は極めて難溶、エーテル又はリグロインには冷時難溶、熱時易溶、ベンゼン又はクロロホルムに易溶。

分子量測定 (Rast 氏法): 試料 0.0148g 樟腦 0.1336g $\Delta=8.2^\circ$

実験値 543, 計算値 ($C_{34}H_{40}O_3$): 508.

$C_{34}H_{40}O_3$ 計算値 C 80.31, H 9.05, 実験値 C 80.63, H 9.23,

Auwers¹⁾ の如く *p*-Isoamylphenol を苛性ソーダ溶液に溶解してクロロホルムを反応させても略々同一の結果を得た。又苛性ソーダの代りに苛性カリを使用しても結果は殆んど変らない。

Orthoameisensäure-*p*-isoamylphenylester のヨード水素酸による分解 上記の物質 0.2g をヨード水素酸 10cc と 110° に約 3 分間加熱後氷水中に注ぎエーテルで抽出。エーテル層は 5% 苛性ソーダ溶液で十分振盪し更に水洗して芒硝で乾燥後エーテルを溜去すれば、残渣はヨードホルム特有の臭氣を有する。一夜放置後固化した残渣物は Fp $119\sim 120^\circ$ でヨードホルムと混融するも融点降下を認めない。

エーテル層と振盪した苛性ソーダ溶液層は炭酸ガスを通じると結晶を析出する。Fp 87° *p*-Isoamylphenol と混融するも融点降下を認めない。

2-Oxy-5-isoamylbenzaldehyd Orthoameisensäure-*p*-isoamylphenylester を抽出した際のベンゼン層を洗滌した苛性ソーダ溶液層に炭酸ガスを通じ析出した油状物質をベンゼンで抽出し、芒硝で乾燥後溶媒を溜去すれば残渣は Kp₁₇ $160\sim 180^\circ$ で殆んど溜出し後には微量の樹脂状物質を残すに過ぎない。

溜液を常法によりセミカルバツォーンを製し酒精より数回再結晶すれば Fp $220\sim 222^\circ$ (分解) の無色針状品 4g を得る。之は文献記載⁸⁾ の 2-Oxy-5-isoamylbenzaldehyd のセミカルバツォーンと一致する。

$C_{13}H_{19}O_2N_3$ 計算値 C 62.65, H 7.63 実験値 C 62.91, H 7.55.

セミカルバツォーンを再結晶した際の母液より酒精を溜去後減圧蒸溜すれば Kp₅ $113\sim 115^\circ$ の無色油状物質 2g を得る。放置すれば固化し Fp 87° *p*-Isoamylphenol と混融するも融点降下を認めない。

御校閱を賜った本校藤田校長又分析を担当せられた芳野正之氏に厚く謝意を表する。

熊本薬学専門学校 (昭和24年4月9日受理)

Summary

p-Isoamylphenyl orthoformate and 2-hydroxy-5-isoamylbenzaldehyde were obtained by the Tiemann-Reimer reaction of *p*-isoamylphenol but the objective compound, 4-dichloromethyl-4-isoamyl- Δ^2 :5-cyclohexadienone, could not be obtained.

(Received April 9, 1949)

157. 倭 正： 鯨類の呼吸色素に就て

Tadashi Tawara: Respiratory Pigments of Whales.

(The Whales Research Institute, Tokyo).

鯨の潜水の方法は極めて規則的で、通常大潜水と小潜水との二種類に分ける事が出来る。即ち比較的浅い所で数秒間潜水し、次にわずかに水面上に頭部及び背部を現わして呼吸し、又浅く潜水する。此の潜水並びに呼吸の動作を数回くり返す。之を小潜水と云ふ。この小潜水を数回行つた後水中深く潜水する。之を大潜水と云ふ。一度の大潜水の後再び数回の小潜水をくり返すのである。この大潜水の時間は鯨の種類に依つてほぼ一定して居り、鬚鯨類では 7~10 分間位であるが、危険を感じた時は 30 分以上に及ぶ。南鯨たる抹香鯨では特に長く通常 30~70 分、平均 40 分間位である。

この長い潜水時間中如何にして酸素を補給するかと云ふ問題に対しては種々の説明がなされている。

Ommanney¹⁾はこの酸素補給の役目をなすものが Vascular networks (retia mirabilia) であるとした。即ち

8) Henry, Sharp: J. Chem. Soc. 128, 2432 [1926].

1) Ommanney, F. D.; Discovery Rep., V. [1932].

血管及び脂肪に富む Vascular networks と云ふ特別の構造が補助肺 (Accessory lung) の役目をなし酸素を貯蔵する作用があるのであらうとした。然し乍ら Laurie²⁾ は之を不可能とし、基礎代謝と肺活量との関係から鯨は酸素の補給なくとも長時間潜水し得る事を指摘した。即ち体重 122,000kg の白長須鯨の肺活量を少くとも 3050l であると算出し、又その鯨の 1 分間に要する空気を 178.75l と計算した。之より少くとも 17 分間の潜水が可能であるべき事を述べた。

前述した様に、鯨は数回の小潜水の後に大潜水を行ふ。この事実より著者は、鯨は数回の小潜水の期間に呼吸をなし、之に依り多大の酸素を体のいづれかの部分に貯蔵し、之を大潜水の場合に消費するのであらうと考えた。その貯蔵器管は Ommanney の云ふ Vascular networks もその一つであるかも知れないが、むしろ鯨の呼吸色素であらうと考えた。游泳生活を営む哺乳動物の鰭脚類 (Pinnipedia)、鯨類 (Cetacea) の筋肉は陸上の哺乳動物に比し著しく濃厚な色を呈し、特に抹香鯨の筋肉はほとんど黒色を呈する。この色素を呼吸色素の一種であらうと考えた。

いわゆる呼吸色素と称せられているものは Haemoglobin, Myoglobin (Muscle haemoglobin)、各種の Cytochrome である。これらはいづれも鉄を含有す色素蛋白であり、酸素とよく結合する。之等の中で Myoglobin は、分子量は Haemoglobin の約 $\frac{1}{4}$ の 17500³⁾、鉄含量は Haemoglobin とほぼ同量の 0.345%⁴⁾、酸素及び一酸化炭素との結合力は Haemoglobin よりはるかに強く且つ反応が早い⁵⁾。Cytochrome には数種あり、いづれも分子内の鉄の酸化還元により水素の傳般の役目をなすものと考えられている。代表的なものは a, b 及び c である。

著者は之等の呼吸色素中、Haemoglobin, Myoglobin, Cytochrome a 及び c に就いて、それぞれ鉄を定量して各色素の含量を測定した。対照として陸上動物たる牛又は馬の血液及び筋肉を使用した。

血液中の Haemoglobin 含有量は Sahli 氏の Haemoglobinometer を用ふる方法と、直接鉄の定量を行う方法とを併用した。この測定結果に依ると、Sahli 法に依る Haemoglobin 含有量は、鯨と陸上動物とは大差が無い。然るに鉄の直接定量をした結果は、鯨は陸上動物のそれに比してかなり多い。陸上動物に就いては Sahli 氏法と、鉄定量法とよく一致するが、鯨に就いては、いづれも鉄の量が多く出ている。即ち Haemoglobin 鯨以外の鉄化合物の存在が多い事が考えられる。Barkan 及び Schales⁶⁾ に依つて哺乳類の血液に Hamoglobin 以外に稀塩酸に依つてたやすく鉄イオンを放出する含鉄有機化合物が存在する事が発見された。この物質は酸素に対する親和力は Haemoglobin よりも 4~10 倍大きいと称されている。これらの物質の存在が予想されるのではないかと考える。

Cytochrome b に就いては測定不可能程度の微量であつたので省略する。Cytochrome a 及び c の含有量は陸上動物と大差が無かつた。従つて酸素貯蔵に関しては特に重大な意味を有しないと思われる。Myoglobin の含有量は、鯨類はいづれも陸上動物に比して甚しく多く、特に長い潜水をする抹香鯨の如きは、約 8 倍量を含有する。以上の結果より、鯨類が長い潜水に耐え得る一つの理由は、筋肉中の Myoglobin に酸素を貯蔵するにあると推論する。

本研究に御指導を賜つた丸山勉博士、中井正氏並に御教示をいただいた秋谷七郎教授、小川鼎三教授に謹謝します。実験に助力を與えられた深沢竜介氏、材料入手に盡力をいただいた大洋漁業鮎川事業場の方々に深謝します。

實 験 の 部

実験に用いた材料は、金華山沖でとれた抹香鯨及び鯨類で、前者は 31 尺の♂、後者は 45 尺の♂。いづれも死後 24 時間以上を経過している*。対照の牛及び馬の材料は、心臓に就いて都の芝浦屠場より屠殺直後のものを入手し、筋肉に就いては市販のものをを用いた。

2) Laurie, A. H. : Discovery Rep. VII, 365 [1933].

3), 4), 5) Theorell, H. : Biochem. Z., 252, 1 [1932]; 268, 46 [1934]; 268, 64 [1934]. Chem. Abstracts, 26, 5587 [1932], 28, 2736 [1934], 28, 2737 [1934].

6) Barkan, G., Schales, O. : Z. physiol. Chem., 244, 81 [1936], 244, 257 [1936], 248, 96 [1937], Chem. Abstracts, 31, 715, 1051, 7898 [1937].

* 材料入手したのは昭和23年7月である。其後法令の変更を見、35尺以下の抹香鯨の捕獲は禁止された。

[1] **Haemoglobin の定量** 材料血液はいづれも心臓内から採取した。

(A) Sahli 氏法 Sahli 氏の方法に従い、1/10N-HCl を加えて Haemoglobin を Acid Haematin とし、比色定量をした。

(B) 血液鉄の定量 Pincussen の方法⁷⁾に依り、血液を硫酸分解し、その KCNS に依る呈色を、鉄明礬標準液の KCNS に依る呈色と比色し定量した。

Sahli 法に依つて測定した Haemoglobin 量に 0.336 を乗ずると Haemoglobin 態の鉄量が出る筈である。牛及び人間の場合はその鉄量と、実際に測定して得た鉄の量とがほぼ一致している。然るに鯨量に於ては直接に測定して得た鉄量の方が可なり大きい。特に胎児ではその差が甚しい。

[2] **Cytochrome 態鉄の定量** Cytochrome の定量は正確にはスペクトル法に依るべきであるが、この場合は可なり精製して鉄の含量を測定した。この測定値は絶対量を示すものでなく、同一条件によつて測定した比較定量である。材料は前記の鯨及び牛馬の心臓並びに筋肉を使用した。

(A) Cytochrome a 態鉄の定量⁸⁾ Na-Cholat 2%, Na_2HPO_4 1/20 mol を含有する液を假に A-液と名づける。材料筋肉を水洗し肉碎器で細磨し、その 1kg を取る。之に A-液 3l を加え室温で一晩抽出。之をガーゼで濾過し、その濾液 3l に就いて、弱アムモニア性飽和硫酸アムモン液を 750cc 加える。(0.2 飽和) この液を遠心分離し、上澄に更に硫酸アムモン飽和液を加えて 0.5 飽和とする。Cytochrome a は沈澱して来る。沈澱を遠心分離し、A-液 200cc に溶解し、硫酸飽和溶液で 0.2 飽和とする。この液を 2 日間氷室に放置後析出した沈澱を遠心分離して除き、上澄を硫酸 0.33 飽和とし、析出した沈澱を A-液 100cc に溶解し、硫酸 0.2 飽和で析出する部分を除き、0.33 飽和で析出するものを集め、今一度この操作をくり返す。最後に 0.33 飽和で析出した沈澱は赤褐色糊状の物質である。之を A-液に溶解し、全量を 100cc とし、此の 10cc を取り、硫酸を飽和して析出した沈澱全量を H_2SO_4 と 30% H_2O_2 で分解し、前述の Pincussen の方法で鉄を定量した。

牛の場合は心臓より体筋肉の方に大きい数字を示した。この場合は同一の牛から体筋肉と心臓とを得る事が出来なかつたので、材料は別個のものである。鯨は同一の個体から採取した。

(B) Cytochrome 態鉄の定量⁹⁾¹⁰⁾ 材料筋肉を水洗し、肉碎器で磨碎。この 1kg をとり、之に 2.5% Trichloroacetic acid を加え攪拌しつつ約 2

時間室温で抽出。之をガーゼで濾過し、濾液 1l に就いて 6N-NaOH 溶液で pH 7.0 とする。この液に硫酸アムモン 500g を加え一夜氷室中に放置。之を遠心分離し、上澄に 5N- H_2SO_4 を加え pH 3.7 とする。この時生じた沈澱を遠心分離し取り、之に 20cc の水を加え氷室中に 2 日間 1% 食塩水に対して透析(セロファン)。得た液を遠心分離して暗赤色透明な Cytochrome c 溶液を得る。之を 100cc に稀釈し、その 10cc を取り 60° で硫酸を飽和せしめ、析出した沈澱全量を H_2SO_4 と 30% H_2O_2 溶液とで分解し、前記の方法で鉄の定量をする。

第1表 Haemoglobin 量(血液 100cc 中)

	Sahli 氏法	Sahli 氏法に依る Haemoglobin 量×0.336	鉄 量
鰭 鯨	15.6g	52.4mg	84.0mg
抹 香 鯨	15.8	53.1	95.0
抹香鯨胎児	5.8	19.8	53.8
牛	12.4	41.6	41.0
人間(29才)	13.0	43.7	46.5

第2表 Cytochrome 態鉄量(mg/kg)

	鰭 鯨	抹 香 鯨	牛
体 筋 肉	1.29	1.91	2.28
心 臓	2.54	4.03	0.37

7) Pincussen : Mikromethodik, 108 [1930]; 須藤憲三：医化学的微量測定法 155 [昭12].

8) YakuShiji, E., Okunuki, K.: Proc. Imp. Acad. 17. 38 [1941].

9) Keilin, D., Hartree, E. F.: Proc. Roy. Soc. (London); Ber. 122. 298 [1937]; Chem. Abstracts, 31 5390 [1937].

10) Theorell, H.: Biochem Z., 298, 260 [1938], Chem. Abstracts, 32, 967 [1938].

第3表 Cytochrome c 態鉄量 (mg/kg)

	鰐 鯨	抹香鯨	白長須鯨	牛	馬
体筋肉	0.43	0.47	0.44	0.30	—
心 臓	1.29	0.57	—	0.70	1.17

第4表 Myoglobin 態鉄量 (mg/kg)

	鰐 鯨	抹 香 鯨	牛	馬
体 筋 肉	31.35	151.00	18.08	—
心 臓	7.62	23.12	—	7.15

この鉄量に $\frac{100}{0.345}$ を乗ずると Myoglobin 量となる。牛に比して鰐鯨は約2倍量、抹香鯨は8~9倍量の Myoglobin を含有する。

財団法人鯨類研究所 (昭和24年4月12日受理)

Summary

The amount of myoglobin in whales is extremely large compared to land animals and this is assumed to assist in supplying oxygen during submarine navigation. There is also a large amount of iron compounds, other than hemoglobin form, in whale blood.

(Received April 12, 1949)

158. 板井孝信: 4-Chlorpyridin-又は Chinolin-*N*-oxyd とチオ尿素との反應

Takanobu Itai: On the Reactions of 4-Chloro-pyridine-
or quinoline-*N*-oxide with Thiourea.
(Government Hygienic Laboratory, Tokyo).

Pyridin-又は Chinolin-*N*-oxyd の 4-位クロル基は核窒素の極性効果より *N*-oxyd のそれによつて更に活性を増して居る。之は前報¹⁾²⁾に於て知られたが今回チオ尿素との反應を行つて更に之を確め得た。

即ち 4-Chlorpyridin-*N*-oxyd とチオ尿素と常溫又は加溫で反應させると1分子宛の附加物が得られる。

此附加物を水に溶解して冷時又は溫時に 10%苛性ソーダを滴加して分解すると、4-Mercaptopyridin-*N*-oxyd のナトリウム塩を殆ど定量的に得る。之は塩化第二鉄で赤く呈色し Nitroprussidnatrium では呈色しない。此塩を酸で中和すると遊離塩基が得られるが加溫すると硫化水素を放つて 4,4'-Dipyridylsulfid-*N,N'*-dioxid へ移行する。此 4-mercaptopyridin-*N*-oxyd が不安定で Sulfid へ移行する傾向の大きい事は 4-Chlor-pyridin-*N*-oxyd と水硫化ソーダの反應¹⁾及び過剰の Natriumäthylat 存在下に於ける *p*-Nitrophenyl-pyridyl-(4)-sulfid-*N*-oxyd の合成²⁾に於ても見られた処である。又 4-Mercapto 体を過酸化水素で酸化して 4,4'-Dipyridyldisulfid-*N,N'*-dioxid を得た。

附加体をアンモニア水で溫時に分解すると 4,4'-Dipyridylsulfid-*N,N'*-dioxid のみを生成する。

4 Chlorchinolin-*N*-oxyd もチオ尿素と1モル宛の附加体を作る。之は冷時アンモニア水又は苛性ソーダで分

1) 落合, 板井, 吉野: Proc. Imp. Acad. Tokyo, 20, 141. 2) 板井: 本誌, 66, 8.

3) 板井: 本誌, 次報.