

ントプテリン反応，硫化鉛反応何れも陽性であり，硫酸銅，酢酸鉛，昇汞で沈でんする。従つて蛋白質である。この蛋白質を傾瀉して除いた黄赤色の上澄液に2倍量のエーテルを加えると混濁を生じ一晝夜放置するとアメ状の物質が沈着した。上澄液を傾瀉しアメ状物質をエーテルでよく洗滌し粘塊 1.1 g を得た。本物質はそのままで殆んどフェーリング液を還元しないが塩酸分解した後には著しく還元する。Liebermann 反応，硫酸反応共に陽性である。エーテル可溶部は溶媒と溜去し，残留したエキスに稀硫酸を加えると沈でんを生ずる。これを自然濾過し沈でん 2.9 g (湿時) を得た，この濾液はフェーリング液を著しく還元する。この 10 cc にフェニルヒドラジン 0.3 g，酢酸ソーダ 0.45 g，0.05% 苛性ソーダ 2 滴を加えて水浴上に1時間煮沸し黄色針状晶を得た。アルコールから再結晶し mp 190°，グルコースから作つたグルコオサゾンと混融し融点降下を認めなかつた。沈でんは塩酸分解後もフェーリング液を還元しないが Liebermann 反応，Salkowsky 反応，硫酸反応何れも陽性である。

アセチル化物 (III)(IV) 粉碎種子 300 g に CaCO₃ 末 1 g を加え 1 l のアルコールで 20 時間水浴上抽出を行い熱時濾過する。濾液にエーテル 500 cc を加えて 4 日間放置すると粘塊 29 g を生じた。上澄液を傾瀉し無水酢酸 8 cc 無水酢酸ソーダ 1 g を加えて直火で 4.5 時間加熱し放置するに結晶を生じた。之を濾取しベンゼンを加えて加熱し，熱時可溶部 (III) と不溶部 (IV) とに分けた。可溶部 (III) は放冷すると一面に寒天様物質を生じた。之を陶土板上に乾燥しアルコールから再結晶し mp 94.5~97° の白色粉末 0.2 g を得た。この物質は過クロール鉄により赤褐色となり無水酢酸ソーダを加えると更に濃色となる。硫酸反応は黄色→赤色→紫赤色と変じ陽性，塩基性酢酸鉛によつては沈でんしない。水，酢酸には冷時にも易溶，アルコールには冷時不溶熱時易溶。ベンゼン，アセトンには冷時不溶熱時可溶，エーテルには熱時も不溶である。ベンゼン不溶部 (IV) もアルコールから再結晶し mp 60~62° の針状晶 0.3 g を得た。この物質は過クロール鉄溶液で赤色を呈し無水酢酸ソーダを加えれば更に濃色となる。塩基性酢酸鉛によつて沈でんを生じない。水，酢酸には冷時にも易溶，アルコールには冷時不溶熱時可溶，ベンゼンには冷時不溶熱時難溶である。粘塊から分離した上澄液はフェニルヒドラジンで mp 190° の黄色針状晶を生じ，このオサゾンはグルコースオサゾンと混融して融点降下を認めなかつた。

赤木満洲雄，青木 勇：パーマメント用薬品の試験法

Masuo Akagi and Isamu Aoki: The Test of Preparations for Permanent Wave.

現在わが国で行われているパーマントウェーブのやり方には，主として次の2種の方法がある。

- (1) マシンウェーブ (2) コールドウェーブ

前者は電熱で加熱して行う方法で，いわゆる電髪であり，後者は室温で行い格別加熱を要しない方法である。このほかウォームパーマが一部で行われているが，これはコールドウェーブ用の薬品を稀釈して用い，短時間加熱して行うやり方である。また電熱を用いないで，薬品の水和熱や化合熱を利用して，これを熱源とし，マシンウェーブ用の薬品を使用して行うマシンレスウェーブも一部で行われていたが，これはほとんど行われなくなつてしまつている。これらウォームパーマやマシンレスウェーブはいずれも，(1)，(2) の中間型であり，使用薬品も (1)，(2) のいづれかと同様であるのでパーマメント用薬品の面からいえば，結局上記 (1)，(2) の2種を主としていることになる。

パーマメントウェーブのかかり具合は，パーマメント用薬品の質と，その作用時間，作用温度と，毛髪の質との4者の総合された結果によるものであるが，薬品の質が最も大きな影響をもつものであることはいうまでもない。

従来パーマメント用薬品の作用の強さはもつぱら生産者が知つていて、使用者はその説明書と実際にテストカールを行つて見て、その強さを知るのみである。使用者がテストカールを怠ることによつて、往々にして頭髮の損傷を来す者が少くない。薬品の精密な定量分析を行えば、その組成を知り、その作用の強さを推測することができるが、これは煩雑であるので、比較的簡易な試験で薬品の強さを知る方法を得ることは、需要者の毛髪の損傷を少なからしめる一助ともなると考えられる。又パーマメント用薬品の質とウェーブのかかり具合との関連性については、公表された文献がほとんど見当たらないので、その方面の調査をも併せて行つた。このたび一応の結論を得たのでここに報告する。

マシンウェーブと、コールドウェーブ用の薬品は異つているのでそれぞれを別けて述べる。

(I) マシンウェーブ用薬品

マシンウェーブ用薬品の市販品には粉末、溶液、乳剤があり、美容業者が適宜に溶解あるいは稀釈して使用する。市販品はアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、燐酸ナトリウム、ホウ砂などのアルカリ類、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウムなどの亜硫酸塩が一般に使用され、稀に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが含まれる。

その組成は、種々雑多であるが、アルカリ類と亜硫酸塩とは共通成分である。

これらの薬品とウェーブのかかり具合との関連性を見出さんとして、組成の判明した市販品と、当研究室で調製したものについて、美容業者及び理容学校において106名の婦人の髪にテストカールを行わしめた。その結果、次の諸事実を見出した。

1) 一般にカリウム塩、ナトリウム塩は鋭いウェーブがかかるが、アンモニア水及びアンモニウム塩はゆるやかなウェーブがかかる、このことは亜硫酸塩においても同様である。

2) アルカリ度とウェーブのかかり具合——アルカリ度はソリューション 100 cc を中和（メチルオレンジ、或はメチルレッドを指示薬として）するに要する規定酸の cc 数で表わした。ウェーブのかかり具合は概してアルカリ度の大きいもの程よくかかるが、必ずしもそうとは限らない。殊に亜硫酸塩の含量によつて変化する。

3) 亜硫酸含量とウェーブのかかり具合——ヨード滴定法でソリューション 100 cc 中の SO_2 含量を求めこれとウェーブのかかり具合を比較したのに、 SO_2 含量大きいものはウェーブがよくかかるが、必ずしもこれのみに比例するとは限らない。アルカリ度によつて影響される。

4) アルカリ度 (cc 数) と SO_2 含量 (% 数) との積とウェーブのかかり具合、ウェーブのかかり具合、即ちパーマメント用薬品の作用の強さは、上記 (2) のアルカリ度 (cc 数) と (3) の SO_2 含量 (% 数) との積に大体比例することを認めた。この結果の主なものを一括して表示した。

100 以下のものは作用やや弱く、ウェーブのよくかかり易い毛に使用するのが適當である。90~100 V で約 10 分加熱を要する。

100~200 のものは可成りよくかかり一般的である。200~300 のものは非常によくかかり、300 以上のものは極めてよくかかる。

250 以上のものは 90~100 V で約 7 分位でよい。わが国の現状では上記数値が 150~250 のものがよく歓迎されている。

但しこの数値は NaOH, KOH の著量を含まない時である。

パーマメント用薬品より実際使用するソリューションを作る時、濃度を加減して、毛の質に応じて、別表の A, B の積の数値を調節する様作製すれば大体所望のウェーブをかける事が出来る。

(II) コールドウェーブ用薬品

コールドウェーブ用薬品の市販品には溶液と乳剤とがある。国産品 9 種と米国製品 3 種の計 12 種のものについて、組成の調査と、ウェーブのかかり具合の比較試験を行つた。分析の結果は、いずれも主剤はチオグリコール酸とアルカリとであつた。

市販品のチオグリコール酸の含量は 4.5~7.5% の間である。

アルカリ度は PH を調べたが、市販品は PH 9.2~9.6 の間にある。

パーマメント用薬品試験成績

試料番号	A アルカリ度	B SO ₂ 含量(%)	A×B	備	考
1	46	1.3	59.8	乳 剤 (米 国 製)	弱くかかる
2	52	1.4	72.8	乳 剤 (調 製)	
3	56	1.4	78.4	粉 末 (市 販)	
4	47	2.1	98.7	〃	
5	58	1.8	104.4	〃	
6	48	2.9	129.6	乳 剤 (市 販)	可成りよくかかる
7	92	1.5	138.0	乳 剤 (米 国 製)	
8	56	2.5	140.0	粉 末 (調 製)	
9	51	3.0	153.0	粉 末 (市 販)	
10	101	2.6	161.6	乳 剤 (市 販)	
11	75	2.7	202.5	粉 末 (調 製)	非常にかかる
12	68	3.4	231.2	粉 末 (市 販)	
13	67	3.5	234.5	〃	
14	76	3.2	243.2	〃	
15	76	3.7	281.2	〃	
16	178	1.6	284.8	乳 剤 (市 販)	よくかかると 極めてかかる
17	90	3.3	297.0	乳 剤 (調 製)	
18	84	4.0	336.0	粉 末 (市 販)	
19	153	2.2	336.0	乳 剤 (市 販)	

A (アルカリ度) は試料 100 cc に対する N-HCl の cc 数, 調製は当研究室で調製したものを示す。

組成の判明した市販品と本研究室で調製した製品について、ウェーブのかかり工合を婦人の頭髪について行つた。実施は美容業者に委託した。一部のものについては婦人の頭髪をカットした直後のものについて行つた。ウェーブのかかり具合は PH 9.2~9.6 の間においては、チオグリコール酸の濃度に正比例することを認めた。チオグリコール酸の含量が 8.5% をこせば毛髪の損傷を来す恐れが大となる。

PH 8.8 以上ではチオグリコール酸濃度が 5~7% の時でも、ウェーブがかかり難くなり、数倍の長時間を要する。だが PH 10.5 以上では毛髪の損傷を来し、毛髪が切断される恐れがある。また PH 11.0 以上の時では数分間の処理でも、毛髪の切れてしまうことが多い。

ウォームパーマ用ソリューションは市販品 2 種について調べた。いずれも主剤はチオグリコール酸とアルカリとである。チオグリコール酸の含量は 3.5~4.2% で、PH 9.2 前後であつた。

実 験 の 部

アルカリ度の測定

ソリューション 100 cc を中和するに要する N-HCl の cc 数をメチルオレンジ、或はメチルレッドを指示薬として求めた。

SO₂ 含量の測定

ソリューション 100 cc に一定過剰の N-I₂ 液を加え N-Na₂S₂O₃ 液で逆滴定する。

チオグリコール酸の証明及び定量

J. H. Jones 氏の方法を一部改変して、次の様に行つた。試料 10 cc (乳剤の時も同様で、要すれば蒸溜水で 2 倍に稀釈する) を採り、N-ヨード液を脱色しなくなる迄加え、暫時放置後同量の濃塩酸を加えてエーテルで 3 回抽出する、エーテル液をとり、エーテルを留去した後、残渣をベンゼン、酢酸エチルの混合液 (9:1) より再

結晶し、得た結晶が mp 107~8° を示す時は、ヂチオグリコール酸の標本と混融し、融点降下を示さない時は、主剤がチオグリコール酸であることを確認する。

チオサリチル酸を主剤とするときは上記のエーテル蒸留残渣をアルコールより再結晶する。この時のヂチオサリチル酸は mp 289~290° であり且つ水に極めて難溶であるので、ヂチオグリコール酸とは明らかに区別することが出来る。

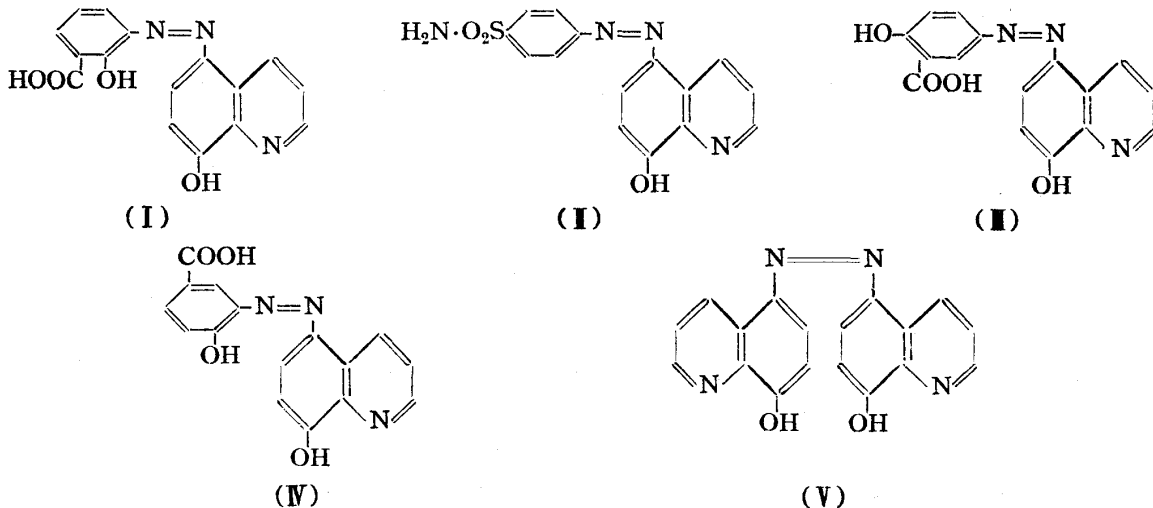
チオグリコール酸の定量は Jis の方法に従いヨード滴定法で行った。

長瀬雄三：8-Hydroxyquinoline azo 化合物の分析試薬への応用

Yûzô Nagase: Application to analytical reagents of Azo derivatives of 8-Hydroxyquinoline.

さきに Gutzeit, Monnier⁽¹⁾ は 10 数種類の 8-Hydroxyquinoline の azo 化合物を合成し分析試薬として価値のある化合物を 2, 3 見出しているが、結合基の種類については余り考慮をばらつていないように思われる。他方 Elkins, Hunter⁽²⁾; P. Pfeiffer⁽³⁾; Drew, Landquist⁽⁴⁾; 植村⁽⁵⁾ らは Benzene azo 化合物の有機試薬としての価値を検討して azo 基に対してオルト位に -OH, -NH₂ 基などの存在することが錯塩形成に必要条件であることを指摘している。

著者は azo 基に対し錯塩形成にあずかると考えられる基を含む化合物をえらんで下記に示したような 8-Hydroxyquinoline の azo 化合物 5 種を合成し、それらの諸種金属イオンに対する反応を検討し Table I. に示したような結果を得た。



(1) G. Gutzeit, R. Monnier: *Helv. XVI*, 233, 485 (1933).

(2) M. Elkins, L. Hunter: *J. Chem. Soc.* 1598 (1935).

(3) P. Pfeiffer: *J. Prakt. Chem.* **149**, 217 (1937).

(4) Drew, Landquist: *J. Chem. Soc.* 292 (1938).

(5) 植村琢, 他: *東京工大学報* (昭 13, 15).