メトキシル基測定 (ツェイゼル氏法)

物質 0.2566 g AgJ 0.2102 g $\text{OCH}_3\%$ 10.80計算数 ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\cdot\text{OCH}_3$) „ „ 11.31

メチスチチンの硫酸による分解

メチスチチン 5g に 5% 硫酸 300cc を加へ、水浴上に 6 時間熱するときはメチスチチンは赤褐色・油状の物質に變じ、冷却するときは固結す。これを水溶液より分取し、適量の酒精に溶解し、多量の水を加ふるときは黄色の沈澱を生ず。之を乾燥後純アルコールより再結晶するに熔融點 94° を示し、其性状メチスチコール (ピペロニレンアセトン) に一致す。

分析

物質 0.1175 g CO_2 0.3137 g H_2O 0.0576 g C% 72.81 H% 5.40計算数 ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$) „ 72.22 „ 5.55

再び麻醉用エーテルの貯藏法

竝にその變質に就て

S. Matsunami: Ueber die Veränderung des reinen Aethers
und die Empfindlichkeit des Nessler'schen Reagens gegen
Acetaldehyd im Aether.

陸軍二等藥劑正 松 南 千 壽

緒 言

麻醉用エーテルは平時より褐色の硝子管に熔閉して貯藏す。然るに是等は長年月を経るに従ひ假令周到なる注意を拂ひて貯藏するも次第に酸化作用に依りて變質し遂に藥局方不適の品質となる。

然らば之れを常に新鮮なるものご同一の品質を保持するが如く貯藏するには實際如何なる方法が適當なる哉。是れ余が嘗て命ぜられたる研究事項の一なり。又麻醉用エーテルは必ずしも永く貯藏せざるも製造後漸次僅微の變質を來たし、アルデヒド (或はヴィニールアルコールなりとも云ふ) 或は其他の過酸化物を生成し、陸軍藥局方規定の條項に従つて検査を爲すときは殆ど適合するもの無きに至る。併しながら一面より考ふるときは陸軍藥局方 (獨乙藥局方に於ても然り) の規定は痕跡のアルデヒド (ヴィニールアルコール) の存在をも許容せざるは苛酷に過ぎざる哉の感あり。特に我邦製藥工業の現状より考ふるときは絶對純粹の麻醉用エーテルを要求するところは困難の事なり。且又僅微のアルデヒド (ヴィ

ニールアルコール) 及び酸化物の夾雑は治療上大なる 障害を來たすこと無くば余は陸軍藥局方一部の改訂を行ひ 検査を少しく 寛にするを適當なりと信じ、既に大正 8 年 7 月之れに關する研究を發表せり。今回はその研究の補足と見做すべきものなり。余は大正 8 年この研究を一先づ終へたる後歐洲へ出張を命ぜられ、獨乙國に滞在中偶々伯林市タウエンチン街 (Str. Tauencin) の一大勸工場に於て同國陸軍衛生材料廠が戰時の殘務を整理しつつありしを見學せし際戰地還送衛生材料中に熔閉硝子管入麻醉用エーテルの在るを見しを以て、同廠附藥劑官の許可を得て之れを開封検査せしに 其品質我が陸軍に於て使用するものよりも遙に劣り、ネスレル試藥に著明に反應するところは 勿論獨乙藥局方それ自身にも著しく抵觸するところを目撃し、余は麻醉用エーテルの 貯藏の困難なることに比し獨乙國に於てもその検査條項の嚴格に過ぐるの感を益々深からしめたり。

1. 貯藏法に就て。

麻醉用エーテルの貯藏法として 實際上行ひ得ること考へらるるものは精製せるエーテルを無過性瓦斯例へば窒素瓦斯・炭酸瓦斯等を通じつつ蒸溜し、且つ是等の瓦斯中に於てエーテルを硝子管中に 熔閉するにあり。余は大正 8 年 6 月之れを實驗し其製品を空氣中普通の方法を以て蒸溜して 硝子管中に熔閉したるものと比較せしに其變化の程度遙に尠きことを 實驗せり。然れども坊間販賣の窒素瓦斯は全く純粹のものは得難く、普通 5% 内外の酸素を夾雑す。この夾雑せる酸素を除去せんが爲アルカリ性焦性没食子酸溶液を以て窒素瓦斯を洗滌するときは 焦性没食子酸の分解に依り亞酸化炭素瓦斯を發生し 窒素瓦斯に夾雑し來る事あるを以て實行上價值無きに至る。又アルカリ性焦性没食子酸を以て 窒素瓦斯を洗滌してもエーテル中に溶存する痕跡の酸素を除去すること 困難なり。而してこの微量の酸素の夾雑は日光と相待ち エーテルの酸化を起し微量のアルデヒド (ヴィニールアルコール) を生成し、之れがネスレル試藥に反應するものなることを實驗せり。¹⁾

窒素瓦斯を用ふるときは前記の如き不利あるを以て此度は炭酸瓦斯を使用せり。即ちエーテルを炭酸瓦斯中にて可及的空氣を 排除しつつ蒸溜し、且溜液は長時間エーテルの揮散に依る損失を省ず炭酸瓦斯を通じたる後之れを熔閉したるものに就て日光並に紫外光線に曝露したる後其品質を検査せしに全く變化なきことを確めたり。即ちエーテル中に酸化を起すべき空氣の存在すること無ければ假令紫外光線に曝露しても變化は起らざるものなることを確めたり。然れども此法は直にエーテルの貯藏法として實際に應用せんには 非常なる手數と且エーテルの著しき損失を來すを以て余は寧ろエーテルの若干の酸化は之れを認容し、既に大正 8 年 6 月に報告せる程度の貯藏法即窒素瓦斯を以て充填し褐色硝子管に熔閉するを

¹⁾ 本誌、第 448 號(大正 8 年 6 月)。

以て實用上適當なりと信するものなり。又エーテルはクロロフォルムに於けるが如く 2% の割合に純酒精を添加し置けば變質することなく貯藏し得らるゝ唱ふることに就て¹⁾之れを試みしも其効果なきことを實驗せり。

2. ネスレル反應竝に苛性加里に依る反應の限度。

麻醉用エーテルの検査法としては陸軍藥局方に於てはネスレル試藥竝に苛性加里を以てする 2 反應を、又日本藥局方に於ては唯苛性加里反應のみを採用す。抑々アセトン竝にアルデヒドがネスレル試藥に對し甚だ鋭敏に作用し従つて純酒精竝に純メチールアルコールと稱するものゝ雖もネスレル試藥に反應なき製品は殆ど無しと云ふことは既に明治 42 年本誌第 42 號に於て渡邊藥學博士によりて實驗發表せらるる所なり。又 J. Baugeauet はネスレル試藥に依りて檢液(水・尿・血清) 1L 中 0.1mg のアセトンを検出せり。²⁾

余はエーテルの酸化生産物中にはアルデヒドが存在するものと假定し(アルデヒドに非ずして寧ろヴィニールアルコールなりと一般に信ぜらる。又 Nef 氏は Divinyläther ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$)₂O なりと云ふ)、今このアルデヒドの幾何ほが純エーテルに夾雜したる場合ネスレル試藥に反應するやを實驗せんが爲特にアセトアルデヒドを精製し、この一定量を採り、純エーテルに溶解して實驗せしに純エーテル 10cc 中(ネスレル反應はエーテル 10cc を採りて之れを驗するを以て)アルデヒドとして 0.000006g 存在する場合に反應は陽性にして、アルデヒドの含量之れ以下の場合には認め得ざることを實驗せり(この際用ふるネスレル試藥は新たに作りたるものなるを要す)。即ちネスレル試藥の反應の限度はアセトアルデヒドとして 100 萬分の 6g なり。即ちエーテルが變化して其 100cc 中に 0.00006g のアルデヒドを生成せしときは既にネスレル試藥に反應す。又苛性加里を以てする反應は前者に比し遙かに不鋭敏なれども、エーテル 20cc 中(苛性加里反應はエーテル 20cc を採るを以て) 0.0003g のアルデヒドの夾雜したる場合に反應す。即ちエーテルが變化して 100cc 中 0.0015g のアルデヒドの生成せしときは既に苛性加里に反應す。

大正 9 年 8 月の調製に係り目下戰用品として多數陸軍衛生材料廠倉庫に貯藏しある熔閉硝子管入麻醉用エーテルは其當時余の同僚高松藥劑官竝に余が命に依り陸軍衛生材料廠指命の製藥所に出張し製造擔當者と立ち合ひ嚴密なる注意を以て精製せしめたるものにして、調製當時に於ては陸軍藥局方の總ての検査條項に合格せし純品なりしが、其後 5 ヶ年の歳月を経過したる今日之れを検査せしにヨードカリウム反應・苛性加里反應は著明ならざるも、ネスレル試藥には著しく反應

¹⁾ Hagers Handbuch der pharmaceutischen Praxis, I. Band. ²⁾ J. Baugeauet & R. Gras: J. Pharm. Chim. 26, 51-11 (1923).

す。今之れを前記ネスレル試薬の反應限度即ちアルデヒドとして 0.000006g なる數を基礎としてこの麻醉用エーテル中に夾雜するアルデヒドを算定するときは、該エーテル 100cc 中大約 0.012g に當る。又新たに純エーテルを製し、無色硝子瓶に容れ、之れを日光に 50 時間曝露したるものに就てアルデヒドを測定せしに、該エーテル 100cc 中 0.00896g のアルデヒドを生成す。以上 2 種のエーテルは何れも陸軍藥局方竝に日本藥局方の各検査條項に抵觸し、其結果著しく不純の感あるも其割合にアルデヒドの含量尠し。斯の如き程度に變化したる麻醉用エーテルは之れを實際に使用して人體に著しき障害を起すものなる哉否哉は將來の研究に待たざるべからずと雖も、前述の純エーテル 100cc 中 0.000006g のアルデヒドを夾雜する程度に變質せる麻醉用エーテルは之れを使用するも治療上差支へなからんと信ず。然れどもこの程度の變化もネスレル試薬に反應し陸軍藥局方に於ては不合格品と見做さるるものなり。

3. エーテル中アルデヒドの定量法。

この定量法に從來數種あり。例へばエーテル中に乾燥アムモニア瓦斯を通じてアルデヒドと結合せしめて分離定量する法¹⁾或は亞硫酸フクシンに依る比色定量法²⁾又單に僅微のアルデヒドの水溶液の定量法としては苛性アルカリ存在の下に酸化汞に依り Trimercurildialdehyd ($2\text{CH}_3\text{COH} \cdot 3\text{HgO}$)_n として複鹽を形成せしめ定量する法³⁾等あり。而して Hantzsch はこの最後の方法に依り水中 6 萬分の 1 迄のアルデヒドを検出し且つ定量し得たりと云ふ。是等の方法の内アムモニア瓦斯に依りてアルデヒドを結合せしむる方法はアルデヒドの微量の場合には多量の檢體を用ひざるべからざるの不便あり。又 Hantzsch 氏法に依りて水銀の複鹽を造りて定量する方法はアルデヒドの溶媒としてエーテルを用ふる場合には行ひ難し。何となればアルデヒドを溶存するエーテルは普通の場合には他の過酸化物竝に微量のオゾンと夾雜するを以て、是等がアルデヒドと複鹽を造るべき目的を以て加へたる酸化汞を分解して水銀を遊離せしむるが爲複鹽の分離甚だ困難なり。況や Nef 氏に依るときはエーテル中にはアルデヒドとしては存在せず Divinyläther となりて存在し、酸化汞に依りて Hantzsch 氏の $(2\text{CH}_3\text{COH} \cdot 3\text{HgO})_n$ に非ずして $\text{HgO} + (\text{CH}_2 = \text{CHO})_2\text{Hg}$ なる複鹽を形成するものなりこの

⁴⁾ 議論あるに於てをや。余は亞硫酸フクシンに依りてする比色定量法を試みしに此法は比較的簡便にして Francois 氏が唱ふる如く 6 萬分の 1g 位迄のアセトアルデヒドを定量し得たり。然れども余はエーテル中唯アルデヒドの概量を知るを以て満足せんとするを以て尙一層簡單なる方法を望むものなり。茲を以て

¹⁾ Adrian: Mon. Scient. (1894), 894. ²⁾ Francois: C. (1897), II, 144. ³⁾ H. Hantzsch: Ber. **38**, 2685. ⁴⁾ Nef: Ann. **298**, 316.

既に述べたるが如くアルデヒドを新たに製し、その一定量を純エーテルに混じ、それを適宜に稀釋してネスレル試薬に對する 限度を驗し、夫れを標準として可檢エーテル中のアルデヒドを測定せり。

實 驗 之 部

1. 直射日光曝露試験.

大氣中普通の方法にて蒸溜したる純エーテル (表中 L) 竝に之れに窒素瓦斯を充填し大部分の空氣を追ひ出したるもの (表中 N) を直射日光 (夏期) に曝露するここ約 20 時間にしてその成績次の如し。

第 一 表
直 射 日 光 曝 露 20 時 間
(表中◎印は現制の貯蔵法なり)。

瓦 斯 (充 填)	瓶 色	ネスレル 反 應	沃 度 加 里 反 應	苛性加里 及 其 他 の 反 應	貯 蔵 法 等 級	備 考
N	黒	-	-	-	甲	N 窒素
"	褐	-	-	-	乙	L 空氣
"	無	+	++	-	丙	+ 僅微
◎L	褐	++	++	-	丙	++ 微量
"	無	+++	+++	-	丁	+++ 著明

(第二表以下同じ)

イ. 使用せし麻醉用エーテルはネスレル試薬に對し僅微に反應するを以て之れを數回水洗し、尋で鹽化カルチウムを加へて脱水し、最後に金屬ナトリウムを加へて數日間放置したるものを蒸溜せるものなり。斯くして得たるエーテルは日本藥局方竝に陸軍藥局方麻醉用エーテルの各條項に合致し、且つネスレル試薬に對しては反應陰性にして數時間後に於ても濁濁すらも生起せず。以下の實驗に於て純エーテルと稱するものは皆このものなり。

ロ. 前記のエーテルをそれぞれ内容約 50cc の黑色・褐色・無色の硬質熔閉硝子管に蒸溜し、之れに窒素瓦斯を充填すべきものは毛細管の幫助に依り約 5 分時間水洗乾燥せる窒素瓦斯をエーテル中に送り込みたる後何れも硝子管を熔閉せり。

ハ. 窒素瓦斯はボンベン入りのものにして製造者の報告に依れば 93% の窒素を含有し、他の 7% は酸素及炭酸なりと云ふ。

余は該窒素瓦斯に就て沃度加里に依り オゾーン 及び過酸化水素を檢しその陰性なるを確め置けり。

ニ. 光線曝露に際しては可及的温熱の影響を受けざらしめんが爲光線曝露中は絶

へず容器を冷却せり。

2. 紫外線照射試験

材料は前條に全く同一のものなれども、日光光線に曝露する代りに水銀石英燈に依りて生ずる紫外線に約 6 時間照射せり。但し日光光線に同様密閉硝子管の硝子壁に依りて何れも紫外線の若干は吸収せられ内容物質に致達せざるは止むを得ざるものと認む。

第 二 表

紫外線(水銀石英燈)照射 6 時間

瓦 斯 (充 填)	瓶 色	ネ ス レ ル 反 應	沃 度 加 里 反 應	苛 性 加 里 及 其 他 の 反 應	貯 藏 法 等 級
N	黒	—	—	—	甲
"	褐	—	+	—	乙
"	無	+	+	—	丙
L	褐	+	+++	—	丙
"	無	+++	+++	—	丁

前記二つの表に示すが如く 假令窒素瓦斯を以て充填したるもの雖、照射後若干の過酸化物の生成を示せるは既に述べしが如く該窒素瓦斯中には若干の酸素を夾雜するこゝ、又これを管中に充填するも エーテル中に溶存する空氣を完全に放出せしむるを得ず 且又褐色硝子は安全に紫外線を遮断し得ざるを以てエーテル中僅微に夾雜せる酸素が紫外線の促進に依り エーテルの酸化さるることは想像するに難からず。然れども褐色硝子を應用し窒素瓦斯を充填したるものは同様の無色硝子若くは窒素瓦斯を充填せざるものに比しその變化の程度遙に少し。

3. 完全に無過性瓦斯充填後の照射試験

キップ装置を用ひ原素分析の際行ふに同様の注意を拂ひて鹽酸に大理石に依りて炭酸瓦斯を發生せしむ。斯くして水洗・乾燥せる炭酸瓦斯をエーテルに通じつゝ、エーテルを蒸溜し、且つエーテルの蒸溜を中止したる後も暫時炭酸瓦斯を通じエーテルに溶存せる空氣が完全に炭酸瓦斯と交換したる頃を見計ひエーテルの受器を密閉し、尋て之れを直射日光に 18 時間尚水銀石英燈下に約 4 時間照射せり。尚同時に同一エーテルに炭酸瓦斯を充填せず、之れに 2% の割合に純酒精を添加したるものが果してエーテルの變質を防過するものなり哉否哉を實驗せり。

第 三 表

直 射 日 光 18 時 間

紫 外 線 4 時 間

瓦 斯 充 填	瓶 色	ネ ス レ ル 反 應	沃 度 加 里 反 應	苛 性 加 里 反 應
Cl ₂ (1)	無	—	—	—

同上 (2)	”	-	-	-
同上 (3)	”	-	-	-
L	”	+++	+++	-
L, 2%Alk.	”	+++	+++	-
同上 (2)	”	+++	+++	-
同上 (3)	”	+++	+++	-

備考 Alk. は酒精添加の意

即ち炭酸瓦斯を以て完全に空気を排除したる エーテルは假令之れを紫外線に曝露しても變化を起さず、又エーテルに 酒精を添加したるものは大氣中普通の方法にて蒸溜したるエーテルと其變化の程度は大差なし。

この實驗に於て無過性瓦斯として 特に炭酸瓦斯を撰びたるは實驗室に於て純粹なるものを得るに便なるを以てなり。

4. エーテル中アルデヒドのネスレル試薬及苛性加里に對する鋭敏度の測定。

アセトアルデヒドの含量既知の エーテルを調製し、之れより純エーテルを以て稀釋して アルデヒドの種々の 含量のものを作り、之等の溶液に就てネスレル試薬並に苛性加里を以てその反應を驗すれば鋭敏度の概要を測定することを得。

この目的の爲余は純エーテル約 50cc をコルベンに採り、氷を以て充分冷却しつつ之れに豫め熔閉硝子管に熔閉し置きたる新製のアセトアルデヒド 0.01207g をその容器の儘投じ、エーテル中にて 熔閉硝子管を破壊し内容のアセトアルデヒドをエーテル中に溶解せしめ、尙純エーテルを加へて全量を正確に 100cc と爲し、次表に示すが如くこのエーテルの種々の量を探り純エーテルにて稀釋し 10cc としたるものに就て ネスレル試薬に 依る反應を驗し、又純エーテルにて稀釋して 20cc としたるものに就て苛性加里に 依る反應を驗しその鋭敏度を測定せり。

第 四 表
(アセトアルデヒド添加)

純エーテル cc	100 : 0.01207 (アルデヒド)cc	ネスレル反應	苛性加里反應
10	0	-	-
”	0.035	-	
”	0.040	-	
”	0.045	?	

”	0.05 ▲	+		0.000006g
”	0.1	+		
”	0.15	+		
20	0.5		—	
”	1.5		—	
”	2.0		—	
”	2.5 △		+	0.0003g Nesl. × 50
”	3.0		+	
”	4.0		+	
”	5.9		+	

(フクシン亞硫酸に依る)
呈 色

10cc	0.1cc	—		
”	0.2	—		
”	0.4	帶紫 ?		
”	0.5 ▲	帶紫		0.00006g
”	0.6	同上		
9cc	1.0	同上		

備考 ? 印は反應疑はしきことを示す。以下の表同じ。

陸軍藥局方(獨逸藥局方にても同様)記載ネスレル試藥を以てする條文次の如し。
本品 10cc にネスレル溶液 1cc を加へて振盪するに着色せず、或は微に白色の蛋白石濁を起すに過ぐべからず。

前表に依りて見るが如く 0.01207% (容量) のアセトアルデヒド溶液 0.05cc 即ち 0.000006g のアルデヒドを純エーテル 10cc に混ずる場合にはネスレル試藥に反應し(表中▲印)、又 0.01207% のアセトアルデヒド溶液 2.5cc 即ち 0.0003g のアルデヒドが 20cc の純エーテルに溶存する場合には苛性加里に反應す(△印)。即ち鋭敏度は前者に於て純エーテル 100cc に對し 0.00006g、後者は 0.0015g なり(ネスレル試藥は此場合にも新に造りしものを使用せり)。

又茲に使用せしアセトアルデヒドは次の如くして新たに製したるものなり。
先づ酒精を重クローム酸カリ及硫酸にて酸化して粗製アセトアルデヒドを製し、之れを乾燥エーテルに吸収せしめ、尋で乾燥アムモニア瓦斯を通じ生じたるアル

デヒードアムモニアの結晶を分取し、之をエーテルにて洗滌後硫酸にて分解し、蒸溜・乾燥せり。

5. 亞硫酸フクシンに依るアセトアルデヒードの比色定量。

ネスレル試薬に對するアセトアルデヒードの鋭敏度は前項の如く測定し得らるゝを以て、之を逆に應用するときはエーテルに溶存する未知量のアセトアルデヒードを測定し得らるべし。

又 Francois 氏は亞硫酸フクシンを標示薬としてエーテル中のアセトアルデヒードを比色定量するの法¹⁾を提唱せり。

余は前項と同様にアセトアルデヒードの含量已知のエーテルに就て Francois 氏法に準據してアセトアルデヒードを比色定量し、ネスレル試薬を以てする法と比較せり。

亞硫酸フクシン溶液は下の如くして新に造りたるものなり。即ちフクシン0.1%の溶液 30cc を 220cc の亞硫酸溶液に混じ、之れに 3cc の硫酸（ボーメ 66°）を添加したるものなり。而してこの標示薬 4cc を可檢エーテル 10cc に加へ、能く振盪したる後溶液帶紫紅色を呈したるときアセトアルデヒードの反應を陽性となせり（第四表下段）。

即ち 0.01207% のアセトアルデヒード溶液 0.5cc を純エーテル 10cc に添加したるものは帶紫色を呈し（表中▲印）、それ以下の場合は呈色するに至らず。即ち純エーテル 10cc 中 0.00006g, 100cc 中 0.0006g のアセトアルデヒードを検出し且定量し得らる。即ちネスレル試薬に比しては鋭敏度大ならずとも、アセトアルデヒードの定量法としては又實用上簡便にして價值あるものと信ず。

6. 純エーテル（麻醉用エーテル）よりアセトアルデヒードを生成する速度。

純エーテルの變化の速度を知らんが爲純エーテルを日光に曝露したるもの並に倉庫に貯藏したるものに就て生成せしアセトアルデヒードの概量を測定せり。

1. 純エーテルを内容約 500cc の薄壁無色硝子瓶に入れ直射日光に（大正 14 年 2 月）約 50 時間曝露して（之れを假りに虐待エーテルと稱す）、生成せしアセトアルデヒードは第五表に示すが如し。

第 五 表

（虐待エーテル中のアルデヒード含量）

純エーテル cc	虐待エーテル cc	ネスレル反應	ヨードカリウ ム反應	苛性カリ反應	
10	0	—	—	—	

¹⁾ C. (1897), II, 144.

”	0.1	?	-		
”	0.15 ▲	+	-		0.000006 g
”	0.25	+	-		
”	0.3	+	?		
”	0.4		+		
”	0.5		+		
8	2.0		+		
20	0.5			-	
19	1.0			-	
”	1.5			-	
18	2.0			-	
17	3.0			-	
16	4.0 ▲			+	0.0003 g
15	5.0			+	

即虐待エーテル 0.15cc を純エーテル 10cc に混じたるものはネスレル試薬に反応す。而して既に述べしが如くネスレル試薬のアセトアルデヒドに對する反應限度を 0.000006g とせば、虐待エーテル 10cc 中にアセトアルデヒド 0.000006g を生成す。又沃度カリウムに反應する過酸化物はこの虐待エーテル 0.4cc を純エーテル 10cc に溶解せしめしこきに反應す。

ロ。陸軍衛生材料廠倉庫（冷暗所）に貯藏せる褐色熔閉硝子管入麻醉用（純）エーテルは大正 9 年 8 月の調製に係り、その製造の當初は純品にして藥局方の各條項に合致したるものなれども、5 年の歳月を経たる 今日之れを開封し檢するにその生成せしアセトアルデヒドの含量は第六表の如し。

第 六 表

（大正 9 年調製麻醉用エーテル中のアルデヒド含量）

純エーテル cc	大正 9 年度 cc	ネスレル反應	苛性加里反應	ヨードカリウ ム反應
10	0	-	-	-
”	0.025	-		
”	0.03	-		

”	0.035	—			
”	0.045	?			
”	0.05 Δ	+			0.00006g
”	0.10	+		—	
”	0.2	+		—	
”	0.3	+		—	
”	0.5	+		—	
”	0.6	+		+	
”	0.7			+	
”	0.8			+	
20	2.0		—		
”	2.2		—		
”	2.4		—		
”	2.6		—		
”	2.8 Δ		+		0.0003g
”	2.9		+		Nosl. $\times$ 50
”	3.0		+		
”	3.2		+		

即ちこの陳久麻酔用エーテル 0.05cc を純エーテル 10cc に混じたるものは既にネスレル試薬に反應す。即ち陳久麻酔用エーテル 100cc 中にアセトアルデヒードを生成して大約 0.012g を生成す。

又沃度加里を以てする過酸化物は陳久麻酔用エーテル 0.6cc を純エーテル 10cc に混じたる場合に反應す。

結 論

1. 麻酔用エーテルを永く貯藏せんとするには之れを無過性瓦斯例へば窒素瓦斯・炭酸瓦斯等と共に褐色熔閉硝子管中に熔閉するにあり。
2. 麻酔用エーテル中に夾雜するアルデヒード（ブニールアルコール）は該エーテル 100cc 中 0.00006g を生成せしき既にネスレル試薬に反應す。
3. ネスレル試薬を以てする麻酔用エーテルの検査法は苛酷に過ぐるものと認む。
4. エーテル中アルデヒードの定量は ネスレル試薬を以てする 外に亞硫酸フクシン溶液を以て比色定量を簡單に行ふことを得。

終りに臨み本研究に際し 渡邊又次郎博士・朝比奈泰彦博士の高教を深謝す。

大正 14 年 3 月陸軍衛生材料廠に於て認む。

鹽酸トロパコカインの滅菌竝に其變化に就て

S. Matsunami : Ueber die Sterilisierung des Salzsäuren

Tropacocains und seiner Lösung.

陸軍二等藥劑正 松 南 千 壽

緒 言

鹽酸トロパコカインは之れを 水溶液となし或は之れを脊髄液に溶解し局所麻醉殊に腰椎麻醉に用ひらる。而して注射液の原則として之れを滅菌せざる可からざるは論を俟たず。此場合に於て鹽酸トロパコカインは他のアルカロイド類例へばコカイン・アトロピン等に比し從來稱へられたるが如く¹⁾ 將して安定なるものなり哉否哉。又我陸軍に於ては 動員の關係よりして之れを 水溶液とし或は結晶その儘を滅菌し永年貯藏する 必要あり此間日光・温熱等外界の 刺戟を受くる 機會尠しとせす然らば此等に依りて 影響せらるる こと無き哉。是れ余が研究を 命ぜられたる 主要の點なり。

外科臨床家の患者に對する實驗に依るときは鹽酸トロパコカインの水溶液(2%)を多量に調製貯藏し手術の都度之れを滅菌して用ふる時は藥液の作用次第に緩和となり副作用(?)と見做すべき發熱作用等漸次起さざるに至ること云ふ(同時に溶液中に結晶性の物質を析出することあり。又他の臨床家の實驗に依るときは鹽酸トロパコカイン溶液を 100° に於て 30 分時間滅菌したるものを使用したるに手術後患者は 暫時狂奔の状態を呈したることありと云ふ。是等は僅少の例に過ぎざるも、滅菌操作に依る藥物の變化を攻究する 上に於て 參考の資となすべきものなり。

1. 滅菌の方法竝に滅菌に依る鹽酸トロパコカインの變化。

細菌學上の見地より極めて 概括的に普通行ひ得る加熱滅菌方法を擧ぐれば、乾熱に於ては 140° にて 2 時間、160° にて 20 分時間、又濕道法に於ては 65-70° にて 1 時間宛 3 回間歇滅菌、115-120° に於て 20 分時間加熱等の如し。而して滅菌の完全を期せんには乾熱に於ては 160° にて 20 分時間、濕道に於ては 119-120° にて 20 分時間を要するものとせらる。

余は鹽酸トロパコカインの結晶それ自身並に 2% 鹽酸トロパコカイン水溶液を調製し、前記各種の溫度に於て一定時間加熱し、その結果鹽酸トロパコカインの品

1) Squires Companion to the British Pharmacopœia, (1916); The Drug. Circular Dec. (1913).