アルコール含有製剤中メチルアルコール の検出法に関する實驗

刈 米 達 夫
天 田 久 治

T. Kariyone und H. Amada: Die Prüfung auf Methylalkohol
in den Tinkturen des Japanischen Arzneibuches.

衣笠・服部・秋山氏（衛生試験所彙報 32, 267. 昭和3年）はアルコール及アルコール含有品中メチルアルコールの検出法に關し精密なる實驗を経て從來の方法を改良し次の方法を發表せり。（概要）檢體 10cc に同量の水及び炭酸石灰 0.1~0.5g を加へて蒸溜し初溜液 1cc を溜取し其 0.2cc を取り水を加へて 5cc とし 1% 過マンガン酸カリ溶液 5cc 及び 50% 硫酸 0.4cc を加へ 2 分間放置したる後 8% 蔞酸溶液を加へて脱色せしめ硫酸 1cc を添加しフクシン亞硫酸溶液 5cc を加へ放置するにメチルアルコールの存在に於ては 1~2 時間の後紫色又は紫紅色を呈す。

上法により正當に製造せられたる 日本藥局方チンキ及酒精劑 35 種を試験するに次の如し。

第 1 表

チンキ名					呈 色 反 應				
					即 時	30分後	1 時間後	2 時間後	3 時 間 以 後
苦 味	チ	ン	キ		—	—	+	+	持 續
芳 香	チ	ン	キ		+	+	+	+	持 續
阿 魏	チ	ン	キ		+	+	+	+	持 續
橙 皮	チ	ン	キ		+	—	—	—	
安 息 香	チ	ン	キ		—	—	+	+	
カ ン タ リ ス	チ	ン	キ		+	+	—	—	
蕃 椒	チ	ン	キ		—	—	—	—	
阿 仙 藥	チ	ン	キ		+	+	+	+	持 續
キ ナ	チ	ン	キ		+	—	—	—	
複 方	キ ナ	チ	ン	キ	+	—	—	—	
桂 皮	チ	ン	キ		+	+	+	—	
コ ル ヒ ク ム	チ	ン	キ		+	—	—	—	
コ ロ ム ボ	チ	ン	キ		+	+	—	—	
サ フ ラ ン	チ	ン	キ		+	—	—	—	

ヂギタリスチンキ	+	+	+	+	3. 時間後消失
五倍子チンキ	+	+	-	-	
龍膽チンキ	+	-	-	-	
癰瘡木チンキ	+	-	-	-	
吐根チンキ	+	+	-	-	
ヨードチンキ	+	+	+	+	持 續
稀ヨードチンキ	+	+	+	-	
ロベリヤチンキ	+	+	+	-	
ミルラチンキ	+	+	+	+	持 續
阿片チンキ	-	+	+	+	4. 時間後消失
阿片安息香チンキ	+	+	+	+	持 續
クワシヤチンキ	-	+	-	-	
大黃チンキ	+	+	+	+	3. 時間後消失
水製大黃チンキ	+	+	+	-	
實蓉チンキ	+	+	+	+	3. 時間後消失
ストロファンツスチンキ	+	-	-	-	
ホミカチンキ	+	+	+	+	持 續
吉草チンキ	+	+	+	+	
生薑チンキ	+	+	-	-	
芳香アムモニヤ精	-	-	+	+	持 續
アムモニヤ茴香精	-	+	+	+	持 續

上表に於て + とせるはメチルアルコールによる呈色と色相の異同を論せず總て着色せるものは + とせり、蓋しチンキ中には著量の植物揮發油を含有し類似反應を呈するものあるに因る。斯の如きは熟練によりてメチルアルコールの呈色と大體識別し得べきも、藥局方試驗法としてはなるべく疑はしき場合を避くるを可とするを以て寧ろメチルアルコールに對する銳敏度を低下せしめて類似反應を消失せしめんことを計畫せり。

衣笠氏等の方法は其銳敏度大約メチルアルコール含量 0.1% を標準とす。而てフクシン亞硫酸溶液添加前に加ふる硫酸の量を增加する時は銳敏度を減する代りに類似反應を抑制し得べきことは同氏等の既に記述せる處なるを以て余等は同硫酸の用量を 2cc とし且つ最初溜液の溜取量を 2cc に増加しフクシン亞硫酸溶液添加後の放置時間を 1 時間に改め前表中呈色反應陽性なりしもののみを再試せり。其結果は橙皮チンキ及びアンモニア茴香精が淡藍色（メチルアルコールの呈色と容易に識別し得）を呈するの他全部無色を呈せり。又上記以外の局方酒精劑に就て試験せるに亞硝酸エチル精が類似反應を呈せる他全部無色なり。

上記の變更法による銳敏度を試験せるに次表の如く大體に於てメチルアルコール 1% 混入以上を此法により發見するを得。

檢 體	メチルアルコール 混和量 (v%)	呈 色 反 應
ア ル コ ー ル	0.1	—
	0.5	—
	1.0	+
	2.0	+
苦 味 チ ン キ	1.0	+

尙藥局方試験法としては蒸溜装置をアルコール數測定の場合と共通ならしむるを便とするを以て前報に記載する冷却器附硝子管を用ひ從て衣笠氏等に於ける如く受器を氷冷せず、又炭酸石灰は突沸を起し易き爲炭酸マグネシアに代へたり。即ちチンキ及び酒精劑中メチルアルコール檢出法として余等の推稱する方法次の如し。「内容約 50 cc の壺に檢體 10 cc, 水 10 cc 及炭酸マグネシア 0.2 g を加へアルコール數測定に於ると同様の装置により蒸溜し溜液 2 cc を溜取し其 0.2 cc を取り水 5 cc を加へて稀釋し次で過マンガン酸カリ溶液 (1+99) 5 cc 及び同容量の水を以て稀釋せる硫酸 0.4 cc を加へ 2 分間の後蔭酸溶液 (1+11) を以て脱色し良く冷却しつつ極めて徐々に硫酸 2 cc を添加し次にフクシン亞硫酸溶液 5 cc を加へ栓塞し軽く搖動したる後放置す。此處に 1 時間以内に持續する藍黑色又は紫紅色を呈するはメチルアルコールを含有するの徴なり」

以上一般法の外に此試験法に據り難きチンキ及び酒精劑に次の數種あり。實驗の結果次の方法を良とす。

エーテル性顯草チンキ及びエーテル精はエーテルを除去するため初溜液 2 cc を去り然る後溜液 2 cc を取る。

石鹼精は泡沫を生ずるを防ぐため水を加へずして蒸溜す。

芥子精は 10 cc に對しアムモニヤ水 3 cc 及び水 7 cc を加へ約 10 分間小火を以て蒸溜せざる程度に加熱しイソ硫チアン酸アリルをチオジナミンに變化せしめ然る後火を大にし蒸溜す、此の際チオジナミンの少量はアルコールと共に蒸溜するも反應には差支へなし。

水製大黃チンキはアルコール含量低きを以て 20 cc を取り水を加へず、而してアルカリ性のため蒸溜の際泡沫を生じ易きを以て稀硫酸 3 滴を加へ微酸性とす。

ヨードチンキ及び稀ヨードチンキはヨードの溜出を防ぐため亞鉛末 0.5 g を加ふ。

アセトンの混入を検出するにはドイツ藥局法の方法により前記試験に用ひたる初溜液の殘部より 1 cc を取りナトロン滴液 (1+9) 1 cc 及びニトロプルシッドソーダ溶液 (1+39) 5 滴を和すべし。其際赤色を呈し更に醋酸 1.5 cc を加へ紫色に變ずるはアセトン含有するの徴にして余等は前記チンキ劑並に酒精劑に就

て此反應を試みたるものも類似反應を呈せず、アセトン 1% を添加せるものによりては能く此法により檢出するを得たり。

本研究に於て衣笠博士竝に服部安藏氏の示教を得、又大倉菊枝氏の助力を得たるを謝す。

スチラチットに就きて (第二報)

朝 比 奈 泰 彦
瀧 本 平 八 郎

Y. Asahina u. H. Takimoto: Zur Chemie des Styraclits (II)

先きに著者の一人朝比奈は我國に特有なる 齊墩果科植物ハクウンボク *Styrax Obassia*, Sieb. et Zuc. の果皮中に組成 $C_{10}H_{12}O_5$ なる結晶性成分を發見し *Styracit* と命名せり。〔Ar. 245, 325; 本誌 306 號 (明治 40 年) 859〕當時得たる研究業績より論すれば本化合物體は自然界に於て發見せられたる唯一の *Anhydrohexit* にして恐らく *Anhydro-sorbit* なるべしとの推論を得しもこれが確定は其の後の研究に俟つこととせり。〔Ar. 247, 157; B. 45 (1912) 2363 本誌 326 號 (明治 42 年) 332; 371 號 (大正 2 年) 1〕然るに頃日 Zervas は *Tetraacetyl-oxy-glucal* を接觸的に還元して本品を合成し以てエーテル型酸素が $<1.5>$ に於て結合することを確定せり。〔B. 63 (1930) 1689〕然れ共この際本化合物體に就きて著者等が其の後に得たる知見を發表するも敢て徒爾ならずと思考せらるるを以てここに二三研究業績に就きて報告せんとす。

先づ 50% 硫酸の存在に於て本品のベンツアル誘導體を得んとする企圖の失敗せるは前回に於て報告せる處なるも今回單にベンツアルデヒドと煮沸することに依り初めて目的を達することを得たり。但しここに得たるデベンツアル誘導體は一は融點 165° 一は融點 193° のものの混合にしてメタノールより分劃結晶を行ひて分離せり。又鹽酸含有のアセトンと共に加温すれば容易にジアセトン化合物を生成す。本品は $96-97^\circ$ に於て熔融する美麗なる針狀結晶なり。

次にスチラチットの有する四ケの水酸基を總べてメチル化するのは容易ならず。先づスチラチット或は其のアセタートを加壓下に數回反覆してデメチル硫酸とアルカリにて處理してクロロフォルムに易容となれる粗成績體を得。次に之を更に二回過剰のヨードメチルと酸化銀にて強烈にメチル化し初めてテトラメチルエーテルを得たり。沸點 $143-144^\circ$ (16 mm)。

既にしてスチラチットが $<1.5>$ *Anhydro-sorbit* なる以上テトラメチルエーテ