

本研究に当り種々御便宜を賜つた学長宮道悦男博士に謹謝し、終始御指導御鞭撻を賜つた主任教授長瀬雄三博士に謹謝する。また実験に協力された加藤、岩田、新子、荒川、山内の諸君に感謝する。

実験の部

M.法の追試 ベンゼン 80cc, 酢酸第二水銀 15g, 95%エタノール 20cc との混合物を水浴中に攪拌還流, 黄沈を 2.5cc の氷酢酸添加にて溶消せしめ, 反応5時間後に再び 95% エタノール 20cc 添加後 55 時間反応せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品をアセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

F.法の追試 ベンゼン 62g, 氷酢酸 18g, 無水酢酸 11g, 酢酸第二水銀 11.8g との混合物を水浴中に 5 時間攪拌還流せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品をアセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

R. B.法の試法 ベンゼン 40cc, 氷酢酸 20cc, 酢酸第二水銀 20g との混合物を水浴中に 9 時間攪拌還流せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品をアセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

N. I. G.法の追試ならびに試法 ベンゼン, 氷酢酸, 酢酸第二水銀との混合物を水浴中に 9 時間(試法の場合は 12時間) 攪拌還流せしめ, 不溶性残留物を濾別, 濾液を減圧濃縮して得た粗製品を, アセトン, 無極性溶媒により再結, mp 150° のものを得た。

ペーパークロマトグラフ法による反応後の母液を分離した際の残留物の検索 本法においては東洋濾紙 No. 131 を用い, 上昇法により, 展開剤は水飽和 *n*-Butylalcohol を用い 15 時間後に検する方法をとり, 顕色試薬には Diphenylcarbazone を用いた。

豊吉一美： 酢酸フェニル水銀製造条件の検討 (第2報)

Kazumi Toyoshi: Studies on the Productive Conditions of Phenylmercuriacetate II.

前報における Costin D. Nenitzescu, Dimitrie A. Isărescu, Carol Gruescu¹⁾らの改良法を標準製造法とし, チオフェンの添加が収率に及ぼす影響をその 0.7% (酢酸第二水銀に対し) 添加について検討したところ, 収率は 22.4~26.8% と低下した。これに較べ, 塩基性の大きい異項環中窒素をもつものの中から, ピリジン, ピペリジンを選んで行つた予備実験の結果では, 0.1~0.3% (酢酸第二水銀に対し) 添加した場合に好収率を認めたので, 実験計画法をもつて実験を進めつぎの結果を得た。すなわち二元配置法で, ピリジンとピペリジンとの添加による収率への影響の差違をみるに, 危険率 5% では有意な差が認められない。なお両者共 0.1~0.3% 添加の間における差の有意性も認められなく, 異つた母集団から出たものとは解されない結果を示した。すなわちピリジン, ピペリジンをそれぞれ添加した場合, 添加量 0.1~0.3% の間においては両者間に有意な差異が認められず, また両者共に 0.1, 0.2, 0.3% の各々の間においては添加量の多少による相互間にも有意な差を検出し得なかつた。しかしここに誤差変動 (SE) の平均平方 (MS) がピリジン, ピペリジンの種別の収率へ及ぼす影響による変動 (SA), および添加量 0.1, 0.2, 0.3% の別が収率へ及ぼす影響による変動 (SB) の

それぞれの平均平方 (MS) に較べかなり大きく出たことはここに一応誤差変動 (SE) 中に添加剤種別と添加量別間 (A×B) の交互作用が入つているとも解され、二元配置法の繰返し実験などの方法をとつて、A×Bの交互作用を除いた SE によつて F 検定すべきであつたかとも思われた。しかし技術的にみて最適条件として認められるピリジン 0.2% 添加したものを、添加剤を用いない標準製造法と対比させ、一元配置法で収率への影響の差違をみると危険率 5% で有意差を示し、明らかに異つた母集団から出たものと判定出来、0.2% ピリジン添加の方法によると収率約 42.10~43.96% で、標準製造法の収率約 40.19~40.66% に較べてこの製造工程に好結果をもたらした。

本研究に当り種々御高配を賜つた学長宮道悦男博士に謹謝し、終始御指導と御校閲を賜つた主任教授長瀬雄三博士に謹謝する。また実験に協力された加藤君に感謝する。

実 験 の 部

実験方法 標準製造法に添加剤を使用した場合には各添加剤をそれぞれ 0.1~0.3% (酢酸第二水銀に対し) 加え、以下標準法と同様に 12 時間攪拌還流せしめ、不溶性残留物を濾別、濾液を減圧濃縮して得た粗製品を同溶媒により再結した。mp 150°。溶状試験、2 価水銀イオンの検出共に標準法と同様の製品純度判定によつて得たものの収率を対比規準として使用した。

ピリジン添加とピペリジン添加とによる方法が収率に及ぼす影響 二元配置法により添加剤ピリジン、ピペリジンをそれぞれ A₁, A₂ 2 水準の A 因子とし、添加量の範囲を 0.1~0.3% とし、B 因子として、B₁:0.3%, B₂:0.2%, B₃:0.1% の 3 水準とする。A, B 各水準の組合せは Table I の 6 組になる。この 6 組の実験順序はランダムに行ひ Table II に示したような収率単位%である。Table II を簡素化計算し分散分析表にまとめると Table III のように危険率 5% では A, B 共に有意でない結果となつた。

ピリジン 0.2% 添加と添加剤を用いない標準法とが収率に及ぼす影響 一元配置法により、A₁:添加剤を用いない標準法、A₂:ピリジン 0.2% 添加による製法、の A 因子 2 水準としてそれぞれ繰返し 3 回の実験、計 6 組の実験をランダムな順序に行つて、その差違が収率に及ぼす影響を調べた結果は Table IV に示したような収率単位%である。これより簡素化計算し分散分析表にまとめると、Table V に示すように危険率 5% で有意差が認められる結果を得た。

Table I. Combination

	B ₁	B ₂	B ₃
A ₁	1	2	3
A ₂	4	5	6

Table II. Yield(%) of Phenylmercuriacetate

	B ₁	B ₂	B ₃
A ₁	42.55	44.12	39.25
A ₂	36.11	40.03	38.46

Table III. Analysis of Variance of Table II.

Source of Estimate	Sum of Squares	D. F.	Mean Square	Estimate	
				F ₀	F (0.05)
Kind of addition	213570	1	213570	5.3	18.5
Quantity of addition	120860	2	60430	1.5	19.0
Error	80559	2	40280		
Total	414989	5			

1) C. D. Nenitzescu, D. A. Isasescu, C. Gruescu : Bul. Soc. Chim. Romania, **20A**, 127-34 (1938) (C. A. **34**, 1977(1940)).

Table IV. Yield(%) of Phenylmercuriacetate

A ₁	A ₂
40.19	43.96
40.66	42.10
40.51	42.55

Table V. Analysis of Variance of Table IV.

Source of Estimate	Sum of Squares	D. F.	Mean Square	Estimate			
				F ₀	F(0.05)	F(0.025)	F(0.01)
Between classes	87604	1	87604	17.53*	7.71	12.2	21.20
Within classes	19987	4	4997				
Total	107591	5					

* : indicate the significance at the 5% level.

北村二郎, 新井幸子, 岡田喬子: 黒変米菌代謝産物について (第2報)¹⁾

Ziro Kitamura, (Miss) Satiko Arai and (Miss) Takako Okada: Studies on the Metabolic Products of *Aspergillus chevalieri* (Mangin) Thom et Church II.

さきに黒変米菌 *Aspergillus chevalieri* (Mangin) Thom et Church の Czapek-Dox (10%蔗糖) 培地での培養菌体から flavoglucin, auroglucin, parietin 及び echinulin の分離を報告したが¹⁾, その後培養液について代謝産物の検索を行い, 若干の知見を得たのでここに報告する.

一般に合成培地として Czapek-Dox 培地 (10%蔗糖で pH 6.8) を使用する時は N 源として NaNO₃ が利用され, そのため培養液はアルカリ性に傾くのが普通である. しかし, このカビの場合にはその発育とともに培地は酸性に傾き 20 日後には pH 4.5~4.8 となり酸性物質の代謝を予想せしめるものがある. 実際に J. R. Loeb²⁾ らはこのカビが米に寄生する際に脂肪酸が生成されることを認めてはいるが詳細については報告していない. 著者らはこの研究において Fig. 1 の分離法によつて揮発性酸として, ギ酸, 酢酸また不揮発性酸としてシユウ酸, クエン酸, リンゴ酸およびコハク酸の存在を確認するとともに二, 三の不明物質の存在をも認めることができた.

本実験に際し御便宜を賜つた宮道学長に謹謝する.

実 験 の 部

使用菌種 昭和30年9月, 農林省食糧研究所より分譲をうけた *Asp. chevalieri* (Mangin) Thom et Church を Czapek-Dox 寒天斜面培地に継代培養し氷室に保存したものを用いた.

培養方法 次の組成の Czapek-Dox 培地を使用した. NaNO₃ 2.0g., KH₂PO₄ 1.0g., KCl 0.5g., MgSO₄·7H₂O 0.5g., FeSO₄ 0.01g., 蔗糖 100g. を水にとかし 1000cc とする pH 6.8 である. 1L. 3角コルベンに 200cc づつ分注し, 綿栓, 間歇滅菌 (100°, 20分, 3日間) をおこない菌を接種し 28~30°, 20日間培養した. 培養液は黄色から次第に暗褐色となる. pH 4.5~4.8 である.

代謝産物の分離と確認 濾過により菌体を除いた培養液は常法³⁾ に従つて Fig 1 のように処理し代謝産物の分離検出を試みた. 即ち培養液は約3倍量の溜液を得るまで水蒸気蒸溜を行い, 揮発性物質を含む濾液と不揮発性残液に大別した. 溜液には計算量よりやや過剰の炭酸バリウムを加え, 還流冷却器を附して1時間煮沸, 冷却吸引濾過し, 揮発酸の Ba 塩と濾液に分けた. 濾液は再び水蒸気蒸溜をなし溜液 (Dist. B) を得た. 揮発酸の