の油状物 2.4 g. (70%) を得. IR (CHCl_3) cm^{-1} : 3500 (ν_{OH}), 1687 ($\nu_{\text{C=O}}$). 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 226~227°. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_5$ Anal. Calcd.: N, 16.54. Found: N, 16.06.

4a-Methyl-10-amino-1,2,3,4,4a,10a-hexahydro-9(10H)-phenanthrone hydrochloride (X) 粗 X 1.2 g. をオートクレープ中, abs. EtOH 30 ml. に溶解し, Pd-C 0.1 g. の存在下, H_2 の初圧 20 kg./ cm^2 にて常温で 5.5 hr. 振盪後, 触媒を濾去し, 褐色母液を常温で濃縮. 残留粘稠油状物を Et_2O に溶解し, 乾燥 HCl を導入, 析出沈殿を EtOH より再結. 得量 90%. 無色針状晶, m.p. 173~175°. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 65.56; H, 7.70; N, 5.10. Found: C, 65.95; H, 7.43; N, 4.98. IR cm^{-1} : X 遊離塩基 (CCl_4) 3440 ($\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$) 3340 ($\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$), 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1646 (δ_{NH_2}), X 塩酸塩 (KBr) 2920~2520 ($\nu_{\text{N}^+\text{H}_3}$), 1660 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1648 ($\delta_{\text{N}^+\text{H}_3}$).

終わりに臨み元素分析を担当された京大元素分析センターの諸氏に感謝の意を表します.

東京理科大学薬学部

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (5) 384 ~ 390

UDC 547.466-38

53. 今戸佐太郎, 吉川由江: アミノ酸金属キレートの研究 (第7報^{*1})

Fe(II) キレートの電解的製法ならびに性質について

Sataro Imado and Yoshie Yoshikawa: Studies on Metal-Amino Acid
Chelates. VII. Electrolytic Preparation and
Properties of Iron(II) Chelates.

(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.^{*2})

A method was devised to prepare the amino acid-iron(II) chelate by a simple electrolysis using amino acid suspended in water as the electrolytic solution and passing a current of ca. 0.07~0.17 A./ cm^2 between iron anode and cathode. In order to study the specific behavior and properties of amino acids during this electrolysis, iron(II) chelates of L- and DL-aspartic acids were examined. It was assumed that L-aspartic acid was coordinated as a ligand with coordination number of three but that DL-aspartic acid was a ligand with coordination number of two.

(Received September 18, 1963)

アミノ酸鉄(II) 塩の一般的製法としては種々の方法が列举されるが, しかしこれらの方法では往々にして生成した鉄塩の純度ならびに操作上の問題にそれぞれ難点がある. 著者等は鉄剤として注目されているアスパラギン酸ならびにグルタミン酸の鉄(II) 塩を製するにあたり前記の理由から上記の方法によらず, なおかつ純度の向上, 反応時間の短縮などを目的として種々検討した結果, 単に鉄の陽, 陰極間に遊離アミノ酸水溶液をおき通電するだけできわめて短時間に容易に高純度の鉄(II) 塩を製し得る陽極の電解溶出法を案出した.

しかし本方法は DL-フェニールアラニン, DL-アラニン, L-スレオニン, L-リジン, L-シスチン, L-シスチンには応用できなかった. 一方 glucothiazolidine-4-carboxylic acid (以下グルコースシスチン) では十分目的を達することができた. このことはアスパラギン酸, グルタミン酸のように両性イオン以外にカルボキシル基を有していて等電点はそれぞれ 2.8 および 3.2¹⁾ であり他のアミノ酸に比し非常に低く, 酸性域で解離しやすい水素イオンをもつものにのみ本法が適用できることを物語っている. すなわちアスパラギン酸, グルタミン酸ならびにグルコースシスチンでは電解開始とともに急激に電導度が増加するにもかかわらずその他のアミノ酸では通電してもほとんど電流が流れなかった. 以上列举した事実はさらに興味ある問題であってこの電解溶出法にお

*1 第6報: 本誌, 81, 841 (1961).

*2 Kashima-cho, Higashi-yodogawa-ku, Osaka.

1) L. J. Harris: Proc. Roy. Soc., (London), 104B, 412 (1929).

2) O. Gaudin: Brit. Pat., 910321 (1961).

TABLE I. Analytical Results for Ferrous Chelates of α -Amino Acids and its Derivatives

No.	Ligand	Formula	Molar ratio (Amino acid) : iron(II)	Crystalline form and colour	Quantitative determination			m.p. (decomp.)	X-Ray diffraction analysis ($\text{\AA}^\circ$) ^{b)}
					N(%)	Calcd. Fe ²⁺ (%)	Found ^{a)} N(%) Fe ²⁺ (%)		
I	L-Aspartic acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 : 1	amorphous light brownish green	7.87	15.7	7.88 15.50	over 220°	halo patterns with both peak of 6.55, 4.13
II	DL-Aspartic acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2 : 1	rhombic light brownish green	7.14	14.20	7.08 14.00	over 230°	7.14, 5.20, 4.93, 4.53, 4.39, 4.20, 3.93, 3.79, 3.72, 3.44, 3.29, 3.22, 3.13, 2.94, 2.81, 2.78, 2.70, 2.65, 2.54, 2.47, 2.44, 2.38
III	L-Glutamic acid	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_3\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 : 1	amorphous slightly greenish white	7.65	15.27	7.52 14.97	160~180°	halo patterns with the both peak of 6.90, 4.25
IV	L-Glucothia-zolidine-4-carboxylic acid	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$	2 : 1	amorphous gray	4.52	9.00	4.65 8.45	over 147°	broadened diagrams with the peak of 10.47, 8.85, 6.63, 5.15, 4.73, 4.10, 3.89, 3.76, 3.50, 3.23, 2.93, 2.85, 2.73, 2.68, 2.63, 2.56, 2.50, 2.46, 2.42

a) The results show that the average value for the individual elements were determined by Kjeldahl's and volumetric method.

b) Interplanar spacings determined for X-ray powder diffraction diagrams with diffraction angles observed from 5° to 45°, respectively.

ける光学異性体の挙動ならびに生成した鉄(II) 塩の構造への相関性を暗示する。したがってこれらの事実についてもさらに詳細に検討することにした。

電解溶出ならびに金属キレートの組成 はじめに DL-アスパラギン酸 13.3 g. と脱脂した鉄粉 2.79 g. (2 モル対 1 グラム原子量の割合) で蒸留水に懸濁しておき窒素または炭酸ガス気流中で加熱還流したところ、反応が完結して鉄粉が溶解するまでに 2~3 時間で十分であったが、²⁾ L-体では 4~5 時間を必要とし、これらの反応時間は反応物質量に比例して増大することを知った。このことはグルタミン酸でも同様であった。しかるにここに述べる電解溶出法では光学異性体のいずれの場合でもわずかに数分間 (約 1/100~1/50 の所要時間) で、しかも反応時間は電流量に逆比例して短縮され、約 20% の鉄(II) 塩の溶液を得ることができる。この際不活性ガス気流中で実施する必要もなく、反応液を汙過 (この際は窒素または炭酸ガス気流中で行なう) した後、汙液を直ちに前記不活性ガス気流中で減圧濃縮するだけで目的物が得られることを知った。Table I に分析結果を示す。

ここで DL-アスパラギン酸の鉄(II) 塩のみは結晶化させることができたが他はすべて無晶形で結晶化させることが困難であった。これはおそらく構造的差異によるものであろう。なお電解の際にアミノ酸のラセミ化または脱炭酸反応なども懸念されるがこれら鉄塩を塩酸に溶解して各アミノ酸について測定した比旋光度は L-アスパラギン酸では $[\alpha]_D^{20} + 23.9^\circ$ ($c=8.0$, $6N\text{HCl}$), L-グルタミン酸は $[\alpha]_D^{20} + 33.3^\circ$ ($c=2.0$, $6N\text{HCl}$) であって旋光度の変化はみられない。薬局方一般試験法による試験では砒素の検出は限界内であってその他の不純物は Fig. 1 の X 線蛍光分析にもみられるように全く検出されない。ただし図中のタングステン、銀ならびに銅は X 線管球に起因するものである。これら鉄(II) 塩は空気酸化に対してはきわめて不安定で水には易溶性であるが他の有機溶媒には不溶である。

電解装置としては加熱ならびに攪拌することができ、外気と遮断できる水素ガス放出口兼用の冷却器を備えた電解槽に陰、陽極とも同一の鉄板を挿入する。電流密度はだいたい $\text{DA}=0.07\sim0.17\text{ A./cm}^2$ でよく、この範囲で電極面積または電極間の距離を調整する。陽極は消耗が激しいので交互に極をかえて使用し、なお着脱を容易にしておく。室温で電解を実施した場合には反応の終末において陰極側にきわめて活性化された鉄のスケールが析離するが一夜放置するかまたは理論電流量を通電後電解液を加熱すれば激しく反応して

Fig. 1. X-Ray Emission Spectrum of Iron Electrode and L-Aspartic Acid-Iron(II) Chelate

Line from copper, tungsten, and silver in the spectrum of iron(II) chelate due to impurities which appeared in the spectrum of an X-ray tube.

反応を完結することができる。もちろんこの際析出した過剰の鉄は未反応のまま残留する。したがって電解液を加熱 (80~100°) することは濃度傾斜を大にし、電導度をよくして電解速度 (または化学反応速度) を促進する点からも重要である。なお攪拌速度はこのような条件下ではそれほど重大な意味をもたない。電圧は電解の初期においては約 10 v. 前後であるが電解開始とともに急激に減少して終末においては 3 v. 前後になる。したがって消費電力は通算して原料のアミノ酸 1 kg. に対して 800 w. 程度である。

Fig. 2. Variation of Specific Electric Conductivity on the Electrolyte Solution (initially 0.02 M L-aspartic acid) Containing L-Aspartic Acid-Iron(II) Chelate Production in Process of Electrolysis by Means of Iron Electrodes at 25°

ときとして電解中電流の強さに特異な周期的強弱を生ずる振揺現象がみられ電圧も電流とは逆の方向に最大、最小値の間を往復し電解液は淡緑色、褐色と交互に変化し、鉄イオンの荷電はそれにつれて二価、三価と変化する。この現象は温度、電流密度に無関係で電流濃度に関係しアミノ酸 20% 以上の濃度でこの現象がみられ、鉄陽極の不働態化に起因するものである。

つぎに電解中の電導度の変化を段階的に測定したのが Fig. 2 であって、この図でみられるように電解開始時より急激に電導度が増大し、理論電流量の 1/2 の点 (0.0268 A./hr.) で比電導度 864.7×10^{-6} mho であって終末点における比電導度 940.5×10^{-6} mho (一定となる) に比較して非常に大きな電導度を示す。つまり弱電解質のアミノ酸と鉄(II) イオンとより錯化合物を生成し、もとの鉄(II) イオンと異なった電荷をもつ錯イオンを形成して強電解質となるために電導度が著るしく変化する錯基生成の場合の特有な傾向であると考えられる。一般に鉄(II) イオンは α -

アミノ酸とキレート化合物を生成することが知られていて、鉄(II)イオンがアミノ基の窒素原子とカルボキシル基の酸素原子との間で配位しているといわれている。³⁻⁶⁾ このことはこの推論を可能にする。なおこれに要する電流量は 1, 2, 3 の電解生成式で示すように $2F$ で十分である。

したがってこの理論電流量以上を通电しても余分の鉄が陰極に析離し、ついにはスケールまたは渣泥になるにすぎない。また陽極渣泥もきわめて少量生成するがこれが何に起因するものかは確認していない。

一方常温で電解液中に炭酸ガスを導入しながら理論電流量より大過剰の電流を通电して電解を行なった場合には淡緑色の電解液はついに白濁するにいたるがこの場合は電解液を煮沸すれば炭酸ガスを放出し分解しながら過剰の鉄が析出分離する。この場合の過剰の鉄は重炭酸第一鉄または炭酸第一鉄(白沈)になっていると考えられる。^{9,10)} 淡緑色澄明な母液からは減圧濃縮することによって前記同様の目的物が得られる。

この方法での電流効率はほぼ 100% で、電解液の pH 値の変化は約 pH 2.2 から電解終末点においては pH 4.0~4.5 である。電解終末点の確認は pH 値の変化、電導度の測定、陽極の減量などが考えられるが電流値をだいたい一定に保持し理論電流量よりやや過剰に通电するだけでよい。

鉄(II)キレートの薄層クロマトグラフィー 著者等は前にこの電解溶出法におけるアスパラギン酸の特異な挙動と性質より錯基生成ならびに構造的差異について推論した。したがってこれの確認を試みた。Gabrio 等¹¹⁾ は

Fig. 3. Ultraviolet Absorption Spectrum of $Fe(II)$ Chelates in Water

- a: L-Aspartic acid-iron(II) chelate (264.70 $\mu\text{g./ml.}$)
b: DL-Aspartic acid-iron(II) chelate (742.2 $\mu\text{g./ml.}$)

フェノールを展開溶媒とし鉄(III)イオンを添加したアミノ酸につきペーパークロマトグラフィーを実施しアミノ酸が鉄を運ぶことを認め、その鉄の量によりアミノ酸を分類できると報告している。そこで著者等はアスパラギン酸鉄(II)キレートについてシリカゲル G を薄層とし、N 過塩素酸を 5% 添加したアセトンを展開溶媒として薄層クロマトグラフィーを実施した結果、アスパラギン酸の R_f 値 0.60 に対して鉄(II)キレートでは R_f 0.51~0.52 で、単に鉄(II)イオンのみの場合は R_f 0.13 であり、なお鉄(II)キレートのスポット内にはアスパラギン酸と鉄(II)イオンとが共存することを確認した。この薄層クロマトグラフィーでは鉄(II)キレート以外の他の副生物のスポットは存在しない。

アスパラギン酸鉄(II)キレートの吸収スペクトル Fig. 3 に示す紫外外部吸収スペクトルでは DL-アスパラギン酸鉄(II)キレートは 280 $m\mu$ 付近に 1 個の肩を有していて短波長側に増

- 3) L. E. Maley, D. P. Mellor: *Nature*, **165**, 453 (1950).
- 4) A. Albert: *Biochem. J.*, **47**, 531 (1950).
- 5) *Idem*: *Ibid.*, **50**, 690 (1952).
- 6) D. D. Perrin: *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3125.
- 7) *Idem*: *Ibid.*, **1959**, 290.
- 8) A. Albert: *Biochem. J.*, **54**, 646 (1953).
- 9) F. Haber: *Z. Elektrochem.*, **11**, 266 (1905).
- 10) F. Haber, F. Goldschmidt: *Ibid.*, **12**, 58 (1906).
- 11) B. W. Gabrio, G. H. Tishkoff: *Science*, **112**, 358 (1950).

Fig. 4. Infrared Absorption Spectra in Nujol Mull

- A: L-Aspartic acid
 B: L-Aspartic acid hydrochloride
 C: L-Aspartic acid-iron(II) chelate
 D: DL-Aspartic acid-iron(II) chelate
 E: L-Aspartic acid-iron(II) chelate (anhydrous)

大する吸収であるが、L-アスパラギン酸鉄(II)キレートでは $246\text{ m}\mu$ ならびに $304\text{ m}\mu$ に平滑ではあるが吸収極大がみられる。なおアスパラギン酸ではこの紫外領域では吸収極大はみられない。

一方 Fig. 4 に示す IR スペクトルでは L-アスパラギン酸 (A) またはその塩酸塩 (B) と L-(C) または DL-アスパラギン酸鉄(II)キレート (D) のスペクトルを比較した場合、明らかに差異がみられる。まず 3000 cm^{-1} 領域ではこれら C および D には $3330, 3140\text{ cm}^{-1}$ 付近に 2 個の吸収帯の肩が認められるが A には欠除している。一般に $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ には多くのアミノ酸または塩酸塩では通常の $\nu_{\text{N-H}}$ はないとされている。¹²⁾ したがってこの 3330 cm^{-1} の吸収帯は結晶水または配位水の寄与のための $\nu_{\text{O-H}}$ の吸収であると考えられる。つまり C の無水物 (E) にはその吸収帯は認められないことと D にはその吸収帯は幅広く、しかも強い吸収帯としてあらわれている。 3140 cm^{-1} 付近の吸収帯は窒素原子がその不対電子の供与によって多くの金属と配位する場合にあら

12) L. J. Bellamy: "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 2nd Ed., 237, 244 (1958), Methuen & Co., Ltd., London.

われるとされている典型的な $-\text{NH}_2$ による $\nu_{\text{N-H}}$ であると考えられる。¹²⁾ これは E にも存在する. この吸収帯の振動数は対応する B の $-\text{NH}_3^+$ 中の $\nu_{\text{N-H}}$ であると考えられる 3070 cm^{-1} よりも高い. A では両性イオン構造をもって会合しているためであると考えられる $-\text{NH}_3^+$ 中の $\nu_{\text{N-H}}$ の吸収帯が 2070 ならびに 1885 cm^{-1} にあるが,¹³⁾ 鉄(II)キレートには存在しない. ただし D では 2080 cm^{-1} の吸収帯だけは残存する. 二重結合領域では A は 1689 cm^{-1} に, B では 1730 cm^{-1} にそれぞれカルボキシル基の $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収帯があるが C では全く欠除している. ただし D では 1681 cm^{-1} に残存する. その他 A に存在する 1248 cm^{-1} の強いカルボン酸による $\nu_{\text{C-O}}$ または $\delta_{\text{C-OH}}$ の吸収帯と考えられるものは B では 1180 cm^{-1} にあり, D では 1230 cm^{-1} にあるが C にはない. カルボキシレートイオンの非対称または対称伸縮振動は B には欠除しているが A では 1605 ならびに 1420 cm^{-1} にあるのに対して C および D では 1590 cm^{-1} 付近ならびに 1410 cm^{-1} 付近にそれぞれ幅広い吸収帯としてあらわれる. この際 C および D の 1590 cm^{-1} 付近の幅広い吸収帯はおそらく通常のアミノ基による $\delta_{\text{N-H}}$ との混合寄与のための吸収帯と考えられる. A ならびに B に存在する 1647 と 1613 cm^{-1} のアミノ酸第 I 吸収帯ならびに 1510 と 1522 cm^{-1} の第 II 吸収帯と思われる $-\text{NH}_3^+$ による $\delta_{\text{N-H}}$ の非対称ならびに対称変角振動は C および D のスペクトルには認められない.

以上の結果を総括すれば D では $-\text{NH}_3^+$ の吸収帯は欠除していて両性イオン構造が消失し, かわりに通常のアミノ基による吸収帯があらわれ, カルボキシレートの吸収帯は認められるが通常のカルボキシル基の吸収帯も存在することから DL-アスパラギン酸は鉄(II)イオンに対して二座配位子として配位している I 式の構造が推定される. また C では上述の D と相違する点は遊離カルボキシル基の吸収帯がまったく存在しないことであって他はすべて同一である. したがって L-アスパラギン酸は鉄(II)イオンに対して三座配位子として配位している II の構造が推定される.

しかしこれら鉄(II)キレートはきわめて不安定でおそらくイオン性キレートであろう. なお I 式の構造については β 位のカルボキシル基とアミノ基との間で鉄(II)イオンに配位した構造も考えられるが確認していない. またこの構造は水溶液中においては 1% 溶液の pH は $4.0\sim 4.5$ で II 式の L-アスパラギン酸を配位子とした鉄(II)キレートと同一の pH 値を示すところから水溶液中ではこの遊離のカルボキシル基はカルボキシレートイオンになっているものと推察される.

以上によって説明されたように鉄(II)キレートが生成するという事実によって前述の電解溶出反応が円滑にしかも迅速に遂行されるであろうということが容易に理解される.

実験の部

電 解 直流電源はセレン整流器を使用し電流, 電圧の調整は摺動抵抗器ならびにスライダックによった. 電流, 電圧は横河電機製 MPF-3R 型直流電流計ならびに東亜電波製 PM-8 型真空管電圧計を使用した. 電流量は銅電量計で測定した.

X 線分析 粉末法では理学電機製自動記録式 X 線回折装置で $\text{CoK}\alpha$ 線により回折角 $5\sim 45^\circ$ の範囲内で測定した. X 線蛍光分析は同社製蛍光 X 線分析装置でタングステン対陰極を使用し 50 kvP , 10 mA . で測定した. 分光用単結晶は LiF を用いた.

電導度の測定 横河電機製万能ブリッジ BV-Z-103B 型を使用して測定した. 電導度測定槽の定数は $C=$

13) R. J. Koegel, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **77**, 5708 (1955).

0.31555 をもちいた。

アミノ酸鉄(II)キレート中の鉄の定量 試料約 350 mg. を精秤し, 10% H_2SO_4 10 ml. に溶解したのち *o*-phenanthroline を指示薬として 0.1M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 試液で滴定する。

吸収スペクトルの測定 UV は Beckman DK-2 型自記式光電分光光度計を用い試料調製より 5 min. 以内に測定した。

IR の測定は Perkin-Elmer 21 型をもちい Nujol mull でおこなった。

終わりに臨み御指導御激励を賜った研究室長 藤沢正男博士および大阪研究所長 杉本典夫博士に深謝します。

田辺製薬大阪研究所

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (5) 390 ~ 394

UDC 616-074 : 612.397.8

54. 仁科甫啓, 木村道也: 臨床分析化学の基礎的研究 (第 4 報^{*1}) アセトン中の
Kiliani クロム酸混液による Cholesterol の酸化体とその誘導体について^{*2}

Toshihiro Nishina and Michiya Kimura: Fundamental Studies on Clinical
Chemistry. IV. Oxidation Products of Cholesterol in Acetone
with Kiliani's Reagent and their Derivatives.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, School of Medicine, Hokkaido University^{*3})

Oxidation of cholesterol in acetone was investigated with the use of the Kiliani reagent at 0° and Cholest-4-ene-3,6-dione (IV) was prepared in 72% yield with excess reagent.

2,4-Dinitrophenylhydrazones and *p*-nitrophenylhydrazones of these ketosteroids (II, III, IV) were prepared, purified, and characterized by the determination of their elemental compositions, melting point, and visible absorptions. Cholest-4-ene-3,6-dione mono(*p*-nitrophenylhydrazone) (X) in dimethylformamide shows an absorption maximum at 612 m μ in sodium hydroxide solution and has an apparent molecular extinction coefficient of about 64,400. The present work suggested a possibility to develop a novel method for the determination of cholesterol.

(Received October 4, 1963)

cholesterol は生体内で合成され, 体内各種ステロイド体の前駆物質として生理的に重要な物質であることは多言を要しないが, その他の生理的役割についてはなお不明な点が多い。臨床化学の領域において, 血清中遊離型, エステル型 cholesterol の定量は肝疾患, 腎疾患などのいろいろの疾患に対して大きな意義を持っている。現行の定量法は主として Liebermann-Burchard 反応^{1,2)} Kiliani 反応³⁾ に基づくものであるが, これらの反応は各種のステロイド類にも陽性であり, 発色条件や光線によって影響されるなど, いろいろの難点が見られる。著者等は cholesterol を 3-keto 体に導き, これを hydrazone として定量することを考え, まず, cholesterol のアセトン中クロム酸酸化の条件, ついで酸化成績体としての ketosteroids の性質, および反応性について基礎的な検討を行ない, よりよい cholesterol の微量定量分析の可能性を見いだすことを意図してつぎの実験を行なった。

酸化について cholesterol の酸化はいろいろの酸化剤, 溶媒, 反応時間, 温度などによって成績体が異なることは従来よく研究されており, たとえば, Oppenauer 酸化において, 溶媒により結果が異なる。^{4,5)}

*1 第 3 報: 分析化学, 10, 1143 (1961).

*2 Cholesterol の新微量分析の研究 (その 1).

*3 Kita-12-jo, Nishi-5-chome, Sapporo-shi, Hokkaido.

1) W. R. Bloor, K. T. Pelkan, D. M. Allen: J. Biol. Chem., 52, 191 (1922).

2) W. Sperry, M. Webb: *Ibid.*, 187, 97 (1950).

3) A. Zlatikis, B. Zak, A. Boyle: J. Lab. Clin. Med., 41, 486 (1953).

4) R. V. Oppenauer: Rec. trav. chim., 56, 137 (1937).

5) A. L. Wilds, C. Djerassi: J. Am. Chem. Soc., 68, 1712 (1946).