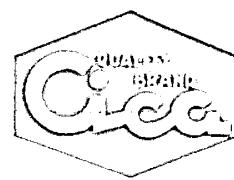


昭和四十八年十月一日
発行



1973 No. 4

(通巻第 70 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(XXXX).....	東北大学名誉教授 理学博士	加藤 多喜雄.....	1206
茨城大学教授 理学博士	茨城大学理学部教授 理学博士	武井 信典.....	
ドイツの秋を行く.....	山形大学理学部教授 理学博士	中沢 信午.....	1203
生物学教室 教授	生物学生物学教室 教授		
脂酸糖質の栄養生化学的意義(II).....	星葉科大学前教授 葉学博士	涌井 裕次郎.....	1211
幻覚剤について(III).....	科学警察研究所 化学研究室 研究長	丹羽 口徹吉.....	1214
米国エール大学留学記.....	東北大学薬学部 薬品製造学教室	梶原 正宏.....	1217
編集後記(1973年No.1~3までの索引).....			1220

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学隨説 (XXXX)

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

前回の本隨説において、ジチゾンの示す金属イオンとの特異な反応として、Se(IV), Te(IV)との反応についての報告を紹介した。本項では引き続いて特異な反応としてPd(II)との反応について記すこととする。

ジチゾンのPdとの反応については成書¹⁾には、enol型錯体? : 酸性で生成し、クロロホルムおよび四塩化炭素溶液はそれぞれ褐色赤色および暗紫色で、四塩化炭素に対する溶解度は低い。また錯体生成速度は遅い。Keto型錯体: クロロホルム溶液は緑褐色を呈し、enol型錯体溶液にジチゾンを加えると得られ、6N NaOHあるいは6N H₂SO₄水溶液に対しても安定である。

と記されているが、これまで、他の金属イオンとの反応に比し、余り詳しいことの判っていない系の一つである。しかし最近の Minczewski 等²⁾による Pd(II) のジチゾンとの反応についての報告を見るとかなり変わった点が受けられる。まず Minczewski 等によれば Pd(II) は酸性において用いたジチゾンの量により 1:2 錯体 (Pd(HDz)₂) あるいは 1:1 錯体 (PdDz) を生成する。1:1 錯体は pH 1 以下でジチゾンに対し Pd(II) を 10 倍量以上用いると得られ、pH 1 以上、あるいは Pd(II) の過剰量が少ないとときは 1:2 錯体も生成する。この錯体は四塩化炭素には不溶で、クロロホルム溶液の極大吸収波長は、485 nm、この波長におけるモル吸光係数は 26,000 である。また、この錯体溶液を濃アノニア水と振ると錯体は水相に移り、水溶液の極大吸収波長は 507 nm、この波長におけるモル吸光係数は 29,700 である。ジチゾンの水溶性錯体は非常に珍らしいが、この錯体が NaOH 水溶液と振っては得られないこと、および錯体が水相で負の電荷を持つことから Minczewski 等はその組成を [PdDz(NH₃)₂(OH)₂]²⁻ と推定しているが、このような組成を与えた理由は明らかではない。次に 1:2 錯体は pH 3 以下で Pd(II) に対し 2 倍量以上のジチゾン四塩化炭素溶液を用いるときに得られ、この溶液は 450 nm, 640 nm で極大吸収を示し、各波長におけるモル吸光係数はそれぞれ 42,500 および 33,000 で、この反応は微量 Pd(II) の定量に充分に用い得る。しかしこの反応の速度は若干遅いとしている。また、水相における Pd(II) の I⁻ あるいは SCN⁻との錯生成を利用して求めた 1:2 錯体の四塩化炭素溶液の不安定度定数は $PK = 42.5 \pm 0.3$ で、錯体が非常に安定であることを示している。さらにこの錯体の四塩化炭素溶液を 2N 以上のアノニア水、あるいは 0.1N 以上の NaOH 水溶液と振ると錯体は水相に移って青色を呈するが、クロロホルム溶液を用いるときはこのような反応の起らないことを認め、水相における錯体が負の電

荷を持つことからその組成を $[Pd(HDz)_2(OH)_2]^{2-}$ と推定しているが、この場合もこうした組成を与えた理由は明らかではない。このような Pd(II) が pH の低い領域でいわゆる enol 型錯体をつくること、および、水溶性の enol 型、Keto 型錯体をつくるのは他の金属には見られない特異な反応と思われる。

次に、金属キレート抽出系における中性配位子の配位、および、これに基づく協同効果は β -ジケトン、オキシン等を用いる抽出系で数多く見出されており、現在では特に珍らしい反応とは考えられないが、ジチゾンを用いる抽出系ではこの効果は検討されていなかった。しかし、最近、Mn²⁺^{3) 4)}, Co²⁺, Ni²⁺^{5) 6)} のジチゾンによる抽出系においてピリジンのような塩基が協同効果を示すことが認められ、分析への応用も検討されている。ジチゾンを用いる抽出系における協同効果は現在の段階では目新しい反応と思われる所以、ここでは主として Ni²⁺ の抽出系についての報告を紹介することにする。

まず赤岩等³⁾によれば Ni²⁺ および Co²⁺ のジチゾン四塩化炭素溶液による抽出速度は非常に遅く、定量分析への利用を困難としているが、この反応系にピリジンを加えると反応は非常に早くなり、ピリジンが存在しない場合とほぼ同じ pH 領域で極めて短時間内に定量的に抽出されるようになる。そして Ni²⁺ 錯体溶液の吸収スペクトルはピリジンが存在しないときと得られるいわゆる Keto 型、enol 型錯体溶液の極めて複雑な吸収スペクトルとは異なり、540 nm 附近に只一の極大吸収を示すようになる。このとき抽出される錯体には Ni(HDz)₂ が含まれるとしているが、ピリジン添加の効果はピリジン濃度の増加に伴なって、Ni²⁺ 錯体の抽出速度が増すとともに、Ni(Pyridine)_x²⁺ 錯体の生成がジチゾンによる Ni²⁺ の抽出の律速段階を促進するとしており、ジチゾン錯体の中にピリジンがどのように含まれるかについては検討していない。

一方、Math, Freiser⁶⁾ は S, N を配位原子とする配位子であるジチゾンおよびその誘導体、および 8-メルカプトキノリンの Ni²⁺ 錯体と、ピリジン、1,-10-フェナントロリン等の含窒素環状塩基のクロロホルム溶媒中における反応を検討している。そして例えば、ジチゾンの Ni²⁺ 錯体 (Ni(HDz)₂) がクロロホルム溶媒系で 340, 475, 565 および 675 nm の 4 点で極大吸収を示すのに対し、ピリジン等の N-塩基が加わると 520 ~ 535 nm にダーコの吸収を示すようになり、このような変化は他の配位子の場合も全く同様であることを認めており、そしてこのような変化はクロロホルム溶媒における

$NiL_2 + nB \xrightleftharpoons{K_{AD}} NiL_2 \cdot nB$

によるもので、 $xNiL_2 \cdot nB$, $(NiL_2 \cdot nB)_x$ のような重合錯体の生成によるものではなく、また n の値は N-塩基が一座配位子か、二座配位子であるかには無関係に 1 であることを溶液の吸光度測定から認めている。そしてさらに各 Ni^{2+} 錯体の N- 塩基との adduct 生成反応の平衡定数 K_{AD} を求め、それが塩基の塩基度の増加とともに増加することを認めており、表にその一部を示す。

Adduct Formation Equilibrium Constant
(solvent: $CHCl_3$)

Base	K_b	$\log K_{AD}$	Ni-dithizonate	Ni-8-mercaptopquinolate
pyridine	2.3×10^{-9}	1.08	-0.54	
2-picoline	3×10^{-8}	-0.42	very weak	
3-picoline	1×10^{-8}	1.32	-0.44	
4-picoline	1×10^{-8}	1.45	-0.16	
2,6-lutidine		-0.60	very weak	
α, α' -dipyridyl	4.5×10^{-5}	4.63	2.35	
1,10-phenanthroline	1.1×10^{-5}	5.96	3.97	
5-nitro-1,10-phenanthroline	2.7×10^{-4}	4.65	—	
ethylenediamine	3.4×10^{-4}	3.86	3.38	

この中、2-ピコリン、2,6-ルチジンが異常な挙動を示すのはメチル基による立体障害に基づくとし、また、ピリジン等1座配位子が配位するときの Ni^{2+} の配位数は5、1, 10-フェナントロリン等2座配位子が配位するときは Ni^{2+} は配位数6をとるとしている。そしてさらに著者等は吸収スペクトルの変化についても種々論じているが省略する。

以上ジチゾン抽出系における adduct 生成反応の一部について紹介したが、この方面の研究はまだ少なく、これからも色々と興味ある結果が報告されるものと期待される。

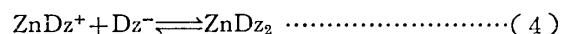
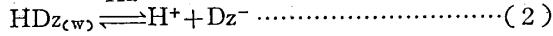
ジチゾン錯体の抽出反応速度

ジチゾンと金属イオンの反応については平衡論的な扱いをしたもののが大部分で、抽出反応速度、反応機構について定量的な扱いをしている報告は極めて少ない。これはジチゾンによる抽出反応が一般には極めて早く、実験が難かしいことがその原因の一つと思われる。こうした中で Freiser 等はジチゾンおよびその誘導体による金属イオンの抽出速度および反応機構についてまとまった報告をしているので、この方面における研究成果の一つとして簡単に紹介する。まず Freiser 等⁹⁾ は Zn^{2+} のジチゾン溶液による抽出反応速度が水相における Zn^{2+} 濃度、有機相のジチゾン濃度に比例し、水相の H^+ 濃度に逆比例することから

$$K_{Dr}^{-1}$$



$$Ka$$



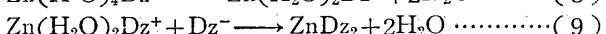
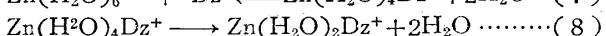
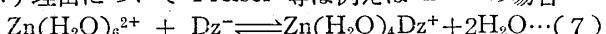
の中、(4)の段階が律速段階であるとした。そしてさらに Freiser 等⁹⁾ は

$$\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = k' \frac{[Zn^{2+}][HDz]_0}{[H^+]} = k[Zn^{2+}][Dz^-] \\ = k \frac{Ka}{K_{Dr}} \cdot \frac{[Zn^{2+}][HDz]_0}{[H^+]} \quad (6)$$

を導き、ジチゾンおよびその誘導体の水、有機相間の分配係数 K_{Dr} を求め、これから Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} について k を求めた。その結果を次に示す。

Metal ion	k ($M^{-1} \text{ min}^{-1}$)	HDz ₂	o-methyl deriv.	α -naphthyl deriv.
Cd^{2+}	10^9			$> 10^{10}$
Zn^{2+}	3.7×10^8	4.5×10^8		5.8×10^9
Co^{2+}	5.2×10^6			4.8×10^3
Ni^{2+}	8.0×10^4	3.1×10^5		7.6×10^6

誘導体の方が母体であるジチゾンより大きな速度定数を示す理由について Freiser 等は例えれば Zn^{2+} の場合



で示される過程の中で、(8)の段階を大きな配位子ジチゾン誘導体が促進するものとした。そして金属イオンによる速度定数の相違は配位している水分子のそれ易さの違いによるとしている。上に示したように(8)の段階が律速段階で、大きな配位子程この段階を促進するとすれば、電子放出性が吸引性、したがってジチゾン錯体の安定度を増すか、あるいは減少するかには無関係にジチゾンに何等かの基を導入すれば k の値は大きくなることが期待されるが、Freiser 等⁹⁾ はこの点についてもジチゾンのハロゲン、メチル、メトキシ誘導体について検討し、これを確かめている。またさらに、水相における金属イオンが水分子ではなく、他の配位子を配位していればこれに伴って k の値も変るはずであるが、この点についても、 Ni^{2+} , Zn^{2+} - ジチゾン系について酢酸、チオシアニン酸、シュウ酸等の配位子を用いて検討し、水相の組成を変るだけで抽出速度をかなり変え得ることを認め、分析化学への応用性についても述べている¹⁰⁾。

以上ジチゾンによる抽出系の反応速度について、Freiser 等の報告だけを紹介した。先に述べた、 Ni^{2+} , Co^{2+} 等の抽出反応の異常性等に関連し、この方面的研究の重要性も増してくるものと思われる。

文 献

- E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" P. 92 (1959) Interscience Publishers.
- J. Minczewski, M. Krasieka, Z. Marczenko: Chem. Anal. 15, 43 (1970)
- H. Akaiwa, H. Kawamoto: Anal. chim. Acta 40, 407 (1968)
- Z. Marczenko, M. Mojski: ibid 54, 469 (1971)
- 赤岩, 川本, 原, 日化. 90, 186 (1969)
- K.S. Math, H. Freiser: Anal. Chem., 41, 1682 (1969)
- C.B. Honaker, H. Freiser: J. Phys. Chem., 66, 127 (1962)
- B. E. McClellan, H. Freiser: Anal. Chem., 36, 2262 (1964)
- T. S. Oh, H. Freiser: ibid., 39, 295 (1967)
- P. R. Subbaraman, S. M. Cordes, H. Freiser: ibid., 41, 1878 (1969)

ド イ ツ の 秋 を 行 く

山形大学理学部
生物学教室教授 理学博士 中 沢 信 一 午

ミュンヘン

雪にかがやくチロルの山々を見ながら、インスブルック駅のレストランで昼食をとり、9月22日12時発TEEレンブラント号に乗りこんだ。TEEはヨーロッパ各国を結ぶ国際特急列車 Trans-Europ Express にほかならない。クフシュタインを通過したところで、いつのまにか国境をこえてドイツに入ったが、車内では何の検査もなく、警官のような男が一人、廊下を静かに歩いていただけである。要するにオーストリアとドイツとの間はこれだけ親密なのだ、と感じた。

ミュンヘンには14時に到着した。駅の構内は東京なみの混雑である。もはやオーストリアのような牧歌的情緒はまったくない。ちょうどオリンピックの直後のせいか、黒人、黄人、インド人、ヒッピー、旅行団などが、つぎつぎと右往左往していた。が、やはりビールの都にふさわしく、駅のロビーには大きなたるをいくつもならべ、ジョッキ・ビールを売っている。

この日はちょうど北部のハノーバーで、ドイツ植物学会大会が開催されていて、大学の教室はがら空きなので、私はミュンヘン大学を訪問せず、植物園だけを見ることとした。

駅前通りをすこし行くとカルルス広場がある。その正面の優雅な門をくぐると、市庁舎前に出る。ヨーロッパではどこへ行っても、市庁舎前は広場で、そこに市場がある。ミュンヘンも例外ではなく、この広場すなわちMarktplatz では、大道商人が弁舌をふるい、花屋、ア



ミュンヘンのカルルス広場

イスクリーム屋、野外レストランなどが石だたみの上に店を出し、いつもにぎわっている。市庁舎は古典的な、ゴシック式とバロック式を混合したような建物で、その裏手には独特の形の二つの塔がそびえ立つフラウエン教会が見える。市街地図によると、駅の近くに植物園があることになっているが、行ってみると、これは植物庭園で、市民の休息所である。本当の植物園は駅の裏通りを走る電車で10分ほど行ったところの大学の植物学教室に付属してある。門を入ると左手に草花を植えた広大な園芸植物庭園があるが、私にはそれほど興味がわからない。その奥にあるマンモス温室も、日本の大学のに比すれば、はるかに大規模であるが、それほどおどろくものはない。最も面白いのは植物園の中央にあるロック・ガーデンではなかろうか。世界の高山植物をあつめて、地域別に植え、その丘の岩石のあいだを上ったり下ったりして小道がつづく。いくら見てもきりがない。ちょうど中年のドイツ婦人が二人、何やら熱心に高山植物を見歩いていた。植物園の規模は札幌のそれよりやや大きいであろう。植物学教室はその入口近くにあり、そこには有名な形態学者 Goebel を記念する会堂が立っている。

24日の朝早く、中央駅25番線から Marianne Ach 娘に見送られて IC 特急ハンブルク行に乗りこんだ。マリアンネ・アッハ娘はさきにプラハへ來ていた旅行者で、ミュンヘンに来たらぜひ電話してくれといっていたのを思い出し、出発1時間前に電話したところ、いそいで見送りに来てくれたのである。小学校の先生である。

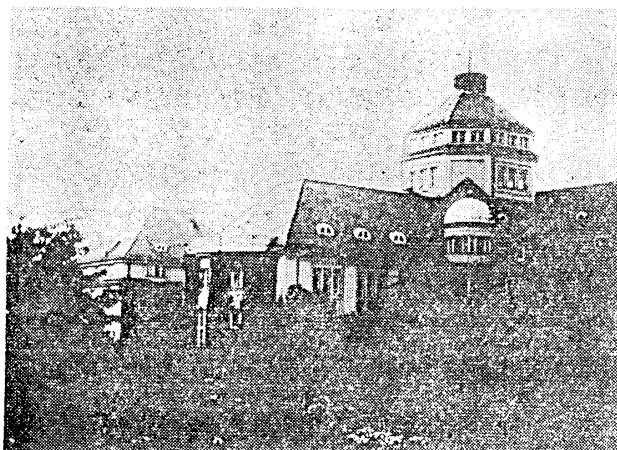
やがて、マイン河のほとりにつづくぶどう園や、点在する農家、牧場などを見ながら、東ドイツ国境すれすれのところを通り、13時半にゲッティンゲンへ着いた。

ゲッティンゲン

何と静かなところであろうか。石造の駅舎、そのとなりの郵便局、その前の広場の向うに小高い樹林があり、ここは古い城壁の名残りである。駅の市内案内板には、ゲッティンゲン大学の何教室がどこにあるといった一覧表だけしかない。樹林のそばの地下道をぬけると、ようやくそこに石造のホテルがあった。その名を Gebhards という。さっそく2階の119号室へ予約し、それから市街へ出てみる。自動車がほとんど通らないのは日曜日のせいか。大部分の店も休んでいる。日本で見た案内書では

ゲッティンゲンは古い建築でいっぱいだということだったが、実際に来てみるとそれはあまり目立たない。駅前のゲーテ通り、そのつづきのプリンツェン通り、直交するウェンダー通りなどには日本で見るようなモダン建築はほとんどないが、またそれほど古いのもない。ただわき道へ入ると15世紀ごろの家がいくつか見られる。城壁の北端に位置する植物学教室の位置を確かめて、私はホテルへもどった。

翌日の朝、さっそく教室へ行くと、待ってましたとばかり Graebe 博士が出てきて私を案内してくれた。かれは大の日本好きである。この教室の建築は古く、しかし人材も設備もそろっていて、実に研究の殿堂である。教室の名称は Botanische Anstalten で、3部門に分かれている。第1は Piersen 教授を中心とする植物生理学、第2は Ellenberg 教授の植物地理学(生態学)、第3は Jacobi 教授を中心とする生化学である。そのほか特に藻類研究室とアイソトープ研究室が別に付属している。第1の部門は教授のほかに助教授7名、助手15名、実験補助員数名をもち、他の部門についても同様に多くの人員を容している。ここで私が最も感心したのは、大学の実験室ではたらく実験補助員を養成する施設があることである。自然科学系のそうした人材の養成所は、たしかに有用であろう。



ミュンヘン大学植物学教室

夕食は Graebe 博士の家へ招かれた。夫人と中学生の令嬢と、小学生の子息と、いずれも東洋好みで、マージャン・セットを持っていた。しかし遊び方は知らないらしかった。

9月26日、ホテルでパンとコーヒーの朝食をとり、また灰色の石造の駅へやってきた。深い霧が立ちこめている。リンデンの樹々の葉はもう散りそめている。ドイツは秋であった。霧がようやくうすらぎ、朝日の光がそぞろく、ミュンヘン行きの列車が来た。私はそれに乗る。ヴュルツブルクで乗りかえ、シュトットガルトでも

う一度乗りかえ、めざすチュビンゲンへ着いたのは夕方5時を過ぎていた。さっそくタクシーをひろい“Morgenstelle”と行きさきを告げるや、丘の方へ向かって、一路ハイウェイを走りだした。

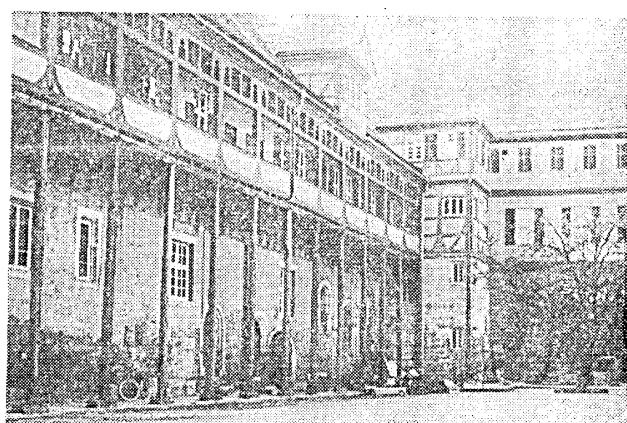
チュビンゲンの数日

丘の上のモルゲンシュテーレというところには、新しく化学教室と植物学教室ができていた。4階建ての教室の大きなドアをおして入り、さて Bünning 大先生の部屋はと見まわしていると、インド人の留学生が通りかかったのでたずねると「お待ちしておりました」といって案内してくれた。

Erwin Bünning 教授はドイツ植物学界の大指導者で、実はすでに教授の職を引退したのだが、まだ研究室を借りて研究を続行し、後輩を指導しつつある。かれは私を駅へ出迎えなかったことを深く陳謝していたが、私がそんなことかまわないというと、恐縮していた。

私は教室玄関のかぎと、それに私の寝室、洗面所、ふろ場などのかぎを渡された。見はらしのよい寝室があてがわれた。Dr. Harada (原田市太郎教授・北大) もここに住んでいました、ということだった。教室内の各研究室などは、夜中でも、人がいなくても開けっぱなしである。

ここでの研究テーマについては日本の大学と大差がない。しかし実験設備については格段の差があり、日本の貧弱さがはづかしかった。環境制御をしている植物培養室などはどのくらいあるかわからない。Bünning 教授にきいてみると、部屋の数などは知らない、それは事務官の知っていることだろうという。屋上にはまた温室がならび、実験植物のカラシコエ (*Kalanchoe*) が赤い花をつけていた。私たちは数名あつまって、毎日のように細胞の Polarität (極性) をテーマに討論会をひらいた。まず私が1時間ほど話題提供し、Bentrup 博士を中心とする研究者たちが、つぎつぎに重要な論点を示して、



チュビンゲン城内の Hoppe-Seyler 化学研究室

考え方や今後の進み方などを話しあった。なかの一人 Novak 博士は化学教室の人で、もともとチェコからドイツへ逃げてきたという。かれのアパートへ案内されたが、そこにはプラハの画や写真集などが飾られ、故国をなつかしんでいた。かれはものすごい熱心家で、私がチュービングンを去る朝は7時に私の寝室のドアをたたき、Bentrup 博士の研究室へ行って、コーヒーをわかしながら、最後の論議をいどんできた。

滞在中に教室のピクニックがあった。朝8時に参加者約50名が、連れ立って近くの山村プロンドルフの森林を歩き、その向うの街道にあるひなびたホテル・ヒルシで小食事をとった。この小食事を Frühschoppen (朝酒) といっていた。それからプロンドルフの山小屋へ到着し、ここでさっそく昼の料理を食べ、ワインを飲み、家族も合流して、子供たちのフットボールが見物された。そのあたりにはコルヒチンの原料となったイヌサフラン *Colchicum autumnale* の花が一面に咲いていた。

私がまだチュービングンの市街を見ていないというと、Bünning 教授はさっそく、ではいますぐ連れて行こうといって、かれのフォルクス・ワーゲンにのせて私を案内してくれた。運転しているかれは、たたいまビールを飲んだばかりである。体験が大きいからか、飲みなれているせいか、全然影響ないらしく正確に自動車を操っていました。

チュービングンの古い町の中に、大学の教室はあちこちに散らばって存在する。日本のように一つのキャンパスにおさまっているのではない。細い小路をのぼりつめると、市庁舎があり、そこに青空マーケットがある。それからまたすこし上ると、昔の城門があり、そのあたりから美しい古い町が見おろされる。城の中は静かに秋の日ざしをうけ、建物は大学の教室になっている。たとえば人類学教室が、どのくらい古いか知れないような姿で、そこに玄関をもっていた。またその向いには生化学者として有名な Felix Hoppe-Seyler の研究室がそのまま残されていた。その看板にはこう記してある。

Ehemaliges Schlosslaboratorium Arbeitsstätte von
Felix Hoppe-Seyler 1861-72 und Gustav Hübner
1872-85. Am 100-Geburtstag Hoppe-Seylers dem
26. Dez. 1925, Die Naturwissenschaftliche Fakultät

フライブルク — フランクフルト

その後でフライブルクへ行った。ここでの植物学教室は光生物学者 Hans Mohr 教授によって指導され、かれはチュービングン大学出身、Bünning の子弟である。フライブルクの教室はまた一段と大きく、行きとどいた設備をもっている。それから Heidelberg の教室と、そこから 2 キロの郊外にあるマクス・プランク植物遺伝研究所へ行ってみた。滞在中は後者の所長 Knapp 博士の好意により、同所の客室へ 3 泊させてもらった。この研究所はシュガービートの品種改良のための大農場をもち、そのほかコケの遺伝や葉緑体の DNA の研究など、よくやっていた。それからエアランゲンの植物生理学教室で、Haupt 教授が私の Polarität のゼミナールを開いてくれた。

10月9日、ドイツの最後の訪問地フランクフルトへ着いた。交通公社で予約してくれた駅前の Excelsior というホテルへ宿をとり、飛行機の予約を確認し、実際に飛行場に行き、それから市街へ出て、翌日訪問約束のゲーテ大学植物学教室の位置をたしかめに行った。

フランクフルトにはゲーテの生家があり、つづいてゲーテ博物館がある。そこにはゲーテの読んだ本、著書、ノートなどが陳列されていた。だが不思議にも、私がもっとも関心をもっている著書「植物変態論」はなかった。きいてみると、ここにそれはなく、おそらく東ドイツのワイマールの方のゲーテ館にならるだらうということであった。日本でその原本(1970年版)を読んだ私は、内心誇り高かった。この本は木村有香先生(東北大)の所蔵である。

ゲーテ広場からボッケンハイマー通りを左へ曲がり、しばらくすると右手にカエデとリンデンの並木がつづくジースマイア通りがある。そのさきに、左に大温室のあるパルメン・ガルテン(ヤシの木園)、そのつぎが大学の植物園、そして右に植物学・動物学教室がある。そのあたりのおびただしい落葉が舗装道路をうずめていた。

10月11日の朝、駅前を出たバスが、一路フランクフルト空港を目指して走るその中で、私はひとり、チェコスロバキアからオーストリアへ、それからドイツへと旅のできごとを思いうかべていた。あたりはもうすっかり秋深くなっていた。10時間後にはニューヨークへ着くはずである。

旅行出発にあたり関東化学安保五郎社長にお世話をになりました。お礼申し上げます。

EASTMAN ORGANIC CHEMICALS

カラーフィルムの KODAK 社の
有機試薬をお使い下さい

在庫豊富!!

輸入元 長瀬産業株式会社

販売元 関東化学株式会社

脂酸糖質の栄養生化学的意義 (II)

星葉科大学前教授 薬学博士 涌 井 裕 参

リンゴ酸

L-リンゴ酸はクエン酸、コハク酸のようにクエン酸サイクルの一環として存在し、それ故に生体内では速かに豊富に酸化変化される。また大量を投与すると(家兎6.8g, 犬3g, 各Pro kg)試験動物は僅か1~4% (使用量の)を尿中に排泄するに過ぎない。

栄養素としてのリンゴ酸の主源泉は果実または果汁でリンゴ果汁中には7g/Liのリンゴ酸を含む。その生理的作用はクエン酸に似ている。

人血及び人尿中の有機酸の含量

(NORDMANN, J., und R. NORDMANN: Advanc. clin. Chem. 4, 53, 1961)

Säure	Blut mg %	Tagesausscheidung mg im Harn
Citronensäure	1,54 ± 0,09	200 - 1000
α-Ketoglutarsäure	0,095 - 0,16	18,66 ± 4,41 Frauen
Bernsteinsäure	0,5 - 0,7	11,95 ± 2,52 Männer
Apfelsäure	0,24 - 0,75	2 - 12
Oxalessigsäure	0,38	
Brenztraubensäure	0,35 - 0,92	1,5 - 11,5
Acetessigsäure	0,3 - 0,4	1 - 4
Milchsäure (in Ruhe)	8 - 17	
β-Hydroxybuttersäure	0,3 - 0,9	bis 10
Oxalsäure	0,2	15 - 50
Glutarsäure		bis 2,5
Adipinsäure		1,3 - 2,5
Methylmalonsäure		2 - 4
Äthylmalonsäure		2 - 4
Methylbernsteinsäure		2 - 3
Furandicarbonsäure		5 - 10

尚各種脂肪系酸のクエン酸サイクル中における変化を参考に示すと図3のようである。

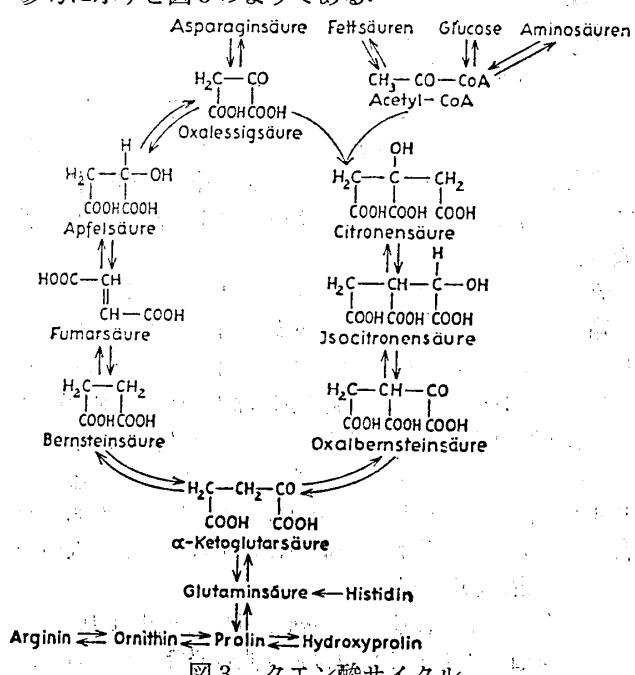
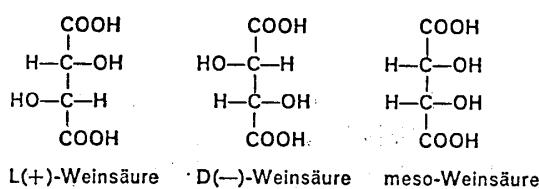


図3 クエン酸サイクル

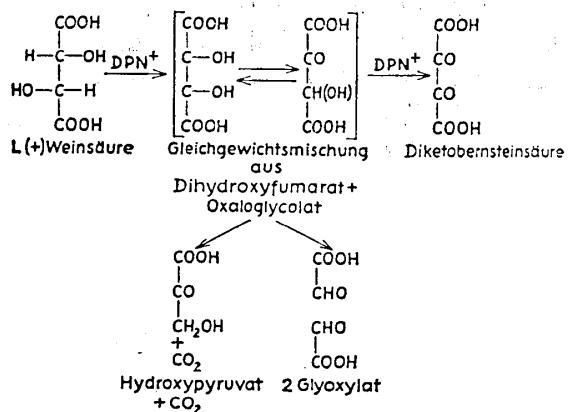
酒石酸

L(+)酒石酸は植物体のみこれを形成し、動物体はこれを利用するにかかわらず生成はできない。酒石酸は約20~30%腸から吸収される。ヒトは2~4gを摂取するとその11~24%は変化しないで尿中に排泄される。



L(+)酒石酸およびメゾ酒石酸は動物器管のミトコンドリアで次の過程を経て酸化される。

酒石酸の毒性は僅微で、ラットの飼料中に1.2%の酒石酸を加えてその生存状態を見るに、特別な症状は見られない。



Schema 10: Abbau der Weinsäure

図4 酒石酸の分解過程

総括

天然果汁中には大なり小なりのメタノールを含む。これは果殻中のペクチン質に因るものと考えられ、したがって果汁、果酒中には量の多少はあるがメタノールが存在する。かつて薬剤師国家試験に日本酒中メタノールの存在理由が出たことがあるが、それはそんな理由によると思われる。この処を活用して今騒がれている天然ジュースと人工品との判別の示標としてはどうだろうか。それとわかったら業者は直ぐメタノールを添加する。当然考えられることであるが、同時にガラクトロン酸の試験をする。ほんとうにやる気があるなればできることでもないであろう。考えて欲しいものである。あるいはやっているのかもしれないが。

クエン酸は非常に興味がある。血液や組織中また牛乳中の存在、体液のアチドージス、アルカロジスの関係、尿中のクエン酸の尿道中のCaの沈降防止作用、膀胱結石とクエン酸との関係、クエン酸とミネラールとの関係、血液凝固との関係など、考えるとクエン酸の生化学的意義は大きい。

次に糖について考えガラクトースとガム、蔗糖と心筋硬そくなどについて述べて見たいと思う。

糖質の栄養生化学

グルコース

グルコースはすでに知られているように細胞の物質代謝の基本的な重要物質で、その大部分は食物中のデンプンその他のポリサッカライド、二糖類などが消化器中で酵素により消化されて生成する。

グルコースは主として食物としてとられた糖類からえられ、果物から直接とられるがその量は少ない。グルコースは生体内で図5のような過程で代謝され、その際ピルビン酸を生成する。

正常な状態でのヒトの血中のピルビン酸の量は0.4~0.8mg%であるが、これは体調の関係で増加する。たとえば脚気患者では3mg以上、ラット、マウス、ウサギ、ハトは正常時平均1mg%である。チアミン欠乏の場合は5mg%となることもある。

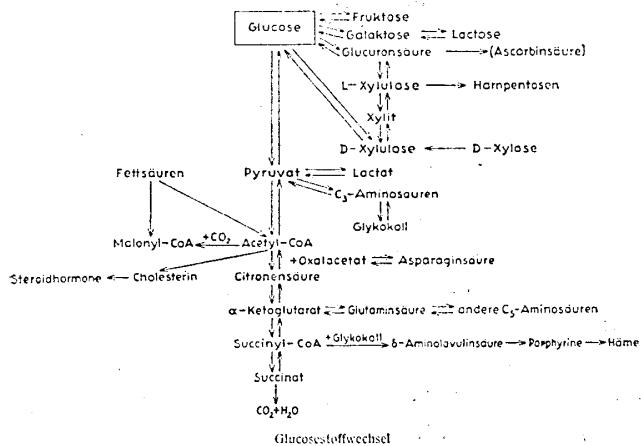


図 5

血中のピルビン酸は大部分他物と共に尿中に排出されるが、健康なヒトの尿中に排出される量は1日約40~100mgである。

動物組織中でのピルビン酸または α -ケトグルタル酸の酸化的脱炭酸反応は重要な反応であるがそれには次の四つのCoenzymが関与する。

1. Cocarboxylase

2. DPN

3. Coenzym A

4. Lipoinsäure (Liponsäure thioctansäure)

この反応は次の三段階に分れて行われる。

まず最初にピルビン酸が二つの部分に別れ、それがリポイン酸のS原子と結合してここに生成した中間成績体はさらにCoenzym Aにより、還元性リポイン酸とアセチルCoenzymとなり CO_2 を発生し、最後に還元性リポイン酸はDPNにより脱水素されてリポイン酸に復元する。その反応過程を図6に示す。

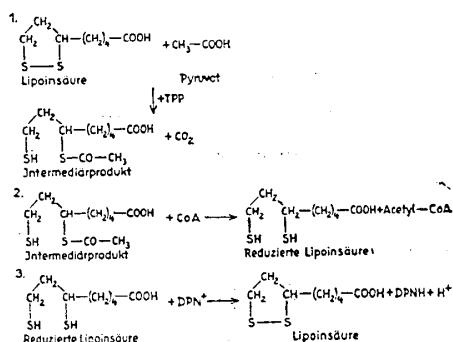
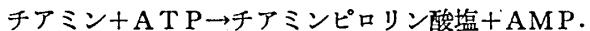


図 6

糖代謝時の傍生物であるピルビン酸はチアミンによって解体されるが、ここで生体中のチアミンについて触れておこう。

チアミンは腸から遊離の形で吸収される。食物中にはリノ酸塩として存在しこのものは腸で分解される。細胞は遊離のチアミンとしてとり、大部分はチアミンピロリン酸にエステル化される。最近ペーパークロマトグラフィーでの研究によれば、細胞中にはピロリン酸塩のかたわら少量のモノリノ酸塩およびトリリノ酸塩を検出している。チアミンピロリン酸の形成はチアミンキナーゼなる酵素による。チアミンピロリン酸は殊に肝細胞中でチアミン、ATP、チアミンキナーゼにより次式により形成される。



細胞はチアミンまたはTPPを血清Blutflüssigkeitとして含んでいる。最高の濃度は心筋肉で、300~350 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。肝臓脳は、150~250 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 筋肉中には120 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、血中には6~12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のチアミンを含み、其の主量は血液細胞中にある。赤血球中のチアミンの含量は約50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で白血球より4~5倍多い。一般に細胞中には全チアミンの90%を含み、チアミンはTPPの形で存在する。ヒト一人の全チアミン量は約25mgといわれる。

以上を通覧するに活動性の強く烈しいと思はれる心筋、肝臓脳中にチアミンの含量は他の器管よりはるかに

多いといはれ、その理由と関連し興味を引く、チアミンの役割は生体中ピルビン酸の分解その解素解消にある。チアミンの欠乏により炭水化物の代謝は不円

滑となり、体内血中のピルビン酸の増加、それが生体ならびに生体器管に種々なる症状（たとえば心筋、脳等の活動の障害など）を呈する根源となる。

EASTMAN KODAK 社製

薄層クロマトグラフィーシート (T.L.C. シート)

イーストマンクロマグラムシート® の諸要素

コード No.	吸着剤	蛍光指示薬 ※	バインダー	活性化	特性	応用	クロマトグラフの機構
6060	100μ 厚シリカゲル	含	ポリビニルアルコール	⊗ 吸着クロマトグラフに不要。	pH=中性 緩衝液、塩類及び油相により容易に前処理される。	活性化シート 比較的非極性の中性又は酸性有機化合物に使用。 非活性化シート 極性化合物に使用。	吸着並びに分配クロマトグラフィー。
6061	100μ 厚シリカゲル	不含	ポリビニルアルコール	⊗ 極非極性化合物の分離に要。	pH=塩基性 コーティングは中性又は酸性にし得る。箱に同封の指図書を見よ。	比較的非極性の塩基性有機化合物に使用。	吸着クロマトグラフィー。
6062	100μ 厚アルミナ	不含	ポリビニルアルコール	⊗ 極非極性化合物の分離に要。	pH=塩基性 コーティングは中性又は酸性にし得る。箱に同封の指図書を見よ。	比較的非極性の塩基性有機化合物に使用。	吸着クロマトグラフィー。
6063	100μ 厚アルミナ	含	ポリビニルアルコール	⊗ 極非極性化合物の分離に要。	pH=塩基性 コーティングは中性又は酸性にし得る。箱に同封の指図書を見よ。	比較的非極性の塩基性有機化合物に使用。	吸着クロマトグラフィー。
6064	160μ 厚セルローズ	不含	ナシ	不 要	pH=中性 ペーパークロマトより展開時間短かく溶解良好。本来各種不純物を含まず。	あらゆるタイプの極性化合物に使用。 ペーパークロマトグラフと直接置換可能。	分配クロマトグラフィー及び電気泳動。
6065	160μ 厚セルローズ	含	ナシ	不 要	pH=中性 ペーパークロマトより展開時間短かく溶解良好。本来各種不純物を含まず。	あらゆるタイプの極性化合物に使用。 ペーパークロマトグラフと直接置換可能。	分配クロマトグラフィー及び電気泳動。
6066	60μ 厚ポリアマイド	不含	ナシ	不 要	低分子量のアルコールを除き総ての溶媒使用可能。 紫外線による直接検査にはシートはアルコール蒸氣で浄化される。	或種の極性化合物の分離に対してはセルローズより良好。	分配クロマトグラフィー及び電気泳動。
6067	60μ 厚ポリカーボネイト	不含	ナシ	不 要	塩素化されたもの以外総ての溶媒が使用可能。塩素化された溶媒に浸してシートを浄化する。	ペーパークロマトグラフィーに用いられる溶媒に似た溶媒と共に使用する。	分配クロマトグラフィー及び電気泳動。

サイズ 20×20cm 1箱 20枚入

※蛍光指示薬は鉛・マンガン-活性化カルシウムシリケート。254 nm で蛍光を発し、365nm では発しない。蛍光は赤色である。

⊗高度に活性に富む層をつくるため100°Cで15分~30分間活性化する。吸着剤はフレキシブル（可撓）な200μ ミクロン厚のポリエチレン テトラフタレートの支持物に塗布されている。

◎総てのイーストマンクロマグラムシートはこれらの特徴をもっている。

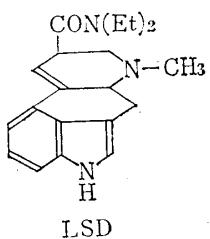
1. 薄い可撓なシートは展開後成分の分離された部位をシンチレーション計数を行なうため、また経済のため及びファイルして保管するため溶出に適した寸法に切ることができる。このように取扱うにも保存するにも容易且つ安全である。
2. コーティングは著しく均一で耐摩耗性である。
3. 昔から使われた硝子板やペーパークロマトの技術と両立する。
4. イーストマンクロマグラム展開装置 No. 6071(8×8吋シート) 或はイーストマンクロマグラム展開ジャー No. 6079 (3×3吋シート)との使用が最も便利である。

幻覚剤について(III)

科学警察研究所 医学博士 丹羽口徹吉
化学研究室長

II. インドールアミン誘導体

このグループに属する幻覚剤も植物中から発見されたものが多く、歴史は古い。また、植物成分としては珍しい磷酸エステルをもつインドールアミン psilocybin などもあげられる。このグループの化合物は、いずれもインドールの 3 位に側鎖を有し、その β 位にアミノ基をもつもので、この部位に着目した合成品も作られ、今日乱用の面で問題となっているものもある。Lysergic acid diethylamide (LSD) をはじめ、lysergic acid 誘導体も広義にはインドール誘導体の 1 つとみられる。そこ



で、化学構造上、そのインドール核に着目すると、ここで述べるインドールアミン誘導体と同様、3 位の側鎖の β 位に N を有しており、この点一連の化合物の特異な向精神作用と、化学構造との間に何らかの関連性があるのではないかと考えられる。さらにまた、必須アミノ酸の 1 つ tryptophan から誘導される 5-hydroxytryptamine (serotonin または 5-HT) と、向精神作用を有するインドールアミン誘導体との相関性についてもあらゆる分野で、種々の手法を用いて研究されており、幻覚作用の機構解明に努力が払われるようになってきた。

ここでは、最近特にアメリカで問題になっているインドールアミンについて概説することにする。

1. N, N-Dimethyltryptamine (DMT)

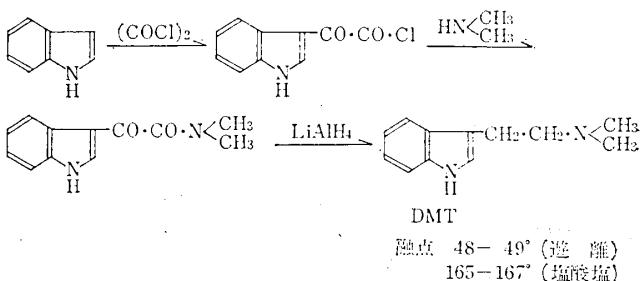
Peptadenia peregrina, P. macrocarpa などの植物に含まれる成分である。古くからこれらの植物種子を加工し、yopo あるいは cohoba と称し、中南米の土人の中で嗅たばことして使用してきたもので、記録の上では、1496年 Columbus の第2回目の旅行に参加した R. Pane の記述したものが最も古いと言われている。この植物は高さ 60 feet, 幹の径 2 feet に達する木で、緑色から黒色になる円板状の種子をつける。主に、ハイチ、ペルトリコ、ベネズエラ、ペルー、ブラジルなどに野生する木である。yopo と言うのは、この種子を粉末にして生石灰をまぜて作られたもので、コロンビヤ、ベネズエラの土民の間で広く用いられていたと述べられている⁴⁹。この yopo を嗅たばことして用いると、顔面や筋肉のふるえ、ひきつけをおこし、手足の運動を調

節することができなくなり、ついには気持ちがいじみた運動をし、無感覚になり、深い眠りに陥ると言うことである。昔は、戦場に出かける前の兵士にこれを服用させ、勇気づけたこともあったようである。

この種子中に含まれる化学的成分については、最初 1955 年 Fish らの報告がある^{50) 51)}。この報告の中では、種子から 5 種のインドール化合物が分離されており、DMT, bufotenine およびそれぞれの oxide が確認され、他に 1 つの未確認インドール化合物が分離された。また、種子のさやは DMT のみ含有されていることが明らかにされた。さらに、1957 年 Hochstein らは、Prestonia amazonicum と言う植物の葉にも DMT が含有されていることを報告している⁵²⁾。

(1) DMT の合成

DMT は、Speeter⁵³⁾ らの oxalyl chloride を用いる方法によって、インドールから合成された⁵⁴⁾。インドールの冷エーテル溶液に過剰の oxalyl chloride を加えて 1 時間後、dimethylamine の冷エーテル溶液を加えて混合、室温に保つ。沈澱をろ取、エーテル、水で洗滌後、ベンゼン-メタノール (1:1) から再結晶し、これを tetrahydrofuran に溶かし、LiAlH₄ の同溶液を加え数時間加熱、0° に冷却、水を加えて過剰の LiAlH₄ を分解、ろ過、ろ液を酸性にし、エーテルで洗滌した後、アルカリ性としクロロホルムで抽出すると目的物が得られる。このものは希酸に易溶。



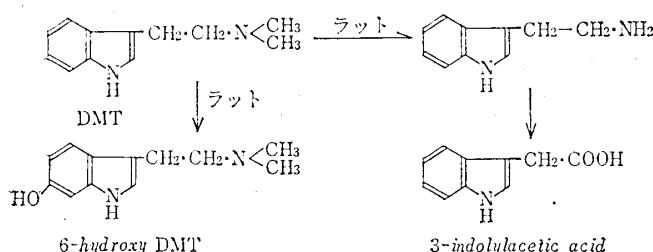
(2) DMT の作用、代謝

DMT の幻覚作用は Szara によって発見された^{54) 55)}。75 mg の DMT を非経口的に注射によって人に投与すると、3 ~ 4 分後には、ふるえ、吐き気、散瞳、血圧・脈拍の増加がみられ、同時に色彩に富んだ動きの早い幻覚作用が発現し、45~60 分後に消失した。幻覚作用の質は、大体 LSD やメスカリンの場合と同じであるが、DMT の作用として特筆されているのは、同時に舞蹈病様

の運動をおこさせることである。

経口的にDMTを服用した場合は、作用が発現しないと言われており、今日アメリカなどでDMTが乱用されているのは、marijuanaや乾燥したパセリの葉とまぜて、たばこのように喫煙して幻覚を経験しているようである。

DMTをラットに投与した場合の尿中に排泄される主代謝物は3-indolylacetic acidであることが確認されている⁵⁵⁾。この代謝経路としては、まず脱アルキル化がおこり、次いで酸化的脱アミノ化によって主代謝物が得られるようである。また、一方の代謝物として6位が酸化された6-hydroxy DMTも確認されている⁵⁶⁾。この代謝物の生理活性についても検討されており、DMTよりも強い作用を有していると報告したもの^{57) 58)}や、逆に生理活性は有していないと報告したものもある⁵⁹⁾。



DMTはcholinesteraseの阻害作用を有している。

(3) DMTの関連化合物

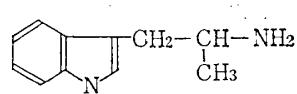
天然には存在しないDMTの関連化合物、特に3位の側鎖がかわったものが合成されており、医薬品として使用されたものもあるが、今日アメリカで、いわゆるStreet drugsとして不法使用されているものもある。

N,N-Diethyltryptamine (DET, 融点87~89°) はDMTと同様oxalyl chlorideを用いて合成される。天然には存在しない。このものの幻覚作用は、ほぼDMTと同じであるとされているが、DMTと同量を非経口的に投与した場合、その作用の持続時間はやや長く、3時間位と言われている^{54) 55)}。また、DMT投与時に見られた舞踏病様運動はみられなかった⁶⁰⁾。このものも経口的服用では作用が発現しない。乱用者はDMTと同様、たばこのようにして用いている。DETの代謝もDMTと全く同様で、3-indolylacetic acidを主代謝物とし、他に6-hydroxy DETが確認されている⁵⁶⁾。

その他、アメリカでは、N,N-dipropyl-および、N,N-diallyl-tryptamineも同様に喫煙による乱用が問題となっている。合成法、作用などは、DMT、DETと同様である。このアルキルアミノ基のアルキルがプロピルより長いものについては作用がないとされている⁶¹⁾。

α-Methyltryptamineは、Sandoz社で開発されたも

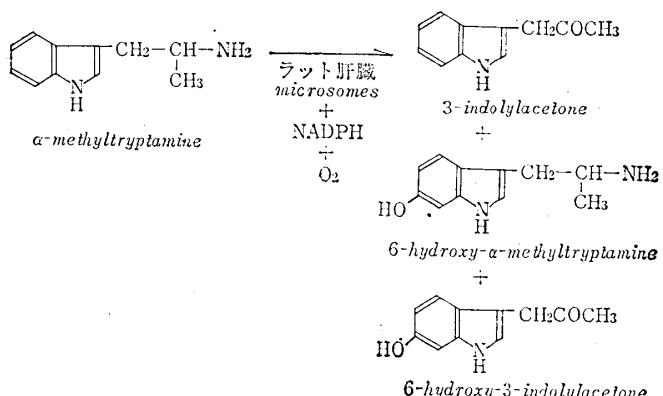
ので、毒性は弱い(LD₅₀ラット、経口138mg/kg)⁶²⁾。



α-methyltryptamine

実験的に12人の健康な被験者に20mgを経口投与したところ、3~4時間後に幻覚作用が発現し、12~24時間持続した。しかし、

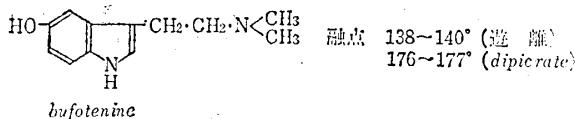
このうち2人は2日間もその作用が持続した。幻覚作用はそれ程強烈ではないが、精神的に不安定で、イライラした状態になったと述べられている⁵⁶⁾。このものは、ラット肝臓のmicrosomesの薬物代謝酵素によって、脱アルキル化と酸化をうけ、3-indolylacetone、6-hydroxy-α-methyltryptamineおよび6-hydroxy-3-indolylacetoneに代謝されることが明らかにされている⁵⁶⁾。



α-EthyltryptamineはEryptamineあるいはMonaseと称し、抗うつ剤として用いられた。α-methyltryptamineと同様、monoamine oxidase (MAO)の拮抗阻害剤として知られている。幻覚作用は非常に弱く、150mgを経口投与したところ、11人の被験者中2人だけが弱い幻覚作用をうつたえたにすぎない⁶²⁾。10mg/kg量のMonaseをラットに腹腔内注射により投与したところ、その73%は12時間中に尿に排泄され、24時間までには完全に体外に排泄された⁶³⁾。

2. 5-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamine (Bufotenine)

前述の、P. peregrinaの種子中に含まれる1成分で、DMTと共に抽出されている。また、ある種の毒キノコ、Amanita mappa, A. muscaria, A. pantherinaなどからも抽出単離されている⁶⁴⁾。しかしながらbufotenineは最初ある種のヒキガエルの皮膚や、いわゆるガマの油と称するカエルの分泌物を乾燥したもの(Ch'an Su)から単離されたもので⁶⁵⁾、Wielandらによってその化学構造が明らかにされた⁶⁶⁾。その後、種々の高等植物にも含有されていることが報告された⁶⁷⁾。



(1) Bufotenine の合成

いろいろな方法が検討されたが、最も一般的には 5-hydroxyindole を原料として、先述の oxalyl chloride を用いる Speeter らの方法⁵³⁾ や、Stoll らの方法⁶³⁾ があげられる。

(2) Bufotenine の作用、代謝

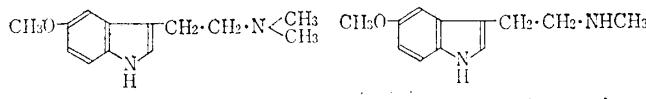
Bufotenine の作用については、研究者によって評価がかなり異なるようである。人に 4~16mg の bufotenine を静脈注射によって投与すると幻覚作用が認められたが、1~2mg では単に胸部の圧迫感や、知覚異常を感じるだけであったと言う報告⁶⁹⁾ がある。一方、50mg の bufotenine を口中に噴霧しても何らの変化も認めなかったと言う報告⁷⁰⁾ や、20mg を静脈注射した場合も幻覚作用は発現しなかったと言う記録⁷¹⁾ もある。結局 bufotenine の向精神作用については非常に疑問の点があるようと考えられている。

Bufotenine は体内で非常にゆっくり脱アルキル化がおこり^{72) 73)}、次いで MAO によって酸化される⁷⁴⁾。この間接的な証明として、犬に MAO 阻害剤を予め投与した場合、bufotenine の作用が増強する例が報告されている⁷⁵⁾。

なお、精神分裂病患者の尿中には tryptamine が増加することが明らかにされており、その症状の悪化と尿中 tryptamine 量の間には密接な関係がある^{76)~78)} ことが知られているが、近年、これらの患者の尿中に bufotenine が排泄されていることが確認された^{79) 80)}。

(3) Bufotenine の関連化合物

5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamine は bufotenine の o-methyl 誘導体で、Peptadenia 属の植物種子中に、DMT、5-methoxy-N-methyltryptamine などとともに含有されている化合物である⁸¹⁾.



5-methoxy-N,N-dimethyltryptamine 5-methoxy-N-methyltryptamine

これらの作用については明らかでないが、動物実験では DMT や bufotenine とともに行動科学的な試験が検討されている⁸²⁾。

文 献

- 49) R. E. Schultes : Psychedelic Rev., 1, 145 (1963)
- 50) M. S. Fish, N. M. Johnson, E. C. Horning : J. Am. Chem. Soc., 77, 5892 (1955)
- 51) M. S. Fish, E. C. Horning : J. Nervous Mental Disease : 124, 33 (1956)
- 52) F. A. Hochstein, A. M. Paradies : J. Am. Chem. Soc., 79, 5735 (1957)
- 53) M. E. Speeter, W. C. Anthony : J. Am. Chem. Soc., 76, 6208 (1954)
- 54) S. Szara : Experientia, 12, 441 (1956)
- 55) S. Szara : "Psychotropic Drugs" (S. Garattini & V. Ghetti eds.), Elsevier, Amsterdam, P. 460 (1957)
- 56) S. Szara : Federation Proc., 20, 885 (1961)
- 57) S. Szara, E. Hearst, F. Putney : Federation Proc., 19, 23 (1960)
- 58) S. Szara, E. Hearst : Ann. N. Y. Acad. Sci., 96, 134 (1962)
- 59) D. E. Rosenberg, H. Isbell, E. J. Miner : Psychopharmacologia, 4, 39 (1963)
- 60) Z. Boszormenyi, G. Brunecker : "Psychotropic Drugs" (S. Garattini & V. Ghetti eds.) Elsevier, Amsterdam, P. 58 (1957)
- 61) S. Szara : Biochem. Pharmacol., 8, 32 (1961)
- 62) H. B. Murphree, E. H. Dippy, E. H. Jenny, C. C. Pfeifer : Clin. Pharmacol. Therap., 2, 722 (1961)
- 63) F. S. Eberts : J. Neuropsychiat., 2, 146 (1961)
- 64) H. Wieland, W. Motzel, H. Merz : Ann. Chem., 581, 10 (1953)
- 65) H. Wieland, G. Hesse, H. Mittasch : Ber., 64, 2099 (1931)
- 66) H. Wieland, W. Konz, H. Mittasch : Ann. Chem., 513, 1 (1934)
- 67) B. Stowe : Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe : 17, 248 (1959)
- 68) A. Stoll, F. Troxler, J. Peyer, A. Hofmann : Helv. Chim. Acta 38, 1452 (1955)
- 69) H. D. Fabing, J. R. Hawkins : Science, 123, 886 (1956)
- 70) A. Hofmann : Indian J. Pharm., 25, 245 (1963)
- 71) W. J. Turner, S. Merlis : Arch. Neurol. Psychiat., 81, 121 (1959)
- 72) W. M. Govier, B. C. Howes, A. J. Gibbons : Science, 118, 596 (1953)
- 73) J. R. Vane : Brit. J. Pharmacol., 14, 87 (1959)
- 74) J. Axelrod : Science, 134, 343 (1961)
- 75) W. A. Himwich, E. Costa : Federation Proc., 19, 833 (1960)
- 76) G. G. Brune, H. E. Himwich : Arch. Gen. Psychiat., 6, 82 (1962)
- 77) H. H. Berlet, K. Matsumoto, G. R. Spaide, J. Bull, H. E. Himwich : Arch. Gen. Psychiat., 13, 521 (1965)
- 78) H. Prince, C. M. Parker, D. Jameson, F. Alexander : J. Nerv. Ment. Dis., 137, 135 (1963)
- 79) H. Tanimukai : J. Chromatogr., 20, 155 (1967)
- 80) H. Tanimukai, R. Ginther, J. R. Bueno, H. E. Himwich : Life Sci., 6, 1697 (1967)
- 81) G. Legler, R. Tschesche : Naturwiss., 50, 94 (1963)
- 82) P. K. Gessner, J. H. Page : Am. J. Physiol., 203, 167 (1962)

米国エール大学留学記

東北大学薬学部
薬品製造学教室

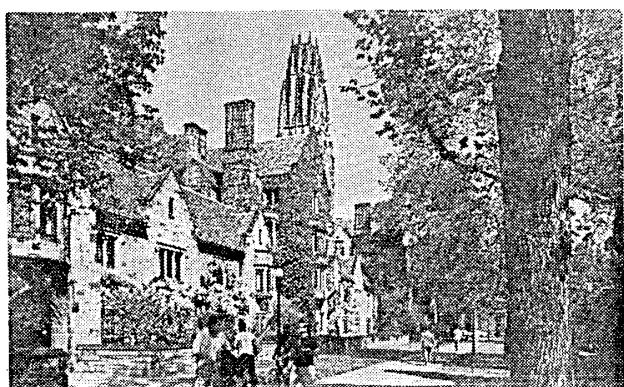
梶 原 正 宏

ニューヨークの摩天楼街から、ルート95で、ボストン方向へ、ドライブすること90分、コネチカット州(Connecticut)第二の都会(人口15万人)ニュー・ヘブン(New Haven)と呼ばれる緑の多い静かな地、1701年創立の米国で、最も伝統ある名門校の一つ、エール大学(Yale University)がある。米国東部のニューアイランダ地方のどの都市にでも見られる様に、グリーン(Green)と呼ばれる芝の緑が美しい大きな広場の中に、教会が三つ並んでおり、この都心の芝に面してエール大学のオールドキャンパス(Old Campus)があり、赤いレンガ造りで壁にはアイビーガーディー、中世期のお城の様な感がある。このキャンパス内の芝において、例年六月中旬に卒業式が行われる。オールドキャンパスを中心に、各教室(Department)の建物がずらりと並んでおり、大学で発展した都市らしく、街と大学のキャンパスとは、一体になっており、芝のいたる所でリスの姿を見かける。どのデパートメントの建物も立派なもので、近代的な建物や歴史の重みを感じさせる建物が四方に広がっており、名門校の名に恥じない設備を整えていた。例えば、体育館は、大学の体育館としては、世界屈指の設備とかで、水泳プールが地下2階と地上4階とに設備されていると言った具合である。かつて全米水泳界の第一指導者であったキッパスコーチも、このプールでコーチをしていたとのことであった。プールに向う通路には、日本への遠征写真が数多く掲げられてあったし、東京オリンピックのヒーロー、ショランダーもこのプールで毎日練習していたそうである。野外では、日本でも先年ヒットした「ラブ・ストリー(Love Story)」の著者であるシガール教授(Erich Segal)のランニングしている姿を見る。オールドキャンパスから、走歩で20分位離れた丘に、化学教室(Department of Chemistry)があり、筆者は1970年9月から1972年12月まで勤務した。化学教室は、化学系、物理系、生物物理系からなっており、物理系にはノーベル賞、受賞者のオンサーガ(Lars Onsager)教授らがいらっしゃったし、化学教室全体としては、教授、助教授(Faculty)は、約30名であった。化学系は、J. A. Berson, M. Saunders, A. I. Scott, K. B. Wiberg, H. H. Wasserman, W. B. Hammond, F. E. Zieglerらの教授、助教授陣であった。筆者の見た教授陣を紹介すると1970年は、K. B. Wiberg教授が、Depart-

ment of ChemistryのChairmanであった。主として、ハイドロカーボンを、N. M. R. やコンピューターを使用して、理論的に研究されている。アメリカ化学会でも、重要なポストを得ていらっしゃるが、大変地味な方であった。J. A. Berson教授は、1971年、1972年のChairmanであって、授業では量子力学を担当されており、有機反応機構の研究をされている。小柄な身体であるが、大変エネルギーな方で、どのセミナーにも出席されて、非常に熱心に鋭い質問されていたことが思い出される。化学系のセミナーは、毎週水曜日午後8時から講演1時間、質問30分と言った形式であった。

このセミナーは、教授、助教授、博士研究員(Post doctor), 大学院学生らが参加し、50名程のものであった。参加者の中から、毎週1人が講演を割り当てられたり、また新しい職員(Faculty)を公募した折、公募申し込み者が今までの自分の仕事について講演し、Facultyに、迎えることが適當か否かを審査することにも用いられていた。その他、毎月シンポジウム(Symposium)が二日間行われ、シリーズ(Series)毎に、アメリカ化学会を代表する教授、化学者を毎月、4, 5名招待して講演して頂き、その講演(90分講演、30分質問)は、後日、ビデオで何度も繰返して見られる様、TV撮影されていた。このシンポジウムは、他のDepartmentからも、また他の大学から多くの人々が訪れて、300名位の規模で行われていた。次にH. H. Wasserman教授は、1971年夏の、国際ヘテロ学会(仙台)で来日されたので、御存知の方も多いことと思われる。

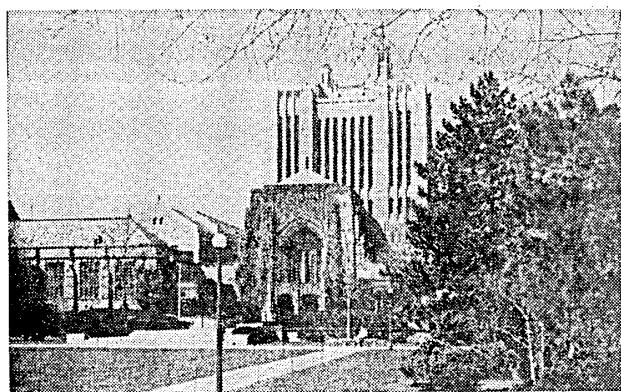
研究は有機天然物、光化学反応を行われており、親日



ブランフォードカレッジ エール大学

家であり、クラリネットの演奏は、プロとなっても十分に通用する位いの腕である。筆者を指導された A. I. Scott 教授は、大変大きな目標を確り持たれており、細かな実験テクニック等についてはほとんど何もおっしゃられず、目標に向って常に一步一歩前進する方であったことを一番強く感じた。スコット教授は、イギリス、グラスゴー (Glasgow) スコットランド (Scotland) の生まれで、グラスゴー大学で学位を取得され、M. S. Newman 教授と D. H. Barton 教授の下で、ポストドクター (Post Doctor) として仕事をされ、再びグラスゴー大学に有機化学講師で戻られ、序でカナダのブリティッシュ・コロンビア大学 (British Columbia) の教授となられ (1962—1965)、イギリスのサセックス (Sussex) 大学の教授に迎えられた後に (1965—1968)、現在のエール大学に移られた。主として生合成及び合成的合成の研究をされており、インドールアルカロイドの生合成、グリセオフルビンの生合成的研究をされていた。筆者の研究テーマは、ビタミン B₁₂ の生合成研究で、¹³C, ¹⁴C を使用して行った。詳細は、次回に述べることにする。

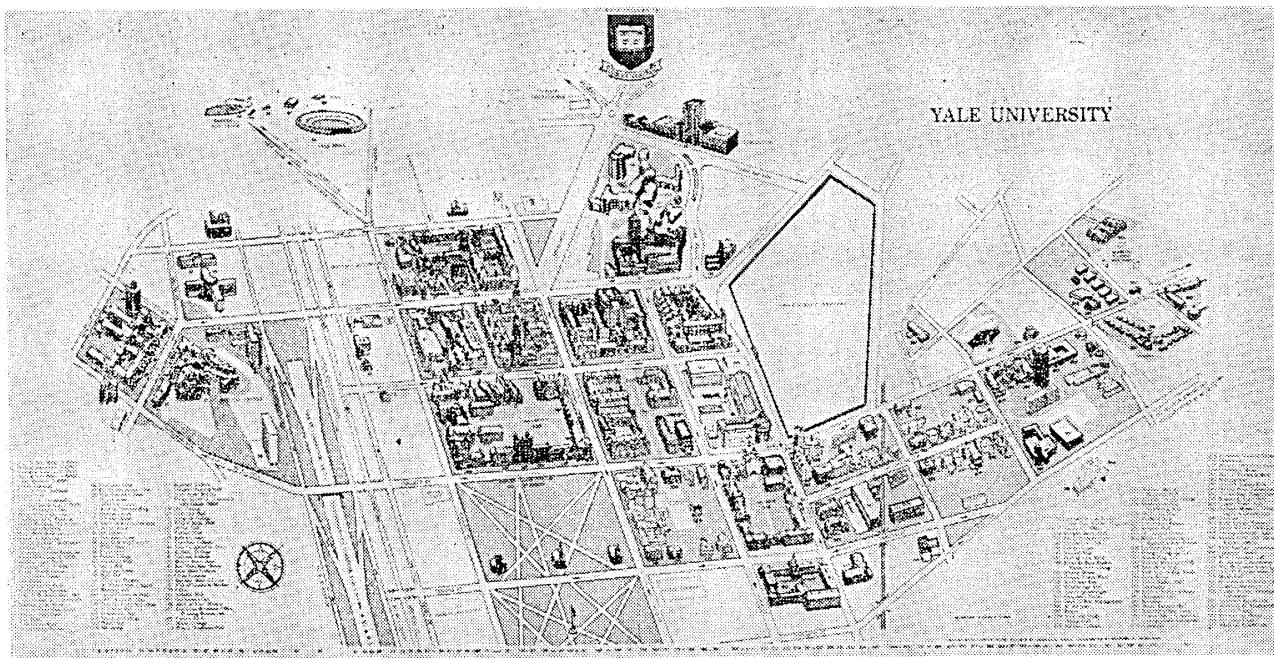
スコット教授の研究室は Postdoctor 7~8 名、大学院学生 6 名で、エール大学の化学教室の中では一番人数の多い方であった。しかし人の出入が激しく、人数はなかなか定まらなかった。平均すると一年半位いで Postdoctor を退めて、新しい職へと移っていく様であった。スコット教授は 1965 年京都での、国際天然物学会で来日されており、非常な親日家で自宅には日本人形や陶器、掛軸等々、東洋の美術品が沢山並んでいた。研究室の 1 日は朝 9 時頃からで、イギリスの習慣とかで、午前 10 時にコーヒーブレーク (Coffee Break) が 30 分位あり、皆集まって仕事の話をしたり、遊びの話をしたりする。コーヒーを飲む机の上に、砂糖と共に小さなビンにサッカリンが入っているので、不思議に最初思っていたが、やがて何故だかが分った。スコット教授は身長 190 センチメートル位いで、体重もあり、体格のよい方であ



記念図書館 エール大学

るが、肥り過ぎとかでコーヒーを飲む時は砂糖ではなく、サッカリンを使用しているのである。毎週月曜日正午からは研究室のセミナーで、昼食をしながらのセミナーで最初はなかなか食べる方と聞く方で大変だった。木曜日は、全員で Biology の Kline Tower という、エール大学で一番高い建物の 12 階で昼食をする。昼食後 3 時から又 30 分コーヒーブレークで皆とダベって過し、米国系の Postdoctor は、5 時半には帰宅してしまう。しかしアジア系の Postdoctor、学生は、夕食後もう一度大学に出て来て仕事をしており、スコット教授も年々アジア系の Postdoctor を取るので研究室の約半分はアジア系で占められていた。スコット教授宅は、ニューヘブンの郊外にあり、大学から車で 40 分位で、家の敷地は 2 エーカーで、庭にはプールがあり、モダンな建物である。芝の手入れが、芝刈機で 3 時間位かかるとかで、研究室の全員を呼んでのパーティーの時は 4 人家族のため、朝から芝の手入れで大変のことであった。みんなでアメリカンフットボールをしたり、プールで泳いだりして過ごす。時にはスコット教授自から、ピアノやサキソホンを演奏して、我々を楽しませて下さったりすることもあった。小生の生活したコネチカット州は、人口 300 万、アメリカ独立 13 州の 1 つであり、文化教養の高い州で、州立公園 (State Park) が多く、海あり、山あり、湖があり自然がまだ沢山残っている所である。

ニューヘブンから、州都ハートフォード (Hartford) 方向へ、車で 30 分位走ると、ダイナソウ州立公園 (Dinosaur State Park) がある。半径 10 メートル程の天幕で被われた中に名前の様に、2 億年前の恐竜の足跡が大小残っている。足跡は、恐竜が今にも歩いて出て来るなくらい明瞭であった。そこから 10 分位車で北へ走ると、州都ハートフォードである。人口は 16 万で、商業都市である。米国の保険会社 38 の本社はこの地に集中しており、中心部の美しい建物は、ほとんどそれらの会社のビルである。ステートキャピトル (State Capitol) の近くには、朱色の木造 3 階の住宅が向きあって建っており、アメリカ合衆国を代表する 2 人の作家の家が保存されており、遺品が沢山飾られていた。誰もが幼き頃読んだ「トムソーヤの冒險」等の著者、マーク・ツイン (Mark Twain)、南北戦争の原因の一つといわれる「マイケルケビン」の著者ストー夫人 (Harriet Beecher Stowe) の家である。また現在、公害問題で活躍しているラルフ・ネーダー氏もこの地で弁護士として仕事をしていた。二年数ヶ月の米国での生活、楽しい思い出を与えて下さった方々に、感謝して筆を置く次第である。



エー ル 大 学

〔梶原正宏先生の略歴〕

昭和42年3月 明治薬科大学卒業

昭和42年4月 東北大学理学部化学科 中西香爾研究室

昭和44年4月 明治薬科大学助手

昭和45年9月 米国エール大学化学教室 Research staff

昭和48年4月 東北大学薬学部 薬品製造学教室

吸 収 ス ペ ク ド メ リ ト リ ュ ム
Spectrophotometric solvents

コード番号	品 名	紫 外 部 吸 收 下 限	容 量
56601	Acetone	330(nm)	500 ml
56602	Benzene	280(nm)	500 ml
56603	Carbon Tetrachloride	265(nm)	500 ml
56604	Chloroform	245(nm)	500 ml
56605	Dichloromethane	233(nm)	500 ml
56606	Methyl Alcohol	210(nm)	500 ml
56607	N, N-Dimethylformamide	270(nm)	500 ml
56608	Ethyl Ether	205(nm)	500 ml
56609	iso-Propyl Alcohol	210(nm)	500 ml
56610	Pyridine	305(nm)	500 ml
56611	Toluene	285(nm)	500 ml
56612	Hexanes (<i>n</i> -Hexane)	205(nm)	500 ml
56613	Cyclohexane	210(nm)	500 ml
56614	iso-Octane	205(nm)	500 ml
56615	(2, 2, 4-Trimethylpentane)	(2, 2, 4-トリメチルペンタン)	220(nm)
56616	iso-Butyl Alcohol	イソブチルアルコール	500 ml
56617	<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -ヘプタン	205(nm)
	1, 1, 2, 2-Tetrachloroethylene (Perchloroethylene)	1, 1, 2, 2-四塩化エチレン (パークロルエチレン)	290(nm)
			500 ml

◇ 編集後記 ◇

本誌の編集を引受けたて満10年になるが、初めは所得倍

増政策による生産向上に重点をおき、現在では公害問題の対策の急務を訴えてきた。編集者の念願であった索引が本号で実現したことを嬉しく思う。(稻垣)

No. 1 (1973)

年頭御挨拶	社長
新春雜話	安保五郎
工業分析化学隨説(XXXVIII)	飼貞二郎
NMRシフト試薬[I]	飼多喜雄
アナロジーの科学	藤井典信
月夜草の毒および抗腫瘍成分 illudin-s (lampteron) の研究	加武守信
各種多糖体の展望(3) 制がん関連物質の化学的構造考察	大辻和雄
P C B による汚染	中沢信午
新しいカルシウム代謝調節物質(2報)	多田愈

No. 2

工業分析化学隨説(XXXVIII)	東北大学名誉教授
NMRシフト試薬[II]	茨城大学教授
チェコ・オーストリアの旅(1)	電気通信大学教授
幻覚剤について(I)	電気通信大学助手
Vitamin 化学の発達と歴史(4)	山形大学理学部教授
寒天の製造化学と物性(X)	科学警察研究所長
Illudane 関連テルペノの合成と全合成	東北大学理学部教授

No. 3

工業分析化学隨説(XXXIX)	茨城大学教授
チェコ・オーストリアの旅(2)	電気通信大学助教
脂酸糖質の栄養生化学的意義(1)	山形大学理学部教授
幻覚剤について(II)	科学警察研究所長
Vitamin 化学の発達と歴史(5)	武田薬品工業(株)前技術部長

静岡薬科大学前学長	農学博士
東北大学名誉教授	理学博士
茨城大学教授	理学博士
電気通信大学教授	理学博士
電気通信大学助教	理学博士
山形大学理学部教授	理学博士
科学警察研究所長	医学博士
東京薬科大学助教	理学博士
星葉科大学前教授	農学博士
国立衛生試験所長	農学博士
食品第一試験室長	理学博士
東北大学名誉教授	理学博士
茨城大学教授	理学博士
電気通信大学教授	理学博士
電気通信大学助手	理学博士
山形大学理学部教授	理学博士
科学警察研究所長	医学博士
武田薬品工業(株)前技術部長	前技術部長
長野県食品工業試験場	食品第二部長
東京薬科大学助教	理学博士
早稲田大学理工学部	理学博士
一般化学生物学室助教	理学博士
東北大学名誉教授	理学博士
茨城大学教授	理学博士
山形大学理学部教授	理学博士
科学警察研究所長	医学博士
武田薬品工業(株)前技術部長	前技術部長
丹羽口徹吉	1181
日馬長三郎	1183
松橋鉄治郎	1185
山田泰司	1186
多田愈	1186
加藤多喜雄	1190
藤井典信	1190
大辻和雄	1176
中沢信午	1178
丹羽口徹吉	1181
日馬長三郎	1183
松橋鉄治郎	1185
山田泰司	1186
多田愈	1186
加藤多喜雄	1190
藤井典信	1190
中沢信午	1192
涌井袈裟参	1195
丹羽口徹吉	1197
日馬長三郎	1200

昭和四十八年十月一日 発行

発行者 関東化学株式会社

ケミカルタイムス編集委員会

関東化学株式会社

本社	〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地 電話 03(279) 1751(大代表) TELEX 2223446 (CICAJ)
草加工場	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 〒340 埼玉県草加市稻荷町2048番地 電話 草加(24) 1331(代表)
伊勢原工場	〒259-11 神奈川県伊勢原市鈴川21番地 電話 0463(94) 8531
大阪支店	〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地 電話 大阪(231) 1672 ~ 1674
札幌出張所	〒065 札幌市東区北九条東1丁目 電話 札幌(731) 6181(代表)
仙台出張所	〒983 仙台市日の出町1丁目7番9号 電話 仙台(94) 0175 ~ 0176
埼玉出張所	〒336 埼玉県北本市大字北中丸字上手2152 電話 鴻巣(92) 2361(代表)
国分寺出張所	〒186 東京都国分寺市東元町3丁目4番19号 電話 国分寺(21) 3489(代表)
京葉出張所	〒280 千葉市今井町2丁目14番15号 電話 千葉(61) 1303 ~ 1304
京浜出張所	〒222 横浜市港北区新羽町2055番地 電話 横浜(542) 0801(代表)
湘南出張所	〒254 平塚市大神2153番地 電話 平塚(55) 2051(代表)
九州出張所	〒804 北九州市戸畠区天神2丁目2番14号 電話 北九州(881) 3961 ~ 3962
静岡営業所	〒420 静岡市中村町393番地 電話 静岡(81) 2010
中京営業所	〒451 名古屋市西区志摩町1丁目32番 電話 名古屋(565) 1752