amiyama-base (Fp242~245°) と混融, Fp 242~245° U. V. λ_{max}^{EtOH} 231, 274 m μ より Benzoyloxy の吸収を認める. $C_{27}H_{29}O_4N$ 計算値 C 75.15, H 6.77, 実験値 C 75.95, H 7.00.

Zp 310~313°: 針晶 (MeOH). Ashio-base III. $[\alpha]_D^{25}$: +48.04° (c=0.54, MeOH). Hypognavinol と混融, Fp 285~288° (decomp) に降下. $C_{27}H_{31}O_6N \cdot 1/2 H_2O$ 計算値 C 68.33, H 6.80, 1-OCH₃ 6.54, N-CH₃ 3.17, 実験値 C 68.17, H 7.01, OCH₃ 2.56, N-CH₃ 0.65.

東京大学医学部薬学科

U. D. C. 664.86.035.7 : 615.778.092.22

藤川福二郎, 人長有平, 八木代志子: 飲食物防衛剤の研究 (第 61 報*)

醤油に対する防衛剤の効力検定法に就いて その 2

Fukujiro Fujikawa, Yuhei Hitosa, and Yoshiko Yagi: Antiseptics for Foodstuff. LXI.

(Kyoto College of Pharmacy**)

Since the experiments reported in the preceding paper¹⁾ had shown that the soy sauce, used as the medium for mold-prevention tests, could be substituted with the Henneberg medium (15% glucose, 0.5% peptone, 0.5% K₂HPO₄, 0.2% MgSO₄, 3% NaCl) suited for the growth of *Zygosaccharomyces salsa* and *Z. japonicus*, 27 compounds were selected from those already tested with soy sauce and submitted to mold-prevention tests in this medium. It was thereby found that about one-half of the compounds gave the same results as before, while the others behaved differently. It had been concluded from earlier tests that with compounds of the same skeleton, the increase in the size of alkyl group and introduction of a halogen resulted in the increase of mold-preventing activity. From such a point of view, the present experimental results seem to be more correct than the past method.

(Received October 22, 1956)

先に著者等は¹⁾ 醤油に対する防衛剤の検定の新しい方法に就いて報告し, この方法が従来醤油を検体とした場合とはほぼ一致した結果が得られ, かつ醤油を検体とした場合に比較して種々の利点を有する事に就いて述べたが, 今回はこの方法が醤油に対する防衛剤の検定に用い得るという事を更に確証する意味で前報¹⁾ に報告した化合物以外で, 既に醤油を検体としてその防衛力を試験し報告した化合物の中から代表的と思われる化合物を選択して前報と全く同一方法で実験した結果に就いて報告するが, 今回用いた化合物は Alkylresorcin 系化合物中 4-Äthylresorcin(I)²⁾, 4-Äthyl-6-chlorresorcin(II)³⁾, 4-Propylresorcin(III)²⁾, 4-Butylresorcin(IV)²⁾, 4-Butyl-6-chlorresorcin(V)³⁾, 4-Amylresorcin(VI)²⁾, 4-Isoamylresorcin(VII)²⁾, 4-Hexylresorcin(VIII)²⁾, 6-Chlor-4-hexylresorcin(IX)³⁾, 4-Heptylresorcin(X)²⁾, 4-Cyclohexylresorcin(XI)³⁾, 6-Chlor-4-cyclohexylresorcin(XII)³⁾, 2-Cyclohexylresorcin(XIII)⁴⁾, 6-Chlor-2-cyclohexylresorcin(XIV)⁴⁾, 4-Cyclohexylphenol(XV)⁵⁾, 6-Chlor-4-cyclohexylphenol(XVI)⁵⁾, *p*-Chlorthymol(XVII)⁶⁾, *p*-Thymolrhodanid(XVIII)⁷⁾, 5-Äthyl-2,4-dioxybenzaldehyd(XIX)⁸⁾, 5-Butyl-2,4-dioxybenzaldehyd(XX)⁸⁾, 5-Isoamyl-2,4-dioxybenzaldehyd(XXI)⁸⁾, PAS Methylester(XXII)⁹⁾, Äthylester(XXIII)⁹⁾, Phenylester(XXIV), Phenylthiocarbamidsäure-*o*-äthylester(XXV)¹⁰⁾, *p*-Chlorphenylthiocarbamidsäure-*o*-äthylester(XXVI)¹¹⁾ 及び Phenyllessigsäure(XXVII)¹²⁾ の

* 第 60 報: 本誌 76, 674(1956).

** Yamashina-misasagi, Higashiyama-ku, Kyoto.

- 1) 藤川, 人長, 八木, 安田: 本誌 76, 674(1956).
- 2) 藤川, 中島, 藤井: 本誌 70, 91(1950).
- 3) 藤川, 中島, 藤井, 桂城: 本誌 70, 256(1950).
- 4) 藤川, 沢口, 滝村: 本誌 72, 1033(1952).
- 5) 藤川, 藤井, 人長: 本誌 71, 712(1951).
- 6) 藤川, 徳岡: 本誌 71, 129(1951).
- 7) 藤川, 藤井, 人長: 本誌 71, 712(1951).
- 8) 藤川, 中島, 藤井: 本誌 70, 20(1950).
- 9) 中島, 和田井, 鳥井: 本誌 73, 155(1953).
- 10) 藤川, 中島, 藤井: 本誌 68, 73(1948).
- 11) 藤川, 中島: 本誌 67, 165(1947).
- 12) 中島, 和田井, 鳥井: 本誌 73, 154(1953).

27 種でありその結果は次の Table に示す如くである。

次の Table 中の試験期間は 30 日, 日数は実験開始時から酵母菌の發育増殖のため実験を中止した時迄に要した日数, — は試験期間 30 日間發育増殖を抑制していることを示す。

%	4-Äthylresorcin		4-Äthyl-6-chlorresorcin		4-Propylresorcin	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	2.0 日	1.5 日	2.5 日	1.5 日	2.5 日	1.5 日
0.0006	"	"	"	2.0	"	"
0.0008	"	"	"	2.5	"	"
0.001	"	"	"	"	"	"
0.002	"	"	5.5	6.5	"	"
0.003	"	"	8.5	13.5	3.5	"
0.004	"	"	11.5	—	"	"
0.005	"	"	—	—	"	2.5
0.006	"	"	—	—	5.5	"
0.007	"	"	—	—	"	"

%	4-Butylresorcin		4-Butyl-6-chlorresorcin		4-Amylresorcin	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	2.5 日	1.5 日	5.5 日	5.5 日	4.0 日	1.5 日
0.0006	3.0	"	8.5	6.5	"	2.5
0.0008	3.5	"	—	—	5.5	3.5
0.001	"	"	—	—	"	"
0.002	4.0	3.0	—	—	—	—
0.003	6.5	8.5	—	—	—	—
0.004	19.5	—	—	—	—	—
0.005	—	—	—	—	—	—
0.006	—	—	—	—	—	—
0.007	—	—	—	—	—	—

%	4-Isoamylresorcin		4-Hexylresorcin		6-Chlor-4-hexylresorcin	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	2.5 日	1.5 日	5.5 日	6.5 日	—	—

0.0006	3.5	1.5	12.5	—	—	—
0.0008	〃	〃	—	—	—	—
0.001	5.5	〃	—	—	—	—
0.002	7.5	3.5	—	—	—	—
0.003	〃	5.5	—	—	—	—
0.004	—	—	—	—	—	—
0.005	—	—	—	—	—	—
0.006	—	—	—	—	—	—
0.007	—	—	—	—	—	—
%	4-Heptylresorcin		4-Cyclohexylresorcin		6-Chlor-4-cyclohexylresorcin	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	—	—	2.5 日	1.5	15.5	—
0.0006	—	—	〃	〃	—	—
0.0008	—	—	3.5	〃	—	—
0.001	—	—	〃	〃	—	—
0.002	—	—	8.5	5.5	—	—
0.003	—	—	10.5	〃	—	—
0.004	—	—	—	12.5	—	—
0.005	—	—	—	—	—	—
0.006	—	—	—	—	—	—
0.007	—	—	—	—	—	—
%	2-Cyclohexylorcin		6-Chlor-2-cyclohexylorcin		4-Cyclohexylphenol	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	1.5 日	1.5 日	—	—	3.5 日	3.5 日
0.0006	〃	〃	—	—	6.5	4.5
0.0008	4.0	〃	—	—	〃	6.5
0.001	4.5	〃	—	—	12.5	18.5
0.002	7.5	6.5	—	—	—	—
0.003	16.5	12.5	—	—	—	—
0.004	26.5	—	—	—	—	—
0.005	—	—	—	—	—	—
0.006	—	—	—	—	—	—
0.007	—	—	—	—	—	—
%	6-Chlor-4-cyclohexylphenol		<i>p</i> -Chlorthymol		<i>p</i> -Thymolrhodanid	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	6.5 日	14.5 日	2.5 日	2.5 日	1.5 日	1.5 日
0.0006	—	—	3.5	〃	〃	〃
0.0008	—	—	6.5	〃	〃	〃
0.001	—	—	7.5	8.5	2.5	2.5
0.002	—	—	—	—	〃	〃
0.003	—	—	—	—	〃	〃
0.004	—	—	—	—	7.5	—
0.005	—	—	—	—	—	—
0.006	—	—	—	—	—	—
%	5-Äthyl-2,4-dioxybenz-aldehyd		5-Butyl-2,4-dioxybenz-aldehyd		5-Isoamyl-2,4-dioxybenz-aldehyd	
	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.001	1.5 日	1.5 日	7.5 日	12.5 日	4.5 日	—
0.002	〃	〃	〃	—	7.5	—
0.003	2.5	2.5	14.5	—	—	—
0.004	〃	〃	〃	—	—	—
0.005	〃	〃	—	—	—	—
0.006	6.5	3.5	—	—	—	—

0.007	6.5	3.5	—	—	—	—
0.008	8.5	4.5	—	—	—	—
0.009	〃	6.5	—	—	—	—
0.010	13.5	〃	—	—	—	—
PAS-methylester						
PAS-äthylester						
PAS-phenylester						
%	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.001	1.5 日	2.5 日	1.5 日	1.5 日	1.5 日	1.5 日
0.002	〃	〃	〃	〃	〃	〃
0.003	〃	〃	〃	〃	2.5	2.5
0.004	〃	〃	〃	〃	〃	〃
0.005	〃	〃	〃	2.5	〃	〃
0.006	〃	〃	〃	〃	〃	〃
0.007	〃	〃	〃	〃	〃	〃
0.008	〃	〃	〃	〃	〃	〃
0.009	2.5	〃	2.5	〃	〃	〃
0.010	〃	〃	〃	6.5	3.5	3.5
Phenylthiocarbamidsäure- <i>o</i> -äthylester						
<i>p</i> -Chlorphenylthiocarbamidsäure- <i>o</i> -äthylester						
Phenylelessigsäure						
%	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>	<i>Z. salsus</i>	<i>Z. japonicus</i>
0.0004	1.5 日	1.5 日	1.5 日	6.5 日	1.5 日	1.5 日
0.0006	〃	〃	2.5	—	〃	〃
0.0008	〃	2.5	8.5	—	〃	〃
0.001	〃	〃	〃	—	〃	〃
0.002	2.5	〃	〃	—	〃	〃
0.003	3.5	3.5	〃	—	〃	〃
0.004	〃	〃	—	—	〃	〃
0.005	〃	〃	—	—	〃	〃
0.006	4.5	4.5	—	—	〃	〃
0.007	〃	—	—	—	〃	〃
0.008	—	—	—	—	〃	〃
0.009	—	—	—	—	〃	〃
対 照	1.5 日	1.5 日				

これと著者等が既に醬油を検体として行つて報告した結果と比較すると次の如くである。

	酵母菌に対する発育阻止濃度		既報の醬油を検体とした場合の微の発生抑制濃度 (%)
	<i>Z. salsus</i> (%)	<i>Z. japonicus</i> (%)	
4-Äthylresorcin	0.007 以上	0.007 以上	0.010 以上
4-Äthyl-6-chlorresorcin	0.005	0.004	0.005 以上
4-Propylresorcin	0.007 以上	0.007 以上	0.010 以上
4-Butylresorcin	0.005	0.004	0.007~0.010
4-Butyl-6-chlorresorcin	0.0008	0.0008	0.001~0.003
4-Amylresorcin	0.002	0.002	0.003~0.005
4-Isoamylresorcin	0.004	0.004	0.005~0.007
4-Hexylresorcin	0.0008	0.0006	0.003~0.005
4-Hexyl-6-chlorresorcin	0.0004 以下	0.0004 以下	0.001~0.003
4-Heptylresorcin	〃	〃	0.003~0.005
4-Cyclohexylresorcin	0.004	0.005	0.003~0.005
4-Cyclohexyl-6-chlorresorcin	0.0006	0.0004 以下	0.001~0.003
2-Cyclohexylorcin	0.005	0.004	0.001 以下
6-Chlor-2-cyclohexylresorcin	0.0004 以下	0.0004 以下	〃
4-Cyclohexylphenol	0.002	0.002	0.001~0.003
6-Chlor-4-cyclohexylphenol	0.0006	0.0006	0.003~0.005
<i>p</i> -Chlorthymol	0.002	0.002	0.001~0.003
<i>p</i> -Thymolrhodanid	0.005	0.004	0.003~0.005

5-Äthyl-2,4-dioxybenzaldehyd	0.010 以上	0.010 以上	0.005 以上
5-Butyl-2,4-dioxybenzaldehyd	0.004	0.002	0.005 以上
5-Isoamyl-2,4-dioxybenzaldehyd	0.003	0.001 以下	0.005 以上
PAS-methylester	0.010 以上	0.010 以上	0.010 以上
PAS-äthylester	"	"	"
PAS-phenylester	"	"	"
Phenylthiocarbamidsäure- <i>o</i> -äthylester	0.008	0.007	0.003~0.005
<i>p</i> -Chlorphenylthiocarbamidsäure- <i>o</i> -äthylester	0.004	0.0006	0.010 以上
Phenylelessigsäure	0.010 以上	0.010 以上	"

上記の比較表で約半数はほぼ一致しているが他の半数は両者の間に差違があり中でも特に著しい差違のあるものに 4-Hexylresorcin, 4-Heptylresorcin, 6-Chlor-4-cyclohexylphenol, 5-Butyl-2,4-dioxybenzaldehyd, 5-Isoamyl-2,4-dioxybenzaldehyd, *p*-Chlorphenylthiocarbamidsäure-*o*-äthylester があるが著者等が現在まで醤油に対する防黴力試験を行つて来た実例からみて、或る一定の限度まではアルキル基の増大並びにハロゲンの導入は防黴力を増強している点から、4-Amylresorcin の 0.002% に対する 4-Hexylresorcin 0.0008% (Z. s.)*, 0.0006% (Z. j.)**, 4-Heptylresorcin の 0.0004% 以下という濃度と、4-Cyclohexylphenol の 0.002% に対する 6-Chlor-4-cyclohexylphenol の 0.0006%, 5-Äthyl-2,4-dioxybenzaldehyd の 0.01% 以上に対する 5-Butyl-2,4-dioxybenzaldehyd の 0.004% (Z. s.), 0.002% (Z. j.), 5-Isoamyl-2,4-dioxybenzaldehyd の 0.003% (Z. s.), 0.001% 以下 (Z. j.) も無理のない結果のように考えられる。唯 *p*-Chlorphenylthiocarbamidsäure-*o*-äthylester のみは *Z. japonicus* に対する発育阻止力が強過ぎた結果が出ているようにも考えられる。

終りに実験に助力された教室員馬場マヌ氏に深甚の謝意を表する。

京都薬科大学

* (Z. s.) は *Zygosaccharomyces salsa*,

** (Z. j.) は *Zygosaccharomyces japonicus* の略。