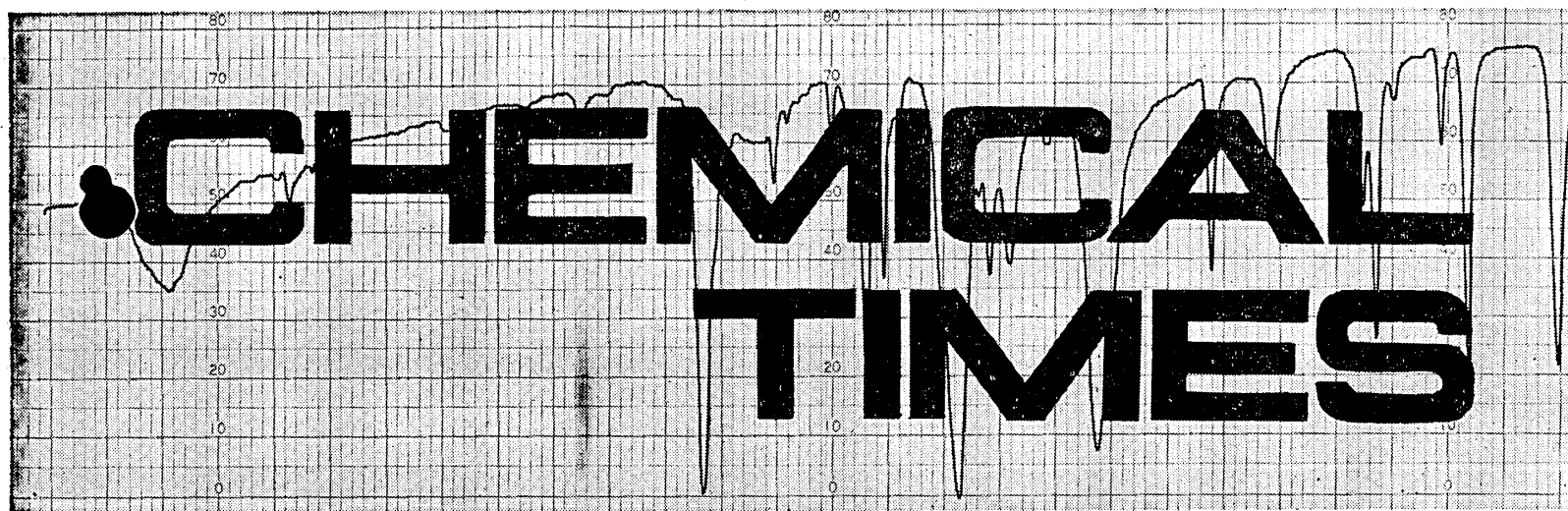


昭和四十一年七月一日 発行

1966 No. 3

(通巻第41号)



発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

工業分析化学随説(XIII)	東北大学教授 理学博士	加藤多喜雄	686
	東北大学助教授 理学博士	武井信典	
有機化合物の質量スペクトル(II)	東京教育大学理学部 理学博士	大橋 守	691
薬 物 代 謝(IV)	科学警察研究所 化学研究室 主任 研究官 医学博士	丹羽口徹吉	696
フ イ リ ッ ピ ン 雑 感	科学技術庁研究調整局総合研究課	矢 部 了	698

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学随説 (XIII)

ジチゾンおよびその誘導体 (II)

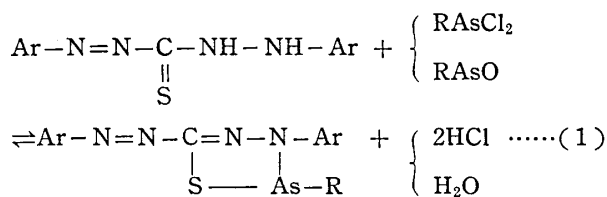
東北大学名誉教授 理学博士 加藤 多喜雄
東北大学助教授 理学博士 武井 信典

前号において微量金属の吸光光度定量用抽出試薬として広く用いられているジチゾンが種々の金属イオンとつくるいわゆるジチゾン塩の構造, 紫外, 可視および赤外部吸収スペクトル, 光化学反応などについての研究報告を紹介した。本号においてはジチゾンと有機金属化合物との反応ならびにジチゾン誘導体の反応について簡単に述べる。

V ジチゾンと有機金属化合物の反応

前号で述べたようにジチゾンは20余りの金属イオンとベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素などに抽出可能なジチゾン塩をつくるが, 更にジチゾンはかなり多くの有機金属化合物とも同様に反応してジチゾン塩をつくることを見出されており, この反応を利用する有機金属化合物の抽出吸光光度定量法も既に提出され, 利用されている。

最初にジチゾンと有機金属化合物との反応について見ると, まず Tarbell 等¹⁾ によるとジチゾンのフェニル基の *p*-位にフェニル基を導入した di-(*p*-biphenyl) thiocarbazon (Ar-N=N-C(S)-NH-NH-Ar, Ar=*p*-C₆H₄-) はベンゼン溶媒中で ethyldichloroarsine (C₂H₅AsCl₂), phenylarsine oxide PhAsO および AsCl₃ と反応していずれも組成比 1:1 のジチゾン塩をつくり, 各ジチゾン塩の生成は微量のアニリン, ピリジンなどの塩基あるいは水の添加により定量的となるといわれる。Tarbell 等は抽出反応は



で示されるとしている。

次で Webb 等²⁾ は Hg²⁺ および RHgX, R₂Hg, RHgSR', (R₂S)₂Hg で示される種々の有機水銀化合物の生体内における毒性検討を目的としてそれぞれのジチゾンとの反応を検討し, 次のような結果を得ている。ま

ず無機水銀塩 HgCl₂ とジチゾンの等モルをエーテル溶媒中で反応させると Hg(Dz)Cl (ジチゾンを HDz で示す) を生成し, これを加熱すると通常のジチゾン塩 Hg(Dz)₂ が得られるという興味ある事実を明らかにし, 次で ethylmercuric chloride (C₂H₅)₂HgCl, *p*-chloromercuric benzoic acid (C₆H₄COOH)HgCl 等の RHgX 型化合物, diphenylmercury (C₆H₅)₂Hg, di-*p*-tolylmercury (C₆H₄CH₃)₂Hg 等の R₂Hg 型化合物はそれぞれベンゼン溶媒中でジチゾンと反応して RHg(Dz) 型ジチゾン塩をつくるが, 水相を含む系では多くの場合更に残る RHg⁺ の C-Hg 結合も切れて Hg(Dz)₂ をつくるまで反応は進むとしている。また, ethylmercuric thiosalicylate C₂H₅HgSC₆H₄COO⁻, *m*-tolylmercuric thioglycolate (C₆H₄CH₃)HgSCH₂COO⁻ の RHgSR' 型化合物は NaHCO₃ 水溶液を含む系において前者は RHg(Dz) を生成する段階で反応は停止するが, 後者では反応は更に進み, Hg(Dz)₂ を生成するといわれる。上に示したように Webb 等によると R₂Hg 型化合物はベンゼン溶媒中でジチゾンと反応して RHg(Dz) をつくるが, その後の検討によるとこのような条件のもとでは RHg(Dz) の生成は認められない。即ち C-Hg 結合は切れないといわれる。^{3) 4)}

その後 Aldridge 等⁵⁾ は種々の有機スズ化合物のジチゾンによる定量を目的として, その反応を検討している。それによると (C₂H₅)₂Sn²⁺ は 10% トリクロル酢酸水溶液からジチゾンのクロロホルム溶液により抽出され, 抽出液は 510mμ に極大吸収を示すが, (C₂H₅)₄Sn および (C₂H₅)₃Sn⁺ はこの条件では反応しない。一方 (C₂H₅)₂Sn²⁺, (C₂H₅)₃Sn⁺ は pH 8.4 のホウ酸塩緩衝液からジチゾン溶液に抽出され, それぞれ 485mμ, 440mμ に極大吸収を示すが, (C₂H₅)₄Sn, (C₂H₅)₃Sn³⁺, Sn⁴⁺ は反応を示さない。また, (C₄H₉)₂Sn²⁺, (C₈H₁₇)₂Sn²⁺, および (n-C₈H₁₇)₃Sn⁺, (n-C₄H₉)₃Sn⁺ はそれぞれ (C₂H₅)₂Sn²⁺, および (C₂H₅)₃Sn⁺ と同様の反応を示し, 抽出液の吸収スペクトルも同じであるという。

以上の結果および pH 8.4 における (C₂H₅)₂Sn²⁺, (C₂H₅)₃Sn⁺ の抽出が EDTA の共存により影響されな

いことなどから Aldridge 等は種々の有機スズ化合物および金属イオンと共存する $(C_2H_5)_2Sn^{2+}$, $(C_2H_5)_3Sn^+$ の定量法を示している。この報告では Aldridge 等は抽出された錯体の組成については何等触れていないが、その後 Irving 等⁴⁾ は Aldridge 等の実験結果からそれぞれ $(C_2H_5)_2Sn(Dz)_2$, $(C_2H_5)_3SnDz$ であるとしている。

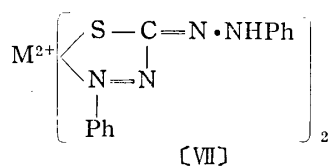
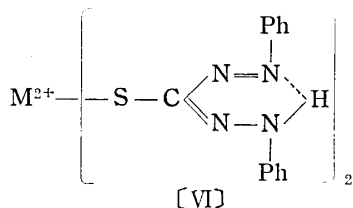
Irving 等⁴⁾ は $(CH_3)_2TI^+$, $(C_6H_5)_2TI^+$, $(CH_3)_3Pb^+$, $(C_6H_5)_3Sn^+$ のジチゾン四塩化炭素溶液による抽出反応を詳細に検討し、各抽出液の極大吸収波長、モル吸光係数およびそれぞれが定量的に抽出される pH 範囲について表Ⅲに示すような結果を得ている。

表Ⅲ 有機金属ジチゾン塩の抽出

陽イオン	$\lambda_{max}(m\mu)$	モル吸光係数 ($\times 10^{-3}$)	定量的に抽出される pH 範囲
Me_2TI^+	525	40.2	8.5 以上
Ph_2TI^+	520	42.5	5 — 12
Me_3Pb^+	438	29.9	7.5 — 10
Ph_3Pb^+	432	31.2	5 — 8
Ph_3Sn^+	450	24.0	7 — 11

そして各ジチゾン塩はいずれも 1 : 1 の組成であることを連続変化法等により明らかにしている。

次で Irving 等は更に生成するジチゾン塩の構造についても触れ、次のように述べている。前号で示したようにジチゾン塩の構造は次に示すⅥあるいはⅦであろうと考えられるが、



Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} の各ジチゾン塩においては錯体中の各金属イオンに水分子が配位しているとは考え難いことから各金属イオンの配位数 4 を満たすためには各ジチゾン塩の構造はⅦでなければならない。一方 R_3Sn^+ , R_2Sn^{2+} のジチゾン塩 $R_3Sn(Dz)$, $R_2Sn(Dz)_2$ においては Sn^{4+} の最高配位数 4 はⅥの構造をとることにより満たされ、Ⅶの構造はとり得ない。このようにジチゾン塩はすべて同一構造をとるものではなく、場合により異なるものである。このようにジチゾン塩が一様な構造を持つものではないとする考え方を裏

づけするものとして Irving 等は種々のジチゾン塩の四塩化炭素溶液の極大吸収波長、モル吸光係数、モル吸光係数を錯体中のジチゾンの数で割った値を示している、これを表Ⅳに示す。

表Ⅳ 各種ジチゾン塩溶液の性質

Cation	λ_{max}	$10^{-3}\epsilon$	ex
Co(Ⅱ)	542	59.2	29.6
Ni(Ⅱ)	480	30.4	15.2
Cu(Ⅱ)	550	45.2	22.6
Zn(Ⅱ)	535	92.6	46.3
Pd(Ⅱ)	450	34.4	17.2
Ag(Ⅰ)	462	27.2	27.2
Cd(Ⅱ)	520	88.0	44.0
In(Ⅲ)	510	87.0	29.0
Sn(Ⅱ)	520	54.0	27.0
Pt(Ⅱ)	490	31.6	15.8
Au(Ⅲ)	450	31.6	10.5
Hg(Ⅱ)	485	70.0	35.0
Tl(Ⅰ)	510	33.2	33.2
Pb(Ⅱ)	520	68.6	34.3
Bi(Ⅲ)	490	80.0	26.7
AsCl(Ⅲ)	460	—	—
AsEt(Ⅲ)	510	ca. 37	—
PhAs(Ⅲ)	510	ca. 34	—
Et ₂ Sn(Ⅳ)	438	23.2	23.2
Ph ₃ Sn(Ⅳ)	450	23.9	23.9
Et ₂ Sn(Ⅳ)	506	70.5	35.3
Me ₃ Pb(Ⅳ)	438	29.9	29.9
Ph ₃ Pb(Ⅳ)	432	31.2	31.2
Me ₂ Tl(Ⅲ)	525	40.2	40.2
Ph ₂ Tl(Ⅲ)	520	42.5	42.5

ex: モル吸光係数 $\epsilon \times 10^{-3}$ / 錯体中のジチゾンの数

表から明らかなようにジチゾン塩溶液の極大吸収波長は $(C_6H_5)_3Pb(Dz)$ の $432m\mu$ から $Cu(Dz)_2$ の $550m\mu$ まで広い範囲に亘っており、モル吸光係数を錯体中のジチゾンの数で割った値も大体 $30,000 \pm 50\%$ と非常にばらついている。Irving 等⁶⁾ によるとオキシンの金属塩溶液の極大吸収波長におけるモル吸光係数を錯体中のオキシンの数で割った値は、金属イオンのイオン価に関係なく $2,240 \pm 3\%$ で非常にばらつきは小さい。こうした点からもジチゾン塩の構造が一様なものではないことがうかがわれると Irving 等は述べている。また、表Ⅳから次のような点を指摘している。

I 総荷電数に変化のない場合はアルキル基、アリル基の附加はジチゾン塩溶液の吸収強度を増す。 Sn^{2+} と $(C_6H_5)_2Sn^{2+}$, TI^+ と $(CH_3)_2TI^+$ がその例である。

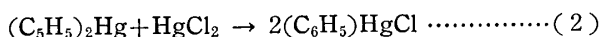
II アルキル基の附加による総荷電数の減少により、ジチゾン塩溶液のモル吸光係数は減少する。 Sn^{2+} と $(C_2H_5)_3Sn^+$ (ジチゾン塩のモル吸光係数: 23.3×10^3)、 Pb^{2+} と $(CH_3)_3Pb^+$ がその例である。

III メチルあるいはエチル基をフェニル基で置き換えるとジチゾン塩溶液の吸収強度は増加する。そしてその

傾向は $\text{Sn} < \text{Pb} < \text{Tl} < \text{Hg}$ である。

ジチゾンと有機金属化合物との反応について知られていることは大体以上のようなものであるが、これらの反応を利用する分析法は有機水銀化合物についてかなり多く報告されている。その中で Miller 等は種々の有機水銀化合物の定量法について検討しており、その方法がその後も多く採用されているようであるので、ここでは主として Miller 等の報告を紹介する。

まず Miller 等⁷⁾ は $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ および $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ は 3.5 N 塩酸酸性水溶液からもジチゾン塩として抽出し得ることを利用して Hg^{2+} と共存するそれぞれを定量し得る分析法を示し、次で $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ の混合物中のそれぞれは 12N 塩酸で処理すると $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ だけが容易に分解する点を利用し、含量ならびに $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ を順次定量することにより定量し得ることを示している。⁸⁾ また $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ はそのクロロホルム溶液を 9 N 塩酸と処理して $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ として後ジチゾン塩として定量するか、あるいはクロロホルム溶液に HgCl_2 エタノール溶液を加え、



の反応により $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ を生成せしめ、 HgCl_2 を水洗除去した後、ジチゾン法により $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ を定量する。試料が $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ を含むときは予め酢酸酸性 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液でこれを抽出除去後上記操作に移る。なお $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ の定量条件では $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ はジチゾンとは全く反応せずその定量を妨害しない。これは先にも述べたように Webb 等の得た結果とは異なるものである。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg} \sim (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$ 系もほぼ同様にして定量し得るという。⁹⁾ 更に Miller 等⁹⁾ は (2) に示した形の反応を逆に利用して Hg^{2+} を定量する方法を検討し、pH 3—4 に調節した水溶液に $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ エタノール溶液を加え Hg^{2+} をすべて $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$ として後クロロホルムで抽出し、ジチゾン法で定量する分析法を得た。本法の感度は $\text{Hg}(\text{Dz})_2$ として抽出定量する場合とほぼ同じであるという。金沢等¹⁰⁾ も Miller 等と同様の方法で農業用有機水銀剤中の有機水銀を定量し得ることを示している。

以上ジチゾンを利用する有機水銀の定量法を二、三簡単に紹介したが、この外の報告は省略させて頂いた。

有機金属化合物とジチゾンとの反応およびその利用については上に示したようになりしらべられているが、未だ充分ではなく、なお検討の余地は残されているようである。

VI ジチゾン誘導体

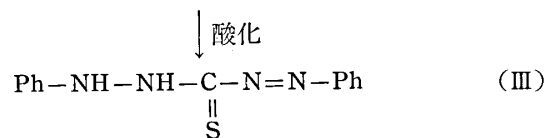
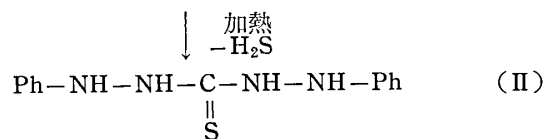
ジチゾンが古くから微量金属の抽出定量用試薬として

広く利用されているためもあり、ジチゾン誘導体の合成はかなり前から色々と試みられており、また、それらの金属イオンとの反応もよく検討されている。

ジチゾンおよびジチゾン誘導体の合成法については既に本随説 (II) において述べてあり重複するが簡単に記しておく。

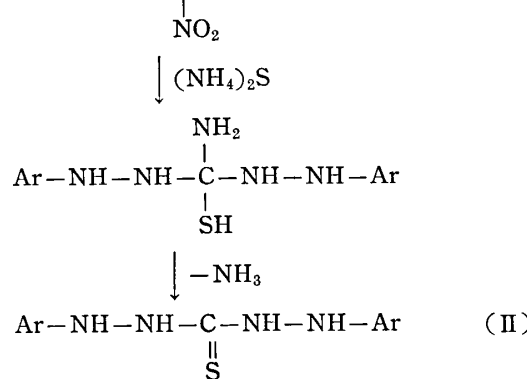
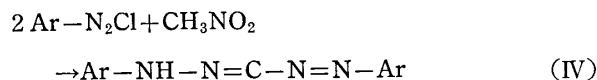
I Fischer 法¹¹⁾

phenylhydrazine と二硫化炭素より得られる β -phenylthiocarbazic acid の phenylhydrazine salt (I) を加熱、脱硫化水素して diphenylthiocarbazide (II) とし、これを KOH エタノール溶液中で空気酸化してジチゾン (III) とする合成法で、ジチゾン合成法の標準法とされているものである。



II Bamberger 法¹²⁾

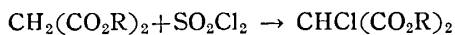
本法は aryldiazonium salt と nitromethane より得られる nitroformazyl (IV) を $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ エタノール溶液で還元、脱アンモニアして diarylthiocarbazide (II) とし、以下 Fischer 法と同様に処理してジチゾンあるいはその誘導体を得る方法である。



III Fusco & Romani 法¹³⁾

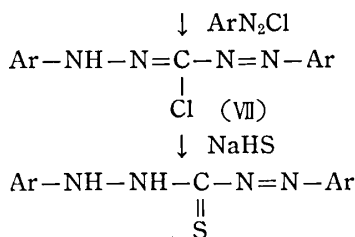
この方法は diethyl malonate (V, $\text{R}=\text{Et}$) に sulfuryl chloride を作用せしめて得た chloro ester (VI, $\text{R}=\text{Et}$) より potassium chloromalonate (VI, $\text{R}=\text{K}$) を得、これと aryldiazonium salt とをカップリングさせて

chloroformazan (VII) とし, これを NaHS エタノール溶液で処理してジチゾンあるいはその誘導体を得る合成法である.



(V)

(VI)



以上の三つの方法が代表的な合成法であり, この外にジチゾンに直接臭素を作用させて臭素導入体を合成している特殊な例もある.

今までに合成されたジチゾン誘導体としては Hubbard 等¹²⁾ の Bamberger 法による α - および β -naphthyl, *p*-tolyl, *p*-diphenyl 誘導体, Tarbell 等¹³⁾ の Fischer および Bamberger 法による $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 等の導入体および $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{SC}_6\text{H}_5$ 基を1個導入した非対称型誘導体, Pel'kis 等¹⁴⁾ による各 tolyl および *p*-xenyl 誘導体等, Pupko 等¹⁵⁾ による $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 基を1個導入した非対称型誘導体, Irving 等¹⁶⁾ による Br 導入体, 武井¹⁷⁾ による Br, I 導入体 その他があげられる. これらの多くのジチゾン誘導体の性質, 特に金属イオンとの反応についてはそれ程詳しくは検討されておらず, ベンゼン, 四塩化炭素等の溶液における吸収曲線が測定されているだけのものが多い. その一部を表Vに示す.

表V ジチゾンおよびその誘導体ならびにその金属塩溶液の極大吸収波長

試 薬	極 大 吸 収 波 長 (m μ)							
	HR	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
Dithizone	450	620	460	490	548	535	520	505
di- <i>p</i> -I deriv.	472	650	insol	512	570	560	insol	~530
di- <i>o</i> -I	470	652	insol	490	546	532	535	516
di- <i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -I	480	658	484	500	552	545	insol	512
di- <i>o</i> -I- <i>p</i> -CH ₃	478	660	insol	495	550	540	542	520
di- <i>o</i> -CH ₃	460	628	456	486	538	525	515	500
di- <i>p</i> -CH ₃	456	628	474	502	554	546	530	530
di- <i>p</i> -Br	465	640	insol	502	565	552	insol	542
di- <i>o</i> -Br	470	645	458	485	545	538	532	518
di- <i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Br	475	650	478	495	550	542	insol	510
di- <i>o</i> -Br- <i>p</i> -CH ₃	475	650	insol	490	540	542	538	520
di-OCH ₃ ¹⁵⁾	472	633						
di- <i>p</i> -Br ¹⁶⁾	464	635	472	502	566	552		500
mono- <i>p</i> -CH ₃ ¹⁵⁾	458	626						
mono- <i>m</i> -CH ₃ ¹⁵⁾	455	625						
mono- <i>o</i> -CH ₃ ¹⁵⁾	460	626						

表Vから判るようにジチゾンのフェニル基に種々の基を導入すると何れの場合も二つの極大吸収点は長波長側に移動している. この移動について Pupko 等¹⁵⁾ は非対称型誘導体の極大吸収点はジチゾンと対称型誘導体の極大吸収点の間にあることを認めており, また, 武井¹⁷⁾ は *o*-Br-*p*-CH₃ および *o*-CH₃-*p*-Br 誘導体, *o*-I-*p*-CH₃ および *o*-CH₃-*p*-I 誘導体の各極大吸収波長のジチゾンからの移動値はそれぞれ関連する *o*- 位および *p*- 位単一導入体の溶液とジチゾン溶液の極大吸収波長の差の総和にほぼ等しいという結果を得ている.

表Vからも判るように各誘導体の極大吸収波長測定値

にはよく一致しているものもあり, また, かなり異なるものもある (Pel'kis¹⁴⁾ によればベンゼン, 四塩化炭素溶液における極大吸収波長は同じである). こうした点にはなお検討を要する点と考えられる.

この外 Pel'kis 等¹⁸⁾ は各誘導体溶液の酸化に対する抵抗性, およびケト型, エノル型の平衡についても検討しているようであるが, 詳しいことが判らないので省略する.

先にも述べたようにジチゾン誘導体の金属イオンとの反応性に触れた報告は余り多くない. 武井¹⁷⁾ は10種余りのジチゾン誘導体の四塩化炭素溶液を用い, 種々の金

属イオンとの反応について検討し、表VI以下に示すような結果を得た。

表VI ジチゾン，ジチゾン誘導体およびその金属塩溶液のモル吸光係数

試 薬	$\epsilon \times 10^{-3}$			
	HR	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
<i>o</i> -I deriv.	23.5	55.5	56.8	65.7
<i>p</i> -I	44.3	84.5	60.2	116.3
<i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -I	50.2	63.7	56.1	
<i>o</i> -I- <i>p</i> -CH ₃	29.5	57.3	61.9	
Dithizone	30.9	70	45	
<i>o</i> -CH ₃	38.1	52.2	45.5	92.6
<i>p</i> -CH ₃	46.4	80.3	55.7	
<i>o</i> -Br	23.0	53.3	51.3	
<i>p</i> -Br	38.6	72.9	57.6	112.2
<i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Br	48.1	64.3	49.9	
<i>o</i> -Br- <i>p</i> -CH ₃	28.8	60.8	59.7	
<i>p</i> -Br ¹⁶⁾	31.4	71.5	49.7	89.7

表VII Hg²⁺，Cu²⁺ の抽出係数

試 薬	log <i>K</i>	
	HgR ₂	CuR ₂
<i>o</i> -I deriv.	23.29	7.37
<i>p</i> -I	27.39	9.33
<i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -I	23.54	8.33
<i>o</i> -I- <i>p</i> -CH ₃	25.78	7.18
Dithizone	26.79	9.26
<i>o</i> -CH ₃	22.58	7.72
<i>p</i> -CH ₃	26.10	9.78
<i>o</i> -Br	26.30	7.06
<i>p</i> -Br	26.91	9.00
<i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Br	22.73	8.54
<i>o</i> -Br- <i>p</i> -CH ₃	25.52	9.73

表VI，VIIの結果から次のような共通点を引き出すことが出来る。

I 各 *o*-位導入体の試薬および金属錯塩溶液のモル吸光係数は *p*-位導入体の示す値より小さい。また *p*-位導入体の示す各値はジチゾンの示す値より小さい。

II メチル-ブロム，メチル-ヨード誘導体の試薬およびHg²⁺，Cu²⁺ 塩溶液のモル吸光係数は関連する単一導入体の示す値のいかんにより次の何れかの傾向を示す。

a) 関連する *o*-位単一導入体の試薬または Hg²⁺，Cu²⁺ 塩溶液のモル吸光係数がジチゾンの示す値より

小さいときは各導入基をそれぞれの位置に併せ導入した誘導体の各値は関連する *o*-位および *p*-位単一導入体が示す各値の中間に位する値を示す。

b) 関連する *o*-位単一導入体の試薬または Hg²⁺，Cu²⁺ 塩溶液のモル吸光係数がジチゾンの示す値よりも大きいときは各導入基をそれぞれの位置に併せ導入した誘導体の示す各値は関連する各単一導入体の示す値のいずれよりも大きい。

III *o*-位単一導入体の Hg²⁺，Cu²⁺ 塩の抽出係数は *p*-位導入体の示す値より小さい。これは *o*-位に導入された基が金属イオンの反応を立体的に阻害しているためと考えられる。

IV *o*-および *p*-位に導入基を持つ誘導体による Hg²⁺，Cu²⁺ の抽出係数は *p*-位のみに導入基を持つ誘導体による値より小さい。これも *o*-位に導入された基による立体的阻害のためと考えられる。

各表に Irving 等¹⁶⁾ による ブロム誘導体の示す値を併記しておいたが、よく一致しているものもあり、異なるものもある。これらの点もなお検討を要するものである。

種々のジチゾン誘導体と金属イオンとの反応性が余りよくしらべられていないために、今の所、分析試薬として検討されているのは β -および α -naphthyl，*o*-tolyl 誘導体等に過ぎず、それもジチゾンに比し著しく優れている訳でもない。分析法の詳細については省略するが、ジチゾンの定量用試薬としての優れた点を更に有効に利用するためにはジチゾン誘導体の分析試薬としての利用をもっと検討してもよいのではないかと考えている。

文 献

- 1) D.S.Tarbell, J.F. Bunnett: J. Am. Chem. Soc., **69**, 263 (1947)
- 2) J.L.A. Webb, et al: ibid., **72**, 91 (1950)
- 3) V.L. Miller, D. Polley: Anal. Chem., **26**, 1333 (1954)
- 4) H. Irving, J.J. Cox: J. Chem. Soc., 1470 (1961)
- 5) W.N. Aldridge, J.E. Gremer: Analyst, **82**, 37 (1957)
- 6) H. Irving, R.J.P. Williams: ibid., **77**, 813 (1952)
- 7) V.L. Miller, et al: Anal. Chem., **23**, 1286 (1951)
- 8) D. Polley, V.L. Miller: ibid., **24**, 1622 (1952)
- 9) D. Polley, V.L. Miller: ibid., **27**, 1162 (1955)
- 10) 金沢, 佐藤: 分析化学, **8**, 440 (1959)
- 11) J. Billman, E.S. Cleland: J. Am. Chem. Soc., **65**, 1300 (1943)
- 12) D.M. Hubbard, E.W. Scott: ibid., **65**, 2390 (1943)
- 13) D.S.Tarbell, et al: ibid., **70**, 1381 (1948)
- 14) H. Irving, C.F. Bell: J. Chem. Soc., 3538 (1953)
- 15) P.S. Pel'kis: Doklady Akad. Nauk. U. S. S. R., **88**, 999 (1953)
- 16) P.S. Pel'kis, et al: Zhur. Obshchei. Khim., **27**, 1849, 1854, 2134 (1957)
- 17) L.S. Pupko, P.S. Pel'kis: ibid., **24**, 1640 (1954)
- 18) H. Irving, R.S. Ramakrishna: J. Chem. Soc., 2118 (1961)
- 19) 武井: 分析化学, **10**, 715 (1961)
- 20) P.S. Pel'kis, et al: Ukrain. Khim. Zhur., **23**, 748, 754 (1957)

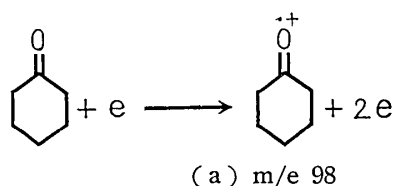
有機化合物の質量スペクトル (II)

東京教育大学理学部 理学博士 大 橋 守

2.2. ケトン類のスペクトル

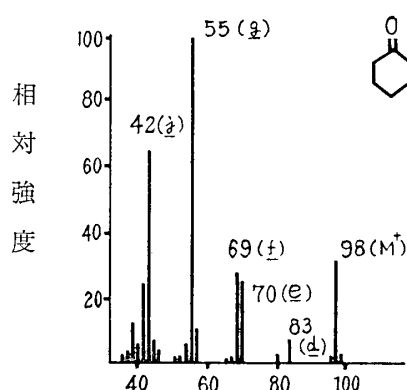
一例としてシクロヘキサノンのスペクトルを解析する。図-2 参照。

m/e 98 : 分子イオンピーク, 酸素の孤立電子対の1コが除去されて生成するものとみなしうる。イオン化ポテンシャルは 9.8 eV 程度。



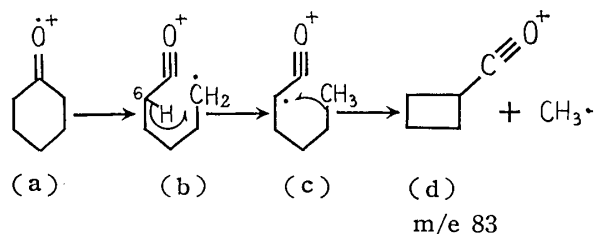
m/e 83 : $M^+ - 15$ ピーク, 分子イオンからメチル基の脱離したものに相当するが分子中にメチル基は存在しない。したがって転移ピークと考えられる。

シクロヘキサノンの分子イオンは窒素化合物と同様に α 解裂により (b) となる。生成 b は第一ラジカルであり, 不安定で C₆ 位の水素を引抜き第二ラジカル (c) となる。(c) はカルボニル基と共役できるので

図-2 シクロヘキサノンのスペクトル^{6a)}

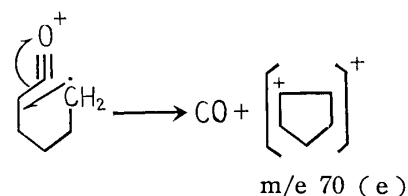
(b) よりも安定であり, この反応の推進力となっている。(c) はメチルラジカルを放出して安定な偶数電子を有するイオン (d) となる。

c は奇数電子を有するラジカル・イオンであり d は偶数電子を有するカルボニウム・イオンである。一般に分子中に奇数電子を有するものは偶数電子を有する

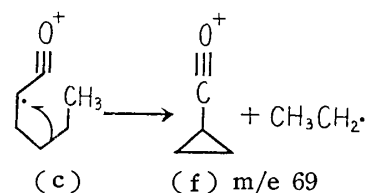


ものに比べてはるかに不安定で安定な強いピークを与えず, 分解が先に進行して偶数電子をもつものになりやすい。McLafferty により強調されているものでこれを McLafferty 則ともいう⁴⁾。

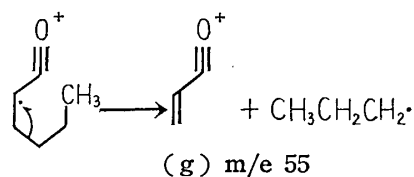
m/e 70 : $M^+ - 28$ (C=O) に相当する。(b) から一酸化炭素を脱離して生成される。CO の脱離には2電子の移行が必要で矢印→で示した。



m/e 69 : $M^+ - 29$ ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$), c からエチルラジカルを放出すれば三員環をもった (f) となる。

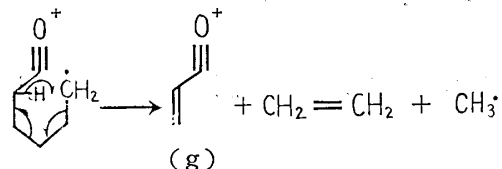


m/e 55 : $M^+ - 43$ ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), c からプロピルラジカルを放出するもの (g)。このイオンは電荷が

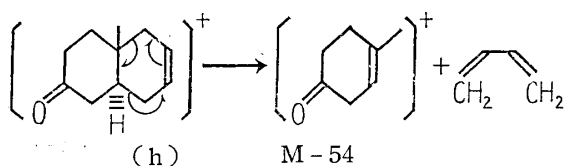


共役安定化されているので非常に安定で基準ピークと

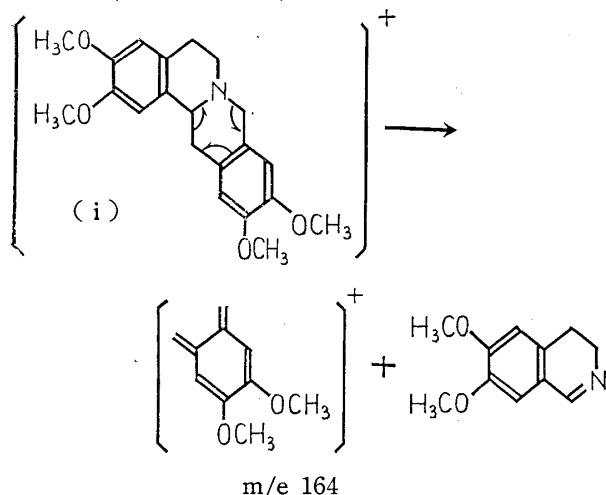
なっている。このイオンはまたbから協奏反応によっても生成しうる。どちらの経路が主なものであるかは明確でない。



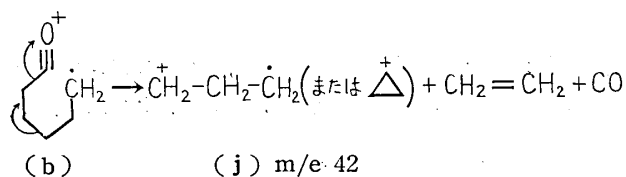
協奏的結合解裂の例として著名なものに逆 Diels-Alder 反応がある。熱分解による二電子移行のメカニズムでなく電子衝撃にもとづくものでつぎのように表現される。trans- Δ^6 -10 メチル-2-オクロタン (h)



ではこの反応によるピークが非常に強く (~90%) あられる^{6a)}。またアルカロイド・キシロピン (i) の基準ピーク m/e 164 はこの反応により生成されたものである¹⁴⁾。



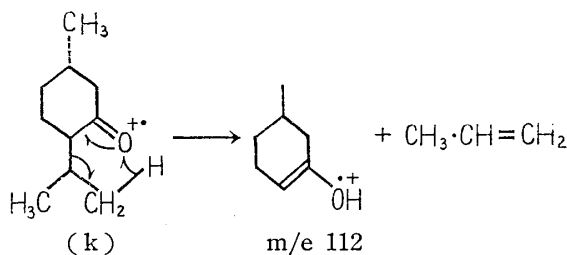
m/e 42 : 高分解スペクトルの結果 $C_3H_6^+$ であることがわかり、つぎのメカニズムが考えられる。



ここで高分解スペクトルを説明しておこう。有機分子を構成する C, H, N, O などの質量数は質量欠損の法則により C^{12} を 12.0000 としたとき厳密な整数とはならない (O^{16} を 16.0000 とし基準に選ぶ方法もあるが最近では C^{12} を基準とするのが普通となってい

る)。 H^1 , 1.0078, N^{14} , 14.0031, O^{16} , 15.9949 ということになる。m/e 42 に相当するものとしてはケテン・イオン, $CH_2=C=O^+$ と $C_3H_6^+$ の両者が考えられる。前者の質量数は正確には 42.0105, 後者では 42.0468 となる。複収束分析計 (分解能数千以上; 質量単位 1 を数千以上に区分別できるということ) を用いればこの両者が区別される。Biemann はこの高分解能スペクトルを天然物の構造研究に応用し“エレメント・マップ (Element map)”なる独自の研究方法を開発した¹⁵⁾。これはスペクトル線の位置と標準物質の正確な質量を計算機 (IBM-7094) に与えて計算し、すべてのイオンについて元素組成、相対強度、質量の誤差がヘテロ原子の数と種類により分類され質量の大きさの順に配列記載したもので、未知構造の研究には実に有力な方法となっている。この方法によれば分子量は元素分析をおこなうよりもより正確に一回の測定で確認できる。元素分析は古典的なものになりつつあるといえよう。図-3 (9 ページ) に例をのせておく¹⁶⁾。

その他にカルボニル化合物に重要な分解の一つに、カルボニル基に 3 個以上の炭素原子が結合している場合、 γ 位の水素の転移を伴った β 開裂 (McLafferty 転位) 反応によるものがある。たとえばメントン (k) の基準ピーク m/e 112 はこの反応で与えられる。



また、ケトン基を有するものは通常弱いながらも M-18 (H_2O) ピークが観測される。上述シクロヘキサノンにみられる m/e 80 のピークはこれに相当するもので重水素標識実験によれば最低 4 ケの結合の開裂を伴う複雑なものである¹⁷⁾。

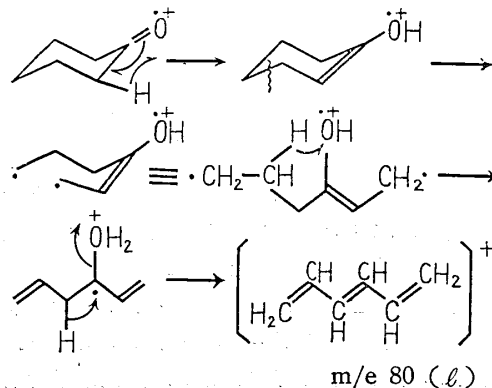
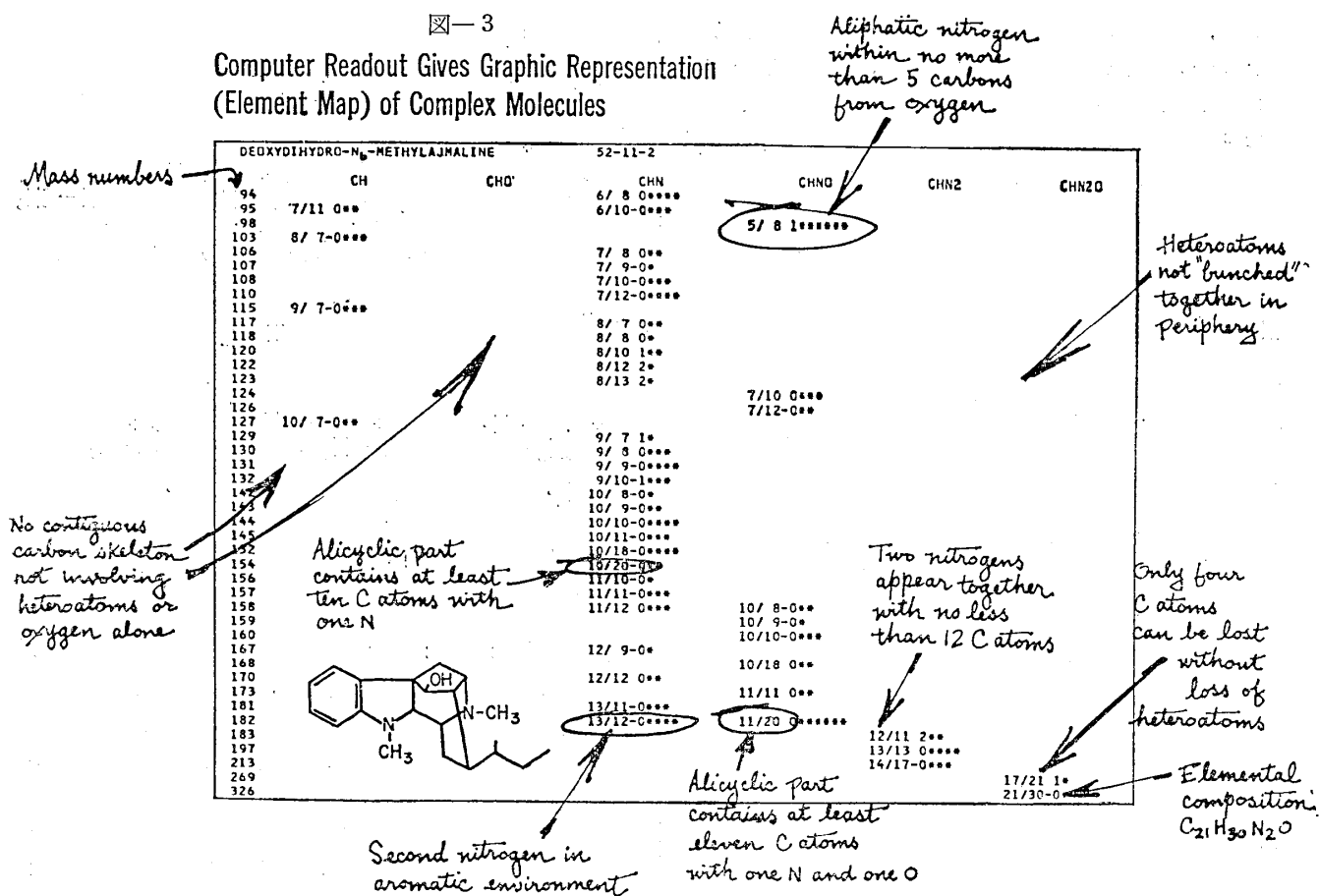
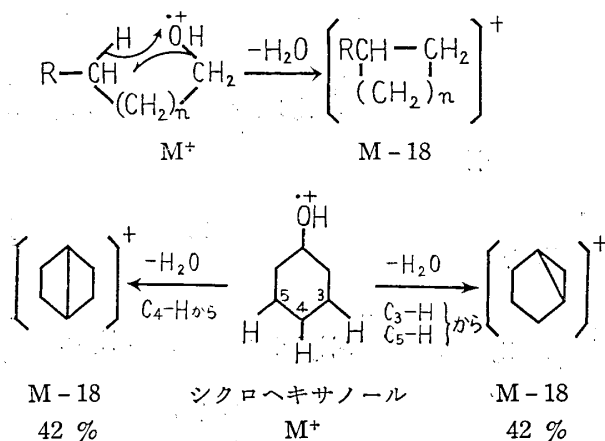


図-3

Computer Readout Gives Graphic Representation
(Element Map) of Complex Molecules

最後の段階はヒドリド・イオンの転移と、中性の水分子の脱離が同時におこるものである。

この脱水機構に関連して注意すべき点はエタノールから水の脱離は別として、一般に電子衝撃によるアルコール類の脱水は、イオン反応や熱分解と異なり主として1, 3 および 1, 4 脱離反応にもとづくことである。この機構は McLafferty により提出され¹⁸⁾、重水素標識実験により確認されている^{17) 19)}。



14) M. Ohashi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, M. Shama,

W. A. Slusarczyk and C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 85, 2807 (1963)

- 15) K. Biemann, W. McMurray, P. Bommer, D. Desiderio, Tetrahedron Letters, 26, 1725 (1964), K. Biemann, 国際天然物化学会議で講演, 京都 (1964)
- 16) Chem. Eng. News, July 6, 42 (1964)
- 17) D. H. Williams, H. Budzikiewicz, Z. Pelah, C. Djerassi, Monatsh. 95, 166 (1964)
- 18) 文献 4b) P. 334
- 19) C. G. Mac Donald, J. S. Shanon, G. Sugowdz, Tetrahedron Letters. 803 (1963)

2.3. トロパン類のスペクトル^{20) 21)}

カルボニル基とアミノ基を含むトロピノンのスペクトルは両官能基にもとづく特性分解がみられる。2, 2, 4, 4-d₄置換体のスペクトルと対比しながらピークの解析を試みよう。図-4, 5 参照。

m/e 139 (d₄: 143): 分子イオン, ピーク(g), アミノ基の方がケトン基よりもイオン化電圧が小さいので窒素上の孤立電子対が除去されたものとみなしうる。d₄体では当然m/e143に移行しているが, d置換は完全におこったわけではなく d₀: 2%, d₃: 14%, d₄: 84%の混合物と解析される。重水素置換割合の計算法は文献5) 6) を参照されたい。

アミノ基に特徴的なα裂解が引続き進行するのであるが, そのさいの切断様式には二通りの経路が可能で

ある。すなわち1—2結合の解裂により生成されるbと1—7結合の解裂によるcである。ともに第一ラジカルを与えるがbの方がカルボニル基と共役できるのでcよりも安定で、bから導かれるフラグメントの方

図-4

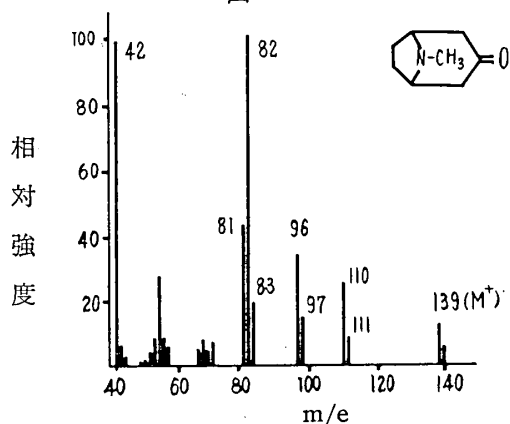
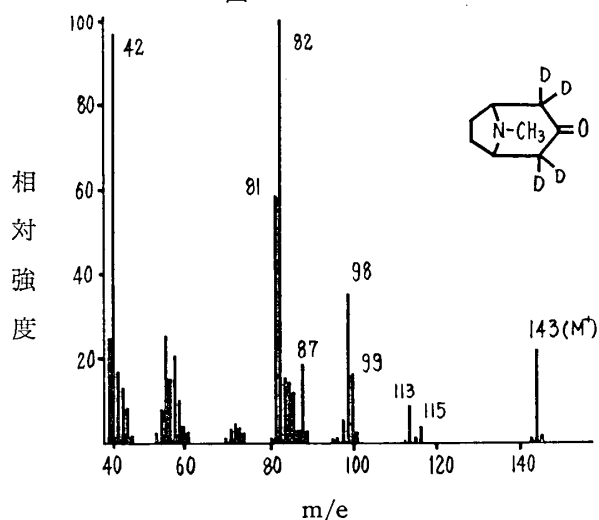
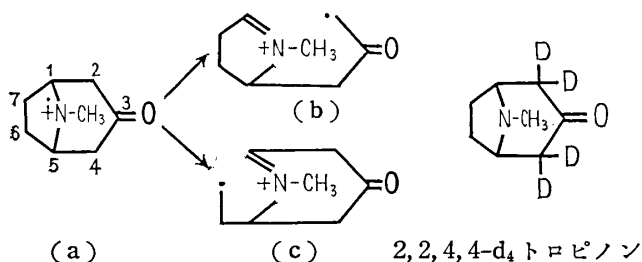


図-5

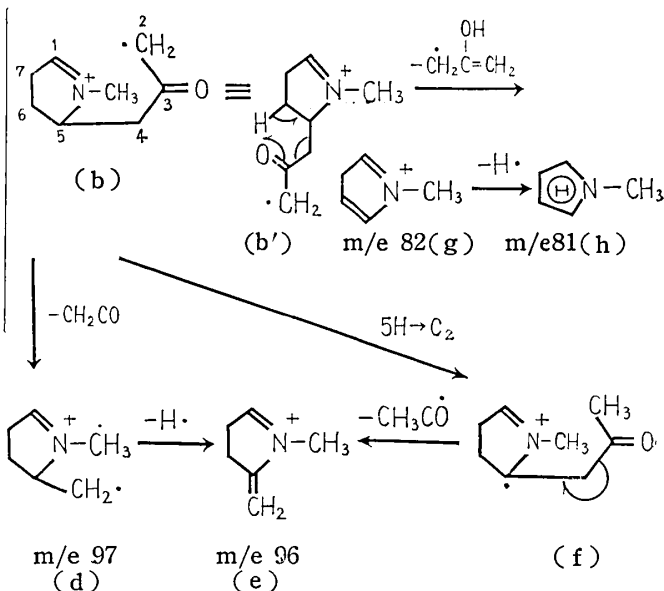


がcからのものよりも強度の大きいことが予想され、事実その通りになっている。



・bから生成されるイオン

m/e 97 (d_4 : 99) : $M^+ - 42$ (d_4 ; $M^+ - 44$), bから4—5位のホモリシスによりケテン (CH_2CO , d_4 体では CD_2CO) が脱離したdと考えられる。



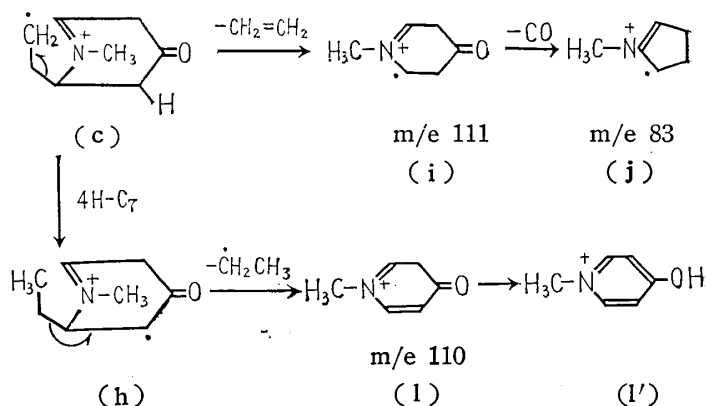
m/e 96 (d_4 : 98) : dから水素ラジカルが脱離したe。このd→eの過程には m/e 95.2 に準安定イオンが認められるので確実である (計算値 $m^+ = 96^2/97 = 95.1$)。この過程も偶数電子のイオンを優位とする McLafferty 則の一例であろう。

e イオン生成にはbで C_2 に存在する第一ラジカルが C_5 位の水素を引抜いて第二ラジカル (f) となり、ついでアセチル基が脱離する経路も存在する。 d_4 置換体で2質量単位の移行もよく説明される。

m/e 82 (d_4 : 82) : d_4 置換体でもピークの移行がみられないのでこのイオンには C_2 , C_4 は含まない。カルボニル化合物の特性分解の一つである McLafferty 転移様式で六員環遷移状態 b' を通り C_6 位の水素の転移を伴って生成するgと説明される。

m/e 81 (d_4 : 81) : gより水素ラジカルが脱離したhであろう。

・cから生成されるイオン



m/e 111 (d_4 :115) : M^+-28 , d_4 体で4質量単位の移行がみられるので、このイオンは C_2 , C_4 を含む. c から5—6結合のホモリシスでエチレンが脱離して生成するイオン(i)と考えられる.

m/e 83 (d_4 :87) : やはり d_4 体で4質量単位の移行があるので C_2 , C_4 はそのまま含まれている. シクロヘキサノンでもみられたように i から一酸化炭素が脱離して生成した(j)であることがわかる.

m/e 110 (d_4 :113) : d_4 体では3質量単位の移行がみられるにすぎない. したがって C_2 あるいは C_4 位の水素の一つが転移して脱離されなくてはならない. C_7 位に存在する第一ラジカルは、共役安定化の要素がないので C_4 位の水素を引抜き比較的安定な第二ラジカル h となり、ついでエチル基を脱離して l となる過程が考えられる. l は l' のように異性化して安定な芳香族構造を有するものであろう.

以上のピークのほかに m/e 42 に強いピークが存在する. これはトロパン・アルカロイドすべてにみられるもので、 d_4 置換体でもピークの移行がみとめられない. したがって、ケテンに由来するものでなく、おそらく $HC\equiv N^+-CH_3$ であろう. その生成経路は明らかでないが、生成の推進力はこのイオンが非常に安定な点にあるのであろう.

以上のトロピノンの解裂様式は6位にメトキシ基が導入されたものでも同時に進行するけれども、分子イオンにつづく窒素の α 解裂方向の優先順位はトロピノン自身の場合と異り、5—6位の解裂で生成するラジカルが

エーテル酸素により安定化されるので、この方向の切断が優先し、前述 i イオン (m/e 111) および j イオン (m/e 83) が非常につよく (図-6 参照), トロピノンでは基準ピークとなっていた m/e 82 はわずか42%程度の強度となっている.

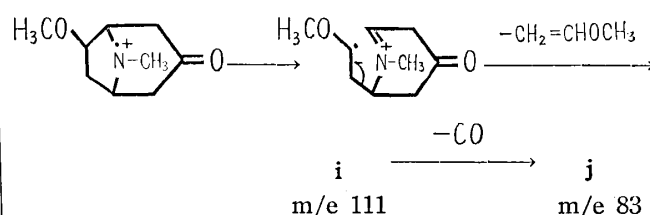
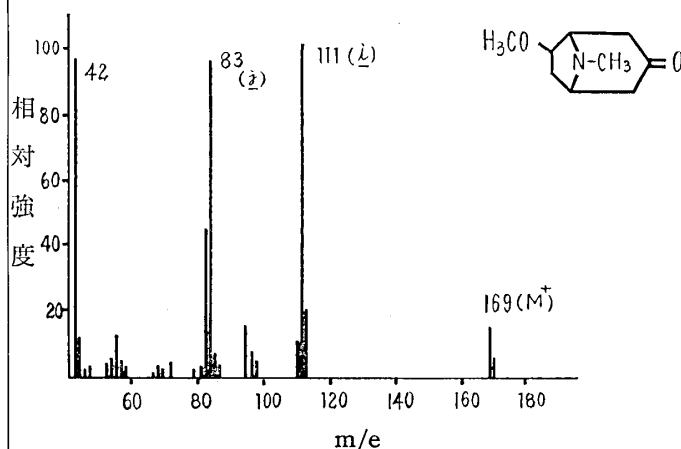


図-6 6-メトキシトロピノンのスペクトル



- 20) E. C. Blossey, H. Budzikiewicz, M. Ohashi, G. Fodor, C. Djerassi. *Tetrahedron*, 20, 585 (1964)
 21) J. Parelo, P. Longevialle, W. Velter and J. A. Mcdoskey, *Bull. Soc., Chim., France*, 2787(1963)

最高純度を誇る

Cica 印

低炭酸塩

低鉄分

低重金属

水酸化カリウム

水酸化ナトリウム

最高品位

四塩化ケイ素

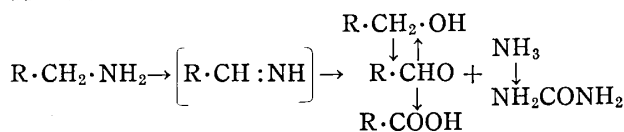
試用見本および説明書はお申込下さい。大口需要や特殊用途には専任係員を派遣いたします。

薬 物 代 謝 (IV)

科学警察研究所 化学研究室 丹羽 口 徹 吉
主任 研究 官 医 学 博 士

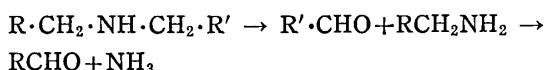
III 脱アミノ化反応

この反応をおこなう酵素系の1つ, monoamine oxidase, diamine oxidase は広く動物体内に分布し, 特に肝臓, 腎臓等に多く存在する. 1級アミンは, 一般に生体内で次のように代謝されるものと考えられるが, 脂肪族低級アミンの場合は最終代謝物としてのアルコールは認められていない.



また in vitro でモルモットまたはラットの肝臓を用いた実験によれば, メチルー, エチルー, プロピルーアミンの脱アミノ化反応は極く少ないが, ブチルー, イソアミルーアミンの場合は, 比較的速やかに反応を受けて, それぞれ対応するアルデヒドを生ずると言われている.

2級アミンは1級アミンよりも脱アミノ化され難く, 特に低級アミンでは生体内で変化を受けることなく, そのまま体外に排泄させるようである. 2級アミンで脱アミノ化反応を受けるものは, 一たん, 前述の脱アルキル化反応により1級アミンになって, 次に脱アミノ化されるものと考えられる.



またこれらの酵素系により, フェニル基で置換された脂肪族アミンも同様に脱アミノ化されるが, 環状化合物に直接アミノ基のついている芳香族アミノ化合物は変化されない. Hare 等は tyramine (β -p-hydroxyphenylethylamine $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$) が肝臓中で monoamine oxidase の1つ, tyraminase の作用を受け, p-hydroxyphenylacetaldehyde および NH_3 , H_2O_2 に酸化的脱アミノ化されることを報じている¹⁾. また, Richter はモルモットの肝臓を用い, in vitro で, β -phenylethylamine ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$) が phenylacetaldehyde と NH_3 に分解することを見出し²⁾, Block は, これを白ネズミに注射すると, その80%が, phenylacetic acid となって尿中に排泄されることを認めている³⁾. 複雑な化合物の場合は, 当然単なる脱アミノ化反応ばかりでなく, 他の種々の反応が組み合わされて生体内変化を受ける. 例えば, Histamine では, そのま

ま脱アミノ化されて riboside を作るもの, 環中の1ヶのNがメチル化された後に脱アミノ化されるもの等があり, その変化の割合は動物の種類によって異なる^{4), 5)}.

Table I にそれら酸化成績体を動物別に示す.

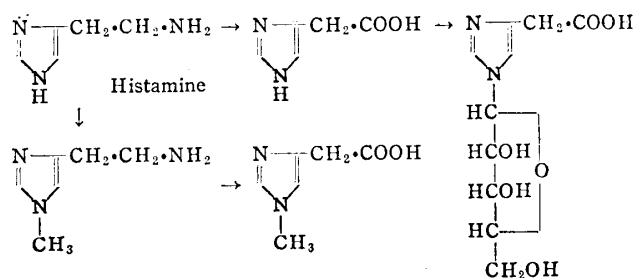
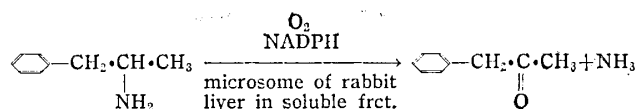


Table I. Main Metabolites of Histamine in Various Species
Imidazoleacetic acid excreted (% of dose)

Species	Free	1-methyl	1-riboside
Rabbit	Trace	41	40
Cat	5	77	4
Mouse	18	8	47
Man	—	64	—
Dog	21	61	0~1

なお, Histamine の代謝に関しては, 表に示されたように脱アミノ化反応をうけたものの他に, 動物によっては, 少量の未変化のもの, N-メチル化体, アセチル化体等も確認されている.

一方, Axelrod 等は, 肝臓 microsome 中に, β -phenylisopropyl amine 類を脱アミノ化する酵素を見出した⁶⁾. この酵素系は, その存在場所, Co-factor, 阻害剤に対する反応などの点で, 上記の amine oxidase や, D- および L- アミノ酸の oxidase, glutamic acid dehydrogenase 等とは異なるものである. 例えば, 覚醒剤の代表 amphetamine (Zedrine) は, 家兎肝臓の soluble fraction 中にある microsome により, 次のように変化されるが, この際, NADPH および O_2 が必要であり, NADPH は NADH に代えることができない. すなわち, 0.3ml の家兎肝臓 microsome (100mg の肝臓より製したもの) に, 0.6 μM 1-amphetamine, 5 μM Mg Cl_2 , 5 μM nicotinamide, 0.5 ml の 0.2 M phosphate buffer (pH 7.4) を加えさらに NADP 1 μM を加えた場合, 代謝物 phenylacetone は 0.01 μM , NA-



DH $1\mu\text{M}$ では $0.03\mu\text{M}$, NADPH $1\mu\text{M}$ では $0.26\mu\text{M}$ であった。またこの酵素系は、肝臓 microsome 中に存在する他の薬物代謝酵素系と同様に SKF-525 A (β -diethylaminoethyl diphenylpropylacetate) によって著しく阻害される。

また、非常に興味ある問題は、この家兎肝臓 microsome の脱アミノ化活性が、ラット肝臓の microsome により阻害されることである。すなわち、家兎肝臓 microsome にラット肝臓 microsome を添加することにより、前者の脱アミノ化活性は、後者の添加量と共に漸減し、10%の割に添加した場合は、その脱アミノ化活性度は家兎の場合の10%にまで低下する。しかし、ラット肝臓 microsome を2分間沸騰水浴中で加熱した後に添加すると、その活性は漸増し、8%添加で、家兎のみの場合の185%に上昇する。これらのことから、ラット肝臓 microsome 中には熱に不安定な脱アミノ化反応阻害因子が含まれていることがわかる。同様な因子は犬の肝臓 microsome 中にも認められている。犬やラットでは、それぞれ投与量の20%ないしは30%が水酸化反応を受け、p-hydroxyamphetamine となって排泄されるが、兎の場合、水酸化反応を受けるのは投与量の3.6%に過ぎない⁷⁾。このことは、犬やラットの肝臓 microsome 中に存在する脱アミノ化反応阻害因子のために、脱アミノ化が生体内で進行せず、未変化のまま、あるいは他の反応をうけて排泄されるものと考えられる。また、in vivo の実験によれば、人に amphetamine 14.7mg を経口投与した場合は、48時間内に、その70%が未変化のまま尿中に排泄されている⁸⁾。amphetamine の N-メチル誘導体 d-methylamphetamine は人間の場合、ほとんど未変化のまま排泄されるが、犬では脱メチル化され、d-amphetamine になって、さらに一部は para 位が水酸化され glucuronide となって排泄される⁹⁾。

この脱アミノ化反応に関与する酵素系は他の一連の芳香族アミノ化合物にも作用する。l-amphetamine に対する家兎肝臓 microsome 中の脱アミノ化酵素活性を100%として、それぞれの基質に対する相対活性度を Table II に示す。

IV 脱アセチル化反応

Brodie 等は、古くより解熱剤として広く使用されていた acetanilide を 125mg/kg の割で犬に経口投与した場合、4時間後には血中に 15mg/kg の aniline を認めている。⁹⁾ このように、acetanilide の脱アセチル化は犬

Table II Substrate Specificity

Substrate	Relative activity(%)
l-amphetamine	100
d-amphetamine	27
l-p-hydroxyamphetamine	14
l-ephedrine	150
d-ephedrine	11
l-norephedrine	70
dl-methylamphetamine	77
tyramine	0

において比較的著明であるが、人および家兎の場合では「水酸化反応」の項で述べたように、むしろ水酸化反応を受け、p-hydroxyacetanilide となり、このものが解熱作用を発揮して、ついにはその glucuronide を形成して尿中に排泄される。投与量の約70%はこのように代謝されるが、一部は脱アセチル化作用を受け、aniline となり、このものが、本解熱剤の副作用を示していると考えられる。一般に芳香族アミンのアセチル化体は、家兎体内で安定で、脱アセチル化反応は受けない。一方、にわとりの腎臓中には、脱アセチル化酵素が存在し、N-acetylsulphanilamide($\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$)を投与した場合、その75%は脱アセチル化され、sulphanilamide となって尿中に排泄される¹⁰⁾。これらのことから Krebs 等は、動物体内には、アセトアミド基を脱アセチル化する酵素が存在するが、同時にアミノ基をアセチル化する酵素も存在しており、この両者の競合の結果が代謝物として体外に排泄されるのであろう、と推論している。

また、Bray 等は、脱アセチル化酵素を2群に別け、それぞれを acetyl-glycine deacetylase と、acetanilide deacetylase と命名した¹¹⁾。すなわち、前者は glycine, DL-alanine, L-leucine などのアミノ酸の N-アセチル化体を脱アセチル化する一群の酵素で、これらは芳香族化合物には作用せず、主として家兎の肝臓中に含まれる。また、後者は、芳香族アセトアミド化合物を脱アセチル化する酵素群で、特に ortho 置換体(例えば acetyl-anthranilic acid, o-nitroacetanilide 等)に対して活性が強く、一般に犬肝臓中に多く見られるものである。

文 献

- 1) Hare, M. L. C. : Biochem. J. **22**, 968 (1928)
- 2) Richter, D. : Biochem. J. **31**, 2022 (1937)
- 3) Block, W. : Z. Naturforsch., **8b**, 440 (1953)
- 4) Schayer, R. W. and Karjala, S. A. : J. Biol. Chem. **221**, 307 (1956)
- 5) Karjala, S. A., Turnquest, B. and Schayer, R. W. : ibid **219**, 9 (1956)
- 6) Axelrod, J. : J. Biol. Chem. **214**, 753 (1955)
- 7) Axelrod, J. : J. Pharmacol. & Exper. Therap. **110**, 315 (1954)
- 8) Richter, D. : Biochem. J. **32**, 1763 (1938)
- 9) Brodie, B. B. and Axelrod, J. : J. Pharmacol. **93**, 29 (1948)
- 10) Shaffer, J. M. and Bieter, R. N. : J. Pharmacol. & Exper. Therap. **100**, 192 (1950)
- 11) Bray, H. G., James, S. P., Thorpe, W. V. and Wasdell, M. R. : Biochem. J. **47**, 483 (1950)

フィリピン 雑感

科学技術庁研究調整局総合研究課 矢 部 了

渡航の目的

フィリピン政府の農林天然資源省蔗糖研究所の要請によりマニラを訪れてから、もう一年あまり経過してしまった。

この目的は日本における沃化銀を利用した人工降雨技術を高く評価して、日本から専門家を派遣してもらい実施の可能性について調べてほしいということで、科学技術庁に調査団派遣の依頼があった。当時フィリピンは乾燥期にあたり、しかも砂糖キビの植付の時期にもあたり、雨がないうえその苗の活着率が非常に悪い、是非雨がほしいということであった。

そこで科学技術庁としては、日本のすぐれた科学技術が海外で高く評価されていることは誠によろこばしいことであり、科学技術輸出の面からは是非協力しようではないかということで調査団を派遣することに決定した。

科学技術庁では直接この仕事を指導監督している私と、当庁が認可している日本人工降雨研究協会関東支部から小野晃（東大）、九州支部から坂上務（九大）、本部から柴田正（東京電力）の4人が派遣されることになった。

羽田を出発するときは暮せまる11月末なので霜がおりていた、真冬のような寒さではないがやはり寒かった。

紺碧空、あい色の海の水の色の間をエールフランス機は動揺一つせずに平穏な飛行日和である。

10時に羽田を出発して13時半にはマニラ国際空港に着陸した。機内は気密室になっているので酸素マスクも必要とせず、温度も快適なもので全く地上にいるときと同じで海河等高空を飛んでいるような気は全くしない。

国際空港にはマニラ駐在の大使館から山野一等書記官が出迎えに来てくれたのはうれしかった。また吾々を招いたフィリピン国農林天然資源省蔗糖研究所からも担当官が来ていた。

フィリピンの対日感情

フィリピン国民は嘗ての第2次大戦において2回も戦火に遭遇した不幸な処であって、直後対日感情が極めて悪いと新聞やラジオ・テレビなどで知らされていた。

そこで私達が渡るにしても、もしや一行のうち誰一人でも住民に危害を加えられるようなことがあっては困るので、出発に先だち、両国当事者間で調査団の身の安

全を保証するように要求する事項を加えることは忘れなかった。その結果フィリピン政府は軍隊と警察官との中間的な警備隊から粒よりのいわゆる特高のような人を2人、隊長は軍から派遣されていると云う名前をエストラダーという大尉の人であともう1人が軍曹クラスのフロールという人で、この2人かもしくはどちらか1人は必ず行動を共にしてくれた。朝は8時頃には必ずホテルのロビーまできて、私達の食事の終るのを待つ一緒に食事をする事もあった。夜は私達がベッドに入るまで看視してしてくれたのには有難かった、悪く云うなら軟禁状態のようなかつこうであった、しかしかた苦しいものではないが……。

しかし、毎日私達は雨が欲しいという砂糖キビ畑の地形、土地の利用状況を見て回った。連日100kmから300km近くまで車で走った。

話は元にもどるが、日本を出発するときは対日感情の悪い国でしかも田舎に入るので、悪たいをつかれたり、小石や、棒きれ、痰など吐かれるのではないかと内心覚悟はして行った。行動、態度等にも気をくばるということだったが、実際に田舎に入ってそんな事は絶無であったのには驚いた。全く予想外の対日感情である。ある者は私達によってきて知っている日本語をならべて話かけ、戦争中におぼえた日本の軍歌や民謡をうたってくれるという状況である。

また時に部屋に入るときには陸軍の兵隊が4、5名ジープで吾々一行の先になり後になって護衛をしてくれた。後で思ったが必要はなかったと思われる。

連日の行動で一カ所だけ、ここの部落では嘗て日本人が2、3人で来て部落民に包囲されたところがあるから自動車から降りるなと云われた処がルソン島南部にあった、レメリーというところで、その昔日本海軍陸戦隊勇士が敵前上陸を行なったところで、ここの部落民は手ひどい目に遭はされているということであった。その部落にある古い教会の前で自動車を止めたが下車はしなかった。なる程あたりの部落民の壁や城壁（あまり大きくはない）に銃弾の跡がそのままのこっている。街中を歩いている若い男女の中にもあれば日本人との混血だと教えてくれた。この街でも私達に対する町民の行動は何等特別なものはなかった。

最近のフィリピンにおける対日感情は実によくなっ

ている。

マニラにおけるハイアライ

フィリッピンの人達は実に賭事を好む、マニラにいるうち一回はハイアライをと思っていたら、警備隊のキャプテン・エストラターが案内してくれた。ギャンブル場は何処の国も同じで人いきれと、券の紙屑の散らかり方……。このハイアライは国営で政府のよい財源と聞いている。千人位は入るだろうか鉄筋コンクリート造で、片側が競技をするところで、もう一方 $\frac{2}{3}$ 位の広さが観覧場になっている。

1 ゲームは6人が一編成で仮に A・B・C・D・E・F とする、AとBが闘い、Bが負けたとするとCと行ない、またCが負けたとなるとDとやるというように、次々と試合を行ない、5人を負かした人がそのゲームで勝ということになる、これに対し馬券ならぬ人券を買うのである。先ずそのゲームの初めに試合する人が2人恰度テニスのシングルの様に金網の向う側で向い合う。手にはソ連の国旗に画れているような鎌のようななっころした細長いグローブを片手にはめて相対峙する。サーブする人は手にピンポン球か、ゴルフ球位ものを一旦床にはずませて後は、その手にはめた鎌のようなグローブで美事にその球をすくい上げて相手方のいる壁に向かって投げる、相手は壁にあたった球をワンバンドで手にはめた鎌型グローブで受け止めて相手方に投げ返えすというやり方で、ツウバンドの球はアウト、つまり直接受けるかワンバンドで受けなければならない。それに投げ返えすとき、あまり高くフンワリと、ある一定の高度以上のもアウトであって、真けんに、一生懸命に球を投げ、返えす競技でなくてはならない、結局八百長ということになる。

私がお付のキャプテン・エストラターにインチキがやれるのではないかと問いただすと、そんなことはない。この中には警察官も多数入っているといっていました。一方観覧席のあたり近所は怒号と、きょう声の渦で一投するごとに競技場がわれるばかりにどよめいた。

またスポーツでフィリッピンではどこの田舎に行っても部落に一つや二つのバスケットの練習場が必ずあるのには驚いた。

フィリッピン民族と混血

フィリッピンの総人口は約2,800万人で200万人がマニラに住んでいる。フィリッピン人は単一民族ではなく各人種、特に中国人、マレー人、インドネシア人、スベ

イン人、アメリカ人が主体で42か43の部族からなっているといわれている、住民の大部分はマレー人種で普通フィリッピン人と呼ばれている者である。

ネグリート族 この民族は太古からフィリッピンに住んでいた民族であるが、次第に山に入り日本のアイヌや、アメリカのインディアンのように原始生活を送っているネグリート族という言葉は小さい黒人ということである。身長145cm位で女は更に丈が低い。

インドネシア族はネグリート族の次に古い人種で、ネグリート族よりは優秀とされており農耕に従事し、身長は170cm以上もある丈の高いもので、家は猛獣などの来襲に備えて樹上に造っているが、私達はこの人種に会うことはできなかった。現在は色々の人種の混血なのでわが国のように純血民族ではないために毛色が違っていても平気で全く差別がない。もちろんこの中には日本人の混血もかなりいて年令も皆20歳前後になって頭の優秀さではたいした評ばんであった。

私達は日本人の混血かどうかははっきりわからない、あよく日本人に顔が似ている人だと思ふ位だが、フィリッピン人はすぐわかるかといっていた、どうしてすぐわかるかと聞いたところ皮膚の色や、きめが他の人種とは違って実に美しい、そのためにすぐわかるかといっていた、なる程そう思って比べてみるとたしかに違ひ、後で聞いてみると私の父は日本の海軍の将校だったなんていうのである。今までは彼等日本人との混血は肩身がせまかったろうが、最近のように日本人がどんどん入ってくると気強いといっていた。

まだ見たこともない日本人の父をしたっていた。私達がある商店に行った、顔が日本人の娘さんによく似ているので、あなたの父さんは日本人かとたずねてみたら、

「そうです」

「それなら私達は間もなく日本へ帰るが一緒に日本へ渡る気持ちはあるか」

「私は大変うれしい」といって、心からよろこんでいた。私の父は海軍の軍人で福島の人だといっていた、私の母はよく知っているが、私はよくわからないといっていた。

見ず知らずの日本、また反面あこがれの父のいる日本、行ってみたいようなこわいような東京、おそらく様々な事が思い出されたに違ひない。しかし帰りがけに私はやはり今日本に行くのはやめたといっしょんぼりしていた。人種的な偏見のないことはわが国においても学ぶべきである。

《 編 集 後 記 》

山形文理学部大学生物学教室の中沢信午博士は本誌にたびたび細胞分化の問題をご発表されましたので、読者には既におなじみの先生ですが、今回先生の専門の細胞分化の問題をまとめられて装華房店から、「細胞分化…遺伝と発生の接点」という単行本を出版されました。

本年1月初旬先生からのお手紙の中に、次のようなタバコの煙が小動物を奇形化するという面白い通知をいただきました。

『タバコの煙をペトリ皿に一吹き入れて蓋をし、煙が壁に吸着してから、皿に水を入れ、小動物を泳がせると奇形が生ずる話しをご存知ですか。アメリカの動物学者C. M. チャイルドがこれを実験し、私もためしてみてもほとんど肯定、ところが最近になってアメリカのある学

者が、カキの繊毛運動がやはり、タバコの煙によって変化することを報告しています』

催眠薬（サリドマイド）やステロイドホルモンの中には服用によって奇型児の生れることは日本でも問題になったのでよく知られているが、煙草の煙によって動物の奇形化するという問題は始めてです。（稲垣）

（お知らせ）

郵便料金の改正にともない、ケミカルタイムスの郵送料が大幅に増加いたしました。16ページ建を継続するため、本号から紙質を良質な薄いものに変更いたしました。

然し、内容は旧号と同様に盛り込むことができましたので、引続いてご愛読下さるようお願い上げます。編集部

医 療 器 具 洗 浄 剤

シカクリンMI

血液、蛋白、脂肪の洗滌に最適——

硝子、金属、樹脂、ゴム等あらゆる材質の器具を侵さず使える：

強力な洗浄効果のためブラッシングを必要としない——

臨床検査室に於ける各種検査器具の洗浄に卓効を示す新しい強力な洗浄剤として発売以来ご好評を得ております。（試用見本および説明書はお申込次第お送りします。）

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(279)1751(大代表) 生産部直通(279)1761~2 地方課直通(279)1763
分 室	東京都中央区日本橋本町3-3 志平ビル3階	電話(279)1851 代表
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6836号	
滝野川倉庫	埼玉県草加市稲荷町2048番地	電話草加(0489-2)4177~9
湘南出張所	東京都北区滝野川3丁目84番地2号	電話(919)4430
札幌出張所	平塚市八幡下高間1300番地	電話平塚(21)2051・2052
九州出張所	札幌市北九条東1丁目	電話札幌(73)6181(代表)
鶴見連絡所	北九州市戸畑区天神2丁目2番14号	電話戸畑(88)3961・3962
国分寺連絡所	横浜市鶴見区下吉町863番地	電話鶴見(50)3386~3388
京葉連絡所	東京都国分寺市東本町3丁目4番地19号	電話国分寺(21)3489・1935
大宮連絡所	千葉県千葉市今井町2丁目14番地13号	電話千葉(61)1303・1304
三島連絡所	大宮市大和田町2丁目1437番地	電話大宮(41)9260
大阪関東化学株式会社	静岡県三島市中央町4番6号	電話三島(75)4422
	大阪市東区瓦町3丁目1番地	電話大阪(231)1672~1674