

昭和五十四年四月一日発行



1979 No. 2

(通巻92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 (LXII).....	東北大学名誉教授 理学博士 加藤 多喜雄	1606
	茨城大学工学部教授 理学博士 武井 信典	
発ガン・制ガン関連物質の展望(III).....	静岡大学農学部教授 農学博士 水野 卓	1608
化合物の番号と記号(I).....	株式会社 三菱化成安全科学研究所 理学博士 松隈 昭	1614
有意義な化学計測システム・窒素酸化物を例にして.....	東京工業試験所 工学博士 間宮 眞佐人	1619
薬学の先駆者・慶松勝左衛門(19).....	根本 曾代子	1622
~~~~~		
編集後記.....		1624

ケミカルタイムス編集委員会  
編集責任者 山田 博

KANTO CHEMICAL CO., INC.

## 工業分析化学随説 (LXII)

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

界面活性剤のミセル共存下における金属イオンの有機配位子との錯体生成反応の特異性を理解する上で必要な因子の一つとして、ミセル共存下における弱酸である有機配位子の酸解離定数の変化が取り上げられている。前回はこの酸解離定数の変化をミセルと有機配位子の間の化学的相互作用によるとする報告の一・二を紹介した。これに対し、有機配位子の酸解離定数の変化は解離が起るミセル表面の水素イオン濃度がバルクの液相における値とは異なるためとする考え方がある。今回はこうした考え方に基づく報告を紹介することとする。

まず、上記のような考え方ではイオン性の界面活性剤のミセルは電荷を有する極性基を外側（水相側）に向けて配向しているので、ミセル表面には電気二重層が形成され、このような表面における水素イオン濃度はバルクの液相の値とは異なり、次のようにして示される。¹⁾²⁾

$$[H^+]_s = [H^+]_B \exp(-e\psi_0/kT)$$

ここで  $[H^+]_s$ ,  $[H^+]_B$  はそれぞれミセル表面およびバルク相の水素イオン濃度、 $e$  は電子1個の電気量、 $\psi_0$  は弱酸の解離する場所の電位、 $k$  は Boltzmann 定数である。pH メーターにより測定される pH はバルク相の値であり、ミセル表面における値ではないとすると、測定された pH による (2) 式で表わされる弱酸の酸解離定数と、(3) 式で表わされるミセル表面の水素イオン濃度を基にした真の酸解離定数は異なり、

$$K^A = \frac{[H^+]_B [A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

$$K^i = \frac{[H^+]_s [A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

両者の間には (1) 式から

$$pK^A = pK^i - \frac{0.434}{kT} e\psi_0 = pK^i - \frac{\psi_0}{59.16} \quad (4)$$

の関係が 25°C において成立し、見かけ上弱酸の酸解離定数は電荷を持ったミセルの存在により変化したことになる。

Mukerjee 等²⁾ はこのような考え方に基づいて、陽イオ

ン性界面活性剤である第4級アンモニウム塩を主とし、これに陰イオン性界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウムも含め、これらのミセル共存下におけるスルホフタレン系色素、ブロムフェノールブルー、ブロムクレゾールグリーンの酸解離定数の変化をイオン強度、対イオンを変えて検討している。そして、第4級アンモニウム塩のミセルの共存する系において、各色素の  $pK^A$  が  $\log \mu$  ( $\mu$ : イオン強度) の増加と共に増加することを認め、これはイオン強度の増加による  $\psi_0$  の減少によるとしている。また、 $\psi_0$  として Gouy-Chapman 電位  $\psi_G$  の推定値を用いて求めた  $pK^A + \psi_G/59.16 (= pK^i)$  の値はミセルを含まない系で求めた酸解離定数  $pK^B$  より大きいことから、 $\psi_0$  としては  $\psi_G$  とセータ電位の間の値を推定している。また、 $pK^i$  が  $pK^B$  より大きいことはミセル表面の液相が誘電飽和、高イオン濃度等によりバルク相より低い誘電率を持つとすればあり得ることとしている。この外、対イオンとしての  $Cl^-$  と  $Br^-$  の効果の相違等についても検討しているが省略する。このような Mukerjee 等の研究は各ミセルに可溶性の色素を用いて行なわれているが、美濃等¹⁾ は極性溶媒には可溶、非極性溶媒には不溶、したがってミセル内部にはとりこまれないと考えられるメロシアニン色素、2-(1-エチル-4-キノリデン)-ジエニリデン-1-*p*-ベンゾキノン (D) を用い、非イオン性、陽イオン性および陰イオン性の界面活性剤、ヘプタエチレングリコールドデシルエーテル、ドデシルトリメチルアンモニウム塩化物、ドデシル硫酸ナトリウムのミセル共存下における色素の吸収スペクトル、 $pK^A$  の変化を検討している。そして、非イオン性および陽イオン性界面活性剤のミセル共存時は  $pK^A$  は  $pK^B$  より小さく、吸収スペクトルはレッドシフトし、陰イオン性界面活性剤のミセル共存時は逆に  $pK^A$  は  $pK^B$  より大きく、吸収スペクトルはブルーシフトすることを認めている。そしてこのような結果から、陰イオン性界面活性剤のミセル表面はバルク相より水素イオン濃度が高くなっているため、色素は  $H^+$  が附加した極性構造、ベンゼノイダル ( $DH^+$ ) となり、基底状態がより安定化されて  $pK^A$  が大となるのに対し、陽イオン性界面活性剤のミセル表面では逆に水素イオン濃度が低くなり、 $pK^A$  以上の pH で *p*-キノノイダル構造がより安定化を受けるとしている。なお、非イオン性界面活性剤のミセルが陽イオン性界面

活性剤と同様の挙動を示すのはエーテル酸素への $H^+$ の附加によってオキシニウム、イオンとなり、より陽イオンのとなっているためとしている。また、 $pK^i = pK^B$ と仮定して(4)式より $\phi$ を求め、その結果を $\phi^G$ およびゼータ電位と比較し、色素は陽イオン性界面活性剤ミセルではバルク相により近い位置を、陰イオン性界面活性剤ミセルではミセル表面に近い位置をそれぞれ占めると考えている。さらに、色素のメタノール、エタノール、ジオキサンと水の混合溶液系における吸収スペクトルと比較することによって、各ミセル表面の溶媒層の有効誘電率を推定し、水の値より小さくなっていることを認めている。一方、舟崎³⁾は第4級アンモニウム塩および非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンドデシルエーテル(Brij35)のミセル共存下における種々の弱酸の $pK^A$ を測定し、 $pK^A - pK^B$ の値が陽イオン性界面活性剤のミセル共存系では凡て負の値であるのに対し、非イオン性界面活性剤のミセル共存系では $m$ -ニトロアニリン、メチルオレンジのようなアンモニウムイオン型酸では負の値を示すが、中性型および陰イオン型酸では逆に正の値を示すことを認めている。そしてこのような結果に対して舟崎はBrij 35がエーテル酸素に $H^+$ が附加してオキシニウムイオン型になっており、また、美濃等がミセルの $\phi$ を推定するに当たって設けた仮定、 $pK^i = pK^B$ がこの場合も成立するとすれば、 $pK^A - pK^B (= pK^A - pK^i)$ はBrij 35の系も第4級アンモニウム塩の系と同様に凡ての弱酸について負の値をとる筈とする。そして、そのような結果にならないのはBrij 35のミセルは $H^+$ が附加した陽イオン型とはなっておらず、ほとんど非イオンのであり、弱酸の酸解離定数が変化したのはミセルの表面層が水とポリエチレンオキシドの混合溶媒的性質を示し、バルク相とは異なるためとしている。そして、ミセルの表面層において、各弱酸の可溶化された点の誘電率およびその位置についての推定を行っている。また、(4)式を用いてイオン性界面活性剤の表面電位を求めるに当たっては、非イオン性界面活性剤のミセル系で得た $pK$ を $pK^i$ とする、即ち、イオン性界面活性剤の電荷を持たないミセル表面の溶媒としての性質は非イオン性界面活性剤のミセル表面の溶媒としての性質と同じである、と仮定することにより推定出来るとしている。

ミセルの表面電位については常盤⁴⁾の電位差滴定法により求める詳細な報告があるが、省略する。

以上のような報告によれば各種のミセル共存下で弱酸の酸解離定数が変化するのは実際に解離の行なわれているミセル表面の溶媒としての性質がバルク相とは異なるためであり、弱酸とミセル間の相互作用は必要な要件ではないということになる。

しかし、種々のポリプロトン酸である有機配位子の酸解離定数が第4級アンモニウム塩のミセル共存下で測定

されており、その一つとして、西田は次のような結果を報告している。

酸	$pK^B$	$pK^A$
クロムアズロール S ⁵⁾		
$pK_2$	2.25	0.5
$pK_3$	4.9	5.4
$pK_4$	11.8	12.9

エリオクロムシアニン R ⁶⁾		
$pK_2$	2.32	1.20
$pK_3$	5.45	6.20
$pK_4$	12.1	13.0

$pK^A$ : ゼフィラミン $5.4 \times 10^{-3} M$ , イオン強度 $0.10 ([Cl^-]) = 0.10 M$ で測定)

この結果を見ると $pK_2$ は陽イオン性界面活性剤である第4級アンモニウム塩、ゼフィラミンのミセルの存在により小さくなっているが、 $pK_3$ ,  $pK_4$ は逆に大きくなっている。そして西田はこのような結果を有機酸とミセルの間の相互作用によるとしている。また、Bunton等⁷⁾は親水性および疎水性の脂肪族、芳香族カルボン酸およびその $Na^+$ 塩の混合系に第4級アンモニウム塩を加え、ミセルを形成させたとき $pH$ が下り、芳香族カルボン酸系の方が変化が大きいことを認め、これらの現象は酸解離の増大によるとしている。また、ミセルの存在によりフタル酸の $pK_1$ は減少するが、 $pK_2$ は増加することを認めている。この報告における酸の濃度は有機配位子の系よりかなり高く、有機配位子の系と同様に論ずることには無理があるかも知れないが、Bunton等はこのような変化は各酸の陰イオンのミセルとの相互作用のあることによることをnmrの測定から示している。

このような結果から見ると、ミセル共存下における弱酸の挙動はミセル表面の溶媒としての性質がバルク相と異なること、およびミセルと弱酸の間の相互作用の両方の効果を考えて検討する必要がある、したがってまた、ミセル共存下の金属錯体の生成反応も同様に考える必要があると思われる。

## 文 献

- 1) 美濃, 常盤: 日化, 1160 (1974)
- 2) P. Mukerjee, K. Banerjee: J. Phys. Chem., **68**, 3567 (1964)
- 3) 舟崎: 日化, 722 (1976)
- 4) 常盤: 日化, **90**, 1057 (1969)
- 5) 西田: 分析化学, **20**, 1080 (1971)
- 6) 西田, 西田: 分析化学, **22**, 963 (1973)
- 7) C. A. Bunton, M. J. Minch: J. Phys. Chem., **78**, 1490 (1974)

# 発ガン・制ガン関連物質の展望(III)

## —— ガンの薬物療法への反省 ——

静岡大学農学部教授 農学博士 水 野 卓

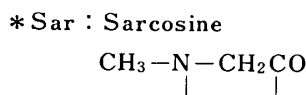
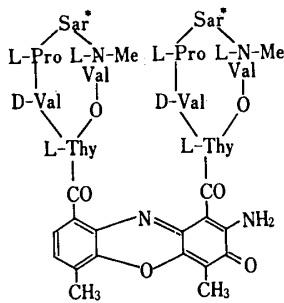
### IV. 天然産の制ガン物質(1, 27~34)

動物・植物・微生物由来の制ガン物質が数多く報告されている。これらの化学構造は合成制ガン剤開発のモデルとなるばかりか、化学修飾することによってより効力の高い物質に変換可能であり、天然物であるので供給源が豊富で副作用の少ない点からも多くの期待が持たれ、今後一層開発されるべき分野である。

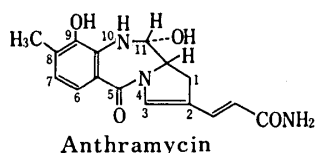
#### 1) 制ガン性抗生物質(1, 27~29)

制ガン性のある抗生物質として 200 以上の物質が発見され、それらの化学構造や作用機転が研究されているが、著明な物質について化学構造、生産菌と発見者、制ガン性などについて纏めた。

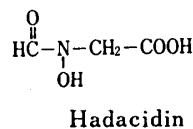
#### a. 核酸合成阻害物質



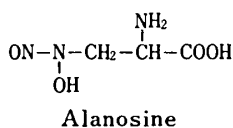
*Strep. antibioticus*  
 Waksman ら (1940)  
 リンパ肉腫, 腹水ガン,  
 Mammary carcinoma  
 白血病, 肺ガン, 胃ガン  
 (副作用) 造血障害



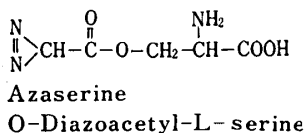
*Strep. refuineus*  
 Tendler ら (1963)  
 Sarcoma 180  
 Carcinoma 755  
 Leukaemia 1210



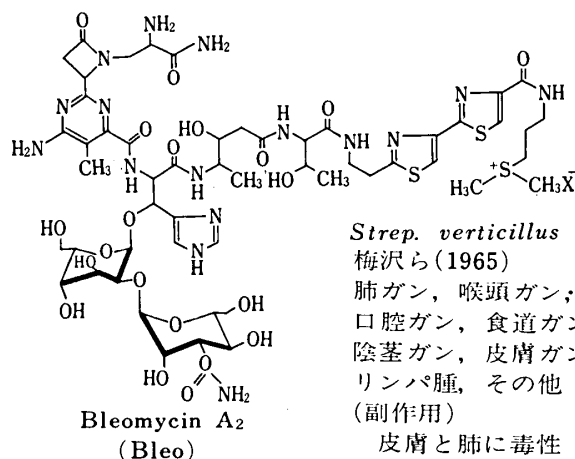
*Penicillium frequentans*  
 Kaczka ら (1962)



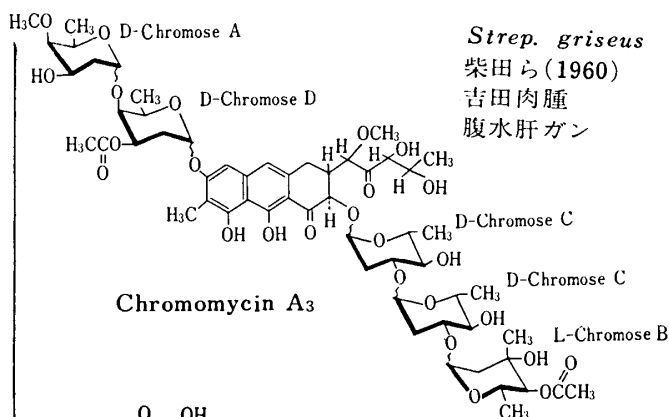
*Strep. fragilis*  
 Bartz ら (1954)  
 グルタミンと抗抗する  
 乳ガン, 肺ガン, 大腸ガン,  
 リンパ腫, ホジキン病  
 (副作用) 悪心, 嘔吐,  
 下痢, 腎障害など



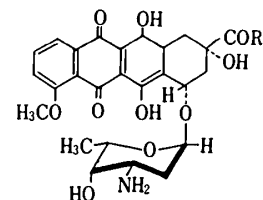
O-Diazoacetyl-L-serine



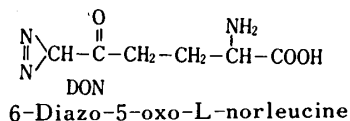
*Strep. verticillus*  
 梅沢 ら (1965)  
 肺ガン, 喉頭ガン;  
 口腔ガン, 食道ガン  
 陰茎ガン, 皮膚ガン,  
 リンパ腫, その他  
 (副作用)  
 皮膚と肺に毒性



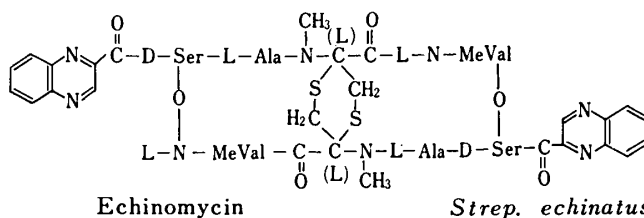
*Strep. griseus*  
 柴田 ら (1960)  
 吉田肉腫  
 腹水肝ガン



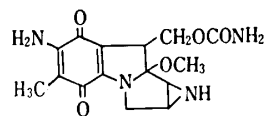
*Strep. peuceticus*  
 Cassinelli ら (1963)  
 白血病, 胃ガン, 肺  
 ガン, リンパ腫  
 (副作用) 骨髄抑制作  
 用, 心筋障害



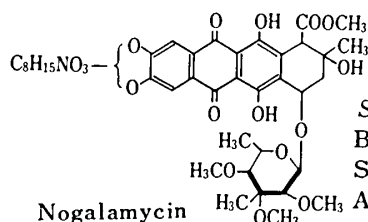
*Strep. P-D-04997*  
 Dion ら (1956)



*Strep. echinatus*  
 Corbaz ら (1957)

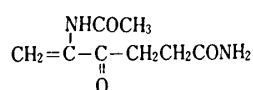
Mitomycin C  
(MMC)

*Strep. caespitosus*  
泰ら (1956)  
皮下腫瘍  
白血病, 肝ガン  
(副作用) 白血球減少



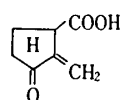
Nogalamycin

*Strep. nogalater*  
Bhuyanら (1965)  
Sarcoma 180  
Adenocarcinoma duodenum



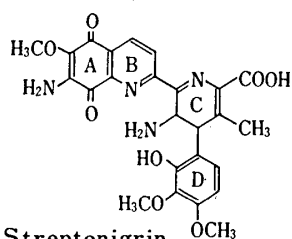
Primocarcin

*Nocardia fukayae*  
住木ら (1960)  
Sarcoma 180 腹水型



Sarkomycin

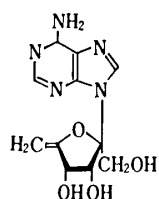
*Strep. erythrochromogenes*  
梅沢ら (1953)  
吉田肉腫



Streptonigrin

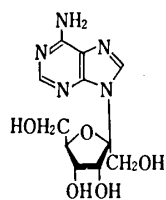
*Strep. flocculus*  
Raoら (1959)  
Ridgway osteogenic sarcoma

## b. 核酸塩基類似体(代謝拮抗物質)



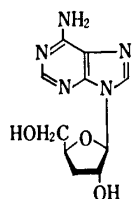
Angustmycine A (Decoyinine)

*Strep. hygroscopicus*  
Hsüら (1958)  
Walker adenocarcinoma 256



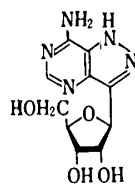
Angustmycin C (Psicofuranine)

*Strep. hygroscopicus*  
Hsüら (1958)  
Walker adenocarcinoma  
Jensen sarcoma  
Guerin tumor



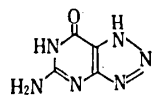
Cordycepin

*Cordyceps militaris*  
Cunninghamら (1964)  
*Aspergillus nidulans*  
Gittermanら (1965)



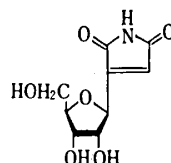
Formycin (Laurusin)

*Nocardia interforma*  
堀ら (1964)  
*Strep. lavendulae*  
相沢ら (1965)  
吉田ラット腹水ガン



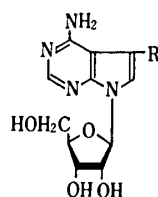
Pathocidin (8-Azaguanine)

*Strep. albus var. pathocidicus*  
Anzaiら (1961)



Showdomycin

*Strep. showdonensis*  
西村ら (1964)  
Ehrlich asites carcinoma



Tubercidin (R=H)

*Strep. tubercidicus*  
鈴木ら (1957)

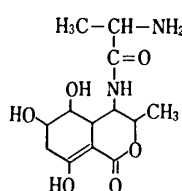
Toyocamycin (R=CN)

*Strep. toyocaensis*  
菊地ら (1955)

Sangivamycin (R=CONH₂)

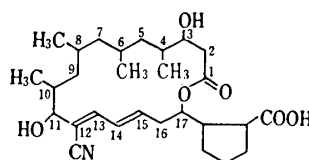
*Strep. sp.*  
Rao (1963)

## c. タンパク質合成阻害物質



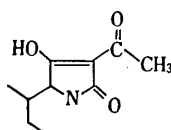
Actinobolin

*Strep. griseoviridis var. actinofaciens*  
Haskellら (1958)  
ヒト Sarcoma H.S.  
ヒト Carcinoma H.Ep.



Borellidin

*Strep. rochei*  
Bergerら (1949)  
マウス Carcinoma 1025  
腺様上皮様腫瘍

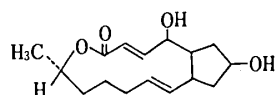


Tenuazonic acid (Alfenusin)

*Alternaria tenuis*  
Rosettら (1957)  
ヒト Adenocarcinoma  
Eagle KB cell carcinoma

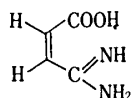
## d. その他

作用機転は研究されていないが、構造が決められた抗ウィルスおよび制ガン作用が認められたものを示した。

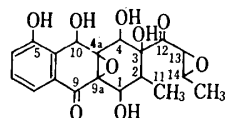


Brefeldin

*Penicillium brefeldianum*  
Härrilä (1963)  
マウスの肥肝細胞腫  
Ehrlich ascites carcinoma

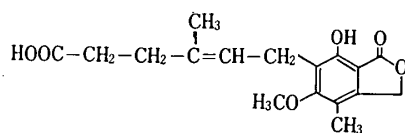


cis-β-Carboxy-acrylamidine

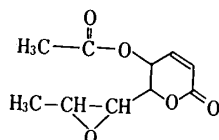


Cervicarcin

*Strep. ogaensis*  
永津ら (1963)  
Ehrlich 腹水ガン  
Sarcoma 180  
NF Sarcoma

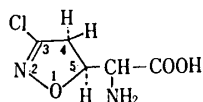


Mycophenolic acid



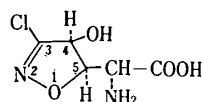
U-13933

制ガン性アミノ酸⁶⁷⁾



U-42126

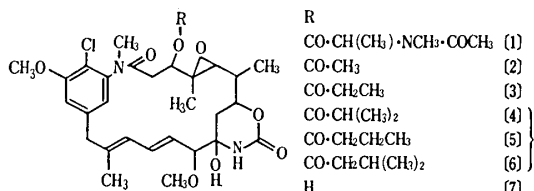
αS, 5S-α-Amino-3-chloro-4, 5-dihydro-5-isoxazole acetic acid



U-43795

αS, 4S, 5R-α-Amino-3-chloro-4-hydroxy-4, 5-dihydro-5-isoxazole acetic acid

微生物が生産する植物制ガン成分⁷²⁾



Maytansine [1~7]

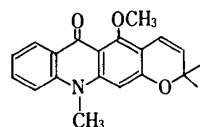
Ansamitocin [4~6]

ニシギ科植物から得られた Maytansine [1] およびその類似物質 ([1]~[7], Maytansine) を生産する微生物 *Nocardia* sp. (放線菌) が発見された。それら生産物のうち、Maytansine と同程度の制ガン効力を示す新

規物質 [4]~[6] を Ansamitocin と命名され、その応用と全合成の研究が進められている。

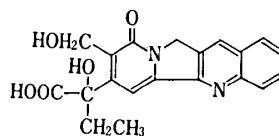
2) 制ガン性植物成分^(30~34)

ガンに効くといわれている民間薬や生薬にヒントを得て、植物から制ガン性物質を単離しようとする試みは、かなり以前から行われており、最近では植物学者と化学者の協力のもとに組織的なスクリーニングがなされ、実験動物ガンに対してかなり有望な活性物質が単離され、構造決定がなされ、合成化学者による新しい制ガン剤合成の好目標となっている。

a. アルカロイド類^(30~33)

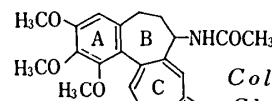
Acronycin

*Acronychia Baueri* (オーストラリア産)  
C-1498 白血病



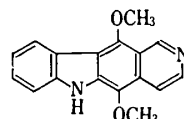
Camptothecin

*Camptotheca acuminata* Ny (樹木)  
マウス白血病 L 1210, Walker 256  
(副作用)  
胃腸管障害



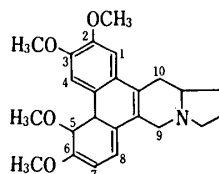
Colchicine

*Colchicum autumnale* (イヌサフラン)  
*Gloriosa superba* (ユリグルマ)  
制ガン性小、毒性大 (染色体倍加作用)



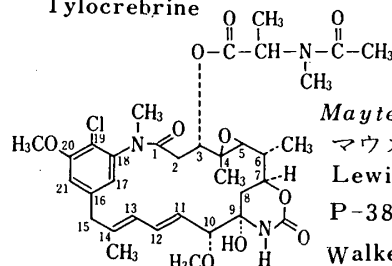
Ellipticine

*Ochrosia elliptica*  
*Lactaria salubris*  
白血病



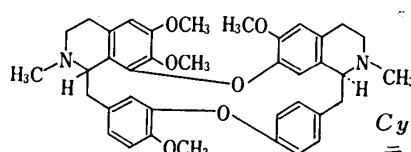
Tylocrebrine

*Tylophora* 属植物  
白血病



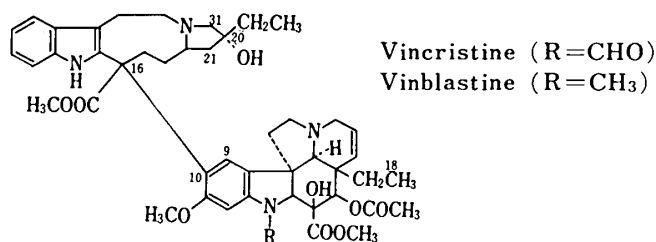
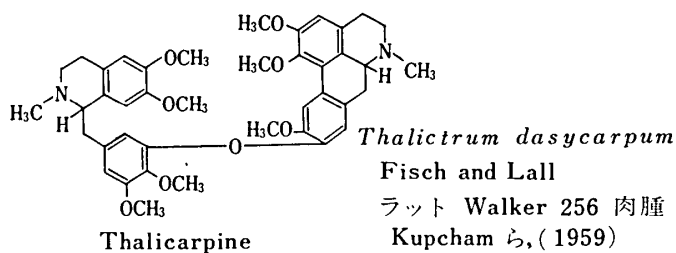
Maytansine

*Maytenus serrata* (ニシギ科)  
マウス Sarcoma 180  
Lewis 肺ガン, L-1210,  
P-388, B 16 Melanoma,  
Walker 256, リンパ性白血病



Tetradrine

*Cyclea peltata* Diels  
ラット Walker 256 肉腫

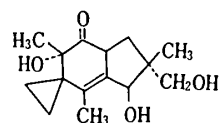
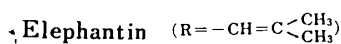
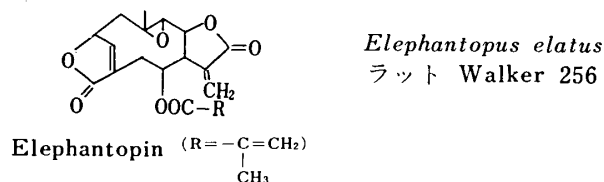
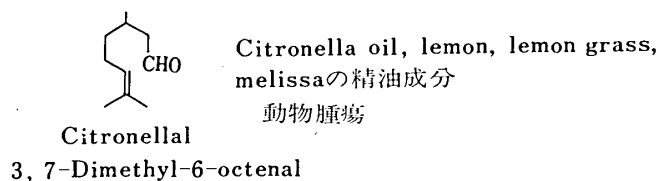
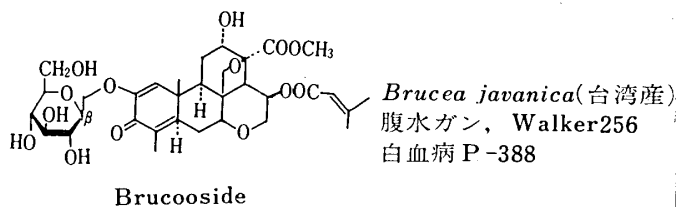
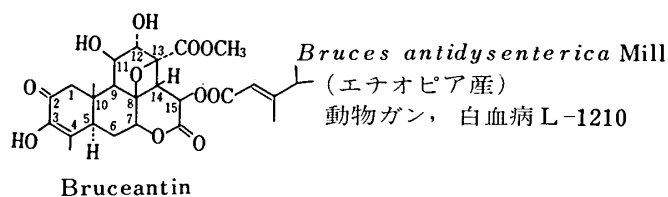


*Catharanthus roseus* (ツルニチニチソウ, キョウチクトウ科)

急性白血病, リンパ腫, 絨毛上皮腫  
 (副作用)

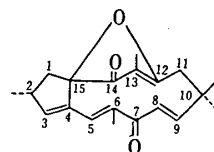
神経症状, 脱毛, 悪心嘔吐, 白血球減少  
 細胞分裂阻止, RNA 合成障害

b. テルペノイド類⁽³⁴⁾



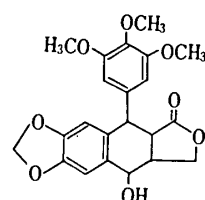
**Illudin S**  
 (Lampterol)

ツキヨタケの有毒成分  
 抗腫瘍性



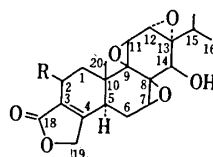
**Jatrophone**

*Jatropha gossypifolia*  
 ヒトの鼻咽腔ガン  
 動物腫瘍



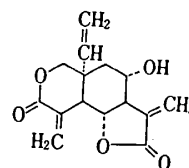
**Podophyllotoxin**

*Podophyllum* 属植物  
 抗腫瘍性



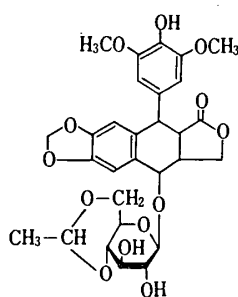
**Triptolide** (R=H)  
**Triptiolide** (R=OH)  
 ジテルペノイドトリエポキシド

*Tripterygium wilfordii*  
 動物ガン



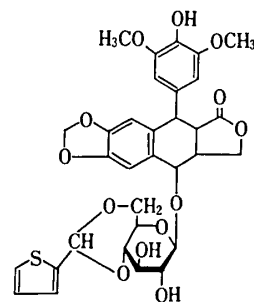
**Vernolepin**

*Vernonia hymenolepis*  
 植物の生長阻害作用  
 抗腫瘍性



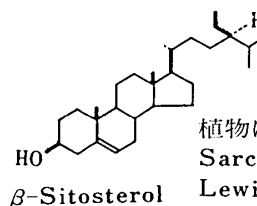
**VP-16**

*Podophyllum peltatum* L.  
 抗腫瘍性

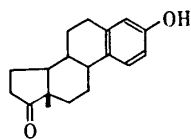


**VM-26**

c. ステロイド類⁽⁷³⁾

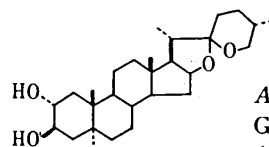


植物に広く分布  
 Sarcoma 180, Adenocarcinoma 755  
 Lewis lung carcinoma



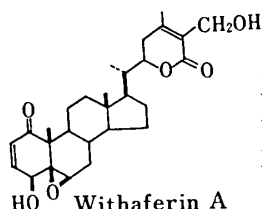
Plant Estrone

植物に存在  
Sarcoma 180



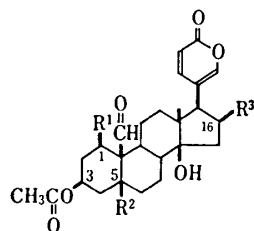
Gitogenin

*Agave Schottii* (ヒガンバナ科)  
Gitogeninを グリコンとする配糖体  
4種あり  
Walker carcinoma 256



Withaferin A

*Acnistus arborescens* (ナス科)  
古くからのガンの治療民間薬  
Walker 256, Sarcoma 180  
Human nasopharynx carcinoma



*Bersama abyssinica*  
(エチオピア産)  
広い制ガン作用

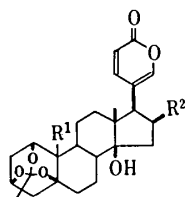
#### Bufadienolides :

Hellebrigenin-3-acetate ( $R^1=R^3=H$ ,  $R^2=OH$ )

Hellebrigein-3, 5-diacetate ( $R^1=R^3=H$ ,  $R^2=OCH_3$ )

Bersaldegennin-3-acetate ( $R^1=R^2=OH$ ,  $R^3=H$ )

16- $\beta$ -Hydroxy bersaldegennin-3-acetate  
( $R^1=R^2=R^3=OH$ )



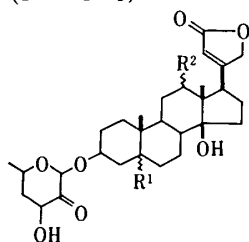
#### Bufadienolides :

Bersaldegennin-1, 3, 5-ortho-acetate ( $R^1=CHO$ ,  $R^2=H$ )

16- $\beta$ -Hydroxybersaldegennin-1, 3, 5-ortho-acetate  
( $R^1=CHO$ ,  $R^2=OH$ )

Bersamagenin-1, 3, 5-orthoacetone ( $R^1=CH_3$ ,  $R^2=H$ )

16- $\beta$ -Hydroxybersamagenin-1, 3, 5-orthoacetate  
( $R^1=CH_3$ ,  $R^2=OH$ )



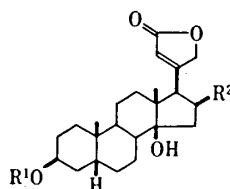
コスタリカ, メキシコ,  
インド産植物

ガンの治療などに使用

#### Cardenolides :

Calotoropin ( $R^1=\alpha-H$ ,  $R^2=OH$ ) *Asclepia*  
*curassavica*の有効成分

Apocannoside ( $R^1=\beta-H$ ,  $R^2=H$ ) } *Apocynum canna-*  
Cymar in ( $R^1=\beta-OH$ ,  $R^2=H$ ) } *bium* より単離



KB cellに対し制ガン作用  
いずれも*Catharanthus roseus*  
から単離された。

#### Cardenolides :

16-Propionylgitoxigenin ( $R^1=H$ ,  $R^2=OCOCH_2CH_3$ )

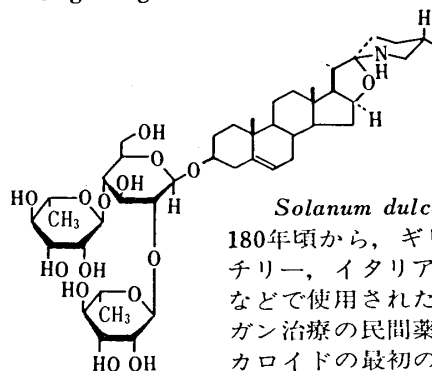
16-Anhydrogitoxigenin ( $R^1=H$ ,  $\Delta^{16,17}$ )

Gitoxigenin ( $R^1=H$ ,  $R^2=OH$ )

Oleandrigenin ( $R^1=H$ ,  $R^2=OCOCH_3$ )

Oleandrigen-3-rhamnoside (Rhodexin B,  
 $R^1=rhamnosyl$ ,  $R^2=OCOCH_3$ )

Digitoxigenin ( $R^1=R^2=H$ )

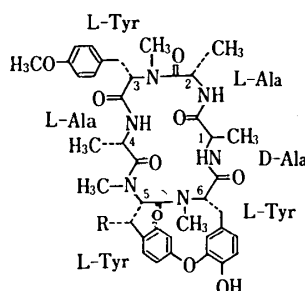


Solanum dulcamara

180年頃から, ギリシャ, アメリカ,  
チリ, イタリア, フランス, 中国  
などで使用されたという記録がある  
ガン治療の民間薬ステロイド・アル  
カロイドの最初の例である。

 $\beta$ -Solamarine

#### d. ペプチド類



Bouvardin ( $R=OH$ )⁶⁵⁾

Deoxybouvardin ( $R=H$ )

(環状ペプチド)

#### e. 芳香族化合物⁷⁴⁾



Benzaldehyde

イチジク (*Ficus carica*) の汁の成ガン  
成分として単離された。

AC 755, SV 40, Ehrlich腫瘍

$\beta$ -サイクロデキストリンとの包接化合  
物が有効で, ベンズアルデヒド誘導体  
および類似体にも制ガン活性あり。正  
常細胞には無毒。

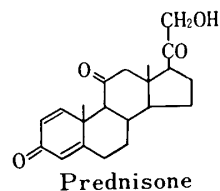
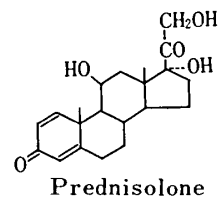
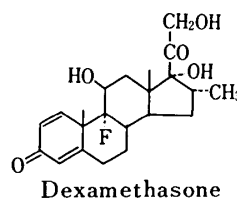
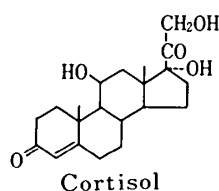
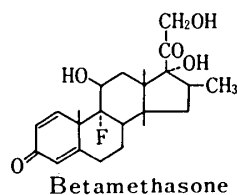


## 3) 制ガン性動物成分

a. ホルモン類^(9, 10)

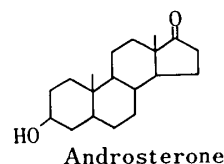
ガンの多剤併用療法に組み込まれている女性ホルモンや男性ホルモンおよびその関連物質 (Glucocorticoid 類) がこれで、それ自身直接の制ガン作用はないが、リンパ組織の構造や機能への影響をはじめ、抗炎症作用、免疫抑制作用、RNA やタンパク合成阻害作用などが認められるとの多くの報告がある。

## i) 副腎皮質ホルモン (Glucocorticoid)

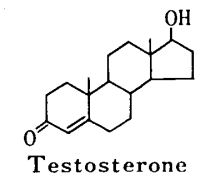


リンパ性白血病  
乳ガン、前立腺ガン

## ii) 男性ホルモン

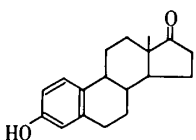


前立腺ガン、乳ガン  
腎臓ガン

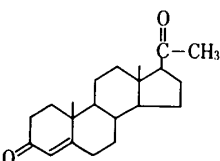


乳ガン、女性器ガン、前立腺ガン  
(副作用)  
男性化

## iii) 女性ホルモン

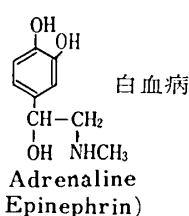


前立腺ガン、乳ガン、子宮ガン

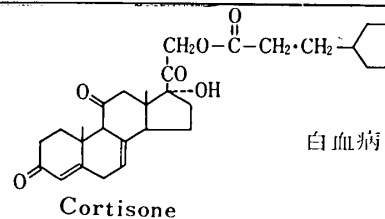


子宮ガン

## iv) 副腎ホルモン



白血病



白血病

## 4) 制ガン制酵素 (酵素法剤)

L-Asparaginase⁶⁶⁾！リンパ性白血病，リンパ肉腫  
Escherichia coli から分離 非経口投与  
MW 120,000~141,000 副作用大，アナフラキシー・ショックのため反復使用は不可能。制ガン機構はガン細胞の栄養源であるアスパラギンを断つためである。  
サブユニット数 4  
Ip 4.8~5.5  
Km(M) 1.2~1.9×10⁻⁵

## 文 献

- 30) 菰田泰夫：化学の領域，28，887(1974)。
- 31) 本間 靖：化学の領域，30，123(1976)。
- 32) 清水正人：化学と工業，29，950(1976)。
- 33) 入内島 忍：化学と生物，5，160，(1967)
- 34) 佐藤 誠：化学と工業，23，1492 (1970)。
- 35) R.L. Whistler, A.A. Bushway, P.P. Singh, W. Nakahara, R. Tokuzen: Noncytotoxic, Antitumor Polysaccharides, Adv. in Carbohydr. Chem. Biochem. 32, P.235, Academic Press(1976)。
- 36) 原田篤也，三崎 旭 編：総合多糖類科学下，p584，酒井平一，制ガン剤としての多糖類，講談社サイエンティフィック(1974)。
- 37) 前田幸子，石村和子，千原呉郎：蛋・核・酵，21，425(1976)。
- 38) 涌井袈裟参：Chemical Times, 60, 1035: 61, 1050: 62, 1067 (1971): 63, 1087: 65, 1123: 66, 1136(1972): 67, 1163(1973)。
- 39) 西川嘉広：ファルマシア，5，543(1969)。
- 40) 羽室淳爾：高分子，23，705(1974)。
- 41) 羽室淳爾：化学の領域，24，1104(1970)：化学と生物，8，602 (1970)。
- 42) 柴田承二：化学と生物，12，379(1974)。
- 43) 菊本昭一：化学の領域，24，1103(1970)。
- 44) H. Saito, T. Ohki, N. Takasuka, T. Sasaki: Carbohydr. Res., 58, 293(1977)。
- 45) P. P. Singh, R. L. Whistler, R. Tokuzen, W. Nakahara: Carbohydr. Res., 37, 245(1974)。
- 46) 平瀬 進 他14名：薬誌，96，413，419(1976)。
- 47) 三共株式会社編：クレスチン (PSK) 文献集 No. 1 (1977)。
- 48) W. Nakahara, R. Tokuzen, F. Fukuoka, R. L. Whistler: Nature, 216 374(1967)。
- 49) G. Chihara, J. Hamuro, Y. Maeda, Y. Arai, F. Fukuoka: Nature, 225, 943(1970)。
- 50) T. Ikekawa, N. Uehara, Y. Maeda, M. Nakanishi, F. Fukuoka: Cancer Res., 29, 734(1969)。
- 51) 千原呉郎：日本臨床，27，1739(1969)。
- 52) 松本紘吉：ガンとさるのこしかけ，潮出版(1976)。
- 53) M. Nakahara, M. Arai, H. Okazaki: Agric. Biol. Chem., 40, 1201 (1976)。
- 54) 塚越 茂：化学と生物，12，429(1974)：13，578(1975)。
- 55) 田口鉄男：感染・炎症・免疫，4，249(1974)。
- 56) 千原呉郎：化学と生物，15，610(1977)。
- 57) 東 市郎，谷山忠義，山村雄一：総合臨床，22，2185(1973)：癌と化学療法，1，167(1974)。
- 58) Y. Sakurai, S. Tsukagoshi: Cancer Chemother. Rep., 59, 9 (1972)。
- 59) 丸山千里：丸山ワクチン，KKベストセラーズ(1976)。
- 60) 三好明子：日医大誌，36，434(1969)。
- 61) 小林茂保：インターフェロン，講談社(1978)。
- 62) 杉村 隆：特集ガンに関する最近の話題，蟻塔，24(3)，1~34 共立出版(1978)。
- 63) M. B. Shimkin 著，杉村 隆 監訳：ガンの科学，共立出版 (1977)。
- 64) 碓氷泰市，小坂井伸生，鈴木妙子，水野 卓：昭和53年度，日本農芸化学会大会講演要旨集 p.355(1978)。
- 65) S. D. Jolad, J. J. Hoffmann, S. J. Torrance, R. M. Wiedhopf, J. R. Cole, S. K. Arora, R. B. Bates, R. L. Gargiulo, G. R. Kriek: J. Amer. Chem. Soc., 99, 8040(1977)。
- 66) 玉浦 裕，稲田祐二：生化学，50，266(1978)

# 化合物の番号と記号 (I)

株式会社 三菱化成安全科学研究所 理学博士 松 隈 昭

化合物の種類はどれくらいあるかと云う題で以前このケミカルタイムスに書いたことがある。その中で現在ケミカルアブストラクトに登録されている化合物は、すでに200万をこえているとのべた。その後の調査ではこの数は1978年春400万をこえている。筆者はそのときの200万、現在の400万と云う数は或る意味では驚くべき大きな数であると共に、一方ではきわめて微々たる数であると論じた。

400万と云う数は東京23区の個人別および職業別電話帳のすべての掲載数よりはるかに多い数である。故に一つの既知化合物をひき出すことは東京の分厚い電話帳の中から一人の加入者の番号をえらぶのよりむづかしいことになる。電話帳の場合目的の人を探し出そうとすると同姓の人が多数いる。これに対しては名でもって個人を区別するが同姓同名の人も少なくなく、そのような場合は職業や専門分野を併記し、かつ住所をかくことにより区別されているものの漢字のよみ方や画数の問題もあり、探し出すのが常に容易とは限らない。しかし一旦みつければ東京都内なら7ケタの数字で、地方からは03を加えた9ケタの数字で、さらに国外の一部ダイヤル直通地域からは0081で日本を呼び出し、次に03をまわすことにより確実に呼出すことができる。東京の人に対してだけでなく日本全国のどこの人に対しても番号のうつしまちがい、一時的故障、あるいは相手の不在またはお話し中を除けば最高10ケタの番号をまわすことにより確実につながる。

化合物の数も400万となると電話における同姓同名に相当するような類似も多く、また落語の寿限無に類するような長い名前の化合物もめずらしくない。特に化合物を名称でひく場合は別名により混乱をひきおこすおそれが少ない。このような問題を解決する方法として化合物を番号や記号で表示し、単純明快に区別することがいろいろ提唱されている。以下にこれらの問題をほりさげてみると共に、現在すでにつけられている番号や記号を紹介し、読者が化合物を検索されるときの一助としたい。

では化合物の番号や記号として具体的にはどのようなものがあるであろうか。まず国際的に通用するものでは

- 1) 国際十進分類法
- 2) ケミカルアブストラクト化合物登録番号
- 3) ウィスベッサー式線字表示法
- 4) カラーインデックス番号
- 5) メルクインデックス番号
- 6) バイルシュタイン-システム番号

があるし、或る特定の書物に掲載されている番号として

7) スコマ・ハンドブック番号

8) 環状化合物番号

9) 基礎化合物番号

またかわったところでは化学物質審査規制法によりきめられた番号として

10) 既存化学物質登録番号

11) 化学物質有害性調査制度のための化合物  
構造別分類コード番号

がある。一方各種スペクトル集などの整理番号もあるがその中の大きなものとしては

12) サトラー：官能基区分番号

13) サトラー：スペクトル番号 (赤外など)

がある。このほか、化学者が無意識のうちに常用するものとして

14) 輸出入統計品目番号

15) 試薬会社のコード番号 (各社)

がある。

以下にこれらの番号システムについて説明し、それらがいづいかなるときにどのような形でつかわれるかをのべ、目の前にあらわされたとき判断したり、その番号のつけ方を理解することにより、利用度が高まるように解説する。そうしてそのあとで化合物の別名についての問題を論じ、これら番号、記号の価値を認識していただければ幸である。なおこの稿は短かくすると説明が省略され、理解しにくくなるので2回にわけて脱稿する。

## 1. 国際十進分類法

化合物を数字であらわす一つの方法として十進分類法 (Decimal Classification, 略号DC) がある。これは各国により多少相異があり、我国には日本式十進分類法 (Japanese Decimal Classification, 略号JDC) が昭和のはじめ頃から確立されている。しかし各国の相違をなくするため国際十進分類法 (Universal Decimal Classification, 略号UDC) が国際的に用いられるようになった。

周知の方も多いと思うが十進分類法は文学、政治、宗教、芸術等の人文科学や理学、工学、生物学等の自然科学での現象、手法、装置、物質などのすべてを数字であらわすものである、次にその大分類を第3段階まで国際式と日本式の二つの方式で分類した結果を示す。

(UDC)

(JDC)

0 総記

1 哲学、倫理学、心理学

2 宗教、神学

3 社会科学、法律

0 総記(一般書類)

1 神明(宗教、哲学)

2 治国(政治、法律)

3 濟世(経済、教育)

- |                |             |
|----------------|-------------|
| 4 言語学, 語学      | 4 究理(理学・数学) |
| 5 数学, 自然科学     | 5 厚生(医学・工学) |
| 6 応用科学         | 6 利用(農学・工業) |
| 7 芸術, 娯楽, スポーツ | 7 審美(美術・音楽) |
| 8 文学           | 8 興文(文学・語学) |
| 9 地理, 歴史, 伝記   | 9 記録(歴史・地理) |

このうちUDCでの5分類, JDCでの4分類はさらに次の9項にわけられる。

- | (UDC)    | (JDC)   |
|----------|---------|
| 51 数学    | 41 理学   |
| 52 天文学   | 42 数学   |
| 53 物理学   | 43 物理学  |
| 54 化学    | 44 化学   |
| 55 地球物理学 | 45 天文学  |
| 56 古生物学  | 46 地質学  |
| 57 生科学   | 47 古生物学 |
| 58 植物学   | 48 植物学  |
| 59 動物学   | 49 動物学  |

さてUDCで54分類, JDCで44分類ではじめて化学なる分野があらわれた。これをもう一段細分すると次のようになる。

- | (UDC)    | (JDC)    |
|----------|----------|
| 541 理論化学 | 441 理論化学 |
| 542 実験化学 | 442 実験化学 |
| 543 分析化学 | 443 分析化学 |
| 544 定性分析 | 444 定性分析 |
| 545 定量分析 | 445 定量分析 |
| 546 無機化学 | 446 合成化学 |
| 547 有機化学 | 447 無機化学 |
| 548 鉱物化学 | 448 有機化学 |
| 549 地球化学 | 449 其他   |

日本式十進分類法については一応この3ケタがきまっているだけでそれ以上の細分は国際十進分類法を採用することになっているので以下は国際十進分類法にしたがってのべる。

さて化合物の表示であるが国際十進分類法においては無機化合物は546で, 有機化合物は547で示される。

次にこの二つを細分したものについて示す。

- | (無機化合物)                  | (有機化合物)       |
|--------------------------|---------------|
| 546.1 非金属一般(H, Cl等)      | 547.1 有機化学一般  |
| 546.2 6族系非金属(O, S等)      | 547.2 飽和脂肪族   |
| 546.3 1A族金属(Na, K等)      | 547.3 不飽和脂肪族  |
| 546.4 2A, 2B族金属(Ca, Zn等) | 547.4 多官能脂肪族  |
| 546.5 1B族金属(Cu, Ag等)     | 547.5 炭素単環    |
| 546.6 3B族金属(Al, La等)     | 547.6 炭素多環    |
| 546.7 6,7,8族金属(Fe, Mn等)  | 547.7 3~5員異節環 |
| 546.8 4価元素(Sn, Pb等)      | 547.8 6員以上異節環 |
| 546.9 8族系貴金属(Pd, Pt等)    | 547.9 天然物     |

これ以下の細分についてはそれぞれに規定があるが紙面をついやすのでいくつかの例を示しておくにとどめる。

まず無機化合物では各元素に番号がついている。例え

ば K=546.32, Na=546.33, Cl=546.13 であるがこれらの数字の組合わせと規則による番号の追加で下記のうな番号が決定される。

KCl	546.32'131	NaCl	546.33'131
KClO	546.32'133.1	NaClO	546.33'133.1
KClO ₃	546.32'135	NaClO ₃	546.33'135
KClO ₄	546.32'137	NaClO ₄	546.33'137

またその他の化合物についての例も示そう。

LiSO ₄	546.34'226	但し S=546.22
CsOH	546.36'36-36	(O=546.21)
CaBr ₂	546.41'141	Br=546.14
Sr(NO ₃ ) ₂	546.42'175	N=546.17
SrCrO ₄	546.766'42	Cr=546.76
Na ₂ MoO ₄	546.776'33	Mo=546.77

有機化合物は無機化合物のように単純ではないが、いくつかの例を示してみよう。まず有機化合物で最も単純なMethaneであるがこれには547.211と云う番号がつく。この中の547.2は既にのべたように脂肪族飽和化合物を意味し、次の1は炭化水素を、最後の1は炭素数を意味する。ただしこの炭素数は表1にも示したようにC₁~C₆に適用されるがC₇以上は別の数字になる。なお以下にのべる有機化合物にはすべて547.がつくのでこの3ケタと点を省略し、第4ケタから表示することにする。まず脂肪族化合物の例をいくつか示そう。

Pentane	215.	Decane	217.4
Methyl chloride	222.1	Methylene chloride	412.113
Chloroform	412.123	Carbon tetrachloride	412.133
Fluoromethane	211.1	1-Chloropentane	222.5
1-Bromo-nonane	223.73	1-Iodoheptadecane	224.85
n-Octyl amine	281.72	Dibutyl ether	274.1
Valeric acid	295.1	Methyl butyl ether	274'261
Butyl valerate	295.1'264	Dodecyl laurate	295.72'268.15
2-Pentanone	284.5'211	Levulin aldehyde	444.4
3-Hexanone	284.6'212	Adipic acid	462.6

これら脂肪族化合物のうちいくつかのシリーズについてまとめたのが表1である。ここで注意しなければならないことは、これらの数字は一応直鎖一級化合物を示していると考えてよいが、一面からみると関連異性体をすべて含んでいることも事実である。その理由として国際十進分類法の基本的な考え方として末端の極限まで番号を規定する必要はなく、或る程度の分類番号がきめられればそれでよしとされているからである。たとえばC₆のn-Hexaneは547.216で示されるが、考え方によってはこの中に2-methyl pentane, 3-Methylpentane, 2,2-Dimethylbutane, 2,3-Dimethylbutane も含まれると云うことである。一部の分類家はこれらの化合物に個々の番号をあたえている人もいようであるが一般にはみとめられていない。ただし一部の汎用異性体や前述の例で示したケトンすなわちアルカノンやエーテル類については或る程度の分類番号がつけられている。

表1 国際十進分類法による脂肪酸化合物の表示

炭素数	アルカン	モノフルオロアルカン	アルカノール	アミノアルカン	脂肪酸カルボン酸	アルデヒド	ケトン	エーテル
C ₁	211	221.1	261	233.11	291	281.1	—	271
C ₂	212	221.2	262	233.12	292	281.2	—	272.1
C ₃	213	221.3	263	233.13	293	281.3	284.3	273.1
C ₄	214	221.4	264	233.14	294	281.4	284.4	274.1
C ₅	215	221.5	265	233.15	295.1	281.5	284.5	275.1
C ₆	216	221.6	266	233.16	295.2	281.6	284.6	276.1
C ₇	217.1	221.71	267	233.171	295.3	281.71	284.71	277.11
C ₈	217.2	221.72	268.11	233.172	295.4	281.72	284.72	277.21
C ₁₀	217.4	221.74	268.13	233.174	295.6	281.74	284.74	277.41
C ₁₁	217.5	221.75	268.14	233.175	295.71	281.75	284.75	277.51
C ₁₃	217.7	221.77	268.16	233.177	295.73	281.77	284.77	277.71
C ₁₄	217.8	221.78	268.17	233.178	295.8	281.78	284.78	277.81
C ₁₅	217.9	221.79	268.18	233.179	295.91	281.79	284.79	277.91
C ₁₆	218.1	221.81	268.19	233.181	295.92	281.81	284.81	278.11
C ₁₇	218.2	221.82	268.21	233.182	295.93	281.82	284.82	278.21
C ₂₀	218.5	221.85	268.24	233.185	295.96	281.85	284.85	278.51
C ₂₁	218.6	221.86	268.25	233.186	296.11	281.86	284.86	278.61
C ₂₄	218.9	221.89	268.28	233.189	296.14	281.89	284.89	278.91
C ₂₅	219.11	221.911	268.29	233.191.1	296.15	281.911	284.911	279.111
C ₂₆	219.12	221.912	268.31	233.191.2	296.16	281.912	284.912	279.121
C ₂₉	219.15	221.915	268.34	233.191.5	296.19	281.915	284.915	279.151
C ₃₀	219.16	221.916	268.35	233.191.6	296.21	281.916	284.916	279.161
C ₃₃	219.19	221.919	268.38	233.191.9	296.24	281.919	284.919	279.191
C ₃₄	219.21	221.921	268.39	233.192.1	296.25	281.921	284.921	279.211
C ₃₅	219.22	221.922	268.41	233.192.2	296.26	281.922	284.922	279.221

アルカンのC₁とはMethaneのことである。正式には547.211であるが、最初の547は省略した。なおC₉、C₁₂など抜けているところは前後と連続番号なので省略した。またエーテルは対称構造型ジエーテルの番号を示した。

次に環状化合物の例を示す。

Benzene	532	Xylene	534.2
Toluene	533	o-Xylene	534-021
Ethylbenzene	534.1	m-Xylene	534-022
Propylbenzene	535.1	p-Xylene	534-023
o-Ethyltoluene	535.2-021	Aniline	551.1
1,2,3-Thimethylbenzene	535.3-031	Phenol	562.1
Benzenesulfonic acid	541.112	m-Cresol	563.13-022
Benzenesulfonyl chloride	541.513	Benzoic acid	581.2
Cyclohexane	592.12	Naphthalene	652.1
Furane	722.1	Anthracene	672.7
Pyridine	821.2	Thiophene	732

以上国際十進分類法による化合物の数字化の例を示したが、これらの数字は自然数でなく小数と考えた方がよい。たとえばMethane 547.211は五十四万七千二百十一でなく零点五四七二一一を意味していると考えるべきである。国際十進分類法の主眼点は既にのべたようにあまりこまかいことまで分類することではないからこの程度のケタ数の数字を知っていればよいであろう。一方国際

十進分類法は1920～30年代に当時としての科学の発達に対応すべく考え出され、当時の基準にしたがって分類されたものであるが現在の学問体系に合致しない面がある。すなわち当時としてはその他の分野と考えられていたものが大きく発展してしまった例が少なくない。しかしその問題は学問の発達がある限り当然とも云えるので今のところ目をつぶらざるを得ないだろう。

## 2. ケミカルアブストラクト化合物登録番号

米国化学会が発行している Chemical Abstracts には世界中の化学文献が抄録されている。そうしてそれらの抄録によって記録された化合物は1978年春に400万を突破したことは既にのべた。このように化合物の数が急速に増大している情勢に対処するため、アメリカ化学会でもその整理方式の選定に苦心したと思われるが、いかなる分類方式も長所、短所それぞれあって採用しがたく、結局単なる一連番号で無作為に登録番号をつけることになったのが本システムである。

このケミカルアブストラクト化合物登録番号 (Chemical Abstracts Registry Number) は今のべたように番号づ

けに意味がないからこれについての説明はあまりない。ただ以下に気のついたことを羅列してのべてみる。

1) 最初の番号は35-65-5である —— この番号に相当する化合物は7,9-Dimethylbenzacridine  $C_{19}H_{15}N$  である。なお当初は35-00-7からはじまったようであるが重版等で削除され、上述の番号が最初となった。

2) 一応一連番号であるが必ずしも連続していない — 35-66-5の次は35-67-6 *O, O'*-Dimethyltubocurarine  $C_{40}H_{48}N_2O_6$  で番号はつづいているが、(つづいていることの説明は次の3)にのべる) その次は36-51-1, 36-88-4, 37-05-8と云うように一連番号とはかぎらない。ただしこれらの欠番は必ずしも重複による削除ではなく、もともと意識してとびとびにつけられたものも少なくない。

3) 最後のケタの数字はコンピューター確認用の乱数である —— 7,9-Dimethyl benzacridine の35-66-5の最後の5はコンピューターにインプットするときのあやまりをチェックするための乱数である。したがってこの化合物の実際の番号は3566となる。同様に次の化合物は3567であり、この二つは一連の番号となる。

4) 百位の上と一位の上にハイフンを入れる —— これはケミカルアブストラクトで採用している方式であるがこれを入れなければならない理由はなく、他の文献ではハイフンをはずしている例も少なくない。すなわち、7,9-Dimethylbenzacridine は35665と書かれることもある。このハイフンを入れた理由は最後の1ケタは乱数であること、その上の二ケタをハイフンではさんで見やすくただけである。

5) 現在最後の番号は600万台になっている —— 1976年の総索引をみると最後の番号は61446-08-0として2-Methyl-11H-bis(1)-benzothiopyran-(3,2-b;2',3'-d)-pyrrole-11,13-[12H]dione があげられている。現在のはもっと大きな数になっていることは明白であるが今のところ確認していない。

6) 純品のみに番号がつくとは限らない —— クレゾールとキシレンについて番号をしらべると次のようになっている。

Crerol	1319-77-3	Xylene	1330-20-7
o-Cresol	95-48-7	o-Xylene	95-47-6
m-Cresol	108-39-4	m-Xylene	108-38-3
p-Cresol	106-44-5	p-Xylene	106-42-3

このように Cresol や Xylene の各異性体に番号がついているのは当然としてそれらの混合物にも別に番号がついている。なお tricresol として知られている Cresol の o-, m-, p-等量混合物も単なる Cresol と同じ1319-77-3である。

また  $C_5H_{12}O$  の中のイソアミルアルコール系化合物に次のような番号がついている。

Pentanol	30899-19-5; 51152-16-0
Methyl-1-butanol	50858-14-5
2-Methyl-1-butanol	137-32-6

(±)-2-Methyl-1-butanol	34713-94-5
(R)-2-Methyl-1-butanol	616-16-6
(S)-2-Methyl-1-butanol	1565-80-6
3-Methyl-1-butanol	123-51-3
Isoamyl alcohol	123-51-3

さらにメチルヘキセン類について番号をまとめたところかなり複雑になった。結果を次に示す。なおこれらの接頭語の中で(E)-は trans を、(Z)-は cis をあらわす。

2-Methyl-1-hexene	6094-20-6
3-Methyl-1-hexene	3404-61-3
(±)-3-Methyl-1-hexene	29841-10-9
(S)-(+)-3-Methyl-1-hexene	22161-58-6
4-Methyl-1-hexene	3769-23-1
(±)-4-Methyl-1-hexene	13643-03-3
(R)-4-Methyl-1-hexene	44565-04-0
(S)-4-Methyl-1-hexene	16197-41-4
(S)-(-)-4-Methyl-1-hexene	25189-88-2
(S)-(+)-4-Methyl-1-hexene	25189-88-2
5-Methyl-1-hexene	3524-73-0
2-Methyl-2-hexene	2738-19-4
3-Methyl-2-hexene	17618-77-8
(E)-3-Methyl-2-hexene	20710-38-7
(Z)-3-Methyl-2-hexene	10574-36-4
4-Methyl-2-hexene	3404-55-5
(E)-4-Methyl-2-hexene	3683-22-5
(Z)-4-Methyl-2-hexene	3683-19-0
(S)-4-Methyl-2-hexene	37179-56-9
(E)-(S)-4-Methyl-2-hexene	29751-22-2
(Z)-(S)-4-Methyl-2-hexene	29751-21-1
5-Methyl-2-hexene	3404-62-4
(E)-5-Methyl-2-hexene	7385-82-2
(Z)-5-Methyl-2-hexene	13151-17-2
2-Methyl-3-hexene	42154-69-8
(E)-2-Methyl-3-hexene	692-24-0
(Z)-2-Methyl-3-hexene	15840-60-5
3-Methyl-3-hexene	3404-65-7
(E)-3-Methyl-3-hexene	3899-36-3
(Z)-3-Methyl-3-hexene	4914-89-0

7) 一つの化合物に二つの番号がついていることがある —— 本来このようなことは好ましくはないはずであるがおそらくあやまってつけられたのだらうと思われるところの一化合物二番号がいくつかある。ただしこれらのどちらかはいずれ整理され、一つに統合される方向にある。しかし一般的な化合物で誤って二つの番号がついたものはそれを統一することに問題があるのか平行してつかわれているものもある。その例を次に示す。

Formic acid	61-18-6; 71-47-6
Acetic acid	61-19-7; 71-50-1

8) シリーズ化合物の番号 —— 表2に直鎖シリーズ化合物の  $C_1$ - $C_{25}$  の範囲での登録番号を表示し、参考に

供したい。この表の中に2-メチルアルカンのC₄は2-Methyl propane を、カルボン酸メチルエステルのC₂はMethyl

formate を、アルキルベンゼンのC₆はBenzene そのものを示している。以下同様に考えてほしい。

表2 ケミカルアブストラクト化合物登録番号表

炭素数	アルカン	2-メチル アルカン	1- アルカノール	2- アルカノン	カルボン酸	カルボン酸 メチルエステル	1-フェニル アルカン
C ₁	74-82-8	/	67-56-1	/	64-18-6 71-47-6	/	/
C ₂	74-84-0	/	64-17-5	/	64-19-7 71-50-1	107-31-3	/
C ₃	74-98-6	/	71-23-8	67-64-1	79-90-4	79-20-9	/
C ₄	106-97-8	75-28-5	72-36-3	78-93-3	107-92-6	554-12-1	/
C ₅	109-66-0	78-78-4	71-41-4	107-87-2	109-52-4	623-42-7	/
C ₆	110-54-3	107-83-5	111-27-3	591-78-6	142-62-1	624-24-8	71-47-3
C ₇	142-82-5	591-76-4	111-70-6	110-43-0	111-14-8	106-70-7	108-88-3
C ₈	111-65-9	592-27-8	111-87-5	111-13-7	124-07-2	106-73-0	100-41-4
C ₉	111-84-2	3221-62-2	143-08-8	821-55-6	112-05-0	111-11-5	103-65-1
C ₁₀	124-18-5	871-83-0	112-30-1	693-54-9	334-48-5	1731-84-6	104-51-8
C ₁₁	1120-21-4	6975-98-0	112-42-5	112-12-9	112-37-8	110-42-9	538-68-1
C ₁₂	112-40-3	7045-71-8	112-53-8	6175-49-1	143-07-7	1731-86-8	1077-16-3
C ₁₃	629-50-5	1560-97-0	112-70-9	593-08-8	683-53-9	111-82-0	1078-71-3
C ₁₄	629-59-4	1560-96-9	112-72-1	2345-27-9	544-63-8	1731-88-0	2189-60-8
C ₁₅	629-62-9	1560-95-8	629-76-5	2345-28-0	1002-84-2	124-10-7	1081-77-2
C ₁₆	544-76-3	1560-93-6	124-29-8	18787-63-8	57-10-3	7132-64-1	104-72-3
C ₁₇	629-78-7	1560-92-5	1454-85-9	2922-51-2	506-12-7	112-39-0	6742-54-7
C ₁₈	593-45-3	1560-89-0	112-92-5	7373-13-9	57-11-4	1731-92-6	123-01-3
C ₁₉	629-92-5	1560-88-9	1454-84-8	629-66-3	646-30-0	112-61-8	123-02-4
C ₂₀	112-95-8	1560-86-7	629-96-9	29703-52-4	506-30-9	1731-94-8	1459-10-5
C ₂₁	629-94-7	1560-84-5	15594-90-8	22589-04-4	2363-71-5	1120-28-1	2131-18-2
C ₂₂	629-97-0	1560-82-3	661-19-8	—	112-85-6	6064-90-0	1459-09-2
C ₂₃	683-67-5	1560-81-2	3133-01-5	—	2433-96-7	929-77-1	14752-75-1
C ₂₄	646-31-1	—	506-51-4	31469-30-4	557-59-5	—	4445-07-2
C ₂₅	629-99-2	1560-78-7	26040-98-2	—	506-38-7	2422-49-1	21936-19-4

## イーストマン クロマグラム[®] シート

- 合成樹脂のフィルムに吸着剤をプレコートしてあるフレキシブルな TLC 用シートです。
- 吸着剤のコーティングは均一で剥離しにくく、優れた分離と再現性を得ることができます。
- はさみで容易に切断できるので、適当な大きさに切って使用したり、また、分離した部位の溶離、シンチレーション計測などに便利です。

イーストマン コードNo.	吸着剤	コーティングの厚さ	蛍光剤	バインダー
1 3 1 7 9	シリカゲル	0.1 mm	不 含	ポリアクリル酸
1 3 1 8 1	"	"	含	"
1 3 2 5 2	アルミナ	"	含	"
1 3 2 5 3	"	"	不 含	"
1 3 2 5 4	セルロース	0.16mm	含	無 添 加
1 3 2 5 5	"	"	不 含	"

シートのサイズ：20cm×20cm

包装単位：1 箱 20枚入

## 有意義な化学計測システム 窒素酸化物を例にして

東京工業試験所 工学博士 間宮 眞佐人

### 1. はじめに

去る7月11日環境庁は二酸化窒素の環境基準を0.02 ppmから0.04~0.06 ppmに変更することを告示した。この数値は中公審が各専門部会で慎重に調査、実験、検討された“二酸化窒素に係る判定条件等に係る専門部会報告”¹⁾を基礎に答申した結果に基づいている。一分析化学屋である筆者には人の健康への影響など医学、疫学的事項について理解することはできないが、従来この種の報告には欠落していた測定法について詳細に調査、検討され、測定技術の評価、問題点を指摘していることは注目に価する。窒素酸化物に限らず物質の量を測定する化学計測は長さ、時間、質量などの物理計測と異なり、特殊な試薬、器具を必要とするため、誰でも測定できるものではない。またそのデータは一般に原材料、製品の商取引、製造工程の制御など限られた分野内でしか通用しないため、物理計測のように国際標準—国家標準—検定標準—ユーザーのトレーサビリティおよび法（計量法）体系が確立していなく、化学計測のデータ（分析値）は Compatibility が極めて悪いのが実状である。

近年公害、毒物などの法規制値が定められ、化学計測の不統一性が問題となり、計量法を改訂し、測定装置は濃度計として国家検定を、測定者は国家試験により環境計量士の資格を与えるなどその適正化が計られている。しかし化学計測は化学量論的測定が基本であり、単なる装置の国家検定よりも、標準試薬、標準物質の表示値の精度を向上させる方が大切である。また測定者の資質も単なるペーパー上の知識でなく、分析をするための化学的知識、反応操作などの Skills（技術、経験、知識、ノウハウなど）をもつ技術者に資格を与えるべきものであろう。昨年5月18日計量法が改正され物質量の計量単位としてモルが採用され、基本単位に加えられた。化学計測も単なる約束的測定でなく統一した計測システムを作すべき時代になってきつつある。

### 2. 窒素酸化物の公定分析法

窒素酸化物は工場のボイラー、自動車などの排ガスが発生源であり、これら排ガスの分析は JIS K0104 に化学分析法と連続分析法とが規定されている。（表1）

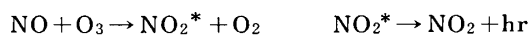
これらは全て相対測定であり、化学分析法では NO₂ は亜硝酸カリウムを NO₃ は硝酸カリウムを標準として測定しており、連続分析法では標準ガスを標準にしている。排ガス中の窒素酸化物濃度は 100 ppm 以上であり、検査制度による高圧ガス容器詰め標準ガスを使用することもできる。

表1 分析対象成分と分析方法の種類

分類	分析対象成分	分析方法
化学分析法	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	フェノールジスルホン酸法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	迅速フェノールジスルホン酸法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	硝酸イオン電極法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法
	二酸化窒素(NO ₂ )	ザルツマン法
	一酸化窒素(NO)	化学発光法
	一酸化窒素(NO)	赤外吸収法
	一酸化窒素(NO)	紫外吸収法
	二酸化窒素(NO ₂ )	紫外吸収法
	二酸化窒素(NO ₂ )	定電位電解法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	定電位電解法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	酸化法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	還元法
	窒素酸化物(NO+NO ₂ )	出力加等法

大気中の窒素酸化物の測定は JIS B7953 にザルツマン試薬を用いる吸光光度式装置と化学発光式測定値が規定され、環境庁もこの測定法を告示している。この2つの方法は中公審の専門部会報告で詳しく検討され、共通問題として流量計測のバラツキ、（この問題は産業構造審議会 NO_x測定小委員会が実験し、新製品でありながら規定よりも6%も低い値のものが有り、実験測定では相当大きな流量誤差が生じていると推定される²⁾）サンプリング配管、フィルターなど機械的事柄と、環境用低濃度標準ガスを問題としている。

化学発光法は干渉成分の影響を受け難く、高感度の測定が可能であり、米国 EPA (Environment Protection Agency) では窒素酸化物の標準測定法に化学発光法を指定した³⁾ この方法は反応構中で試料とオゾンとを混合接解させると一酸化窒素は酸化され、励起二酸化窒素となり、これが基底状態に逆る際発光する光を測定する方法である。



大気中の二酸化窒素はグラファイトカーボン、酸性硫化鉄などを触媒に加熱一酸化窒素にコンバートして測定する。これらの測定もあくまで相対測定であり、標準ガスが必要であるが米国ではアルミニウム製の高圧ガス容

表2 ザルツマン試薬の組成

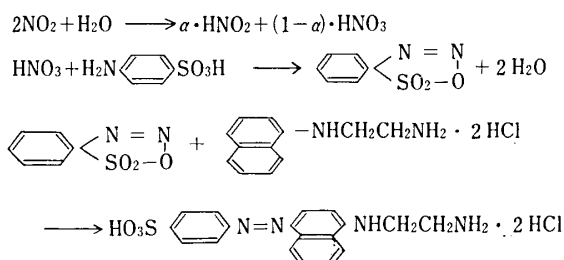
吸収発色液の組成	原報による試薬 吸収液 1 ℓ 中に 含まれる量	改良された試薬 ⁶⁾ 吸収液 1 ℓ 中に 含まれる量	リスコー試薬 ⁷⁾ 吸収液 1 ℓ 中に 含まれる量	ISO, ASTM ⁸⁾ 吸収液 1 ℓ 中に 含まれる量	NIT試薬 吸収液 100ml 中 に含まれる量
スルファニル酸 氷 酢 酸 N-(1-ナフチル)エチ レンジアミン二塩酸塩 消 石 灰 スルファニルアミド E D T A 塩 酸 1 + 1 4-4'-スルホニル-ジアニリン-N- (1-ナフトール)エチレンジアミン -2-ハイドロキシ-1,2,3-プロ パントリカルボン酸 水	5 g 140ml 0.1%溶液を 50ml       残り	5 g 50ml 0.1%溶液を 50ml       残り	0.1%溶液を 50ml 1.5 g 1.5 g    残り	0.1%溶液を 90ml 10 g 4 g 100mg   残り	100ml  5 g

器による低濃度ガスと NBS (National Bureau of Standards) の SRM (Standard Reference Materials) としてパーメーションチューブが配布され標準体系が確立している。しかしこの方法は相対湿度が75%以上になると消光作用が生じ⁴⁾ 多湿な我が国では低濃度標準ガスと共に問題で現在の処ザルツマン法—公定分析法の主体となっている。

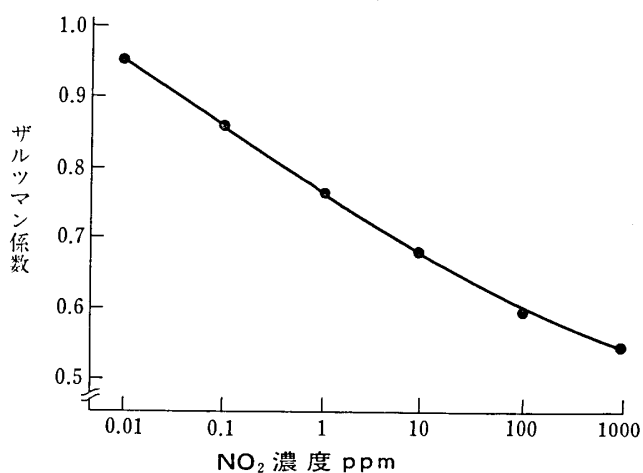
### 3. ザルツマン法による窒素酸化物の測定

この方法は B.E. Saltzman⁵⁾ によって開発された反応液を用いて二酸化窒素を捕集、発色させ、吸光光度法により測定する方法である。使用されている類似の試薬組成を表2に示す。

我が国では改良ザルツマン試薬を使用することになっている。大気中の二酸化窒素は水に吸収され、試薬と反応してアゾ色素が二酸化窒素の量に比例して生じるのである。



化学量論的に考えれば  $\text{NO}_2$  2 モルで 1 モルの亜硝酸が生じるのでその生成係数は 0.5 となり、我が国ではこの値を使用していた。しかしこの生成定数 (ザルツマン係数) は原報では実験的に 0.72 として求められており、中公審で検討の結果昭和47年6月ザルツマン係数は 0.72 とすると環境庁は告示し、以後この値が使われてきた。しかしザルツマン係数は吸収の方式、試薬の組成、試料ガスの吸引量により変動することが実測され、再検討が必要になった。

図1  $\text{NO}_2$ 濃度とザルツマン係数の関係

公害測定機器国家検定用の標準ガス発生機で 0.02 ~ 0.35ppm の濃度を発生し、実験した結果ではザルツマン係数は  $0.86 \pm 0.03$  の値となっている²⁾ また溶液への捕集率98%を考慮し、その値は 0.84 と今回決定された。しかし信頼できる標準ガスがあれば装置ごとに実測して係数を決定すべきものである。

### 4. 有意義な化学計測システム

日常的分析方法にはザルツマン法のように不確かさがあり、また分析者の Skills によっても値は変動する。これを避けるには方法を標準とするよりも標準物質を基準にすべきである。最近 NBS は有意義な化学測定システムとして表3のようなルールを提唱、実行に移しつつある。

SRMs はまず均一性、安定性、特性を確かめ、SI 基本または誘導単位によって表示値を決定する。この方法で測定できないものは参照分析 (Reference Method) によって求める。参照分析とは化学的にまた技術的に検討し最終ユーザーが必要とする測定の正確さの3倍以上よ



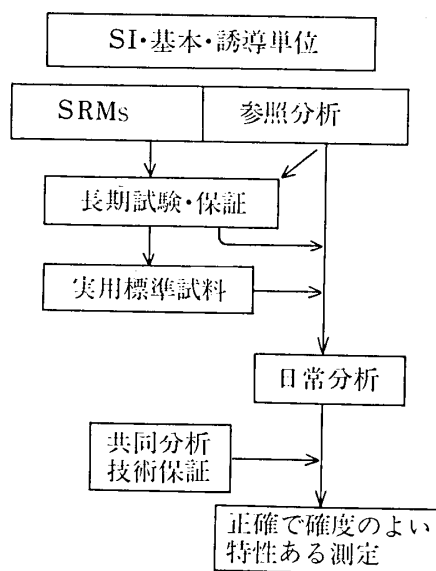


表3 NBSの有意義な化学測定システム

い方法を目安に定めている。この方法がない場合は独立した2つ以上の方法で測定し、一定の範囲内でデータが一致したものは表示値としている。

JISなどでよく用いられるクロスチェック、共同分析などの Round robin test は更新 SRMs の表示値にしか使用しない。この考え方は論理的であるが、純粋な  $^{12}\text{C}$  があればそれを標準にモルの単位で計測できるが、現実には入手出来ず  $^{12}\text{C}$  は IUPAC の標準物質の5分類¹⁰⁾ で言えば a 級の哲学的標準である。他の物質を SI で測定しても二次的なものであり、基本単位と直結する重量分析では純度と云う SI に含まれない項が入って来る。物質をイオン化すればその外散電子の出入を利用してクーロン測定が可能である。1 mol の電荷を (qeXNA) とすると電量分析で Q クーロン (c) の電気量の消費があれば

$$Q(c)/F(c) = Q(c)/N_A \times qe(c) = \text{mol}$$

であり、これは mol の定義による粒子の数に相当している。このファラデー定数 F は数値標準と考えられ、IUPAC の b 級 Ultimate Standard に相当する。容量分析用標準試薬は化学量論的計測のメジャーであり、クーロメトリーにより SI と直結すべきものである。

検定制度の標準ガスは質量を基準にしているが、SI 体系に容器への吸脱着、一次標準ガスの純度など未解決の問題があり、正確さも  $\pm 2\%$  を許容しており、IUPAC の e 級 (二次標準物質正確さ  $\pm 1/2000$ ) より低いグレードで標準物質と云うにはいささか問題である。

### 5. 窒素酸化物の計測精度

環境基準など法規制値には計測の許容差を明記していないが、自動計測器の濃度目盛の校正に許容差  $\pm 2\%$  の標準ガスの使用を義務付けているので、実質排ガス中の窒素酸化物の測定許容差は  $\pm 5\%$  は認めるべきであろう。大気中の窒素酸化物を測定するにはこの数倍変動があっても許容されるべきものである。長沢佳熊先生¹¹⁾は計測値の最終桁の数値は10進法でなく2進、3進、5進法などで表示することを説いておられる。誠に同感で計器の目盛で指示された  $\text{NO}_2$  0.0235ppm などそのまま表示することは無意味で、必要な有効数値は1桁それ以下は3進法で表記するのが妥当であろう。 $\text{NO}_2$  0.02 $\frac{1}{2}$ ppm すなわち大気中の  $\text{NO}_2$  は0.02に近い値か0.03に近いかを知れば充分である。測定法に不確かさがあるならば、この値を測定するのに充分な標準ガスを用いればよい。低濃度標準ガスは現在の検査制度では高濃度の標準ガスを検査に合格した発生機で希釈する方法を採ることになるが、これは何も高圧容器詰標準ガスに固守することなくパーミエーションチューブ、メンブランフィルターなどの方法でもよい。しかし希釈ガス中の窒素酸化物は吸着法などにより  $<10\text{ppb}$  にしなくてはならない。

### 6. おわりに

窒素酸化物など大気汚染物質の測定に限らず化学量の計測は従来測定する分析方法を標準にしてきたが、分析法にはザルツマン法などのように不確かさを含むものであり、正確な方法でも分析者の Skills の差により値はバラツクものである。これは使用する試薬の責任ではない。この誤差要因を除くにはより詳細に方法を規定するよりも、標準を物質に置換えるべきであろう。化学計測の実用標準を標準物質とするならその表示値は Compatibility のあるものとするため NBS のような専門機関を我が国にも作るべきで、その実現の近いことを望んでいる。

### 文 献

- 1) 中央公害対策審議会専門部会報告。昭和53年3月28日
- 2) 産業構造審議会 NO_x 測定技術分科会報告。昭和52年12月20日
- 3) 41 Federal Register 52686 1977年1月3日
- 4) A.F.Fontijn, A.J.Sabadell and R.J.Ronio; Anal. Chem., **42**, 575(1970).
- 5) B.E.Saltzman; Anal. Chem., **21**, 1949(1954).
- 6) B.E.Saltzman; Anal. Chem., **37**, 1261(1965).
- 7) N.A.Lyshkow; J.Air Pollution Cont. Asso., **15**, 481(1965).
- 8) ISO, TC146, SC3, Draft proposals.
- 9) NBS, Monograph 148 "The role of SRMs in measurement systems(1975).
- 10) Pure & Appl. Chem., **18**, 445(1969).
- 11) 長沢佳熊; Pure Chemicals "Daichi", **8**, 33(1977).



## 薬学の先駆者・慶松勝左衛門 (19)

根本 曾代子

### 薬学振興の遺人

慶松勝左衛門博士(1876—1954)は、若き日、大学研究室を脱出して、東京衛生試験所技師から大陸に雄飛し、住民の保健衛生の向上に力を注ぎ、製薬工業の基礎を築き、資源の利用開発、とくに液体燃料工業に着手するなど、先駆的な縦横の活躍はめざましかった。

薬学の応用分野での実績の積み重ねは、東京帝国大学薬学科教授の指導要綱に遺憾なく発揮された。一方、常に巨視的な識見をもって、広く薬学薬業の発展に傾注し、最後は日本薬剤師協会長の晩節を全うされた。

### 家系

慶松家の始祖は、系図によると、足利尊氏から十代目の将軍、足利義植の子の慶松丸が、戦国時代に越前の守護代として時めく一乗谷城主朝倉氏のもとで成人し、慶松家を興したことに始まる。

慶松家は越前福井で羽ぶりのよい朱印所持の豪商であった。4代目の慶松重廣は、次男に福井の家を継がせ、長男重次を連れて、足利ゆかりの京都御所近くに居を定めた。初代慶松勝左衛門を名乗った重次は、茶道を修めて一家を成し、貴族、文人らと広く交友があった。二代勝左衛門は仏道を修業して、朝廷から禅師の称号を賜われる。

三代は医師となり、衛生堂という薬舗を兼業した。四代目が衛生堂薬舗を京都の薬種街二条烏丸に移す。それから五代、約100年経った老舗、衛生堂薬舗の当主九代慶松勝左衛門は明治9年(1876)9月21日、嫡男を儲けた。幼名、勝太郎、のちに十代を継ぐ勝左衛門博士である。

### 父の片鱗

京都は比較的早く近代科学が普及した影響で、明治8年(1875)わが国で初めて第1回薬舗開業試験(のちの薬剤師試験)が行われ、薬業者の洋薬に対する関心が高かった。

九代勝左衛門は進歩的な知識人で、京都府薬舗主会長に推されると、役員と協力して、薬学研究会を結成し、旧来の薬店を洋式薬局に改造するなど、医薬分業推進に力を注いだ。一面、先祖の血を引く美術鑑賞など多趣味で、几帳面で義理堅い性格は、勝太郎に受け継がれていた。

勝太郎には二つ違いの姉があり、弟が生まれてから2年後に若き母は幼児に心を残して病没する。勝太郎は満4歳で、弟とともに乳母に養育された。

尋常小学校4年修了、高等小学3年から京都府立第一尋常中学校(旧制中学)に通いはじめた明治23年(1890)6月、新制度による第1回薬剤師試験を受けてみると、

合格率の低い難関を見事突破したので、「勝太郎ぼんは神童や」と評判になった。しかし免状は成年になるまで保留である。

中学時代は生来の向学心から学業に励み、弟と父の作った薬草園で植物の知識を覚えたり、剣道にも身を入れた。上級生になると、得意の弁論と作文が頭角をあらわした。

### 京都出身薬学士第1号

明治28年(1895)3月、中学を卒業すると、父の命で、地元の薬業仲間では破天荒の帝国大学薬学科を目指した。京都第三高等学校には大学予科がなく、金沢第四高等学校(旧制)に入学して、勉学に明け暮れた。悔いなき3ヵ年の高校生活も終りに近い明治31年(1898)2月28日突然の父の死は大きな衝撃であった。

喪主として葬儀をすませると、傷心を抱いて卒業試験を受け、7月、第四高等学校に別れを告げる。父の霊前に卒業証書を供え、遺言通り十代勝左衛門を襲名して、家督を相続すると同時に、義母と弟とふたりの異母妹を扶養する責任を負わされた。しかし父の遺命に従って薬学に専念するため、薬業は番頭に任せることになった。

明治31年9月、心を躍らせて東京帝国大学医科大学薬学科に入学したが、同級生は皆無で拍子抜けであった。独りぼっちの学生のために、下山順一郎、丹波敏三、長井長義、丹羽藤吉郎の4人の先生が、代わる代わる担当の授業をおこなう薬学開拓時代であった。

2年生は近藤平三郎ら5名、3年生は3名にすぎなかった。2年に進級する時、成績優等で授業料免除の特待生となり、3年生も同様の恩典を受けた。明治34年(1901)7月卒業の際、栄誉の明治天皇より恩賜の銀時計を受領して、亡父への期待に応えた。

25歳の慶松学士は、恩賜の銀時計と、京都出身薬学士第1号の錦を飾って帰郷し、地元の薬業人総出の盛大な祝賀会の主賓となる。

### 象牙の塔脱出の転機

家業の衛生常薬局は、薬剤師の資格を得た弟に譲り、父の遺志を継いで薬学研究に進み、下山教授の生薬学教室の助手となる。この年明治34年9月の新学年には、3年ぶりに薬学科教室に2人の新入生を迎え、選科生をまじえて、助手の任務に追われる。

当時の講座は教授1人に助手1人で構成され、また後継者が育成されない段階で、教授の停年制はなく、終身任官であった。

翌明治35年(1901)1月、大津の素封家、藪田勘兵衛

氏の六女ゑん嬢と結婚したが、35円の助手の給料では苦しく、私立薬学校講師などを務めて切り抜ける。

助手の雑務の寸暇を惜しんで、和漢薬の成分研究に取り組み、薬学会での報告も、理詰めの論法や緻密な計画性、豊かな文才が先輩の注目をあつめる。

充実した助手生活が3年目を迎えた明治37年(1904)2月、国運を賭けた日露の戦いが火ぶたを切り、思わぬ方向から運命の転機が訪れた。

東京衛生試験所長田原良純は、戦時下の衛生行政の強化を図り、政府の聴許を得て、調査本部を新設し、かねてから目を付けた慶松助手を部長に推薦した。好条件で彼は乗り気であったが、秘蔵弟子を横取りされる下山教授が難色を示し、恩師の説得につとめた。

6月から神田和泉町の東京衛生試験所技師・調査部長として業務に精励し、田原所長の信任を深めるとともに、関連機関の伝染病研究所長北里柴三郎に力量を認められた。

そのころ前後して、弟妹の良縁の成立に骨を折り、家長のつとめを果たした。

#### 中央試験所時代の縦横の活躍

日露戦後、政府は旅順に関東部督府、大連に南満州鉄道(株)を設立して、植民地経営に乗り出した。後藤新平長官は医師で、内務省衛生局長、台湾民政長官を歴任した科学者の実績から、理化学研究施設を設置して、衛生状態の改善、資源の利用開発を企画した。

この大役を任せられる「若い学識経験者で、強固な意志と実行力の持主」の人選を託された北里博士は、一も二もなく慶松技師を推した。

新天地雄飛に勇み立ち、明治40年(1907)9月、家族を一時夫人の実家に預け、単身赴任する。31歳。小柄で年齢より若く見えたので、面接した都督府首脳部は危ぶんだが、後藤新平は北里の保証を信じて、研究所創設の権限を一任したのである。

絶大の信頼に应えて、大連の西はずれの伏見台の古い建物を改造して本拠と定め、中央試験所と命名し、内地から人員と実験設備をそろえて、明治41年(1908)4月開所した。同郷でこの年卒業の中尾万三学士(薬博)を主任とし、薬剤師と中学出の助手で技術体制を固め、衛生試験、産物の化学試験の事業方針を進めた。

慶松所長は試験所の拡充を図り、満鉄移管とともに、1年半の予定でヨーロッパの化学工業視察を命じられた。ベルリンの工科大学のホルデ教授のもとで大豆油製造研究に努めて帰任した。

滞独中に提出した中央試験所を日本一の大規模な理化学研究所に拡張する構想が承認され、隣接の3万坪の敷地に壮大な完備した新庁舎が建設された。衛生試験科のほか、応用化学、醸造、窯業、電気化学、製糸など、資源開発研究の8科に分れ、各科長は一級の人物を配し、新体制の所長には、東京工業試験所長高山甚太郎工博を推した。

慶松衛生試験科長は旧式の製油法を、近代化するため、大豆油製造工場を建設し、ドイツ人技師を招いて、工業化の段取りをつけた。慶松科長がはじめた大豆油研究は、

その後多方面に発展した。

大正3年(1914)に勃発した第1次世界大戦による軍需景気で、満鉄会社の経営が膨張するとともに、中央試験所の利用価値は一段と高まり、研究費は潤沢に支給された。

一方、日独交戦でドイツが医薬品の輸出を停止したため、政府は緊急自給対策を迫られた。こうして日本の製薬工業は試練の一步を踏み出したのである。

とくに需要の多いサルバルサン研究に、学者の目が集中した。慶松科長は内地とは遠隔の大連の試験所で、ドイツ文献を参照して、有機砒素剤の国産サルバルサンの試製に成功し、「アーセミン」と命名した。大正4年(1915)10月、東京日本橋に協同出資のアーセミン商会を設立、生産を開始する。のちの第一製薬(株)の創始者たるゆえんである。

大戦後の深刻な不況で、満鉄会社は大量の人員整理を断行した。中央試験所の改革に際して、慶松科長は8科を試験と研究の2課に縮小する意見を述べると、自費による欧米視察の許可を得て、大正9年(1920)3月下旬アメリカ経由で渡欧の途に上った。

戦跡のほか、主目的は敗戦国ドイツを再訪して、世界の関心事である液体燃料の実情調査にあった。ホルデ教授の紹介で、専門家のメイヤーハイム博士について、石炭低温乾溜の実施指導をうけ、特許権および装置一式を訪独みやげに購入して、大正10年1月帰任する。

中央試験所長に返り咲き、撫順炭鉱の膨大な油頁岩利用の低温乾溜委員会を設置し、慶松委員長を中心に、石油代用燃料の工業化の調査は進められた。その矢先、東京帝大教授の招請状が舞い込んだ。大正11年(1922)4月、46歳の円熟の境地にあった。

#### 薬学巨頭の識見

慶松所長が開発し、大を成した中央試験所の運営を後進に譲って勇退し、同年8月、上野桜木町に居を移した。

この年、帝大教授の60歳停年制が実施され、67歳の丹羽藤吉郎教授が退職して、薬品製造学講座担任教授となる。講座は大正8年に教授1名、助教授1名、助手2名に改定され、学生は20名に定員増となったが、教室は完備した中央試験所に比べて、ひどく見劣りがした。

慶松教授は着任早々、古在帝大総長に直談して、薬学教室の増設、研究費の増額を申し入れて、了承を得る早業と勇断を演じた。

慶松教授は同僚の近藤平三郎、朝比奈泰彦両教授の協力を求め、4講座にすぎない薬学科の講座増設を自力で達成する方法を主張した。基金募集の先頭に立ち、大正14年、財団法人薬学振興会を設立して準備を進めた。昭和5年(1930)臓器薬品化学講座が設置され、寄付講座による薬学振興の目的を果たした。

慶松教授の薬品製造学の授業は、基礎の講義と共に機械装置、実験工程に力を入れた。綿密できびしい指導をうけた門下生は、後年各分野で重要な地位を占め、師の期待に応えた。

慶松日本薬学会幹事が、薬学雑誌のほかに平易に親しめる薬学新聞発行を提案、賛同を得て大正15年1月「日

本薬報」創刊。多彩な充実した記事を満載して好評を博す。慶松幹事は毎号、論説、随想に健筆をふるった。

昭和11年、日本薬学会会頭、同12年3月、東京帝大教授停年退職となる。在職中、東京帝国大学評議員、文部省視学官、学術研究会議会員、日本薬局方調査会長等を歴任する。

#### 晩節

退職後は京都大学医学部薬学科創設に主力を注ぐ。昭和14年、東大に次いで京大薬学科創立。同講師となる。

その頃、医薬制度調査会委員、東亜文化協議会委員、昭和18年には企業整備による医薬品統制(株)社長就任。

昭和21年7月、勅選貴族院議員となる。11月、日本国憲法公布に伴い消滅。昭和22年2月、日本薬剤師会会長に推され、4月、第1回参議院議員に当選、7月には公職追放令により失格、占領下の苦杯をなめる。

昭和27年、懇請もだし難く、76歳の病軀に鞭打って日本薬剤師協会会長に再任、医薬分業達成の陣頭に立ち、死力を尽くす。志半ばで昭和29年1月28日永眠。78歳。勲一等瑞宝章の叙勲が、生前の偉功を伝えている。

#### 《編集後記》

本誌第2号をお届け致します。今年の冬は異常暖冬で例年より過ごしやすかったです。それでも地方によってはきびしい気候のようでした。やはり皆一様に春の来るのを待ちこがれておりました。彼岸も過ぎて、やっと今日この頃、うららかな陽光を浴び戸外を楽しめるようになりました。この頃の世の中のことを考えると、とても桜の花などを暢気に賞でる気持ちにはなれないのですが、そこはそれ、一番、気分を落ち着けて、余裕をもってすべてに対処してゆく心構えが肝腎と存じております。

愛読者の皆様には時節柄、ますますご多忙のことと拝察致しますが、十分ご自愛の上、ご業務にご精励下さるようお願い申し上げます。

本号では武井先生の工業分析化学随説(62回目)をはじめ水野先生の発癌制癌物質のお話、間宮先生の公害計測についてのお話、そのほか松隈先生には「化合物の番号と記号」、根本先生には毎号の通り薬学の先駆者、特に今回、薬学教育界ならびに製薬界の偉大な先駆者である慶松先生について玉稿を戴き、紙面を飾ることができました。春の特大号のような内容でございます。しかし、残念乍ら丹羽口先生の「尿中の薬毒物の分析」は紙面の都合で次号にお願い戴くこととなりました。お詫び申し上げます。

併せて諸先方のご厚情に厚くお礼申し上げますと同時に今後一層のご指導を切にお願い申し上げる次第でございます。

(山田)

## 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 埼玉県草加市稲荷町2048番地 TEL 0489(31)1331

伊勢原工場 〒259-11 神奈川県伊勢原市鈴川21番地 TEL 0463(94)8531

柵原工場 〒708-15 岡山県久米郡柵原町藤原30番地 TEL 08686(2)0710

大阪支店 〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地 TEL 06(231)1672~4

札幌出張所 〒061-01 札幌市豊平区里塚314-3番地 TEL 011(882)1511~4

仙台出張所 〒983 宮城県仙台市日の出町1丁目7番9号 TEL 0222(94)0175~6

埼玉出張所 〒364 埼玉県北本市中丸3丁目82番地 TEL 0485(92)2361

国分寺出張所 〒185 東京都国分寺市東元町3丁目4番19号 TEL 0423(24)5311

京葉出張所 〒280 千葉県千葉市今井町2丁目14番15号 TEL 0472(61)1303~4

京浜出張所 〒223 神奈川県横浜市港北区新羽町2055番地 TEL 045(542)0801~3

湘南出張所 〒254 神奈川県平塚市大神2153番地 TEL 0463(55)2051~3

静岡出張所 〒422 静岡県静岡市中村町393番地 TEL 0542(81)2010

中京出張所 〒491 愛知県一宮市大和町妙興寺字中之町4番地 TEL 0586(24)1725

九州出張所 〒804 北九州市戸畑区天神2丁目2番14号 TEL 093(881)3961~2

宇都宮営業所 〒321-01 栃木県宇都宮市雀の宮4丁目737番58号 TEL 0286(53)3724

広島営業所 〒730 広島県広島市大州1丁目7番2号 TEL 0822(85)6221

筑波営業所 〒300-21 茨城県筑波郡谷田部町大字通横場2336 TEL 02975(5)1870

草加分室 〒340 埼玉県草加市稲荷町2048番地 TEL 0489(31)3292

昭和五十四年四月一日発行

発行者 関 東 化 学 株 式 会 社

ケミカルタイムス編集委員会  
編集責任者 山田 博