

昭和五十五年十月一日 発行



1980 No.4
(通巻98号)

CHEMICAL TIMES

発行者 関東化学株式会社

目 次

味の化学話(Ⅳ)ー呈味物質の構造と味	静岡大学農学部教授 農学博士 水 野 卓	1726
化合物の番号と記号(Ⅱ)	株式会社 三菱化成安全科学研究所 理学博士 松 隈 昭	1732
10年振りのゴードン研究会議出席記	電気通信大学教授 理学博士 大 橋 守	1736
電子移動反応による化学発光	早稲田大学理工学部教授 理学博士 多 田 愈	1739
薬学の先駆者・清水藤太郎(25)	薬学博士 根 本 曾 代 子	1742
編 集 後 記		1744

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.

味の化学話 (IV)

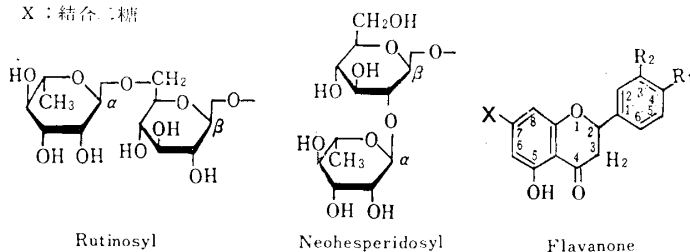
—— 呈味物質の構造と味 ——

静岡大学農学部教授 農学博士 水 野 卓

(d) フラバノン配糖体

オレンジ、レモン、グレープフルーツなどの柑橘類には、リモノイドの他に苦味成分としてフラバノン配糖体が含まれている。この配糖体の苦味と化学構造との関係について Horowitz ら (1969) の研究がある。

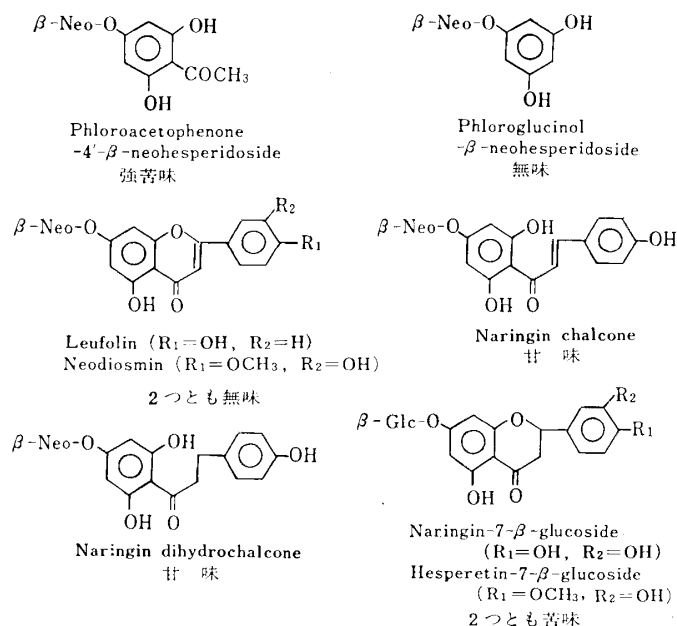
X: 結合二糖



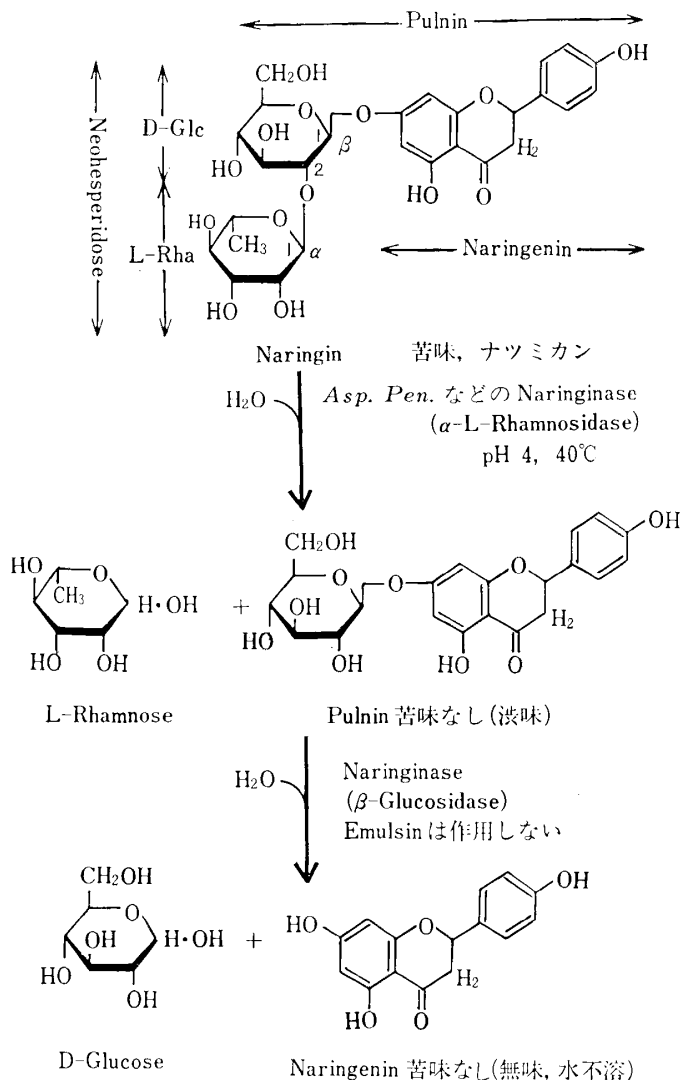
柑橘類のフラボノイドの構造と苦味

ルチノシド	苦味	ネオヘスペリドシド	苦味閾値 (モル)	R ₁	R ₂
Hesperidin	無味	Neohesperidin	5×10^{-4}	OCH ₃	OH
Naringeninrutinoside	無味	Naringin	5×10^{-5}	OH	H
Isosakuranetinrutinoside	無味	Poncitrin	5×10^{-5}	OCH ₃	H
Eriocitrin	無味	Neoeriocitrin	$> 5 \times 10^{-4}$	OH	H

8種のフラボノイドのうち、 β -ルチノシドはすべて無味であるが、 β -ネオヘスペリドシドはすべて苦味を呈する。さらに、Horowitz らはアグリコン部分の構造と呈味性について次の結果を得た。



ナツミカンの苦味除去法



(4) 苦味ペプチド

蛋白質の部分水解産物から多種類の苦味ペプチドが分離され、苦味と構造との関係が追究された。

(a) カゼインのトリプシン分解物から

Gly-Pro-Phe-Pro-Val-Ile

Phe-Phe-Val-Ala-Pro-Phe-Pro-Glu-Val-Phe-Gly-Lys

Phe-Ala-Leu-Pro-Gln-Tyr-Leu-Lys

チーズの苦味生成の問題に端を発し、研究された。

(b) 大豆タンパクのペプシン分解物から

Takashi MIZUNO

Department of Agricultural Chemistry,
Faculty of Agriculture,
Shizuoka University

Gly-Leu
Leu-Phe
Leu-Lys
Arg-Leu
Ser-Ly-Gly-Leu

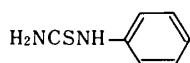
Arg-Leu-Leu
Phe-(Ile-Leu₂)-Gln-Gly-Val
[Glu-Gly-Ser-Ala-Ile-Phe-Val-Leu
Phe-(Arg, Asp₂, Glu₂, Gly, Ile, Leu, Lys₂, Pro, Ser,
Thr)-Trp-(Ala, Arg, Asp, Gly, Val)-Gln-Tyr-Phe-Leu

(c) 合成苦味ペプチド

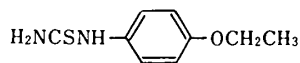
ジペプチド	トリペプチド	テトラペプチド	ペントペプチド
Gly-Arg, Gly-Ile, Gly Met Gly-Leu, Gly-Pro, Gly-Val Gly-Tyr, Gly-Phe, Gly-Trp	Gly-Gly-Val, Gly-Leu-Leu Gly-Gly-Leu, Gly-Phe-Phe Gly-Phe-Gly, Gly-Phe-Phe Gly-Tyr-Gly, Gly-Tyr-Tyr	Gly-Leu-Gly-Gly Gly-Gly-Leu-Gly Gly-Gly-Gly-Leu Gly-Pro-Pro-Phe	Gly-Leu-Gly-Gly-Gly Gly-Gly-Leu-Gly-Gly Gly-Gly-Gly-Leu-Gly Gly-Gly-Gly-Gly-Leu
Ala-Phe Val-Tyr, Val-Ala, Val-Val Val-Leu, Val-Phe	Val-Val-Val, Val-Tyr-Pro	Val-Tyr-Pro-Phe	
Leu-Gly, Leu-Ala, Leu-Leu Leu-Tyr, Leu-Phe	Leu-Leu-Gly, Leu-Gly-Gly Leu-Leu-Leu, Leu-Gly-Leu	Leu-Gly-Gly-Gly Leu-Leu-Leu-Leu	Leu-Gly-Gly-Gly-Gly
Lys-Gly, Lys-Ala His-His			
Arg-Pro, Arg-Arg, Arg-Gly Arg-Phe	Arg-Pro-Phe, Arg-Gly-Pro		Arg-Gly-Pro-Pro-Phe
Ile-Ile, Ile-Gly, Ile-Phe Phe-Phe, Phe-Gly, Phe-Pro	Phe-Phe-Phe, Phe-Phe-Gly Phe-Gly-Phe, Phe-Gly-Gly Tyr-Gly-Tyr, Tyr-Gly-Gly		
Tyr-Tyr Pro-Pro, Pro-Arg, Pro-Phe	Pro-Pro-Phe		

(5) 苦味と味盲

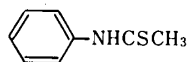
Fox (1932)は、正常人が非常に苦く感じる次の化合物の苦味を感じない(無味)、いわゆる味盲の人が約3%存在することを発見した(人種によって差がある)。



Phenylthiourea



p-Ethoxyphenylthiourea



Thioacetanilide



Thioacetamide



Isodithiocyanic acid



Allylthiourea

6. 渋い話

渋い人。燻し銀の妙。サルカニ合戦。苦渋を嘗める。

渋味は味覚神経の麻痺によって引き起される感覚で、収斂性の不快な味の通称である。稀酸、Fe⁺², +³, Cu⁺², SO₄⁻², 明バン, アルデヒド, タンニン, 電気刺激などによって渋味を感じる。

(1) カキ渋

カキの渋味はタンニン物質(ポリフェノール成分)

による。可溶性タンニン(渋味)はカキの品種や果実の生育時期によって、質と量ともに変動があり、渋ガキではすべてが不溶性にならず、渋味が残る。

脱渋法

甘ガキ……成熟により自然に脱渋(タンニンの不溶化)

渋ガキ……干柿, 酢柿にして脱渋。

アルコール脱渋……30~40% アルコール 50~100ml/カキ10kg,
20°Cで7日間

炭酸ガス脱渋……CO₂70%中で4日間

温湯脱渋……40°Cで15~24時間

冷凍脱渋……-25°Cで15~90日間

γ線脱渋……⁶⁰Co照射

カキ渋の利用

防水防腐補強用……カサ, 濾紙, 型紙, 漁網, 搾汁袋

清澄剤(除蛋白用)……日本酒

除鉄剤(着色防止)……日本酒

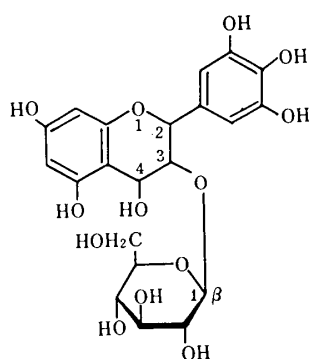
医薬用……下痢止め, 高血圧に有効

カキのタンニン

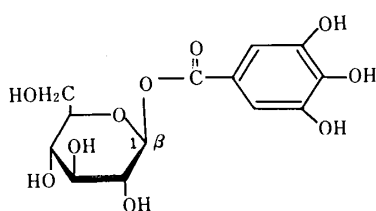
Shibuol C₁₄H₂₀O₉と命名 小松(1923)

Diospyrin C₂₁H₂₄O₁₃が主成分 伊藤(1962)

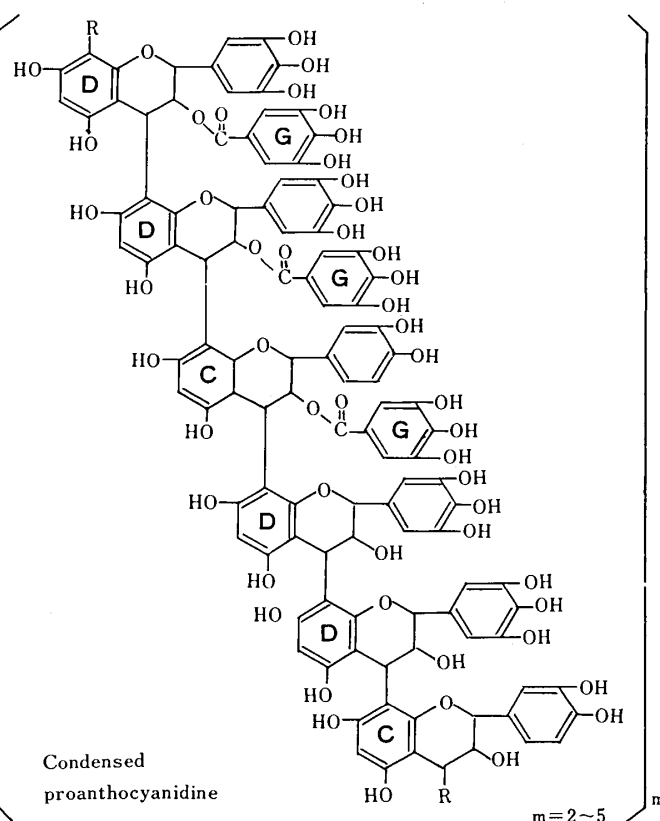
Condensed proanthocyanidin 説 Weinges(1969)



Diospyrin
(+) Leucodelphinidin-3-glucoside



Glucogallin
 β -0-Galloyl-D-glucoside



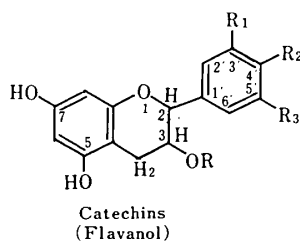
Condensed
proanthocyanidine

カキタンニンの推定されうる1つの繰り返し構造
D: デルフィニジン, C: シアニジン,
G: ガロイル基

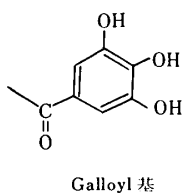
(2) 茶の渋味

チャ緑葉には乾物当り10~25%のタンニン類(カテキン類)を含む。緑茶製造用の中国種茶葉にはタンニン10~15%と少なく、紅茶製造用のアッサム種茶葉には20~25%とタンニン含量が高い。茶の渋味の本態はタンニンで、紅茶では製造工程中(醗酵)に渋味の一部が色素(紅色)に変化する。

茶のタンニン(カテキン類)



Catechins
(Flavanol)

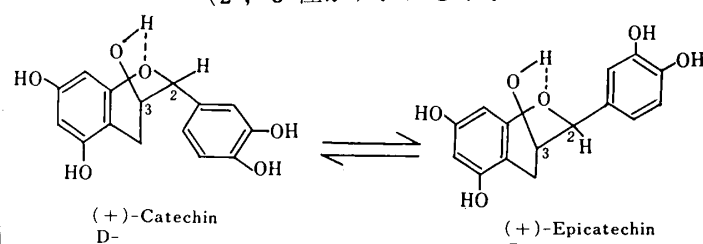


Galloyl 基

カ テ キ ン 類	R	R ₁	R ₂	R ₃
(+)-Catechin	H	OH	OH	H
(-)-Epicatechin	H	OH	OH	H
(-)-Epicatechin gallate	Galloyl	OH	OH	H
(+)-Gallocatechin	H	OH	OH	OH
(-)-Epigallocatechin	H	OH	OH	OH
(-)-Epigallocatechin gallate	Galloyl	OH	OH	OH

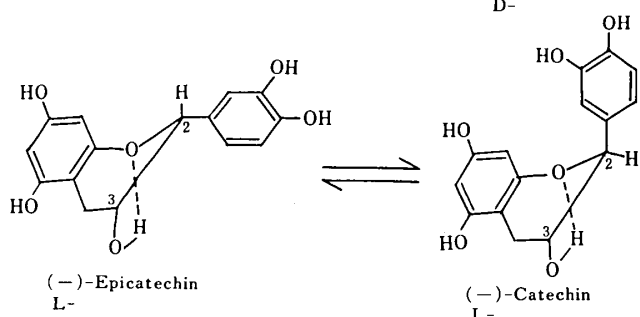
カテキン類の光学異性体

(2-, 3-位がアシメ C 原子であるため)



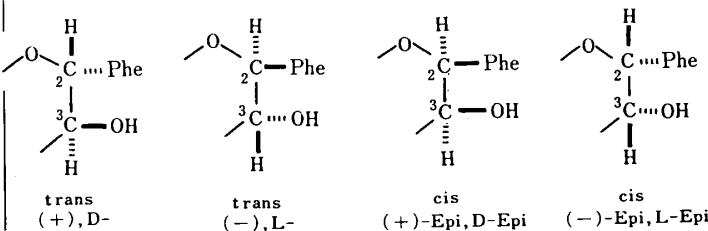
(+)-Catechin
D-

(+)-Epicatechin
D-



(-)-Epicatechin
L-

(-)-Catechin
L-



trans
(+), D-

trans
(-), L-

cis
(+)-Epi, D-Epi

cis
(-)-Epi, L-Epi

$R_1 = H, \quad Ec$
 $R_1 = \text{Galloyl}, \quad EcG$

$R_2 = H, \quad Gc$
 $R_2 = \text{Galloyl}, \quad GcG$

R ₁ =R ₂ =H	Theaflavin
R ₁ =H, R ₂ =Galloyl	} Theaflavin monogallate
R ₁ =Galloyl, R ₂ =H	
R ₁ =R ₂ =Galloyl	Theaflavin digallate

```

graph LR
    A[茶葉] -- "(酵素失活)" --> B[蒸熱→揉捻→乾燥]
    B --> C[綠茶]
    A -- "(酵素働く)" --> D[萎凋→揉捻→醱酵→乾燥]
    D --> E[紅茶]
  
```

(a) シヤビシン類

O=C1C(=C(C(=O)N2CCCCC2)C=C(C1)c3ccc4c(c3)OCO4)C

Chavicine

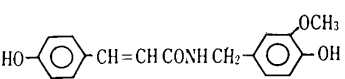
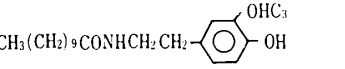
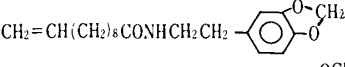
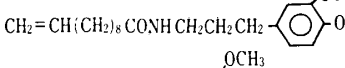
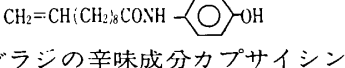
C1=CC=C(C=C1C2=CC(=C(C=C2)OC2=CC=CC=C2O2))C=CC=CC(=O)N3CCCCC3C1=CC=C(C=C1O)CCCC(=O)N2CCCCC2
Furylvalerylpiperizide

がある。

COC1=CC=C(C=C1)OCCNC(=O)C=CC=Cc2cc3c(cc2)OC3

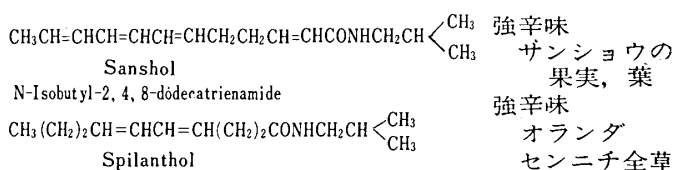
カプサイシン類似体の辛味と構造

化合物番号	構造式	呈味性
1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	(カブサイシン) 強辛味
2	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	強辛味
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	強辛味
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	微辛味
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	微辛味
6	$\text{H}_2\text{C}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}=\text{CHCONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	弱辛味
7	$\text{H}_2\text{C}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	弱辛味
8	$\text{H}_2\text{C}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	弱辛味
9	$\text{H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CH}=\text{CHCONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	ほとんど 辛味なし
10	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	無 味
11	$\text{H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CH}=\text{CHCONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	無 味
12	$\text{H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	無 味

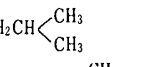
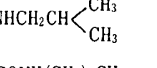
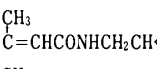
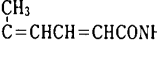
- 13  無 味
- 14  無 味
- 15  無 味
- 16  無 味
- 17  強 辛 味

トウガラジの辛味成分カプサイシンについて多くの構造類似体が合成され、構造と辛味の相関性が詳しく研究され、以下の事実が判明した。カプサイシンの $\text{RCO}\cdot\text{NHR}'$ において、酸部分($\text{RCO}-$)については、炭素鎖の長さは $\text{C}_9\sim\text{C}_{10}$ 酸誘導体に辛味の極大が存在し、二重結合の必要性はない。脂肪酸部分は芳香族カルボン酸によって代用可能であることは誘導体4～6が辛味を呈することから明らかである。7, 8との比較からメチレンジオキシ基は辛味を弱め、炭素鎖の長さは厳密な制限はなく、芳香環置換基が9のようにジメトキシ基になると辛味がなくなる。また、カプサイシンの塩基部分 $\text{R}'\text{NH}-$ の構造については、10, 11が無味であることはバニリル基あるいは p -位に $-\text{OH}$ をもつベンジルアミド基が必要であると思われる。しかし、その条件を満たした12, 13が無味である理由は不明である。また、バニリル基が塩基部分に存在しても $-\text{NH}_2$ との間の炭素鎖の長くなった14～16などはすべて無味となる。しかし、メチレン基がなくなり芳香環がN原子に直結した17は強い辛味を呈する。

(c) サンショールとスピラントール

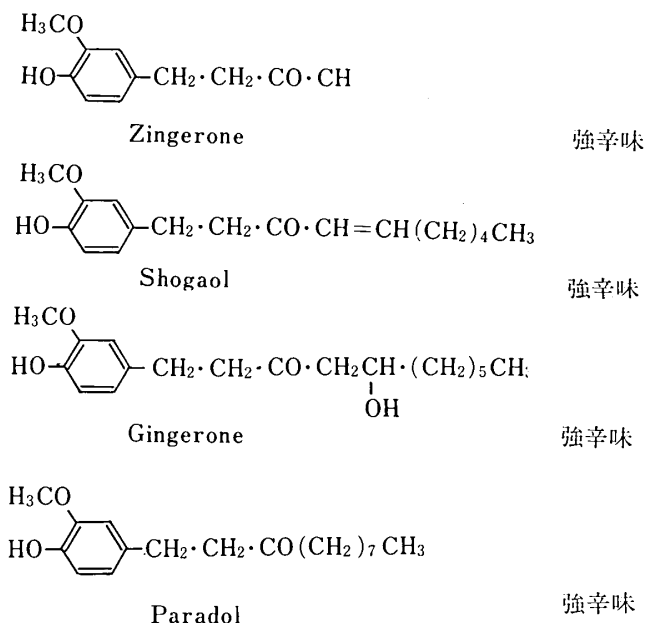


サンショールおよびスピラントールの構造研究において、 RCONHR' 中の $\text{R}-$, R' の異なる酸アミド1～5が合成され、これらが無味または微辛味であることから、辛味発現には共役二重結合が必須ではなかろうかと考えられたが、5が無味であったので、辛味と共役二重結合の関係説明は不十分で、分子構造上他の条件が影響しているものと思われる。

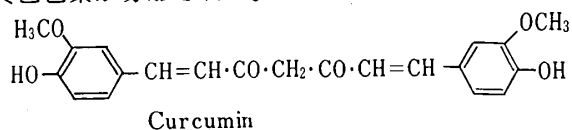
酸アミド	構 造 式	呈 味 性
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CONHCH}_2\text{CH}$ 	無 味
2	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{CH}$ 	無 味
3	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	無 味
4	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}$ 	微 辛 味
5	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}$ 	無 味

(2) バニリルケトン類

ショウガの辛味は、次の4種のケトンによる。



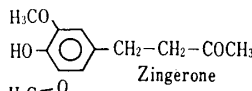
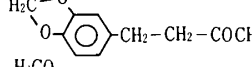
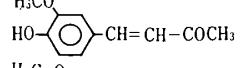
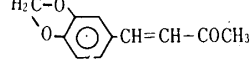
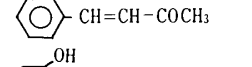
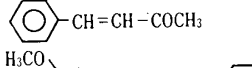
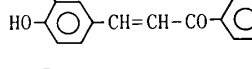
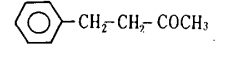
カレー粉の原料であるウコンの根茎から辛味を呈する橙黄色色素が分離された。



香辛料であり着色料に用いる。

カレー、タクアン、ユバの黄色

ジンゲロンの構造類似体が多数合成され、辛味の発現について考察された。

化合物番号	構 造 式	呈 味 性
1		強 辛 味
2		辛 味
3		はじめ無味徐 徐に辛味出現
4		はじめ無味徐 徐に辛味出現
5		辛 味
6		辛 味
7		辛 味
8		辛 味

- 9 Oc1ccc(cc1)CC(=O)C 辛 味
- 10 Oc1ccc(cc1)CC(=O)C 辛 味
- 11 Oc1ccc(cc1)CC(=O)C 辛 味
- 12 COc1ccc(cc1)CC(=O)C 辛 味
- 13 COc1ccc(O)cc1CC(=O)C 辛 味
- 14 COc1ccc(O)cc1CC(=O)C 強辛味
Isozingerone
- 15 COc1ccc(cc1)CC(=O)c2ccccc2 辛 味
- 16 COc1ccc(O)cc1CC(=O)CC(O)CC(=O)c2ccc(O)c(OC)c2 ほとんど無味 微辛味
- 17 COc1ccc(O)cc1CC(O)C 弱不快辛味
- 18 COc1ccc(O)cc1CCC 弱不快辛味
- 19 COc1ccc(O)cc1CCC 辛 味
- 20 COc1ccc(O)cc1CC(=O)CCCC 辛 味
- 21 COc1ccc(O)cc1CC(=O)CCCCC 強辛味

- 22 COc1ccc(O)cc1CC(=O)CCCCC 強辛味
Paradol
- 23 COc1ccc(O)cc1CC(=O)CCCCC 強辛味
- 24 COc1ccc(O)cc1CC(=O)CCCCC 辛 味

ジンゲロンの分子中の芳香環とカルボニル基をつなぐ炭素鎖に関して、化合物 1, 2 と 3, 4 を比較すると二重結合の存在は辛味発現に不利のように思えるが、5 ~ 7 に顕著な辛味があることを考えると必ずしもそうとは云えない。

二重結合が飽和された 8 ~ 14 はいずれも顕著に辛味を呈するが、これらの化合物は有機溶媒に対する溶解性大で、むしろそのことが辛味増強に関係しているらしい。
-OH は辛味になくはならぬ要因ではないが、その存在は辛味増強に役立つらしい。また、9 ~ 11 に比較してそれぞれ 1, 13, 14 の辛味が著しく強くなり麻痺性が現われて来るという事実から、-OCH₃ は強い辛味を出すためには重要な因子であると思われる。15 がジンゲロンに似た辛味を示すことはカルボニル基の一方の側に必ずしもアルキル基が結合する必要はなさそうである。カルボニル基に結合するアルキル基の炭素数 C₁ ~ C₁₁ の同族体が合成され辛味がしらべられた結果、アルキル基の炭素数 C₆ ~ C₈ の間に辛味の極大があり、その閾値濃度は 1 : 100,000 であった。これより炭素数が多くなっても少なくとも辛味が減少することが判明した。(以下次号)



ドイツで生まれた
世界のメルク試薬

Reagents

MERCK

E. Merck

E. Merck, Darmstadt

クロマトグラフィー

TLCプレート
高性能TLCプレート(HPTLC)
HPLC用充填カラム(Hibar column)
低圧分取用充填カラム(Lobar column)
高速液体クロマトグラフィー用充填剤
分取高速液体クロマトグラフィー用充填剤

顕微鏡用試薬

色素・染色液
包埋剤・封入剤
固定剤

重水素化合物

NMR用溶媒
シフト試薬
基準物質
¹³C-NMR用溶媒
FT-NMR用溶媒

有機合成用試薬

新しい錯化剤
クラウンエーテル
クリプトフィックス

関東化学株式会社 メルク試薬部

化合物の番号と記号(II)

株式会社 三菱化成安全科学研究所 理学博士 松 隈 昭

本題の第1回は本誌1979・No. 2, 1614~1618頁に書いた。その後ひきつづき掲載の予定がなくて第2回が今回の掲載となった。この間1年半以上あり、情勢のかわってきているところもあるので予定していたテーマの順序・内容の変更や補足を行う。特に前回終了したことになっているケミカルアブストラクト化合物登録番号の順はひきつづいて補足事項をのべる。なお2回で完結を予定していたが今回は未完とする。

2. ケミカルアブストラクト化合物登録番号(続)

この番号システムが1965年1月につくられて既に15年経過した現在いろいろな問題がおきてくるようになった。それら問題の大部分は前回既にのべたがなお補足することも生じたので以下にのべる。この中で項目番号1)~8)は前回1617頁に記したので今回は9)よりはじめる。

9) 最初の番号は〔35-66-5〕であることは1)にのべた。しかし当初の設定では〔35-00-7〕から〔38-55-1〕までの間に54の化合物が登録されていた。この中の〔35-00-7〕の物質は後でもう一度〔62-33-9〕として登録されていたので〔50-00-0〕以降の番号と重複している場合はそれ以前の番号を廃止すると云う方針のもとに42の番号が重複により削除され、現在のこっているのは〔35-66-5〕,〔35-67-6〕,〔36-51-1〕,〔36-88-4〕,〔37-05-8〕,〔37-08-1〕,〔37-09-2〕,〔37-36-5〕,〔37-71-8〕,〔37-82-1〕,〔37-87-6〕,〔38-26-6〕の12化合物のみである。

ところがその次は〔50-00-0〕Formaldelydeになる。すなわち既に削除された分を含めても過去に且て〔38-55-1〕と〔50-00-0〕との間に番号がつけられた形跡はない。一方〔50-00-0〕以降は欠番も比較的少く〔50-00-0〕~〔50-99-7〕までの100の中に欠番6, 削除2しかない。また〔51-00-3〕~〔51-99-0〕の中で欠番7, 削除3,〔52-00-6〕~〔52-99-3〕の中で欠番26, 削除なしと云う程度の一連番号である。

このような意味では実用上の最初の番号は〔50-00-0〕と云ってもおかしくない。なおこの番号以降の5万項にはFormaldelydeをはじめ一般的な化合物が相対的に多く含まれている。このように一応一連番号であって欠番は比較的少ないとは云うものの〔50-00-0〕より〔59-99-4〕までの1000において欠番と削除は271もある。しかし〔1000-00-6〕から〔1009-99-0〕までの1000においては欠番16, 削除12のあわせて28しかなく〔70000-

00-9〕から〔70009-99-3〕までの1000において欠番は7しかない。

このように番号の若いところには可成りの率で欠番があるほか番号が大台にかわる前のところにいくつかの欠番群がある。たとえば下記の六つの数字群において最初と最後は実番号であるがそれらにはさまれているのは欠番である。

〔7803-99-8〕~〔8000-02-0〕

〔8077-83-6〕~〔9000-01-5〕

〔9088-91-9〕~〔10000-00-7〕

〔10606-95-8〕~〔11000-00-3〕

〔11149-98-7〕~〔12000-01-0〕

但し第2番目の欠番群の中に〔8660-41-1〕が実番号として一つだけある。この六つの群の欠番の合計は347318もある。

これら欠番以外に一度番号をきめたがあとで重複していることがわかって削除訂正したものが1978年末で76459もある。その結果、この時点での登録番号は〔68936-58-3〕になっているが実際の登録実数は4441929(実数率64.43%)にすぎない。この事実を年次別に表わしたのが表3である。表3(次頁)の数字の中でa, b欄は1980年5月に米国化学会より発行された小冊子“CAS Today”より引用している。またc欄は“Chemical Abstracts Service Registry Handbook”の各年度号の最終登録番号を記した。但し1965~1971年分はまとめて発行されているのでこれについては7年分をまとめて計算した。また、1979年分は上記ハンドブック全2冊のうちの後半が未発行なので計算より除外した。d欄はc欄の年次別の差、すなわちその1年間の番号のふえた数である。そうしてe欄はb/dの値を%で示した。この値が100%に近いと云うことはそれだけ欠番が少ないことになる。このe欄の値をみると1975年以降は欠番が非常に少なく1978年までの4年間の実数率の平均値は97.12%であるのに対し1974年以前は欠番が多く平均実数率は55.37%である。

表3に書いてあるように実登録数が100万に達したのは1968年である。それ以降1972年に200万、1975年に300万、1977年に400万をこえ1980年中には確実に500万をこえることになった。登録番号としてはハンドブック1979年版の全2冊の第1分冊の最後の番号は〔70831-25-3〕としてSteel(ASTM-A254)が登録されている。また番号順に追うことのできる最新の刊行物としてはParent Compound Handbook 1980年1月号に〔71949-17-2〕としてIsothiazole〔5, 1-e〕〔1, 2, 3〕thiadiazole-7-S^{IV}をみつけることができる。このような推移から考えると1980

Akira MATUKUMA

Research Laboratory

Mitsubishi-Kasei Institute of Toxicological
and Environmental Sciences

表3 CAS登録番号とその実数の年次統計

年	年間登録実数 a)	登録実数類計 b)	年間登録最終番号 c)	対前年番号増加 d)	実数率 (b/d)% e)
1965	211934	211334	{ 33913-68-7 }	3391368	57.60
1966	313763	525697			
1967	270782	796479			
1968	230321	1026800			
1969	287048	1313848			
1970	288085	1601933			
1971	351514	1953447	{ 38053-94-0 }	414026	67.04
1972	277563	2231010			
1973	437202	2668212	{ 43226-07-9 }	517213	84.53
1974	319808	2988020	{ 53965-71-2 }	1077396	29.78
1975	372492	3360512	{ 57866-57-6 }	390086	95.49
1976	347515	3708027	{ 61446-08-0 }	357951	97.08
1977	369676	4077703	{ 65229-05-2 }	378297	97.72
1978	364226	4441929	{ 68936-58-3 }	370753	98.24
1979	346662	4787991	—	—	—

年末には番号としては760万番台に達するであろう。

10) 純品のみに番号がつくとは限らないと云うことで6)に Cresol, Xylene, Pentanol, Methylhexane 等について述べた。ここでは純品でないもの、また純品であっても特殊な分類に入るものとしてどんなものに番号がついているかの例を示す。

(A) 分子式はかけるが構造不確定のもの

ジメチルナフタレン [28804-88-4]

フタル酸ジイソデシルエステル [26761-40-0]

(B) 付加物

フェノールとピペラジンの

付加化合物(2:1) [1009-99-0]

(C) 水和物(塩化カルシウムでまとめて示す)

CaCl₂ [10043-52-4]

CaCl₂ · H₂O [13447-29-7]

CaCl₂ · 2 H₂O [10035-04-8]

CaCl₂ · 4 H₂O [25094-02-4]

CaCl₂ · 6 H₂O [7774-34-7]

CaCl₂ · xH₂O [22691-02-7]

(D) 置換基の数が不特定で分子式のかけないもの

塩素化ビフェニル(PCB) [1336-36-3*]

(E) 炭素数がある範囲の同族体

臭化アルキル(C₁₂~C₁₈) [68990-95-4*]

(F) ポリマー類

1-ペンテンのホモポリマー [25587-79-5]

プロピレンと1-ブタンの

共重合体 [29160-13-2]

セバチン酸と1,4-ブタン

ジオールのポリエステル [27516-92-3]

(G) 商品名で指示される物質

エピコート 828 [25068-38-6]

(H) 反応物

C₈アルカンとジフェニルアミンとスチレンの

反応生成物 [68991-53-7*]

(I) 産業廃棄物

銅精錬炉から出る銅や鉄の

シリケートおよびマグネタイト

よりなる廃棄物 [69029-98-7*]

(J) 煙, ヒューム等

シリカヒューム

[69012-64-2*]

(K) 天然物

サツサfras油

[8006-80-2]

(L) 合金

Cu 86~95%, Ca 4.9~14%

の合金 [70003-69-9]

(M) 混合物

スチレンとN, N-ジメチル

ホルムアミドの混合物 [51158-12-4]

(N) 元素, 原子, イオン, 同位体元素(塩素の例でまとめて示す)

原子塩素 Cl [22537-15-1]

分子塩素(元素) Cl₂ [7782-50-5]

塩化物 Cl⁽⁻⁾ [16887-00-6]

塩素イオン(4価) Cl⁴⁺ [24203-47-2]

塩素同位体(35) ³⁵Cl [13981-72-1]

(O) 標識化合物

1-ヘキセン-1-¹⁴C [51771-07-4]

(P) ラジカル

メチレン

[2465-56-7]

以上のようにあらゆる物質に番号がついている。これらの数は1979年末の時点において、(F)ポリマー類 17万, (L)合金 9万, (M)混合物 1.2万, (A)(D)(E)のように部分構造のみわかっているもの 6.5万, (G)(H)(I)(J)(K)のように名前だけわかっているもの14.5万に達する。これら以外の問題物質をすべてあわせると60万にも達し、総登録数480万中の12.5%を示める。

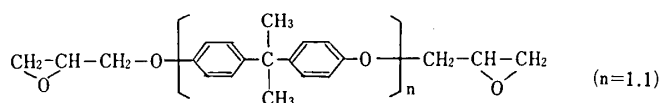
11) 一つの化合物に二つの番号がついていることについては7)に例としてギ酸と酪酸の例をあげたが、前回の引用例は適当でないので訂正する。実は前回Formic acid

に〔61-18-6〕と〔71-47-6〕の二つの番号をあたえたが〔71-47-6〕は Formate ion の番号であった。同様に Acetic acid の〔61-19-7〕と〔71-50-1〕のうちの後者は Acetate ion であった。(前記 9)(N)参照)。この誤りは Chemical Abstracts の Collective Index 8 に掲載されていてそれをそのままうつしたためであった。

12) 一つの化合物に二つの番号がついた場合はいずれ一方は削除訂正される。しかし実質的には同じであっても削除訂正されないものがある。以下(A)~(F)に特徴のある例を示す。

(A) 前回の1617頁にのべた 3-Methyl-1-hexene(a)〔3404-61-3〕と(±)-3-Methyl-1-hexene(b)〔29841-10-9〕である。(a)は通常(b)を含むが場合によっては(+)-3-Methyl-1-hexene または(-)-3-Methyl-1-hexeneにおいて(+)や(-)の記号をつけわすれたものもあり得るとしているのに対し、(b)は常に(±)-3-Methyl-1-hexene として指示されたもののみを限定的に指示するものである。したがって実際に(a)について何らかの検索をする場合には〔3404-61-3〕と〔29841-10-9〕の両方をしなければならぬこともある。同じことは 4-Methyl-1-hexene〔3769-23-1〕と(±)-4-Methyl-1-hexene〔13643-03-3〕についても云える。

(B) 上述16)の(G) Epikote 828 (c)〔25068-38-6〕と Bisphenol A diglycidyl ether (d)〔1675-54-3〕との関係についても云える。この中で(c)は次の構造式を有する。



これは $n=1$ が90%, $n=2$ が10%であることを意味する。ところが(d)は $n=1$ であるが、番号は別にある。たしかにこの両者は純度の点で別物質と云えないこともないが実質的には同じである。それどころか学術文献においては特定の会社 (Shell) の商品名をかかげるのは問題であるとして実際は(c)を使用しているにもかかわらず(d)を用いて研究したと記述している報文も少くない。

(C) 生成したものは同じであっても原料の相違により番号がちがうことがある。これはポリマーに多い。例えば

フタル酸とエチレングリコールの
ポリエステル [25610-19-9]

無水フタル酸とエチレングリコール
のポリエステル [27275-32-7]

もう一つ例を示すならば

テレフタル酸と1,4-ブタンジオール
のポリエステル [26062-94-2]

テレフタル酸ジメチルと1,4-ブタン
ジオールのポリエステル [30965-26-5]

たしかにこれら二組のポリマーのそれぞれは厳密に考察すればちがうものであることは事実であるが実際に区別して考える人はまずいないであろう。

(D) ポリマーの結晶構造がちがうと別番号になる。たとえばスチレンで例を示す。

スチレン・ホモポリマー [3003-53-6]

アイソタクチック・スチレン・
ホモポリマー [25086-18-4]

シンジオタクチック・スチレン・
ホモポリマー [28325-75-9]

(E) 元素と原子のちがいを区別する。これは 9) の(N)において、塩素で例示しているがここでは酸素を引用し、ついでに同素体も記述する。(オゾンも元素と云えないこともない)

酸素(原子) O [17778-80-2]

酸素(分子=元素) O₂ [7782-44-7]

オゾン O₃ [10028-15-6]

(F) 特殊な例としてフタル酸ジノニルエステル類での問題点をあげる。この系統の物質として次のものそれぞれ番号がついている。

(e) Phthalic acid nonyl ester [84-76-4]

(f) Phthalic acid diisononyl ester [28553-12-0]

(g) Phthalic acid bis(7-methyloctyl)
ester [20548-62-3]

(h) Phthalic acid bis(trimethylhexyl)
ester [53445-26-4]

(i) Phthalic acid bis(3,5,5-trimethylhexyl)
ester [14103-61-3]

(j) Phthalic acid bis(3,3,5-trimethylhexyl)
ester [4628-60-8]

(k) Phthalic acid dialkyl (C₉) ester [68515-45-7*]

(l) Phthalic acid alkyl (C₉-C₁₁)
esters [68648-92-0*]

(m) Phthalic acid dialkyl (C₉-C₁₁)
esters [68515-43-5*]

これらのうちで(e)を直鎖ノニルと定義すれば(実際 C A ではそうしているのだが)(e), (g), (i), (j)の4つは完全に別物質である。

一方文献に出ているほとんどは(i)のはずであるが(i)の表示をすべきところを(e)(f)(h)(j)で表示している例も少くない。その上(f)の表示を感じがいして正しくは(g)と思い、わざわざ(g)の表示をした文献もある。一方(i)の表記をミスプリンで(j)として報文を発表したためそのまま別物質として発行されてしまうこともある。また(k)(l)(m)の三者においてはアルキル基の炭素数の範囲を示すだけであるが無論この中に(e)~(j)は包含される。ここで注意しなければならないのは(l)と(m)が別番号になっていることである。

13) 一つの番号に二つ以上の化合物が或る場合には誤って、また或る場合には半ば意識的に収録されていることがある。以下にこれらについて(A)(B)(C)の例で示す。

(A) 誤って収録されている例

Phthalic acid dioctyl ester (DOP) にその例をみる
ことができる。これは前述 11) の(F)の Phthalic acid

dinonyl ester (DNP) と問題は共通のようにみえるが実際はそうではない。それは DNP においては化合物(i)のみが使われていて、常に化合物(e)が文献にあらわれる程度であるのに対し、DOP においては工業的に 3 種の異性体がつくられているのにそれらを区別すべき呼称が混乱しているからである。次に各化合物の登録番号を示す。

- (n) Phthalic acid di-*n*-octyl ester
[登録番号なし]
(o) Phthalic acid dioctyl ester [117-84-0]
(p) Phthalic acid bis (2-ethylhexyl) ester [117-81-7]
(q) Phthalic acid diisooctyl ester [27554-26-3]
(r) Phthalic acid bis (6-methylheptyl) ester [131-20-4]
(s) Phthalic acid bis (2,2,4-trimethylpentyl) ester [19116-96-2]

ここで問題となるのは工業的には(n)(p)(s)の三つが製造され、一般に使用されていることと(n)としての登録番号がないことである。ただし(n)は(o)として[117-84-0]に登録されているものの、(o)には *n*-octyl かどうかの表示の明記していないもので実際は(p)又は(s)であるものが(o)として記録され、その結果登録されることになる。したがって[117-84-0]の番号には(n)(p)(s)の 3 種が登録される。一方[117-81-7]に登録されるべきものとして(p)が、また[19116-96-2]に登録されるべきものとして(s)があるが(p)や(s)を俗称として(o)や(q)で表示したためそれぞれ相当する番号に登録されたり、(q)はさらに誤って(r)に誤訳され更に別番号として[31-20-4]がつくと云う問題がある。しかも(r)が厳密な意味で実在する物質であるがら問題はいいよ混乱することになる。

これと同じような問題はフタル酸エステル類ではヘプチル、デシル、トリデシルの各エステルに、フェノール類ではブチル、ジブチル、オクチル、ノニルの各置換体で実際にみられる。次にオクチルフェノールにおいて登録番号を示すにとどめる。問題点は読者におまかせするがフタル酸ジオクチルの例から容易に類推される筈である。

- Octylphenol [27193-28-8]
o-Octylphenol [949-13-3]
p-Octylphenol [1806-26-4]
(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol [27193-28-8]
o-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol [3884-94-5]
p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol [140-60-9]

なお以上にあげた例は C₃ 以上のアルキル基をもつ化合物すべてに常におこり得る問題であることを忘れてはならない。

(B) ポリマー商品等で銘柄は同じであるがシリーズ番号のちがうことにより成分がことなり、且つそのことなり方ははっきりしているものはそれぞれ別番号がつく。例をシリコン油で示す。

- Silicone DC 550 [63148-52-7*]
Silicone DC 556 [2116-84-9]
Silicone DC 704 [3892-82-9]
Silicone DC 705 [3390-61-2]

但し重合度のちがいだけの場合は同番号になる。

- Silicone DC 200 [63148-62-9*]
Silicone DC 360 [63148-62-9*]
Silicone Release L45 [63148-62-9*]

(C) 重合度がことなっているだけで同番号となっている商品の例をシリコン以外で次に示す。

- Carbowax 200, 400, 600, 1000, 6000……
いずれも [25322-68-3]

- Triton X35, X45, X100, X165……
いずれも [9002-93-1]

- 但し X15[9036-19-5], X400[122-19-0]…
Araldite 527, 6004, 6007, CY205……

- いずれも [25068-38-6]
但し CY175[26616-47-7], DY022[29611-97-0]……

13) 登録番号のあとに*(星印)のついているものがある。これは化学構造のはっきりしないもの。分子式のはっきりしないもの、商品名のみで知られているもの等で C A S の索引の一部または全部に収録されていないものはこの星印を番号のあとに常につけることが 1980 年 2 月 8 日に C A S のポリシーとしてきまった。それらの例は前述 10) の中で(D), (E), (H), (J)等に例示しているのでここには更に二、三の例を示すにとどめる。

- Asbestos [1332-21-4*]
Solvent naphtha (Coal) [65996-80-7*]
Rosin, hydrsgenated [65997-06-0*]

14) CAS 登録番号は米国環境保護庁 (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) が 1979 年 6 月施行した毒物規制法 (Toxic Substance Control Act, TSCA) における化合物番号としてそのままつかわれている。このリスト (Inventory) には 43278 の化合物が掲載されている。その後同年 10 月追補として 3000 物質のリストが発行されたが、それらを含めて番号は [50-00-0] ホルムアルデヒドからはじまり、[69030-00-8] メタクリル酸メチルとその他(実際にはいろいろ規定があるが省略)の物質との共重合体で終わっている。

この番号表をみると [50-00-0] から [66070-54-0] までの 600 万番の範囲に対して 367 頁がつかわれているのに対し、最後の番号が 628 頁に記載されていることから後半の 260 頁に記された番号範囲は 30 万しかない。且つこの範囲に混合物、炭素数の範囲の巾のある化合物、構造の不確定なもの、商品等が多く入っていることから、367~628 頁に記されている番号はこの T S C A のためつけられた番号であると言っても過言ではない。

T S C A 番号の問題点は C A S 登録番号の問題点と全く同じなのでこれ以上説明することは何もない。

(以下次号)

10年振りのゴードン研究会議出席記

電気通信大学教授 理学博士 大 橋 守

昨年12月初旬、本年度の物理有機化学に関するゴードン研究会議 (The Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry) 議長である Farnum 教授 (ミシガン州立大学化学教室) より、本年 6 月 9 ~ 13 日ニューハンプシャー州 Brewster Academy で行なわれる会議での招待講演依頼の手紙を頂く。1970 年天然物に関するゴードン研究会議で招待講演を行なってから丁度 10 年目、再び世界的に著名な、素晴らしい雰囲気をもつこの会議に出席できることは嬉しい限りであり、旅費には文部省の国際研究集会派遣費を申請することにして招待を受けることにする。1 月 7 日までにプログラムを作る必要があるから 50 分の講演を予定して演題を至急知らせるようにとの通知を受取り “Photo-induced Aromatic Substitution Via Electron-Transfer” と決め漸くお年玉をもらったような気分になる。幸い国際研究集会派遣研究員に選ばれ、ボストン空港から会場までのチャーターバスも予約し、6 月 5 日午後 5 時ミシガン州立大学に向けて成田を発つ。同日夕暮れのランシング空港に電通大から留学している山田博士および川澄化学の諏訪氏の出迎えをうけ、大学のホテルに到着く。夏時間とか 9 時でも太陽が照っているのには驚く。翌日午後コロキュームで講演、Farnum 教授を始めとし、Hart, Wagner, Reusch, Karabatsos (有機化学), Sweeley, Holland (生物化学) の各教授等と会えたのは幸だった。ミシガン州立大学のキャンパスの広さは全米一とか、平面的ながら芝生の美しいキャンパスにモダンな化学教室と生物化学教室の建物が調和していた。生化学教室の地下には 5 台の質量分析計が稼動し、化学教室には 350 MHz の超伝導フーリエ変換 NMR 装置が設置されていた。

Tornado と呼ばれる竜巻でもやってくるのではないかなと思わせる物凄い夕立をやり過ぎて 7 日 Ann Arbor のミシガン大学に是枝教授、田中研究員を訪ねる。筑波大学の高橋氏、Purdue 大学に留学中の東京薬科大学の井口博士御一家も来合わせて何となく同窓会風の雰囲気。ここでも 350 MHz 超伝導 NMR 装置が稼動していた。翌 8 日デトロイト空港からボストン空港へ。3 時各分科会場へ向う 8 台のチャーターバスが並び、テニスのラケットをかかえた会議出席者を積み込んでニューハンプシャー州に向う。会場は高等学校或は短大なので酒類を手に入れることができない。バスはちゃっかり State liquor store なる所で小休止する。出席者は思い思いにアルコールを買込む。5 時半 Brewster Academy につき二人

一部屋の割当てをうけ 7 時から Mixer が始まっていよいよ会議の公式日程が始まる。

すでに御存知の方も多いと思われるが、ここでゴードン会議なるものについて紹介しておこう。この会議は 1931 年 Johns Hopkins 大学の Gordon 博士により始められた。科学界の会議が大規模になり、科学者間のコミュニケーションが稀薄になることを恐れた博士は、少数の優れた出席者による密度の濃い討論を主体とするインホームな形式の会議を思い立たれ、1931 年に 1 会場で出発したものが年々成長し、今日では 100 テーマ近い分科会で 10,000 人の科学者が参加する大会議に発展している。“Frontiers of Science” と副題をつけられている通り、その目的は最新の未発表の研究成果を持寄って、質の高い自由な討論を通して科学の最前線の研究を刺激し発展させることにある。夏休みに入った 6 月初旬ニューハンプシャーとカルホルニアのほぼ 10 箇所の会場で一斉に各分科会が始まる。一分科会は月～金の 5 日間、会場は都会を離れたニューイングランド地方の全寮制短大あるいは高校で、出席者は 100 人前後、原則として寄宿生活をする。講演時間は 9.00 ~ 12.00 と 19.30 ~ 21.30 の朝夕で、午後は自由時間となっている。講演者は前年度選出された議長によって指名される招待者が主であるが、短い講演の応募、ポスター討論も可能である。出席者は予め申込んで議長により選考される。学界、官界、実業界とバランスをとるように選ばれているようであり、特に会社関係の人達の出席が多い。大学院生は許されない。同伴者も 12 才以上であれば可能であり、今回も 10 名程度が夫人同伴であった。参加者は \$ 200、招待講演者は免除される。講演は 30 ~ 50 分で討論時間はほとんど無制限 (大体一講演当り 20 ~ 30 分程度であった)。夕のセッションが済めば大低バーに集まって、各自持参のアルコールを傾け、ピンポンなどに興じながら 12 時頃まで賑やかである。午後の自由時間はテニスとバレーボール、それと美しいニューイングランド White Mountain 附近のドライブが盛んであった。会議は自由な討論を刺激するためということで、テープ、写真撮影は禁止、講演、討論内容を引用することも禁じられている。招待講演者による主なプログラムは毎年 Science の 3 月号に掲載される (1980 年は Science, 207, 1229 (1980, March 14)) が、これ以外要旨集のようなものは存在しない。しかし討論は極めて活発で、個人的にも親交を深めることができ、まことに後味の良い会である。

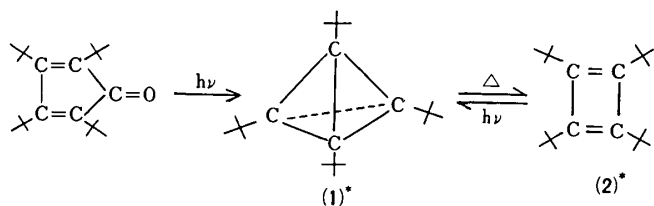
今年の物理有機化学部門の出席者は約 85 名、カナダ、

Mamoru OHASHI

Department of Materials Science
The University of Electro-Communications

イギリス、ドイツ、ポーランドなど国際的であった。日本からは私一人参加したが、DuPont社の福永博士が現地から参加され心強い限りであった。議長は前述のFarnum教授、副議長はベル研究所のRoth博士。エール大Saunders教授の“Carbocation Structures by NMR Methods”の講演を皮切りに、NMRを用いての反応解析、非古典的カルボニウムイオンの問題、シクロブタンやシクロオクタテトラエンの異性化の解析など動力学と熱力学に関する問題が取上げられ、後半は有機金属化合物と有機光化学における電子移動反応が取上げられた。研究の内容は比較的地味で、速報で報告されたものをくわしく議論する傾向がみられた。内容がすこし散漫で重量感のある発表は少なかったが、それでも電子移動の関与する光化学セッションでの全米光化学協会会長Arnold(デルハウジー大)、来年度の有機光化学に関するゴードン会議議長Lewis(ノースウエスタン大)、ミシガン州立大Wagner教授らの話は聞きごたえがあった。ミシガン大Grove教授の金属ポルフィリン触媒による酸化反応、ブリストル大Alder教授のかご型ジアミン類、オハイオ州立大Paquette教授のシクロオクタテトラエン異性体の合成の話など興味深いものであった。特にジュスタスリービッチ大のMaier教授によるテトラヘドラン(1)の合成とシクロブタジエン(2)との関連や反応は圧巻であった。Goldstein教授(コーネル大)を始めとする伝統的なアメリカの動力学的反応解析はコンピュータを用いて益々精緻になっているが線の弱さ是否めず、新化合物、新反応開拓の重みと対比して考えさせられるものがあった。

依然として nonclassical carbonium ion の存在の有無が議論されているのは驚ろきであった。古くて新しい主題で、測定技術が新しいものになる度に挑戦を受けるものなのであろう。エール大Sanders教授のNMR、カルホルニア工科大Beauchamp教授によるICRによる挑戦など興味深いものであった。そして両者の結論が又異なる点が面白い。



*+はt-ブチル基

木曜日の夕飯は所謂バンケット、ニューイングランドの名物ロブスターが供せられ、夜のセッションには夫人達も招かれて副議長Roth博士のサービス講演“The Chemistry and Beauty of Old Maps”が披露された。古い地図の絵具の分析や、時代と共に変化する地図の形、それにまつわるファンタジーなどさすが洗練された話であった。次回(1982年)議長にはSaunders教授が選出された。食事もおいしかったし、十分討論もし、ドライブや

バレーボールに誘ってくれる友達もできた。講演もわかってもらえた様であったし、質問も無難に終って後味の良さややかな楽しい会であった。

再会を約して金曜日の正午バスでボストン空港へ、そしてエア・シャトルでニューヨークへ。ラグアデア空港にはコロンビア大学の中山氏、筑波大学の楠見博士が迎えに来てくれた。中山氏のアパートに寄宿し15年振りのニューヨークとコロンビア大学を楽しむ。たしかにタイムス・スクエアのボルノショップは派手に明るく、地下鉄の落書きは凄さを感じさせたが、リバーサイドパークの緑は濃く、それ程治安の悪さは感じなかった。夜は、様相が一変するのであろうか。中西研には丁度京都大学から吉澤教授が滞在されており、眼色素の研究も両者の協同研究が佳境に入った様子で大きな発展をみせ始めていた。中西先生も椅子を暖める間もない程御多忙の様子であった。研究室には250 MHz超伝導FT NMR装置が稼動し、最新のtwo-dimensional techniqueが駆使され、構造研究に応用されていた。化学教室には間もなく300 MHzの装置が導入されるとの事であった。このアメリカにおける超伝導磁石の流行は、或は省エネルギーに関係する事かも知れない(超伝導磁石を用いる方が遙かに電力を節約できる)が、我国の研究室との差を感じざるを得なかった。Turro教授の研究室には相川博士が小ボスと呼ばれて信頼を集めており、中西研には中谷(鹿児島大)、秋山(理研)、古川(東大応微研)、楠見(筑波大)の諸君が頑張っていた。数台のNMR装置を管理しているのは中山君で、全米で最高にランクされるコロンビア大学の有機化学部門における日本人パワーの大きさを改めて認識する。



ゴードン会議の看板

週末には Johns Hopkins 大学医学部を訪ね Fenselau 教授, Cotter 博士に逢う。レーザ脱着化学イオン化質量分析計が試作されており、生命科学研究に又一つ新しい武器が供給されるのも間近であろう。緑濃い大学の主キャンパスには蛍が飛び交っていた。

コロンビア大学でのコロキウムも済み、大学のバトラー・ホールの屋上から眺めるハーレムの街灯は明るかった。送別会とか称して集まってくれた若い人達とこの国の化学と祖国の化学を語る。日本の化学には自信を持ち得たものの、社会資本というのであろうか豊かさの内容が全然違う点を強く認識させられた今回の小旅行であった。在米中は十分良い業績をあげ、活躍しながら、祖国にはその場を与えられない若い人達の歎きをきいてみると、政治と行政と生活の貧しさを痛感させられる。いろいろな面で強い刺戟を受けた10年振りのゴードン会議出席であった。6月20日午後5時成田着。



ゴードン会議における生活の場、寄宿舎で後方は其室
(Brewster Academy)



関東化学の特殊用途溶媒

■ 高速液体クロマトグラフ用溶媒 (HLC-SOL)

アセトン	ジクロロメタン	ヘキサン
アセトニトリル	1,4-ジオキサン	メタノール
ベンゼン	蒸留水	2,2,4-トリメチルペンタン
四塩化炭素	酢酸エチル	2-プロパノール
クロロホルム	エタノール(99.5)	テトラヒドロフラン
シクロヘキサン	n-ヘプタン	トルエン

■ 無けい光溶媒 (NF-SOL)

アセトニトリル	蒸留水	メタノール
四塩化炭素	エタノール(99.5)	n-ペンタン
クロロホルム	グリセリン	2-プロパノール
シクロヘキサン	n-ヘプタン	2,2,4-トリメチルペンタン
ジクロロメタン	ヘキサン	

Relative fluorescence intensity : max. equivalent to 1 ppb (as Quinine Sulfate in 0.1N H₂SO₄) 但しグリセリンは 5 ppb です。

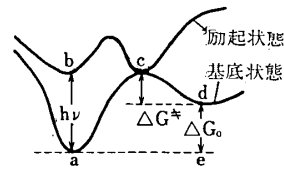
“電子移動反応による化学発光”

早稲田大学理工学部教授 理学博士 多 田 愈

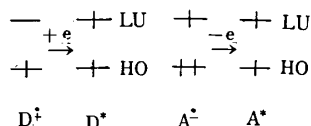
はじめに： 化学反応に際して発生するエネルギーが光として放出される**化学発光**は、ホタル、発光魚、ヒカリ苔、発光バクテリア等の生物発光の他にも、ルミノール発光のように酸素や過酸化物による有機化合物の酸化に際して起ることはかなり以前から知られていた。²⁾

近年オキセタンを経る発光やルシフェリン発光、フラビン類の発光等の機構が活発に研究され、イオンラジカルを経る発光現象が注目を集めている。そこで本稿ではこの点に焦点をしばって概説を試みることにする。

1) 励起種の生成：普通我々は光照射によって分子中の電子をエネルギー準位の高い非占軌道に押し上げて励起種を作る。この励起種の消失の仕方に大きく分けて二つあり、その一つは光放射失活で他方は熱的失活である。光を吸収した直後の励起分子は、基底状態と同じ分子形をしているが、これは分子形の異なる準安定状態に移行するであろう。この様子を図示したのが第1図である。



(1図) 光反応と化学励起



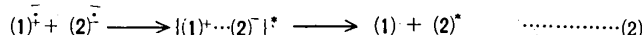
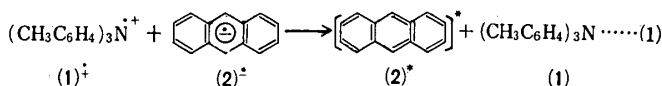
(図2) 電子移動による励起分子の生成

a点にあった分子は光を吸収してb点に達し、準安定なc点に移行する。ここで生成物の基底状態のポテンシャル曲線とc点で交差して生成物になり、変形してd点で安定化する。この時生成物は出発物に比べて、 ΔG_0 だけエネルギーに富んでいる。この道筋を逆にたどってみよう。いまある反応が ΔG_0 だけエネルギーに富む生成物を与えたとする($e \rightarrow d$)。これはわずかな活性化エネルギー($\Delta G^\ddagger$)でc点に達し、ここで励起状態のポテンシャル曲線と交差して、励起種の準安定状態(b点)に達することができる。この準安定励起種が光を放出して基底状態(a)に移行すれば**化学発光**が見られるわけである。このような考察は化学発光が、通常の光化学反応の逆過程であることを示している³⁾

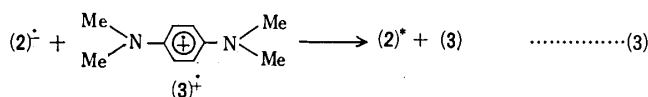
つぎにラジカルイオン種からの励起種生成に関して、2図を用いて簡単に考察してみよう。ラジカルカチオン

($D^\cdot$)のLU軌道に電子をくり込むことができれば励起種(D^*)が生成する。またラジカルアニオン($A^\cdot$)のHO軌道から電子を奪っても励起種(A^*)が生成する。軌道の相対的エネルギー準位、対称性、スペクトル重なり項等の要因で、これらの電子移動が特異的に起り得る系であれば、 A^* や D^* からの化学発光の可能性が生じる。

2) ラジカルアニオンからの発光：トリ-*p*-トリルアミン(1)のカチオンラジカルとピレンやアントラセン(2)のアニオンラジカルをジメトキシエタン或はTHF中反応させると、アントラセンからの発光が見られる(1式)。この機構としては(2式)が提案されており⁴⁾この系ではアントラセンのケイ光の他に励起錯体 $\{(1)^+\cdots(2)^-\}^*$ からの発光も認められている。



アントラセンのアニオンラジカルとN, N'-テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン(3)のカチオンラジカルの場合、アントラセンからの発光が見られる(3式)⁵⁾この場合、アントラセンおよびテトラメチル-*p*-フェニレンジアミンとそれらのラジカルイオン対 $\{(2)^{\cdot-}\cdots(3)^{\cdot+}\}$ は、2.32 eV だけエネルギー準位が高いが、これはアントラセン



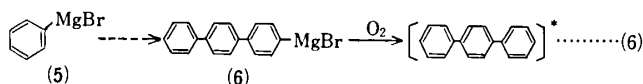
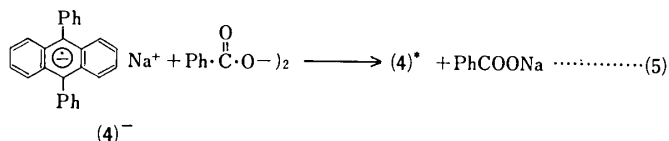
(2)の励起一重項($\Delta E^S = 3.13\text{eV}$)よりかなり低い。したがって、このイオン対間の電子移動ではアントラセンの励起一重項状態は生成し得ない。一方アントラセンの三重項($\Delta E^T = 1.82\text{eV}$)は低いので、イオン対間の電子移動によってアントラセンの励起三重項を与えることはできる。したがってこの場合には、1式の場合のように中間に発光性励起錯体 $\{(2)^{\cdot-}\cdots(3)^{\cdot+}\}^*$ を与えず、一度三重項励起種(2^T)を与え、これがT-T annihilation (4式)によってアントラセンの一重項励起状態を与えられている。

この様に見てくると、アニオンからの電子を受け取る

Masaru TADA

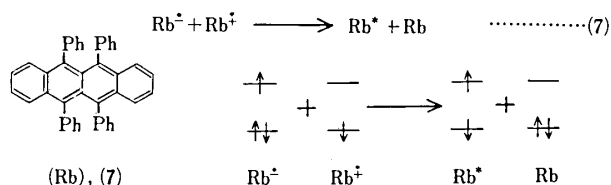
Department of Chemistry
School of Science and Engineering
Waseda University

相手はカチオンラジカルに限らなくとも良さそうである。9, 10-ジフェニルアントラセン(4)をエーテル中ナトリウムで還元してアニオンラジカル(4)⁻を作り、これに過酸化ベンゾイルを反応させると(4)*からの発光が見られる(5式)⁶⁾



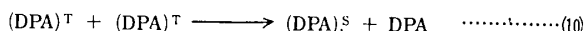
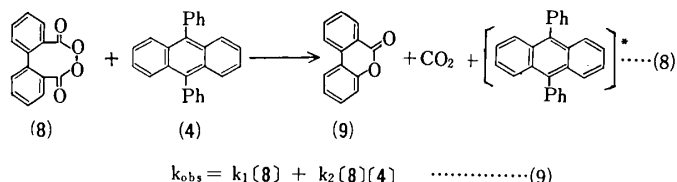
またかなり以前から観測されているフェニルグリニヤール試薬の酸素による発光も、途中にターフェニルグリニヤール(6)が生成し、それが酸素によって酸化されてターフェニルが可視部に発光すると考えられるようになって来た(6式)⁶⁾

3) ラジカルカチオンからの発光：ルブレン(7)のDMF溶液にテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩を電解質として、3~10ボルトで通電するとルブレンのケイ光が観測される⁹⁾これは7式のようにしてルブレンの励起状態(Rb*)が生成するためである。もち論電子を区別し得るはずもないが、単純な分子軌道表示をすると3図のような電子移動で(Rb*)が生成することになる。

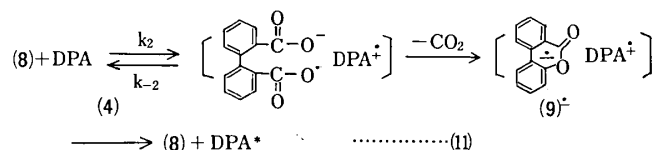


3図 ルブレン励起種の生成

4) 電子交換反応による発光：上記イオンラジカル種間の電子移動によって励起種の生成する例を挙げたが、このイオンラジカル対を作るには、電気分解や光照射による励起錯体を経るイオン解離、電荷移動錯体を経る熱的イオン対生成等がある。KooとSchusterはジフェニルパーオキシド(8)の分解が、9, 10-ジフェニルアントラセン(DPA)(4)のような芳香族炭化水素によって促進され、芳香族炭化水素のケイ光が見られることを発見した⁷⁾従来この種過酸化物の分解で励起種が生成し、これが炭化水素にエネルギー移動して(4)の励起種を与えると考えられてきた。ところが、(4)は単なるエネルギー移動の受容体ではなく、(8)の分解を触媒することが分り、パーオキシド(8)自体の熱分解ではラクトン(9)は生成するのに発光が見られない。また一重項、三重項いずれのエネルギー移動にも良好なエネルギー受容体であるピアセチルは、(8)の分解に何の影響も及ぼさないこと等が分った。また発光促進に対するDPA(4)の効果は9式のような



に4に関して一次の項を有し、このことから発光種(DPA)^Sは10式のように、最初に生成した三重項(DPA)^TのAnnihilationで生成したものでないことが分る。すなわち8式の反応において発光種(DPA)^Sはエネルギー移動やannihilationによるものではなく、反応で直接生成したことが分る。さらにDPAの他に種々の芳香族炭化水素を用いて、9式のln k₂と炭化水素のイオン化ポテンシャルをプロットすると良好な直線関係が得られた。これ等の実験結果に基づいて、Schusterは11式で示される機構により、DPAの励起種が生成すると考えた。

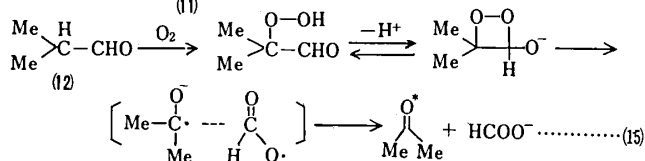
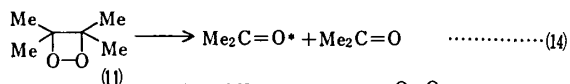
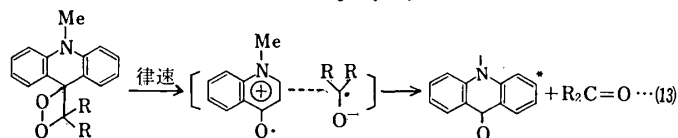
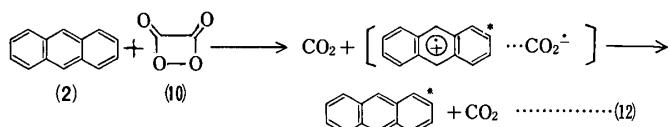


この機構の特徴は電子移動で生成したラジカルイオン対内で脱炭酸、(9)⁺→DPA⁺の電子移動が起る必要があり、ラジカル対を含む溶媒かこの寿命、溶媒の極性等に密接に関係する点である。脱炭酸前に逆電子移動が起らないことや、ラジカルイオン対から脱炭酸によって生成するラクトン中間体のラジカルアニオン(9)⁺のレドックス電位が低く、DPA⁺への電子移動がDPAの励起状態を与えるのに充分な発熱反応であること等が要求される。この機構はChemically Initiated Electron Exchange Luminescence (CIEEL)と呼ばれ、適用範囲の広いものとの指摘がなされている。

Schusterとほぼ同じ時期に、McCapra⁸⁾はシュウ酸エステルに由来するジオキセタン(10)がイオン化ポテンシャルの低い芳香族炭化水素で触媒的に分解されて発光することから、12式に示すような電子移動を含む励起種生成機構を提出した。これはSchusterのCIEEL機構と本質的に同じものであり、最初の電子移動が分子内で起る例(13式)も示されている。これ等の場合にも、溶媒の極性が増大すると反応速度は増加するが、発光の量子収率そのものは余り変化しないことから、発光種の生成は律速段階である電子移動の後に来ることが示される。

一方CIEEL機構では反応し難いと思われるテトラメチルジオキセタン(11)の分解速度は溶媒の極性効果を受けず(14式)、一方CIEEL機構が考えられるイソブチルアルデヒド(12)の自動酸化の場合、電子移動によるラジカルイオンの生成が証明される。すなわちこの反応系にプロトン性溶媒であるエタノールを添加しておくと、アセトンのアニオンラジカルに由来するピナコール(13)や

イソプロパノールが生成して来る。



おわりに： 上に概説したようにイオンラジカル種の電子移動によって、化学発光の重要な機構が解明されつつあり、ルシフェリンやフラビン類の生物発光の機構にも適用し得ることが分かって来た。生物発光については稿を改めて解説を試みることにしたい。

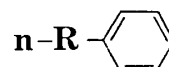
文 献

- 1) F. McCapra, "Essays in Chemistry," ed. by J.N. Bradley, R.D. Gillard, and R.F. Hudson, Academic Press, London (1972).
- 2) 後藤俊夫, "生物発光," 共立出版, 東京 (1975).
- 3) N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry," Benjamin and Cummings, Menlo-Park (1978).
- 4) A. Weller and K. Zachariasse, Chem. Phys. Lett., **10**, 590 (1971).
- 5) A. Weller and K. Zachariasse, J. Chem. Phys., **46**, 4984 (1967).
- 6) A. Zweig, "Advances in Photochemistry," vol. 6, Noyes, Hammond, and Pitts ed., Interscience, New York (1968).
- 7) J.K. Koo and G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc., **99**, 6109 (1977).
- 8) F. McCapra, J. Chem. Chem. Soc. Commun., **1977**, 946.

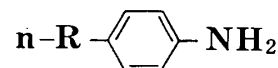
KANTO Fine Chemicals

Cica印試薬の技術が生きる関東化学のファインケミカル製品

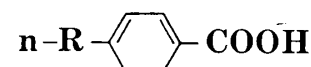
n-アルキルベンゼン



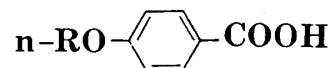
p-n-アルキルアニリン



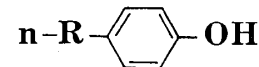
p-n-アルキル安息香酸



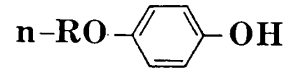
p-n-アルコキシ安息香酸



p-n-アルキルフェノール



p-n-アルコキシフェノール



R = C₂ ~ C₈

問い合わせ先 化成品部化成品課



薬学の先駆者・清水藤太郎 (25)

薬学博士 根本 曾代子

実際薬学の第一人者

篤学力行の清水藤太郎博士(1886～1976)は、薬学薬業の発展に卓越した独自の足跡を遺された偉材である。

実際に役立つ有能な薬剤師教育に40年間、情熱をかたむける半面、薬局経営の近代化に特色を発揮された。神奈川県薬剤師会長として、地域の保健衛生の向上と、医薬分業推進に実践躬行して、会員の信頼と徳望を高めた。

古今東西の薬学関係蔵書は、個人では清水博士が随一といわれる。その研究分野も、薬史学、薬局方、和漢薬物学、調剤学(のち薬剤学)、薬局経営学、ラテン語学等と幅広く、新しい領域を開発された。それらの研究をまとめた労作は60冊に上り、超絶の著作活動は晩年まで衰えを見せなかった。

薬学との運命的出会い

清水藤太郎博士は明治19年(1886)3月30日、仙台市南材木町で諸車製造業を手広く営む長尾喜平太・サキ氏夫妻の長男として生まれた。姉6人、弟1人の8人きょうだいであった。

父君は元仙台藩士で、明治維新の変革に際し、当時最新の乗物として登場した人力車製造を、仙台で最初に開業した。続いて今のトラックに相当する荷車や、乗合馬車等を製造して繁盛していた。

明治25年(1892)4月、藤太郎少年は南材木町尋常高等小学校に入学した。2年後に日清戦争が起これ、父君は軍用の荷車を何千台も作って戦地に送った。

その頃の学制は尋常科4年高等科4年で、高等2年で中学に進学可能で、優等生は飛級の特典があった。尋常科を修了した藤太郎少年は、高等科2年に飛級して、宮城県立尋常中学校(修業年限5年の旧制中学)に進学したが、父君が車の発明に凝り、事業に挫折したため、向学心に燃える中学3年で退学を余儀なくされた。

知人の紹介で、官立仙台医学専門学校薬学科の佐野義職教授の助手に採用され、図らずも薬学への新しい進路が開かれたのであった。時に明治35年(1902)、下級生より年少の16歳で助手を務めることになった。

佐野教授は明治33年、東京帝大薬学科出身の新進薬学士で、有機化学と製薬化学を担当して、ドイツ語の原書による講義と実習が行われた。従って助手の役割は、まずドイツ語をマスターすることから始まった。教授は、藤太郎助手の学問探究の熱意と誠実な人柄に嘱望して、他の科目の聴講を容認するなど、助成を惜しなかった。

教授の期待にこたえて、3年後の明治38年(1905)薬剤師

試験に合格したが、18歳で未成年のため、薬剤師免状は明治40年(1907)2月に授与されるまで保留であった。その間、佐野教授が薬局長を兼務する東北大学附属病院の調剤員として、実務の修得に励んだ。

衛生技術員の滑り出し

薬剤師の振出しは、佐野教授の推薦で、明治40年5月、神奈川県衛生技手に赴任したことが、生涯横浜に定住する動機となった。

この年4月、薬律の改正により、飲食物取締が強化され、各府県は衛生技術官を増員して、行政指導に当たることになった。神奈川県庁衛生検査所は湯浅武孫技師を長とする態勢を整え、各技官の役割分担を定めた。

長尾藤太郎技手の任務は、水質、牛乳、酒などの衛生試験のほか、薬局巡視および「氷雪取締規則」により、全山雪に埋まった厳冬の箱根の難路を馬で踏破し、山腹の採氷場の氷質検査のほか、旅館の衛生状態の検閲も厳しく目を光らせた。貿易港横浜にペストが流行したため、海岸通りに並立する倉庫群のホルマリン消毒も徹底的に行われ、才腕が認められた。

その間、湯浅技師ら共著の「薬品巡視」の編集に協力することになり、特に世界21カ国の国定薬局方の調査中、収載薬品のラテン名が、国によって語法や用法が異なる点に注目した。後年、薬学ラテン語の開拓者となる着想はここに根ざしたといわれる。

一方、赴任早々、神奈川県薬剤師会(当時日本薬剤師会神奈川支部)の理事に推薦され、庶務・記録を担当する余暇を、横浜英語専修学校夜間部2年に入学して、県庁在任中に4年の課程を卒業し、語学力に自信をつけていた。

平安堂三代目の多角経営の特色

長尾技手は模範薬剤師として衆目をあつめたが、とくに神奈川県薬剤師会長清水栄助氏はその才幹と人柄を見込んで、女婿に懇望した。上司の湯浅技師を介して、長尾喜平太氏を説得し、長男藤太郎氏を養嗣子とする縁組が成立した。

横浜馬車道の清水平安堂薬局(当時紀伊国屋号)は、明治初年創業の老舗で、栄助氏は二代目当主であった。明治44年(1911)4月、25歳の藤太郎氏は、栄助氏長女寿寿氏と結婚して清水家に入籍し、平安堂の三代目を継承された。

大正と改元した翌年県庁を辞めて、薬局経営に専念することになった。当時の紀伊国屋の店構えは、代表的な

二階建の土蔵造りで、金看板をかけ、畳敷きの店内には和漢生薬類や製剤類などが多数を占め、新薬はアンチピリン、アンチフェブリン、タカヂアスターゼなどに過ぎなかった。

馬車道は港の岸壁から中心に出る大通りで、外国人が多く行き来する場所柄から、最初に着手したのは、店舗の改造であった。アメリカから薬局経営に関する参考書や月刊雑誌を直接購読して、店内をコンクリートの土間に直したり、商品陳列用のガラスケースを置いて、洋風に改装していった。

旧紀伊屋の店名を、家伝薬の上気平安湯に因んで、洋式薬局にふさわしい「平安堂」と改称した。ドイツ製の新薬を多く仕入れる半面、伝統を重んじて、家伝薬の平安湯、奇応丸、平熱散その他の製剤にも力を入れたことが、和漢薬研究の権威となる端緒である。

大正初め、神奈川県薬剤師会の企画で、市民の衛生思想普及のため、清水理事の前歴を生かして、平安堂の店頭には横浜衛生検査所の看板をかけ、店内に試験室を設けて、飲食物の衛生試験の依頼に応じたが、まだ一般の認識が低く、大正末期に試験業務を停止した。

これに引き替え、同じ大正2年(1913)に始めた写真の現像・焼付事業は、時流に乗って好評を博した。当時はまだアマチュアの写真家はまれで、写真館以外、短時日でD.P.E.(現像・焼付・引伸)を引受ける専門店は、東京、横浜にも見当たらなかった。

清水博士の写真技術の素養は、すでに仙台医専助手時代に修得した技能と、持ち前の機を見るに敏な才覚と、ベストを尽くす粘り強さで成功に導いた。店の奥に設備した暗室に、輸入品の各種装置を取り付け、薬液はすべて自身で研究して調製した。アメリカから写真術の参考書を取寄せ、イギリスの“British Journal of Photography”やドイツの“Photographische Industrie”などの雑誌を購読して、新知識の移入に努めた。その後カメラの販売に業務を拡げて、レンズ光学に凝り、横浜高工の夜学に通って、原理を探究する熱意を示した。

大正3年(1914)頃、横浜山手のフランス領事館で開催されたフランス語講習会に参加して、セントジョセフ学校長ガシー氏の教授を受けた。同じ頃ドイツ語、オランダ語も学修した。

清水平安堂のもう一つの新事業は、大正8年(1919)ソーダファントムの走りを開業したことであった。店の一角にその頃珍しいソーダ水とアイスクリームのスタンドを設けて、ソーダ水製造装置やアイスクリーム・フリーザー等をアメリカから輸入し、“Soda Fountain”という雑誌を参照して、材料を吟味し、製造販売して人気を呼んだ。

平安堂の多角経営の忙中を繰り合わせて、毎月1回催される横浜植物会には、明治44年入会以来欠かさず出席するのが常例であった。本会は明治42年に横浜の植物同好者が発会して、牧野富太郎博士の指導を仰ぎ、県下各地の植物採集の行をともして知識を深めた。

牧野博士の紹介で、東大薬学科の朝比奈泰彦教授の学生引率の植物採集に同行したのが機縁で、ラテン語に関する教示を受けた。前に世界薬局方調査の際に抱いたラ

テン語の疑問が解けるとともに、平安堂薬局で外人医師のラテン語処方箋で調剤する関係上、既刊書の誤りを黙視できない学究意欲に駆られた。

そこで正しいラテン語の処方解説の文法書の編集に力を注ぎ、朝比奈博士監修の下に、「医薬処方語・羅和辞典」を大正15年(1926)に刊行して注目をあつめた。

本書は、これまで薬学人がなし得なかった新分野を開発したものとして、平安堂薬剤師・清水藤太郎の非凡な学才を位置づける要素と言える。「薬学ラテン語」関係著書は、その後、稿を新たにして数冊刊行され、版を重ねた。

植物分類学に必要なラテン語の文法書としては、朝比奈博士と共著の「植物薬物学名典範」(1931)、牧野博士と共著の「植物学名辞典」(1935)などがある。

八面六臂の教授時代

神奈川県薬剤師会の清水理事は、昭和4年(1929)3月、同会長に推された。

翌4月から帝国女子医学薬学専門学校薬学科(現東邦大学薬学部)教授に就任して、ラテン語の授業を担当することになった。

昭和5年4月、新たに薬局経営学の依頼を受け、O'Conner:“Commercial Pharmacy”(1913)などを参考にして、講義用プリントを作った。教科書用にC.W.Reason:“Drug Store Business Methods (1931)”などを参照して、実地の経験に基づく観点から「薬局経営及商品学」(1935)を著わし、歓迎された。

担当科目は更に調剤学、薬局方、薬学英語などが加重されたが、熱弁をふるう具体性に富む独特の教授法は、学生に感銘を与えた。

清水教授の内外薬局方に精通する研究歴は拔群で、日本薬学会より日本薬局方編纂委員の委嘱を受け、中心的役割を果たした。とりわけ圧巻は、昭和11年(1936)日本薬学会主催の日本薬局方公布50年記念に出版した「日本薬局方五十年史」で、詳細を極める内容が賞賛を博した。これらの功績により、日本薬学会創立75周年記念に名誉会員に推薦された。

平安堂の事業面の方向づけとして、皇漢医学の大家、湯本求真氏に師事して奥義を極めた。中国各地を巡歴して実情を調査し、漢方薬局を標榜する地盤が築かれた。

60年にわたる和漢薬研究に傾注された多数著書が、その並々ならぬ造詣を表明している。なかでも晩年の昭和50年に完成した「和漢薬索引・2巻」は、102部の難解な原典を克明に考証して薬名の誤りを正し、和漢薬研究に寄与した類例をみない労作であると絶賛され、内藤記念科学振興財団から刊行助成金が贈られた。

帝国学士院が昭和15年の紀元2600年記念事業に取り上げた「明治前日本薬物学史」編纂の委員に参加したことが、薬学史研究のきっかけとなった。

蘊蓄をかためた「日本薬学史」(1949)が学位論文として推薦され、昭和26年(1951)東京大学教授会の審査を通過して、薬学博士の学位を授与された。同年、藍綬褒章を受章。

昭和27年、オランダ・ハーグにある国際薬学史学アカデ

ミー委員会の厳しい資格審査を経て、同会員に推薦され、会章が贈られた。

清水博士の提唱で、昭和29年10月、朝比奈博士を会長に推し、薬学薬業発展を目的とする日本薬史学会を創立、今日に至っている。

これより先、昭和21年6月、GHQ監督下の薬学教育審議会委員として任務を果たした。

昭和23年10月、宮内庁の委嘱で、生薬学者とともに正倉院薬物調査に従事して、1200年前の漢薬の史のおよび商品学的見地から考察した論文が「正倉院薬物」(1955)に収載された。

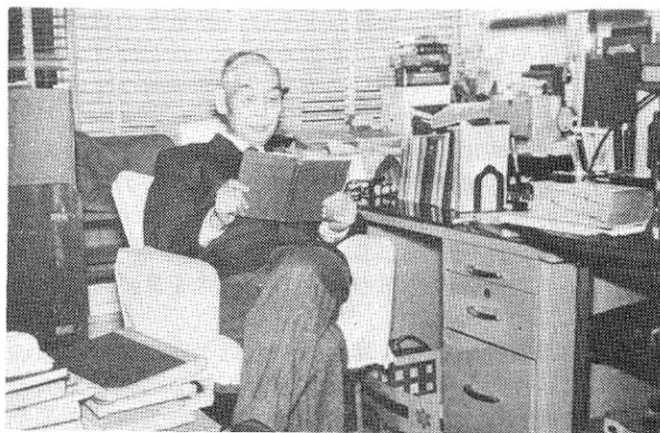
神奈川県薬会長として昭和37年4月、神奈川大学で開催された第15回日本薬学大会委員長を務め、盛況裡に大会の意義を高めた。

明治初期横浜の薬事衛生に貢献したオランダ薬剤師ゲールツ氏の遺徳顕彰に尽力し、県薬事業として墓地を改修し慰霊祭を行なった。

他方、学術奨励審議会委員、中央薬事審議会委員等を歴任。昭和39年勲四等瑞宝章受章。

昭和44年3月、40年間精勤した教壇を去り、東邦大学名誉教授となる。83歳であった。

平安堂薬局は長男不二夫氏が四代目を継承されている。



至福の晩節

昭和45年の宮田学術振興会榮譽賞受賞の榮に、ダイヤモンド婚、米寿の賀が続いた。寢食を忘れた著述の有終の美を飾り、愛蔵の多数文献を内藤くすり博物館に寄贈され、昭和51年3月1日、平安な永遠の眠りにつかれた。90歳であった。正五位勲三等瑞宝章が追贈された。

「薬学の先駆者」の完結にあたりまして、読者の皆様方並びに編集部の方々に厚く御礼を申し上げますとともに、ご多幸をお祈りいたします。

〈編集後記〉

今年の盛夏の気象は全く異常で、日本列島は雨天と冷温、集中豪雨にたたられたのですが、9月に入ると一転して日照高温になり、夏のやりのおしかと、人々を驚かしたのです。ケミカルタイムスも本号で98号になり100号にあと2号と近づきました。101号からは少し新たな装いで出発したいと考えております。ここまで続けてくることができましたことは一重にご執筆の諸先生ならびにご愛読の皆さまのご支援の賜と深く感謝致す次第で

ございます。これまでも皆様のご要望を出来る限り考慮致して参りましたが、100号を機に一層努力して参りたいと存じます故、ご忠告、ご助言下さいますようお願い申し上げます。本号ではお馴染みの水野先生の味の化学をはじめ、松隈先生の化合物番号と記号、大橋先生のゴードン研究会議出席のお話、多田先生の化学発光に関するお話、根本先生の薬学の先駆者シリーズの最終篇として清水藤太郎先生のお話など盛沢山の記事を収載することができました。多謝。

〈山田〉

関 東 化 学 株 式 会 社

本 社	〒103 東京都中央区日本橋町3丁目7番地	
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	
伊勢原工場	〒340 埼玉県草加市稲荷町2048番地	TEL 0489 (31) 1 3 3 1
柵原工場	〒259-11 神奈川県伊勢原市鈴川21番地	TEL 0463 (94) 8 5 3 1
大阪支店	〒708-15 岡山県久米郡柵原町藤原70番地	TEL 08686 (2) 0 7 1 3
札幌出張所	〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地	TEL 06 (231) 1672~4
仙台出張所	〒061-01 札幌市豊平区里塚314-3番地	TEL 011 (882) 1511~4
埼玉出張所	〒983 宮城県仙台市日の出町1丁目7番9号	TEL 0222 (94) 0175~6
国分寺出張所	〒364 埼玉県北本市中丸3丁目82番地	TEL 0485 (92) 2 3 6 1
京葉出張所	〒185 東京都国分寺市東元町3丁目4番19号	TEL 0423 (24) 5311~3
京浜出張所	〒260 千葉県千葉市今井町2丁目14番15号	TEL 0472 (61) 1303~4
湘南出張所	〒223 神奈川県横浜市港北区新羽町2055番地	TEL 045 (542) 0801~3
静岡出張所	〒254 神奈川県平塚市大神2153番地	TEL 0463 (55) 2051~3
中京出張所	〒422 静岡県静岡市中村町393番地	TEL 0542 (81) 2 0 1 0
九州出張所	〒491 愛知県一宮市大和町妙興寺字中之町4番地	TEL 0586 (24) 1 7 2 5
宇都宮営業所	〒804 北九州市戸畑区天神2丁目2番14号	TEL 093 (881) 3961~2
広島営業所	〒321-01 栃木県宇都宮市雀の宮4丁目737番58号	TEL 0286 (53) 3 7 2 4
筑波営業所	〒730 広島県広島市南区大州1丁目7番2号	TEL 0822 (85) 6221~2
草加分室	〒300-21 茨城県筑波郡谷田部町大字通横場2336	TEL 02975 (6) 1 4 3 8
	〒340 埼玉県草加市稲荷町2048番地	TEL 0489 (31) 3 2 9 2

昭和五十五年十月一日 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
編集責任者 山田 博