松本和夫, 松井為三郎: ポーログラフィーによる薬品分析の研究 (第4報¹⁾)

メコン酸について

Kazuo Matsumoto and Tamesaburo Matsui: Pharmaceutical Analysis by Polarography. IV. On the Meconic Acid.

(Gifu Public Health Laboratory*)

第3報²⁾に於て阿片中のモルヒネを定量する場合, 阿片中のモルヒネを有機溶媒で抽出し, そのモルヒネをモルヒネ-2,3-キノン-2-モノカロキシムに導き, その id をポーログラフで測定し, モルヒネを定量する方法を報告したが, その場合阿片のアルコール浸液, 水浸液, 石灰水浸液に直接試薬を加えて, モルヒネ-2,3-キノン-2-モノカロキシムとなし, 第1報³⁾の測定条件で測定した id の値がモルヒネ含量の理論値より大きくなる一つの理由としてメコン酸の共存によるピロン核との合波に基くものと推定し, これ等浸出抽出を用いず有機溶媒抽出法を採用して置いた. その後メコン酸を入手し, その原因に就て追究し, 更に阿片中のメコン酸の定量法について小実験を試みたので報告する.

本研究に際し御指導御助言を戴いた京大 館 研究室, 鈴木 信, 小出真次先生, 並びに所長栗本珍彦先生に感謝する.

実 験 の 部

1) メコン酸の $E_{1/2}$ と pH との関係及び阿片定量時に於けるメコン酸の影響 1×10^{-2} mol メコン酸水溶液を調製し, この液 0.5 cc に附加電解質として $N KCl$ 0.5 cc を加え, 各 pH の緩衝液 4 cc にて希釈し, メコン酸の各 pH 5×10^{-3} mol 溶液を常法により $E_{1/2}$ を測定し, 作図した $E_{1/2}$ -pH 曲線は Fig. 1 の通りで pH 1~6 では非解離分子の波を, pH 5~13 では解離分子の波を, 又 pH 5.1~6.0 の間では非解離, 解離両分子の波を認めた. 次にメコン酸が Fe^{+++} によりメコン酸鉄を生じ, 赤色を呈することはフェノール性水酸基に類似した反応であり, メコン酸が一種のニトロソ化合物を作るのではないか, 又その様な化合物を作らなくてもピロン核がモルヒネ定量の際 (pH=13.5 位) 還元波を現わすため定量に影響を及ぼすのではないかと, この推定の下に調査を行つたが, その様なニトロソ化合物は合成されず, 又 Fig. 1 に示した通りメコン酸の $E_{1/2}$ は pH=13.5 附近では -1.5 Volt v.s. (S. C. E.) 附近で定量に際し, 全く影響のない事を認めた.

2) メコン酸濃度と id との関係 各 pH に於けるメコン酸の還元波中, 理想的な型が得られるのは pH 1~4 で, $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol 濃度で $id=CK$ が成立した (c.f. Fig. 1, 2).

3) 阿片中メコン酸定量法 阿片 0.5 g を精秤し, 蒸留水 10 cc をもつて研磨浸出し, 2時間放置後, 全量

Fig. 1 $E_{1/2}$ -pH Curve

pH 2.2~6.8: MacIlvaine buffer solution
pH 7.0~9.0: Kolthoff buffer solution
pH 9.5~12.0: Sørensen buffer solution

Fig. 2 $E-I$ Curve in each pH Buffer Solution of Meconic A cid. (5×10^{-3} mol. Meconic Acid in 0.1 $N KCl$ in each Buffer Solution.)

* Yatsu-ume-cho, Gifu.

2) 松本: 本誌 72, 1398 (1952).

1) 松本, 松井: 日本薬学会近畿特別例会 (1952年11月) で発表.

3) 松本: 本誌 72, 1393 (1952).

を 25 cc とす。その液を濾過し、濾液 20 cc に 10% アンモニア水 0.3 cc を加え、直ちに濾過し、濾液に 10% 塩化カルシウム 10 cc を加え、1 昼夜放置後残渣を 0.1 N HCl に溶解し、全量を 25 cc とす。その 0.5 cc を電解瓶にとり、N KCl 0.5 cc, 0.1 N HCl 4 cc を加え、常法により $-0.4 \sim -1.1$ Volt の間のポーログラムをとり、その id を測定して、相対法により定量する。

岐阜県衛生研究所

Summary

Polarographic studies of meconic acid indicated the presence of an ideal reductive wave in a buffer solution of pH 1~4, containing 0.1 N potassium chloride. This was utilized for the determination of meconic acid in opium and good results were obtained. The effect of the co-presence of meconic acid during polarographic determination of morphine was also examined.

(Received March 26, 1953)

松本和夫, 松井為三郎: ポーログラフイーによる薬品分析の研究 (第5報¹⁾)

メタニトロアニリン系甘味剤について

Kazuo Matsumoto and Tamesaburo Matsui: Pharmaceutical Analysis by Polarography. V. On the *m*-Nitraniline Derivatives.

(Gifu Public Health Laboratory)

終戦後、甘味剤として市場に現われ、総括して所謂メタニトロアニリン系甘味剤²⁾と称せられた (I), (II), (III) 等の化合物に対する試験法としては長沢, 古屋³⁾, 鹿間, 大熊⁴⁾ 等のこれ等一群の化合物に対する総括的な定性法があるが個々の分別定性法並びに定量法が未だ見当たらない。筆者達はこれ等一群の化合物に附着せる $-NO_2$ のポーログラフ活性を予想し、 $E_{1/2}$ 測定による分別定性、解離指数 (pkr) に基づく分別定性、並びに定量法について小実験を試みた。

本研究に際し御指導御助言を戴いた京大館研究室、鈴木 信、小出真次先生、並びに所長栗本珍彦先生に感謝する。

実験の部

1) $E_{1/2}$ と pH との関係 入手し得たメタニトロアニリン系甘味剤即ちメタニトロアニリン、パラニトロオルトトリイデン、パラニトロオルトアミノアゾールの 1×10^{-2} mol アルコール溶液 (95% アルコール) を調製し、その液 0.5 cc に附加電解質として、N KCl 0.5 cc を加え、各 pH の緩衝液 4 cc で稀釈し、各溶液の 5×10^{-3} mol 溶液を作り、常法により $E_{1/2}$ を測定して作図した $E_{1/2}$ -pH 曲線は Fig. 1 の通りで、殆んどこれ等各化合物の $E_{1/2}$ は附着せる $-OR$, $-R$ の如何を問わず近似し、而も濃度が高い程、陰の電位になる現象を見出した。従つてこれ等化合物の未知濃度の検体の $E_{1/2}$ を測定しても定性法として役立つ事を認めた。

2) 濃度と id との関係 各化合物とも $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol の濃度範囲で $id = CK$ の関係が成立し、定量の可能性を立証した。

1) 松本, 松井: 第2回厚生科学研究会で発表。

2) 金原: “食品衛生簡易検査法” p. 30.

3) 長沢, 古屋: 衛試報 73, vol. 67 (1950).

4) 鹿間, 大熊: 衛試報 54, vol. 69 (1951).