The methylic ester of the total acid obtained from crude fat is rectified under diminished pressure:

	B.p. (3 mm)	%	Sap. v.	Iod. v.
I	-100°	8.2	296.5	0
II	100-105°	9.6	292.3	0
III	105-110°	14.3	278.7	0.57
IV	110-114°	22.2	274.4	1.17
V	114-116°	18.2	265.4	1.36
VI	116-120°	20.2	260.6	1.40
VII	Remain.	7.3	186.2	45.14

Acid anilide obtained from the fractions I and II melts at 60.7° (caprinic anilide 61°) and that from fractions V and VI at 76° (laurinic anilide 76.5°).

Ueber die Brechungsindices der krystallinischen Arzneimittel in der japanischen Pharmakopöe V. bestimmt nach der Immersionsmethode.

von

Atusi WATANABE

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium von Ch. Takeda & Co. Ltd., Osaka.]

(Eingegangen am 6. Februar 1939.)

Es ist schon bekannt, dass die Bestimmung der Brechungsindices krystallinischer Individuen nach der Immersionsmethode mittels Polarisationsmikroskops in der analytischen Praxis zweckmässig ist.

Verfasser beabsichtigte diese Methode zur mikrochemischen Erkennung der Arzneimittel anzuwenden. Für diesen Zweck sind die früher mitgeteilten Daten nicht genügend. Demzufolge unternahm Verfasser die Bestimmung der Brechungsindices der gewöhnlichen krystallinischen Arzneimittel. Vorerst untersuchte er die sämtlichen krystallinischen Arzneimittel in der japanischen Pharmakopöe V.

Für die Bestimmung brauchte Verfasser als Immersionsflüssigkeiten folgender Flüssigkeiten und deren Mischungen, die einander mit dem Unterschied von ca 0.005 der Lichtbrechung von N_D^{20} 1.40 bis N_D^{20} 1.70 hergestellt worden.

	$[N_D^{20}]$
Äthylisovalerianat	1.399
Olivenöl	1.470
Zedernholzöl	1.522
α -Monobromnaphthalin	1.658
Methylenjodid	1.74

Die wichtigen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle alphabetisch zusammengestellt. (Vom Standpunkte der analytischen Praxis sind solche Brechungsindices nützlich, die bei allen Krystallstückchen betreffender Krystallsubstanz gemeinsam bestimmt worden, so beschreibt Verfasser in der folgenden Tabelle solche Daten mit gotischen Buchstaben.)

Krystallsubstanz	Brechungsindices für D-Linie			Bemerkungen
Aethylkohlen säure chinin ester	1.57	1.59	1.68	
Aethylmorphinhydrochlorid	1.55 ₇			
Agaritinsäure	1.510 (α)	1.525 (β)		
Aluminiumsulfat	1.466 (β)	1.474 (γ)		1.46, 1.48 (Bolland: M. 31, 387)
Anästesin	1.53 ₅	1.56 ₅	1.70 ₇	
Apomorphinhydrochlorid	1.636	1.662	1.694 (γ)	1.66, 1.69 (Bolland)
Azetanilid	1.512 (α)	1.621 (β)		1.51, 1.53, 1.63 (Bolland)
Benzoesäure	1.61 ₀	1.61 ₇ (β)	1.64	1.62, 1.645 (Bolland)
Bromdiäthylazetylkarbamid	1.54 ₈	1.56 ₅	1.61 ₄	
Bromkampher(mono)	1.558	1.6 ₇		
Bromisovalerianylharnstoff α -Form	1.526	1.586		(Watanabe: Diese Ztschr. 58, 147)
β -Form	1.52	1.55	1.576 (γ)	
Calziumhypophosphit	1.551	1.577		
Calziumlaktat	1.485	1.515		
Cerolaktat	1.53	1.54	1.57	
Chininhydrochlorid	1.601 (β)	1.653 (γ)		1.59, 1.61, 1.67 (Shaner: J. Amer. Chem. Soc. 58, 1977)
Chininsulfat	1.61 ₀	1.63 ₅	1.687	1.62, 1.63, 1.67 (Shaner)
Chloramin	1.487 (α)	1.574 (β)		
Cocainhydrochlorid	1.597	1.613		
Caffein	1.43 ₅	1.70 ₇		
Diäthylbarbitursäure	1.43 ₈	1.55 ₃	1.57 ₅	
Diäthylbarbitursaures Na	1.508	1.615 (γ)		

Krystallsubstanz	Brechungsindices für D-Linie			Bemerkungen
Diazetylmorphinhydrochlorid	1.576	1.59₁		
Ephedrinhydrochlorid	1.602	1.62₄	1.64₀	
Ferrolactat	1.488	1.49	1.53	1.49, 1.50 (Bolland)
Gallussäure	1.489	1.68	1.70 ↗	1.49, 1.69 (Bolland)
Guajakolkarbonat	1.54₀	1.69₅		
Guajakolsulfosaures Kalium	1.52₇	1.56₅	1.62₅	
Hexamethylenetetramin	1.591			
Kaliumbicarbonat	1.40₅	1.47₅	1.568	1.48, 1.57 (Bolland)
Kampfersäure	1.47	1.48	1.533	1.485, 1.525 (Bolland)
Kodeinphosphat	1.545	1.634		
Laktylphenetidin	1.493 (α)	1.532 (β)		
Lobelinhydrochlorid	1.52₀	1.645 (β)	1.67	
Methylsulfonat	1.507	1.554		
Milchzucker	1.520	1.557		
Morphinhydrochlorid	1.545	1.59	1.63	1.545, 1.59 (Bolland)
β-Naphthol	1.548	1.712		1.56, 1.69 (Bolland)
Natrimazetat	1.47₀	1.48₀		
Natriumphenolsulfonat	1.52₃	1.58	1.61	
Natriumsalicylat	1.435 (α)	1.686 (γ)		
Natriumthiosulfat	1.495	1.51₀	1.53₁	
Novocain	1.542 (α)	1.560 (β)		
Pilocarpinhydrochlorid	1.53	1.61		1.535, 1.61 (Bolland)
Phenazetin	1.53₃	1.57₃		1.54, 1.58, 1.59 (Bolland)
Phenolphthalein	1.63	1.65	1.66₈	
Phenylchinolinkarbonsäure	1.57	1.70 ↗		
Phenyldimethylpyrazolonsalizylat	1.56	1.65	1.71	
Phenyläthylbarbitursäure	1.559 (α)	1.623 (β)		
Physostigminsalizylat	1.559	1.64₉		1.56, 1.66 (Bolland)
Pyrogallol	1.502	1.71₀		
Lösliches Saccharin	1.47₀	1.65₅		
Salizylsäure	1.55	1.70 ↗		1.55, 1.75 (Bolland)
Santonin	1.590	1.60	1.62	1.61, 1.62 (Bolland)
Scopolaminhydrobromid	1.56₈	1.58₆		
Stearinsäure	1.51₆	1.53₃		
Strichininnitrat	1.612	1.668		1.62, 1.67 (Bolland)
Sulfonal	1.528 (β)	1.573 (γ)		
Theophyllin	1.42	1.69		
Traubenzucker	1.528	1.558		
Tropacocainhydrochlorid	1.65₅	1.69₅		
Weinstein	1.515	1.551 (β)		1.49, 1.50 (Bolland)
Zinkvalerianat	1.49₅	1.51₅		1.495, 1.515 (Bolland)

(Autref.)

浸液法によつて測定した現行日本薬局方 収載結晶性薬品の屈折率

渡 邊 厚

(株式会社武田長兵衛商店研究部)

(昭和 14 年 2 月 6 日受理)

緒 言

少量で簡易に測定し得られる物質の物理的恒数が、化学上物質の確認に役立つ事は今更云ふ迄もない。結晶性物質に於て、その屈折率は熔融點、比重等と同じく物質に固有な恒数である。之を最小偏角の方法又は全反射屈折計の方法等で嚴密に測定する事は良質の結晶を必要とし操作も簡単でないが、浸液法による時は少量の粉末物質で比較的簡単に測定出来る。従つて此の浸液法による屈折率の測定も亦化学上物質の確認の手段として應用せられ得る條件を有して居る。

浸液法は 1871 年 O. Maschke¹⁾ により初めて提唱され、其の後 J. L. C. Schöder von der Kalk²⁾, F. E. Wright³⁾, E. S. Larsen⁴⁾, J. W. Evans⁵⁾, H. E. Merwin⁶⁾ 坪井誠太郎⁷⁾ の諸氏により進歩發達して來た方法で、礦物學、岩石學の方面で主として應用せられて居る。

結晶性物質の微量化学分析上、此の方法が有利である事に就ては、夙に A. Bolland 氏も強調して居る處で、その特徴として次の諸點が挙げられる。(1) 物質消費の少い事 (1 mg 内外で足りる) (2) 1 物質に就て多くの場合 2 つ以上の固有のデータが得られる事 (3) 操作時間が短い事 (4) 物質が 2 種以上混合して居る場合其の儘各成分を單獨に確認し得る事。最後に挙げた特徴は此の方法が一般化学研究上に、混合物か單一物質かを見分ける手段として應用される事を示すものである。

偕浸液法を微量化学分析上實際に應用するに當つては、豫め數多くの結晶性物質に就て本法により屈折率を測定して置く必要がある。A. Bolland 氏は此の目的でメルクの化学薬品數百種に就て屈折率を測定した⁸⁾。著者が醫藥品の浸液法による屈折率測定を企てたのも、此の方法を醫藥品の分析上に應用しやうとしたのが主な目的である。今回は日本薬局方収載の結晶性薬品に就て一通り實驗を行つたので茲に其の結果を報告する。

實驗操作上醫藥品には有機化合物が多いと云ふ特殊な事情から、著者は此の目的に適する少數の原液を選択して浸液を調製した。猶又屈折率の測定に當つては主屈折率の測定を目的とせ

す。各結晶から浸液法で測定され易い値を求める事を主眼とした。是等の詳細は次の測定の方法で述べる事とする。

測定の方法

(I) 測定に必要な器具

偏光顕微鏡。著者が用ひたのはライツ大型偏光顕微鏡 (CM) である。近來國産の偏光顕微鏡も出來て居る。

屈折計。本器は浸液を調製する際に必要である。著者は 1-2 滴で測定が出來、且測定時の溫度を調節し得るアツベ屈折計を用ひた。之れも國産品がある。

浸液。少し宛屈折率の異つた一連の液體である。之れは自ら調製しなければならないが、その詳細は後に述べる。

此の外、普通の顯微鏡々檢に用ひる載物ガラス、デツクガラス、ガラス棒等の相當多數及瑪瑙乳鉢、ピンセット、脱脂綿、ペンツオール等を用意する必要がある。

(II) 浸液の調製

先づ原液として、イソ吉草酸エチル、オリーブ油、杉油、 α -ブロムナフタレン、メチレンヨードの 5 種の液體を夫々 50-100 g 宛用意する。次にイソ吉草酸エチルとオリーブ油、オリーブ油と杉油、杉油と α -ブロムナフタレン、 α -ブロムナフタレンとメチレンヨードの如く夫々屈折率の順序に相隣る 2 つ宛を混合して n_D^{20} 1.400 から n_D^{20} 1.700 の間に約 60 種の浸液を調製する。之等の浸液は一定の溫度で屈折率を測定して、屈折率の差が約 0.005 宛となる様に調節する。

各浸液に就て、原液の重量混合比及屈折率と溫度との關係を示すと次表 I, II, III, IV の如くである。

屈折率と溫度との關係は溫度 1° の變化に對する屈折率の變化即ち dn/dt を以て示した。 $10^\circ \sim 30^\circ$ の間に於ける實驗値である。原液の割合は屈折率が低い方の原液の % で示した。

(I) イソ吉草酸エチル + オリーブ油

イソ吉草酸エチル %	n_D^{20}	dn/dt	イソ吉草酸エチル %	n_D^{20}	dn/dt
100	1.399	0.00039	49	1.435	0.00040
91	1.405	„	42	1.440	„
84	1.410	„	35	1.445	0.00041
77	1.415	„	28	1.450	„
70	1.420	0.00040	21	1.455	„
63	1.425	„	14	1.460	„
56	1.430	„	7	1.465	„

(II) オリーブ油 + 杉油

オリーブ油 %	n_D^{20}	dn/dt	オリーブ油 %	n_D^{20}	dn/dt
100	1.470	0.00041	41	1.500	0.00040
89	1.475	„	31	1.505	„
79	1.480	„	21	1.510	0.00039
70	1.485	0.00040	12	1.515	„
60	1.490	„	5	1.519	„
50	1.495	„			

(III) 杉油 + α -ブロムナフタレン

杉油 %	n_D^{20}	dn/dt	杉油 %	n_D^{20}	dn/dt
100	1.522	0.00039	39	1.590	0.00043
93	1.526	„	36	1.595	0.00044
89	1.530	„	32	1.600	„
84	1.535	0.00040	29	1.605	„
79	1.540	„	26	1.610	„
74	1.545	„	23	1.615	0.00045
70	1.550	0.00041	20	1.620	„
66	1.555	„	17	1.625	„
62	1.560	„	14	1.630	0.00046
57	1.565	0.00042	12	1.635	„
53	1.570	„	9	1.640	„
50	1.575	„	6	1.645	„
46	1.580	0.00043	4	1.650	0.00047
42	1.585	„	2	1.654	„

(IV) α -ブロムナフタレン + メチレンヨード

α -ブロムナフタレン %	n_D^{20}	dn/dt	α -ブロムナフタレン %	n_D^{20}	dn/dt
100	1.658	0.00047	40	1.680	0.00055
80	1.662	0.00049	33	1.685	0.00057
66	1.665	0.00050	28	1.690	0.00060
55	1.670	0.00052	24	1.695	0.00062
46	1.675	0.00053	21	1.700	0.00063

(III) 測定の方法

結晶性物質を乾燥した後、鱗片状又は針状の結晶はそのままよいが、柱状又は板状の厚みのある結晶の場合は摩擦せぬ様に破碎する。此の結晶又は結晶破碎片（以後單に結晶片と記す事にする。）を載物ガラス上に採り、浸液1滴と混じデツクグラスで抑へて偏光顕微鏡下に鏡檢する。（最初に用ひる浸液はどれでもよいが著者は通常杉油を用ひて居る。）

先づ結晶片が浸液に溶解するか否かを観察する。

溶解する場合、更に別の浸液を用ひて鏡檢し何れの浸液にも速かに溶解して結晶の観察が出来ない時は本法を行ふ事が不可能である。

溶解しない場合、偏光顯微鏡の解析=コルを入れて結晶の重屈折の有無を観察する。

偏光顯微鏡では分極=コルは常に入つて居るから解析=コルを入れると視野は暗黒となるが此の際結晶も同時に暗黒となれば重屈折がない場合であり、結晶丈が特有の干涉色で明るく光つて見える時は重屈折がある場合である。此の干涉色は鏡臺を 360° 廻轉する時 90° 宛の間隔を置いて4度消失して暗黒となる。

(i) 重屈折を有しない場合

物質は等軸晶系の結晶か非晶質かである。その形状が規則正しい稜によつて圍まれて居る時等軸晶系の結晶を推定する事が出来る。等軸晶系の結晶では物質に固有な1個の屈折率が測定せられた。

屈折率の測定、結晶片を浸液に混じて鏡檢する際結晶片と浸液に屈折率の差がある場合、載物臺の下地の絞りをしぼつて視野を幾分暗くすると結晶の周縁に沿つて明るい線が現れる。(此の明線は普通ベッケ線と稱して居る。第一圖参照) 此のベッケ線は鏡筒の僅かの上下によつて結晶周縁の内外に移動し、鏡筒を上げた時ベッケ線が結晶の内部に入れば浸液よりも結晶の屈折率が大でありその逆であれば結晶の方が小である。

浸液を順次に結晶の屈折率に近いものに換へて行くと、ベッケ線は次第に弱くなり結晶の輪廓は薄くなる。斯うして遂にベッケ線の現れないやうな浸液を見付けるか、又は結晶の屈折率を中間に挟む相隣る2つの浸液を追求する。ベッケ線の強弱から結晶の屈折率が何れの浸液により近いかを推定すると測定値の誤差は ± 0.002 以内である。

第 1 圖

(ii) 重屈折を有する場合。

等軸晶系以外の結晶は皆重屈折を有する。重屈折を有する結晶では結晶内を傳播する光の速度が方向によつて異り、且1の方向に進む光も振動面が互に直角な速度の異なる2つの偏光に分れる。従つて屈折率は各方向から1對宛の方向によつて異なる値が測定せられる。重屈折性結晶では結晶の特定の方向に於ける屈折率、即ち一軸性結晶では2種(ω, ϵ)二軸性結晶では3種(α, β, γ)の主屈折率を測定するのが普通である。

浸液法では鏡筒の方向に通過する單色偏光によつて屈折率を測定するのである。此の際結晶片は載物ガラスとデックガラスの間に挟まれた自然のままの位置をとる。従つて浸液法で測定

せられる屈折率が主屈折率に一致するか否か、又數多くの結晶片から一定の測定値が得られるか否か等は、結晶の他の物理的性質、即ち形状、對稱、辟開等に依存する。

分析上の應用と云ふ見地からは、測定値が主屈折率に一致するか否かは問題でなく、1物質のどの結晶片からも一定の値が共通に測定せられるかどうかかが重要である。實際上結晶性物質には斯様な「共通に測定せられる値」(以後共通値と略稱する。)が2個の場合、1個の場合、無い場合の3種類ある。共通値が多い程浸液法を行ふ上に都合がよい事は云ふ迄もない。以下に述べる測定操作では此の共通値の測定を主眼として居る。

測定操作は便宜上結晶の形状から3種の場合に分けて述べる。

(1) 鱗片狀結晶又は一定の方向に平板狀に破碎される結晶

此種の結晶では鏡檢に際し結晶が皆載物ガラスと平行に位置するから、各々の鏡筒の方向に対する光學性も同一である。従つて測定せられる屈折率は2個の共通値である場合が大部分である。

屈折率の測定は次の如く行ふ。視野の中の任意の結晶片を選びその1つの消光位に於て解析ニコルを外づし、絞りをしばつてベツケ線の移動方向を観察する。次に載物臺を 90° 廻轉し同一結晶片の他の消光位に於て同じくベツケ線の移動を観察する。斯うして、浸液の屈折率と結晶片の2種の屈折率との比較が出来たら、更に他の2-3の結晶片に就ても同様の比較を行つて見る。どの結晶片に就ても同じ様な差がある事を認めたら結晶の一方の屈折率により近い浸液を選んで再び同様の操作を繰返す。斯うして等軸晶系の場合と同様に、結晶の屈折率を中間に挟む相隣の一組の浸液を探し、兩浸液の屈折率から結晶の屈折率を求めるのである。結晶の他方の屈折率も同様にして求められる。

第二圖に於てPP及びAAの方向を夫々偏光顯微鏡の分極ニコル、解析ニコルの振動方向とし、圓内の矩形を視野内の1結晶片、破線で示した方向を結晶内を紙面に直角に(即ち鏡筒の方向に)通過する偏光の振動方向とし、此の2つの偏光の屈折率を n_1, n_2 とする。破線がPP及びAAの方向と

第 2 圖

一致した時結晶は消光する。従つて圓のI及IIに於ける結晶の位置は夫々消光位である。此の兩位置で解析ニコルを外づすとIでは n_2 が測定せられIIでは n_1 が測定せられる。

(2) 針狀結晶又は細長い板狀又は柱狀に破碎せられる結晶。

此種の結晶では載物ガラスとデックガラスの間に挟まれた結晶片が、細長い方向を軸として廻轉し得る事を考慮せねばならぬ。

測定結果

現行日本薬局方収載結晶性薬品に就て、上述の様な方法で屈折を測定した結果は次表 (I) 及 (II) に示す如くである。(I) は重屈折を有しない結晶、(II) は重屈折を有する結晶である。兩表の薬品の配列は局方の順序に従つた。

之等の薬品中には從來種々な方法で屈折率測定が行はれて居るものも相當ある。是等の測定値は結晶系と共に備考欄に併記して置いた。

諸種の理由で測定値が得られなかつた爲に表中に記載しなかつた薬品に就ては後に述べる。

表中に使用した略字及記號

(1) ゴシック活字の屈折率測定値は共通値。(2) $1.70 \uparrow$, $1.4 \downarrow$ は夫々 1.70 以上 1.40 以下の値を示す。(3) $\omega, \epsilon; \alpha, \beta, \gamma$ は夫々一軸性及二軸性結晶の主屈折率。

(I) 重屈折を有しない結晶

薬品名	屈折率測定値 [D線]	備考	
		結晶系	屈折率其の他
亜硫酸	$1.70 \uparrow$	等軸 ⁹⁾	$1.755^9)$
明礬	1.457 ± 0.002	等軸 ¹⁰⁾	$1.456^{10)}, 1.44^8)$
ブロムアンモン	1.715 ± 0.002	等軸 ¹¹⁾	$1.7124^{11)}$
鹽化アンモン	1.635 ± 0.002	等軸 ¹²⁾	$1.6418^{12)}, 1.6381^{13)}$
ヘキサメチレンテトラミン	1.591 ± 0.002	等軸 ¹⁴⁾	
ブロムカリ	1.557 ± 0.002	等軸 ¹⁵⁾	$1.5593^{15)}$
鹽化カリ	1.490 ± 0.002	等軸 ¹⁶⁾	$1.4903^{16)}$
ヨードカリ	1.667 ± 0.002	等軸 ¹⁷⁾	$1.6666^{17)}$
鹽化ナトリウム	1.545 ± 0.002	等軸 ¹⁸⁾	$1.5442^{18)}$

(II) 重屈折を有する結晶

薬品名	形状	屈折率測定値 [D線]	備考	
			結晶系	屈折率其の他
アセトアニリド	板状	$1.512 \pm 0.002 (\alpha), 1.621 \pm 0.003 (\beta)$	斜方 ¹⁹⁾	$1.51, 1.53, 1.63^8)$
安息香酸	針状	$1.610 \pm 0.003, 1.617 \pm 0.003 (\beta), 1.64$	單斜 ²⁰⁾	$1.62, 1.645^8)$
硼酸	不規則	$1.40 \downarrow, 1.45, 1.46$	三斜 ²¹⁾	$1.42, 1.46^8); 1.340, 1.456, 1.459^{22)}$
カンフル酸	長板状	$1.47, 1.48, 1.533 \pm 0.002$	單斜 ²³⁾	$1.485, 1.525^8)$
クエン酸	柱状	$1.496 \pm 0.004, 1.500 \pm 0.004, 1.510 \pm 0.002 (\gamma)$	斜方 ²⁴⁾	$1.50, 1.51, 1.52^8); 1.493, 1.497, 1.509^{24)}$
没食子酸	針状	$1.489 \pm 0.002, 1.68, 1.70 \uparrow$	單斜 ²⁵⁾	$1.49, 1.69^8)$
サリチル酸	針状	$1.55, 1.70 \uparrow$	單斜 ²⁶⁾	$1.55, 1.75^8); 消光角 ca 44^\circ$
ステアリン酸	板状	$1.516 \pm 0.002, 1.533 \pm 0.003$		$1.510, 1.535^{27)}$
酒石酸	柱状	$1.500 \pm 0.002 (\alpha), 1.565 \pm 0.004, 1.573 \pm 0.002$	單斜 ²⁸⁾	$1.49, 1.53, 1.58^8); 1.496, 1.536, 1.605^{29)}$
アミノ安息香酸エチル	長板状	$1.53, 1.565 \pm 0.003, 1.70 \uparrow$		

薬品名	形状	屈折率測定値〔D線〕	備考	
			結晶系	屈折率その他
鹽酸エチルモルヒネ	針状	1.557±0.004		
アガリチン	板状	1.510±0.003 (α), 1.525±0.003 (β)		
硫酸アルミニウム	板状	1.466±0.002 (β), 1.474±0.002 (γ)		1.46, 1.48 ⁸⁾
アミノピリン	柱状	1.52±0.005, 1.65±0.005, 1.70 ↑	三斜 ³⁰⁾	
炭酸アンモン	不規則	1.44±0.005, 1.52±0.005, 1.586±0.003	斜方 ³¹⁾	1.423, 1.534, 1.554 ³¹⁾
アンチピリン	柱状	1.57, 1.70 ↑	單斜 ³²⁾	1.570, 1.694, 1.732 ³²⁾
サリチル酸アンチピリン	柱状	1.56, 1.65, 1.70 ↑		
鹽酸アポモルヒネ	長板状	1.636±0.002, 1.662±0.002, 1.694±0.002 (γ)		1.66, 1.69 ⁸⁾
硝酸銀	板状	1.70 ↑, 1.70 ↑	斜方 ³³⁾	1.729, 1.788 ³³⁾
アスピリン	長板状	1.502±0.004, 1.640±0.004, 1.652±0.002 (γ)	單斜 ³⁴⁾	1.502, 1.640, 1.652 ³⁵⁾
バルビタール	不規則	1.438±0.003, 1.553±0.003, 1.575±0.005		
溶性バルビタール	板状	1.508±0.002, 1.615±0.003		
ベタナフトール	板状	1.548±0.002, 1.71	單斜 ³⁶⁾	1.56, 1.69 ⁸⁾
硼砂	板状	1.449±0.002 (α), 1.472±0.002 (γ)	單斜 ³⁷⁾	1.447, 1.469, 1.472 ³⁷⁾
ブロムヂエチルアセチル尿素	不規則	1.548±0.005, 1.565±0.003, 1.614±0.003		
ブロムワレリル尿素 α	鱗片状	1.526±0.002, 1.583±0.002	三斜 ³⁸⁾	1.526, 1.583 ³⁸⁾
同 β	針状	1.52±0.005, 1.55±0.005, 1.576±0.002 (γ)	斜方 ³⁸⁾	1.52, 1.55, 1.576 ³⁸⁾
沈降炭酸石灰	板状	1.490±0.002 (ε), 1.658±0.002 (ω)	三方 ³⁹⁾	1.486, 1.658 ³⁹⁾
次亜磷酸石灰	板状	1.551±0.002, 1.577±0.002	單斜 ⁴⁰⁾	
乳酸石灰	板状	1.485±0.002, 1.515±0.003		
カンフル	板状	1.498±0.002, 1.502±0.003	三方 ⁴¹⁾	1.59, 1.61, 1.67 ⁴³⁾
ブロムカンフル	板状	1.558±0.002 (α), 1.60 ↑	單斜 ⁴²⁾	1.6 以上の浸液に易溶
萘酸セリウム	針状	1.53, 1.54, 1.57±0.005		
エチル炭酸キニーネ	針状	1.57, 1.59, 1.68		浸液に可成易溶
鹽酸キニーネ	長板状	1.601±0.002 (β), 1.653±0.002 (γ)		1.59, 1.61, 1.67 ⁴³⁾
硫酸キニーネ	長板状	1.610±0.005, 1.635±0.005, 1.687±0.002 (γ)	斜方 ⁴⁴⁾	1.62, 1.63, 1.67 ⁴³⁾
抱水クロラール	長板状	1.556±0.003, 1.58±0.005, 1.615±0.003	單斜 ⁴⁵⁾	1.61, 1.58 ⁸⁾ ; 1.538, 1.599, 1.602 ⁴⁶⁾
クロラミン	板状	1.487±0.002 (α), 1.574±0.002 (β)		
鹽酸コカイン	鱗片状	1.597±0.002 (β), 1.613±0.002 (γ)	斜方 ⁴⁷⁾	
磷酸コデイン	長板状	1.545±0.002, 1.634±0.002		1.55, 1.63 ⁸⁾
カフェイン	針状	1.435±0.004, 1.707±0.004		消光角 ca 33°
硫酸銅	不規則	1.523±0.003, 1.543±0.003	三斜 ⁴⁸⁾	1.514, 1.537, 1.543 ⁴⁸⁾
鹽酸ジアセチルモルヒネ	針状	1.576±0.002, 1.591±0.003		
鹽酸エフェドリン	長板状	1.602±0.002, 1.624±0.005, 1.640±0.003		
サリチル酸エゼリン	板状	1.559±0.002, 1.649±0.002		1.56, 1.66 ⁸⁾

薬 名 品	形 状	屈折率測定値〔D線〕	備 考	
			結晶系	屈折率其の他
酸乳鐵	長板狀	1.488 ± 0.003 , 1.49, 1.53		1.49, 1.50 ⁸⁾
硫酸鐵	板 狀	1.475 ± 0.005 , 1.486 ± 0.002	單斜 ⁴⁹⁾	1.471, 1.478, 1.486 ⁴⁹⁾
葡萄糖	長板狀	1.528 ± 0.002 , 1.558 ± 0.004	斜方 ⁵⁰⁾	
炭酸グアヤコール	不規則	1.540 ± 0.005 , 1.695 ± 0.003		
昇汞	板 狀	1.70 ↑, 1.70 ↑	斜方 ⁵¹⁾	
重炭酸カリ	不規則	1.40 ↓, 1.475 ± 0.002 , 1.568 ± 0.002	單斜 ⁵²⁾	1.48, 1.57 ⁸⁾ ; 1.482 (β)
重酒石酸カリ	板 狀	1.515 ± 0.003 , 1.551 ± 0.002	斜方 ⁵³⁾	1.49, 1.50 ⁸⁾
鹽素酸カリ	不規則	1.44 ± 0.005 , 1.522 ± 0.003	單斜 ⁵⁴⁾	1.47, 1.54 ⁸⁾ ; 1.507 (β) ⁵⁴⁾
酒石酸カリソーダ	板 狀	1.493 ± 0.002 , 1.498 ± 0.002	斜方 ⁵⁵⁾	1.492, 1.493, 1.496 ⁵⁵⁾
硝石	板 狀	1.40 ↓, 1.506 ± 0.002	斜方 ⁵⁶⁾	1.335, 1.505, 1.506 ⁵⁶⁾
過マンガン酸カリ	板 狀	1.70 ↑, 1.70 ↑	斜方 ⁵⁷⁾	
グアヤコールスルホン酸カリ	不規則	1.527 ± 0.003 , 1.565 ± 0.004 , 1.626 ± 0.004		
硫酸カリ	板 狀	1.495 ± 0.002 (β), 1.499 ± 0.002 (γ)	斜方 ⁵⁸⁾	1.49, 1.49 ⁸⁾ ; 1.493, 1.495, 1.497 ⁵⁸⁾
酒石酸カリ	不規則	1.505 ± 0.003 , 1.520 ± 0.004 , 1.535 ± 0.002	單斜 ⁵⁹⁾	1.52, 1.535 ⁸⁾ ; 1.526 (β) ⁵⁹⁾
ラクチルフェネチジン	板 狀	1.493 ± 0.002 (α), 1.532 ± 0.002 (β)		
鹽酸ロベリン	針 狀	1.52 ± 0.005 , 1.645 ± 0.002 (β), 1.67		
硫酸マグネシア	柱 狀	1.435 ± 0.004 , 1.455 ± 0.003 , 1.460 ± 0.003	斜方 ⁶⁰⁾	1.42, 1.45 ⁸⁾ ; 1.433, 1.455, 1.461 ⁶⁰⁾
メチルスルホナール	板 狀	1.507 ± 0.002 , 1.554 ± 0.002 (β)		
鹽酸モルヒネ	針 狀	1.542 ± 0.002 , 1.59, 1.63		1.545, 1.59 ⁸⁾
醋酸ソーダ	板 狀	1.470 ± 0.003 , 1.480 ± 0.003	單斜 ⁶¹⁾	1.464 (β) ⁶¹⁾
重炭酸ソーダ	板 狀	1.40 ↓, 1.580 ± 0.002 (γ)	單斜 ⁶²⁾	1.39, 1.53, 1.59 ⁸⁾ ; 1.380, 1.500, 1.586 ⁶³⁾
硝酸ソーダ	板 狀	1.40 ↓, 1.587 ± 0.002	菱面體 ⁶⁴⁾	1.39, 1.59 ⁸⁾ ; 1.335, 1.585 ⁶⁴⁾
磷酸ソーダ	板 狀	1.443 ± 0.002 , 1.448 ± 0.002	單斜 ⁶⁵⁾	1.432, 1.436, 1.437 ⁶⁵⁾
サリチル酸ソーダ	板 狀	1.435 ± 0.002 (α), 1.686 ± 0.002 (γ)		1.69, 1.40 ⁸⁾
フェノールスルホン酸ソーダ	針 狀	1.523 ± 0.002 , 1.58 ± 0.005 , 1.61	單斜 ⁶⁶⁾	
芒硝	板 狀	1.473 ± 0.002 (β), 1.480 ± 0.002 (γ)	斜方 ⁶⁷⁾	
チオ硫酸ソーダ	柱 狀	1.495 ± 0.003 , 1.510 ± 0.004 , 1.531 ± 0.003	斜方 ⁶⁸⁾	
フェナセチン	柱 狀	1.535 ± 0.004 , 1.573 ± 0.004 (β)	單斜 ⁶⁹⁾	1.54, 1.58, 1.59 ⁸⁾ ; 1.570 (β) ⁶⁹⁾
フェノバルビタール	板 狀	1.559 ± 0.002 (α), 1.623 ± 0.002 (β)		
フェノールフタレイン	柱 狀	1.637 ± 0.003 , 1.652 ± 0.003 , 1.668 ± 0.003	三斜 ⁷⁰⁾	
鹽酸ピロカルピン	不規則	1.51, 1.56, 1.61		1.535, 1.61 ⁸⁾
醋酸鉛	不規則	1.55 ± 0.005 , 1.575 ± 0.003	單斜 ⁷¹⁾	1.576 (β) ⁷¹⁾
ノボカイン	鱗片狀	1.542 ± 0.002 (α), 1.560 ± 0.002 (β)		
ピロガロール	針 狀	1.502 ± 0.003 , 1.70 ↑	三斜 ⁷²⁾	
キノフェン	針 狀	1.57 ± 0.005 , 1.70 ↑		
レゾルシン	不規則	1.578 ± 0.002 , 1.595 ± 0.005 , 1.620 ± 0.003	斜方 ⁷³⁾	1.60, 1.62 ⁸⁾ ; 1.578, 1.620, 1.627 ⁷³⁾
熔性サツカリ	板 狀	1.470 ± 0.005 , 1.655 ± 0.005		

薬品名	形状	屈折率測定値〔D線〕	備考	
			結晶系	屈折率其の他
白糖	板状	$1.545 \pm 0.003, 1.568 \pm 0.002$	單斜 ⁷⁴⁾	1.540, 1.567, 1.572 ⁷⁴⁾
乳糖	板状	$1.520 \pm 0.002, 1.557 \pm 0.002$	單斜 ⁷⁵⁾	
サントニン	不規則	$1.590 \pm 0.002, 1.62, 1.66$	斜方 ⁷⁶⁾	1.61, 1.62 ⁸⁾
ブロム水素酸スコボラミン	板状	$1.568 \pm 0.002, 1.586 \pm 0.003$	斜方 ⁷⁷⁾	1.620, 1.636, 1.638 ⁷⁷⁾
吐酒石	板状	$1.625 \pm 0.003, 1.652 \pm 0.003$		
硝酸ストリキニーネ	板状	$1.612 \pm 0.002, 1.668 \pm 0.002$		1.62, 1.67 ⁸⁾
スルホナール	板状	$1.528 \pm 0.002 (\beta), 1.573 \pm 0.002 (\gamma)$		
抱水テルピン	板状	$1.508 \pm 0.002, 1.522 \pm 0.002$	斜方 ⁷⁸⁾	1.505, 1.512, 1.524 ⁷⁸⁾
テオフィリン	針状	1.42, 1.69	單斜 ⁷⁹⁾	消光角 ca 32°
鹽酸トロパコカイン	板状	$1.655 \pm 0.003, 1.695 \pm 0.005$		
硫酸亜鉛	板状	$1.460 \pm 0.004 (\alpha), 1.490 \pm 0.003 (\gamma)$		1.48, 1.465 ⁸⁾
吉草酸亜鉛	板状	$1.495 \pm 0.003, 1.515 \pm 0.004$		1.495, 1.515 ⁸⁾

浸液に溶解する爲測定が出来なかつた結晶は次の4種である。

ヨードフォルム、ナフタリン、サリチル酸フェニル、チモール

結晶性局方薬品中猶此の外に正確な測定値が得られなかつた爲に上表に記載のないものが若干ある。之等は強吸濕性のもの、結晶が微細に過ぎるもの等理由は各々區々であるが、必ずしも測定不能と云ふわけではないから、他日何等かの方法によつて正確なデータが得られたら又改めて補足する事とする。薬品名を記すと次の如くである。

無水クロム酸、ピクリン酸、トリクロル醋酸、硫酸アトロピン、硫酸バリウム、安息香酸ソーダカフェイン、鹽化コタルニン、鹽酸エメチン、硫酸エゼリン、ブロム水素酸ホマトロピン、甘汞、炭酸カリ、炭酸リチウム、マグネシア、炭酸マグネシア、安息香酸ソーダ、ブロムナトリウム、炭酸ソーダ、ヨードナトリウム、亞硝酸ソーダ、溶性フェノバルビタール 各種蒼鉛劑及水銀劑

本研究の資料はその多くは武田商店試験部から得たものであるが、資料蒐集の便宜を計られた試験部河村留男氏に謝意を表する。

又實驗に助力された神尾英雄君に深謝する。

文 獻

- 1) 岩石礦物礦床學 17, 191; 原報は Pogg. Ann. Phys. Chem. 145, 566
- 2) Tabellen zur Mikrosk. Bestimmung der Min. 1900
- 3) Am. Jour. Sci., (4), 17, 385 [1904]
- 4) Am. Jour. Sci., (4), 27, 35 [1909]
- 5) Centralblatt Min. Pet. Pal., 188, 1910
- 6) Jour. Wash. Ac. Sci., 3, 35 [1913]
- 7) Min. Mag., 20, 108 [1923]
- 8) M. 31, 387 [1910]
- 9) Ch. Kr. 1, 106 (Ch. Kr.=Groth, Chemische Krystallographie)

10) Ch. Kr. 2, 505	11) Ch. Kr. 1, 184	12) Ch. Kr. 1, 182	13) L. 5 Aufl. 2. Erg. Bd. 719
(L.=Landolt Börnstein Physikalischchemische Tabellen)			14) Ch. Kr. 5, 856
15) Ch. Kr. 1, 180	16) Ch. Kr. 1, 178	17) Ch. Kr. 1, 180	18) Ch. Kr. 1, 176
19) Ch. Kr. 4, 225	20) Ch. Kr. 4, 456	21) Ch. Kr. 1, 121	22) L. 5 Aufl. 2. Erg. Bd. 799
23) Ch. Kr. 3, 728	24) Ch. Kr. 3, 475	25) Ch. Kr. 4, 501	26) Ch. Kr. 4, 493
27) Compt. rend. 191, 200		28) Ch. Kr. 3, 303	29) L. Aufl. 2. Erg. Bd. 806
30) Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 1931, 272			31) Ch. Kr. 2, 192
32) Ch. Kr. 5, 588	33) Ch. Kr. 2, 73	34) Z. Kryst., 79, 532	
35) Proc. Imp. Acad. Tokyo, 11, 379		36) Ch. Kr. 5, 374	37) Ch. Kr. 2, 732
38) 本誌 58, 565	39) Ch. Kr. 2, 204	40) Ch. Kr. 2, 771	41) Ch. Kr. 3, 687
42) Ch. Kr. 3, 688	43) J. Amer. Chem. Soc. 58, 1977		44) Ch. Kr. 5, 933
45) Ch. Kr. 3, 48	46) L. 5 Aufl. II, 938	47) Ch. Kr. 5, 888	48) Ch. Kr. 2, 419
49) Ch. Kr. 2, 431	50) Ch. Kr. 3, 437	51) Ch. Kr. 1, 215	52) Ch. Kr. 2, 191
53) Ch. Kr. 3, 318	54) Ch. Kr. 2, 90	55) Ch. Kr. 3, 332	56) Ch. Kr. 2, 74
57) Ch. Kr. 2, 168	58) Ch. Kr. 2, 337	59) Ch. Kr. 3, 328	60) Ch. Kr. 2, 428
61) Ch. Kr. 3, 64	62) Ch. Kr. 2, 191	63) L. 5 Aufl. 2. Erg. Bd. 790	
64) Ch. Kr. 2, 72	65) L. 5 Aufl. II, 948	66) Ch. Kr. 4, 330	67) Ch. Kr. 2, 333
68) Ch. Kr. 2, 670	69) Ch. Kr. 4, 242	70) Ch. Kr. 5, 300	71) Ch. Kr. 3, 67
72) Ch. Kr. 4, 501	73) Ch. Kr. 4, 85	74) Ch. Kr. 3, 448	75) Ch. Kr. 3, 450
76) Ch. Kr. 5, 461	77) Ch. Kr. 3, 343	78) Ch. Kr. 3, 658	79) Ch. Kr. 3, 596

m-オキシプルヴィン酸アンヒドリットの合成 (プルヴィン酸系地衣類色素の研究 第 V 報¹⁾)

浅 野 三 千 三

藤 原 信 夫

(金澤医科大学附属薬学専門部)

(昭和14年2月6日)

地衣類色素カリチンの構造は浅野, 龜田に依り *o*-オキシプルヴィン酸アンヒドリットなることが確定せられた¹⁾。その際カリチンの一異性体 *p*-オキシプルヴィン酸アンヒドリットはピナストリン酸²⁾より誘導してその性質を検した。今回尙 *m*-オキシプルヴィン酸アンヒドリットの性質をも知らんとしてこの合成に着手した。

カリチン合成の例に倣つてフェニルチアン焦性葡萄糖に *m*-メトキシベンチルチアニドをナトリウムエチラートで縮合させて *m*-メトキシデフェニルケチビン酸デニトリル (I) とし之を氷醋に溶解してヨード水素酸 (比重 1.7) と加温した。この際カリチン合成の場合と異つて反

¹⁾ 本 IV 報: 本誌, 55, 1235 (昭和 10 年)

²⁾ 本誌, 55, 1 (昭和 10 年)