

衛生試驗所彙報

第四十四號

內務省衛生試驗所

昭和九年三月

緒 言

本號は醫藥品製造試験及藥用植物の調査に關する報告を收録せしものなり

昭和九年三月

凡 例

キ ロ グ ラ ム	kg
グ ラ ム	g
ミ リ グ ラ ム	mg
プ ロ セ ン ト	%
キ ロ メ ー ト ル	km
メ ー ト ル	m
セ ン チ メ ー ト ル	cm
ミ リ メ ー ト ル	mm
リ ッ ト ル	l
立方センチメートル	cc
平方センチメートル	qcm
分 解 點	Zp
熔 融 點	Fp
沸 騰 點	Kp
減 壓 の 沸 騰 點	Kp ₁₀ Kp ₁₅
比 重	D D ₄ ²⁰
定 規 溶 液	n- n/10- n/50-

目 次

	頁
1. ブラジル産大風子油(Sapucainha 油)の研究.....刈 米 達 夫.....1 長 谷 川 良 子	1
2. 葡萄糖の電解酸化によるグルコン酸石灰の 製造試験成績(補遺) (附、蔗糖及糖蜜を原料とする製造試験成績).....藤 岡 忠 仁.....6 湯 淺 晋 一	6
3. アンチピリン誘導體に関する研究(第一報) 4-フォルミルアミドアンチピリンの製造方法に就て...近 藤 龍.....22 菊 池 直 次	22
4. 有機水銀化合物の合成並に其殺菌力 試験(第一報).....田 中 穰.....26 秋 葉 朝 一 林 倉 登 京 田 一 伊 東 幹 愛 一 倉 英 二 注 文 郎 滔	26
5. 石油の毒性並びにその結核との關係に就て.....河 田 五 郎 市.....40	40
6. フェナセチンの製造に就て(第四報) バラニトロクロルベンゾールよりバラニ トロフェネトールの製造に就て(其二).....青 山 新 次 郎.....61 七 井 綱 三	61
7. アミノ安息香酸エチルの電解的製法に就て(補遺).....河 田 五 郎 市.....72	72
8. 活性土の研究(其一) 酸性白土の活性化方法に就て.....勝 田 泰.....80 小 林 俣 爾	80
9. ドクウツギ成分(第四報).....刈 米 達 夫.....106 柏 木 達 俊 二	106
10. 西洋薄荷栽培試験成績.....刈 米 達 夫.....109 若 林 榮 四 菅 野 好 美 白 井 好 美	109
11. 澱粉を原料とするグルコン酸石灰の電解的 製造試験成績(第一報) (グルコン酸による澱粉の糖化に就きて).....藤 岡 忠 仁.....115 矢 部 正 則	115
12. 過酸化水素水安定剤に就て(第二報) 附、過酸化水素水安定剤の文献.....近 藤 龍.....132 江 口 二 郎	132

14. ヒドラスチニン製造試験(第七報)16. フェナセチンの製造に就て(第五報)

パラフェネチジンとバラクロルアニリンとの

17. フェナセチンの製造に就て(第六報)

パラニトロクロルベンゾールより製造せるパラ

ニトロフェネトール、パラフェネチジン及フェナセチン間の純度の關係並にパラニトロフェネト

ール及バラフェネチデンの精製に就て.....170

18. グアヤコールの製造に就て(第二報)

オルトニトロクロルベンゾールよりオルト

ニトロアニゾールの製造に就て.....青森 山新次郎...176

19. グアヤコールの製造に就て(第三報)

オルトアニシチンとオルトクロルアニリンとの

融點曲線.....青山次郎...190

20. グアヤコールの製造に就て(第四報)

オルト及パラニトロクロルベンゾールの分離に

就て.....青山新次郎...195

21. アミノ安息香酸エチル系列局所麻酔剤の製造に就て.....河田五郎市…201

22. 歐文抄錄

衛生試験所彙報

第四十四號

ブラジル産大風子油 (Sapucainha 油) の研究

技 師 刈 米 達 夫

助 手 長 谷 川 良 子

Carpotroche brasiliensis Endl. はブラジルに野生するイヒギリ科喬木にして其種子油を Oleo de Sapucainha と稱し癩病治療に用ひ又諸種の皮膚病殊に濕疹に効ありとし同地方に用ひらるゝ重要な民間薬の一なり。本種子油に就ては僅に諸恒数を測定し大風子油酸の存在を豫報したる文獻あるに過ぎず。⁽¹⁾ 余等は北部癩療養所長中條資俊氏の好意により同油並に種子多量を入手し得たるを以て稍々詳細なる研究を爲すを得たり。

本種子は長さ 12~16mm, 厚さ約 10 mm, 不規則なる短圓錐形をなし一個の重量約 0.6g, 外面淡褐色にして堅き種皮を被り中に白色の仁を藏す。脂肪油含量は種子中約 40%, 種仁中約 60% なり。余等の入手したる Sapucainha 油は無臭にして微に黄色を帶び冬期固結す。其諸性質次の如し。

比 重	d_{20}^{20}	0.9503	酸 数	17
融 點		22°	鹼 化 数	195
凝 固 點		13~15°	ヨード数	101
旋 光 度	α_D^{20}	+54.2° (クロホルム溶液) (100cc 中 5g)		

日本薬局方大風子油に記載する硫酸及びトリクロル醋酸による呈色反應は陽性なり。

之をアルコール性カリ液を以て鹼化して得たる總酸の性状次の如し。

融 點	43°	酸 數	214
比 旋 $[\alpha]_D^{20}$	+56.4° (クロホルム溶液) 10 cc 中 0.4136 g	ヨード數	109

大風子油酸より成分の分離法として嘗て Perkin⁽²⁾は醋酸バリウムによる分割沈澱法を用ひ、慶松教授⁽³⁾はメチルエステルの分溜に據り好結果を得たり。余等は是等の諸法その他鉛鹽の分割沈澱、酸アミドを経て精製する方法等を試みたるも、本 Sapucainha 油の場合に於ては結局總酸を 70% アルコール及び醋酸エチルを用ひ十數回再結晶を繰り返すことが最も良法なるを認めたり。是れ Sapucainha 油の場合に於ては總酸が殆ど純粹なる大風子油酸 (Hydnocarpussäure + Chaulmoograsäure) より成るに基くものならんと思ふ。斯くして再結晶により溶剤に比較的難溶なる Chaulmoograsäure を先づ純粹に得たり。

次に溶剤に比較的易溶なる Hydnocarpussäure の分離は Chaulmoograsäure に比し甚だ困難にして、余等は前者の鉛鹽が後者の鉛鹽に比しアルコールに易溶なることを經驗せるを以て、Chaulmoograsäure の最初 10 回迄の再結晶母液を集め充分に冷却してなるべく完全に Chaulmoograsäure を析出せしめたる後其母液を蒸溜して約 $\frac{2}{3}$ 容に濃縮後冷却し、茲に析出する結晶をアルコールに溶解しアルコール製醋酸鉛溶液を加へ析出せる鉛鹽を濾過し其濾液より得たる酸を精製して純粹に近き Hydnocarpussäure (融點 58°) を得たり。

總酸中 Chaulmoograsäure 及び Hydnocarpussäure の各幾%を含有するやは定量の方法無きも下掲の如く總酸の比旋は Chaulmoograsäure に近く、ヨード數は Hydnocarpussäure に近き點より考ふるに上記兩酸以外に極少量の油酸の如き酸を含有するならん。

	總 酸	Chaulmoograsäure	Hydnocarpussäure
融 點	43°	68°	59~60°
比 旋	+56.4°	+56°	+68.1°
酸 數	214	201.4	222.5
ヨード數	109	90.6	100.7

實 験 の 部

總 脂 肪 酸

Sapucainha 油 500g を 10% アルコール性カリ 三倍量を以て鹼化し多量の水を加へエーテルにて振盪すればエーテル層より微量の結晶性不鹼化物を得。融點 121°。Lieberman 反應を呈す。次に水溶液を硫酸々性となしエーテルにて振盪後エーテルを蒸溜して粗製脂肪酸 410g を得。之を硫酸上に乾燥し恒數を測定す。

融 點	43°	酸 數	214
比 旋	+56.4°	ヨード數	109

上記粗製脂肪酸 350g を 6% HCl 含有メチルアルコール 1kg に溶解し沸騰水浴上に 9 時間加熱して得たるメチルエステルを分溜し次の馏分に分ちたり。

No.	沸點 (5mm)	收得量(g)	鹼 化 數	ヨード數	$[\alpha]_D^{15}$
I	175~180°	11.5	209.5	84.4	+53.6°
II	180~185°	63.8	205.1	92.3	58.1°
III	185~190°	94.7	204.7	101.3	51.4°
IV	190~195°	65.8	201.9	106.8	57.6°
V	195~200°	75.4	198.2	111.9	57.9°
VI	200~204°	9.7	192.9	111.4	58.7°
H. S. E.	200~203 (19mm)		210.8	95.4	+62.4
C. S. E.	227 (20mm)		190.7	86.3	+50.0

(表中比旋はクロ、ホルム溶液, $c=5$ にて測定, H. S. E. は Hydnocarpussäure-methylester, C. S. E. は Chaulmoograssäure-methylester)

上記各馏分を別々に鹼化して得たる脂肪酸次の如し。

No	融點	ヨード數	$[\alpha]_D^{15}$	一回再結晶後ノ融點	再結晶後ノ收量(g)
I	49°	96.7	+52.9°	53°	7.5
II	50°	99.9	+56.0°	51°	46.2
III	48°	101.0	+58.0°	49°	48.3
IV	48°	99.3	+55.6°	48~49°	31.9

V	60°	107.1	+59.1°	61	46.0g
VI	63°	108.5	+54.5°	65	6.5g
H. S.	59~60°	100.7	+68.1°		
C. S.	68°	90.6	+56°		

表中 H. S. は Hydnocarpussäure, C. S. は Chaulmoograsäure)

上表の如く六個の馏分は旋光度, ヨード数, 共に大差なく本油の場合に於てはメチルエステルとして成分を分離する事は効果尠し.

Chaulmoograsäure

粗製脂肪酸 130g を 70% アルコールにて十數回, 次に醋酸エチルにて數回再結晶し融點 68° に一定の結晶を得たり.

分 析

物 質	0.0751g	CO ₂ 0.2121g	H ₂ O 0.0773g	C% 77.03	H% 11.51
"	0.0796g	" 0.2254g	" 0.0790g	" 77.23	" 11.11
理論數 C ₁₈ H ₃₂ O ₂ として				" 77.06	" 11.51
實 驗 數			理 論 數		
比 旋	+62.9°	(クロ、ホルム溶液) c=5		+56°	
酸 數	199.4			201.4	
ヨード數	92.9			90.6	

本物質 5g に三鹽化磷 1.5g を加へ 15 分間 100° に加熱後冷却し上清液を強アンモニア水 (25%) 上に注意して冷却しつゝ滴下し析出せる結晶を水洗後醋酸エチルにて再結晶し融點 102° の酸アミドを得たり. $[\alpha]_D^{15} +61.9^\circ$ (文獻所載 +57.3°)

分 析

物 質	4.730mg	20°	756.0mm	N ₂ 0.218cc	N% 5.35
"	5.152mg	"	756.0mm	" 0.230cc	" 5.18
理論數 C ₁₈ H ₃₃ NO として					" 5.02

Hydnocarpussäure

前記 Chaulmoograsäure 再結晶第十回迄の母液を集め 2/3 容に濃縮冷却し析出せる結晶を 90% アルコール十倍量に溶解し醋酸鉛アルコール溶液 (3%) を加へ約 15° に於て一夜放置し析出せる鉛鹽を濾取し稀硫酸を加へ遊離せる脂肪酸をエーテルに溶取し

エーテル溜去後 70% アルコールにて數回再結晶し融點 56° に一定の結晶を得たり。

分 析

物 質	0.0766g	CO ₂ 0.2144g	H ₂ O 0.0759g	C% 76.33	H% 11.09
理論數 C ₁₆ H ₂₃ O ₂ として				" 76.20	" 11.10
實 驗 數			理 論 數		
比 旋	+64.5°			+68.1°	
酸 數	211.4			222.5	
ヨード數	97.1			100.7	

Chaulmoograäureamid の場合と同様にして融點 $105\sim 106^{\circ}$ の酸アミドを得たり。

$[\alpha]_D^{15} + 61.4^{\circ}$ (文獻所載 70.2°)

分 析

物 質	4.742mg	20°	771mm	N ₂ 0.230cc	N% 5.74
理論數 C ₁₆ H ₂₃ NO として					" 5.58

引 用 文 獻

- (1) Peckolt : Ber. Pharm. Ges. **9**, 163 (1899) ; Niederstadt : Ber. Pharm. Ges. **12**, 144 (1902) ; Valverde : Brasil. Med. **11**, 353 (1922) ; André : Compt. Rend. **181**, 1089 (1925) ; C. 1926, I. 2592 ; Scabra : J. Pharm. Chim. **5** (8) ; 100 (1927) ; C. 1927, I. 2103
- (2) Pauer and Barrowcliff : J. Chem. Soc. **87**, 893 (1905)
- (3) 慶松 : 滿鐵中央試験所報告 **5**, 253 (大正 9 年)

葡萄糖の電解酸化によるグルコン酸 石灰の製造試験成績 (補 遺)

(附 蔗糖及糖蜜を原料とする製造試験成績)

技 師 藤 岡 忠 仁
助 手 湯 淺 晋 一

予等は先に本所彙報第 42 號 6~25 頁に於て本電解酸化による製造成績を報告しその末尾に於て「生成電解液より先づ放冷結晶法によりて大部分のグルコン酸石灰を品析せしめ其の母液は更に次の電解液として使用し之を數次繰り返したる後最後の適當なる時機に於て有機溶剤を以てグルコン酸石灰を品析せしむべき事」を述べ該法による製造試験成績の報告を後日に約し併せて工業用不純葡萄糖による製造成績の發表をも他日に譲れり。故に予等は本彙報に於て其の前約を果たし猶ほ併せて蔗糖及び糖蜜を原料としたる時の製造成績をも附記せんとす。

電解槽及其の操作法並びに原料、生成液及び生成物等の分析定量法は全く前報と同じ。

(1) 化學用葡萄糖を原料とする連續的製造

使用原料は市販の所謂化學用にしてその純度は前報の沃度容量法によれば 82.6 % なり。又本電解の觸媒たる Br^- は便宜上主に臭化石灰を以てせり。

數次の製造成績を一覽表に纏めて示せば第 1 表の如し。

表中原料の項に「溶液」とあるは葡萄糖及臭化石灰の溶媒を意味し初電解 No. A 以外は専ら前回の結晶母液とその洗滌液たり。例へば表中 No. B に於て A 液 500cc とあるは葡萄糖及臭化石灰を No. A の結晶母液と洗滌液とに溶かし其の全容量 500cc なるを意味す。次に電解の項に於て電解液組成とあるは前記原料によりて作られたる電解液の 1cc につきての葡萄糖、臭化石灰及グルコン酸石灰の含量にして前者は前述の沃度容量法による $\%_{10}$ の沃度液數、次は $\%_{10}$ の AgNO_3 液數、後者は含有 Ca に相當する $\%_{10}$ の KMnO_4 液數にて示さる。

又晶析の項に於て晶析時間とあるは電解後電解生成液を冷蔵庫に放置して濾過するまでの日限なり。もとより日曜日祝祭日等の介在するにより長短常ならず即ちそれによりて得られたる實收量は嚴密なる意味に於ての眞値に非ざらんも略それと見做し得べきは勿論なり。

又同じ項に於て實收量とあるは晶析グルコン酸石灰を濾別し冷水にて數回洗滌して可及的 Br 根を除去したる後減壓乾燥器中 60° の恒温にて約 160mm の減壓にて乾燥して得たるグルコン酸石灰の實收量なり。その Ca 含量は 9.2~9.3 % にして宛かも $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ に相當せり。但しメタノール晶析法によりて得られたるものに對しては $(C_6H_{11}O_7)_2Ca \cdot H_2O$ なる分子式を採用せり。

次に收得率の項に於て電流に對してとあるは使用電流の總量を前記 $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ に換算したる量即ち 10 アンペア時に就き 28.8g のグルコン酸石灰を生ずべき事を理論としたる換算數と前記收得量との百分比なり (但し 1 フラデーを便宜上 26.8 アンペア時とせり)。又同じ項に原料に對してとあるは使用葡萄糖より得らるべき $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ の理論數に對する前記實收量の百分比にして電解液中の總量即ち使用せる結晶母液及洗滌液中の葡萄糖と新に添加せし原料たる葡萄糖との總量に對するものにあらず。之に反し電流能率の項に於ける「葡萄糖の減量より」換算したる電流能率は電解液中の葡萄糖の總量より起算したるものなり。

又電解の項に於て温度の記入は省略せられたるが電解は常に室温 12° 附近より開始せられて漸次温度上昇し最高 30° 附近に於て略々恒温に保たる。

第 1 表 化學用葡萄糖を原料とする時の成績表

實驗 番號	原 料			電 解								晶 析		收 得 率	
	葡萄糖 (g)	臭化 石灰 (g)	溶 液 (cc)	電 解 液 組 成			アン ペア	ボル ト	アンペ ア時	電 流 能 率		晶析 時間 (日)	實收量 (g)	電流に 對して (%)	原料中の葡萄糖に對して (%)
				J/cc	Br/cc	Ca/cc				葡萄糖 に對して (%)	Ca分 に對して (%)				
No. A	100	20	水. 500	19.10	3.16	0	5.0	3.2	25.0	96.5	92.5	3	55.7	55.5	56.5
No. B	100	3	A. 500	20.43	3.30	2.70	5.0	3.6	24.2	93.8	91.8	1	66.5	68.5	67.5
No. C	100	3	B. 500	20.50	2.24	3.91	5.0	3.8	20.0	96.2	93.5	2	62.7	78.4	63.7
No. D	100	5	C. 540	25.18	2.51	2.57	5.0	3.8	25.0	98.1	92.6	4	86.6	86.5	87.8

No. E	100	4	D. 505	26.20	2.67	3.40	5.0	3.6	25.0	94.3	90.0	4	72.1	72.0	73.1
No. F	100	4	E. 500	26.82	2.99	3.72	5.0	4.0	26.0	95.8	97.0	2	82.3	79.2	83.5
No. G	100	3	F. 525	24.42	2.75	3.66	5.0	3.6	26.9	97.5	97.5	3	82.1	76.2	83.4
No. H	100	3	G. 550	21.60	2.61	3.53	5.5	3.8	27.5	92.0	93.3	7	83.8	76.3	85.0
No. I	100	3	H. 596	19.80	2.55	3.85	6.0	4.0	25.0	97.5	93.0	5	77.3	77.3	78.4
No. J	100	3	I. 590	20.22	2.60	4.50	6.0	4.0	28.5	94.8	93.5	2	86.1	75.6	87.4
計	1000	51	—	—	—	—	—	—	253.1	—	—	—	747.3	—	—
平均	100	—	—	—	—	—	—	—	—	95.65	93.47	—	74.7	73.8	75.8
No. K	100	3	J. 530	20.6	2.90	4.40	—	3.9	25.4	93.7	90.8	—	102.5	100.5	104.0
總計	1100	54	—	—	—	—	—	—	278.5	—	—	—	849.8	—	—
平均	100	—	—	—	—	—	—	—	—	95.5	93.4	—	77.2	76.2	78.2

上表中 No. A より No. J までは電解生成液を濾過後其の儘放冷してグルコン酸石灰を晶析せしめたる實驗例にして No. K は最後の晶析操作として前報の所謂メタノール晶析法を應用したる場合なり。故に其の實收量に於て又はその收量率に於て著しく他の諸例を凌駕せるはもとより當然の事なり。

以下上表の各數値に就きて少しく吟味せん。

(1) Br の損失に就きて

上表を一覽して先づ着目に價するは No. B 以下の各實驗に於て常に 3~4g の臭化石灰の補充を必要とせる事なり。之れ各實驗毎に前回の結晶母液及その洗滌液の一部を以て電解液となしたる爲に實驗回數を追うて液量を増し然も Br の濃度をしてほとんど同一ならしめんとしたる爲もあれども別に又電解中の損失、電解生成液を過剰の CaCO_3 と濾別する時の損失及び晶析後グルコン酸石灰を濾別する時の不完全なる洗滌による損失等に歸せざるべからず。今上記諸實驗例の二三につき第 2 表を掲げて之を具體的に證明せん。表中「電解前」とあるは電解前の Br 總量を示し「電解後」とあるは電解後の濾液中の總量を示す。その差分は即ち Br の損失全量にして所謂濾過損失と電解損失との全量なり。而して前者は表中の「洗滌液」の項に示され後者はそれと Br の損失全量との差分によつて算出せらる。次に表中「晶析前」とあるは晶析前の Br 總量

にして元來は「電解後」の總量に等しき筈なれども分析試料として常に若干を採取したるが故に該表には夫々異なる含量として記述せられたり。又晶析及其の洗滌操作は後述 Br の洗滌率の項に於て再述すべし。

第2表 Br の 損 失 表

	電 解					晶 析			
	電 解 前 (g)	電 解 後 (g)	洗 滌 液 (g)	濾過損失 率 (%)	電解損失 率 (%)	晶 析 前 (g)	晶析濾液 (g)	同洗滌液 (g)	晶析損失 率 (%)
No. E	10.79	9.97	0.52	4.83	2.9	9.75	7.69	1.99	0.72
No. F	11.96	11.46	0.44	3.68	0.5	10.95	7.62	2.62	0.49
No. G	11.55	10.98	0.39	3.38	1.6	10.48	8.00	1.76	0.87

元來濾過操作に於ける損失は沈澱若しくは結晶の量の多少に依る事多きものなるが只今の場合は先づ過剰に使用せる CaCO_3 の量に依る。然るに此の CaCO_3 の過剰量は實驗の回數を重ねるに従ひて自らほとんど一定し従つて之に依る電解液の損失延いては Br の損失も略一定せり。即ち電解生成液を吸引濾過したる後ほとんど Br 根の認められざるまでによく洗滌し其の洗滌液につき Br を定量し次にその全量より沈澱に吸着せられたる濾液の量を換算すれば No.E, No.F, No.G は 21cc, 18cc 及 18cc のほとんど一定せる値を示せり。従つて夫々の濾過損失率は前表の示す如くほとんど大差なく約 4.0 % に近し。尤もかゝる濾過損失は沈澱の完全なる洗滌に依りて免れ得べき事勿論なるが予等の場合には此の洗滌による濾液即ちグルコン酸石灰液の稀釋が著しく次の晶析操作を害せん事を恐れて一般には洗滌を行はず即ち若干量の Br, 葡萄糖及グルコン酸石灰の損失を無視せり。次に電解損失率即ち電解機構に伴ふ Br の損失率は上表に示さるるが如く少しく不同なれども前述濾過による損失率に比べて遙かに小さく約 1.5 % 内外に過ぎず。蓋し電解の終末期に當り少しく逸散するものなるべし。以上二つの損失率を合計すれば約 5 % 内外の損失となる。即ち予等の裝置及方法による電解操作は普通約 5 % の Br 損失を伴ふべきを知る。

次に晶析操作に伴ふ Br の損失は後述晶析グルコン酸石灰の洗滌度換言すればグルコン酸石灰の純度に關聯するものなるが製品の純度の高き事は畢竟するに Br の回收の完全なる事を意味するものなるが故に理論的には晶析に伴ふ Br の損失は無かるべ

き筈なるが實際には之が爲に極めて多量の洗滌液を必要とし従つて之れを其の儘結晶母液と共に次の電解液たらしむる事能はざれば勢ひ適當の量にまで濃縮するか或は其の一部のみを電解液として利用せざるべからざるに至る。後者は即ち予等の採りし方法にして従つて常に若干の Br 損失を伴ふ事上表に見るが如し。

以上を通算すれば全操作を通じて約12%内外の Br 損失となり之れに操作の途中に於て隨時採取せし試料の Br を合算すれば容易に前記 3~4g の臭化石灰の補充は肯定せらる。

(2) 葡萄糖の消費量及 Ca 分の増量より見たる電流能率に就きて

葡萄糖の消費量及 Ca 分の増量より電流能率を算出する理論及算出方法は前報の如し。故に正當に行はれたる電解操作に於ては此兩者の値は常に一致せざるべからず。然るに第1表中の之れに關する數値の少しく不同なる所以は先きに Br の損失の項に於て述べしと同様濾過による電解生成液の損失に起因する事多し。而して電解生成液は一般に僅少の葡萄糖と多量のグルコン酸石灰を含有するが故に之の電解生成液の損失を第1表に就きて補正すれば其の補正度は前者に就きては僅少に後者に就きては比較的大なり。即ち No.E, No.F 及 No.G に就きて之を試むるに葡萄糖の消費量より見たる電流能率は約1%だけ低くなり Ca 分の増量より見たる電流能率は約2.5%だけ高くなる。此の値を各實驗毎に應用して其の數値を補正すれば大體に於て兩者の値の一致するを見る。即ち各實驗を通じて電解操作はほぼ理論通りに遂行せられたるを知る。

(3) 晶析操作に於ける晶析率, Br の洗滌率及實際の收得量に就きて

茲に晶析率と言ふは晶析前に於けるグルコン酸石灰の總量と實際に晶析せるグルコン酸石灰の量との百分比にして之をよく洗滌し可及的 Br を除去して乾燥秤量したるものは前表の所謂實收量なり。而して此際洗滌除去せられたる Br の量と結晶母液中の Br の量との和と晶析前の Br の總量との百分比は所謂 Br の洗滌率なり。従つて前記 Br の損失の項に於て述べし論點より之を見れば又 Br の回收率とも見做し得べき譯なり。

グルコン酸石灰の晶析量は晶析前のグルコン酸石灰の總量と晶析後の母液中の總量との差を以てせり。而して晶析後の母液中の該總量は結晶を濾過したる後の濾液中の

含量と濾別せられたるグルコン酸石灰に吸着せられたる母液中の含量との和を以てしその吸着母液の量は洗滌液中の Br の含量と母液 1cc 中の Br の含量とより算出せり。かくの如くして得たる數値を表にて示せば次の如し。

第 3 表 晶析率及 Br 洗滌率表

	吸着母液 (cc)	晶 析 率 (%)	晶 析 量 (g)	實際收量 (g)	損 失 率 (%)	Br洗滌液 (cc)	同洗滌率 (%)
No. A	74.5	65.0	63.5	55.7	12.3	330	98.3
No. B	82.5	67.2	77.0	66.5	13.7	270	95.8
No. C	76.0	61.8	67.8	62.7	7.5	220	98.9
No. D	127.0	68.4	90.0	86.6	—	160	93.2
No. E	96.0	63.0	80.1	72.1	10.0	230	99.2
No. F	130.0	67.7	93.0	82.3	11.5	180	93.4
No. G	120.0	70.3	99.5	82.1	17.6	290	93.1
No. H	121.0	66.7	95.7	83.8	12.5	350	98.2
No. I	105.0	59.0	84.5	77.3	8.6	260	99.0
No. J	105.0	64.9	98.1	86.1	12.2	300	98.6

上表中損失率とあるは晶析量と實際收量の差の晶析量に對する百分比なり。即ち洗滌により Br と共に洗滌液に移行せるグルコン酸石灰の割合を示す。この値は上表に於て明かなる如く 1~2 の例外を除き約 12% 内外に達せり。

又上表に就きて晶析量と吸着液の割合を見るに各實驗ともほとんど同じ割合を示せり。即ち晶析量 1g に就き吸着液の量は略 1.2cc に及べり。

次に上表の Br 洗滌率は同時に Br の回收率とも見られ又製品の純度を示すものとも見らるるが之によりて見れば予等の製品は猶微量の Br' を含有する事を知る。

(4) グルコン酸石灰の飽和量に就きて

茲にグルコン酸石灰の飽和量と言ふは晶析母液中の飽和量の意味にして所謂純水に對するグルコン酸石灰の溶解度を意味するものに非ず。即ち實際に電解生成液を放冷してその晶析の完了したる頃に母液に就きて定量せるグルコン酸石灰の量なり。(但し温度は 12~13°) 上述各實驗に於て得たる値を表に示せば次の如し。表中凡て母液 1000cc 中の含量を示すものとす。

第4表 グルコン酸石灰の飽和量表

	No. A (g)	No. B (g)	No. C (g)	No. D (g)	No. E (g)	No. F (g)	No. G (g)	No. H (g)	No. I (g)	No. J (g)
グルコン酸石灰	84.2	95.0	99.3	99.0	115.8	104.4	102.2	116.2	106.5	114.0
Br	31.8	25.8	20.1	22.6	25.6	26.6	23.2	27.2	20.8	26.4
葡 萄 糖	—	—	—	78.8	83.2	74.1	57.8	53.2	42.4	36.6

上表によつて見るにグルコン酸石灰の飽和量は Br 及葡萄糖の含量にほとんど關係無きものの如く大體に於て平均値 104g を示せり。然れども之を仔細に吟味すれば實驗回數の重なるに従ひて其の飽和量を増加する傾向にある事は事實なり。然るに前述屢々グルコン酸石灰と名付け來りしものの中實際に秤量せる製品を除けば他は凡て全石灰分と CaBr_2 の石灰分との差を以てグルコン酸石灰と見做したるものなれば只今の場合も嚴密なる意味に於ては之をグルコン酸石灰の飽和量の増加と論定すべきは不當なるべきやも知れず。之の點は他日の研究に俟つ事とせん。

(2) 工業用葡萄糖を原料とする連續的製造

使用原料は市販の所謂工業用の粗製葡萄糖にして外觀褐色にして塊狀をなせり。その純度は 75.6 % の無水葡萄糖に相當し之を HCl によりて更に糖化せるに 84.3 % に相當せる全糖分を得たり。即ち本品は猶 8.7 % の葡萄糖を生成し得べき被糖化物質例へば麥芽糖若しくはデキストリンの如きものを含有すべし。

此の原料によるグルコン酸石灰の電解製造方法は全く前報並びに前述化學用葡萄糖の場合に同じ。之を一覽表に纏めて示せば次の如し。表中の各事項は全く前述化學用葡萄糖の場合に準ず。

第5表 工業用葡萄糖を原料とせる時の成績表

實 驗 番 號	原 料			電 解								品 析			
	葡萄 糖	臭化 石灰	溶 液	電 解 液 組 成			電 流	電 壓	總 電 流	電 流 能 率		品析 時間	實際 收量	收 得 率	
				J/cc	Br/cc	Ca/cc				葡萄 糖 に 對 し て	Ca の 増量に 對し			電流に 對して	原料中 の葡萄糖 に對して
No. a	200	20	水 500	35.80	3.03	0	5.0	3.2	45.0	97.5	94.6		103.0 ^g	57.3	57.2
No. b	100	3	a. 580	22.60	2.62	4.13	5.0	4.0	25.0	96.0	88.5		67.0	66.8	74.0

No. c	100	4	b. 580	23.53	2.80	5.64	5.8	3.9	27.0	95.1	83.2		77.5	71.5	85.6
No. d	100	4	c. 620	20.66	2.80	5.96	6.2	3.8	27.9	93.8	85.3		75.6	67.5	83.8
No. e	120	3	d. 725	18.14	2.32	5.58	7.0	4.1	29.75	94.3	83.0		79.9	67.0	73.7
No. f	100	3	e. 590	18.94	2.70	6.75	6.0	4.2	25.0	95.0	87.6		67.5	67.5	74.8
計	720	37	—	—	—	—	—	—	179.65	—	—	—	480.5	—	—
平均	120	6	—	—	—	—	—	—	29.94	95.3	87.0	—	80.1	66.3	73.2
No. g	100	3	f. 620	20.50	2.60	6.58	6.0	4.0	25.0	95.8	88.8	メタノール添加	98.2	98.2	92.0
總計	820	—	—	—	—	—	—	—	204.65	—	—	—	578.7	—	—
平均	117	—	—	—	—	—	—	—	29.24	95.4	87.3	—	82.7	70.9	75.9

上表に就きて少しく吟味せんに電流能率の測定は前述化學用葡萄糖の場合と少しく異なり電解生成液を濾過したる際更に若干の温湯にて過剰の CaCO_3 を洗滌しその洗滌液と濾液の混液につき葡萄糖の減量と Ca 分の増量とを検定したるものなれば第1表に於ける電流能率の数値よりも更に眞に近かるべき筈なり。然るに上表に於て明かなる如く葡萄糖の消費量より算出したる電流能率と Ca 分の増量より算出したる電流能率との間には約 8% に近き差あり。即ち消費せらるる葡萄糖に比例して Ca 分は増量せず宛も別途の電解酸化を混じへたるが如き結果を示せり。

もとよりこの疑點は前述の化學用葡萄糖の電解酸化に於ても猶惹起せられざるに非らざるも彼の場合は今の如く顯著ならず。此の疑點はやがて後述せん如く澱粉を原料とする場合に於て特に著し。即ち定性的には葡萄糖の過酸化分解とも稱し得べけんもかく原料の純不純によりてその過酸化分解の多少を生ずべき本電解酸化の機構に關しては目下不明なり。

次に前掲第1表と異なる點は晶析時に於けるグルコン酸石灰の飽和量なり。今上表に掲げたる諸數値より之に關するもののみを摘録し併せて晶析率收量率及び洗滌による損失率を算出して例記すれば第6表の如し。

但し飽和量は晶析母液 1,000 cc 中の g 數を以て示す。

第6表 工業用葡萄糖の場合の晶析表

	No. a	No. b	No. c	No. d	No. e	No. f
飽 和 量 (g)	127	146	147.5	148	166	163
晶 析 率 (%)	66.5	51.9	54.3	49.1	43.5	58.0
收 量 率 (%)	60.3	47.5	49.8	43.2	39.0	52.2
洗 滌 損 失 率 (%)	9.2	8.3	8.3	12.1	10.2	9.8

以上によつて明かなる如く飽和量は第3表のそれに比して著しく大なり。而して實驗回数を追うて漸次その量を増加する傾向にある事は第3表のそれと同じ。

(5) 原料が化學用葡萄糖たると工業用葡萄糖たるとによる相違

此迄記述したる所を綜合し兩者の相違を對比すれば次表の如し。

第7表 化學用葡萄糖と工業用葡萄糖との相違

	電 壓 (ボルト)	電 流 能 率		原料 100 g に就い ての實際 收量 (g)	收 得 率		晶 析 飽和量 (g)	晶析率 (%)	洗滌に よる損 失率 (%)
		葡萄糖 より (%)	Ca分の 増量よ り (%)		電流に 對して (%)	原料中の葡 萄糖に對し て (%)			
化學用葡萄糖	約 3.8	95.65	93.47	74.7	73.8	75.8	103.7	65.4	11.77
工業用葡萄糖	約 3.9	95.30	87.00	66.7	66.3	73.2	149.6	53.9	9.65

上表の数値は前述諸實驗の中よりメタノール晶析法によるものを除外しての平均値なり。之の對比によりて明かなる如く兩原料によるグルコン酸石灰の製造成績は大體に於てほとんど同一と見做し得べきが猶ほ嚴密に批判すれば後者の方少しく成績不良なるを知り得。即ち後者は電壓に於て少しく高く Ca 分の増量 (換言すればグルコン酸石灰の生成量) に於て少なし。特に顯著なる相違を示すは其の晶析時に於けるグルコン酸石灰の飽和量なり。之れ恐くは工業用葡萄糖の含有する不純物の影響なるべく電解回数を追うて漸次その飽和量を増加する傾向にある事も矢張り其れ等不純物の蓄積に起因するものなるべし。但し其の不純物の何物なるや又電解回數に伴うて増量すべき不純物の何物なるやは未だ不明なる事前述の如し。

(3) 蔗糖及糖蜜を原料とする製造試験成績

本研究は蔗糖及糖蜜を原料としてグルコン酸石灰を製造する事並びに果糖の收得法

及其の利用法を目的とするものなるが本報告には専らグルコン酸石灰の製造に就きて記述せん。果糖に関しては目下猶ほ研究中なれば他日完成の時を俟つて報告すべし。

蔗糖及糖蜜を原料とするグルコン酸石灰の電解的製造法の理想としては該原料の溶液を直ちに電解するにあれども前報にも述べし通り本電解機構の主眼とする所は中性溶液に於ける Br の酸化力の専ら -COH 基にのみ作用して -CO 基に及ばざる點を利用するにあり。故に酸化前に先づ原料の轉化作用を必要となすべきが該轉化には又適當なる酸度即ち適當なる P_H を要すべき事は既知の事なり。然るに -COH の電解酸化に必要な P_H と轉化に必要な P_H とには大なる相違あり。之を定性的に言へば本電解酸化には P_H の 5~6 を必要とするに對し轉化には少くともその 1~2 附近を要すべく從つて蔗糖若しくは糖蜜の水溶液に $Ca Br_2$ のみを加へて前述の如く電解するもほとんど Ca 分の増量を認め得ず。即ち前述の如き單なる電解操作にては轉化と酸化とを同時に行はしむる事能はざるなり。故に予等は本報告には先づ純化學法によりて轉化し次ぎに電解操作によりて酸化したるグルコン酸石灰の製造成績を記述す。轉化剤としては専らブロム水を使用せり。即ち蔗糖若しくは糖蜜の水溶液に適量のブロムを加へて蒸氣浴上に加温する事適時、次に $Ca CO_3$ を以て中和して直ちに電解液となせり。蓋し溫 Br 水によつて生成せらるる P_H を利用し若しくはその酸化によりて生成せらるるやも知れざる有機酸の P_H を利用して原料を轉化し次いで電解に際してはその Br イオンを活用せしめて電解酸化の觸媒たらしめん爲なり。

此の成績を一覽表にて示せば第 8 表の如し。

表中轉化の項に於て生成葡萄糖とあるは Br によりて轉化せられたる 葡萄糖と初めより原料に含有せられたる 葡萄糖との總量を示す。從つて電解液組成の項の J_2 數より換算すれば該電解に使用せられたる 電解液の總量を知るものとす。又轉化用 Br の總量と電解液組成の項の Br 數との換算數との必ずしも一致せざるは轉化中に損失する Br の量の多少によるものなり。次に蔗糖の場合 Ca の項に於て $Ca Br_2$ ならざる少量の Ca 分を含有せるは恐らく 轉化中に生成せらるる 有機酸の爲なるべく又糖蜜の場合特に Ca 分の項を空白にせるは該電解液は常に Br に相當する成分に富み之れに對應すべき Ca 分が反つて過少なりしを以てなり。恐らくは糖蜜の既に含有せる Cl イオンの爲

なるべし。次に電解液組成の中 Br の項に於て特に注目すべきは本實驗に於て使用せし Br イオンの濃度は前述の化學用若しくは工業用葡萄糖を原料としたる場合に比して著しく小なる事にして之れやがて果糖を回收せん時の便宜を顧慮したるためなり。従つて又電壓の少しく高上せるは蓋し當然なり。最後に收得率の項に於て葡萄糖に對してとあるは轉化の項の生成葡萄糖に對しての意味にしてあだかも前掲諸表中の最後の項たる「原料に對しての收得率」に比適する物なれども前諸表のそれは各實驗毎に添加せる原料中の葡萄糖のみを算定の基準となし電解液中既存の分を算入せざるに反し只今の場合は電解液中の全葡萄糖を算定の基準に置きたれば前述の場合に比して一見著しく收得率の低下せるが如き觀あるは當然なり。此の點に關しては更に後述するところあるべし。表中平均値の下に特に括弧にて示せるは原料100gに對しての換算値にして本實驗の成績に對する概念を容易ならしめん爲なり。

又蔗糖の場合 No. P~No. Z は電解生成液の晶析に際し單なる放冷法を用ゐたるものにして糖蜜の場合 No. c~No. d も亦之に同じ。

之に反し蔗糖の No. Q~No. T 及び糖蜜の No. a~No. f はメタノールによる結晶法を用ゐたるものなり。收得率の算定に關しては前法の場合は $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ を採用し後法の場合は $(C_6H_{11}O_7)_2Ca \cdot H_2O$ を採用したる事は前述の如し。

第8表 A. 蔗糖を原料としたる場合

實驗 番 號	轉 化				電 解										收 得 能 率		
	蔗糖 (g)	生 成 葡萄糖 (g)	轉 化 用 Br ₂ (g)	轉 化 時間 (時)	電 解 液 組 成			ホル ト	アン ヘア	アンペ ア時	電 流 能 率		實際 收量 (g)	收 得 率		電流に 對して (%)	原料中の 葡萄糖に 對して (%)
					J/cc	Br/cc	Ca/cc				葡萄糖 の減量 より (%)	Ca 分 の増量 より (%)					
No. P	200	96.0	5	2.0	19.8	1.3	0.20	4.6	4.0	32.5	72.6	80.0	70.5	55.7		63.4	
No. U	150	72.4	4	3.0	16.0	1.0	0.15	4.4	5.0	25.0	84.8	75.5	49.6	49.6		58.5	
No. V	150	68.8	3	3.5	13.4	0.8	0.10	4.5	5.0	25.0	75.6	82.3	53.2	53.7		64.9	
No. W	150	72.5	3	2.0	14.6	0.8	0.20	4.7	5.0	25.0	76.8	80.6	53.5	53.5		62.0	
No. X	150	72.6	3	3.0	14.4	0.7	0.15	4.6	5.0	25.0	82.4	79.8	56.5	56.5		65.1	
No. Z	300	137.0	6	4.0	22.4	1.6	0.30	4.5	7.0	42.0	80.0	83.2	108.0	64.2		65.8	

平均	183.3 (100.0)	86.5 (47.2)	—	—	—	—	—	—	—	29.1 (15.9)	78.7	80.2	65.2 (35.6)	55.5	63.3
No. Q	200	107.0	4	2.5	22.0	1.1	0.25	4.6	5.0	32.5	79.5	82.2	95.0	70.0	74.3
No. R	150	68.0	3	2.5	14.04	0.8	0.10	4.1	5.0	20.0	78.3	70.3	60.0	71.8	70.8
No. S	150	70.4	5	3.0	13.94	1.4	0.20	4.2	5.0	25.0	73.7	81.6	60.3	58.0	68.9
No. T	150	71.0	4	2.0	14.5	1.0	0.10	4.4	5.0	25.0	79.2	78.1	61.5	62.1	69.7
平均	162.5 (100.0)	79.1 (48.7)	—	—	—	—	—	—	—	25.6 (15.8)	77.7	78.0	69.2 (42.6)	65.5	70.9

第8表 B. 糖蜜を原料としたる場合

実験 番 號	轉 化				電			解				收 得 能 率			
	糖蜜 (g)	生 成	轉化	轉化	電 解 液 組 成			ホル	アン	アンハ	電 流 能 率	實際 收量 (g)	收 得 率		
		葡萄糖 (g)	用 Br ₂ (g)	時間	J/cc	Br/cc	Ca/cc	ト	ヘア	ア時	葡萄糖の減量より (%) Ca 分の増量より (%)		電流に對して (%)	葡萄糖に對して (%)	
No. c	250	89.2	5	3	20.6	1.7	—	4.0	5	30.0	80.4	55.1	46.0	51.8	
No. d	250	87.1	4	2.5	19.5	1.3	—	4.0	5	30.0	74.6	49.6	40.0	46.1	
No. e	250	86.2	4	2	18.8	1.3	—	4.0	5	22.0	81.5	36.0	40.8	34.5	
平均	250 (100)	87.5 (35.0)	—	—	—	—	—	—	—	27.0 (10.8)	78.8	46.9 (18.8)	42.9	44.2	
No. a	150	55.3	5	2.5	12.6	1.6	—	4.0	5	17.5	85.6	51.7	70.6	74.9	
No. b	200	66.6	5	3	14.4	1.7	—	4.0	5	20.0	79.1	57.5	68.8	69.4	
No. f	300	102.0	7	4	24.6	2.2	—	4.2	5	35.0	85.0	93.9	64.3	73.8	
平均	217 (100.0)	74.6 (34.2)	—	—	—	—	—	—	—	24.2 (11.1)	83.2	67.7 (31.2)	67.9	72.7	

上掲の2表に就きて少しく吟味せん。

上表によりて明かなる點は予等の原料とせし蔗糖並びに糖蜜は臭素轉化法によりて常にほとんど恒數の葡萄糖を與へたる事即ち蔗糖 100g は常に 47~48g の葡萄糖を與へ糖蜜 100g は約 35g の葡萄糖を與へたる事、次に電解酸化に於ては兩者殆ど等しく約80%の電流能率を示したる事然も葡萄糖の減量より見たる電流能率とCa分の増量より見たるそれとはほとんど一致したる事なり。然れども此の際特に予等の注意を引ける點は電解生成液の葡萄糖定量に於ける Willstätter 氏容量法の異常にして予等は同法試行中屢々ヨードホルム様の黃色沈澱を認めたり。此の事は葡萄糖及び轉化糖に於ては勿論、葡萄糖の電解生成液に於ても認められずしてただ轉化糖若しくは轉化糖蜜

の電解後に於てのみ認められたる事なり。之れが爲に電解生成液に於ける葡萄糖の定量値は増大し従つて電流能率の換算値は少しく低下せり。故に實際に於ける電流能率は上表に示されたる數値よりも更に大なるものたらざるべからず。のみならず斯の如き Willstätter 氏容量法の異常は電解生成液中の異物質を暗示し従つて之れが成因は一に果糖の存在にある事を察知せしむるに足る。蓋し果糖は本電解に際して全く反應圈外に立つ能はず即ち若干の酸化を免れ得ざるためなるべし。事實電解の前後に於いて果糖の含量に相違あり常に電解後に於て減量せるは如上の事實を確證するものなるべし。然るに果糖の定量法に關しては予等の場合安んじて準據し得べき適法なく假りにレーマン氏の果糖定量法に則りて還元せられたる銅を定量し之より Willstätter 氏法による葡萄糖に相當する銅量を差引きその差分を以て果糖に相當するものと見做せりと雖も前述にもある如く既に Willstätter 氏法に疑點ある以上此の果糖定量法に自信なきは當然なり。かたがた果糖の回收法並びにその利用法に關しても目下研究を續行中なれば其れ等の完結を俟つて本定量法に關する研究をも報告せん。故に本報告にはただ果糖の電解酸化を受くべき事従つて本電解によりて若干の減量を見るべき事をのみ定性的に豫告するに止む。

以上と同じ理由によりて電流能率並びに收得能率の低下すべき事は本表に明かなり。之等の優劣を判定し易からしむる爲に前掲第7表の一部を摘録し第8表のそれと對比して第9表を作れば次の如し。

第9表 原料による電解成績の相違

原 料	電 壓 (ボルト)	電 流 能 率		原料中100g の葡萄糖に 對する實收 量 (g)	電流に對す る收得率 (%)
		葡萄糖より (%)	Ca分の増量 より (%)		
化 學 用 葡 萄 糖	約 3.7	95.65	93.47	90.6	73.8 (54.5)
工 業 用 葡 萄 糖	約 3.8	95.3	87.0	88.5	66.3 (42.3)
蔗 糖	約 4.5	78.2	80.6	75.6	55.5
糖 蜜	約 4.0	81.0	80.0	51.6	42.9

上表の數値中實收量及びその收得率に關するものはいづれもメタノール品析法によるものを除外しての各平均値なり。その成績によれば一見して明かなる如く化學用葡

葡萄糖の場合は第一位に位し工業用葡萄糖の場合之に次ぎ更に蔗糖糖蜜の順にて其の下位に列すべきを知る。然れども前二者の場合は晶析母液を反覆利用せる爲に電解液は常にほとんどグルコン酸石灰の飽和に近き状態にあり従つて新に電解生成せらるる分は其の儘グルコン酸石灰の結晶として晶析すべき機構にあるに反し後二者の場合は先づ飽和状態に達して然る後に晶析すべければ其實收量並びに收得率の劣るべきは蓋し當然なり。

故に以上の成績順位は専ら晶析母液の利用法に懸かる優劣にして必ずしも各原料の電解並びに晶析に關する本質的の優劣に非ざる事を知らざるべからず。此の理を數量的に證明せん爲に今電解前既に含有せられたるグルコン酸石灰の量を G_0 モル i アンペア時の電氣量によりて生成せられたるものを G_1 モル、晶析せずして母液に残れるものを G_2 モルとすれば前表の「電流に對する收得率」は次の如く表はさるべし。

$$\text{電流に對する收得率} = \omega \times \frac{G_0 + G_1 - G_2}{0.00933 i} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

本式に於て 0.00933 は 1 アンペア時に對する生成グルコン酸石灰の理論モル數にして ω は晶析グルコン酸石灰の濾過洗滌による損失係數にしてほとんど恒數と見做し得べく第7表によれば 0.8929 なり。又上の式に於て $G_0 + G_1$ は晶析前のグルコン酸石灰の總量なるを以て

$$100(G_0 + G_1 - G_2) = (G_0 + G_1) \times \text{晶析率}$$

となり

$$\text{電流に對する收得率} = \omega \times \frac{G_0 + G_1}{0.00933 i} \times \text{晶析率}$$

又

$$\frac{G_1}{0.00933 i} = \frac{\text{電流能率(Caの増量より見たる)}}{100}$$

故に

$$\text{電流に對する收得率} = \omega \times \left(\frac{G_0}{0.00933 i} + \frac{\text{電流能率}}{100} \right) \times \text{晶析率} \dots \dots \dots (2)$$

となる。即ち「電流に對する收得率」は電解液中既存のグルコン酸石灰の量と電流能率と晶析率との三つの主因子を含みその相互的關係は(2)式の如し。原料中の葡萄糖に對する收得率も此れと同様の經路にて算出せらるべくただ 0.00933 i の代りに 2m(m は葡萄糖のモル數)を入れ電流能率の項の代りに葡萄糖に對するグルコン酸石灰の増率を計入すれば足る、而して如上の三因子の中 G_0 は結晶母液を反覆利用する場合に限り或る値を有し蔗糖、糖蜜の場合には零なり。かくの如くして前述の化學用及工業

用葡萄糖の場合は G_0 の値を活用してその収得率を高上せしめたる所に實際的の優點を得蔗糖及糖蜜の場合はそれを零ならしめたる所に實際的の劣點を得たるなり。然れども之は各原料に關する本質的の優劣を決定するものに非ざる事(2)式の如し。即ち晶析率及電流能率の二因子を以てこそ各原料に關する眞の成績は批判せらるべし。

更に詳論すれば晶析率はグルコン酸石灰の飽和濃度とその晶析前の濃度との比を主なる因子となし而して晶析前の濃度は電解液の濃縮若しくは洗滌による稀釋等の操作によりて可變的性質を帶ぶる因子なるに反し晶析後の飽和濃度はほとんど恒數とも見做し得べき性質の因子なるが故に結局は電流能率と飽和濃度の二因子を以て該製造の本質的優劣を判定すべく唯に最後の収得量のみを以てすべからざる事となる。上表中電流に對する収得率の項に於て特に括弧を附せるは前掲 G_0 を零と見做したる場合即ち晶析母液の反覆使用による増率を無視したる場合の數値にして之によれば化學用葡萄糖と蔗糖とは本質的に類似の成績を示し工業用葡萄糖と糖蜜とは亦相似の成績を示す。次に蔗糖及糖蜜の場合のグルコン酸石灰の飽和量(溶液 1l 中の g 數を以て示す)とその晶析率とを示せば第 10 表の如し。

第 10 表 蔗糖及糖蜜を原料としたる場合の晶析率及
グルコン酸石灰の飽和量表

	No. U	No. V	No. W	No. X	平 均	No. c	No. d	No. e	平 均	化學用 葡萄糖	工業用 葡萄糖
晶 析 率(%)	73.2	72.6	72.9	78.7	74.3	62.8	57.6	56.7	59.0	65.4	53.9
飽 和 量 (g)	54.8	53.3	48.1	47.3	50.9	88.2	97.8	80.9	89.0	103.7	149.6

之れによれば原料による晶析の相違は極めて明瞭なり即ち蔗糖の場合はその成績最も良好にして糖蜜の場合之に次ぎ化學用葡萄糖及工業用葡萄糖の場合は共にその下位に列す。母液中の果糖が宛もグルコン酸石灰の飽和量を低下するが如き結果を示せるはまことに興味ある事なり。

要 領

上述の諸數値並びに之等より誘導せられたる諸結論を要約すれば次の如くなる。

(1) 化學用葡萄糖を原料とし結晶母液を反覆利用する事によるグルコン酸石灰の

電解的製造法によれば電流に對して約93%の能率にてグルコン酸石灰を製造し得その65.4%は晶析し更にその約90%だけ實際に收量せらる。結局最後の收量についての電流能率は54.0%となり、之れに結晶母液の反覆利用による增收を加算すれば合計75.0%の收得率となる、(第1表、第3表参照)。之れを使用原料に就きて見ればその100gより75.0gのグルコン酸石灰を實收し得べく即ち理論數の75.8%に相當す。(第1表参照)。最後の晶析に際しメタノール晶析法を併用したる場合總平均收得率は電流及葡萄糖より見たる理論數の76~78%に昇れり。

(2) 工業用葡萄糖を原料とし結晶母液を反覆利用する事によるグルコン酸石灰の電解的製造法によれば87.0%の電流能率にてグルコン酸石灰を製造し得其の中54.0%は晶析し更に濾過洗滌操作を経て約90%だけ實收せらる。即ち通計42.0%の實收率を見る。之れに結晶母液の反覆利用による增收を加算すれば合計66.0%の收得率となる。之を又使用原料に就きて見ればその100gより67.0gのグルコン酸石灰を實收し得べく即ち理論數の73.0%に相當す。最後の晶析に際しメタノール晶析法を併用したる總平均收得率は電流に對して71.0%葡萄糖に對して76.0%に昇れり。

(3) 蔗糖及糖蜜を原料とし結晶母液を果糖の回收若しくは其の應用に資すべきグルコン酸石灰の電解的製造法によれば兩者共に約80%の電流能率にてグルコン酸石灰を製造し得蔗糖の場合は其の74.0%だけ晶析し糖蜜の場合其59%丈晶析す。此の中濾過洗滌を経て實收せらるゝものは前述同様約90%なれば結局蔗糖の場合の電流に對する實收率は約55%となり糖蜜の場合は43.0%となる。之れを使用原料中の葡萄糖より見ればその100gより前者に於ては75g後者に於ては50gのグルコン酸石灰を實收する事となる。即ち(1)及(2)の場合に於いての結晶母液利用より來る增收を計算外に置き單に電解並びに晶析の2操作だけにつきて通算すれば化學用葡萄糖の場合と蔗糖の場合とは殆ど同じき收得率を示し工業用葡萄糖の場合と糖蜜との場合とは又同じ。從つて葡萄糖を原料とする方法と果糖含有の原料を使用する方法の實際的優劣は一にその結晶母液の利用の如何によりて定まる。即ち前者にありてはそれを反覆して電解液となし得べき所に優點あり後者にありては果糖を本電解の副產物として利用し得べき所に特徴を有す。

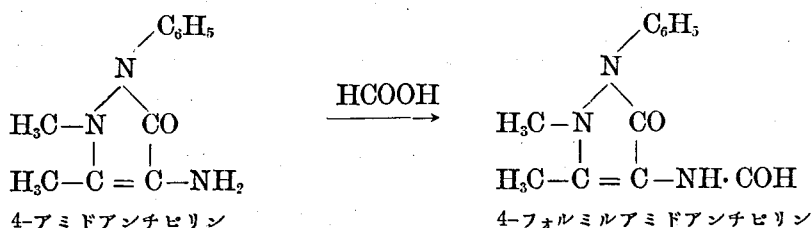
以 上

アンチピリン誘導體に關する研究 (第一報)

4-フォルミルアミドアンチピリンの製造方法に就て

技 師 近 藤 龍
助 手 菊 池 直 次

4-フォルミルアミドアンチピリンの製造方法としては從來4-アミドアンチピリンに蟻酸を加へ加熱し反應せしむるものと知る。⁽¹⁾



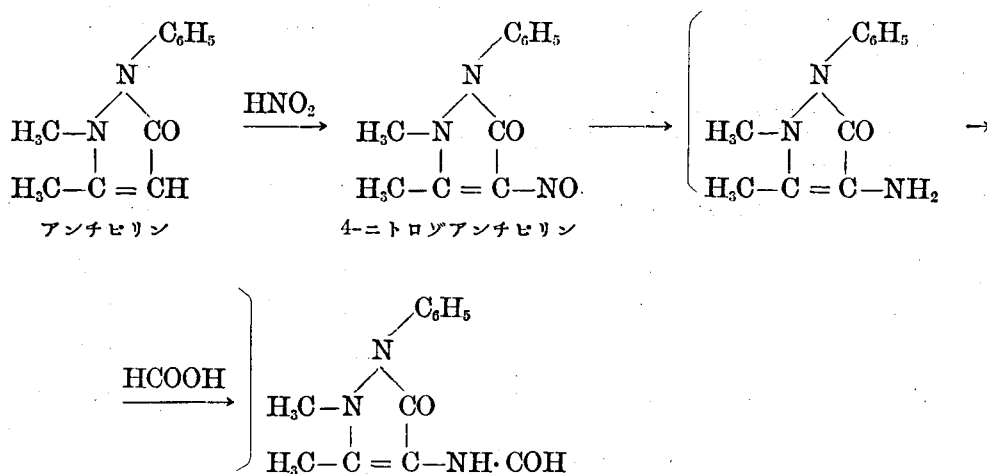
著者等は或動機により4-ニトロゾアンチピリンの還元に就て研究せり。

4-ニトロゾアンチピリンは其性質として水に於ける溶解度僅少に過ぎざるを以て其還元の際に適當なる溶解藥を添加すれば反應順調に進行するは言を俟たず。而して其際添加す可き溶解藥として蟻酸を選んずれば蟻酸は5%或はそれよりも稀薄なる水溶液の状態に於ても既に4-ニトロゾアンチピリンを著量に溶解し還元反應を促進するに充分なるのみならず更に此蟻酸の特性として斯る稀釋度のものも4-ニトロゾアンチピリンの還元によつて生成せる發生機状態の4-アミドアンチピリンと冷時容易に縮合して4-フォルミルアミドアンチピリンを定量的に生成す。

4-フォルミルアミドアンチピリンの製法としては上述の如く4-アミドアンチピリンに蟻酸を加熱時作用せしむるものと知られたるを以て斯く蟻酸が其稀薄なる水溶液の状態に於て而も冷時4-アミドアンチピリンと定量的に縮合することは不可解の如く思はるゝも此場合の如く4-ニトロゾアンチピリンの還元によつて生成せる發生機状態の4-アミドアンチピリンとはよく縮合反應を惹起することを發見せり。

而して4-フォルミルアミドアンチピリンは4-アミドアンチピリンと異り安定なる化合物にして容易に分解着色することなきのみならず更に結晶性大なる特長をも有し其取扱ひ容易なり。

斯く不安定なる還元成績體4-アミドアンチピリンは生成するに従ひ甚だ安定なる4-フォルミルアミドアンチピリンに變ずるを以て還元操作中並に還元終了後の操作中に於て分解することなく従つて其收得量はアンチピリンよりの計算量の97.7%に達す。合成経過を式にて示せば次の如し。



實 験 の 部

4-ニトロゾアンチピリンの製造

當所彙報, 第21號, 第324頁所載⁽²⁾の方法に従つて製造す。4-ニトロゾアンチピリンの收得量を擧ぐれば次の如し。

實 験 番 號	原 料 ア ン チ ピ リ ン (g)	ニ ト ロ ゾ ア ン チ ピ リ ン (g)	收 得 率 (%)
II	120	132	95.3
III	120	123	92.4
IV	120	134	96.8
VI	120	129	93.1

但し液中に溶存せる4-ニトロゾアンチピリンは加算せず。

4-ニトロゾアンチピリンの還元 (其一)

蟻酸と亜鉛による還元

新製せる4-ニトロゾアンチピリン 217g を50%蟻酸 1,000gに溶解し之に亜鉛末355分を數回に分ちて加へ絶えず攪拌しつゝ冷時還元を行はしめ還元終了後過剰となり残留せる亜鉛を濾別しクロ、ホルムにて反應成績體を溶解抽出し次でクロ、ホルムを溜去し4-フォルミルアミドアンチピリンの結晶を得。之を單に少量のアセトンにて洗滌するか或は水、酒精、木精若しくはクロ、ホルムより再結晶し精製す。

本4-フォルミルアミドアンチピリンは熔融點189°, 無色結晶性粉末若しくは針狀結晶なり。

本品の收得量を擧ぐれば次の如し。

實 驗 番 號	原 料 4- ニ ト ロ ゾアンチピリン (g)	4- フォ ル ミ ル ア ミ ドアンチピリン (g)	收 得 率 (%)
XI	21.7	22.93	99.5
XII	43.4	44.26	95.8
XIV	43.4	45.23	97.9
XVI	217.0	226.00	97.8

4-ニトロゾアンチピリンの還元 (其二)

硫化水素による還元

4-ニトロゾアンチピリン217分に水890分及び90%蟻酸72分を加へ冷却攪拌しつゝ之に硫化水素を通導して還元を行はしめ硫化水素を最早吸収せざるに及び傍生せる硫黄を濾去し次でクロ、ホルムにて反應成績體を溶解抽出し抽出液より溶媒を溜去するか或は硫黄を濾去したる水溶液を其儘減壓下に蒸發濃縮するに4-フォルミルアミドアンチピリンの結晶を得るを以て之を少量のアセトンにて洗滌し精製す。4-フォルミルアミドアンチピリンの收得量亜鉛と蟻酸とにて還元したる場合と略同様なり。

還元所要時間の短かきと操作の容易なるは本還元法の有利なところとす。

アンチピリンより4-フォルミルアミドアンチピリンに

至る迄一貫し操作する場合 (其一)

還元剤に亜鉛と蟻酸を用ふる場合

アンチピリンより上述の方法を用ひ4-ニトロゾアンチピリンを製し之を溶液分より分離することなく其儘蟻酸と亞鉛とを加へ還元を施行し4-フォルミルアミドアンチピリンを製造する方法なり。此場合には液中溶解せる4-ニトロゾアンチピリンも反應に與らしめ得るを以てアンチピリンより計算せる4-フォルミルアミドアンチピリンの收得率は本法による方大なり。實驗結果を摘記すれば次の如し。

實驗番號	アンチピリン (g)	水 (g)	亞硝酸ソーダ (g)	水 (g)	10%硫酸 (g)	90%蟻酸 (g)	亞鉛 (g)	得量 (g)	アンチピリンよりの收得率 (%)
II	24	20	9.0	30	70	70.0	41.5	28.59	96.9
VI	24	20	9.0	30	70	91.0	84.0	28.0	94.9
VII	24	20	9.0	30	70	91.0	84.0	27.8	94.2
VIII	24	20	9.0	30	70	91.0	84.0	28.2	95.6
X	24	20	9.0	30	70	91.0	84.0	27.8	94.2

上表 VI 以下に示せる如く亞鉛と蟻酸の量を多くしたるは還元を速かに行はしめんが爲なり。

アンチピリンより4-フォルミルアミドアンチピリンに至る迄一貫し操作する場合 (其二)

還元劑に硫化水素を用ふる場合

實驗結果を摘記すれば次の如し。

實驗番號	アンチピリン (g)	亞硝酸ソーダ (g)	10 % 硫酸 (g)	90 % 蟻酸 (g)	4-フォルミルアミドアンチピリン (g)	アンチピリンよりの收得率 (%)
V	36	13.5	105	13.65	43.2	97.7
VI	36	13.5	105	13.65	42.82	96.9
XI	60	24.0	173	40	69	93.6

尙アンチピリン1回仕込量250g迄の實驗を行ひ略同様の成績を得たり。

本實驗には助手前野芳二氏の助力を得たり。

引用文献

- (1) Ludwig Knorr & Friedrich Stolz : A. 293, 64 (1896).
- (2) 神尾眞澄及白井徳嗣 : 當所藥報 : 21, 324 (大正12年).

有機水銀化合物の合成並に 其殺菌力試験 (第一報)

技 師 田 中 稷
技 師 秋 葉 朝 一 郎
嘱 託 林 倉 一
助 手 京 田 登

緒 言

歐洲大戰に際して得たる外科學上の經驗により優秀なる創傷消毒劑の要求せらるゝに到り戦後創傷消毒劑の研究勃興せり。其結果 Browning 及其門下(1917—1919)によりてなされたる Acridin 誘導體; Churchmann (1918—1919)による Triphenylmethan, Young, White 及 Swartz 等の研究になる水銀の色素化合物等優秀なる消毒劑の發見を見たり。

就中 Acridin 系の消毒劑 (Acriflavin, Trypaflavin, Rivanol 等) 及 Young の發表せる Mercurochrom は現今の治療界を風靡せるの觀あり。

此等兩種の消毒劑が其殺菌力の強く然かも毒力低き點に於て爾餘の消毒劑に優る事萬々なりと雖も其缺點とする所は兩者共に色素の誘導體なるを以て其染色性の強き點なり。

水銀化合物が強力なる殺菌力を有する事實は古來知られたる處にして従つて之に關する研究尠からず。然れども水銀化合物は無機化合物は勿論有機化合物に於ても殺菌力強き反面毒力も亦高く從來の研究は此間の矛盾を克服して優秀なる消毒劑を得るには到らざりき。然るに Young 等は水銀を色素に結合せしむる事によりて毒力低く消毒力強き製劑を得る事に成功したるものにして Dibrom-oxymercuri-fluorescein-sodium (Mercurochrom)即之なり。其他有機水銀化合物にして消毒劑として使用せられつゝあるものに 4-Nitro-3, 5-biacetomercuri-2-cresol (Metaphen), 1-methyl-2-oxy-4-nitro-3, 5-diaceto-

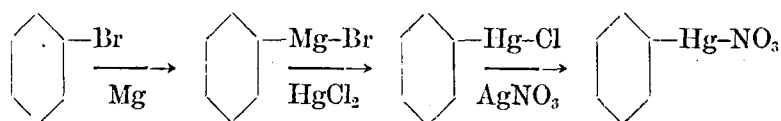
xymcuribenzol (ヒドラルギン)等あり。

近年 Weed 及 Ecker 兩氏⁽¹⁾は phenyl-mercury-nitrate に就て研究し殺菌力強く毒力低く創面或は表皮剝離傷面に對し何等の刺激作用、障礙作用なく其溶液は無色透明無味無臭なる事を報告せり。

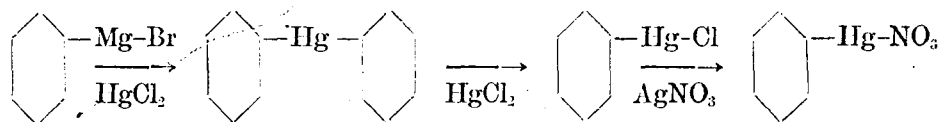
小官等は水銀の有機化合物に就き其消毒劑としての價值に對し系統的研究を行はんと欲し其第一着手として Weed 及 Ecker 兩氏の研究を追試せり。其研究未だ完了せるものには非るも今日迄に得たる結果を第一報として報告せんとす。

フェニル水銀ニトラートの製造

フェニル水銀ニトラートは 1870年 Robert Otto⁽²⁾氏の初めて製せしものにして前記 Weed 及 Ecker 兩氏はブロムベンゾールと金屬マグネシウムとより製したるグリニャール氏試薬に昇汞を作用せしめてフェニル水銀クロリドとなし次に熱アルコール中に於て之に硝酸銀を作用せしめて目的のフェニル水銀ニトラートを得と記載せり。



而して文献を案ずるにブロムベンゾールを出發原料とするフェニル水銀ニトラートの製法に於ては前記 R. Otto 氏の記載に於ても其他のものに於ても何れもグリニャール氏試薬に昇汞を作用せしめて一旦デフェニル水銀となし更らに之にアルコール中加壓下に昇汞を作用せしめてフェニル水銀クロリドとなし次に硝酸銀によりてクロリドをニトラートに變ずとせり即



而して之が中間成績體たるデフェニル水銀の製法としてはブロムベンゾールとキシロール (Kp. 120~140°) の混合物に醋酸エステル⁽³⁾の存在に於て過剰のナトリウムアマルガムを作用せしむる Dreher, Otto 兩氏の法⁽⁴⁾ Ladenburg, Michaelis, Aronheim 等諸氏の法⁽⁴⁾、又ベンゾールの存在に於て昇汞、ブロムベンゾール及ナトリウムを加熱して製する Michaelis 及 Reese 兩氏の法⁽⁵⁾及前記グリニャール試薬 (フェニルマグネシウムブ

ロミド) に昇汞を作用せしむる Pfeiffer, Truskier 兩氏法等あり。⁽⁶⁾

又 Otto 氏は フェニル水銀ヨードにナトリウムアマルガムを作用せしめ若くはフェニル水銀プロミドを硫化カリと共に アルコール中に於て長時間加熱する時は デフェニル水銀を生ずとなし又少しく特種なる方法としては フェニルヒドラチン を酸化水銀を以て酸化してデフェニル水銀を得ると云ふ Fischer 及 Ehrhard 兩氏の法等あり。⁽⁸⁾ 其他文献に記載せらるゝもの其數甚多くして枚舉に暇あらず。⁽⁹⁾

又次の階程たる フェニル水銀クロリドの製法に關しては醋酸水銀を原料とする Roeder 及 Blasi 兩氏法⁽¹⁰⁾及昇汞にベンゾールスルフィン酸を作用せしむる Peters 氏法⁽¹¹⁾等二三の特別法以外は殆ど デフェニル水銀を原料となし之に昇汞又は其他の金屬若くは非金屬の鹽化物を作用せしむる事によりて目的を達するものゝ如く前記 Weed, Ecker 兩氏の記載の如く フェニルマグネシウムプロミドに昇汞を作用せしめて直にフェニル水銀クロリドを得たるが如き例は他に之を見ず。

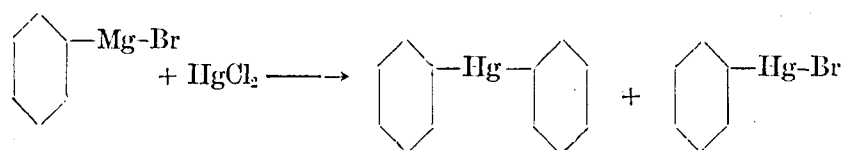
次に最後のフェニル水銀ニトラートの製法としては前記フェニル水銀クロリドに硝酸銀を作用せしむる法の外 デフェニル水銀より直接に硝酸水銀又は三酸化窒素の作用によりて製する法⁽¹²⁾等ありて デフェニル水銀に硝酸を作用せしむる事によりては本品は生成せざるものゝ如し。

而して小官等の目的とする所は之等多數の製法中より最も普遍的の物を見出すにあれば先づ其第一階程として前記 Weed 及 Ecker 兩氏の記載に則りて實驗を行ひたるに其間些か新知見を得たるを以て之を綴りて以て今回の報告となさんと欲す。

即先づ Weed 及 Ecker 兩氏の記載に倣ひ、新鮮なるブロムベンゾール及金屬マグネシウムの當量が無水エーテル中に混じ之に反應促進劑として少許のヨードを加へて攪拌し反應せしめんとしたるに冷時は勿論常溫時に於ても反應生起せず之を蒸氣浴上に加溫するに及び始めてマグネシウムの溶解反應するを見たり。次に茲に生成せるフェニルマグネシウムプロミドに對し計算量の昇汞を溫時少量宛加ふるに激しく反應す。昇汞の全量を加へ終りたる後生成したる フェニル水銀クロリドを抽出する目的にて更にエーテルを加へて暫時煮沸せしめ熱時濾過し濾液を放冷すれば微黄色の薄き板狀結晶を析出す。之を取りアルコールより再結晶すれば無色の薄き六角板狀結晶となり其

融點 $272\sim 274^{\circ}$ にして Weed, Ecker 兩氏の得たるフェニル水銀クロリドの融點と一致せず (クロリドの融點は 250° , 251°)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ 寧ろフェニル水銀ブロミドの夫れに符合せしにより、後記の如く別法によりて製したるブロミドと比較したるに全く一致せるを認めたり。次に此ブロミドを濾去したる濾液よりエーテルを溜去するに黄色の結晶性残渣を得。之を少量のアルコールより再結晶するに無色針狀の結晶 (空氣中に放置すれば次第に黄色に變ず) となり其融點 $120\sim 123^{\circ}$ にして之を文献に徴するにデフェニル水銀の夫と一致せり。

次に先のエーテル抽出残渣を W. E. 兩氏に従ひアルコールを以て再三溫浸し該浸液を放冷したるに淡褐色の小葉狀結晶を析出せり。依りて之を多量の熱アルコールより再三再結晶したるに無色六邊形の薄き板狀結晶となり其融點 $272\sim 274^{\circ}$ にして之亦フェニル水銀クロリドとは一致せずして却而前記ブロミドなる事を確め得たり。即 W. E. 兩氏に従ひてフェニル水銀クロリドを得んとしたるにクロリドは全く之を得ずしてデフェニル水銀及びフェニル水銀ブロミドを得たり。



尙該反應に於てデフェニル水銀を生成すべき事は Otto (前出), Pfeiffer, Truskier (前出) 諸氏の記載に明なれども前記の如くフェニル水銀ブロミドの生成すべき事は甚だ異とすべき事なれども今回は原料其他の關係上單に該反應に際しグリニャール試薬に對して使用する昇汞の量多き場合にはフェニル水銀ブロミドの生成多量にして又昇汞の使用量少き時にデフェニル水銀の生成比較的多き事實を記し置くに止め之が闡明は他日に譲らんと欲す。因にグリニャール試薬 1 モルに對する昇汞の理論量はデフェニル水銀の場合には $\frac{1}{2}$ モルにして又フェニル水銀ブロミド (クロリドとしても) の場合は 1 モルなり。

次に茲に得たるデフェニル水銀並びにフェニル水銀ブロミドを確認せんが爲め先づ Pfeiffer, Truskier 兩氏 (前出) の法に依りフェニルマグネシウムブロミドに同氏處方通りの昇汞を作用せしめてデフェニル水銀を製し (此際にも前記の場合の如くフェニル水

銀プロミドに相當する結晶を得たり) 又特別法たる Fischer, Ehrhald 兩氏(前出)法により フェニルヒドラチンを黄色酸化汞を以て酸化してヂフェニル水銀を製し之を前記 W. E. 兩氏法施行の際得たる融點 120° の針狀結晶と比較するに同一物質なり。次に Dreher, Otto 兩氏⁽¹³⁾の法により之等ヂフェニル水銀をアルコール中に於てプロム水銀と共に加壓加熱せるにフェニル水銀プロミド (Fp. 275°) を得、先に得たる融點 $272 \sim 274^{\circ}$ の結晶は之と同一物質なる事を確知せり。又プロミドと認む可き結晶に Dreher, Otto 兩氏⁽¹³⁾法により熱アルコール中に於て硫化カリを作用せしむるに記載の如くヂフェニル水銀を得たり。

斯の如くフェニル水銀ニトラートへの中間原料たる フェニル水銀クロリドは W. E. 兩氏の記載の如く フェニルマグネシウムプロミドに昇汞を作用せしめて得る事能はざるにより該クロリドの既知製法たる Dreher, Otto (前出)法によりヂフェニル水銀を昇汞及アルコールと共に密閉器中にて 120° に加熱したるに所期の如く フェニル水銀クロリド (Fp 252°) を得たり。而して此クロリドの生成に關し前記 Dreher, Otto 兩氏は其報文中に於て常壓にては反應生起せずとて加壓反應の必要なる事を特記し居れども小官等はヂフェニル水銀のエーテル溶液に昇汞を加へ暫時煮沸したるに使用せしヂフェニル水銀の殆ど全部が フェニル水銀クロリドに變じ居れるを見たり。即本反應は絶対に加壓の必要無き事を知れり。

茲に於て翻て思ふに前記 W. E. 兩氏法に依りてフェニル水銀クロリドを得んとしたる際に フェニルマグネシウムプロミドのエーテル溶液に昇汞を作用せしむる反應に於て若しヂフェニル水銀が先づ生成するものと假定せば之が残りの昇汞との作用に依りてフェニル水銀クロリドを生ずべき筈なるに事實は之が生成殆んど無きを以て見れば昇汞の量の多少其の他の條件の異なるに連れ生成すべきヂフェニル水銀及びフェニル水銀プロミドの量に多少は有之と雖も其生成は同時なりと認むるを得。

次に諸家の記載に隨ひて フェニル水銀クロリドを硝酸銀と共にアルコール中にて暫時煮沸せしむれば鹽化銀の析出に伴ひてフェニル水銀ニトラート生成す。而して鹽化銀を濾別したるアルコール溶液より得たるニトラートは微に灰色を帶たる光輝ある薄板狀結晶にして融點約 184° にして Weed 及 Ecker 兩氏の灰色粉末にして其融點 $178 \sim$

184° と云へるに稍似たるものなり。而して冷水には難溶性にして(大約 1:1000)熱湯には夫より稍可溶性、又熱アルコールには更らに可溶性なる等の性質も大體兩氏の記載に一致せり。然るに本物質に對する前記諸家の記載を見るに菱形板狀結晶にし融點 176~186°⁽¹⁷⁾ 或は光澤ある菱形板狀結晶にして融點 165~168°⁽¹⁸⁾ 等何れも其結晶形の點は一致せるも其融點甚區々たる事及熔融の不鋭敏なるを示し居る點は各著者の得たる物質の純粹ならざる事を裏書せる物と云ふを得可く現に小官等の得たる淡灰色の結晶(若くは粉末狀のもの)は時を経るに従ひて次第に其着色度を増し尙水溶液となせるものも旬日餘の放置後には黑色の沈澱(銀)を生ぜり。依て次に製したるニトラートに就ては之を熱湯及熱アルコールより再三再四結晶を繰り返したるに眞珠様光澤ある無色菱形の薄き板狀結晶にして融點 185° の物となす事を得たり。本品は空氣中に放置するも變化を認めず又其水溶液も暫時の後に沈澱を生ずるが如き事なし。

次に本品の製造に當り ブロムベンゾールよりフェニルマグネシウムブロミドを経てする方法に於て前述の如く常に副生すべきフェニル水銀ブロミドをフェニル水銀クロリドと同様にアルコール中にて硝酸銀にて處理せるに大體クロリドの場合と同程度にフェニル水銀ニトラートを生成せり。故に本品の製造にはフェニル水銀クロリドを強ひて使用するの必要なく寧ろ尙得易き フェニル水銀ブロミドを製して之を用ふる方遙に實際的なりと思惟す。

尙フェニル水銀ニトラートの製法に關しては研究を續行し普遍的製造法を探索しつつあり。

實 驗 之 部

フェニル水銀クロリドを製せんとせし試み(チフェニル水銀

並にフェニル水銀ブロミドの生成)

(1) 上口にカルシウム管を附したる冷却器を裝したる内容 500 cc の三頸コルベンにブロムベンゾール 21.5g、金屬マグネシウム 3.1g 及エーテル 50 cc をとり之にヨードの小片を加へ蒸氣浴上に温むれば約 30 分にしてマグネシウムは溶消し褐色の液となる。茲に於て粉末とせる昇汞 33.4g を温時に於て少量宛加ふれば激しく反應し液は次第に褪色して淡黄色となり白色塊狀の沈澱物を多量に析出す。昇汞を全部加へ終りし

後暫時加温煮沸せしめ温時濾過し殘渣は更に 150 cc 及 200 cc のエーテルを以て 2 回温浸し (蓋しフェニル水銀クロリドはエーテルに溶解すとの Peters⁽¹⁰⁾ の記載あるに依る) 全エーテル浸液を合し放冷すれば微黄色薄板狀の結晶を析出す。之を濾別し多量の熱アルコールより再結晶するに光澤ある無色薄板狀結晶 2.3g を得、其融點 272~277° にしてフェニル水銀クロリドの融點 (250~251°) より遙に高く寧ろフェニル水銀プロミドの夫に一致す。又該プロミドを濾別せしエーテル濾液を蒸發乾涸するに赤褐黄色の結晶性物質を殘留す。之をよく水洗し乾燥したる後アルコールより再結晶すれば絹糸様光澤ある無色針狀結晶 0.9g を得、其融點 120~123° にし此物はデフェニル水銀に一致す。

次に Weed, Ecker 兩氏の記載には無けれども先のエーテル浸出殘渣を熱クロロホルムを以て可及的浸出し浸液を蒸發せるに薄き板狀の結晶 0.3g を得、少しく不純の儘にて 255~260° の融點を示す。故に此物もフェニル水銀クロリドとは斷じ難し。

(2) 前回と同装置同量の材料を以て反應を行ひ、エーテル浸出殘渣を熱アセトンで可及的浸出し浸液を蒸發して得たる殘渣を熱アルコールにより再結晶せしに無色薄板狀結晶 4.2g を得、其融點 272~274° (プロミド) なり。又エーテル浸液よりは融點 273° の結晶 0.55g 及融點 122~123° の結晶 0.4g を得、フェニル水銀クロリドに相當する物は之を得ざりき。

(3) Pfeiffer, Truskier 兩氏(前出)の處方に従ひブロムベンゾール 25g, マグネシウム 3.1g 及エーテル 200 cc より得たるフェニルマグネシウムプロミドのエーテル溶液に昇汞 20g (上記 2 氏はデフェニル水銀を目的となし昇汞使用量 13g) を作用せしめ、エーテル浸液を濾過したる殘渣をアルコール約 1000 cc を以て温浸す。此アルコール浸液を放冷して析出せし結晶及之の母液を蒸發して得たる結晶はいづれも融點 272° なり。又前記エーテル浸液を放冷すれば融點 272° の結晶を得、アルコール浸液より得たるものと合計 5.1g なり。又エーテル溶液を蒸發して得たる不純結晶をアルコールを以て分割結晶を行ひ融點 274° の結晶 3g 及融點 122~123° の結晶 (デフェニル水銀) 2.5g を得、即フェニル水銀プロミドの總得量 8.1g なり。

デフェニル水銀の製造

(1) Pfeiffer, Truskier 法

前章の(3)と同様ブロムベンゾール 25g, マグネシウム 3.1g より製したるフェニルマグネシウムブロミドのエーテル溶液に昇汞 13g を作用せしむ。昇汞を加へ終へたる後更に1時間煮沸し次に水及稀鹽酸を加へ更にエーテル若干を追加してよく振盪す。原報の記載には無けれども此際エーテルにも水にも溶解せざる多量の沈澱を析出す。

先づエーテル層を分離乾燥しエーテルを溜去せるに不純の結晶を残留せり。依てアルコールを用ひて分割結晶せしめしにアルコールに難溶性の分としては融點 274° の無色板狀結晶 1.9g を又易溶性の分としては融點 122~123° の無色針狀結晶(フェニル水銀) 3.7g を得たり。

次に先のエーテル及水に不溶性の沈澱を水層より濾別し乾燥後之をアルコールを以て温浸し放冷するに薄き板狀結晶を析出せり。之をアルコールより再結晶し融點 271~273° の無色板狀結晶 1.3g を得たり。即合計 3.2g のフェニル水銀ブロミドを傍生せり。

(2) Dreher, Otto 法.

冷却器を附したる内容 1000 cc のコルベンにフェニル水銀ブロミド 1g 及硫化カリ 1g をとり之にアルコール 500 cc を加へ蒸氣浴上に加熱すれば析出する硫化水銀により液は次第に黒濁す。煮沸する事4時間にして温時濾過し濾液を蒸發濃縮すれば針狀の結晶を得。之をアルコールより再結晶し融點 116~117° の無色針狀結晶 0.4g を得。

(3) Fischer, Ehrhald 法.

冷却器を附したる内容 1000 cc の三頸コルベンにフェニルヒドラジン 50g をとりエーテル 500 cc を加へて溶解し攪拌しつゝ黄色酸化汞 130g を少量宛徐々に加ふれば盛に窒素ガスを發生す。全體加へ終へたる後時々攪拌しつゝ暫時放置して濾過し濾液は稀鹽酸を以てよく洗滌し次に水洗し乾燥後エーテルを溜去す。其殘渣を少量のアルコールに溶解し水を加ふれば針狀結晶を析出す。之を反覆し微黄色針狀結晶 2.2g を得。融點 120~122° なり。

フェニル水銀クロリドの製造

(1) 加壓反應(既知方法)

内容 500 cc の加壓瓶にデフェニル水銀 (融點 122~123°) 3g, 昇汞 3g 及アルコール 150 cc をとり密閉して之を油浴中に浸漬し加熱して 120° に 2 時間保持す。放冷後析出せる無色薄板狀結晶を濾集し少量の冷アルコールを以て洗滌し次に熱湯を以て充分に洗滌し, 乾燥後約 500 cc の熱アルコールより再結晶す。光澤ある無色薄板狀結晶 4.9g を得, 其融點 252°, フェニル水銀クロリドなり。

次にデフェニル水銀 2g, 昇汞 1.6g, アルコール 100 cc を用ひ前記同様處理せるにフェニル水銀クロリド (融點 252°) 3.2g を得たり。

(2) 常 壓 反 應

デフェニル水銀 (融點 120~122°) 1g, 昇汞 3g 及エーテル 400 cc を内容 1000 cc のコルベン中に混じ冷却器を附して約 6 時間蒸氣浴上に煮沸し溫時濾過し濾液よりエーテルを溜去し残渣をアルコールより再結晶すれば無色薄板狀の結晶 0.8g を得, 其融點 252° なり。又先のエーテル濾過残渣をアルコールを以て溫浸し, 浸液を濃縮して得たる粗製結晶をアルコールより再結晶し融點 252~253° の無色薄板狀結晶 0.5g を得。即フェニル水銀クロリドの總得量 1.3g なり。

フェニル水銀ブロミドの製造

Dreher, Otto 法 (前出) に隨ひデフェニル水銀 (融點 120°) 1g, ブロム水銀 1g, アルコール 50 cc を内容 500 cc の加壓瓶にとり油浴中にて 1 時間 120° に加熱し爾後前章クロリド(1)の場合と同様處理し光澤ある無色薄板狀結晶 1.8g を得。本品は融點 275° にして前章實驗にて得たるフェニル水銀ブロミドと混融するも融點の降下なし。

フェニル水銀ニトラートの製造

R. Otto 法に隨ひて製す即内容 2000 cc のコルベン中にフェニル水銀ブロミド (融點 272~274°) 2g, 硝酸銀 1g, アルコール 1000 cc を混じ冷却器を附して蒸氣浴上に加熱煮沸す。反應進行するに従ひ析出せるブロム銀の爲め液は黃濁し次第に黒變す。4 時間 煮沸したる後熱時濾過し濾液を濃縮放冷すれば微に灰色を帯びたる薄板狀結晶を得。之を多量の熱アルコールに溶解し活性炭を用ひて脱色し濃縮放冷すれば無色菱形板狀の結晶 0.6g を得, 其融點 185° なり。本品は空氣中に放置するも容易に變化せ

ず。

フェニル水銀クロリドよりも同様の操作によりてニトラートを得其成績概してプロミドを使用せし場合よりも良好なるが如し。

實驗成績數例を表示すれば次の如し。

	クロリド又は プロミド		硝 酸 銀	加 熱 時 間	フェニル水銀ニトラート	
					融 點	得 量
1	プロミド	2g	1g	4 時 間	185°	0.6g
2	"	2	1	4	185	0.5
3	"	2.1	1	2	183~184	0.5
4	"	1	0.5	2.5	185	0.4
5	クロリド	2	1.1	2	185	1.4
6	"	2	1.1	4	185	1.7
7	"	2	1.1	4	185	1.9

かくして得たる物は一見純粹の如くなくとも之を水に溶解し放置する時は痕蹟の灰黒色沈澱を生ず。之を注意して濾別し濾液を注意して減壓濃縮し、得たる結晶を復たアルコールより再結晶す。かかる操作を再三繰返す時は光輝ある純無色の菱形板狀結品を得。其融點は前者と同じく 185° なり。本品は空氣中にて變化せず又其水溶液は無色透明にして沈澱物を生ぜず。

殺菌力並に發育阻止力

當所保存の定型的チフス菌、大腸菌及黃色葡萄狀球菌に就て本劑の殺菌力及發育阻止力を檢定せり。

A) 殺 菌 力 試 験

術式は George F. Reddish 氏の方法に準據す。

其成績次表の如し。表中(－)は檢體の作用により菌の死滅したるを示し(+)は菌の死滅せざるを示す。

石炭酸係數は檢體を10分間作用せしむる事により菌を死滅せしめ得る最高稀釋度と石炭酸の夫れとの比をとつたるものなり。

チフス菌に對する殺菌力

	作用時間 (分)		5	10	15
	稀 釋 度				
フ エ ニ ル 水 銀 ニ ト ラ ー ト	1 : 10,000		—	—	—
	1 : 20,000		—	—	—
	1 : 40,000		+ od —	—	—
	1 : 60,000		+	+	—
	1 : 80,000		+	+	+
	1 : 100,000		+	+	+
	1 : 120,000		+	+	+
	1 : 150,000		+	+	+
	1 : 200,000		+	+	+
石 炭 酸	1 : 70		—	—	—
	1 : 80		—	—	—
	1 : 90		—	—	—
	1 : 100		+	+	—
	1 : 110		+	+	+
	1 : 120		+	+	+

$$\text{チフス菌に對する石炭酸係数} = \frac{40,000}{90} = 444$$

大腸菌に對する殺菌力

	作用時間 (分)		5	10	15
	稀 釋 度				
フ エ ニ ル 水 銀 ニ ト ラ ー ト	1 : 10,000		—	—	—
	1 : 20,000		+ od —	—	—
	1 : 40,000		+	+	+
	1 : 60,000		+	+	+
	1 : 80,000		+	+	+
	1 : 100,000		+	+	+
	1 : 120,000		+	+	+
	1 : 150,000		+	+	+
	1 : 200,000		+	+	+

石炭酸	1 : 70	—	—	—
	1 : 80	—	—	—
	1 : 90	+	—	—
	1 : 100	+	+	+
	1 : 110	+	+	+
	1 : 120	+	+	+

$$\text{大腸菌に対する石炭酸係数} = \frac{20,000}{90} = 222$$

葡萄状球菌に対する殺菌力

	稀 釋 度	作用時間 (分)		
		5	10	15
フェニル水銀ニトラート	1 : 10,000	—	—	—
	1 : 20,000	—	—	—
	1 : 40,000	—	—	—
	1 : 60,000	+ od —	—	—
	1 : 80,000	+	—	—
	1 : 100,000	+	+	—
	1 : 120,000	+	+	—
	1 : 150,000 (0.00000667%)	+	+	+
	1 : 200,000	+	+	+
石炭酸	1 : 70	—	—	—
	1 : 80	—	—	—
	1 : 90	+	+	—
	1 : 100	+	+	—
	1 : 110	+	+	+
	1 : 120	+	+	+

$$\text{葡萄状球菌に対する石炭酸係数} = \frac{80,000}{80} = 1,000$$

B) 發育阻止力試験

中性普通ブイヨン 9cc にフェニル水銀ニトラート各稀釋液 1cc づゝを加へ之に各菌株ブイヨン 37°, 24 時間培養の菌 1 滴を移植し 37° に 4 日間培養して菌發育の有無を検せり。

次表中(+)は菌の發育せるを示し(-)は發育せざるを示す。又稀釋度はブイヨン中に於ける稀釋度に換算せるものなり。

發育阻止力試験

菌種	稀釋度(單位万)	10	20	50	100	120	150	200	300	400	500	600
チフス菌		-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
大腸菌		-	-	-od +	+	+	+	+	+	+	+	+
葡萄狀球菌		-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+

Weed 及 Ecker の原著によればフェニル水銀ニトラートのチフス菌を2.5分間にて殺滅する最高稀釋度は125,000倍、石炭酸係數625、發育阻止力125,000~1,000,000倍なりと云ふも小官等の合成せるフェニル水銀ニトラートに於ては殺菌力しかく強からずしてチフス菌を5分間にて殺滅する最高稀釋度は20,000~40,000倍、石炭酸係數444、發育阻止力500,000倍、大腸菌に對しては殺菌力10,000~20,000倍、石炭酸係數222、發育阻止力500,000倍、葡萄狀球菌に對しては殺菌力40,000~60,000倍、石炭酸係數1,000、發育阻止力4,000,000倍なり。本成績に於てフェニル水銀ニトラートが特に葡萄狀球菌に對して殺菌力或は發育阻止力の強き事實は注目に値すべし。本製劑の爾餘の細菌に對する殺菌力或は毒力等に關しては次報に發表すべし。

昭和九年一月

引用文献

- (1) Weed u Ecker : J. inf. Dis. (1931) 49, 440~449.
- (2) R. Otto : J. Pr. [2] 1, 179.
- (3) Dreher, Otto : A. 154, 94.
- (4) Ladenburg : A. 173, 151 ; Michaelis : A. 181, 290 ; Aronheim : A. 194, 148.
- (5) Michaelis, Reese : B. 15, 2877.
- (6) Pfeiffer, Truskier : B. 37, 1127.
- (7) Otto : A. 154, 115, 116.
- (8) Fischer u. Ehrhard : A. 199, 332.
- (9) Beilstein : Handbuch der Organischen Chemie, Bd. XI, 2.
- (10) Roeder u. Blasi : B. 47, 2751.
- (11) Peters : B. 38, 2567.

-
- (12) Bamberger : B. 30, 510,
 - (13) Dreher, Otto : A. 154, 112,
 - (14) Otto : J. Pr. (2) 29, 137,
 - (15) Dreher, Otto : A. 154, 114.
 - (16) Dreher, Otto : A. 154, 116.
 - (17) F. C. Whitmore : Organic Compounds of mercury (1921), 177.
 - (18) R. Otto : J. Pr. [2] 1, 179.
 - (19) Peters : B. 38, 2570.

石油の毒性並びにその結核との關係に就いて

技 師 伊 東 幹 愛
 嘱 託 一 ノ 倉 英 二 郎
 助 手 汪 文 滔

内 容 目 次

- 第一章 緒 言
- 第二章 毒性試験
 - 第一節 金線蛙に對する作用
 - 第二節 マウスに對する作用
 - 第三節 ラットに對する作用
 - 第四節 家兎に對する作用
 - 第五節 めだかに對する作用
- 第三章 結核菌に對する作用
- 第四章 實驗的結核感染動物に對する作用
 - 第一節 結核感染モルモットに對する作用
 - 第二節 結核感染家兎に對する作用
- 第五章 總括及結論

第一章 緒 言

著者の内伊東は先に内務省衛生局の依頼に依り石油の毒性を調査し當彙報41號に石油の藥理作用なる題名の下に Sammelreferat の如きものを報告せるを以て今此に再び石油に關する文獻を獵渉するの重複を避けんとするも該報告は主として石油の毒性に關して論及せるものにて結核との關係に就きては全く不明なりしを以て之れに觸れざりき。然るに近來民間に結核患者にして石油を服用するもの漸時その數を加へ結核の石油療法なる バンフレット 等を發行して石油飲用を奨勵し通俗雜誌、特殊新聞等に於ても卓効あるが如き記述をなせり。然れどもいまだ權威ある専門雜誌に於ける専門家の報告を聞かず従つて結核に對する石油の作用は何等の根據を得ずして依然として不明なれども之を不明の儘に放置しおくは衛生上の立場より見るも面白からざる事と考へられ此處に何等かの實驗的基礎を得んとして本試験を遂行せり。

第二章 毒性試験

石油は既に報告せる如く以前考へられし程毒性強きものにあらず石油による重篤なる中毒例は甚だ稀なり殊に飲用せる場合にありては大量に於てもその局所刺激作用による嘔吐、下痢の爲め大部分迅速に體外に排泄され吸収さるゝ事少きに依るものの如し。

元來石油は原油の $150\sim 300^{\circ}$ にて溜出し來る成分の混合體なるを以て産地の異なるにより精製法の如何保存法の如何等によりその組成に甚だしき相違あるは免れ難き處なるべく考へらるゝも從來の石油の毒性に關する報告を見るに單に石油と記するのみにてその由來及性狀を明にせず爲めにその報告成績區々にして一致を缺く故に余等は先づ實驗に使用せし石油の性狀につき一言せんとす。

余等の使用せし石油は國產品と稱せらるゝコーモリ印石油にして次の如き性質を有す。

1. 殆んど無色透明の液體にして強き螢光を有し特異の石油臭を有するも不快なる臭氣なし

2. 比重 = 0.8262

3. 引火點 = 31° (氣壓 771mm Abel 氏試験器使用)

4. 粘度 = 1.5 (25° Ostwald 氏粘度計使用)

5. 蒸溜試験 (Ubbelohde 氏蒸溜裝置使用)

150° 以下にて蒸溜する成分	14.8V%
-----------------	--------

150~300° にて蒸溜する成分	82.8V%
-------------------	--------

300° 以上にて蒸溜する成分	2.4V%
-----------------	-------

6. 精製の程度

a) 強硫酸に對する作用

檢體 10cc を採り比重 1.73 の強硫酸 4cc を加へ 2 分間振盪するに淡黄色を呈するに過ぎず。

b) 遊離酸

檢體 100cc を中性のアルコール・エーテルに溶解したフェノールフタレイ

ンを標示薬として之に n/10 アルコール製苛性ソーダ液を加へしに 3gtt にして赤色を呈せり。

c) Charitshkow 氏試験

スルホ鹽及ナフテン酸鹽を認めず

d) 灰 分

1l 中 2mg 以下なりき

7. Karbüren

Krämer 及 Böttcher 氏法によるに Karbüren の量は檢體 25cc 中 0.75cc なり以上の如き性質を有する檢體にて先づ毒性試験を行ひたり。

第一節 金線蛙に對する作用

金線蛙の雄を用ひ體重 10g に對し石油の一定量を胸腔淋巴囊に各 3 匹宛注射し 24 時間觀察せり主なる症状を表示せば次の如し。(第 1 表參照)

第 1 表

動物 番 號	體 重 (g)	體重 10g に對する 注 射 量 (cc)	全注射量 (cc)	主 な る 症 狀	生 死
1	24.0	0.1	0.24	1~2 時間後より回轉反射多少鈍るが如きも全然消失せず呼吸數減少し自發運動止み元氣衰ふ、輕き麻痺症狀を認む。	24 時間後生
2	21.5		0.215	"	24 時間後生
3	20.5		0.205	1~2 時間後著しく元氣衰へ 4 時間後回轉反射消失し他動的背位をとり姿態惡しく 5 時間後全く腹位となり角膜反應も消失す。	8 時間後死
4	22.5	0.3	0.675	1~2 時間後呼吸數減じ自發運動止み 3 時間半後回轉反射消失し 4 時間後腹位又は背位をとる。	7 時間後死
5	21.0		0.63	"	18 時間後死
6	20.0		0.60	1 時間後回轉運動消失し 1 時間半後背位をとり 3 時間後角膜反應消失す。	5 時間後死
7	20.0	0.5	1.0	10 分後自發運動止み呼吸數減じ 30 分後回轉反射消失し 50 分後背位をとり 100 分後角膜反應消失し死態をとれるも 130 分後尙刺激に感ず	3 時間後死

8	23.0	0.7	1.15	"	4時間後死
9	21.0		1.05	"	2時間半後死
10	22.5		1.57	5分後自發運動止み呼吸數減じ10分後回轉反射消失30分後背位をとり40分後角膜反應なし.	90分後死
11	23.5		1.64	"	120分後死
12	20.0		1.40	"	100分後死
13	21.0	1.0	2.10	"	60分後死
14	23.5		2.35		40分後死
15	22.4		2.24		120分後死

以上の成績より金線蛙に對する石油の作用は主として麻痺作用にしてその致死量は皮下注射に於て體重10gに對し0.3cc則ちkgに對しては30ccなるを知る。

第二節 マウスに對する作用

實驗動物としてマウスの雄を用ひ體重10gに對し一定量宛各3匹に注射せり注射は皮下、靜脈、腹腔内等行ひたるも靜脈注射は10gに對し0.1ccにて注射中に直死せるを以て遂に正確なる試験を行ひ得ざりき皮下注射の場合は背部皮下に注入せり1週間に涉りその経過を觀察せり今その主なる症狀を表示せんに(第2, 3表參照)

a) 皮下注射の場合

第 2 表

動物 番 號	體 重 (g)	體重10g に對する 注 射 量 (cc)	全注射量 (cc)	主 な る 症 狀	生 死 (1週間後の)
1	15.5	0.3	0.46	異狀なし	生
2	11.0		0.48		生
3	14.0		0.42		生
4	18.6	0.5	0.93	大なる異狀を認めざるも元氣衰ふ食慾不振	生
5	18.2		0.91		生
6	16.0		0.80		生
7	16.5	0.7	1.15	石油の皮膚を滲透する作用の爲ならん全身水に濡れたるが如くして石油臭を發散す刺戟に依り多少興奮を見るも翌日回復せり.	生
8	15.5		1.08		生
9	13.5		0.94		生

10	16.0		1.60	1 匹は翌日死し他の 2 匹は著しく衰弱し食慾衰ふ。	1日後死
11	15.5	1.0	1.55		生
12	14.5		1.45		生
13	14.0		1.65	20~30分後刺戟に依る興奮を見るもやがて麻痺作用あらはれ著しく衰弱す。	2日後死
14	16.0	1.2	1.92		1日後死
15	16.5		2.00		生
16	15.0		2.10	"	2日後死
17	13.5	1.4	1.89		1日後死
18	16.0		2.20		1日後死

b) 腹腔内注射の場合

第 3 表

動物 番 號	體 重 (g)	體重 10g に對する 注 射 量 (cc)	全注射量 (cc)	主 な る 症 狀	生 死 (1週間後の)
19	14.0		0.14	1~2時間後より輕き麻痺を見翌日迄は生存せしも皆元氣なく衰弱せり。	2日後死
20	16.7	0.1	0.167		"
21	17.0		0.17		"
22	17.0		0.34	"	1日後死
23	14.0	0.2	0.28		"
24	16.0		0.32		"
25	13.5		0.45	"	1日後死
26	14.5	0.3	0.435		5時間後死
27	15.2		0.456		1日後死

以上の試験成績より石油のマウスに對する作用も輕き麻痺にあるものゝ如く其の他食慾不振衰弱を來す致死量は體重 1kg に對し皮下注射にては 120cc 腹腔内注射にては 10cc 以下なりとす然してかくも皮下注射と腹腔内注射との間に大なる開きの存するは前述せる如く皮下注射の場合には皮膚より浸透され器その他のものに石油が附着除去さるゝか又は揮發し去るによるに非ざるやと思はる。

第三節 ラッテに對する作用

健康なるラッテの雄を用ひ體重 100g に付き石油の一定量を注射す注射は靜脈、腹腔

の二途を選び2~3日觀察す。(第4, 5表參照)

a) 靜脈注射の場合

第 4 表

動物 番號	雌雄	體 重 (g)	體重100g に對する 注 射 量 (cc)	全注射量 (cc)	主 な る 症 狀	生 死
1	♂	195	0.05	0.097	元氣なく食慾なし。	1日後死
2	♂	180		0.09		"
3	♂	175		0.087		"
4	♀	188	0.1	0.188	2分後歩行不可能にして横位をとる。	5分後死
5	♂	168		0.168	2分後歩行不可能にして氣息喘々たり。	17分後死
6	♂	262		0.22	2分後歩行困難となり4分後全く横臥す。	12分後死
7	♀	150	0.2	0.3	注射後30秒にして歩行困難を來し90秒で全く横臥す。	7分後死
8	♀	190		0.38		5分後死
9	♂	250		0.5		2分後死

b) 腹腔内注射の場合

第 5 表

腹腔内注射は動物に不足を來したるを以て1例に就き2匹宛行ひ得しのみ。

動物 番號	雌雄	體 重 (g)	體重100g に對する 注 射 量 (cc)	全注射量 (cc)	主 な る 症 狀	生 死
10	♂	230	0.05	0.115	元氣なく食慾なし。	1日後死
11	♀	180		0.09		"
12	♀	195	0.1	0.195	"	4時間後死
13	♂	162		0.162		1日後死
14	♀	170	0.15	0.255	"	2時間後死
15	♀	173		0.26		1日後死

以上によりラッテに對する致死量は、靜脈内、腹腔内注射共に體重1kgに對し0.5cc以下なりとす。

第四節 家兎に對する作用

家兎に對する毒性試験としては他動物にて行ひ得ざりし經口的投與による方法を主

とし之に静脈内注射に依る方法を補足せり。

a) 経口的投與せる場合

本試験は先づ健康の家兎の雄を用ひ豫め1週間に渡り體重及尿蛋白の有無を観察したる後體重1kgに對し一定量の石油をネラトン氏カテーテルに依り早朝空腹時に胃中に送入し2週間に渡りその變化を観察せり尿中蛋白は排泄毎にその有無を検査しもし陽性の場合にはその消失する迄觀察せり尿中蛋白の檢出はスルホサリチル酸及 Heller氏兩法を用ひ兩者とも陽性の時に於て之を+とせり。

先づその體重に及ぼす影響を見るに (第6表第1, 2圖參照)

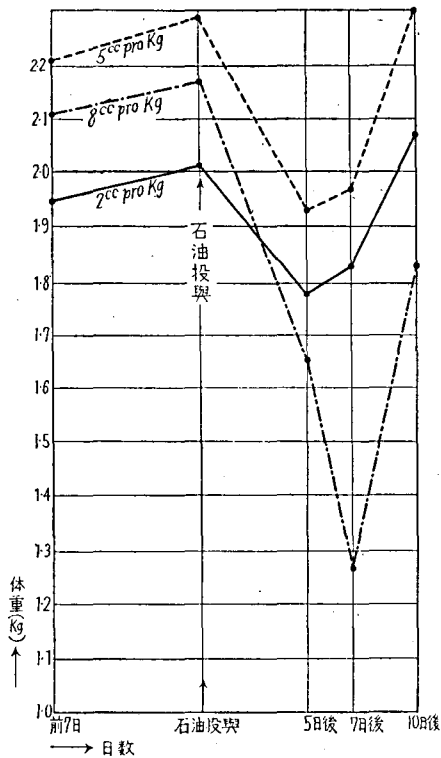
第 6 表 石油の體重(kg)に及ぼす影響

動物番號	體重1kgに 對する石油 投與量 (cc)	投與 1週間前	投與時	投與5日後	投與7日後	投與10日後
1	2	1.90	2.05	1.80	1.90	2.16
2		2.05	2.11	1.90	1.90	2.05
3		1.90	1.87	1.65	1.70	2.00
4	5	2.15	2.27	1.90	2.00	2.44
5		2.33	2.35	2.05	2.00	2.52
6		2.15	2.26	1.85	1.90	2.30
7	8	1.98	2.11	1.73	1.70	2.10
8		2.10	2.00	1.56	1.40	1.50
9		2.25	2.40	1.65	1.70	1.90
10	10	2.00	1.92	1.45	1.37	1.67
11		1.93	2.00	1.55	1.62	2.15
12		2.10	2.25	1.65	死	—
13	15	2.05	2.15	1.90	1.70	1.90
14		2.23	2.24	1.93	1.64	1.85
15		2.20	2.20	1.85	死	—
16	20	2.17	1.96	死	—	—
17		2.29	2.25	1.85	死	—
18		2.50	2.68	1.98	死	—

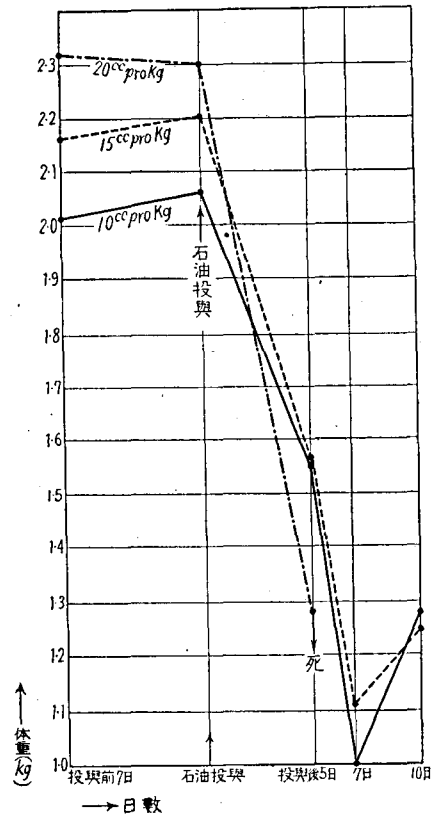
猶體重表を一目瞭然たらしむる意味に於て體重の平均値をとりカーブに描けるに次

圖を得たり。

第 1 圖 家 兎 體 重 曲 線



第 2 圖 家 兎 體 重 曲 線



次いで症状及尿中蛋白の出現に關しては（第7表參照）

第 7 表

動物 番號	體 重 (kg)	體重 1 kg に對する 投 與 量 (cc)	全投與量 (cc)	主 な る 症 狀	生 (2週間) 死 (後の)	尿中蛋白の有無
1	2.05	2	4.10	食慾少し衰ふのみにして他に著變 を認めず。	生	2日目位より痕跡 5日後消失。
2	2.11		4.22		生	痕跡 2日後消失
3	1.87		3.74		生	稍著明 6日後消失
4	2.27	5	11.35	食慾減ずるのみにして下痢なし。	生	痕跡 2日後消失
5	2.35		11.75		生	著明10日後消失
6	2.26		11.3		生	痕跡 3日後消失

7	2.11	8	16.88	食慾減じ元氣衰ふ下痢なし。	生	極く著明10日後消失
8	2.00		16.00		生	"
9	2.40		19.20		生	著明10日後消失
10	1.92	10	19.20	翌日より食慾全然なし。	生	極めて著明10日後消失
11	2.00		20.00	體重減じ體は瘠せ元氣著しく衰ふ歩行不活潑なり3 匹共下痢を認めず。	生	"
12	2.25		22.50	1 週間後死解剖の結果異物性肺炎を起し石油氣管に入りたる形跡あり。	1 週間後死	稍著明 6日後も猶消失せず
13	2.15	15	32.25	食慾なく陰囊部は石油の下痢により犯され赤く腫脹し體重は減ずれども元氣は變化なし。	生	著明 7日後消失
14	2.24		33.60	食慾減ずるのみ。	生	著明10日後消失
15	2.20		33.00	食慾全くなし石油を下痢せる爲め肛門附近は石油臭著明なり。	3日後死	極めて著明
16	1.97	20	39.40	翌日より腰立たず歩行不可能石油の下痢甚しく肛門周囲は石油臭著明屍體解剖の結果肺臓は少し鬱血を呈するも著變なし腎臓は肉眼的に多少腫脹し主なる異變は胃腸粘膜の著しき Atrophie なり。	2日後死	極めて著明
17	2.25		45.00	食慾全然なく下痢を起し肛門は著しく石油臭を呈し屍體の解剖的變化は同上。	3日後死	"
18	2.68		53.60	食慾減退元氣衰へ歩行緩和なり。	5日後死	"

b) 靜脈内注射に依る場合

第 8 表

動物 番 號	體 重 (kg)	體重 1kg に對する 注 射 量 (cc)	全注射量 (cc)	主 な る 症 狀	生 死
19	2.15	0.7	1.505	注射後 2分にして後肢の麻痺を認む 5~10分位にして完全なる麻痺症狀を呈して腹位をとる。	25分後死
20	2.18		1.526		20分後死
21	2.18		1.526		25分後死
22	1.90		0.95	著明なる四肢の麻痺を呈し歩行不能。	翌朝死

23	1.90	0.5	0.95	"	"
24	2.00		1.00	"	"
25	2.35		0.705	食慾減じ元氣大いに衰ふ排尿なし。	生
26	2.35	0.3	"	"	2日目の朝死
27	2.50		0.750	"	生
28	2.37		0.237	注射時認むべき變化なきも翌日位より食慾及元氣稍々衰ふ排尿なし。	生
29	2.48	0.1	0.248		生
30	2.05		0.205		生

以上の成績より石油の家兎に及ぼす影響は之を経口的に投與せる場合には食慾不振衰弱體重減少下痢尿中蛋白の出現にして死せるものを剖見せる場合にありては胃殊にその底部より大彎に及ぶ充血並びに胃腸壁の著しき菲薄殊にその粘膜及筋肉層の著しき Atrophie にありとす然してその致死量は體重 1kg に對し 20cc なり靜脈内注射の場合は主として麻痺作用にして致死量は 0.5cc なり。

第五節 めだかに對する作用

石油の水に對する溶解度は極めて僅少にして 0.005% にて飽和狀態に達すと云ふ余等は試藥として此の石油の飽和水溶液を用ひたり即ち石油を水と共に分液漏斗中にて振盪し數時間放置したる下層液を分取して飽和液とせり本液は明かに石油臭を呈すかくしてその液中にめだかを 3 匹放置別に對照として常水にめだかを入れ 3 日間觀察せり其の結果は全く何等の異狀を認めざりき則ち飽和石油水溶液はめだかに對し何等の毒性を示さざるを知り得たり。

第三章 石油の結核菌に對する作用

石油が結核菌に對し如何なる程度の殺菌力を示すかを知らんとして本試験を試みたり使用に供せし菌種は傳染病研究所より分與せられたるものにして其のグリセリン加ブイヨン 1 ケ月培養のものなり菌苔 0.25g を採り石油 10cc と共に瑪腦の乳鉢に入れて研磨混合して均等なる菌浮遊液を作り(製造に要する時間約 5 分)之の 2cc 宛を豫め 20cc の石油を分注しおきたる滅菌大試験管に加へ時々試験管を振盪しつゝ室温中に放置し 10 分, 30 分, 1 時間, 3 時間, 24 時間と接觸作用せしめたる後遠心器にて該結核

菌を沈澱分離し生理的食鹽水にて洗滌したる後新しき食鹽水 5cc に稀釋浮遊せしめその 1cc 宛を 200g 内外の雄モルモットに腹腔内注射し(1匹に對し菌量 10mg の割合)以て結核感染を起すや否やを以て石油の結核菌に對する殺菌作用の判定標準とせり對照としては石油に代ふるに生理的食鹽水を以てし石油の場合と同條件の下に結核菌に作用せしめたり。

菌の生死の判定に用ひたるモルモットは 1例につき 5匹宛なるが自然死を來せるものも 2ヶ月後猶生存せるものも共に解剖に附し詳細なる肉眼的検査を行ひたるもその所見を一々列記するは繁に堪えざるを以て結核死又は結核感染なる言葉を以てその判定を表示せんとす。(第9~18表)

第 9 表 石油に10分作用せしめし結核菌の毒性

動物番號	注 射 月 日	死 亡 月 日	判 定	生存數 動物數
1	10月26日	12月 7日	結 核 死	0 / 5
2	"	11月 4日	死 因 不 明	
3	"	12月18日	結 核 死	
4	"	11月10日	"	
5	"	12月 7日	"	

第 10 表 石油に30分作用せしめし結核菌の毒性

6	10月26日	1月 8日	結 核 死	1 / 5
7	"	12月13日	"	
8	"	1月15日生存	結 核 感 染	
9	"	12月11日	結 核 死	
10	"	10月27日	死 因 不 明	

第 11 表 石油に1時間作用せしめし結核菌の毒性

11	10月26日	11月20日	結 核 死	2 / 5
12	"	11月28日	"	
13	"	11月 8日	"	
14	"	1月15日生存	結 核 感 染	
15	"	"	"	

第 12 表 石油に 3 時間作用せしめし結核菌の毒性

16	10月26日	11月31日	結 核 死	} 1/5
17	"	11月24日	"	
18	"	1月15日生存	結 核 感 染	
19	"	11月28日	結 核 死	
20	"	11月27日	"	

第 13 表 石油に24時間作用せしめし結核菌の毒性

21	10月26日	11月28日	結 核 死	} 1/5
22	"	1月 5日	"	
23	"	11月27日	"	
24	"	12月 3日	"	
25	"	1月15日生存	結 核 感 染	

對 照

第 14 表 生理的食鹽水に10分作用せしめし結核菌の毒性

26	10月26日	1月15日生存	結 核 感 染	} 3/5
27	"	11月28日	結 核 死	
28	"	12月18日	"	
29	"	1月15日生存	結 核 感 染	
30	"	"	"	

第 15 表 生理的食鹽水に30分作用せしめし結核菌の毒性

31	10月26日	11月23日	結 核 死	} 0/5
32	"	12月11日	"	
33	"	11月17日	"	
34	"	12月11日	"	
35	"	12月15日	"	

第 16 表 生理的食鹽水に 1 時間作用せしめし結核菌の毒性

36	11月26日	11月12日	結 核 死	}
37	"	12月 3日	"	

38	11月26日	12月24日	結 核 死	} 0/5
39	"	12月18日	"	
40	"	12月 6日	"	

第 17 表 生理的食鹽水に3時間作用せしめし結核菌の毒性

41	11月26日	11月 6日	結 核 死	} 0/5
42	"	12月20日	"	
43	"	12月18日	"	
44	"	11月15日	"	
45	"	11月 6日	"	

第 18 表 生理的食鹽水に24時間作用せしめし結核菌の毒性

26	11月26日	1月15日生存	結 核 感 染	} 2/5
27	"	11月27日	結 核 死	
28	"	11月21日	"	
29	"	1月15日生存	結 核 感 染	
30	"	11月18日	結 核 死	

則ち以上の實驗成績を見るに石油は結核菌に對しほとんど殺菌作用を示さざるものゝ如し。

第四章 實驗的結核感染動物に對する作用

第一節 結核感染モルモットに對する作用

500~800g 位の雄モルモットに結核菌を接種し翌日より經口的に一定量の石油を與へ約2ヶ月後之を撲殺して剖見に附したり。

結核感染に使用せし菌は第三章に於て用ひたるものと全く同じき菌種にしてグリセリン加ブイヨンの約1ヶ月培養のものたり先づ培池より菌塊0.08gを採り滅菌せる瑪腦乳鉢に入れ滅菌生理的食鹽水 20ccを漸時加へて研磨し均等なる菌浮遊液を作り此の0.5ccをモルモットの大腿部皮下に注射せり即ち各1匹に2mgの結核菌を注射せる理なり石油投與は結核感染翌日より行ひ體重の如何を問はず1匹につき1ccなり投與方法はメスピペットにて石油1ccをとりモルモットの口を開かしめ舌の後部に滴下しモ

ルモット自身の自然嚥下に俟てり投與は最初1ヶ月間は隔日に1回宛内服せしめしも體重及食慾の減退著しき爲め1ヶ月後は2日置き1回宛に変更せり則ち投與全量は2ヶ月に25回にて合計25ccの石油を内服せしめし理なり石油投與中止後約10~15日はその儘放置し後撲殺して剖見に附したり實驗途中自然斃死せるものも勿論剖見せり然して本試験に使用せし動物は種々なる意味に於ける對照を合すれば37匹の多數に上れるを以て今その關係を明瞭ならしむる意味に於て之を大別して2群となし更に各群を2小群に分つ。則ち

A群 結核を感染せしめたるモルモット群

No. 1~No. 24
動物番號にて示す
以下同じ

a	No. 1~No.17	石油を投與す(以後Aa群と稱す)
b	No.18~No.24	石油を投與せず(Bb群と稱す)

B群 結核を感染せしめざるモルモット群

No. 25~No. 37

a	No. 25~No. 31	石油を投與す (Ba群)
b	No. 32~No. 37	石油を投與せず純健モルモット(Bb群)

以上の如き分類に従ひ試験を開始せるが前例に倣ひ先づその體重の變化を觀察せんとす。(第19~22表)

第 19 表 Aa群モルモット體重表(結核感染石油投與)

動物 番 號	石油投與 時の體重 (g)	投 10 日 後 (g)	20 日 後	30 日 後	40 日 後	50 日 後	60 日 後	70 日 後
1	885	865	765	695	675	668	655	652
2	713	680	642	565	死	—	—	—
3	785	750	719	665	680	593	655	728
4	777	720	死	—	—	—	—	—
5	880	845	760	770	770	死	—	—
6	895	892	704	死	—	—	—	—
7	885	875	847	760	765	505	死	—
8	767	737	672	死	—	—	—	—
9	800	797	635	死	—	—	—	—
10	832	792	772	755	死	—	—	—

11	805	762	690	685	707	死	—	—
12	760	752	死	—	—	—	—	—
13	793	727	707	693	698	695	685	680
14	700	685	558	死	—	—	—	—
15	745	688	594	587	605	672	572	570
16	752	682	687	635	600	630	650	686
17	655	620	473	557	550	345	死	—

第 20 表 Ab群モルモット體重表(結核感染石油投與せず)

動物 番 號	感 染 時 體 重 (g)	感 染 後 10 日 後 (g)	20 日 後	30 日 後	40 日 後	50 日 後	60 日 後	70 日 後
18	725	762	751	712	755	765	802	818
19	700	647	636	588	600	430	死(下痢)	—
20	762	792	805	830	840	775	685	730
21	770	795	825	805	815	795	780	787
22	790	771	821	785	830	840	800	700
23	784	814	829	867	900	880	825	死
24	780	757	744	702	740	645	死	—

第 21 表 Ba群モルモット體重表(結核感染せず石油投與)

動物 番 號	石油投與 前 體 重 (g)	投 10 日 後 與 後 (g)	20 日 後	30 日 後	40 日 後	50 日 後	60 日 後	70 日 後
25	700	670	死	—	—	—	—	—
26	695	660	645	617	655	553	610	619
27	725	698	587	575	610	560	602	636
28	730	667	640	463	死	—	—	—
29	800	712	死	—	—	—	—	—
30	617	607	597	532	590	535	462	503
31	705	647	600	600	645	死	—	—

第 22 表 Bb群モルモット體重表(結核感染せず石油投與せず^{純健康のもの})

動物 番 號	試験開始前 體 重 (g)	10 日 後	20 日 後	30 日 後	40 日 後	50 日 後	60 日 後
32	550	584	637	698	710	740	750

33	520	563	613	615	620	628	死
34	557	574	589	625	600	620	617
35	613	627	730	767	815	795	死
36	540	595	630	660	695	717	652
37	530	562	618	670	690	650	628

試験モルモットの解剖的檢索

本供試動物の解剖的所見を各例につきて記載するは甚だ繁に堪へざるを以てその代表的のもの、1, 2 の例につきて記述することゝし他は夫と類似の所見を呈せしものなり。

No. 1 652g

結核を感染させ石油内服せしめたるものゝ1例なり。

石油内服してより70日間経過したるものにして撲殺して解剖す。

注射部位は潰瘍を作りたる形跡あれども治癒せり外部よりの淋巴腺の觸知は困難なり。

注射部位の皮下に大豆大の乾酪竈あり兩大腿部淋巴腺は大豆大に腫脹して居れども乾酪變性は僅微なり注射部位に接したる盲腸部位に粟粒大の結核あり脾臓は著しく腫脹し表面凹凸を呈すまでに小結核密生す肺臓にも同じく結核を認む脾臓には極めて小なる結核あり肝臓にも認め得るも數は多からず。

No. 15 570g

結核感染, 石油投與, 投與期間60日, 撲殺死

注射部位に米粒大の結節を認む局所淋巴腺はソラ豆大に腫脹す脾臓の腫脹甚だしく正常の5~6倍なり粟粒大の結節無數あり肺, 肝には少數の結核を認むる外著變なし。

No. 18 820g

結核感染, 石油投與せず。

感染後70日間経過したるものにして撲殺して解剖す。

注射部位の淋巴腺は小豆大に腫脹す注射局所には結節を見ず肺の全面に極めて微細の無数の結節を作る脾臓は少しく肥大し表面に著しき凹凸ありて結核密生す肝臓も同じく著しく凹凸を呈し無数の小結節を認む。

No. 23 657g

結核感染、石油投與せず、感染後60日間経過、自然死

局所淋巴腺は大豆大に腫脹し切開するに乾酪變性を見る肝臓の下面に數個の黃色結節あり上面にも同じく數個あり脾臓少しく肥大し微小なる數個の結核を認む。

No. 24 645g

結核感染、石油投與せず、感染後55日間経過、自然死、死後24時間経過

注射部位に乾酪竈を認む注射側の大腸淋巴腺は大豆大に3ヶ所に腫脹し切開するに乾酪變性に陥入り肺の變化は著明ならず。

No. 34 626g

結核も感染せず石油をも内服させざる健康モルモットにて對照の爲め撲殺して解剖して觀察せり勿論全く異狀を認めず。

No. 27 636g

結核感染せず石油のみ投與せる1例、投與期間60日

石油投與休止10日後撲殺致死胃殊に底部大彎に軽度の充血を認むる外他の内臓には著變なし。

第二節 結核感染家兎に對する作用

前節にて行へると全く同じき實驗を家兎に於て試みたりその理由とする處はモルモットを用ひての實驗に於ては石油をピペットにて口中深く滴下しモルモットの自然嚥下に俟ちたるものなれば多くの頭數の中には1分氣管に流入せる事等なきを保し難しこの理由によるや否やは不明なれども實驗中途にして斃死せるもの2,3あり之の點を正確ならしめんため家兎に於ては經口的投與に際しネラトン氏カテーテルを用ひ石油を直接胃中に送入し以て投與量の正確を期したり結核感染には各1匹に就き70mgの

結核菌を 1cc の食鹽水に浮遊せしめて腹腔内に注射し石油投與はその翌日より行ひ體重の如何を問はず 3cc 宛隔日に與へたり始め 10 回は早朝空腹時に與へたるも食慾衰へ體重の減少著しく實驗を繼續し得ざる状態に立至れるを以て 10 日間石油投與を中止した後再び隔日 3cc 與へたり後半の石油投與は方法を換へ満腹時に與へ以て石油の胃腸粘膜への刺激作用を緩和せんと試みたり全投與回數は 20 回にて合計 60cc の石油を服用せしめたり本試験もモルモットの例に倣ひ之を 3 群に分ちたり。

A 群 結核感染，石油飲用家兎群（以下 A 群家兎と稱す）

No. 1~No. 7

B 群 結核感染，石油を投與せず（以下 B 群家兎と稱す）

No. 8~No. 12

C 群 結核不感染，石油を投與せず（以下 C 群家兎と稱す）

上述の分類に従ひ試験を行ひ先づ體重に及ぼす影響を見るに（第 23~25 表）

第 23 表 A 群家兎體重表（結核感染，石油投與）

動物 番 號	石油投與前 體 重 (kg)	10 日 後	20 日 後 (之より 10 日間) 石油投與中止	30 日 後	40 日 後	50 日 後 (之にて服 用中止)	65 日 後
1	2.17	2.17	2.07	2.07	1.93	1.95	2.10
2	1.85	1.97	1.80	1.85	2.00	2.08	2.00
3	2.30	2.40	2.53	2.65	2.61	2.58	2.67
4	2.25	2.05	2.19	2.40	2.40	2.40	2.56
5	2.68	2.68	2.53	2.62	2.83	3.08	3.50
6	2.25	2.31	2.68	2.81	2.80	2.90	3.20
7	2.17	2.17	2.27	2.27	2.40	2.47	2.60

第 24 表 B 群家兎體重表（結核感染，石油投與せず）

動物 番 號	結核感染前 體 重 (kg)	10 日 後	20 日 後	30 日 後	40 日 後	50 日 後	65 日 後
8	2.32	2.24	2.46	2.38	2.51	2.88	2.93
9	2.24	2.35	2.42	2.57	2.65	2.80	2.95
10	2.00	2.08	1.90	2.12	2.25	2.32	2.41

11	2.00	2.16	2.24	2.16	2.32	2.37	2.45
12	2.28	2.30	2.45	1.90	1.80	1.97	1.85

第 25 表 C 群家兎體重表（對照，健康家兎）

動物 番 號	試験開始時 體 重 (kg)	10 日 後	20 日 後	30 日 後	40 日 後	50 日 後	65 日 後
13	2.24	2.23	2.43	2.56	2.70	2.85	2.76
14	2.11	2.31	2.21	2.40	2.40	2.80	2.87
15	2.08	2.13	2.27	2.30	2.40	2.38	2.50

試験家兎の解剖的檢索

本解剖は石油投與中止後15日を経て撲殺致死せしめて行ひたり モルモットの場合の如くその代表的のもの1, 2例の記載に止む他は類似の所見を呈せるものなり。

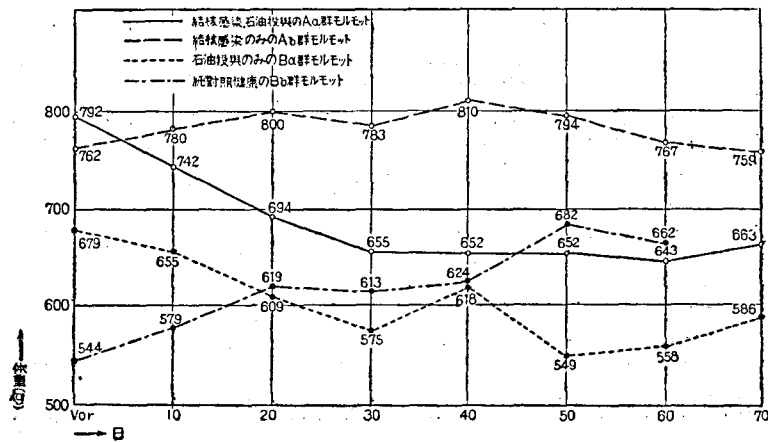
No. 2 結核感染，石油投與の1例なり。

肺全葉に數個の結節あり肝臓は肥大し全體に多くの小豆大の結節を有す腹水を認む副辜丸，腸間膜，大網膜，横隔膜下面，胃腸管の漿液膜面等にも夥しき結節ありて皆乾酪變性を來せり。

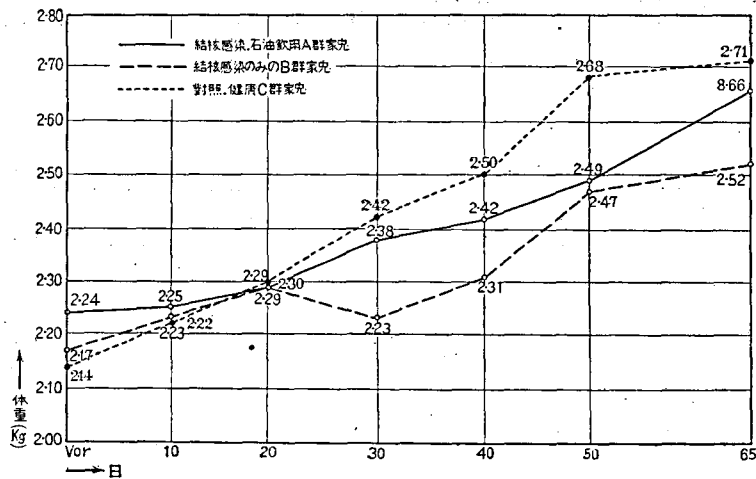
No. 8 結核を感染せしめ石油を投與せざりし1例なり。

肺臓，腸間膜，大網膜等に多くの小結核を認む肝臓，脾臓も肥大し多くの結節を有すいづれも乾酪變性に陥入れり。

以上モルモット及家兎に實驗的に結核を感染せしめ之に對する石油の作用を見るに結核の治癒機轉に對し何等見るべき好影響を與へず寧ろ石油投與により食欲の減退を來し體重の減少（モルモットの試験に於て著明）を來せり今その狀況を完全に試験を遂行し得しものゝ平均體重をとり之をカーブに描けるに次圖を得たり。（第3, 4圖參照）



第3圖 モルモット體重表



第4圖 家兎體重表

第五章 總括及結論

以上の實驗成績を總括する意味に於てその重要なる成績のみを抄録するに當り先づその最小致死量を表示せんに

第26表 石油の最小致死量表

動物種類	Dosis Pro	經口的投與	皮下注射	腹腔内注射	靜脈内注射
蛙	kg	—	30cc	—	—
マウス	"	—	120cc	10cc以下(實驗下可能)	"
ラット	"	—	—	0.5cc以下(")	0.5cc以下(")
家兎	"	20cc	—	—	0.5cc
めだか (石油飽和液使用)	全體	不感	(indifferent)		

則ち腹腔内注射及静脈注射に於ては相當の毒性を發揮するも皮下注射，經口的投與にありては毒性少し勿論以上は最小致死量より見たる毒性にして是よりはるか小量に於ても食欲減退，體重減少，蛋白尿を來すは實驗成績の示す處なり然してその吸收作用は主として中樞神経系の麻痺にあるものゝ如し。

次に石油の直接結核菌に對する作用を見るに24時間作用せしむるも之を致死滅毒せしめず 則ち殆んど殺菌作用を認め得ず。

實驗的結核感染動物に對し石油を飲用せしむるにモルモットに於ても家兎に於ても剖見上對照として石油を飲用せしめざる結核感染動物に比し變る處なく少くとも治癒機轉に對し何等の好影響を與へず寧ろ食欲減少，體重減少を來せるは第四章の體重表にて明なり。

依りて結論を下す事次の如し。

石油は經口的には毒性比較的少なきものなれども直接結核菌に對しても殺菌力を有せず又實驗的結核罹患動物に對しても何等の好影響を與へず則ち全く無効なり。

昭和9年1月

引 用 文 獻

- 1) 伊東：衛試彙 41 號 並びに夫に引用せし文獻全部
- 2) E. Rost : Kais. Gesundh.—Amt 47. 240~51.
- 3) 化學工業全書第5冊
- 4) 田中，安藤：化學工業試驗法

フェナセチンの製造に就て (第四報)

パラニトロクロルベンゾールよりパラニトロ

フェネトールの製造に就て (其の二)

技 師 青 山 新 次 郎

嘱 託 七 井 綱 三

余等は先きに本製造法に關し新しき接觸劑を得たることを豫報的に報告し且先人の行ひたる業績の概略を記述せり。⁽¹⁾ 本報告に於ては二酸化マンガン及酸化コバルトの存在の下に1モル以上の苛性アルカリを用ひて常壓に於て反應せしめたる場合の状況を報告すべし。

パラニトロクロルベンゾールよりパラニトロフェネトールの製造はオルトニトロクロルベンゾールよりするオルトニトロアニゾールの製造に比してかなり困難にして苛性アルカリの量、アルコールの濃度及使用量による諸種の條件は各々或る一定の限度ありて其の一つの限界を超ゆるも直にデクロルアゾオキシベンゾールを生成すべし。余等の接觸劑を用ふるときは大に其の限界を擴張し得て實際工業的に應用し得らるゝ迄に成功したれども猶其使用量とデクロルアゾオキシベンゾールの生成との間には一定の限界ありて全然デクロルアゾオキシベンゾールの生成を防止することを得ざりき。

接觸劑の使用量は最も強くアルコールの濃度によりて左右せられ、アルカリ及アルコールの使用量も亦關係す。即ち80%以下の濃度のアルコールを使用する時はアルカリ (NaOH) のアルコール中に於ける濃度が約4%以下にして且アルカリを2.2モル以下使用せる時にのみ接觸劑はパラニトロクロルベンゾールに對して10%量を使用すればデクロルアゾオキシベンゾールの生成なくして圓滑に反應を進め得らる。然るにアルカリ2.7モルに増加するときは接觸劑は25%を要す。80%以上の濃度のアルコールを使用するときはデクロルアゾオキシベンゾールの生成は急激に旺盛となり接觸劑は100%を必要とせり。

次に又接觸劑の使用量の多少は反應の速度に關係せず。銅粉及鐵粉を添加するも同様に反應は促進せられず。グリセリン及醋酸ソーダは本反應に何等の影響をも與へず。Richardson⁽²⁾氏によるときは醋酸の存在はデクロルアゾオキシベンゾール生成の原因となると云ふもこの接觸劑はかゝる副反應をも防止するものゝ如し。

而して又この接觸劑は反覆使用に堪え得ることを認めたり。これは工業上重要な條件なり。

次に各種の條件の變化による反應の狀況に就ては實驗の部に明かなれども其概略を記述するときは次の如し。

この中最も重要な條件はアルコールの濃度にして濃度高きアルコールを用ふるときはアルカリの使用量及加熱時間を節約し得る。これに反し濃度薄きアルコールを用ふるときはアルカリ及加熱時間を共に増加せしめざるべからず。其の極端なる1例を掲ぐれば95%のアルコールは68.57%アルコールの場合に比して加熱時間は約半減し苛性アルカリの使用量は約80%にして充分なり。

一般にアルコールの濃度は他の諸條件と異なり濃度の増大と共にニトロフェネールの純度と得量とを増加せしめ逆にニトロフェノールの得量を減少せしむるも、アルカリの使用量、加熱時間の長短及アルカリ溶液の濃度は其の條件の遞上につれてニトロフェネールの純度とニトロフェノールの得量とを増加しニトロフェネールの得量を減少せしむ。

余等の行ひたるものゝ中パラニトロフェネールの最高の純度は99.1% (凝固點56.9°) にして又98%の純度のものを得たる1例を掲ぐれば次の如し。

パラニトロクロルベンゾール 200g, 苛性ソーダ 110g, 95%アルコール 3.08l, 二酸化マンガン 200g, 酸化コバルト 2g を15時間加熱にて純度98.2%のパラニトロフェネール90.48%及パラニトロフェノール8.65%を得たり。

本製造法に於ては常にパラニトロフェノールを傍生するものにして一般にはソーダ鹽の水溶液を濃縮し結晶を析出せしむるものなるもかくするときは過剰のアルカリと加熱することによりてニトロフェノールの樹脂化を生起し其得量を減じ且多量の液を濃縮せざるべからざる缺點あり。余等はパラニトロフェネール濾去後の濾液に其洗

液を注加して一頓にソーダ鹽を析出せしむる一種の鹽析法を考案し濃縮作業を行ふことなくして良質のソーダ鹽を得量よく收得することを得たり。かくして得たるソーダ鹽は鮮黄色の結晶にしてこれより遊離せしめたるパラニトロフェノールは類白色を呈す。常法によるものはソーダ鹽もニトロフェノールも共に褐色を呈すべし。更に本法によつて析出せしめたるソーダ鹽の母液を濃縮して第二次結晶を析出せしむるときは常法に比して得量非常に良好(例へば7.7%多量)にして全然第二次結晶を取らざるるときと雖も常法よりも多少(約1.5%)多量に收得し得る。

實 驗 之 部

粗製品を1回アルコールより再結晶して得たる凝固點 81.6° のパラニトロフェネトールと苛性アルカリ、アルコール及接觸劑の混合物を青山式簡易攪拌器にて所要時間煮沸しつゝ攪拌し反應後多量の水を加へて水蒸氣蒸溜してアルコールを溜去し殘溜はエーテルにて振りエーテル層は更に稀ナトロン滴液にて洗滌しエーテルを溜去し殘渣を更に苛性カリ上に減壓にて乾燥し秤量し全量をよく研磨し其中の一定量を取りて凝固點を検し更に石炭酸より製造せるパラニトロフェネトール又はパラニトロクロルベンゾールの一定量を加へ再び凝固點を検し確定試験を行ひこれを余等の作成せるパラニトロフェネトールとパラニトロクロルベンゾールの凝固點曲線⁽³⁾によりて其純度を求めたり。パラニトロフェネトールのエーテル溶液を去りたるアルカリ性の水溶液は一旦濾過して接觸劑を除きたる後酸を加へて過剰のアルカリを中和し、次いで濃縮し更に強く酸性としエーテルにて振取しエーテル溜去後 100° に乾燥秤量せり。得たるパラニトロフェネトールは多くの場合褐色の結晶なり。融點は $114\sim 115^{\circ}$ を示し條件によりては醋酸エステル⁽⁴⁾の存在を示せり。1例を掲ぐれば次の如し。

苛性カリ 12.1g を 68.57% アルコール 238cc にとかしこれに二酸化マンガ 2g 及酸化コバルト 0.2g を加へたる後パラニトロクロルベンゾール 20g を追加し 30 時間攪拌しつゝ煮沸しアルコール溜去後得たるパラニトロフェネトールは 16.65g にして其の中 5g を取り凝固點を測定し (53.05°) 次にこれに凝固點 82.6° のパラニトロクロルベンゾールを加へてよく混合したるに其凝固點は 42.12° なり。即ち檢體の純度は 92.5% にして確定試験のものゝ純度は 46.5% なり。(計算 46.25%)

接 触 劑 の 使 用 量

余等の接觸劑を用ひて行ふときはデクロルアゾオキシベンゾールの生成を防止し得るもしかも其の條件によりては使用量を異にす。而して又工業上に應用する場合あまり過剰に接觸劑を用ふことは好ましからず。即ち接觸劑は使用原料と同量を以て最大限度と見做しこの範圍内にて反應混合物の組成と接觸劑の使用量との間に如何なる關係あるかにつきて試験せり。この場合酸化コバルトの量は常にパラニトロクロルベンゾールに對して1%を用ひ二酸化マンガンの量のみを變化せり。デクロルアゾオキシベンゾールの生成は初めは一々其のニトロフェネトールに來る部分の融點（毛細管法）を検し又時にはアルコールより結晶してデクロルアゾオキシベンゾールを單離し標本(Fp. 155°)と混融して確めたりしがこのものは極めて難溶性の橙黄色の特徴ある針晶なるが故に後には反應中其液の狀況をよく注意して觀察し同結晶の生成を認めたる時は直に實驗を中止せり。この狀況は極めてよく認識し得られ更に又液は同時に濃赤褐色不透明となり且濃稠となる。

先づ多くの實驗例中よりデクロルアゾオキシベンゾールを生成せしものと其組成に近きものにしてデクロルアゾオキシベンゾールを生成せざりしものとを比較するときは第一表の如し。

第 一 表

アルコール濃度 (%)	アルカリ濃度 (%)	NaOH 使用量 (モル)	二酸化マンガ (%)	デクロルアゾオキ シベンゾールの成 否
68.57	5.68	1.7	10	+
"	3.45	"	"	-
"	3.86	1.12	"	-
"	4.57	1.7	"	+
"	4.61	"	"	+
"	3.94	2.2	11.5	-
"	3.44	2.7	10	+
"	"	"	50	-
"	3.92	"	25	-
85.79	6.92	1.12	10	+

80	4.93	2.2	11.5	+
"	3.51	"	10	+
"	"	"	50	+
"	4.76	"	100	+
"	3.51	"	"	-
90	"	"	"	-
95	"	"	"	-

但し反應液の組成は簡單を期するため g 量を用ひず比例數を用ひたり。表中アルカリ濃度は苛性ソーダ (g) とアルコールの量 (cc) との百分比を以て示し又二酸化マンガンの量はパラニトロクロルベンゾールに對する % を以て示せり。

以上の表に就て見るに大體に於てアルコールの濃度は接觸劑の使用量に重大なる關係あり。アルコール濃度低き時は接觸劑少量にして可なり。この關係は大體 80% の濃度を限界として變化する様に見受けられ 68.57% の如き稀薄なるアルコールにてはアルカリ濃度が約 4% 以下なるときに限り約 10% の接觸劑にてデクロルアゾオキシベンゾールの生成を見ず。しかもこれは大體アルカリ使用量 2.2 モル以下の場合のみにして 2.7 モルとなるときは已にこの量にては不足にして 25% の接觸劑を使用することを要す。2.2 モルのアルカリ使用にて 80% 以上のアルコールを使用するときは 4% 以下のアルカリ濃度にては最早 10% はさて措き 50% の接觸劑にてはデクロルアゾオキシベンゾールの生成を防止することを得ず。100% を使用して初めて防止することを得たり。然るにアルカリ濃度が 4% 以上となるときは 100% の接觸劑にてはデクロルアゾオキシベンゾールの生成を阻止し得ざりき。而して 90% 及 95% アルコールにては大體 80% アルコールと同様の關係にあり。即デクロルアゾオキシベンゾールの生成は最も強くアルコールの濃度に關係し、アルコール濃度高き時はアルカリ濃度も亦この反應に強く影響す。

接觸劑の使用量と反應速度との關係

接觸劑の量はデクロルアゾオキシベンゾールの生成には大に關係すること前述の如くなるも反應の促進に關しては效力なし。又接觸劑として二酸化マンガン及酸化コバ

ルトの外に銅粉及鐵粉を加へたるもこれ亦殆んど反應促進の作用なきことは第二表の如し。同表には比較の爲に其各の條件を應用せざるものをも併記せり。

第 二 表

アルコール濃度 (%)	アルカリ濃度 (%)	NaOH 使用量 (モル)	加熱時間	接 觸 劑 (%)	追 加 劑	パラニトロフェネトール			パラニトロフェノール得量 (%)
						得 量 (%)	凝 固 點	純 度 (%)	
68.57	3.92	2.7	30	25	—	73.98	55.9°	97.3	19.25
"	"	"	"	50	銅コルベン使用	72.10	55.6°	96.8	19.81
"	3.45	1.7	"	10	—	78.46	53.05°	92.2	13.58
"	"	"	"	"	銅粉 1 %	75.40	54.16°	94.2	16.98
"	3.86	1.12	"	"	—	74.83	46.61°	82	6.79
"	"	"	"	"	銅粉 1 % 鐵粉 1 %	74.45	47.32°	83	8.49

接觸劑の耐久性に就て

本反應に於て接觸劑の耐久性如何は工業上甚だ重要な條件なり。故に余等は回収したる接觸劑をよく水洗し 100° に乾燥後反覆 3 回使用したるに少しも效力を減ぜず。更に 2 回 10% の損失量と見做して新しき接觸劑を追加して行ひたるにこれ亦同様の結果を得たり。即この接觸劑は反覆使用に堪ゆるものと考へらる。其の成績は第三表の如し。

第 三 表

反覆回数	パラニトロクロロベンゼン (g)	68.57% アルコール (cc)	NaOH (g)	接 觸 劑 (g)	パラニトロフェネトール			パラニトロフェノール	
					得 量 (g)	得 量 (%)	純 度 (%)	得 量 (g)	得 量 (%)
1	40	662	27.5	10.4	32.33	76.17	96	7.47	21.14
2	35	588	23.97	9.1	27.6	74.39	96.3	6.6	21.35
3	21.5	361	14.75	5.6	17.1	75.03	97.3	3.7	19.49
4	24.08	388	15.8	5.5	19.1	74.84	97	3.7	17.40
5	24.4	410	16.7	6.1	19.4	75.01	97.5	4.3	19.95

條件の變化による反應狀況の觀察

本試験に於ては接觸劑の量は前述の試験の結果に従ひアルカリ、アルコールの使用量及アルコールの濃度及加熱時間等を種々變更して其反應の狀況を觀察せり。其結果を一括して第四表に示し更に説明に便ならしめんがためにこれを曲線に畫きたり。

第 四 表

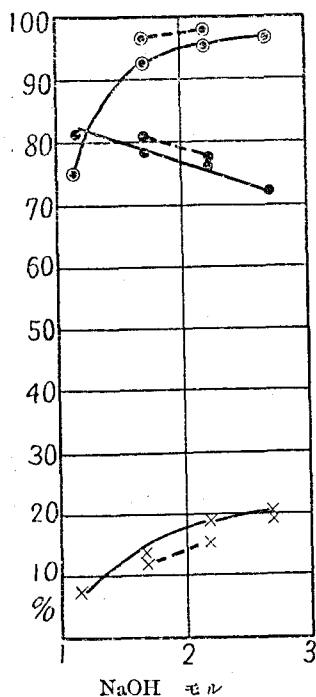
実験 番 號	パラ ニトロ クロ ベン ゼン ル (g)	アルコール		苛性アルカリ			加 熱 時 間	パラニトロフェネトール					パラニトロ フェノール	
		濃度 (%)	使用量 (cc)	種 類	使用量 (g)	モル量		得 量 (g)	得 量 (%)	色	凝固點	純 度 (%)	得 量 (g)	得 量 (%)
17	50	68.57	350	KOH	20.0	1.12	30	43.31	81.64	黄白		75.39	3	6.79
19	30	"	140	"	12.0	"	"	22.3	70.01	"	46.1°	83.00		
46	20	"	238	"	12.1	1.7	"	16.65	78.46	橙黄	53.05°	92.20	2.4	13.58
47	"	"	140	"	8.0	1.12	60	17.9	84.36	淡褐	46.7°	85	1.7	9.62
49	"	86.72	111	"	7.3	1.01	30	18.4	86.71	橙	47.7°	83.5	0.7	3.96
50	"	68.83	308	"	15.6	2.2	"	16.3	76.82	橙黄	54.6°	95	3.4	19.25
51	"	68.57	238	"	12.1	1.7	60	15.8	74.45	"	55.37°	96.4	3.7	20.95
53	"	"	"	NaOH	8.6	"	30	"	"	"	51.6°	89.7	2.2	12.45
57	"	"	378	KOH	19.2	2.7	"	15.4	72.57	橙	55.67°	97	3.6	20.38
59a	"	80.0	308	"	15.6	2.2	"	16.45	77.52	淡褐	56.2°	97.8	2.73	15.45
59b	"	"	"	NaOH	11.0	"	"	16.5	77.75	"	56.17°	"	2.5	14.15
60	"	"	"	KOH	15.6	"	60	15.0	70.68	"	56°	97.5	3.9	22.08
61	"	73.87	295	"	12.1	1.7	30	16.35	77.04	橙	53.75°	93.5	2.04	11.55
62	"	68.57	336	NaOH	13.7	2.7	"	15.3	72.1	淡褐	55.55°	96.8	3.5	19.81
65	"	"	"	"	"	"	40	14.5	68.33	"	56.2°	97.8	4.4	24.91
67	"	"	273	"	11.2	2.2	30	15.5	73.04	黄	55.47°	96.6	2.54	14.38
68	"	80	240	"	8.6	1.7	"	16.52	77.75	淡褐	55°	95.7	1.85	10.47
69	"	68.57	336	"	13.7	2.7	"	15.69	73.98	橙	55.9°	97.3	3.4	19.25
70	"	"	"	"	"	"	20	15.06	70.97	淡褐	54.29°	94.5	2.2	12.45
71	"	80	308	"	11.0	2.2	"	17.0	80.11	"	54.94°	95.5	1.9	10.75
76	"	59.93	181	KOH	12.1	1.7	30	16.34	77.01	黄	49.2°	86.	2.6	14.72
78	"	68.57	336	NaOH	13.7	2.7	20	16.2	76.34	"	54.4°	94.7	2.5	14.15
79	"	"	"	"	"	"	30	15.45	72.8	褐	55.5°	96.6	3.6	20.38
80	"	95	308	"	11.0	2.2	20	18.8	88.59	"	56°5'	98.4	1.5	8.49
81	"	90	"	"	"	"	"	18.46	86.99	"	56.2°	97.8	2	11.32
100	200	95	3080	"	110	"	"	187	88.12	"	55.2°	96.1	19.8	11.12
103	"	90	"	"	"	"	30	177	83.41	"	56.9°	99.1	13.5	7.64
104	"	95	"	"	"	"	25	187	88.13	"	"	"	9.33	5.28
108	200	"	"	"	"	"	20	180	84.82	"	56.8°	98.9	17.45	9.88
109	"	"	"	"	"	"	15	192	90.48	"	56.35°	98.2	15.28	8.65

グリセリン
0.8g添加
無水酢酸ソ
ーダ2g添加

110	200	95	3080	NaOH	110	2.2	10	192	90.48	褐	55.4°	96.4	12.27	6.95
91	"	80	"	"	"	"	30	170	80.11	"	55.5°	96.6	22.0	12.45
89	"	68.57	3360	"	137	2.7	25	155	73.04	橙	55°	95.7	24.4	14.09

第 一 圖

— 68.57% アルコール, 30時間
 80.00% " "



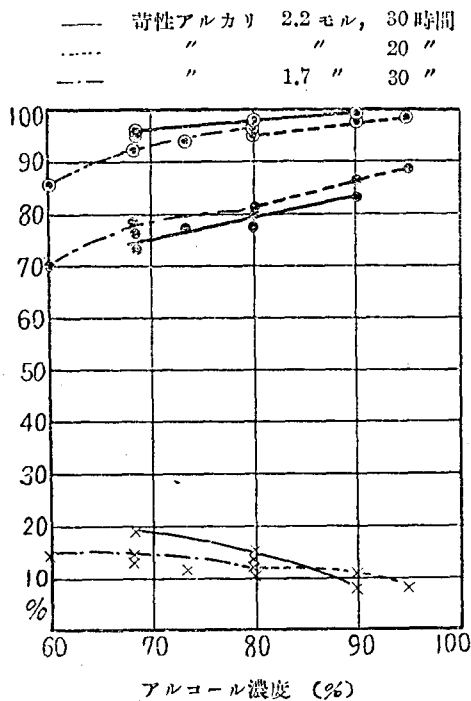
アルカリの使用量の本反應に於ける影響は第一圖にて見らるゝ如く 68.57%のアルコールを使用するときは約 1.7 モル附近迄はパラニトロフェネートールは急激に純度を高むるもそれ以上のアルカリ使用量にては上昇の程度は比較的緩慢となる。これに反しその得量及パラニトロフェネートの得量は殆んど直線的に變化し純度に於けるが如き反應速度の限界點を示すことなし。この狀況は 80%アルコールに於ても認めらる。而して兩得量の變化は 3 條件の中共に最も急激にしてアルカリの使用量の増加と共にパラニトロフェネートールは減少しパラニトロフェネールは増量す。(實驗 17, 46, 50, 57, 59, 62, 71, 91 參照)

(附記 圖表中◎はパラニトロフェネートの純度, ●は計算量に對するパラニトロフェネートの得量, ×は計算量に對するパラニトロフェネールの得量を示す。)

次にアルコール濃度の關係を見るに第二圖の如し。この關係はパラニトロフェネートール及パラニトロフェネールの得量に於てアルカリの使用量及加熱時間の長短による關係と全く正反對なり。即アルコールの濃度高きものを用ふる時はパラニトロフェネートールは漸次に増量しパラニトロフェネールは漸減す。而して又パラニトロフェネートの純度も漸次に上昇す。しかも更に又この濃度の變化の持つ一つの特異なる點は反應速度が濃度によりて異なることにしてこれ等の關係は後に説明すべし。(實驗 46, 50, 59a 59b 61, 67, 71, 76, 80, 81, 91, 103, 108, 參照)

加熱時間の諸結果に及ぼす影響に就きては余等は時間の節約上全般に亘りて短時間

第 二 圖



のものを實驗せざりしかども或る一定時間以上にては其の影響は大なることなし。即パラニトロフェネトールの純度は極めて徐々に上昇し、其得量は漸次に減少しパラニトロフェノールの量は漸次増加せり。

アルカリの使用量による関係と異なる處はニトロフェネトールの純度が急激なる曲線を描かざることなり。而してアルカリの使用量が多量になるに従ひ兩物質の得量の線の傾斜の程度は益急激となる。(實驗 46, 51, 57, 59, 60, 62, 65, 69, 70, 71, 78, 80, 81, 89, 100, 103, 104, 108, 109, 110 参照)

次にアルコールの濃度とアルカリの使用量と加熱時間との 3 條件間の関係を見るに極めて重要な事實あり。即アルコール濃度高きものを用ふる時は反應時間及アルカリの使用量を節約し得たることにして約 98% の純度のパラニトロフェネトールを得んとするには 95% アルコールにてはアルカリ 2.2 モルにて約 15 時間加熱すれば充分なるに反し 90% アルコールにては 20 時間, 80% のアルコールにては 30 時間を要し、然り而して 68.57% アルコールにては實に 2.7 モルのアルカリを用ふるも猶 40 時間の如き長時間を要す。これ等の關係は第三圖に於て見るが如し。

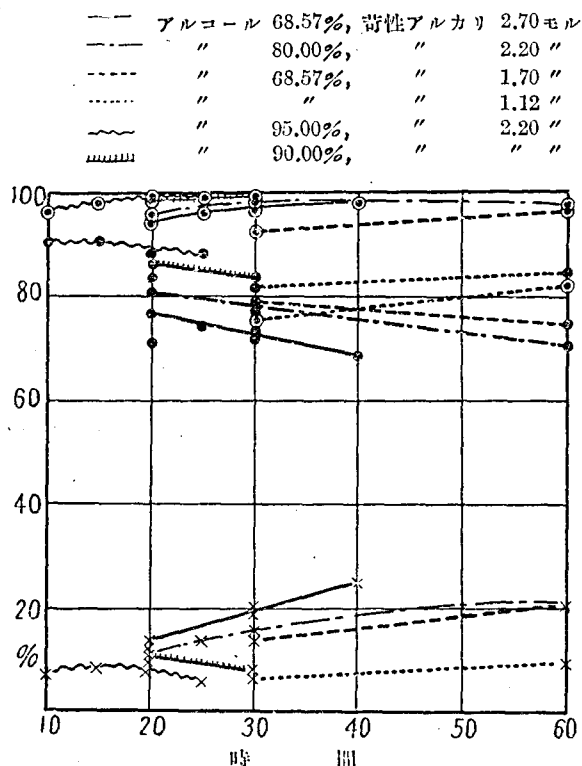
次にグリセリン及醋酸ソーダを加へて行ひたるも本反應には何等の影響をも與へざりき。

パラニトロフェノールの新抽出法

本方法に就きて行ひたる 1~2 例を示せば次の如し。

以上の如き方法によりてパラニトロフェネトールを工業的に製造するには先づアルコールの回収に水蒸氣蒸溜を用ふるときは回収せるアルコールは極度に稀釋せらるゝを以てこれは常壓蒸溜によるべきなり。即ち實驗 109 號によりて反應せしめたる後保

第 三 圖



トロフェノールは褐色を呈す。然るに余等は次の如き新方法を案出して甚だよき結果を得たり。アルコールを溜去したる残溜は1夜放冷後濾過しよく母液を滴下せしめたる後濾液 (a) を別の器に移し沈澱を600ccの水にて洗滌し其濾液を先きの濾液 a に合併するときは其中に含有せらるゝ食鹽、苛性ソーダ等のために鹽析せられて一頓に多量の沈澱を析出すべし。この沈澱は1夜放置後濾過し素焼板上に乾燥するときは鮮黄色のパラニトロフェノールのソーダ鹽 (I) を得べし。次にパラニトロフェノールは更に1回300ccの水にて洗ふにこの濾液 (II) 中には未だ相當量のソーダ鹽を含む故にこれは次回の仕込みに於て接觸剤の洗滌に用ふ。今この方法にて得たるソーダ鹽を鹽酸にて酸性としエーテル轉溶法によりて定量するときは各のソーダ鹽及パラニトロフェノールの量は次の如し。

ソーダ鹽 (I) 14g この中のパラニトロフェノール	9.24g
濾液 (II) 中のパラニトロフェノール	2.1g
計	11.34g

溫漏斗を用ひて濾過し沈澱は初めアルコール次に水にて洗ひ全液を少しく冷却したる後鹽酸を加へて過剰のアルカリを中和し後アルコールを溜去し残溜を1夜放冷したるに褐色の沈澱を析出せり。これを濾過し夾雜するパラニトロフェノールソーダを除くため洗液の着色せざる迄よく水洗したり。然るにこの際充分にパラニトロフェノールソーダを洗去するためには約1500ccの液を要す。これを濃縮してソーダ鹽を析出せしむるには約 $\frac{1}{4}$ に濃縮するを要し又ソーダ鹽は加熱のために褐色を呈し従つて又これより遊離せしめたるパラニ

この結果を真正の得量と比較するときは次の如し。

	真正の得量		新方法の得量	
パラニトロフェネトール	192g	90.48%	192g	90.48%
パラニトロフェノール	15.28g	8.65%	11.34g	6.42%
計		99.13%		96.90%

即ち新方法による得量は真正の得量よりも 2.23%, g 量にして 3.94g パラニトロフェノール少ないのみなり。

次に 68.57% アルコール 3.36', 苛性ソーダ 137g にて 40 時間加熱したるものにつきニトロフェノールソーダの水溶液を中和せずして常法により濃縮したるもの (A) (此際液は 3' より約 800cc に濃縮するを要す) 及新方法によりて析出せしめたるもの (B) 竝に同方法にて B の母液を更に濃縮して充分にニトロフェノールソーダを析出せしめたる成績 (C) を表示するときは第五表の如し。

第 五 表

	A	B	C
パラニトロフェネトール	157g (73.98%)	157g (73.98%)	157g (73.98%)
パラニトロフェノール	25.2g (14.27%)	27.81g (15.74%)	38.81g (21.97%)
計	88.25%	89.72%	95.95%

即ち余等の方法中 C 法によるときは常法に比して 7.7% ニトロフェノールの得量多くしかもこれに得たるソーダ鹽は鮮黄色にしてこれより遊離したるパラニトロフェノールは類白色にして Fp 112~115° なり。新方法にて第一次結晶のみのもの (B) に於ても已に常法 (A) よりもニトロフェノールの得量は 1.47% 多し。但し C に比するときは 6.23% 少なくして 95% アルコール使用の場合よりも少しく損失量多し。

昭和八年四月

引 用 文 献

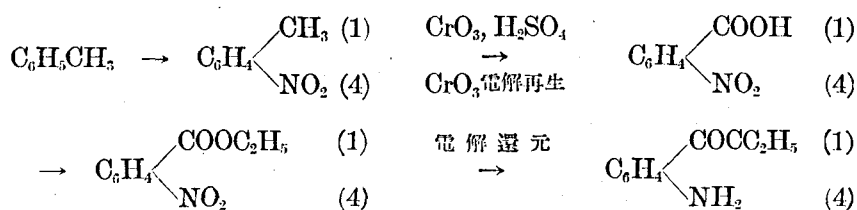
- 1). 青山, 七井, 森田: 本誌報 42, 235 [1933]
- 2). Richardson: Soc. 1926, 522
- 3). 青山, 田代: 本誌報 42, 233 [1933]

アミノ安息香酸エチルの電解的製法に就て (補遺)

技 手 河 田 五 郎 市

當所彙報第42號に於て次式によるアミノ安息香酸エチルの電解的製法に關する研究を報告せり。

即ち



其後之が製造法に關し研究續行中の處簡單にして且つ經濟的なる方法を案出せるを以て以下其の主要なる點に關し詳述せんとす。

パラニトロ安息香酸エチルエステルの製造に關し前報に於ては實驗毎に反應物質に多量の水を加へ生成せるエチルエステルを析出せしめたるも此の如き方法に於ては純アルコールの回収に可成の手數と困難を伴ふを以て余は反應物質を冷却し析出するニトロ安息香酸エチルエステルの結晶を濾別し母液には前實驗によりて消費せられたるアルコール及び少量の硫酸を補給し之にニトロ安息香酸を加へて加熱し全部溶解したる後之を冷却しエチルエステルを析出せしめ母液を反覆使用するを得たり。

本方法は煩瑣なる蒸溜によりアルコールを回収する必要なく且つ之に伴ふアルコールの消失を防止するを得べし。

實驗結果次の如し

パラニトロ安息香酸エチルエステルの收得率

實驗番號	ニトロ安息香酸使用量	H ₂ SO ₄ 使用量	アルコール使用量	時 間	溫 度	エステル收得量	ニトロ安息香酸殘量	收 得 率
1	280 ^g	280 ^g	800 ^g	3.0	87°	260 ^g	15.0 ^g	84.0 [%]

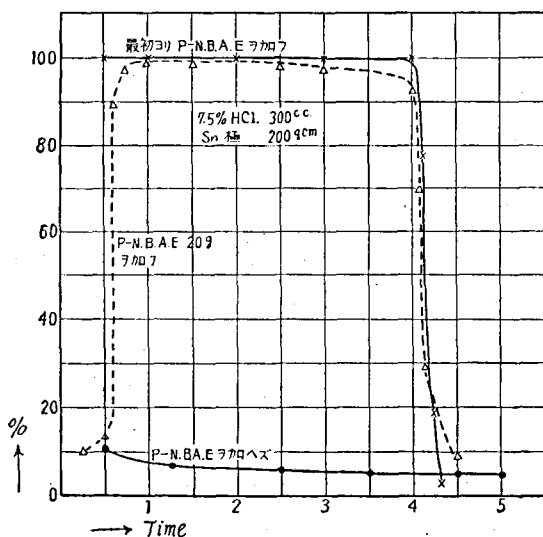
2	280	40	残液+ 200	3.5	87°	300	13.0	96.0
3	280	36	残液+ 180	3.5	87°	290	16.0	94.0
4	280	36	残液+ 180	3.5	87°	287	18.0	93.0
5	280	36	残液+ 185	3.5	87°	280	21.0	93.0

尙アルコールの補給量の比較的多量なるは装置の不完全なるが爲の損失なるが故に補給アルコール量は尙減少せしめ得るものと信ず。

次にパラニトロ安息香酸エチルエステルの電解還元によるパラアミノ安息香酸エチルエステル生成の機構に就きて行ひたる實驗結果より之を考察せんとす。

最初に陰極液として5% 及び7.5% HCl 300cc 陽極液として5% H₂SO₄ 200cc 電極として陰極にSn板 200gcm 陽極Pb板 250gcm を使用し隔膜を用ひて温度 60° に保持しパラニトロ安息香酸エチルエステルを加へる事なく 4Amp.の電流を通じて實驗を行

被還元物質の有無と電流能率との關係



ひ發生する瓦斯を測定するに左圖曲線の如く殆んど瓦斯の吸収を認めず然るに此の電解中陰極液にパラニトロ安息香酸エチルエステルを添加する時は直ちに瓦斯の發生止み吸収率殆んど 100%を示する至る。(左圖曲線參照)

尙實驗中パラニトロ安息香酸エチルエステルを加へざる間に陰極液の一部を取りて Na₂S のグリセリン溶液によりて錫の有無を検するに殆んど錫の存在を認めず。

然るにパラニトロ安息香酸エチルエステルを加へたる後陰極液中の錫を検するに陰極液は Na₂S の添加によりて多量の褐色沈澱を生じ錫の含有を明示せり。

且又加へたるパラニトロ安息香酸エチルエステルを還元しパラアミノ安息香酸エチ

、ルエステルとなすに必要な理論量の電流を通じたる後陰極液中の錫の有無を検する時は殆んど之が含有せざるを知る。

而して陰極の内面には錫が樹葉狀或は海綿狀となりて附着す次に後述の銅に錫鍍金を施せる極を使用し素焼圓筒の外部を陰極室とする装置によりて實驗を行ひ此の現象を観察するに最初パラニトロ安息香酸エチルエステルを加へざる間は錫鍍金を施せる銅極は何等變化を認むる事なく瓦斯發生旺盛なり。然るに之にパラニトロ安息香酸エチルエステルを添加する時は瓦斯發生の中止と同時に錫鍍金を施せる白色の銅極は暫時にして銅の生地を露出し銅極は漸次黒色を負ぶるに至る。而して總電流量が添加せるパラニトロ安息香酸エチルエステルを還元してアミノ安息香酸エチルとなすに必要な理論量に達するに到りて多量の瓦斯發生し且つ錫及び銅は陰極の内面に海綿狀となりて附着す。尙陰極液中には前述の如く原料を添加したる時は金屬を含有するも理論量の電流を通じたる後に於ては之を認むる事能はず。

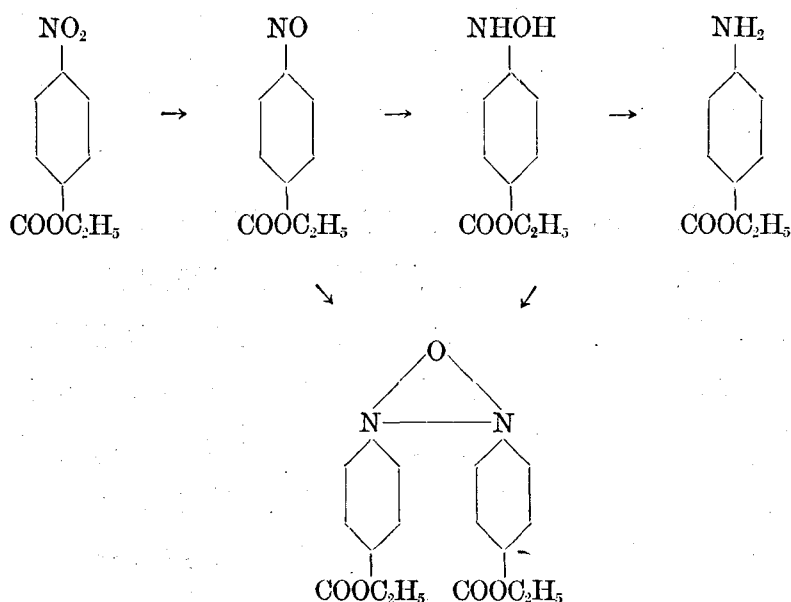
而して陰極液は時間の経過と共に漸次黄色を負ぶるも電解終了に近づくに及びて再び脱色せられ微に黄色を呈するに過ぎず。以上と同様の實驗を銅板を陰極として行ひたるに陰極液は漸次黄色を負ひ且つ多量の淡黄色物質が陰極面に附着するを見る。而して陰極液は微に青色を負びたる黄色を呈し且つ淡黄色物質の多量を浮游す以上の實驗結果より考察するに錫は原料パラニトロ安息香酸エチルエステルの添加と同時に陰極液中に溶解し之が觸媒となりてパラニトロ安息香酸エチルエステルを還元してパラアミノ安息香酸エチルエステルとなし被還元物質たるパラニトロ安息香酸エチルエステルの還元完了と共に溶解したる錫は電流によりて再び電極面に海綿狀或は樹葉狀となりて附着す。

而して錫極或は厚く錫鍍金を施せる極を使用する實驗に於ては上述の如く電解終了後陰極液は殆んど無色透明にして何等沈澱物質を認めざるも前報告に詳述せる如く他の如何なる極を使用するも淡黄色物質の生成を認む。(本彙報第 42 號參照)

而して錫及び錫鍍金極を使用する實驗に於ける瓦斯吸收量は使用せるニトロエステルをアミノエステルに還元するに必要な理論數に該當するも他の電極使用の實驗に於ては瓦斯吸收量理論數に達せず。而して原料たるニトロエステルを残存せざるが故

に副反應の行はれたるを察知するを得べし。

次に Sn 或は Cu-Sn 極以外の極を使用せる場合に傍生する淡黄色物質を温アルコールに溶解して活性炭により脱色後之を冷却する時は赤黄色の針狀結晶を析出す。本物質は水に溶解し難く多量のエーテルに溶解す 114° に於て溶融し pp'-アゾオキシ安息香酸ジエチルエステルの融點に一致す。且つ上記の如く電解中に於ける陰極液の變化等より考察しハーバー氏のニトロベンゼンに於けると同様ニトロ安息香酸エチルエステルはニトロソ安息香酸エチルエステルを生じ之が更に還元せられてヒドロキシルアミノ安息香酸エチルエステルとなり最後にアミノ安息香酸エチルエステルとなる



然るに錫以外の極に於ては此等の還元作用錫極に比して緩慢なる爲めにニトロソ化合物及びヒドロキシルアミノ化合物兩者の縮合によりて pp'-アゾオキシ安息香酸ジエチルエステルを生成するものと思考せらる。

上述の如くニトロ安息香酸エチルエステルの電解還元に於ては錫極以外の如何なる極を使用するもアミノ安息香酸エチルの他に多少のアゾオキシ安息香酸ジエチルエステル等の傍生物質の混入を免れず。

然るに錫極を使用する實驗に於て生成せらるゝ物質はアミノ安息香酸エチルの外殆んど傍生物質を認めず。之本電解還元方法を工業化するに最も適當なる條件なるを以

て稍々大なる装置によりて實驗を行ひたるに結果次の如し。

錫 極 に よ る 實 験 結 果

實驗 番號	電 解 液		電 極		電 流	電 壓	時 間	溫 度	ニトロエ ステル使 用量	アネス テジン 收得量	電 流 能 率	原 料 收得率
	陰極液	陽極液	陰 極	陽 極								
1	7.5% HCl 1500cc	5% H ₂ SO ₄ 1200cc	Sn 630qcm	Pb 900qcm	Amp 15.0	Volt 3.0	5.6	61°	g 100	g 55.2	% 65.0	% 66.0
2	" 1500	" 1200	" 630	" 900	15.0	3.0	5.6	60	100	58.5	68.0	69.0
3	" 1500	" 1200	" 630	" 900	15.0	3.0	5.6	62	100	61.6	71.5	74.0
4	" 1500	" 1200	" 630	" 900	15.0	3.0	5.6	61	100	62.5	72.5	75.5
5	" 1500	" 1200	" 630	" 900	15.0	3.0	5.6	61	100	62.1	27.0	75.0
	平 均									59.9+	69.8	71.9

上表の如く電流能率，原料收得率共に良好なれども陰極は前述の如く一種の觸媒として作用するが故に電解終了後錫は比較的大なる樹葉狀或は海綿狀となりて附着するを以つて電極を次の電解に反覆使用するに多少の困難を伴ふ。故に余は析出せる錫の結晶を密着せしむる目的を以つて陰極液中にグリセリン，デキストリン，澱粉，ゼラチン等を添加して實驗を行ひたるに析出せる樹葉狀結晶及び海綿狀粒子の大きさには大なる影響を及ぼさざるのみならず精製に多少の困難を伴ふに至る。

故に余は本電解還元の工業化に有利なる電極の反覆使用に關して種々研究を行ひたり。

最初に 7.5% HCl を陰極液として使用し陰極として錫板，銅板，錫鍍金を施せる銅板及び銅板を鹽化錫を加へたる陰極液に使用したる各場合に就きて實驗を行ふ。結果次表の如し。

電極材料と電流能率との關係

實驗 番號	電 解 液		電 極		電 流	電 壓	時 間	溫 度	ニトロエ ステル使 用量	アネス テジン 收得量	電 流 能 率	原 料 收得率
	陰極液	陽極液	陰 極	陽 極								
1	7.5% HCl 300cc	5% H ₂ SO ₄ 200	Sn 200qcm	Pb 250qcm	Amp 4.0	Volt 3.5	4.2	59°	g 20	g 12.7	% 74.0	% 75.0

2	7.5% HCl 300cc	5% H ₂ SCl ₄ 200	Cu-Sn (厚) 200	Pb 250gcm	Amp 4.0	Volt 3.5	4.2	60°	g 20	g 12.2	% 71.0	% 72.0
3	" 300	" 200	(再) 200	" 250	4.0	3.2	4.2	62	20	12.5	72.5	73.5
4	" 300	" 200	Cu 200	" 250	4.0	3.5	4.2	60	20	6.2	36.0	36.8
*5	" 900	" 300	" 400	" 200	9.0	4.5	2.8	62	30	7.5	29.0	29.6
*6	7.5% HCl 900 SnCl ₂ 5g	" 300	" 400	" 200	7.2	2.6	3.6	62	30	15.6	60.4	61.4
7	7.5% HCl 300	" 200	Cu-Sn (薄) 200	" 250	4.0	3.5	4.2	60	20	10.3	60.0	61.0

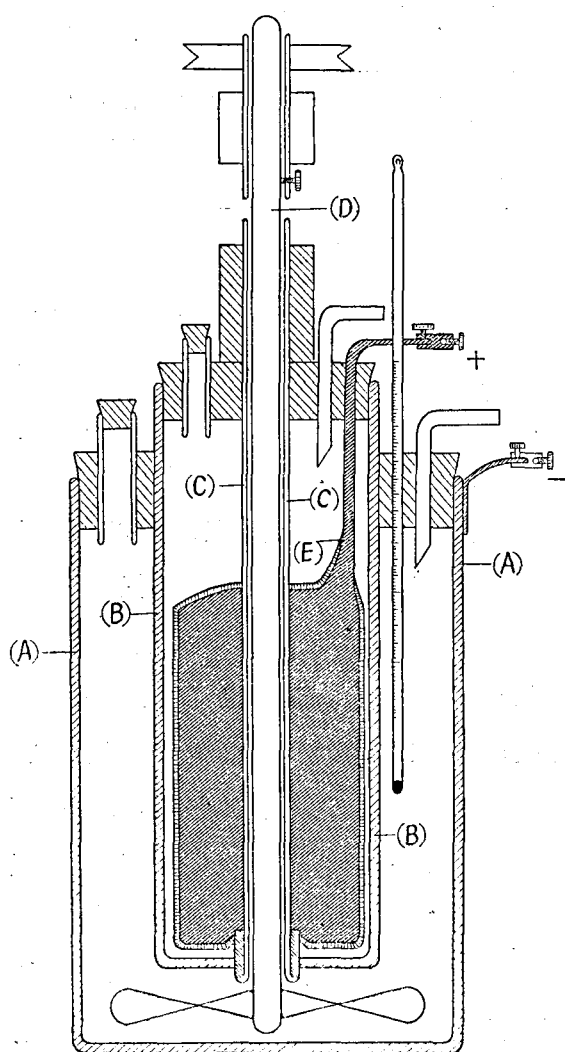
(5) (6) の實驗は素焼圓筒の外部を陰極室として使用す。

上表の如く薄き錫鍍金の銅極を使用したる場合は錫及び銅は陽極に對する陰極面側に移動して海綿狀となりて附着し反對の面側には銅の生地を露出し此部分にアゾキシ化合物等の傍生物質を附着するに至り陰極の反覆使用に支障を來す。鹽化錫を加へたる陰極液に於て銅極を使用したる實驗は上記と同様淡黃色物質を傍生し結果良好ならず。Cu 極を加熱し之に錫鍍金を施したる比較的厚く錫の附着せる極を使用したる場合は銅極の生地を表はさざるが故に傍生物質の生成極めて少く殆んど2~3回の實驗に於ては錫極使用の實驗結果と大なる差異を認めざれども3~4回の反覆使用に於ては薄き錫鍍金極に於けると同様の結果を來し連續使用に耐へず。

故に余は厚く錫鍍金を施せる極を電解終了後水洗し鹽化亞鉛の鹽酸溶液に浸し之を加熱して析出せる海綿狀或ひは樹葉狀物質を極面に熔着せしめ反覆使用したるに好結果を得たり。然るに本操作により陰極の陽極に對する極面を交互に使用するも連續使用によりて遂には陽極に對せざる極面に銅の生地を露出するに到り所要物質たるアミノ安息香酸エチルの生成率を低下するに至る。且つ海綿狀の錫を極面に熔着せしむる加熱操作に於て錫の機械的損失を免れず。

以上各種の實驗結果を綜合考察し錫鍍金を施せる銅電解槽を陰極として使用する方を工業上最も有利なるものと思ひたるを以つて下記の如き裝置を考案して實驗を行ひたるに極めて良好なる結果を得たり。

即ち圖中(A)は錫鍍金を施せる銅製の電解槽にして之を陰極とし(B)なる素焼圓筒の



底面の中央に穴を穿ち之に (C) なる硝子管を通じ (D) なる攪拌器を装備し素焼圓筒 (B) 中に陽極 (E) を備ふ。

本装置により電解液として陰極液 7.5%, 10%, 鹽酸 850cc, 陽極液 5%, 10%, 硫酸 300cc を使用し陽極には鉛板 200qcm 陰極は内面を錫鍍金せる高さ 17cm 直徑 12cm の電解槽を使用す。極面積として 600qcm を有す。

溫度 60° に保持し之にニトロ安息香酸エチルエステル 50g を加へて攪拌し電流密度 100 qcm につき 2~3 Amp. の割合にて計算量の電流を通じたる後陰極液を採出し之に少量の脱色炭を加へて濾過したる後濃厚なる鹽酸の適量を加へて冷却しアミノ安息香酸エチルを鹽酸鹽として析出せしめ或ひは陰極液を濃縮したる後之に適量の濃鹽酸を注加するも可なり。

り濾過後母液は再び陰極液として使用するを得べし。

アミノ安息香酸エチルの鹽酸鹽は之を炭酸ソーダにて分解し水洗乾燥後秤量す收得量 32g 乃至 34g にして電流能率, 原料收得率共に 76~80.2% に相當す。實驗結果次表の如し。

錫鍍金せる銅電解槽極使用の實驗結果

實驗 番號	電 解 液		電 極		電 流	電 壓	時 間	溫 度	ニトロエ ステル使 用量	アネス テジン 收得量	電 流 能 率	原 料 收得率
	陰極液	陽極液	陰 極	陽 極								
1	7.5% HCl 850cc	5% H ₂ SO ₄ 300cc	Cu-Sn Cell 600qcm	Pb 200qcm	Amp 14	Vo't 4.0	3.0	62°	g 50	g 32.6	% 76.0	% 77.0

2	7.5% HCl 850cc	5% H ₂ SO ₄ 300	Cu-Sn Cell 600qcm	Pb 200qcm	Amp 14	Volt 4.5	3.0	62°	g 50	g 34.0	% 79.0	% 80.2
3	" 850	" 300	" 600	" 200	14	4.5	3.0	62	50	32.3	76.0	76.5
4	10% HCl 850	" 300	" 600	" 200	14	4.0	1.8	62	30	18.4	72.0	72.3
5	" 850	" 300	" 600	" 200	14	3.6	1.8	62	30	17.5	67.5	68.0

而して陰極として使用せる電解槽の内面には錫が結晶形或ひは海綿狀となりて附着せるを以つて之を加熱熔着せしめ反覆使用す本装置を使用する時は電解槽の内面のみが陰極として作用するを以つて銅の生地を露出しアゾオキシ化合物等を傍生する恐れ少なく尙加熱熔着操作極めて簡單にして錫の機械的損失の憂なし。

尙本電解方法による時は前述の如く電極電解液共に反覆使用せらるゝのみならず生成物質中には金属を含有せず且つ何等傍生物質を混入せざるが故に局方適品を容易に製造するを得べし。且つ本方法は操作極めて簡單にして還元費の廉なる事等化學的還元方法に比し遙かに經濟的にして工業上に應用し得らる可きものと信ず。尙本電解還元方法は各種のアミノ化合物及びアミン類の製造に應用するを得べし。

所要の電極を隔膜の外側に設置し上圖の如き攪拌方法によりて攪拌する電解装置は本電解還元のみならず一般の電解還元及び酸化装置とし工業用並びに實驗用として最も適當なるものにして本装置によれば素焼隔膜の撰定如何によりて電解液及び電極に對する電流密度の關係を適宜に變化し得るのみならず攪拌用漏斗を使用する必要なく電解液の攪拌及び發生瓦斯の測定等極めて容易なり。尙硝子電解槽を使用する時は電極及び電解液の電解中に於ける變化をも詳細に觀察するを得べし。

昭和九年一月

活 性 土 の 研 究 (其 一)

酸性白土の活性化方法に就て

嘱 託 勝 田 泰
助 手 小 林 俣 爾

内 容 目 次

1. 緒 言
2. 従來の酸性白土活性化方法
3. 酸性白土並にアルカリ性粘土に關する一考察
4. 豫 備 實 驗
5. 活性化方法及び附活粘土に就て
6. 結論及び總括

1 緒 言

余等は先般來活性炭素製造法の研究に従事中近來酸性白土 (Acid clay, Japanese acid clay) なる名稱のもとに汎く研究せられ且つ利用せらるゝに至りし本邦産特殊膠質性活性粘土の中ある種のものゝは活性度に視る可きものありて之等を従來の活性炭に比するにその價格に於ては後者の僅か70~80分の1に過ぎざるにも係らず其脱色力等に於ては敢て何等の遜色なきの事實に着目せり。若し斯の如き良質の活性土を原料となし之に適當なる人工的附活方法を施行するを得んか價格低廉にして且極めて優秀なる活性土の製出をなし得可きに想起し之が研究に着手せしが今回其一部を了へたるを以て此處に其成績を報告せんとす。

本邦産酸性白土は山陰・北陸・北越・關東及び東北地方に於ける石英粗面岩の露出地附近第三紀層に相接する地點に多く産出し就中石川・富山・新潟・山形・秋田・福島及び宮城の諸縣を以て其主要産地とす。之が化學的本體に關する諸說中現に最も汎く信ぜらるゝ小林久平博士の説に従へば其化學的成分は非晶質なる含水珪酸アルミニウムと同非晶質なる含水珪酸の複合物質即ち $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ なる構造式にて表はされ更に一括すれば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ なる一般化學式を有する

微粒子の集合なりと謂ひ山本研一氏は之を結晶性の珪酸アルミニウム $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と非晶質性珪酸 $2 \sim 5 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ との混合物なりとす。亦その本體が結晶性の單一物質なりとするものに磯部・渡邊兩氏及び龜山・岡兩氏の説あり前者は之を $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_3]_{\text{H}_4}^{\text{Al}} \text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 若しくは該無水物 $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_3]_{\text{H}_4}^{\text{Al}} \text{Mg}$ に該當する構造式を有する單一分子化合物なりと論斷し後者は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の如きものなるべしと説けり。如上の諸報告に據り酸性白土の化學的構造は大體之を窺知し得れども之等各成分間の分子的乃至原子的結合状態は未だ明かならず今後の研究に待つの外なきものの如し。

酸性白土は種々の物理化學的作用を呈するものとして知られ從來之等の研究報告に表れたる所を要約すれば油脂類に對する接觸分解作用、重油・石蠟類分解作用、色素溶液より色素の吸著脱色作用、吸濕並吸瓦斯作用、アルコール類に對する縮合並脱水作用、アセチレンの重合作用、ビタミンA 又は肝油に對する呈色反應、カロチンに對する呈色反應、觸媒作用、油脂に對する加水分解作用、蔗糖及び澱粉等の轉化作用、鹽類分解作用等に關する報告あり。之が應用も亦近來極めて多方面に涉り各種工業用として消費せらるゝ推定量は既に年々2~3萬噸を下らざる狀況なりと言ふ。幸ひにして本邦には小林久平氏の名著「酸性白土」(昭和7年發行再訂増補版)あるを以て此處に必讀を奨めて白土に關する一般的紹介に代へ以下之が活性化方法に關する實驗成績に就きその概要を述べんとす。

2 從來の酸性白土活性化方法概要

本邦に於ける現在の酸性白土製造法は極めて簡單なり先づ採掘せる原土塊を直火加熱乾燥しロールにて小豆大に碎き更に石臼にて磨碎して粉末とし之を回轉絹篩にて篩別して粉末製品となすか或は亦其篩目を適宜撰擇して粒狀製品とし普通之等の20貫宛を紙袋に入れ更に俵入れとなして市場に送るものとす。

酸性白土を何等かの人工的方法にて處理する事によりて天然に具有する活性即ち吸著力を増進せしむる企ては往時より數多あり。之れに關する内外の特許も亦尠からざれども之等は何れも單に操作上に多少の差異あるのみにして其根本方針には何等の相違を認めず何れも鹽酸・硫酸・硝酸等の鏝酸類にて白土を處理してその目的を達せん

とするに在り。O. Burghardt 氏の Activating bleaching clays の製法は分析例水分 12.1 %，灼熱減量 11.4%，珪酸 53.9%，酸化第二鐵 3.8 %，礬土 16.3 %，石灰 0.9%，苦土 0.8%，アルカリ類其他 0.8 %にして通稱を“Isartone”と呼ぶる、南部ババリヤ産粘土を原料とし之を木製の樽に入れ水及び鹽酸或は硫酸の適量を添加し樽内に 2~3 氣壓の水蒸氣を吹き込み加熱して約 105° に 2~3 時間煮沸して酸處理を行ふ。次で之を濾過機に入れ約 3 氣壓にて壓搾して水分を分離し約 6 時間反覆水洗して酸を洗滌し去りたる後約 130° に加熱乾燥し 180 メッシュの篩にかけて粉末製品となす。この際最も重要なものは酸の濃度及び添加量にしてしかもその最適濃度並に最適量は原料粘土の土質により相違あるを以て豫め各種原土に就き豫備試験を行ひその最適添加量を決定し置くの要あり例へばイザールトネに就きて言へば本乾燥原土 100 に對して鹽酸（無水物として）28~30 % を最適とす。従つて今假りに 1 日 20 噸の原土を處理するとすれば之に要する鹽酸は工業用 19~21 度のものの約 20 噸なりと言ふ。

山本研一並大坪義雄兩氏の方法は大要次の如し。白土中の非晶質珪酸は稀アルカリ溶液によりて容易に酸性白土より溶出し得られアルカリ溶液の濃度の増加に従ひて漸次結晶性珪酸アルミニウムも溶解し來り同時に酸性白土の活性度は非結晶質珪酸の溶出と共に漸次減少するが故に白土類に對するアルカリ溶液處理は之を活性化せず。活性化は常に酸を必要とし無機酸としては鹽酸有機酸としては蓚酸を最適とす。鹽酸處理に依る活性化の方法は先ず原土を適當なる粉碎機にて徑 1 耗以下の細粉狀とするか又は其儘乾燥せる後直に之を 1~5 定規濃度の稀鹽酸溶液中に投入崩壊せしむ。而して稀鹽酸溶液は水槽中にて蒸氣にて約 100° に加熱し 1~2 時間靜置して上澄液を除き數回水洗後必要に應じ更に石灰水にて殘酸を中和除去し水洗濾過して後 120~200° に乾燥後粉碎し篩別して製品に仕上ぐ。本法によりて附活せられたる酸性白土の石油類及び油脂類に對する脱色力又は濕分、有毒瓦斯・アルカロイド類、ビタミン類、カロチノイド類に對する吸著力等は原土に比し數倍なりと言ふ。

其他ベラニ氏、ロイプ氏、エツカルト氏、ヒブラ氏、ポーター氏、東北大學の八木次男氏、東大の田中芳雄氏並桑田勉氏、理化學研究所の磯部甫氏、日本石油株式會社の水田政吉氏等の特許方法も亦悉く無機酸（特に鹽酸を使用する方法多し）にて原土

を處理する活性化法なり。

以上に述べたるが如く現行の酸性白土活性化方法は悉く酸處理法なり。之に反し酸性白土のアルカリ處理に關する文献に就きて見るにアルカリ處理は白土を絶對に活性化せずとの實驗報告のみなりとす。然るに余等の實驗成績に依れば適當なるアルカリ液處理法は遙に酸處理法に優れるの事實あり。

3 酸性白土並にアルカリ性粘土に關する一考察

酸性白土の有する活性即ち吸著力は活性炭素と全く同様に白土粒子の膠質化學的性狀に基くものにしてその表面エネルギー現象又は界面電氣現象として之を觀察せんとする現在の學説は諸般の實驗的事實を極めて明快に解説し得て餘す處なし。然るに之が産地を異にし其組成を僅に異にするのみなるに屢々活性度に著しき相違ある事實に就きては恐らく該白土粒子の膠質化學的性狀の差違に據るならんとする程度の極めて漠然たる説明あるに過ぎず。又何故に酸性白土は特に強き活性を有するや、白土粒子の二大特殊性なる酸性と活性との間に因果關係ありや、或は粘土類中斯くの如き活性を呈するものは酸性白土のみなるや否や等の問題に就き調査するに其強き活性は酸性白土の主成分たる非晶質珪酸アルミニウム粒子の分散度極めて大なるが爲その表面に強き吸著作用生ずるに基けるゝものと解説せられ次に白土の酸性の強弱と活性度間の關係に就きては單に白土の呈する酸性反應は之が活性即ち吸著作用に基くものなりと解説する一説以外何等相互的因果關係に言及せるものなし。

扱て粘土類中著しき活性を呈するもの酸性白土以外に果してなきや否やに就きて調査するに此處に余等の極めて興味を引ける事實あり。即ち近年内外諸國に産出せらるる粘土中にその産出狀況、外觀、化學的組成及び物理化學的性狀等が從來の酸性白土と呼稱せられたるものゝ夫れ等と何等の根本的相違を示さず唯だ酸性反應を呈する代りに中性反應或はアルカリ性反應を呈するの差異あるのみにして換言すれば粘土の浸出液が酸性ならず中性なるか又はアルカリ性なるかの差あるに過ぎざるもの續々と發見報告せらるゝに至れる一事なりとす。更に注目すべきは之等の中性乃至アルカリ性粘土中の若干はむしろ從來の酸性白土よりもその活性度に於て優れる事實なり。就中工業試験所の重宗亮一氏の本邦産「ベントナイト」(Bentonite)の研究と題する報告に

記載せらるゝベントナイトと稱へらるゝアルカリ性粘土類の如きは其大多數が何れも従來の酸性白土に比して活性遙に優れりと稱せらる。同氏の報告書の若干を拔萃すれば次の如し。

ベントナイトと稱する特殊膠質狀アルカリ性粘土は30餘年前北米合衆國「ワイオミング」州の「ロッククリーク」(Rockcreek)に於ける「ベントン」層中に發見せられたるを以て嚆矢となすものゝ如く其後附近の諸州及び加奈陀の諸州に於て續々と發見せらるゝに至り爾來今日迄同地方に於ける此種粘土の發見は枚舉に遑なき狀況なりと言ふ。本邦に於ては數年前重宗氏に依りて山形縣南村山郡山元村附近に始めて發見せられ之を本邦産「ベントナイト」と命名せられたり。其後秋田縣能代港附近及び長野縣善光寺附近にも此種粘土の產出あるものゝ如くなれども未だ詳細なる報告に接せずと言ふ。

米國及び加奈陀の「ベントナイト」と稱するものゝ化學成分を同國鑛山局發行の調査報文中より摘録するに大略次の如き成分範圍を示し

第 一 表

珪	酸	69.70~53.90	%	苦	土	3.61~1.01	%
礬	土	26.58~11.84		曹	達	4.33~0.66	
酸 化 第 一 鐵		3.52~ 0.12		加	里	2.34~0.14	
酸 化 第 二 鐵		3.97~ 1.79		灼 熱 減 量		11.91~3.92	
石	灰	2.90~ 0.23					

山形縣産「ベントナイト」の化學成分は米國「アルバータ」州「ロセダール」(Rosedale, Alberta)産のものと酷似し次の如き成分を示す。

第 二 表

		山 形 縣 産 ベ ン ト ナ イ ト (%)	ロ セ ダ ー ル 産 ベ ン ト ナ イ ト (%)
珪	酸	58.79	59.80
礬	土	14.27	16.36
酸 化 鐵		2.99	5.75
石 灰		0.70	1.82

苦	土	1.28	2.67
加	里	0.76	0.27
曹	達	3.42	2.00
灼熱減量		17.06	10.09
合計		99.27	98.76

本粘土の1%水浸液の水素イオン濃度の數回に亘る精密なる測定の結果は $\text{pH}=8.79$ ~9.10 その平均値は $\text{pH}=8.94$ にして明かにアルカリ性反應を呈すと言ふ。尙本粘土の化學成分は本邦産酸性白土及び米國産「フロリダ・アース」等一般に「フーラス・アース」と稱せらるゝ粘土質物と類似する所甚だ多きも其物理的性狀は此等の粘土類と著しく相異なり本粘土の乾固物を水中に投入する時は「フーラス・アース」類に於けるが如く直ちに崩壊して細微なる粉狀物となる事なく水中より水分を吸収して膨潤し漸次原形の約5~6倍に達する特性を有す。更に充分吸水して膨化せるものは之を暫時攪拌する時は容易に水中に分散して數ヶ月間靜止の狀態に放置するも更に沈降すること無く非常に分散度の進める無機質乳濁液を構成する特性を有す。又色素溶液に對する吸著力を觀んが爲にメチレンブルー、マラカイトグリーン及びアシッドバイオレット等の1%溶液に對する吸著力を本粘土と糸魚川産酸性白土とに就きて比較試験を行ひたるに前者は後者に比して約2倍量のメチレンブルー、約14倍量のマラカイトグリーン、約4倍量のアシッドバイオレットを吸著し酸性白土類に比して格段なる活性を有すと稱せらる。余等も亦此本邦産ベントナイトを山形縣の原產地より求めてその水浸液の水素イオン濃度、活性度及び若干の物理的性狀に就き試験を行ひたるに全く上記の研究報告に一致する結果を得たり(後文參照)。

小林博士は酸性白土類に就き詳細なる定量分析の結果典型的乃至理想的の酸性白土の化學的成分としては次の如くあるべきを推賞せり。

第 三 表

珪	酸	60%以上	石	灰	1%以下
礬	土	15%以下	苦	土	1%以下
酸化鐵		3%以下	アルカリ		1%以下

110°に於ける乾燥失量

5%内外

灼 熱 減 量

10%内外

扱て第一表、第二表及び第三表を對照してアルカリ性粘土なるベントナイト類と酸性白土類との化學的成分とを比較するに前者に於けるアルカリ特に曹達の含有量が後者の夫れに比して稍過大なる以外には殆ど相違を示さざるのみならず之等の主成分たる珪酸並に礬土の含有量に就て觀るにむしろ何等の差違なきものと認め得可し。尙小林博士は酸性白土原産地の廣汎なる地質學的調査の結果その特徴として石英粗面岩の露出地附近第三紀層に相接する地點なるを挙げ重宗氏は本邦産ベントナイトの山形縣下に於ける原産地一帯の地質を商工省地質調査所發行の地質説明書に就て見たる結果同地方に普く發達せる第三紀層を被覆せる石英粗面岩質火山岩より成るものと推定せり。又酸性白土の成因に就き小林博士はその根元たる母岩を斜長石石英粗面岩の主成分たる曹長石なりと論斷しベントナイトの成因に關し重宗氏は曹達質石英粗面岩乃至曹長石粗面岩より分解生成せるものと思惟せらるゝと論ぜり。

如上の所説を綜合するに所謂酸性白土類とアルカリ性粘土類とはその化學的並に物理的性狀に若干の差異あれども産出地の地質學的特徴並に成因等は全く同一なるものゝ如く且つ化學的主成分及び膠質化學的性狀等に於ても何等本質的には相違する處なく多大の類似性を有するものゝ如し。この兩者に於ける相違性と類似性とは如何なる原因に基くものなるやに關しては未だ何等の解説なきも余等は之に就き次の如く考察したり。即ち酸性白土、アルカリ性粘土及び近來各所に發見せらるゝ中性粘土等の活性土類は何れも斜長石石英粗面岩の主成分たる曹長石($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$)の風化作用に據りて生成せられたるものにしてその風化の程度に依りて之等の三種の相違を生ぜるに非らざるや換言すれば次の如く

曹長石 $\xrightarrow{\text{風 化}}$ アルカリ性粘土 $\xrightarrow{\text{風 化}}$ 中性粘土 $\xrightarrow{\text{風 化}}$ 酸性白土

曹長石の風化によりて先づアルカリ性粘土を生じ更に風化作用の進行するに連れ中性粘土を経て遂に酸性白土に到達するに非らざるやと思考せり。本考察を支持すべき事項としては更に次の三項を挙げ得べきか

(一) 中性粘土に關する分析例は未だ之を入手し得ざるを以て暫く措き他の三者に

付き其の曹達含有量を比較するに次の順序なり。

曹長石 > アルカリ性粘土 > 酸性白土

- (二) 之等の産出状況を観るに酸性白土類は概ね完全に風化されたる白土微粒子の均一純粹なる大塊床をなせるに反してアルカリ性粘土即ちベントナイト層中には多量の未分解母岩石片を混入するを常とす。
- (三) 酸性白土粒子の分散度は略ぼ一定なるもアルカリ性白土粒子は極めて大なるものより極めて小なるものに至る迄多種多様の分散度を有する粒子の集合より成る(後文参照)。

又以上の事實に據らば之等の活性土類即ち酸性乃至アルカリ性粘土類間に於ける若干の化學的乃至物理的性狀の相違性をも次の如く説明し得るに非らずやと思考せらる。即ち之等粘土類の水浸液の呈するアルカリ性反應、中性反應或は酸性反應の根本原因は風化の進行度を示すアルカリの含有量(特に曹達の含有量)の多少に基くものと見做し得可く又可塑性の有無、沈降狀態の相違、活性度の強弱其他の物理的性狀の差異は單に白土粒子の分散度の大小のみに起因するものと觀るを得可し。

余等はベントナイト中に存する分散度極めて大なる粘土粒子を分別沈降法に依りて分離し之が性狀を調査したる結果本アルカリ性粘土類が酸性白土類に比して遙に優秀なる吸著力を有するは全く此極微粒子の作用に基くものなることを實驗的に確め又一面總ての活性土類は其アルカリ性たると酸性たるとを問はず全く同一母岩の風化作用に依りて生成せられたるものにして其間何等本質的の相違なきものとする如上の考察より出發し若し活性土類の曹達含有量を人爲的に變ぜしむれば酸性白土よりアルカリ性粘土に或はアルカリ性粘土より酸性白土に可逆的の轉換をなし得るものに非らざるや而して果して然るなれば酸性白土は之を適當なるアルカリ處理に依りてベントナイトの如き強き活性を具有するアルカリ性粘土に變ぜしめ得るに非らざるやとの考へに到達せり。

4 豫 備 實 験

既に述べたるが如く從來の酸性白土活性化方法は總て酸にて原土を處理する方法に基けるものゝみなり。中には酸處理がその活性化に絶對必要にしてアルカリ處理にて

は絶対に附活せられずむしろ現在保有する活性を阻害すと稱へるものありと雖も余等の實驗に徴すれば酸處理に依りても亦しばしば原土の色が或程度脱色されたるを認むる以外物理的乃至化學的性狀等には何等の相違を認むる能はざる場合あり。山本研一氏及び大坪義雄氏は其研究報告中に酸性白土を稀鹽酸にて處理するに當り酸の濃度と白土より溶出する成分並に其活性度との關係等より白土活性化の機構に就き考察し活性化は稀酸に依り酸性白土本體の活性度を増大するに非ずして夾雜し來れる酸化鐵、アルミナ、石灰並に苦土等の比較的少量混在する不純物を除去して白土本體の一たる非晶質珪酸本來の活性度を充分發揮せしむるにありと論ぜり。本說には至極く同感なるも唯實驗上余等の奇異に堪えざるは酸處理を行ひたる白土の活性度が往々にして原土の夫れと大差なき場合あり。況んや一部の報告書に記述せられたるが如き原土に數倍する活性度のもの等は到底之を本方法に依りては望む能はざりし一事なりとす。

余等の報告せんとする活性化方法は從來の方法と根本的に異なり白土粒子の膠質化學的性狀を變ぜしめ以て之を活性化せしめんとするものにして且つ又その手段として撰びたるは從來非なりとして排せられたるアルカリ處理法なるが故に特に豫備實驗成績の一部をも併せて此處に記るし置かんとす。將來斯道研究諸家に對し多少なりとも參考に資する所あらば幸甚なり。

實驗一. 本邦産ベントナイトの色素吸著力試験 山形縣産ベントナイトの原土は帶黃褐色の堅き土塊にして其10%水浸液の水素イオン濃度を測定するに $\text{pH}=8.97$ にしてアルカリ性粘土に屬す。之を水中に投ずれば吸水膨化して糊泥狀を呈し更に攪拌すれば數多の指頭大乃至小豆大の未風化母岩石片を器底に残し泥漿狀をなして水中に分散浮游す。此泥狀液を靜置して適時之を傾斜し沈澱と浮游液とに別ち更にその浮游液に就き本操作を反復し所謂沈底法に依る分別淘汰を行ひて第1, 第2, 第3, 第4沈澱と最終母液中に浮游せる分散度極めて大にして容易に沈降する事なき膠質狀微粒子とに分ちたり。母岩粒並に4種の沈澱は直ちに $70\sim 80^\circ$ に乾燥せる後之等を微粉末となし母液中の浮游物質は濾紙を通過するを以て先づ之を重疊煎上に蒸發して粘稠なる澱粉糊狀となしたるものを陶製素燒板上約 $70\sim 80^\circ$ にて乾燥して微粉末とし之等のメチレンブルー及びトリバフラビン溶液に對する脱色力を檢定せり。活性炭並に酸性白

土等の色素吸着力は往々にして色調を異にする色素に對しては著しく異なる事あるを以て青色々素としてメチレンブリーユを橙色々素としてトリバフラビンを選定し此二者に就き吸著試験を行ひたり。

メチレンブリーユ吸著試験實施方法 篩にかけたる微粉末試料を 100° にて恒量に達する迄乾燥せる後之に就き 本彙報第 40 號に記載せる活性炭素の吸着力標準試験法を施行せり。實施方法は先づ豫め次の如き二種の試薬を調製し置くものとす。

1. 脱色力検定用メチレンブリーユ溶液 メルク會社製 メチレンブリーユ 1.5g を 1,000cc メスコルベン中に秤取し之に 1,000cc の蒸留水を添加す(0.15% 溶液)
2. 比色用標準メチレンブリーユ溶液 脱色力検定用メチレンブリーユ溶液 0.1 cc に蒸留水並に 2~3 滴の局方鹽酸を和して全容を 1,000cc とす。本液は 0.000015 % にして極めて微に青色を呈す。

試料 0.1g 宛を内容約 30cc の共栓付き試験管 5~6 本に秤取し初めの 1 本に約一定規(精確なるを要せず)の鹽酸 1 滴を加へビュレットより脱色力検定用液の若干量を注加し密栓して 5 分間振盪せる後濾紙にて濾別し濾液を別に用意し置きたる約 10 本の無色にして同型の試験管の 1 本に採り(此際初めに流出せる濾液が濾紙の目を通過せる試料により濁濁せる場合には更に漏斗を別の試験管に移し其濁濁液を濾紙上に追加して濾し直す)他の 1 本に比色用標準液を之と略ぼ同量採りて兩者を白紙上に直立せしめ上より透視して比色を行ふ。若し標準液と色調一致せざる時は試料に對する該色素溶液の添加量を加減して反覆測定を行ふ。斯くして正しく之と同一色調を呈するに至ればその時の消費メチレンブリーユ溶液の cc 數を以て吸着力を表す換言すれば添加せられたる 0.15% 色素溶液中より試料が該色素の 99.99% を吸著せる場合の cc 數を以て其活性度を表すものとす(尙本方法に關する詳細は原文を參照せられたし)。

トリバフラビン吸著試験實施方法 脱色力検定用溶液としては 0.15% トリバフラビン溶液を而して比色用標準溶液としては 0.00015% トリバフラビン溶液を使用し上述のメチレンブリーユ吸著試験と同様の操作によりて實施す即ち 100° に乾燥せる試料 0.1g を 0.15% トリバフラビン溶液並に 1 滴の鹽酸と共に常溫にて 5 分間振盪するにその色素の 99.9% を吸著せる場合の比色用標準溶液の消費 cc 數を以て表すものとす。

扱てベントナイト原土より試製したる6種の粉末試料に就き色素吸著試験を行ひたるに次の如し。

第 四 表

ベントナイト原土より分別淘汰法により試製せる

6種の粘土の色素脱色試験に依る活性度検定成績

種 別	活 性 度 (但しメチレンブルー吸著試験に依る)	活 性 度 (但しトリパフラビン吸著試験に依る)
未風化母岩粒を粉末となせるもの	2.0	2.5
第 一 沈 澱	2.0~2.5	2.5
第 二 沈 澱	3.0	3.5
第 三 沈 澱	4.5	5.0
第 四 沈 澱	10.0	12.0
最後の浮游母液より分離せるもの	17.0~18.0	17.0

酸性白土を水中に投じて崩壊せしめ攪拌して得たる泥状液は之を放置すれば悉く殆ど同時に沈降し倒底 ベントナイト の如く分別淘汰によりて數種の粒子に分つ能はず。而して其沈降速度より判斷するに酸性白土粒子の大きさはベントナイト粒子中の第二〜第三沈澱と略ぼ同一なるものゝ如し。

扱て以上の成績に就て見るに第四沈澱及び最後の浮游母液より分離せる微粒子の活性度を酸性白土の活性度即ちメチレンブルー吸著力4.0~8.0 トリパフラビン吸著力4.0~8.0 に比するに著しく大にしてベントナイトの有する強き活性は全く之等の存在に起因するや明かなり。而して又一面粒子の大きさ同一なるものに就きて見るに酸性白土とベントナイトたるを問はず其の活性度は略ぼ相等しきかむしろ前者に於て多少優るものあり且つ兩者の化學組成も殆ど相等しき所より觀察するに此ベントナイト中に含有せらるゝ一部粒子の特に活性大なるはその化學組成が酸性白土粒子と本質的に相違あるが爲なるべしとは思はれず。唯其分散度極めて大なる爲に外ならざるものと思考せらる。余等はこの極微粒子の成因はベントナイト中に比較的多量に残留せるアルカリの作用に非らずやと考へ此處に次に記述せるが如き實驗に着手せり。

實驗二. 酸性白土の酸性をアルカリにて中和 する時其處に活性度の變化を生ずる

や否やを検せんとして次の如き試験を行ひたり。數種の酸性白土試料約 30g 宛に適量の水を和し良く練りて泥狀となせるものに飽和石灰水、約 1 定規の苛性曹達溶液又はアムモニア水等を添加しフェノールレッド及びフェノールフタレンを指示薬とし夫れ夫れ母液の水素イオン濃度が $\text{pH}=7.0$ 及び $\text{pH}=8.3$ に至る迄中和したる後濾過、洗滌し之等を陶製素焼板上に $70\sim 80^\circ$ にて乾燥、粉末となせる各種試料に就き色素吸著力の検定を行ひて其の活性度を比較したるに次の如き成績を示せり。

第 五 表

酸性白土の酸性を中和して得たる試製品の活性度検定成績

但し表中例へば M(5.0) と記せるはメチレンブルー吸著試験に據る活性度 5.0 なるを示し T(5.0) と記せるはトリバフラビン吸著試験に據る活性度 5.0 なるを示すものとす。尙稀鹽酸並に稀アルカリ溶液にて處理せる若干試製品の成績をも併せ掲げたり。

n-HCl にて煮沸 處理せるもの	M(5.0) T(5.0)	酸性白土 No. 1	M(5.0) T(5.0)	フェノールレッドを指示薬とし NaOH にて中和せるもの	M(6.0) — T(6.5) —
				フェノールレッドを指示薬とし 石灰水にて中和せるもの	M(5.5) — T(5.5) —
				フェノールレッドを指示薬とし アムモニア水にて中和せるもの	M(5.5) — T(6.0) —
				フェノールフタレンを指示薬とし NaOH にて中和せるもの	M(8.0) — 過剰の稀 NaOH T(9.0) — にて處理せるもの
				フェノールフタレンを指示薬とし 石灰水にて中和せるもの	M(5.5) — 過剰の石灰水にて T(6.5) — 處理せるもの
				フェノールフタレンを指示薬とし アムモニア水にて中和せるもの	M(5.5) — T(6.0) —
n-HCl にて煮沸 處理せるもの	M(4.5) T(4.5)	酸性白土 No. 2	M(4.5) T(4.5)	フェノールレッドを指示薬とし NaOH にて中和せるもの	M(4.5) — T(5.5) —
				フェノールレッドを指示薬とし 石灰水にて中和せるもの	M(5.0) — T(5.0) —
				フェノールレッドを指示薬とし アムモニア水にて中和せるもの	M(5.5) — T(5.5) —
				フェノールフタレンを指示薬とし NaOH にて中和せるもの	M(7.0) — 過剰の稀 NaOH T(6.0) — にて處理せるもの
				フェノールフタレンを指示薬とし 石灰水にて中和せるもの	M(5.5) — 過剰の石灰水にて T(6.0) — 處理せるもの
				フェノールフタレンを指示薬とし アムモニア水にて中和せるもの	M(5.5) — T(6.0) —

n-HClにて煮沸 処理せるもの	M(5.5) T(5.5)	酸性白土 No. 3	M(5.5) T(5.5)	フェノールレッドを指示薬とし NaOHにて中和せるもの	M(6.0) T(6.0)	—
				フェノールレッドを指示薬とし 石灰水にて中和せるもの	M(5.5) T(6.0)	—
				フェノールレッドを指示薬とし アモニア水にて中和せるもの	M(5.5) T(6.0)	—
				フェノールフタレンを指示薬とし NaOHにて中和せるもの	M(7.5) T(8.0)	過剰の稀 NaOH にて処理せるもの
				フェノールフタレンを指示薬とし 石灰水にて中和せるもの	M(6.5) T(6.5)	過剰の石灰水にて 処理せるもの
				フェノールフタレンを指示薬とし アモニア水にて中和せるもの	M(5.5) T(5.5)	—

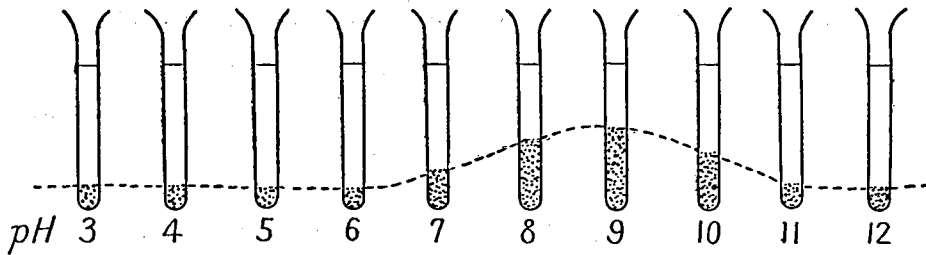
以上の成績に就きて観るに次の如く

- (一) 酸処理法に據れるものは其活性度原土の夫れと何等の相違を示さず。
- (二) フェノールレッドを指示薬として之を中和し其の水素イオン濃度 $\text{pH} \approx 7.0$ となせるものは其活性度極めて僅かながら原土の夫れよりも増大せるを認む。
- (三) フェノールフタレンを指示薬として之を中和し其水素イオン濃度 $\text{pH} \approx 8.3$ となせるものはフェノールレッドを指示薬として中和せるものより更に僅かながら其活性を増せる傾向あり。特に苛性曹達にて処理せるものに在りては明かに稍顯著なる活性の増大を認む。
- (四) 過剰の稀アルカリ溶液にて処理せるものは其活性度原土の夫れと何等の相違を示さず。

要之その機構は未だ明ならざれども酸性白土の具有する酸性をアルカリにて中和して中性乃至微アルカリ性とすれば其活性を増す事實あり而して此傾向は苛性曹達、苛性加里、炭酸曹達及び炭酸加里等のアルカリ類を使用して之を中和し更に微に過剰を添加して其水素イオン濃度 $\text{pH} \approx 8.3$ 附近に至らしめたる時に於て特に顯著なり。

實驗三、酸性白土を各種水素イオン濃度の緩衝液にて處理する場合該白土粒子の性状に變化を生ずるや否やを検せんとして先づ略ぼ同一太さを有する試験管中に原料白土 1g 宛を秤取し之に各種 pH のゼレンゼン氏緩衝液 20cc 宛を注加して良く攪拌振盪し之を放置したるに夫れ等の沈澱層の厚さに著しき差異あるを認めたり。其狀況を模寫すれば第一圖の如く

第一圖



pH=6 以下及び pH=11 以上に在りては何等の變化なきも pH=7~10 間に於ては此層の厚味は著しくし増大し特に pH=9.0 附近に於て最大なり。而して亦此部分の白土粒子の沈降速度は他に比して著しく減少せり。蓋し之等の現象は此部に於ける白土粒子が吸水膨化を來してその分散度を増せる爲なるべしと思考せらる。本成績と實驗二に於ける成績とによれば酸性白土は之を pH=9.0 附近の液にて處理すれば其粒子の分散度を著しく増し且つ之を乾燥粉末化したる製品の活性度は著しく増すの事實あるを認め得可し。

實驗四、微弱アルカリ溶液處理に依る酸性白土粒子の吸水膨化と活性度との關係は如上の實驗に徴するに重大なるものゝ如し。余等は之が膨化狀況を更に詳細に觀察せんが爲次の如き方法にて之を實施せり。内容約25^lの硝子製圓筒に酸性白土(新潟縣大川村産にして灰色を呈しその活性度はメチレンブルー吸著試驗成績にて6.5なり)約2kgを入れ之に約5^lの水を添加して攪拌し暫時放置して沈底するを待ちその沈降白土層の高さを測りたる後適量のフェノールフタレンを指示薬とし1定規炭酸曹達溶液約300ccを加へ稍や鮮紅色を呈せしめ(pH=9.0)更に水を和して全容を約20^lとなし毎日正午に1回宛之を良く攪拌したる後翌朝迄放置して白土粒子の全く沈底するを待ちその沈降層の高さを測定せり。尙本試驗施行中しばしばフェノールフタレンの呈色反應消失して添加せる炭酸曹達の漸次消費せられたるを示す事あるを以てその度に之が適量を補充したる後上澄液の一部を捨て、絶えず一定容量の母液を稍や鮮紅色に保たしめ以て常に大約 pH=9.0 に在る様に調節せり。今白土粒子の膨化度をその沈降層の高さの比にて現はし得るものとすれば時日経過と共に之が變化する狀況は第六表に示すが如く

第 六 表

微弱アルカリ溶液処理による酸性白土の膨化試験成績

微弱アルカリ 処理時間	膨 化 度 (沈降層の高さ) (を以て示す)	備 考	微弱アルカリ 処理時間	膨 化 度 (沈降層の高さ) (を以て示す)	備 考
時間 0	cm 8.3	活性度=6.5 n-Na ₂ CO ₃ 300cc 添加	時間 192	cm 11.9	
24	9.0	活性度=9.0 n-Na ₂ CO ₃ 30cc 補充	216	12.5	
48	10.1	n-Na ₂ CO ₃ 30cc 補充	264	13.5	活性度=16.0 n-Na ₂ CO ₃ 30cc 補充
72	10.9	活性度=11.0	396	14.4	活性度=17.0 n-Na ₂ CO ₃ 30cc 補充
144	11.5	活性度=14.0	480	14.6	活性度=17.0 396 時間以後はア ルカリを消費せず

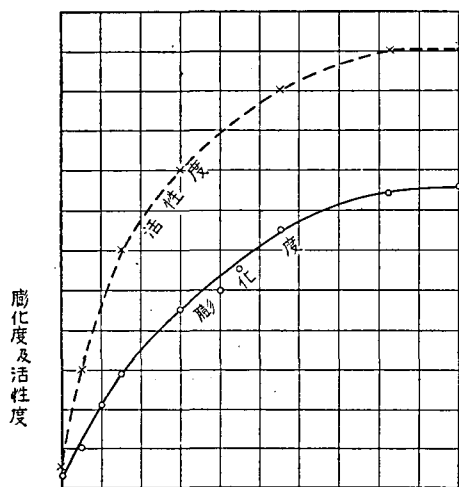
註 活性度はメチレンブルー吸着力標準試験法による。

水温は 12~15° なり。

之を圖示すれば第二圖の如し。

以上の成績に就て見るに白土粒子が膨化を開始してより之を了へる迄には少くとも

第 二 圖



處理時間

常温に於ては相當の長時日を要し而してその活性度はこの膨化度に正比例するを窺ひ得可し。

又處理液攪拌後に於ける白土粒子の沈降速度が時日経過に従ひて之を減ずる事實ある所より考ふるに粒子の分散度も亦膨化に比例するものゝ如し。處理液の水素イオン濃度をして略ぼ一定値 (pH=9.0) を保たしむるには最初に添加せる炭酸曹達溶液のみにては不可能にして可成りの長期に亘りて時々之が適量の補給を要するは頗る興味ある事實なるも未だその理明かならず。

他日の研究に俟つの外なし。

實驗五、加熱處理法による膨化試験 如上の實驗に依れば白土を常温下に處理液中に放置する場合の膨化速度は比較的遅く之を全く了へるには可なりの長時日を要すれども若し此際處理液を絶えず攪拌しつゝ加熱すれば之が膨化速度を増大せしめ得る

に非らずやと思惟して次の如き方法を実施せり。實驗四に使用せる酸性白土(活性度=6.5)約1kgを内容約10ℓにして攪拌器並に電熱加温器を裝置せる硝子製圓筒中に入れ所定量の $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 溶液を添加し($n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ の添加量を決定するには既述せしが如き方法に依りてフェノールフタレンを指示薬とし一定量の白土に就き豫備試験を行ふものとす)處理液のpHを大約9.0ならしむ。之を絶えず攪拌しつつ70~80°に加温し此處理液の少量を時々試験管に採りてフェノールフタレン溶液を滴下して該色調を検しその結果に應じて必要量の Na_2CO_3 溶液を補給し以て常に $\text{pH}=9.0$ に保たしむ。

斯くする事約15時間を経て最早やアルカリを消費せざるに至りて攪拌並に加温を停止すれば既に白土は良く吸水膨化してその上層は處理液面に迄達し居りて之を靜置するも容易に沈降せず。其一部を湯煎上に加温蒸發し糊泥狀の半流動體となるを待ちて素焼板上に移し70~80°にて乾燥し粉末とせるものに付きメチレンブルー標準試験法に依りてその活性度を測定したるに17.0なりき。又他の一部は之を湯煎上約150時間に亘りてアルカリ處理を續行せしに其活性度は19.0なりき。

以上の成績に就て見るに微弱アルカリ處理法に依る白土粒子の膨化速度は處理液の攪拌並に加熱操作に依りて著しく増大する事を知る。試みに實驗第四に於ける成績と本實驗の成績を比較せんに常溫下に放置せるものに於ては396時間の長時に亘り Na_2CO_3 を消費して漸く止み其活性度17.0に達するに對し上記の如く攪拌、加熱を續けたるものに於ては15時間にして Na_2CO_3 の消費止みて活性度は同様17.0に達す。尙處理液を煮沸すれば(約110°)更に此時間を短縮し得るも之に就きては後文活性化方法の項目に於て述べん。

實驗六、從來の酸性白土活性化方法 として知られたるは悉く酸處理法に依るものゝみなる事は既に述べたる處なるが余等の實驗二に就て見るに酸性白土の本方法に依る活性化は何等所期の好成績を挙げ得ざりき。然るに新潟縣大川村産灰白色の一酸性白土を $n\text{-HCl}$ にて4時間煮沸處理せし後水洗、乾燥して粉末化せるものゝ活性度は標準メチレンブルー吸著試験にて活性度9.0を示し之を原土の活性度6.5に比すれば活性化されたる事明なり(尙本法に依り活性度=9.0まで活性化せられたるものを Na_2CO_3 微弱アルカリ處理を行ひたるに更にその活性度は15.0に達せり)。要之に余等

の僅少なる實驗例のみにては未だ遽に豫斷し難しと雖も從來稱えらるゝ酸處理活性化法は酸性白土原料の如何に依りては之を實施するも効果を奏せざるに非らざるやと思はるゝ點あり。何れにせよ本法は微弱アルカリ處理法に及ばざるは最早や疑ふ余地なきものと信ず。

アルカリ性粘土は酸處理に依り其活性度に如何なる影響を及ぼすものなるかを檢せんが爲次の如き試験を實施せり。アルカリ性粘土に屬する山形縣産ベントナイトより先に（實驗一參照）分別淘汰法に依りて分離し得たる第一沈澱，第二沈澱及び第三沈澱の乾燥微粉末化せるものと之等を $n\text{-HCl}$ にて 4 時間煮沸せる後水洗，乾燥して微粉末化して得たる酸性白土とに就きその活性度を比較するに次の如し。

第 七 表

アルカリ性粘土及び之を酸處理して得たる酸性白土との活性度比較表

種 別	活 性 度 但しメチレンブルー吸著試験に依る	活 性 度 但しトリパフラビン吸著試験に依る
ベントナイト第一沈澱	2.0~2.5	2.5
同 上 酸處理物	1.5	1.5
ベントナイト第二沈澱	3.0	3.5
同 上 酸處理物	2.5	3.0
ベントナイト第三沈澱	4.5	5.0
同 上 酸處理物	3.0	3.0

以上の成績に依れば少くともベントナイトの如きアルカリ性粘土類は酸處理に依りては活性化し得られざるのみならず却て現在保持する活性は低下せしめらるゝものなりとす。

實驗七、重硫酸キニーネ吸著試験 英國に於て行はるゝフラスアースの活性度檢定法に重硫酸キニーネ吸著試験法あり。本法は専ら同國に於て抗神經性ビタミンの吸着劑として最適なりと信ぜらるゝサレー地方 (Surrey, England) 産酸性白土に對する

吸著力適否試験にして即ち原土 1g を 50cc の水に添加し之に 0.16g の重硫酸キニーネ (Chininum bisulfuricum) を和し 30 分間振盪して濾過したる後該濾液にマイヤーのアルカロイド試薬 5 滴を加ふるに濁濁を生ず可からずと規定せらる。余等は活性土類の活性度検定に際し既に述べしメチレンブルー並にトリパフラビン等の色素吸著試験のみに依らずアルカロイド吸著試験をも行はんが爲に上記の方法を根據として次の如き検定法を考案せり。

本法實施には先づ豫め次の如き三種の試薬を調製し置くものとす。

1. 吸著力検定用重硫酸キニーネ溶液 1.351g のメルク製最純硫酸キニーネに約 5cc の $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液を加へ之を振盪しその大半の溶解するを待ちて水を添加し全容を 1l とすべし。本液は重硫酸キニーネの 0.15% 溶液なり。

2. 比濁用標準重硫酸キニーネ溶液 上記の 0.15% 重硫酸キニーネ溶液 10cc に水を和して全容を 1l とさせるもの即ちその 0.0015% 溶液なりとす。

3. マイヤー試薬 (Meyers reagent) 昇汞 13.55g 及び沃度加里 50g を水に溶解し其全容を 1l とす。

實施方法は 100' にて恒量に達したる試料 0.1g を共栓付き試験管中に秤取し之に吸著力検定用液の若干量を注加して 5 分間振盪せる後濾別しその濾液 4cc に $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ 1cc 並マイヤー試薬 6 滴を滴下せるものゝ濁濁度と比濁用標準液 4cc に $n/10\text{ H}_2\text{SO}_4$ 1cc 並マイヤー試薬 6 滴を滴下せるものゝ濁濁度とを比較し兩者の全く一致せし時に消費せる吸著力検定用液の cc 數を以て試料の活性度を示すものとす。即ち 0.1g の試料が之に添加せられたる溶液中の重硫酸キニーネの總量の 99% を吸著せる場合の消費 cc 數を以て活性度を示す (本比濁法はメチレンブルー吸著試験に於ける比色法と同一操作を以て行ふ。詳細は實驗一參照)。

本法を天然産酸性白土及び之等を附活處理して得たる酸性白土並にアルカリ性粘土の若干に付き實施したる成績次の如し。

第 八 表

天然産並に附活活性土の重硫酸キニーネ吸著試験成績

註, (M. b. 4.5) は標準メチレンブルー吸著試験成績 4.50 なるを示すものとす。

種 別	重硫酸キニーネ吸着量	種 別	重硫酸キニーネ吸着量
新潟産酸性白土 (I) (M. b. 4.5)	4.5	新潟産酸性白土: Na_2CO_3 にて7日間 常温下 (M. b. 15.0) に微弱アルカリ処理	13.0
同上 n-HCl にて処理せるもの (M. b. 4.5)	4.0	同上 n-HCl にて処理せるものを更に Na_2CO_3 にて煮沸処理 (M. b. 15.0)	15.0
同上 フェノールフタレンを指示薬とし石灰水にて中和せるもの (M. b. 5.5)	6.5	同上 Na_2CO_3 にて微弱アルカリ煮沸処理 (M. b. 17.0)	15.5
同上 フェノールフタレンを指示薬とし NaOH にて中和せるもの (M. b. 7.0)	8.0	ベントナイト第三沈澱 (M. b. 4.5)	5.0
新潟産酸性白土 (II) (M. b. 6.5)	6.5	同 上 第四沈澱 (M. b. 10.0)	9.0
同上 n-HCl にて煮沸処理せるもの (M. b. 9.0)	10.5	同 上 浮游母液より分離せるもの (M. b. 17.5)	15.0

以上の成績に徴すれば微弱アルカリ処理法に依り活性化せる粘土は重硫酸キニーネに限らず恐らく他のアルカイド類に對しても亦極めて優秀なる吸着力を示すものと思考せらる。尙當試験所細菌室に細菌吸着試験を依頼せしに本粘土は細菌吸着に際しても極めて強き活性を示せりと言ふ。要之少くとも水溶液中に於ける吸着に際し示す活性度は從來の酸性白土類より遙に大なる事殆ど疑ふ餘地なきものゝ如し。

茲本報に於て述べたる三種の吸着試験法を一括して更に此處に附言せんとす。

- (一) メチレンブルー吸着試験に於ては 0.1g の試料が該色素の 99.99% を吸着せし場合の 0.15% 溶液の添加 cc 数を以て活性度を示す。
- (二) トリパフラビン吸着試験法に於ては 0.1g の試料が該色素の 99.90% を吸着せし場合の 0.15% 溶液の添加 cc 数を以て活性度を示す。
- (三) 重硫酸キニーネ吸着試験に於ては 0.1g の試料が該試薬の 99.00% を吸着せし場合の 0.15% 溶液の添加 cc 数を以て示す。

之等の諸方法の特徴を挙げれば

1. 吸着剤並に被吸着剤の膠質化學的性状に充分の考慮を拂ひたるは勿論なれど水溶液中の吸着現象に最も重大關係を有するメヂウム水素イオン濃度を常に一定ならしめたり。
2. 三者何れの方法に據るも總べての吸着剤の活性度は常に 0~20cc にて表し得る便あるものにして其精密度は 0.5cc なり。

3. 試料も検液も少量にて足り且つ操作極めて簡単なり.

4. 活性炭, 活性土並に其他一切の吸著剤間の活性度比較をなし得.

實驗八, 含水物と脱水物との活性度 酸性白土を $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ にて微弱アルカリ處理法に依り活性化して之を陶製素焼板上 $70\sim 80^\circ$ に乾乾して得たる 2 製品に就き活性度試験を行ふに當り先づ之等の 0.1g に就きて實施せるものと 120° にて恒量に達するまで脱水せるもの 0.1g を採りて實施せるものの成績とを比較するに次の如し.

第 九 表

含水物と脱水物との活性度比較

種 別	含 水 量 但し 120° に於ける 乾燥失量より計算す	活 性 度 但しメチレンブリー ー吸著試験に依る	備 考
酸性白土を $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ にて常溫下に長時間微弱 アルカリ處理せるもの	13.36%	17.0	脱水試料の活性度を算出す れば 19.6
同 上 120° にて恒量 に達せしめたるもの	0	14.5	
酸性白土を $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ にて煮沸處理せるもの	15.28%	17.0	脱水試料の活性度を算出す れば 20.1
同 上 120° にて恒量 に達せしめたるもの	0	14.5	

以上の成績に就て見るに $70\sim 80^\circ$ に乾燥して未だ多量の水分を含有せるもの 0.1g に付き測定せる活性度より脱水試料 0.1g に對する活性度を算出せる値と實際に 120° にて恒量に達せる試料の 0.1g に付き測定せる活性度との間には莫大なる相違あり. 從來一般に酸性白土は斯くの如く比較的低温にて容易に放出する水分を含有するものはその活性を阻害するものと認められしことと相反する結果を得たり. 尙余等の行ひたる多數の吸著試験に據れば秤取せる試料に少量の水を和して振盪し數分間之を放置して豫め充分水和膨化せしめたる後に検液を注加して試験を實施する場合と直ちに試料に検液を注加して之を行ふ場合とを比較するに恒に前者の成績著しく良好なる事實あり. 扱て水溶液中の吸著現象を考ふるに吸著剤と被吸著物とのみにては吸著現象は起り得ざるや明にして水が此際 メヂウム として吸著作用に必須の存在たるや 論を俟たざる所なり. 水は瓦斯の吸著或は水以外の液體中に於ける吸著等に於ては勿論不純物たるべしと雖も少くも水溶液中の吸著に在りては決して不純物ならず. 從來とか

く之を不純物視せるこそ謬見と謂ふを得んか。余等はかつて活性炭の吸著試験に際しても之と全く同様の現象を認めたる経験あり。追つて後報にて更に報告する處あるべし。

5 附活方法及び附活粘土に就て

如上の豫備試験成績に徴すれば微弱アルカリ處理法に據りて酸性白土を活性化し得る事實は最早疑ふ餘地なき處なりと信ず。今本方法實施に當り余等の屢ば試みて好成绩を得たる操作に就きて述べん。原土は粉碎機にて粉碎するか又は其儘直ちに之を水中に投入崩壊せしめて細粉狀とす。然れども原料として最適なるは市販の俵入り粉末狀の酸性白土なり。原料 1kg を鐵製釜中に入れ約 5^l の水を加えて攪拌して泥漿液となし之に苛性曹達、苛性加里、炭酸曹達、或は炭酸加里等のアルカリ溶液の適量を和して處理液の水素イオン濃度を $\text{pH}=9.0$ に調節す。之にはアルカリを徐々に添加しつつ時々試験管に處理液の小量を採りフェノールフタレンを滴下するに稍鮮紅色を呈するに至らしむれば可なり（又原料の一定量に就きて豫備試験を行ひ之れより 1kg に對する添加量を決定し置くも一方法なり）。次で之を攪拌しつつ加熱すれば液の温度は約 110° を保ちて沸騰を續くべし。此間水又は熱湯を補充して常に處理液量を一定に保たしめ又時々液の小量を試験管内に採りてフェノールフタレインを滴下して稍や鮮紅色を呈するや否やを検し若し之を呈せざれば必要量のアルカリを其度に補給す。而して最終のアルカリ補給後 2~3 時間煮沸を續くるも既に之が補給を要せざるに至れば大體本法に據る附活操作は了へたるの徴なるを以て加熱を中止す。蓋し之以上の加熱處理にても白土の活性度は尙幾分増大せらるゝと雖も消費熱量莫大なる割合にその活性度の増加は僅少なればなり。アルカリ添加量並に加熱處理時間等は原料白土の種類に依りて多少の差異あり。扱加熱處理を了へたるものは暫時之を放置すれば白土粒子は吸水膨化して母液中に膠質狀態に散亂して容易に沈降せず白土中の主なる不純物即ち土砂類のみは直ちに沈底し此處に處理液は二層に分離す。之を傾斜して不純物の大部を除去せる上層液を緻密なる綿布例へば天竺木綿製の袋中に入れて壓搾濾過し殘存せる若干の不純物を再び除去すれば液中の内容物は始めの 70~80% に減少すれども殆ど土砂等を混へざる白土の泥漿液となし得可し。本液中の白土粒子は種々の分散度を有

する粒子の集合より成れるものゝ如く之を濾過すれば濾紙の目を容易に通過するものとせざるものとの二種類に分離し得るも濾過速度は極めて小にして到底實施に適せず。之を遠心分離すれば内容物の約半量は處理母液より分離し得るも残りの半量は尙液中に分散して膠質液を形成す。斯くの如く濾過法並に遠心分離法に據りては活性化せられたる白土粒子を母液より完全に分離し得ざるが故に余等は次の如き方法に據りて分離を遂行せり。即ち白土の泥漿液を大型陶製蒸發皿に入れて 80~90° に加温し送風しつつ蒸發して糊泥狀の半流動體となせるものを陶製素焼板上に移し 70~80° にて乾燥し之を粉末化して製品となす。本品は尙約 15 % 内外の水分（但し 120° にて放出する水分なりとす）を含有すれども之を更に加熱して脱水するときは活性度を著しく阻害する以外に何等得る處なきを以て此點特に注意を要す（豫備實驗十參照）。

本方法に據りて活性化せるものゝ數例を挙げれば第十表の如し。

第 十 表
微弱アルカリ處理法に據る酸性白土の活性化試験成績

原 料 種 別	原料 1kg の消費せしアルカリ量	110° に加熱處理時間	原料白土の活性度	處理後に於る活性度
宮城縣柴田郡川崎村産 帶紅色酸性白土	160cc n-Na ₂ CO ₃	7 時間	8.0	15.0
新潟縣大川村産 灰白色酸性白土	350 // //	15 //	4.5	17.0
新潟縣産産地不詳 灰白色酸性白土	450 // //	12 //	6.5	17.0
新潟縣産産地不詳 淡褐色酸性白土	1100 // //	8 //	8.0	17.0
同 上	550 // n-NaOH	14 //	8.0	17.5

註 活性度はメチレンブルー吸着試験法に據りて求めたる cc 數を以て示すものとす。

如上の方法に據り酸性白土を活性化して得たる活性土の物理化學的特性に就き知り得たる處を記せば次の如し。

（一）酸性白土は指示薬類に對し酸性反應を呈し其水浸液の pH 價は凡そ 4.0~6.0 なれども本活性土は指示薬類に對しアルカリ性反應を呈し其水浸液の pH 價は約 9.0 なり。

(二) 酸性白土は水に對し崩壊性にして毫も可塑性を有せざるも本活性土は極めて崩壊性に貶しく而して可塑性に富む。

(三) 酸性白土を水中に投入して攪拌後之を放置すれば暫時にして悉く沈降し了るも本活性土は之に反し水中に投入攪拌後放置するもその大部分は直ちには殆ど沈降せず、之を長時間靜置すれば凡そ其半量は沈底すれども殘餘の半量は水中に分散して乳濁狀を呈し更に之を長日月靜置すれば尙幾分は沈底するも其大部は全く沈降する事なし。此最後に殘れるものは反射光線に對しては乳白色透過光線に對しては淡橙黄色半透明の膠質狀液を構成す。如上の沈降速度より考察するに酸性白土は比較的均一なる白土粒子より成れども本活性土は酸性白土粒子より分散度大にして且つ種々の分散度を有する粘土粒子の集合なりと思ふ。

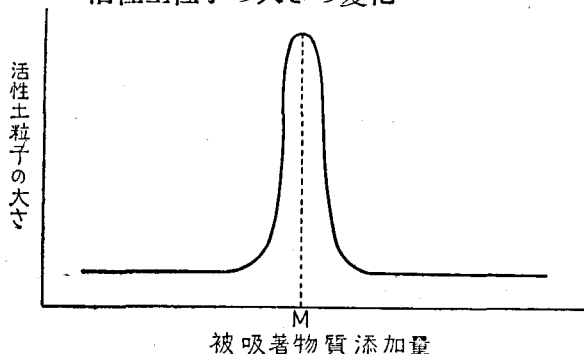
(四) 本活性土の活性度は酸性白土並に酸處理法に依り酸性白土を活性化して得たる活性土等の活性度に比して凡そ 2~3 倍なり。但し之は水溶液中に於ける色素、アルカロイド等の定量的吸著試験並に細菌の定性的吸著試験の結果なりとす。余等は之等の實驗成績より推して一般に水溶液中の吸著に際して示す活性を上記の如く斷定せるものにして瓦斯吸著或は水溶液以外の液層中に於ける吸著例へば油脂類及び有機溶媒中に於ける吸著等に際して果して如上の活性を示すや否やに就きては目下試験中なり。水以外の液體中に於ける吸著力も亦同様に大なるものゝ如し。追つて後報にて報告せんとす。

(五) 本活性土に於ては 含水糊泥狀態より 70~80° に乾燥して得たる 含水量凡そ 15% 内外 (120° はて放出する水分なりとす) のものゝ活性度は之を 120° に於て恒量に達する迄加熱して得たる脱水物の活性度より遙に大なり (豫備實驗に參照)。尙本品を水中に投入すれば著しく吸水して膨化する特性あり且つ崩壊性に貶しく可塑性に富むを以て該粉末を直ちに多量の水中に投入すれば塊りを生じ之を攪拌するも最早均等なる泥漿液を得るに困難なり。之を避けんが爲には始め該粉末に少量の水を徐々に注加しつゝ絶えず攪拌して先づ糊泥狀液となしたる後多量の水を添加するを要す。本操作は本品の吸著力試験又は其實用時に際し必要缺く可からざるものなりとす。換言すれば之を水溶液中の吸著に用ふる場合には豫め少量の水を和して少くも數分間攪拌し充分吸水膨化せしめ置きたるものを使用に供さざる可からず。

(六) 本品の粘土粒子の分散度は酸性白土粒子よりも著しく大にして之を水中に分散せしむれば數ヶ月を経るも完全には沈降することなき膠質狀液を形成するが爲に之を母液と分離するには極めて困難にして一見此點は實用上酸性白土に比して決定的の缺陷なるが如く見ゆれども本粘土は次の如き一特異性を有し之を利用すれば如上の困難には容易に克つを得るものなり。即ち本粘土の膠質狀液は一般膠質溶液と同様に電解質の添加に據り分散度を減じて大なる粒子となり遂に凝結現象 (Coagulation, flocculation) を惹起して媒質と分離するに至るのみならず更に特筆すべきは溶液中 (水溶液に限らず) よりの吸著時に際し該粘土と被吸著物質との量の比がある最適値に近くに従ひて該粘土粒子は漸時凝結してその粒子の大きさを増し而して最適値に達すれば最大となり酸性白土粒子より著しく大なる絮狀沈澱を形成して容易に濾過を行ひ得るに至る。尙之を過ぎるに従ひて再び解膠現象 (Peptization) を惹起して徐々にその粒子は小となりて遂に全く原狀に歸る。而して兩者の比の最適値とは粘土粒子が吸著物質を吸著して丁度飽和狀態に達せるときの該粘土量と被吸著物質量との比を以て表はさるものにして其數値は全く兩者の種類に依り異なる。今例へば本活性土の一定量に徐々に被吸著物質の溶液を注加し行く際にその粒子の大きさの變化する模様を圖示すれば第三圖の如し。

第三圖

被吸著物質の添加量の變化に供ふ
活性土粒子の大きさの變化



註 M は活性土の吸著現象が飽和狀態に達する迄に添加せられたる被吸著物質質量なり。例へば色素類に於ては母液が將に微に著色せんとする迄添加せられたる該色素量なりとす。

余等はメチレンブルー、トリバフラビン、重硫酸キニーネ、ビタミン、細菌、其他著色性飲食物等の水溶液中に於ける吸著試験及び動植物質の有機溶媒抽出液中に於ける吸著試験等に就きて觀察せるに何れも如上の現象を呈するを確め得たり。本現象を應用すれば單に吸著處理液の濾過操作を容易ならしめ得るのみならず吸著に要す可き活性土の最適添加量をも精

確に決定なし得るや明にして應用上に於ける其價値は蓋し重大なるものあらん。

扱て本附活粘土の具有する以上の如き特殊性狀は山形縣下に産する本邦産ベントナイトと稱せらるゝアルカリ性粘土にも亦悉く具有せらるゝ事實あり。之より考察するに酸性白土乃至アルカリ性粘土間には何等根本的の相違なく適當なる方法に據らば兩者は相互に轉換なし得るものに非らざるやと思考せらる。尙此問題に就きては後日更らに報告すべき機會あるべし。

6 結論及び總括

以上報告せる所より按ずるに酸性白土の微弱アルカリ處理活性化方法は從來の酸處理活性化方法に比し次の理由によりて優越せるものたるや疑を容れず。

- 一、本法によりて得たるものゝ活性度は酸處理法によりて得たるものゝ夫れに比して著しく大なり。
- 二、本法實施に際しては僅微のアルカリを要するのみなるに對し酸處理に於ては莫大なる酸を所要とするを以て兩者間の生産費に多大の相違ある可し。

然り而して本活性化方法によりて得たる活性粘土と市販の活性炭素との溶液中に於ける吸著力を全く同一の試験方法にて檢定するに前者は何れも後者の並等品よりも遙に活性大にしてその最優秀品たるメルク會社製藥用炭末の夫れと相伯仲す。尙余等の實驗成績に就て見るに最も優秀なる活性土と活性炭との活性度は多數試製品に付き全く同一操作によるメチレンブルー吸著試験成績によりて之を比較するに兩者の殆ど相違を示さざるは興味ある一事實なりと思考す。

本報告には未だ補足を要する點多々存すれども之等の検討は亦他日に期さんとして遺漏をも省みず既に知り得たる處を一先づ此處に記述して以て斯道研究者諸彦の批判を仰がんとす。

總 括

1. 從來酸性白土の活性化は酸處理法に據りてのみ行はれアルカリ處理法にてはなし得ざるものと一般に信ぜられたり。然るに本邦産ベントナイトは指示薬に對して微弱アルカリ性反應を呈するにも關らずその活性度は從來の酸性白土に比して著しく大なる事實あり。此兩者は化學的に何等本質的相違なきが故に若し適法に據らば相互に

轉換し得るに非らざるやと思ひ酸性白土を種々の濃度の酸及びアルカリ溶液にて處理せるものゝ活性度を比較せるに之を微弱アルカリ溶液にて處理せるものゝ活性度が最大なるを認めたり。

2. 如上の豫備實驗に基きて酸性白土の微弱アルカリ處理法に依る活性化方法を考案し之を數種の原土に對し實施せるに從來の酸處理法に依り活性化して得たるものに比し遙に大なる活性度の製品を得たり。本品の活性度を活性炭の夫れに比するに現今最大の活性を有するメルク製藥用炭末の夫れと相伯仲す。

3. 本活性土の物理化學的特性に就き既に知り得たる處の若干より比較對照するに本品と山形縣産ベントナイトとは頗る類似す。尙天然産の酸性白土、中性粘土並にアルカリ性粘土等は何れも曹長石を母岩とせる風化生成物にして之等の三者の別は單にその風化の進行程度に依りて生じたるものに非らずやと思ひせらる。

引用文獻

小林久平：酸性白土（昭和七年）

重宗亮一：本邦産「ベントナイト」の研究 東京工業試験所報告第25回第10號（昭和五年）

山本研一，大坪義雄：酸性白土活性化の方法（昭和七年，特許）

勝田，岡部：衛生試験所彙報第40號（昭和七年）

勝田，岡部，小林：衛生試験所彙報第42號（昭和八年）

ド ク ウ ツ ギ 成 分 (第四報)

技 師 刈 米 達 夫

技 手 柏 木 儉 二

前報(彙報40, 1)に於て刈米, 佐藤はコリアミルチンを稀硫酸と共に煮沸する時生成する強還元性の物質が糖にあらずしてイソコリアミルチンなる事を證明し依てコリアミルチンが配糖體にあらざることを明にせり。

コリアミルチンの醋酸エチル溶液に Adams and Shriner の酸化白金を加へて高壓水中に接觸還元を行ふ時は水素一分子を吸収して融點 255.5° の Dihydrocoriamyrtin $C_{15}H_{20}O_5$ を生成す。コリアミルチンは氷醋酸若くはクロロホルム溶液に於て過マンガン酸カリ及びブロムを直ちに脱色するもデヒドロコリアミルチンは殆ど脱色せず故に水素原子は二重結合に附加したるものなり。本物質を稀硫酸と共に加熱すればコリアミルチンの場合に於けると等しく結晶は漸次溶解し其水溶液はフェーリング液及びアンモニア性銀液を強く還元するに至る。此溶液をエーテルにて振盪し反應生成物を結晶性に得たり。本物質はイソヒドロコリアミルチンなること疑を容れず。物質少量なりし爲分析を経ず直ちに之を氷醋酸に溶解しメチルフェニルヒドラチンと共に加熱するに微黄色結晶を析出し再結晶後融點 $202\sim 203^{\circ}$ を示し分析の結果は $C_{29}H_{34}O_3N_4$ に適合す。此分析數により本物質は Isohydrocoriamyrtin の Diphenylhydrazon に非ずして恰も Benzoin の場合に於ける如く Osazon なることを知る。故にイソコリアミルチン及びイソヒドロコリアミルチン中に $-CHOH-CO-$ 又は $-CHOH-CHO$ なる原子團の存在を想像し得べく同時に之等の物質がフェーリング液等に對し強き還元性を有することも説明し得べし。

コリアミルチンは上述の如く二重結合一個を有するもハロゲンを作用せしむれば附加體を生ぜずして水素一個を置換しモノブロムコリアミルチン $C_{15}H_{17}BrO_5$ 若くはモノクロルコリアミルチン $C_{15}H_{17}ClO_5$ を生成す之等の物質は氷醋酸溶液となし亞鉛末にて還元すればコリアミルチンを復生す。

刈米、佐藤は前報に於てコリアミルチンとピクロトキシニンとは化學的に親近の關係にあるべきを豫想せり。ピクロトキシニンの一反應としてアルカリと共に加熱すればアセトンを生ずるは顯著なる事實なり。余等は同一條件に於てコリアミルチン及びデヒドロコリアミルチンをアルカリと共に加熱し溜液中にヨードホルム法によりアセトンの存在を證明し得たり。

實 験 の 部

ヒドロコリアミルチン

コリアミルチン 1g を醋酸エチル 60cc に溶解し、之に酸化白金 0.3~0.4g を加へ 3~4 氣壓の水素氣中に振盪すること約 3 時間の後物質を純アルコールより再結晶すれば融點 255.5° の白色針狀結晶 1g を得、分析の結果デヒドロコリアミルチンに相當す。

元素分析

物質 0.0702g 炭酸 0.1653g 水 0.0463g C% 64.22 H% 7.38
理論數 $C_{15}H_{20}O_5$ として 64.30 7.10

旋光度測定 (溶剤クロロホルム)

$C=2.0015$ $l=2dm$ $\alpha_D^{20} = +1.01^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = +25.23^\circ$

(コリアミルチン $[\alpha]_D^{18} = +16.89^\circ$)

溶 解 度

冷水及び冷アルコールには難溶、エーテル、ベンゾール、アセトンには稍易溶、熱アルコール、醋酸エチルには易容なり。

コリアミルチンとの比較

	コ リ ア ミ ル チ ン	ヒ ド ロ コ リ ア ミ ル チ ン
Fp	229°~230°	255.5°
Riban の ヨード水素酸反應	紅 紫 色	殆ど無色又は微黃色
ワ ニ リ ン 鹽 酸 反 應	藍 色	弱き綠色
濃 硫 酸	血 紅 色	汚赤褐色 (?)
過 マ ン ガ ン 酸 カ リ	直 ち に 脱 色	殆ど脱色せず
プ ロ ー ム	直 ち に 脱 色	脱色せず

ヒドロコリアミルチンの稀硫酸分解

ヒドロコリアミルチン 1.4g に 1% 硫酸 800cc を加へアスベスト板上に微に沸騰せしむること約 8 時間に及べば物質は初め浮游するも漸次溶解して液は微黄色を呈し殆ど不溶物を認めざるに至る。冷後濾過し濾後をエーテルにて抽出し類黄色の結晶約 0.8g を得たり。之を氷醋酸 17.5cc 及びメチルフェニルヒドラチン 1.2g と共に少時加温後放冷すれば黄色結晶を析出す。之を純アルコールより再結晶すれば融點 202~203° の微に黄色を帯べる針狀結晶を得べし。

原素分析

物質	0.0849g	炭酸	0.2217g	水	0.0511g	C%	71.22	H%	6.73
	0.0783		0.2046		0.0479		71.26		6.84
物質	0.1426g	N ₂	=14.1cc (767mm 20°)			N%	11.53		
理論數	C ₂₅ H ₄ O ₃ N ₄ として	C%	71.55	H%	7.05	N%	11.52		

ケルコリアミルチン

コリアミルチン 1g を無水アルコール 80cc に溶解し水浴上約 40° に保ちつゝ乾燥鹽素ガスを導入すること約 20 分の後一夜放置後濃縮すれば柱狀結晶を析出す。純アルコールより再結晶せるものは融點 204~205° なり。

分 析

物質	0.1082g	AgCl	0.0489g	Cl%	11.18
理論數	C ₁₅ H ₁₇ ClO ₅ として				11.34

コリアミルチン及びヒドロコリアミルチンに

對するアルカリの作用

コリアミルチン 0.2g を 10% KOH 40cc と共に加熱蒸溜して得たる溜液を KOH にてアルカリ性となし之にヨード溶液を加ふればヨードホルム臭を發す。試みに其一部をエーテルにて抽出しエーテルを溜去すれば著しくヨードホルム臭を發する微黄色残渣を得べし。依りてコリアミルチンがアルカリによりて分解しアセトンを發生することを知り得たり。ヒドロコリアミルチンも亦同様なり。

西洋薄荷栽培試験成績

技 師	刈 米 達 夫
技 手	若 林 榮 四 郎
助 手	菅 野 詢
助 手	臼 井 好 美

西洋薄荷 *Mentha piperita* L. (*Mentha viridis* L. × *M. aquatica* L.) は歐米に栽培せらるる薄荷にして本邦薄荷 *Mentha canadensis* L. var. *piperascens* Briquet と種を異にす。日本薄荷油はメントール含量に富むを以てメントール原料として最適なるも、香味劣等なる爲香料としての用途に適せず歐米より年額數萬圓の薄荷油を輸入す。現在 1kg の價格日本薄荷油は 10 圓内外、西洋薄荷油は 30~80 圓なり。余等は當圃場在來の西洋薄荷を増殖し西洋薄荷油を試製せり。其の概要次の如し。

栽 培 法

苗 栽培地の植條間に蔓延せる匍匐莖を採收して苗とす。反當用量 80~90 貫
 整地 夏作收穫後地を耕地、地均して 1.8 尺幅に畦立し基肥を施し薄く覆土す。
 植付 12月上旬
 管理 除草を 6 月下旬迄に 3~5 回。中耕を 4 月中旬 1 回行ふ。
 收穫 1 番刈を 7 月下旬 2 番刈を 10 月下旬に行ふ。

(1) 肥 料 試 験

肥料の種類が薄荷油の收量並に品質に及ぼす影響の試験を目的とす。本試験に於ては肥料 3 成分の反當用量を各區同一となし次の試験區別を設けたり。下表の肥料は硫安（半量を基肥とし殘餘は 4 月中旬施用）を除き總て基肥とす。追肥は各區共通にて第 1 回は 3 月 18 日 3 倍に稀釋せる人糞尿反當 15 荷、第 2 回は 8 月 12 日（1 番刈後）練搾粕粉末反當 9 貫を施用せり。收穫後の乾燥は總て蔭乾とす。

試 験 區 別	肥 料	反 當 用 量 (貫)
鍊 搾 粕 區	鍊 搾 粕	12.000
	硫 酸 カ リ	1.608
大 豆 粕 區	大 豆 粕	13.579
	硫 酸 カ リ	1.471
化 學 肥 料 區	過 燐 酸 石 灰	3.147
	硫 酸 ア ン モ ン	5.208
	過 燐 酸 石 灰	3.934
	硫 酸 カ リ	1.976

以上各區の肥料3成分量次の如し。窒素1042匁、燐酸747匁、加里840匁。

肥料試験成績表(反當量)

試 験 區 別	刈取番號	生草收量(kg)	乾燥歩留(%)	乾草對收油率(%)	收 油 量 (g)
鍊 搾 粕 區	1	2530.3	24.31	0.551	3391
	2	1278.0	21.36	0.489	1335
大 豆 粕 區	1	2465.1	24.34	0.602	3599
	2	1296.0	25.11	0.415	1350
化 學 肥 區	1	2037.8	24.71	0.567	2853
	2	1066.5	27.98	0.312	930

以上の成績によれば化學肥區は最も成績不良にして鍊搾粕區は大豆區と殆ど同等なり。而して經濟上より見れば大豆粕は鍊搾粕に比し廉價なるにより大豆粕を用ふるを得策とす。

(2) 乾 燥 試 験

露地に於て陽光直射の下に架乾せるものと通風良き屋内に懸垂して蔭乾せるものと
の2種に分ち其の收油率に及ぼす影響を比較せり。架乾は約15日を要し、此の間1回
少雨に遭遇せり。蔭乾は10日を要せり。

乾燥試験成績表(反當量)

試験區別	刈取別	乾燥法	乾燥歩留(%)	乾草對收油率(%)	收油量(g)
鯉 拌 粕 區	1 番 刈	架 乾	26.32	0.490	3264
		蔭 乾	24.31	0.551	3391
大 豆 粕 區	1 番 刈	架 乾	23.51	0.537	3131
		蔭 乾	24.34	0.602	3599
化 學 肥 區	1 番 刈	架 乾	32.77	0.330	1548
		蔭 乾	24.71	0.567	2853

上表に見る如く乾草に對する收油率及び收油量に於ては露天乾燥は舍内乾燥に比し概して劣等なり。

(3) 堆肥用量試験

堆肥用量の多少が收穫量並に品質に及ぼす影響を試験せり。試験區別次の如し。

試験區番號	堆肥用量(反當, 貫)	配合肥料用量(反當, 貫)
1	0	0
2	0	39
3	180	0
4	180	39
5	360	0
6	360	39

本試験に使用せる配合肥料内容次の如し。

肥料別	數量(貫)
菜 種 油 粕	15.0
草 木 灰	6.0
過 燐 酸 石 灰	3.0
硫 酸 ア ン モ ン	2.5

前記の堆肥及び配合肥料は悉く基肥とし、追肥としては各區共通に次の肥料を施用せり。

人 糞 尿 10 荷 (3 倍に稀釋し 3 月 8 日及び 5 月 8 日の 2 回に分施す)

配 合 肥 料 9 貫 (1 番刈直後に施す)

刈 取 期 日 1 番刈 試験區第 2,4,6 號 7 月 25 日

" " " 第 1,3,5 號 8 月 5 日

2 番刈 11 月 5 日

堆肥用量試験成績表(反當量)

試 驗 區 號	刈 順	取 位	生 草 收 量 (kg)	乾 燥 歩 留 (%)	乾 草 油 率 (%)	精 油 收 量 (kg)	メ ン ト ー ル 量 含 (%)	比 重 (15°)
1	1		1425.0	25.6	0.7622	2.79	63.27	0.913
"	2		303.6	29.0		0.89	70.51	0.921
2	1		2184.0	16.7	1.0027	3.67	58.17	0.915
"	2		480.0	16.5		0.89	70.51	0.921
3	1		2112.0	20.1	0.8661	3.69	53.98	0.919
"	2		452.2	27.4		0.89	70.51	0.921
4	1		3099.0	13.1	0.9926	4.05	63.30	0.918
"	2		862.5	14.4		0.89	70.51	0.921
5	1		2745.0	16.0	0.8405	3.69	61.17	0.919
"	2		884.2	21.6		0.89	70.51	0.921
6	1		3210.0	11.9	1.2031	4.62	57.01	0.914
"	2		1548.0	14.3		0.89	70.51	0.921

上表に示す如く第 1 第 2 番刈共堆肥用量の増加するに従ひ生草收量増加せり。配合肥料加用區は然らざるものに比し増加顯著なり。生草に對する乾草の得量歩合は生草量の大きなるほど少なく、殊に 1 番刈に於ける生草多收區の乾燥歩留著く低きを認む。收油量に於ては堆肥及び配合肥料の施用が有効なるを認む。メントール含量に於ては各區殆ど同様なり。

(4) 堆 肥 残 効 試 験

堆肥用量試験を行ひたる圃地を其の儘利用して連作栽培による堆肥の殘効を試験せり。

第 2 年目に於ける追肥は 3 倍稀釋人糞 5 荷 (3 月中旬) 及び配合肥料反當 28 貫 (3 月下旬) を施用せり。1 番刈は 8 月 3 日 2 番刈は 11 月 5 日收穫蔭乾せり。

堆肥残効試験成績表(反當量)

刈取番號	試験區號	生草收量 (kg)	乾燥歩留 (%)	乾草對收油率 (%)	精油收量 (kg)	メントール量 (%)
1 番 刈	1	1555	28.84	0.701	2.829	50.08
	2	1388	28.38	0.797	3.191	57.51
	3	1709	27.48	0.735	3.691	48.00
	4	1448	30.54	0.760	2.925	49.79
	5	1458	24.94	0.650	3.323	49.32
	6	1679	27.27	0.678	3.491	48.63
2 番 刈	1—2	330	27.72	}	0.395	69.39
	3—4	539	24.79			
	5—6	503	28.05			

上表に示す如く 1.2 番刈共に殆ど堆肥の残効を認められず。

(5) 刈取期試験

1 番刈の收穫を主とする栽培に於て刈取の適期を知らんとす。基肥は堆肥 50 貫過磷酸石灰 6 貫硫酸加里 3.5 貫追肥は 3 月中旬 4 月中旬の 2 回各人糞尿 15 荷(3 倍に稀釋)を施用せり。收穫は 1 番刈取を主眼とし開花期を標準として前後數回に收穫し露天架乾せり。

刈取期試験成績表(反當量)

刈取期日	生草收量 (kg)	乾燥歩留 (%)	乾草對收油率 (%)	精油量 (kg)	メントール量 (%)
7 月 22 日	2425	22.97	0.483	2.691	61.41
" " 31 "	2518	26.09	0.560	3.777	
8 月 2 日	2486	28.39	0.585	4.127	49.23
" " 6 "	2365	32.64	0.496	3.831	
" " 13 "	2347	24.86	0.548	3.191	58.52
" " 17 "	2209	29.83	0.382	2.231	

上表の示す如く生草收量は 7 月 31 日以降刈取期日おくるるに従ひ減少す。收油率は生草に對しては 8 月 2 日を最高とし其の前後に於て減少す。精油收量に於ても亦然り。

(6) 生草蒸溜と乾草蒸溜との比較試験

薄荷は普通乾草を蒸溜するも此れを生草のまゝ蒸溜する場合前者に比し如何なる得失あるやを明かにせん。

栽培法は前記刈取試験の場合と同様なり。

生草蒸溜は刈取當日新鮮状態にて蒸溜し、乾草蒸溜としては刈取後露天架乾して蒸溜せり。

生草蒸溜と乾草蒸溜との比較試験成績表(反當量)

試験區 番 號	刈取月日	生草收量 (kg)	架乾日數	乾燥歩留 (%)	收 油 率 (%)		收 油 量 (kg)	メントール 含 量 (%)
					生 草	乾 草		
1	7 月 22 日	2425	—	—	0.125	—	3.031	52.60
			11	22.97	0.111	0.485	2.691	61.41
2	8 " 2 "	2486	—	—	0.132	—	3.281	55.33
			11	28.39	0.166	0.585	4.127	49.23
3	8 " 13 "	2347	—	—	0.115	—	2.696	46.19
			10	24.86	0.136	0.548	3.191	58.52

上表に示すが如く第1試験區と第2,3試験區と一致せざるものあるも第2,3試験區の成績にては生草に對する收油率並に反當收油量に於て生草の儘蒸溜せるは乾燥後蒸溜せるものに比して劣るを認む。是れ恐らく生草蒸溜に於ては水蒸氣の通導良好ならざるに基因すべし。

澱粉を原料とするグルコン酸石灰の 電解的製造試験成績 (第一報)

(グルコン酸による澱粉の糖化に就きて)

技 師 藤 岡 忠 仁
助 手 矢 部 正 則

葡萄糖は主に澱粉を原料として製造せらるゝものなればグルコン酸石灰の製造に際してその原料を葡萄糖に仰ぐと言ふも將又澱粉に仰ぐと言ふも結局は同一の事の様なれども澱粉より葡萄糖に至る所謂糖化操作を如何にして次の電解操作に關聯せしむるかに本研究の目的あり。もし常法に従ひて澱粉を HCl 若しくは H_2SO_4 にて糖化すれば生成葡萄糖を現今の如く結晶として取り出さざる限り次の電解操作に於て Cl^- 若しくは SO_4^{2-} の混入を免れず。若し又多少の混入を許すとせんもグルコン酸石灰の晶析後其の母液を利用すべく前報に則らんとすれば其の時の原料は必然的に固體の葡萄糖ならざるべからず。なんとなれば若し此際にも澱粉を原料たらしめんと欲すればそれを該母液中にて再び HCl 若しくは H_2SO_4 にて糖化するの一途より無く然る時は電解液量を増すと同時に Cl^- 若しくは SO_4^{2-} も増量し益々電解液を汚染し晶析を困難ならしめ遂に前法を中絶するの止むなきに到るべければなり。

故に本研究の主眼とする所は(1)に澱粉を原料となし(2)に前報の如くグルコン酸石灰晶析後の母液を反覆利用する事による糖化、電解及晶析3操作の遲滯なき運行にあり。

本報告には其の一部糖化に關する研究のみを收録せり。電解及晶析に關してはやがて第2報に後述せん。

元來澱粉の糖化に關しては種々の研究ありて今更ら此れを論議するまでも無けれども、予等の場合の如く特殊なる目的の爲には又特殊なる糖化法を講ぜざるべからず。即ち HCl 若しくは H_2SO_4 の如き無機酸を以て糖化すべからざる事上述の如しとすれ

ば之に代ふべき如何なる酸を以てすべきか。之に叶ふべき酸の必要條件としては(1)にその陰イオンを電解液に止めざる事、若しくは電解液の反覆利用に従つて陰イオンの量を増加せしめざる事(2)に電解液の逐次増量を促すものたらざる事を必要とす。

此の2條件を具備するものに蓚酸あり。即ち晶析母液に蓚酸を加ふれば蓚酸石灰は沈澱してグルコン酸若しくは HBr を残すべく次に糖化後 CaCO_3 を以て中和すれば再びグルコン酸石灰若しくは CaBr_2 となり若し過剰の蓚酸ありとしても再び蓚酸石灰として沈降すべきが故に結局電解液は宛も晶析母液に純葡萄糖のみを添加したると同様の組成となり其の間何等の夾雜物を含まざるべし。即ち前報に則つて直ちに電解せられ晶析せられ次いで再び前述の糖化に利用せらるべし。

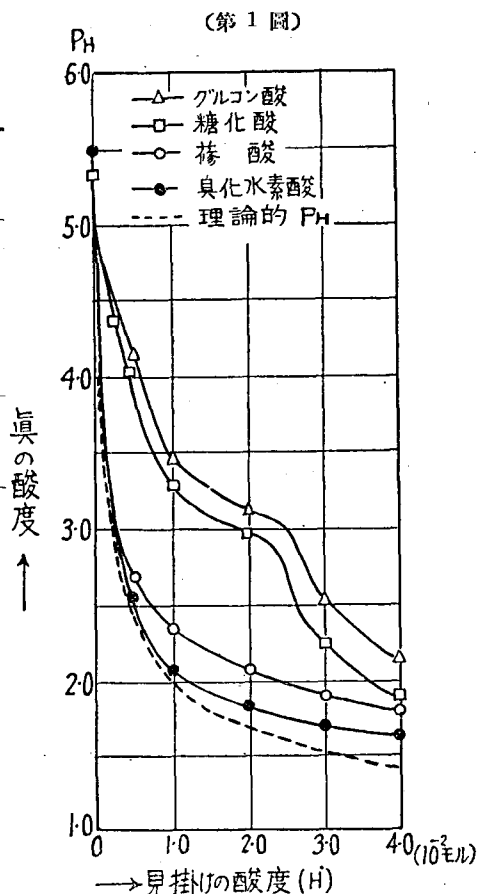
たゞ茲に問題とすべきは上述の如くして生成せらるべきグルコン酸は有機酸の通性に從ひて弱酸なるべきが故に果して澱粉の糖化に適するや否やにあり。之れが爲には先づグルコン酸の酸度を研究せざるべからず。

(1) グルコン酸及糖化酸の酸度

茲に酸度と言ふはそれを中和すべきアルカリ數による所謂見掛けの酸度に非ずして P_H の大小即水素イオンの濃度(若しくは活量)の大小による酸度なり。又糖化酸といふは前報の如き操作にて作りたる晶析母液を適量の蓚酸にて分解濾別したる糖化用酸液にしてグルコン酸を主成分とする外蓚酸の添加量の少なき時は猶未分解のグルコン酸石灰及臭化石灰を含有し又過剰なる時は HBr をも含有す。別に若干の葡萄糖を含有す。第1表は以上の糖化酸の酸度をキンヒドロ P_H 測定器に依りて測定せる P_H 値なるが、表中組成の項に掲げたる如き成分を有する晶析母液の一定量に $\frac{1}{10}$ -蓚酸の適量を滴加し之を一定の容量に稀釋したるものに就き 18° の室温にて測定せる物なり。同表中 CaBr_2 、蒸溜水及グルコン酸石灰は上述糖化酸に對する盲檢として試みられたるものにしてその含量及測定法は全く糖化酸のそれと同一なり。第1圖は之等を圖示せるものなり。

第1表 グルコン酸及糖化酸の P_H

	CaBr ₂	蒸溜水	晶析母液	グルコン 酸石灰
Ca (10 ⁻² モル)	0.74	0	2.015	1.275
Br (")	1.48	0	1.48	0
糖分 (")	0	0	1.99	0
添加蓚酸 (10 ⁻² モル)	P_H	P_H	P_H	P_H
0	—	5.5	5.37	5.40
0.125	—	—	4.38	4.45
0.25	2.56	2.68	4.05	4.15
0.5	2.07	2.34	3.59	3.71
1.0	1.84	2.08	2.98	3.10
1.5	1.73	1.92	2.26	2.53
2.0	1.65	1.81	1.92	2.16



以上によりて明かなる如くグルコン酸及糖化酸の眞の酸度即ち P_H は蓚酸の添加量即ち見掛けの酸度と著しく相違す。例へば蓚酸の添加量 $0.5 \cdot 10^{-2}$ モルなる時の晶析母液は $n\text{-NaOH}$ の 10cc にて正確に中和せらるべきにも拘らずその水素イオンの濃度は $0.0257 \cdot 10^{-2}$ モルにして宛も $n\text{-NaOH}$ の 0.26cc にしか相當せざるが如し。同様にして純グルコン酸の場合は $n\text{-NaOH}$ の 0.20cc に相當するに過ぎず。之等は勿論グルコン酸の緩衝性に依るものなり。

次に糖化酸と純グルコン酸の酸度とを比較するに同じ見掛けの酸度に對して前者の P_H は後者のそれに比して常に小なり。第1圖に就きて之を見るに蓚酸の添加量の増加するに従ひて漸次その相違を増し遂に添加量 $1.275 \cdot 10^{-2}$ モルに達すれば後者は HBr を遊離し圖示せらるゝ如き彎曲點 (Wendepunkt) を經て急激にその酸度を増加す。即ち予等の糖化酸の酸度は添加蓚酸の量より推定せらるべき酸度よりは遙かに小なれど

も同量の純グルコン酸のそれよりは大にして殊にの蓚酸添加量が CaBr_2 を分解するに足るに至れば急激に酸度を増し益々糖化酸としての能力を發揮し得べし。故に品析母液を利用する予等の糖化法は單にグルコン酸の酸度を活用するに止まらず HBr の強力なる酸度をも協力せしめ得る所に利點を有す。

次に上掲の数値に依りグルコン酸及糖化酸の酸度を數量的に考察すれば次の如し。

即ち解離恒數に關する次の 2 近似式

$$\frac{[\text{H}']^2 + [\text{H}'] [\text{S}']}{[\text{HS}] - [\text{H}']} = k_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{[\text{H}'] [\text{S}']}{[\text{HS}]} = k_2 \dots\dots\dots (2)$$

に前數値を代入してグルコン酸の解離恒數 k_1 及 k_2 を求め之を第 2 表に示す。但し上式中 $[\text{H}']$ は水素イオン濃度 $[\text{S}']$ はグルコン酸石灰より解離せるグルコン酸イオンの濃度 $[\text{HS}]$ はグルコン酸の總濃度なり。猶グルコン酸石灰は完全に解離するものと假定す。又上式中(2)は其の形の上より明かなる如く $[\text{H}']/[\text{S}']$ がほとんど零に近しと見做さるゝ場合の(1)の變形なり。

第 2 表に就きて各恒數を吟味するに多少の不同あれども大體に於て一致せるを見る而して k_1 の方はよりよく恒數に近きを見る。之れ即ちグルコン酸は弱酸なれども猶(2)式の如く $[\text{H}']/[\text{S}']$ を無視し得る程に弱からざる一證查にして之を k_1 (若しくは k_2) の平均値より見るも $3.03 \cdot 10^{-4}$ 乃至 $3.85 \cdot 10^{-4}$ の間に介在し醋酸の $1.82 \cdot 10^{-5}$ (18°) に比して遙かに大なるを知るべし。

第 2 表 糖化酸及グルコン酸の解離恒數表

		糖 化 酸			グ ル コ ン 酸		
$[\text{HS}]$ (10^{-2} モル)	$[\text{S}']$ (10^{-2} モル)	$[\text{H}']$ (10^{-2} モル)	K_1 (10^{-4})	K_2 (10^{-4})	$[\text{H}']$ (10^{-2} モル)	K_1 (10^{-4})	K_2 (10^{-4})
0	2.55	0.0004	—	—	—	—	—
0.25	2.30	0.0042	3.92	3.86	0.0035	3.27	3.22
0.50	2.05	0.0089	3.73	3.65	0.0071	2.96	2.92
1.00	1.55	0.0257	4.06	3.99	0.0191	3.09	2.96
2.00	0.55	0.1047	3.67	(2.88)	0.0802	(2.63)	(2.20)
3.00	0	0.5495	—	—	0.2951	—	—
4.00	0	1.2020	—	—	0.6950	—	—
		平 均	3.85	3.83		3.11	3.03

グルコン酸の解離恒數に關しては文献極めて少なくて予等の知り得し所にては Weisberg 及 Henrick 兩氏(C. 1930. I. 2389)の報告あるのみなるが之によれば $1.65 \cdot 10^{-4}$ とあり。予等の算出し得たる糖化酸の恒數 $k_1 = 3.85 \cdot 10^{-4}$ 及グルコン酸の恒數 $k_1 = 3.11 \cdot 10^{-4}$ に比して遙かに小なれども共に 10^{-4} 代の大きさなるべき事は明かなり。即ちグルコン酸の酸度は蟻酸の $2.1 \cdot 10^{-4}$ 若しくは乳酸の $1.38 \cdot 10^{-4}$ に近し。

前述兩氏の得たる恒數は電氣傳導度による測定値にして予等の得たるものゝ約 $1/2$ に近き事は上述の如けれども予等の測定法及算出理論を以てすればかゝる相違は蓋し當然なるべし。即ち予等は(1)及(2)式に於てグルコン酸石灰の完全なる解離を假定し然もその活量係數を算入せず。特に糖化酸にありては CaBr_2 の影響を算入せざるが故にグルコン酸自身の眞價よりもより高き酸度を有するが如き結果を得たるは寧ろ當然なるべし。前表に於て純グルコン酸の酸度が糖化酸のそれに比して小さく然も前述兩氏のそれよりも大なる結果を示せるも亦同様の理由によりて肯定せらるべし。然れども予等の澱粉糖化に際して眞に求むる所は之等諸影響を一切包含しての酸度にしてそれ等夾雜鹽特に臭化石灰の存在が宛もグルコン酸の酸度を増すが如き影響を與ふる事は本糖化法の爲に反つて好便なり。若し夫れ蔞酸の添加量がその臭化石灰を分解して HBr を遊離せしむるに到らば更に糖化力を増進するや明かなり。

(2) グルコン酸及糖化酸による糖化反應の一般式に就きて

從來の諸文献に徴するに澱粉の糖化速度は次の如く

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \dots \dots \dots (1)$$

なる極めて簡單なる微分式にて示し得らるゝものゝ如し。即ち上式に於て a を被糖化物質、 x を糖化生成物質、 k を速度恒數とすれば糖化速度は單に $a-x$ 即ち被糖化物質の濃度にのみ比例す。予等は之をグルコン酸若しくは糖化酸による糖化に就きて吟味し併せて之を HCl による糖化と對比せるに次の如き結果を得たり。但し使用澱粉は之を局方に則りその 3g を水 200cc にて糊化し HCl (比重 1.125) 15cc を加へて4時間煮沸して糖化せるに葡萄糖 2.598g を與へたり。

實驗例 1. 加壓下に於ける HCl にての糖化速度

$P_H = 1.107$ なる HCl の 5cc と澱粉 1.0g とを小融閉管中に融閉したる物を數個作り先

づ90°の溫浴にて30分間加温したる後直ちに120°のCaCl₂浴にて加壓加熱し20分毎にその一個宛を取り出してその糖分を定量せり。即ち融閉管中の試料全部を100ccに稀釋しその10ccに就きNaOHにて中和後Willstätter氏の沃度法を試行せり。各加熱時間と共に對應せる糖分を其の $\frac{1}{10}$ -J₂數にて示せば次表の如し。

第3表 HClによる糖化表

時 間 (分)	n/10-J ₂ /10 (cc)	糖 化 率 (%)
20	8.3	84.7
40	9.2	93.9
60	9.4	95.8
80	9.45	96.5
(理論數)	(9.80)	

表中理論數9.80とあるは試料澱粉1.0gを常法に依つて糖化したる時の値を本表の10ccに相當する様に換算したるもの、即ち澱粉0.1gが常法による糖化法にて與ふべきJ₂數なり。

本表に掲げたる各數値につきて其の考査を容易ならしむる爲にNewton氏の所謂 interpolation formulaに則りて一つの實驗式を作れば次の如し

$$x = 6.16 + 2.94 T - 0.89 T^2 + 0.09 T^3 \quad (\text{但し } T = \frac{t}{20}) \dots\dots\dots(2)$$

之を微分すれば

$$\frac{dx}{dT} = 2.94 - 1.78 T + 0.27 T^2 \quad (\text{但し } T = \frac{t}{20} \text{にして } 1 \leq T \leq 4) \dots\dots\dots(3)$$

となり即ち20分と80分間に於ける各時の糖化速度を示すべき一の實驗式となる。

以上の(2)及(3)より各時に相當する x と $\frac{dx}{dT}$ とを算出すれば第4表の如し。

第4表 糖分と糖化速度の表

T	t (分)	x (cc)	$\frac{dx}{dT}$
1.0	20	8.3	1.43
1.5	30	8.87	0.88
2.0	40	9.2	0.46
2.5	50	9.35	0.18
3.0	60	9.4	0.03
3.5	70	9.41	0.01
4.0	80	9.46	0.14

試みに之を x 及 $\frac{dx}{dT}$ の軸に就きて圖示すれば x と $\frac{dx}{dT}$ は(Tが3.0と3.5の時を除き)ほぼ直線的關係にある事を知る即ちよく前掲(1)式に適合し一般に

$$\frac{dx}{dT} = k_1 (k_2 - x) \dots\dots\dots(4)$$

にて代表せらるべきを見る。

故に此の一般式を解きて得らるゝ

$$\log(k_2 - x) = -0.4343 k_1 T + C \dots\dots\dots(5)$$

は前掲(2)が加熱時間が20分~80分に限られ

たる實驗式なるに反して加熱時間が0~∞に到る糖化反應の一般式と見做し得べし。

故に之に前表の各數値を代入して k_1 k_2 及Cの値を算出し若し夫々の値が恒數に近け

ればそれに依つて(5)式の合理性を確認し得べし。

之によつて見るに(5)式は次の如し

$$\log(9.48-x) = -0.5841T + 0.6525$$

即ち

$$\log(9.48-x) = -0.0292t + 0.6525 \quad (t \text{ は分にて示さる}) \dots\dots\dots(6)$$

となり

之を微分して(4)式は

$$\frac{dx}{dT} = 1.345(9.48-x)$$

即ち

$$\frac{dx}{dt} = 0.0672(9.48-x) \dots\dots\dots(7)$$

となる。次に(6)式によりて x を求め之を實驗値と對比してその誤差を求むるに第5表の如し。

第5表 實驗値と計算値との相違表

t (分)	x (實驗値) (cc)	x (計算値) (cc)
0	—	4.99
20	8.30	8.31
40	9.20	9.18
60	9.40	9.40
80	9.45	9.46

即ち此れによつて見る如く實驗値と計算値とは極めてよく一致するを知る。即ち前掲(5)式換言すれば(4)式の確實性を知る。

然るに(1)式と(4)式若しくは(7)式とを比較し見るに(1)式の a 即ち被糖化物質の初濃度が $\frac{1}{10}J_2$ の 9.80cc に相當す

るにも拘らず實驗式の k_2 は 9.45 に過ぎざるは如何なる理由に依るべきや。予等は此を次の如く推定せんとす。即ち(4)式及(7)式を書き換へて

$$\frac{dx}{dt} = k_1(k_2-x) = k_1(a-x) - k_2x \dots\dots\dots(7a)$$

即ち

$$\frac{dx}{dt} = 0.0650(9.80-x) - 0.0022x \dots\dots\dots(7b)$$

となし糖化反應は又同時に逆反應をも伴ひその逆反應速度は糖化反應のそれに比し極めて小(例へば今の場合糖化速度の約 $\frac{1}{30}$ の速度)なるべしと推定せり。勿論之の際糖化生成物の分解若しくは炭化等も考へられざるに非ずと雖も後述諸實驗より歸納するも(7a)及(7b)の如く考へたる方よりよく理論數と實驗値の合致を見るものゝ如し。

又前掲(6)に於て $t=0$ としたる場合の x の値は 4.99 にして $x=0$ としたる場合の t

の値は -11.1(分) となる。之れ即ち CaCl_2 浴にて加熱する前に豫め温浴上にて 30 分間加温したるためなる事は容易に推定せらる。

實驗例 2. 加壓下に於けるグルコン酸による糖化試験

試験方法は實驗例 1 に同じ。使用グルコン酸は前述の如くグルコン酸石灰を適量の蓚酸にて分解したるものなれども此の場合は特に CaBr_2 の適量を混入して實際の糖化酸に類似のものとなせり。

即ち該液はグルコン酸石灰 20g, CaBr_2 10g と蓚酸 10g とを水 500cc にて處理して濾過したるものにして Ca の含量はグルコン酸石灰の分として 0.0465 分子 CaBr_2 の分として 0.04 分子即ち Ca の全量 0.0865 分子なり。而して使用蓚酸は 10g 即ち 0.0795 分子なるが故に上述の如くして得られたるグルコン酸液はグルコン酸のほかにはまた HBr の大部をも含有するものなり。水素イオンの測定によるに此の液の P_H は 1.18 なりき。

此の糖化酸液 10cc と澱粉 1.25g とを前述の如き小融閉管に融閉し直ちに CaCl_2 浴にて 120° に加熱加壓しそれより 20 分毎に試料を取りて糖化生成量を検定せり。定量法は全く前述 HCl の場合と同じ。その結果を示せば第 6 表の如し。

第 6 表 グルコン酸による糖化成績

T	t (分)	$n_{10} J_2/10(\text{cc})$	$\frac{dx}{dt}$	計算による $J_2/10(\text{cc})$
1	20	5.32	2.806	5.21
2	40	8.21	1.999	8.19
3	60	9.81	1.148	9.81
4	80	10.70	0.697	10.70
5	100	11.18	0.406	11.18
(理論數)		(12.40)		

此を前述の如き
算出法にて吟味す
れば
その $\frac{dx}{dT} \left(T = \frac{t}{20} \right)$
と x との関係はほ
とんど直線を以て
示さる事 HCl の場
合の如し。

故に再び前述(4)及(5)を假定して之に實驗値の J_2 數を代入すれば次の如き實驗式を得。

$$\log(11.77 - x) = -0.0131 t + 1.0792 \dots\dots\dots(9)$$

又 $\frac{dx}{dt} = 0.03015 (11.77 - x) \dots\dots\dots(10)$

或は $\frac{dx}{dt} = 0.02861 (12.40 - x) - 0.00154x \dots\dots\dots(11)$

以上を綜合するに糖化酸液がグルコン酸なる時も又 HCl なる時も殆ど同じき理論にて糖化せられその糖化速度は前述(4)式の如く單に被糖化物質の濃度に比例するものと思ふを便利となすべく、猶ほ生成物の濃度に比例するが如き若干の逆反應を考慮すれば更によく實驗數値と理論數値との合致を見るべし。

實驗例 3. 常壓下に於ける HCl による糖化試験

0.1876n の HCl 100cc と澱粉 25g とを冷却器附のボルベンにて食鹽水中にて煮沸し加熱後 30 分毎に 5cc を採取して之を 100cc に稀釋し各 20cc につきて其の酸度と J_2 數とを檢定せり。

第 7 表 HCl による常壓加熱時の糖化表

T (時)	J_2 數/20 (cc)	$\frac{dx}{dT}$	計算による J_2 數/20 (cc)
0.5	4.16	—	4.29
1.0	9.30	7.64	9.39
1.5	12.61	—	12.61
2.0	14.64	3.37	14.64
2.5	15.94	—	15.93
3.0	16.75	1.16	16.73
3.5	17.26	—	17.25
4.0	17.60	1.03	17.57
4.5	17.64	—	17.77
5.5	17.84	—	17.90
(理論數)	24.00		

時間に伴ふ糖化の進行を示せば第 7 表の如し。

之を前述の如き計算法によりて $\frac{dx}{dT}$ ($T=60$ 分) を算出し x 軸につきて圖示すれば各値ほとんどよく一直線上に連結せらるゝを見る。故に前述の如くして

$$\log(18.12-x) = -0.3997 T + 1.3407 \dots\dots\dots(12)$$

$$\text{又 } \frac{dx}{dT} = 0.9206 (18.12-x); \text{ 或は } \frac{dx}{dt} = 0.01534(18.12-x) \dots\dots\dots(13)$$

なる實驗式を得。之に依りて算出せる J_2 數は本表の最後の欄に掲げられたるが如く極めてよく實測値と合値す。

實驗例 4. 常壓下に於けるグルコン酸による糖化試験

使用グルコン酸液は前述實驗例 2 のものと同じ。而して此のグルコン酸液 100cc に澱粉 25g を加へ水を添加して 200cc となし内容を定量せるにアルカリ數 0.185n, J_2 數

0.36/cc に相當せり。之を前述 3 例の如く煮沸食鹽水中にて加熱し 30 分毎にその内容を定量せるにその結果次表の如き數値を得たり。此等の數値より前述の如き計算法により

$$\log (12.47-x) = -0.1862 T + 1.1430 \dots\dots\dots(14)$$

$$\text{又は} \quad \frac{dx}{dT} = 0.4287 (12.40-x)$$

$$\text{或は} \quad \frac{dx}{dt} = 0.007127 (12.40-x) \dots\dots\dots(15)$$

第 8 表 グルコン酸による常壓加熱時の糖化表

時間 (T 時)	J ₂ 數/20cc	$\frac{dx}{dT}$	計算による J ₂ 數
1.0	3.42	—	3.28
1.5	5.06	—	5.03
2.0	6.45	2.53	6.45
2.5	7.59	—	7.60
3.0	8.52	1.66	8.53
3.5	—	—	9.28
4.0	9.87	1.08	9.88
4.5	—	—	10.35
5.0	10.75	0.69	10.76
6.0	11.32	—	11.33
7.0	11.80	—	11.70
(理論數)	12.80		

なる實驗式を得。之に依る計算 J₂ 數を左表中に併記してその實測値に對比すれば最初の 1 時間までを除いて他は極めてよく合致する事從前の如し。之を要するにグルコン酸液による澱粉の糖化速度の機構は HCl による場合と全く同一にして然も加壓すると常壓なるとに關らず常に前掲 (1) 若しくは (4) に従ふ糖化機構を

有する事を知る。たゞ前掲 4 例に於て既に明かなる如く速度恒數 k₁ 及恒數 C に於て相違あるのみ。之れ即ち糖化の溫度、及糖化液の酸度の大小によるものなり。但し茲に酸度と言ふは前にも屢々述べし如く水素イオンの濃度即ち P_H の謂ひにして、單に該酸を中和すべきアルカリ數の大小による酸度の謂ひに非ざる事は勿論なり。之に關しては更に項を改めて論述せん。

實驗例 5. 糖化酸による糖化速度

茲に糖化酸と言ふは此れ迄も屢々記述せし如く電解生成液より晶析グルコン酸石灰を濾別して得たる所謂晶析母液に蓂酸を加へて濾別したる酸液にしてグルコン酸を主

成分とし蓚酸の添加量によりては猶グルコン酸石灰若しくは CaBr_2 若しくは HBr をも含有すべきものなり。次に該酸液による澱粉の糖化速度試験の結果を前述諸例に従ひて吟味すれば第9表の如し。使用せる糖化酸液は第2報に於ける實驗番號Pの品析母液($\text{Ca}=1.180$ モル/L; $\text{Br}=0.432$ モル/L; $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Ca}=0.748$ モル/L; $\text{CaBr}_2=0.216$ モル/L)を水にて4倍に稀釋しその40cc即ち原液の10ccに(1)蓚酸1.5g(全Caに相當する理論數=1.487g)を加へ(2)蓚酸1.25g(グルコン酸石灰にのみ相當する理論數=1.210g)を加へて濾過せるものなり。即ち(1)液は殆ど完全にグルコン酸と HBr とを含み(2)液は殆どグルコン酸のみを含有す。該2液の各5ccと澱粉1gとを前述(1)及(2)の時の如く加壓糖化せるに其成績は第9表の如く又之を前述の如く吟味せるに同表中の下段に掲げたる如き實驗式を得たり。而して之によりて算出したる計算値と實測値とは又よく合致す。即ち依然前掲(1)及(4)式の確實性を認め得べし。

但し此際附記せざるべからざるは實驗式中 x は生成糖分を表はさずして現存糖分を表はす事なり。即ち生成糖分と糖化酸中の既存糖分との含量を表はす事なり。

第9表 糖化酸による糖化成績表

第 1 液				第 2 液	
$n_{10} \text{ NaOH 數} \cdots \cdots 5.95/\text{cc}$ $P_{\text{H}} \cdots \cdots 1.14$				$n_{10} \text{ NaOH 數} \cdots \cdots 4.85/\text{cc}$ $P_{\text{H}} \cdots \cdots 1.85$	
溫 度 130°		溫 度 120°		溫 度 120°	
時 間(分)	J_2 數/cc	時 間(分)	J_2 數/cc	時 間(分)	J_2 數/cc
0	1.52	0	1.52	0	1.52
20	21.14	20	12.78	20	2.74
40	22.50	40	17.76	40	3.92
60	22.58	60	20.18	60	5.04
80	22.70	80	21.94	80	6.06
(理 論 數)	25.20		25.20		25.20
$\frac{dx}{dt} = 0.1359(22.60 - x)$		$\frac{dx}{dt} = 0.03425(22.90 - x)$		$\frac{dx}{dt} = 0.0031(22.40 - x)$	
$\log(22.60 - x) = -0.059t + 1.355$		$\log(22.90 - x) = -0.0149t + 1.312$		$\log(22.40 - x) = -0.001346t + 1.320$	

本表は又酸度の大小に依る糖化速度の遲速及び加熱溫度による糖化速度の相違をも

教ふるものにして第1液の $P_H=1.14$ 即ち $[H]=7.24 \cdot 10^{-2}$ に對する速度恒數 0.03425 と第2液の $P_H=1.85$ 即ち $[H]=1.413 \cdot 10^{-2}$ に對する速度恒數 0.0031 とを比較すれば明かに前者は後者の約10倍の速さあるを知るべく又溫度による糖化の遲速は先に記述せる常壓煮沸と加壓加熱との場合に於て既に推知せられし如く本表に於ても著しき相違を示せり。即ち同じ第1液に於て溫度 130° の場合はその 120° の場合に比して約4倍の速さを示せり。但し溫度 130° の時は一般に内容物の着色を見るが故に予等はやがて後述せん第2報に於ける糖化實驗には専ら加熱溫度 120° を採用せり。

(3) 糖化酸による見掛けの糖化率と眞の糖化率

糖化率と言ふは被糖化物質に對する生成糖の百分比なるが、茲に敢て見掛けの糖化率及眞の糖化率と區別する所以のものは後述第2報に於て益々明瞭ならん如く品析母液は常に若干の被糖化物質を含み從つて之より製造せし糖化酸も亦常に若干の被糖化物質を含有するを以て該糖化酸にて澱粉を糖化する時は澱粉のみならず自身の含有する被糖化物質をも糖化し宛も使用澱粉に對し 100% 以上の糖分を製造したらん如き糖化率を得ればなり。予等は之を見掛けの糖化率と名付け、被糖化物の全量に對するものをば特に眞の糖化率と名付けて兩者の區別を明かにせり。

之の區分に依つて糖化酸による糖化率を吟味せん。

第10表 糖化酸による加壓加熱糖化率表

(a)					(b)			
糖 化 酸	NaOH	(モル/L)...	...	...0.595	...	...	...	...0.46
	P_H	...	...	...1.14	...	...	...	...1.17
	Br	(10^{-3} モル)...	...	...0.54	...	...	...	...0.690
	糖 分	(10^{-3} モル)...	...	...0.38	...	...	...	...1.865
	被糖化物質	(10^{-3} モル)...	...	...1.12	...	...	...	...3.690
澱粉中被糖化物質(10^{-3} モル)...				...4.80	...	...	...	...0.000
時 間 (分)	全糖分 (10^{-3} モル)	生成糖分 (10^{-3} モル)	見掛糖化率 (%)	眞の糖化率 (%)	全糖分 (10^{-3} モル)	生成糖分 (10^{-3} モル)	見掛糖化率 (%)	眞の糖化率 (%)
0	0.380	0	0	0	1.86	0	0	0
20	3.195	2.815	58.5	47.5	3.46	1.60	—	43.4
40	4.440	4.060	84.8	68.6	4.26	2.40	—	65.0
60	5.045	4.665	97.3	78.9	4.72	2.86	—	77.5

80	5.485	5.105	106.5	86.3	4.91	3.08	—	83.4
100	5.560	5.180	107.9	87.5	5.07	3.21	—	86.9
(理論數)	6.300	5.920	—	—	5.55	3.69	—	—
實驗式	$\frac{dx}{dt}=0.03425(5.725-x)$				$\frac{dx}{dt}=0.0323(5.22-x)$			
(但し $x=10^{-2}$ モル)								

上表中糖化酸の項にある被糖化物質の量は該酸を前述の如く鹽酸にて4時間煮沸して得たる糖分と初めより含有せられし糖分との差分にしてやがて第2報にも記述せん如く恐らくは麥芽糖若しくはその酸化成績體たるマルトビオン酸なるべし。かくの如く品析母液より製造せし糖化酸は常に若干の被糖化物質を含有せるが之れ畢竟するに糖化作用の不完全なる爲にして之を前掲の諸實驗に徴するも又上表の諸數値に徴するも明瞭なり。即ち上表によれば(a)(b)共に眞の糖化率は80分の加熱に於て83~86%, 100分に於て86~87%に過ぎず。若し之を實驗式に従つて $t=\infty$ の時を求むるも猶約90%なり。而して之等が殘餘の%はHClによる常法に従ひて初めて收得せらる。如斯糖化の不完全なる理由は後述「糖化物の濃度と糖化率」の項に於て攻究せん。

次に上表中全糖分及生成糖分の項に於て單に糖分とのみ稱して敢て之を葡萄糖と名付けざりし所以のものは前に述べし如く不完全なる糖化による麥芽糖の混入を豫想せし爲なり。

(4) 糖化率と糖化速度との關係に就きて

(糖化率により算出し得らるべき糖化速度の近似値)

特に本項に於て糖化率と糖化速度との關係を述べんとする所以のものは第10表に於てもほぼ推知せらるゝ如く、一般に糖化率の大小は糖化速度の大小と平行すれども又常に必ずしも然らざるの理を明かにし併せて糖化率による糖化速度の近似値算出法を確立して後述第2報の實驗に便せん爲なり。

前掲(4)を解きて $\frac{c}{k_2 - x} = e^{-k_1 t} \dots\dots\dots (10)$

但しCは(4)の積分恒數にして $t=0$ 時の x を x_0 とすれば即ち $C=k_2 - x_0$ なり。理論的には x_0 は糖化酸自身の豫て含有せし糖分(bとす)に等しき筈なれども之を前掲諸實驗式に就きて吟味するに常に必ずしも然らず。之れ試料を恒温槽に裝入したる際

直ちに所要温度にまで加熱し得ざる爲にして蓋し予等の採りし實驗法にては止むを得ざる誤差なり。今此の誤差を無視して $x_0 = b$ となし之を (16) に代入し又

$$\frac{\text{糖化率}}{100} = p = \frac{x-b}{a-b} \quad (\text{但し } a \text{ は全糖分の理論量}) \dots\dots\dots(17)$$

をも代入すれば $p = (1 - e^{-k_1 t}) \frac{k_2 - b}{a - b} \dots\dots\dots(18)$

を得。之の(18)式によりて明かなる如く糖化率は k_1 なる速度恒數のみならず $k_2 - b/a - b$ 即ち糖化が平衡状態に達したる時の糖化率の大小にも關係す。之を定性的に言へば同時間に於ける糖化率は k_1 の大なるに従つて大に又 $k_2 - b/a - b$ (爾後便宜上之を P とす) の大なるによつても大となる。故に糖化率の大小のみを以て直に糖化速度を判斷するは屢々誤謬に陷る所以なり。

然るに予等は k_2 と全糖分 a との間に一つの數量的關係あるべき事を想像し前掲の諸例並に後掲第13表の數値に就きて吟味せるに次の如き實驗式を得たり。

$$k_2 = 1.019a - (0.1211a)^2 + (0.0545a)^3 \dots\dots\dots(19)$$

以上は a が $3.1 \sim 10.62 \cdot 10^{-3}$ モル (但し試料5cc中) の間に於ては殆ど微細なる誤差にて k_2 を算出し得るものなり。従つて今糖化酸に澱粉を投じて將に糖化せんとするに際し該試料の糖分 b を定量し次いで全糖分 a を定量すれば(19)式によりて該糖化の與ふべき糖分の最大量 k_2 を算出し得べく又同時に該糖化の最大糖化率 P をも豫測し得べし。かくて一定時加熱糖化したる後再び試料を取りて全糖分 x を定量しその糖化率を算出すれば又(18)式によりて該糖化の糖化速度恒數の近似値を得べし。敢て茲に近似値と名づくる所以のものは前にも屢述べし通り加熱當初の温度の不均一なる爲と糖化速度が 0.06 以上の如き比較的大なる糖化に於ては前掲 (18) 式中の $e^{-k_1 t}$ を運算するに當り糖化率の 0.1% の相違が相當大なる誤差の原因となればなり。此の第 2 の誤差を防がんには加壓加熱後 40 分時附近の糖化率を檢定するを可とす。

之等諸實驗式の實用性に關し前諸例及後掲第12表の數値を引用して之を吟味すれば第11表の如し。但し計算値の項に於て $k_{1(40)}$ 及 $k_{1(60)}$ とあるは夫々 40 分時及 60 分時の糖化率より算出せしものなり。又第 8 表の例は常壓煮沸の場合なるが此の場合は 3 時間の糖化率より起算せり。

第11表 計算による諸恒数の正確表

	實 測 値					計 算 値			
	a (10^{-3} モル)	b (10^{-3} モル)	k ₂ (10^{-3} モル)	P (%)	k ₁	k ₂ (10^{-3} モル)	P (%)	k ₁₍₄₀₎	k ₁₍₆₀₎
第 6 表	3.10	0.0	2.94	94.8	0.0301	3.02	97.4	0.0285	0.0280
第 8 表	3.20	0.0	3.11	97.2	0.0071	3.12	97.4	—	0.0066
第 9 表 (溫度130°)	6.30	0.38	5.65	89.0	0.1359	5.87	92.6	—	—
第 9 表 (第2液)	6.30	0.38	5.60	88.3	0.0031	5.87	92.6	0.0028	0.0029
第 10 表 (a)	6.30	0.38	5.72	90.1	0.0342	5.87	92.6	0.0338	0.0327
第 10 表 (b)	5.55	1.86	5.22	91.1	0.0323	5.23	91.4	0.0312	0.0316
第 12 表 (A)	3.62	0.95	3.50	95.5	0.0697	3.50	95.5	0.0740	0.0638
第 12 表 (B)	10.62	0.95	9.36	87.0	0.0728	9.36	87.0	0.0730	0.0654

以上の數値を見るに k_2 及 P は實測値及計算値ともよく一致せり。 k_1 に於ては 40 分時のものは比較的よく一致したれども 60 分時のものは屢々一致せず。即ち第 9 表 (溫度 130°), 第 12 表の A 及 B それなり。特に第 9 表の溫度 130° の場合には 40 分時に於ても既に一致せず。之れ前にも述べし通り該糖化率 p が最終の糖化率 P に近づき過ぎてその割合が 0.95 以上に及ぶ時に生じ易き誤差なり。故に之の點に留意して上掲の諸實驗式を運用すればよく糖化量の最大値を豫算し糖化速度の大小を測定し得べし。

(5) 被糖化物の濃度と糖化度

以上記述し來りし所により被糖化物の濃度と糖化度の間には顯著なる關係ある事を推知し得べし。予等は之れを確實ならしむべく更に次の實驗數値を報告せん。即ち電解液よりグルコン酸石灰の大部分を析出せしめたる後の濾液 (Ca 分/cc = $\frac{1}{10}$ 蓚酸 4.03cc; Br/cc = $\frac{1}{10}$ AgNO₃ 1.48cc; 糖分/cc = $\frac{1}{10}$ J₂ 3.785cc) 50cc に 1.3g の結晶蓚酸を加へその濾液 (酸度/cc = $\frac{1}{10}$ NaOH 4.2cc; P_H = 0.85) 5cc 毎に澱粉 0.5g 及 2g を加へて融閉管に入れ 120° の CaCl₂ 浴にて加壓加熱したる結果を表に示せば第 12 表の如し。表中 No. A は澱粉 0.5g の場合, No. B はその 2g の場合, 而して No. C は該酸 5cc のみを鹽酸と共に常壓に於て煮沸したる所謂糖分檢定の常法に則れる場合なり。又糖分理論數とあるは前述の如き該酸 5cc に所要の澱粉を加へて上述の如く鹽酸にて煮沸したる場

合の糖化量なり。

第12表 被糖化物の濃度と糖化率

時 間 (分)	No. A			No. B			No. C	
	全 糖 分 (10^{-3} モル)	生成糖分 (10^{-3} モル)	糖 化 率 (%)	全 糖 分 (10^{-3} モル)	生成糖分 (10^{-3} モル)	糖 化 率 (%)	全 糖 分 (10^{-3} モル)	生成糖分 (10^{-3} モル)
0	0.95	0	0	0.95	0	0	0.95	0
20	2.80	1.85	69.2	7.40	6.45	66.8	—	—
40	3.37	2.42	90.6	8.90	7.95	82.3	—	—
60	3.40	2.45	91.8	9.20	8.25	85.3	—	—
80	3.50	2.55	91.9	9.35	8.40	86.9	(煮沸2時間) 1.30	0.35
(理論数)	(3.62)	(2.67)	100.0	(10.62)	(9.67)	100.0		
	$\frac{dx}{dt} = 0.0697(3.5 - x)$			$\frac{dx}{dt} = 0.0728(9.36 - x)$				
	(但し $x = 10^{-3}$ モル)							
	又は $\frac{dx}{dt} = 0.0675(3.62 - x) - 0.0022x$			又は $\frac{dx}{dt} = 0.0641(10.62 - x) - 0.0087x$				

以上の実験数値によつて明かなる如く同一の P_H を有する糖化酸は同一の温度に於て極めてよく一致する糖化速度恒数 k_1 を示せども被糖化物質の濃度によりてその逆反應恒数 k_2 に顯著なる相違を示す。従つて之を糖化率即ち被糖化物の理論數に對する生成糖分の割合より見れば前者の濃度の大きな程能率の不良なるを見るべし。即ち80分の加壓加熱による No. A の糖化率は約92%なるに對して No. B は 87%に過ぎず。

本表に掲げたる実験例は既に第11表に於て吟味したるものなれども被糖化物の濃度の大小による糖化率の多少を最も懸隔せる濃度にて如實に證明せんために敢て之を附記せり。

結 論

以上を總括すれば次の如し。

1. グルコン酸石灰を晶析せしめたる後の母液に適量の蓚酸を加へて糖化酸を作り之を以て澱粉を糖化し次いでその糖化液を直ちに電解酸化に附してグルコン酸石灰を製造し以て糖化、電解及晶析の三操作を常に循環的ならしめんと企圖せる事。
2. 前述糖化酸及グルコン酸の P_H を測定し併せて其の解離恒数を緩衝方程式によつて算出し前者に就きては $3.85 \cdot 10^{-4}$ 、後者に就きては $3.11 \cdot 10^{-4}$ を得たる事。

3. 前述糖化酸による澱粉の糖化力は HCl 等のそれと少しも違はず單に P_{HCl} の大小による事。而してその糖化速度は從來の

$$\frac{dx}{dt} = k_1(k_2 - x)$$

に従つて算出し若しくは考察するを便とする事。但し k_2 は被糖化物質の濃度に非ずして全糖分即ち完全糖化によつて該試料の含有すべき糖分の濃度 a を因子とする事。従つて濃度 a によつて k_2 はほとんど一定し糖化はそれ以上に及ばざる事。又 x は t 時に於ける現存糖分の濃度なるべき事。

4. a の濃度が $0.3.1 \sim 10.56 \cdot 10^{-3}$ モル/5cc なる範圍に於て

$$k_2 = 1.019 a - (0.1211a)^2 + (0.0545a)^3$$

なる實驗式を作り得たる事。

5. 上の式により k_2 を算出する事によりて該糖化の與ふべき全糖分並びに糖化率を豫め算定し得たる事。

6. t 時に於ける糖化率を p とし最終糖化率を P とすれば次の式によりて前述速度恒數 k_1 を算出し得る事。

$$P = \frac{k_2 - b}{a - b} \quad (\text{但し } b \text{ は糖化酸がかねて含有せし糖分の量})$$

$$\frac{p}{P} = 1 - e^{-k_1 t}$$

7. 次の電解に其の儘使用せられ得べき濃度(約 1.0 モル/L)の糖分を得んとすれば前算出法により該所要糖分 a の約 95 % の糖分を得べきを知る。然るに該糖化率は糖化酸の既存糖分によつて低減せらるゝが故に一般には 90 % 以下なるべき事(第 10 表 b 参照)

8. 以上の理論並びに實驗式を大量の澱粉に應用して糖化し之を電解しその晶析母液を再び糖化酸たらしめし循環法は第 2 報に譲る。

過酸化水素水安定劑に就て (第二報)

附、過酸化水素水安定劑の文献

技 師 近 藤 龍
助 手 江 口 二 郎

著者は曩に過酸化水素水の所謂安定劑と稱するものゝ内尿酸、バルビツル酸及パラオキシ安息香酸メチルエステルの3種と別に馬尿酸とに就て日本藥局方過酸化水素水に對する各々1ヶ年間の安定力を試験し其結果を第一報として發表せり。

其後引續きアニリン以下10種の安定劑に就て同様1ヶ年間の試験成績を得たるを以て次に之を發表す。

試験に供せる安定劑の種類と其文献

今回發表する10種の安定劑と其從來公表されたる試験成績次の如し。

1. アニリン⁽¹⁾: 本品を過酸化水素水の0.2%の分量使用したる場合過酸化水素分解の觸媒毒として有効に作用するものなりとの記載あり。
2. フェナセチン⁽²⁾: アニリンと同様觸媒毒として作用す。從來の報告によれば成績必ずしも優良ならず。本品を3%過酸化水素水に0.2%の割合に添加したる場合4週間貯藏後の過酸化水素の含量はもとの $\frac{56.7}{60}$ なりしとの記載あり。
3. p-アセチルアミドフェノール⁽³⁾: 本安定劑は強き殺菌力を有するを以て之を使用したる場合過酸化水素水の安定を期し得るのみならず過酸化水素水本來の作用を増加するものとせらる。使用量は10容量%過酸化水素水1ℓ水に就て本品1g即約0.1%なり。
4. サリチル酸⁽⁴⁾: 安定力は大なりとせらる。水に難溶なるは本安定劑の缺點なり。
5. アセトアニリド⁽⁵⁾: 使用量は稀薄過酸化水素水の0.1%なり。
6. タンニン酸⁽⁶⁾: 3%過酸化水素水に少量添加し置けば6ヶ月を経るも過酸化水素の分解を認めずと。
7. レゾルチン⁽⁷⁾: 安定力大なりとの記載あり。

8. 葡萄糖⁽⁸⁾: 良好なる安定剤なりとの記載あり. 使用量過酸化水素水の 0.2%.
9. 燐⁽²⁾ 酸
10. 硼⁽²⁾ 酸

上記安定剤を加へざる日本薬局方過酸化水素水の

1ケ年間貯藏に依る分解程度

工業用過酸化水素水を減壓蒸溜法によつて精製し蒸溜水によつて稀釋し過酸化水素の含量を日本薬局方の規定に適合せしめ之を硬質濃褐色の比較的肉厚の硝子瓶に容れ固形パラフィン⁽²⁾を充分に浸ましめたる良質のコルク栓にて密栓し室温中注意して貯藏するに安定剤を使用せざる場合には1ケ年後に僅かに 0.03% (平均數) の過酸化水素を含有するに過ぎざることを實驗せり.

上記安定剤を加へたる日本薬局方過酸化水素水の

1ケ年間貯藏に依る分解程度

次に他の條件は上述と全く相違するところなく只夫れ夫れ上記の安定剤を添加し同様1ケ年間貯藏したる後の過酸化水素の含量を試験せるに次表の成績を得たり.

安 定 剤 の 種 類	其 含 量 (%)	1ケ年後の過酸化水素の含量 (平均値) (%)	備 考
ア ニ リ ン	0.02	3.04	沈澱析出, 液着色, 臭氣有
	0.2	2.97	同 上
フ ェ ナ セ ナ ン	0.1	3.03	容器内壓無
	0.01	2.98	壓中等程度
p-アセチルアミド フェノール	0.1	2.85	壓 小
	0.01	2.77	壓 中
サ リ チ ール 酸	0.1	2.76	壓中, 着色
	0.01	2.73	壓中, 無色
ア セ ト ア ニ リ ド	0.1	2.74	微に着色
	0.01	2.66	無 色
タ ン ニ ン 酸	0.1	2.58	壓 大
	0.01	2.16	壓 中

レゾルチン	0.1	2.5	着色, 壓小
	0.01	2.32	無色, 壓大
葡萄糖	0.2	2.20	
	0.02	0.61	
磷酸	0.1	1.10	
	0.01	0.73	
硼酸	0.1	0.02	
	0.01	0.23	

結 論

以上実験の結果によれば安定剤としての効力はアニリン又はフェナセチン最も確實にして之を應用したる日本薬局方過酸化水素水は1ケ年間貯藏したる後に於ても過酸化水素の含量局方規定より下ることなし。而してp-アセチルアミドフェノール, サリチール酸, アセトアニリド等フェナセチンに次ぎ効力あるも局方規定の過酸化水素の含量を1ケ年間維持するの力なし。又爾餘のタンニン酸, レゾルチン, 葡萄糖, 磷酸並に硼酸等に至りては効力著るしく弱く殊に硼酸の如きは之を加ふるも過酸化水素の分解に何等影響なきが如し。而して上掲安定剤中アニリン, サリチール酸, アセトアニリド並にレゾルチン等を使用すれば過酸化水素水を着色せしむる傾向あり, 殊に安定力大なるアニリンの場合に於ては沈澱の析出をも認むるを以て本安定剤は遺憾乍ら實用に供することを得ず。従つて上掲10種の所謂安定剤中實際上に應用し得られて充分なる効力を發揮するものは只フェナセチン1種に過ぎざるものと認む。

本実験には囑託穂波初臣氏の助力を得たり。

附、過酸化水素水安定剤の文獻

過酸化水素水の安定剤として從來發表されたるもの著るしく多數に上り而も甲推奨すれば乙之を駁する從來の成績より觀れば過酸化水素水分解の原因は甚だ單純ならず, 殊に其不純分の異なるに従つてそれに適したる安定剤を必要とするを思はしむ。

斯く安定剤は其數の多きのみならず其種類も多岐に亘るを以て次に之を可及的分類し其從來發表されたる成績を略記せむとす。

I. 遊 離 酸

過酸化水素は極めて弱き酸なるを以て其水溶液に於ける解離は酸を加ふれば抑制され従つて酸性の溶液に於ては比較的安定となること確實なり。而して酸の使用量は過酸化水素水の大體 0.1% なり。安定剤としての試験を経たるもの次の如し。

A. 稀薄過酸化水素水の安定剤として相當有效と認めらるゝも其物理的性質上使用に差支ふるもの。

a. 無機酸：⁽⁶⁾鹽酸，及び⁽²⁾硫酸。

b. 有機酸：⁽⁹⁾蔞酸，及び⁽²⁾⁽⁶⁾醋酸。

但し上記の安定剤も絶對的に過酸化水素の分解を防止し得るものにも非ず，殊に一旦分解を始むれば其後は忽ちにして全部の分解を惹起する傾向あり⁽³⁾。

B. 其他の酸。

a. 無機酸：⁽²⁾硼酸 著者等の實驗結果に依るに稀薄過酸化水素水に對する安定力殆ど無し (本文參照)。

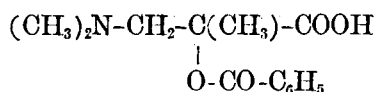
磷酸 著者の實驗によるに本品も安定力大ならず (本文參照)。

b. 有機酸：⁽⁴⁾サリチル酸 著者の試験によれば日局過酸化水素水に本品を 0.1% 量含有せしめ 1 ケ年間貯藏したる後の過酸化水素の含量 2.76% なり (本文參照)。

⁽¹⁰⁾馬尿酸 著者は本品を前記サリチル酸と全く同條件に於て試験したるに 1 ケ年後の過酸化水素の含量は 2.71% なり。

⁽⁶⁾タンニン酸等 タンニン酸及ラタニヤ鞣酸 Ratanhiagerbsäure 等を 3% 過酸化水素水に少量添加し置けば 6 ケ月間貯藏後に於ても過酸化水素の分解を認めず，其他一般鞣酸屬，沒食子酸屬並に焦性沒食子酸屬化合物も同様有效なりとせらる。著者等の試験によればタンニン酸は特に優秀なる效力を有するものとも稱し得ず (本文參照)。

α -ペンツォイルオキシ- β -チメチルアミノ-イソ酪酸



アミノオキシカルボン酸のアチル誘導體殊に本品を 3~30% 過酸化水素水に 0.1% の割合に添加し安定ならしむることを得⁽¹¹⁾.

I₂. 酸 の 鹽 類

A. 無機酸の鹽類: 食鹽⁽¹²⁾ 稀薄過酸化水素水に試用したるも效少なしと.

鹽化亞鉛⁽²⁾ 食鹽と略同様の成績なりと.

次亞磷酸鹽殊に次亞磷酸ナトリウム⁽¹³⁾ 本品を 0.2% の割合に使用したることあり.

磷酸の第一級並に第二級鹽類⁽¹⁴⁾ 本鹽類は過酸化水素と錯化合物を形成し有力なる安定剤なりと.

焦性磷酸ソーダ⁽¹⁵⁾ 本品は單獨に使用するよりも食鹽其他を加へ用ふ. 處方の 1 例を擧ぐれば次の如し.

30% 過酸化水素水に其 0.2% に相當する焦性磷酸ソーダ $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0.5% の食鹽, 1% の Türkischroet 並に 1% の珪酸ソーダを加へ更に磷酸にて微に酸性となす. 本液は 70° に 3 時間加温するも過酸化水素の分解甚だ僅少なり.

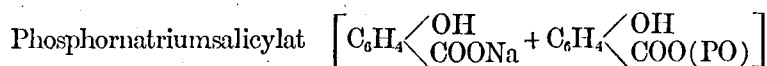
珪酸マグネシウム⁽¹⁶⁾ 過酸化水素をアルカリ性溶液に於て使用するに際し用ふる安定剤なり.

B. 有機酸の鹽類: 安息香酸ソーダ⁽¹⁷⁾

石鹼⁽¹⁸⁾ 少量を使用し成績良好なりと.

I₃. 酸 の 錯 鹽

サリチール酸の水に易溶な錯鹽⁽⁴⁾ 計算量のサリチール酸と磷酸ソーダとの混合物に少量の水を加へて混攪すれば水に易溶なる



を生じサリチール酸に劣らざる安定力を有すと.

I₄. 酸 の エ ス テ ル

p-オキシ安息香酸メチルエステル^{(5) (19)} 3% 過酸化水素水の安定剤として作用優秀なりとの報告あり. 著者の實驗によると本品を 0.1% の濃度に日局過酸化水素水に添加し置けば 1 ケ年後に於て過酸化水素の含量 2.99% なり.

レチチン含有のエムルデオ⁽²⁰⁾ン フォスファチッド Phosphatid 含有殊にレチチン含有のエムルデオンを多價アルコール例へばグリセリンの存在の下に過酸化水素水に加へ安定ならしむる方法なり。

I. 酸アミド (酸イミド)

アセトアミド⁽²⁾ 3% 過酸化水素水に 0.05-0.1% 量使用す。

ベンツアミド⁽²⁾ 3% 過酸化水素水に 0.05% 量加へ 4 週間放置するに過酸化水素の含量初めの $\frac{52}{60}$ なりと。

琥珀酸イミド⁽²⁾ 条件同一なる場合にはベンツアミドと效力殆ど同様なりと。

フタルイミド⁽²⁾ ベンツアミドより幾分效力大なりと。

II. フェノール類竝に其誘導體

石炭酸^{(2) (7)} 物理的性質上本品の使用は好ましからず、效力も亦充分ならずと。

クレゾール⁽⁷⁾ 3% 過酸化水素水の安定剤として成績良好なりと。

チモール⁽²⁾ 本品を添加したる稀薄過酸化水素水は 1 週間後には全く分解し盡すと。

グアヤコール⁽⁷⁾ 3% 過酸化水素水の安定剤としてブレンツカテキンよりも有力なるのみならず其酸性並に腐蝕性も少なく使用に適すと。

オルチンモノメチルエーター⁽⁷⁾ オルチン $C_6H_3(CH_3)(OH)_2(1:3:5)$ よりも 3% 過酸化水素水の安定剤として有力なるのみならず酸性並に腐蝕性も少なく使用上良好なりと。

レゾルチン⁽⁷⁾ 本品を日局過酸化水素水に 0.1% の割合に加へ 1 ケ年間貯藏すれば過酸化水素の含量始めの $\frac{5}{6}$ に減少す (本文参照)。

p-アセチルアミドフェノール⁽³⁾ 著者等の實驗によれば本品を日局過酸化水素水に 0.1% の割合に加へ 1 ケ年間貯藏するに過酸化水素の含量 2.85% なり (本文参照)。

アセトフェネチデン (フェナセチン)⁽²⁾ 有力なる安定剤にして著者の實驗によるも本品を日局過酸化水素水に 0.1% 量使用したる場合 1 ケ年間貯藏後も過酸化水素の分解殆ど認め得ず (本文参照)。

ラクチルフェネチデン (ラクトフェニン)⁽²⁾ 同一條件にて試験すればフェナセチンと殆ど同じ效力を有すと。

トルオルスルフェネチデド⁽²⁾

アセチルアミド・オキシエチルチモール (チマセチン Thymacetin) $C_6H_2 (CH_3) (OC_2H_5) (C_3H_7) (NH \cdot CO \cdot CH_3) (1:3:4:6)$ ⁽²⁾.

III. 尿酸並に其分解成績體

尿酸⁽⁹⁾ 本安定劑 2g を 60 l の過酸化水素水に溶解し使用すと、著者の實驗によれば本劑を日局過酸化水素水中に 0.0033% の割合に溶解し 1 ケ年間貯藏したる結果によれば過酸化水素の含量 1.82% に低下せり⁽¹⁰⁾.

バルビツル酸⁽²¹⁾ 著者の實驗によれば本品を日局過酸化水素水中に 0.1% 量溶解し 1 ケ年間貯藏したる後の過酸化水素の含量 3.09% を示し成績良好なり.

IV. 鹽 基

A. 無機性鹽基: 水酸化ストロンチウム⁽²²⁾ 過酸化水素水の 0.2% 量使用すと.

B. 有機性鹽基: アニリン⁽¹⁾ 著者等の實驗によれば日局過酸化水素水に對する安定力は充分なるも之を使用したる場合液が着色し且沈澱をも析出するを以て應用するを得ず (本文參照).

IV. 鹽基の誘導體

アセトアニリド^{(2) (5)} 著者の實驗によれば日局過酸化水素水に本品を 0.1% 量加へ置かば 1 ケ年後過酸化水素の含量 2.74% を示し液は僅微に着色す (本文參照).

アセチルキシリデド⁽²⁾ 使用量 0.1~0.05% なりと.

フェニル尿素⁽²⁾ 本品を 3% 過酸化水素水に 0.05% の割合に使用し 4 週間貯藏すれば過酸化水素の含量初めの 54.5/60 に減ずと.

IV. 植物鹽基

硫酸キニーネ⁽²⁾ 稀薄過酸化水素水の安定劑として使用し效力大ならず、即ち 4 週間後に過酸化水素の含量初めの 51/60 に減ずと.

IV. ヒノリン鹽基

オキシヒノリン硫酸カリウム⁽²³⁾ 特殊なる場合に用ふる安定劑なり。即ち過酸化水素水にホルマリンを添加し使用する時にはホルマリンは過酸化水素の分解を促進す。此際同時に本品を添加し置かばホルムアルデヒドは本品と結合を生じ斯くて過酸化水素

の分解を抑制す。使用法を述べれば先づ本品 20 分を採り 40 %ホルマリン 950 分に溶解し之に 30 % 過酸化水素水 50 分を添加し安定なる過酸化水素水を作る。

V. ナフタリン類

ナフタリン⁽¹²⁾ 稀薄過酸化水素水に試用したるも効大ならずと。

β -ナフトール⁽²⁾ 本品も効力少なく之を添加せる稀薄過酸化水素水は 1 週間後に全く分解し盡すと。

アミドナフトールスルホ酸ナトリウム⁽³⁾ アイコノゲンと稱し p-アセチルアミドフェノール⁽³⁾に近き安定力を有するも之を添加せる溶液は着色する缺點あり。

VI. アルコール類

アルコール アルコールは稀薄過酸化水素水の安定剤としては其效果顯著ならず、然れども工業用 3 % 過酸化水素水 1 l につき本品 20 g を使用すれば有效なりとの記載あり又 1 l につき本品を最少限度 100 g 含ましめざれば的確なる效果を期し得ずとも稱せられ兎に解多量を使用せざる可からずして實用上不適當なるものと考へらる。

次に濃度高き過酸化水素水の安定剤として使用するにも過酸化水素水中に少なくとも本品を 10 % 量含ましめざれば目的を達し難く此場合にも實用的價值なきものと認む。

グリセリン^{(5) (7)} 稀薄過酸化水素水に試用し著効なしと。

VII. エーテル

エーテル 稀薄過酸化水素水の安定剤としては效果少なしとの報告あり亦過酸化水素水 1 l 中本品 20 g を用ふれば効ありとも稱せらるれども兎に角本品は實用的價值なきものと認む。

VIII. アルデヒド

ホルマリン 稀薄過酸化水素水の安定剤として試用したりとの報告あれども A. Rittershofer⁽²³⁾に依れば本品は却つて過酸化水素分解の促進作用を有し例へば 30 % 過酸化水素水 50 分に 40 % ホルマリン 950 分を加へ 14 日間放置すれば活性酸素の含量最初の $\frac{1}{4}$ に減少すと。

IX. 含水炭素類

葡萄糖⁽⁸⁾ 著者の實驗によるに本品は優秀なる安定力を有せず (本文参照)。

⁽²⁵⁾ 砂糖 安定力ありと稱せらる。

X. 蛋白質並に其分解成績體

プロテイン並にプロテイン溶液 過酸化水素のアルカリ性溶液を安定にする場合に使用し其プロテインとしては膠、ヂェラチン並にカゼイン等適當なり。⁽²⁶⁾

メチルウラチル 本品を 3% 過酸化水素水に 0.05% 添加し 4 週間貯藏すれば過酸化水素の含量最初の $54.8/60$ に減少す。⁽²⁷⁾

XI. 揮 發 油

メントール⁽²⁾ 稀薄過酸化水素水の安定劑としての試験の結果成績良好ならずグリセリンよりは稍優る程度なりと。

XII. 樟 腦

樟腦 稀薄過酸化水素水に試用の結果成績良好ならず。⁽²⁾

XIII. 金 屬 酸 化 物

礬土 Al_2O_3 特殊なる安定劑なり、有效なりと稱す。⁽²⁷⁾

文 献

- (1) Meta Sarason GEB. Elkan : D. R. P. 318220 (1920).
- (2) W. Heinrici : D. R. P. 174190 (1906).
- (3) M. Schlaugk : D. R. P. 242324 (1912).
- (4) Alfred Queisser : D. R. P. 321616 (1920).
- (5) Z. Ang. 42, 936~937 (1929).
- (6) Dr. Joseph Arndts : D. R. P. 196370 (1908).
- (7) Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriken : D. R. P. 299247 (1917).
- (8) Meta Sarason GEB. Elkan : D. R. P. 318135 (1920).
- (9) E. Merck : D. R. P. 203019 (1908).
- (10) 當所彙報, 第 42 號, 188 (1933).
- (11) E. Merck : D. R. P. 275499 (1914).
- (12) Oesterreichischer Verein Für Chemische und Metallurgische Produktion : D. R. P. 238339 (1911).
- (13) Meta Sarason GEB. Elkan : D. R. P. 325861 (1920).
- (14) Husain : Z. anorg. Ch. 177, 215 (1929).
- (15) Chemische Fabrik Weissenstein G. m. b. H. : A. P. 1758920 (1930).
- (16) Ö. P. 88372 ; Ullman : Enzyklopädie der technischen Chemie, 2 Auflage 10, 433 (1932).
- (17) Ullman : Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage 10, 433 (1932).

- (18) Deutsche Gold- & Silver-Scheide-Anstalt : D. R. P. 263650 (1913).
- (19) Giacomo Tellera : Bull. chim. pharm. 68, 773 (1930) ; P. C. H. ; 70, 727 (1929) ; 74, 1670 (1933).
- (20) Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges. : D. R. P. 509702 (1930).
- (21) E. Merck : D. R. P. 216263 (1909).
- (22) Meta Sarason GEB. Elkan : D. R. P. 318134 (1920).
- (23) August Rittershofer : D. R. P. 458889 (1928).
- (24) Max Bottler : Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit : 1908, 47.
- (25) M. A. Queisser : D. R. P. 196700 (1908).
- (26) N. V. Electro-Chemische Industrie : F. P. 668822 (1929).
- (27) Deutsche Gold- und Silverscheideanstalt : D. R. P. 263243 (1913).

ヒドラスチニン製造試験 (第六報)

ベルベリンよりヒドラスチニンの製造

技 師 田 中 穰
助 手 神 谷 正 夫

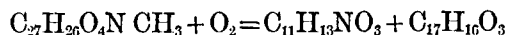
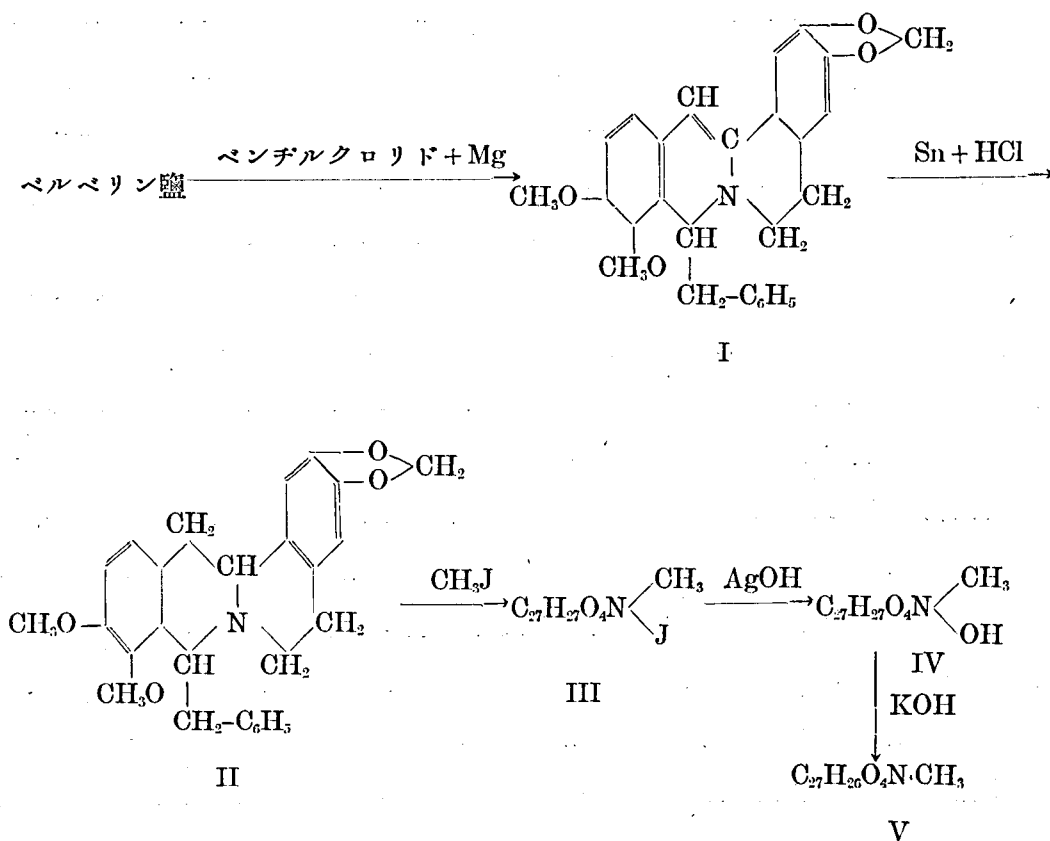
ヒドラスチニンの製法に關しては其試験成績を既に5回に亘りて報告せり⁽¹⁾。

惟ふにヒドラスチニンの製法は大別して3となす可く即ちヒドラスチニンの母アルカロイドたるヒドラスチンを適當なる酸化劑を以て酸化分解して得る法⁽²⁾、純合成法⁽³⁾及び他種の天然アルカロイドを原料として之より製する法⁽⁴⁾之なり。然れどもヒドラスチンは國産品なく又之を多量に含有する植物も亦我國に産せざるが故にヒドラスチンを得んとする時は勢ひ第2、第3の方法に依らざる可からず。合成法に就ては既に報告したるもの、他引續き研究中なり。第3法は概してナルコチン若くはベルベリンを原料とするの2法にして其内ナルコチンより製する試験は其成績を既に報告せり⁽⁵⁾。依て今回はベルベリンを原料として行ひたる製造試験の結果を報告せんとす。

ベルベリンは國産植物なる黃連 *Coptis japonica*, Makino., 黃蘗 *Phellodendron amurense*, Rupr. 等より得らるゝにより之等を原料としてヒドラスチンを製する事は國産獎勵上に於ても些かの意義を有す可きを信じて本試験を施行せり。

ベルベリンよりヒドラスチンを製する方法は M. Freund 及 Fleischer 兩氏⁽⁶⁾に依りて案出せられたるものにして同氏等は先づベルベリンの鹽類に、無水エーテル中に於てベンジルクロリド及び金屬マグネシウムを作用せしめてベンジルデヒドロベルベリン Benzyldehydroberberin (Fp. 161~162°) (I) を製し之を錫と鹽酸とを以て還元してベンジルテトラヒドロベルベリン Benzyltetrahydroberberin (Fp. 163~165°) (II) となし次に之にヨードメチルを作用せしめてヨードメチラート (III) となす。此物を酸化銀を以て處理すればヨードを脱し (IV) 次で苛性カリにより1分子の水を失ひてデス-N-メチルベンジルテトラヒドロベルベリン Des-N-Methylbenzyltetrahydroberberin (Fp.

121~122.5°) (V) となる。最後に之を適當なる酸化劑例之硝酸、褐石と硫酸若くは重クロム酸鹽と醋酸とを以て酸化すれば分解してヒドラスチニン (VI) とベンズ-1,2-デメトオキシ-3-スチリル-4-アルデヒド (Fp. 71~74°) (VII) とを生ずと。其反應過程は次の如し。



小官等は先づ黃連を原料とし常法に依りてペルベリンを抽出せり即ち細截粉末状となせる黃連に多量のアルコールを加へて煮沸抽出する事5時間後溫時漉過し其残渣を同様にして抽出する事4回、全漉液を水浴上に蒸溜濃縮し之に濃鹽酸を加ふれば鹽酸ペルベリンは黃褐色の沈澱となる故之を濾別し熱アルコールより再結晶すれば帶褐黃色針狀の結晶となる。收得率 4.41% に相當す。

茲に得たる鹽酸ベルベリンに、文献の記載に隨ひ、無水エーテル中に於てベンヂルクロリド及び金屬マグネシウムを作用せしめたるに生成せるベンヂルデヒドロベルベリンの融點 $132\sim 134^{\circ}$ にして Freund, Fleischer 兩氏の記載 (Fp. $161\sim 162^{\circ}$) に一致せず、依りてメルク製純鹽酸ベルベリンと稱するものを原料として同操作を繰返し見たるに生成せしものは小官等の得たるものと同一融點を示せしを以て小官等の得たる結晶をベンヂルデヒドロベルベリンと見做し之を還元したるに文献記載の如くテトラヒドロ化合物體を得たり即ちアルコール製鹽酸にベンジルデヒドロベルベリンを熱溶し温時之に錫箔を加へて還元したるに記載の如く淡黄色の結晶としてベンヂルテトラヒドロベルベリンを得たり。融點 $163\sim 165^{\circ}$ にして文献の記載に一致せり。

次に此テトラヒドロ化合物體を少しく過剰のヨードメチルと共に加壓加熱すればヨードメチラートとなる。此物は淡黄色の結晶にして其融點 $190\sim 193^{\circ}$ にして文献の記載に一致すれども之をクロロホルムを以て洗滌する時は無色の結晶となり其融點も $220\sim 221^{\circ}$ 迄上昇せり。而してクロロホルム洗液よりはベンヂルテトラヒドロベルベリンを回収せり。次に此ヨードメチラートを新鮮なる酸化銀と共に稀アルコール中にて振盪しつゝ加温すればヨードを失ひ次いで苛性カリの作用に依てデス-N-メチルベンジルテトラヒドロベルベリンに相當する物質に變ず。其融點 $121\sim 123^{\circ}$ なり。

最後に此デス-N-メチルベンヂルテトラヒドロベルベリンを氷醋酸及重クロム酸ソーダを以て酸化したるに所期の如く分解してヒドラスチニンを生成し一方ベンズアルデヒド様の香氣ある物質を傍生せり。故に之をとりてアルコールより再結晶せしに融點 $71\sim 74^{\circ}$ の針狀結晶となりベンズ-1,2-ヂメトオキシ-3-スチル-4-アルデヒドの記載に一致せり。

茲に得たるヒドラスチニンは無色粒狀結晶にして融點 $116\sim 117^{\circ}$ 、鹽酸鹽となしたるものは淡黄色針狀結晶にして融點 209° 、又鹽酸鹽の稀薄溶液は強き緑青色の螢石彩を發する等、先般別法に依りて得たるヒドラスチニンと總て其性狀を同じうせり。

實 驗 之 部

1. 鹽酸ベルベリン

細末とせる黃連 500g に對し 95% アルコール 2000cc を加へ 5 時間温浸し漉過し殘

渣を再びアルコール 1500cc にて 4 時間, 1000cc にて 3 時間 1000cc にて 2 時間温浸し濾液を合し蒸溜濃縮せしめ約 500cc となし之に 20% アルコール製鹽酸を加へて放置し析出せる粗製鹽酸ベルベリンをアルコールより再結晶す。黄連末 1700g より純鹽酸ベルベリン 75g を得たり。得量 4.41 % に相當す。

2. ベンジルデヒドロベルベリン

マグネシウム 12g, ベンジルクロリド 60g 及 500cc の無水エーテルより得たるグリニアル試薬に 45g の鹽酸ベルベリンを 300cc の無水エーテルに浮游せしめたる混液を滴加して反應せしむ。全混液を滴加し終らば水浴上に約 10 時間加温し反應終了後コルベン内容に氷及水 500cc を加へ分液漏斗に移し約 500cc の 20% 鹽酸を以て振盪し尙エーテル層は 2~3 回少量の鹽酸にて振盪し振液は合し濾過したる後氷片を加へ冷却しつゝアンモニア水を加へて中和す。ベンジルデヒドロベルベリンは初め油狀を呈し後結晶性の塊となる。之を無水アルコールより再結晶す。然るに實驗に於て本割合にて反應せしむるに鹽酸ベルベリン甚だ多量に残溜したるを以てその割合を變じて行ひたるに漸次反應を呈するに到れり。マグネシウム 6g, ベンジルクロリド 30g 及び無水エーテル 250cc より得たるグリニアル試薬に對し 20g の鹽酸ベルベリンを 150cc の無水エーテルに混合し之を作用せしめ 6g のベンジルデヒドロベルベリンに相當する物質を得たり。然るに本物質の熔融點は 132~134° にして文献記載の熔融點 161~162° とは異なりたり。故に小官等は メルク 製鹽酸 ベルベリン を以て對照試験を行ひたるに同様 132~134° の熔融點を示せり。得量は 26.66% なり。

3. ベンジルテトラヒドロベルベリン

ベンジルデヒドロベルベリン 10g を 160cc の 96% アルコール及 40cc の發煙鹽酸 ($D=1.19$) に溶解し弱く沸騰せしめ之に 8g の錫箔を少許宛加ふるに初め褐色の溶液漸次褪色し同時に白色難溶性の還元物質の錫複鹽を析出す。之を熱時吸引濾過しアルコールを加へて煮沸し再び吸引濾過す。該複鹽を硫化アンモンにて温浸するに黒褐色の塊狀物質を析出せり。之をクロロホルムに溶出せしめ濾過しクロロホルムは濃縮し之に無水アルコールを加へて放置するに鮮黄色小菱板狀の結晶を得。熔融點 163~165° なり。ベンジルデヒドロベルベリン 10g より 7.6g を得たり。得量 76.6% なり。

4. ベンジルテトラヒドロベルベリンヨードメチラート

ベンジルテトラヒドロベルベリン 10g を加圧壺に採り之に過剰のヨードメチルを加へ 4½ 時間 100° に加熱し冷後反應成積物を冷アルコールを以て研和し吸引濾過するに本物質は帶黄白色の粉末として得らる。然るに實驗に際し得たる物質を更にクロロホルムにて洗滌したるに白色粉末となり熔融點 220~221° を示せり。ベンジルテトラヒドロベルベリン 10g より本品 10g を得たり。

5. デス-N-メチルベンジルテトラヒドロベルベリン

10g の細末とせるベンジルテトラヒドロベルベリンヨードメチラートに新製酸化銀の過剰及び 35cc の 50% アルコールを加へ溫浸してヨードを除去し、濾過し濾液よりアルコールを除き苛性カリ 11g を加ふるに油狀物質を析出す。之を約 15 分間煮沸し後冷水を加ふれば塊狀となる。該物質を濾過し水洗して過剰のアルカリを去り乾燥し冷アルコールにて研和し濾過すれば白色粉末として得らる。熔融點 121~123° なり。

ベンジルテトラヒドロベルベリンヨードメチラート 10g より本品 3g を得たり。

6. ヒドラスチニン

デス-N-メチルベンジルテトラヒドロベルベリン 5g を豫め重クロム酸カリを加へて蒸溜せる氷醋酸 10cc に溶解し之に重クロム酸ソーダ 4g を 40cc の 50% 醋酸に溶解したるものに加へ水浴上にて 90° に於て 3¼ 時間加溫す。酸化完了せる時約同容量の水にて稀釋するに黄色塊狀物質を析出するを以て更に少時放置しベンズアルデヒド様の臭氣を有する溶液を濾過し炭酸ソーダを加へて中和するに帶赤褐色の油狀物質を析出す。

之を除きたる液を分液漏斗に取り少量のナトロン滴液にてアルカリ性となしエーテルにて振盪す。エーテル溶液は脱水後エーテルを溜去すれば結晶性の物質を殘溜し尙少量のエーテルにて洗滌すれば本品を得。熔融點 116~117° なり。デス-N-メチルベンジルテトラヒドロベルベリン 5g より 0.5g の本品を得たり。

次に前記酸化液を稀釋したる際析出せる黄色塊狀の物質をアルコールより再結晶せしに融點 71~74° の針狀結晶となりベンズ-1,2-ヂメトキシ-3-スチリル-4-アルデヒドの記載に一致せり。

昭和九年一月

引用文献

- (1) 當所彙報 : 35 號, 203, 215, 229 ; 37 號, 211, 217,
- (2) M. Freund, W. Will : B. 19, 2800 ; B. 20, 87, 2460,
- (3) 當所彙報 : 35 號, 205 参照
- (4) Pymaun, Remfry : Soc. 101, 1595 ; M. Freund, Fleischer : A. 397, 1,
- (5) 當所彙報 : 37 號, 217.
- (6) M. Freund, Fleischer : A. 397, 1.

ヒドラスチニン製造試験 (第七報)

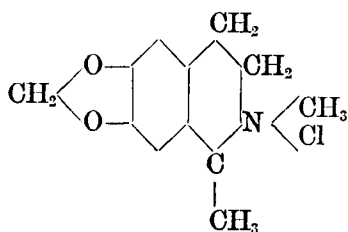
3-メチルノルヒドラスチニンの製造

技 師 田 中 穰
嘱 託 水 野 辰 次

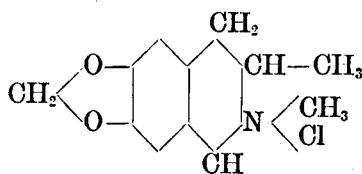
小官等は數年來續行中なるヒドラスチニンの製造試験の傍ら之が誘導體の製法に就て調査を施行中なりしが今回 3-メチルノルヒドラスチニンの製造を試みたれば 其成績を此處に報告せんとす。

元來醫藥品殊にアルカロイド類に於て諸種の誘導體を製せんとするはいづれも其毒性を減じ又は其効力を増大せんとするの目的に外ならず。ヒドラスチニンの場合に於ても既に其製品あり即 1-アルキルヒドラスチニン⁽¹⁾之なり。

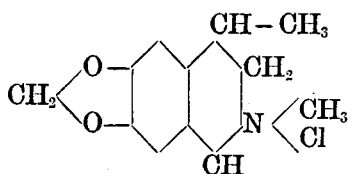
今合成ヒドラスチニンの製造に當り最も普通なる原料ピペロナルより出發して之を行ふとすれば直接に製し得可きアルキル誘導體として考へらるゝは次の3種なり



I

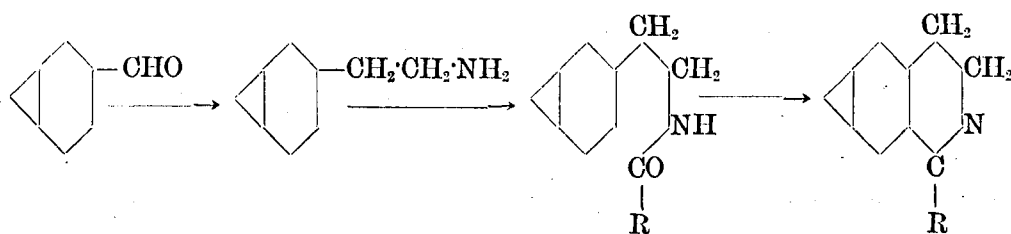


II



III

此内 I は即ち前記の 1-アルキルヒドラスチニンにして彼の Decker 法⁽²⁾によりてヒドラスチニンを製する際の間中成績體たるホモビペロニルアミンに、蟻酸を作用せしめてフォルミル化合物となし之を脱水閉環せしむる代りに、アセチルクロリドを作用せしめてアセチルホモビペロニルアミンとなし常法に依て之に脱水劑を作用せしむれば 1-メチルノルヒドラスチニンを得べく其際用ふる酸クロリドを適當に變更すれば任意のアルキル誘導體を得らるゝが故に最も簡便なるものなり。

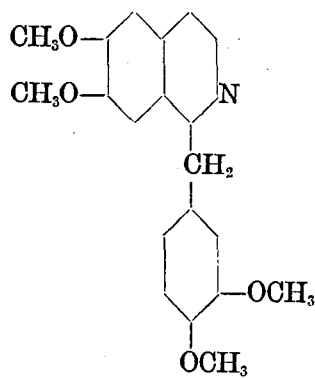


R=アルキル

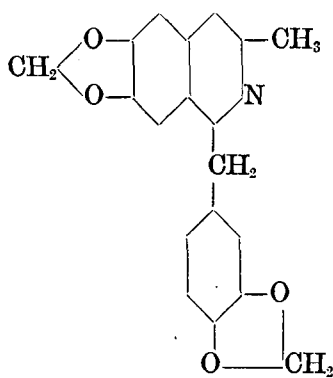
而して前記 II 及 III に相當する誘導體に就ては其製品未だ之無きが如し。之小官等の製造試験施行の因なり。

又一方近年 Kreitmair 氏等⁽³⁾によりて創製せられたるオイバヴェリン Eupaverin はババヴェリンに類似の構造を有し其効力ババヴェリンに數倍すと云はれ又最近 E. Merck 會社⁽⁴⁾製する所のノイバヴェリン Neupaverin は更に一層強力なりと云はる。

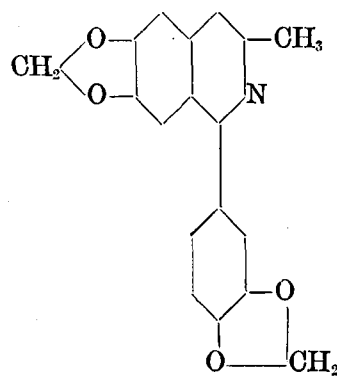
今之等 3 者の構造式を見るに次の如く



ババヴェリン



オイバヴェリン

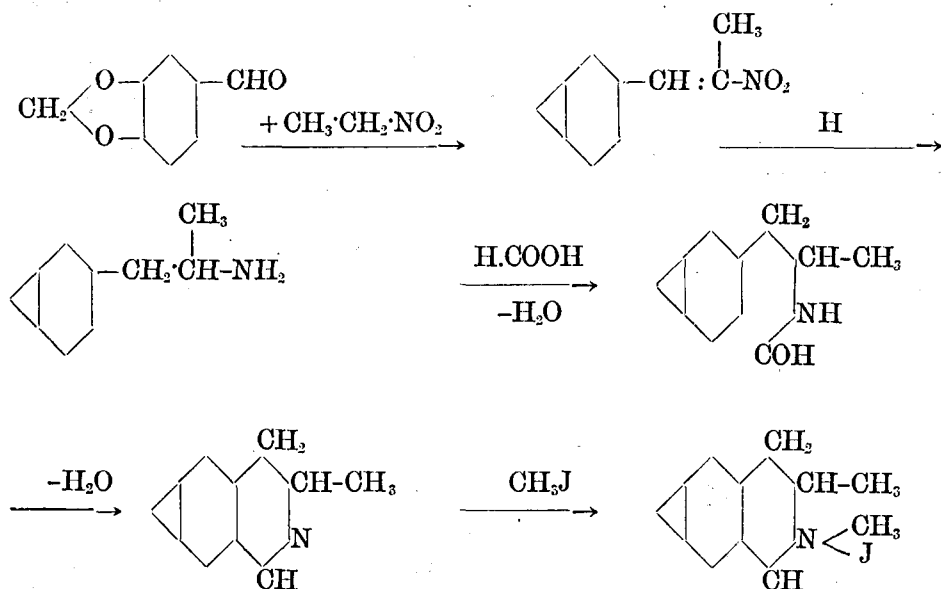


ノイバヴェリン

いづれも類似の構造を有しオイバヴェリンとノイバヴェリンとの差は單に後者がメチレン基1個を少く有するのみにして之が後者の効力をしてより強大ならしめたる原因なる事明かなり。而してババヴェリンとオイバヴェリンとの構造に於て、核の相隣れる2個の炭素に各々メトオキシ基を有する事がデオキシメチレン基を有する事と其効力の發現に大差無きものとすれば1個のメチル基をイソヒノリン核の3-の位置に有する事が此2者の効力に大差を生ぜしめし一因と見做す事を得べし。而して更に強力なりと稱せらるゝノイバヴェリンも亦オイバヴェリンと同じく3-の位置にメチル基を有す。

かゝる見界よりしてヒドラスチニンの場合に於ても窒素にメチル基を有する代りに3-の位置にメチル基を有する事が何等かの意義を持つものならんかとの豫想の下に本實驗を敢行せり。

先づ 3-メチルノルヒドラスチニンの合成順序を述べれば、ピペロナルにニトロエタンを縮合せしめてピペロニリデンニトロエタンとなし之を還元して相當せるアミンに變じ之が蟻酸鹽を熱分解してフォルミル化合物となし次に之に脱水剤を作用せしめ閉環して3-メチルノルヒドラスチニンを得。而して之にヨードメチルを作用せしむれば 3-メチルヒドラスチニンの鹽となすことを得。即



小官等は先にヒドラスチニンの製造試験の際ピペロニリデンニトロメタンの製法に於て経験したる如く苛性アルカリの存在に於てはニトロエタンはピペロナールと縮合せざる事を知り次に Knoevenagel, Walter⁽⁵⁾ 法を應用しピペロナール及ニトロエタンの混合アルコール溶液に鹽酸エチルアミン及炭酸ソーダを加へて放置せしに約1週間後黄色針狀の結晶を析出せり。之をとりて1回稀アルコールにて洗滌せしに其融點 98~99° を示しピペロニリデンニトロエタンに一致す。然れども收得率 29% にして割合に不良なり。偶々藥學士慶松一郎氏はオイバヴェリンの製造試験報告中に本品の製造試験成績を發表せらる。

同氏はピペロナールとニトロエタンの混合物に遊離エチルアミンを添加して放置し 65~70 % の收得率を以て目的物を得たる由記載せらる。小官等の方法によりても多少收得率を向上せしめ得可き望あらんも材料の都合上多數の實驗を行ふ事能はざりき。

次にピペロニリデンニトロエタンの還元は小官等が先に報告せしホモピペロニルアミンの製造の際と全く同じ操作に依りて容易に目的を達し相當せるアミン即 α-メチルホモピペロニルアミンを得之が鹽酸鹽として採取せり。收得率は理論の 65.3% に相當す。尙該鹽酸鹽は融點 183~184° の無色鱗片狀結晶にしてエーテルに不溶、水及アルコールに可溶なり、又遊離アミンに蟻酸を作用せしむれば無色針狀結晶の蟻酸鹽を得其融點 136~137° なり。

此蟻酸鹽を油浴中にて暫時 180~200° に加熱すれば水を分離してフォルミル化合物に變ず。其蟻酸鹽に對する收得率は 77.3% に相當す。

次に常法により無水トルオール中にて此フォルミル化合物にオキシ鹽化磷を作用せしむれば 3-メチルノルヒドラスチニンを生成す。融點 56~57° の微黄色細針狀結晶にして水に不溶、アルコール、エーテルに可溶なり。又其鹽酸鹽は融點 197~198° の微黄色針狀結晶にして水、アルコールに可溶、エーテルに不溶なり。而してフォルミル化合物に對する收得率は 90.9% に相當す。

次に之にヨードメチルを作用せしむればヨードメチラート (3-メチルヒドラスチニンのヨード水素酸鹽) を得、水、アルコールに難溶、エーテルに不溶の黄色柱狀結晶

にして其融點 208~209°, 收得率は先のフォルミル化合物より計算して 39.8% となる。又此ヨード水素酸-3-メチルヒドラスチニンを鹽化銀を以て處理すれば鹽酸鹽(微黃色針狀結晶)となるも此物は其融點比較的低く且又潮解性甚だ強き爲め結晶として取出す事を得ざりき。

實 驗 之 部

ビペロニリデンニトロエタン

内容 100cc のコルベンにビペロナール 30g, ニトロエタン (エチル硫酸ソーダと亞硝酸ソーダとより製す) 15g を取りアルコール 40cc を加へて溶解せしめ之に鹽酸エチルアミン (プロピオンアミドのホフマン分解によりて製す) 1g 及炭酸ソーダ 0.5g を加へ軽く栓をして屢々振盪しつゝ室温に放置す。液は次第に黃色より黃褐色となり約 1 週間の後黃色の結晶を析出す。尙 2~3 日放置したる後濾過し稀アルコールにて 1 回洗滌し乾燥す。得量 12g, 收得率は理論數の約 29% なり。鮮黃色針狀結晶にして其熔融點 98~99° なり。

ビペロニリデンニトロエタンの電解還元

内側には多數の細孔を穿てる 100qcm の還元鉛板 (陰極) を入れ, 外側には過酸化鉛板 (陽極) を圍繞せしめたる内容約 500cc の素焼圓筒を厚肉硝子圓筒内に裝置し素焼圓筒の内容を陰極槽とし外側を陽極槽とす。

陰極槽内にはアルコール 100cc, 氷醋酸 100cc, 30% 鹽酸 400cc を取りて陰極液とし, 陽極液としては 20% 硫酸を使用せり。

物質 5g を陰極液中に入れ充分攪拌しつゝ 4 アンペアの電流を通ず。

最初は陰極液は黃色透明の液なるも反應の進行に従ひ次第に褪色し始め遂に無色透明の液となる。此間約 3 時間なるも尙念の爲 30 分乃至 1 時間電流を通じたる後反應液を取り出し炭酸氣流中にて水溶上に減壓濃縮し之を 1 回エーテルにて洗滌したる後ナトロンを加へて強アルカリ性となしエーテルにて充分抽出し, 全エーテル溶液は無水芒硝にて脱水したる後水溶上にて約 500cc 位に濃縮し之に乾燥鹽酸瓦斯を通じ鹽酸鹽として沈澱せしめ濾集す。得量 3.4g, 收得率は理論數の 65.3% なり。無色鱗片狀の結晶にして熔融點 183~4°, 水, アルコールに可溶なるもエーテルには不溶なり。

α -メチルホモビペロニルアミン蟻酸鹽

電解還元にて得たるアミンは直ちに蟻酸と作用せしめ蟻酸鹽となし次の反應に使用するをよしとするも該鹽は比較的不安定なる物質なるを以て一時保存する場合は前記の如く安定なる鹽酸鹽或は蔞酸鹽とするを便とす。而して之等の鹽類より蟻酸鹽となすには鹽酸鹽(蔞酸鹽、硫酸鹽等の場合も同様) 10g を取り之を可及的少量の水に溶解し之に 5% ナトロソ液を加へてアミンを遊離せしめエーテルにて充分抽出し無水芒硝を投じ脱水したる後水浴上にエーテル分を溜去し殘留せるアミンに市販の蟻酸(90%)を滴下し微に酸性を呈するに至らしむ。暫時にしてアミンは結晶塊となるを以て之を陶土板上に乾燥し次にアルコール・エーテルより再結晶す。

得量 8.2g, 收得率は理論數の 78.5% なり。熔融點 136~7° 白色針狀の結晶なり。

α -メチルホモビペロニルアミンフォルミル化合物

蟻酸鹽 8g を内容 50cc の茄子形コルベンに取り之を 180~200° の油浴中に浸し約 2 時間半保持す。内容物は熔融して茶褐色の液となり盛に水蒸氣を發生するを以て極く僅かに減壓となして水蒸氣の排除をなす。水蒸氣發生停止後(即ち 2 時間半後)加熱を中止して放冷したる後クロロホルムに溶解し(褐色透明の液となる)之を 1 回稀鹽酸にて洗ひ尚 3 回水洗したる後無水芒硝にて乾燥しクロロホルムを水浴上に溜去し殘渣を放冷すれば結晶塊となる。之をアルコール・エーテルにて再結晶す。收得量 5.7g, 收得率は理論數の 77.3% なり。

3-メチルノルヒドラスチニン

カルシウム管を裝置せる内容 100cc のアセチルコルベンにフォルミル化合物 5.5g, トルオール(金屬ナトリウムにて脱水せるもの) 30cc 及オキシ鹽化磷 40g を混じ之を 105° の油浴中に浸し鹽酸瓦斯發生の止む迄(約 2 時間を要す)同溫度に保持す。然る後油浴より取り出し放冷後數回石油エーテルにて洗滌し之を真空乾燥器中に放置するに結晶塊となる。之を約 1l の微溫湯に溶解し冷後 1 回エーテルにて洗滌しナトロソ液を加へアルカリ性とし遊離せる鹽基をエーテルにて充分抽出し無水芒硝にて脱水後エーテルを水浴上に溜去すれば冷却するに従ひ結晶析出す。

即ち 3-メチルノルヒドラスチニンにして融點 56~57° の微黃色針狀の結晶にしてア

ルコール、エーテルに可溶、水には不溶なり。得量 2.9g, 収得率は90.9%に相當す。又此物の鹽酸鹽は融點 197~198° の微黃色針狀結晶にして水、アルコールに可溶、エーテルには不溶なり。

3-メチルヒドラスチニンの鹽類

3-メチルノルヒドラスチニン 2.9g に約計算量のヨードメチルを加へて攪拌すれば直に反應して黃色の結晶塊となる。之をアルコール・エーテルより再結晶す。融點 208~209° の黃色柱狀結晶 3.5g を得、収得率(フォルミル化合物體に對し)は 39.8%に相當す。

又此ヨード水素酸-3-メチルヒドラスチニンを鹽化銀を以て處理すれば鹽酸鹽(微黃色針狀結晶)となるも此物は其融點比較的低く且又潮解性甚だ強き爲め結晶として取出す事を得ざりき。

昭和九年一月

引 用 文 獻

- (1) H. Decker : C. 1911, II, 171 ; F. Bayer & Co. : D. R. P. 235358.
- (2) Decker : D. R. P. 234850, 245095 ; Decker, Kropp, Hoyer u. Becker : A. 395, 299 ; Decker : A. 395 321 ; Decker u. Becker : A. 395, 328, 342,
- (3) Kreitmar, Wolfes u. Dobrowsky : Merck's Jahresbericht, 1930, 12-25,
- (4) E. Merck's Jahresbericht, 1931, 138-139,
- (5) F. Knoevenagel u. L. Walter : B. 37, 4504.
- (6) 慶松一郎 : 藥雜. 620, 1070.
- (7) 當所彙報 : 35號, 221.

アルゼノベンゾール類の調査試験 (第二報)

技 師 伊 東 幹 愛
嘱 託 一 ノ 倉 英 二 郎
助 手 汪 文 滔

内 容 目 次

第一章 緒 言

第二章 動物學的試験

a) ズルホオキシールサルヴルサン

b) ズルフエーラミゾール

第三章 總括及結論

第一章 緒 言

余等は先に第5改正藥局方にアルゼノベンゾール類が收録され従ひてその化學的並動物學的試験法が公定せられたるに及び藥局方發布前の市販品が此の新公定試験に準據する時奈邊に彷徨せるやを試験して當彙報第42號に報告せしが該試験に於ては局方に收採されしアルゼノベンゾール、アルゼノベンゾールナトリウム、ネオアルゼノベンゾール、強ネオアルゼノベンゾールの4種に屬する市販品15種につきのみ試験しズルホオキシールサルヴルサン其の他には及ばざりき、よりてズルホオキシールサルヴルサン及其の他數種の内よりズルフエーラミゾールを選擇し2種につき試験せり殊にズルホオキシールサルヴルサンの試験は特別の意義を有し總べてのアルゼノベンゾール類の效力試験に際し病原體として *Spirochaeta* 及 *Trypanosoma* 共に使用し得るや否やを決定し得ればなりズルフエーラミゾール又同じ既に42號に於て報告せる如くアルゼノベンゾール類に對する *Spirochaeta* 及 *Trypanosoma* の關係は全く併行せず又 *Kolle* に依ればズルホオキシールサルヴルサンは *Trypanosoma* には無効なるを以て *Spirochaeta* を以て試験すべきを主張し又獨逸藥局方の *Kommentar* に於ても他のアルゼノベンゾール類の效力檢定にはすべて *Trypanosoma* を使用せるに獨りズルホオキシールサルヴルサンに於てのみ *Recurrentia* を使用せり之の點に關し既に小松

等の報告あるも余等も亦之の點に關し確實なる認識を得んとて大體日本藥局方規定の公定試験法により實驗せり。

第二章 動物學的試験

a) ズルホオキシールサルヴルサン

檢體としては外國品なるズルホオキシールサルヴルサン・ヘキストを用ひたり本品はパラアルゼノフェニールデメチルアミノピラツォロンナトリウムズルホオキシラートなる組成を有し發賣せられをるものは橙黄色にして少々粘稠性を有する澄明なる液にして5% 溶液なりと云ふ然して1管中に8ccを含有す余等の使用せし檢體は15管共に皆同一時の製品にしてその檢定番號はJBなり本品は日本藥局方に記載せられざるアルゼノベンゾールなるを以てその實性反應は之を省略し砒素の含量のみを第1報と全く同じき方法にて行ひしに17.964%なりき。

動物試験に就きては毒性並效力試験の兩者を併用せるがその試験方法及次表中の附號等は全く第1報と同じきを以て此處にはその説明を省略することゝす。

第 1 表 ($11/V'_{33} \sim 14/V'_{33}$)

檢 體 名	ズルホオキシールサルヴルサン「ヘキスト」(檢定番號 JB)																							
試 驗 目 的	毒 力 試 験																							
動 物 番 號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
體 重 (g)	15.5	18.0	17.5	17.5	17.5	15.5	14.8	14.5	13.5	14.0	14.0	14.0	16.0	15.0	14.5	14.8	14.0	14.5	14.8	16.5	15.6	15.5	16.0	16.0
雌 雄	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂
檢體稀釋度	1:100						1:80						1:60						1:40					
注射後1日目	生	生	生	生	生	生	生	生	生	生	生	生	生	生	死	生	死	生	生	死	死	死	生	死
" 2日目	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		"		"	"				"	
" 3日目	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	死		"		"	"				"	
判 定	生/6						6/6						3/6						2/6					

第 2 表 ($11/V'_{33} \sim 25/V'_{33}$)

検 體 名		ズルホオキシールサルヅルサン「ヘキスト」 (検定番號 JB)											
試 験 目 的		効 力 試 験											
感 染 病 原 體		Spirochaeta Duttoni											
感 染 度	匹/視野	1~3/40											
動 物 番 號		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
體 重 (g)		13.8	14.6	14.5	15.0	13.5	13.5	13.0	14.0	16.0	16.5	15.0	16.5
雌	雄	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂
檢 體 稀 釋 度		1:100			1:80			1:60			1:40		
注 射 後	1 日 目	-	+sw	+sw	-	+sw	+sw	-	+sw	-	-	死	死
	2 日 目	-	-	-	死	-	-	-	-	-	-		
	3 日 目	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
	4 日 目	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
	5 日 目	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
	6 日 目	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
	7 日 目	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
	8 日 目	-	-	+sw		-	-	-	-	-	-		
	9 日 目	-	+	-		-	-	-	-	-	-		
	10 日 目	-	+sw	-		-	-	-	-	-	-		
	11 日 目	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
	12 日 目	-	+sw	+		-	-	-	-	-	-		
	13 日 目	-	-	+w		-	-	-	-	-	-		
	14 日 目	-	-	+sw		+w	-	-	-	-	-		
判 定	+數/3	2/3			2/3			1/3			0/3		

第 3 表 ($^{30}/V'_{33} \sim ^{13}/VI'_{33}$)

検 體 名		ブルホオキシールサルヅルサン「ヘキスト」(検定番號 JB)														
試 験 日 的		効 力 試 験														
感 染 病 原 體		Trypanosoma gambiense														
感染度	匹/視野	1~3/40														
動 物 番 號		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
體 重 (g)		14.0	17.5	1.40	17.0	15.5	13.5	15.5	15.0	14.0	14.5	16.0	16.5	16.0	14.5	14.0
雌	雄	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂
検 體 稀 釋 度		1:70			1:60			1:50			1:40			1:30		
注射後 1 日目		-	-	-	-	-	-	-	死	死	死	死	-	死	死	死
2 日目		+sw	-	-	-	-	-	-					-			
3 日目		+	-	死	-	-	-	-					-			
4 日目		-	-		-	-	-	-					-			
5 日目		死	-		死	-	-	-					-			
6 日目			-			-	-	-					-			
7 日目			+			-	-	-					-			
8 日目			++			-	-	-					-			
9 日目			+++			-	+sw	-					-			
10 日目			∞			-	+	-					-			
11 日目			死			-	++	+sw					-			
12 日目						-	+++	-					-			
13 日目						-	∞	-					-			
14 日目						-	死	-					-			
判 定	+数/3	2/3			1/3			1/3			0/3			0/3		

第 5 表 ($^{30}/V'_{33} \sim ^{13}/V'_{33}$)

検 體 名		ブルフェーラミゾール (検定番號 VAN)																	
試 験 目 的		効 力 試 験																	
感 染 病 原 體		Spirochaeta Duttoni																	
感 染 度	匹/視野	1~3/40																	
動 物 番 號	82 83 84			85 86 87			88 89 90			91 92 93			94 95 96			97 98 99			
體 重 (g)	14.5	14.2	13.5	13.5	14.0	13.0	13.0	14.0	15.2	16.0	14.2	14.6	14.2	14.0	14.2	14.5	15.5	15.0	
雌 雄	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	♂	
検 體 稀 釋 度	1:250			1:225			1:200			1:175			1:150			1:125			
注射後 1 日目	+sw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2 日目	+sw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3 日目	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4 日目	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5 日目	-	+sw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6 日目	+w	+w	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
7 日目	-	-	+	-	-	+sw	-	+sw	+sw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
8 日目	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+w	-	-	-	-	-	-	
9 日目	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+w	-	-	-	-	
10 日目	-	-	+sw	-	-	-	-	+sw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11 日目	+	+sw	+w	-	+w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
12 日目	-	-	+w	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13 日目	-	-	+sw	+	-	-	-	+	-	-	-	+w	-	+w	-	-	-	-	
14 日目	-	-	+w	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+w	-	-	-	-	
判 定	+ 数/3	3/3			3/3			2/3			1/3			1/3			0/3		

第 6 表 ($^{30}\text{V}'_{33} \sim ^{13}\text{V}_{\text{I}33}$)

檢 體 名			ブルフェーラミゾール (検定番號 VAN)											
試 驗 目 的			効 力 試 験											
感 染 病 原 體			Trypanosoma gambiense											
感染度	四/視野	2~3/40												
動 物 番 號			100 101 102	103 104 105	106 107 108	109 110 111	112 113 114							
體 重 (g)			15.0 14.5 15.0	14.5 14.0 13.5	15.0 14.0 15.5	15.5 14.6 16.0	16.2 14.0 15.5							
雌	雄		♂ ♂ ♂	♂ ♂ ♂	♂ ♂ ♂	♂ ♂ ♂	♂ ♂ ♂							
檢 體 稀 釋 度			1:5,000	1:4,000	1:3,000	1:2,000	1:1,000							
注射後 1 日 目			+	++	+sw	+w	+sw	+w	-	-	-	-	-	-
2 日 目			++	+++	+w	+w	+sw	+w	-	-	-	-	-	-
3 日 目			+++	∞	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-
4 日 目			∞	死	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 日 目			死		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6 日 目					+sw	-	-	死	-	死	-	-	-	-
7 日 目					+sw	-	-		-		-	-	-	死
8 日 目					-	+sw	-		-		-	-	-	
9 日 目					+	++	-		-		-	-	-	
10 日 目					+++	+++	-		-	-		-	-	
11 日 目					∞	+++	-		-	-		-	-	
12 日 目					死	死	-		-	-		-	-	
13 日 目							-		-	-		-	-	
14 日 目							-		-	-		-	-	
判 定	+ 數/3		2/3			2/3			0/3			0/3		

第 7 表

對 照									
病 原 體		Spirochaeta Duttoni			Trypanosoma gambiense				
感 染 度	匹/視野	1~3/20			1~3/20				
試 驗 日		30/V'33~13/VI'33			30/V'33~13/VI'33				
動 物 番 號		115	116	117	118	119	120		
體 重 (g)		15.0	16.0	16.5	15.5	15.5	14.5		
雌	雄	♂	♂	♂	♂	♂	♂		
感 染 後 2 日 目		++	++	++	+	++	++		
3 日 目		+++	+++	+++	+++	+++	∞		
4 日 目		∞	-	∞	∞	死	死		
5 日 目		-	-	-	死				
6 日 目		-	-	-					
7 日 目		+sw	-	-					
8 日 目		-	-	-					
9 日 目		-	-	+					
10 日 目		+sw	+	++					
11 日 目		+	++	-					
12 日 目		-	-	-					
13 日 目		-	-	-					
14 日 目		-	+w	+					

以上の成績表を見るに效力試験に於て病原體として Spirochaeta を用ひし場合は最大耐過量にては病原體を全く消失せしめ得ず致死量と與ふることによりて始めて目的を達し得則ちズルフェーラミゾールは Spirochaeta に對しては致死量と與ふるに非ざれば効なきものと認めらる Trypanosoma 使用の場合には最小有效量と最大耐過量との間に

大なる差異あるを以て劃然たる試験を遂行し得たり

第三章 總 括

以上の實驗成績を總括する意味に於て第1報に於けるが如く重要な成績のみを抄録して表示するに

檢 體 名	最小致死濃度 (倍)	最大耐過濃度 (倍)	最小有效濃度 (倍)		砒 素 含 量 (%)
			Spiroch. D.	Tryp. gamb.	
ズルホオキシールサル ブルサン・ヘキスト	60	80	40	40	17.964
ズルフエーラミゾール	125	150	125	3000	20.017

則ちズルホオキシールサルブルサンは Spirochaeta 及 Trypanosoma のいづれに對しても效力少く共に最小致死量以上を用ふるに非ざれば病源體を消失せしめ得ず此の理論的に矛盾したる事實にも係らず最小有效濃度を數字的に示し得たるは病源體感染マウスは健康マウスに比し本檢體に對し大なる抵抗力を示すが如く思はるゝを以てなりズルフエーラミゾールの場合又同じ此の點に關しては實驗例少なきを以てその確實なる結論は他日に譲る事とす。

ズルフエーラミゾールも Spirochaeta に對し效力少く最小致死量を用ひて始めて病源體を消失せしめ得 Trypanosoma に對してはズルホオキシールサルブルサンと異り最小致死量よりはるかに小量にて卓效を示すを以て檢定容易なり則ち局方による公定試験法に準據する時は理論上 Spirochaeta を用ひし場合には兩檢體共に試験不可能にして Trypanosoma を用ひし場合にはズルホオキシールサルブルサンの效力檢定のみ不可能となる然れども兩檢體が Trypanosoma 及 Spirochaeta に對して全く作用せざるにあらずしてたとへ流血中より病源體を消失せしめ得ざりし場合に於ても詳細に病源體の發現經過をたどりて觀察する時は明に兩檢體の效力を認め得らる故にもし此處に國際聯盟の主張し現に獨逸局方にて採用しをる如くある一定の公定標準品をもうけある檢體の效力檢定に際し之の標準品と同時に試験し必ずしも病源體の消失のみを目標とせずしてその病源體の發現過程より效力を比較試験する時は少々繁雜なるをまぬかれ難しと雖 Spirochaeta を用ふるも Trypanosoma を用ふるも共に試験に供し得べしと信ず殊に第1報にて報告せる如く檢體の種類によりて兩者を用ひし場合の試験成績は著しく

一致せざるに於て尙更之の感を深くす。

昭和9年1月

引 用 文 献

- 1) 伊東共の他：衛試彙42號 並びにその引用文献全部
- 2) Kolle: D. M. W. Nr. 11, 1926

フェナセチンの製造に就て (第五報)

パラフェネチジンとパラクロルアニリンとの
融點及凝固點曲線

技 師 青 山 新 次 郎

助 手 江 口 二 郎

助 手 田 代 長 司

余等は前報に於てパラニトロクロルベンゾールよりパラニトロフェネトールの製造の可能なることに就きて報告せり。

然るにパラニトロクロルベンゾールより製造せるパラニトロフェネトール中には多少のパラニトロクロルベンゾールの夾雜は免かれざる所にして従つて又かくの如き原料を還元して製造せるパラフェネチジンはパラクロルアニリンを含有すべき筈なり。即其純度検定の必要上この曲線圖を作成せり。

本測定に使用せる驗溫器及測定裝置はパラニトロフェネトールの凝固點測定に使用せるものを用ひ 0° 以下の測定には外浴はアルコールを用ひ其外周を更に適量の固形炭酸にて冷却する様にし所要の溫度に調節して測定しよき結果を得たり。

一般に芳香族アミン類は水分を吸収し易きによりこれを避けんがために特に攪拌棒と其攪拌鞘(硝子管)とを薄質のゴム管を以て連結し兩方を絲にてしばりて行ひたり。かくの如くして簡単に測定時水分の混入を避くることを得たり。

但しこの裝置にては其日の中に測定は完了せしむることを要し1夜放置後測定したるに多少の水分の混入(融點の低下)を認めたり。

融點の測定は次の如く行ひたり。即檢體を凝固せしめて得たる結晶塊を $5\sim 7^{\circ}$ 高き浴中に入れ攪拌しつゝ熔融せしめ 0.1° を上昇せしむるに要する時間(秒)を測定しこれを方眼紙上に取りて曲線を作成しその曲線の急激に變化する前後の2點を過りて切線を引き兩切線の交叉する點を以て融點とせり。純粹なる物質に於てはかくして測定せ

る融點と物質の證明となる點(證明點)とは殆一致す。(例、パラクロルアニリン、融點 70.15°, 證明點 70.45°) 凝固點は攪拌法によれり。

パラフェネチデンは石炭酸を原料とするパラニトロフェネトールを鐵と鹽酸にて還元したるものを一旦硫酸鹽として精製し更に2回減壓蒸餾したるもの(Kp. 119~120°), 及アセチル化合物(フェナセチン)としたるものをアルコールより再結晶して精製し更にこれをアルコール製の鹽酸にて分解し得たるパラフェネチデンを2回減壓蒸餾したるものを用ひたり。後これを苛性カリ上に貯へ置き測定前に減壓蒸餾し少量の初餾と後餾とを捨て毎回新鮮なる中餾のみを用ひたり。

測定の結果による時はパラフェネチデンは只1個の融點を有するのみにして α 及 β 型(Dimorphism)はなきものゝ如し。

今パラフェネチデンに就きて結晶析出時にも亦融點測定時にも常に攪拌しつゝ行ひて測定せるもの(I), 及攪拌せずして結晶を析出せしめ融點測定時にのみ攪拌して測定せるもの(II), 及全然攪拌せずして結晶析出及融點測定を行ひたるもの(III)の各の融點を示せば次の如し。

	硫酸鹽として精製せるパラフェネチデン	アセチル化合物として精製せるパラフェネチデン
	融 點	融 點
I	4.5°, 4.5°	4.5°, 4.4°, 4.4°
II	4.6°, 4.6°	
III	4.6°, 4.65°	5.1°, 4.75°, 5.3°, 5.2°

即大體に於て同一の融點を與ふ。又この中 III の方法によれるものは曲線不鮮明なり。

Schneider 氏はパラフェネチデンの融點を 2.4° なりと報告し(Beilstein) 余等の結果と甚しく相違せり。其原料及純度等明かならざるも余等の測定結果は例外なく 4.5° にして又前記實驗の如く α 型と認むべき融點を有せざるを以て或は氏の融點は含水物のものにあらざるか。パラフェネチデンはかなり水に可溶にして從つて又水を吸収すること強く余等の裝置に於ても1夜放置する時は 4.1° を示し多少の水分の吸収を思はしむ。試みに10%の水を加へて融點を測定するに 2.55° にして Schneider 氏の 2.4° と

殆一致せり。

パラフェネチデンは融點の $5\sim 7^{\circ}$ 以下に冷却するも結晶を析出せず 少くとも -10° 以下に冷却するを要するが故に其凝固點は不正確なり。これは一に其凝固し難き性質によるなるべし。

バラクロルアニリンはパラニトロクロルベンゾールを鐵と鹽酸にて還元して得たるものを一旦硫酸鹽として精製したる後アルカリを加へ水蒸氣蒸餾して得たるものをアルコールより再結晶しこれを水素氣流中 110° の油浴中に熱して充分に乾燥せしめ、後苛性カリ上に遮光して貯へ置きて使用せり。かくして得たるバラクロルアニリンの融點は 70.15° (補正), 凝固點は 69.9° (補正) なり。

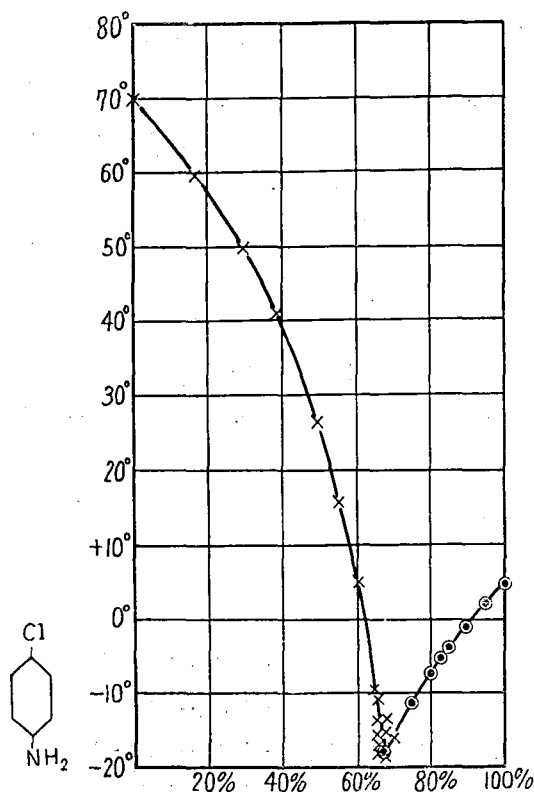
因に Beilstein による時は融點は $69\sim 70^{\circ}$, $70\sim 71^{\circ}$ ⁽¹⁾ 及 69.9° ⁽²⁾ なり。

上述せる如くパラフェネチデンは融點のみを明瞭に示すが故にバラクロルアニリンとの混合物はパラフェネチデンの含量高き方は常に融點のみを明かに與へ凝固點は殆測定不能なり。其範圍は大體パラフェネチデン含量 $75\sim 100\%$ の間なり。而して逆にこれよりもパラフェネチデンの含量低きものは凡て凝固點を與へバラクロルアニリン 100% に至りて初めて凝固點及融點を示す。しかも其中パラフェネチデン含量 65% 以上 75% 以下の部分は外浴を比較的 low し且長時間攪拌放置するに非れば凝固し來らず従つて其の測定結果は一致せず。これは次表に就て見る如く曲線の谷に相當し其融混合物附近のものゝ有する特性なり。

		融 點 (補正)	澄 明 點 (補正)	凝 固 點 (補正)
パラフェネチ デン	100%	$4.5^{\circ}, 4.5^{\circ}$ (平 均)		
	44.91%	$+2.05^{\circ}, +2.0^{\circ}$ ($+2.03^{\circ}$)		
	89.62%	$-1.15^{\circ}, -1.2^{\circ}$ (-1.18°)		
	84.77%	$-4^{\circ}, -4^{\circ}$ (-4°)		
	83.00%	$-5.4^{\circ}, -5.2^{\circ}$ (-5.3°)		-12.8°
	80.00%	$-7.4^{\circ}, -7.3^{\circ}$ (-7.35°)		$-16.1^{\circ}, -13.1^{\circ}$
	75.00%	$-11.6^{\circ}, -11.4^{\circ}$ (-11.5°)		$-16.2^{\circ}, -24.5^{\circ}$
	70.00%		6° にても澄明とならず	$-14.3^{\circ}, -15.4^{\circ}, -18.9^{\circ}$
	68.00%		" "	$-16.8^{\circ}, -16.7^{\circ}$

	67.00%				-10.9°, -13.9°, -17.9°
	66.00%			+9.8° にも澄明 とならず	-15.7°, -17.1°
	64.96%			+20.77°	- 9.5°
	60.21%			+27.7°	+ 4.9°, + 4.9°
	54.91%			33.1°	15.4°
	50.04%			37°	27°, 26.9°
	39.22%			47.3°	41.7°, 40.9°
	29.89%			54°	49.9°, 49.6°
	17.21%			62.05°	59.9°, 59.7°
パラクロルア ニリン	100%	70.15°		70.45°	69.9°

而してパラフェネチデン70%以下の部分の混合物の結晶は凝固点を遙かに超ゆるも澄明とならず或はパラクロルアニリンに β 型結晶が存在するに非ずやと考へらるゝもこれ等の點に就きては後日の研究に待たんとす。融點測定に際しては85%以上の含量



のものに於ては氷と食鹽又は鹽酸にて冷却しつゝ攪拌する時は少時後結晶塊を得らるゝもそれ以下のものにては固形炭酸にて直接に冷却し内容が -30° 以下となるに及び更に30分以上よく冷却し堅き飴狀の塊となし次にこれを -10° のアルコール溶中に入れ、少しく軟化し始むると同時に強く攪拌して結晶の析出を促し目的を達し得たり。かくして得たる結晶塊を空氣溶中に入れ更に所定のアルコール溶中に入れて融點を測定せり。この際75%のものは結晶塊幾分軟質にして又其融點の曲線は不鮮明なりき。要するに65%以上80%以下

の間の混合物の融點及凝固點測定は非常に困難にして又幾分不正確なるを免れず。

次に其測定結果と並に其結果に基きて作成せる曲線は前頁に示せるが如し。但しパラフェネチデンの含量多き方は融點 (○印)、低き方は凝固點 (×印) を以て示せり。

尙この一方のみを表はす性質により 殆ど確定試験を行ふ必要なことは甚だ簡便なり。例へば檢體が融點のみを與へ凝固點を示さざる時はパラフェネチデンの含量多き方に屬することを知り得べし。

而して此曲線より推定するに其融點はパラフェネチデン 67.5%, パラクロルアニリン 32.5%の點にありて其凝固點は約 -19° なり。

昭和八年五月

引用文獻

- (1) Beilstein u. Kurbatow : A. 176. 29.
- (2) Mills : A. 176. 355.

フエナセチンの製造に就て (第六報)

パラニトロクロルベンゾールより製造せるパラ
ニトロフェネトール, パラフェネチデン及フエナセ
チン間の純度の關係竝にパラニトロフェネトール
及パラフェネチデンの精製に就て

技 師 青 山 新 次 郎

助 手 江 口 二 郎

助 手 田 代 長 司

余等は第四報に於てパラニトロクロルベンゾールより純度 98% 以上のパラニトロフェネトールを得量よく得たることを報告せり。然るに粗製のパラニトロフェネトールは之を適當なる方法にて精製せざる限り全くパラニトロクロルベンゾール不含のものとすることを得ず。實際工業的操作に於てはかかる作業は可及的避くことを要す。この意味に於て粗製のパラニトロフェネトールの純度とこのものを原料として製造せるフエナセチンの純度との間には如何なる關係あるか、又幾何程度の純度のパラニトロフェネトールを用ふれば藥局方適品を得らるゝかにつきて試験し併せてパラニトロフェネトール及パラフェネチデンの精製法及パラニトロフェネトールの純度と其還元によりて得らるゝパラフェネチデンの純度との關係等に就きて調査し猶又もしもパラニトロフェネトールが精製を要するときは還元後パラフェネチデンとして精製すべきか又はパラニトロフェネトールの間にて精製すべきか何れが有利なるかにつきて比較したり。但し此際各製品の純度はパラニトロフェネトールは凝固點⁽¹⁾、パラフェネチデンは融點⁽²⁾、フエナセチンは毛細管法による融點の測定によれり。

以上の諸實驗の結果及其結論は以下各項に述ぶる如くなり。

I. パラニトロフェネトールの純度とフエナセチンの純度との關係

第五改正日本藥局方フエナセチンの規定中製造者の立場より考へて重要なものは融點、

ヨード溶液によるパラフェネチデンの試験及硫酸による染色の條項なり。然るに新鮮なるパラフェネチデンを用ひ又充分にアセチル化するときはヨード溶液及硫酸の條項に適合するものを得らるゝものにして余等の場合に於て注意を要するは只融點のみなり。局方は融點を134~135°と規定せり。

余等は各種の純度のパラニトロフェネトールを原料としてこれを還元して得たるパラフェネチデンを直にアセチル化してフェナセチンとしその融點を検したり。

パラニトロフェネトールは第四報により200g仕込みにて得たるものを其儘直に使用せり。表中色相褐色とあるは90%以上のアルコールを用ひたるものにして橙色とあるは68.57%アルコールを用ひて得たるものなり。

パラニトロフェネトールよりパラフェネチデンの製造は Fierz-David の方法により⁽³⁾又フェナセチンの製造は Schwyzer 法によりたり⁽⁴⁾、其結果は第一表の如し。

第 一 表

パラニトロフェネトールの純度			フェナセチン	
凝 固 點	純 度 (%)	色 相	得 量 (%)	融 點
55°	95.7	橙	87.39	131.5~133°
"	"	"	84.34	132~133.5°
"	"	"	88.88	132~133°
55.4°	96.4	"	86.8	132~133°
55.75°	97.1	"	87.18	132~134°
55.9°	97.3	"	86.2	132.5~134°
"	"	褐	"	"
"	"	橙	90.49	"
56°	97.5	褐	87.39	132.8~134.5°
56.1°	97.7	橙	87.34	133~134.5°
56.3°	98.0	"	89.35	132.5~134.5°
"	"	"	85.45	"
"	"	"	83.50	133~134.5°
"	"	"	88.51	132.5~134.5°
56.9°	99.1	褐	91.05	133.5~134.5°
市販フェナセチン(局方適合品)				133.5~134.5°

表中得量はパラフェネチデンに對する計算量 % を以て示せり且又フェナセチンの得量及融點は Schwyzer 法に従ひてアセチル化後放冷し濾過したるものにつきてなり。

れたるものなり。融點測定は藥局方の規定により檢體が透明となり一小滴に集合する溫度を以て融點とせり。

第一表に就きて見るに大體凝固點 55.75° 即純度97%以上のものを使用するときは局方融點の條項に適合するものを得べくしかも猶凝固點 56° 純度97.5%以下のものにては辛ふじて適品となるに過ぎず。融點 134° 以上のものを得るためにはパラニトロフェネトールは98%以上の純度のものなることを要す。市販品と同等の品質のものは99%以上の純度のパラニトロフェネトールを原料とすべし。而して凝固點 56.3° のパラニトロフェネトールより得たるフェナセチン中には最早クロールを含有せず。

次に凝固點 55° のパラニトロフェネトールより得たる融點 $131.5 \sim 133^{\circ}$ のフェナセチンを6倍のベンゾールより再結晶したるに $132 \sim 133.5^{\circ}$ となり僅かに 0.5° を上昇せしめ得たるに過ぎず。

II. パラニトロフェネトールの精製

パラニトロクロルベンゾールはパラニトロフェネトールに比して可なりに揮發性にして水蒸氣蒸溜によりて分離精製の目的を達し得ることを認めたるを以て再結晶法の外に本方法を試み且又渡邊氏の恒溫壓搾法⁽⁵⁾に従ひて行ひ各の成績を比較せり。

(1) 再結晶法. 物質を表示のアルコールにとかし濾過せずして其儘放冷し析出したる結晶を(I)とし母液に移行したるもの(II)はアルコールを溜去したり。

第二表 再 結 晶 法

粗製パラニトロフェ ネトール			アルコ ール使 用量	(I) 精製パラニトロフェネ トール				(II)			
使用量	純 度			得 量		純 度		得 量		純 度	
	凝固點	%		g	%	凝固點	%	g	%	凝固點	%
20	46.91°	82.5	80	12.11	60.22	55.32°	96.2	7.84	39.2	31.39°	59.5
”	”	”	40	12.81	64.02	54.77°	95.3	6.39	31.95	33.08°	62.0
15	53.86°	93.8	60	11.0	73.33	56.88°	99.1	3.5	23.33	45.0°	79.0

其結果は第二表に示す如くにして純度高きものを用ひたる成績良好にして得量は73.33%, 純度は99.1%となる。

(2) 水蒸氣蒸溜法. 純度低き物質を水蒸氣蒸溜するときは先づパラニトロクロルベンゾールの結晶を盛に溜出するも暫時にして其溜出緩慢となり其後に溜出するものは

無晶形となる。後更に少時間蒸溜を繼續し溜出部分及殘溜をエーテルにて振取秤量し又凝固點を檢せり。其結果は第三表に示せる如くにして再結晶法と同じく純度高き原料を用ふる方有利なり。但し純度93.8%以上のものにては其成績殆同様なり。精製品の得量は78.61%, 純度98.8%なり。即得量は再結晶法よりも良好なるも純度は少しく劣る。

第三表 水 蒸 氣 蒸 溜 法

粗製パラニトロ フェネトール			作 業 時 間	溜 出 部 分				精製パラニトロフェネ トール(殘留)			
使用量	純 度			得 量		純 度		得 量		純 度	
	g	凝固點		%	g	%	凝固點	%	g	%	凝固點
20	—	60	30'	7	35.0	63.1°	25.5	11.5	57.5	47.02°	82.5
233	33.08°	62	2°20'	67.7	29.06	—	—	156.9	67.34	40.14°	71.5
20	—	80	1°	7.47	37.35	32.78°	53.0	10.85	54.25	55.97°	97.5
15	53.86°	93.8	45'	2.9	19.3	42.32°	75.5	11.9	78.6	56.68°	98.8
20	54.66°	95.1	35'	3.22	16.1	46.76°	82.0	15.77	78.85	56.42°	98.2

(3) 恒溫壓搾法. 恒溫壓搾器は渡邊氏の報告のものを使用し物質を鐵製圓筒中に入れ表示の時間浴中に放置加温したる後壓搾し液狀部分は充分に分離したる後速に器を傾斜して液狀部を流出せしめ (I), 次に器を溫湯中に入れて壓搾竿, 濾布及濾過板を抜き取りこれ等に附着せる物質を集めて (II) とし圓筒中に殘れる物質を精製品 (III) とせり。本方法は全體純度低き場合に於てのみ有効にして93.8%(凝固點53.86°)の如きものに於ては外浴の溫度49°とならざれば内容軟化せず。然る時はこゝに熔出する部分は物質の約50%となるべく純度高きものに應用するときは精製品の得量僅少となる。而して82.5%純度のものを用ふるときは精製品の得量55%にして純度95%なり。

第四表 恒 溫 壓 搾 法

粗製パラニトロ フェネトール			外浴 溫度	加 熱 時間	I				II				III (精製パラニトロ フェネトール)			
使用量 g	純 度				得 量		純 度		得 量		純 度		得 量		純 度	
	凝固點	%			g	%	凝固點	%	g	%	凝固點	%	g	%	凝固點	%
60	46.91°	82.5	36°	1時間	11	18.33	32.19°	61	13	21.66	40.34°	72	33	55	54.66°	95.2
"	"	"	37°	30分	8	13.3	32.09°	61	13.5	22.5	35.76°	65.5	37	61.66	54.36°	94.6

III. パラニトロフェネトールの純度とこれを還元して

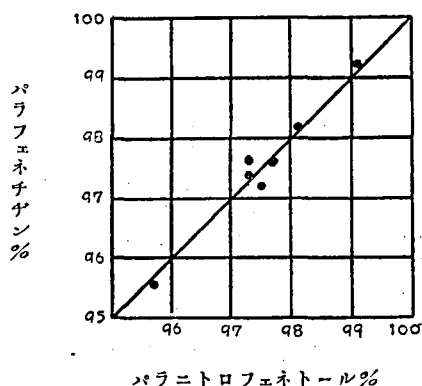
得たるパラフェネチチンの純度との関係

パラニトロクロルベンゾール含有のパラニトロフェネトールを還元する際は兩成分間に還元速度の遅速ありてそのために生成せる還元物質中の兩成分の比率を變化するや否やを検したり。即還元後パラフェネチチン(エーテル抽出)の融點を検し其純度とパラニトロフェネトールの純度とを比較したるに第五表の如く其純度は殆一致せり。故にパラニトロクロルベンゾールを夾雜するパラニトロフェネトールを還元して得らるゝパラフェネチチンの純度は其原料として使用せるパラニトロフェネトールの純度と大略同程度のものと推斷して可なり。

第 五 表

パラニトロフェネトール		パラフェネチチン	
凝 固 點	純 度 %	融 點	純 度 %
55°	95.7	2.5°	95.6
55.9°	97.3	3.4°	97.6
"	"	"	"
"	"	3.3°	97.4
56°	97.5	3.2°	97.2
56.1°	97.7	3.4°	97.6
56.35°	98.1	3.7°	98.2
56.9°	99.1	4.1°	99.2

第 一 圖



以上の結果を圖示するときは第一圖の如し。但し横軸はパラニトロフェネトール、縦軸はパラフェネチチンの純度(%)を示し中央の斜線は理論%なり。

IV. パラフェネチチンの精製

こゝには單に蒸溜によりて幾何程度の精製をなし得るかにつきて實驗したるのみなり。還元成績物をエーテルにて抽出しこれを減壓蒸溜し初溜と後溜とに分け其各の融點を測定せり。但し純度 99.7% のパラフェネチチン(融點 4.3°)は 112~114° (3mm) にて蒸溜せり。

第 六 表

パラフェネチゲン			初溜					後溜				
使用量 g	融 點	純 度 %	得 量		沸 點 Kp ₃	融 點	純 度 %	得 量		沸 點 Kp ₃	融 點	純 度 %
			g	%				g	%			
28.9	+2.1°	94.8	6.2	21.45	108~109°	-0.5°	91.2	22.2	76.81	109~111°	+2.9°	96.5
21.4	+2.9°	96.5	4.6	21.49	107~108°	+0.9°	93.3	16.5	77.10	108~111°	+3.4°	97.6

以上の結果より考ふるに單なる分割蒸溜によりては充分に精製の目的を達することを得ず。融點は 0.8°, 純度は 1.7% を上昇し得たるに過ぎずして猶且其得量は約77% に過ぎず。フェナセチン製造のためにはパラニトロフェネトールとして精製する方有利なり。

昭和八年七月

引 用 文 獻

- (1) 青山, 田代: 本彙報, 42, 233 [1933]
- (2) 青山, 江口, 田代: 本彙報, 44, 116, [1934]
- (3) 青山, 江口: 本彙報, 42, 228 [1933]
- (4) " " : " " 230 [1933]
- (5) 渡邊: 日化, 大正15年 132

グアヤコールの製造に就て (第二報)

オルトニトロクロルベンゾールよりオ
ルトニトロアニゾールの製造に就て

技 師 青 山 新 次 郎

嘱 託 森 田 一 貫

先きに著者等は石炭酸を原料とするグアヤコールの製造法に就きて研究し生産費高價となることを報告し又 オルトクロルフェノール より直接にグアヤコールとせんとしたる試み、其他オルトニトロフェノール又はオルトニトロクロルベンゾールのみを得んとしたるも良き結果を得ざりしことを報告せり。⁽¹⁾

然るにパラニトロクロルベンゾールを原料とする パラニトロフェネトールの製造につき研究⁽²⁾の結果パラニトロクロルベンゾールよりフェナセチンを製造し得らるゝことを認めたるが故にクロルベンゾールの硝化によりてパラ化合物と同時に生成するオルトニトロクロルベンゾールを原料とするグアヤコールの製造に就きて研究せんとし先づ第一にオルトニトロアニゾールの製造法研究に着手せり。

最も古く本問題を研究せるは K. Brand 氏⁽³⁾にして次いで Blom 氏⁽⁴⁾の詳細なる研究あり。氏等の研究による時はナトリウムメチラートを用ふる時はオルトニトロアニゾールの外にデクロルアゾオキシ-及アゾ-ベンゾール又はアゾオキシアニゾールを生成するもメチルアルコールと苛性アルカリを用ふる時はアルカリの使用量が1モル以下なる時はオルトニトロアニゾールのみを生成す。而してオルトニトロアニゾールの得量及反應速度は單に温度と時間とのみに關係せずして却つて溶劑の量と組成とに關係すとし従つて70°より高温度に熱し又アルカリを過剰に用ふることはデクロルアゾオキシベンゾールの生成を増大すべしとせり。

渡邊卓郎氏⁽⁵⁾はメタノールと苛性アルカリとによる本品の製造法及オルトニトロアニゾールとオルトニトロクロルベンゾールの融點曲線及兩成分の分離精製に就きて研究し、85.89%のメタノールと1.1モルの苛性カリを用ひ常壓、30時間加熱にて純度79.5

1%のオルトニトロアニゾール 82.3 %を得、又苛性カリ 1.02 モル、120°, 6 時間加熱(加圧)にて純度 91%のもの 78.18%を得たり。従つて又その儘直に還元に移し得ざるにより恒温壓搾器と水蒸氣蒸溜とによりて精製し純度 97%以上のオルトニトロアニゾールを得たることを報告せり。

要するに現今迄の報告は主として 1 モルをあまり超過せざる苛性アルカリを用いたるものゝ成績にしてアルカリを過剰に用いたるものゝ報告なし。従つて又ニトロアニゾールの純度は低し。この故に過剰の苛性アルカリを用いたる場合の反應の状況を探らんとし併せて純度高きニトロアニゾールの製出につきて研究せり。

抑 Blom 氏の研究に徴しても明かなる如くオルトニトロクロルベンゾール 1 モルに對して約 1 モルのアルカリを反應せしめたる場合には 200 時間の加熱に於ても猶約 15%の未變化のニトロクロルベンゾールを残せり。即アルカリは計算量よりも過剰に用ふること必要なり。このために先づ常壓に於ける反應を研究しつゝありしが偶々 Schwyzer 氏の著書 Die Fabrikation Pharm.-u. Chem.-techn. Produkte を入手せり。同氏の方法は 95%のメタノールと 1.46 モルの苛性カリとを加壓の下に加熱するにありて著者等の追試の結果甚良好なる事を認めたるを以て更に深く反應の諸條件を吟味し、相當の成績を得たるが故に常壓法に於ける結果と併せて報告せんとす。

因に以上文獻の外に次の如き方法あり参考のために方法の概要と文獻とを記載すべし。

D. R. P. 453429(1927). 銅の鹽類とグリセリンとの錯化合物を添加する方法。

E. P. 167582(1921) (A. Blom). 炭酸アルカリと石灰とを用ふる方法。

D. R. P. 386618(1923) (O. Matter). 炭酸アルカリを用ふる方法。

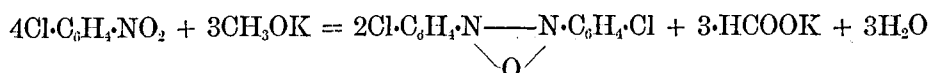
Fierz-David. ナトリウムメチラートと 120~128° に加壓する方法(Farbenchemie).

E. P. 239320(1924) (National Anilin & Chem. Co). メタノールと苛性ソーダによる方法。

其他 F. Ullmann. Enzyklopädie 2 版 VIII 342. 參照。

1 モル以上の苛性アルカリを用ひてオルトニトロクロルベンゾールよりオルトニトロアニゾールを製造する反應は常壓に於ても亦加壓に於てもパラニトロクロルベンゾ

ールよりするパラニトロフェノールの製造よりも容易なり。即



の反應はエチルアルコールの時に比しかなりに起り難きものなるべし。しかも常壓に於ては加熱時間の長きために相當量のデクロルアゾキシベンゾールを生成し接觸劑の存在を必要とせり。然るに加壓反應に於ては反應時間の短きために接觸劑の必要を認めず。

反應時全溶液中に於ける苛性アルカリの量、加熱時間、メタノールの濃度及其使用量等による反應の狀況は常壓及加壓に於て細部には多少の差異あるも大體に於て殆同様なり。其詳細は實驗の部に於て記述せるも今こゝに其大要を摘録するときは次の如し。

本製造法中最も重要なるはメタノールの濃度にして常壓と加壓とに於て多少の差異あるも一般に濃度低き時はニトロフェノールの増量を來しニトロアニゾールは反對に生成量を減じ又その純度をも遞下す。即水分の存在はクロル基のメトオキシ置換を阻害するものなり。要するにメタノールの濃度は85~95%の間最も良好なり。95%以上に到りてはデクロルアゾキシベンゾールの生成漸く盛となる。

次に苛性アルカリの使用量はニトロクロルベンゾール1モルに對して少くとも1.46モル以上を用ふことを要す。

しかも其量は加壓の方常壓の時よりも常に少量にて可なり。即加壓にては1.46モル、常壓法にては2.2モルを必要とす。兩方法を通じてアルカリ使用量増加するときは其量に反比例してニトロアニゾールの生成を減少しニトロフェノールを増量し、それと共にニトロアニゾールの純度を遞上す。而してニトロフェノールの生成量は他の條件に比して最も強く影響せらる。即一旦生成せるニトロアニゾールが更に過剰のアルカリによりて鹼化せらるゝがためなり。

加熱時間の長短は又ニトロアニゾールの純度に大なる關係あり。即常壓法にては20時間以下にては其曲線は急激に上昇するもそれ以後の上昇速度は遅し。又ニトロフェノールの増加の割合もさまで甚しからず。只ニトロアニゾールの生成量は時間の延長と共に漸次減少す。而して其程度は加壓法に於てのみ急激に變化し殘溜の量は同様に

増加す。要するに加熱時間は常壓法に於ては 20 時間以上、加壓法に於ては加熱時間によりて異なるも例之 100° 加熱に於ては 5 時間以上操作すること必要なり。

次に温度の影響は余等の場合に於ては加壓法に於てのみ調査せられたり。即ち約 75° を境として其前後には大なる相違あり。75° 以下の温度にてはニトロアニゾールの純度は急激なる曲線を描くも 75° 以上の加熱によるものは大なる変化なし。これは即 10 時間加熱に於ては 75° に於て大體反應は充分に行はれたることを示すものなり。然るにニトロフェノールの生成量は加熱温度の増加と共に漸増すること他の諸条件と同様なるもそれにも増して強き影響を受くるはニトロアニゾール及殘留の量なりとす。即ニトロアニゾールは急激に減少し殘留は急激に増加す。これは恐らくはデクロルアゾオキシベンゾールが生成するためならん。

而してアルカリとアルコールの使用量は又少しくこの反應に關係あり。濃度高きアルコールを用ふときはアルカリの濃度強きものは反應を促進せられニトロアニゾールの純度を増し得量を減じニトロフェノールの得量を増加す。

而して常壓に於ては接觸剤のためにデクロルアゾオキシベンゾールを生成せざるも加壓に於ては濃度高き時はこれを生成す。即常壓にては 90% アルコール使用にて 8.4% 良しく加壓にては 5.86% 邊とするを可とす。

之を要するにオルトニトロアニゾールの純度に最も影響を與ふるものはメタノールの濃度及アルカリの使用量にして加熱温度及時間も相當の關係あり。ニトロアニゾール及ニトロフェノールの生成量に最も強く影響するものは加熱温度及アルカリの使用量なり。ニトロアニゾールは其條件に反比例して減少しニトロフェノールは正比例して増量す。加熱時間は常壓に於ては大なる變化を與へざるも加壓法にては相當の影響あり。メタノールの濃度のみは全く以上の諸條件と異なり正反對に作用す。即メタノールの濃度の上昇と共にニトロアニゾールは漸増しニトロフェノールは漸減す。但し其影響は著しからず。

次に殘留の生成量に關しては加熱時間及加熱温度最も強く作用し、メタノール濃度及使用量も相當の影響を與ふ。而してこの殘留分は余等の經驗によるときは主としてデクロルアゾオキシベンゾールよりなるものと、主としてニトロフェノールの樹脂化

によりて得られたるものとの2種ある様に考へらるゝもこれ等の點に就きては更に研究の結果報告すべし。

次にかくの如くして製造したるオルトニトロアニゾール中には多少のオルトニトロクロルベンゾールを夾雜すべく絶対に同品を含まざるものを得ることは困難なり。余等は最高 99% 純度のオルトニトロアニゾールを得たり。而してグアヤコール製造の原料として可及的純度の高きものを必要とすることは論を待たず。これ等の點は更に深く攻究の結果決定せらるべき問題なれどもこれと軌を同ふするフェナセチンの製造に於て大體 98% 純度のパラニトロフェネールを必要とすることよりして先づ 98% 以上の純度を有するオルトニトロアニゾールを製出するに要する條件を常壓及加壓に分けて略記するときは次の如し。

常壓に於てはメタノール濃度は 85~95%, アルカリは 2.2 モル, アルカリ濃度は 8.4% にて 20 時間接觸劑(二酸化マンガンを酸化コバルト)の存在に於て煮沸するを要す。然る時はニトロアニゾールの得量は約 90%, 純度は 98% 以上にしてオルトニトロフェノール約 1~4% を得べし。

加壓法に於てはメタノール濃度は 95%, アルカリは 1.46 モル, アルカリ濃度は 5.86% にて 75° に 10 時間加熱するを要す。然る時はニトロアニゾールの得量は約 88%, 純度は 98% 以上にしてニトロフェノールの得量は約 2.6% なり。

實 験 之 部

常壓に於ける反應

原料としてはオルト及パラニトロクロルベンゾールの混合物より分餾によりて得たる粗製オルトニトロクロルベンゾールを 1 回メタノールより再結晶したるもの(凝固點 31.8°)を用ひたり。攪拌は青山式簡易攪拌器により表中記載の如くメタノール, 苛性アルカリ及接觸劑を加へ所要時間煮沸しつゝ攪拌せり。メタノール濃度薄きときは液は赤變の度強し。これ即オルトニトロフェノール生成の大なることを示すものなり。反應後水を加へて水蒸氣蒸溜しメタノールを去り殘餾はエーテルにて振りエーテル層は稀ナトリオン滴液にて洗ひ更に水洗したる後エーテルを溜去し減壓蒸餾してオルトニトロアニゾールと殘餾とに分ちたり。この際條件によりては殘餾の量に多少の變化あ

り、多くの場合この残留は濃褐色の濃稠の液にして多少の黄色の結晶析出し氷冷するときは固結す。恐らくは主として o,o' -デクロルアゾオキシベンゾール よりなるならん。

オルトニトロアニゾールの純度検定は融點測定法によれり。即渡邊氏の作成せるオルトニトロアニゾール及オルトニトロクロルベンゾールの融點曲線を豫め追試の結果これを基準として用ふることゝせり。減壓蒸餾せるオルトニトロアニゾールの一定量を取りて其融點を検し後石炭酸を原料とせるオルトニトロアニゾール約半量を加へて再び融點を測定し其各の示す融點によりて檢體の純度を確定せり。

オルトニトロアニゾール振取後の水溶液及洗液は合併し接觸劑を使用したるものにては一旦濾別したる後濃縮し酸性とし水蒸氣蒸溜して溜出するオルトニトロフェノールを素焼板上に乾かし秤量せり。オルトニトロフェノールは鮮黄色を呈し融點は $48\sim 49^\circ$ なり。

其1例を示せば次の如し

オルトニトロクロルベンゾール 20g, 苛性ソーダ 11g, 95%メタノール 240cc, 二酸化マンガン 5g 及酸化コバルト 0.2g の混合物を 20 時間煮沸攪拌せしめて得たるオルトニトロアニゾールは Kp_s $123\sim 128^\circ$ にて蒸餾し淡黄色にして 16.6g あり。残留は濃褐色粘稠の油にして 1.35g なり。オルトニトロアニゾールの融點は 6° にしてこのもの 5.11g に純オルトニトロアニゾール ($Fp. 10.2^\circ$) 2.98g を加へたるものゝ融點は 8° にしてこれより計算するときは元の檢體は 90% の純度なり (確定試験の混合物の純度は 94% にして計算量 93.68% なり。)

以下常壓にて行ひたる反應の成績を一括して列記するときは第一表の如し。

(表中オルトニトロアニゾール及オルトニトロフェノールの得量の項に於て括弧内に示せる數字は計算量に對する得量%なり。)

以上の表に就きて見るに常壓反應に於ては獨逸特許 453429 の方法より余等の接觸劑の方良好なる結果を與ふ (實驗 17 及 18 號參照)。又接觸劑は是非必要なり。これを用ひざるときはニトロアニゾールの純度には變化なけれども其得量を著しく減少し殘留の量を増大す。これ即デクロルアゾオキシベンゾールの生成を意味するものな

第 一 表

実験 番号	ニトロ クロク ロベン ゼン ール	メタノール		苛性アルカリ		接 觸 劑	加 熱 時 間	ニトロニトロロアニゾール			残 留 物	考 備
		濃度	使用量	種類	使用量			得 量	色	融 點		
	(g)	(%)	(cc)		(g)(モル)	(g)	(時)	(g)(%)	橙 色	6.9°	(g)(%)	
7	20	67.92	213	KOH	11.7(1.7)	—	30	16.5 (84.87)	橙色		0.55(3.11)	
8	"	"	"	"	"	{二酸化マンガン2 酸化コバルト0.2 酸化第一銅 2.05 カリセリン 0.82	"	17.1 (87.96)	鮮淡黄色	7°	0.45(2.55)	微量
13	39.4	95	164	NaOH	11.5("	"	20	33.8 (88.31)	淡黄色	3.25°	0.01 以下	0.7
14a	20	"	240	"	11 (2.2)	{二酸化マンガン5 酸化コバルト0.2	"	16.9 (86.93)	"	6°	0.06(0.34)	1.35
14b	"	"	"	"	"	"	9°38'	16.7 (85.90)	"	3°	痕 跡	0.3
15	"	70	"	"	13.7(2.7)	"	30	16.65(85.64)	"	10°	1.2 (6.8)	0.35
17	"	95	125	"	7.1(1.3)	{鹽化第一銅 1.3 カリセリン 0.5	20	17.88(91.97)	黄色	1.2°	痕 跡	1.1
18	"	"	"	"	"	{二酸化マンガン2.5 酸化コバルト0.2	"	18.1 (93.1)	淡黄色	4°	0.03(0.17)	0.25
19	"	"	155	"	8.6(1.7)	{二酸化マンガン5 酸化コバルト0.2	30	18.13(93.26)	黄色	8.4°	0.1 (0.57)	0.35
20	"	70	160	"	11 (2.2)	"	20	16.93(87.08)	"	9°	1 (5.61)	0.64
21	"	90	180	"	"	"	"	17.6 (90.53)	"	8.7°	0.29(1.64)	0.16
22	"	"	"	"	"	"	30	17.55(90.27)	"	9.7°	0.8 (4.53)	0.26
23	"	"	240	"	13.7(2.7)	"	20	16.5 (84.87)	淡黄色	9°	0.7 (3.96)	0.25
24	"	90	"	"	13.7(2.7)	"	30	17. (87.44)	黄色	9.9°	0.5 (2.83)	0.39
25	"	"	120	"	11 (2.2)	"	20	17.05(87.7)	淡黄色	10.2°	0.85(4.81)	0.45
26	"	70	80	"	"	"	"	16.31(83.89)	橙黄色	9.55°	1.16(6.57)	0.35
27	"	90	"	"	7.5(1.5)	"	"	17.57(90.38)	黄色	8.15°	0.25(1.42)	0.37
28	"	95	120	"	11 (2.2)	"	"	17.55(90.27)	"	10°	0.27(1.53)	0.56
29	"	70	"	"	"	"	"	16.35(84.10)	帶赤橙色	9.65°	0.95(5.38)	0.54
30	"	80	"	"	"	"	"	17.3 (88.99)	橙黄色	10.05°	0.75(4.25)	0.45
31	"	95	"	"	"	---	"	13.6 (69.95)	"	9.8°	0.4 (2.27)	1.95

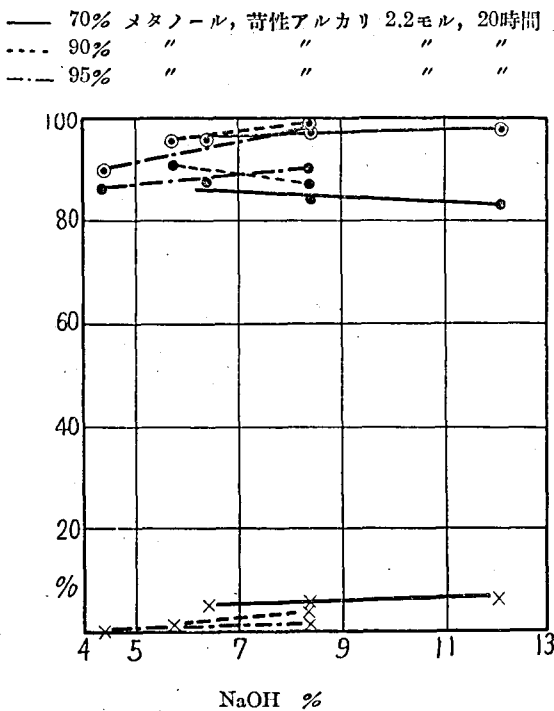
DRP453429 第
一例によるDRP453429 第
一例による

り (實驗 31, 14, 28 號).

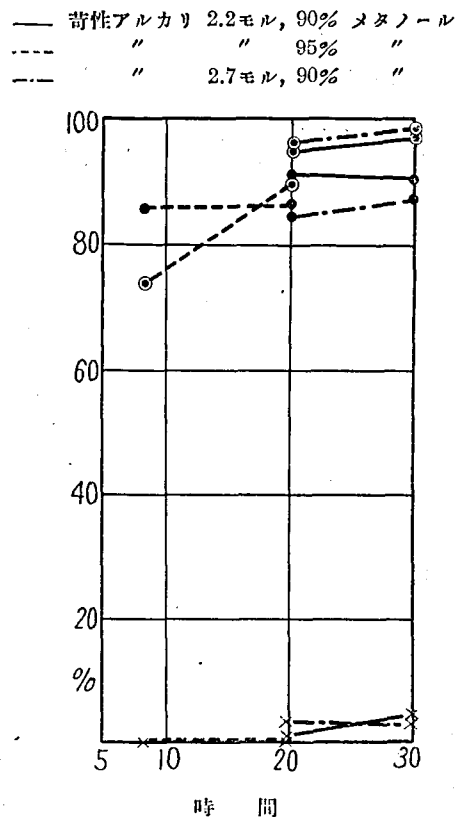
使用する苛性アルカリとアルコール溶液の量 (cc) との間にも多少の關係あり. 即一般に濃度高き溶液内に反應せしむるときは稀薄なるときよりも反應速度早く從つてニトロアニゾールの純度を高むるも得量は減少しニトロフェノールの量は増加す. しかも 70% メタノール にありては其差著しからずして, 90% メタノール に於ては其影響の多少著しきを見るべし. 但しあまりに濃厚なる溶液にてはデクロルアゾオキシベンゾールの生成することは自明の理なるを以て約 8% のアルコール溶液を用ふる方良好なるべし (實驗 14a, 20, 21, 25, 26, 28, 29, 號參照).

其狀況を圖示するときは第一圖の如し.

第 一 圖 (常壓)



第 二 圖 (常壓)



(圖中 ○ はオルトニトロアニゾールの純度(%))

● は計算量に対するオルトニトロアニゾールの得量.

×は計算量に對するオルトニトロフェノールの得量を示す.)

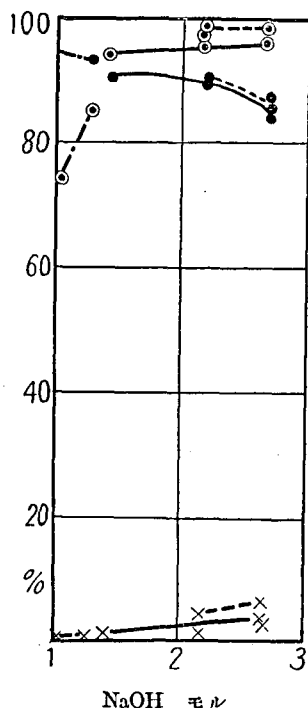
加熱時間はニトロアニゾールの得量には大なる變化なし.

然し其純度に及ぼす影響は 20 時間以下にては大なり. 20 時間以上にては反應速度は極めて遅し(第二圖及實驗 21, 22, 23, 24, 14b, 及 14a 號参照).

而してこの反應に於て最も重要な條件はアルカリの使用量及メタノールの濃度なり. 即ニトロアニゾールの純度はアルカリの使用量の増大につれて徐々に高まるも得量はニトロフェノールの得量と共にアルカリ 2.2 モル迄は大體同量にして變化なくそれ以上のアルカリを使用する時はニトロアニゾールは減少し, ニトロフェノールは増量す. 即ニトロアニゾールの鹼化行はれたることを示すものにしてアルカリの使用量は 2.2 モル以上に及ばざるをよしとす. 1.5モル以下のアルカリにては純度低きニトロアニゾールを得べし. (第三圖及實驗 27, 21, 23, 22, 24, 15, 18 参照).

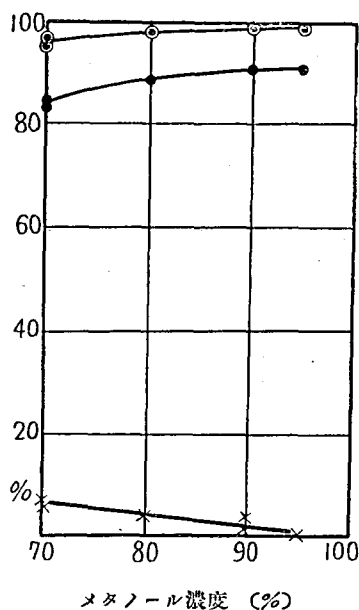
第 三 圖 (常壓)

— 90% メタノール, 20時間
 --- " " 30 " "
 - - - 95% " 20 "



第 四 圖 (常壓)

苛性アルカリ 2.2モル, 20時間



次にメタノールの濃度による關係を圖示するときは第四圖の如し. 即濃度高きときはオルトニトロアニゾールの純度及得量を増大し特に 80% 以下にては其影響強く, オルトニトロフェノールの生成は其反對にメタノール濃度の上昇と共に減量す. 殘留の量は大なる變化なし. 何れにするもメタノールの濃度は 85% 以上のものを用ふること必要なり(20, 26, 29, 21, 25, 28號實驗参照).

第 二 表

実験 番号	オ ルト ニ トロ ベン ゼ ン ル	メタノール		苛性アルカリ	接 觸 劑	加熱 時間	温 度	加壓器 内の氣 壓	オ ルト ニ トロ ア ニ ソ ー ル			オ ルト ニ トロ ア ニ ソ ー ル 得 量	殘 留	備 考
		濃度	使用量	種類	使用量				色	量	融點	純度		
(g)	(%)	(cc)	(g)	(モル)	(g)	(時)		(at)	(%)	(g)	(°C)	(%)	(g)	
1	40	85.89	221	KOH	14.38(1.01)	6	120°	7.5	淡黄	31.5 (81.01)	2.5°	81.5	0.7 (2.0)	渡邊氏による
2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	34.5 (88.73)	2.79°	82	0.9 (2.5)	渡邊氏による
3	"	"	"	"	"	"	"	"	橙黄	34.7 (89.24)	3.12°	82.5	1.2 (3.4)	渡邊氏による
4	30	"	166	"	10.79(1.01)	"	"	"	橙	25.6 (87.79)	1.2°	79.5	—	
5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	25.5 (87.44)	3°	84	1.2 (4.54)	
6	"	"	249	"	16.0 (1.46)	"	"	—	"	21.2 (72.70)	9.85°	97.9	3.7 (14.)	
9	"	72.59	196	"	11.22(1.05)	52	95~100°	4	橙赤	25.3 (86.76)	3.55°	72.5	0.8 (3.3)	渡邊氏による
10	"	85.89	249	"	16.0 (1.46)	6	128°	8	橙	20.5 (70.30)	9.93°	98.1	2.6 (9.84)	
11	"	"	173	"	11.22(1.05)	"	"	"	橙赤	25.5 (84.44)	3.85°	81.5	0.7 (2.65)	
12	40	95.0	160	"	20.8 (1.46)	5	98~103°	4	淡赤	32.5 (83.59)	9.8°	97.8	2.45(6.94)	Schwyzer に よる
16	"	"	"	"	"	10	100°	—	"	29.2 (75.10)	10°	98.4	3.5 (9.91)	
32	"	"	"	"	"	"	113~116°	6	赤	27.05(69.57)	9.5°	97.2	4.23(12.32)	
33	"	"	"	"	"	"	70°	2	橙	36.2 (93.10)	9.35°	96.8	0.6 (1.69)	
34	"	"	"	"	"	3°40'	113~116°	6	赤	29.55(76.0)	10°	98.4	4.09(11.32)	
35	"	"	186	"	24.2 (1.7)	10	70°	2	橙	34.9 (89.76)	10.25°	99	1.0 (5.66)	
36	"	"	142	"	18.5 (1.3)	"	"	"	橙黄	36.07(92.77)	8.7°	95.3	0.26(0.74)	
37	"	"	160	NaOH	14.9 (1.46)	"	"	"	赤橙	32.63(83.92)	10°	98.4	1.0 (2.83)	
38	"	"	"	KOH	20.8 (")	15	"	"	橙黄	35.45(91.17)	10.1°	98.6	1.0 (")	
39	"	"	240	NaOH	14.9 (")	10	75°	—	"	34.25(88.09)	10°	98.4	0.9 (2.55)	
42	"	"	216	"	13.4 (1.3)	"	70°	2	黄	36.29(93.33)	8.4°	94.6	0.49(1.39)	
43	"	70	240	"	14.9 (1.46)	"	70°	"	橙	35.0 (90.02)	5.5°	88.2	1.65(4.67)	
44	"	80	"	"	"	"	75°	—	"	34.95(89.89)	9.4°	96.9	1.5 (4.25)	
45	"	90	"	"	"	"	"	—	橙黄	36.6 (94.13)	9.6°	97.4	1.16(3.28)	
46	"	99.79	"	"	"	"	"	—	橙	34.2 (87.96)	9.8°	97.8	0.4 (1.13)	
47	"	95	"	"	"	8	"	—	黄	36.25(93.23)	9.7°	97.6	0.65(1.84)	
48	"	"	"	"	"	5	115~116°	15~5.0	赤橙	31.0 (79.93)	10.1°	98.6	2.6 (7.36)	
49	"	"	"	"	17.2 (1.7)	3	85~95°	3	橙	33.9 (87.18)	10.25°	99	1.7 (4.81)	
50	"	85	"	"	14.9 (1.46)	10	78°	—	橙黄	35.83(92.15)	9.68°	97.6	1.3 (3.68)	
51	"	95	208	"	"	5	85~95°	3	橙赤	32.5 (83.59)	9.8°	97.9	1.2 (3.4)	
52	"	"	240	"	"	10	60°	1	黄	—	3.2°	83.4	0.1 (0.28)	

加壓に於ける反應

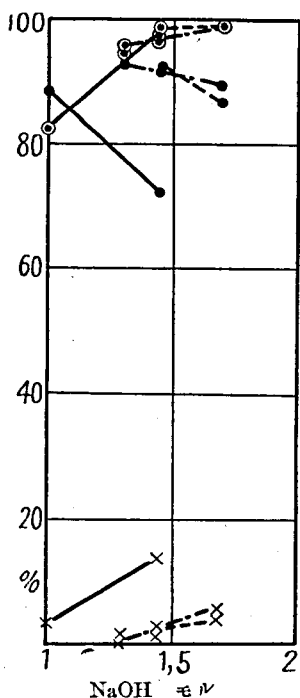
オルトニトロクロルベンゼン、苛性アルカリ、メタノール等を鐵製攪拌器付加壓器に入れ表中記載の如く加熱後は常壓のときの如く扱ひたり。この際條件によりては殘留中に析出する結晶の量を異にし中には殆ど結晶の認められざるものもありたり。實驗の結果は第二表の如し。

常壓法に比して加壓法は温度の條件が追加せられたるによりて其關係を多少複雑ならしめたり。而して第二表につきて見るに先づ接觸劑を加ふる必要なことを知る(實驗1, 2, 3號及其他)。これは加熱時間の短かき事に原因すべし。アルカリの使用量は増加するに従ひてオルトニトロアニゾールの純度を高むるも逆に其得量を減じニトロフェノールはアルカリの量に比例して増加すること常壓の時に於けると全く同一なり(實驗1, 2, 3, 6, 11, 33, 35, 36, 39, 42, 49, 51號及第五圖參照)。1.05モルのアルカリ使用

用にては長時間熱するも純度よきニトロアニゾールを得ること能はず(實驗9號)。

又メタノールの濃度はこゝに於ても重大なる關係あり。即ニトロフェノールはメタノールの濃度に反比例して直線的に増加す。然るにニトロアニゾールの純度は80%濃度以下のメタノールにては比較的急激に變化すれどもそれ以上の濃度にては其上昇の速度は極めて遅く80%メタノール使用のもの(96.9%純度)と99.79%メタノール使用のもの(97.8%純度)との純度の差は實に0.9%に過ぎず。然るに其得量は却つて80%メタノール以下にありては大なる變化なく80%以上の濃度に於て一つの弧を描けり。即得量はメタノール濃度90%迄は増加しそれ以上のものにては却つて漸次減少せり。而して殘留の量は又全く其正反對の曲線を描

第五圖 (加壓)
 ———— メタノール 85.89%, 120°, 6時間
 - - - - - " 95.00%, 80°, 5 " "
 - - - - - " " 70°, 10 "

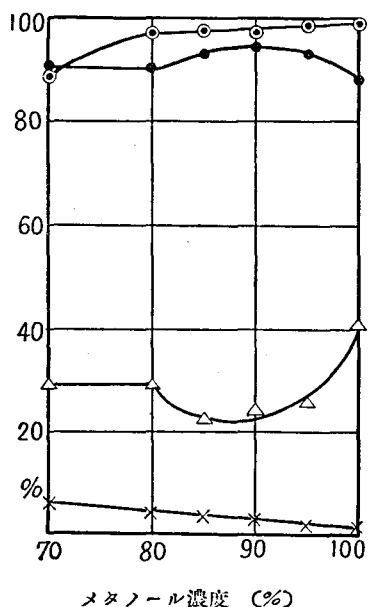


き80%以下の濃度のメタノールを使用するときは其量は大なる變化なく、80%以上の

メタノールを使用するときは大約87%迄減少しそれ以上の濃度のメタノールを使用するときは漸次残留の量を増加す。其増量の速度は純度の遞下の速度よりも少しく速にして且其生成量も多し(第六圖参照。圖中△は残留の量を示す。但しオルトニトロクロルベンゾール40gより得たる量(g)を10倍しこれに20を加へたる數を以て示せり)。

第六圖 (加壓)

NaOH 1.46モル, 70~80°, 10時間



これは主としてデクロルアゾキシベンゾールの生成に基因するものと考えらる。即90%以上のメタノールを用ふるときはデクロルアゾキシベンゾールの生成が漸く盛となるものならん。而して残留の量が85%メタノールを境とし以下の濃度のものが再び増量することは主として生成せるニトロフェノールが樹脂化することによるものならん(實驗33, 39, 43, 44, 45, 46, 50, 及6, 12, 17参照)。

次に加熱温度に就きて見るに95%メタノール及アルカリ1.46モルを使用し10時間加熱せる曲線(第七圖實線にて示せるもの)に於ては大體75°に加熱すること適當なるが如し。即ニトロアニゾールの純度はそれ以上温度を高むるも大なる變化なきにも拘らず75°

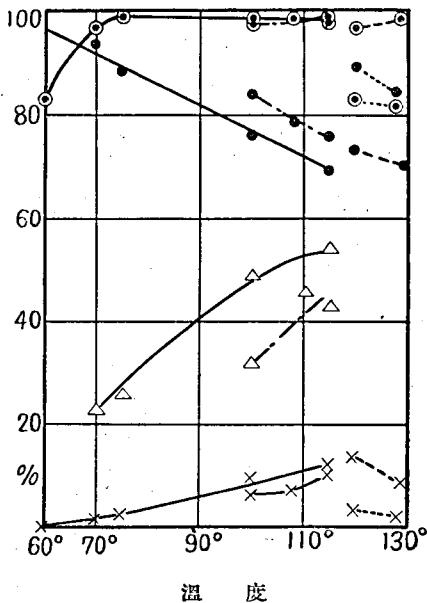
以下にては急激に變化す。又ニトロフェノールは温度の上昇と共に増量す。然り而して加熱温度の最も影響するはニトロアニゾールの生成量及残留の量にしてメタノールの濃度の影響とは異なり急激なる變化を営む。即ニトロアニゾールは温度の上昇と共に其得量を急激に減少し残留の量は逆にこれ又急激に増加す(實驗16, 32, 33, 39, 52参照)。85.89%及95%メタノールを用ひ5又は6時間加熱するも大體同様の關係を見たり。只加熱時間短かきときは残留の量は總體的に見て少量なり。但し温度によりて増量することは同様なり。次にニトロフェノールが120°以上加熱にて減少せるは恐らくは分解を起したるものならん(實驗6, 10, 12, 34, 48號参照)。

温度高く加熱するときは無論加熱時間は少時間にて足るべきも、しかも其間に多少の相違あり。(第八圖参照)。即アルカリ1.46モル使用の場合に就て見るに70°加熱に

ては 10 時間以上, 100° 加熱にては 5 時間以上及 115° 加熱にては $3\frac{2}{3}$ 時間以上反應せしむるときは殆同等の純度のニトロアニゾールを得べし. 而してそれより反應時間を延長せしむるとき 70° 及 100° 加熱にては共に多少其純度を増加するも 115° 加熱にて

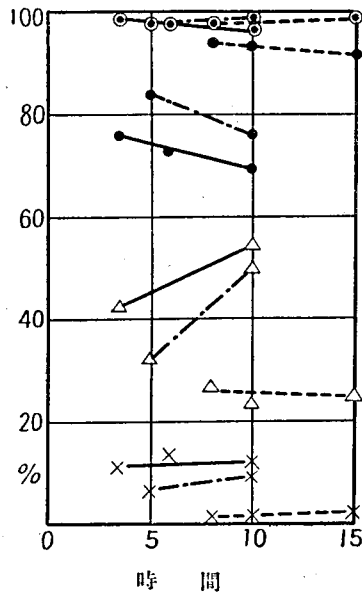
第七圖 (加壓)

—— 苛 性 1.46モル, 95.00% メタノ 10時間
 --- " " 85.89% " " 5 "
 - - - " " 95.00% " " "
 " 1.91 " 85.89% " 6 "



第八圖 (加壓)

—— 苛 性 1.46モル, 95% メタノ 115°
 --- " " " " 70°
 - - - " " " " 100°



は少しく遞下する傾向あり. 樹脂化する傾向あるがためならん. 然るにニトロアニゾールの得量は加熱温度によりて少しく状況を異にす. 即ち加熱時間の延長に従ひて得量を遞下することは凡て同一なるも 100° 以上加熱の場合は其變化急激にして 70° 加熱の場合には其變化緩慢なり. 而して概して其得量は高温の場合よりも高し. 更にニトロフェノールの生成量を見るときは共に時間の延長と共に増量するも其變化は急激ならず. 即ち加熱時間の多少はニトロフェノール生成には大なる關係なし. 次に殘留の量を見るに其關係はニトロアニゾールの得量に於けるが如くにして 70° 加熱にては高温のものに比して生成量少なく且又時間の延長による生成量の増加も殆認められざる程度のものなり. 然るに 100° 及 115° 加熱のものに於ては時間の延長と共に急激に其量を増加しニトロアニゾールの得量の急激の變化とよく一致せり. この原因は恐ら

くはデクロルアゾオキシベンゾールの生成によるならん。

而して 98% 以上の純度のニトロアニゾールを得るにはアルカリ使用量 1.46 モルにて 70° 加熱にては 15 時間, 75~100° 加熱にては大約 10 時間, 110° 加熱にては 5 時間, 115° 加熱にては 3 $\frac{2}{3}$ 時間加熱するを要す(実験 6, 12, 16, 32, 33, 34, 38, 39, 47 号参照)。

次に又アルカリのメタノール中に於ける濃度は相當の影響あり。即苛性ソーダ 8.52% 含有のものを用ふるときはニトロアニゾールの量を減じ残留を増加す。(実験 37 及 39 号参照)。

昭和八年四月

引用文献

- (1). 青山・七井・小林: 本彙報 42. 108 [1933]
- (2). 青山及其他: 本彙報, フェナセチンの製造に就て参照
- (3). K Brand: J. Prakt. Chem. [2] 67. 145 [1902/1903]
- (4). A. Blom: Helv. Chim. Acta. 4. 1029 [1921]
- (5). 渡邊: 化工. 大正13年 1310 [1924].
- (6). 青山: 本彙報. 42. 240 [1933]

グアヤコールの製造に就て (第三報)

オルトアニシデンとオルトクロルアニリン
との融點曲線

技 師 青 山 新 次 郎

囑 託 森 田 一 貫

余等は第二報に於てオルトニトロクロルベンゾールよりオルトニトロアニゾールの製造に就きて報告せり。

このオルトニトロアニゾール中には常に未變化のオルトニトロクロルベンゾールを夾雜すべきにより従つてこのものを還元して得たるオルトアニシデン中にはオルトクロルアニリンを含有すべき筈なり。本報告はかくの如き混合物の純度檢定の必要上行ひたるものなり。

測定方法は前報パラフェネチデンとパラクロルアニリンとの融點及凝固點曲線の時と全く同様に防濕しつゝ行ひたり。

オルトアニシデンは石炭酸より誘導せるオルトニトロアニゾールを鐵と鹽酸にて還元して得たるものを一旦アセチル化しアルコールより再結晶 (Fp. 87.5°) したる後アルコール製鹽酸にて分解し2回減壓蒸餾したるもの、又オルトクロルアニリンはオルトニトロクロルベンゾールを還元したる後同様アセチル化合物として精製したるもの (Fp. 89°) をアルコール製鹽酸にて分解したるものを2回減壓蒸餾し共に苛性カリ上に貯へ置き測定前に更に1回減壓蒸餾し少量の初餾と後餾とを捨て毎回新鮮なる中餾のみを用ひたり。各の恒數次の如し。

	沸 點	比 重	屈 折 率	常溫にて水を飽和せしめたるものの屈折率
オルトアニシデン	Kp ₄ 90~91°	D ₄ ¹⁵ 1.0953	n _D ²⁰ 1.57934	n _D ²⁰ 1.57302
オルトクロルアニリン	Kp ₅ 82~83° Kp ₃ 77~79°	D ₄ ¹⁸ 1.2136	n _D ²⁰ 1.59208	—

[附記]. 文獻に表はれたる比重及屈折率は次の如し。

オルトアニシデン. $D^{15}_D 1.0978$ (perkin⁽¹⁾), $D^{20}_D 1.0923$, $n^{20}_D 1.57536$ (Brand⁽²⁾). オルトクロルアニリン $D^{15}_D 1.2338$ (Beilstein⁽³⁾), $D^{20}_D 1.21253$, $n^{20}_D 1.58951$ (Kahlbaum⁽³⁾).

オルトアニシデンを結晶析出時にも亦融點測定時にも常に攪拌しつつ測定せるもの (I) 及全然攪拌せずして結晶析出及融點測定を行ひたるもの (II) の各の融點を示せば次の如し.

(I) + 6.25°, 6.2°, 6.2°, 6.3°, 6.28°, 6.2°, 6.15°, 6.15°

(II) 6.3°

以上の結果を見る時はオルトアニシデンには α , β 型はなきものゝ如く融點は +6.22° (補正) 1 個のみを示す. 然るに Schneider (Beilstein) 及 Brand-Kranz (前出) は各 5.2° 及 2.5° なりとせり. 試みに常温に於て水分を飽和せしめたるものゝ融點を検するに +3.2° を示したり. 兩氏の成績は恐らくは含水物のものならん.

次にオルトアニシデンは極めて凝固し難くために過冷するを要し (浴温 -10° ~ -30°) 従つて其凝固點は一定せずして +3.55° ~ +5.85° の間に動搖せり (含水物は -0.2° ~ +1.6°).

オルトクロルアニリンの融點は次の如し.

(I) -1.85°, -1.9°, -1.95°, -1.65°, -1.65°, -1.7°, -1.8° (平均 -1.78°)

(II) -11.9°, -11.95°, -11.9° (平均 -11.92°)

(III) -1.7°.

(IV) -1.8°.

但し (III) は攪拌せずして結晶を析出せしめ融點測定時のみ攪拌せるもの (IV) は結晶析出時にのみ攪拌し融點測定時には攪拌せざりしものなり.

即ちオルトクロルアニリンは α 型 (-11.92°) 及 β 型 (-1.78°) の 2 個の融點を有す. 然るに Knövenagel⁽³⁾ は α 型 -14°, β 型約 -3.5° なりとせり. 余等の實驗による時は常温にて水を飽和せしめたるオルトクロルアニリンの融點は各 α 型 -13.9°, β 型 -3.1° を示し殆ど一致せる價を示せり. 恐らく Knövenagel は測定時水分の吸収に心附かざりしならん.

オルトクロルアニリンはオルトアニシデンに比して幾分凝固し易けれども依然として過冷するを要す. 従つて其凝固點は眞正のものに非ざれどもしかも猶比較的一致せ

る價を與へ且 α 及 β の 2 型と認めらるゝものを示せること次の如し。

(I) 攪拌せずして測定せるもの $-12.5^{\circ}, -12.4^{\circ}, -12.85^{\circ}, -12.7^{\circ}, -12.6^{\circ}, -12.65^{\circ}, -12.25^{\circ}, -12.3^{\circ}, -12.3^{\circ}, -12.23^{\circ}, -12.4^{\circ}, -12.3^{\circ}, -12.2^{\circ}, -12.4^{\circ}$ (平均 -12.43°)

(II) 攪拌したるもの $-2.2^{\circ}, -2.2^{\circ}, -2.7^{\circ}, -2.6^{\circ}, -2.05^{\circ}, -2.1^{\circ}, -2.2^{\circ}, -2.2^{\circ}$ (平均 -2.28°)

攪拌して測定する際時によりては先づ初めに α 型 (-12.43°) の結晶 (軟質半透明) を生じ更に攪拌を繼續する時は少時にして β 型 (-2.28°) の白色の硬き結晶に變化せり。

水分を飽和せるものにありても同様の關係を見たり。

α 型 $-14.35^{\circ}, -13.9^{\circ}, -13.9^{\circ}$ (平均 -14.05°)

β 型 -3.8° ,

次にオルトアニシデン及オルトクロルアニリンの混合物の融點につき α 及 β 型の存在を探りたるに第一表の如き結果を得たり。

第 一 表

混合物中のオルト アニシデン含量 (%)	全然攪拌せざりし 時の融點	攪 拌 し た る 時 の 融 點
13.21	-9.05°	$-8.7^{\circ}, -8.7^{\circ}, -8.7^{\circ}, -8.8^{\circ}, -8.8^{\circ}$
26.84	-14.8°	$-14.85^{\circ}, -14.85^{\circ}$
36.65	-11.4°	$-11.45^{\circ}, -11.45^{\circ}$
45.93	-10.1°	$-10^{\circ}, -10.15^{\circ}$
51.63	$-10.4^{\circ}, -10.4^{\circ}$	$-10.05^{\circ}, -10.1^{\circ}$
58.32	$-10.9^{\circ}, -10.9^{\circ}$	$-10.5^{\circ}, -10.7^{\circ}$

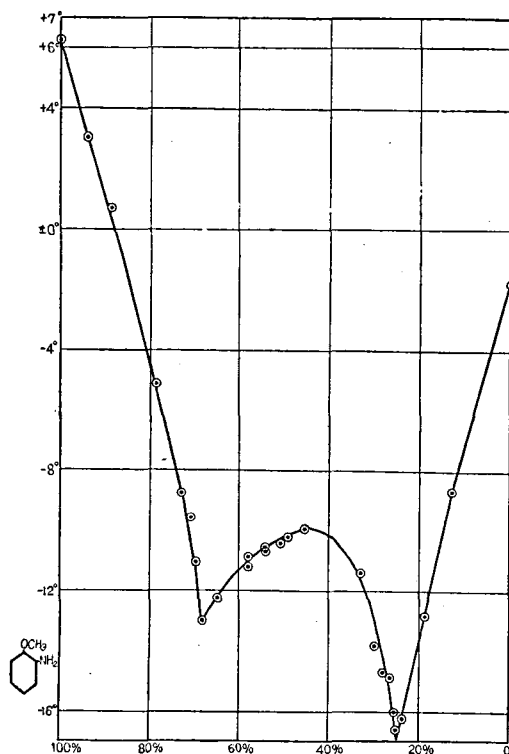
以上の結果に就きて見るにこの混合物の融點はオルトクロルアニリンが 2 型を有するにも拘はらず常に β 型と見るべき單一の融點を與ふるのみなり。

故に次には常に攪拌しつゝ融點を測定せり。其結果は第二表の如し。

第 二 表

オルトアニシ デン (%)	オルトクロ ルアニリン (%)	融 點 (補 正)	オルトアニシ デン (%)	オルトクロ ルアニリン (%)	融 點 (補 正)
0	100	-1.78°	24.04		-16.22°
13.21		-8.74°	25.25		-16.58°
19.43		-12.78°	26.03		-16.03°

26.84	-14.85°	58.43	-11.2°
28.36	-14.73°	65.04	-12.23°
30.25	-13.87°	68.63	-13°
36.65	-11.45°	70.07	-11.08°
45.93	-10.08°	71.41	-9.6°
49.81	-10.28°	73.28	-8.75°
51.50	-10.43°	78.49	-5.15°
54.77	-10.75°	88.81	+0.73°
54.80	-10.65°	93.95	+3.10°
58.32	-10.9°	100	+6.22°



以上の結果によりて圖表を作成するときは左に示すが如し。其曲線によりて見るにオルトアニシデン及オルトクロルアニリンはオルトアニシデン約25% 及 68.63% の點に2個の共融點を有し其融點は約-16.8° 及 -13° なり。而して2個の谷の間にある山の頂點はあまり明瞭ならざれども大約 45.00% の點にありて融點は約-10° なり。

混合物の凝固點は單獨のものと同様に過冷するを要するために不正確なるを免れざるも其中には α 及 β の2型と見らるべきものを生成せるが故に參考として第三表に掲ぐ。但し結晶析出の狀況はあまり判然とせずして時には攪

拌して行ふも α 型らしきもの析出せり(?)を附せり)。又曲線の谷に相當する所の附近及 78% 以上の部分の凝固點は極めて不定なる成績を示せり(*を附したり)。

第 三 表

オルトアニシナン (%)	オルトクロルアニ リン (%)	凝 固 点 (補 正)	
		α 型	β 型
0	100	-12.43°	- 2.28°
13.21		-13.28°	-10.59°
19.43		-19.55°(?)	-14.2°
24.04*		-22.1° (?)	-18.88°
25.25		-21.2° (?)	-18.3°
26.3*		-26.1° (?)	-18.85°
26.84*		-27.33°	-18.28°
28.36		-27.25°	-17.75°
30.25*		-25.20°	-19.53°
36.65		—	-14.°
45.93		約 -30°	-11.4°
49.81		—	-11.3°
51.5		—	-11.98°
51.63		-30°	-11.38°
54.77		—	-13.25°
54.8		—	-13.5°
58.32*		-28.58°	-14.3°
58.43		—	-14.58°
65.04		—	-15.5°
68.63		—	-15.55°
70.07*		-19°	-16.95°
71.41		—	-16.1°
73.28		—	-16.1°
78.49*		—	-13.1°, -11.1°
88.81*		-8.35°, -8.9°, -7.7°(?)	-0.3°(?)
93.95			-2.4°
100*	0	+ 5.87°, + 5.15°, + 4.33°, + 3.68°	

昭和八年九月

引 用 文 献

- (1). Perkin : Soc. 69. 1211 (1896).
- (2). K. Brand u. K. Kranz : J. Prakt. Chem. [2] 115. 143 (1927)
- (3). Beilstein による

グアヤコールの製造に就て (第四報)

オルト及パラニトロクロルベンゾールの分離に就て

技 師 青 山 新 次 郎
嘱 託 森 田 一 貫

従来オルト及パラニトロクロルベンゾールの混合物より各成分を分離するには分餾と結晶析出とを交互に行ふ D. R. P. 97013⁽¹⁾の方法應用せらる。この外舊法としてはアルコールによる再晶法⁽²⁾、發煙硫酸によりてオルト體のみを得んとする方法⁽³⁾、水蒸氣蒸溜による方法⁽⁴⁾及稀アルコールによる再晶法⁽⁵⁾等あれども有效ならず。

此外にパラヂクロルベンゾールを加へてパラニトロクロルベンゾールを析出せしめ共濾液を分餾又は水蒸氣蒸溜する方法あり⁽⁶⁾。余等は同方法と D. R. P. 97013の方法につきて比較試験したるが故にその結果につきて報告すべし。

實驗の結果によれば D. R. P. 420129の方法に於てパラヂクロルベンゾールを加へ析出せる結晶を濾去して得たる油狀混合物の處理は單なる分餾も亦水蒸氣蒸溜による分溜も共に大體同等の成績を與ふ。而してオルトニトロクロルベンゾールの得量は僅に16.27%に過ぎず。

D. R. P. 97013の方法にては原料 1kg 使用の場合分餾塔の高さは 213.7cm, 充填物は小型のもの(實驗の部參照)最良好なり。同裝置にてクロルベンゾール不含の混合物よりパラニトロクロルベンゾール 12.82%, オルトニトロクロルベンゾール 29.75%を得たり。原料中にクロルベンゾールを含有するときは得量を大に低下す。又同一の裝置を以て水蒸氣を通じて分溜したるも大なる效果なかりき。

實 驗 の 部

I. オルト及パラニトロクロルベンゾールの油狀混合物の製造

クロルベンゼール 200g に攪拌しつつ、硫酸 2.18l [硝酸(1.43) 1.1l と硫酸(66°Bé) 1.13l とよりなる] を滴下し外周を水冷しつつ、内容の温度を 43~50° に調節し全酸滴下後尚 1 時間常温に攪拌し結晶泥を分液漏斗中に入れて静置し廢酸を去り水を加へ 15° に於て冷却したる後濾過し残渣 (パラニトロクロルベンゼール) は 10% ソーダ灰溶液にて洗ひ更に水洗したり。又濾液に移行せる油分は静置後水分を去りオルト及パラニトロクロルベンゼールの油状混合物を得たり。

上述の如くして行ひたる 26 回の總結果は次の如し。

クロルベンゼール 5.2kg, 硫酸 5.72l, 10% ソーダ灰溶液 19.76l, パラニトロクロルベンゼール 3,381kg (Fp. 83°), 油状混合物 3,657kg, 廢酸回収量 3,704l。

この廢酸の組成は余等の定量の結果によるときは次の如し。

H_2SO_4 70.44%, HNO_3 1.3%, H_2O 28.2%

かくして得たる油状混合物は未變化のクロルベンゼールと多少の水分を含有し其凝固點は水分を充分に去りたるものは 10.2° なり。これをクライゼンコルベンにて分餾して大體クロルベンゼールを去りたるものは凝固點 13.85° を示す。尚又後文に述ぶるが如くニトロクロルベンゼール餾分を冷却してオルト又はパラニトロクロルベンゼールを析出濾去したる共融混合物は凝固點 14.4° を示せり。

II. D. R. P. 420129 による分離法

油状混合物は凝固點 10.2° のものを使用せり。又結晶析出後の處理は分餾と水蒸氣蒸溜の 2 方法を試みたり。

A. 分 溜 法 パラデクロルベンゼール (Fp. 53°) 30g を油状混合物 50g 中に少しく熱してとかし 1 夜放置し析出せる結晶を 13° にて濾過したるに結晶 (I) は 12.7g にして融點 55° なり。試みにこれを常壓にて分餾したるに 200° 以上に餾出する最後の餾分にパラニトロクロルベンゼール 3g (Fp. 80°) を得たり。200° 以下の餾分よりはパラデクロルベンゼール 8.3g (Fp. 52°) を回収せり。沈澱 (I) の油状の濾液 (II) を常壓にて分餾しその各につきて 15° に冷却し同温度にて結晶と濾液とに分ちたるに次の如き結果を得たり。

1) ~165° a, (結晶), 痕跡, b, (油状混合物), 6g

2) $\sim 200^\circ$ a, 6g, Fp. 53° , b, 9.7g

3) 200° 以上 a, 0.5g, Fp. 35° , b, —

この 3b, の油状混合物を更に 7.4mm にて分餾し次の如き成績を得たり。

4) $\sim 100^\circ$ a, 2.1g, Fp. 52.5° , b, 4g

5) $\sim 109^\circ$ a, 3.3g, Fp. 35° , b, 19.9g

即原料 50g よりオルトニトロクロルベンゾール 3.8g を得たるに過ぎず。

B. 水蒸氣蒸溜法

A法にて得たる油状混合物(II)を水蒸氣蒸溜して5部分に分ちたるに第一及第二の溜分は常温にて結晶を析出せる故に其濾液を, 又第三以下の溜分は油状をなせるが故に其儘直に 15° に於て冷却と濾過とを行ひたり。其結果は第一表の如くなり。

第 一 表

	實驗 番號	常温にて析出せる 結晶 (I) (g)	I の濾液より冷却により析 出せしめたる結晶 (II) (g)	II の 濾 液 (油状) (g)
第 一 溜 液	1	7.7 Fp. 54.5°	2. Fp. 54.5°	11.0
	2	6.3 Fp. 54.5°	0.2 Fp. 52.5°	10.0
第 二 溜 液	1	0.3 Fp. $56.5\sim 62.5^\circ$	0.25 Fp. $55\sim 63^\circ$	2.4
	2	3.9 Fp. 51.5°	少量 Fp. 77.5°	4.5
第 三 溜 液	1	——	0.04 Fp. 84.5°	6.7
	2	——	少量 Fp. 36°	8.1
第 四 溜 液	1	——	3.8 Fp. 35.5°	9.2
	2	——	2.1 Fp. 34.5°	5.9
第 五 溜 液	1	——	0.3 Fp. 36.5°	0.4
	2	——	1.7 Fp. 35°	1.8

即原料 50g よりオルトニトロクロルベンゾールの得量は平均 3.95g にして單なる分餾と比較して得量に於て殆同等なるも操作簡便なり。次回にはクロルベンゾール不含の油状混合物に就きて試験せり。

上記分餾法 (A 法) によりて得たる沸點 114° (8mm) 以上の部分より得たる油状混合物 38.7g に 23.2g のパラジクロルベンゾールをとかし 17° に於て濾過したるに Fp.

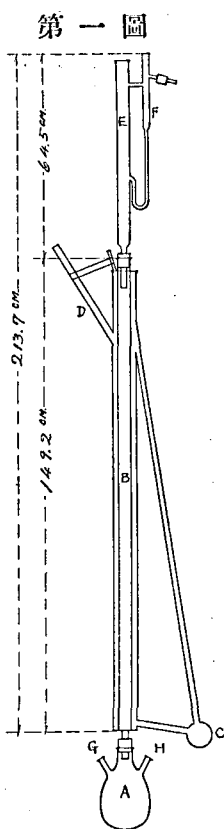
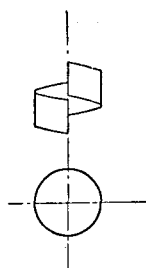
57.5° の結晶 9.4g を得たり。其濾液を水蒸氣蒸溜し 5 部分に分ち上述の如く處理せり。成績次の如し。

第一溜液, a, (結晶), 9g, Fp. 54°, b (その母液より冷却によりて得たる結晶), 痕跡, c (油狀混合物), 1.4g 第二溜液, b, 少量, Fp. 82.5°, c, 2.3g, 第三溜液, b, 0.5g, Fp. 35.5°, c, 4.4g, 第四溜液, b, 2.5g, Fp. 35.5°, c, 5.3g, 第五溜液, b, 3.3g, Fp. 34°, c, 5.1g.

即オルトニトロクロルベンゾールの總得量は 6.3g にして原料に對して 16.27% なり。

III. D. R. P. 97013 の方法

第二圖



方法は大體渡邊⁽⁷⁾氏のニトロトルオール⁽⁷⁾の分離法によれり。第一圖 A はガラス製全容量 2.4^l の三頸コルベンなり。G 及 H の 2 口は驗溫器及毛細管の挿入口にして各の尖端が丁度コルベンの底部に達し且相互に少しく距離を置く様に角度を異ならしめたり。B 及 E の 2 管は内徑 4cm の銅製の分餾塔にして B 管は二重管なり。この中に油を入れて保温浴とし導管を以て C なる球狀部に連絡し全體をアスベスト紙にて保温し C 部を加熱して約 120° に熱したり。又 E 管は長さ 62.3cm の一重管にして外側に F 管を有し共にアスベスト糸を巻きて保温せり。而して全分餾塔の高さは E 管を一定にし置き B 管の長さを加減しこの中に同一の充填物を入れ減壓にて蒸餾せり。

充填物はアルミニウム製薄板にて第二圖の如きものを 3 種作成して使用せり。其大きさは次の如し。

大	直 徑	16mm	リボンの幅	8mm
中	〃	8mm	〃	4mm
小	〃	4mm	〃	2mm

又分餾塔の高さは次の3種に變化せしめて試験せり。

大, 213.7cm, 中, 164.5cm, 小, 114.5cm

以上の装置にて油狀混合物 500~1500g を減壓にて蒸餾し餾液を 7~9 部分に分ち殘餾と共に各を冷却し 15° に於て濾過し結晶と油狀混合物とに分ち結晶は素焼板上に塗布して融點を検せり。餾液の半量以前のものはパラニトロクロルベンゾールを析出し、以後の餾分並に殘餾よりはオルト體を析出せり。クロルベンゾールを含有する原料を使用せるときは初め 30mm にて蒸餾しクロルベンゾールの餾出し終るに到りて減壓を 8mm 以下とせり。ニトロクロルベンゾールは大體 110~120° にて餾出せり。かくして得たる成績は第二表の如し。但し各條件毎に 2 回蒸餾を行ひ第二回目の成績を表示せり。

第 二 表

原 料 使用量 (g)	凝固點	分餾塔 の種類	充填物 の種類	クロルベンゾ ール		パラニトロクロ ルベンゾール		オルトニトロク ロルベンゾール		油 狀 混 合 物	
				(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
1000	10.2°	中	中	145.	14.5	88.3	8.83	80.7	8.07	602.8	60.28
〃	14.4°	〃	〃	—	—	82.2	8.22	161.8	16.18	682.2	68.22
1500	10.2°	〃	〃	136.	9.07	125.2	8.35	123.	8.20	1029.	68.60
1000	〃	〃	〃	97.3	9.73	53.	5.3	34.2	3.42	745.2	74.52
〃	13.85°	〃	〃	84.5	8.45	58.3	5.83	62.6	6.26	716.2	71.62
〃	〃	〃	大	91.8	9.18	38.5	3.85	61.3	6.13	760.	76.
〃	〃	〃	小	71.	7.1	88.8	8.88	100.6	10.06	595.2	59.52
〃	〃	小	〃	78.4	7.84	88.8	8.88	143.	14.3	592.8	59.28
〃	〃	大	〃	68.1	6.81	120.4	12.04	196.1	19.61	399.6	39.96
〃	〃	中	〃	69.9	6.9	92.1	9.21	150.4	15.04	635.8	63.58
1500	〃	大	〃	66.3	4.42	173.3	11.55	178.7	11.87	902.5	60.16
500	〃	〃	〃	78.1	15.62	48.6	9.72	99.9	19.98	203.8	40.76
1000	14.4°	〃	〃	—	—	128.2	12.82	297.5	29.75	508.5	50.85

以上の結果につきて見るに分餾塔は長き程よく又充填物は小さき程良好なり。又物質の使用量はこの装置の規模に於ては 1kg を適當とすべく 1.5kg を用ふる時はかなり得量を低下す。500g 仕込みに於ても却て少しく得量を低下せり。又クロルベンゾー

ルを含むものは得量を著しく低下す。即 1kg 仕込みに於ては分餾塔の高さは 213.7cm 充填物は小型のものを用ふる方良好にしてクロルベンゼール含有の原料にてはパラ體 12.04%, オルト體 19.6% を得られ、クロルベンゼール不含のものにてはパラ體 12.82%, オルト體 29.75% を得らる。

かくして得られたるオルトニトロクロルベンゼールの凝固點は 31.6° にして約 99% 純度の品質のものなり。本試験に於て蒸餾速度を極度に遅からしめたるも大なる影響なかりき。

次に中型の分餾塔及中型の充填物にて常壓にて水蒸氣蒸溜し又は減壓にて過熱水蒸氣を通じて分溜し後前掲と同様に處理したるも格別優越せる得量を得ること能はざりき。

昭和八年十二月

引 用 文 獻

- (1) Chemische Fabrik Griesheim : D. R. P. 97013 [1897]
- (2) Jungfleisch : Jahresber. d. Chem. 1868. 343
- (3) P. Fischer : B. 24. 3187 [1891]
- (4) V. von Richter : B. 4. 463 [1871]
- (5) L. Marckwald : D. R. P. 13784 [1902]
- (6) Verein für chemische u. Metallurgische Produktion in Aussig : D. R. P. 420129 [1922]
- (7) 渡邊卓郎 : 日化. 47. 311 [大正 15 年]

アミノ安息香酸エチル系列局所 麻酔剤の製造に就て

- (A) p-アミノ安息香酸-n-プロピルエステル(プロベジン)の製法
- (B) p-アミノ安息香酸-n-ブチルエステル(スクロホルム)の製法
- (C) p-アミノ安息香酸-iso-ブチルエステル(チクロホルム)の製法

技 手 河 田 五 郎 市

アミノ安息香酸エチル系列局所麻酔剤の化学構造と生理作用との関係に就ては Sturmer, Luders,⁽¹⁾ Roger Adams, E. K. Ridcal,⁽²⁾ T. Sollman,⁽³⁾ H. C. Brill⁽⁴⁾ 等諸氏の詳細なる研究發表せらるゝも之が製造方法に到りては工業的に應用し得らるべき有利なる方法を見ざるものゝ如し。

余はアミノ安息香酸エチル(アネステジン)の電解的製法に關して本彙報第42號及本號に於て詳細を報告せり。

其後アネステジンのカルボキシエチル基のエチルを他のアルキル基即ち n-プロピル, n-ブチル, iso-ブチル基等にて置換せる物質の製造法に關して調査研究を行ひたるを以て以下其重要なる點に就き詳述せんとす。

本系列化合物は一般に炭素個數の増加と共に局所麻酔作用を增強し且相等しき炭素個數を有するエステルに於けるも炭素相互間の位置にも關係するものゝ如し。例之プロピルエステルはエチルエステルに比して作用強くブチルエステルは更に強くイソブチルエステルは尙一層強作用を有するものと發表せらる。

本系列化合物は一般に白色結晶性粉末にして水に不溶性なるが故に溶液としての使用困難なるも内服用或は外用とし撒布或は軟膏劑等として用途尠からず。

(A) p-アミノ安息香酸-n-プロピルエステル

($\text{NH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$) の製法

p-アミノ安息香酸-n-プロピルエステルはプロベジンと命名し發賣せらる。

本品は白色結晶性粉末にして74° に於て熔融し其麻醉作用はアミノ安息香酸エチルに比し約2倍の強度を有すと稱せらる。

本品は冷水に溶解し難きも熱湯には少しく溶解し温精酒、エーテル、クロロホルム、ベンゾール等には容易に溶解す。

各種の創傷、濕疹、火傷等に鎮痛の目的に撒布又は軟膏として使用せらるゝ等アミノ安息香酸エチルの用途に同じ。

文獻記載の本品の製法次の如し即ち p-ニトロ安息香酸に過剰の n-プロピルアルコールを加へて加熱し脱水劑として硫酸を添加し或は鹽酸ガスを飽和せしめて生成せられたる p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステルを錫或は鐵と鹽酸によりて還元するか或は p-アミノ安息香酸を過剰の n-プロピルアルコール及び脱水劑によりてエステル化する方法等あり。

余は前者の方法を撰びニトロ安息香酸の製造及びニトロエステルの還元に電解法を應用せり。

實 験 の 部

p-ニトロ安息香酸は本彙報第42號アミノ安息香酸エチルの電解的製法に於て詳述せる方法によりて製造したるものを使用す該方法を略記すれば次の如し。

無水クロム酸 292g, 硫酸 430g を水に溶解し1000cc となし之に100g の p-ニトロトルオールを加へて油浴又は砂浴上に加熱し110~115° に保持しつつ激しく攪拌する時は2~3時間にして酸化を完了し多量の p-ニトロ安息香酸の結晶を析出す之を冷却濾別し水洗後結晶を炭酸ソーダ溶液に溶解したる後不變の p-ニトロトルオールを除去し炭酸ソーダ溶液を HCl にて分解する時は p-ニトロ安息香酸の白色結晶を析出す吸引濾過後冷水にて洗滌し乾燥す。

而して酸化に使用したるクロム酸及び硫酸クロムの混合物は鉛を電極とし素焼圓筒を隔膜とする電解槽を使用し電流密度 3アンペア/100qcm 電解温度 50~55° に保持し攪拌しつつ電流を通じ硫酸クロムをクロム酸に再生せしめニトロトルオールの酸化に反覆使用したり。

實驗結果を示せば次の如し

p-ニトロ安息香酸の収得率

実験 番 號	p-ニトロトル オール使用量	p-ニトロ安息 香酸収得量	p-ニトロトル オール残量	原料収得率	備 考
1	100g	106.5g	5.8g	93.0%	Cr O ₃ 292g H ₂ SO ₄ 430g } H ₂ Oニトカシテ 1000cc トス
2	100	107.0	3.0	91.0	再 生 使 用
3	100	110.0	2.0	93.0	再 生 使 用
4	100	109.0	3.0	92.0	再 生 使 用
5	100	110.0	1.5	92.0	再 生 使 用
	平 均	108.5		92.2	

p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステルの製法

p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステルは微に黄色を帯ぶ板状結晶にして35°に於て熔融す。冷水に溶解し難きも温水には少しく溶解す。

本品の製法は D. R. P. 213459 によれば5分の n-プロピルアルコールに1分の硫酸及び1分の p-ニトロ安息香酸を添加し湯浴上に加熱したる後過剰のアルコールを溜出し硫酸を中和してプロピルエステルを分離したり。然れども余は蒸溜の煩瑣及び之に伴ふアルコールの消失等を考慮し次の方法により容易に製造するを得たり。

即ち p-ニトロ安息香酸 100g に n-プロピルアルコール 360g を加へ之に 100g の局方硫酸を注加し湯浴上に加熱して 95~96° に保持し 3~4 時間攪拌したる後之を冷却し析出せるプロピルエステルを濾別す。而して母液は其儘次の製造に反覆使用せり。實驗結果次の如し。

p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステルの収得率

実験 番 號	p-ニトロ安 息香酸使用量	n-プロピル アルコール使 用 量	H ₂ SO ₄ 使 用 量	p-ニトロ安 息香酸残量	プロピル エス テ ル 収 得 量	プロピル エス テ ル 収 得 率	備 考
1	100g	360g	100g	3.0g	92.0g	73.5%	新 原 料
2	100	360	50	5.0	118	99.5	再 使 用
3	100	360	50	4.0	112	93.0	再 使 用

4	100	500	100	0	104	83.2	新 原 料
5	100	500	100	0	97	78.0	新 原 料
	平 均				105	85.5	

上表に示す如く n-プロピルアルコールは 文獻記載の如く 多量に使用する必要を認めず新原料を使用した場合に收得率不良なるは母液に含有するが爲めなり。

本方法によれば蒸溜の煩瑣を除去し得るのみならず之に伴ふアルコールの消失をも防止するを得べし。

p-アミノ安息香酸-n-プロピルエステルの製法

Fritzsche Co., の D. R. P. 213459 によれば p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステルの 1 分を鹽酸の 3 分及び 1 分の錫によりて還元し之をアルカリ性になし多量のエーテル或はベンゾールと共に振盪したる後溶剤を蒸發濃縮して結晶を析出せしめたり。尙鐵其他の還元剤を使用するも可なり然るに之等の方法は多量の溶剤を必要とし或は金屬を混入し或はプロベジン外の物質を傍生し精製に可成の困難を伴ふものなり。

余はこれ等の困難を除去する有利なる方法とし電解還元法が簡單にして最も適當なるものと思ひアミノ安息香酸エチル製造に於けると同様の電解還元法を應用し極めて容易に p-アミノ安息香酸-n-プロピルエステルを製造するを得たり。

次に電解還元方法の概略を記述せん。

電解装置は素焼圓筒を隔膜とせる通常の装置を使用して實驗を行ふ。

電解液の濃度、電極、電流密度、電解温度等の諸條件の變化に伴ふ瓦斯吸收率及び收得率に及ぼす影響等に關してはアミノ安息香酸エチルの研究に於て其の經過を推測するを得たるを以て之等に關する詳細の實驗を省略し其重要なる條件下に於ける實驗のみを行ふ。

電解條件として陰極に錫板 200 qcm を使用し素焼圓筒を隔膜とし陽極鉛板 250 qcm 陽極液 5% H_2SO_4 200cc を使用す。

陰極液として 5%, 7.5% の HCl 300cc を用ひ p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステル 15g を加へ 38~39° に保持し激しく攪拌しつゝ電流密度 1.5 アンペア/100qcm を以

て計算量の電流を通じたる後陰極液に少量の脱色炭を加へて濾過し之を炭酸ソーダによりて分解する時は p-アミノ安息香酸-n-プロピルエステルの白色結晶を析出す冷水にて洗滌後乾燥す。實驗結果を示せば次の如し。

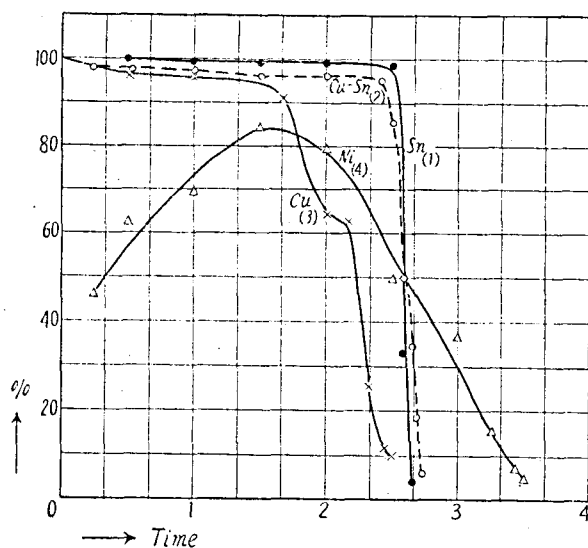
電解液の濃度と電流能率との關係

實驗 番號	電 解 液		電 極		電 流 Amp.	電 壓 Volt	時 間	溫 度	ニトロエ ステル使 用量	アミノエ ステル收 得量	電 流 能 率	原 料 收得率
	陰極液	陽極液	陰 極	陽 極								
1	7.5% HCl 300cc	5% H ₂ SO ₄ 200cc	Sn 200qcm	Pb板 250qcm	3	3.2	3.9	40°	15 ^g	11.4 ^g	87.6%	89.0%
2	" 300	"	"	"	4	3.5	3.9	39	20	16.0	92.4	93.5
3	5% HCl 300cc	5% H ₂ SO ₄ 200	Sn 200qcm	"	3	3.2	3.9	38	15	10.2	79.0	79.3
4	" 300	200	" 200	" 250	3	3.2	3.9	40	15	11.85	91.0	92.3

上表の如く陰極液の濃度は收得率に大なる影響を認めず。

電極材料と電流能率との關係

(プロピジン)



果次の如し。

次に電極と電流能率との關係に就き實驗を行ふ装置は前實驗と同様素焼圓筒を隔膜とし陰極液 7.5% HCl 300cc を使用す。陰極に錫，銅，ニッケル，錫鍍金せる銅及び錫鍍金せるニッケルを用ひ之に p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステルを加へ激しく攪拌しつゝ計算量の電流を通ず尙實驗中電解槽より發生する瓦斯を測定し之をクーロムメーターの發生瓦斯と比較し瓦斯吸收率を決定したり。實驗結

電極材料と電流能率との關係

實驗 番號	電 極		電 解 液		電 流 Amp.	電 壓 Volt	時 間	溫 度	ニトロ エステル 使用 量	アミノ エステル 收得 量	電 流 能 率 %	原 料 收得率 %	傍生物 質收得 量
	陰 極	陽 極	陰極液	陽極液									
1	Sn 200qcm	Pb 250qcm	7.5% HCl 300cc	5% H ₂ SO ₄ 200cc	3.0	3.1	2.6	39°	10 ^g	7.4 ^g	85.5 [%]	86.2 [%]	0.9 ^g
2	Cu-Sn 200	" 250	" 300	" 200	3.0	3.4	2.6	38	10	7.1	82.0	83.0	0.8
3	Cu. 200	" 250	" 300	" 200	3.0	3.5	2.5	38	10	5.7	68.0	66.3	
4	Ni 200	" 250	" 300	" 200	3.0	3.0	3.5	38	10	4.8	41.5	56.4	3.3
5	Ni-Sn 200	" 250	" 300	" 200	3.0	3.2	3.9	38	15	10.0	77.0	77.8	

上圖の曲線及び表に明なる如く Sn, Cu-Sn 極使用の實驗結果に比し Cu, Ni の場合は瓦斯吸收率, 收得率共に前者に及ばず且つ赤黄色物質を傍生す。

赤黄色傍生物質を脱色炭にて處理しアルコールより再結晶したる後熔融點を測定したるに 100° 附近に於て不明瞭に熔融す。

次に錫極を使用し前實驗と同様條件の下に電流密度を變化して實驗を行ふ結果次の如し。

電流密度と電流能率との關係

實驗 番號	電 極		電 解 液		電 流 Amp.	電 壓 Volt	時 間	溫 度	ニトロ エステル 使用 量	アミノ エステル 收得 量	電 流 能 率 %	原 料 收得率 %
	陰 極	陽 極	陰極液	陽極液								
1	Sn 200qcm	Pb 250qcm	7.5% HCl 300cc	5% H ₂ SO ₄ 200cc	2	2.7	3.9	38°	10 ^g	7.8 ^g	90.0 [%]	91.0 [%]
2	" 200	" 250	" 300	" 200	3	3.2	3.9	40	15	11.8	91.0	92.3
3	" 200	" 250	" 300	" 200	4	3.5	3.9	40	20	16.0	92.4	93.5
4	" 200	" 250	" 300	" 200	5	3.2	3.1	38	20	15.8 ⁺	92.0	92.6
5	" 200	" 250	" 300	" 200	5	3.4	4.7	39	30	23.4	90.0	91.0

上表に明なる如く電流密度の大小により陰極面に析出する錫の形態には多少の變化を認むれども收得率には大なる影響を認めず。

(B) p-アミノ安息香酸-n-ブチルエステル

($\text{NH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$) の製法

p-アミノ安息香酸 n-ブチルエステルは スクロホルム 或はブテジンと命名發賣せらる。

本品は白色結晶性粉末にして冷水には溶解し難きも熱酒精，エーテル，ベンゾール等に可溶，59° に於て熔融し麻酔作用はプロペジンに比し更に強作用を有す。

本品の製法は p-ニトロ安息香酸に過剰の n-ブチルアルコールを加へ脱水劑とし硫酸を添加し或は鹽酸ガスを通じて加熱し生成せられたる p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステルを還元する方法或は p-アミノ安息香酸を n-ブチルアルコールと共に湯浴上に加熱し之に鹽酸ガスを飽和せしめエステル化するにあり。余は前者の方法により實驗を行ふ。

p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステルの製法

p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステルの製造には脱水劑として硫酸を使用せり。

p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステル製造の二、三の實驗結果を示せば次の如し。

p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステルの收得率

實驗 番號	p-ニトロ 安息香酸 使用量	n-ブチル アルコール 使用量	H_2SO_4 使用量	p-ニトロ 安息香酸 殘量	ブチル エステル 收得量	ブチル エステル 收得率	備 考
1	100 ^g	250 ^g	100 ^g	3.0 ^g	97.5 ^g	75.5 [%]	新ラシキ原料ヲ使用。
2	100	210再 40新	加へズ	11.0	111	93.5	210g…(1)實驗ノ母液。 40g新ラシキモノヲ加フ
3	100	200再 50新	加へズ	18.0	98.0	89.0	200g…(2)ノ母液。 50g新ラシキモノヲ加フ
4	100	205再 45新	加へズ	29.0	85.3	90.0	205g…(3)ノ母液。 45g新ラシキモノヲ加フ
	平 均				97.9	87.0	

即ち硫酸を加へざる時は漸次未反應の p-ニトロ安息香酸の量を増加す故に p-ニトロ安息香酸-n-プロピルエステル製造に於けると同様少量の硫酸を補給するを可とす。

p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステルは微に黄色を帶ぶ板狀結晶にして 35° に於て

熔融す。冷水には溶解せず。

p-アミノ安息香酸-n-ブチルエステルの製法

本品は p-ニトロ安息香酸-n-ブチルエステルを錫或は鐵によりて還元する方法及び p-アセチルアミノ安息香酸を n-ブチルアルコールと共に蒸氣浴上に加熱し之に鹽酸ガスを通ずる等⁽⁴⁾其他種々の方法發表せらる。然るに之等の方法は生成物質中に金屬を混入し或は着色し或は收得率の良好ならざる等の困難を伴ふ。

故に余は前述の電解還元方法によりて還元を試みたるに良好なる結果を得たり。

電解装置は素焼圓筒を隔膜となし陽極液に 5% 硫酸 200cc, 陽極に鉛板 250 qcm を陰極に Cu-Sn 200 qcm の板を使用し陰極液として 2.5%, 5%, 7.5% HCl 300cc を使用したる各場合及び 7.5% HCl 300cc を陰極液とし陰極として Sn, Pt, Cu, Cu-Sn (薄), Cu-Sn (厚), Cu-Sn (再使用) を使用したる各場合に就き實驗を行ひ電解槽及びクロムメーターより發生する瓦斯を測定し瓦斯吸收率を決定したり。

結果下表及び下圖の如し。

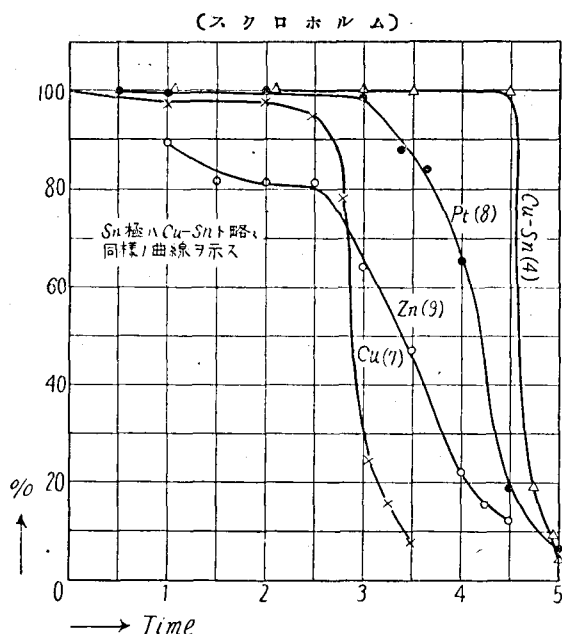
電解液及び電極と電流能率との關係

實驗 番號	電 解 液		電 極		電 流 Amp.	電 壓 Volt	時 間	溫 度	ニトロブ チルエス テル使用 量	アミノブ チルエス テル收得 量	電 流 能 率	原 料 收得率	副生物
	陰極液	陽極液	陰 極	陽 極									
1	2.5% HCl 600cc	2.5% H ₂ SO ₄ 300cc	Cu-Sn 340qcm	Pb 200qcm	5.0	6.~5.	2.9	40°	20 ^g	11.6 ^g	65.0 [%]	65.0 [%]	1.0
2	5% HCl 600	5% H ₂ SO ₄ 300	" 340	" 200	5.0	3.8	3.6	40	25	16.5	75.3	76.3	2.75
3	7.5% HCl 300	5% H ₂ SO ₄ 200	Sn 200	" 250	3.0	3.0	4.8	40	20	15.0	87.0	87.0	少量
4	" 300	" 200	Cu-Sn 厚 200	" 250	3.0	3.0	4.8	40	20	15.2	87.6	88.0	少量
5	" 300	" 200	" 固 再 200	" 250	3.0	3.0	4.8	40	20	14.5	83.0	83.5	1.2
6	" 300	" 200	" 薄 200	" 250	3.0	3.0	4.8	40	20	10.7	61.6	61.5	4.47
7	" 300	" 200	Cu 200	" 250	3.0	3.0	3.5	40	15	8.1	64.0	62.0	3.7
8	" 300	" 200	Pt 50	" 250	1.5	3.2	5.0	40	10	6.1	68.0	70.0	1.7
9	" 300	" 200	Zn 100	" 250	2.0	3.5	4.5	40	10	6.3	58.5	72.5	

(1) (2) の實驗は素焼圓筒の外部を陰極室とせる裝置によりて行ふ。

上表の如く Sn, Cu-Sn (厚く錫鍍金せるもの) を使用したる場合は Cu, Pt 極等に比較

電極材料と電流能率との關係



して好結果を得れども他のニトロエステルの還元に於けるが如く極の種類により收得率に大なる差違を認めず。

Sn, Cu-Sn 以外の極を使用したる實驗に於ては上表の如く赤黄色物質を傍生す。傍生物質は陰極液に溶解し難く結晶として陰極面に附着し或は陰極液中に浮游す且熱時アルコールには容易に溶解するもエーテルに易溶ならず。本物質を脱色炭にて處理しアルコールより再結晶する時は黄赤色の板狀結

晶を析出すクロロホルム、ベンゾールには容易に溶解す 105° に於て熔融し p, p'-アゾオキシ安息香酸デブチルエステルの融點に一致す。

(C) p-アミノ安息香酸-iso-ブチルエステルの

($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 製造

p-アミノ安息香酸-iso-ブチルエステルはチクロホルムと命名して發賣せらる。

本品は白色結晶性粉末にして 65° に於て熔融し其麻酔作用は n-ブチルエステルに比し更に強くエチルエステルの約 4 倍の強作用を有し且アミルエステルの如く刺戟作用を伴はざるが故に治療上價值あるものと稱せらる。

文獻記載の本品の製法次の如し。

即ち p-アミノ安息香酸を iso-ブチルアルコール及び鹽酸によりてエステル化したる後アルカリ性となし之をエーテルにて浸出し再び鹽酸鹽となしたる後濾別分解す。⁽⁶⁾

或は p-ニトロ安息香酸と iso-ブチルアルコールとの混合物を加熱し之に鹽酸ガスを飽和せしめて生成せられたる p-ニトロ安息香酸-iso-ブチルエステルをエーテルに溶解しアルミニウムにて還元し或はニトロエステルをアルコールに溶解し鹽化錫及び鹽酸にて還元する等各種の方法發表せらる。

上記何れの方法によるも精製に相當の困難を伴ふが故に余は前者と同様ニトロエステルの還元に電解法を採用せり。

p-ニトロ安息香酸-iso-ブチルエステルの製法

本品は微に黄色を帶ぶ板狀結晶にして 70° に於て熔融し水には溶解し難きも熱湯には少しく溶解す。

p-ニトロ安息香酸 50 g に iso-ブチルアルコール 250g 局方硫酸 50g を加へ湯浴上に加熱し 97~98° に保持し 3~4 時間攪拌したる後冷却し析出せる結晶を濾別す融點の低きものは炭酸ソーダによりて混入せるニトロ安息香酸を除去し水洗後乾燥秤量す。母液は其儘次の製造に使用す實驗結果を示せば次の如し。

p-ニトロ安息香酸-iso-ブチルエステルの收得率

實 驗 番 號	p-ニトロ 安息香酸 使用量	H ₂ SO ₄ 使用量	iso-ブチル アルコール 使用量	iso-ブチル エステル 收得量	p-ニトロ安 息香酸殘量	收 得 率	備 考
1	50g	50g	250g	58.5g	0.5g	88.0%	新 原 料 (母液中ニ含有サルル) (ガタメニ不良)
2	50	50	250	57.5	0.4	86.3	同 上
3	50	50	250	60.5	1.0	92.5	母液再使用
4	50	加へず	250	63.5	2.0	99.0	同 上
5	50	加へず	250	62.5	2.5	98.0	同 上
	平 均			60.5		92.8	

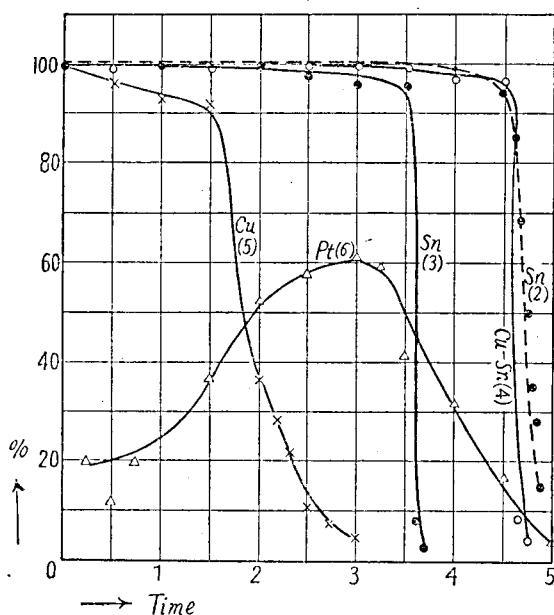
(1) (2) の實驗は生成せるニトロエステルが母液中に含有さるるが故に收得率良好ならず。

p-アミノ安息香酸-iso-ブチルエステルの製法

前述と同様の電解装置を使用し陽極液 5% H₂SO₄ 200cc, 陽極鉛板 250 qcm, 陰極液

電極材料と電流能率との関係

(ナクロホルム)



5%, 7.5% HCl 300cc, 陰極 Sn, Cu, Pt, Fe, Cu-Sn, 等を使用し温度 70° に保持し電流密度 1.5 ~ 2 アンペア/100qcm を以つて攪拌しつつ理論量の電流を通じたる後陰極液を採出し之に計算量より稍々過剰の炭酸ソーダを加へ分解する時はアミノエステルの白色結晶を析出す水洗乾燥後秤量す。

尙電解槽より發生する瓦斯を測定し之をクーロムメーターよりの發生瓦斯と比較し瓦

斯吸收率を決定す。結果上圖及び下表の如し。

電解液及び電極材料と電流能率との關係

實驗 番號	電 極		電 解 液		電 流 Amp.	電 壓 Volt	溫 度	時 間	ニトロイ ソブチル エステル 使用量	アミノイ ソブチル エステル 收得量	電 流 能 率	原 料 收得率	副 生 物 質
	陰 極	陽 極	陰極液	陽極液									
1	Sn 200qcm	Pb 250qcm	5% HCl 300cc	5% H ₂ SO ₄ 200cc	3.0	3.0	70°	4.8	20 ^g	10.8 ^g	62.5 [%]	62.5 [%]	0.5 ^g
2	" 200	" 250	7.5% HCl 300	" 200	3.0	3.0	70	4.8	20	11.2	64.5	64.5	0.3
3	" 200	Pb 250	7.5% HCl 300	5% H ₂ SO ₄ 200	3.0	3.0	69	3.7	15	8.9	67	69	0.1
4	Cu-Sn 200	" 250	" 300	" 200	3.0	3.2	70	4.8	20	10.2	58.5	58.5	0.8
5	Cu 200	" 250	" 300	" 200	3.0	3.0	70	3.0	15	3.8	35.0	29.2	6.9
6	Pt 60	Pt 60	" 300	" 200	2.0	2.8	70	5.0	10	2.1	17.1	23.7	5.1
7	Fe 100	" 100	5% HCl 300	" 200	3.0	3.5	70	3.0	15	4.6	42.6	35.4	6.9

上圖の曲線及び表に示す如く Sn, Cu-Sn 極使用の實驗に於ては通ずる電流がニトロ

エステルを全部アミノエステルに還元するに必要な理論量に達する迄は殆んど 100%の瓦斯吸収率を持続す。併して陰極液は無色透明にして何等傍生物質を認めず。上述の如く陰極液に脱色炭を加へて濾過し濾液を炭酸ソーダにて分解する時は p-アミノ安息香酸-iso-ブチルエステルの白色結晶を析出す水洗乾燥後秤量す。

然るに Cu, Pt, Fe 極等に於ては電流が前記の理論量に達せざる以前に多量の瓦斯を發生し赤黄色物質の多量を傍生す。

赤黄色傍生物質を熱アルコールに溶解し脱色炭を加へて濾過し之を冷却する時は黄赤色の板狀結晶を析出す。

本品は水に溶解し難くクロロホルム、ベンゾールには容易に溶解するもエーテル、アルコールには易溶ならず。

アルコールより再結晶せしめたるものは 137~138° に於て熔融し p, p'-アゾキシ安息香酸ダイソブチルエステルならんと推定さるるも詳細は元素分析を経たる結果に譲る。

結 論

以上の各實驗結果を總括するにニトロトルオールの酸化によるニトロ安息香酸の製法に付き上述の如く電解によるクロム酸の再生法を應用する時はクロム酸溶液は反覆利用し得るを以つて結局電流のみによりニトロ安息香酸を生成し得る結果となり製産費を極めて低廉ならしむるを得べし。

ニトロエステル類の製造に關して本研究に於ては脱水剤に硫酸を使用したるも本彙報第 42 號「アミノ安息香酸エチルの製法」に記述せる如く硫酸を使用する時は生成物質中に多少のニトロ安息香酸を殘留するが故にこれが除去にアルカリを使用せざるべからず。

然るに鹽酸ガスを飽和する方法に於ては殆んどニトロ安息香酸が殘存せざるが故にアルカリによる精製法を省略し得る可能性を有するものと思考す。

次にアミノエステル類の製法に關して考察するに從來の一般製法は屢々述べたるが如くニトロエステルを錫或は鐵によりて還元するか或はアミノ安息香酸と對應するアルコールとの混合物に鹽酸ガスを通じてエステル化するにあり。以上孰れの方法によ

るも生成物質中に金属化合物或は不純物を混入しこれが除去及び精製に相當の困難と手数を伴ふものなり。

然るに上述の如く Sn 或は Cu-Sn を陰極とし HCl を陰極液とする 電解還元方法を採用する時は操作簡單にして生成物質中に金属化合物及び不純物を混入せざるが故に精製極めて簡單にして容易に純品を製造するを得べし。

各項に於て述べたる電解還元の實驗結果を綜合考察するに Sn, Cu-Sn 陰極を使用せる場合は瓦斯吸収率は各實驗共に 100% を表示し且つ傍生物質の生成を認めざるに收得量より 算出せる 電流能率並に收得率は 三者各々其値を異にす。即ち プロペジンは 90~93% をスクロホルムは 86~88% を得たるにチクロホルムに於ては 65~68% を得るに過ぎず。

次に傍生物質の生成を伴ふ Cu, Pt, Ni, Zn 極等に就きても略同様の現象を表はす。尙 Sn, Cu-Sn 極は何れのエステルに於ても瓦斯吸収率は 100% を表すに拘らず Cu, Pt, Ni, Zn 極に於ては原料の變化により各々相異なる瓦斯吸収率を示す。(第1, 第2, 第3 圖曲線参照)

以上の瓦斯吸収率と收得量との關係, 電極材料と生成物質との關係等に関しては研究續行中なるを以つて後日詳論する事あるべし。

本化合物類の工業的製造に於ては本號「アミノ安息香酸エチルの電解的製法に就て」(補遺)の報文中に詳述せる錫鍍金を施せる銅電解槽を陰極とせる電解装置によりて電極及び電解液を反覆使用して製造する時は化學方法に比し生産費を低減せしめ且容易にアミノエステルの純品を製造するを得べし。

昭和九年一月

引用文献

- (1) Deut. Med. Wochschr., 34. 2310 (1908)
- (2) Jour. Am. Chem. Soc., 48. 1758-70 (1926)
- (3) J. Pharmacol., 13. 429 (1919)
- (4) Jour. Am. Chem. Soc., 43. 1320 (1921)
- (5) Fritzsche Co., D. R. P. 213459
- (6) 本藥報 第42號
- (7) Friedr. Bayer Co., D. R. P. 218389

Bulletin

of

The Imperial Hygienic Laboratories.

Abstracts from Original Papers.

1. On the constituents of Sapucainha Oil. By T. Kariyone and Y. Hasegawa.

Sapucainha Oil is obtained from the seeds of *Carpotroche brasiliensis*, Endl. (Flacourtiaceae), a plant indigenous to Brazil. The constants of oil, examined by the authors, are as follows: d_{20}^{20} 0.9503, mp. 22°, freezing point 13~15°, $[\alpha]_D^{20} + 54.20^\circ$ ($c=5$, in chloroform), acid value 17, saponification value 195, iodine value 101.

On saponification, a small quantity of crystalline phytosterol, melting at 121° is obtained. The constants of crude fatty acid is as follows: mp. 43°, $[\alpha]_D^{20} + 56.4^\circ$ ($c=0.4136$, in chloroform), acid value 214, iodine value 109. The crude acid is recrystallised repeatedly with 70 % alcohol and so, pure chaulmoogric acid is obtained. mp. 68°, $[\alpha]_D^{20} + 62.9^\circ$, acid value 199.4 (calcul. for $C_{18}H_{32}O_2$, 201.4), iodine value 22.9 (calcul. 90.6) Anal. Found: C % 77.03, 77.23, H % 11.51, 11.11. $C_{18}H_{32}O_2$ requires C % 77.06, H % 11.51. Chaulmoogric acid amide, mp. 102°, $[\alpha]_D^{15} + 61.9^\circ$ ($c=5$, in chloroform). (Found: N % 5.35, 5.18. $C_{18}H_{31}NO$ requires 5.02). The other liquor of the chaulmoogric acid is distilled and concentrated to about 2/3 of the original volume and cooled. The crude acid thus obtained, is dissolved in 90 % alcohol and added with alcoholic solution of lead acetate. The filtrate is acidified and the separated acid is recrystallised from 70 % alcohol. Thus, hydnocarpic acid is obtained. mp. 58°, $[\alpha]_D^{20} + 64.5^\circ$, acid value 211.4 (calcul. 222.5), iodine value 97.1 (calcul. 100.7). Anal. Found: C % 76.33, H % 11.09. $C_{16}H_{28}O_2$ requires C % 76.20, H % 11.10. Hydnocarpic acid amide, mp. 105~106°, $[\alpha]_D^{15} 61.4^\circ$. (Found: N % 5.74. $C_{16}H_{27}NO$ requires 5.58).

2. On the electrolytic manufacture of Ca-gluconate from dextrose, cane sugar and molasses. (supplement). By C. Fujioka and S. Yuasa.

By the electrolytic oxidation of chemically pure dextrose dissolved in the mother liquor from the preceding crystallization, Ca-gluconate was prepared in yield of 93%

of electricity and by natural cooling of the electrolyte it was crystallized in 67 % crystallization-efficiency, and 90 % of which was actually weighed after filtering and washing.

Adding together the increment by utilizing the mother liquor as electrolyte, the final yield increased to 75 % of electricity and 75.8 % of material.

After 10 repetitions of utilizing the mother liquor, the final crystallization was carried out by adding methanol, and the averaged yield throughout the experiments was summed up to 76~78 % current- and material-efficiencies.

In the case of technical dextrose treated as in the above, Ca-gluconate was prepared in 87 % current-efficiency, crystallized in 54 % crystallization-efficiency and lost by 10 % in filtering. Adding the increment by utilizing the mother liquor, the ultimate yield amounted to 60~62 % current- and material-efficiencies.

In the cases of sucrose and molasses, being inverted with small amount of Br_2 and then electrolysed as before, the current-efficiencies were almost similarly 86 %, but by natural cooling the former gave 70 % crystallization efficiency while the latter 59 % only. Being lost by 10 % in washing, the actual yield in the former was reduced to 57 % of electricity and in the latter to 44.6 %. And therefore it was proved that the actual merits of taking cane sugar and molasses as raw materials in manufacturing Ca-gluconate depend principally on the utilization of the mother liquor from Ca-gluconate, namely on the utilization or recovery of fruit sugar remaining unoxidised.

3. On the derivatives of antipyrine. (I.) On the preparation of 4-formylamino-antipyrine. By *T. Kondo and N. Kikuchi*.

4. On the preparation of phenyl-mercury-nitrate, and its utility as disinfectant. I. By *Y. Tanaka, A. Akiba, K. Hayashi and N. Kyoda*.

5. On the so-called petroleum-treatment of tuberculosis. By *M. Itow, E. Ichinokura and B. O.*

6. Über die Darstellung von dem Phenacetin. (IV) Nochmals über die Herstellung des p-Nitrophenetols aus p-Nitrochlorbenzol. Von *S. Aoyama und K. Nanai*.

In der III. Mitt. (S. Aoyama, K. Nanai und I. Morita: diese Berichte **42**, 11 (1933)) haben Verf. bezüglich des im Thema bezeichneten Gegenstandes unter den bisher bekannten Verfahren besonders auf D. R. P. 453429 mit der Bemerkung hinge-

wiesen, dass sich danach kein *p,p'*-Dichlorazoxybenzol bildet, ausserdem die Reaktionszeit eine kurze ist, somit dieses Verfahren gegen bisherige besser ist, aber der Reinheitsgrad und die Ausbeute des Fabrikats etwas zu wünschen übrig lassen und haben bei dieser Gelegenheit mitgeteilt, dass sie eine viel vorzüglichere Methode gefunden haben. Sie fanden nämlich, dass als Katalysatoren die Salze, Oxyde, Peroxyde etc. von Nickel, Kobalt, Thorium, Vanadin, Molybdän, Eisen, Blei und Mangan etc. wirksam sind und für technische Zwecke darunter das Gemisch von Manganperoxyd und Kobaltoxyd am geeignetsten ist.

In dieser Mitteilung haben Verff. unter Benutzung dieses Katalysators den Fall untersucht, wo sie die Reaktion unter gewöhnlichem Druck mit mehr als 1 Mol Aetzalkali vor sich geben liessen.

Die Herstellung des *p*-Nitrophenetol (I) aus *p*-Nitrochlorbenzol ist im Vergleich zur Darstellung des *o*-Nitroanisol aus *o*-Nitrochlorbenzol ziemlich schwer und die drei Faktoren, nämlich Aetzalkalimenge, Konzentration und Menge des Alkohols, stehen mit einander innerhalb gewisser Grenze in Beziehung und sobald die Grenze eines dieser Faktoren überschritten wird, bildet sich sofort Dichlorazoxybenzol (II). Durch Verwendung der genannten Katalysators der Verff. konnte indessen jene Grenze sehr erweitert werden und zwar in dem Grade, dass derselbe technisch mit Erfolg gebraucht werden konnte, aber zwischen Katalysatormenge und Bildung der Verbindung (II) besteht noch eine gewisse Beziehung und gänzlich konnte das Auftreten der Verbindung (II) nicht verhütet werden.

Die Gebrauchsmengen des Katalysators wird durch die Konzentration des Alkohols stark beeinflusst und auch die des Alkali und des Alkohols stehen im Zusammenhang.

Wenn nämlich die Konzentration des Alkohols unter 80 % ist, so ist die Konzentration des Alkali (NaOH) im Alkohol etwa unter 4 % und nur wenn weniger als 2.2 Mol. dieser Lösung gebraucht werden, genügen 10% des Katalysators für *p*-Nitrochlorbenzol. Wenn aber die Alkalimenge auf 2.7 Mol. steigt, so sind 25 % des Katalysators erforderlich. Bei Verwendung von über 80 %-igem Alkohol nimmt plötzlich die Bildung der Verbindung (II) zu und 100 % des Katalysators werden dann nötig.

Das Mehr oder Weniger an gebrauchtem Katalysator beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht und der Zusatz von Kupfer- und Eisenpulver vermag die Reaktion ebensowenig zu fördern. Auch wird diese Reaktion durch Glycerin und Natriumacetat keineswegs beeinflusst. Zwar sagt Richardson (Soc. 1926, 622), dass die Essigsäuregegenwart die Bildung der Verbindung (II) veranlasst, aber des Katalysator der Verff. scheint auch eine derartige Nebenreaktion zu verhindern.

Auch wurde von Verff. bemerkt, dass ihr Katalysator wiederholt verwendet werden kann.

Die Ätzalkalimenge hat einen nahen Zusammenhang mit dem Reinheitsgrad des *p*-Nitrophenetol (I) und bis zu etwa 1.7 Mol. wird der Reinheitsgrad rasch erhöht, aber bei Verwendung von mehr Alkali steigt der Reinheitsgrad nicht derart schnell. Dagegen werden die Ausbeuten des *p*-Nitrophenetol (I) und des *p*-Nitrophenol (III) fast gradlinig verändert und zwar unter den oben erwähnten drei Bedingungen am raschesten. I nimmt mit der Vermehrung der Alkalimenge ab, während III zunimmt.

Fig. 1.

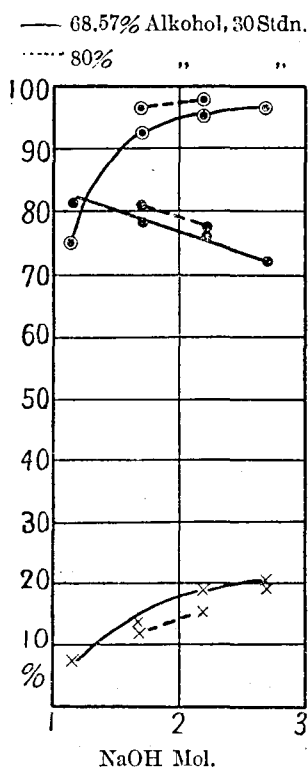
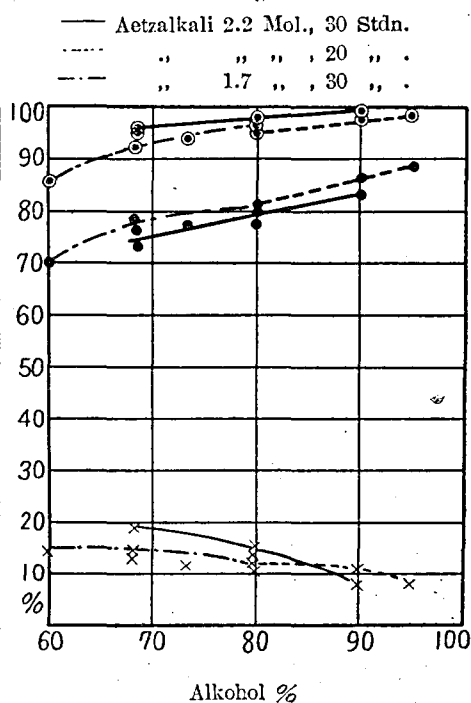


Fig. 2.

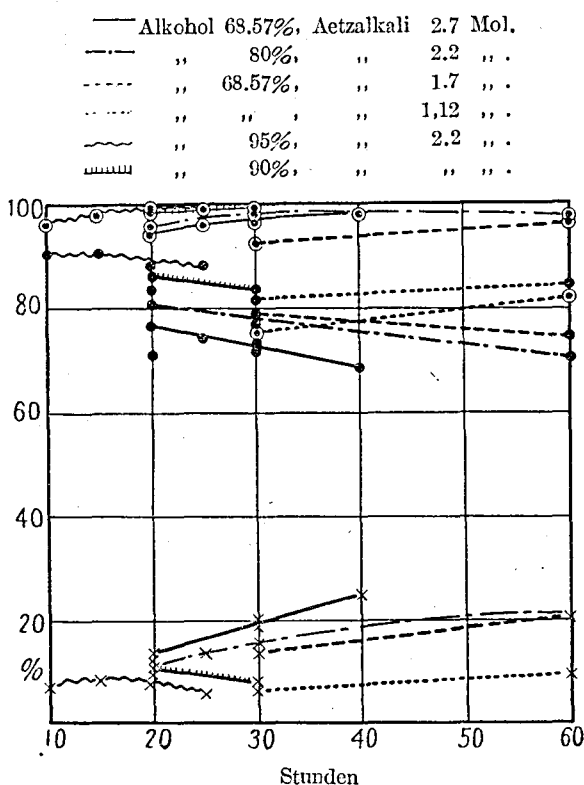


(Vergl. Figur 1. In derselben wird der Reinheitsgrad des *p*-Nitrophenetol mit dem Zeichen $\odot$ bezeichnet. $\bullet$ bedeutet die Ausbeute des *p*-Nitrophenetol. $\times$ bedeutet die Ausbeute des *p*-Nitrophenol.) Der Reinheitsgrad wurde durch Bestimmung des Erstarrungspunktes festgestellt. (Vergl. S. Aoyama und C. Tashiro: diese Berichte **42**, 10 (1933)). Das Verhältnis zwischen der Ausbeute von I und III Alkoholkonzentration ist gerade dem Verhältnis zwischen der gebrauchten Alkalimenge und der Reaktionsdauer entgegengesetzt. Mit steigender Alkoholkonzentration nimmt I allmählich zu,

während III allmählich abnimmt. Der Reinheitsgrad steigt allmählich an (Vergl. Figur 2). Die Länge der Reaktionszeit hat auf Reinheitsgrad von I keinen grossen Einfluss von einem gewissen Zeitpunkt an. Aber das Verhältnis gegenüber der Ausbeute von I und III ist genau wie das des Alkalis. (Vergl. Figur 3).

Die wichtigste Bedingung ist nämlich die Konzentration des Alkohols. Durch Verwendung hochkonzentrierten Alkohols kann man an Alkalimenge und Reaktionsdauer sparen. Aber bei Verwendung eines Alkohols mit niedriger Konzentration muss man die Alkalimenge erhöhen und die Erhitzungsdauer verlängern. So kann z.

Fig. 3.



B. die Reaktionszeit um etwa die Hälfte abkürzen, wenn man 96 % Alkohol anstatt 68.57 % Alkohol gebraucht. Etwa 80 % genügen als Aetzalkalimenge.

Der nach dem Verfahren der Verff. erzielte Reinheitsgrad der Verbindung I hat im Maximum 99.1 % (Erstarrungspunkt 56.9°) erreicht. Im folgenden sei ein Beispiel angegeben, wo ein Reinheitsgrad der Verbindung I von 98.2 % (Erstarrungspunkt 56.35°) erreicht wurde;

200 g *p*-Nitrochlorbenzol, 110 g NaOH, 3.08 l 95 % Alkohol, 200 g Mangan-

peroxyd und 2 g Kobaltoxyd wurden unter Umrühren 15 Stunden lang gekocht, dann abfiltriert, erst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen und dem Filtrat nach dem Erkalten Säure zugefügt und neutralisiert. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand der Kälte ausgesetzt, die abgeschiedene Verbindung gut mit Wasser ausgewaschen und das Natriumsalz der Verbindung III entfernt. Durch Einengen des Filtrats wurde das Natriumsalz von III isoliert. Die Ausbeute der so erhaltenen Verbindung I beträgt 90.48 % (der berechneten Menge) und der Verbindung III 8.65%.

Setzt man beim Auswaschen der Verbindung I mit Wasser dem zuerst erhaltenen Filtrate eine gewisse Menge des nachher erhaltenen Waschwassers zu, so kann man ohne zu verdampfen in guter Ausbeute *p*-Nitrophenolnatrium zur Abscheidung bringen. (Ausbeute von III beträgt 6.42 % der berechneten Menge.)

Das so erhaltene Natriumsalz bildet hellgelbe Kristalle und die daraus in Freiheit gesetzte Verbindung III ist weisslich.

7. On the preparation of *p*-aminobenzoic ethylester by the electrolytic method (supplement). By G. Kawada.

In the previous reports¹⁾ the author has described that the pure *p*-aminobenzoic ethylester is produced by the reduction of *p*-nitrobenzoic ethylester by employing dilute hydrochloric acid as catholyte and tin as cathode. But in this process the tin cathode acting as catalyser is changed into the crystal form on the surface of its own and so the cathode can not be employed repeatedly.

The author has devised the electrolytic apparatus, which consist of the tin plated copper electrolytic cell as cathode and the agitater through the center of porous diaphragm.

Very satisfactory results are obtained by employing this apparatus.

After electrolysis tin crystals which deposited on the cathode are adhered closely by melting, and the *p*-aminobenzoic ethylester contained in the catholyte is precipitated by cooling as hydrochloric acid salts. Thus the electrode and electrolyte are both utilised repeatedly.

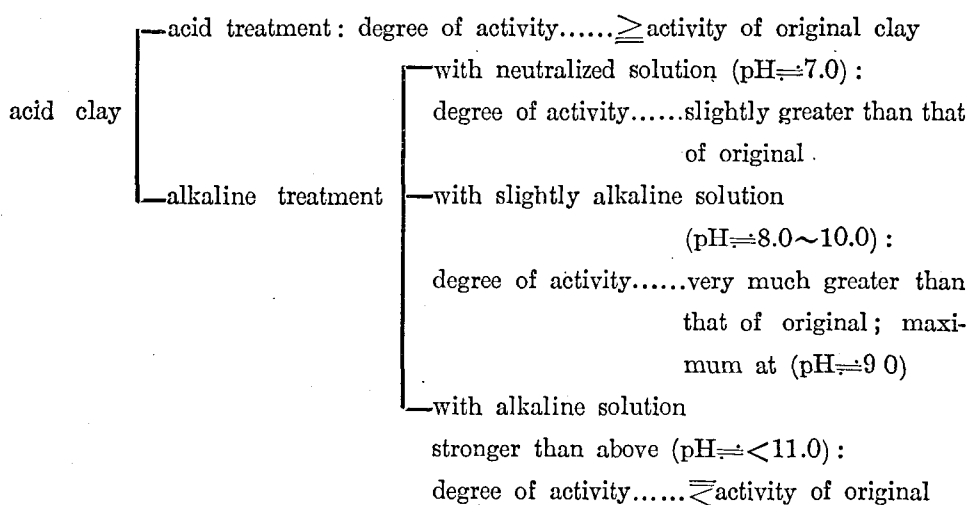
8. A study of active clay (I.) On the activation of acid clay. By Y. Katsuda and M. Kobayashi.

It has been believed that acid clay can only be activated by certain acid treatment and never by an alkaline treatment.

1) This bulletin 42.

But the bentonite produced near Yamamoto-mura, Minami-Murayama-gun, Yamagata-ken, in spite of its slight alkaline reaction to the indicators, is much greater in its activity when compared to acid clay. However, there seems to be no fundamental difference chemically between this bentonite, an alkaline clay, and acid clay. So, with the idea that these two kinds of active clay might become interchangeable when properly treated, we carried out our experiment.

We treated several kinds of acid clay with acid and alkaline solutions in their various concentration, and measured their degrees of activity; the following are the results.



sand. Filtrate the upper part of the mixture, separated by decantation from the lower part, by means a piece of thick cloth, so as to be sure to remove the remaining impurities as much as possible. The colloidal clay particles in the filtrate thus prepared are so minutely dispersed that no filtration apparatus nor centrifugal machine is capable of their complete separation from the mother liquid. The method of separation employed in this experiment is as follows.

The filtrate is put into a large porcelain dish and is evaporated at $80\sim 90^{\circ}$ under an electric fan until it reaches a semi-liquid state which resembles starch paste. Put it on a porous plate, heat to dryness at $70\sim 80^{\circ}$, and crash it into fine powder. It should be kept in mind that although the clay powder thus activated still contains about 15% of water (water which is given out at 120°) nothing is gained from dehydration by further heating except it weakens greatly the degree of activity.

The degree of activity of the clay so prepared is twice or three times greater than that of acid clay or of clay activated by acid treatment.

The following points should be remembered when this preparation is used as an adsorbent for practical application.

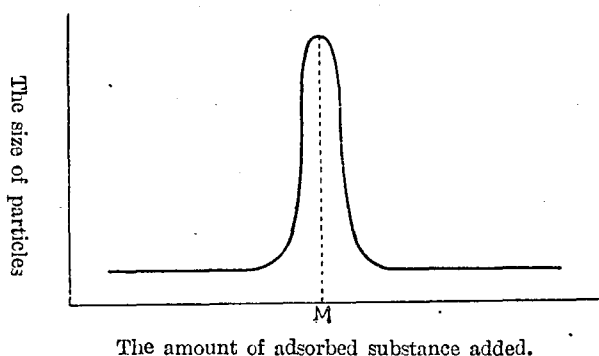
When put into a great quantity of water all at once, it forms lumps and weakens its activity. In order to avoid it and make it into smooth liquid, water should be added little by little and be stirred into thick semi-liquid: then it is ready for practical use.

When put into a liquid containing some adsorbed substance with the purpose of adsorbing it, this preparation tends to form colloidal solution and becomes hard to be separated from mother liquid if proper care is not taken as to its amount added. The amount is determined, taking into account the properties given below.

If we observe the change which takes place when the adsorbed substance is added to this colloidal clay solution, we note that with the increase in the amount of the added substance, the particles of clay grow larger and larger until they reach a certain maximum size, much greater than the particles of ordinary acid clay. After this maximum in their size is reached, the particles grow smaller and smaller until they return to their original size with the excess of the added substance.

The change in size of the colloidal clay particle with the various amount of adsorbed substance is graphically shown below.

M represents the amount of adsorbed substance when adsorption phenomenon between clay particles and adsorbed substance has reached the saturated state. For instance, in the case of a coloring material M represents the amount which colors the mother liquid faintly.



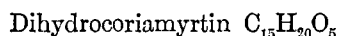
If we keep the above fact in mind, the proper amount of the clay necessary as an adsorbing material for practical use is easily determined.

9. Ueber die Bestandteile von *Coriaria japonica* A. Gray (IV). Von T. Kariyone und K. Kashiwagi.

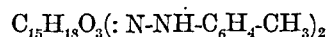
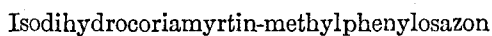
Vor einiger Zeit haben Kariyone und Sato (Journ. Pharm. Soc. Japan **51**, 988. 1931; C. **1932**, 1913) gezeigt, dass das Coriamyrtin, obwohl es beim Kochen mit Säuren eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz gibt, kein Glucosid ist.

Nun haben wir bei der katalytischen Reduktion des Coriamyrtins ein Dihydroderivat erhalten, das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in ein Isomeres (Iso-dihydrocoriamyrtin) übergeht. Das letzteres gibt ein krystallinisches Methylphenylosazon vom Schmp. 202~203°. Hieraus lässt es sich vermuten, dass sich im Iso-dihydrocoriamyrtin-Molekül die Gruppierung-CHOH-CO- oder -CHOH-CHO befindet.

Genau so wie Picrotoxinin, Coriamyrtin und Dihydrocoriamyrtin, beim Behandeln mit Alkali, spalten Aceton ab. Halogen addiert dem Coriamyrtin nicht, sondern substituiert ein Atom Wasserstoff. Das Substitutionsprodukt, durch Behandeln mit Zinkstaub, regeneriert Coriamyrtin.



Farblose Nadeln vom Schmp. 255.5°. $[\alpha]_D^{25} = +25.23^\circ$ in Chloroform. Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ C% 64.30 H% 7.10 Gef. C% 64.22 H% 7.38. Es gibt Ribansche Farbenreaktion von Coriamyrtin durch Jodwasserstoffsäure nicht.



Es entsteht durch Erwärmen der Eisessiglösung von Iso-dihydrocoriamyrtin und Methylphenylhydrazin. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 202~203°. Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4$ C% 71.55 N% 11.52. Gef. C% 71.22, 71.26 H% 6.73, 6.84 N% 11.53.

Chlorcoriamyrtin $C_{15}H_{17}ClO_5$

Es wird durch Einleiten vom Chlorgase in alkoholischer Lösung von Coriamyrtin erhalten. Weisse Prismen vom Schmp. $204\sim 205^\circ$. Ber. für $C_{15}H_{17}ClO_5$ Cl% 11.34 Gef. 11.18.

10. On the cultivation of *Mentha piperita* L. By *T. Kariyone, E. Wakabayashi, M. Kanno and Y. Usui.*

11. On the electrolytic manufacture of Ca-gluconate from starch. I. (On the saccharification of starch by gluconic acid). By *C. Fujioka and M. Yabe.*

With an idea that starch might be taken as crude material in the manufacture of Ca-gluconate by electrolytic method and furthermore the mother liquor from Ca-gluconate should be utilized repeatedly as described in the preceding report, we have studied first the saccharification of starch with the mother liquor acidified with a suitable quantity of oxalic acid; the mother-liquor thus acidified contains gluconic acid mainly and has a dissociation constant of 3.85×10^{-4} at 18° and various pH-values corresponding to the amount of oxalic acid used and that of Ca-gluconate remaining undecomposed.

And it has been found possible to bestow the mother liquor with pH value of 1.2 or less by using sufficient oxalic acid to combine with nearly all Ca in it.

We have studied its saccharifying velocity and verified that a known formula $\frac{dx}{dt} = k_1 (k_2 - x)$ may be also applicable in our case except that k_2 represents a certain constant value concerning to the amount of dextrose a which should be present after complete saccharification; the relation between k_2 and a is expressed as follows within the limits between $3.1 \sim 10.56 \times 10^{-3} \text{ mol/5}^\circ$ of a -value.

$$k_2 = 1.019 a - (0.1211 a)^2 + (0.0545 a)^3$$

From this experimental formula, we may calculate out k_2 by determining a and foreknow the maximum amount of dextrose (or mixed with some maltose) to be obtained and also the maximum saccharifying efficiency which, in our case where the dextrose of about 1 mol/L is required for the electrolytic oxidation, never exceeds over 95%. Practically we must acquiesce in 85% or less.

12. On the stabilization of the solution of hydrogenperoxide. II. By *T. Kondo and J. Eguchi.*

13. On the preparation of hydrastinine. (VI.) Preparation of hydrastinine from berberine. By *Y. Tanaka and M. Kamiya*.

14. On the preparation of hydrastinine. (VII.) Preparation of 3-methyl-norhydrastinine. By *Y. Tanaka and T. Midzuno*.

15. Comparative pharmacological studies on the various arsenobenzene-preparations. (II.) By *M. Itow, E. Ichinokura and B. O.*

16. Über die Darstellung von dem Phenacetin. (V.) Schmelzpunkts- und Erstarrungspunktskurven des *p*-Phenetidin mit *p*-Chloranilin. Von *S. Aoyama, J. Eguchi und C. Tashiro*.

In dem aus *p*-Nitrochlorbenzol dargestellten *p*-Nitrophenetol sind geringe Verunreinigungen durch *p*-Nitrochlorbenzol unvermeidlich. Daher enthält auch das durch Reduktion eines derart erhaltenen *p*-Nitrophenetols resultierende *p*-Phenetidin auch *p*-Chloranilin. Zur Bestimmung desselben wurde die im Thema angegebene Kurve studiert. Hierbei wurde der Apparat von Beckmann gebraucht und damit keine Feuchtigkeit in den Apparat eindrang, wurden das Glasröhrchen, worin sich der Rührer auf und nieder bewegen lässt, und der Rührer mittels eines dünnwandigen Gummischlauchs verbunden. Bei Bestimmungen unter 0° wurde Alkohol für das Kühlgefäss benutzt, welches noch äusserlich durch passende Mengen Kohlensäureschnee abgekühlt wurde.

Für diese Bestimmungen wurden 2 Arten von *p*-Phenetidin verwendet, nämlich

- 1) das durch Reduktion des *p*-Nitrophenol (aus Phenol als Ausgangsmaterial) mittels Eisen und Salzsäure erhaltene, über das Sulfat gereinigte Produkt;
- 2) das durch Zersetzung mit alkoholischer Salzsäure aus Phenacetin—erhalten durch Acetylierung des *p*-Phenetidin und anschliessende Reinigung aus Alkohol—resultierende Produkt.

Beide Arten *p*-Phenetidin wurden dann zweimaliger Destillation unterworfen. (K_p , 119~120°).

p-Chloranilin wurde dadurch gewonnen, dass *p*-Nitrochlorbenzol in der gleichen Weise reduziert, das Produkt über das Sulfat gereinigt, dann in alkalischer Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Das Destillat wurde aus Alkohol umkristallisiert und dann in der Wasserstoffatmosphäre im Ölbad von 110° getrocknet.

Das nach obigen Methoden gereinigte *p*-Phenetidin zeigt in beiden Fällen den Schmelzpunkt 4.5°. Nach verschiedenen Untersuchungen über die Ausscheidung der

Kristalle scheinen α -Form und β -Form nicht zu existieren. Das mit 10% Wasser versetzte *p*-Phenetidin hat den Schmelzpunkt 2.55° , sodass der von Schneider angegebene Schmelzpunkt 2.4° wahrscheinlich der eines wasserhaltigen Produkts war. *p*-Phenetidin kristallisiert nicht, wenn es nicht unterkühlt wird, sodass auch dessen Erstarrungspunkt nicht exakt ist.

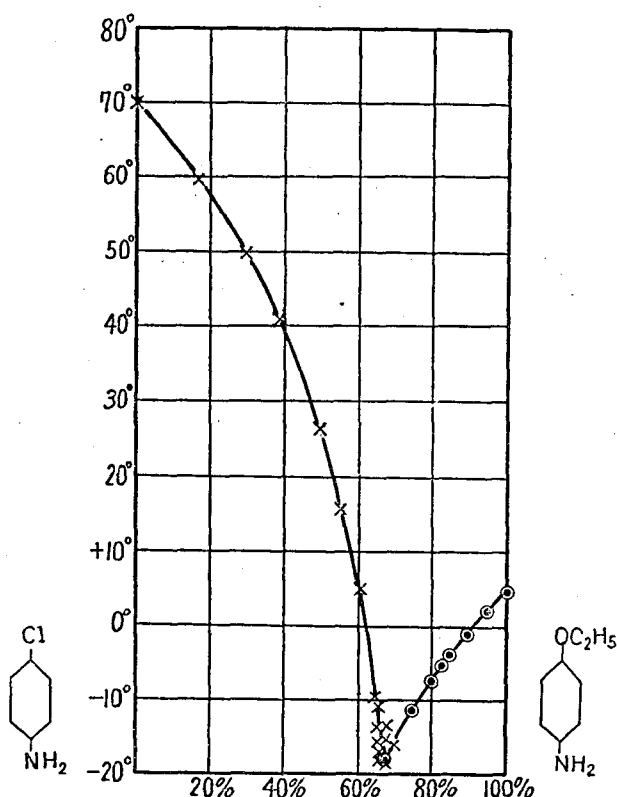
Der Schmelzpunkt des *p*-Chloranilin war 70.15° und sein Erstarrungspunkt 69.9° , sodass diese erhaltenen Zahlen mit Literaturangaben übereinstimmten.

Von Mischungen beider Verbindungen zeigt nur diejenige mit grossem Gehalt an *p*-Phenetidin, nämlich mit 75~100% *p*-Phenetidin, einen Schmelzpunkt, während Mischungen mit geringerem Gehalt nur den Erstarrungspunkt deutlich zeigten. Bei den Mischungen mit 65~75% *p*-Phenetidin war die Bestimmung sehr erschwert. Die Kristalle der Mischung mit unter 70% *p*-Phenetidin übersteigen bei weitem den Erstarrungspunkt, aber sie werden nicht klar.

Möglicherweise mag eine β -Kristallform des *p*-Chloranilin existieren, aber diesmal möchten sich Verff. diesbezügliche Untersuchung vorbehalten.

Die Resultate der Bestimmungen und die daraufhin gemachten Kurven sind wie folgt. Unter diesen Kurven bezeichnet die mit $\odot$ den Schmelzpunkt, die mit $\times$ den Erstarrungspunkt. Kontrollversuche waren nicht nötig wegen der Eigenschaft, dass nur einer derselben deutlich bestimmbar war. Der eutektische Punkt lag bei einem Gehalt von etwa 67.5% *p*-Phenetidin und der Erstarrungspunkt lag etwa bei -19° .

		Schmelzpunkt (korr.)	Transparenzpunkt (korr.)	Erstarrungspunkt (korr.)
<i>p</i> -Phenetidin	100%	4.5° 4.5° (durchschnittlich)		
	44.91%	$+2.05^\circ, +2.0^\circ (+2.03^\circ)$		
	89.62%	$-1.15^\circ, -1.2^\circ (-1.18^\circ)$		
	84.77%	$-4^\circ, -4^\circ (-4^\circ)$		
	83.00%	$-5.4^\circ, -5.2^\circ (-5.3^\circ)$		-12.8°
	80.00%	$-7.4^\circ, -7.3^\circ (-7.35^\circ)$		$-16.1^\circ, -13.1^\circ$
	75.00%	$-11.6^\circ, -11.4^\circ (-11.5^\circ)$		$-16.2^\circ, -24.5^\circ$
	70.00%		noch nicht klar bei 6°	$-14.3^\circ, -15.4^\circ, -18.9^\circ$
	68.00%		noch nicht klar bei 6°	$-16.8^\circ, -16.7^\circ,$
	67.00%			$-10.9^\circ, -13.9^\circ, -17.9^\circ$
	66.00%		noch nicht klar bei $+9.80^\circ$	$-15.7^\circ, -17.1^\circ$
	64.96%		$+20.77^\circ$	-9.5°
	60.21%		$+27.7^\circ$	$+4.9^\circ, +4.9^\circ$
	54.91%		33.1°	15.4°
	50.04%		37°	$27^\circ, 26.9^\circ$
	39.22%		47.3°	$41.7^\circ, 40.9^\circ$
	29.89%		54°	$49.9^\circ, 49.6^\circ$
<i>p</i> -Chloranilin	17.21%		62.05°	$59.9^\circ, 59.7^\circ$
	100%	70.15°	70.45°	69.8°



17. Über die Darstellung von dem Phenacetin (VI.) Über die Reinheit des aus p-Nitrochlorbenzol hergestellten p-Nitrophenetol, p-Phenetidin und Phenacetin sowie über die Reinigung des p-Nitrophenetol und p-Phenetidin. Von S. Aoyama, J. Eguchi und C. Tashiro.

Das aus p-Nitrochlorbenzol erhaltene p-Nitrophenetol (Vgl. IV. Mitt. in dieser Berichte) enthält geringe Mengen p-Nitrochlorbenzol als Verunreinigung. Als Verff. untersuchten, von welchem Reinheitsgrad bei der Verwendung eines solchen Rohprodukts p-Nitrophenetol sein muss, damit bei der Fabrikation des Phenacetin ein mit der Pharmacopoea japonica V übereinstimmendes Präparat erzielt wird, fanden sie, dass dazu ein Reinheitsgrad des p-Nitrophenetol von über 98% erforderlich ist. Ein so hergestelltes Phenacetin hat den Schmelzpunkt von über 134.5° und enthält kein

Chlor; das Präparat stimmt mit der Pharmacopoea japonica V überein. Durch Umkristallisieren des Phenacetin aus Benzol kann man seinen Schmelzpunkt höchstens um 0.5° erhöhen.

Was die Reinigung des p-Nitrophenetol anbetrifft, so sind zur Erzielung eines

Materials von hohem Reinheitsgrad Umkristallisation und Wasserdampfdestillation zweckmässig. Zur Reinigung eines Materials von niedrigerem Reinheitsgrad genügt die thermische Trennung nach Watanabe (T. Watanabe: Jour. Chem. Soc. Japan **1926** 132). Für technisches Reinigungsverfahren empfehlen Verff. die abwechselnde Verwendung der Wasserdampfdestillation und der thermischen Trennung.

Als *p*-Nitrophenetol verschiedener Reinheitsgrade reduziert, die Schmelzpunkte des erhaltenen *p*-Phenetidin und der Reinheitsgrad nach der Schmelzpunktskurve des *p*-Phenetidin und *p*-Chloranilin (Vgl. V. Mitt. in dieser Berichte) bestimmt wurden, ergab sich, dass *p*-Phenetidin und dessen Ausgangsmaterial, nämlich *p*-Nitrophenetol im grossen und ganzen den gleichen Reinheitsgrad besitzen.

Der Reinheitsgrad des *p*-Nitrophenetol wurde durch Bestimmung seiner Erstarrungskurve (S. Aoyama und C. Tashiro: dieser Berichte **42**, 10 (1933)) festgestellt.

Als *p*-Phenetidin unter vermindertem Druck fraktioniert wurde, konnten dessen Schmelzpunkt um 0.8° erhöht werden; dazu betrug die Ausbeute des gereinigten Produkts etwa 77%. Aus diesem Grunde ist für die Phenacetinfabrikation eine Reinigung des *p*-Nitrophenetol vorteilhafter.

18. Über die Darstellung von dem Guajakol. (II.) Über Herstellung des *o*-Nitroanisol aus *o*-Nitrochlorbenzol. Von S. Aoyama und I. Morita.

Verff. haben die Herstellung des *o*-Nitroanisol aus *o*-Nitrochlorbenzol unter gewöhnlichem Druck und unter Druckanwendung studiert. Der Reinheitsgrad des entstandenen *o*-Nitroanisol gründet sich auf die von Watanabe hergestellte Schmelzpunktskurve des *o*-Nitrochlorbenzol und *o*-Nitroanisol (Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **1924**, 1310).

Im allgemeinen ist die Herstellung dieser Verbindung leichter als die des *p*-Nitrophenetol aus *p*-Nitrochlorbenzol. (Vgl. S. Aoyama und K. Nanai: dieser Berichte.)

Wird die Reaktion unter gewöhnlichem Druck vorgenommen, so bilden sich, wenn kein Katalysator gebraucht wird, infolge der langen Reaktionsdauer beträchtliche Mengen Dichlorazoxybenzol (I), sodass die Ausbeute des *o*-Nitroanisol (II) abnimmt. Wendet man den Katalysator des D. R. P. 453429 (Kupferchlorür + Glycerin) oder den der Verff. (Aoyama u. Nanai; loc. cit.) (Manganperoxyd + Kobaltoxyd) an, so kann die Bildung der Verbindung I verhütet werden und zwar hat der Katalysator der Verff. in dieser Hinsicht gute Resultate gezeigt.

Unter Druckanwendung ist kein Katalysator nötig. Die Methode von Schwyzer (Die Fabrikation pharmaceutischer und chemisch-technischer Produkte) ist gut. Verff. haben die Bedingungen weiter modifiziert und den Reaktionsverlauf nach dieser Methode

wie nach der Methode unter gewöhnlichem Druck studiert.

Bei hoher Konzentration des Ätzalkali im Methanol ist die Reaktionsgeschwindigkeit grösser als bei niedriger Konzentration, sodass der Reinheitsgrad der Verbindung II dadurch erhöht wird; aber ihre Ausbeute nimmt ab, während die des *o*-Nitrophenol (III) zunimmt. Überdies ist beim 70% Methanol der Unterschied nicht bemerkenswert, während bei hoher Konzentration (90%) derselbe bedeutend ist. (Vergl. Figur 1. Darin bedeutet $\odot$ Reinheitsgrad des *o*-Nitroanisol. $\bullet$ bedeutet Ausbeute des *o*-Nitroa-

Fig. 1. (Atmosphäre.)

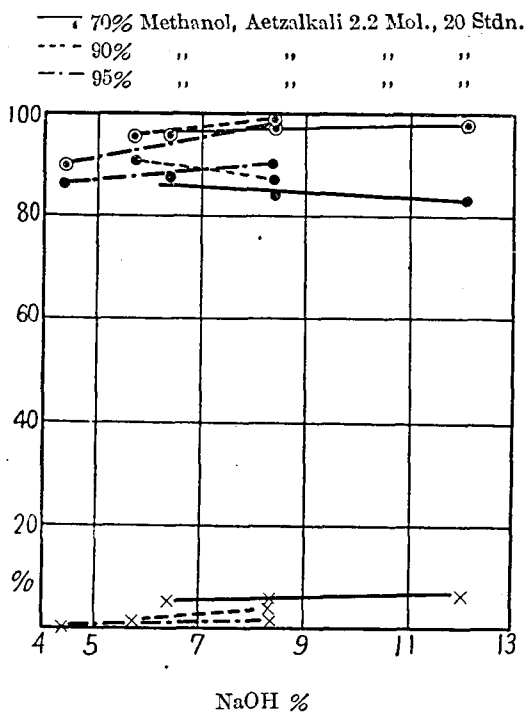
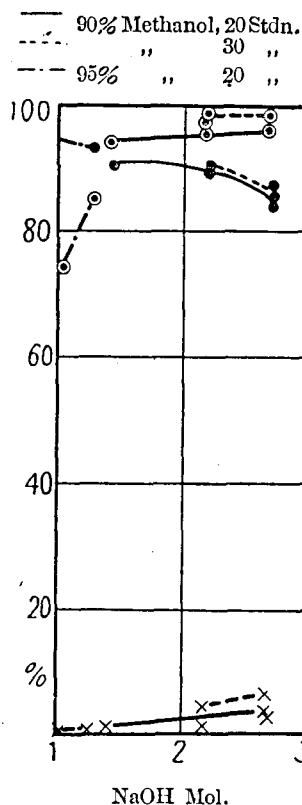


Fig. 2. (Atmosphäre)



nisol im Vergleich zur berechneten Ausbeute. $\times$ bedeutet Ausbeute des *o*-Nitrophenol.)

Auf 1 Mol. *o*-Nitrochlorbenzol sind mindestens mehr als 1.46 Mol Ätzalkali nötig. Wenn man unter Druck arbeitet, genügt eine geringere Ätzalkalimenge als beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck. Unter Druckanwendung sind nämlich 1.46 Mol., beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck aber 2.2 Mol. nötig. Sowohl nach der ersten als auch nach der letzten Arbeitsweise nimmt durch Erhöhung der Alkalimenge die Ausbeute der Verbindung II ab, während die der Verbindung III zunimmt;

gleichzeitig damit steigt der Reinheitsgrad der Verbindung II. Im allgemeinen ist die Änderung durch mehr als 1.5 Mol. nicht bedeutend, aber durch weniger Alkali ist die Änderung des Reinheitsgrades eine plötzliche. Auch wird im Vergleich zu anderen Bedingungen die Ausbeute von III dadurch stark beeinflusst. (Vergl. Figur 2 und Figur 3).

Die Reaktionsdauer hat auf den Reinheitsgrad der Verbindung II einen grossen Einfluss. Arbeitet man unter gewöhnlichem Druck weniger als 20 Stunden, so steigt

Fig. 3. (Druck.)

— Methanol 85.89%, 120°, 6 Stdn.
 - - - " 95%, 80°, 5 "
 - · - " " 70°, 10 "

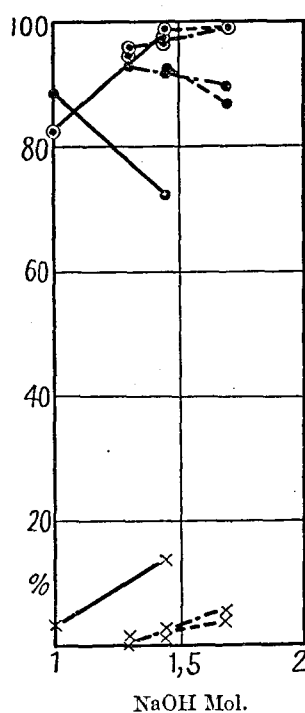
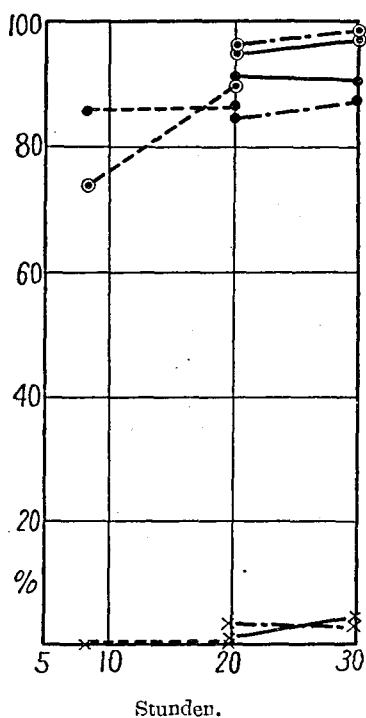


Fig. 4. (Atmosphäre.)

— Aetzkalkali 2.2 Mol., 90% Methanol.
 - - - " " 95% "
 - · - " 2.7 " 90% "



der Reinheitsgrad plötzlich, aber später wird derselbe nur langsam erhöht. Auch ist die Zunahme der Verbindung III nicht so stark. Trotz der Zeitverlängerung nimmt die Ausbeute der Verbindung II ab, aber beim Arbeiten unter Druck ist die Änderung eine plötzliche und gleichzeitig wird die hauptsächlich aus I bestehende Menge des Destillationsrückstands (IV) plötzlich vermehrt. Kurz beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck sind mehr als 20 Stunden, bei Druckanwendung und beim Erhitzen auf 70° dagegen 10 Stunden, beim Erhitzen auf 100° nur 5 Stunden und beim

Erhitzen auf 115° sogar nur $3\frac{2}{3}$ Stunden erforderlich. (Vergl. Figur 4 und Figur 5. In der Figur bedeutet $\triangle$ die Menge des Rückstands d. h. die aus 40 g *o*-Nitrochlorbenzol erhaltene, verzehnfachte und um 20 vermehrte Menge in g.)

Genau wie bei der Herstellung des *p*-Nitrophenetol ist die wichtigste unter allen Bedingungen die Methanolkonzentration. Aber sie beeinflusst die Ausbeute der Verbindung II und III im Vergleich zu anderen Bedingungen ganz entgegengesetzt. Mit der Zunahme der Konzentration nimmt die Verbindung II zu, während III abnimmt. Je nachdem man bei gewöhnlichem Druckanwendung arbeitet, sind Unter-

Fig. 5. (Druck.)

— Aetzalkali 1.46 Mol., 95% Methanol, 115°.
 - - - " " " " 70°.
 - - - " " " " 100°.

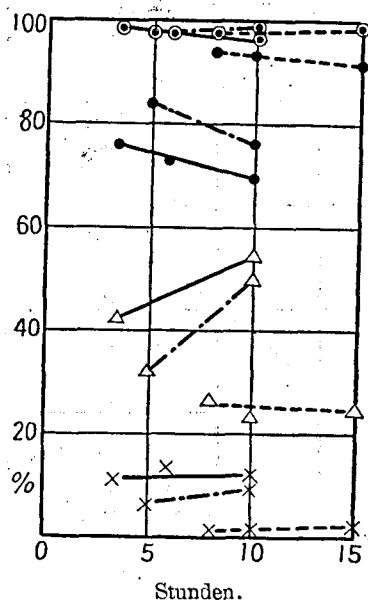
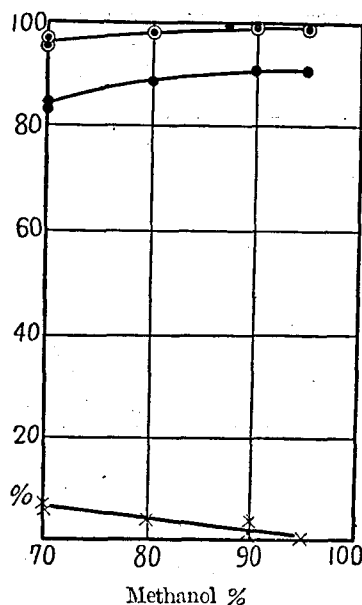


Fig. 6. (Atmosphäre.)
 Aetzalkali 2.2 Mol., 20 Stdn.



schiede vorhanden. Unter gewöhnlichem Druck ist diese Linie im grossen und ganzen gradlinig; unter Druckanwendung macht die Ausbeutekurve der Verbindung II bei über 80% einen Bogen, sie nimmt bis 90% zu, um darüber hinaus wieder abzunehmen. Dies bedeutet, dass bei über 90% sich die Verbindung I bildet. IV zeigt einen ganz entgegengesetzten Bogen. Dass IV bei einer Konzentration von weniger als 85% wiederzunimmt, liegt wahrscheinlich daran, dass III verharzt. Mit anderen Worten ist 85~95% Methanol am geeignetsten (Vergl. Figur 6 und Figur 7).

Was die Erhitzungstemperatur im Hinblick auf den Reinheitsgrad der Verbindung

II anbetrifft, so steigt erstere plötzlich bis zu einer gewissen Temperatur, um darüber hinaus keine grosse Änderung zu zeigen. Aber die Ausbeute von II nimmt gradlinig ab, während die Mengen der entstandenen I und III im Gegenteil zunehmen.

Besonders wird die Bildung von III durch Temperatur stark beeinflusst d. h. es ist gut, das Erhitzen bei relativ niedriger Temperatur vorzunehmen. Dass bei 130° III eher abnimmt ist ein Zeichen, dass sich III zersetzt. (Vergl. Figur 8).

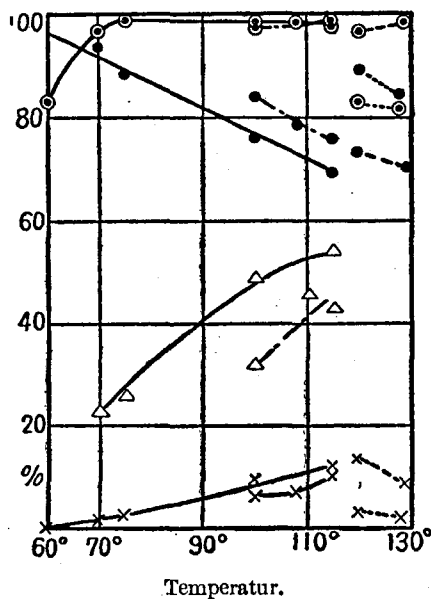
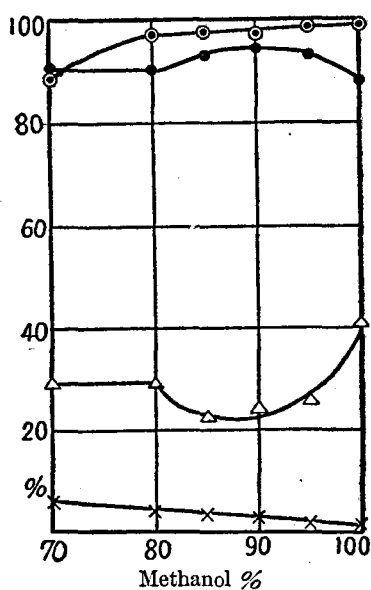
Anlässlich dieser Untersuchung haben Verff. den höchsten Reinheitsgrad der Verbindung II, nämlich 99% erzielt. Im folgenden sei ein Beispiel angegeben, wo

Fig. 8. (Druck.)

—	Aetzkalkali 1.46 Mol., 95% Methanol, 10 Stdn.
- - -	" " " 85.89% " 5 "
- . -	" " " 95% " 5 "
.....	" 1.01 " " 85.89% " 6 "

Fig. 7. (Druck)

NaOH 1.46 Mol. 70~80°, 10 Stdn.



Reinheitsgrad von über 98% der Verbindung II erhalten werden konnte.

Unter gewöhnlichem Druck wurden 20 g *o*-Nitrochlorbenzol, 120 cc 95% Methanol, 11 g NaOH, 5 g Manganperoxyd und 0.2 g Kobaltoxyd 20 Stunden lang erhitzt und die Verbindung II (Reinheitsgrad 98.4%) in einer Ausbeute von 90.27% und die Verbindung III in einer Ausbeute von 1.53% erhalten.

Unter Druckanwendung wurden 40 g *o*-Nitrochlorbenzol, 240 cc 95% Methanol, 14.9 g NaOH bei 75° 10 Stunden lang erhitzt und die Verbindung II (Reinheitsgrad 98.4%) in einer Ausbeute von 88.09% und III in einer Ausbeute von 2.55% erzielt.

19. Über die Darstellung von dem Guajakol. (III.) Über die Schmelzpunktskurve zwischen *o*-Anisidin und *o*-Chloranilin. Von S. Aoyama und I. Morita.

Es ist unvermeidlich, dass in dem aus *o*-Nitrochlorbenzol hergestellten *o*-Nitroanisol mehr oder weniger *o*-Nitrochlorbenzol als Verunreinigung vorkommt. (vergl. die voranstehende Arbeit). Daher wird das durch Reduktion eines solchen *o*-Nitroanisol erhaltene *o*-Anisidin auch *o*-Chloranilin enthalten. Zur Bestimmung dieses Gehalts wurde die im Thema bezeichnete Kurve studiert. Dies wurde wie bei der Bestimmung der Schmelzpunktskurve zwischen *p*-Phenetidin und *p*-Chloranilin (vergl. S. Aoyama, J. Eguchi und C. Tashiro: diese Berichte) unter Feuchtigkeitsausschluss ausgeführt.

Durch Reduktion des *o*-Nitroanisol aus Phenol mittels Eisen und Salzsäure wurde *o*-Anisidin und durch dieselbe Reduktion des *o*-Nitrochlorbenzol des *o*-Chloranilin erhalten. Die Acetylverbindungen dieser Amine wurden aus Alkohol umkristallisiert und jede der so gereinigten Substanzen wurde (*o*-Acetylanisidin Fp. 87.5°; *o*-Chloracetanilid Fp. 89°) durch alkoholische Salzsäure zersetzt und des Zersetzungsprodukt einer zweimaligen Destillation unter vermindertem Druck unterworfen und wenn nötig befunden, ferner destilliert und erst dann wurden die Konstanten bestimmt.

o-Anisidin. K_p , 90~91° $D_D^{15}=1.0953$ $n_D^{20}=1.57934$

Das bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser gesättigtes *o*-Anisidin zeigte $n_D^{20}=1.57302$.

o-Chloranilin. K_p , 82~83° $D_D^{15}=1.2136$ $n_D^{20}=1.59208$.

o-Anisidin hat nur 1 Schmelzpunkt, nämlich +6.22° (korrig.); *o*-Chloranilin hat doppelten Schmelzpunkt. α -Form: -11.92° und β -Form: -1.78°. Schneider (vergl. Beilstein) und Brand und Kranz (Journ. prakt. Chemie (II) 115, 143 (1927)) geben für den Schmelzpunkt des *o*-Anisidin 5.2° und 2.5° an. Verff. haben aber bei der Schmelzpunktsbestimmung des bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser gesättigten +3.2° gefunden und glauben, dass der Schmelzpunkt, den die oben genannten Autoren angegeben haben, vom wasserhaltigen Produkt herrührte.

Knövenagel (vergl. Beilstein) gibt für den Schmelzpunkt des *o*-Chloranilin d. h. für die α -Form -14° und für die β -Form etwa -3.5° an. Bei der Bestimmung des wasserhaltigen Produkts des *o*-Chloranilin fanden Verff. für die α -Form -13.9° und für die β -Form -3.1°. Vermutlich hat Knövenagel nicht bemerkt, dass das Produkt während der Bestimmung Wasser angezogen hatte.

Beide Amine erstarren nur durch Unterkühlung. (Badtemperatur: -10°~-30°). Daher handelt es sich bei ihnen nicht um die wahren Erstarrungspunkt des *o*-Anisidin zeigt besonders grosse Schwankungen (von +3.55°~+5.85°) und ist nicht

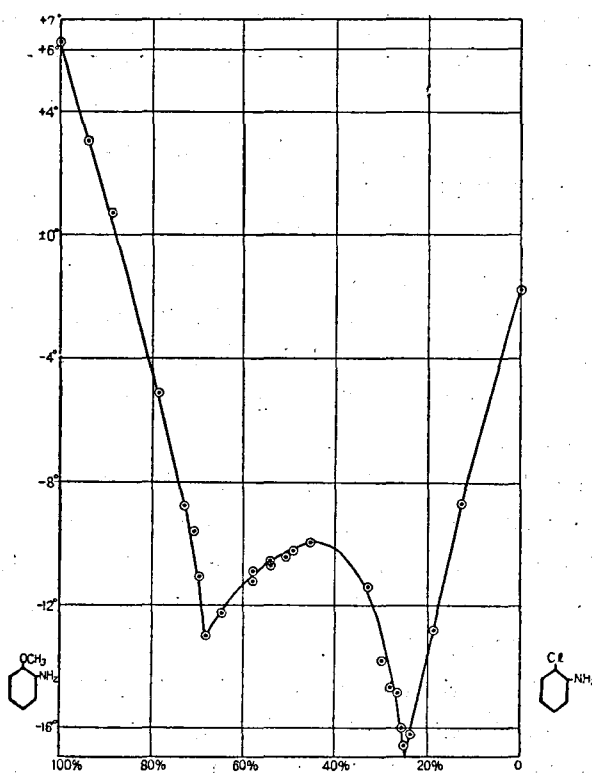
einheitlich. (Das Hydrat zeigt einen Erstarrungspunkt zwischen -0.2° und $+1.6^\circ$). Dagegen hat *o*-Chloranilin relativ einheitlichen Erstarrungspunkt zeigt für die α -Form -12.43° und für die β -Form -2.28° . Trotzdem hierbei die Bestimmung unter Umrühren gemacht wird, bildet sich zuerst die weiche, durchscheinende α -Kristallform, die dann in die weisse, harte β -Kristallform übergeht. In gleicher Weise zeigte auch die α -Form den Erstarrungspunkt -14.05° , für die β -Form aber -3.8° .

Trotzdem *o*-Chloranilin doppelten Schmelzpunkt zeigt, gab das Gemisch des *o*-Anisidin und *o*-Chloranilin stets nur einen Schmelzpunkt, wenn auch die Kristallisationsmethode in verschiedener Weise geändert wurde. Da zur Bestimmung des Erstarrungspunkts selbstverständlich Unterkühlung nötig ist, so ist der Wert zwar nicht der wahre, aber er zeigte im grossen und ganzen, dass die beiden α - und β -Formen vorhanden sind. Aber in der Nähe der Ausbuchtung der Kurve und da, wo *o*-Anisidin über 78% war der Erstarrungspunkt nicht klar.

Die Resultate der Bestimmung und die Schmelzpunktskurve sind im folgenden angegeben. Aus der Kurve ist ersichtlich, dass *o*-Anisidin bei etwa 25% und 68.63% 2 eutektische Punkte besitzt und der Schmelzpunkt ist etwa je -16.8° und -13° .

<i>o</i> -Anisidin	<i>o</i> -Chloranilin	Schmelzpunkt (korr.)		Erstarrungspunkt (korr.)	
		α -Form	β -Form	α -Form	β -Form
0%	100%	-11.92°	-1.78°	-12.43°	-2.28°
13.21%			-8.74°	-13.28°	-10.59°
19.43%			-12.75°	-19.55° (?)	-14.20°
24.04%			-16.22°	-22.10° (?)	-18.88°
25.25%			-16.58°	-21.20° (?)	-18.30°
26.03%			-16.03°	-26.10° (?)	-18.85°
26.84%			-14.85°	-27.33° (?)	-18.25°
28.36%			-14.73°	-27.25°	-17.75°
30.25%			-13.87°	-25.20° (?)	-19.53°
36.65%			-11.45°	—	-14°
45.93%			-10.08°	ca -30°	-11.40°
49.81%			-10.28°	—	-11.30°
51.50%			-10.43°	—	-11.98°
51.63%			—	-30°	-11.38°
54.77%			-10.75°	—	-13.25°
54.80%			-10.65°	—	-13.50°

o-Anisidin	o-Chloranilin	Schmelzpunkt (korr.)		Erstarrungspunkt (korr.)	
		α -Form	β -Form	α -Form	β -Form
58.32%			-10.90°	-28.58°	-14.30°
58.43%			-11.20°	—	-14.58°
65.04%			-12.23°	—	-15.50°
68.63%			-13°	—	-15.55°
70.07%			-11.08°	-19° (?)	-16.95°(?)
71.41%			- 9.60°	—	-16.10°
73.28%			- 8.75°	—	-16.10°
78.49%			- 5.15°		(?)
88.81%			+ 0.73°		(?)
93.95%			+ 3.10°	-2.40°	
100%	0%		+ 6.22°	(?)	



20. Über die Darstellung von dem Guajakol. (IV.) Über die Trennung von dem o- und p-Nitrochlorbenzol. Von *S. Aoyama und I. Morita.*

Verfasser vergleicht der Trennungsverfahren nach DRP 97013 und DRP 420129, wobei in der erstere Methode beide Komponente nach dem wechselnde Wege einer fraktionierte vakuum Destillation mit der Raschigkolonne und der Auskrystallisation vermittels einer Kühlung trennen kann und in der zweite *p*-Dichlorbenzol in dem Gemisch gelöst und von dem ausgeschiedene Krystalle befreiten Filtrat nach dem fraktionierten Destillation *o*-Nitrochlorbenzol gewonnen wurde.

Nach DRP 97013 erhielt man *o*-Nitrochlorbenzol in einer Ausbeute von 29.75% aus dem eutektische Gemische von *o*- und *p*- Nitrochlorbenzol, während nach DRP 420129 nur 16.27%.

21. On the preparation of anaesthetics of p-aminobenzoic ethyl-ester series.

- (A) Preparation of p-aminobenzoic n-propylester.
- (B) Preparation of p-aminobenzoic n-butylester.
- (C) Preparation of p-aminobenzoic iso-butylester.

By *G. Kawada.*

Numerous attempts have been reported by Sturmer, Luders, Roger Adams, E.K. Rideal, T. Sollman, H.C. Brill, on the correlation of chemical constitution and physiological action of the anaesthetics of *p*-aminobenzoic ethylester series, but it seems that the preparing methods which can be applied in industrial scale are a few.

The author has reported in this bulletin No. 42 and 44 on the preparation of *p*-aminobenzoic ethyl ester by the electrolytic methods.

Afterwords, the author has studied to prepare various alkyl *p*-aminobenzoates, namely *n*-propyl, *n*-butyl, and *iso*-butyl.

The general procedure for making these anaesthetics consisted merely in warming on a water-bath for 2~3 hours a mixture of an excess of corresponding alcohol with *p*-nitrobenzoic acid and hydrochloric acid. The excess of alcohol is then distilled off and the nitro ester is reduced to amino ester by mixing with large excess of tin or iron powder and hydrochloric acid.

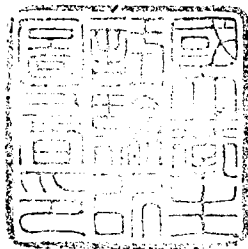
Other process is the esterification of *p*-aminobenzoic acid with an excess of corresponding alcohol and hydrochloric acid. But these amino esters thus produced can not be purified readily from contained metals and other impurities.

The author has applied the same electrolytic methods on the manufacturing of these compounds as in producing *p*-aminobenzoic ethylester and obtained satisfactory

yields.

The experimental results are as follows.

Ester.	Current Amp. hour	Charged nitro ester	Obtained amino ester	Current efficiency	Material efficiency
<i>p</i> -Aminobenzoic <i>n</i> -propylester	15.5	20	16.0	92.5	93.5
<i>p</i> -Aminobenzoic <i>n</i> -butylester	14.5	20	15.2	88.0	89.0
<i>p</i> -Aminobenzoic <i>iso</i> -butylester	11.5	20	11.2	65.0	65.0



昭和九年三月二十八日印刷

昭和九年三月三十一日發行

著 作 者

內 務 省 東 京 衛 生 試 驗 所

東京市京橋區榎町一丁目一番地

印 刷 者 西 脇 嘉 清

東京市京橋區榎町一丁目一番地

印 刷 所 株式會社 一 成 社