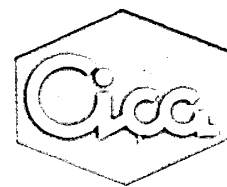


昭和四十三年七月一日
発行



1968 No. 3

(通巻第49号)

CHEMICAL TIMES

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(XIX).....	東北大学名誉教授 理学博士 茨城大学教授 理学博士	加藤多喜雄.....830
有機性自然観(II).....	山形大学理学部 理学博士 生物学科教授 理学博士	中沢信午.....833
有機光化学反応(II).....	早稲田大学理工学部講師 理学博士	多田 愈.....836
犯罪と分析化学(VII).....	科学警察研究所 医学博士 主任研究官	丹羽口 徹 吉.....840
英国シェフィールド大学留学記(2).....	東京教育大学 薬学博士 理 学 部 化 学 科	渡 辺 素 子.....842

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 (XIX)

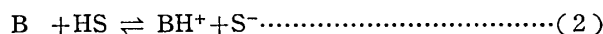
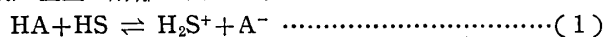
東北大学名誉教授 理学博士 加藤 多喜雄
茨城大学教授 理学博士 武井 信典

Lagowski¹⁾によると水以外の溶媒、非水溶媒系における化学反応が特に興味を持たれるようになったのは近年原子力エネルギーの利用面における必要から、重金属の溶媒抽出法による分離、精製が検討されるようになってからと云われる。それが事実かどうかは別にしても、話を無機化学の分野に限ると、非水溶媒としては水溶液系で得られた結果、理論を基にして、これをそのまま拡張して利用できるいわゆる自己解離性溶媒の選ばれることが多く、この方面におけるデータの集積はかなりの量になっている。しかし、Lagowski が云っている金属の抽出に利用されている溶媒は水のような自己解離性溶媒ではなく、tri-n-butyl phosphate (TBP), methyl-iso-butyl ketone (hexone) のような非解離性の塩基性溶媒、およびこれらの希釈剤として用いられるクロソ、四塩化炭素、ベンゼンなどのいわゆる不活性溶媒を含む系、不活性溶媒中に di-n-butyl phosphate のようなカチオン交換剤、または有機高分子アミンのようなアニオン交換剤を含む系などであって、その挙動は自己解離性溶媒とは著しく異なる。これらの溶媒が水と接触し、水溶液中に存在する金属イオンを非水溶媒相にとりこむ際の化学反応についてはこれまでに多くの研究が行なわれており、かなりの成果が得られている。この点については既に本随説においても数回にわたって述べてきた。しかし、これらの研究報告においては水溶液相に存在する金属イオンなどの溶存状態については水溶媒系におけるこれまでの数多くの知見から極めて詳細な検討が加えられているが、非水溶媒相に移った金属イオンの溶存状態については水溶媒系において得られた結果から同様の推定の行なわれている場合が多く、この方面の研究はまだ充分ではないように思われる。これは金属イオンの抽出に用いられている塩基性溶媒、および希釈剤として用いられている不活性溶媒の誘電率が低いために溶解している電解質のイオン解離が著しく低く、さらにまた、後に述べるように解離して生じたイオンが溶存電解質と複雑な会合体をつくると思われること、および水溶媒系において一般に用いられている種々の測定技術がこのような非水溶媒系においては用い難い場合が多いこと、測定値の解析が難しいことなどによるものと思われる。しかしながら、たとえば溶媒抽出法による測定結果から逆に水溶液における反応を検討したり、あるいは溶媒抽出法を工業的に金属の分離、精製に利用したりしているこ

とを考えれば、非水溶媒系特に上に述べたような溶媒系における反応は十分に検討する必要があると思われる。

先にも述べたように水、液体アンモニア、酢酸などの自己解離性溶媒系における反応は水溶媒系における結果から類推し得るものが多く、この方面の報告はかなり多い。ただし、この系統の溶媒の多くは水に可溶であり、従って抽出溶媒としては用い得ないものが多い。一方、抽出溶媒として多く用いられている塩基性溶媒、あるいは不活性溶媒は先に述べた事情もあって、これらに溶解した塩類の挙動は殆んど知られていない。そこで、それらの挙動を知る何等かの手掛りが欲しい訳であるが、種々の性質を示す多くの溶媒をいくつかのグループに分類する最大の手掛りとなっているのが溶媒中における酸、塩基の挙動であるということから、この方面の研究はかなりの量になっている。そこでまず、非解離性の塩基性溶媒および不活性溶媒中における酸、塩基の挙動について知られていることの若干を紹介する。

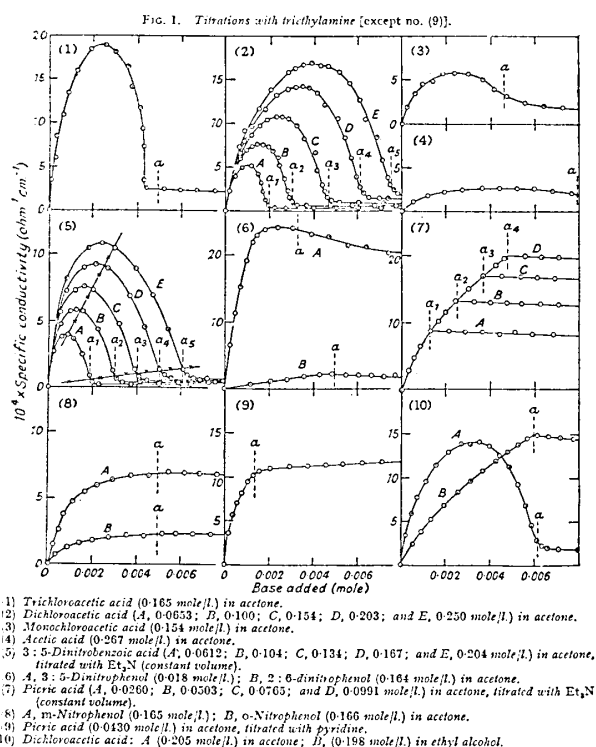
周知のように自己解離性（プロトン系）溶媒における酸、塩基の解離は次のように示される。



即ち溶媒 HS は酸 HA、塩基 B に対しそれぞれプロトン受容体（塩基）、およびプロトン放出体（酸）となっており、何れの場合もプロトンは HS あるいは B と結合して安定な形となっているのが特徴となっている。しかし非解離性溶媒にはこのような働きはないので、このような溶媒に溶解した酸、塩基には上とは違った挙動が予想される訳である。この方面の研究は酸、あるいは塩基である pH 指示薬を併用したものが多く、酸、塩基の中和反応を電導度あるいは電位測定によって追跡し、半定量的ないし定量的な結論を引き出しているものも少なくない。

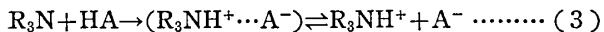
ここではまず Bryant 等²⁾の電導度測定結果から紹介することとする。Bryant 等は非解離性塩基性溶媒であるアセトン、アセトニトリル (CH_3CN) 中における種々の脂肪族および芳香族有機酸の Et_3N または Bu_3N による中和過程の電導度を測定し、図 1 に示すような結果を得ている。

図から判るように、このような溶媒系における電導度滴定曲線は水溶媒系の結果とは非常に違った形のものが多く、Bryant 等はこれらの結果を〔I〕等量点前に極大電導度を示す系、〔II〕極大電導度を示さず、等量点付



近で電導度の増加を示さなくなる系、二つのの系に分類しそれぞれについて次のように説明している。

まず酸 HA と塩基 R₃N の反応は次のように示される。

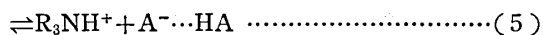
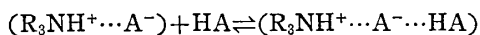


ここで生成したイオン対は静電的引力の外に水素結合によっても引きつけられ、解離は低くおさえられている。

ここで、もし溶媒 S が



により R₃NH⁺ と水素結合を起し得れば R₃NH⁺ に対する A⁻ と S の競走反応となり、解離が増加することもある。また溶液中に過剰の酸 HA を含むときはこれも R₃NH⁺ と同様に A⁻ と水素結合を起すことができ、



もしこの反応が右方にかたよっておればイオン対のイオン解離はそれだけ増加することになる。

このような背景のもとに Bryant 等は先に示した滴定曲線について次のように説明している。

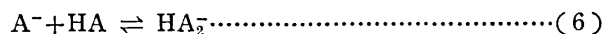
まず電導度が当量点前で極大を示す系については生成したイオン対の解離が (5) の反応により増加するためとし、その根拠として R₃NHA—HA 混合系の電導度が等濃度の各単独成分の電導度より大きいことを示している。極大点から当量点までの間電導度の減少するのは (5) の反応における HA 濃度の減少によることとなる。さらに鋭敏な当量点を示さない系は (3) のイオン対生成反応が左方にかたより中和反応を右方に完了させ

るためには過剰の塩基を必要とするためとしている。

次に当量点前で極大点を示さない系については滴定される酸が o-nitrophenol, 2,6-dinitrophenol, picric acid であることから A⁻ と水素結合するための HA の H が分子内で隣接するニトロ基と水素結合して (5) の反応が起り得ないためとしている。また m- または p-nitrophenol が同様極大を示さないのは上の理由によるのではなく、(3) の反応が左方にかたより (5) の反応の R₃NH⁺ ⋯ A⁻ 濃度が低いためであり、また当量点の後で電導度が極大点を示すのはその領域で初めて (5) の反応に必要な R₃NH⁺ ⋯ A⁻ 濃度に到達したためとしている。このように電解質に対する解離能力の低い溶媒系では (5) で示されるような triple ion の生成という因子が加わり、測定結果は水溶媒系よりは複雑となっている。

その後 Kolthoff 等はアセトニトリル溶媒系における酸、塩基の反応を、極めて詳細に検討しているので、その一部を紹介する。

まず Kolthoff 等³⁾ はアセトニトリル中で過塩素酸が完全に解離することを利用して o-nitroaniline などの指示薬塩基の指示薬定数を吸光光度法により求め、次でその値を用いてこの溶媒系では極めて解離度の低い塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸（一塩基性）の解離定数ならびに (6) の反応に対する平衡定数を吸光光度法により求め、さらに電導度測定値からも計算している。



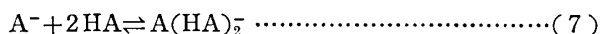
$$K_{HA_2} = [HA_2^-] f_{HA_2} / [HA] [A^-] f_{HA} f_A$$

その一部を表 1 に示す。

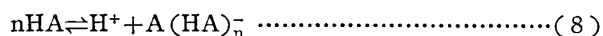
表 1. アセトニトリル中の弱酸の解離定数

酸	pKa	pK _{HA2}	pK _{2,HA}	pK _{A(HA)2}	pK _{3(HA)2}
HCl	8.94	-2.23	6.71		
HBr	5.51	-2.43	3.08		
HNO ₃	8.89	-2.30	6.60		
H ₂ SO ₄	7.32	-3.06	4.26		
picric acid	8.87			-2.6	6.4

この表から水溶媒系では強酸である塩酸、臭化水素酸などがアセトニトリル中では極めて弱い酸であること、および (6) の triple ion 生成反応が著しく右方にかたよっていること、すなわち、A⁻ が HA との結合により初めて安定な形として溶媒中に存在し得ることなどが知られる。なお、Kolthoff 等は picric acid は 0.1M 以上の濃度域では



の反応が起っているとしており、Bryant 等とは違った結論となっている。なお、K_{2(HA)}, K_{3(HA)} は



で示される over-all の酸解離定数である。

さらに Kolthoff 等は種々の溶媒中の酸の強さを決める因子として溶媒の塩基性、誘電率の外にイオン対の生成ならびに共役塩基の溶媒和をあげ、過塩素酸が氷酢酸中で $pK_a=4.87$ であるのに対し、アセトニトリル中で完全解離することを次のように説明している。氷酢酸は過塩素酸を完全に解離し得るだけの塩基性を持っているが誘電率が低い ($D=6.1$) ためにイオン対の解離はおさえられており、一方、アセトニトリルは塩基性は氷酢酸より若干弱いが、その大きな誘電率 ($D=46$) のために過塩素酸は完全に解離する。また、氷酢酸は強い水素結合能を持っており共役塩基と結合して安定化し、イオン対の解離を促進するが、低い誘電率はこれをおさえる。一方アセトニトリルはこれと全く逆の傾向となる。以上が氷酢酸およびアセトニトリル中で弱酸の K_{HA} のほぼ等しい理由でアセトニトリル溶媒における $K_2(HA)$ 、 $K_3(HA)$ などの over-all の酸解離定数をとるとこの溶媒中における A^- と HA の結合が大きい因子となることを指摘している。

引き続き Kolthoff 等⁴⁾ は (6) 式で示される共役酸、塩基間の結合 (Homoconjugation と名付けている) の外に A^- が同じく水素結合能を持つ他の酸 HR が共存するときは A^- は HR と結合するとした (Heteroconjugation と名付けている)。

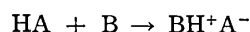


そして、Bryant 等の示した当量点前に電導度の極大を示すような酸、塩基中和系も塩基と反応し得ない弱酸 HR の大過剰の存在により、中和により生成した共役塩基 A^- は $A(HR)_n$ として安定化され、 HR 濃度は滴定により減少しないことから電導度は極大を示さなくなることを示し、このような系の滴定曲線を導く式を求めている。また、アセトニトリル溶媒中で水も種々のカチオン、アニオンと結合し得るとして、その結合数、生成定数を求めている⁵⁾。

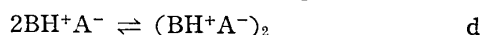
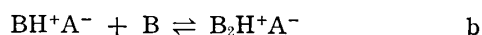
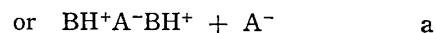
この外、Kolthoff 等⁶⁾ はアセトニトリル溶媒中における種々の酸、塩基の解離定数を求め、この溶媒における pK_a をガラス電極を用いて求める方法も示し電位差滴定曲線を求める方法も求めているが、詳細は省略する。

以上非解離性塩基性溶媒としてアセトニトリル中の酸、塩基の挙動について、Bryant 等、Kolthoff 等の報告の一部を簡単に紹介した。この外 TBP 等の中の酸の挙動についての報告もあるが、これは既に本随説 IV で述べたので省略する。

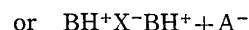
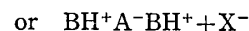
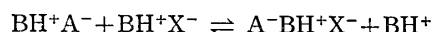
次に不活性溶媒中の酸、塩基の挙動についてもかなりの報告があるが、ここでは Steigman 等⁷⁾ の報告を紹介する。Steigman 等はベンゼン溶媒における 2,4-dinitrophenol の Bu_2NH による中和反応を吸光光度法により検討し、



の生成定数が酸の濃度の増加と共に増加することを認め、その原因として次の4つをあげている。



そしてこれらの反応の中 a の triple ion の生成反応はイオン対と triple ion の濃度比が濃度に無関係に一定となることから、b の塩基付加の反応はアミン濃度の増加とともに大きく減少することから、原因とはなり得ないとし、d のイオン対の二量体の生成が上記の変化を起す原因としている。c をすてた理由は明らかではないが、c が主原因とすると上記の生成定数の変化がさらに大きくなるはずということかと考えられる。また、Kolthoff 等の示した Heteroconjugation がこの系でも Bu_2NH^+ の p-toluenesulfonate 塩化物、臭化物の添加で起り、



この三つの反応のうち $A^-BH^+X^-$ の生成反応が主反応としている。このようなベンゼンなどの不活性溶媒系における triple ion の生成は主として Homoconjugation 系についてかなり多く知られており、これにより電導度を測定している例もある⁸⁾。

不活性溶媒系は酸、塩基、あるいは塩の溶解度の点で有機の色素を用いて検討したものが多く、無機の酸、塩基、塩についての報告は見られなかった。

以上極めて簡単に非解離性溶媒系における酸、塩基の反応を支配する因子について述べたが、このような溶媒系の化学反応の検討はまだ未知の部分が多く、測定の方法、結果の解析など難しい問題が多い。金属の溶媒抽出反応を有機層における反応も含めて考えるのは少々大変なことと思われる。(続)

文 献

- 1) J. J. Lagowski: "The Chemistry of Non-aqueous Solvents". Vol.1 Academic press. p. 2 (1966)
- 2) P. J. R. Bryant, A.W.H. Wardrop: J. Chem. Soc., 895 (1957)
- 3) I. M. Kolthoff, et al: J. Am. Chem. Soc., 83, 3927 (1961)
- 4) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr.: ibid., 85, 2195 (1963)
- 5) I. M. Kolthoff, et al: J. Am. Chem. Soc., 89, 1582 (1967)
Anal. Chem., 39, 1080 (1967)
- 6) I. M. Kolthoff, et al: ibid., 85, 426 (1963)
87, 1004, 4428 (1965) 88, 5430 (1966)
J. Phys. Chem., 66, 1675 (1962)
70, 856 (1966)
Anal. Chem., 39, 315, 1627 (1967)
- 7) J. Steigman, P. M. Lorenz: J. Am. Chem. Soc., 88, 2083 (1966)
- 8) D. B. Bruss, G. A. Harlow: Anal. Chem., 30, 1836 (1958)

有 極 性 自 然 観 (II)

山形大学理学部教授 理学博士 中 沢 信 午

遺伝情報において

遺伝子が DNA (デオキシリボ核酸) であることは今日の常識である、その分子構造は Watson & Crick によって1953年に解明された。それによると DNA は2本のストランド (糸状構造) がラセン状に巻いた形をしており、各ストランドはペントースとリン酸とが交互に一次的に連なったもので、ペントースの 1' の部分に塩基として1個ずつ A (アデニン), T (チミン), G (グアニン), または C (シトシン) が結合し、3' の位置には直接にリン酸が、また 5' の位置には他のリン酸がついている³⁾、そして、片方のストランドの塩基と他方のストランドのそれとが互いに相補的で、片方の A に対しては他方で T、また G に対しては C が向かいあってたがい水素結合している。したがって片方のストランドの塩基配列が AGCTC …… であれば、他方のストランドの相対する部分は TCGAG …… となっている。

ペントースの酸素原子を五角形の頂点とすると、この頂点は DNA のストランド内では、すべて同一方向をむいている。この秘密はペントースの酸素原子から右まわりに環をなす5個の炭素原子を順に 1', 2', 3', 4', 5', とすると、1' の位置に塩基が、3' にはリン酸が、5' には他のリン酸が結合する結果として、ストランドの一端は3', 他端は5' で、全体として極性をもつことによる。そして、Kornberg らの研究から知られたことは、2本のストランドの極性軸が DNA 分子の中では互いに反対に向いている事実である。DNA が増殖するときには、2本のストランドの巻きがとけて、各ストランドは自分の上に並んでいる塩基と相補的な塩基を引きよせて、自身と相補的な構造のストランドをつくるから、もとの DNA と完全に同一のものができる。たとえば A TCT という塩基配列のストランドと相補的な TAGA というストランドが DNA をつくっていたとすると、両者が解離して、第一のストランドは TAGA、第二のストランドは ATCT という配列のストランドをつくり、結果としてもとと完全に同一の DNA が2個生ずる。ここで重要なことは、ストランドの合成は5' の末端から、しだいに1つずつ塩基とリン酸を組みあわせながら行なわれる事実である。したがって各ストランドはそれぞれ反対方向に合成が進行する。ストランドの極性である。

塩基配列にみる DNA の構造独自性は、メッセンジャー RNA ができるときに、その構造に写しとられる。つまり染色体の DNA から、それと相補的な RNA が合成され、それが核内に放出され、つづいて細胞質中に出ていく。これがメッセンジャー RNA である。これができるときには、DNA の2本のストランドのうち、一方のストランドの塩基配列に対応して、末端からしだいに合成されていく。またこれと類似のことがタンパク質合成

でもおこる。

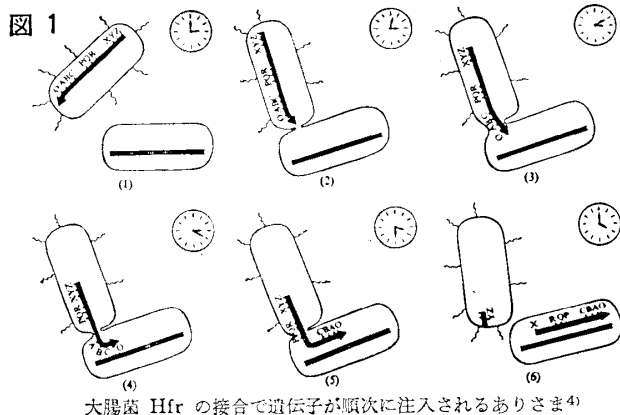
まずメッセンジャー RNA は細胞質中にあるリボソームの表面に結合する。そして、メッセンジャー RNA の一端から、塩基3個ずつを1組として、順次に1個ずつのアミノ酸が結合してゆき、ポリペプチッドつまりタンパク質の第一次構造ができる。したがって、300個の塩基をもつメッセンジャー RNA からは100個のアミノ酸からなるタンパク質ができることになる。この合成はタンパク質のアミノ末端 (N末端) からはじまる。したがって、たとえばリボスクレアーゼの合成は、アミノ末端を占めるリジンからしだいに、グルタミン酸、スレオニン、アラニン……の順でおこり、最後にはカーボキシル末端 (C末端) のバリンを結合して終結する。

遺伝子の組みかえ

大腸菌の K12 という系統は自から各種アミノ酸を生成する遺伝子型をもつので、無機塩とグルコースだけからなる単純な培地でも増殖する。この菌に X 線または紫外線をあてると、いろいろの型の突然変異があらわれ、培地にアミノ酸を加えないと増殖できなくなる。そしてどのアミノ酸が培地に必要であるかは、突然変異の型に固有であるから、つまり培地に必要なアミノ酸をしらべることによって、どのアミノ酸生成の遺伝子が突然変異したかわかる。

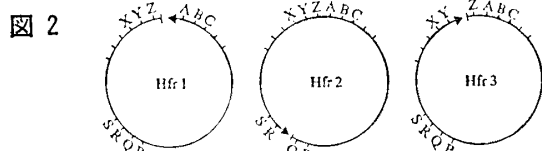
さてそこで、4種のアミノ酸について、それらを生成する遺伝子をそれぞれ A^+ , B^+ , C^+ , D^+ とし生成しない遺伝子をそれぞれ A^- , B^- , C^- , D^- とすると、はじめの系統の遺伝子型は $A^+B^+C^+D^+$ であったが、これが突然変異して、アミノ酸 C と D を生成できなくなったとすると、その菌の遺伝子型は $A^+B^+C^-D^-$ である。また他のある突然変異では $A^-B^-C^+D^+$ というものもある。ところがこれら両者を混合して培養すると、菌体に接合がおこり、遺伝子の組みかえが生じて、次代には $A^+B^+C^+D^+$, $A^-B^-C^-D^-$, $A^+B^-C^+D^-$ などいろいろの遺伝子型の菌ができる。菌体の接合はペン毛をもった菌体 (雄) とペン毛のない菌体 (雌) とのあいだでのみおこり、染色体は前者から後者へ一方交通で注入される⁴⁾。

接合によって通常の数千倍の高率 (10%) で遺伝子の組み換えをおこす株として Hfr (high fertility) とよばれるのがある。この株では接合において遺伝子全部が雌から雌へ注入されるのに約2時間かかる。接合してからブレンダーでかきまわすと、接合が切りはなされる。切りはなれた菌体について起った遺伝子の組み換えをしらべると、どの遺伝子が注入されたかわかる。そこで接合後にいろいろの時間をおいてブレンダーを作用させると、どの時間にどれだけ遺伝子が注入されたかわかる。接合後10分では第1の遺伝子のみが、20分では第4の遺



大腸菌 Hfr の接合で遺伝子が順次注入されるありさま⁴⁾

伝子までが、という順でつぎつぎと注入され、2時間で全遺伝子が注入され終わる。



Hfr で注入される遺伝子の順序には極性がある⁴⁾

一群の遺伝子を A, B, C, ……X, Y, Z とすると、ある株では ABC…PQRS…XYZ の順に注入され、他のある株では RS…XYZ…PQ などの順に注入される。つまり遺伝子はすべて線状に配列しているらしく、しかもその線が輪になっていると考えられる。その輪のどこかで切れて、一つの末端から菌体へ注入はじまるとすれば理解が容易である。遺伝子の注入順位に極性があることになる。

細胞の極性

細胞の多くは物理的、化学的性質について極性をもっている。生長を停止している細胞では極性の見られないものもあるが、ひとたび生長を開始すると極性があらわれ特に生殖細胞が発生を開始すると、ほとんどすべての場合に極性があらわれる。極性のない発生はない、といってもよからう。

海藻の一種 *Fucus* の卵は最初は極性のない球形だが、発生をスタートすると、卵の一部に小突起を生じそれが仮根となる⁵⁾。アサクサノリ *Porphyra* の単胞子はアメーバ状の不規則な形をしているが、これが物体に付着して発生しはじめると、付着している部分は塩基性色素ヤヌスグリーンを還元して赤色のジメチル・サフラニンにする性質をもっている⁶⁾。これは還元力ある物質（おそらく脱水素酵素）が細胞内でこの部位に偏って分布しているという極性を示している。ウニの卵では、たとえばメチルグリーンで染色すると、将来神経を分化する予定位置、つまり動物極のところから、しだいに色素が還元されて無色となる⁷⁾。

細胞の極性はまた組織の中にもあらわれる。単子葉植物の根の先端近くに根毛が生ずるにさきだって、まず一つ一つの表皮細胞の中で、定方向にむかって細胞質濃度の高い部分をつくる。そして、その濃度勾配と垂直方向

に膜を生じて細胞分裂し、結果として細胞質密度の大きい小細胞と、密度の小さい大細胞とが分化し、前者の方だけに根毛が生ずる。

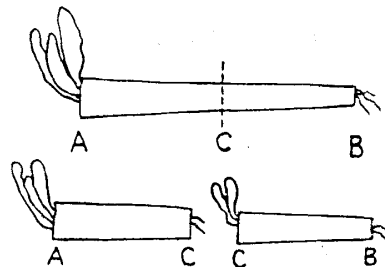
こうした細胞の極性は本質的には何にもとづくのか、それはまだ解明されていない。だがいくつかの仮説はある。ドイツの動物学者 Kühn によると、細胞極性の本質は3つに分かれる⁸⁾。第1は特定の物質が局部的に濃度勾配をなしている場合で、ウニの卵における呼吸酵素の分布⁷⁾などがそれにあたる。第2はある物質が画然として特定領域にだけ存在する場合で、イトミミズの卵で極細胞質が分布するのはこれに相当する⁹⁾。しかし濃度勾配や画然たる分布が何によって由来するかという問題が生じてくる。第3は有極性分子が方向をそろえて配置する場合で、おそらくこれがもっとも根本的な原因となって、他の2つの場合をつくり出していると想像される。しかし筆者の考えによれば、細胞内では原形質の流動やブラウン運動によって、細胞質は動いているから、以上3つの場合が成立するとすれば、それは流動やブラウン運動のほとんどないといわれる細胞の表層についてであろう¹⁰⁾。細胞の表層は固いゲルで、ここにもし有極性の構造があれば、細胞の生長や分化に極性があらわれるであろう。

より高いレベルで

多くの細胞からなる生物体を切ると、その切断面から新しく生長がはじまる場合がある。これを再生という。再生は切断面の位置に特異的で、多くの場合に極性をもって現われる。たとえばタンポポの根を横に切って、切片を湿った室に置き、25°C に保ち、明条件を与えると根の先端に近い方の切断面からは新しい根を、その反対側の面からは葉を生ずる¹¹⁾。したがって、この根の切片 A B の中間 C で切り、A C と C B の両切片に分けておくと、再生にあたっては A C の C からは根を生じ、C B の C からは葉を生ずる。あたかも棒磁石を切ったときの N 極と S 極のできる位置がきまっているように、切片は自身の極性をもつのである。

生物学で極性という現象を実験的にあつかったのは1864年の Allman が最初であった¹²⁾。彼は海産動物クダミヒドラ (*Tubularia*) を切っておくと、本来の頭部に近い断面からだけ新しい頭部（ヒドロ花）が再生することを発見し、これに極性という名称をあたえた。のちに極性は多くの動植物について実験された。なかでもアメリカの学者 Child は極性が生物界にあまねく見られる基本的性質であることを指摘し¹³⁾、英国の学者 Needham は極性の研究こそ発生学の中心問題だといっ

図 3



タンポポの根の切片では一端から出芽する

た¹⁴⁾。

生物の極性はメンデルの法則によって遺伝する性質ではない。ちょうど原形質をもつということがメンデルの法則に依存しないようにである。しかし、どういう原形質をもつかは遺伝的に定められるように、極性が現実においてどのようなパターンで表現されるかは遺伝的である。極性そのものは超遺伝的性質であり、いわば「基本性質」である、とドイツの Dürken は指摘している¹⁵⁾。

社会の極性

人間社会は生物体のように有機的なものだという社会有機体説は19世紀に Spencer, Lilienfeld-Toal らによって唱えられ、今日ではあまり関心をもたれていない。その批判はさておき、社会が一つの統一体で、その中に秩序がある以上、そこに極性がないであろうか。

団隊におけるリーダーと隊員、講演会場における演者と聴衆などは、それぞれの社会において極性をあらわしている。ここでは社会における異質なものの対立をいうのではなく、隊員はリーダーの方向に行動の中心をそろえ、聴衆の意識が演者の方へ集中されるといった方向性をいうのである。フットボールの試合では、ボールが極をなし、両チームの動きがすべて、飛んでいくボールに向かって集中される。

都市、地方などを一つの集落としてみると、物資の生産地帯と消費地帯、文明の発生地と受け入れ地などに関して、やはり極性がみられる。社会有機体説への反論として、社会における個人は生物体の細胞のように固定したものでなく、自由に行動できるという点があげられる。また個人間の有機的つながりは、生物体のように一つの体系ではなくて、同一人が政治団体、学会、音楽クラブ、労働組合など多数の社会に属し、しかも学会の会長が必ずしも音楽クラブのリーダーではない。要するに複雑である。しかしその複雑さの中に考えられる一つ一つの社会では、たしかに極性がある。もし極性がなくて、すべての個人がどの方向にも均一にはたらくならば、社会という結合体をつくる必要はなく、またそれはできないであろう。

要するに社会にも極性がある。そしてその内部で、情報も財貨も文明も、高から低へと流れる。

美における極性

均一な、無秩序な世界に美しさはない。かりに一つの無秩序が美として人の心をしげきするとしても、それは他にこれと対比する秩序だった状態との差異によるものであり、単なる無秩序そのものではあり得ない。なぜなら、美は人の心をしげきする限りにおいてのみ美でありうる。そして、しげきの本質は一般に状態の差異だからである。

音楽は音の時間的配列だから、そこには時間的な極性がある。終末から逆に演奏すればまるで異なる変成メロディになる。また全音を一度に鳴らせば音楽にはならない。だが楽譜は一つの空間に配置された記号だから、やはり各記号の配列を無秩序にしては譜にならない。のみならず、各小節や楽章の配置にもまた順序があり、方向性、つまり極性をもっている。

むすび

広く自然界を見わたして、すべての場合に極性があるとはいえないかもしれない。だが、自然現象にも人間の心のうちにも極性のあることは確かである。そしてこれは、じつは人間の自然認識そのものが極性という形式によるからであろう。Kant は「統粹理性批判」において、時間・空間は概念の根本的カテゴリーに属するもので、人間をはなれた自然そのもの (Ding an sich) の属性ではないと強調している。自然を時間・空間的に直観するのが人間で、時間空間は直観の人間的な形式にほかならない、とのべている。そうした時間意識は、いつも現在から未来へむけて展開し、空間意識もまたここからあちらへ展開するという極性をもっている。したがって意識に映じた自然には、やはり時間・空間的に極性がある。しかもそれは素粒子のレベルから原子、分子、細胞、社会の各階層を通じて見られる共通のことである。

こうして、運動にも化学反応にも極性がある。回転運動や可逆的反応でも、素過程にはおのおの極性がある。極性の向きが意識的にコントロールされているときには、そこに目的論が適用される。単に機械的に向きが定まっているときは目的論はあてはまらない。また向きが明確な場合は大きな極性を感じるが、向きが不明確なときは、あたかも極性がないように見える。自然にすべて極性があるかどうかは分らないが、極性が微弱な場合が無極性ともいえるから、極性を基準として自然を体系化することが可能だと思う。そして、極性を変えることによって自然を調節し、あるいは新しい現象を創造できると思う。自然のみではなく、造形美術や音楽、文芸などでも、作品に大きな極性をあたえることによって、その美的価値を高めることができるであろう。

生物現象の場合、たとえばガン細胞は一種の「極性なき細胞」である。これに何らかの極性をみちびいて正常化し、または正常細胞の極性を保持させる方法の開発によって、ガン化を阻止できるという夢は実現されないであろうか。また経済社会では生産と消費の向きを調節し、労働社会では労資の作用方向をコントロールして、人類の福祉を増進することが可能ではないだろうか。

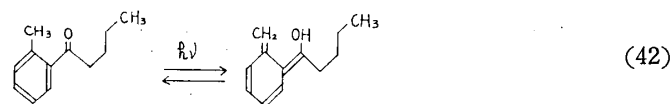
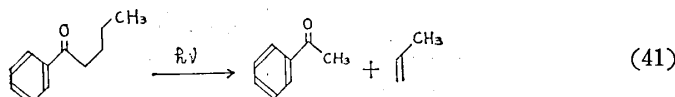
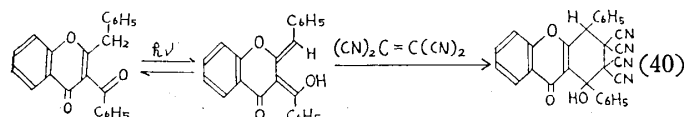
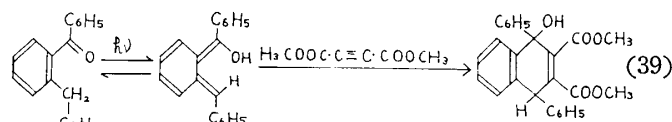
文 献

- 3) Watson, J.D. & Crick, F.H.C. : Nature 171, 964 (1953).
- 4) Clowes, R. : The Structure of Life. Penguin Books, (1967).
- 5) 中沢信午 : ケミカルタイムス 47, 795 (1968).
- 6) Nakazawa, S. : Bot. Mag. Tokyo 71, 144 (1958).
- 7) Child, C.M. : Patterns and Problems of Development. Chicago Univ. (1941).
- 8) Kühn, A. : Vorlesungen über Entwicklungsphysiologie. Springer-Verlag, (1955).
- 9) Penners, A. : Zool. Jb. 43, 322 (1922).
- 10) Nakazawa, S. : Protoplasma 52, 234 (1960).
- 11) 中沢信午 : 科学 29, 292 (1959).
- 12) Allman, J.A. : Rep. 33rd Meet. Brit. Assoc. (1864).
- 13) Child, C.M. : Genetics 8, 336 (1923).
- 14) Needham, J. : Biochemistry and Morphogenesis. Cambridge University Press, (1950).
- 15) Dürken, B. : Entwicklungsbiologie und Ganzheit. Leipzig Teubner, (1936).

有機光化学反応 (II)

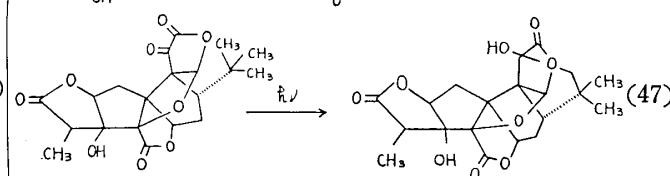
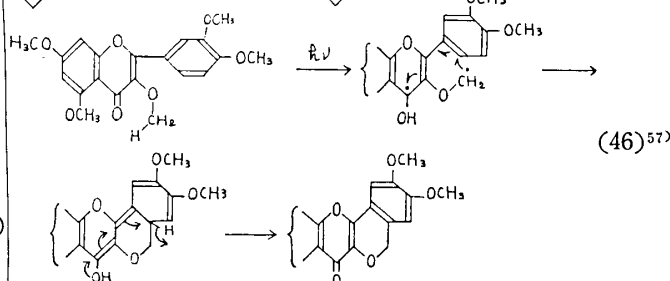
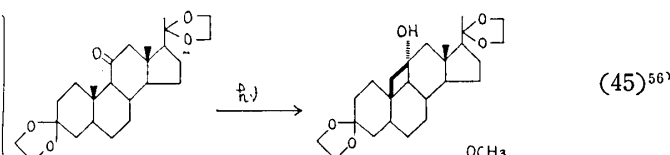
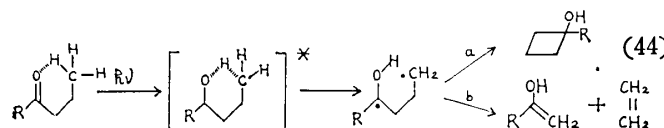
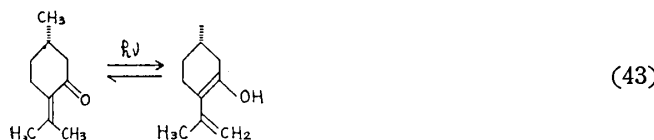
早稲田大学理工学部講師 理学博士 多田 愈

§ 4 分子内水素移動 典型的分子内移動反応としてケト-エノール互変異性が考えられるが、事実光照射によって式 39, 40 の様な異性平衡が成立し、これら非常に不安定なエノール体はジェノフィルに対し Diels Alder 付加を行う^{50) 51)}。エノール体のキノイド構造から想像出来る様に、熱力学的平衡はケト型にほぼ固定されていると考えられるのでこの異性化には光が必要で光エノール化と呼ばれている。また式 42 では式 41 の様に側鎖の切断(後述)が起きず反応溶液は黄色を呈するが、これも光エ



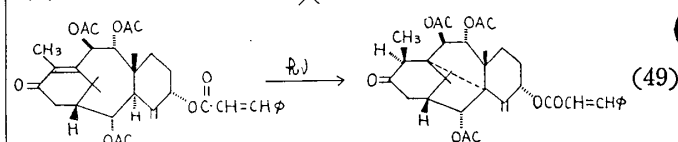
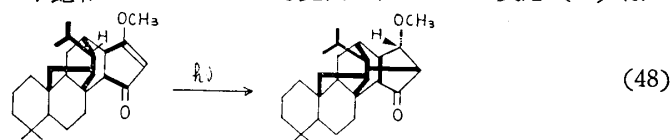
ノール化に帰せられている⁵²⁾。光エノール化反応は芳香族ケトンに限らずプレゴンでも認められている(式43)⁵³⁾。

ここで注目されるのは光エノール化が分子内水素移動で六員環遷移状態を通ると考えられる点である。有機分子の性質を考察する場合いわゆる rule of six が良く問題になるが、光エノール化の場合も 1-6 水素転位である⁵⁴⁾。光吸収によってカルボニル基に貯えられたエネルギーが、溶媒などに邪魔されずに有効に分子内水素の引抜きに使用されるためには、カルボニル酸素と水素が 1-6 の位置関係にあることが望ましいのであろう。こう考えてみると、鎖状ケトンからシクロブタノールの生成(a)、及び炭素鎖の切断(b)——いわゆるケトンの Type II 反応——も無理なく理解出来る(式44)⁵⁵⁾。反応 45, 46 も同様に考えて差支えないであろう^{56) 57)}。ただ水素転移は 1-6 位



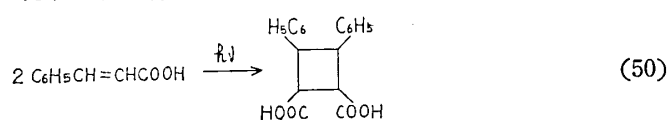
でのみ起るとは限らず反応 47 では 1-7 位の転移が起きている⁵⁸⁾。これはカルボニル基と t-ブチル基が立体的に近接していることを示し、このことは類似の誘導体の NMR スペクトルで Oberhauser 効果が認められる点からも確認されている⁵⁹⁾。

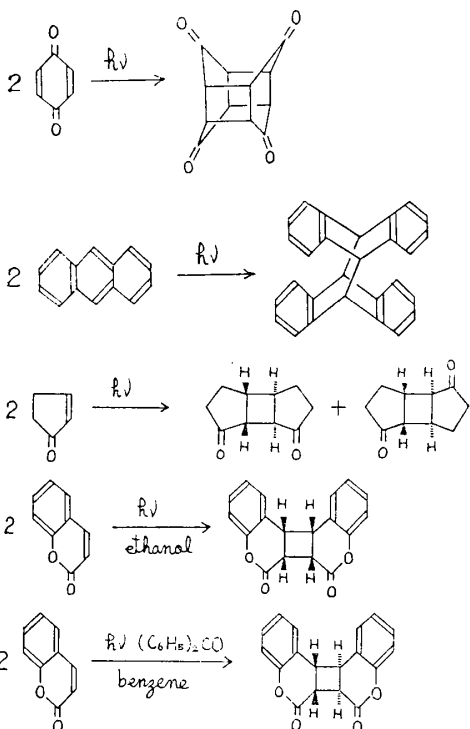
また今迄述べて来た飽和ケトンの反応と類似の反応が不飽和ケトンについても見出されている。反応 (48) は



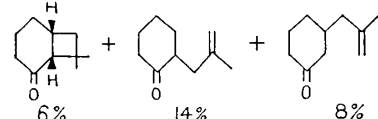
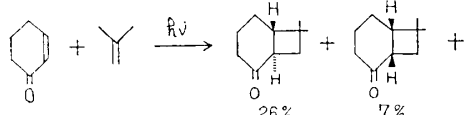
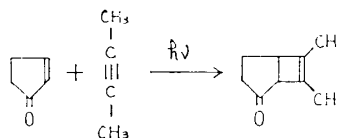
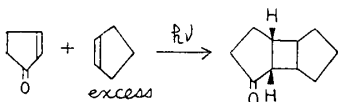
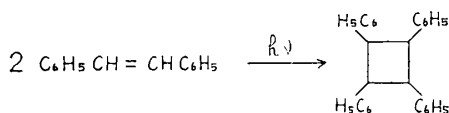
1-5 転移であり⁶⁰⁾、反応 49 は 1-7 転移である⁶¹⁾。

§ 5 環状付加反応 この型の反応は有機合成の手段として非常に重要である。ケイ皮酸(式50)⁶²⁾。ベンゾキノ(式51)⁶³⁾。アントラセン(式52)⁶⁴⁾等の光二量化反応は良く知られており、環状不飽和ケトン(式53)⁶⁵⁾。クマリン(式54)⁶⁶⁾。スチルベン(式55)⁶⁷⁾等の二量化反応機構についても詳しい研究がある。こういった反応は光励起された分子が基底状態にあるもう一つの分子の不飽和結合に付加して生成したものである。この様に考え

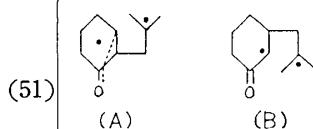




ると基底状態にある第二の分子は励起された第一の分子と同一分子種である必要は無く、不飽和結合を持った他の分子が過剰に存在すれば異分子間の付加が優先すると考えられる。事実反応 56, 57, 58 等の様に不飽和ケトンとオレフィンの間で環状付加反応が起り、これ等の反応は歪みの大きい炭素 4 員環を作る方法として非常に優れた方法といえる。反応 58 は複雑な組成の生成物を与



えるが、A, B の様なラジカル中間体を考えれば理解出来る。ただトランス体が優先的に生成するのは、中間体ビ



(51)

(52)

(53)

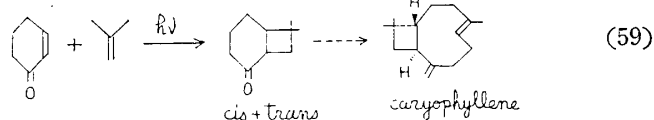
(54-a)

(54-b)

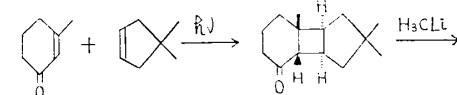
(55)

(56)⁶⁸⁾(57)⁶⁷⁾(58)⁷⁰⁾

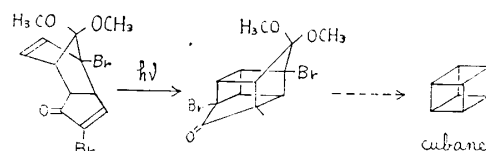
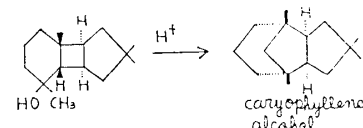
ラジカルの高いエネルギー含量のせいなのか或はもっと本質的に励起状態の構造に起因するの
か興味のある点である。この反応の応用例としては特異な構造を有するセスキテルペン **Caryophyllene** の合成(式59)⁷¹⁾や同じく **Caryophyllene Alcohol** の合成(式60)⁷²⁾が挙げられる。また長い間合成有機化学者の挑戦を受けて来た **Cubane** の合成に於ても実に巧妙に利用されている(式61)⁷³⁾。



(59)

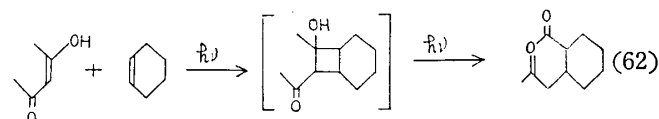


(60)

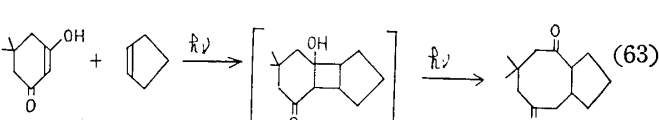


(61)

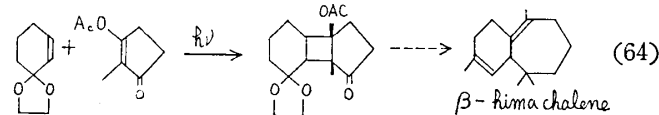
β -ジケトン類のエノール型は一種の α, β -不飽和ケトンであり、同様の付加体を与えるがこの付加体は更に容易に **retro-aldol** 型の開裂を行う(式62, 63)^{74) 75)}。応用例としては β -himachalene の合成を挙げておく(式64)⁷⁶⁾。



(62)

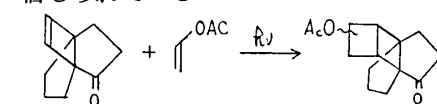


(63)



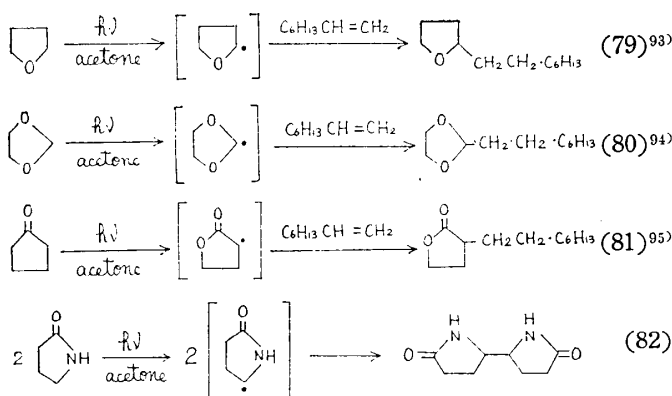
(64)

次に β, γ -不飽和ケトンのうち特殊な立体構造を有するものはケトンの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収強度が大きくなり、ケトンと β, γ -二重結合の相互作用が考えられるが⁷⁷⁾、事実反応 65 の生成物は β, γ -位に付加した構造を持つと信じられている⁷⁸⁾。



(65)

$\lambda_{\text{max}} 307\text{m}\mu (\epsilon:101)$



文 献

- 50) (a) N.C. Yang, C. Rivas; J. Am. Chem. Soc., **83**, 2213 (1961).
 (b) E.F. Zwicker, L. I. Grossweiner, N.C. Yang; *ibid.*, **85**, 2671 (1963).
 51) (a) K.R. Huffman, M. Loy, E.F. Ullman; *ibid.* **87**, 5417 (1965).
 (b) K.R. Huffman, M. Loy, W.A. Henderson, J. E.F. Ullman; Tetrahedron Letters 931 (1967).
 52) P.J. Wogner, G.S. Hammond; J. Am. Chem. Soc., **88**, 1245 (1966).
 53) 著者等未発表
 54) J.N. Pitts, Jr.; J. Chem. Educ., **34**, 112 (1952).
 55) J.G. Calvert, J.N. Pitts; Photochemistry (John Wiley & Sons, 1966), PP. 382~389
 56) (a) M.S. Heller, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jegar; Helv. Chim. Acta., **45**, 1291 (1962).
 (b) J. Ihiarte, K. Schaffner, O. Jegar; *ibid.* **4e**, 1566 (1963).
 57) A. C. Weiss; J. Am. Chem. Soc., **89**, 6213 (1967).
 58) M. Maruyama, A. Terahara, Y. Nakadaira, M.C. Woods, Y. Takagi, K. Nakanishi; Tetrahedron Letters, 315 (1967).
 59) M. C. Woods, I. Miura, Y. Nakadaira, A. Terahara, M. Maruyama, K. Nakanishi; *ibid.*, 321 (1967).
 60) W. Herz, M. G. Nair; J. Am. Chem. Soc., **89**, 5474 (1967).
 61) 黒野, 小林, 中西; 日本化学会第21年会講演 (1968年4月, 大阪), 予稿集 2163頁
 62) H. Stobbe, A. Leffeldt; Chem. Ber., **45**, 3396 (1912).
 63) D. Bryce-Smith, A. Gilbert; J. Chem. Soc., 2428 (1964)
 64) A. Mustafa; Chem. Rev., **51**, 1 (1952).
 65) (a) P.E. Eaton; J. Am. Chem. Soc., **84**, 2344, 2454 (1962).
 (b) P.E. Eaton, W.S. Hurt; *ibid.*, **88**, 5038 (1966).
 66) (a) F.A.L. Anet; Can. J. Chem., **40**, 1249 (1962).
 (d) G.O. Shenk, I. von Wilucki, C.H. Krauch; Chem. Ber., **95**, 1409 (1962).
 (c) G.S. Hammond, C.A. Stout, A.A. Lamola; J. Am. Chem. Soc., **86**, 3103 (1964).
 67) H. Stegemeyer; Chimia, **19**, 536 (1965) 及びその引用文献.
 68) P.E. Eaton; J. Am. Chem. Soc., **89**, 2454 (1962).
 69) P.E. Eaton; Tetrahedron Letters, 3695 (1964).
 70) E.J. Corey, J.D. Bass, R. Le Mahieu, R. B. Mitra; J. Am. Chem. Soc., **86**, 5570 (1964).
 71) E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda; *ibid.* **86**, 485 (1964).
 72) E. J. Corey, S. Nozoe; *ibid.*, **86**, 1652 (1964).
 73) P.E. Eaton, T.W. Cole; *ibid.*, 963 (1964).
 74) P. de Mayo, H. Takeshita; Can. J. Chem., **41**, 440 (1963).
 75) H. Hikino, P. de Mayo; J. Am. Chem. Soc., **86**, 3582 (1964).
 76) B.D. Challand, G. Kornis, G. L. Lange, P. de Mayo; Chem. Comm., 705 (1967).
 77) R. C. Cookson, S. Mackenzie; Proc. Chem. Soc., 423 (1961).
 78) R.L. Cargill, J.R. Damewood, M.M. Cooper; J. Am. Chem. Soc., **88**, 1330 (1966).
 79) (a) G. Biichi, N.C. Yang; *ibid.*, **79**, 2318 (1957).
 (b) N.C. Yang, M. Nussim, M.J. Jorgenson, S. Murov; Tetrahedron Letters, 3657 (1964).
 80) J. S. Bradshaw; J. Org. Chem., **31**, 237 (1966).
 81) G. Biichi, J.T. Kofron, E. Kaller, D. Rosenthal; J. Am. Chem. Soc., **78**, 876 (1956).
 82) 著者等未発表
 83) G.S. Hammond, N.J. Turro, R.S.H. Liu; J. Org. Chem., **28**, 3297 (1963).
 84) G.S. Hammond, N.J. Turro, A. Fischer; J. Am. Chem. Soc., **83**, 4694 (1961).
 85) N.J. Turro; Molecular Photochemistry, (Benjamin, 1965), PP. 212頁
 86) R. Dulou, M. Vilkas; Compt. Rend., **254**, 1817 (1962).
 87) I. A. Williams, P. Bladen; Tetrahedron Letters, 257 (1964).
 88) T. Matsuura, K. Ogura; J. Am. Chem. Soc., **88**, 2602 (1966).
 89) J.A. Marshall, R.D. Carroll; *ibid.*, **88**, 4992 (1966).
 90) P. J. Kropp; J. Am. Chem. Soc., **88**, 4091 (1966).
 91) C. Pac, S. Tsutsumi; Tetrahedron Letters, 2341 (1965).
 92) D. Elad, J. Rokach; J. Chem. Soc., 800 (1965).
 93) D. Elad; J. Org. Chem., **29**, 2031 (1964).
 94) D. Elad, I. Rosenthal; Chem. Comm., 684 (1966).
 95) D. Elad, R. D. Yousefeyeh; *ibid.*, 7 (1965).
 96) M. Pesaro, I. F. Cabaya, A. Eshenmoser; Chimia, **19**, 566 (1966).

実験室・研究室に



の試薬をお揃えください



犯罪と分析化学 (VII)

化学警察研究所
主任研究官 医学博士

丹羽 口 徹 吉

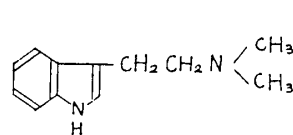
2. 幻覚剤

最近、欧米、特に米国においていわゆるヒッピー族などと称する若人の間では現実逃避を求め、強烈な刺激に身をやつすべく、幻覚剤を乱用する傾向が蔓延し、一つの大きな社会問題となっている。このことに関しては、国際連合でも重大視され、幻覚剤をはじめとする向精神剤の使用を各国政府において厳重に監督することをすすめており、1970年までに、それらの措置に関する国際協定案を起草すべく準備している段階である。ことに、1967年10月の国連麻薬委員会では、現に乱用されている最も一般的な幻覚剤 LSD の使用や輸出入の統制などについて勧告がなされている。幸いにも、我が国では今のところ幻覚剤乱用の事例には接していないし、また法的規制も受けていない。しかしながら、一部では、Drugless-Trip (米国の学生の間では LSD を飲用することを“Tripする”といわれている。従って Drugless-Trip とは幻覚剤を服用することなく、服用した時と同じ気分にならうとする意味をいう。) と称し、いわゆるサイケデリック (psychidelic) な面に対し関心を高めている現状からみて、将来、密輸、密造などにより乱用される危険性が皆無とはいえない現状のようである。

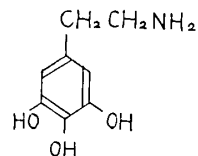
幻覚剤は、その名のとおり、気分、思考に変化をもたらす、時として幻覚をおこし、精神異常に近い状態に陥れるもので、大別すると LSD を主体とするリゼルグ酸誘導体、Psilocybin などトリプタミン誘導体、Mescaline などフェニルアルキルアミン誘導体に属するものがあげられる。このうち、リゼルグ酸誘導体や、トリプタミン誘導体は、いずれもインドール核の3の位置がβ-第3級アミノエチル基で置換されているのが特長である。

LSD は Lysergic Acid Diethylamide で、1938年、スイスの製薬会社サンドの研究員 Hofmann により麦角アルカロイドの構成成分 Lysergic Acid から部分合成で得られたものである。そして、さらに Hofmann ら

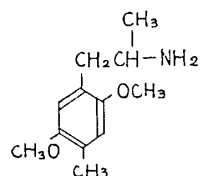
が Lysergic Acid の誘導体合成を試みていた際、偶然 LSD を吸引し、突然気分がおちつかなくなり、色彩の



N, N-Dimethyltryptamine
(DMT)



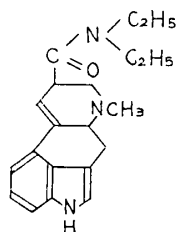
Mescaline



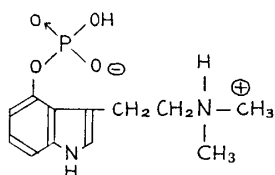
2, 5-Dimethoxy-4-Methyl-
phenylisopropylamine
(STP)

ある幻想的な映像を見た。そこで1943年4月、彼はこのことを確かめるため、みづから LSD を服用し、その幻覚作用をはじめて確認したといわれている。その後、多くの精神病医学者、生理学者、薬理学者によって LSD の研究がおこなわれるようになり、精神科領域では臨床的にも用いられてきた。LSD の幻覚作用は非常に強く、感受性の強い人では 20~30μg で効果を表わし、通常でも 1μg/kg で充分に作用するといわれている。しかもその作用は8ないし12時間持続し、主として視覚の幻覚、酩酊感、人格不統一、離人的症状が表われ、精神分裂症に似た状態となる。LSD は化学構造上“5”の位置の H の立体配置により d-体、l-体が、また、“8”の位置のカルボニル位により、ノルマル体、イソ体が生ずるが、顕著な幻覚作用のあるものは、天然から得られる d-体のみである²⁶⁾。これらの異性体中、イソ体は後述するクロマトグラフィーや、赤外吸収スペクトルによって同定できる。

LSD の分析法については、薄層クロマトグラフィー、紫外、赤外吸収スペクトル、蛍光分析による方法などがあげられている。しかしながら、米国などで実際に不法所持されている検体は、角砂糖にしみこませたり、水溶液になったりしている場合が多いので、抽出分離の操作をおこなう必要が生じてくる。多くの場合、重炭酸ナトリウムでアルカリ性としてクロロホルムで抽出し、要すればさらに希酸性液で抽出、再びアルカリ性としてクロロホルムで再抽出をくり返し、ここに得られたものにつ



LSD



Psilocybin

いて種々の分析法を試みている^{261)~263)}。また、Celite 545 のカラムを用いて精製する方法についても検討されている²⁶²⁾²⁶³⁾。

薄層クロマトグラフィーについては種々試みられている。シリカゲル G のプレートを用い、1, 1, 1-トリクロロメタン・メタノール (90+10) または、アルミナ G のプレートで同溶媒 (93+2) を展開溶媒として、他の麦角アルカロイドとの分離確認をおこなっており²⁶¹⁾。また、シリカゲル G 製のプレートでクロロホルム・メタノール (1+4) を用いて展開するか、シリカゲル G とアルミナを半々に混合して製したプレートでアセトンを展開溶媒として用い LSD の確認をおこなっている²⁶²⁾。スポットの検出は、いずれも紫外線下でその蛍光を観察するとともに、P-Dimethylaminobenzaldehyde を噴霧して発色せしめている。紫外線下の観察によれば、0.05 μ g の LSD を充分確認できるといわれている。

ガスクロマトグラフィーによるものとしては、0.3 % SE-30 のカラムで Flame ionization 検出器を用いる方法について検討されており、3 μ g 以下で定量も可能である²⁶⁴⁾。

紫外部の吸収は 312m μ に最大吸収が認められるが、これは LSD に特異的なものでなく、Lysergic acid 誘導体に共通しているものである。また LSD を含むこれらの誘導体は、紫外線によって強い蛍光を発することから、それらの分析のため、励起光の波長や、生ずる蛍光の波長、強度についても検討されている²⁶¹⁾²⁶⁵⁾。最大励起波長は 325m μ でその際の最大蛍光波長は 465m μ であり、LSD では 0~0.1 μ g/ml の範囲で定量が可能とされている。先述した薄層クロマトグラフィーにより分離したスポットの部分メタノールで抽出し、この蛍光法により定量的に分析することが実際の検体についておこなわれている²⁶¹⁾。

赤外吸収スペクトルによる確認法についても述べられており²⁶²⁾。微量KBr錠剤法 (直径 1.5mm の錠剤) により 5 μ g の LSD を確認することも可能とされている²⁶⁶⁾。

また、幻覚剤全般についてのマススペクトルのデータもあげられている²⁶⁷⁾。その他、實際上 LSD の乱用が問題となっている米国では、現場における Screening test として、2% P-dimethylaminobenzaldehyde アルコール溶液中に濾紙を浸して作った試験紙を用いることについても検討されている²⁶⁸⁾。ただ、本試薬は、麦角アルカロイドや、インドール誘導体などでも発色するので、確認のためには前述の種々の分析法を実施する必要がある。

LSD 関連化合物中、幻覚作用のあるものは、1-Methyl-LSD (MLD), 1-Acetyl-LSD (ALD), 2-Bromo-LSD (BOL-148) などがあげられるが、いずれも d-体で LSD よりもその作用は強い。また、Lysergic Acid

Monoethylamide は LSD よりもその作用は弱く、Dimethylamide は無効である。

Psilocybin はメキシコ産のキノコ、Strophariaceae 属のもの、Psilocybe 属のものの成分で、1958年サンドの研究室で結晶として分離されたものである。同型の幻覚剤としては、Dimethyltryptamine (DMT), Diethyltryptamine (DET) があり、これらはシリカゲル G のプレートを用い、25%アンモニア・エタノール (1+3) を溶媒として展開し、40%ホルムアルデヒド・25%塩酸・エタノール (10+10+20) を噴霧して紫外線下でそれぞれの蛍光を観察することにより確認される²⁶²⁾。0.4 μ g まで検出可能である。また、P-Dimethylaminobenzaldehyde 試薬でも発色するが、LSD の場合よりも赤色をおびた色になる。また、紫外吸収スペクトルや赤外吸収スペクトル²⁶²⁾。マススペクトル²⁶⁷⁾ による確認法についても検討されつつある。

Mescaline は中南米産の Anhalonium williamsii あるいは Lophophora Williamsii なるサボテン中に含有されるアルカロイド成分の 1 つで、同様な幻覚作用を有するものである。同型のものでは、Dimethoxy-Methylphenylisopropylamine (STP) があり、これらもその特異な紫外部吸収、赤外吸収スペクトル²⁶²⁾、マススペクトル²⁶⁷⁾ により確認される。また、これらはアンモニアの存在下でホルマリンと縮合せしめた後、塩酸と加熱することにより特異な緑色蛍光を発するので、本法を応用して定量することも可能である²⁶⁹⁾。

文 献

- 246) A. H. Beckett, N. H. Choulis : J. Pharm. Pharmacol. 15, Suppl., 236 (1963)
- 247) L. Kazyak, E. C. Knoblock : Anal. Chem. 35, 1448 (1963)
- 248) K. D. Parker, C. R. Fontan, P. L. Kirk : Anal. Chem. 34, 1345 (1962); 35, 356 (1963)
- 249) A. H. Beckett, M. Rowland : J. Pharm. Pharmacol. 16, Suppl., 27 (1964)
- 250) A. H. Beckett, M. Rowland : ibid. 17, 59 (1965)
- 251) A. H. Beckett, G. R. Wilkinson : ibid. 17, Suppl., 104-S (1965)
- 252) C. Milos : J. A. O. A. C. 43, 229 (1960)
- 253) D. Richter : Biochem. J. 32, 1763 (1938)
- 254) J. Axelrod : J. Pharmacol. 110, 315 (1954)
- 255) J. Axelrod : J. Biol. Chem. 214, 753 (1955)
- 256) P. J. Morgan : Analyst 84, 418 (1959)
- 257) P. J. Morgan : ibid. 86, 631 (1961)
- 258) 米田, 西本, 清水 : 科学と捜査 8, (1) 32 (1955)
- 259) 米田, 高野, 西本 : ibid. 8, (4) 22 (1955)
- 260) A. Hofmann : Die Mutterkoralkaloide, Ferdinand Enke-Verlag, 3 (1964)
- 261) L. A. Dal Cortivo, J. R. Broich, A. Dührberg, B. Newman : Anal. Chem. 38, 1959 (1966)
- 262) R. J. Martin, T. G. Alexander : J. A. O. A. C. 50, 1362 (1967)
- 263) R. J. Martin, T. G. Alexander : ibid. 51, 159 (1968)
- 264) M. A. Katz, G. Tadjer, W. A. Aufricht : J. Chromatog. 31, 545 (1967)
- 265) S. Udenfriend, D. E. Duggan, B. M. Vasta, B. B. Brodie : J. Pharmacol. Exptl. Therap. 120, 26 (1957)
- 266) D. Hale, C. Tayler : 私信
- 267) S. W. Bellman : J. A. O. A. C. 51, 164 (1968)
- 268) J. Look : J. Pharmaceut. Sciences 56, 1526 (1967)
- 269) N. Seiler, M. Wiechmann : Z. physiol. Chem. 337, 229 (1964)

英国シェフィールド大学留学記 (2)

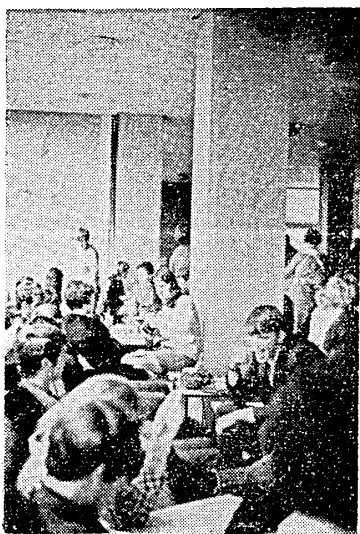
東京教育大学理学部化学科 薬学博士 渡 辺 素 子

“Stores” と呼ぶ所に薬品機具類がしまっており、午前午後2時間ずつ開く。コルベン、試薬……Barbaraが皆のその日の注文を集めてとって来てくれるが、もしそれが在庫になかったら万事休すである。普通の試薬でも発注後1ヶ月は最低かかるし、会社によってはそんな試薬をすっかりあきらめた3ヶ月後位にひよっこり到着する。さいそくとか文句はのれんに腕押と同じである。もっとも最後の頃は金融引締の影響か、コルベン10ケと頼んでも“3ケで間に合う筈”とかいって仕事をするにも何となくミミッチィ気分を味はった。

Barbara は忙しい。“シリカプレートを大急ぎ”、“この反応を頼む”。彼女は Org. Synth. 位の事はやってくれる。時には彼女にクロマトの番をさせて遊びに行くけしからん者もいる。部屋の整頓ににらみを効かせているのも彼女である。

10時半 Barbara がミルクを買ひに行き6人分のインスタントコーヒーを作る。特に忙しい人以外、コーヒー機のまわり集って、講師のいる時は最近の雑誌のトピック等、いなければいずこも変らぬ人の噂をサカナに、マグと呼ぶ大カップのコーヒーを30分位かけて楽しむのである。毎日コーヒー休みに同じ顔をみるのはいやだという連中の為には大きなティールームが別に有る。先日そこに“テクニシャンは30分以上コーヒー休みをとらぬこと”との張紙が出ていた。

昼休み、主婦の Barbara は一日分の買物をする為に街に飛出して行く。夕方帰る頃には店が全部閉っているからである。迎えに来た奥さんと共に講師は家に。共かせぎの Rex と martin はサンドイッチをほぼぼり我々は学生ユニオンの食堂に。この辺りではサンドイッチ一片しなくても昼食は dinner であり、夕食が tea である。



混雑する Coffee room

“teaにどうぞ”と招かれたらお茶しか出ないのか夕食もあるのか解らない。

英国は身分社会の国である。街では大学生は戦前の帝大生程の敬意を払われているが、学内では Staff の待遇との間にはぐっと差がある。トイレまで Staff 用、技術 Staff 用と札が下がる国故、食堂は勿論別。Staff 用食堂は椅子もよく、新聞、雑誌も豊富で行列がなく、それに何よりもえらい

人ばかりが来るからふんい気がよい(?)。食物は同じで値段は学生食堂より少々高いのだが、学生共は Ph. D. をとったその日から胸を張って Staff 食堂に入出入りする。人より偉くなって誰かに威張ってみたいという欲望を内的にも外的にも満してくれのが身分社会である。もっともここでは肩書が上る程仕事も生活も容易になる。

図書室の無料コピー、実験器具を洗って貰える等の特権は Post. Doc. 以上のみに与えられている。Staff には無料駐車場もあり車の貸出も便ぎが与えられる。ある時非常に不安定な物質を教授の名前で分析に出したら数時間後に結果が戻って来た。いくら“大至急”と大書きしても普通は2日はかかるのである。“Staff は生産する”という理由に基く由である。

保守的で変化を嫌う英国らしく、食堂は、こんだてが365日同じのみならず、味まで一分も変化しない。もっともこれは料理人の正確な腕によるのではなく、料理の大部分が工場の大量生産のカンズメに由来するからである。東南アジアの米食人種の留学生が多いため、コシヨーと、英国人好みに甘みを充分効かせた、口の中がくすぐったくなる様なカレーライスも連日献立に載っていた。英国人は甘好きで食後によくプティングと総称するミルクと砂糖のたっぷり効いたものと甘いお茶をのむ。これにはつき合いかねた。近頃では“slimming”という言葉が合言葉の様に流行っているが奇妙な事に“パンは太るが砂糖は大丈夫”と思っている人が多いのである。英国の食事はまずいというが、一週間も住むと食事に対する関心が不思議に消失し、食物が空気の如き存在になる。“美味しいものが食べたい”というのはやはり少し飢えている証拠だろう。

2時迄は誰も研究室にも教室にも戻らないので、ユニオンの中はコーヒー室も新聞室もロビーも大変な混雑である。土地の人々は背が低いが大学の人々は大きく、混んだロビー等では人間の林の中に迷ひ込んだ様な気分になる。一寸声をかければさっと道を開いてくれるが、その度に“どこから声がしたのかな”という風に見るのであまり良い気分ではない。

2時 Barbara が“今日の肉は安かった”等といいつつ帰ってくる。午後が静かに不思議な位平あんな無事に過ぎていく。お茶がすみ、器具洗のおばさんが廻って来かけ、時計の針が進む。これで気温が5°C高かったら桃源境である。窓の下で近所の子が2、3人“1ペニーくれ”と通行人にせがんでいる。素適なミニ・スカートが実験室の連中を窓ぎわに吸いつける。着ぶくれたおばさんが風の中を泳ぐ様に急いでいく。霧の深い時は窓辺に立つと深山の崖に立った様な気分悪さを覚え、晴れた夕方は遠くの丘陵の斜面に黄色い電燈が美しい。

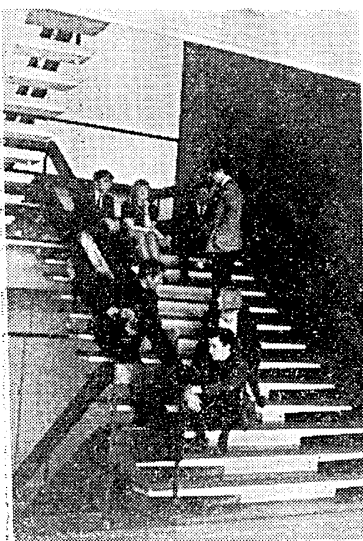
活発とは云いかねるゼミは週一回、出席率は講師にも

よるが、“今日は Prof. は出ない”という噂も相当影響する。こんな時、予定の変った教授がふらりと出て来る事が有る。大げさに目をむいた彼は出て行って研究室を一巡、数分後再びゼミ室に戻って来た時には大てい後に頭をかきかき1人2人の学生が続いている。時には Ollis も研究室を廻る。“Hello, Keith, How are you? Any thing new?” Keith はにやりとし、少々固くなって、“Nop!” “Very good”, それでおしまい。仕事の発展が特でない時、教授とこんな風にも言葉を交すのは一ヶ月一度もあろうか。英国の水準よりすれば Ollis は平民的だがそれでも教授は雲の上、異なる社会に属する人間で、学生と一しょに一杯なんて事は夢想だに出来ない。

5時、“Good night, good night”の声が一しきり廊下に響き、一様にスカーフを被った掃除のおばさんとテクニシャンが帰って行く。夏は夜11時でもまだ空は青いから5時は Good night とは云っても真昼間である。講師も Rox も Martin も帰る。Tea の時間は神聖な犯すべからざる時間で決して遅刻は許されない。のんびりした英国の田舎町で、誰もが急ぐ唯一の時間である。路は車で一ぱい、普段は交叉点でしか鳴らぬ急救車のサイレンもブーカブーカと鳴りつけである。歩行者優先もこの時間はあまりあてにならない。大学の中は空っぽ、我々は再びユニオンの食堂に。30分もかかる長い長い行列に文句も言はず立っているのはさすがに英国人である。行列の原因は会計係り。例えば、ごく普通の夕食として一人が次の如く自分の盆にとり、1ポンド紙幣を出したとする。

ミートパイ	1 シリング	11 ペンス
ジャガイモ		8 ペンス
キャベツ		9 ペンス
プティング	1 シリング	4 ペンス
お茶		4 1/2 ペンス

会計係は1ポンドからこの合計を引いておつりを7種の貨幣と1種の紙幣から選ばねばならぬ。馴ればむづかしいが簡単ではない。貨幣には2つで1/4ポンドになる2シリング6ペンスなんてものである。



昼休みの学生食堂
(部屋にあふれた学生は階段にまでたむろする)

あわただしさのない夕方の食堂は社交場でもある。卒業後の数年を自国で研究、教育にたずさわってから来た外国人留学生にとっては、20~24才の英国人大学院生よりも、年令的にも留学生同志の方が話が合い、親しみやすい。大英帝国に気兼ねせず政治も話題に出来る。様々な国の若い大学の先生達と語

った夕食後の一時は今は楽しい思い出である。ユニオンには無料の風呂ありシャワーあり(アパートでは大てい25~50円入れないと湯が出ない)、オートマットの洗濯機、娯楽設備、バー、新聞室(朝刊は買えば25円、)週二回はダンスパーティーもあり、それに何よりここに居れば下宿の光熱費が節約出来る。彼らは本当に計算高いから、ユニオンは家や図書室に帰って勉強する予定のない学生達で遅く迄ごった返す。

夕食後何人かは研究室に戻ってくる。街は明るく、家は近いから帰途の心配なく、気がむけば夜中まで落着いて勉強出来る。図書室には講師の人達が深夜まで居たし、昼雑用の多い Ollis 教授もよく夜の一時二時迄、土・日の夕方などは秘書の用意したパンとコーヒーを夕食代りに、夜遅く迄勉強していた。こんな日がつづくといつも一緒に深夜まで働く秘書の細い体は気になる位ますます細くなる。しかし Ollis 教授の巨体はびくともしない。大したものである。仕事について教授と discussion をするのは大てい夕食後の時間であった。もっとも研究室に戻ってくる者の中にはユニオンはうるさい家に帰っても仕方がないという連中もいる。だから夜の研究室にはチェスを囲む者あり、小説を読む者ありである。

11時、ユニオンも飲み店もしまり、TV も終り、Fish & Chips の店の明りが酔っぱらいの足をとめる。人通りも絶えた道には黄色い街燈の下を通る特徴あるパトロール警官の姿のみ。week day の間は夜は早い。しずかに夜はふけてゆき、満ち足りた人々の住む平和な田舎町の一日が終る。

編集後記

有極性自然観の執筆者、山形大学の中沢先生から、編集子宛に次のような私信がありました。

……実はこの論評は十年ほど前から考えておりましたもので、いずれは全国のあちこちから反応があると思います。さて目下スギナの胞子に含まれているフラボノイドの一種ゴッピントリンの生体実験に熱中しております。おもしろいことに、他の動植物には25ppmくらいの濃度で生育の阻害作用を示すにもかかわらず、もともとこの物質を含有するスギナは非常に抵抗性が大きく150ppmくらいで、ようやく阻害を受けることがわかりました。もっともこの物質を抽出したのは私でなく、静岡大学農学部の中林敬郎先生です。……

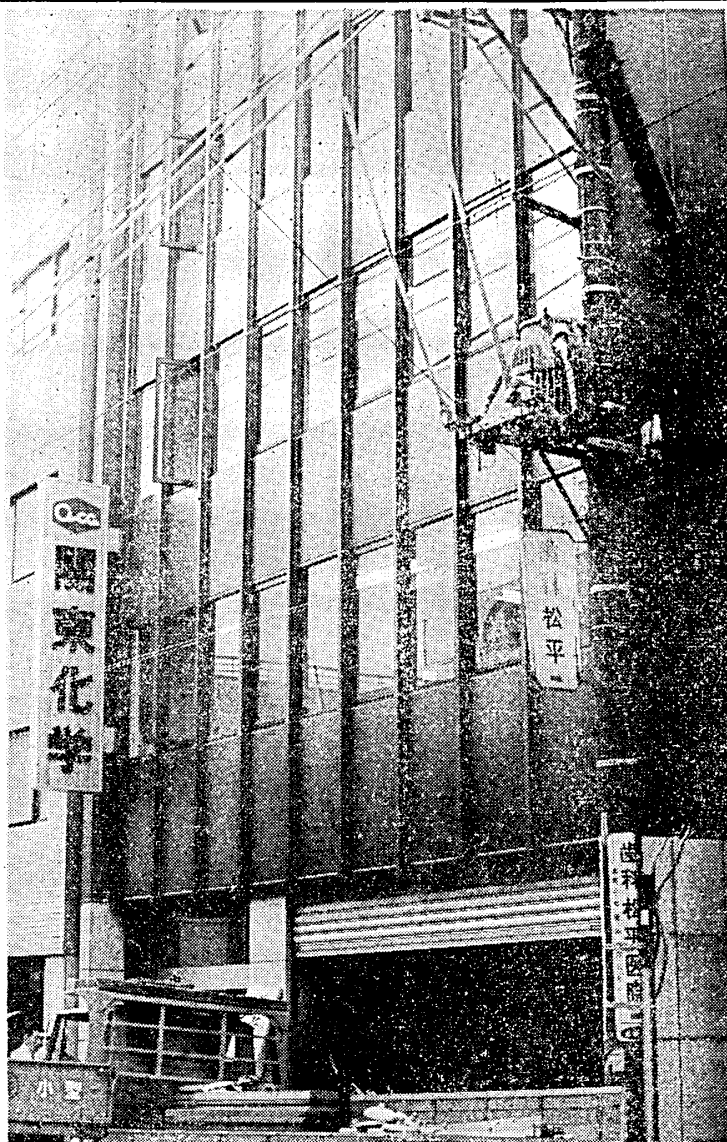
中沢先生は5月にはフークスの研究で北海道に、8月は国際遺伝学界(東京プリンスホテル)、10月は広島遺伝学会、11月は熊本の植物学会、それから10月中旬には、京都大学へ非常勤で集中講義などご多忙のようです。

丹羽口博士の犯罪と分析化学前号(1968 No. 2)の文献は259番まで引用されているのに245番と14の文献が脱落したので本号にはその分を追記しました。ここに追補してお詫び申し上げます。

(稲垣)

▷ 本社新社屋完成 ▷

本年の本誌第1号でご案内申し上げていました本社新社屋が6月14日完成し、落成披露が、お得意先三百余名のご来場いただき、盛大に行なわれました。営業部をはじめとして、本社全員6月20日に仮事務所より移転6月21日より新本社において業務を開始いたしました。なお電話番号(大代表)本社住所は変更ございません。又郵便番号制度実施にともない、当社の郵便番号は**103**となります。



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) 1 7 5 1 (大代表)
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
湘南出張所	埼玉県草加市稲荷町2048番地 電話 草加(2) 4177~9
京浜出張所	平塚市八幡下高間1300番地 電話 平塚(21) 2051・2052
札幌出張所	横浜市鶴見区駒岡町四ッ田742番地 電話 鶴見(581) 3386 (代表)
九州出張所	札幌市北九条東1丁目 電話 札幌(73) 6181 (代表)
国分寺営業所	北九州市戸畑区天神2丁目2番14号 電話 戸畑(88) 3961・3962
京葉営業所	東京都国分寺市東元町3丁目4番19号 電話 国分寺(21) 3489・1935
大宮営業所	千葉市今井町2丁目14番13号 電話 千葉(61) 1303・1304
三島営業所	大宮市大和田町2丁目1437番地 電話 大宮(41) 9260
仙台営業所	静岡県三島市中央町4番6号 電話 三島(75) 4422
大阪関東化学株式会社	仙台市鉤取字薬師堂52番地 電話 仙台(48) 2235
	大阪市東区瓦町3丁目1番地 電話 大阪(231) 1672~4241