



1963 No. 2

(通巻第 28 号)

CHEMICAL TIMES

目 次

工業分析化学随説(Ⅱ).....	東北大学 教 授 理学博士 東北大学 助 教 授 理学博士	加 藤 多 喜 雄..... 2 武 井 信 典..... 2
蛇 毒 と その 酵 素 (Ⅱ).....	星 薬 科 大 学 教 授 薬 学 博 士	涌 井 袈 裟 参..... 5
Mercaptan の 合 成 と そ の 用 途	日 本 大 学 理 工 学 部	板 橋 国 夫..... 9
ケ イ 光 分 析 (1)	東 京 都 衛 生 局 技 師	坪 川 忠..... 12
ノーベル賞者ものがたり.....	明 治 薬 科 大 学 講 師	橋 爪 檳 榔 子..... 14
思 想 の 試 薬		稲 垣 清 二 郎..... 15
臨床検査と硫酸の純度		5

KANTO CHEMICAL CO., INC.

昭和三十三年二月一日発行

発行所 東京都中央区日本橋本町

関東化学株式会社編集委員会

工業分析化学随説 (II)

ジチゾンの概想

東北大学教授, 理学博士 加藤多喜雄

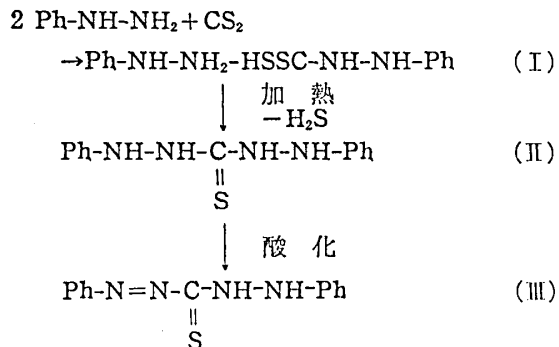
東北大学助教授 理学博士 武井信典

ジチゾン即ち diphenylthiocarbazone は 1880 年前後に E. Fischer¹⁾ により初めて合成され, 次で 1925 年に H. Fischer²⁾ により微量金属の抽出, 比色定量用試薬としての有用性を認められて以来, 極めて多くの研究者によりその利用が検討され, 現在最も感度の高い呈色試薬の一つとして広く用いられている。

ジチゾンの利用については既に二, 三の成書³⁾にまとめられており, ここに改めて紹介するまでのこともないと思われるが, ジチゾンの利用に関する研究と併用してジチゾン及びジチゾン塩に関する基礎的研究, 更にはジチゾン誘導体に関する研究も広く行なわれてきており, かなりの成果が得られているのでここに簡単に紹介することとする。

I ジチゾン及びその誘導体の合成法

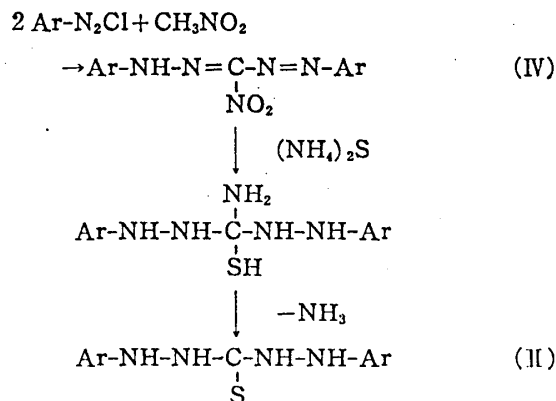
従来ジチゾン合成法としては phenylhydrazine と二硫化炭素とより得られる β -phenylthiocarbazic acid の hydrazine salt (I) を加熱, 脱硫化水素して diphenylthiocarbazide (II) とし, これを KOH エタノール溶液で処理して空気酸化しジチゾン (III) とするいわゆる Fischer 法⁴⁾ が標準法とされている。



しかしながら, ジチゾン及びその誘導体の合成法としてはこの他に Bamberger 法, Fusco & Romani 法があり, 特に Bamberger 法により多くのジチゾン誘導体が合成されているので以下これについて簡単に紹介することにする。

Bamberger 法⁵⁾

本法は aryldiazonium salt と nitromethane より得られる nitroformazyl (IV) を $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -エタノール溶液で還元, 脱アンモニアして diarylthiocarbazide (II) とし, 以下 Fischer 法と同様に処理してジチゾン或はその誘導体を得るものである。



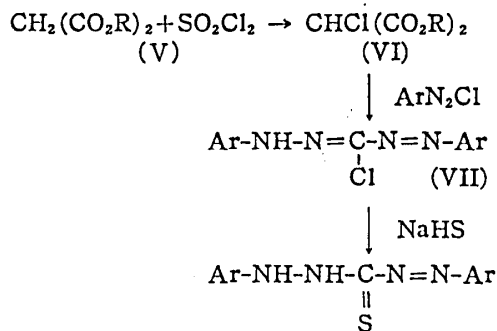
本法により Hubbard 等⁵⁾ は β -ナフチル誘導体, Tarbell 等⁵⁾ はアニシル誘導体等数種の誘導体の合成を報告しており, また, Bubko 等⁵⁾ 及び Busev 等⁵⁾ も種々の誘導体を本法により合成している。

Fusco & Romani 法⁶⁾

本法は diethyl malonate (V: R=Et) に sulfuryl chloride を作用せしめて得た chloro-ester (VI: R=Et) より potassium chloromalonate (VI: R=K) を得, これと aryldiazonium salt とをカップリングさせて, chloroformazan (VII) とし, これを NaHS-エタノール溶液で処理してジチゾンとする方法である。

Irving 等⁶⁾ は本法によりジチゾン及び *p*-Br 誘導体 (di-*p*-bromophenylthiocarbazone) の合成を報告している。

その他に, Irving 等⁷⁾ はジチゾンに直接臭素を作用せしめて Br-誘導体 (*p*-bromophenylphenylthiocarbazone) を合成しており, 新しいジチゾン誘導体合成法とし



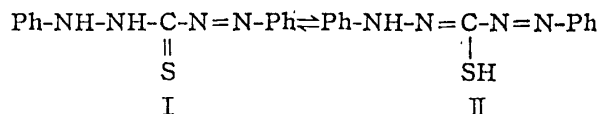
て注目される。

II ジチゾンの基礎的性質

上記の如き合成法により得られたジチゾンは紫黒色の粉末で、水に不溶、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン等種々の有機溶媒に可溶で、希薄溶液は美しい緑色を呈す。濃厚溶液は透過光は赤色を、反射光は緑色を呈す。但し、ニトロベンゼン、メタノールのようなポーラーな溶媒に溶かすと溶液は黄色を呈する。また、上記のような有機溶媒にジチゾンを溶解し、アンモニア水、NaOH 水溶液等と振るとジチゾンは NH_4^+ 塩或はアルカリ塩として水相に移り、水相は赤色を呈する。

ジチゾンは一般には四塩化炭素或はクロロホルム溶液として分析に用いられるが、ベンゼン溶液として用いている報告もある。⁶⁾

ジチゾンは通常下図に示すような構造式で示されているが、



これには I, II に示すようなケト型、エノル型の互変異性体がある。いずれの型にしてもジチゾンには解離し得る水素が二つあり、二塩基性酸と考えられるが、ジチゾンが一般に分析試薬として用いられる条件範囲内 (pH 12) では一塩基性酸として反応する。従って、水相においては式のような平衡が成立する。



(D_z はジチゾンより解離水素を除いた残基を示す)

従って、酸解離定数 Ka_1 は

$$\text{Ka}_1 = \frac{[\text{H}^+]_w [\text{HD}_z^-]_w}{[\text{H}_2\text{D}_z]_w} \quad (2)$$

(w は水相を示す)

Ka_1 の値は Sandell⁹⁾, Irving 等¹⁰⁾ により測定されており、夫々 PKa_1 として 4.82, 4.5 ± 0.3 なる値を得ている。更に PKa_2 については Sandell⁹⁾ は 15 以上の値を推定している。

ジチゾンのクロロホルム、四塩化炭素等の有機溶媒と水との間の分配係数 P_0 は (3) 式で示されるが

$$P_0 = \frac{[\text{H}_2\text{D}_z]_w}{[\text{H}_2\text{D}_z]_o} \quad (3)$$

(o は有機相を示す)

この値についても Sandell⁹⁾, Irving¹⁰⁾ 等が測定結果を報告している。第 1 表にその値を示す。

第 1 表

solvent	P_0
cyclohexane	52×10^{-5}
carbon tetrachloride	9.1*
carbon tetrachloride	6.6
benzene	1.3
chloroform	1.3

* Sandell の測定値

他は Irving 等の測定値

これらの値を基として Sandell は 25°C におけるジチゾンの四塩化炭素に対する溶解度を 0.055% (w/v) ($2.1 \times 10^{-3}\text{M}$) として水相のジチゾン濃度を計算し、ジチゾン 0.05 mg/l ($2 \times 10^{-7}\text{M}$) なる値を示している。

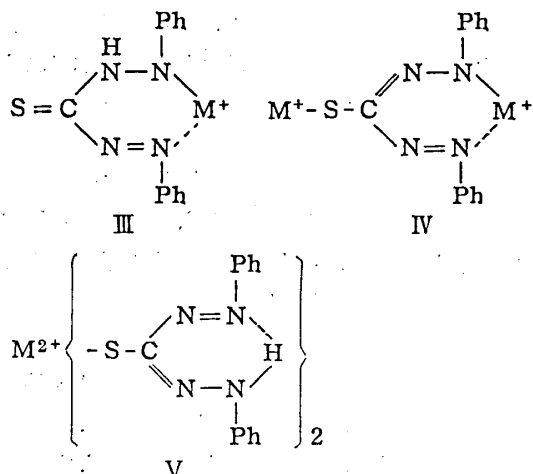
ジチゾン誘導体については Grzhegorzheuskiy¹¹⁾ が β -ナフチル誘導体の酸解離定数を測定し、 $\text{PKa}=12.68$ を得ている以外に報告はないようである。

III 金属ジチゾン塩の構造

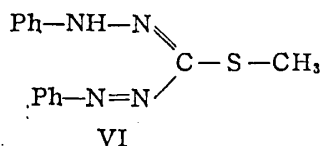
ジチゾンは Zn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 等数多くの金属イオンとクロロホルム、四塩化炭素等の有機溶媒に可溶性の錯化合物を生成し、 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ には 2 種類の錯化合物の存在することが知られているが、その構造については必ずしも明らかではない。尚、通常錯化合物はジチゾン塩の名でよばれているので本文でもこれを用いることとするが、正確な用語でないことをおことわりしておく。

従来、 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 等のジチゾン塩及び酸性水溶液からジチゾン過剰の状態では抽出される Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ のジチゾン塩は次頁 III に示すようないわゆる“ケト型”構造であり、中性ないしアルカリ性で金属イオン過剰の状態では生成される Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ のジチゾン塩は IV に示すようないわゆる“エノル”型構造であるとする H. Fischer の説¹²⁾ がとられ、教科書その他でも一般に採用されているが、これらの構造は確認されたものではない。

Irving 等¹³⁾ はいわゆるケト型ジチゾン塩は V に示すようなエノル型構造をとるとしており、

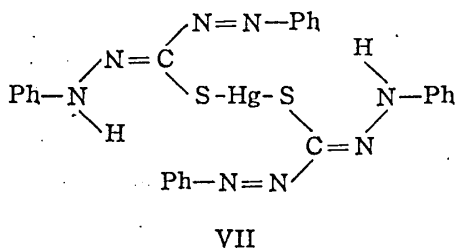


ジチゾンの S-メチル誘導体 VI が金属イオンと反応しないことよりこれを立証している¹⁴⁾。



一方, Harding¹⁵⁾ はピリジン水溶液から結晶せしめたいわゆるケト型 Hg^{2+} ジチゾン塩の X 線解析を行ない, その構造は VII に示すようなエノル型であり, Hg とジチゾンのアゾ結合部の N の間には弱い配位結合の存在することを認めており Irving 等とはほぼ似た結論を得ている。

いわゆるエノル型ジチゾン塩についてはその組成が HgD_2 , CuD_2 , Ag_2D_2 であることがほぼ確認されている程度で, その構造については何等知られておらず, その検討は将来に残された問題である。



IV ジチゾン及びジチゾン塩溶液の吸収スペクトル

ジチゾンの四塩化炭素, クロロホルム, ベンゼン溶液は鮮やかな緑色を呈し, また, 金属ジチゾン塩溶液は黄～赤～赤紫色を呈する。これらの溶液の吸収スペクトルは多くの研究者により測定されているが, 溶媒として最もよく使われる四塩化炭素の場合について, 各溶液の極大吸収波長及び極大吸収波長におけるモル吸光係数を第 2 表に表示した。

第 2 表

	$\lambda_{\text{max}}(m\mu)$	molar extn. coeff ($\times 10^4$)	
Dithizone	289	5.96 ^{a)}	
	450	2.00 ^{a)}	2.03 ^{b)}
		1.98 ^{c)}	2.14 ^{d)}
	620	3.46 ^{b)}	3.10 ^{c)}
		3.64 ^{d)}	3.09 ^{e)}
$\text{Ag}(\text{HD}_2)$	462	2.72 ^{b)}	
$\text{Hg}(\text{HD}_2)_2$	490	7.0 ^{b)}	
HgD_2	526	3.2 ^{a)}	
$\text{Cu}(\text{HD}_2)_2$	545	4.5 ^{c)}	
CuD_2	455	2.27 ^{c)}	
$\text{Pb}(\text{HD}_2)_2$	520	6.86 ^{b)} , 7.29 ^{d)}	
$\text{Cd}(\text{HD}_2)_2$	518	8.42 ^{c)}	
$\text{Zn}(\text{HD}_2)_2$	535	9.26 ^{b)}	
$\text{Bi}(\text{HD}_2)_3$	504 ^{f)}		
$\text{In}(\text{HD}_2)_3$	510 ^{f)}		
$\text{Sn}(\text{HD}_2)_2$	508 ^{f)}		
$\text{Co}(\text{HD}_2)_2$	ca. 560 ^{f)}		
$\text{Ti}(\text{HD}_2)$	500 ^{f)}		

$\text{M}(\text{HD}_2)_n$: so-called keto form dithizonate

MD_2 : so-called enol form dithizonate

- a) 加藤, 武井, 岡上: 分析化学, 8, 689 (1956)
 b) S. S. Cooper, S. M. L. Sullivan: Anal. Chem., 23, 613 (1951)
 c) R. W. Geiger, E. B. Sandell: Anal. Chim. Acta., 8, 197 (1953)
 d) O. A. Weber, V. B. Vouk: Analyst, 85 40 (1960)
 e) 武井, 波谷: 分析化学, 5, 685 (1956)
 f) F. J. Welcher "Organic Analytical Reagents" Vol. III, 479 (1947)

第 2 表より明らかなように, ジチゾン溶液の 450 $m\mu$ 及び 620 $m\mu$ におけるモル吸光係数測定値はかなりの精度で一致している。従ってこの値を用いれば使用時のジチゾン溶液の濃度をこれらの波長における吸光度測定値より決定し得る訳であり, 一般の試薬溶液のように簡単に精製溶液を調製し得ないジチゾン溶液の濃度を決定する有力な手段となるものである。尚, ジチゾン溶液のモル吸光係数は Weber 以外はいずれも間接的にその値を求めており, その間に若干のバラツキが認められるが, Weber はこれは混在する不純物のためで直接法により真の値が得られるとしているが, 尚検討を要する点と思われる。ジチゾン及びジチゾン溶液のモル吸光係数測定法については, Cooper, Weber の報告の外に武井¹⁶⁾, Irving¹⁷⁾ 等の報告を参照されたい。

Pel'kis¹⁸⁾ はジチゾンのヘキサン及びベンゼン溶液の極大吸収波長は四塩化炭素溶液のときと等しく, また, 450 $m\mu$ 及び 620 $m\mu$ における吸収は夫々ジチゾンのエ

ノル型及びケト型によつて、更にニトロベンゼン、メタノール、ニトロメタン等の溶媒を用いるとき溶液が黄色を呈するのはこれらの溶媒中でジチゾンのエノル-ケト (enethiol-thioketo) 平衡がエノル型の方にかたよっているためとしている。(つづく)

文 献

- 1) E. Fischer : Ann, 190, 118 (1878) 212, 316 (1582)
- 2) H. Fischer : wiss. Veröffentlich Siemens-Konzern 4, 158 (1925)
- 3) E. B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals" P. 87 (1950)
F. J. Welcher "Organic Analytical Reagents" vol. III P. 463 (1947)
- 4) J. Billman, E. S. Cleland : J. Am. Chem. Soc., 65, 1300 (1943)
- 5) D. M. Hubbard, E. W. Scott : J. Am. Chem. Soc. 65, 2390 (1943)

- D. S. Tarbell, et al. : ibid 70, 1381 (1948)
- L. S. Bubko, P. S. Pel'kis : zhur. Obshchei Khim., 24, 1640 (1954). C. A. 49, 13141 (1955)
- A. I. Busev, L. A. Bazhanova : Zhur. Neorg. Khim. 6, 2805 (1961)
- 6) H. Irving, C. F. Bell : J. chem. Soc., 3538 (1953)
- 7) H. Irving, R. S. Ramakrishna : ibid. 1272 (1961)
- 8) 柳原, 保野, 川瀬 : 分析化学 : 8, 576 (1959)
- 9) E. B. Sandell : J. Am. Chem. Soc., 72, 4660 (1950)
- 10) H. Irving, C. F. Bell : J. Chem. Soc., 1216 (1952)
- 11) A. S. Grzhegorzheuskiy : zhur. Anal. Khim., 11 689 (1956)
- 12) H. Fischer : Angew. Chem., 47, 685 (1934)
50, 918 (1937)
- 13) H. Irving, et al. : J. Chem. Soc., 1847 (1949)
- 14) H. Irving et al. : ibid. 4253 (1954)
- 15) M. M. Harding : ibid. 4136 (1958)
- 16) 武井 : 分析化学 9, 409 (1960)
- 17) H. Irving et al. : Analyst. 85, 860 (1960)
- 18) P. S. Pel'kis : Doklady Akad. Nauk, U.S.S.R. 88, 999 (1953) C. A. 48, 9943 (1954)

臨床検査と硫酸の純度

臨床検査は一般に試料が患者から採取する血清のようなものであるから、極めて少量であるのが普通である。したがって、これに使用する試薬も少量であることは勿論であるが、その試薬中に含有する不純物が時に反応の妨害となる。

本誌本年1号(1963, No. 1, 通巻27号)に発表された愛知県津島市民病院中央検査室坂本雅是, 中村定男両先生の Killiani 反応による Cholesterol 定量用硫酸の純度およびその対策で市販の特級硫酸といえども50%の誤差を与えるものがあり, その妨害物質は硫酸中に混在する硝酸塩, $K_2Cr_2O_7$, $K_2S_2O_8$ であること, 弊社特級硫酸はカルバゾール反応陰性であり(硫酸中の微量硝酸塩試験) cholesterol 定量の目的に適合すること, また JIS 規格品で特級硫酸というもののなかにもカルバゾール反応

陽性で10%の誤差を与えるもののあることを指摘して試薬製造業者の反省を求めておられる。

また, 昨年11月発行の日本臨床(第20巻第11号82頁)に血清トリグリセリドの微量定量法が三重県立大学医学部附属病院中央検査部川出真坂先生によって発表されたが, その報文中にも硫酸の純度の問題があり, 弊社特級硫酸が本試験に適當であつて, 不適當なる硫酸では吸光度が弊社特級硫酸を使用した場合の60%に達しないものがあつたという。

このようにほとんど時を同じくして, 津島病院と三重県立医大病院の臨床検査部から, 弊社硫酸が試薬として適合するという報告を得たことは弊社にとっては無上の光榮であり, 今後益々品質の向上を計り需要者各位の要望に応える覚悟であります。(稲垣)

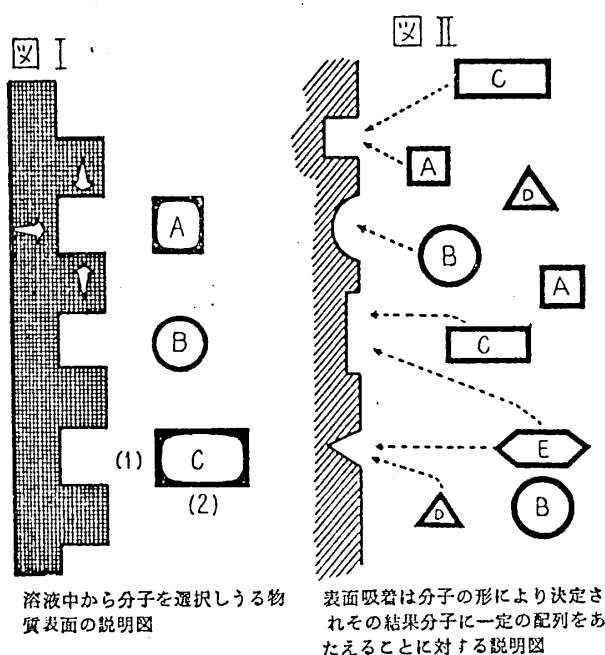
蛇 毒 と そ の 酵 素 (II)

星薬科大学教授 薬学博士 涌井 袈裟 参

酵素の作用

酵素は有機触媒であると前に記した, 触媒であるとするればニッケル触媒, 白金触媒などと同様, その存在によつて反応速度, その他に影響をおよぼすがしかし, 反応の終末には酵素自体は変化しないでそのまま残っているものである。白金触媒によって $SO_2 + O \rightarrow SO_3$ となる反応, 不飽和脂肪酸に水素を添加して飽和脂肪酸をつくる

時の Ni 触媒などがその例である。これらの反応において白金或はニッケル触媒はその表面に多数の反応分子を吸着し, そのためにこれらの分子は強い局所集中がおこり之に十分に接触し始めて両者間の反応が可能となる。つまり接触々媒或は表面触媒において吸着される物質粒子は, 触媒面にいろんな形で絶えず突き当たっていると考えられ, そして接触面と吸着面とが互に相合致すると



き、その触媒作用は円滑に進行すると考えられる。これについては次の仮説が考えられこの説は現在一般に認められている。

今図 I に示すような凹凸のある表面触媒があるとし、この表面からはなれた空間に、A, B, C の粒子があり粒子 A が表面の凹みにうまる場合には A は三面からの引力によって非常によく吸着されるが、B はうまくはまらずしたがってごく僅かしか吸着されないことになる。粒子 C はその(1)面に近づくような場合のみうまくはまり、(2)面ではうまく適合しない。こうして C はいく分粗に吸

着されるが、その吸着された分子の方面は定まっているであろう。すなわちそれらの粒子分子はすべて同じ方向に面するにちがいない。また図 II に示したような表面があると想像して見ると、ここでは吸着によって粒子とは非常に接近することができる。

このような類推は(1)分子を之に接近させるために、(2)それを方向づけるために、(3)分子の混合体 (A, B, C, D) から反応の可能なもの (特異性をもっているもの) を選ぶために、特殊な表面上で吸着力が (表面の構造、すなわち表面の化学的構成) どのようにして利用されているかを説明している。

これらが表面触媒、すなわち接触々媒反応の本質である。そしてこうした性質によって生細胞が化学的変化を行っているのである。

上記の類推をある化合物にあてはめて考えて見よう。

ピルビン酸がアセトアルデヒドと CO_2 とに分解する反応において

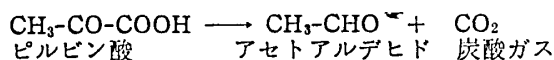


図 III は酵素蛋白の表面を表したものとし (前図の凹凸面) この表面上にピルビン酸が吸着されると考える。これは蛋白質分子酵素が六炭素環と五炭素環からできていると考える蛋白質構造理論にしたがってかいたもので他にもいくつかの仮説はある。とにかく図解されるように反応溶液中で酵素表面上のある数点とピルビン酸の分子中のある基との間に互に索引作用が起り、これが分子を緊張させ、一方ではある結合を弱め、その結果配列に変化が起る。

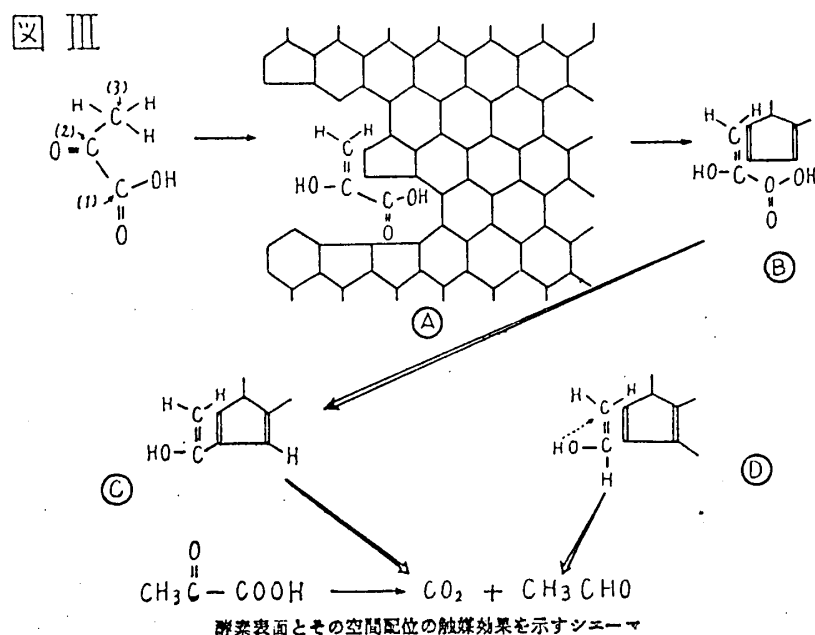
この場合 CO_2 が除かれ、そこに生成したアセトンがもはや酵素の表面にうまく適合しなくなり (引着の均衡が破れ) 遠くはなれて溶液中に移動してゆくと。

この説は現在において酵素作用の解釈の基礎として採用されうる一つの仮説である。

以上で酵素に就いての概要をのべた序に蛇毒の性質について触れておく。

蛇毒の性質

生きている蛇からとった新鮮な蛇毒は透明、粘着性の無色または暗黄色、多くは帯緑色の液体で黄色をおびているのは多くはフラビンを含むためである。そのフラビンは L-アミノ酸脱水素酵素の結



合分子族として存在する。液性は多くは中性あるいは弱酸性である。

新鮮な蛇毒は2～3日しかもたないから毒をとったら直ぐ低温あるいは凍結乾燥する。

乾燥毒素の安定性は非常に大で多くの Colubridengift 蛇目科、蛇毒は1～10年の年月を経ても毒性は損失しない。毒素中には糖、アミノ酸、蛋白質、アデノシン、アデノシンリン酸など見出し、またしばしばリボフラビン、フラビンアデニンジヌクレオシットなども含まれている。

蛇毒中の無機質

蛇毒の灰分中にはZnがZnOとして20%以上も含まれており、その他Na, K, Ca, Mgなどがある。Znの含量は蛇の種類によって差異があり、Elapidengift眼鏡科の蛇毒では0.31～0.56%（乾物として）マムシ科の蛇毒では0.11～0.23%のZnを含む。Znの含量の多少は蛇毒の生理的作用にも重要な意義をもつ。Znイオンは種々の酵素を強く不活性にし多くの蛇毒作用を低下させる。

Fleckensteinによれば蛇毒の毒脈中に多くのZnが含まれていることによって、蛇自体は毒作用から防禦されている。しかし毒蛇が動物を咬傷すると、それによってZnの濃度がうすめられて、毒作用はひろまってしまうのである。毒蛇は自己のもっている毒作用をZnによって防止しているのである。各種蛇毒の毒性を表Iに毒素量を表IIに示した。

蛇毒酵素レシチナーゼ

レシチナーゼにはレシチンの基本体であるグリセリンに結合する脂肪酸を水解して、リゾレシチンをつくる酵素レシチナーゼA（ホスホリパーゼAともいう）とそのリゾレシチンを、さらに水解して脂肪酸を放出させるリゾレシチナーゼ（レシチナーゼB またはホスホリパーゼB）さらにここに生成したグリセロホスホリルコリンを水解してグリセロリン酸とコリンとに分解するグリセロホスホリルコリンジェステラーゼ（レシチナーゼC）とがある。

蛇毒中には上記の各種レシチナーゼを含むとは限らず著者らの研究によれば、その内レシチナーゼBを発見しリゾレシチナーゼや直接血液を溶血する物質は認められなかった。蛇毒の毒作用の一つに溶血作用があり、それはレシチナーゼAにより生成したリゾレシチンによると考えられている。レシチンの各種レシチナーゼによる分解過程は次頁のようである。

表 I

各種蛇毒の毒性

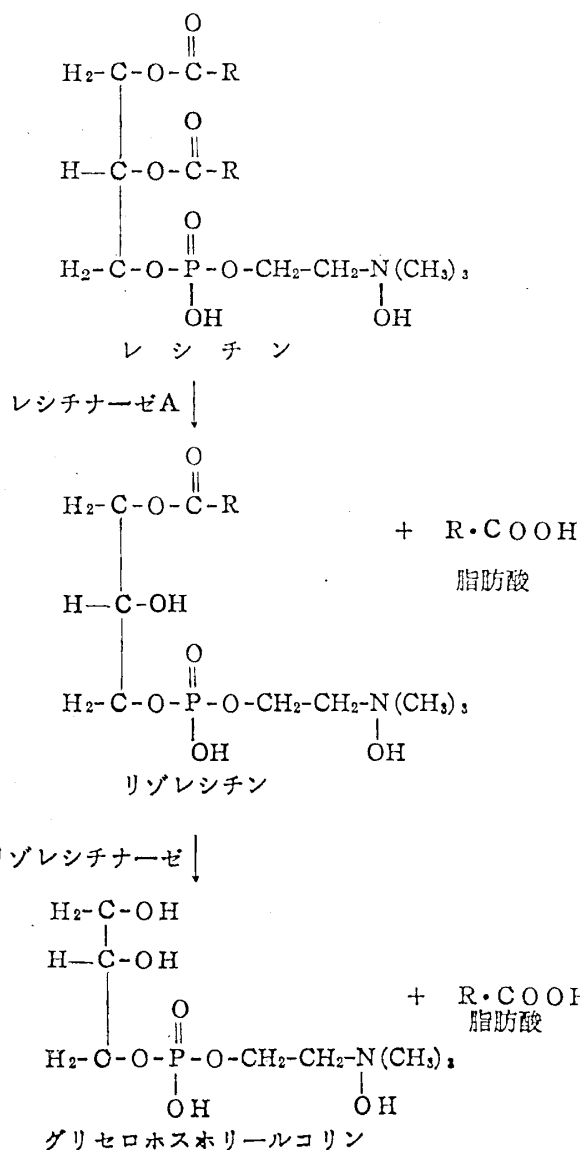
毒 蛇 名	鳩(350 g) に対する最 低致死量 (mg)	マウスの kg 当り最 低致死量 (mg)
ガラガラヘビ科		
東 欧 州 毒 蛇		5.0
カッパーヘッド	0.12	21.0
ア リ メ カ 水・蛇	0.11	15.0
南米産ガラガラヘビ		4.0
ガ ラ ガ ラ ヘ ビ		6.0
ブラジル産ガラガラヘビ		3.0
北アメリカ産ガラガラヘビ	0.28	
北米南西部ガラガラヘビ	0.14	15.0
アメリカ中西部ガラガラヘビ	0.12	
中南米産ガラガラヘビ	0.113	
アメリカ産ガラガラヘビ	0.05～0.4	15.0
赤色ガラガラヘビ	0.54	
斑点ガラガラヘビ		0.2
アメリカ・メキシコ産 ガラガラヘビ	0.004 ～0.05	
平野ガラガラヘビ	0.27	
北アメリカ産マムシ	0.024	5.0
アメリカ産 小蝮	0.35	
琉球諸島産ハブ		6.0
日 本 産 マ ム シ		11.0
蝮 蛇 科		
ガブーンマムシ		5.0
ラッセルマムシ		1.0～4.0

表 II

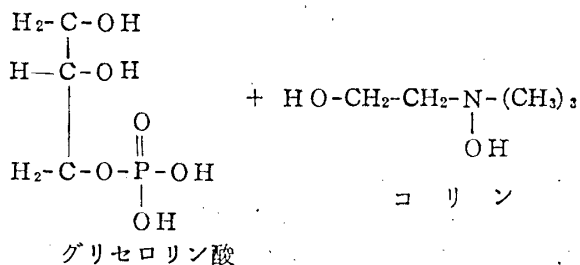
各種蛇毒の毒量

	平均毒物量 (mg)	最高毒物量 (mg)
溝 牙 蛇 科		
イ ン ド コ ブ ラ	38	231
濠洲産ノテキス	36	47～155
〃 黒 蛇	35	47～75
ガラガラヘビ科		
支 那 産 毒 蛇	132	214
ア メ リ カ 水 蛇	98	190
南米産ガラガラヘビ	40～63	165
ガ ラ ガ ラ ヘ ビ	100～180	
ブラジル産ガラガラヘビ	33～66	
北アメリカ産ガラガラヘビ	437	864
北米南西部ガラガラヘビ	175	654

アメリカ中西部ガラガラヘビ	22	67
中米ガラガラヘビ	98	
アメリカ産ガラガラヘビ	42~80	70~180
赤色ガラガラヘビ	250	425
斑点ガラガラヘビ	33	
メキシコ・アメリカ産 ガラガラヘビ	10	17
台湾産アオハブ	1.8	2.7
台湾産ハブ	41	141
日本産ハブ	250~300	
日本産マムシ	10~20	
蝮蛇科		
ガブーンマムシ	500	600—1000
欧州産マムシ	10	
ラッセルマムシ	200	



グリセロホスホリール
コリンジェステラーゼ ↓



前述のように Slotta らは毒蛇、ガラガラ蛇毒からレシチナーゼA作用と致死作用をもつ結晶性蛋白、毒素を分離しこれをクロトキシンと名付けその後の研究によりこのクロトキシンはクロタクシンとホスホリパーゼに分けられた。一方 De らはインドコブラ毒からレシチナーゼA作用のみをもつ結晶蛋白をえた。またマムシ毒やコブラ毒のレシチナーゼAはさらにレシチナーゼA-I およびA-IIに分画される。著者らはこのレシチナーゼA-I 及びA-II を分離精製してその性質を検討した。その結果両者は金属イオンの重要性、阻害剤の影響、レシチンよりリゾレシチンの生成などでは、特に差異を認めなかったが、至適pH等電点などでは多少の相違を認めた。なおレシチナーゼA-I およびA-II の特異的相違点は、A-IIは Dipalmitoleyl-L- α -lecithinと Dipalmitoyl-L- α -lecithin の不飽和および飽和脂肪酸のレシチンを同様に水解するのに反し、A-I は不飽和脂肪酸のレシチンをよく水解することである。このように二種のレシチナーゼAを分離精製して、その特異性を明かにしたのは著者が初めてである。

蛇毒の毒性発現は単一でないと考えられているが、その一つにレシチナーゼAによってできたリゾレシチンの溶血作用がある。したがってこの毒作用に関する限り、その強弱は蛇毒中のレシチナーゼAの量とその活性化の如何にかかわるといえる。

レシチナーゼ活性の測定

レシチナーゼA活性の測定は蛇毒酵素の研究には是非必要である。その測定法は、従来 Slotta, Neumann Collier らなど多くの人々によって行われているが一長一短あって満足し得ないものがある。著者らは蛇毒の研究を進めて行く上に正確でしかも短時間にレシチナーゼの活性を測定する必要に迫られ、次の新しい方法を考察してよい結果を得た。

その原理は血球浮遊液にリゾレシチンを加えて溶血させる時、一定の条件下では血球浮遊液の濁度は、リゾレ

シチンの量に比例して低下することを利用したものである。

即ち1) レシチンに蛇毒酵素を作用させてリゾレシチンを含む反応液をつくり、2) この反応液を血球浮遊液に加えて溶血をおこさせ、そこにおこる濁度の変化を光電比色計で測って、レシチナーゼAの活性を知るのである。

著者らのこの方法によると、Slotta 法で検出でき、かつ時間も短かくてすむという特徴をもっている。この方法により台湾産および日本産蛇毒10種につき、レシチナーゼ活性を調べたがいずれもよい結果を得られた。その詳細は薬学雑誌を参照されたい。

Mercaptan の合成とその用途

日本大学理工学部 板橋 国夫

硫化水素の1個の水素が alkyl または aryl 基で置換された RSH を mercaptan, thiol, thioalcohol (あるいは thiophenol) 等と呼んでいる。

mercaptan (MC) は悪臭の代表的なものといわれ、石油、タール油その他に含まれる MC の分解除去に苦勞はしても、その合成法については検討される事が少なかった。

然し近年後述する様に工業薬品あるいは合成中間体としての用途も開け、国内でも各種の MC が量産体制に移されつつあり、今後さらに種々の用途も開発されると思われるのでその主な合成法、用途について略述した。

合 成 法

1 alkylhalide から直接または間接に合成する方法

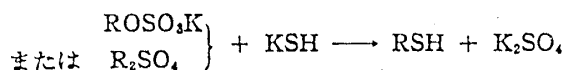
比較的置換されやすいこの halide から種々の方法で MC が合成される。脂肪族の場合は実験室的にも工業的にも最も重要である。



KSH (NaSH) の alcohol または水溶液と alkylhalide を反応させる方法で一般的な方法である¹⁾。収率は悪くはないが、KSH の過剰を用いないと生成した RSH がさらに反応して sulfide RSR を副生し収率が低下する。

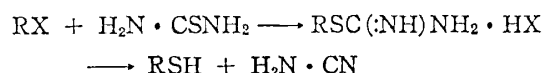
芳香族の halide は反応性に乏しく KSH では置換しがたいが、*o*-, *p*-位に nitro 基, carboxyl 基等の陰性基がある場合は Cu 粉の存在で KSH と加熱すれば -SH で置換される²⁾。

monoalkyl または dialkylsulfate も KSH と反応して MC を生成する³⁾。



b. alkylhalide とイオウ化合物との反応生成物の分解

i. isothiuronium 塩の分解

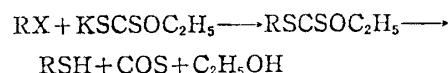


thiourea と反応して容易に S-alkylisothiuronium 塩を生ずる。これを alkali で加水分解すれば、好収率で MC が得られる⁴⁾。また alcohol に thiourea と HBr を作用させた後加水分解しても良い⁵⁾。実験室的に容易な方法である。

ii. Bunte 塩 (alkylthiosulfate) の分解

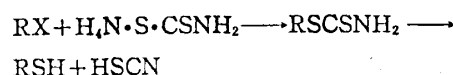
$\text{RX} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{RSSO}_3\text{Na} \longrightarrow \text{RSH} + \text{NaHSO}_4$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ とは容易に alkylthiosulfate を生ずるが、これをそのまま HCl, H_2SO_4 等で加水分解する⁶⁾。この際 disulfide を副生しやすいので亜鉛末を加えて還元しながら行えば結果がよい⁷⁾。

iii. Xanthate の分解



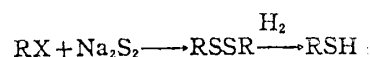
alkali xanthate との反応で S-alkylxanthate を生ずるが、それを alkali で冷時加水分解する⁸⁾。水溶性の halide の場合によく用いられる。

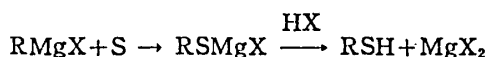
iv. dithiourethane の分解



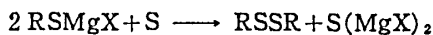
ammonium dithiocarbamate との反応で dithiourethane を生じ、加水分解で MC を生ずる⁹⁾。不飽和 MC の合成に有利である¹⁰⁾。

v. disulfide の還元



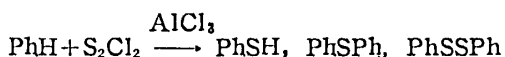


イオウは Grignard 試薬と反応し、生成物を酸で分解すれば MC を生ずる³⁰⁾。イオウが多い場合は sulfide, disulfide を副生する。



Li 化合物からも同様にして thiophenol, butyl MC が得られている³¹⁾。

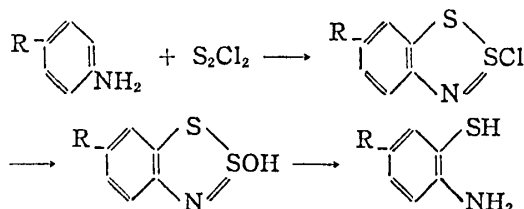
7. sulfurmonochloride と芳香族化合物の反応



芳香族化合物に AlCl_3 等の存在で S_2Cl_2 を作用させると sulfide, disulfide と共に MC が得られるが収率は低くむしろ sulfide の合成法として利用されている³²⁾。

しかし芳香核に $-\text{R}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, 等の基が置換されていると disulfide が生成しやすくなり³³⁾、反応生成物をそのまま還元すれば MC が得られる。

また次式の反応は o-aminothiophenol の合成に有利である³⁴⁾。



以上 MC の合成法について略述したが詳細な記述もある³⁵⁾。

用 途

MC の工業的な用途は alcohol, amine 等にくらべて少ない。特に低級 MC はその不快臭のため不利である。然し MC は反応性に富むため合成原料として、或はその特性を利用した用途も種々ある。石油精製の際多量の低級 MC が除去されているがその利用が望ましい。

付臭剤

低級 MC の悪臭は天然ガス、コールガスの gas odor に用いられる³⁶⁾。天然物の香気成分として MC を含む場合は多く³⁷⁾、中でも furfuryl MC はコーヒーの香気成分として生産が行なわれている。変った用途では狢犬訓練用に MC を含んだ各種の動物臭が造られているとのことである。

抗酸化剤 安定剤

MC は酸化その他に対する感受性のため抗酸化剤、安定剤として広範囲の用途を有している。MC その儘でも

使用されているが、金属塩としてはまたは他物質と併用される場合も多い。芳香族 MC 例えば di-*tert*-butyl-*p*-thiocresol および関連化合物は優秀な抗酸化剤であり、 β -naphthyl MC も抗酸化剤として市販され carbon black 或いは多縮合環炭化水素等との併用は polyethylene その他に対して優れている³⁸⁾。金属塩特に有機スズ塩は polyvinylchloride その他の安定剤として多量に用いられ、その性能は極めて優秀である³⁹⁾。

その他種々の塩素化合物、 $\text{CHCl}_3 : \text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$, 芳香族 Cl 化合物の安定剤として使用されている⁴⁰⁾。

鉄板その他の防錆にも効果がある。

高分子、ゴム工業

SBR, NBR, methylmethacrylate 等の重合調剤として重要で⁴¹⁾、量産されており、今後も増大すると予想される。MC の効果については各種の研究がある⁴²⁾。

可塑剤、滑剤等の使途もある。

ゴム工業では各種 MC および誘導体が老化防止剤、加硫促進剤等として利用されている。

その他繊維、毛髪処理剤として thioglycolic acid 等の Mercapto酸が用いられ⁴³⁾、浮遊選礦剤として用いられている⁴⁴⁾。

文 献

- 1) N. Kharasch, A. Williams: J. Amer. Chem. Soc. 72, 1843 (1950)
- 2) Frdl: 8, 474
- 3) E. Muller, A. Freytag: J. prakt. Chem. [2] 145, 318 (1936)
- 4) N. F. Alberman, R. O. Clinton: J. Amer. Chem. Soc. 67, 1222 (1945)
- 5) R. L. Frank, P. V. Smith: ibid, 68, 2103 (1946)
- 6) H. Bunte: Chem. Ber. 7, 646 (1874).
- 7) U. Weiss, S. Stekol, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1687 (1950)
- 8) E. Billmann: Ann. 348, 120 (1906)
- 9) J. V. Braun, R. Murjahn, Chem. Ber. 59, 1207 (1926)
- 10) J. V. Braun, T. Plate: ibid, 67, 281, (1934)
- 11) H. Gilman, A. P. Hewlett: J. Amer. Chem. Soc. 52, 2142 (1930)
- 12) J. Strating, H. J. Backer: Rec. trav. Chem. 69, 644 (1950)
- 13) S. G. Sjöberg: Chem. Ber. 75, 13 (1942)
- 14) 板橋: 有機化. 18, 48, 347 (1960)
- 15) D. S. Tarbell, K. Fukushima: Org. Synth. 27, 81 (1947)
- 16) A. Reissert, K. Crämer: Chem. Ber. 61, 2555 (1928)
- 17) C. F. H. Allen, D. D. McKay: Org. Synth. Coll. Vol. II 580 (1943)
- 18) Markownikoff: Ann. 153, 228, 256 (1870)
- 19) R. W. Borgeson, J. A. Wilkinson: J. Amer. Chem. Soc. 51, 1453 (1926)
- 20) F. Barr, D. B. Keyes: Ind. Eng. Chem. 26, 1111 (1934)
- 21) W. E. Vaughan, F. F. Rust: J. Org. Chem. 7, 472 (1943)
- 22) F. C. Whitmore, F. H. Hamilton: Org. Synth. Coll. Vol. 1, 492
- 23) 高木, 鈴木, 今枝: 薬学. 69, 358 (1949)
- 24) 板橋: 有機化. 19, 601 (1961)
- 25) P. Sabatier, A. Mailhe: Compt. rend. 150, 823 1569 (1910)
- 26) R. L. Kramer, E. E. Reid: J. Amer. Chem. Soc. 43, 880 (1921)
- 27) M. W. Farlow, W. A. Lazier, F. K. Signaigo,

- Ind. Eng. Chem. 42, 2547 (1950)
 28) 板橋, 小松: 化学関係学会連合, 昭和37年度秋季研究会発表(1962)
 29) 板橋, 有合化 19, 597 (1961)
 30) H. Wruyt: Bull. soc. chim. (4) 5, 405 (1909)
 31) H. Gilman, L. Fullhart: J. Amer. Chem. Soc. 71, 1478 (1949)
 32) M. Hartman et al: Org. Synth. Coll. Vol. II 242 (1943)
 33) Z. S. Ariyan L. A. Wiles, J. Chem. Soc. 1961, 4510
 34) DRP 367, 346, 360, 690 (1914)
 35) E. E. Reid: "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol. 1, 18 (1958) Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" IX 7 (1955)

- 有機合成化学協会編, "有機化学ハンドブック" 324 (1959)
 36) 鈴木: 有合化. 17, 39 (1959)
 37) 小橋: 有合化. 17, 77 (1959)
 38) W. L. Hawkins, M. A. Worthington: Chem. & Ind. 1023 (1960)
 39) W. Jasching: Kunst. 52, 458 (1962)
 40) BP 401, 210 (1933)
 41) BP 473, 292 (1937), 519, 730 (1940) USP 2, 625, 537 (1953)
 42) R. L. Frank et al: J. polymer Sci. 3, 39 (1948)
 43) 近藤: 化学 14, 404 (1959)
 44) USP 1, 839, 155 (1931), 1, 904, 461 (1931), 2, 076, 875 (1937)

ケ イ 光 分 析 (1)

東京都衛生局薬務部 技師 坪 川 忠

緒 言

- I ケイ光分析の概観
 1. ケイ光の発生 2. ケイ光の発生による分析
 3. ケイ光の消失による分析 4. ケイ光性の指示薬
 5. ケイ光分析法体系試薬
 II ケイ光発生分析
 1. 発ケイ光定性および定量分析 2. 混合物の分析
 3. ケイ光発生の際因子 4. 溶媒 5. pH
 6. 共存物質の影響 7. 濃度、粘度、温度
 III ケイ光消失分析
 IV ケイ光指示薬
 V 定性分析
 VI 定量分析

緒 言

ケイ光灯の発明こそは、エジソンが白熱電灯を作って世界の夜に革命をもたらして以来の一つの大きな出来事といえよう。白熱電灯のような熱を伴わず、少ない電力で明るい光をと人々は探し求め、ホタルの光を理想に、夜を明るく照そうと努力してきた。これがケイ光灯の出現で、その理想に一步前進したと思われる。

ケイ光灯は、内面にケイ光物質を塗布した一種の紫外線灯であることは、衆知のとおりであるが、内面のケイ光物質がこの主役であることは論をまたない。ケイ光灯のほかにも我々は最近“ケイ光”の文字を目にする機会が多くなった。ケイ光漂白剤は或種のケイ光性染料で、洗濯ものを白く仕上げたり、紙の白さを増したりするのに使われているし、ケイ光顔料は道路の夜間標識に使われて、ドライバーには顔なじみのものである。

このほか、非破壊探傷や広告灯、表示灯など、最近では写真のネガをポジに見る装置など、ケイ光物質の利用範囲はますます拡大している。

元来、ケイ光はそれを発する物質が非常に微量の場合でもその発光を識別できるので、これが分析上の用途を持たない筈はなく、これまで検出や定量が出来なかったほどの、微量物質の分析に大いにその真価を発揮しつつある。近時、比色分析の発達に伴い、分光光度計の進歩は目覚しく、微量光量の測定が可能となったところから、ケイ光定量法も種々の物質について確立され、日本薬局方にも確認や定量法として収載されたもののあることは、この方法の一般化がめざましいことの一つの証拠と思われる。ケイ光分析は特に微量物質の分析に適するので、ビタミン、ホルモン関係や、生化学、植物化学または裁判化学関係にとり上げられることが多いが、さらに薬学、農芸化学はじめ、多くの応用学科に利用できる面を持ち、その研究開発は非常に重要なことと考えられる。

このような意味から、ここにケイ光分析についての大略を例をあげながらのべてみたいと思う。

I. ケイ光分析の概観

1. ケイ光の発生

先ず順序としてケイ光の定義からのべよう。或る物質に或る適当な刺激を与えた場合、その物質が刺激のエネルギーを吸収して、基底状態から高エネルギー状態となり(励起excitation)、次いで発光によりそのエネルギーを放出してもとの状態にもどるという変化の際、この発光を広義のケイ光 (luminescence) という。この発光に必要な刺激は種々あってこの刺激源に従ってルミネッセンスを分類すれば Table I のようである。これらのうち、ケイ光分析に最も利用されているのは光発光で、そ

の発光時間が刺激がのぞかれてから 10^{-4} 秒以内のものを狭義のケイ光 (fluorescence) といい、これより発光時間の長い場合はリン光 (phosphorescence) という。

Table I 刺激源によるルミネッセンスの分類

1. 電磁波、運動粒子などによる刺激
 - a. γ 線 放射線発光
 - b. X 線 X 線発光
 - c. 紫外線および可視光線 光発光
 - d. 赤外線 熱発光
 - e. 電気的エネルギー 電圧発光
 - f. その他陰極線、陽極線、イオン流などによる発光
2. 物理系の変化による刺激
 - a. 摩擦 摩擦発光
 - b. 結晶化 結晶発光
 - c. 圧力 圧力発光
 - d. 加熱又は冷却
 - e. 機械的な刺激 (破壊など)
 - f. 音波 音波発光
3. 化学系の変化による刺激
 - a. 酸化 酸化発光
 - b. 生物における特殊な酸化 生物発光
 - c. その他の化学的エネルギー

2. ケイ光の発生による分類

普通ケイ光を持っていると考えられるもの、例えばフルオレセインとか、硫酸キニーネなどその溶液において紫外線下強いケイ光を発するので、このケイ光の強さを測ることによりケイ光物質を定量し、またはケイ光の色などによりこの物質を確認することができる。或る物質に試薬を加えることによりケイ光物質に変えることができるならばこのときのケイ光の発生はその物質の確認の手段となる。このように、ケイ光の発生による分析法をケイ光発生分析という。一般にケイ光物質の濃度とケイ光強度は一定の濃度範囲において比例関係が成立するので、定量分析ではこの濃度範囲で測定を行なう。しかしケイ光物質が或る一定濃度以上になるとケイ光強度は濃度に比例せずケイ光の減少が起ってくる。この様に、励起光が減少せずに、また系内に化学変化が起らずにケイ光の減少または消失が起るときこれを消光現象 (quenching) といい、今の場合のように、濃度が大きくなった為に起るときは、濃度消光 (concentration quenching) という。

この他、ケイ光の色や強さは励起紫外線の波長や強さによることは勿論であるが、溶媒、共存物質、pH、温度、粘度などによって影響を受ける。

3. ケイ光の消失による分析

硫酸キニーネの稀硫酸溶液は、NaCl の共存によってそのケイ光は著しく弱められる。この原理を応用したものがケイ光消失分析で、一定のケイ光物質溶液に添加した

消光性物質の濃度は螢光の消失と比例するので、ケイ光強度の変化から、その消光性物質の濃度を定量することができる。また各種のケイ光物質に対して消光能を有する物質はそれぞれ定まっているところから、これを特殊な場合の定性分析に応用することができる。例えばアルコール中のトリパフラビンに酸素により消光され、特にシリカゲルに吸着されたものはその効果が著しいので、酸素の検出や微量定量に用いられている²⁾。

4. ケイ光性の指示薬

ケイ光強度が pH によって影響され、特定 pH となったときにケイ光が現れたり、または消失したりするようなケイ光物質は、pH 指示薬として用いることができる。pH のみではなく、酸化還元滴定でもケイ光の発生または消失が起る場合には、これも指示薬として酸化還元系の滴定に用いることができる。これらをケイ光指示薬というが、特に被滴定液の着色が強かったり、混濁が多かったりして通常の指示薬を用いることができないとき非常に効果のあるものである。

ここで注意しなければならないことは、例えば pH 指示薬であっても、ケイ光の変化が pH 以外の共存物質によっても起る場合のあることで (特にハロゲンオンなど) このようなおそれのあるときは予備試験を行なう必要が生ずる。

5. ケイ光分析法体系試案

以上のようにケイ光は分析法の各方面に利用されているので、これらを一応体系づけたものを試案として table II にあげる。

Table II ケイ光分析体系試案

	定 性 分 析	定 量 分 析
ケイ光発生分析	発ケイ光定性分析法 ケイ光発現定性 ケイ光色定性 ケイ光波長分布測定	発ケイ光定量分析法 ケイ光比較法 (肉眼) ケイ光光度法
ケイ光消失分析	消ケイ光定性分析法	消ケイ光定量分析法 可逆消光法 不可逆消光法
ケイ光指示薬	酸塩基滴定 酸化還元滴定 沈殿法 その他のケイ光指示薬	

文 献

- 1) H. Kantsky, A. Hirsch; Ber. 64 2677 (1931)
- 2) 藤森榮二: 有機合成. 987 (1951)

(つづく)

ノーベル賞者ものがたり (その2)

明治薬科大学講師 橋爪 檳 榔 子

核戦も、米ソの自重で、新春いよいよ“長生き競争”の本格時代が迫り、世界をあげて、平均年令向上のメドがつきだしてきた。不老長生若返りの妙薬が発見されたとしたら、それこそ“超ノーベル”物であろうか。現在のノーベルマンとして最年長で、ますます研鑽にいそむ老学究は、スウェーデンのハンス・フォン・オイラー Hans von Euler である。1929年度の、英のハーデンとともに化学賞に輝いた酵素化学の大先達。旧ろう、筆者は東京虎の門共済会館の講堂で彼の逞しい声喉に接し、多感なるものをおぼえずにはおられなかった。——それはある年の夏の日だった。長い冬を灰色の空に包まれて過す北欧の人々は、夏になると海岸に出かけて太陽を体いっぱい浴びる、そんな夏のある日であった。

スウェーデンのノーベルのふるさと、ストックホルムにほど近い海岸でひとりの老人がキャンパスに美しい海の絵をかいていた。ちょうどそこを通りかかった青年が「あっ、オイラー先生じゃありませんか……」と不意に呼びかけた。半裸で麦ワラ帽姿のその老人はその声にふりかえり、不思議そうな顔をして立っている青年に、「ああ、君は私の大学の学生か……、君にはワシがいつも試験管や機械をいじっている姿しか見ていないらしいな」とのんびり答えたのに対し、青年は「いつもの先生とはちがって見えるのです……」「そうじゃろう。久しぶりに絵をかきたくなったんだよ……」と、会話は太陽のいっぱいの海と空を背景に、禅問答のように交わされるのだった。

生まれつき大の絵好きのハンスが、後に化学や物理、それに生物学を専攻し、ついにノーベル化学賞を獲得するとは生みの母も、陸軍元帥だった父も思っていたらなかったろう。しかし彼の祖父は史上最大の数学者として知られたレオンハルト・オイラーであり、この祖父の血が流れていたのでもあったろうか。

とにかく青少年の頃のハンスは美術家を志し、ミュンヘンの名画家レンバッハに師事して画業を修めた。しかし彼が絵を好むことは他のものとはおよそちがった角度からであった。色彩への興味から光というものの科学性は限りないあこがれを抱きだした。同じ建物や風景が、光の明るさによってまるでちがう色に見えることに不思議

を抱いた。そこで、光の性質について、物色についての疑問を解こうとした彼は、キャンパスを捨てて物理や化学の書物を追うようになった。

そして彼は、ミュンヘンからベルリンに出、ベルリン大学やゲッチンゲン大学で物理や化学を学習しだし、特にゲッチンゲンでは名教授ワルター・ネルンストについて物理化学を、ベルリンでは有名なエミル・フィッシャーやマクス・プランクから化学を学びとり、やがてドイツ国内の研究所やパリのパスツール研究所で生理学に手を染め、生命の科学、不老長生の科学をかちとる方向にそのエネルギーを打ちだすのだった。

彼がドイツにいたのはドイツ科学の優秀性にひかれたのと、父がドイツの軍事科学をおさめていたからであった。やがて父母のいる故国スウェーデンに帰った彼は、ストックホルムの生化学者アレニウスを訪れ、弟子入りを懇願することになった。二人の間に次の様な問答がくりかえされた。

「君は方々でいろいろと研究してきたというが、これから一筋にやりたいことは何か?」「はい、今私の念願は、試験管の中で行われる化学反応が、生物の体内で行われる物質の変化とどの様にちがうかということです。これは私がパスツール研究所で勉強したときからずっと考えている点です。しかし私は物理や化学には自信が持てても生物学にはほとんど無知同然です。それを先生に指導していただき、今までの知識をフルに生かしたいのです……」「そうか、実は自分も君と同様物理と化学を専攻した。そして今は生物の免疫を化学反応の一つの形としてとらえてみようという研究を進めている。最初はわからなくても、やろうという意志さえあればたいていのことは道がひらけるものだ……」

アレニウス教授のはげましをうけたハンスは、こうして研究の仲間に入れてもらうことになった。まず免疫の問題にとりくんだ彼は物理、化学という武器で生物学、生物化学の奥底に深く侵入し、特に酵素化学に非凡の才を現わす様になり、33才でストックホルム大学の生化学教授の椅子についた。彼の学説はかってドイツのブッフナー発見の酵素チマーゼや英のハーデンの学説から一歩前進の酵素コチマーゼを追いぬき、Ergone の存在を突

きとめ、ブッフナーについてハーデンとともにノーベル受賞の栄冠に輝やいた。

——東京での講演で老教授オイラーは声量も強く聴衆に呼びかけた。「諸君はまだ若い、休みなさい、私はこれから一刻の余裕もなく研究に没投する。特に私はガンの治療薬への手がかりをとらえ、諸君にバトンをお渡ししたい……」拍手は文字通り嵐の様に起った。これに対し主催の日本創健会の会長九大名誉教授の小野寺老博士はその巨体カクシャクぷりで閉会の挨拶をした。——

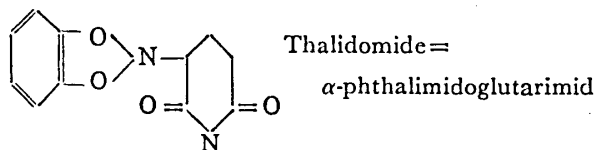
「オイラーさんは私より10年もお年上だ、しかしオイラーさんは羨ましい。スウェーデンの政府は老学究にいつでも研究費を与えて自由に研究生活を保証してくれる。しかし日本では……」という80才翁のことばに何か不安な拍手がわくのだった。

オイラー老先生は、北大、阪大での講演を終り、そこに故国に帰って行った。それはちょうど、ワグナーのタンホイザーが行進曲を口笛にローマへ、ローマへと光（クアルテ）を求めて急ぐ姿でもあった。（つづく）

思想の試薬

稲垣清二郎

思想の試薬という言葉は筆者にとっては始めてである。東京新聞 37. 8. 26日夕刊放射線欄に“思想の試薬”サリドマイド事件の波紋という題で新美成介氏の書かれたものである。サリドマイドは化学名は α -phthalimidoglutarimid でドイツでは Contergan¹⁾ という名称で西独のグリュネンタールより始めて発売され、日本では大日本製薬KKはイソミンという名称で発売してから既にドイツだけで 5000 人もの奇形児が生まれたといわれている。現在ではアメリカや日本でもあげてこれが大きな問題となっている。

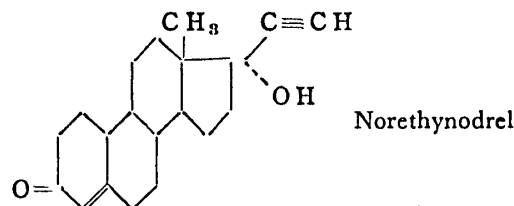


まさに世紀の催眠薬の異名にふさわしい、こんな副作用があるようでは催眠薬としては落第というわけだが、今回はからずも、これが人間の考え方をしらべる試薬として用いられる有効性を示した。この薬をうっかり使用したアメリカの一夫人は奇形児が生れる話をきき、すっかり神経質になり、米国アリゾナ州に妊娠中絶の許可を求めたが不許可になり、やむを得ずスウェーデンにとんで手術を受けた。生まれた胎児は心配した通り奇形児だった。ところでカトリックの総本山バチカンではこの行為を非難し、犯罪行為であり、これが合法的に行なわれるのはなおさら遺憾だと発表した。むしろ奇形児として一生不幸な生活を送らせる方が神の意志だといわれている。思想的動脈硬化としか判定のしようがない、試薬による試験結果である。

このような例はサリドマイドだけではなく黄体ホルモ

ンに属するノルエチノドレルにも現われるようだ。これは月の生理をコントロールする薬、流産を防ぐ薬としておなじみのもの、欧米では、飲む避妊薬として利用したり、乳腺を大きくしたりするのに使われている。

黄体ホルモンは排卵のあと卵細胞が変化してできるホルモンので、排卵を押えたり乳腺を発達させたりする。これを利用して排卵日を変えたり、次々に伸ばしたりして避妊、妊娠を確実にするのに利用されるのである。



サリドマイドのような催眠剤や黄体ホルモン剤だけでなく、その他多くの医薬品にもこのような作用のあることも報告されているので、このままていくと、今後 300 年位すると日本の胎児は全部奇形児になると駒沢大学々長は駒沢学園高等学校卒業式の祝辞中で述べられた。

《編集後記》

本誌1963年No. 1からは地球上に鹿のいる従来の表紙を廃止し、ベンゼン核内に Cica の文字を入れたマークを右上部におき、編集委員の一人稲垣の合成せるアソ安息香酸ジメチルエステル $H_3COOC-C_6H_4-N=N-C_6H_4-COOCH_3$ の赤外線吸収スペクトルと Chemical Times なる文字その他を图案家原叶人氏によって装幀していた。新表紙は大方のご好評を得ているようで嬉しい。

前号の 1963 No. 1 は通巻27号にあたるのであるが、その通巻番号と奥付を記入しなかったために読者各位には御迷惑をかけました。深くお詫びいたします。

なお本誌のために、多忙のところ御執筆下さいました諸先生各位に厚く御礼申し上げます。（稲垣）



REITMAN, FRAKEL 法による

トランスアミナーゼ簡易測定試薬キット

新 製 品

近年血清中 GO-T (グルタミン酸-オキザロ酸トランスアミナーゼ) 及び GP-T (グルタミン酸-ピルビン酸・トランスアミナーゼ) 活性度の測定が肝、心疾患の鑑別診断上重要視され、日常検査の一つになりつつあります。この御要望にお応えして弊社では今回次の特質を有する概試薬キットの発売を企画しております。

1. 試薬の安定なる事、従って長期保存使用可能。
2. 品質の均一性、検量線作製は最初だけでよい。
3. 検量線作製を含めての測定手技極めて簡便。
4. 測定成績の信頼度が高い、輸入品等に比し遜色ない。
5. 費用低廉、従って日常検査可能。

A キット	SGO-T	SGP-T	各 50回	¥ 6,000
B キット	SGO-T	SGP-T	各 100回	¥ 9,500

製造元 関 東 化 学 株 式 会 社

東京都中央区日本橋本町3丁目7番地



関 東 化 学 株 式 会 社

本 社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地
電話 (241) 5126~9・2882・4958・5059・5502・1083・7423・5120

工 場 日本工業規格表示許可工場
無機試薬 第6835号・有機試薬 第6936号
埼玉県草加市稲荷町2048番地 電話 (草加-2) 4177~4178

札幌出張所 札幌市北九条東1丁目 電話 (札幌) (71) 0724, 1446
九州出張所 北九州市戸畑区天神町2丁目76番地 電話 (戸畑) (88) 3961, 3962
蒲田連絡所 東京都大田区大森町7丁目236番地 電話 (761) 5 5 8 5
国分寺連絡所 東京都北多摩郡国分寺町1392 電話 (国分寺-2) 3 4 8 9
千葉連絡所 千葉市今井町268番地 電話 (千葉-2) 3 1 1 7

大 阪 関 東 化 学 株 式 会 社

大阪市東区瓦町3丁目1番地 電話 (大阪) (231) 1672~1674

横 浜 関 東 化 学 株 式 会 社

横浜市西区桜木町7丁目42番地 電話 (横浜) (44) 5784・5796

昭和三十三年二月 発行

発行所 東京都中央区日本橋本町

関東化学株式会社編集委員会