(甲)サリチロサリチール酸製造試験成績

回数	品名	原料薬品(仕込量)						製品得量
		サリチール酸	ジメチールアニリン	三鹽化燐	一五%鹽酸	燐製石灰	サリチロサリチール酸	
第一回		五〇〇	四五〇	一〇〇	九〇〇	三〇〇	二四〇	
第二回		五〇〇	四五〇	一〇〇	九〇〇	三〇〇	二五〇	
第三回		五〇〇	四五〇	一〇〇	九〇〇	三〇〇	二五五	
第四回		五〇〇	四五〇	一〇〇	九〇〇	三〇〇	二五〇	
第五回		五〇〇	四五〇	一〇〇	九〇〇	三〇〇	二五五	
合計		二,五〇〇	二,二五〇	五〇〇	四,五〇〇	一,五〇〇	一,二五〇	

第二表(乙)サリチール酸及ジメチールアニリン回收成績

回数	品名	サリチール酸	ジメチールアニリン	合計
第一回		一三〇	一三〇	二六〇
第二回		一三六	四〇〇	五三六
第三回		一三二	三七五	五〇七
合計		三九八	九〇五	一,三〇三

故にサリチロサリチール酸一二五〇瓦を製造するに要する薬品の消費量を表記すれば次の如し

サリチール酸	ジメチールアニリン	三鹽化燐	一五%鹽酸	燐製石灰	サリチロサリチール酸
一八四二	三八五	五〇〇	四,五〇〇	一,五〇〇	一,二五〇

第二表(丙)サリチロサリチール酸一二五〇瓦を製造するに要する

藥品の數量及價格

原料	數量(瓦)	價格(圓)	單價(一封度に付)	備考
サリチロール酸	一、八四二	三・六八四	〇・九〇〇	大正十一年六月相場
ヂメチールアニリン	三八五	一・一一二	一・三〇〇	同
三 鹽 化 燐	五〇〇	〇・八四四	〇・七六〇	第一表乙による
(二五%)藥局方鹽酸	四、五〇〇	一・二五〇	局方、一封に付 〇・二五〇	大正十一年六月相場
燧 製 石 灰	一、五〇〇	〇・七六七	一封度に付 〇・二三〇	同
價 格 合 計		七・六五七	二五瓦に付 〇・一五三	

右第二表丙に據ればサリチロサリチール酸二、一五〇瓦を製造するに要する原料藥品の價格は七圓六十五錢七厘となる故二五瓦の價に換算すれば十五錢三厘となる

大正十一年七月

一八 アンチピリン製造法比較試験

附ピラミドン製造試験

技師	柳澤秀吉
技手	水町善一
囑託	白井徳嗣
同	神尾眞澄

化學的に合成せられたる幾多の醫藥品中アンチピリンは解熱藥として權威あるものなり其輸入額は戰前三ヶ年平均七十三萬千九百九十六オンスにして其價格十六萬圓以上に達せり當所に於けるアンチピリンの試製は大正四年に開始せられ小官等は 大正七年始めて試験に着手したるにアンチピリンの製造方法としては遽かに指示し難きものありて今日に至れり是れ蓋しアンチピリンの創製者たるクノル氏本來の方法竝に獨逸特許第七二、八二四號所載の方法等に就き稍々大規模の比較試験を行ふの外製造工程の各部に幾多の改良を加ふる必要を認めたるか故なり而して小官等の研究したる結果本品の製造工程中ピラツオロンのメチール化法に於て從來のヨードメチール法に代ふるにニメチール硫酸を以てする新合成法竝に粗製アンチピリンを精製するに減壓蒸餾法を應用したる等は改良の主なるものとす以下之を詳述するに當りアンチピリン製造原料竝工程を記すること左の如し

アンチピリン製造の基本原料

一、アニリン

元内國製藥株式會社製品

二、無水醋酸曹達

日本醋酸製造株式會社製品

三、金屬ナトリウム

程ヶ谷曹達製造株式會社製品

四、亞硝酸曹達

内地製品

五、酒精

内地製品

六、發煙硫酸

内地製品

アンチピリン製造工程

一、醋酸エステル製造

二、アセト醋酸エステル製造並新定量法

三、鹽酸フェニールヒドラチン製造並定量分析

四、フェニールメチールピラツオロン製造

甲クノル氏本來の方法に據る製造

乙獨許特許第七二、八二四號に據る製造

五、アンチピリン合成

甲ニメチール硫酸を以てする新合成法

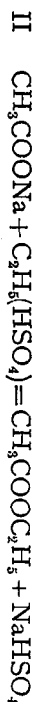
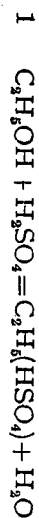
乙クノル氏本來の合成法(ヨードメチールを以てするもの)

六、アンチピリンの新精製法として減壓蒸餾法

尙ほ小官等は茲に製造せられたるアンチピリンを原料に供しピラミドンの製造試験を施行しつゝありて來た完成するに至らずと雖も其方法は未だ報告せられたることなき電解還元的方式を應用し且つ舊來の方法に於て必要視せる補助劑ベンツアルデヒドの使用を省略し得るに至りたるを以て詳細の報告は之を他日に譲ることゝなし卷末に其製造方法の梗概を附記して参考に資することゝせり

第一節 醋酸エステルの製造

醋酸エステルは左記の化學反應

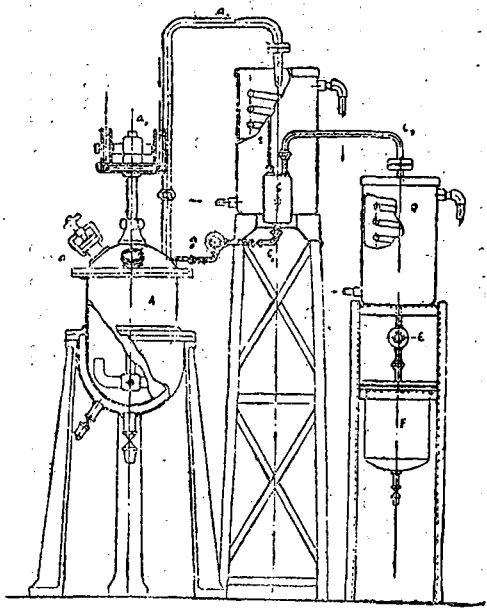


に従ひ第一圖に示すか如き装置を用ゐる無水醋酸曹達一・五斤酒精(九五%)一斤及硫酸比重一・八四(二・二八五)を以て一回の仕込量として製造したり

第一圖中Aは内徑一・五吋深さ一・八五吋内容約十立を有する銅製エステル化生器Bは還流冷却器Dは普通冷却器及Fは醋酸エステルの受器なり

先づAなるエステル化生器中へ仕込口aより無水醋酸曹達の粗塊一・五斤を投入し豫製したる硫酸エチール(酒精一・五斤硫酸比重一・八四のもの二・二八五斤より成れる冷混和液)を一頓に注加し直に仕込口を密閉し同時に還流冷却器Bに冷水を送りて冷却すへしAなるエステル化生器内に於ては盛に反應するも約半時間にして緩慢となるに至る於此蒸氣バルブa₂を開き加熱す斯くして尙一時間沸騰を持続せしむる間にエステルはa₁管に昇り冷却器Bより割

第一圖



は最高八二度以下なる様調節し且洞見室へ流出するエステルは多少に依り適宜加熱及冷却を調節すればエステル以外の沸騰點高き液體殊に水及醋酸は c_2 を昇らすして下方 c_1 を経てA中へ逆流しF内の餾出液は粗製エステルより成り全操作約三時間内に一八斤を得へし

右のエステル製造法に據れば最初自發的に反應する間はAを加熱す可からず又蒸餾中と雖も加熱急激に過ぎざることを要す若し以上の注意を怠るときは茲に得たる粗製エステルは酸度強くして品質著しく粗悪なるを免れす尙交換分解竝に蒸餾等の工程中攪拌器 a_2 を廻轉することなく蒸餾の末期に際し洞見室Eより流出しつつあるエステルが滴状となりて落下するに至り徐々緩慢なる廻轉を施すへし然るときはA中に残留せるエステルは完全に受

温分餾装置 c 竝に c_1 を経て再びA中に還流し茲に上記の化學的方程式に於ける交換分解は完成せらる次てBなる冷却器に於ける給水管を閉ち排水管を開き冷水全部を流出せしめ之に反してDなる他方の冷却器に在りては給水管を開き冷水を送るへし然るとき既成エステルはAより再びB及分餾装置 c を経てD内に來たり冷却せられ洞見室Eを経て受器F内に捕集せらる其間時々分餾装置附屬檢温計 t

器下内に達すへし

以上の方法に據り施行したる試験の成績を擧ぐれば左の如し

第一表甲粗製醋酸エステル製造試験成績

試験回数	原料使用量(瓦)			製品得量(瓦)
	無水醋酸	濃硫酸(比一・八四重)	酒(九五%精)	
第一回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八二七・〇
第二回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八三五・〇
第三回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八六五・〇
第四回	一、五〇〇・〇	二、一八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八〇〇・〇
第五回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八一五・〇
第六回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七五〇・〇
第七回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八一三・〇
第八回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七九〇・〇
第九回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七五九・〇
第十回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八一二・〇
第十一回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七八五・〇
第十二回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八二〇・〇
第十三回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八二三・〇
第十四回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七九三・〇
第十五回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八一〇・〇
第十六回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七三五・〇
第十七回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八〇〇・〇
第十八回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七七五・〇
第十九回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、八一二・〇
第二十回	一、五〇〇・〇	二、二八五・〇	一、〇〇〇・〇	一、七三三・〇
總計	三〇、〇〇〇・〇	四五、七〇〇・〇	二〇、〇〇〇・〇	三五、九五二・〇

平均

一、五〇〇・〇

二、二八五・〇

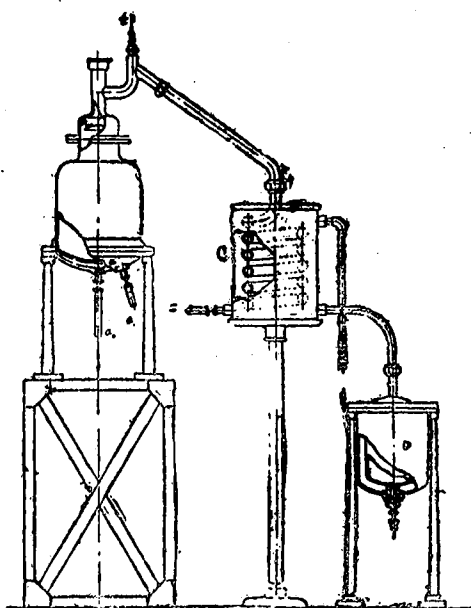
一、〇〇〇・〇

一、七九七・六

茲に得たる粗製醋酸エステルは銅分を混有し其外觀キャブテ油様の綠色を呈し遊離醋酸、アルコール、エーテル、水等を夾雜し其儘にてはアセト醋酸エステルの製造用として使用するに適せざるか故に次の方法に由り之を精製すへし

粗製醋酸エステル一八軒内外を適宜大の分液漏斗(約四立)内に取り之に炭酸曹達水溶液(Na_2CO_3)として二五%のもの(三〇—五〇)瓦を二—三回に分ちて加へ遊離酸を中和し分液して更に五〇%クロールカルチウム水溶液七〇〇瓦と共に振盪したる後静置し上層のエステルが證明となるに及び分液し以て夾雜せるアルコール分を除き次に脱水の目的を以て二回粉末クロールカルチウム一五〇瓦を二回に分ちて投入し毎回振盪分液し尙一夜間静置し上層のエステルを第二圖の如きエステル精製蒸餾器(内容約五立)内に移し蒸餾す此際特に沸騰點七四度—七八度の部分は之を精製エステルとして捕集し其前後に餾出するもの即ち七四度以下の部分はアルコール及水を夾雜せるエステルにして七八度—八二度の部分も亦多量の水を混有するか故に是等は尙精製の爲各別に

第二圖



混有するか故に是等は尙精製の爲各別に

之を採集すへし

第二圖中Aはエステルを容るゝ蒸餾罐aは淺き蒸氣浴a₁は其バルブa₂は蒸氣排出口tは檢温器なり又Cは冷却器にしてDは二重壁を有する受器なり是れエステルの揮散を防止する爲め外部を水にて冷却するに具ふ而して此蒸氣装置を使用し前記の方法に従ひ粗製エステルを精製したる試験の成績は左の如し

第一表(乙)粗製エステルの精製蒸餾試験成績

試験回数	原料使用量(瓦)		製品得量(瓦)	
	粗製エステル	精製エステル七四度乃至七八度	七四度以下の部分	七八度以上の部分
第一回	一、八二七・〇	一、三四八・〇	一三五・〇	一〇九・五
第二回	一、八三五・〇	一、三一六・〇	一二五・〇	一五〇・〇
第三回	一、八六五・〇	一、三〇〇・〇	一四〇・〇	一三四・〇
第四回	一、八〇〇・〇	一、三一〇・〇	九二・五	一八〇・〇
第五回	一、八一五・〇	一、三四五・〇	九八・七	一五二・〇
第六回	一、七五〇・〇	一、三二七・〇	一一二・〇	一三九・〇
第七回	一、八一三・〇	一、三二〇・〇	一二八・〇	七一・〇
第八回	一、七九〇・〇	一、三一三・〇	九三・〇	一八二・〇
第九回	一、七五九・〇	一、三〇七・〇	一一一・〇	一四二・〇
第十回	一、八一二・〇	一、三二五・〇	一二六・〇	一五五・〇
第十一回	一、七八五・〇	一、三五〇・〇	一一〇・〇	一五七・〇
第十二回	一、八二〇・〇	一、三一八・〇	一三八・〇	一四九・〇
第十三回	一、八三三・〇	一、二九一・〇	一三〇・〇	一六九・〇
第十四回	一、七九三・〇	一、二六六・〇	一六〇・〇	一七〇・〇
第十五回	一、八一〇・〇	一、二九四・〇	一四七・〇	一五二・〇
第十六回	一、七三五・〇	一、三〇二・〇	一二八・〇	一六三・〇

第十七回	一、八〇〇・〇	一、二八七・〇	一、三五〇・〇	一、六〇〇・〇
第十八回	一、七七五・〇	一、二九〇・〇	一、三六〇・〇	一、二二一・〇
第十九回	一、八一二・〇	一、三三一七・〇	一、七〇〇・〇	八六・四
第二十回	一、七三三・〇	一、三二五・〇	一、三五・四	八五・〇
總計	三五、九五二・〇	二六、二四一・〇	二、五五九・六	二、六六六・九
平均	一、七九七・六	一、三二二・〇	一、二八〇・〇	一、三四〇・〇

右第一表の(乙)に據れば精製蒸餾法に由り粗製エステル一、七九七瓦半より得たる精製エステル(七四度―七八度の量は一、三一二瓦にして七〇%に該當し之れか前後に於て餾出したる不純醋酸エステルの量は七四度以下のもの一二八瓦又七八度以上のもの一三四瓦なり

不純醋酸エステルの精製

右第一表の(乙)に於て示したる精製エステルの前後に於て餾出する部分即ち七四度以下及七八度―八三度に餾出したる部分に就き定量分析を施行したるに其大部分はエステルにして少量の水或はアルコールを混有するものなり即ち七四度以下の餾出部分は左の諸成分より成るものとす

- 一、純醋酸エステルとして 八九・〇%
 - 二、遊離アルコールとして 五・五%
 - 三、水分遊エーテルとして 五・五%
- 計 一〇〇・〇%

又七八度以上に餾出する部分に就き右と同様の定量分析を施行したる試験の成績を示せば左の如し

- 一、純醋酸エステルとして 六二・五%

二、水分
三、遊離アルコホル

三七・五%
なし
一〇〇・〇%

以上定量分析の結果七四度以下の餾出部分は殆どエステルにして僅かに水と同量のアルコホルを混有するに過ぎずと雖も他の七八度以上の部分は之に反し多量の水分を混有するか故に前後の餾出部分は互に混和すへからす而して之よりエステルを再製すへく次の如く各別に処理すへし

七四度以下に餾出せし不純エステルの再製

此不純エステル一盞を取り之を粗製エステル製造の際廢物として第一圖エステル化生器A中に殘留せる酸性芒硝中に注加し且つ不純エステル中に混有するアルコホル分に對應すへき無水醋酸曹達約一〇〇瓦及濃硫酸二〇〇瓦を投入し粗製エステル製造法の如く處理し還流煮沸後蒸餾して再び粗製エステルを餾取し前條精製法に従ひ炭酸曹達約一〇瓦クロールカルチウム液(五〇%)約四〇〇瓦を以て精製し純醋酸エステルを採取せり今其試験の成績を示せば左の如し

第一表(丙) 七四度以下に於て餾出せる不純エステル精製試験成績

試験回数	原料使用量(瓦)		製得量(瓦)
	七四度以下の不純エステル	無水醋酸曹達	
第一回	一,〇〇〇・〇	一〇〇・〇	二〇〇・〇
第二回	一,〇〇〇・〇	一〇〇・〇	二〇〇・〇
第三回	一,〇〇〇・〇	一〇〇・〇	二〇〇・〇

第四回	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	七二二・〇
第五回	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	七〇五・〇
總計	五、〇〇〇・〇	五、〇〇〇	一、〇〇〇・〇	三、五一〇・〇
平均	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	七〇二・〇

右の試験の成績に據れば七四度以下に餾出せる不純エステルより得たる精製醋酸エステルは七〇・二%(七割)に該當し前記一二八瓦の不純醋酸エステルより精製エステル九〇瓦を得る割合なり(第一表乙)参照)

七八度以上に於て餾出する不純エステルの再製

七八度以上に於て餾出する不純エステル中には多量の水分を混有するの外醋酸或はアルコールを含有せざるか故に無水醋酸曹達等を混和することなく直に粗製エステル製造の際廢物としてエステル化生器A中に殘留せる酸性芒硝中に注加し粗製エステル製造の場合と同一法に依り先づ粗製エステル次に之れより精製エステルを採取せり今其試験成績を示せば左表の如し

第一表(丁) 七八度以上に餾出せる不純エステルの精製試験成績

試験回数	七八度以上の不純エステル		精製エステル	
	第一回	第二回	第四回	第五回
第一回	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	五二二・〇
第二回	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	六〇三・〇
第三回	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	六六〇・〇
平均	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	五七八・〇

右試験成績表に據れば七八度以上に餾出せる不純エステルより得たる精製醋酸エステルは約五八%(五割八分)に該當し前記一三四瓦の不純エステルに對しては精製エステル七七七

瓦を得る割合なり(第一表(乙)参照)

以上の第一表甲乙丙丁の試験成績に據れば茲に得たる醋酸エステルの總量一、四八〇瓦にして其收得量は無水醋酸曹達一、五〇〇瓦に對し九〇%以上に達す今之を基礎として收支の計算を求むれば左の如し

第一表(戊) 醋酸エステル一、四八〇瓦を製造するに要する原料

竝藥品の數量及價格

原料竝藥品	消費量(瓦)	單價(封度)	價格
酒精九五%	一、〇〇〇・〇	〇・八一〇 _四	一・八〇〇
無水醋酸曹達	一、五一五・〇	〇・五五〇	一・八五二
硫酸ボーマ六五度	二、三〇五・〇	〇・〇六〇	〇・三〇七
無水炭酸曹達(工用)	二〇〇・〇	〇・一〇〇	〇・〇四五
鹽化カルチウム	五〇〇・〇	〇・二五〇	〇・〇二八
計			四・〇三二

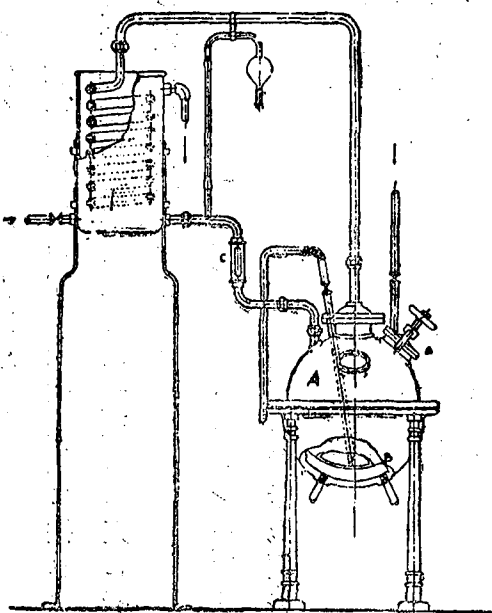
右第一表の(戊)に據れば醋酸エステル一、四八〇瓦を製造するに要する原料竝藥品の價格は四圓三錢二厘なるか故に一封度に付ては一圓二十二錢六厘なり

第二節 アセト醋酸エステルの製造

アセト醋酸エステルは第三圖の如き装置を用ゐる醋酸エステル二盞及金屬ナトリウム二〇〇瓦を取り一回の仕込量として之を製造したり即ち市販の長方形をなせる金屬ナトリウムを石油中より取り出し濾紙にて拭ひ其表面に附着する被衣は特に不潔なるものの外強ひて取り去るを要せず直に之を骰子形に截切したるもの二〇〇瓦を第三圖の如き還流冷却器を

有し且蒸氣を以て外部より加熱し得べき銅製の乾燥せる球罐A(内容約一〇立)の仕込口aより投入し次で醋酸エステルニ盪を注加しaを密閉するときは暫時にして自から發熱し醋酸エステルは蒸餾するも還流冷却器内に於て凝縮しCを経て流下し來たるへし其際反應激甚に過ぐるときは醋酸エステルは器外に遁散し危険の場合之あるか故に常に注意してA罐を外部より適宜に冷却するを要す而して此化學的反應か適當なる還流速度に於て約一時間繼續せられたる後温度次第に下降し醋酸エステルの流下止むに至らは初めてBなるジャケツトに蒸氣を通しA罐を徐々に加熱すれば約四時間にして金屬ナトリウムの全部溶消せられ盡くすに至るへし

第三圖



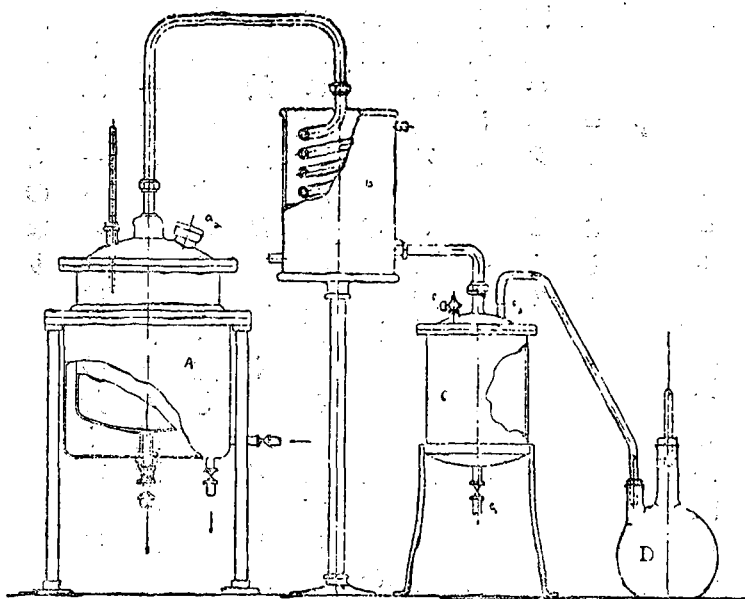
次に内容約五立大の硝子壺に豫め五〇%の醋酸を容れ置き之にA罐の内容物を未だ冷却凝固せざるに乘し壓搾空氣の補助に由りヘーベルを通して線狀に注入し良く振盪混和し酸性となす而して冷後之に無水炭酸曹達八二瓦或は之に相當する結晶炭酸曹達若くは曹達灰を水六四〇瓦に溶解したる者を加へ再び振盪し過剰の醋酸分を中和し一夜間之を放置すれば二液層に分離し下層の醋酸曹達液は大部分

結晶するに至る依て上層の粗製アセト醋酸エステルをヘーベルの媒介に由りて他器に移し取り脱水の目的を以て之にクロールカルチウム約二〇瓦を投入し一夜間冷所に放置し翌日に至り脱脂綿にて濾過し茲に得たる粗製アセト醋酸エステルを減壓蒸餾に附し精製すへし

第

四

圖



粗製アセト醋酸エステルの減壓蒸餾を行ふには第四圖に示すか如き装置を用ふ圖中Aは銅製の蒸餾罐Bは冷却器Cは内面鍍銀したる銅製の受器にしてアセト醋酸エステルの通過する蒸餾管は凡て銀製管より成る先づ粗製アセト醋酸エステルを a_2 なる仕込口よりA罐中へ仕込み附屬檢温器 a_1 か九五度を示す迄は常氣壓に於て蒸餾し最早九五度に於て餾出せざるに至ればCなる受器内に溜りたる蒸餾液の大部分は原料に供したる醋酸エステルより成るを以て c_1 ナル活栓を開きて之を取り去りたる後 c_2 及 c_3 を閉ち c_4 管は更にDを隔て、真空ポンプに連絡せしめて減壓し六〇耗内外の氣壓に於て蒸餾を施行すると

きはアセト醋酸エステルは九五度—一〇〇度に於て全部蒸餾す而して九八度に於て其最少量を餾出するものなり

アセト醋酸エステルは斯の如く簡単に製造せらるるにも拘らず製造中化合せずして残留する醋酸エステル及副産物たる醋酸曹達の回収は本工程中重要なるか故に毎回之を施行せり今其梗概を示すこと次の如し

前項に於て述べたるか如く粗製アセト醋酸エステルを分離したる水溶液は醋酸曹達を含む有し常温に於て結晶醋酸曹達を析出するを常とするか故に遠心器に掛け母液と分離し母液は更に蒸發濃厚となし放冷して結晶を再び析出せしめ之を加熱熔融せしめて無水醋酸曹達とせり又粗製アセト醋酸エステル精製の際常氣壓に於て九五度以下に餾出する部分は前述の如く主として醋酸エステルより成り定量分析を施行したるに左に示す如く

純醋酸エステルとして	六一・四%
遊離アルコホルとして	二七・九%
水	一〇・七%

尙ほ多量のアルコホルを混するか故に必要な量の無水醋酸曹達及硫酸を加へ醋酸エステル製造の條下に述べたる様式に従ひ第一圖エステル化生器A中に残留せる酸性芒硝中に投し約一時間煮沸還流せしめて粗製エステルに變すへし以上の方法に依りて施行したるアセト醋酸エステル製造試験成績を擧ぐれば左の如し

第二表(甲) アセト醋酸エステル製造試験成績

右第二表(甲)の試験成績に據れば毎回の試験に於て醋酸エステル二肝に對しアセト醋酸エステル
 の收得量は五八〇瓦と見て大過なきか如し

第二表(乙) アセト醋酸エステル五八〇瓦を製造するに要する

原料及藥品の數量並價格

原料並藥品	使用量(瓦)	單價(封度)	價格
醋酸 エステル	一、一七九・六	四・二二六	三・二一四
金屬ナトリウム	二〇〇・〇	一・六〇〇	〇・七一
氷 醋 酸	六四・〇	〇・三八五	〇・〇五五
無水炭酸曹達(工業用)	九三・〇	〇・一〇〇	〇・〇二一
クロールカルチウム	六四・〇	〇・二五〇	〇・〇三六
無水醋酸曹達	五〇〇・〇	〇・五五〇	〇・六一一

摘 要
 元使用せし分は二肝なれども其八二〇・四瓦を同收し得るものとして計上せり
 元使用せしもの九割を同收し得るものとして計上す
 再製エステルに使用せし一三五を計上せり
 凡て使用せしもの八割を同收し得るものとして計上す

試験番號	使用せし原料並藥品(瓦)				主要産物		同收品(瓦)	
	醋酸エステル	金屬ナトリウム	濃厚醋酸(氷醋酸として)	炭酸曹達(無水物として)	アセト醋酸エステル	無水醋酸曹達	純醋酸エステル得量平均	
第一回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八〇・〇	七八六・〇	八二〇・四	
第二回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八〇・〇	七八三・〇	八二〇・四	
第三回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八四・〇	七六八・〇	八二〇・四	
第四回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・五	八〇・〇	五八四・〇	七八二・〇	八二〇・四	
第五回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八〇・〇	七〇三・〇	八二〇・四	
第六回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	七四〇・〇	八〇・〇	五八〇・〇	七三七・〇	八二〇・四	
第七回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八〇・〇	七四五・〇	八二〇・四	
第八回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八〇・〇	七五四・〇	八二〇・四	
第九回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五八二・〇	七七六・〇	八二〇・四	
第十回	二、〇〇〇・〇	二〇〇・〇	六四〇・〇	八〇・〇	五七八・〇	七八六・〇	八二〇・四	

硫酸ホトメ六五度

五〇〇〇

〇〇六〇

〇〇六七

計

四・七二五

右第二表(乙)に據ればアセト醋酸エステル五八〇瓦を製造するに要する原料及薬品の價格は四圓七十一錢五厘なるか故に一封度に付ては三圓六十五錢八厘となる

アセト醋酸エステルの定量法

(甲法)

一、結晶中性亞硫酸曹達(市販品は約八〇%なり)二五瓦を水に溶解し全容一〇〇珽となしたるもの五〇珽に就きアルカリ度を定規硫酸にて測定し該定規液の消費量珽數をCとす

二、前記の方法に依りアルカリ度を檢定したる亞硫酸曹達液五〇珽をベツヘル内に取り別に可檢體アセト醋酸エステル約一〇瓦をメスコルペン内に入れアルコール含有の水を以て全容一〇〇珽となしたるもの五珽を注加すればアルカリを遊離するか故に克く振盪混和

しフエニールフタレイン溶液一滴を加ふる後遊離アルカリ度を再び測定し得たる定規硫酸液の消費量珽數をAとす

三、尙可檢エステル中常に多少の遊離酸を混有し前項の一〇倍稀釋エステル液五珽に水二〇珽を混和しフエニールフタレイン一滴を加へ定規アルカリ液を以て滴定し其珽數をBとす

四、今右第一項のCを第二項のA及第三項Bの成績の和より減したるものはアセト醋酸エステルが亞硫酸鹽に作用したる結果にして換言すれば一定量のアセト醋酸エステルに由り

遊離せられたるアルカリ度に相當すべき定規硫酸の消費珽數なり今之をDとす依て純ア

セト醋酸エステルセト醋酸エステルの算法左の如し

$$D=(A+B)-C$$

而してアセト醋酸エステル三分子は亞硫酸曹達アセト醋酸エステル三分子は亞硫酸曹達に作用して苛性曹達二分子を遊離するを以て定規硫酸一珪は純アセト醋酸エステル以て定規硫酸一珪は純アセト醋酸エステルの〇・一九五二瓦約〇・二瓦に該當すべく又Dは可檢體アセト醋酸エステル〇五瓦即ち一〇瓦を一〇〇珪に稀釋したる所謂一〇倍稀釋液五珪に就き檢定したるか故に〇・一九五二を二〇〇倍し更にDの値を乘したるものは可檢體中純アセト醋酸エステル可檢體中純アセト醋酸エステルの%數なり

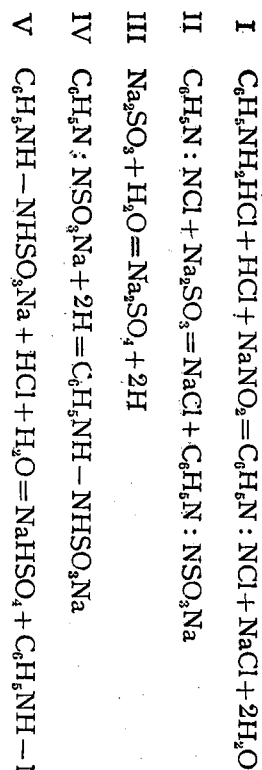
(乙法)

若し結晶亞硫酸曹達二五瓦を水に溶解し全容一〇〇珪となしたるもの五〇珪を取り之にフェニールフタレイン溶液一滴を添加し定規硫酸に代ふるに酸性亞硫酸曹達の飽和液を加へ完全に中和したる後直に可檢體アセト醋酸エステルを加へ遊離せられしアルカリ度を測定する場合に於ては後のフェニールフタレイン液を加ふるに及はず又純エステルの算出法を次の如く省略し得

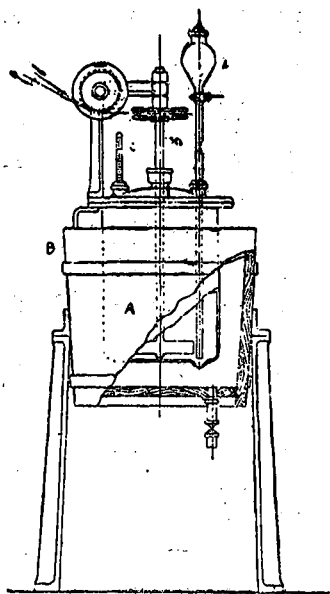
$$D=(A+B)$$

第三節 鹽酸フェニールヒドドラチン

フェニールヒドドラチンの製造はフィシャー氏原理に従ひ左記の反應に準據しアニリン一分子量に付き鹽酸二五分子亞硝酸曹達一分子並中性亞硫酸曹達二五分子の割合を以て之を行ふへし



先づ第一反應式に従ひ第五圖を以て示す装置を用ひアニリン一〇〇〇瓦を一回の仕込量としてデアツオベンツオールクロリートを製造すへし圖中Aは攪拌機附のデアツオ化器にして全部銅より成り内徑一〇吋深さ一五吋内容三〇立なり攪拌機Mはロープ車により回轉せらる而して此デアツオ化器の外部にはBなる木槽あり兩器の間隙に氷塊と食鹽を混合したる起寒劑を充填し以てデアツオ化器の冷却に備ふ又デアツオ化器の上面竝に攪拌機の露出せる金屬面は襪褌にて包み保冷せしめたる後アニリン一盃粗製鹽酸(三〇%)二・八盃及び水



第 四 圖

四立より成る冷混和液をAなるデアツオ化器に仕込みCなる驗温器か五度以内に降下するに及び強く攪拌しつゝ之に豫め亞硝酸ナトリウム(九〇%のもの)七五〇瓦を水一・五盃に溶解して製したる溶液をdなる分液漏斗より滴下せしむへし其際温度は常に零度以下に保ち且つ亞硝酸曹達溶液滴加中は絶

へす克く攪拌し可成急速に之を注加し終るへし然らされはデアッオ化反應は完全に行はれ難く種々の副反應を生起する虞あるものとす例之はアニリンは既成のデアッオ化合物と相作用してデアッオアミド化合物となり既存する酸の爲めに更にアミドデアッオ化合物を生し目的物たるデアッオベンツォールクロリドの生成量を減すへし尙ほ亞硝酸の分量にも過不足なきを必要とするか故に沃度澱粉紙を用ひて反應の末期に於て亞硝酸の有無を検すへし

操作に注意し且つ各藥品混合の割合正確を失せざるに於ては約二時間にして反應終了し其反應液は澄明にして僅かに着色するに止まるも反應不完全なる場合には黄赤色の沈澱を析出し溷濁を呈するか或は甚しきに至りては褐色油狀物を浮遊することあるへし斯くてデアッオ反應終了せは別に一の銅製壺(内容約三二立)内に豫め第二反應式に従ひ市販の酸性亞硫酸曹達飽和液(比重一・二六含有量 NaHSO_3 として三五%内外)約七八立を取り尋て二五%苛性曹達液約二四立を混和して中和し攝氏七度以下に冷却したる後太き硝子棒にて攪拌しつゝ前記デアッオ化反應液を壓搾空氣の補助に由りモンテヂュ或はヘーベルを藉りて注加すへし其混和液は黄色より次第に橙黄色に變す此際混和液の一小部分を取り煮沸するに澄明なることを要す若し然らずして溷濁するか或は沈澱を析出する場合には一般に亞硫酸曹達の分量不足なるか或は曩に中性亞硫酸鹽調製の際中和を誤りたるに因るものとす

右の操作に由て得たる第二反應液即ちデアッオベンツォールズルフォン酸鹽及亞硫酸曹達の混合物より成れる帶褐黄色の液を其儘有蓋銅製壺内にて加熱し煮沸すること少くとも

一五分時間なるべし然るときは該混合液は第三及第四の反應式に従ひ黄色のチアツオペンツオールズルフォン酸鹽は無色のフェニールヒドラチンズルフォン酸鹽に變化すべし然れども該液は多少アルカリ性を呈し末た還元的全からざるものありて多少著色するか故に鹽酸の適量を以て中和し爾後金屬亞鉛粉一〇〇瓦を少量つゝ投入散布し其前後に氷醋酸二〇〇瓦を少量つゝ注加し完全に脱色せしめ温に乗して濾過し殘存する亞鉛分を去りて後濾液は之を特に選定したる白色珐瑯磁器内に移し熱時發煙鹽酸九〇〇瓦を攪拌しつゝ注加すれば茲に鹽酸フェニールヒドラチンは雪白色鱗片狀の結晶となり析出せられて全液は結晶泥と化す其際著しく發熱するか故に冷却するを俟て之を壓漉するか若しくは遠心器を使用し結晶と母液とを分離すべし而して遠心器を使用する場合には銅製遠心器の篩枠及藥液に觸るゝ部分を塗料エナメルを以て完全に塗布し乾燥固著せしめ金屬の腐蝕を防止するの注意を怠るべからず又適大のバルブの帶心となし木綿を以て被包したるものを漉布に供すれば結晶は完全に母液より分離し得らるべし

斯くの如くして製出せられたる結晶鹽酸フェニールヒドラチンは獨逸特許第七二八二四號所載の方法に據れば乾燥することなく水に溶解しピラツオロン製造に供し得べしと雖もクノル氏法に従へば遊離フェニールヒドラチン鹽基を用ふることもなり居れるか故に次法の如く鹽酸フェニールヒドラチンを分解しヒドラチン鹽基を製すべし即ち右の濕潤せる鹽酸フェニールヒドラチンの結晶全部を珐瑯引鐵製ビーカー内に取り苛性曹達溶液(二五%)二五立と共に蒸氣浴上に加熱して溶解し爾後之を分液漏斗内に移し上層のフェニールヒドラチンより成

る油状液を蒸留器内に分取し最初は蒸氣浴上に於て減壓蒸留に附し水分を可成留去し最後に直火を以て減壓蒸留して微黄色の油状ヒドラチンを採取すへし此油状ヒドラチンを密閉器に容れ冷所に放置すれば全液結晶して固結す

以上の方法に據り鹽酸フェニールヒドラチンを製造したる結果左の如し

第三表甲) フェニールヒドラチン製造試験成績

試験回数	アニリン	製鹽酸	亞硝酸ナトリウム	三〇%亞硫酸曹達液	二五%苛性曹達液	亞鉛末	水醋酸	發煙鹽酸	鹽酸フェニールヒドラチン未乾燬品	遊離フェニールヒドラチン鹽基の收得量
第一回	1,000.0 瓦	2,200.0 瓦	700.0 瓦	7,800.0 瓦	5,000.0 瓦	100.0 瓦	100.0 瓦	9,000.0 瓦	1,200.0 瓦	8,800.0 瓦
第二回	1,000.0 瓦	2,200.0 瓦	700.0 瓦	7,800.0 瓦	5,000.0 瓦	100.0 瓦	100.0 瓦	9,000.0 瓦	1,200.0 瓦	9,400.0 瓦
第三回	1,000.0 瓦	2,200.0 瓦	700.0 瓦	7,800.0 瓦	5,000.0 瓦	100.0 瓦	100.0 瓦	9,000.0 瓦	1,200.0 瓦	9,500.0 瓦
第四回	1,000.0 瓦	2,200.0 瓦	700.0 瓦	7,800.0 瓦	5,000.0 瓦	100.0 瓦	100.0 瓦	9,000.0 瓦	1,200.0 瓦	9,100.0 瓦
第五回	1,000.0 瓦	2,200.0 瓦	700.0 瓦	7,800.0 瓦	5,000.0 瓦	100.0 瓦	100.0 瓦	9,000.0 瓦	1,200.0 瓦	9,100.0 瓦
合計	5,000.0 瓦	11,000.0 瓦	3,500.0 瓦	39,000.0 瓦	25,000.0 瓦	500.0 瓦	500.0 瓦	45,000.0 瓦	6,000.0 瓦	39,000.0 瓦
平均	1,000.0 瓦	2,200.0 瓦	700.0 瓦	7,800.0 瓦	5,000.0 瓦	100.0 瓦	100.0 瓦	9,000.0 瓦	1,200.0 瓦	9,300.0 瓦

右第三表(甲)の試験成績に據れば五回の試験に於てアニリン一研に對し遊離フェニールヒドラチン鹽基の收得量は平均九一三四瓦なり

第三表乙) 遊離フェニールヒドラチン鹽基九一三四瓦を製造するに要する

原料竝藥品の數量及價格

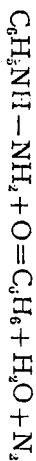
原料竝藥品	使用量(瓦)	單價(封度)	價格	摘 要
アニリン	1,000.0	0.700	1.556	
亞硝酸曹達液	750.0	0.550	0.917	
亞硫酸曹達液	9,750.0	0.040	0.867	既成品として販賣し居れり

背性曹達滴汁(五〇%)	三、〇五〇・〇	〇・〇七五	〇・五〇八	同
發煙鹽酸(四〇%)	九、〇〇〇・〇	〇・一〇〇	二、〇〇〇	上
粗製鹽酸(三〇%)	二、八〇〇・〇	〇・〇五八	〇・三六一	
金屬亞鉛末	一、〇〇〇・〇	〇・二四三	〇・〇五四	
水 醋 酸	二、〇〇〇・〇	〇・三八五	〇・一七一	
計			六・四三四	

右第三表(乙)に據れば遊離フェニールヒドラチン鹽基九一三四瓦を製造するに要する原料並藥品の價格は六圓四十三錢四厘なるか故に其一封度に付ては三圓十七錢となる

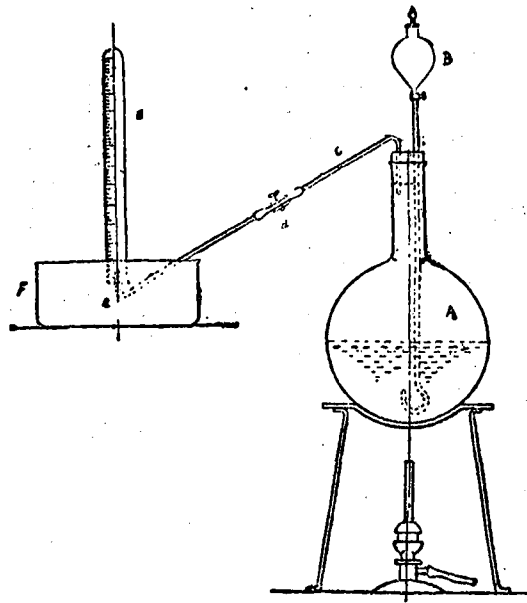
ストラツヘ Strache フェニールヒドラチンの定量分析法

フェニールヒドラチンはフェーリング氏アルカリ性銅溶液に作用して酸化せられ次式の如く窒素、水及ペンツオールに分解するを以て該窒素瓦斯の容積を測定するにあり此目的には第六圖の装置を用ふ



鹽酸フェニールヒドラチン五瓦を蒸餾水と共に五〇〇珩のメスヨルペン内に容れ稀釋して全容を充たし其一五珩に就きフェーリング氏アルカリ性銅溶液一〇〇珩及水五〇珩を内容約五〇〇珩の硝子壘Aに注入しBなる分液漏斗及C、d、eよりなる屈曲誘導管を挿入せるゴム栓を以て固封し此分液漏斗の下端は灣曲し液中に深く没入しC及d、eは厚壁ならざるゴム管によりて連續し且つホフマン氏栓塞子を具ふd、e管はe端に於て屈曲しEなる管の下口に挿入し得るものなりE管は十分の一珩に割度せるオイデオメートルにして之に豫め煮沸し空氣を排除せる水を全滿し且つ同一の水を盛れるFなる器中に倒立せしむ今C、d、e間の栓

第 六 圖



内へ液を移らしめ尙少量の水にて分液漏斗を洗滌し次てA壘内へ移らしめ再び熱してe d間のゴム管が膨脹し指に壓を感じるに至れば栓塞子を開き茲に發生し來たる窒素瓦斯をE管中へ上昇せしめ爾後加熱を持續すること約一五分時に至れば指にてC、d、e管のe端をE管下より其外方に去るへし而してオイデオメートルの下口を閉ち室温を有する水を充てたる深き硝子圓筒中に之を移し管内の瓦斯容積を讀取し其際水の温度と氣壓計の位置を計り左式により正常の瓦斯容積を算出すへし

$$V_0 = \frac{V(B-b)}{(1+40.00367(t)/760)}$$

V_0 は零度及常氣壓に於ける瓦斯の容積、 V は見出したる瓦斯の容積、 B は氣壓、 t は水の温度、

及分液漏斗の活栓を開きA壘を熱し暫時の後C d e管をF器の水中に浸し一〇分後に至れば壘内の空氣は逸去し盡くるか故に火を去る此場合C d間を閉ち水蒸氣の餘力を以て分液漏斗の活栓下迄て注意してA壘内の熱液を上昇せしめて之を閉ちA壘を少しく冷却し減壓せしむ其少時の間に前記の鹽酸フエニールヒドラチンの可檢液一五珪を分液漏斗内に盛り其活栓を開き空氣の竄入せざる様注意しA壘

b は t 温度に於けるペンツオールと水蒸氣の張力を示す但し b の價はレニョー氏 (Regnault) 觀察表に照して之を求むべきものなり即ち左表の如し

レニョー氏觀察表

温度	ペンツオール 及水蒸氣張力	二〇度	九三・七〇
一五度	七二・七〇	二一度	九八・八〇
一六度	七六・八〇	二二度	一〇三・九〇
一七度	八〇・九〇	二三度	一〇九・一〇
一八度	八五・二〇	二四度	一一四・三〇
一九度	八九・三〇	二五度	一二九・七〇

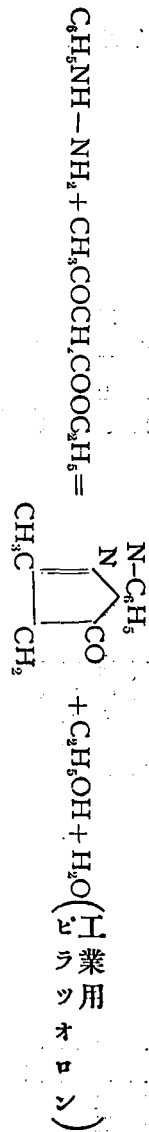
今一例を以て示せば可檢體として濕潤せる鹽酸フェニールヒドラチン五瓦を水五〇〇瓦に溶解したるもの一五瓦に就き得たる窒素瓦斯容積二一・五瓦にして其時の水の温度は攝氏二五度氣壓七六一・七瓦を示せり依て

$$V_0 = \frac{21.5(761.7 - 119.7)}{760(1 + 0.00367 \times 25)} = 16.6$$

茲に得たる平常の窒素瓦斯の容積一六六瓦に相當すへし更に鹽酸フェニールヒドラチン一瓦は理論上一五四・六瓦の窒素を放出するものなれとも通常之を一六〇瓦と見做すか故に先に檢出したる正常の窒素瓦斯の容積一六六瓦に四・一六を乗して可檢體每一〇〇分中の純鹽酸フェニールヒドラチン六九分となる

第四節 ビラツオロンの製造

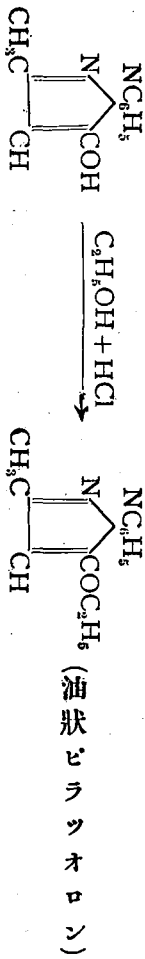
本節に於ては左記の化學方程式に従ひ



フェニールヒドラチンとアセト醋酸エステルとを相作用せしめてアンチピリンの骨格をなせるピラツオロンを製造するものにして原料として遊離のフェニールヒドラチン鹽基又は鹽酸のフェニールヒドラチンを使用するに由り甲乙二様の方法あり

則ち遊離のフェニールヒドラチン鹽基を使用せる甲法は所謂クノル氏本來の方法にして鹽酸フェニールヒドラチン其儘を原料として使用する乙法は獨逸特許第七二八二四號に掲載しある方法なりとす

小官等は右の甲乙二法を試験したるに甲法の場合には普通工業用ピラツオロンと稱せらるゝ結晶性フェニールメチールピラツオロンのみを生ずれども乙法の場合には工業用ピラツオロンの外左の二次反應により中性にして油狀をなすフェニールメチールエトオキシピラツオールを傍生す



本品も亦ヨードメチール又はニメチール硫酸と作用してアンチピリンを生成すること後條に述ぶるか如し而して當所に於ては便宜上本品を命名して油狀ピラツオロンと稱す

クノル氏本來の方法(甲法)

油状をなせる遊離のフェニールヒドラチン鹽基約九〇〇瓦内外を内容約四立の短頸ヨルベ
 ンに入れ振盪しつゝ之に計算量のアセト醋酸エステルを注加し全く混和したる後全液を分
 液漏斗へ移し暫時放置して水液分の析出を促し下層のアセト醋酸化フェニールヒドラチンを
 珐瑯引ビーカー中へ分取す然る後蒸氣浴上にて約二時間加熱すれば茲に始めてフェニールメチ
 ールピラツオロンは生成せられ放置するに従ひ結晶し固結す依て此結晶塊を乳鉢内にて粉
 碎し強く壓漉し爾後必要あらはエーテル若くは粗製醋酸エステルを用ひ洗滌して著色物を
 除去す遂て之を約四〇倍の熱湯と共に半時間沸騰を持續して充分に溶解せしめ尙加熱しつ
 へへーベルを藉り脱脂綿を有する漏斗を通過せしめて軽く濾過し濾液を放置すれば液の冷
 めるに従ひフェニールメチールピラツオロンの結晶を析出す次て結晶を漉取し濾液を更に蒸
 發濃縮すれば第二次の結晶を得べくアンチピリン製造の目的には此精製法にて充分なり

第四表(甲) ピラツオロン製造試験成績(クノル氏方法)

試 驗 回	原料及藥品使用量	アセト醋酸 エステル	アニリン一担を一仕込 させるもの製品得量 精製フェニールメチ ールピラツオロン
第一回	遊離フェニール ヒドラチン鹽基 八九八.〇	一、五一七.〇	一、一二二.〇
第二回	九二四.〇	一、三七七.〇	一、一七〇.〇
第三回	九二五.〇	一、三六〇.〇	一、一九五.〇
第四回	九一〇.〇	一、四二一.〇	一、一二五.〇
第五回	九一〇.〇	一、三八六.〇	一、一二三.〇
合計	四、五六七.〇	七、〇六一.〇	五、七三五.〇
平均	九一三.四	一、四一二.二	一、一四七.〇

本方法に據ればアニリン一疳より工業業用ピラツオロンの收量一、四七瓦を得る割合なり

第四表(乙) 工業用ピラツオロン一、四七瓦を製造するに要する

原料並藥品の數量及價格

原料並藥品	使用量	單價(封度)	價格	摘要
游離フェニールヒドラチン鹽基	九一三・四	三・一七〇	六、四三五	第三表参照
アセト醋酸エステル	一、四一二・二	二・六五八	一、一四八〇	第二表参照
合 計			一七、九一五	

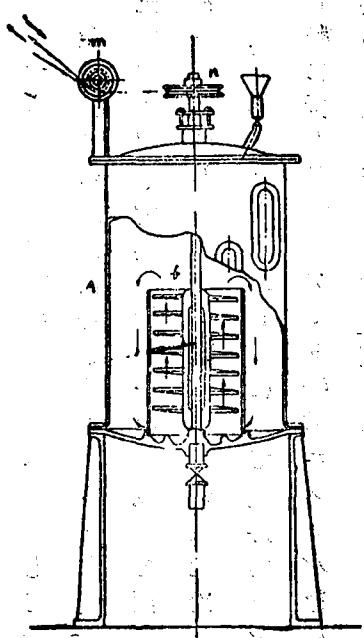
右第四表(乙)に據ればピラツオロン一、四七瓦を製造するに要する原料並藥品の價格十七圓九十一錢五厘なるか故に其一封度に付ては四圓五十錢なり

獨逸特許第七二、八二四(乙)法

基本原料として前文第三節に於てアニリン一疳より製し得たる鹽酸フェニールヒドラチン約二疳を未乾燥の儘用ひ一回の仕込量とし之を約七倍量の熱湯に溶解し尙必要あらは加熱し全溶するに至りて吸引濾過すへし而して此濾液には亞硫酸分を含有しアセト醋酸エステルは亞硫酸と容易に結合し往々其分量を誤らしむる虞れあるか故に濾液は減壓蒸餾器内容約三〇立に移し約其三分の一を餾取して亞硫酸を除去すへし此場合若し硫黄を析出することあれば濾過して除去す而して液の未だ冷却せざる間に第七圖に示す銅製油水混和器内容一二立に移しロープ車mnに由て攪拌器hを回轉せしめつゝ鹽酸フェニールヒドラチンの定數量實數に對し計算のアセト醋酸エステルを注入すへし此操作中兩成分の過不足を檢するの必要あらは左記の方法に據るへし

フエニールヒドドラチン

第七圖



フエニールヒドドラチンは假ひ微量と雖も
 フェリング氏銅液を還元するの力あるか
 故にアセト醋酸エステルを混和したる液
 一滴を沸騰フェリング氏銅液(フェリング
 氏アルカリ性銅液一滴三〇%稀酒精約三
 耗及二五%苛性ナトロン滴液一滴を混和
 したるもの)中に滴下し振盪するに若しア
 セト醋酸エステルの分量不足する場合に
 も寧ろ混和液中にフエニールヒドドラチンの微量を存するを可とす

斯くてアセト醋酸エステルを注加し終らば淡褐色を呈せる混液を攪拌しつゝ之に豫め曹
 達灰一盪及熱湯四盪を以て製したる溶液約三立を徐々に注加し殆ど中和するに至るへし然
 るときはピラツオロンは最初樹脂様の物質となりて液面に浮出し來たるも炭酸瓦斯の放出
 殆ど熄むに至り自ら結晶を形成す依て之を吸引濾過若くは遠心分離器に掛け粗製ピラツオ
 ロンを分離採取すへし

茲に得たる粗製ピラツオロンは前述の如くフエニールメチールピラツオロン(工業用ピラツ
 オロン)及第二次反應に依りて生したるフエニールメチールエトキシピラツオール(油狀ピラ
 ツオロン)を混有するか故に之を二五%苛性曹達液一二立及水八立より成れる液中に溶解す

此際一部分苛性曹達に不溶性のフェニールメチルエトキシピラツオールは油状様の物質となりて液の上層に浮出すれども二液層の分離容易にあらず由て其分離を促進せしめんか爲め之にペンツオール二〇〇珪を加へ分液漏斗内に於て振盪分液す而して下層のアルカリ性水溶液は更にペンツオール七〇〇珪と共に再び振盪分液し前後のペンツオール液を合併し二五%苛性曹達液一〇〇珪及水四〇〇珪の混合液を二回に分ちて加へ振盪分液し前後のアルカリ性液を合併し甲液とし他のペンツオール溶液を乙液とす甲液は工業用ピラツオロンのナトロン化合物ヲ含有するか故に攪拌しつゝ之に三〇%稀硫酸約一二立を注加して殆ど中性又は微弱酸性となし褐色の粗製の工業用ピラツオロンを折出せしめ濾過し更に之を四〇倍の熱湯に溶解して再結晶を施し精製すへし本品の熔點一二七度とす

乙液は油状ピラツオロンと命名せるフェニールメチルエトキシピラツオールを溶存するか故に該ペンツオール液を水三〇〇珪と共に振盪し之に附著するアルカリを除去しペンツオールを蒸餾回收したる後残留物を減壓蒸餾すれば油状ピラツオロンは容易に精製し得らる本品は之を冷所に放置すれば結晶固結すれども徐々に結晶せしむれば巨大なる板状結晶となり其熔點は約二七度沸點は三〇〇度内外にして前述の如く工業用ピラツオロンと同様にアンチピリン製造の原料に供用せらるべきものなり

第四表 (丙)ピラツオロン製造試験成績

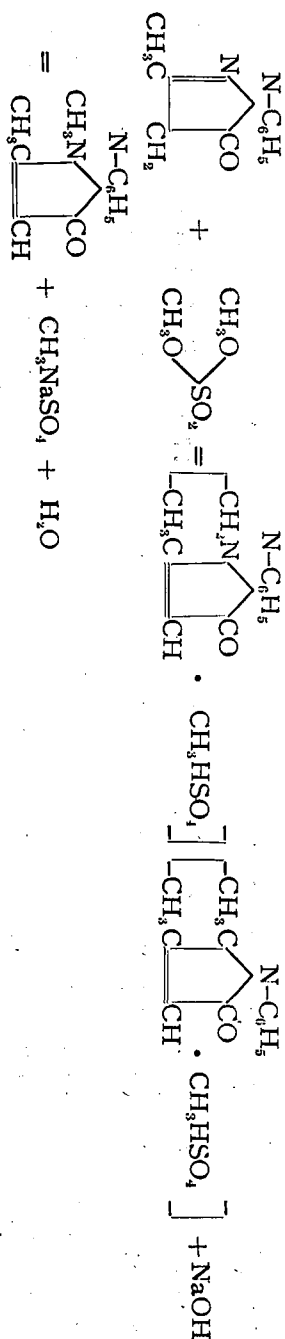
試験回数	原料及藥品使用量			製品得量		
	鹽酸フェニールヒドラン	アセト醋酸エステル	曹達灰	二五%苛性曹達液	三〇%稀硫酸	ペンツオール
第一回	1,230.0 瓦	1,103.0 瓦	900.0 瓦	1,200.0 瓦	1,100.0 瓦	900.0 瓦
						工業用ピラツオロン
						油状ピラツオロン
						3,000.0 瓦

第 二 同	一、三二〇・〇	一、一九二・〇	九〇〇・〇	一、二〇〇・〇	一、三〇〇・〇	九〇〇・〇	一、〇〇〇・〇	三 四 七・〇
第 三 同	一、三五〇・〇	一、二二六・〇	九〇〇・〇	一、二〇〇・〇	一、二〇〇・〇	九〇〇・〇	一、〇二〇・〇	三 五 七・〇
第 四 同	一、三〇七・〇	一、一八四・〇	九〇〇・〇	一、二〇〇・〇	一、二〇〇・〇	九〇〇・〇	九 六 〇・〇	三 六 〇・〇
第 五 同	一、三一〇・〇	一、二〇一・〇	九〇〇・〇	一、二〇〇・〇	一、二〇〇・〇	九〇〇・〇	一、〇一〇・〇	三 五 二・〇
合 計	六、五〇七・〇	五、九〇六・〇	四、五〇〇・〇	六、〇〇〇・〇	六、〇〇〇・〇	四、五〇〇・〇	四、九八〇・〇	一、七二四・〇
平 均	一、三〇一・四	一、一八一・二	九〇〇・〇	一、二〇〇・〇	一、二〇〇・〇	九〇〇・〇	九 九 六・〇	三 四 四・八

第五節 アンチピリンの合成

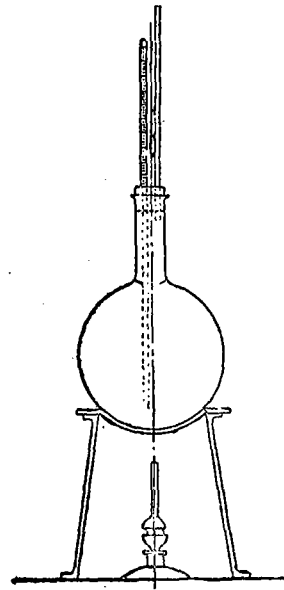
アンチピリンはピラツオロンをメチール化し之を製造するものにして當所に於ては初め普通のヨードメチール法即ちクノル氏本来の方法に従ひ之を行ひたれども後には別に二メチール硫酸法を以てメチール化を營むべき新法を考案し之を用ひたるに本法は普通のヨードメチール法に比すれば後文の記載に就て見るか如く危険なる加熱器の使用を避け得べきが故に操作簡便なるのみならず使用原料の價格の點に於て亦經濟的なるが故に二メチール硫酸法を推奨すと雖も茲には比較研究の爲め此二法を併記することとせり

甲二メチール硫酸を以て熔融するアンチピリンの新合成法本方法は左記の化學反應に従ふものとす



工業用若くは油状ピラツォロン約一研を内容約三立の圓底硝子壺中に取り之に二メートル硫酸約八〇〇瓦を注加し第八圖の如く還流冷却管竝驗温器を装置して後石綿板上に致し

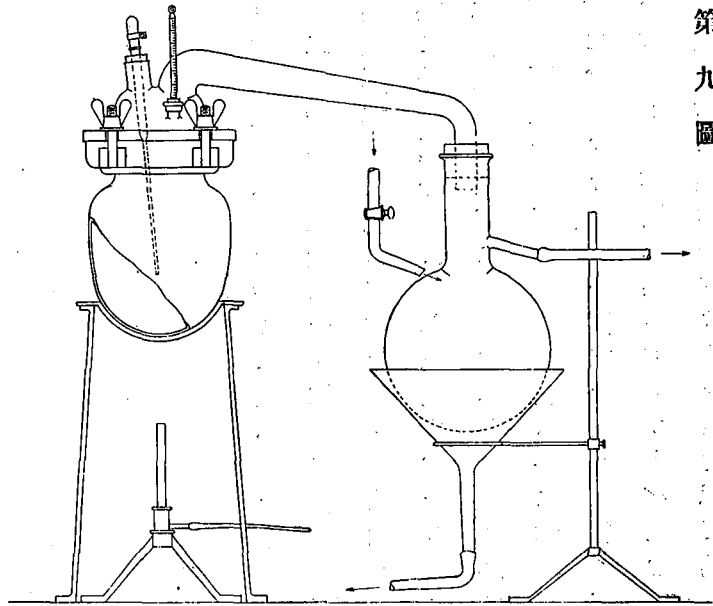
第八圖



トロン(二五%)二立を徐々に加ヘメチール硫酸アンチピリンを分解し更に之を水浴上に致して約二〇分時間振盪しつゝ加熱すれば此際硫酸曹達は大部分粉末狀に結晶して器底に沈下し其濃厚水溶液上にアンチピリンは油狀となりて浮出す仍て該油狀物及鹽類の濃厚水溶液を共に分液漏斗内に移し未だ冷却せざるに乘し油狀をなせるアンチピリンを硫酸曹達の濃厚水溶液より急速に分離すへし然らざれば冷時水に溶解し易きアンチピリンは水に難溶性の硫酸曹達を析出せしめて自ら之に溶解し次項の浸出を困難ならしむへし

次にベンツォール一四立を取り之を四等分し先づ硫酸曹達の濃厚水溶液中に殘留するアンチピリンを溶出し其ベンツォール液を以て更に粉末狀硫酸曹達に附著せるアンチピリンを溶取し遂に該ベンツォール液を以て油狀をなせるアンチピリンを蒸餾コルベン内に移し

第九圖



斯くすると前後四回操作を反覆してアンチピリンの全部を一器に集め蒸餾して先づベンツォールを回收し尙水分を餾去したる後にアンチピリンを減壓蒸餾に附し精製すへし

アンチピリン精製法前項に於てメチール化して得たるアンチピリン約三分の一を第九圖に示すか如き銅製レトルト(内容約一立)にして其胃の部即ち蒸餾管は全部銀製より成るものに入れ五耗の減壓に於て蒸餾すればアンチピリンは攝氏一八〇度—二一二度の間に於て液状をなして餾出し僅かに黄色を帯ひ冷ゆるに従ひ結晶固結するに至る依て未だ固結せざる間にベンツォール約三〇〇珽を注加し之に溶解し硝子杯に移し放冷して結晶せしめて次て

之を壓漉し全アンチピリンを採集す此結晶アンチピリンは已に日本藥局方所定の試験に合格すと雖も微細なる針狀結晶より成るか故に尙次の如く酒精より再結晶せしむべし即ちアンチピリン三〇〇珽に稀酒精五〇%—一五〇珽を加へ加熱して溶解せしめ爾後結晶壺の外部を水にて常に攝氏一五度—一七度に保ち内容物を徐々に攪拌して結晶の一部分析出し器底

に沈下するに至らば静置し尙外部の水を一五度—一七度に保つときは供用したるアンチピリンの三分の二はザラメ様の結晶として析出す更に母液を蒸發し前法の如くせは殘餘のアンチピリンは上記の結晶形をなして採取し得らるへし

第五表 (甲)アンチピリン製造試験成績

(ニメチール硫酸を以て熔融し合成する方法)

試験回数	原料及藥品使用量 (瓦)				製品得量 (瓦)
	工業用フェニールメチールピラツオロン	ニメチール硫酸	苛性曹達液 (二五%)	ベンツォール	
第一回	一、二二〇〇	九〇〇〇〇	一、二〇〇〇〇	一、二〇〇〇〇	一、〇一〇〇〇
第二回	一、二七〇〇	九四〇〇〇	二、三〇〇〇〇	一、二〇〇〇〇	一、〇五三〇〇
第三回	一、一九五〇	九六六〇〇	二、三〇〇〇〇	一、二〇〇〇〇	一、〇七〇〇〇
第四回	一、二二五〇	九〇〇〇〇	二、二〇〇〇〇	一、二〇〇〇〇	一、〇一二五〇
第五回	一、二二三〇	九〇〇〇〇	二、二〇〇〇〇	一、二〇〇〇〇	一、〇一〇〇七
合計	五、七三五〇	四、六〇六〇	一、二〇〇〇〇	六、〇〇〇〇〇	五、一六一七
平均	一、一四七〇	九二二二	二、二四〇〇	一、二〇〇〇〇	一、〇三三三

右第五表甲)に據れば工業用ピラツオロン一、一四七瓦に對し局方アンチピリンの平均收得量一、〇三三瓦なり

第五表 (乙)アンチピリン一、三一二三瓦を製造するに要する原料並

藥品の數量及價格

原料並藥品	消耗量(瓦)	單價	價格	摘要
工業用ピラツオロン	一、一四七〇	四・五〇〇	一七・九一五	第五表参照 合成コダイン製造試験成績第二回報告 大正六年十月二十三日附官報所載 價格ヲ現時の價に見られるもの
ニメチール硫酸	九二二二	二・七五〇	五・六三〇	

苛性曹達濃汁(五〇%)

一、五〇〇〇

〇・二五四

〇・八四六

既成品として販賣使用量の二割を計上せり

ベンツオール

二四〇〇

〇・一〇五

〇・〇五六

始々全部回收の見込なり

酒 精

二四・四四七

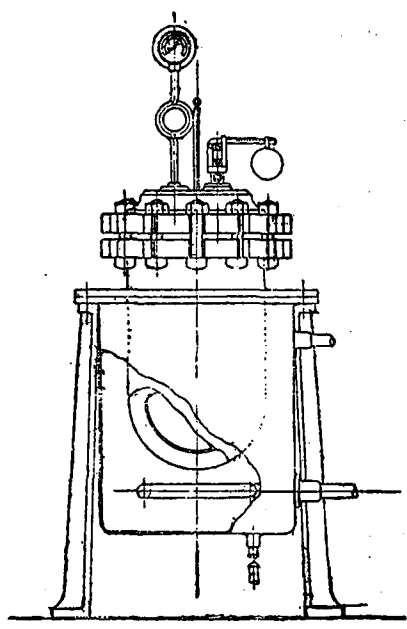
合 計

右第五表(乙)に據ればアンチピリチ一三一二三瓦を製造するに要する原料並藥品の價格二十四圓四十四錢七厘なるか故に其一封度に付きては十圓六十五錢七厘なり

乙、ヨードメチール法

本方法はクノル氏本來のものにして其化學反應に於ては前條二メチール硫酸を以てするものと大同小異なれば茲に贅せず

第十圖



すに至る爾後放冷して内容物を検するに掲色舍利別狀の濃厚液をなし一種特異の臭氣を放

工業用ピラットオロン若くは油狀ピラツオロン五〇〇瓦を硝子杯又は硝子壺に取り之にヨードメチール五〇〇瓦及メチールアルコホル五〇〇瓦を混和し第十圖に示すか如き内容二七立を有する鐵製加壓器内に納め鉛のバッキングを施して完全に密閉し攝氏一一〇度に於て六時間加熱するときは最初マノメートル一五氣壓内外より漸次上昇して最高一八氣壓を示

ち著しく瓦斯を發生す今之に亞硫酸曹達液一〇珽及苛性ナトロン一〇〇珽を徐々に注加す
 れは著しく發熱し強アルカリ性の混淆物を得次て之を適宜蒸餾してメチールアルコホル及
 水の一部分より成れる餾出液約一二〇珽を餾取して後該蒸餾殘留物を攪拌器附還流浸出裝
 置内へ移しベンツオール一〇立を以て數回に浸出し油狀をなせるアンチピリン全部をベン
 ツオール内へ容取すへし
 本法に依りて得たるアンチピリンは仕上後動もすれば光線に曝露して貯藏するに當り著し
 く赤褐色に變色し之れか爲精製を反覆する場合あるへきか故に甲法に比し經濟上劣るも優
 ることなし

第五表 (丙)工業用ピラツオロンを原料となせるアンチピリン製
 造試験成績(クノル氏ヨードメチール法)

原料並藥品	量目					計
	第一回	第二回	第三回	第四回	第五回	
工業用ピラツオロン	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	二、五〇〇・〇
ヨードメチール	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	二、五〇〇・〇
メチールアルコホル	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	二、五〇〇・〇
酸性亞硫酸曹達液	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	二、五〇〇・〇
二五%苛性曹達液	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	五〇〇・〇	二、五〇〇・〇
ベンツオール	一〇、〇〇〇・〇	一〇、〇〇〇・〇	一〇、〇〇〇・〇	一〇、〇〇〇・〇	一〇、〇〇〇・〇	五〇、〇〇〇・〇
組製ア ンチピ リン	減壓蒸餾物	四九〇・〇	四七五・〇	四八六・〇	四八〇・〇	二、四〇八・〇
第一次結晶	三二五・〇	三五二・〇	三七〇・〇	三五九・〇	三五〇・〇	一、七六六・〇
第二次結晶	八八〇	五五〇	九〇〇	八九〇	九〇〇	四一九〇
局方アンチピリン	三二九・〇	三六五・〇	三七九・〇	三六八・〇	三六六・〇	一、八〇七・〇

第五表 (丁)油狀ピラツオロンよりアンチピリン製造試験成績

(クノル氏ヨードメチール法)

原料並藥品	量目		計
	第一回	第二回	
油狀ピラツオロン	五〇〇・〇	五〇〇・〇	一、〇〇〇・〇
ヨードメチール	五〇〇・〇	五〇〇・〇	一、〇〇〇・〇
メチールアルコホル	五〇〇・〇	五〇〇・〇	一、〇〇〇・〇
酸性亞硫酸曹達	五〇・〇	五〇・〇	一〇〇・〇
二五%苛性曹達液	五〇〇・〇	五〇〇・〇	一、〇〇〇・〇
ペンツオール	三、〇〇〇・〇	三、〇〇〇・〇	六、〇〇〇・〇
粗製ア ンチピ リン	減壓蒸餾物 第一次結晶 第二次結晶	四三〇・〇 三一二・〇 三六〇・〇	八九〇・〇 六六三・〇 七四〇・〇
局方アンチピリン	同	二一八・〇	五三六・〇

結論

以上比較試験の結果小官等は左の結論に到達したり

- 一、第四節ピラツオロンの製造に於てクノル氏方法を改良せりと稱する獨逸特許法は比較的無害なる鹽酸フェニールヒドラチンを使用する特點あれども製造工程中甲乙二種のピラツオロン即ち工業用ピラツオロン(フェニールメチールピラツオロン)及油狀ピラツオロン(フェニールメチールエトキシヒラツオール)を生成し之れか爲めアンチピリンの製造工程を著しく迂遠ならしめ事實改良の効果なきこと
- 二、之に反しクノル氏本來の方法は工業用ピラツオロンのみを生成するか故に操作自から簡單にして今日も尙ほ有益なる方法と認め得べきこと

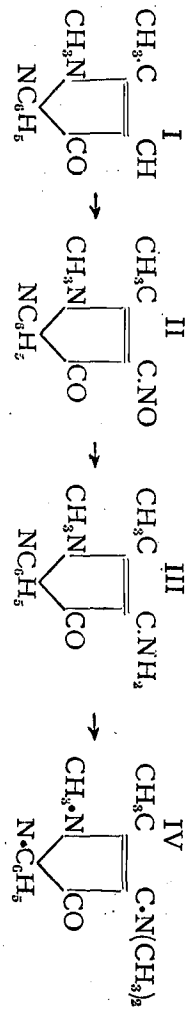
三、第五節アンチピリンの合成法に於てクノル氏本來の方法は第一加壓器を使用せざるべからざること第二加壓の際ヨードメチールの損失を來たすこと第三ヨードの回收容易ならざること第四製品の精製に注意せざれば貯藏中變色する等操作上各種の不利益を伴ふか故に工業的方法として本法を推奨し難きこと

四、之れに反し小官等の考案せる新合成法即ち二メチール硫酸と共に單に熔融する方法は第一製薬上最も忌むべき加壓器の使用を避くること第二操作の簡單なること第三製品の精製容易にして貯藏中變色せざる等の特點あるか故に工業的方法として最も有利なること

然れども如何せん基本原料たる酒精の課税せらる、外二メチール硫酸の製造に要する發煙硫酸の醋造は本邦に於て最も經濟的に製出せらるゝに拘らす其市價未だ不廉なる等の理由あるか爲め試製せるアンチピリンの一封度の價格十圓六十五錢に上り現市價に對比せは約二倍の高價となる爲め今直に此製造法を營利的製業者に推薦し得ざるは最も遺憾とする所なれども將來製薬工業勃興するの機運に再會しアンチピリン製造事業の計畫せらるるに當りては上記研究成績の有益なる参考資料たるへきは小官等の深く信して凝はざる所なり尙ほ本報告中所載の醋酸エステルアセト醋酸エステルフェニールヒドラチンピラツオロン等は何れも皆中間原料にして工業薬品又は化學試験薬として用途頗る多きか故に本報告中に詳記して聊か當業者の參考に供せり

附　　ピラミドンの製造試験に就て

ピラミドンはアンチピリンの如く解熱鎮痛の目的に使用せられ其效果アンチピリンの約三倍に該當するものと稱せらる而して本品を製造するにはクノル氏及其共同者に依て指示されたる方法中獨逸特許第九〇九五九號及第九一九〇四號法は左の化學式に従ひ



先つニトロゾアンチピリンを製し次に之を亞鉛と醋酸とにて還元し該還元成績物にベンツアルデヒドを加へ茲に生成せるアミノアンチピリンを特にベンチリデン化合物に誘導し更に之を分解してアミノアンチピリンとなし然る後之をヨードメチールと共に加壓してピラミドンを製造する方法に係り現今専ら有利の方法として普く知らるゝものなりと雖も小官等の調査する所に據れば製造工程の各部に互り不備の點頗る多くして到底問題となすに足らざるを發見したり其後氏等は獨逸特許一四四三九三號竝一一七二四號を追加しピラミドンの製造工程に多少の改良を施したれども此等の方法を以てするも尙ほ満足すべき結果を得難く究極ピラミドン製造法は根本的に調査研究するの止むなきことを認めたり

小官等は比較研究の結果先つ常法に従ひアンチピリンよりニトロゾアンチピリンを製したれども次の工程に於ては電氣還元の様式を應用して之をアミノアンチピリンに變し遂て之をニメチール硫酸に作用せしめてピラミドンを製出する方法を案出せり以下本製造の各

工程に就き其梗概を述ふるに左の如し

ニトロゾアンチピリン製造

アンチピリン一〇〇瓦を取り二倍半の水に溶解し之に別に亞硝酸曹達三七瓦を七倍の水に溶解したるものを加へ冷却しつゝ之に稀硫酸約三〇〇瓦を注加す然るときはニトロゾアンチピリンは青色の沈澱となりて析出するか故に壓漉し且つ洗滌す其收量は乾燥状態に於て少くとも一〇〇瓦なり

アミノアンチピリンの製造

前記ニトロゾアンチピリン四〇瓦を稀薄なるナトロン液(五%二五立中に懸垂しつゝ左に説明せる電解装置に依り還元を行はゞ約五時間にしてニトロゾアンチピリンはアミノアンチピリンに變す此還元液を分液漏斗に取りクロロフォルムと共に振盪し該クロロフォルム液を蒸餾し残留物を酒精を用ひ再結晶せしむるときは不廉なるベンツアルデードを使用することなくして直にアミノアンチピリンの結晶を得其收得量は理論上の約六〇%に該當すれども尙研究の餘地あるものと思ふ

電解装置の説明

當所に於て目下使用しつゝある還元用電解装置は直徑一六・八糎深さ三一・五糎の陰極板を兼ねたる銅製壺及直徑一一・五糎高さ二七糎の素焼製隔膜より成り陽極板として鐵板を隔膜内に挿入す

而して本装置を使用するに當りては先づニトロゾ化合物を懸垂せるアルカリ性溶液を隔膜

の外部に次に苛性ナトロン滷汁(二五—三〇%)を其内部に容れ此内に陽極板を浸漬せしめて後一〇〇平方糎に對し三アンペア(電壓約九—一—ヴォルト)の密度に於て電流を通するものとす

ピラミドンの合成法

小官は目下甲乙二法を研究しつゝあり即ちアミノアンチピリンを單に二メチール硫酸と共に加熱することアンチピリン合成法の如し乙アミノアンチピリン及二メチール硫酸の混合物をメチールアルコホルに溶解し之に煨性石灰若くは苛性ナトロン等固形アルカリを加ふるものなり而して此等試験成績に就ては試験完了の際後日詳細を報告することゝなすべし

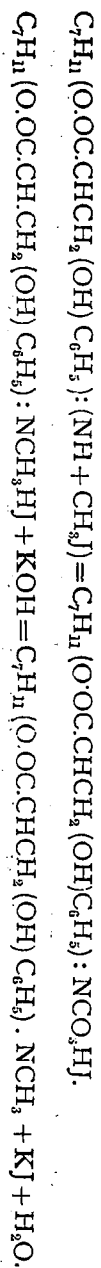
本報告に就ては小官等の外元當所技手鳥居長治及元囑託村澤三郎兩氏干與せるものとす

大正十一年八月

一九 硫酸アトロピン製造試験成績(追補)

技 師 柳 澤 秀 吉

莨菪根の有効成分に就ては従来ヒヨスチアミン、アトロピン及スコポラミンを含むとして知られたれども小官の研究に據ればノールヒヨスチアミン (nor-Hyoscyamin) 及ノールアトロピン (nor-Atropin) を検出したり此ノール化合物は共にトロバ酸 (Tropasäure) 及ノールトロピンより成る一種のトロパイン (Tropine) にして $C_{16}H_{21}O_2N$ なる化學的集成を有する同質異性體に屬し其關係は恰もヒヨスチアミンとアトロピンに於けるか如くノールヒヨスチアミンは轉化せられてノールアトロピンに變ず而してノール化合物は第二級アミン鹽基に屬し之にヨードメチール及アルカリを作用せしむればアトロピンを化成すること左の如し

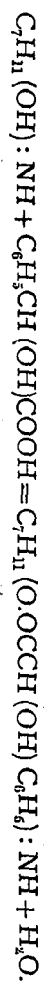


次に莨菪根より検出したる各鹽基の溶融點を列擧し比較對照すれば左の如し

	游離鹽基	金 複 鹽	硫 酸 鹽	萆 酸 鹽
ヒヨスチアミン	一〇八・五度	一六九度	二〇九度	一七六度
ノールヒヨスチアミン	一四〇・五度	一七八度	二四九度	二四五度
アトロピン	一一七・五度	一三九度	一九四度	一九七度
ノールアトロピン	一一三・〇度	一五七度	二五七度	二四七度
スコポラミン	五九・〇五度 五六・〇度	一九八度 二〇八度		

ノールヒヨスチアミン及ノールアトロピンの硫酸鹽並に羧酸鹽は何れも皆酒精に殆ど溶解せざるか故にアトロピン製造の目的を以て實際に之を分離せんにはヒヨスチアミン、ノールヒヨスチアミン、アトロピン並にノールアトロピンより成る複雑なる混合物を其儘轉化して簡單なるアトロピン及ノールアトロピンの混合物に變し其硫酸鹽の乾燥せるものを酒精に溶解し難溶性の硫酸ノールアトロピンとして抽出すへし

ノールヒヨスチアミン或はノールアトロピンを苛性アルカリ液と共に熱して分解するときはノールアトロピン(nor-Tropin)を得へし之にマンデル酸(Mandelsäure)を鹽酸と共に作用せしむるときはホモアトロピンと同型の新しき腫孔散大藥を製造することを得其化學式を示せば左の如し



右の腫孔散大藥は化學上オキシトルイルノールトロペイン(Oxytoluyl nor-tropin)にして小官は之をホモノールアトロピン(Homonoratropin)と命名せり之に就き未だ完全なる藥理學上の實驗を経されどもホモアトロピンと異なる點左の如し

游離鹽基の熔融點	ホモノールアトロピン	ホモアトロピン
プロム水素酸鹽の熔融點	一三三度	九八・五度
鹽化金複鹽の熔融點	一八三度	一一二・〇度
	一八六度	一七五・〇度

右は小官の研究に係るものの梗概にして硫酸アトロピン製造法の追補を左の諸項に分ちて記述すへし

一、ノールアトロピンの分離抽出

- 二、ノールアトロピンを以てアトロピンの合成的製造
- 三、プローム水素酸ホモノールアトロピンの合成
- 四、プローム水素酸ホモアトロピンの合成
- 五、鹽酸トロバコカインの合成的製造
- 六、プローム水素酸スコボラミンの製造

一、ノールアトロピンの分離抽出

大正五年六月十四日官報報告第三ヒヨスチアミンをアトロピンに轉化する方法の條中に詳述せる如く乾燥ヒヨスチアミン一五〇瓦を純アルコホル七五〇瓦に溶解し之に粉末苛性オトロン三瓦を純アルコホル七五〇瓦に溶解したるものを加へ室温に於て一時間放置し爾後乾燥炭酸瓦斯を通して析出する炭酸曹達を去り其濾液を減壓蒸餾に附し全量約二〇〇瓦となし冷後之に六倍の水を加へ析出せしめたるアトロピンを水洗し且つ注意して石灰上に乾燥すれば粗製アトロピン一三〇瓦を得へし

右粗製アトロピン中にはノールアトロピンの全部を保有するか故に之に就き同報告第四アトロピン精製の條に於て述べたる如く十倍量のアルコホルに溶解し計算量の硫酸にて中和したる後蒸餾してアルコホル分を回収し殘留物を純アセトンにて煮沸し之に附着する雜分を浸出し去ること二回にして爰に得たる稍々精製せられたる乾燥硫酸アトロピン混合物を約四倍量の熱酒精に溶解すへし然るときは難溶性の硫酸ノールアトロピンは白色針狀の結晶となりて殘存せらる依て之を濾過し此不溶性の物質を酒精にて充分に洗滌し且つ乾

燥す其收量約二三瓦にして苦味なく攝氏二五〇度以上にて熔融す而して硫酸アトロピンは濾液中に存するものなり

若しノールヒヨスチアミンを得んと欲すれば粗製ヒヨスチアミンを酒精に溶解し蓚酸の酒精液にて中和し暫時放置すへし然るときは蓚酸ノールヒヨスチアミンは白色針狀の結晶となりて析出せらるるものとす

二、ノールアトロピンを以てアトロピンの合成的製造

前條の如く分離抽出したる硫酸ノールアトロピン二三瓦を水に溶解し之に強アムモニア水を加へアルカリ性となしクロロフォルムを用ひ振盪して後該クロロフォルム液を分取し之に金華糖メチール九瓦を注加し還流冷却の下に煮沸すること半時間の後其冷液を稀薄苛性ナトロン涵液と共に強く振盪し下層のクロロフォルム液を分取し之を硫酸含有の水にて中和しつゝ再び振盪して上層の水溶液を取り之に炭酸カリ飽和液を注加してアトロピンを析出せしむ而して之より硫酸アトロピンを製造するには前回報告の如く行ふへし

三、ブローム水素酸ホモノールアトロピンの合成

硫酸ノールアトロピン五〇瓦を三倍量の酒精に溶解し之に苛性ナトロン二五瓦及等分の水より成る混合物を加へ水浴上に於て半時間煮沸したる後アルコホル分を回収し殘留物クロロフォルムにて溶取し該クロロフォルム液を蒸餾すればノールトロピンを殘留すへし其收量一三瓦なり

右ノールトロピン一三瓦をマンデル酸一三瓦及少量の水と共に克く混和し此混和物を攝氏

一〇度内外の油浴内に熱しつゝ鹽酸瓦斯を一時間劇しく通して後水に溶解しアムモニア性となしクロロフォルムにて振盪し生成せられたるオキシトルイールノールトロペインを溶解し該クロロフォルム液をブローム水素酸にて中和しつゝ再び振盪し水溶液を減壓蒸餾に附し其殘留物を酒精より結晶せしむればブローム水素酸ホモノールアトロピンを得へし

四、ブローム水素酸ホモアトロピンの合成

アトロピン三〇瓦を三倍量の酒精に溶解し之に就き前條のホモノールアトロピンと全く同一法に依り先つトロピン(Tropin)を製し次にマンデル酸及水の混合物を鹽酸にて處理し最後にブローム水素酸ホモアトロピンを製造すへし

五、鹽酸トロバコカインの合成的製造

アトロピンを前述の如く分解して得たるトロピンを石灰上に充分乾燥し其二〇瓦を少許の純アミールアルコールに溶解し之に金屬ナトリウム一〇瓦をアミールアルコール二〇〇瓦中に溶解したるものを加へ還流冷却装置を施し二時間半煮沸し爾後未だ全く冷却せざる間に硫酸含有の水四〇瓦を注意して加へ微弱酸性となし其儘之を水蒸氣蒸餾に附しアミールアルコールを去り茲に殘留する酸性の水溶液を蒸發濃縮し其冷液に苛性ナトロン鹼液を加へ強アルカリ性となしクロロフォルムと共に振盪し該クロロフォルム液を蒸餾すれば化生せられたるプソイドトロピン(Pseudo-Tropin)を得へし次に之を石灰上に乾燥したる後ベンツォールに溶解し一倍半のベンツォイルクロリドを注加し放置するときは爰に簡單なる附加成績物として麻醉性なきベンツォイルクロリドプソイドトロピンより成る一種の鹽類

を化生し白色結晶となりて全部析出せらるるか故に之を濾取し水に溶解して稍々多量のエーテルと共に振盪しつゝ之に炭酸カリ飽和液を注加しアルカリ性となし再び強く振盪す此際上記の附加物はペンツォイルブノイドトロバコイン即ちトロバコカインとなりて強き麻醉性物質に變しエーテル中へ移行すへし依て之を蒸餾しエーテルを去り其殘留物を石灰上にて充分乾燥す爰に其變化を示せば左の如し



右トロバコカインを乾燥鹽酸含有のアルコホル液にて中和し水の混入を避けつゝ之にエーテルを注加すれば鹽酸トロバコカインは白色の結晶となりて折出せらる依て之を濾取し酒精より再結晶せしむ

六、プロロム水素酸スコポラミンの製造

前回報告第二總アルカロイドの製出の條下に説明したるか如くスコポラミンはヒヨスチアミンを去りたるエーテル性母液中に移行するか故に之を鹽酸含有の水と共に振盪し上層のエーテルを去り再び新鮮なるエーテルを注ぎ重炭酸曹達にてアルカリ性となし強く振盪すへし然るときはスコポラミンのみはエーテル中に移行す依て之を蒸餾してエーテルを去り其殘留物をプロロム水素酸にて中和し放置すれば無色にして巨大なるプロロム水素酸スコポラミンを析出するか故に酒精より再び之を結晶せしめ精製し粉末状のものとなすへし

大正十一年十月二十五日

二一〇 フォスゲン製造試験成績

附 炭酸グアヤコール製造試験成績

技師 今野 運治

技手 大山 卯三郎

フォスゲンは染料醫藥及軍需品の原料として缺くへからざるものなれども本邦に於ては未だ工業的に製造せらるるに至らず

當所に於ては夙に其製造法に就て調査し既に炭酸クレオソート及炭酸グアヤコール製造試験成績報告(大正五年六月)中に其製造成績を發表せり

爾來其改良試験に従事しつつありしか最近に至りて好成绩を挙げ得たるを以て茲に再び其成績を報告せんと欲す

本報告は主としてフォスゲンの製造に就て記述し之を使用して製出し得べき炭酸グアヤコールの製造試験を本文の末尾に附して報告す

前回の報告に於ては骨炭を觸媒として燃焼爐を使用し高温度に於て作用せしめたるか其後の實驗によりて觸媒は必ずしも骨炭たるを要せず植物炭を以て優に之に代用し得べく又反應の温度は一〇〇度以下の低温にても充分なることを知れり要するに本成績の主要なる點は植物炭を使用し低温に於てクロール及一酸化炭素を作用せしむるにありてクロールは

保土ヶ谷曹達工場にて製出の液體クロールを、一酸化炭素は大正五年六月官報登載の炭酸ク
レオナイト及炭酸グアヤコール製造試験に於て使用したるものと同一方法によりて得たる
ものを使用したり

並にフオスゲンの製造試験を記述すること左の如し

第一章 觸媒の製造及試験

第二章 フオスゲンの製造

第三章 炭酸グアヤコールの製造

第一章 觸媒の製造及試験

觸媒として骨炭又は植物炭を使用せり

(イ) 骨炭の製法

新鮮なる牛骨を搗碎し之を砂と混合して坩堝中に埋め熔爐中にて焼きたる後鹽酸を以て
温浸し水にてよく洗滌し猶一回前同様處理す冷後砂中より取出したる骨炭は乾燥クロール
の氣流中に於て熾灼赤熱す斯くして得たる骨炭を小碎片となし不純物を篩去してU字管に
充填す

(ロ) 植物炭の製法

植物炭として市販の檜炭松炭又は當所にて製したる杉炭を使用し骨炭の場合と同様に鹽
酸にて温浸し水洗して砂と混和し坩堝中に紅熾し冷後全く骨炭と同様に處理す
觸媒として使用せる植物炭中杉炭を用ひたる場合成績最も良好なりしを以て此場合に化

生したるフオスゲン ($\text{COCl}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{KCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) を一定量の定規アルカリ液中に通し右の反應に基く中和量よりフオスゲンの生成量を算出し骨炭の場合に於ける生成量との比較試験を試みたるに其成績左表の如し

骨炭を使用したる場合のフオスゲン生成率

同	第 一	第 二	第 三	第 四	第 五	合 計	平 均
同	同	同	同	同	同	同	同
數	五〇〇〇	五〇〇〇	五〇〇〇	五〇〇〇	五〇〇〇	二五〇〇〇	五〇〇〇
定規カリ液(珪)	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇
中和に要すへキフオスゲンの計算量(立)	六・七〇	六・八〇	六・五〇	六・七〇	六・五〇	三三・二〇	六・六四
中和に要したるフオスゲンの量(一酸化炭素の容量より計算す)(立)	八三・五	八二・三	八六・一	八三・五	八六・一	四一四・三	八四・三
フオスゲン生成率(容量%)							

杉炭を使用したる場合のフオスゲン生成率

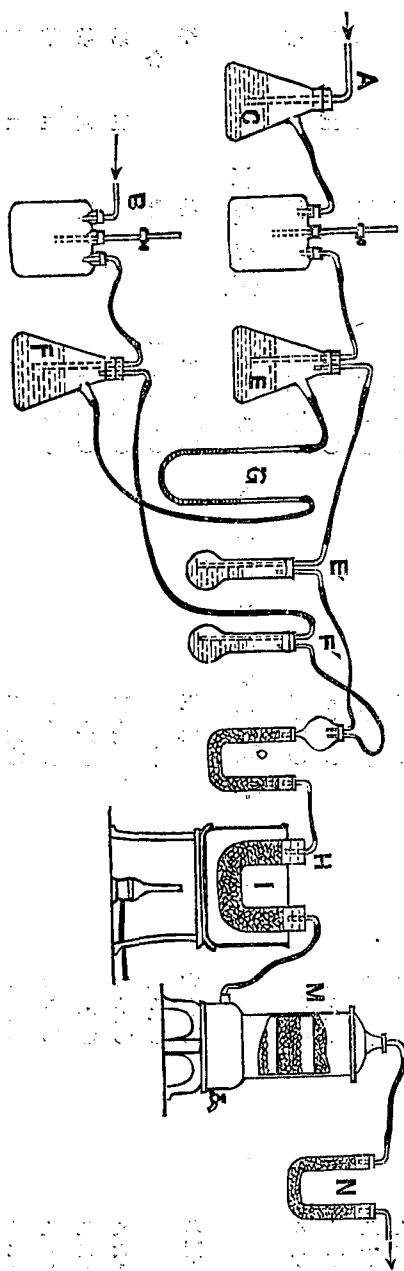
第 一	第 二	第 三	第 四	第 五	合 計	平 均
同	同	同	同	同	同	同
五〇〇〇	五〇〇〇	五〇〇〇	五〇〇〇	五〇〇〇	二五〇〇〇	五〇〇〇
五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇	五・六〇
六・五〇	六・八〇	六・九〇	六・五〇	六・五〇	三三・二〇	六・六四
八六・一	八二・三	八一・一	八六・一	八六・一	四一四・三	八四・三

一酸化炭素一容はフオスゲン瓦斯一容を生ずるを以て右表中定規カリ液五〇〇〇珪を中和したるフオスゲンの量は一酸化炭素の容量を以て示せり

右の結果により本試験に於ては専ら廉價なる杉炭を使用することとせり

第二章 フォスゲンの製造

フォスゲンの製造には第一圖に示すか如き装置を使用せり即ち圖中Cはナトロン鹼液を容



れたる瓦斯洗滌装置にして一酸化炭素中に混有せる二酸化炭素を吸収せしむE Fは濃硫酸を入れたる瓦斯洗滌乾燥装置Hは湯浴中に浸せる硝子製U字管にして内部に觸媒を容るMは反應に與らざるクロール瓦斯を吸収すべき金屬アンチモンを充填せる鉛製の塔形装置N及OなるU字管は鹽化カルチウムを容れNは後部より來るべき濕氣を防ぐ装置なり此装置を使用するには先つIなる湯浴の下部にある瓦斯燈に點火して湯浴を約六〇度以上に熱したる後Aより一酸化炭素Bよりクロール瓦斯を導入す此際兩瓦斯の混和は絶對的同容積と

硫化炭素を加へ振盪せるに着色することなきを以て見ればクロールはアンチモン塔に依り完全に除去せらるるものとす

斯くして得たるフオスゲン瓦斯は氷及食鹽の起寒劑を以て強く冷却して液化せしむ此の液化には簡單に第二圖の如き裝置を使用したり圖中Aはフオスゲン瓦斯導入口にして鉛製蛇管Bに接続す此の蛇管は外面に厚き羅紗を貼付したる亞鉛引鐵板製槽中に裝置し此槽内に氷水を充滿して蛇管を冷却す蛇管の一端は其直下にある第二の亞鉛引鐵板製槽中にある分液漏斗型硝子器中に導く第二第三第四槽は全く同型にして第四槽内の硝子器は下部に活栓aを有し第二第三槽内の硝子器はその下端を延長して細口となす第四槽内の硝子器の上側部にcなる小開口を有す第五槽は硝子製槽にして内部に劃度せる分液漏斗を裝せり而して第二槽より第五槽に至る内部硝子器の接続は便宜上ゴム栓を用ひたり操作中第二第三第四槽は氷及食鹽混合の起寒劑を以て強冷するものとす先づAより導入されたるフオスゲン瓦斯は鉛製蛇管中にて充分に冷却されて第二槽中の硝子器に進む此際外部の強冷によりて一部液化し尙ほ下槽の硝子器内に進むに當りてはフオスゲン瓦斯硝子器の下端細口より放散し爲めに温度下降して自ら液化し第四槽内の硝子器に達するに及むては殆ど全く液化するものとす又本試験に於ては三個の硝子器を連結して實驗したれども其の數多きに從ひ液化の完全なるは言を俟たず而して液化せざる瓦斯體は凡て第四槽硝子器上側部の小開口cより逸散せしむ此際若し液化せざるフオスゲンを定量せんとする場合には其の先端を定規カリ液の一定量を盛れる容器中に押入し中和したるアルカリ量より之を算出す

斯くして得たる液化フォスゲンは悉く第五槽分液漏斗中に移して容量を計り水及食鹽を以て豫め零度以下に冷却せる鐵製過壓罐の口栓を開きて分液漏斗の下端とゴムソケットを以て連結し活栓bを開きて液を流入せしめ口栓を閉鎖して貯藏す

右の方法に依り杉炭を觸媒として得たる液體フォスゲンの收得量及之を基礎として收得率を計算せる成績は左表の如し

第一表 (フォスゲンの收得量を示すもの)

回数	一酸化炭素 使用量(立)	同上を重量(瓦) にて示せるもの	液體フォスゲ ン得量(銜)	同上を重量(瓦) にて示せるもの	液化せざるフォス ゲンの得量(瓦)
第一回	一七〇・〇	二二二・六	三七〇・〇	五五二・〇	九〇・八
第二回	一四五・〇	一八一・三	三五〇・〇	五二二・二	一六・一
第三回	一三五・〇	一六八・八	三二〇・〇	四七七・四	二四・六
第四回	一四〇・〇	一七五・一	三〇〇・〇	四四七・六	八四・四
第五回	一三〇・〇	一六二・六	三〇〇・〇	四四七・六	二五・〇
平均	七二〇・〇	九〇〇・四	一六四〇・〇	二四四六・八	二四一・〇
合計	一四四・〇	一八〇・一	三二八・〇	四八九・四	四八・二

第二表 (前表を基礎としてフォスゲンの收得率を示すもの)

回数	前表一酸化炭素よ り得べきフォスゲ ンの計算量(瓦)	液體フォスゲ ン得量(瓦)	液化せざるフ ォスゲンの得 量(瓦)	液體フォスゲ ンの得量率 (%)	液化せざるフ ォスゲンの得 量率 (%)	總得量率(%)
第一回	七五一・一	五五二・〇	九〇・八	七三・五	一一・一	八五・六
第二回	六四〇・六	五二二・二	一六・一	八一・五	二・五	八四・〇
第三回	五九六・四	四七七・四	二四・六	八〇・〇	四・一	八四・一
第四回	六一八・七	四四七・六	八四・四	七二・三	一三・六	八五・九
第五回	五七四・五	四四七・六	二五・〇	七七・九	四・四	八二・三
合計	三一一・三	二四四六・八	二四一・〇			

平均 六三六・三 四八九・四 四八・二 七七・〇 七三 八四・三

前記第一表中一酸化炭素一立の重量は一・二五〇四瓦として計算し液體フォスゲンの重量は零度に於ける容積に比重一・四九二を乗して示したるものとす又液化せざるフォスゲンの重量は第一章に詳記せると同様の方法に依り第二圖cより逸散する瓦斯を定規カリ液中に通し其中和量より算出し第二表中收得し得へきフォスゲンの計算量は使用したる一酸化炭素の全部がフォスゲンに化生したるものとして計算したる理論量とす而して得量率の著しく異なるは操作中冷却程度の不同に基因するものとす

右表に就て見れば四八九・四瓦の液體フォスゲンを製造するには一酸化炭素一四四立及約同量のクロール瓦斯を要し理論数の七七%に該當す而してフォスゲンの總得量は理論数の八四・三%に相當するか故に總得量に對する液體フォスゲンの生成率九一・三%なり

フォスゲン製造に要する原料の數量及價格

品名	數量(量)	價格(圓)	單價(圓)	備考
石粉(炭酸カルチウム)	三・九五四	〇・三一六	〇・三〇〇	
木炭末	〇・七六六	〇・〇七一	〇・三五〇	一酸化炭素
クロール	一一・一八一	二・四三六	〇・二一〇〇	一〇〇〇立を得
クロール	一〇〇・〇〇〇	九・〇二七	一・三〇〇〇	封蓋
合計		一一・八五〇		鐵製過壓罐入壓搾液化クロール

右表によれば一酸化炭素一〇〇〇立、クロール一〇〇〇立より七七%即ち三四八八九瓦の液體フォスゲンを生成し之に要する原料價格を合算するに十一圓八十五錢となるを以て液體フォスゲン一封度に對しては一圓五十二錢八厘原料藥品を要す

第三章 炭酸グアヤコールの製造

以上の方法に依りて化生せしめたるフオスゲン瓦斯を應用し當所に於て合成したる粗製グアヤコールを原料として炭酸グアヤコールの試製を大正五年六月官報登載の炭酸クレオンート及炭酸グアヤコール製造試験成績報告の方法に據りて施行したるに次の如き好成績を示したり

炭酸グアヤコール製造試験成績 (骨炭及植物炭使用)

回数	粗製グアヤコール	苛性曹達	一酸化炭素	骨炭	植物炭	粗製炭酸グアヤコール	精製炭酸グアヤコール	得量率
第一回	一〇〇・〇	三五・〇	一三・〇	立	植物炭	九四・〇	八八・〇	七九・六
第二回	一〇〇・〇	三五・〇	一三・〇	以下同断		九四・〇	八八・〇	八二・二
第三回	一〇〇・〇	三五・〇	一三・〇			九七・五	八八・八	七九・六
第四回	一〇〇・〇	三五・〇	一三・〇			九七・五	八八・八	八一・〇
第五回	一〇〇・〇	三五・〇	一三・〇			九三・〇	九五・〇	八六・〇
合計	五〇〇・〇	一七五・〇	六五・〇			一〇二・〇	八九・二	八〇・七
平均	一〇〇・〇	三五・〇	一三・〇			九九・五	八八・八	八一・六

右表に據れば一〇〇瓦の粗製グアヤコールより約九〇瓦の精製炭酸グアヤコールを製し得べくグアヤコールより計算せば其得量は約八一％に該當す

大正十二年二月

一一一 ピラミドン製造試験成績追補

技 手 神 尾 眞 澄
囑 託 白 井 德 嗣

ピラミドン製造試験に關しては曩に獨乙特許方法と比較研究し更に當所に於て他の方法を案出せり梗概は大正十一年十月二十七日の官報に於てアンチピリン製造試験報告に附して報告せり

爾來其製造法の各工程に就き研究を續行したるに漸次良好の成績を擧ぐるに至りしを以て茲に再ひ之れを報告せんと欲す

第一回の報告を改良したる點は左の如し

第一工程に於てニトロゾアンチピリンを製造し結晶を集收し之を乾燥したる後次の工程に移りたるを改めアンチピリンのニトロゾ化後直に之を電解液に投入して第二工程に移れり
第二にはアミドアンチピリンの製造に於て特に觸媒の使用に就て研究しセニエツト鹽の本電解還元を以て適當なりと認めたり之か爲め電流通過によるカソード板の銅水素化を防禦し従て純良なる製品を得るに至れり製造試験を左の三章に分ちて記述すへし

一、ニトロゾアンチピリンの製造

二、アミドアンチピリンの製造

三、ピラミドンの製造

一、ニトロゾアンチピリンの製造

アンチピリン一二〇瓦を水一〇〇瓦の中に溶解し別に亞硝酸曹達四五瓦を温水一五〇瓦に溶解し共に之を冷却し内容約二立のペーヘルに入れ良く混和し外側を氷にて冷却し攪拌しつゝ分液漏斗より一〇%硫酸三五〇瓦を少量宛徐々に注加すへし然る時はニトロゾアンチピリンは爽快なる青色の粉末となりて析出す反應終結を告ぐれば水を加へて全量を約一五立となし攪拌して液中存在の亞硝酸瓦斯を驅逐し直に第二工程の電解液と混合すへし若し此の得量を知らんと欲せばヌツチェ上に水を以て洗滌しつゝ吸引濾過し後自然乾燥若くは低温に於て乾燥せしむへし

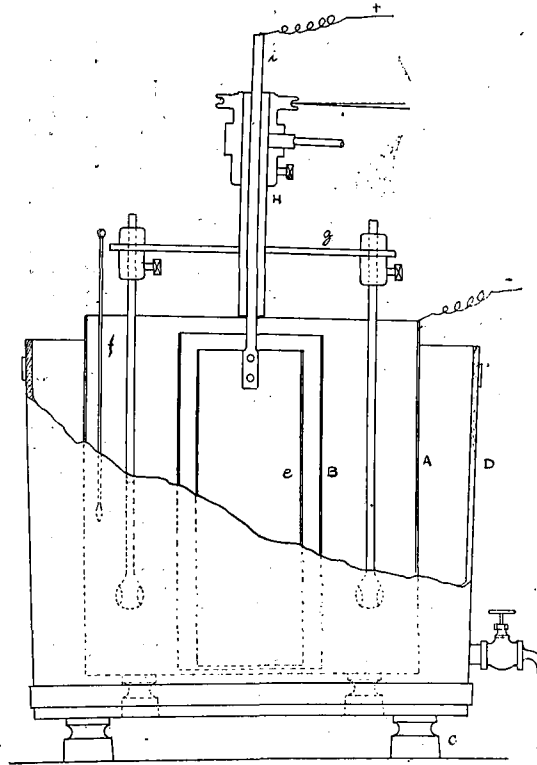
參考の爲め其成績を記載せば左の如し

ニトロゾアンチピリン製造試験成績表

回数	アンチピリン 數	亞硝酸ナトリ ウム	硫酸(一〇%)	ニトロゾアン チピリン得量	得 量%
第一回	一一〇・〇	四五・〇	三五〇・〇	一二六・〇	九一・〇
第二回	一一〇・〇	四五・〇	三五〇・〇	一二九・〇	九三・〇
第三回	一一〇・〇	四五・〇	三五〇・〇	一二六・〇	九一・〇
第四回	一一〇・〇	四五・〇	三五〇・〇	一二七・〇	九二・七
第五回	一一〇・〇	四五・〇	三五〇・〇	一二七・〇	九一・七
合計	六〇〇・〇	二二五・〇	一七五〇・〇	六三五・〇	九一・七
平均	一二〇・〇	四五・〇	三五〇・〇	一二七・〇	九一・七

二、アミドアンチピリンの製造

電氣分解によりてニトロゾアンチピリンを還元してアミドアンチピリンを製造するには普通の隔膜法を採用し左に記載するか如き装置を用ひたり



先づ直徑二二糎高さ三〇糎の銅製圓筒器の外面に絶縁ワニスを塗布し之をカソード室となし其内に直徑一一糎高さ二八糎を有する圓筒形素焼をアノード室として安置すへし而して此隔膜用素焼圓筒は機械的に電解液を保持し化學的に耐アルカリ性にして而かも電氣的にイオンの移動を全たからしめ其質は絶對的に金屬類を含まざるものを選択して用ゆへし

今前述せしものを直徑三二糎高さ三四糎の碍子足を有する木製桶内に安置しアノード室に三〇%ナトリウム鹵液二三〇〇瓦及アルカリ電解に於ては陽極の酸化作用を防止する爲經濟的安價なる直徑一〇糎高さ二七糎の圓筒形鐵板に小孔を穿ちたるものを浸漬しカソード室には五%ナトリウム鹵液三五〇〇瓦及び觸媒としてセニエツト鹽一〇瓦アンチピリン一二〇瓦よりニトロゾアンチピリンを製

造したる溶液全體を入れ且溫度測定用として寒暖計を挿入し電解液の均一を計り極板に良く接觸せしむる爲めラーベル氏式攪拌器を陰極室に備へ其中心は直徑一糎を有する中空にして其中に硝子管を挿入し其内部を通して陽極室より出する銅線を外に導き出す様装置すへし尙ほ木製桶中には水を充滿し注意して溫度を二〇度以下に保持せしむ而して陰陽兩極板を電源(電動發電機又は蓄電池)にBS十番線(切斷面積一〇三八〇サーキラーミル)を以て連結し電流計及電流調整器を其回線に直列に電壓計を電解液及極板と並列に接続すへし

斯くの如く装置したるものに攪拌器は別に小單相交流モーターを以て廻轉しつつ電壓一〇ボルト電流密度一〇〇平方糎に付二三アンペアの割合にて二四〇アンペアを五時間通すへし其始めに於ては發生機水素吸收良好なれども漸次電解液の電導度減少すへしされは電流密度を一定に保持せんとせは勢ひ電解壓上昇し時間の經過に從て放散せる遊離水素量増加し抵抗も亦増加して銅極板黒色を帶ふるに至る由て觸媒を用ふれば先づ銅板の黒變するを防禦し且つ抵抗の増加を減少し爲めに溫度の上昇を少なからしめ電解液の黒變を豫防し得るものなり斯くして其時間の後還元完了せば其液を迅速に一度濾過し分液漏斗に移し之にクロ、フォルムを加へ振盪しクロ、フォルム分を分取し無水炭酸ナトリウムにて脱水すへし斯くして得たるものを内容一立半の枝付コルペンに入れ水浴上にて蒸餾しクロ、フォルムを回収す然る後アルコホル五〇瓦を加へて少しく温め他器に移して結晶せしむ其熔融點一〇九度を示せりアミドアンチピリンは乾燥状態にては安定なれども溶液として存するときは變化し易きか故にニトロゾアンチピリンより電解に移る作業及び結晶採集の操作に於て

迅速を缺く時は其得量に大なる影響を及ぼすものなれば注意を要す

アミドアンチピリン製造試験成績表

	アンチピリン	セニエツト鹽	ナトロン液 (5%)	クロ、フォ	アルコール	アミドアンチピリン得量	アンチピリンに対するアミドアンチピリンの得量%	同收クロ、フォルム
第一回	一二〇・〇 _瓦	一〇〇・〇 _瓦	三、五〇〇・〇 _瓦	四五〇〇・〇 _瓦	五〇〇・〇 _瓦	八八・〇 _瓦	六八・〇%	三八〇・〇 _瓦
第二回	一二〇・〇	九・五	三、四〇〇・〇	四〇〇〇・〇	五〇〇・〇	八六・〇	六六・五%	三三〇・〇
第三回	一二〇・〇	九・五	三、七〇〇・〇	四三〇〇・〇	五〇〇・〇	八六・〇	六六・五%	三七〇・〇
第四回	一二〇・〇	九・五	三、三〇〇・〇	四五〇〇・〇	四五〇・〇	八七・〇	六七・二%	三九〇・〇
第五回	一二〇・〇	一〇〇・〇	三、六〇〇・〇	四二〇〇・〇	四五〇・〇	九〇・〇	六九・六%	三五〇・〇
第六回	一二〇・〇	九・五	三、四〇〇・〇	五〇〇〇・〇	五五〇・〇	八九・〇	六八・一%	四二五・〇
第七回	一二〇・〇	一〇〇・〇	三、五〇〇・〇	四三〇〇・〇	五五〇・〇	九〇・〇	六九・六%	三六〇・〇
合計	八四〇・〇	六七五	二四、四〇〇・〇	三、〇八〇・〇	三五〇・〇	六一六・〇	—	二、五六〇・〇
平均	一二〇・〇	九・六	三、四八五・〇	四四〇〇・〇	五〇〇・〇	八八・〇	六八・〇	三六五・七

本電解に於てアノード室に使用せしナトロン液は繰り返し使用に堪ゆるを以て右表に記載せず尚ほカソード室の母液も數回の使用に差支無く精製して其中の不純物を除去すれば電導度舊に復し再度の使用に堪ゆるものなり

電解作業試験成績表

	兩極間の電壓	電流量	時間	温度	電流能率	得量
第一回	一〇・〇 _{ボルト}	二五・〇 _{アマ}	五・〇 _{時間}	二〇・〇 _度	五〇・一%	八八・〇 _瓦
第二回	一〇・五	二三・〇	五・〇	二三・〇	五六・四	八六・〇
第三回	一〇・三	二六・〇	四・五	二一・〇	五二・四	八六・〇
第四回	一〇・二	二五・〇	四・五	二三・〇	五六・五	八七・〇
第五回	一〇・〇	二二・〇	五・五	二五・〇	五一・八	九〇・〇
第六回	一〇・〇	二一・〇	五・五	二〇・〇	五四・三	八九・〇

第七	同	一〇〇	二五〇	四・五	二三〇	五一・七	九〇〇
平均	均	一〇・一	二三・八	四・九	二二〇	五三・三	八八〇

右表に於ける電流能率は酸水素の化學當量を電解するに要する電流量は九六・五四〇クロームなれば之をアムペーア數に換算すれば二六・八一六なれば二六・八アムペーア時として計算せしものなり而してアンチピリン一二〇瓦に對し電壓一〇ボルト電流二四アムペーア時間則ち一二キロワット時を消費して製品八八〇瓦を得たり故にアミノアンチピリン一封度を製造せんにはアンチピリン六一三・六瓦直流電力六一キロワット時を要す

三、ヒラミドンの合成

從來ピラミドンは先づニトロゾアンチピリンを製し次に之を亞鉛と醋酸とにて還元し該還元成續物にベンツアルデヒドを加へベンチリデン化合物となし更に之を分解してアミドアンチピリンとなし然る後之をヨードメチールと共に加壓して製造したりしが當所に於ては電解還元を應用しベンツアルデヒドを使用せずしてニトロゾアンチピリンより直にアミドアンチピリンを製造し更に本法に據るときはヨードメチールを用ふる場合の如き加壓器を用ゆるを要せずメチール硫酸を作用せしめてピラミドンを製造する方法を案出せり

即ち前記アミドアンチピリン五〇瓦をメチールアルコール二〇〇瓦と共に内容約一〇〇瓦の枝付蒸餾コルベン内に取り溶解し次にメチール硫酸八〇瓦を注加したる後尙ほ之に煨製石灰を粉末となしたるもの二五瓦を投入し壘口には還流冷却器を裝置し且つコルベン

の枝管の端を木栓にて閉し該コルベンを水浴上に致し約一時間煮沸すへし煨製石灰を注加したる際未だ加熱せざるに自ら反應熱を起して盛んに沸騰するを以て注意するを要す
然る時は曇に生したるアミドアンチピリン及ヂメチール硫酸より成れる抱合物は石灰上に作用して茲にピラミドンを生成す

斯くして反應終らは先に装置したる還流冷却器を取り除き之に代ふるにゴム栓を以て固封し同時にコルベンの枝管を閉ちたる木栓を除去し常法に従ひ蒸餾して反應物中のアルコホル分を回収し其殘留物にペンツォール五〇〇瓦を以て三回に分ちて浸出を行ひピラミドンを抽出す

次に該ペンツォール液を集め蒸餾してペンツォールを回収し其殘留物を可及的少許のアルコホルを混和したる水三〇〇瓦にて溶取し少量の動物炭にて脱色を行ひ濾過し濾液を減壓蒸餾に附し濃厚となして結晶器に移しピラミドンを結晶せしむ

此結晶は尙幾分着色せるを以て五〇%アルコホル二〇瓦を加へ溶解し再結晶精製して日本藥局方に適するものを得へし

ピラミドン製造試験成績表

	アミドアンチピリン	ヂメチール硫酸	煨製石灰	メチールアルコール	ペンツォール	五〇%アルコホル	局方ピラミドン	アミドアンチピリンに對する%量
第一回	五〇・〇 瓦	八〇・〇 瓦	二五・〇 瓦	二〇〇・〇 瓦	五〇〇・〇 瓦	二〇・〇 瓦	四一・〇 瓦	七二・一
第二回	五〇・〇 瓦	八〇・〇 瓦	二五・〇 瓦	二〇〇・〇 瓦	五〇〇・〇 瓦	二〇・〇 瓦	四二・〇 瓦	七三・九
第三回	五〇・〇 瓦	八〇・〇 瓦	二五・〇 瓦	二〇〇・〇 瓦	五〇〇・〇 瓦	二〇・〇 瓦	三八・〇 瓦	六六・九
第四回	五〇・〇 瓦	八〇・〇 瓦	二五・〇 瓦	二〇〇・〇 瓦	五〇〇・〇 瓦	二〇・〇 瓦	三九・〇 瓦	六八・六

前記ピラミドンをアンチピリン一〇〇瓦よりの得量に換算すれば五八六四瓦となり其の
 量は四六・五%に當る以上の操作に於て各回に使用せしメチールアルコール二〇〇瓦及び
 ペンツォール五〇〇瓦より回收せられ得べき量を示せば左表の如し

	第五回	第四回	第三回	第二回	第一回	合計	平均
回收メチールアルコール _瓦	五〇〇	八〇〇	二五〇	二〇〇〇	五〇〇〇	二〇〇〇	四一〇
回收ペンツォール _瓦	二五〇	二〇〇〇	二五〇〇	一〇〇〇	二〇〇	二〇〇	四一〇
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇
第五回	五〇〇						七二・一
第四回		八〇〇					一
第三回			二五〇				
第二回				二〇〇〇			
第一回					五〇〇		
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇
第五回	五〇〇						七二・一
第四回		八〇〇					一
第三回			二五〇				
第二回				二〇〇〇			
第一回					五〇〇		
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇
第五回	五〇〇						七二・一
第四回		八〇〇					一
第三回			二五〇				
第二回				二〇〇〇			
第一回					五〇〇		
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇
第五回	五〇〇						七二・一
第四回		八〇〇					一
第三回			二五〇				
第二回				二〇〇〇			
第一回					五〇〇		
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇
第五回	五〇〇						七二・一
第四回		八〇〇					一
第三回			二五〇				
第二回				二〇〇〇			
第一回					五〇〇		
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇
第五回	五〇〇						七二・一
第四回		八〇〇					一
第三回			二五〇				
第二回				二〇〇〇			
第一回					五〇〇		
合計	二五〇〇	四〇〇〇	一、〇〇〇	二、五〇〇	一、〇〇〇	二、〇〇〇	二〇〇
平均	五〇〇	八〇〇	一、一五〇	二、〇〇〇	五〇〇	二、〇〇〇	四〇〇

大正十二年四月

一一一 クマリンの合成上觸媒としてヨードの應用

技 師 柳 澤 秀 吉

技 手 近 藤 甫

從來クマリン並に其類似體をパーキン氏法により合成するに當り接觸劑としてクロール亞鉛又は三鹽化磷等の如き強烈なる物質を附加すること往々散見する所なるか著者等は同一目的にヨードの少量を用ゐる好結果を得たるを以て茲に之を報告せんとす尙同法を桂酸製造の場合に應用したれ共其結果は後日に譲れり

サリチルアルデヒドの合成

内容二立の圓底硝子壺内に苛性ナトロン一三〇瓦を水二二〇瓦に溶解したるもの、約半量を入れ壺口に還流冷却器竝に分液漏斗を施したる木栓を締め今分液漏斗を通して防疫用石炭酸一二〇瓦水一〇瓦より成る混和液を注加し重湯煎上に於て六〇度内外に温むること約二時間の後更に同一分液漏斗よりクロ、フォルム一三〇瓦を徐々に滴下し終り尙一時間六〇―六五度に温め液の黄赤色より深赤色を呈するに至らば殘餘の苛性ナトロン水溶液を同しく分液漏斗より注加し更に一時間前記の温度に保たしむれば壺内の液は稍々濃稠となる然らばクロ、フォルムの還流も亦次第に減するか故に温度を七〇度近くに上昇せしめ四―五時間加熱す

さて壙内の液は暗赤色となり全液均等の外觀を呈するに至る但し器壁には析出物(食鹽の結晶)を附著す是交換分解の完了を知らしむる徴とならむ

序てクロ、フォルムの残分を蒸餾回收し残留せるアルカリ性液に硫酸一〇〇瓦水二〇〇瓦より成る冷混和液を注加し酸性に變せしむれば暗赤色油狀の物質を析出し二層に分離すれども此の場合可成水蒸氣蒸餾に附し水蒸氣と共に溜出するアルデヒドを直立せるゲッセル氏冷却器に導き冷却せしめ之を左記の受器内に捕集するを便利とす受器は上側に支管を有し且つ下端に活栓を有する稍々細長なる濾過管にして器内に水を盛り冷却器の下端を該受器内の水中深く没入せしむ然る時はサリチルアルデヒドは水底に集團し水は上側の管を通して流出し去る

右の方法に據りて得たるサリチルアルデヒドをクマリン合成原料に供用すべく左の如く之を精製したり

粗製アルデヒド三五〇瓦を蒸餾壙内に取り氣壓約四〇瓦内にて一一一度以下に餾出する部分を別器に捕集し夫れより一一八度迄に餾出せし部分は目的に供用し得るものとして特に之を捕集したり今左に各試験の成績を示す

第一表 粗製サリチルアルデヒド製造試験成績

	防疫用 石炭酸 瓦	苛性ナトロン 瓦	クロ、フォ ルム 瓦	硫 酸 瓦	サリチルデ ヒド 瓦	收得率 %	回收クロ、 フォルム 瓦
第一回	一一〇	一三〇	一三〇	一〇〇	八〇	五一・二	三五・〇
第二回	一一〇	一三〇	一三〇	一〇〇	七七	四九・四	二九・〇
第三回	一一〇	一三〇	一三〇	一〇〇	七八	五〇・〇	三〇・〇

回数	粗製アルデヒド	精製品	初餾液
第四回	一一〇	一一三〇	一一〇〇
第五回	一一〇	一一三〇	一一〇〇
第六回	一一〇	一一三〇	一一〇〇
第七回	一一〇	一一三〇	一一〇〇
合計	八四〇	九一〇	七〇〇
第二表	サリチルアルデヒドの精製試験成績		
第一回	三五〇	二九八〇	二七〇
第二回	三五〇	二八七〇	三〇〇
合計	七〇〇	五八五〇	五七〇

クマリンの合成改良法

内容一立圓底硝子壺にサリチルアルデヒド九〇瓦を取り之に醋酸アンヒドリド一二〇瓦を注加し振盪混和後無水醋酸曹達の粉末一五〇瓦及ひヨード二瓦を加へ還流冷却の下に油浴内に於て始め一二〇度に熱すること二時間爾後一八〇—一九五度に於て四時間(長きに失すへからず)熱すれば其際全液均等となり且つ醋酸アンヒドリドの還流殆んど終熄す是バ一キン氏反應の圓滑に行はれたるの徴なり若しヨードを使用せされは醋酸曹達の大半は聚集固結するか故に作用不完全なりと認む

斯くて反應完了後内容物の未だ凝固せざる間に之をして豫め稍々多量の水を盛れる硝子杯中へ傾瀉せしめ硝子壺内に尙殘存する部分を數回水にて洗出し充分放冷したる後は油狀となりてクマリン析出すれども水溶液と共に全部分液漏斗内に移しエーテル一五〇瓦を以て二回振盪分液してクマリンをエーテル中に溶取し該エーテルは更に二%の重曹水一〇〇

泥を以て洗滌し次てエーテル液を蒸餾しエーテル回收後一五〇度以下に餾出する部分を別器に取り最後の殘留物を減壓蒸餾に附し粗製クマリンを得たり其際氣壓は約四〇mmにて一三〇—一八〇度の間に餾出せしものは冷後結晶固結す本品は微に類黄色を帶ふ其收得量七〇%に相當す

次に右の粗製クマリンを精製せんには單に之を酒精より再結晶を行へは足れり然れども實際には次の如く之を施行するを可とす

粗製クマリン一回分を冷水と共に壓漉洗滌し爾後温酒精一〇瓦中に溶解し再結晶を施し該結晶泥をヌーツェ上に致し壓漉し次て尙一回冷水にて洗滌後常温にて乾燥すへし茲に精製クマリンは佳快にして固有の香氣を有し白色の結晶性粉末或は稜柱狀の結晶として得らる其熔融點六七度なり

第三表 クマリンの製造試驗成績

試行	サリチルアル ルデヒド	醋酸アン ヒドリド	無水醋酸	ヨード	粗製 クマリン	收得率 %	精製ク マリン
第一回	九〇	一一〇	一一〇	二	七四	六八・五	六九
第二回	九〇	一一〇	一一〇	二	七八	七二・二	六九
第三回	九〇	一一〇	一一〇	二	七五	六九・四	六七
第四回	九〇	一一〇	一一〇	二	七四	六八・五	六七
第五回	九〇	一一〇	一一〇	二	七八	七二・二	七一
合計	四五〇	六〇〇	七五〇	一〇	三七九	—	三四三・〇
平均					七五・八	七〇・二	六八・六

最後にヨードの少量がクマリン合成上パーキン氏反應に及ぼす必要程度を知らんとして

施行したる各試験の成績五回分を平均したるものあり即附表の如し

附表 クマリン合成上觸媒の有無比較試験成績

第 一 回	觸媒劑を加入せず	サリチルアル ルデヒド	醋酸アン ヒドリド	無水醋 酸	粗 クマリン	收得率
第 二 回	クロール亞鉛一〇瓦	九〇	一五〇	一二〇	二九・二	二七・〇%
第 三 回	クロール亞鉛二五瓦	九〇	一五〇	一二〇	四二・六	三九・六
第 四 回	ヨード二瓦	九〇	一二〇	一五〇	五二・八	四八・九
					七五・八	七〇・二

但しパーキン氏反應の際一七〇—一八〇度にて適當の加熱時間は(一、二、三)等の場合は七—八時間にして(四)の場合は四時間なり

以上試験の成績に徴すれば(四)の場合は最も良好の成績を與へたり是ヨードの少量はパーキン氏反應をして圓滑平易ならしめたるに基因するものにして該事實は明に觸媒の作用を逞したるものとす

大正十年六月

一二三 テレピン油よりボルネオール(龍腦)の

製造試験に就て(第一回報告)

技師 村山 義温
藥學博士 囑託 阿部 桂藏

歐米に於ては本邦の如く樟腦を生産せざるか故に醫藥及セルロイドの原料として多量の樟腦を輸入しつゝあり

一八九九年本邦に於て樟腦を專賣として以來歐米に於ける樟腦の價格は漸次騰貴し從て其製法の研究を促せり

歐米にありては廉價なるテレピン油を原料として樟腦を合成し主としてセルロイドの原料に供し醫藥としての用途は調査中に屬す

醫藥として合成樟腦か用ゐられ得るや否やは諸家の研究成績ありしも現今に至るまで確定せざりき

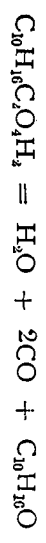
G. Brui 氏は左旋樟腦は右旋品(藥局方品)よりも一三倍毒性強く合成品は其中間に位すべしことを推定し Joachimoglu 氏は藥物學的試験によりては合成品と天然品とを區別し難き旨を報せしも醫藥としては從來専ら天然品を用ひ合成品の醫療上の用途は斯界の興味ある研究問題として存す

文献に表はれたる樟腦の製造法は其數甚多く一々枚舉に遑なく其撰擇に苦しむ所なるか當所にては彼是比較試驗を行ひつつあり

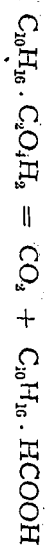
小官等は今其一部としてテレピン油を原料とするボルネオール（Borneol）の製法を比較試験したる結果を報告せむ此ボルネオールは樟腦の原料に供せんか爲めなり

テレピン油又はピネン（Pinene）に有機酸類を作用せしむるときは其有機酸の種類によりて反應の程度を異にす今文献に顯はれたる製法の大要を列記すへし

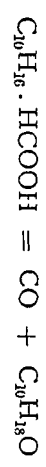
獨逸特許一三四五五三號に據るときは脱水樟酸とピネンを一〇〇度以上に熱するとき
は龍腦及樟腦を生すること次式に示すか如し



樟酸より生成したる蟻酸は發生機の状態にてピネンに作用し



となる此蟻酸ピネンは鹼化又は單に熱することによりて龍腦となる



Schindemeiser 氏 (Chem. Zentralbl. I, 515, 1903) に據るときはピネンと脱水樟酸との作用によりては決して樟腦を生成することなく單に龍腦のエステルを生するのみなりと

O. Schmidt 氏 (Chem. Ind. 1906, 241) はオルトクロール安息酸を推賞しテレピン油との反應により二八%の樟腦を製し得とし

Tardy 氏 (Journ. pharm. chim. VI, 20, 57; C. 1904, II, 1043) はサリチール酸とピネンを熱して左旋ボルネオールエステルを得たりとし

Bouchardat u. Lafont 氏はピネンに安息酸を作用せしめて左旋ボルネオールを得たることを報告せり

其他醋酸又は蟻酸とピネンを過壓の下に熱し又はトリクロール醋酸との反應等成書既述のもの多くあれども大要以上の如し

最近(一九二一年)佛國特許三七九四九號はテレピン油と四鹽化フタル酸との反應による龍腦の製法を記し

A. Dubox 及 A. Luttringer (一九二〇年)はプロピオン酸又は其同族體とテレピン油にてボルネオールを製し得へき旨を報せり

以上の外有機酸類に脱水劑又は其他の觸媒を添加する多くの方法あれども茲には單に有機酸のみを使用したる場合を論し其他の場合は次報に譲らんと欲す

當所にては米國産左旋性テレピン油よりピネンの沸點に近き部分を集めて供試品とし市場に普通なる諸種の酸類を使用して其反應による生成物を檢せり供試酸類は蓚酸、トリクロール醋酸、モノクロール醋酸、無水フタル酸、酒石酸及枸橼酸にして其反應温度は蓚酸の場合は一五〇度より最高一二〇度他の場合は一五〇度内外にて一五—二〇時間作用せしめたり其詳細は實驗の部に掲く

實驗の結果トリクロール醋酸の場合最も收得量多く蓚酸之れに亞きモノクロール醋酸、無

水フタル酸、酒石酸の順序にて枸橼酸の場合は痕跡に過ぎざりき而してモノクロール醋酸及無水フタル酸の場合には左旋性ボルネオールを得たり

脱水醋酸を作用せしめたる場合に樟腦の生成は認むる能はざることを Schindemeier 氏と一致し又文献上に示されたるピネンはデペンテンに變化することを認めざりき

テレピン油と脱水醋酸との作用によりてテルペンの餾分より一五二度に熔融するニトリット及一五三—一五五度に熔融するニトロロールピペリヂドを得らるるか故にテルペン類はデペンテンより更に進んでαテルピネンとなれるや明かなり此事實はテレピン油中のピネンかデペンテンを経てαテルピネンに變すとも又直接にピネンよりαテルピネンに變すとも何れに解するも差支なし念の爲めリモーンを脱水醋酸とテレピン油の場合の如く處理したるに融點一五五度のαテルピネンニトリットを與ふるテルペンを得たり之れ明かにデペンテンが容易にαテルピネンに變することを立證せるものにてテレピン油に脱水醋酸を作用せしめたる場合に一旦デペンテンとなりても終にはαテルピネンに變すべきなり

實驗之部

紐育スタンダード會社の商標あるテレピン油に金屬ナトリウムを加へて蒸餾し一五八一—一六一度の餾分を集め之れを原料として次に列記する方法に據りて諸種の有機酸類を作用せしめて生成するボルネオールを検し又テルペンとして残れる部分の變化を研究せり

供試テレピン油の性質

比重〇・八七三三(一五度)旋光度左旋五・五六度(九四・二耗管)乾燥鹽化水素を通するに殆んど全

部固結し一二五度に熔融する鹽化水素ピネンを生しニトロジールクロリドによりニトロゾクロリド(熔融點一〇三度)を生ずるか故に殆んど全部ピネンより成れるものと見做し得へし

一五八—一六一度の餾分の性質

比重〇・八六四四(一五度) 旋光度左旋六・〇〇度九四・一耗なり

(二) 蓼酸との作用

油二〇〇瓦に脱水せる蓼酸五〇瓦を加へて還流冷却管を附して油浴上に始め九〇—一〇〇度にて約三時間後漸次温度を高めて一〇五—一一五度にて約一五時間熱し水及稀薄曹達溶液にて洗滌したる後水蒸氣を通して蒸餾し容易に蒸餾し得へき部分を蒸餾し去りたる後残れる重き油狀物質を酒精製加里液にて一時間煮沸鹼化し再び水蒸氣を通して蒸餾し酒精を餾去したる後に蒸餾し來れる固形物を集む此物は素焼板上に乾燥せるのみにては熔融點一六〇—一八〇度なれども之れを反覆石油エーテルより結晶せしむるときは遂に一〇四度の熔融點を示すに至る此物は平板上の結晶にして不旋光性なり

一六〇—一八〇度に熔融する粗製ボルネオールに樟腦の有無を検せんか爲め一二瓦の鹽酸セミカルパチド及一五瓦の醋酸曹達を水二〇瓦に溶解せる溶液を熔融點一六〇—一八〇度の粗製ボルネオール一五瓦水醋酸二〇瓦の混液と混和す約一週日放置したる後水を加へ曹達にて醋酸を中和したる後水蒸氣蒸餾に附したるに悉く餾出して捕捉し得へき量の殘留物を認めさりき此實驗は三回施行したるに同様の結果を得たりき

テルペン餾分の検査

稀酸と油との反應成績物の最初に餾出したる部分はテルペンなるか故に之れに金屬ナトリウムを加へて蒸餾したるに一七〇—一八〇度、一八〇—一九〇度、一九〇—二〇〇度の三餾分に分つことを得たり各餾分につきニトロクロゾクロリドを得んとして餾分と同分の氷醋酸及アミールニトリットを加へ之れを冷却しつつ發煙鹽酸を滴加し又はプローム附加體を得んとしてエーテル及アミールアルコールと餾分の混液にプロームを氷冷しつつ滴加し又は氷醋酸液にプロームを滴加したるに何れも消極的結果に終れり

一八〇—一九〇度の餾分を同容のアミールニトリット及飽和亞硝酸曹達溶液と混合し氷冷しつつ之れに同容の氷醋酸を徐々に加へたるに濃稠の液となれり之れを二四時間放置したるに固形物を析出せり此物をアルコールより再結晶したるに熔融點一五二度(αテルピネンニトリットの熔融點一五五度)を示せり此ニトリットを尙確證せんか爲め計算量以上のピペリジン及適量のアルコールを加へ重湯煎上に微に加温し之れを水に投し析出せる物質をアルコールより再結晶したるに熔融點一五三—一五五度を示せり(αテルピネンニトリットピペリヂドの熔融點一五三—一五四度)

粗製ボルネオールの得量

上記の割合にて脱水稀酸と油とを一一五度内外にて一五時間熱したる場合に二〇〇瓦より第一回三〇瓦、第二回二六瓦、第三回三三瓦を得たり即得量は一五%と見做して可なり

(三) トリクロール醋酸との作用

油四〇〇瓦とトリクロール醋酸一〇〇瓦とを混和し約二〇時間一三五度に熱し冷却後水

及曹達にて洗滌し水蒸氣を通してテルペン分を餾取し残りを酒精製加里液にて煮沸鹼化したる後再び水蒸氣を通して蒸餾し粗製ボルネオールを集む之れを石油エーテルより再結晶するに熔融點二〇四度となれり

一六〇—二八〇度の熔融點を示す粗製ボルネオールの得量は六〇瓦なり(一五%)但トリクロール醋酸の量を増加するときはボルネオールの得量を増加す例へは油二〇〇瓦トリクロール醋酸一〇〇瓦より四二瓦(二一%)油二九〇瓦醋酸一四九瓦より五七瓦(二〇%)を得たり

(三) モノクロール醋酸の作用

油二〇〇瓦にモノクロール醋酸五〇瓦を加へトリクロール醋酸の場合と同様に處理して粗製ボルネオール(熔融點一六〇—一八〇度二八瓦二四%)を得たり之れを石油エーテルより注意して再結晶するときは熔融點一九八度となり遂に二〇四度に達せしむることを得此物は左旋性なり

テルペンの餾分は沸點一五〇—一七〇度、一七二—一七八度にして各餾分より二〇〇度に熔融するニトロゾクロリドを得られαピネンの未だ變化を受けざりしことを證せり

(四) 無水フタル酸の作用

油四〇〇瓦に無水フタル酸一〇〇瓦を加へ二〇時間一五〇—一六〇度に熱し反應成績物に炭酸曹達及び水を加へて中和し水蒸氣を通して蒸餾しテルペンの部分を餾取したる後殘留せる部分を酒精製加里液にて煮沸鹼化し後再び水蒸氣蒸餾に附し粗製ボルネオール(融點一六〇—二八〇度)一四瓦(三五%)を得たり之れを石油エーテルより再結晶したるに熔融點

二〇一度を示せり此物は左旋性なり

テルペンの部分は金屬ナトリウムを加へて蒸餾するに一五五—一六一度に餾出し之れより常法により得たるニトロゾクロリドは熔融點一〇二度にしてαピネンニトロゾクロリドと比較して同一物なることを知れり

(五) 酒石酸の作用

油四〇〇瓦を豫め乾燥したる酒石酸一〇〇瓦と混和し約一〇時間一五〇度に熱したるに粘稠の物質となれり之れを炭酸曹達溶液にて中和し水蒸氣を通して蒸餾しテルペンを餾取し殘留物を酒精製加里液と混和し一時間煮沸鹼化し再び水蒸氣蒸餾に附し餾液より二瓦(〇・五%)の粗製ボルネオール(融點一六〇—一八〇度)を得たり之れを石油エーテルより再結晶したるに熔融點二〇〇度となれり

テルペンの餾分よりは常法により一〇三度のニトロゾクロリドを得たり

(六) 枸橼酸の作用

油二〇〇瓦に結晶水を除ける枸橼酸五〇瓦を混和し油浴にて二〇時間約一五〇度に熱し前記同様處理したるに痕跡のボルネオールを得たるに過ぎざりき

大正十二年五月

二四 纈草酸製造比較試験成績

技師	吉富英助
技手	副島亮次
技生	小島北造

纈草酸は纈草根を水蒸氣蒸餾して得らるる纈草油中に含有せられ一種特有の惡臭ある無色澄明の液體なり

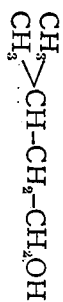
纈草酸は種々の香料エッセンス等の原料として使用せられ又醫藥品の原料として主として神經性疾患に用ひらるる鎮靜藥の製造原料として使用せらるれ共纈草油中には約二—三%含有せらるるに過ぎずして到底これを以て製造工業の原料として使用する事は不可能なり然るに現今にては酒精製造の副産物たるフーゼル油の主成分をなすイソアミールアルコールを酸化して多量に製造せらる

フーゼル油中より得らるるイソアミールアルコールは少量の旋光性アミールアルコール即ちメチールエチールカルビノールを含有して稍々旋光性なれどもメチールエチールカルビノール即ち旋光性アミールアルコールはイソアミールアルコールと其沸騰點非常に近く普通の蒸餾にては兩者を完全に分離する事困難なり故に小官等はフーゼル油を蒸餾して一二八—一三一度間の餾分を集め之れをイソアミールアルコールとして取扱ひたり此處にイ

ソアミールアルコホル及び旋光性アミールアルコホルの性質の大略を記せば次の如し

アミールアルコホル

旋光性アミールアルコホル



Siedep. 131.6°

Siedep. 128.7°

$[\alpha]_D = 0$

$[\alpha]_D = 5.9^\circ$

ソアミールアルコホルを酸化するに一般の方法として次の如き方法あり

- 一、重クロム酸加里及び硫酸にて酸化する方法
- 二、重クロム酸ナトリウム及び硫酸にて酸化する方法
- 三、アルカリ性にて過マンガン酸加里にて酸化する方法
- 四、酸性にて過マンガン酸加里にて酸化する方法
- 五、褐石及び硫酸にて酸化する方法
- 六、電氣化學的に酸化する方法

右酸化方法の内最も一般的なる重クロム酸加里及び硫酸にて行ふ種々の方法を比較し其の内最も良好なる成績を得たる方法を多少規模を大にして製造試験を施せる成績を記述せんとす

重クロム酸加里及び硫酸にて酸化して纈草酸を製造する方法は種々の實驗例ありて板舉に違あらず何れか最良の成績を挙げ得可き方法なりや判断に苦む所なるか小官等は次に擧げたる場合に就て製造法として比較的適當せるものを撰んで試験を施行せり

重クロム酸加里及び硫酸にて行ふ方法中左に列記する如き方法を考ふる事を得可し

一 容器中に重クロム酸加里及び水を容れ後硫酸及びアルコールの混液を滴下する方法

二 容器中に重クロム酸及びアルコールを容れ後濃硫酸を滴下する方法

三 容器中に重クロム酸加里水の一半及びアルコールを入れ後水及び硫酸の混液なる稀硫酸を滴下する方法

四 容器中に硫酸、水及びアルコールの混液を入れ後重クロム酸加里の結晶を投入する方法

五 容器中に硫酸アルコール及び水の一半を入れ重クロム酸加里の水溶液を滴下する方法

六 容器中に重クロム酸加里、水及び硫酸を容れ後アルコールを滴下する方法

右方法の内第四及び第五の方法は反應操作中に容器内にアルコール、硫酸及び水の混液を入れて加熱せらる可き状態にあり尙又重クロム酸加里を投入する際に毎度容器の口を開かざる可からざる不便ありて到底製造工業に應用せらる可き方法ならざるか故に實驗を施行せず他の四例につきてなせる實驗例を記載せむとす

抑々一〇〇瓦のインアミールアルコールを酸化するに要する重クロム酸加里及び硫酸の

計算量は

アルコール

一〇〇瓦

重クロム酸加里(一〇〇%として)

二二二・八五瓦

硫酸 (二〇〇%として) 二九六・九三瓦

にして之れより生ずる纈草酸の計算量は一一五・九瓦なり

以下施行す可き實驗にて其の酸化の成績を比較せんか爲めに原料物質の量を

イソアミールアルコホル 一〇〇瓦

重クロム酸加里 二五〇瓦

硫酸 三五五瓦

水 三五〇瓦

と定め反應溫度を常壓にて一〇〇—一〇五度と定めたり

第一 容器中に重クロム酸加里及び水を容れ後硫酸及びアルコホルの混液を滴下する方
法

装置 四頸硬質硝子コルペンの中央の頸に攪拌器を附し他の三頸には還流冷却器分液漏
斗及び檢溫器を装置す

操作 豫めイソアミールアルコホル一〇〇瓦を他の容器に秤り外部を冷却しつつ硫酸三
五五瓦を徐々に加へ良く混和せしむこの際混液の着色するは免る可からざる可し

先に装置せる四頸コルペン中に重クロム酸加里及び水を容れ良く攪拌し四〇度に温め豫
め製したるイソアミールアルコホルと硫酸との混液を注意して滴下したるに溫度は次第に
上昇して約九〇度となり盛に反應せり而して反應烈しき時は一時滴下を中止し全部滴下を
終りて後尙二時間加熱せり而して内容をレトルトに移し直火を以て蒸餾したるに内容は水

と共に蒸餾し殆んど蒸餾を終りたる時は内容物は次第に泡起せり此處に於て加熱を止め而して尙残留する成績物を可及的完全に蒸餾せんかために冷却後尙二〇〇℃の温湯を加へ再び加熱して内容の發泡状態となる迄蒸餾せり而して後レトルト内に五〇〇℃の温湯を入れ内容を良く洗滌しベッセルに入れて放置したるにクロム明礬の結晶を析出せり

此處に得たるクロム明礬は製革工業に使用せらる

先に得たる餾液は二液層をなす上層液は不變化のイソアミールアルコホル、ヴァレルアルデヒド、纈草酸イソアミールエステル及び纈草酸にして下層液は主として纈草酸の水溶液なるか故に良く攪拌しつつ三〇%苛性曹達溶液にて餾液中の纈草酸を中和しエーテルにて振盪し酸にあらざる成績物即ち不變化のアルコホル不完全酸化成績物たるヴァレルアルデヒド及び酸化副生物たる纈草酸イソアミールエステル等をエーテルに移行せしめ可及的完全に纈草酸と分離し纈草酸曹達の水溶液は水浴上に蒸發し濃厚溶液となし硫酸にて分解して遊離せる纈草酸をエーテルと共に振盪して之れに移行せしめ脱水して後分餾せり又先に得たるエステル等を含有するエーテル分も脱水後分餾せり

参考の爲めに記せんにイソアミールアルコホルの沸騰點は一三一・六度、ヴァレルアルデヒドの沸騰點は九二度、纈草酸イソアミールエステルの沸騰點は一九〇度
右の方法にて施行せる實驗成績左の如し

回数	イソアミール アルコホル	重クロム 酸加里	硫 酸	水	滴下時間	反應温度	不變化ア ルコホル	アルデヒ ド	エステル	酸	酸の%
一	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・二〇	九八・一〇三	二	二八	三二		

二	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・二〇	〃	〃	〃	二	〇	三二	二八
三	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・一〇	〃	〃	〃	三	一	二九	三二
四	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・一〇	〃	〃	〃	一	二	二七	三〇
五	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・一〇	〃	〃	〃	二	〇	三四	三三
平均	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・一〇	〃	〃	〃	二	微	三〇	三一・二六・八

第二 容器中に重クロム酸加里、水及びアルコールを容れ後濃硫酸を滴下する方法

装置 第一と同様なり

操作 容器中に水を入れ、後重クロム酸加里及びアルコールを加へ良く攪拌し豫め四〇度に温め硫酸を滴下し反應激烈にして白霧の上昇する時は一時滴下を中止せり

其の成績左の如し

回数	アルコール	重クロム酸加里	硫酸	水	滴下時間	反應温度	不變化アルコール	アルデヒド	エステル	酸	酸の%
一	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・〇〇	九一—一〇三	一	微	三五	三〇	三〇
二	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	〃	〃	〇	〃	三〇	二八	〃
三	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	〃	〃	三	〃	三三	三三	〃
四	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	〃	〃	二	〃	三七	三〇	〃
五	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	二・五〇	〃	〇	〃	三〇	三二	〃
平均	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・〇〇	〃	一	〃	三三	三一	二六・八

第三 容器中に重クロム酸加里、アルコール及び水の一半を入れ後稀硫酸を滴下する方法

装置 第一と同様なり

操作 容器中に重クロム酸加里、水二五〇瓦及びアルコールを容れ硫酸三五五瓦に水一〇〇瓦を加へたる稀硫酸を滴下せり其他の操作は第一と同様なり

其成績左の如し

回数	アルコホル	重クロム酸加里	硫酸	水	滴下時間	反應温度	不變化アルコホル	アルド	エステル	酸	酸の%
一	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	二・三〇	九一・二三	〇	微	三八	四七	
二	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	二・四〇	〃	〇	〃	四一	五〇	
三	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	〃	〃	〇	〃	四〇	四八	
四	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	〃	〃	〇	〃	三九	四六	
五	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	二・五〇	〃	〇	〃	三七	四九	
平均	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	二・四〇	〃	一	〃	三九	四八	四一・五

第四及び第五の方法は前述の理由により實驗を施行せず

第六 容器内に重クロム酸加里、水及び硫酸を入れ、後アルコホルを滴下する方法

装置 第一と同様なり

先づ容器内に重クロム酸加里及び水を加へ良く攪拌しつゝ、分液漏斗より硫酸を加へたるに内容の温度は八〇度以上昇せり而して温に乘してイソアミールアルコホルを滴下したるに直に反應して反應中加熱せずして温度は常に一〇〇—一〇五度を示したり全部のイソアミールアルコホルを滴下し終へて後尙二時間加熱せり以後の操作は第一と同様の方法を取れり

其の成績左表の如し

回数	アルコホル	重クロム酸加里	硫酸	水	滴下時間	反應温度	不變化アルコホル	アルド	エステル	酸	酸の%
一	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	一・三〇	九一・二三	一	〇	四七	四〇	
二	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	〃	〃	三	〇	四〇	四五	

第三の方法に準し水の量六〇〇瓦を二分し其の三〇〇瓦を容器内に容れ其の三〇〇瓦を濃硫酸と混して稀硫酸となして反應せしめたり

其の成績左の如し

同敷	アルコホ ル	重クロム 酸加里	硫 酸	水	滴下時間	反應溫度	不變化ア ルコホル	アルデヒ ド	エステル	酸	酸の%
一	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二・四〇	九一—〇三	微	微	三〇	四八	
二	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二・五〇	〃	〃	〃	三六	六六	
三	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	〃	〃	〃	〃	三二	五九	
四	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	〃	〃	〃	〃	三四	五六	
五	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	〃	〃	〃	〃	三三	五六	
平均	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	〃	〃	〃	〃	三三	五七	四九・一

第六の方法に準して行ひたる成績左の如し

同敷	アルコホ ル	重クロム 酸加里	硫 酸	水	滴下時間	反應溫度	不變化ア ルコホル	アルデヒ ド	エステル	酸	酸の%
一	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二	九一—〇三	〃	微	一八	七七	
二	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二	〃	〃	〃	一八	七二	
三	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二	〃	〃	〃	二一	七六	
四	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二	〃	〃	〃	一九	七六	
五	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二	〃	〃	〃	一九	七四	
平均	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二	〃	〃	〃	一九	七五	六五

以上の方法を綜合して考ふる時は使用する原料薬品の量は少量にても必ずしも繙草酸の成績には關係せず又水分の量多き時は反應圓滑にして酸の成績も良好にしてエステルの生

成も亦少なき事を見る可し而して第六の方法にて反應せしむる時は操作簡單にして硫酸を流し込めは温度は自然高まり次に滴下す可き物質(この場合はイツァミールアルコホル)の量最も少量なる故に滴下時間最も少なし而して生成せる瀨草酸の量多く之れに對してエステルの生成最も少なし故に第六の方法に準して其の使用量を種々に變し瀨草酸の經濟的優良なる方法を見出さんとし次の諸方法を行ひたり左に表示する數は各番號毎に二回以上五回施行したれ共表の繁雜を思ひ各々其の平均數を掲げたり

番號	アルコホル	重クロム酸加里	硫酸	水	滴下時間	反應温度	不變化アルコホル	アルデヒド	エステル	酸	酸の%	備考
一	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・一〇	九八一・〇三	二	微	三〇	三一	二六・八	混液滴下
二	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	三・〇〇	〃	二	〃	三三	一九	一六・四	濃硫酸滴下
三	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	二・四〇	〃	一	〃	三九	四八	四一・五	水一〇〇瓦を濃硫酸と混合して滴下
四	一〇〇	二五〇	三五五	三五〇	一・二〇	九八一・〇五	三	〃	四四	四一	三五・四	アルコホル滴下
五	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二・五〇	九八一・〇三	五	〇	四四	四四	三七・九	濃硫酸滴下
六	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二・五〇	〃	〇	微	三三	五七	四九・一	水三〇〇瓦を濃硫酸と混合して滴下
七	一〇〇	二二六	三二〇	六〇〇	二・〇〇	〃	〇	〃	一九	七五	六〇・〇	アルコホル滴下
八	一〇〇	二二六	三二〇	八〇〇	〃	〃	〇	〃	一八	六一	五二・六	〃
九	一〇〇	五〇〇	三二〇	一二〇〇	二・二〇	〃	〇	〇	七	七八	六七・三	〃
一〇	一〇〇	三〇〇	四五〇	四〇〇	二・〇〇	〃	八	〇	二八	三五	三〇・一	〃
一一	一〇〇	三〇〇	四五〇	四五〇	〃	〃	微	三	一六	五五	四七・五	〃
一二	一〇〇	三〇〇	四五〇	九〇〇	〃	〃	〇	〇	一〇	八九	七七・〇	〃
一三	一〇〇	三〇〇	四五〇	八〇〇	二・三〇	〃	〇	〇	七	九三	八〇・〇	〃
一四	一〇〇	三〇〇	四五〇	六〇〇	〃	〃	〇	〇	七	九二	七九・五	〃
一五	一〇〇	三〇〇	四五〇	五〇〇	二・〇〇	〃	〇	二	一〇	三五	三〇・一	〃
一六	一〇〇	四〇〇	五五〇	四〇〇	〃	〃	微	五	二六	四九	四二・四	〃
一七	一〇〇	三〇〇	四五〇	三五〇	二・〇〇	〃	微	八	二八	二八	二四・二	〃

一八	一〇〇	三〇〇	四五〇	七五〇	二・三〇	〇	〇	一〇	六七	五七七	〃
一九	一〇〇	三〇〇	四五〇	一〇〇〇	〃	〇	〇	一二	九二・五	七九・七	〃
二〇	一〇〇	三〇〇	四五〇	七〇〇	二・一〇	〇	〇	九	五一	七四・〇	〃
二一	一〇〇	三〇〇	四五〇	六〇〇	二・〇〇	〇	〇	一六	三八	三二・八	混液滴下
二二	一〇〇	三〇〇	四五〇	六〇〇	〃	〇	〇	九	六三	五四・四	アルコール滴下
二三	一〇〇	三〇〇	四五〇	七五〇	〃	微	微	一〇	六七	五七・八	〃
二四	一〇〇	三〇〇	四五〇	二二〇〇	二・三〇	〇	〇	五	九四	八〇・五	〃

右表に據るときはイソアミールアルコール一〇〇瓦を酸化して最も良き得量を得んとするには

重クロム酸加里

三〇〇瓦

硫酸

四五〇瓦

を使用し水は比較的少量六〇〇—一二〇〇瓦を使用するを最も適當とす

次に第一圖の如き内容三五立の耐酸鐵製酸化器を作り之れにて製造試験を試みたり
構造 A 厚さ二分の一吋耐酸製容器

B 容器Aの蓋にして第二圖の如き装置あり

C 視口

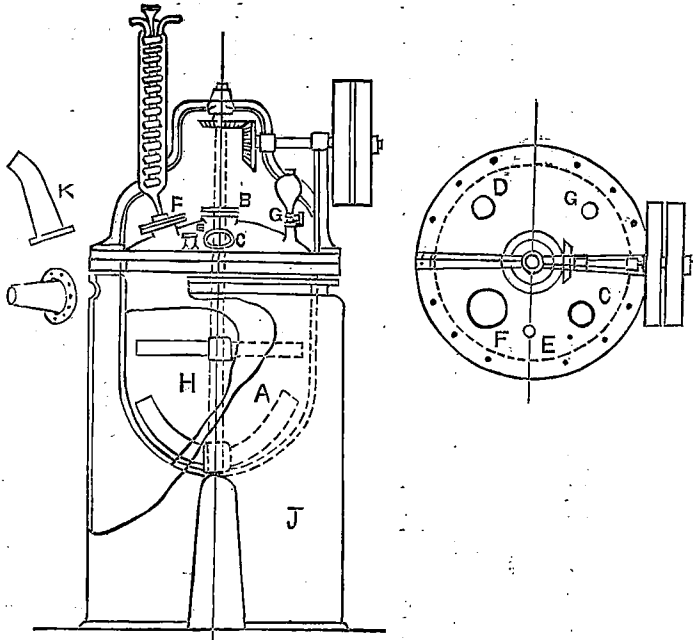
D 視口

E 寒暖計を差込む口

F 仕込口にして薬品を反應せしむる時はこの口に硝子製冷却器を附し蒸

餾の際は蒸餾口Kを附す

G 分泌漏斗を差込む口
 H 耐酸鐵製攪拌器
 J 鐵製覆



りし時加熱を止め放冷して分液漏斗より六立の温湯を添加し再び加熱し殆んど溜出せざる迄蒸餾せり此處に得たる溜液は二液層をなす之れを炭酸曹達にて中和すれば纈草酸は纈草

F 口より重クロム酸加里及び水を仕込み後ゴム栓の助によりて硝子製還流冷却器を装置す攪拌器を廻轉し分液漏斗より濃硫酸を注入せしむる時は寒暖計は次第に上昇して九八—一〇〇度となる此處に於て温に乗してアルコホルを滴下すれば盛んに反應して酸化は次第に進行す白霧の盛に冷却器に上昇する時は一時滴下を中止し内容の稍々冷却するを待ちて又滴下し斯くして全アルコホルの滴下を終へて尙約二時間加熱せり次にK蒸餾口を取付けKの先には冷却器を附し攪拌しつつ加熱せるに成績物は次第に水分と共に溜出せり而して溜出分僅少とな

酸曹達の水溶液となりて他の副生物と分離するか故に水溶液を分取し蒸發して結晶膜を生
 せるを度とし冷後硫酸を加へて纈草酸を遊離せしめて蒸餾せり
 先に炭酸曹達にて中和せる際遊離し來れる上層液はアルコホルエステル等なるか故に水
 洗して分餾せり

又酸化器に残存せる内容物は冷却後他の容器に入れ放置する時はクロム明礬の結晶を析
 出す

右の方法にてなせる製造試験成績を表示すれば次の如し

回数	使用原料量		中和に要するアルカリ		中和に要する酸		製品得量	
	アルコホル	重クロム酸加里	硫酸	水	アルコホル	ヒードレル	エステル	酸の%
一	1000	3000	4500	11000	92	0	95	694
二	1000	3000	4500	11000	92	0	90	700
三	1000	3000	4500	11000	92	0	94	695
四	1000	3000	4500	11000	92	0	104	687
五	1000	3000	4500	11000	92	0	101	692
六	1000	3000	4500	11000	92	0	94	698
七	1000	3000	4500	11000	92	0	95	694
平均	1000	3000	4500	11000	92	0	96	694

右表により原料薬品のみの價格を計算すれば次の如し

品名	數量	單價	價格	備考
イソアミールアルコホル	1000	0.4000	1.616	當所にて購入せるフーゼル油がイソアミールアルコホルを五五%含むとして
重クロム酸加里	3000	0.7500	5.000	
硫酸	4500	0.0450	0.450	

炭	一・二四七	〇・二三〇	〇・六四一
酸		〇・〇四五	〇・〇三五
曹			
總			
計	三・五〇		七・七四二
合			

右表によれば、纈草酸六九四瓦を製造するに要する原料の価格は、金七圓七拾四錢貳厘なるが、故にこれを一封度の價に換算すれば、五圓〇貳錢となる。又副産物たる纈草酸イソアミールエステルは、種々のエッセンスの原料に、又クロム明礬は他の工業に使用し得可し。

大正十二年七月

二五 瓜哇産ココア葉を原料とする鹽酸トロバ

ココアインの製造試験成績報告

技手原 薫

囑託坂本仲四郎

トロバココアインは瓜哇産ココア葉中に含有せらるるココアルカロイドの一にして其藥理的作用はココアインに等しく毒性は其の約三分の一なりと稱せらるる良く加熱滅菌に堪へ得る特性を有し之が鹽酸鹽は局所竝腰髓麻痺劑として治療上に應用せらるるものなり

瓜哇産ココア葉中トロバココアインの含量はキーセル氏に據れば二%の總アルカロイドを含有せるココア葉より得たるココアルカロイド二〇斤よりブローム水素酸鹽として八〇瓦を得たりと云ふ然らば遊離鹽基としての收得量は約六〇瓦に相當するなるへし

瓜哇産ココア葉より鹽酸ココアインを製造する方法としては先づココア葉をアルカリ液を以て濕潤せしめ石油浸出に附し總アルカロイドを抽出したる後之を鹽酸に轉溶せしめ此液より析出せしめて得たる粗製ココアルカロイドに一定量の鹽酸を加へ加温分解せしめてエクゾニンに變し然る後更に合成法に據てメチール及ヘンツォイル基を附與して製出する方法を最も有利なりとし大正六年五月二日竝同十年一月十七日之が試験成績を官報に登載して報告せり現今鹽酸ココアインの製造に従事せるもの皆此方法に準據せり

此方法に據るときは粗製コカアルカロイド中に含有せらるるトロバコカイン鹽基も共に鹽酸の作用を蒙りブノイドトロピンに變化するか故に一旦此分解を行はしめたる後は其含有量の僅微なると爾他コカアルカロイド分解成績物の混在に依りブノイドトロピンの分離困難にして其抽出不可能なり是れ坊間コカイン製造業者の捨て之を顧さる所以なるへし然れども鹽酸を以て粗製コカアルカロイドを處理するに先ちトロバコカインの分離を行ふに於ては之が採取決して困難にあらざることを實驗し之が試験を遂げ完了に至りたるを以て以下其成績を陳述すへし

原 料

原料としては曩に大正十年一月十七日官報に登載して報告したる方法に據り當所に於て製出したる粗製コカアルカロイドを使用したり本品は一種の臭を有する淡褐色澄明の物質にして温むれば粘稠の液となり冷却するときは硬稠に變すること恰も水飴に髣髴たるものなり

粗製コカアルカロイドよりトロバコカインの分離並精製

トロバコカイン鹽基はアムモニア含有の水に可溶性にして且つ水に難溶性なるブローム水素酸鹽を構成す之れ特に本品の爾他コカアルカロイドに異なる性質なり本文の成績は製造上此等の特性を利用したるものなり即ち原料たる粗製コカアルカロイドは之を稀硫酸に溶解し稀釋したるアムモニア水を注加して沈澱するときはトロバコカインはアムモニア性溶液中に残留し爾他のコカ鹽基は茲に析出すへし故に之を分別し析出したるコカ鹽基は鹽

酸を加へ加温する方法に據りエクゴニンに轉化せしめてコカイン製造の原料に供しアムモニア性溶液はエーテルと共に振盪し轉溶法に據りトロバコカインを抽出しエーテル分を餾去したる殘留物をプローム水素酸を以て中和するときはトロバコカインは水に難溶性なるプローム水素酸鹽となり析出すへし依て之を採取し更に熱湯より再結晶法を行ひ精製に附するものとす然れども單に此方法に據るときは動もすればトロバコカインにあらざる爾餘の鹽基も亦トロバコカインに隨伴してアムモニア水中に溶解し來り爲に後段の分離操作に意外の故障を來しトロバコカイン收得量に不良の結果を齎すへし然れど此際若し後文に詳記する如く豫め石油エーテルを以て粗製コカアルカロイドを處理し分割溶解法を施行したる後前記の方法を行ふに於てはトロバコカインの分離甚だ容易なるを認めたり

一仕込として原料コカ葉三五—五〇盪を使用し石油抽出法に據り得たるコカアルカロイド三五六—四七一瓦を取り之に石油エーテル二—三封度を數回に分ちて注加し毎回反覆振盪を行ふときは其當初にありてはコカアルカロイドの石油エーテル中に溶解する量顯著なるを認むれども回を重ねるに従ひ漸次其溶解する量を減し終に之に不溶性の部分を殘留すへし其量は粗製コカアルカロイド三五六瓦に對し八八瓦に該當す於茲振盪分別したる石油エーテルは其全量を合併し之を蒸餾に附すれば又餘狀の物質を殘留す然れども此物質は石油エーテルに不溶性の殘留物に比すれば著色大に淡く暫時の後大部分結晶狀となる其量は粗製コカアルカロイド三五六瓦に對し二六八瓦に該當す本品はトロバコカインを含有する部分にして之を稀硫酸に溶解せしむるに葉綠の混在に因する美麗なる綠色を呈する證明の

液となるへし此硫酸性溶液を充分攪拌しつつ徐々に稀薄アムモニア水(一%)を滴加すれば最初夥しく白濁してトロバココカイン不含のコカアルカロイドを析出し此析出物は直に飴状となりて器壁に附着す而して終にアムモニア水を滴加するも亦析出物の生することなくアムモニア性液層澄明に止まるに至れば暫時静置の後傾斜法によりて液分を分離し残留せる析出物は更に小許のアムモニア水を以て洗滌し之を先の主液に合併す此操作により生成したるアムモニア性溶液には更に濃厚なる炭酸ナトリウム液を注加すへし然るときは主としてドロバココカインの析出に起因する乳濁を生するか故にエーテルを用ひて振盪轉溶せしめて之を分離しエーテル分を餾去するときは微赤色にして特異の臭氣を有する飴狀の残留物を得之を冷却しつつ稀釋したるブローム水素酸を加へて中和すれば直に光輝ある板狀の結晶をなせるブローム水素酸トロバココカインを析出すへし此結晶は吸引濾過法に據り充分母液を去り水洗したる後乾燥に附すへし其得量は粗製コカアルカロイド三五六瓦に對し六二瓦なり而して本品は尙稍不純なるか故に之を約五倍量の熱湯に溶解し再結晶法に據り精製して乾燥す其得量五七瓦なり

前記の方法に據りトロバココカインを分離せしめたる残留物即石油エーテル不溶分、アムモニアに依て析出したる物質及ブローム水素酸鹽を採取したる母液は鹽酸を加へて處理しエクゴニンに分解せしめココカイン製造の原料に供するものとす

以下前後九回に亘り粗製コカアルカロイドよりブローム水素酸鹽としてトロバココカインの分離試験を行ひたる成績を表示すれば左の如し但し本表に於ては粗製コカアルカロイド

より出發したるブローム水素酸トロバコカイン收得量の關係を示すを目的とするものなれども尙茲に使用せられたる粗製コカアルカロイドは幾何量のコカ葉を處理するに依て生産したるものなりやを知るの便に供せんか爲之か使用量をも記入することとせり

第一表 ブローム水素酸トロバコカイン製造試験成績

試験回数	コカ葉使用量	粗製コカアルカロイド得量	ブローム水素酸トロバコカイン得量	
			粗製コカアルカロイド使用量に對し	粗製コカアルカロイドに對し
第一回	三五	三五六	五・七	一・六%
第二回	三五	三二五	四・一	一・三
第三回	三五	三五一	四・二	一・二
第四回	四〇	四〇八	五・一	一・三
第五回	四〇	四二九	五・八	一・四
第六回	四〇	三九五	五・六	一・四
第七回	五〇	五八一	八・三	一・四
第八回	五〇	四六二	五・六	一・二
第九回	五〇	四七一	五・九	一・三
合計	三七五	三七七八	五〇・三	一・三

以上九回に亘る試験成績に據れば粗製コカアルカロイド總量三七七八瓦より分離し得たるブローム水素酸トロバコカインの總量は五〇・三瓦にして粗製コカアルカロイドに對し一・三%を示す

鹽酸トロバコカインの製造

前段に於て得たるブローム水素酸トロバコカインは次の操作に據り之を鹽酸鹽に變化す

る者どす即ちブローム水素酸トロバコカインは之に五倍量の水を加へ然る後炭酸ナトリウムを以てアルカリ性となし振盪法に據り遊離鹽基をエーテル中に轉溶せしめて分離したる後エーテル分を餾去するときはトロバコカインは油狀の物質となり残留すへし而して本來トロバコカインは過マンガン酸カリウム溶液に對し安定なる物質にして本液を脱色すへからざるものとす然るに茲に残留したるものは尙稍不純なるかため脱色性を普通とするか故に之を稀硫酸に溶解し攪拌しつつ漸次に〇・一%過マンガン酸カリウム溶液を滴下し終に之を脱色せざるに至り濾過したる後其濾液を取り炭酸ナトリウム溶液を以てアルカリ性となし更にエーテルを以て振盪しトロバコカインを轉溶せしめて分離し低温を以てエーテルを餾去するときは精製せらるるトロバコカインは無色澄明油狀の物質となり器底に残留す於茲之をアルコホル鹽酸を以て中和すれば鹽酸トロバコカインは結晶となり析出するか故に吸引濾過法を以て之を採取し濾液には更にエーテルを添加するときは尙結晶を析出すへきを以て之を採取すへし而して前後に得たる結晶は之を合併し尙一回アルコホルより再結晶を行ひ鹽酸トロバコカインを製了するものとす

以上の方法に據り生成したる鹽酸トロバコカインは無色の美麗なる結晶にして二七一度に於て熔融し且つ本品より遊離せしめて得たる鹽基は熔融點五〇度を示し其性狀實性反應共に良好にして日本藥局方所定の試験條項に合格す

以下前述の方法に據り前後九回に亘り鹽酸トロバコカインの製造試験を施行したる成績を表示すれば左の如し

第二表 鹽酸トロバコカイン製造試驗成績

試驗回数	プロム水素酸トロバコカイン使用量	精製トロバコカイン鹽基の得量	鹽酸トロバコカインとしての得量	粗製コカアルカロイド(前表掲出)に對する鹽酸トロバコカインの得量%
第一回	五・七	四・一	四・三	一・二
第二回	四・一	二・九	三・一	〇・九
第三回	四・二	三・〇	三・二	〇・九
第四回	五・一	三・六	三・九	〇・九
第五回	五・八	四・一	四・四	一・〇
第六回	五・六	四・〇	四・二	一・一
第七回	八・三	五・九	六・三	一・一
第八回	五・六	四・〇	四・二	〇・九
第九回	五・九	四・二	四・五	〇・九
合計	五〇・三	三五・八	三八・一	一・〇

右の成績に據ればプロム水素酸トロバコカイン五〇・三瓦(第一表参照)より精製トロバコカイン鹽基三五・八瓦鹽酸鹽として三八・一瓦を得たり依て之を本文最初の原料たる粗製コカアルカロイド使用量に割當て計算すれば鹽酸トロバコカインの得量は一%となる

以上の試驗成績に基き粗製コカアルカロイドより鹽酸トロバコカイン製造に對する收支計算を行ふは其規模甚た小なるか爲稍穩當を缺くやの觀ありと雖も而も大なる過なかるへしと認むるを以て粗製コカアルカロイド三五・六瓦(第一表及第二表中試驗回数第一回)に示せる仕込量より鹽酸トロバコカインを製造するに要する原料並藥品の數量及價格を計上して其製造費を算出し之が大體の目安を定むるの資に供せんとす

第三表 粗製コカアルカロイド三五・六瓦を處理し鹽酸トロバコカ

イン四三瓦を製出するに要する原料並薬品の數量及價格

品目	數量	價格	單價	備考
粗製コカアルカロイド	三五六	〇・〇五三	〇・四〇〇	副鹽基を抽出するものに付無代價として計算 大正十二年八月時價損失量のみ計上
石油 エーテル	四〇	〇・〇一八	〇・二五八	大正十二年八月時價
硫酸	五〇	〇・〇九八	〇・二二〇	同
炭酸ナトリウム	二〇〇	〇・一九九	六・四〇〇	同
プロトク水素酸(三四%)	一四	〇・〇五一	一・二五〇	大正十二年八月時價損失量のみ計上
無水アルコホル	二〇	〇・〇〇三	〇・四五〇	大正十二年八月時價
過マンガン酸カリウム	三	〇・二八九	〇・六五〇	大正十二年八月時價損失量のみ計上
ユリテール	二〇〇	〇・〇一一	〇・二五〇	大正十二年八月時價
アムモニア水	二〇	〇・〇一六	一・四一〇	當所に於て製造算出
アルコホル性鹽酸	五	〇・七三八		
合 計				

以上の計算に據れば粗製コカアルカロイド三五六瓦を處理して鹽酸トロバコカイン四三瓦を製出するに要する薬品の價格は七十三錢八厘なるか故に鹽酸トロバコカイン一瓦の價格に換算すれば十七錢二厘に相當す

如上粗製コカアルカロイドより鹽酸トロバコカインを製造する方法は極めて簡單にして毫もコカイン製造工程及其得量に障碍を及すことなく施行し得るか故に従來廢棄して顧られざる天然品を抽出して一部の用に供するを得は製薬上利益する所尠からざるへし

大正十二年十一月

大正十三年二月二十五日印刷

大正十三年二月二十八日發行

內務省衛生試驗所

印刷者

加

藤

晴

吉

東京市本郷區湯島切通坂町五十一番地

印刷所

合資
會社

正

文

舍

東京市本郷區湯島切通坂町五十一番地
電話 小石川 三六五〇番

