

1964 No. 4

(通巻第34号)

CHEMICAL TIMES

目 次

(通巻ページ)

日本人における Rh 式・Kidd 式血液型 および Private・Public 抗原の頻度について	科学警察研究所長 東京大学名誉教授 東京医科歯科大学 医学部講師 科学警察研究所科学 捜査部法医研究室 元科学警察研究所科 学捜査部法医研究室	医学博士 学士院会員 医学博士 研究官 医学博士 研究官	古 畑 種 基 中 嶋 八 良 池 本 卯 典 永 田 秀 男	 558
転移酵素について	星薬科大学教授	薬学博士	涌 井 袈 裟 参	 562
含窒素共役系ジェンの Diels-Alder 反応 (II)	明治薬科大学教授	薬学博士	富 松 祥 郎	 568

KANTO CHEMICAL CO., INC.

日本人における Rh 式・Kidd 式血液型 および Private・Public 抗原の頻度について

科学警察研究所長 東京大学名誉教授	医学博士 学士院会員	古 畑	種 基*
東京医科歯科大学 医学部講師	医学博士	中 嶋	八 良**
科学警察研究所科学 捜査部法医研究室	研究官 医学博士	池 本	卯 典*
元科学警察研究所科 学捜査部法医研究室	研究官	永 田	秀 男*

FREQUENCIES OF Rh AND KIDD BLOOD TYPES, AND PRIVATE AND PUBLIC ANTIGENS AMONG THE JAPANESE

Tanemoto FURUHATA*
Hachiryō NAKAZIMA**
Shigenori IKEMOTO*
Hideo NAGATA*

Studies were carried out on the frequencies of the Rh and Kidd groups as well as the W_r^a , S_w^a , Vel, and I antigens among residents in Tokyo.

I. は じ め に

これまでに発見された血液型因子は、すでに30種類以上におよんでいるが、それらの血液型のうち、日本人について、ABO, M, N, Q, Secreter character 以外の血液型の分布をしらべた報告は非常に少ない。

とくに、Kidd 血液型では中島 (1961)¹⁾ の報告があるだけで、Vel, I, W_r^a , S_w^a などの Private・Public 抗原についての報告はみられない。

今回我々は、東京在住の日本人について、Rh 式、Kidd 式血液型、並びに Vel, I, W_r^a , S_w^a 等の各血液型因子の分布をしらべたのでその結果を報告する。(なお、本報告は 1961年 Vol. 37 No. 6 日本学士院論文紀要からのものである。)

* 科学警察研究所 (所長 古畑 種基):
Scientific Police Research Institute
(Director: Dr. Tanemoto FURUHATA, MD,
M. J. A)

** 東京医科歯科大学医学部法医学教室:
(主任教授 三木 敏行)
Department of Legal Medicine, Tokyo Medical
and Dental University
(Director: Prof. Toshiyuki MIKI, M. D.)

It has been found that, of the Rh group, the frequency of cde chromosomes is much lower than among the English or American, while that of CDe chromosomes is somewhat higher than among the latter.

Our study of the Kidd group has shown that frequency of the JK^a factor among the Japanese is lower than that among the English.

Our examination has revealed no case of Vel negative, I negative, nor of W_r^a and S_w^a positive.

II. 実験材料および実験方法

被検血液は、科学警察研究所、東京医科歯科大学の職員、並びに日本製薬血液銀行の供血者から不作為に集めた。これらの被検血液は、つぎの抗血清によって血液型を検査した。

1) Rh 式血液検査のためには、anti-C (rh'), anti-C (hr'), anti-D (Rh_0), anti-E (rh'') および anti-e (hr'') を用いた。

2) Kidd 式血液型検査のためには、anti- JK^a と anti- JK^b を用いた。

3) その他 anti-Vel, anti-I, anti- W_r^a および anti- S_w^a を用いた。

これらの抗血清のうち、anti-C, anti- JK^a , anti- JK^b , anti-Vel, anti-I, and anti- S_w^a は Dr. Allen の好意により、また anti- W_r^a は Dr. F. H. Allen および Buffalo medical School Dr. J. F. Mohn の好意によって送られたものである。その他の抗血清は市販品を用いたがいずれの抗血清も、それにつけてあった使用指示書にしたがって使用した。

III. 実験成績

1) Rh 式血液型

167 の被検血液を、anti-C, anti-c, anti-D, anti-E,

そして anti-e の5種の抗血清によって検査をした。その結果は Table 1 に示したようである。Rh 染色体の頻度を計算するためには、我々の資料は、あまりにも少数すぎる。そこで、この実験結果と、さきに中嶋 (1961)¹⁾ が東京在住者について得た結果と比較検討してみたところ、有意の差が認められなかったので、2つの成績を合

わせて、Rh 染色体の頻度を計算した。計算は Mourant (1954)²⁾ の方法を少し修正しておこなった。

東京医科歯科大学、人類遺伝学教室の田中教授が我々の計算に協力していただいた結果は Table 2 に示してあるとおりで、cde 染色体の頻度が非常に低く、CDe 染色体の多い事が目立っている。

Table 1 Rh Groups (tested with Anti-C, -c, -D, -E and -e)

Population Phenotype	Japanese (Present study)		Japanese ¹⁾ (Nakajima, '61)		Japanese ²⁾ (Furuhata et al., '54)		Japanese ³⁾ (Noda & Hayakawa, '60)	
	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%
C C D e e	74	44.31	79	42.93	383	45.06	1402	43.38
C C D E e	1	0.60	0	0.00	27	3.18	419	12.96
C C D E E	0	0.00	0	0.00				
C c D E e	59	35.33	65	35.33	264	31.06	774	23.94
C c D E E	0	0.00	0	0.00				
C c D e e	10	5.99	16	8.70	58	6.82	330	10.22
c c D E e	13	7.78	2	1.09	98	11.53	261	8.07
c c D E E	8	4.79	16	8.70				
c c D e e	0	0.00	1	0.54	8	0.97	19	0.59
C C d e e	0	0.00	0	0.00	0	0.00	6	0.19
C c d e e	0	0.00	1	0.54	0	0.00	0	0.00
C c d E e	0	0.00	0	0.00	1	0.12	3	0.09
C c d E E	0	0.00	0	0.00				
c c d e e	1	0.60	2	1.09	3	0.35	7	0.22
c c d E e	0	0.00	1	0.54	8	1.94	11	0.34
c c d E E	1	0.60	1	0.54				
T o t a l	167		184		850		3232	

Table 2 Frequencies of the Rh Chromosomes

Population	Number tested	cde	Cde	cdE	cDe	CDe	CDE	cDE
a) Japanese (Present study)	351	0.0630	0.0226	0.0759	0.0097	0.6298	0.0014	0.1976
b) Japanese (Furuhata et al., '54) ²⁾	850	0.0594	0.0000	0.0543	0.0543	0.6712	0.0233	0.1375
c) Japanese (Noda & Hayakawa, '60) ³⁾	3232	0.0469	0.0171	0.0279	0.0431	0.6429	0.0918	0.1303
d) Koreans (Chong et al., '60) ⁴⁾	387	0.0000	0.0000	0.0000	0.0573	0.6197	0.0082	0.3148
e) Southern Chinese (Simmons et al., '50) ⁵⁾	250	0.0000	0.0000	0.0000	0.0409	0.7591	0.0049	0.1951
f) English (Race & Sanger, '58) ⁶⁾	2000	0.3886	0.0098	0.0119	0.0257	0.4076	0.0024	0.1411
g) American Whites (Wiener et al., '52) ⁷⁾	743	0.4109	0.0045	0.0036	0.0260	0.4165	0.0015	0.1369
h) American Negroes (Miller et al., '51) ⁸⁾	200	0.2338	0.0107	0.0000	0.4850	0.1593	0.0000	0.1121

Method of Calculation :

- a) and d) Mourant's method
b) and c) Fisher's simpler method

- f) Fisher's maximum likelihood method
* Include the 184 blood samples previously tested by Nakajima ('61).

2) Kidd 式血液型

anti-JK^a と anti-JK^b を用いて 100 の被検血液を検査した。Table 3 に示してあるように、イギリス人におけ

るそれより JK^a 因子の頻度が低く、JK^b 因子の頻度が高くなっている。

Table 3 Kidd Groups (tested with Anti-JK^a and-JK^b)

Population	Number tested	Phenotype						Gene frequency		
		JK(a+b-)		JK(a+b+)		JK(a-b+)		JK ^a	JK ^b	δ
		No.	%	No.	%	No.	%			
Japanese (present study)	100	15	15.00	44	44.00	41	41.00	0.3700	0.6300	0.0346
Japanese (Nakajima, '61) ¹¹⁾	51	9	17.65	23	45.10	19	37.25	0.4020	0.5980	0.0490
English (Race & Sanger, '58) ⁶⁾	275	75	27.27	139	50.55	61	22.88	0.5255	0.4745	0.0212
New York Negroes (Race & Sanger, '58) ⁶⁾	67	38	56.72	23	34.33	6	8.95	0.7389	0.2611	0.0374

3) W^r・S^w 抗原

217 の被検血液を anti-W^r と anti-S^w によって検査したその結果は、Table 4. 5. に示してあるように、すべての被検血液が陰性であった。

Table 4 W^r Antigen

Population	Number tested	W ^r (a+)		W ^r (a-)	
		No.	%	No.	%
Japanese (present study)	217	0	0.00	217	100.00
English (Holman, '53) ¹⁰⁾	1004	0	0.00	1004	100.00
English (Cleghorn, '60) ¹²⁾	31522	24	0.08	31498	99.93
Dutchmen (V. Loghem et al., '55) ¹¹⁾	5000	15	0.30	4985	99.70
Glaswegians (Wallace & Milne, '56)	1000	1	0.10	999	99.90

Table 5 S^w Antigen

Population	Number tested	S ^w (a+)		S ^w (a-)	
		No.	%	No.	%
Japanese (present study)	217	0	0.00	217	100.00
English (Cleghorn, '60) ¹²⁾	31522	5	0.02	31517	99.98

4) Vel 抗原

我々が使用した anti-Vel 血清には、anti-A と anti-B が混っていたので、O 型の被検血液だけを検査した。わずか42の血液しか検査することが出来なかったが、その

いずれも陽性反応を示し、Vel 陰性は1例もみつからなかった。(Table 6)

Table 6 Vel Antigen

Population	Number tested	Vel+		Vel-	
		No.	%	No.	%
Japanese (present study)	42	42	100.00	0	0.00
American Whites (Sussman & Miller, '52) ¹³⁾	10000	9996	99.96	4	0.04
American Negroes (Sussman & Miller, '52) ¹³⁾	200	200	100.00	0	0.00

5) I 抗原

Anti-I 血清を用いて 145 の被検血液について検査したが、I 陰性の血球は一例もなく、すべて陽性であった。

IV ま と め

東京在住の日本人について、Rh 式、Kidd 式血液型並びに W^r, S^w, Vel, I, 抗原の分布をしらべた。

Rh 式血液型では、イギリス人やアメリカ人(白人)におけるよりも cde 染色体の頻度が非常に低く、CDe と染色体の多い事が認められた。

Kidd 式血液型については、イギリス人に比べて、JK^a 因子の頻度が低い事が認められた。検査した範囲内では、Vel 陰性や、I 陰性のものは一例もなく、また、W^r および S^w 陽性の個体も発見されなかった。

(貴重な抗血清を分与して下さい、Dr. F. H. Allen および Dr. J. F. Mohn に感謝する。)

文 献

- 1) Nakajima, H. : Distribution of the MNSs, Kell, Duffy, Kidd and Rh blood groups among the Japanese, *Jap. J. Legal Med.*, 15 (4) : 1, (1961) — in the press.
- 2) Furuhashi T., Uetake, M., and Yokoyama, M. : The frequency of the Rh-Hr blood types in Japanese, *Proc. Japan Acad.*, 30 (7) : 655~659 (1954)
- 3) Noda, K., and Hayakawa, Z. : The frequency of the Rh groups in Japanese random blood samples, 8th Congress of the International Society of Blood Transfusion, 11-a-16 (1960).
- 4) Chong Duk Won, Han Su Shin, et al. : Distribution of hereditary blood factors among Koreans residing in Seoul, Korea, *Am. J. Phys. Anthropol.*, 18 (2), 115~124 (1960).
- 5) Simmons, R. T. Graydon, J. J., Semple, N. M., and Green, R. : The A₁-A₂-B-O, M-N and Rh blood groups in southern Chinese; Hak-Kas, Cantonese and Hakkas, *Med. J. Anat.*, 11, 917~922 (1950) — cited from Chong et al.
- 6) Race, R. R., and Sanger, R. : Blood groups in Man, Oxford, Blackwell, 3rd Edition, 132, 228, 236 (1958)
- 7) Wiener, A. S., Gordon E. B., and Cohen, L. : A new rare Rhesus agglutinin, *Am. J. Hum. Genet.*, 4 : 363~372 (1952)
- 8) Miller, E. B., Rosenfield, R. E., and Vogel, P. : On the incidence of some of the new blood agglutinogens in Chinese and Negroes, *Am. J. Phys. Anthropol.*, 9, 115~126 (1951)
- 9) Mourant, A. E. : Distribution of the Human blood groups, Springfield, Thomas, 1st Edition, 222~228 (1954)
- 10) Holman, C. A. : A New rare human blood-group antigen (W^r_a); *Lancet*, 265 : 119~120 (1953)
- 11) Van Loghem J. J., van der Hart Mia, Bok, J., and Brinkerink, P. C. : Two further examples of the antibody anti-W^r_a (Wright). *Vox Sang.*, 5 (4~5) : 130~134 (1955)
- 12) Cleghorn, T. E. : The frequency of the W^r_a, by and M^s Blood group antigens in blood donors in the south of England, *Vox Sang.*, 5 (6) : 556~560 (1960)
- 13) Sussman, L. N., and Miller, E. B. : Un nouveau facteur sanguin "Vel", *Rev. Hemat.*, 7 : 368~371 (1952) cited from Race and Sanger.

血 液 型 に つ い て

通常、血液型という人の血液は A, O, B, AB の 4 型に分けられる。所謂 ABO 式血液型を思い浮べると存じます。戦後血液型の研究は著しく進んでいて現在では、数多くの新しい血液型が次々に発見されて、これらの血液型を組み合わせると人の血液は非常に多くの型に分類されます。御承知の如く血液型は一定の法則にしたがって遺伝し、生涯不変であります。それ故法医学的には親子鑑別及び個人識別に応用され又輸血その他、臨床医学上並びに人種学的な方面にも広範な応用分野をもってをります。初めて血液型に関する文献をお読みになる方のために、ここに現在分類されている血液型の分類形式の極く概要を御紹介いたします。

1. ABO 式血液型：この血液型は Landsteiner 氏 (1901年) によって発見されたもので、一般の方々も良く知ってをられる血液型であります。即ち A, O, B, AB の 4 つの型に分類され、日本人の場合各型の平均頻度は大体 A 型 (40%) O 型 (30%) B 型 (20%) AB 型 (10%) とみなされております。ここで血液型の分類に表現型と因子型の 2 種類あることを申し上げておきます。ABO 式血液型の場合は O 型と AB 型とは表現型でも因子型でも一種類しかありませんが因子型では A 型は AA 型と AO 型、B 型は BB 型と BO 型となります。

2. MN 式血液型：この血液型は Landsteiner 及び Levine 両氏 (1927年) によって発見されたもので。上記の ABO 式血液型とは全く関係のない血液型で、M, N, MN の 3 つの型に分類され、その頻度は大体 M 型 (30%) N 型 (20%) MN 型 (50%) とみなされております。M は表現型で、MM は因子型、MN は表現型でも因子型でも同じ。N は表現型、NN は因子型で、ABO 式血液型と組み合わせると O 型は OM, ON, OMN, A 型は AM, AN, AMN, B 型は BM, BN, BMN, AB

型は ABM, ABN, ABMN となり人の血液型は 12 種となります。

3. Q 式血液型：この血液型は 1934 年古畑、今村により人血球中に Q 凝集原を有する Q と、そうでない q のあることを発見したもので Q 型 (30%) q 型 (70%) に分けられます。ABO 式, MN 式, Q 式の 3 つの血液型をしらべると人の血液は 24 種類になります。

4. S 式血液型：この血液型は 1938 年 Schiff & Sasaki 両氏により発見された血液型で、ABO 式の血液型物質は赤血球だけでなく体内の組織中にも分布しており、このような A, B, O の各型物質が唾液や胃液等の分泌液中に分泌されている場合と、分泌されない場合があり前者を分泌型 S、後者を非分泌型 s といい、割合は S が 80%, s が 20% 位であります。

5. E 式血液型：O 型を除き A, B, AB の各型の人血球を、うなぎの血清 (II 型) に対する被凝集価の高低で 2 群に分け、被凝集価の高い一群を E 型、低い一群を e 型と分類したものです。これで以上の 5 つの血液型を全部しらべると人の血液は 84 種になります。

6. Rh 式血液型：この血液型は戦後英米で発達した新血液型でアカゲザルの学名 *Macacus Rhesus* から出てをり、Landsteiner 及び Wiener 両氏は 1940 年アカゲザルの血球で兔を免疫した血清中に ABO 式, MN 式と無関係に或人血球を凝集する新しい凝集素 (Rh 抗体) を産出すること発見し、これにより人血球を Rh+ 及び Rh- の 2 つに分類しました。そのパーセンテージをみると白人の 85% は Rh+, 15% は Rh- 型であるのにアジア人種や黒人は Rh- の % が非常に少くわずか 1% 内外です。その後この血液型は 36 種類以上に分類されております。

以上甚だ簡単に血液型分類のアウトラインを述べて御参考に供した次第であります。

(永田)

転 移 酵 素 に つ い て

星薬科大学教授 薬学博士 浦 井 袈 裟 参

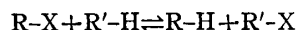
はじめに

われわれの住んでいる地球、更に宇宙はまことに巨大極大でちょっと想像もつかない。その中に生きている生物の人間なんてまさに極小極微にも値しないかもしれない。極大間の変化などはわれわれには謎的存在でしかないが、極微的存在である人間についても、生体内の変化など従来あまりよく知られていなかった。それがここ半世紀、それもその後半に至って驚くほどの速度でいろいろのことがわかりかけてきた。

ビタミン、酵素、核酸などについての最近の進歩は特に眼をみはるものがあるようである。そこで、今生体内での変化で特に重要な一面、転移酵素について考えてみる。

転移酵素 Transferase

ここでいう転移酵素は、一定のグループ（基）を一つの物質（供与体）から他の物質（受容体）に転移させる酵素をいう。その基の種類は多様であるが、反応機構は常に同一で次の一般式で示される。



主なる転移酵素には次のものがある。

1. トランスメチラーゼ メチル基転移酵素

2. トランスアチラーゼ アチル基転移酵素
3. トランスグリコシラーゼ グルコース基転移酵素
4. トランスアミラーゼ アミノ基転移酵素
5. ホスホリラーゼ リン酸基転移酵素

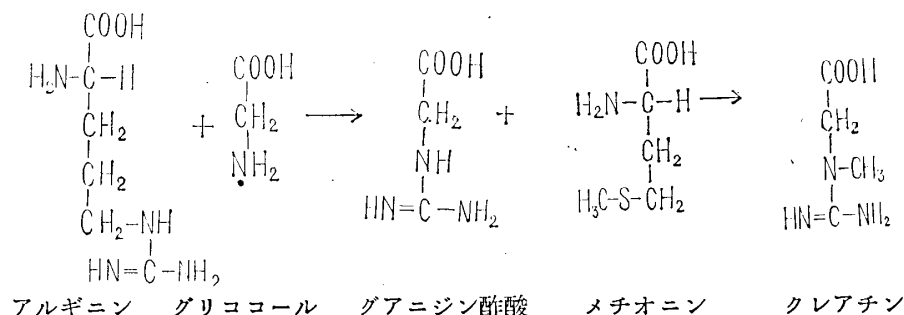
これからそれらの主なるものについて大要をのべる。

1. トランスメチラーゼ

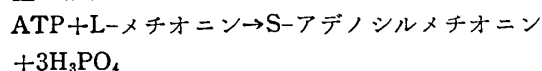
生体を構成している物質の大部分にメチル基は含まれている。生体組織がメチル基を生成するとしてもその能力は生体での全必要量を満たすに十分でない。そこでわれわれは、この不足量を栄養素と結合している形のものとして摂取し、生体内でこれを特別な酵素トランスメチラーゼによって細胞中の受容体に運搬する。体内でメチル基がそのまま転移して種々の化合物が生成するのを最初に実験的に証明したのは1952年 du. Vigneaud らである。メチル基の給与体となるものとしては、メチオニン、ベタイン、コリン、ジメチルセチンなどである。

メチオニンのメチル基が転移する反応では ATP と Mg^{++} を必要とする。いまメチオニンのメチル基がグアニジン酢酸に転移してクレアチンを生成する反応を示すと次のようである。

この場合メチオニンのメチル基はまず始めに易動性に



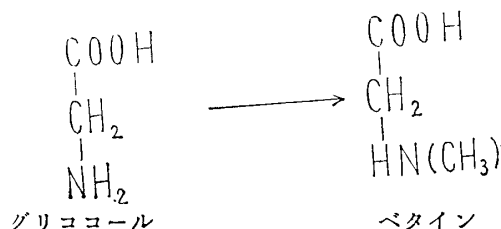
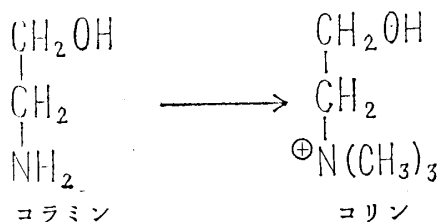
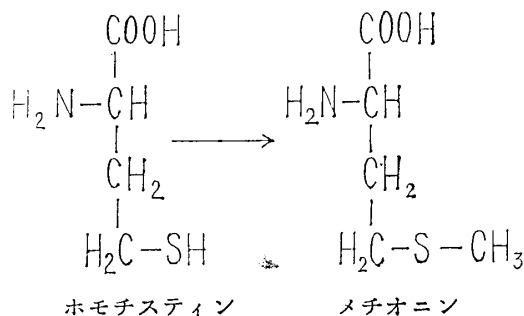
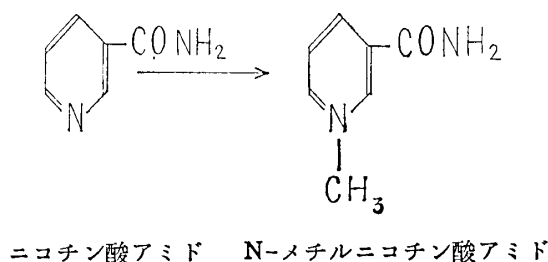
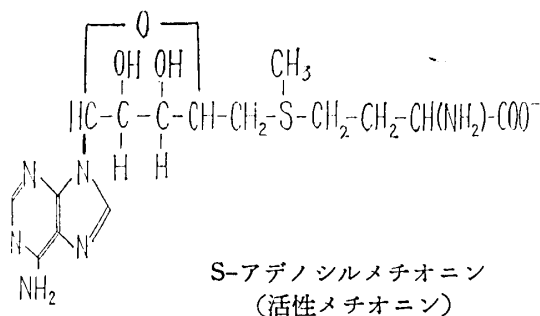
なる。それにはメチオニンが ATP と反応して、アデノシン基と結合する必要がある。



S-アデノシルメチオニンは、次のような形を持ってお

り、活性メチオニンとして作用する。このメチル基は時々特別なメチル基転移酵素によって適当なる受容体に移動される。この種のメチル化転移反応としては、上記グアニジン酢酸からクレアチンの生成、アンセリンからカルノシンの生成、ニコチン酸アミドから N-メチルニコチ

ン酸アミドの生成, ノルアドレナリンからアドレナリンの生成, ホモチスチンからメチオニンの生成, エタノールアミンからコリンの生成, グリコロールからベタインの生成などがある。



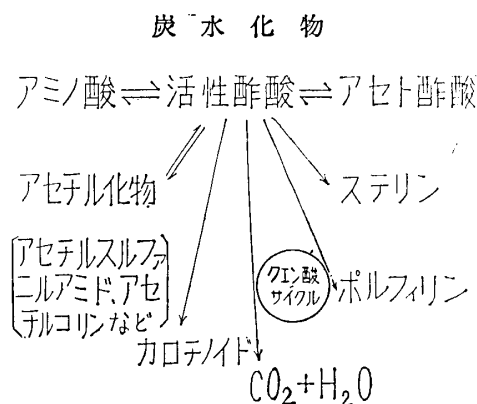
なお、メチル基給与体としてはメチオニンが最も重要であるが、メチル基はその他の化合物からも新しく合成される。その原料となるものは、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、アセトン、グリシン、セリンなどである。このメチル基生成反応には葉酸やビタミン B₁₂ が関係する。

2. トランスアチラーゼ

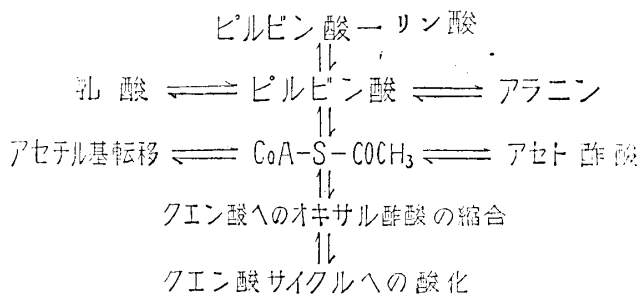
われわれの生体組織中に酢酸基が蓄積し、そのためにこれと結合できる適当なる基、たとえば、アミノ基が存在するとこれがアセチル基と結合していわゆる解毒作用が行われることは前から知られている。

物質代謝で特別重要な問題は、アセチル基が多くの物質代謝反応のさいにいわゆる活性酢酸としての生成が明らかに増加することである。

活性酢酸と他物との関係を示す



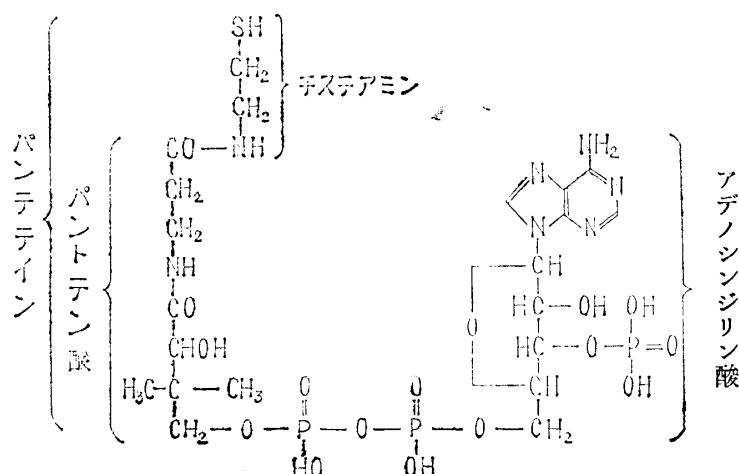
このほか、活性酢酸はクエン酸サイクルのさいに生体の構成物質が酸化的に分解される時にも生成する。



すなわち、活性酢酸はピルビン酸の脱炭酸反応、あるいは脂肪酸の酸化のさいにも生成し、そしてクエン酸サイクルに入っていく、活性酢酸はの場合クエン酸の形成のためにオキサロ酢酸となる。この変化にはLipmannの認知したように CoA が必須である。この CoA は他の酸基もまた適当な受容体に移動させる。この移動する

基をアチル基, そのさい働く酵素を転移酵素あるいはトランスアチラーゼという。

CoA はパントテン酸の誘導体で次の構造を持っている。

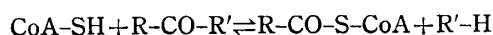


コエンザイム A (CoA)

CoA の生理的合成は次の変化によるという。

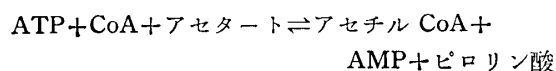
1. パントテン酸 + チスチン + ATP → パントテニルチスチン
2. パントテニルチスチン → パンテティン
3. パンテティン + ATP → 4'リン酸パンテティン
4. 4'リン酸パンテティン + ATP ⇌ 脱リン酸 CoA + ピロリン酸
5. 脱リン酸 CoA + ATP → CoA + ADP

トランスアチラーゼによる反応は一般に次式のように示される。



この反応は可逆的で, 初めにアチル基が CoA と結合してアチル CoA ができ, これが再びアチル基を放出する。上記の活性酢酸は Lynen によるとアセチル CoA が S を中心に結合したものであるといっている。

アチル基が CoA と結合するさいには, 所要のエネルギーを得ることが必要であり, この場合 ATP の共同作用で行われる。



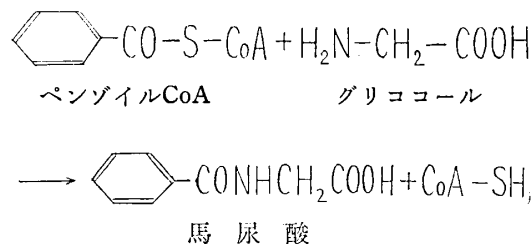
従来知られている多くのトランスアチラーゼはアセチル基を移動させる。このものはアセチル CoA-トランスアチラーゼと名づけられ, この酵素は従来バクテリア中に発見され, アセチルリン酸のアセチル基を逆反応的に CoA に移動させる。

たとえば, アセチル CoA → コリントランスアセチラ

ーゼはコリンをアセチル化してアセチルコリンとし, アセチル CoA → D-グルコサミントランスアセチラーゼはアセチル基をグルコサミンのアミノ基に転移反応させる。

アセチル CoA → アリルアミントランスアセチラーゼは種々のアミンのアセチル化反応に役立つ。この反応はおそらくアミンの解毒作用を司るものである。また酢酸が高分子化合物の形成に大きな役割を演ずるさいには, このトランスアセチラーゼの存在が必要である。トランスアセチラーゼはコレステリンの形成に関与することでもこれがわかる。

トランスアセチラーゼの特別な作用原理は縮合アセチル CoA → オキサリアセタートランスアセチラーゼで, これは発見者 Ochoa により縮合酵素と称され, アセチル基とオキサリ酢酸とからクエン酸を形成する反応である。他の酸基に対するトランスアチラーゼの二, 三をのべよう。ベンチル CoA → グリコールトランスベンゾイラーゼは馬尿酸形成酵素として仮定されている。



β-ケトアチル CoA → CoA-トランスアセチラーゼは脂肪の代謝に意義ある役割をなす。

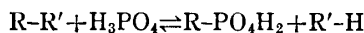
ステアリル CoA → L-α-グリセリン酸トランスアチラーゼはホスファチドを合成する時に α-グリセリン酸にステアリン酸基を誘導するのに役立つ、またその他の脂肪酸および不飽和脂肪酸の CoA 化合物の形成も行ない、これらの脂肪酸の CoA 結合体は共に代謝に重要な役割をなす。更に低分子の代謝産物から高分子の脂肪酸の形成も CoA 結合体を得て形成される。なお、ラットの肝中で行なわれるコール酸とタウリンからタウコール酸の形成は CoA と ATP の存在でなり立つ、その反応は次のようである。

1. コール酸 + ATP + CoA-SH → コリル-S-CoA + AMP + ピロリン酸
2. コリル-S-CoA + タウリン → タウコール酸 + CoA-SH

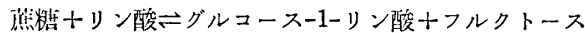
このさい二つのトランスアチラーゼ、コリル CoA → タウリントランスコリラーゼと CoA → コリルトランスアチラーゼとが存在する。

3. トランスグリコシラーゼ

炭水化物基を転移させる酵素を総称してトランスグリコシラーゼといっている。一部はリン酸の共同作用により触媒的に働くため、以前はこの酵素をホスホリラーゼともいった、一般反応式は次のように表わす。

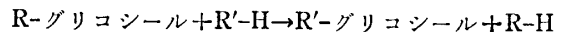


この場合 R' は単糖類基、R は任意の炭水化物縮合体あるいは単糖類の炭水化物基である。この反応は蔗糖の加リン酸分解のさいにみられる。

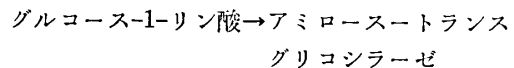


このようにして蔗糖分子中の果糖とグルコース間の結合は分解され、そのさいリン酸はグルコース分子と結合する。この反応は可逆的で生成反応時には、グルコース-1-リン酸のグルコース基はフルクトースに移動し、分解反応のさいにはグリコース基がリン酸に移動する。これがトランスグリコシラーゼによる多糖類および寡糖類の合成に対する基礎的反応である、スクレオシドの合成もこのようにして行われる。

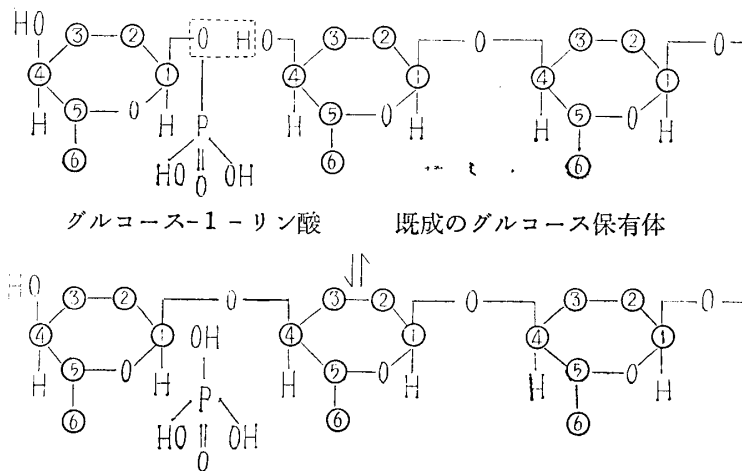
トランスグリコシラーゼは現在多数発見されているが、その大部分は植物体からである。その一般反応は次のように表わす。



グリコシラーゼによる触媒的反応はエネルギーの発生は少なく、かつ可逆的である。このことは原則的には加水分解を生起させるものとなる。それは強くエネルギーを発生すればそれだけ可逆性となるからである。トランスグリコシラーゼによる反応のさい分解か合成かの進行は普通その時の pH にかかっている。



この酵素は、澱粉およびグリコーゲンの生成にさいして、その基礎反応に触媒する。また多糖類の分解もこの酵素によっておこる。多糖類の合成には、グルコース基をすでにもっているグリコース分子の鎖状に運搬し、そこで既成のグルコース基の C (4) の遊離の OH と結合させ、新しく 1:4 結合を形成するのである。



側鎖結合をもっていないアミロースはグルコース転移反応によって、完全にグルコース-1-リン酸に分解されるが、アミノペクチンやグリコーゲンのように側鎖結合 1:6 をもっているものは相違がある。

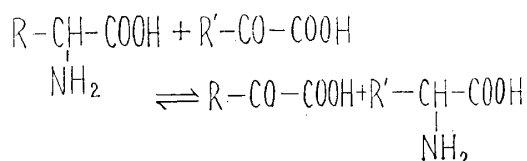
物質代謝時のグリコシド転移酵素による分解は、高エネルギーの消費なしでグルコース-1-リン酸が生成するため、グルコースの分解はより一層進行しやすくなる。アミロースの分解はマルターゼの追加作用により完全に

グルコースとなる。

グリコーゲン筋肉ホスホリラーゼによってのみ合成される。筋肉ホスホリラーゼ a はアデニル酸によって活性化され、PR 酵素 (Prosthetic group removing enzyme) により不活性のホスホリラーゼに変化する。これにアデニル酸を加えると再び反応性となる。アデニル酸はホスホリラーゼとゆるやかな結合をしている。この補酵素としては、ピリドキサル-1-リン酸がある。その場合、合成時の最適 pH 7~9, 分解反応時のそれは 6.3~6.5 である。

4. トランスアミナーゼ

アミノ基転移酵素は α -アミノ酸のアミノ基を α -ケト酸に転移させる。その反応は可逆的で一般に次の式で示される。

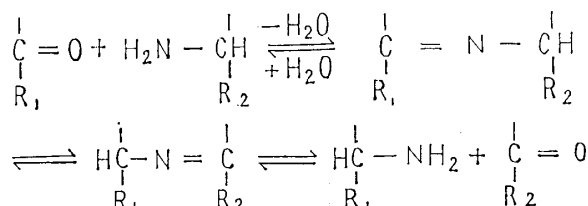


このアミノ基転移反応は 1937 年 Braunstein および Kritzmman によって発見されて以来、生体内におけるアミノ酸の生成および代謝にきわめて重要なことがわかり、その後現在までに多くの研究者によって多数の研究結果が報告されている。すなわち、最初 Green Gunsalus らにより、グルタミン酸ピルビン酸トランスアミナーゼ、グルタミン酸オキサロ酢酸トランスアミナーゼの研究が行われ、当時は、アミノ基転移酵素はこの二種しかないと考えられていた。しかし、1949年 Kritzmman がアスパラギン酸ピルビン酸トランスアミナーゼの存在を証明し、その後、Gunsalus Cammarata らにより、バリン、ノルバリン、トリプトファン、チロシン、フェニルアラニン、メチオニンなど種々のアミノ酸のアミノ基転移反応が明かにされ、1950 年には Meister がグルタミン酸の α -アミノ基の転移反応を発見、1953 年にはグリオキシル酸がグルタミン酸またはアラニンと反応してグリシンを、また最近 Thorne は D-アミノ酸トランスアミナーゼを確認するなどこの方面の研究の進むにつれ酵素反応の種類も多いことが明かになった。

最初 Braunstein および Kritzmman は筋肉および他の器官中でグルタミン酸が分解される時、アンモニアもしくはアミドの発生なくアミノ窒素の除かれるのを観察した。すなわち、そのさい嫌気性の条件下ではコハク酸が生成し、好気性条件下ではグルタミン酸の生成が高まり、同時に乳酸の等量が消失する。そしてそのさいアラニンの同量が出現する。嫌気性条件下でもピルビン酸を加えてやれば、グルタミン酸の生成は好氣的の生成を

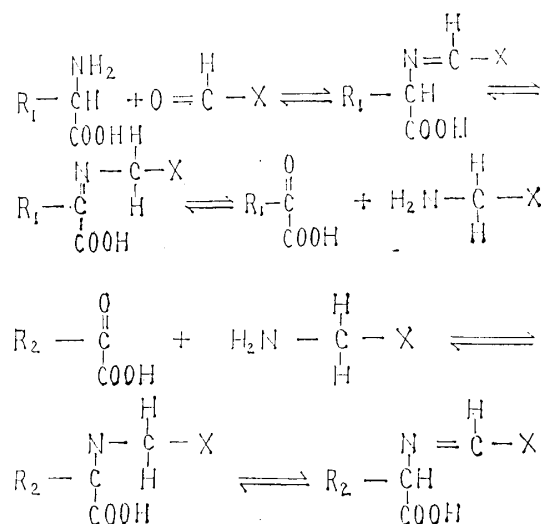
越えて多くなる。また、この条件下では消失するグルタミン酸はアラニンの等量と一致する。このことはアミノ酸 (グルタミン酸) のアミノ基はアンモニアとして分解するのではなく、ケト酸 (ピルビン酸) 上に直接移動するのを証明している。グルタミン酸から生成した α -ケトグルタル酸は、酸化的脱炭酸でコハク酸になることが知られている。

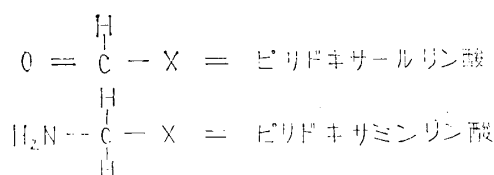
このアンモニアの移動過程はいわゆるアミノ基転移反応といわれ、それにはアミノ基転移酵素が関与する。すなわち、この反応では、初めケト酸のケト基とアミノ酸のアミノ基とから水を放出して中間成績体を生成し、この中間成績体は再び水をとって分解し、それによってケト酸からアミノ酸がまたアミノ酸からケト酸が生成しアミノ基の転移が行なわれるのである。



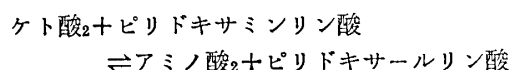
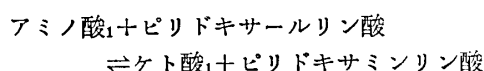
1937 年 Braunstein はアミノ基転移反応には補酵素として、ピリドキサルリン酸が関与することを発見し、1952年これを実験的に確認した。また、1952年 Baddiley らはピリドキサルおよび 5 リン酸を合成して実験した結果、ピリドキサル-5-リン酸が有効であることを確認している。

アミノ基転移反応のさい、補酵素として関与するピリドキサルリン酸は初めアミノ酸とピリドキサルリン酸との中間成績体ならびにピリドキサミンリン酸とケト酸との中間物を生成する。その変化を次に示す。



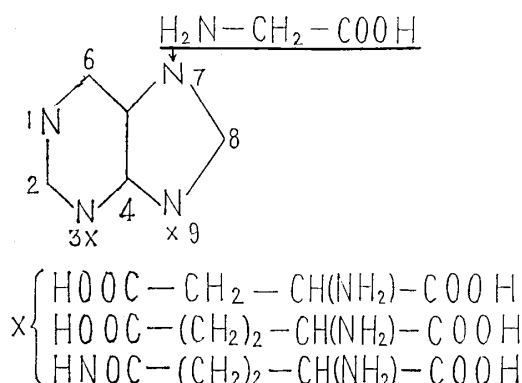


かくしてアミノ酸のアミノ基は最初ピリドキサルリン酸に移行し、自体はケト酸となり一方ピリドキサミンリン酸が生成する。このものは次にケト酸2と反応しアミノ酸2を新生し、そのさいピリドキサミンリン酸は再びピリドキサルリン酸となる。中間成績体をぬきにしてその変化を示すと次のようである。



このアミノ基転移反応はアミノ酸代謝時の中心的意義をもつ。

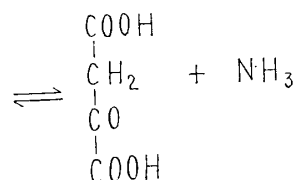
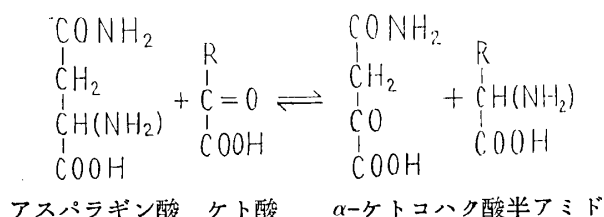
アミノ酸の脱アミノ反応は特別な状態のもとではアンモニアの形で遊離することも見られるが、しかし、一般的にはアミノ基は転移反応によって、定められたケト酸に移動していく、アミノ基転移反応は同時にアミノ酸の酸化であり、ケト酸の還元でもある。アミノ基転移反応によりアミノ基がオルニチンまたはチトルリンに移動し、更にアルギニンを経て尿素形成に関連する。更にプリン合成にあつてはその1.3および9の位置のN原子、またピリミジン合成のさいにはその1.3の位置のN原子はアミノ基の転移により誘導されている。



ケト酸とアミノ酸との間における大多数のアミノ基転移反応は知られているが、しかし個々の反応に対する酵素はまだ性格づけられていない。また、この反応でどのアミノ酸とどのケト酸とが手をのばすかその範囲も充分に確められていない。ただグルタミン酸と α -ケトグルタル酸との対は特別な意義あることが確認されてい

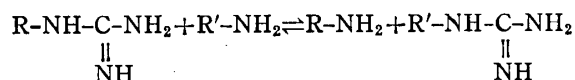
る。この α -ケトグルタル酸の関係するものとして約30種のアミノ基転移反応が知られている。この場合に反応するものはほとんどL-アミノ酸である。

作用の特別なものにアスパラギンまたはグルタミン $\rightarrow$ α -ケト酸トランスアミナーゼがある。それはアスパラギンがアミノ基転移反応によって α -アミノ基をケト酸に与え、同時に生成したケトコハク酸半アミドの酸アミド基から NH_2 をアンモニアとして放出する、



このものは、アミノ酸の分解にさいしアンモニアの生成する反応として意義がある。

アミド基転移酵素はアミノ基転移酵素に属しアミド基を転移させる。



主な参考文献

- 1) E. Lehnartz: Chemische Physiologie (1959)
- 2) Cantorow, M. Trumper 吉川春寿訳: 臨床生化学 (1955)
- 3) 志村, 古賀, 秦, 芦田著: 蛋白質生化学 (1960)

— メルク製品在庫表 をご利用下さい —

1 昨年第26号誌上でご案内いたしました。ドイツE・メルク社輸入試薬はその後着々品種の増加をはかり、現在同封の一覧表の通り、在庫しております。何卒鹿印試薬共々ご利用ご下命の程願ひ上げます。また今後の新入荷品についても透次まとめてご案内いたします。

(この一覧表を更にご希望の方には御申越次第
お送りします)

含窒素共役系ジエンの Diels - Alder 反応 (II)

明治薬科大学教授 薬学博士 富 松 祥 郎

前号に述べたごとく C=N 結合を含む共役系が Diels-Alder 反応をうけるのは従来の文献上では唯一種の特例に限られているが、筆者は 3,4-dihydroisoquinoline 誘導体の 1,2 位の C=N 結合が水素添加などの反応に対しては一般の Schiff 塩基のそれに比してはるかに活性なことが過去の文献¹⁾²⁾ にかなり散見され、また筆者自身の経験にもあるので、この点に着目し、これを利用することをまず取上げてみた。

すなわち Schiff 塩基の C=N 結合の白金触媒による接触水素添加は著しく長時間を要し、実際には若干の加圧を必要とするが 3,4-dihydroisoquinoline 型化合物の 1,2 位 C=N 結合は常圧でもきわめて短時間に水素を吸収する。もちろん、接触水素添加と Diels-Alder 型付加の機構を同一視することはできないが、その活性は一応注目すべきものと思われる。

3,4-dihydroisoquinoline 誘導体の 1 位に vinyl あるいは置換 vinyl 基を結合すれば (I) 式に示すように C=C-C=N 結合が形成される。(I) 型化合物の Diels-Alder 反応は筆者の企画当時以前には全く検討されておらずかつ、もしもこれが適当な dienophile (II) と本反応をうけるとするならば生成物としてアルカロイドの基礎核として重要な benzoquinolizine 体 (III) が得られるので薬学的立場からも興味あるものと思われる。

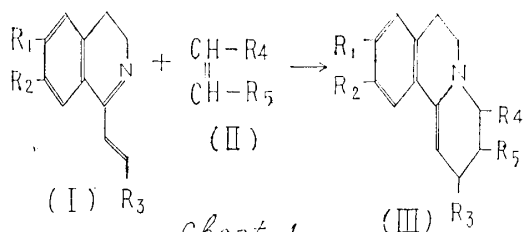


Chart 1

(I) 型化合物としてまず homoveratrylamine (IV) に cinnamoyl chloride (V) を Schotten-Baumann 法で結合してアミド体 (VI) としこれを Bischler-Napieraski 閉環反応³⁾ にかけて得る 1-styryl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisoquinoline (VII) をえらんだ⁴⁾。

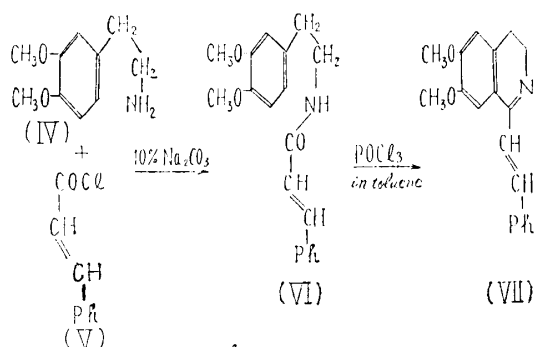


Chart 2

(VII) は飴状物質で放置するも結晶化せず、ピクラートおよびピクロロナートとして証明した。

ピクラート：ベンゼンより再結晶。黄色絹糸状結晶
mp. 188~189° (decomp)

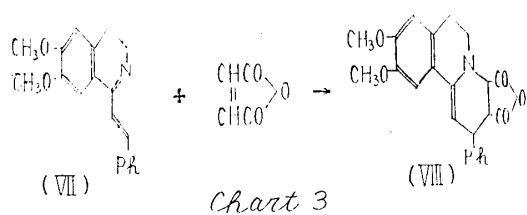
C₂₅H₂₂O₉N₄ Calcd : C 57.47, H 4.21, N 10.73
Found : C 57.69, H 4.25, N 11.22

ピクロロナート：ベンゼンより再結晶
mp. 205~206° (decomp)

C₂₉H₂₇O₇N₅ Calcd : C 62.48, H 4.85, N 12.56
Found : C 62.35, H 5.36, N 12.75

dienophile としては無水マレイン酸をえらび (VII) は飴状のままで反応にかけた。すなわち両者を無水ベンゼンに溶解して混合し、常温に放置すると数分後に発熱して液は混濁しはじめ褐色の沈澱物を析出する。これを常温に一夜放置すると生成物は暗褐色樹脂状物を伴って器底に沈着する。これを酢酸エチルに溶解し、アルミナを吸着剤としてクロマトグラフ吸着を行ない樹脂状物（上部に吸着）と分ち、黄色の吸着帯をアセトンで溶出すると橙黄色飴状物質を得る。本物質も数日間の放置で結晶化の傾向を示さないのでピクラートとして結晶化させ、分析の結果は (VII) と無水マレイン酸の等モル付加物のモノピクラートにその組成が一致したので生成物の構造を一応 (VIII) と仮定する。

その収率はピクラートの収量より計算して現論数の約 18% である。



ピクレート：ジオキサンより再結晶して黄色粒状品

mp. 218~220° (decomp)

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_4$ Calcd : C 56.13, H 3.87, N 9.03

Found : C 56.25, H 3.79, N 9.26

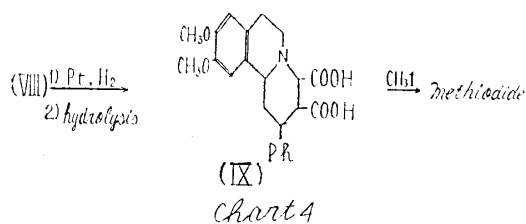
遊離塩基 (VIII) は飴状のままエタノールに溶解し、白金触媒で常圧下に接触還元を行なうと 1 mole の H_2 を吸収し、エタノールを留去した残渣をただちにエタノール性 KOH でケン化し酸性物質を得たが、やはり飴状なので無水メタノール中ヨウ化メチルを加えて加熱し、methiodide を結晶として捕捉した。

methiodide : メタノールより再結晶、無色針晶

mp. 177~178°

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{NI}$ Calcd : C 52.08, H 5.06, N 2.53

Found : C 52.04, H 5.22, N 2.23



還元体 (IX) したがって付加体 (VII) の benzoquinolizine 構造を証明するため Hofmann 分解を試みた。分解条件は Reichstein ら⁵⁾ がエメチンの構造研究に用いた方法に準じて行なったが樹脂化甚しく、生成物より結晶性誘導体を単離することは成功しなかった。そこで (IX) そのものを別途合成することは困難であり、またラセミ体の一つを合成し得たとしても立体的関係が複雑で結論は下し難いので (IX) を脱炭酸してカルボキシル基を除いた物質を作り、これを別途合成して同定することを証明の方針とした。

脱炭酸反応はカルボキシル基の α 位に陰性基を有する場合は容易であるが、そうでないものについてはキノリン中 copperbronze または copper chromite と加熱する方法^{6) 7) 8)} が有効な場合が多い。本物質についてはいずれの方法でも可能であり同一の結果が得られた。しかし生成物は結晶化しないのでピクレートおよび塩化白金酸塩として証明した。

ピクレート：冰酢酸より再結晶、微細な柱状晶であるが stereoisomer の混合物なるためか、明確な融点を示さず 140~160° にわたって分解溶融

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N}_4$ Calcd : C 58.69, H 4.53, N 10.14

Found : C 58.39, H 4.82, N 10.52

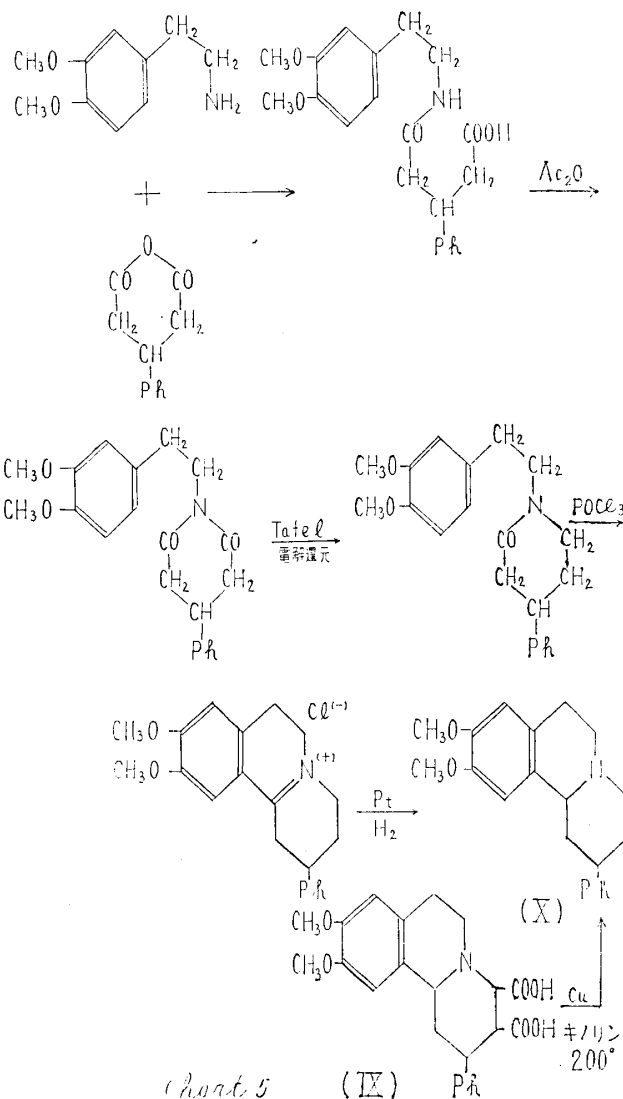
塩化白金酸塩：エタノールより再結晶、微黄色結晶性粉末。

mp. 128~129° (decomp)

$(\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ Calcd : Pt 18.48

Found Pt 18.79

脱炭酸生成物 (V) の別途合成は筆者がかって *Rac*-C-Bis-(Nor)-emetine の合成を行なった方法⁹⁾ に準じて行ない、生成物と脱炭酸生成物の塩化白金酸塩について I.R. スペクトルを比較し、両者は完全に同一物なることを確認した。(chart 5 および Fig 1)。



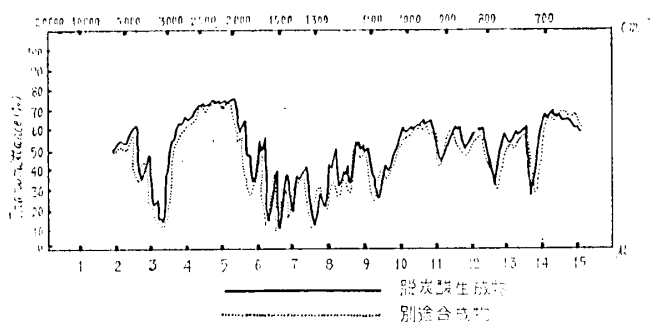


Fig. 1 (in Nujol)

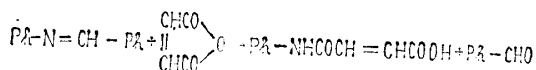
したがって付加体 (VIII) は benzoquinolizine 骨格を有し、(VII) と無水マレイン酸の反応は正規の Diels-Alder 型であることを証明し得た。

反応条件、処理法その他の詳細は原報⁴⁾を参照されたい。

本研究により 3,4-dihydroisoquinoline 型化合物の 1, 2 位の C=N 結合が Diels-Alder 反応をうけることは確認されたが、収率は不良で、いまだ実用化の段階には至っていない。

その原因は主として C=N 結合と無水マレイン酸が異型の反応を起こし、生成物が樹脂化するためと思われる。

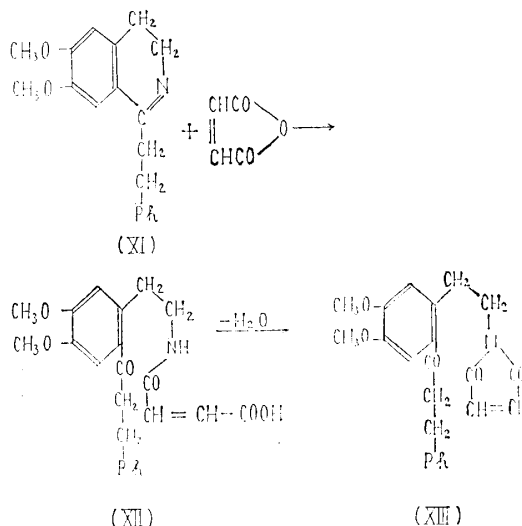
一般に Schiff 塩基の C=N 結合はきわめて微量の湿気があっても無水マレイン酸と反応して開裂を起こし、マレイン酸半アミド型化合物を生成するという報告¹⁰⁾があり、筆者の実験によっても benzalaniline と無水マレイン酸は溶媒としてナトリウム上処理した無水ベンゼンを用いたにかかわらず、常温で開裂を起こし、maleanilic acid を生成することを認めた。市販ベンゼンをそのまま用いると、さらにその収量をいちじるしく増加する。



3,4-dihydroisoquinoline の 1, 2 位の C=N 結合を Schiff 塩基のそれと同一視することは妥当でないが、なんらか類似の反応が起こっているのではないかという推測も可能である。現に (VII) と無水マレイン酸の反応後、クロマト吸着を行なうにあたって分離される褐色樹脂状物は炭酸アルカリ水溶液に可溶で、溶液を酸性にすると再沈し、カルボン酸の特性を示すところから無水マレイン酸が (VII) となんらかの形で結合していることは確実と思われる。目的反応の収率を向上する上からも、副生物である本物質の究明は重要な課題であるが全く結晶化し得ず、またピクラーその他の結晶性誘導体も得られないので精製困難のため現在までのところ確認し得るに至らない。そこで樹脂化の要因と考えられる styryl 基を phenethyl 基に代え、同様の反応を試みることに

した。原料は cinnamoyl chloride (V) の代りに β -phenyl propionyl chloride(dihydrocinnamoyl chloride) を用いて (IV)+(V)→(VII) に至ると全く同様の経路で得られる。この 1-phenethyl-6, 7-dimethoxy-3, 4-dihydroisoquinoline (XI) を用いると共役系がないので、Diels-Alder 型反応は起こり得ず、異常反応のみを検索し得るはずである。(VII) の場合と同様に (XI) を無水ベンゼン中で無水マレイン酸と混合すると、やはり (VII) の場合と同様に発熱し、沈澱物を析出するが樹脂化ははるかに少い。これを濾取し、希炭酸ナトリウム水溶液に溶解、濾過し、濾液から希塩酸で再沈させる操作をくり返した後、ベンゼンで再結晶すると mp 171~172° (decomp) の無色結晶を得る。

この反応が Schiff 塩基についてのそれと同様とすれば (XI) から (XII) ができるはずであるが、分析値はそれから水が 1 分子とれた組成に一致する。これは (XII) のカルボキシル基とアミド NH の間で脱水したマレインイミド型のものと考え、その構造を (XIII) と一応仮定する。



$C_{23}H_{23}O_5N$ Calcd : C 70.21, H 5.89, N 3.56

Found : C 69.66, H 5.78, N 3.59

本物質の I. R. スペクトルは Fig 2 に示すもので 1730 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} にイミドカルボニルと思われる吸収, 1700 cm^{-1} に芳香核と共役するケトンと思われる吸収, 867 cm^{-1} に 1, 2, 4, 5 テトラ置換ベンゼン核に起因すると考えられる吸収があってこれらの点では本化合物の構造を (XIII) と考えても妥当と思われるが、モノ置換ベンゼンに相当する 700 cm^{-1} とケトンに相当する 1700 cm^{-1} の band が位置として疑問はないとしても強度が異常に弱い点に問題がある。しかし本化合物は再結晶に手間どり相当に精製が困難なこと、融点測定に際しても分解点よりはるか手前から青色に着色し、また常温

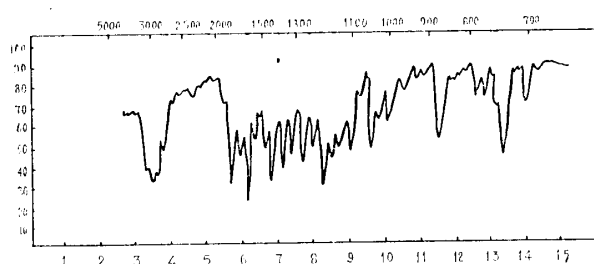


Fig. 2 (KBr Tab)

に放置しても数日で同様に着色するなど、かなり不安定で、サンプルの純度の問題があるのではないかと考えられる。したがって本物質の構造を(XIII)と断定することは現在のところ、やや尚早の感があるが一応の推定式として提出する¹⁴⁾。

【編集後記】

本誌前号 1964 No. 3 の(通巻第32号)は(通巻第33号)の誤りでした。今后はこのようなことのないよう充分注意いたします。

本号にて今年度は終了いたしました。ここに本誌のた

ひいては(XI)と無水マレイン酸の反応、また(VII)と無水マレイン酸の Diels-Alder 反応に際しての副反応が Schiff 塩基の場合と同じ型の C=N 結合切断にあると結論はできないまでも可能性は強いと思われる。

文 献

- 1) 掛見：薬誌 60, 20 (1940)
- 2) 菅沢, 桜井：薬誌 62, 86 (1942)
- 3) 総説 Organic Reactions VI. 74
- 4) 富松：薬誌 77; 7 (1957)
- 5) Ahl, Reichstein : Helv. chim. Acta. 27, 373 (1944)
- 6) Org. Syn. coll, vol. II 142
- 7) Spath, Pesta : Ber. 66, 759 (1933)
- 8) 菅沢：薬誌 55, 224 (1935)
- 9) 富松：薬誌 73, 79 (1953)
- 10) Bergmann : J. Am. chem. Soc. 60, 2811 (1938)
- 11) 富松, 久徳：第14回日本薬学会(北海道大学)講演 (1961)

めに、わざわざ御執筆下さいました諸先生に厚く御礼申し上げます。次の新年号には有機合成化学、分析化学、生化学の進歩綜説の他に臨床検査法、血清学および最近の化学療法剤など医薬学の領域のものを掲載する方針で進めております。したがって特大号となり、皆様に御満足頂けるだろうと思っています。(稲垣)

—同封のアンケートカードについて—

弊社がケミカルタイムスをダイレクトメールによって、鹿印試薬ご愛用の皆様にお送りするようになってから2カ年を経過しました。その間に移動やご住所の変更など多々あると存じますが、此の度名簿を整理して来年度から一層着実にお手許に届くようにいたします。誠

にお手数乍ら同封のアンケートカードご記入の上そのままご投函下さい。(切手不用)尚、カードのご返送ない場合は以後発送されなくなります。なおケミカルタイムスなどの弊社発行のものについてのご意見、ご感想もお寄せ下さい。



営業ニュース

~~~~~ 非鉄金属類の値上りにご注目下さい ~~~~~

昨年以來国際市況の値上り傾向の影響を受け、国内でも一部の非鉄金属類の地金価格が値上りして、たびたび建値変更の発表が新聞誌上にも見られました。これらの金属類を原料とした試薬の価格は、従来できるだけ変えないよう努めてきましたが、最近になってここ数ヶ月来の大巾な変動による影響を受けざるを得なくなりました。ご使用者の皆様にはご迷惑と存じますが以上の情勢をご高含下さいまして下記の金属類とその化合物について価格改訂はご諒承下さるようお願い上げます。

(地金価格の変動ある金属とその化合物を弊社カタログ第8版から抜萃し、これに金属の含量パーセントを参考として一表にいたしました。尚価格は必ずしも含量に正比例して変動するものではありません)

品 名	金属の含量 %	品 名	金属の含量 %	品 名	金属の含量 %
アンチモン		シアン化銀	80.57	スズ酸ナトリウム	44.50
三塩化アンチモン	53.73	重クロム酸銀	49.97	スズ酸カリウム	39.71
五塩化アンチモン	40.72	ヨウ化銀	45.95	ニッケル	
三硫化アンチモン	71.68	硝酸銀	63.50	酢酸ニッケル	33.20
三酸化アンチモン	83.53	亜硝酸銀	70.10	硫酸ニッケルアンモニウム	14.86
五酸化アンチモン	75.27	酸化銀	93.10	炭酸ニッケル	46.81
カドミウム		過塩素酸銀	52.03	塩化ニッケル	24.69
酢酸カドミウム	42.18	硫酸銀	69.19	シアン化ニッケル	32.11
臭化カドミウム	48.77	リン酸銀	77.31	臭化ニッケル	21.53
炭酸カドミウム	32.65	シアン化銀カリウム	54.21	水酸化ニッケル	53.01
塩化カドミウム	65.20	コバルト		一酸化ニッケル	78.58
シアン化カドミウム	49.22	酢酸コバルト	33.29	硝酸ニッケル	20.18
フッ化カドミウム	68.36	硫酸コバルトアンモニウム	14.91	三二酸化ニッケル	35.77
ヨウ化カドミウム	74.74	臭化コバルト	33.07	リン酸ニッケル	70.98
硝酸カドミウム	30.69	塩化コバルト	24.77	硫酸ニッケル	22.33
酸化カドミウム	36.44	シアン化コバルト	53.11	モリブデン	
リン酸カドミウム	87.54	硝酸コバルト	20.25	二硫化モリブデン	59.94
硫酸カドミウム	55.32	ギ酸コバルト	39.56	三酸化モリブデン	66.66
硫化カドミウム	43.82	酸化コバルト	71.06	モリブデン酸	53.32
金		炭酸コバルト	49.55	モリブデン酸ナトリウム	39.65
シアン化第一金	88.34	硫酸コバルト	20.97	モリブデン酸アンモニウム	54.34
シアン化第一金カリウム	60.80	リン酸コバルト	34.61	リンモリブデン酸	62.41
塩化第二金ナトリウム	約30.00	スズ		リンモリブデン酸アンモニウム	59.64
塩化金酸	47.85	臭化第二スズ	27.08	タングステン	
硫化第一金	92.48	塩化第二スズ (結晶)	33.86	タングステン酸	73.59
銀		塩化第二スズ (無水)	45.56	タングステン酸アンモニウム	70.43
酢酸銀	64.63	酸化第二スズ	78.77	タングステン酸ナトリウム	55.74
臭化銀	57.45	臭化第一スズ	42.62	リンタングステン酸アンモニウム	73.92
炭酸銀	78.24	塩化第一スズ	52.60	三酸化タングステン	79.30
塩化銀	75.26	フッ化第一スズ	75.75		
クロム酸銀	65.03	酸化第一スズ	88.12		
		硫酸スズ	55.27		

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

工 場 日本工業規格表示許可工場
埼玉県草加市稲荷町2048番地
札幌市北九条東1丁目
北九州市戸畑区天神町2丁目76番地
東京都大田区大森町7丁目236番地
東京都北多摩郡国分寺町1392番地
千葉市今井町268番地
大宮市東町2丁目17番地
静岡県三島市久保町1510番地

電話 草加 (2) 4177~4178
札幌 (71) 0724・1446
電話 戸畑 (88) 3961・3962
電話 東京 (761) 5786 (763) 3070
電話 国分寺 (2) 3489・1935
電話 千葉 (61) 0209
電話 大宮 (41) 9260
電話 三島 (5) 4420

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) 代表 1672~4

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
平塚連絡所 平塚市新宿788番地 電話平塚 (22) 1253