244. 溝淵貫一：ゲンノショウコ試験法研究(第1報) Rb 値とタンニン酸
含量との関係について

Kan-ichi Mizobuchi: Studies on the Test Method for *Geranium nepalense* L.. I.
On the Relation between Rb-Value and Content of Tannic
Acid in *Geranium nepalense* L.

(Faculty of Pharmacy, Tokushima University*)

塩基性色素は酢酸ソーダの共存下ではタンニン酸によつて沈澱する。塩基性色素の1つであるメチレン青もタンニン酸によつて沈澱を生じ、毛管分析では β -曲線を呈し B 型¹⁾である。メチレン青水溶液と生薬水浸液とを混合して毛管像を作製するとメチレン青の昇高は生薬がアルカロイドを含有する場合は引上げられ、タンニン酸を含有する場合は反対に引下げられる。これらの事実を利用することによつて局方生薬の分類が可能であつて²⁾この昇高が引下げられることをメチレン青が D 化(D-Fied) されると呼称することを提案し、この D 化力を利用することによつてタンニン酸、没食子酸、並びに生薬中のタンニン酸も定量が可能であつて、これらの場合には使用するメチレン青は用のにのぞんで瓦当量の NaOH を添加されなければならない³⁾ こと、更にこれらの事実を利用してゲンノショウコ水浸液に NaOH 添加メチレン青を混合した混液と NaOH 添加メチレン青水溶液との毛管像のメチレン青の昇高比を Rb と呼称することを提案し、この Rb 値を局方適のゲンノショウコ(葉体のみ)について求めると $Rb \leq 0.4$ なること等が明らかにされたので⁴⁾ 著者は毛管分析によるゲンノショウコの新試験法発見企図の目的で、1) ゲンノショウコの Rb 値は真にタンニン酸含量を表すか、2) 若し Rb 値がタンニン酸含量を表すとすれば Rb 値と皮粉使用のタンニン酸定量値との間には如何なる関係があるか等を明らかにせんとして本研究を行い、その結果 1) Rb 値の小なるものはタンニン酸含量値は大で Rb 値の大なるものはタンニン酸含量値小である。2) Rb 値とタンニン酸含量値の間には函数関係があつて、タンニン酸含量値を y 、Rb 値を x とすると $y = 39.6 - 43x$ (但しこれらの恒数は温度 11~35°, 湿度 71~90%の間では使用戸紙によつて定まる) なる式が成立する。従つて検体の Rb 値を測定すれば、この式を利用することによつて容易にタンニン酸含量を推定することが出来ること等を明らかにしたので報告する。

本研究実施にあたり終始懇篤なる御指導を戴いた徳大、伊東教授に深謝する。なお研究費は昭和 27 年度並びに 28 年度の文部省科学試験研究費の一部を使用して戴いた。重ねて感謝の意を表する。

実 験 の 部

D 化用 0.2%メチレン青溶液の調製法 0.2 g メチレン青(石津製薬 1 級品)を約 50 cc の蒸留水に溶解し、別にこのメチレン青と瓦当量の NaOH を少量の蒸留水に溶解し、用のにのぞんで両液を混合して液全体を蒸留水で 100 cc にする(メチレン青は C.E. -1 液である⁵⁾)。

検体及び検液の調製法 ゲンノショウコ全草より葉体のみを採集して 80° で 30 分間乾燥し局方篩番号第 3 号を通つて第 4 号で止る程度の粗末になし、これを 1:100 の割合で沸騰蒸留水中に投じて還流冷却器をつけて沸騰状態を 30 分間継続して後にこれを室温にまで放冷し、濾過して濾液を検液とする(これを C.E. 0 液⁵⁾ とする)。

* 1-Chome, Showa-machi, Tokushima.

1) 伊東半次郎：“毛管分析” 1, 13.

2) 伊東、溝淵：徳大薬研 1, 89 (1952).

3) 伊東、溝淵：徳大薬研 1, 69 (1952).

4) 伊東、溝淵：薬学研究 24, 262 (1954).

5) C.E. とは濃度指数 (Concentration exponent) を表し、C.E. -1, C.E. 0, C.E. 1, C.E. 2, ... C.E. x は 0.1 g/dL を原液とし、この原液を 1 とした時の濃度を $\frac{1}{2^x}$ で表した場合の x に相当する。故に今メチレン青溶液 C.E. -1 とは $\frac{1}{2^x}$ の x に -1 を代入すると $\frac{1}{2^{-1}}$ となり、即ち 1×2 となり 0.1 g/dL の 2 倍液を示し 0.2 g/dL となる。C.E. 0 の場合は $\frac{1}{2^0}$ 即ち $\frac{1}{1}$ となり、即ち 0.1 g/dL 原液である。C.E. 1 では $\frac{1}{2^1}$ となり 0.5 であるから原液の $\frac{1}{2}$ 濃度、同様に C.E. 2 は $\frac{1}{4}$ となる。

実 施 法 検液 5 cc に蒸留水 15 cc を混じて4倍に希釈し C.E. 2 液を調製し、これを 5 cc 宛4個のガラス円筒（内径内高共に 3 cm）の容器にとり、これらに D 化用メチレン青溶液 5 cc 宛を混合してよく攪拌しこれら4個の混合液各々を2等分し計8個の混合検液について4個を1組となし検液組とする。別に 0.1g/dL D 化用メチレン青 5 cc 2 個及びこれを倍数希釈せるもの4個（C.E. 1~4）を調製して計6個を標準組とする。検液組と標準組とを Fig. 1 で示すように配列して毛管分析用濾紙（東洋濾紙 No. 50, 2 cm×30 cm）を垂らして

Fig. 1. Capillary Image of Measuring of Rb-Value by Methylene Blue.

Table I

No. of the sample	Rb-value	Content of tannic acid determined the I. A. L. T. C.*	Content of tannic acid derived from the formula $y = 39.6 - 43x$	Numerical difference between the value from I. A. L. T. C. and that from the formula.
		%	%	
526	0.35	24.5	24.0	0.5
533	0.46	18.0	19.8	1.8
534	0.42	22.3	21.5	0.7
540	0.43	19.0	21.1	2.1
543	0.42	21.5	21.5	0.0
546	0.52	17.5	17.2	0.3
555	0.54	17.4	16.4	1.0
556	0.44	20.4	20.7	0.3
570	0.57	17.0	15.1	1.9
575	0.50	15.6	18.1	2.5
578	0.47	18.7	19.4	0.7
587	0.42	22.5	21.5	1.0
589	0.52	17.6	17.2	0.4
592	0.43	22.2	21.1	1.1
597	0.65	10.2	11.6	1.4
601	0.53	17.1	16.8	0.3
604	0.55	17.8	15.9	1.9
607	0.43	21.4	21.1	0.3
613	0.54	15.8	16.4	0.6
624	0.32	25.8	25.8	0.0
627	0.43	21.8	21.1	0.7
661	0.54	16.6	16.4	0.2
665	0.45	18.9	20.1	1.4
668	0.40	21.3	22.4	1.1
676	0.33	25.4	25.4	0.0
681	0.50	18.8	18.1	0.7

Standard deviation = ± 1.1

* International association of leather trade's chemists.

液が吸い盡されるまで放置し、濾紙が乾燥後兩組の各々のメチレン青の昇高を測定する。標準組では2つの C. E. 0 像のメチレン青の昇高値の平均を標準の昇高値 h とし検液組各々のメチレン青の昇高値を h' とすると $\frac{h'}{h} = Rb$ である。1つの検体より64例の Rb 値を求め、この平均をその検体の Rb 値とし26検体についての Rb 値を求めると Table I で示すようになる。但し64例に関する変差については別に報告する。

皮粉使用タンニン酸定量法 1検体より得た8個(Rb 値を求めるために5ccをとつた)の検液を合して更にこれを2分し、その各々について従来のタンニン酸定量法⁶⁾に依つて定量実験を行い、2組の定量値の平均をその検体のタンニン含量値%とする。Rb 値を求めた26検体についての定量結果は Table I で示すようになる。

両定量値の関係式の求め方 タンニン酸含量値を y , Rb 値を x としてグラフを作ると直線関係が得られ定規法 (Fig. 2) で決定した係数を代入すると $y=39.6-43x$ なる式が得られる。

Fig. 2

Relation between Rb-Value
and Content of Tannic
Acid

考 察 少量の検体で目的を達するために検液を調製するには検体量(g)と浸出用水(cc)との関係は0.1:10, 0.2:20, 0.4:40程度が考えられるが、浸出用水20cc以下では浸液少量のために抽出中浸液の1部が蒸発して容器並びに冷却器等の壁に附着するために浸液の濃度に影響し、従つてD化力が変動するおそれがあると並びにタンニン酸含量が検体によつては少ない場合を予想して0.4:40が適当であることを認めた。D化用メチレン青を混合する前の検液の濃度については実験の結果検液そのまま、即ちC. E. 0の時はメチレン青は完全にD化され(タンニン酸がメチレン青に対して多量のため)、C. E. 1の時は残存するメチレン青が少量のため(タンニン酸含量大なる検体ではこの時でもメチレン青は完全にD化されることもある)、昇高値決定が困難であるがC. E. 2の時はメチレン青の昇高は(いずれの検体についても)測定は容易であるので、検液を4倍に希釈したもの即ちC. E. 2液を採用した。毛管分析においては $C. I. = f(X, Y, X', Y', H, T, V, Z, Sa^S)$ 、但し X は溶質、 Y はその濃度、 X' は共存物質、 Y' はその濃度、 H は湿度、 T は温度、 Z は作像時間、 Sa は濾紙の種類とする。即ち毛管像(C. I.)は上記各々の変数である。この式で X を検液とD化用メチレン青溶液との混液におけるタンニン酸、 Y をその濃度、 X' をD化用メチレン青、 Y' をその濃度とすると、混液の像は H, T, V, Z, Sa 等が一定の場合は $C. I. = f(Y')$ となる。しかるに Y' はD化用メチレン青の濃度であつて、各検液には常に一定量混ぜられているのであるから、各検液の毛管像即ち $C. I. = f(Y')$ において Y' は検液中に含有されているタンニン酸と結合して沈澱したD化用メチレン青の量を引いた残りのメチレン青の量である。即ち検液の像の示すメチレン青の昇高はタンニン酸の含量を示す訳であるが、この昇高をもつて直ちにタンニン酸含量を示すことは仮に Y' が一定であつても H, T, V (Z は吸尽即ち一定、 Sa は濾紙で同種であるので省く) が一定でなければ $C. I. = f(H, T, V)$ に基づく像の昇高変化のため不可能である。この不合理を補正する目的で検液組に隣接してD化用メチレン青溶液のみを標準として作像し、検液と標準D化用メチレン青溶液とのメチレン青の昇高化を求めることによつて此の目的が達せられる⁷⁾ ことについては既に明らかにされているところである。タンニン酸含量値とRb 値との関係即ち x, y の関係を求めると $y=39.6-43x$ なる式が得られ、この式の x にRb 値を代入して求めた y 値と実測含量値とを比較すると Table I に示すようになり、その標準偏差は ± 1.1 である。

徳島大学薬学部

6) 木村雄四郎：“植物化学概論”65頁。

Summary

The sample solution was prepared from the 1:100 aqueous digest solution of the leaves of *Geranium nepalense* Sweet, which was diluted to four volumes. To 5 cc. of this solution, 5 cc. of the extemporaneously prepared 0.02 g./cc. methylene blue solution containing molar equivalent of sodium hydroxide was added and the whole volume was divided into two parts. At the same time, two samples of 5 cc. of the 0.01 g./cc. methylene blue solution were taken as the standard. All these sample solutions were submitted to capillary analysis at the same time, in a neighboring place, and under the same conditions. The elevation ratio of methylene blue in such capillary images, indicated by R_b , gave the value of $R_b \leq 0.4$ for the leaves of the Geranium JP. As a result of examinations, it was found that, as long as the filter paper used was the same, the value of R_b was proportional to the content of tannic acid in Geranium. It was also found that the relationship between this R_b value and percentage of tannic acid content could be indicated by the following formula: $y = 39.6 \sim 43x$, where y indicates the tannic acid content, and x , the R_b value. The constants become definite with the filter paper used when the temperature is $11 \sim 35^\circ$ and the relative humidity about $71 \sim 90\%$. Therefore, the content of tannic acid in the Geranium can be assumed from the R_b values measured by using this equation.

(Received May 22, 1954)

245. 吉田 茂, 浅井素次: 化学療法剤の研究 (第3報*) イソニコチン酸
ヒドラジッドとロダン水素酸との反応

Shigeru Yoshida and Motoji Asai: Chemotherapeutics. III. Interaction of Isonicotinic Acid Hydrazide and Thiocyanic Acid.

(Takamine Research Laboratory, Sankyo Co., Ltd.**)

Fox¹⁾ は isonicotinyl chloride とチオセミカルバジッドより isonicotinic acid thiosemicarbazide (I) を合成しているが、著者等は isonicotinic acid hydrazide (II) とロダン水素酸より本物質を合成せんとして二、三の知見を得たので報告する。(II) とロダン水素酸各 1 mol を常法により作用せしめると mp $138 \sim 139^\circ$ の黄色結晶を得る。分析値は (II) にロダン水素酸の附加したるものに一致する。(I) とは融点を異にする故に (III) 或いは (IV) と考えられる。本結晶は少量のアセトンを加えてふりまぜると mp $177 \sim 178^\circ$ の結晶を得。これを炭酸ソーダで中和すると mp $159 \sim 160^\circ$ の結晶を得る。後者は (II) とアセトンより得られる 1-isonicotinyl-2-isopropyliden hydrazide (VI) に一致する故に前者は (VI) のロダン水素酸塩 (V) と考えられ、分析値も一致す

* 第2報: 高峰研究所年報 4, 27 (1952).

** Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) H. H. Fox: J. Org. Chem. 17, 555 (1952).