Pyrazinealdehyde isonicotinoylhydrazone (XXXV) 1-benzenesulfonyl-2-pyrazinoylhydrazine 1 g (0.0036 mol) を無水 Na_2CO_3 2.3 g (0.0216 mol) と混合し, pyrazinealdehyde を 3 mmHg. 120° で蒸留する. これを直ちに isonicotinohydrazide 0.8 g (0.0054 mol) を H_2O 26 cc に溶かした液に導き, 冷却すると目的物が析出. AcOEt より再結晶, 白色針状晶. mp 200° , 収量 0.3 g (5.8%), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_5$. Anal. Calcd. C 58.14, H 3.99, N 30.82. Found C 58.32, H 4.15, N 30.70.

Pyrazinealdehyde nicotinoylhydrazone (XXXVI) Nicotinohydrazide 0.8 g (0.0054 mol) を用いて (XXXV) と同様にして目的物を得る. AcOEt より再結晶, 白色針状晶. mp 195° , 収量 0.12 g (2.5%), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_5$. Anal. Calcd. C 58.14, H 3.99, N 30.82. Found C 57.84, H 4.25, N 30.72.

Pyrazinealdehyde picolinoylhydrazone (XXXVII) picolinohydrazide 0.8 g (0.0054 mol) を用いて (XXXV) と同様にして目的物を得る. AcOEt より再結晶, 白色針状晶. mp 214° , 収量 0.2 g (3.8%), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_5$. Anal. Calcd. C 58.14, H 3.99, N 30.82. Found C 58.35, H 3.92, N 30.44.

抗菌力試験 被検菌としては人型結核菌 H_{37}Rv 株を使用し, 栄研 Dubos 培地に 7~10 日間前培養したものを生理食塩水で 8~10 倍に希釈して菌液とした. 被検化合物の水に可溶のものは水に, 難溶のものは 20% propylene glycol に溶かして滅菌し, 牛血清加キルヒナー培地 (pH 6.4~6.6) 2 cc に被検化合物溶液 2 cc を加え以下倍數希釈法にしたがつて希釈し, おおのに菌液 0.2~0.5 cc を接種して行なつた. 抗菌力試験には対照薬剤として INAH および pyrazinamide を用いた. 判定は原則として培養 4 週間後に肉眼的に行ない, 発育を認めない最低濃度をもって, その検体の最低発育阻止濃度 (MIC) とし, これを検体の抗菌力とした.

抗カビ力試験 被検カビとしては *Aspergillus Niger*, *Penicillium notatum* を使用した. 生理食塩液に 0.05% の割に Tween 80 を加え, これを高圧蒸気滅菌し, その 10 cc にあらかじめザベック寒天培地に 7 日間培養した株の胞子をそれぞれ 5 白金耳添加して胞子浮遊液とした. 被検化合物の水に可溶のものは水に, 難溶のものは 20% propylene glycol に溶解し, 変法ザブロー培地を用いて倍數希釈法にしたがつて希釈し, おおのに胞子浮遊液 1 滴を加えて, 2 週間 25° で培養し, カビの発生の有無を肉眼的に判定し, カビに対する最低発育阻止濃度を求め, これを検体の抗カビ力とした.

本研究に際し抗菌力の測定を行なって戴いた 京都大学結核研究所 内藤益一教授ならびに 津久間俊次博士に謹謝し元素分析の労をとられた 京都大学元素分析センターの諸氏に感謝します. また原料を提供して戴いた三共株式会社に謝意を表します.

京都大学薬学部

UDC 582.394[547.565.3] : 581.4

323. 故原田利一, 斎木保久, 高橋哲子, 阿形 操: 内部形態学領域における統計学の応用 (第6報^{*1}) フロログルシド含有シダ類について

(The late) Toshikazu Harada, Yasuhisa Saiki, Tetsuko Takahashi, and Misao Agata :
Application of Statistics on the Field of Plant Internal Morphology.

VI^{*1}. On Japanese Ferns containing Phloroglucide.

(Shizuoka College of Pharmacy^{*2})

Internal gland number existing at 1 mm² of cross section in stipes of ferns containing phloroglucides was studied stochastically. The results are shown in Table I. This specific value varies by kinds of ferns, and does little by localities and individuals, so that it seems to be one distinctive point in anatomy.

(Received May 4, 1961)

さきに日本産フロログルシド含有シダの内部形態に関して著者等は報告¹⁾したが, 今回は条虫駆除に有効なフロログルシド化合物の含有器官が内腺毛²⁾であることに着目し, 生葉の内部形態に関する統計学の応用の研究の

*1 Part V : Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 10, to be published (1962).

*2 Osika, Shizuoka.

1) 原田 : 本誌 71, 508(1951); 72, 323(1952); 原田, 斎木 : 本誌 76, 1344, 1347, 1350(1956).

2) 原田 : 本誌 71, 506(1951).

の一環として内腺毛数に関する研究を行なった。

内腺毛の計測に関しては、著者等は葉基の横断面における中央部、すなわち葉基の維管束が配列して作る断続環のほぼ中心部 1 mm^2 に含まれる内腺毛数を推計学を用いて調べた。ここにおいて葉基を用いた理由は、葉基は1つの生葉においても多数の材料が得られるため、未知検体の帰属を決定することの可能性を考慮したからである。

推計の方法

サンプルの選び方 葉基の部位による内腺毛数の変化は実験の部に示す通りであつて、最基部（根茎に附着する部位）が最も大きい値をもつ。それ故切片はすべて、この部位のものをを用い実験を行なった。また切片の厚みによる誤差も考えられるが、内腺毛は通常その大きさが $20\sim 60\mu$ であるので、切片の厚みによる誤差を少なくするため切片の厚みはすべて 30μ に統一した。

個体差による変動 同一地点に生育した同一種類の植物群より得た材料において、同一個体内の葉基別による変動と、個体を別とするために生ずる変動との有意性を論ずるために分散分析法を用いて比較試験を行なった。その結果は実験の部に示すが、両者の変動は無意であつた。すなわち個体差は個体内の葉基の異なるために生ずる差に比し大きいとは見做されない。

環境による差 環境は産地によつてそれぞれ異なるものであるから、産地の異なつた同一種類の材料について分散分析法を行なった。その結果は実験の部に示すが、産地にもとづく差は産地内の変動に比し無意である。なおこの実験に用いた材料は、すべて静岡県内のものをを用いたがそれぞれの産地は互いに著しく離れており、海岸からの距離や標高等も相当に異なつてゐるので、産地にもとづく変動を示す好個の材料であると考えられる。

計算の方法 以上の実験から、同一種類においては、個体差や環境にもとづく差は個体内の差に比し無意であるので、種類の異なつた材料間において著しい差をみるときは種類の異なることによる差の有意性を認めることができよう。それ故、各種類間における内部構造上の識別を試みることを目的として、種類毎に産地の異なつたものを一括して推計学的に計算した。

その方法としては、まず各種類毎に得た数値の分布範囲を示すものとしての棄却域、および各材料のもつ代表値である平均値の信頼区間とを求め各材料間の互いの比較を行なった。なおこの計算を行なうため内腺毛数は各種類において、その母集団がそれぞれ正規分布をしたものとする。また各種類において、異なつた産地のものを適宜混合し、各個体からは任意抽出により 1~2 本の葉基を実験材料に選んだ。

推計の結果とその考察

日本産オンダ属 *Dryopteris* のシダの中、内腺毛を有するオンダ節 *Sect. Eudryopteris*, イタチベニ節 *Sect. Polysticho-drys* およびシラネワラビ節 *Sect. Lophodium* につき主要種を大體網羅して研究した。各材料における内腺毛数の棄却域および平均値の信頼区間は Table I に示す。

つぎに、これらの推計学的研究の結果を考察すると、内腺毛数の棄却域においても数種のものは他の種類のものと互いにその範囲が離れているものがあつて、そのため内腺毛数を内部形態上の差異として認めることができる。例えば、オオクジャクシダ *Dryopteris Dickinsii* C. CHR. は、オオイタチシダ *D. pacifica* TAGAWA, イワイタチシダ *D. saxifraga* H. ITO, イタチシダモドキ *D. varia* O. KUNTZE, ミサキカグマ *D. chinensis* KOIDZ., サクライカグマ *D. gymnophylla* C. CHR., ヌカイタチシダモドキ *D. Labordei* C. CHR. およびマルバベニシダ *D. fuscipes* C. CHR. と明瞭に識別される。またミヤマクマワラビ *D. polylepis* C. CHR. およびツクシオオクジャク *D. Tasiroi* TAGAWA も他の若干種と明瞭に識別可能である。それ故、内腺毛数を内部形態上の区別点とすることは有意義なものといえよう。

ついで、平均値の信頼区間を求め比較をすると、いずれの種類が大きい値または小さい値をもつかを知ることができ、さらに検体数を増したときの識別にも利用されるが、実際に行なつた結果は、ミヤマクマワラビ *D. polylepis* C. CHR., オオクジャクシダ *D. Dickinsii* C. CHR., オオミツデ *D. Sieboldii* O. KUNTZE 等が特に大きい値をもち、一般にオンダ節に属するものが大きく、イタチベニ節のものは小さいようである。

また内腺毛はフロログルシド化合物の含有器官であるので、内腺毛数の大きいもの程、有効成分の含量が当然

Table I Rejecting and Fiducial Intervals of Internal
Gland Number at Confidence of 95%

Name of ferns	Rejecting	Fiducial
Sect. Eudryopteris		
<i>Dryopteris crassirhizoma</i>	0 ~19.0	4.1~ 8.9
<i>D. paleacea</i>	0 ~42.6	4.9~20.9
<i>D. polylepis</i>	8.6~36.4	19.3~25.7
<i>D. uniformis</i>	0 ~23.2	6.8~12.6
<i>D. lacera</i>	0 ~12.5	3.8~ 6.8
<i>D. monticola</i>	1.7~15.5	6.9~10.3
<i>D. tokyoensis</i>	0 ~30.4	7.6~15.0
<i>D. cycadina</i>	5.1~17.5	10.2~12.4
<i>D. commixta</i>	5.2~17.6	10.2~12.6
<i>D. Dickinsii</i>	12.8~47.2	26.8~33.2
<i>D. Tasiroi</i>	9.5~20.7	13.4~16.8
<i>D. Sieboldii</i>	0 ~36.2	14.5~21.7
Sect. polysticho-drys		
<i>D. pacifica</i>	0 ~12.9	3.8~ 7.0
<i>D. Bissetiana</i>	12.6~29.2	19.1~22.7
<i>D. sacrosancta</i>	8.0~26.3	15.5~18.8
<i>D. saxifraga</i>	0 ~10.3	0.7~ 5.1
<i>D. varia</i>	0 ~ 6.9	0 ~ 2.9
<i>D. chinensis</i>	0 ~10.0	1.9~ 4.4
<i>D. gymnophylla</i>	3.4~10.6	6.4~ 7.6
<i>D. erythrosora</i>	1.2~21.8	8.8~12.4
<i>D. hondoensis</i>	2.0~16.2	7.6~10.7
<i>D. Labordei</i>	0 ~10.1	3.5~ 5.5
<i>D. fuscipes</i>	0 ~ 9.2	2.4~ 4.6
<i>D. Championi</i>	4.1~15.9	8.9~11.0
<i>D. formosana</i>	0.3~17.2	6.2~11.3
<i>D. gymnosora</i>	3.5~20.7	10.5~13.6
Sect. Lophodium		
<i>D. austriaca</i>	0 ~30.3	9.5~15.1

多いと考えられる。実際にも、平行関係になつているものが多く、例えばイワヘゴ *D. cycadina* C. CHR.⁶⁾、オクジャクシダ *D. Dickinsii* C. CHR.⁷⁾、ミヤマクマワラビ *D. polilepis* C. CHR.⁷⁾ は内腺毛数も多いし粗フィリシンの含量も多い。しかし若干の種類では、この実験に用いた内腺毛数は含量と余り関連がないと見做される。すなわちオンダ *D. crassirhizoma* NAKAI では、実際に粗フィリシンの含量は相当多い⁶⁾ が、非常にこの値が小さい、この事実は内腺毛の分布状態の差にもとづくもので、例えば、オンダでは維管束の周囲に内腺毛が集中する傾向があり、内腺毛数測定に用いた中央部に腺毛が比較的少ないことが著者等により認められた。

それ故、この値によつて品質の良否を調べることは正確なものとは考え難いわけで、この値を下皮の厚膜細胞層数、維管束の数、タンニン晶の性質等と共に内部形態上の一識別点として利用すべきものと思われる。

実 験 の 部

切片の位置による変動 材料：ベニシダ *Dryopteris erythrosora* O. KUNTZE、静岡市小鹿山産のもの、1株の植物体について各葉基を用いた。

つぎの数値は倍率 100 倍（接眼、対物共に 10 倍）のときの視野に存在する内腺毛数をカッコ毎に示す。カッコ内は最基部、最基部より 2 mm 上部、さらに 2 mm 上部での切断位のときの値を順次示す。

(10, 9, 8) (12, 9, 8) (11, 10, 9) (14, 13, 11) (11, 9, 8) (9, 8, 7) (9, 9, 8) (10, 8, 6)
(15, 14, 12) (14, 13, 8)

個体差に関する推計 材料：ベニシダ *D. erythrosora* O. KUNTZE、静岡市小鹿山産のもの、各個体より 3

6) 原田：本誌 72, 1384(1952).

7) 原田、齋木、森田：未発表。

葉基ずつを任意抽出し, それらの最基部における 1 mm^2 中の内腺毛数を調べた.

級内平方和 $\sum_{ij}(x_{ij}-\bar{x}_i)^2: 215.6$, 級内自由度 $n-k: 60-20=40$, 級内分散 $S_i^2: 5.39$.

級間平方和 $\sum_i n_i(\bar{x}_i-\bar{x})^2: 178$, 級間自由度 $k-1: 20-1=19$, 級間分散 $S_b^2: 9.39$.

分散比 $F=S_b^2/S_i^2=9.39/5.39=1.74$,

これは $F_{40}^{19}(0.05)=2.02$ より小故に無意.

環境(産地)による変動 材料: ペニシダ *D. erythrosora* O. KUNTZE, 産地は静岡県内の5ヶ所, すなわち静岡市駿機山, 焼津市高草山, 伊豆半島天城山麓, 磐田郡水窪町, 小笠郡池新田町である. それぞれの場所に生育の任意の5株の材料より, 各株につき1本ずつの葉基を任意抽出して内腺毛を調べた.

$\sum_{ij}(x_{ij}-\bar{x}_i): 105.6$, $n-k: 20$, $S_i^2: 5.28$.

$\sum_i n_i(\bar{x}_i-\bar{x})^2: 53.5$, $k-1: 4$, $S_b^2: 13.4$.

$F=13.4/5.28=2.53 < F_{20}^4(0.05)=2.87$,

故に無意

各種の材料による統計値 オンダ *Dryopteris crassirhizoma* NAKAI. 材料: 静岡県大岳および山梨県檜形山産のもの. n 26, $\bar{x}$ 6.5, S^2 35.1, S 5.92.

マキヒレシダ *Dryopteris paleacea* C. CHR. 材料: 鹿児島県桜島産のもの. n 13, $\bar{x}$ 12.9, S^2 168, S 13.0.

ミヤマクマワラビ *Dryopteris polylepis* C. CHR. 材料: 山梨県檜形山, 静岡県大岳および同県水窪国有林産のもの. n 18, $\bar{x}$ 22.5, S^2 41.4, S 6.43.

オクマワラビ *Dryopteris uniformis* MAKINO. 材料: 静岡県天城山および静岡市美和産のもの. n 21, $\bar{x}$ 9.7, S^2 41.3, S 6.43.

クマワラビ *Dryopteris lacera* O. KUNTZE. 材料: 静岡県天城山および静岡市小鹿山産のもの. n 22, $\bar{x}$ 5.3, S^2 11.6, S 3.41.

ミヤマペニシダ *Dryopteris monticola* C. CHR. 材料: 岐阜県大井川および群馬県尾瀬富士見峠産のもの. n 15, $\bar{x}$ 8.6, S^2 9.7, S 3.12.

タニヘゴ *Dryopteris tokyoensis* C. CHR. 材料: 愛知県定光寺産のもの. n 25, $\bar{x}$ 11.3, S^2 82.1, S 9.06.

イワヘゴ *Dryopteris cycadina* C. CHR. 材料: 静岡県天城山および真富士山産のもの. n 28, $\bar{x}$ 11.3, S^2 8.74, S 2.95.

ツクシイワヘゴ *Dryopteris commixta* TAGAWA. 材料: 鹿児島県大口市産のもの. n 25, $\bar{x}$ 11.4, S^2 8.6, S 2.93.

オオクジャクシダ *Dryopteris Dickinsii* C. CHR. 材料: 静岡県天城山産のもの. n 28, $\bar{x}$ 30.0, S^2 66.6, S 8.22.

ツクシオオクジャク *Dryopteris Tasiroi* TAGAWA. 材料: 鹿児島県大口市産のもの. n 10, $\bar{x}$ 15.1, S^2 5.7, S 2.39.

オオミツテ *Dryopteris Sieboldii* O. KUNTZE. 材料: 鹿児島県大口市産のもの. n 24, $\bar{x}$ 18.1, S^2 73.9, S 8.60.

ヤマイタチシダ *Dryopteris Bissetiana* C. CHR. 材料: 静岡県静岡市附近のもの. n 20, $\bar{x}$ 20.9, S^2 15.1, S 3.88.

イワイタチシダ *Dryopteris saxifraga* H. ITO. 材料: 岐阜県大井川産のもの. n 10, $\bar{x}$ 2.91, S^2 9.74, S 3.12.

ヒメイタチシダ *Dryopteris sacrosancta* TAGAWA. 材料: 静岡県高草山産のもの. n 30, $\bar{x}$ 17.2, S^2 19.3, S 4.39.

オオイタチシダ *Dryopteris pacifica* TAGAWA. 材料: 静岡県小鹿山, 同県高草山および同県小笠山産のもの. n 20, $\bar{x}$ 5.39, S^2 12.2, S 3.50.

イタチシダモドキ *Dryopteris varia* O. KUNTZE. 材料: 高知県大野見および三重県木ノ本産のもの. n 12, $\bar{x}$ 1.32, S^2 5.90, S 2.43.

ミサキカグマ *Dryopteris chinensis* KOIDZ. 材料: 静岡県小笠山および同県高草山産のもの. n 30, $\bar{x}$ 3.16, S^2 10.7, S 3.27.

サクライカグマ *Dryopteris gymnohylla* C. CHR. 材料: 群馬県下仁田町産のもの. n 30, $\bar{x}$ 7.00, S^2 3.03, S 1.73.

ペニシダ *Dryopteris erythrosora* O. KUNTZE. 材料: 産地の比較に用いたもの. n 30, $\bar{x}$ 10.6, S^2 6.63, S 2.57.

オオペニシダ *Dryopteris honoensis* KOIDZ. 材料: 静岡市小鹿山および同市駿機山産のもの. n 20, $\bar{x}$ 9.11, S^2 10.9, S 3.30.

- ヌカイタチンダモドキ *Dryopteris Labordei* C. CHR. 材料：岐阜市金華山および愛知県犬山産のもの。 n 30, $\bar{x}$ 4.46, S^2 7.23, S 2.67.
- マルバヘニシダ *Dryopteris fuscipes* C. CHR. 材料：静岡県玉川村産のもの。 n 25, $\bar{x}$ 3.50, S^2 7.23, S 2.67.
- サイコクヘニシダ *Dryopteris Championi* CHING. 材料：岐阜市金華山産のもの。 n 30, $\bar{x}$ 10.0, S^2 7.90, S 2.28.
- タカサゴシダ *Dryopteris formosana* C. CHR. 材料：鹿児島県屋久島および京都府三室戸産のもの。 n 10, $\bar{x}$ 8.75, S^2 12.7, S 3.56.
- ヌカイタチシダ *Dryopteris gymnosora* C. CHR. 材料：静岡市美和産のもの。 n 30, $\bar{x}$ 12.1, S^2 17.1, S 4.12.
- シラネワラビ *Dryopteris austriaca* WOYNAR. 材料：静岡県愛鷹山産のもの。 n 40, $\bar{x}$ 12.3, S^2 78.3, S 8.84.

終わりに臨み、統計学上の疑点を教示された京都大学 岡田寿太郎助教授および貴重な材料を恵与されかつ採集に際し多大の便宜を戴いた鹿児島大学 初島住彦博士、大口市在住の 山中鉄次氏および本学 天野淑子嬢に厚くお礼申し上げます。また本学の佐々木弘子嬢は実験の一部を担当されたので、ここに衷心より感謝いたします。

静岡薬科大学

UDC 547.551.52 : 543.253

324. 岡崎雄交：スルファニルアミド誘導体のポーログラフ的研究（第2報^{*1}）

第1属スルファニルアミド誘導体の電極反応^{*2}

Yuko Okazaki : Polarographic Studies on Sulfanilamide Derivatives. II.
Electrode Reaction of Sulfanilamide Derivatives of 1st Group.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kinki^{*3})

Examinations were made on the electrode reaction of the first group of sulfanilamide derivatives and following points were noted as their polarographic behavior :

1) The wave height was higher, the greater the acidity of the aqueous solution of such derivatives. Reduction wave did not appear in the presence of more than equimolar amount of alkali hydroxide and the sodium salt of such derivatives did not show any reduction wave. The wave height is greatly affected by the amount of dissolved oxygen.

2) The first group sulfanilamide derivatives behave more like acetic acid than hydrochloric acid in the effect of kind and content of organic solvent and in relationship between the concentration of sulfanilamide and half-wave potential.

3) Constant-voltage electrolysis results in increase of pH value with decrease of current density, and there is no change in the molecular structure of the sulfanilamide derivatives before and after electrolysis. Reduction wave of the first group sulfanilamide derivatives cannot be considered as the contact wave in which the amino group in *para*-position takes part.

From such a behavior, it was assumed that the reduction wave of the first group sulfanilamide derivatives was due to the dissociation of hydrogen from a weak acid, as in the case of acetic acid.

(Received January 21, 1961)

著者は第1報^{*1}で N^1 -(3,4-dimethyl-5-isoxazolyl)sulfanilamide など第1属のスルファニルアミド誘導体(サルファ剤)の水銀滴下電極における還元波が、等モルの水酸化アルカリの存在で完全に消失し、サルファ剤の

*1 第1報：本誌 81, 1292(1961).

*2 要旨は電気化学合同討論会ポーログラフ分科会で発表 (1960.10.27. 東京).

*3 Kowakae, Fuse, Osaka-fu.