

< 特別寄稿 > 黒田チカ先生の生涯と研究

前 田 侯 子

お茶の水女子大学女性文化研究センター

お茶の水女子大学女性文化資料館報第7号（昭和61年9月）別刷

< 特別寄稿 > 黒田チカ先生の生涯と研究

前田 侯子

1. はじめに

黒田チカ先生は我が国に於ける、女性で帝国大学を卒業した最初の理学士の 1 人であり、保井コノ先生に続く第 2 番目の女性理学博士であって、一般にも“紅の博士”としてよく知られている化学界の大先輩である。本稿の執筆に私が最適であるとは思わないが、お茶の水女子大学在学中に黒田先生の授業を受けたこと、また黒田先生の東京女子高等師範学投（以後東京女高師と略す）での教官であった平田敏雄教授の後任として赴任され昭和 2 年以来黒田先生と一緒に東京女高師、後にお茶の水女子大学理学部化学科の教授となられた林太郎先生の下で助手をしていた関係、名誉教授となられてからの黒田先生の特別講義の折に演示実験の準備をさせて頂いたこと、理化学研究所で黒田先生の助手をされ、後にお茶の水女子大学の教授となられた岡嶋正枝先生との御縁や、私自身のお茶の水女子大学化学教室における 20 年近いおつきあいから執筆をお引き受けすることにした。幸い黒田先生には 56 篇の研究論文（文献リスト A）がある。これはそのまま先生の歩まれた化学の道の足跡である。又先生は請われるままに書かれた 22 篇の随筆（文献リスト B）を残しておられる。なお黒田先生の伝記、思い出の記事もすでに多い（文献リスト C）。いずれの文献も本学女性文化資料館（1986 年 4 月女性文化研究センターとなる）*に整理・保存されているのでそれ等を参考にして本稿の執筆を行うこととする。黒田先生の御姿、足跡を誤りなく伝えることが出来れば幸いである。

2. 化学の道に進むまで

黒田チカ先生は明治 17 年（1884）3 月 24 日九州の佐賀に父黒田平八氏、母トク氏の三女として誕生された。2 人の兄、2 人の姉と 2 人の弟がおられた。黒田家は代々佐賀藩諫早邑の武士の家柄であった。父平八氏は非常に進歩的な考えの方で、明治初年に於てこれからの人には学問が必要だと思い、7 人の子弟の殆どに大学教育を受けさせた。女子教育の重視されない時代にあって先生のすぐ上のトシ姉も東京の日本女子大学校に学ばせた⁽⁸⁴⁾。黒田先生が化学者として大成されたかには、この父上の影響を先ず第一に挙げる必要がある。母トク氏は邦楽の名手で生田流の琴、三味線をよくした。娘達にも幼い頃から師匠について習わせ、先生も 12

*現ジェンダー研究センター



1. 郷里にて（昭和15年）

才迄に三味線の曲一通りと琴の古典曲の組まであげられたそうである。「おさむらいの父と勤勉な母のもとで兄弟みんな仲がよく賑やかで平和な家族でございました」⁽⁶³⁾と先生が述懐しておられる。此の家庭環境は先生のお人柄に大きな影響を与えたと思われる。

小学校には満5才で入学した。まだ学齢に達していなかったが、4年生のトシ姉について毎日学校に行きそのまま入学してしまったということである。当時は尋常科4年、高等科4年であったが高等科3年から受持ちになった米満与三郎先生は卒業が近づいた頃、ずっと勉強を続けるよう師範学校へ進むことを勧められた。年令不足で師範の受験資格がないので、私立の佐賀実習女学校に1年間通った後14才で佐賀師範学校女子部に入学した。此の学校での学習は、先生方が皆渊博としておられて興味深く、結局これがさらに進学への

刺激となった。17才で卒業、1年間の義務奉職の後、翌明治35年女子高等師範学校に入学した。何にでも興味を持っていた為、文科と理科といずれを選ぶか迷ったが、理科の実験は学校でなければ出来ないこと、文章を書くことが苦手であったこと、文化的方面は独習でも勉強できると考えたことなどから、決心して理科を選択された⁽⁶³⁾。



2. 平田敏雄教授

化学の授業は2年生から始まった。東京帝国大学出身で理論化学が専門の平田敏雄教授から、池田菊苗著の『中学化学教科書』を用いた化学一般の講義をきき、大幸勇吉著の化学実験書を用いた実験の指導を受けた。化学平衡論などの理論化学の計算問題の宿題、アルコールランプを用いて行うガラス細工、ドラフトもない実験室で行った塩素や一酸化炭素を捕集する苦勞の多かった実験等、思い出を記しておられる⁽⁷¹⁾。明治39年には卒業されたが、その頃には化学が最も好きになりさらに進学の希望を深くされた。しかし当時は大学は女子の入学を認めず、女子にとっては女高師（明治41年に奈良女高師が設立され東京女高師と改称）が最高学府であったので、卒業後は義務年限制によって福井県の師範字校に就職した。これは、佐賀師範を卒業する時の校長であった江尻

先生が、明治 39 年に福井師範に創設された女子部の校長になっておられて、黒田先生を招かれたのであった⁽⁶³⁾。

当時女高師では女高師の教官を養成する為に研究科が設けられ、明治 40 年には黒田先生の理科の先輩にあたる保井コノ先生(明治 35 年卒業、後に東京女高師教授、お茶の水女子大学教授、名誉教授になられた)が第 1 回研究生として 2 年間の修学を終えられた。黒田先生は第 2 回理科の研究生として選ばれ、明治 40 年 4 月再び東京に戻られた。家政科の越智キヨ氏(後に奈良女高師の教授となる)、日本画の中田くら氏も研究科の同期生であった。理科の研究生は 1 人で、指導教官は平田教授であったが、無機化学、有機化学、理論化学、分析化学、定量分析、微分積分学等、全て英書を用いて独習した⁽⁷⁸⁾。

明治 42 年(1909)に研究科の 2 年を終えると、東京女高師の助教授に任ぜられたが、実際には平田教授の講義実験の準備をする助手の仕事と生徒実験の指導が主な任務であった。当時の中川謙二郎校長は化学に関心があつて、日本女子大学校(明治 35 年創立)の家政科で家庭化学を受持っていた東京帝国大学の長井長義教授(薬学)に東京女高師への出講を懇請され、東京女高師へ来られるようになった。長井博士は当時、化学会会長、薬学会会長等、重要な地位にあつて我が国の化学と薬学の草分け時代の最長老であった。黒田先生は約 2 年間、長井先生の講義の助手もつとめた。装置や実験の準備について詳しく示された平田先生と対照的に長井先生は何も示されず、準備をする者が自ら学んでするようにとの考えであつて、黒田先生には長井先生の要求に直ぐ間に合うようにとの努力が常に要求された⁽⁷⁸⁾。此の間の長井先生との接触は、その後の黒田先生に大きな影響を与えた。長井先生はドイツ留学中、シアン化カリウムの塊を砕いている時、人事不省になって卒倒した事を度々話されたこともあつて、黒田先生はシアン化カリウムの毒性に大変臆病であつた思い出を記しておられる⁽⁵⁹⁾。東京女高師初年級の長井先生の無機化学の実験で、フェロシアン化カリウムと希塩酸を反応させて先ずシアン化水素ガスを発生させ、アルコール性カリの溶液に通じて純粋なシアン化カリウムの結晶を得る実験があつた⁽⁵⁹⁾という。設備、器具の不完全な実験室では黒田先生も生徒もさぞ大変であつたことが想像される。



3. 長井長義博士

3. 東北帝国大学入学

明治末期まで我が国の各帝国大学はいずれも女子の入学を許可しなかったが、明治44年創立の東北帝国大学だけが旧制高等学校以外の、いわゆる傍系と呼ばれた高等工業、高等師範学校の卒業生にも入学を許可し、大正2年には更に初めて女子に対しても門戸を開放した。当時の沢柳政太郎総長の英断によるものであった。沢柳先生は後に京都帝国大学総長、帝国教育会長を歴任され、成城学園を創立された自由主義教育の先駆者であった。東京女高師の中川校長は丁度此の年、東京女高師第3回の研究料で数学の学習を終えた牧田らく氏（後に金山平三画伯夫人となる）を東北帝国大学受験者に推薦した。長井先生はドイツ留学中に女子教育の重要性を強く感じ、黒田先生にも東北帝大に志願するように熱心に勧めると共に、中川校長にも推薦を熱心に進言された。平田先生も受験に賛成されたので、大正2年6月東北帝大理科大学化学科を受験の為仙台へ赴いた。此の出発に際して長井先生は、「化学は物質を対象としているから、たゞ机の上の論ではない。物質に親しまなければならない。その点であなたは大学入試の資格があるから大丈夫」と励まし、勇気づけられたという⁽⁷¹⁾。

この言葉を黒田先生は終生感謝し、金言として大切にされた。日本女子大で長井先生の助手をしておられた、文検（文部省教員検定試験）の女子の最初の合格者であった丹下うめ氏（後年農学博士、日本女子大学教授となった）も同時に受験した。女高師卒業生及び文検合格者には先ず英語の試験が行われ、その合格発表の翌日に学科試験があった。40人を越える化学の受験者のうち、黒田先生、丹下氏等、傍系6名を含む11名が合格した。数学科の牧田氏も合格した。当時大学の新学年は9月に始まったが、大正2年9月、日本最初の帝国大学の女子学生が誕生したのであった。この年東北帝大の全学年の学生が揃い、設備、その他も整ったので、開学式があげられた。開学のエネルギーに満ちた大学で、非常に熱心な学究的態度で研究に従事されている壮年の諸先生の中で、黒田先生は化学研究の道を歩み始めたのである。しかし新聞は日本で初めての女子大学生を冷やかし半分に書き、町へ出ると人々の視線を浴びるという時代であった。

先生は下宿にも恵まれた。受験の時にも宿泊した坂家であって、大学から歩いて5分程の東二番町にあった。坂家は仙台伊達家の家老の家柄で、当時同家で経営していた幼稚園の2階に、牧田氏と隣合って2部屋を借り、仙台の5年間を過した。坂家には3人の令嬢があり、いずれも東京女高師の卒業生であったことも黒田先生にとって大変楽しいことであった⁽⁶²⁾。

ここで当時の東北帝大の様子を黒田先生の随筆^{(72),(77)}から拾うと、次のようなものである。

化学教室 無機化学 小川正孝教授
無機分析 小林松助助教授

理論化学 片山正夫教授

有機化学 真島利行教授

小川先生は東京高等師範学校教授として英国へ留学，W. Ramsayの下で鉍物を研究中，新元素らしい物質を発見され，ニッポニウム，Np，と命名ができるらしいとの噂があった。帰国後東北帝大教授（後に東北帝大総長）となった。真島先生は入試の折に英語の音読，口答試問にあたられた先生であった。30代の働き盛りで，エプロン型の実験服を着用し漆の成分のウルシオール関係の研究を盛んに行っておられた。先生がドイツから持ち帰られた当時の日本では唯一のオゾナイザーは，ウルシオールの不飽和側鎖の研究に欠かせない装置として，水素添加用の接触還元装置と共に活用されていた。3年迄続いた有機化学の講義は内容豊富で程度も高く，さすがに大学の感が深かった。又外国文献に親しむ為に新着論文を講読する雑誌会があった。新入生でも番にあたるのであるが，黒田先生がその一番くじにあたった。アメリカ化学会誌掲載のベンゼン系化合物に対する電子の影響に関する論文を紹介したところ，真島先生は大変興味を持たれたという。

物理学教室には鉄鋼の研究をされていた本多光太郎教授（後に東北帝大総長）の他に、愛知敬一，日下部四郎太等の諸先生が在任された。本多先生の物理学通論を数学，物理，化学の3科合同できいた。本多研究室では研究上の必要から液体空気の製造が行われていた。本多，真島両先生は徹夜で実験され，元旦でも大学に出られると評判であった。（本多，真島両先生は後に文化勲章を受けられた）。

4．紫根の色素，シコニンの構造研究

大字の3年になると，各自が専攻を決めることになっていた。黒田先生は有機化学を選んだ。指導者は真島利行先生である。40代になったばかりの真島先生（黒田先生より10才年長）は漆の主成分であるヒドロウルシオールに関する研究を完結したばかりであった。専攻決定の時，真島先生から研究題目について希望を尋ねられた。当時はW. H. Perkinによるアニリン染料の発見から約半世紀が経った時で，合成染料の研究が隆盛の時代であったが，黒田先生は天然色素の構造を研究したいと答えた。真島先生は即座にちょうどよい問題があること，紫根とい



4. 真島利行教授

う昔から格式高い紫色染料（野生のむらさきの根の煎汁を用いる）として珍重されるものがあった、既に多くの研究者が研究に手をつけているが純粋な結晶として単離されていないこと、現に井上仁吉博士（当時東京帝大応用化学科教授）から研究が依頼されて材料があることなどを話された。「しかし色素が結晶にならなければ困るから先ず自分で試み、結晶になったら問題にしよう」と云われた⁽⁶⁶⁾。紫根の成分についての報告の中で、例えば 1878 年の久原躬弦博士（後の京都帝大教授、総長）の論文には、種々の操作の後に得た樹脂状物質の吸収スペクトルが欧州産のアルカンナの根の紫色色素アルカニンの吸収スペクトルに似ていることが指摘されていた。真島先生は一週間も経たないうちに結晶化に成功した⁽⁶⁶⁾。ここで黒田先生の“紫根の色素について”という研究題目は確定し、その後の長期にわたる天然色素研究の端緒となった。シコニンの研究は大正 5 年（1916）の新年から始められたが、同年 9 月卒業後も更に 2 年間助手として研究を続けた。



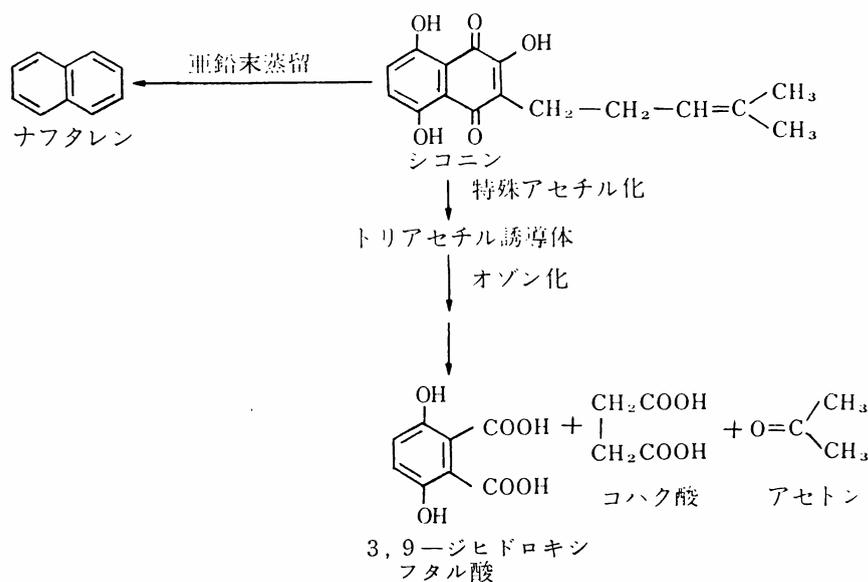
5. 東北帝大卒業記念 家族と共に

紫根中に存在する色素は前述のように結晶化しにくく、又熱に弱く、研究上取扱いにくい物質である。その上、当時は現在の化学構造決定に必要な不可欠な物理的測定装置（赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴、質量分析器等）は全く未開発で一切なく、当時の報告にある紫外可視吸収スペクトルも、ペリー管を用いて写真乾板によるやっかいな方法で、一つのスペクトルを得るのにもかなりの時間を要した。その他には旋光度測定用の旋光計、屈折計が用いられた程度であった。クロマトグラフィーによる精製法もまだ発見されず、元素分析も一回に使用する試料は 0.1g を越える多量の試料と、多くの時間が費された。有機化合物の研究情報としては、融点、結晶形、色、旋光度以外は主として化学反応の結果によるものであった。黒田先生がシコニンについての度々の失敗の後に得られた結果を論文(2)に基づいて概要を記すと次のようである。

むらさきの根 30kg を室温でベンゼンにより抽出する方法を新たに開発し、抽出液を 40 度以下で濃縮後、得られる約 1.2kg の赤紫色のシロップを石油エーテルで処理し、溶けた部分が

ら約 700g のシロップを得た。水酸化ナトリウム水溶液と処理後，硫酸で酸性にし，結晶性物質 435g を得た。ベンゼンから再結晶すると融点 147 度の紫褐色の結晶となる。分析の結果は $C_{16}H_{16}O_5$ でシコニン (shikonin) と命名した。これについて以下のような研究結果を得た。呈色反応よりフェノール性物質である。40 度と低温で，数週間かかってようやくトリアセチル誘導体を得た。これから水酸基が 3 個存在することがわかった。トリアセチル誘導体をオゾン化し，種々の処理の後に 3,6-ジヒドロキシフタル酸 (既知物) の結晶と，コハク酸及びアセトンを得た。シコニンの亜鉛末蒸留によって微量のナフタレンを得た。本多研究室の液体空気を利用出来て初めて成功したのである。ナフタレン核に結合した側鎖の構造は鮫の肝油の不飽和化合物 (スクワレン) のオゾン化の生成物 (真島研究室の久保田勉之助氏の研究) と比較して決定出来た。

大略以上の結果を総合してシコニンの構造式が以下に示すように決定された。又上記のシコニンを抽出する途中の石油エーテルに可溶部分のシロップを，1 年以上放置した中からシコニンのモノアセチル誘導体が結晶として析出した。むらさきの根の中でシコニンはこの形で存在することがわかった。



大正 7 年 8 月にシコニンの構造に関する研究を終って論文 (1) をまとめた黒田先生は，同年 9 月に母校東京女高師の教授として東京に帰任した。当時の東京女高師化学教室の先生はやはり教授の平田先生と，講師の長井先生であった。黒田先生は主として有機化学を担当された。

5. 東京女子高等師範学校教授として

5-1. 初めての学会発表

大正7年(1918)11月東京化学会(後の日本化学会)で真島先生のインドール合成に関する発表と同時に、黒田先生も紫根の色素について報告した。当時の化学会は東京帝大の山上御殿で夜に開かれたが、女性の研究発表は初めてのことといたので、新聞記者や野次馬連中が殺到し会場は満員の聴衆で埋った。長井先生はもちろん、鈴木梅太郎(農芸化学)、朝比奈泰彦(薬学)、池田菊苗(化学)、柴田桂太(植物)、佐々木隆興(医学)などの錚々たる大先生方も出席された。長井先生は殊の外悦ばれ、黒田先生を講演直後その席で日本薬学会終身会員に推薦された⁽⁷⁶⁾。

5-2. セミマイクロ天秤を用いる化学分析の研究⁽⁸⁰⁾

黒田先生は仙台でシコニンの研究中、ヨーロッパではプレーグルのマイクロ分析が開発され、リービヒ以来のマクロ分析を行っていた日本と比較して、大変羨ましく思った。マイクロ分析にはクールマン等の微量天秤が必要不可欠であるが、1914年からの第一次世界大戦でドイツからの輸入は出来なかった。幸い守谷天秤製造所が0.01mg迄量れるセミマイクロ天秤の試作を引き受けたが、その代価380円(当時の化学教室の経費では支払い困難)を当時の湯原校長の御厚意、その他によって手に入れることが出来た。0.001mg迄量れるクールマンの微量天秤には追いつかなかったが、この天秤を用いて40種程の既知化合物について元素分析の練習の結果、10mg程の試料でC,H,Nの定量が可能となり、大正10年2月の化学会で発表した。当時此の方面の要望が強かった為、化学ばかりでなく、薬学、農学、医化学の先生方も熱心に聴講された⁽⁶⁹⁾。その後、佐々木研究所の佐々木隆興博士の貴重な微量しかない試料の分析の依頼を受け、アントラニル酸であることを報告できたという⁽⁶⁴⁾。

5-3. 英国留学

大正10年(1921)の初め、黒田先生は文部省の在外研究員として留学を命ぜられた。日本に3人しかいない女性理学士の1人の海外留学は当時の新聞に大きく取り上げられ、東大赤門近くの西洋料理店燕楽軒で盛大に行われた壮行会の様子が写真入りで詳しく報じられている⁽⁶³⁾。第1次大戦前の留学先はドイツが多かったが、大戦後ドイツは敗戦の疲弊から立ち直っていなかった為、大正10年頃はイギリスが留学国となっていた。その頃国費で女子が留学する場合は、表面には表われてはいないが一生独身でその道が続けていくという密約があったという⁽⁸²⁾。なお文部省の留学の辞令の中に、理科の研究に併せて家事研究という項目が加えられていた。送別会の折の先生の談話にも「ロンドンに着きましたら直ぐオックスフォード大学に入って、家事に関する理学の研究を主として致します」とある⁽⁶³⁾。(当時の女子の役割につい

ての一般の考え方を窺わせる。後に述べるように黒田先生は有機化学の基礎的研究を行ったのである。)

大正 10 年早春，日本郵船の欧州航路の佐渡丸で横浜を出航した。先生 37 才の春であった。門司では，父，母，兄，姉等の盛んな見送りを受けた。その後印度洋，地中海を経て約 2 ヶ月後ロンドンに到着した。ロンドンでは東京女高師研究科同期生の越智キヨ氏の出迎えを受け，同氏の宿でロンドンの第一夜を語り明かした⁽⁸⁷⁾。

英国の留学先はオックスフォード大学の有機化学教授 W. H. Perkin Jr. の研究室であった。同大学はケンブリッジ大学と共に，英国人でも簡単に入学可能ではないらしかったが，東京帝大教授の桜井錠二先生の推薦を受けた黒田先生はパーキン先生直属の研究生として指導を受けることができた。桜井先生は明治 9 年政府より英国に留学を命ぜられて，ロンドン大学で 5 年間勉強したが，此の間，初年度の化学の試験，及び 2 年目の物理化学の競争試験で金牌や多額の奨学金を受け，帰国後は東京帝大教授となった我が国化学会の大長老であった。黒田先生は 1921 年から 1923 年にかけて美しい大学町の公園に面したパーキン先生の隣室の研究室で自由に研究することが出来た⁽⁸⁸⁾。フタロン酸誘導体の合成に関してのパーキン先生との共著の論文は 1923 年の英国化学会誌⁽⁸⁹⁾に発表されている。パーキン先生が蛋白質の分解物についての特別講義で日本のマジマ，ササキと名をあげて話され，肩身のひろかったこと，夏休みの 2 ヶ月のヨーロッパ旅行，現天皇*が皇太子として渡欧の折英国にも立ち寄られたとき，英王室はじめ国民の大歓迎を受けられたこと，馴れない靴で出来た足の“まめ”をモノクロル酢酸をつけて治療しようとして大変なことになったこと⁽⁹³⁾など，イギリスでの思い出は多い⁽⁶⁰⁾，⁽⁶³⁾。大正 12 年 6 月初め英国留学を終え，アメリカ経由で 8 月に無事帰国した。

* 昭和天皇



6. 壮行会



7. オックスフォードでの着物姿

5 - 4 . 黒田先生と理化学研究所

黒田先生の英国留学中、日本には理化学研究所が設立された。第一次世界大戦の際ドイツとの交通が遮断され、染料、医薬などの化学製品の輸入が止った結果の反省から、日本は模倣を止めて基礎研究を行い、独創的な研究を始めねばならないという高峰讓吉氏（米国で研究、麴かびからジアスターゼの分離、アドレナリンの結晶化などの独創的研究を行った）等の提唱から、財団法人理化学研究所（以後理研と略す）の設立が決定されたのは大正 6 年であった。その後、東京駒込に化学 1 号館、その他の建物が完成し、大正 11 年に大河内正敏所長の下に主任研究員制度が実施された。真島先生は 14 人の主任研究員の一人として理研にも真島研究室をもたれた。帰国直後理研見学の機会を得た黒田先生は、建物も設備も外国と比べて遜色ないことに、日本の水準もこれ程高くなったかと心から喜んだ⁽⁶³⁾。

東京での帰国の挨拶をすませた先生は郷里佐賀市に帰り、久々に両親や兄、姉、弟に迎えられたが、そこへ飛び込んで来たのが大正 12 年 9 月 1 日の関東大震災で東京全滅という号外であった。

この震災で御茶の水にあった東京女高師（現東京医科歯科大学のある場所にあった）の煉瓦づくりの建物は崩壊し、木造の建物は火事で灰燼となった。先生は 11 月に佐賀から戻ったが、焼け跡に建てられた木造のバラックでは研究は不可能であって、一時大塚の東京高等師範学校の化学研究室に仮寓した時期もあった。幸い新設の本郷駒込の理化学研究所の建物はびくともせず、1 号館 2 階の真島研究室の 1 室で（後に地階の研究室に移った）真島研究室囑託として新しい研究にとりかかることが出来た。大正 13 年 1 月のことである。以後、昭和 42 年病気になる迄、毎日この 1 号館地階の小さな研究室に通って研究されたのである。東京女高師は昭和 9 年に大塚に新校舎（現家政学部本館*）が完成して、御茶の水のバラックから移転した。先生は 3 階の化学科の講義室と実験室で理科 3 年、4 年の有機化学の講義と実験を担当され、昭和 24 年お茶の水女子大学となった後も教授として、主として天然物有機化学について特色ある講義をされたが、研究は専ら理研で行われた。

5 - 5 . 紅花の色素カーサミンの構造研究

最初の研究はベニバナ（紅花）から得られる赤い色素（カーサミン、口紅の成分）の構造についてであった。此の華やかな色素はヨーロッパの学者によって古くから研究され、1840 年に既に報告がある。又東京高等師範学校の亀高德平教授が英国で A. G. Perkin と共に初めて結晶化に成功し、1910 年に仮の分子式 $C_{25}H_{24}O_{12}$ を提出したが、その後研究は進展しなかった。紅も紫根と同様、結晶としての単離が難しく、研究材料の紅の入手も大変であった。この際、啓明会（研究資金援助団体）から 2,000 円の研究費を受けたことは幸いであった。

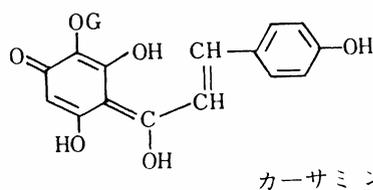
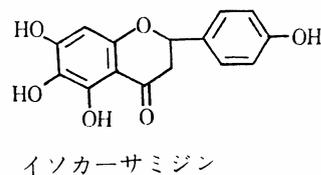
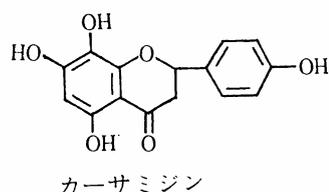
構造決定への道すじを論文（7, 8, 9, 10）から追ってみよう。先ず、亀高氏等の方法によりピリジンから結晶化を試みたが、これではきれいにしないとわかって次の方法を開発した。

* 現大学本館

乾燥紅を希塩酸で処理し乾燥後、メタノールから再結晶すると黄色針状結晶を得るが、この結晶をピリジンから再結晶して赤色針状結晶を得た。この結晶にベニバナの学名 *Carthamus tinctorius* L. からカーサミン (Carthamin) と命名した。黄色結晶と、赤色結晶は同じ分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$ を持ち、異性体であることがわかった。接触還元により水素 1 分子と反応する。また希リン酸水溶液を用いて加水分解に成功し、グルコース 1 分子を持つ配糖体であることがわかった。そして糖を除いたカーサミジン (一水和物, 融点 218 度), とイソカーサミジン (融点 240 度) を結晶として単離できた。 と はフェノールの性質を示し, 塩化鉄, 及び水酸化バリウムによる呈色反応, 酢酸鉛による沈殿生成反応, アルカリに対する性質等から, 既知のジ-, 及びトリ-フェノール類と比べて水酸基が 1, 2, 4 に存在するヒドロキシキノールの構造を持つと推定した。更に新着の英国化学会誌に発表されていた Chapman 等の carajukin (インド産植物色素) の報告との比較等から, と はヒドロキシカルコンに違いないと推定した。次にフェノール性物質研究の際の常法として 及び のアセチル化を行ったが, 様々な条件におけるアセチル化物の融点及び分析値を基にしてそれらに関連づけた。更に天然のカーサミンのメチル化によって得られたペンタメトキシカルコンを合成によって確認出来た。これらの結果を総合する一方, カーサミンをリン酸と加熱する際, 糖が除かれて 2 種のフラバノンであるカーサミジン, , とイソカーサミジン, , が生成することを推定し, 1929 年以下の構造式を提出した。



8. 理研での若き日の黒田先生

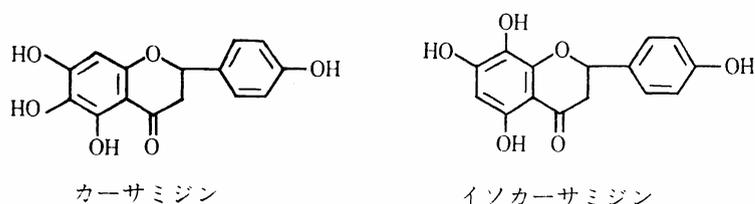


G: グルコース

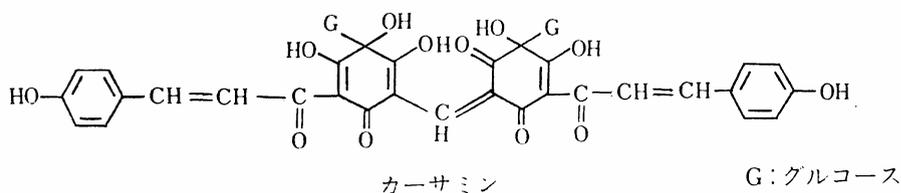
紅の色素の結晶化に最初に成功しながら、様々な事情からその後の研究を止めた亀高博士は後に述懐して、“時代による研究手法の進歩があったにせよ、これはひとえに黒田女史の限りない熱心さと、その研究手腕の優秀さによる”と讃歎されたという⁽⁸¹⁾。今、50余年前の黒田先生の論文を読む時、化学的結果に基いた結論ではあるが、先生の直感力の鋭さに深く感銘すると共に、紙面から先生の熱気を感じずの思いにとらわれるのである。

この研究により黒田先生は1929年、東北帝大から理学博士の学位を受けた。45才。紅の博士の誕生であった。

黒田先生の発表後、約50年経った数年前、山形大学の小原平八郎教授等はカーサミジン、及びイソカーサミジンを合成し、黒田先生と同じ方法で天然物より得られた結晶との比較により、カーサミジンとイソカーサミジンの構造は下式のようなことを明らかにした(a)。



また核磁気共鳴装置、質量分析器等、現代の分析機器を用いてカーサミンの構造の再検討を行い、下式のような二量体構造であることを示した(b)。



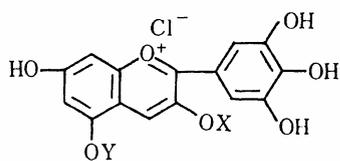
(a) H. Obara et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 3627-3630 (1978).

(b) H. Obara, J. Onodera, Chem. Lett., 201-204 (1979).

5 - 6. 青花、黒豆、茄子、紫蘇の色素の研究

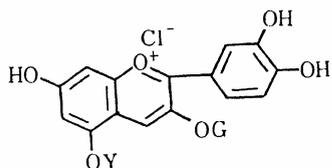
紅の次に研究の対象に選んだのはつゆ草の青い花汁の色素であった。水に溶けやすいこの花汁は紙に吸わせて青花紙として売られ、友禅染、絞染等の下絵を書くのに古くから用いられていた。又、これとほぼ平行して茄子の実の皮の色素、続いて黒豆の種子の皮の色素とちりめん紫蘇の葉の色素についての研究が主として和田水博士（後に東海大学教授となる）の協力で行われ、1931年から1936年にかけて報告された^{(14), (20) - (23), (25) - (30)}。単離された結晶には、アオバニン（青花）、ナスニン（茄子）、クロマミン（黒豆）、シソニン（紫蘇）とそれぞれ命名された。いずれもアントシアンであること、青花と茄子のアグリコンはデルフィニジンで、黒

豆と紫蘇のアグリコンはシアニジンであることが明らかにされた。(下式参照)



アオブニン： $\text{Y} = \text{グルコース}$
(*p*-クマリン酸と結合している)

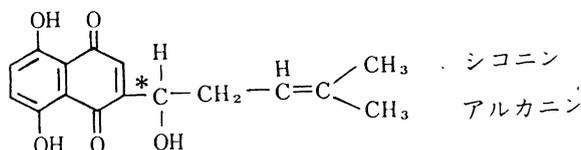
ナスニン： $\text{Y} = \text{ヒオース}$
(*p*-クマリソ酸と結合しているものもして
いないものもある)



クロマミン： $\text{Y} = \text{H}$
シソニン A： $\text{Y} = \text{グルコース}$
シソニン B： シソニン A + H_2O + *p*-クマリン酸

5 - 7 . シコニンについての再検討

シコニンとアルカニンの吸収スペクトルがよく似ていることはすでに記した。黒田先生はアルカニンを含むアルカンナを手に入れたかったが果せず、シコニンとアルカニンとの仕較は出来なかった。シコニンの構造の発表後、10年余経た 1935 年、ドイツの H. Brookmann が R. Kuhn の指導でアルカンナの構造を研究しシコニンと比較した結果、いずれも光学活性を示し、シコニンが *l* 型 (左旋性)、アルカンナが *d* 型 (右旋性) の光学対掌体であることを示し、シコニンとアルカニンに対して不整炭素原子 (* 印) を持つ下に示す構造式を与えた。黒田先生



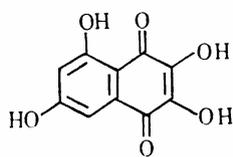
が東北大学で研究した当時は、シコニンのように色の濃い物質の旋光性は測定機器不備の為、測定困難であった。1935 年には真島先生が新設の大阪帝国大学の初代の理学部長として赴任しておられたので、同大学の榎田龍太郎教授 (錯体の研究者) により同研究室の旋光計によってシコニンの旋光性が確かめられ、旋光度が測られた。また黒田先生はシコニン及びアルカニンの還元生成物の合成に成功し、上記の式を確かめた^{(31),(32),(33)}。この事を契機にして、その後のナフトキノンに関する一連の研究が行われることになった^(34, 36, 38, 43, 45, 46, 47, 49)。

5 - 8 . ウニの棘の色素, スピノクロムの構造研究

1939 年からウニの棘の色素の研究が始められた。同年、ドイツの有機化学者 R. Kuhn が地中海に生息するウニの紫色の卵に含まれる色素を研究し、エキノクロム A の構造決定を報告したが、これがシコニンの分子と似た 1,4-ナフトキノンの構造を持ち、又独特の生理作用を持つということに興味を持った為であった。本邦産ウニの卵の色素の研究をめざしたが、目的にか

なうものの入手が困難とわかって断念し、かわりに棘の色素，スピノクロムの研究を始めたのである。スピノクロムの研究は古く 1885 年から行われていた。先生がとりあげたのは、日本産ウニ類のアカウニ，ムラサキウニ，バフンウニ，及び太平洋南方海域に生息するパイプウニであった。これ等の成果は帝国学士院（大戦後は日本学士院）報告に全部で 13 報発表されている^(35, 37, 39, 41, 44, 48, 50-56)。ウニの棘の各地からの収集及び輸送は，特に敗戦前後の混乱の中では大変な仕事であったが，幸いに多数の協力者を得ることが出来た^(63, 84)。論文共著者の岩倉浜氏，子安喜佐子氏，岡嶋正枝博士（いずれも東京女高師理科卒業生）の他研究協力者も数多い。戦後は主として岡嶋正枝博士（昭和 31 年，お茶の水女子大学の教官となる）によって，お茶の水女子大学で実験が続けられた。

1940 年にはアカウニ，ムラサキウニ，パイプウニのそれぞれのウニから結晶として取り出した色素に，それぞれスピノクロム（Sp）Aka, M, F と命名し，Sp Aka の推定構造を発表した⁽³⁵⁾。1944 年にはバフンウニの色素，Sp B を取り出してその



スピノクロム B

構造を決定した⁽³⁹⁾。これ等の研究は，棘を塩酸で分解して色素を炭酸カルシウムから分離後，メチル化，アセチル化等により誘導体をつくり，元素分析，反応性について検討し，更に合成品との比較から構造を推定する方法が用いられた。1953 年には Sp M につ

いての推定構造式を提出した⁽⁴⁸⁾。また，アカウニ，ムラサキウニ，バフンウニにはそれぞれ，2 種，或は 3 種の色素が共存すること等が明かになった⁽⁵⁰⁻⁵⁶⁾。



9. 玉ねぎ外皮から血圧降下剤抽出の新聞報道

5-9. 玉葱の皮からケルチン C の創製

黒田先生の異色な業績は，玉葱の皮に含まれるケルセチンが血圧降下剤としての働きを持つことに気付き，その医薬品としての実用化，工業化に成功されたことである。それには次のような事情があった。昭和 18 年頃戦況の緊迫と共に物資が不足し，それ迄研究にのみ専念出来た理研の研究も苦しくなった頃，自由学園の生徒 3 人が玉葱の皮による染色について尋ねて来たことがこの研究の端緒であった⁽⁶³⁾。玉葱の皮はヨーロッパでは古くから染料として使われている。A. G. Perkin によってケルセチンが 1.3% 程含まれていることが報告されていたが，

黒田先生は早速この再検討を行い、ケルセチンの存在が確認出来た^(40, 42)。その頃ソバ等に含まれるルチン(ケルセチンの配糖体)が高血圧の治療に効くことが知られていたが、昭和27年の正月休みに読んだ1951年11月号の薬学雑誌の報告からヒントを得て、玉葱の皮から得られるケルセチンを血圧降下剤に活用してはと直感的に考えられた。廃物の玉葱外皮を用いての実用研究は、占領軍の、いわゆる理研財閥の解体により資金難となっていた理研の為にも役立つと考えて、直ちに工業化を目指して予備実験が始められた。外皮を毎日多量に手に入れることは至難の業であったが、この時にも多くの協力者の努力があった。助手になられた岡嶋先生は、しゅうまい屋から毎日大量に出る玉葱の外皮をリュックに詰めて運び、処理をした。その苦労の結果、昭和27年12月にはケルセチンの結晶100gが得られ、試製の錠剤が作られた。写真9に示すような、翌28年9月の新聞報道が機となって臨床実験も正式に行われ、副作用もなく、効果の大きい事が確かめられ、遂に日米薬品株式会社から「ケルチンC」とし市販品が世に出たのであった^{(63), (75), (84)}。基礎研究を応用研究へ展開するのは一般には容易なことではないが、先生の直感的指導力によって見事になしとげられたのであって、これは先生の隠れた大きな能力を示すものと思う。

6. お茶の水女子大学発足後の黒田先生

昭和20年8月の敗戦を機に行われた学制改革の結果、昭和24年新制大学が発足し、東京女高師もお茶の水女子大学として生まれ変わった。黒田先生は理学部化学科教授として、生物化学講座の初代教授となられた。ケルセチンの研究たけなわの頃である。私達24年入学の第一回生は3年になって先生の授業を初めて受けた。内容は真島先生御研究のウルシオールについて等で、真島先生が刊行された「日本化学総覧」を調べる事を教えられた。しかし先生が繰返し繰返し云われたメチレーション、アセチレーションという言葉の持つ大きな意味と重要さは、先生のお話が聞きとりにくいこともあって、幼いともいえる私達学生がよく理解したとは云えなかった。その後自分で研究する身となり、又今回この稿をまとめるに当たって、漆の主成分ウルシオールに関する真島先生の研究の大意に接し、又黒田先生の研究の全貌に接して、有機化学研究の歴史におけるメチル化、アセチル化の重みを始めて実感として理解出来たのである。昭和27年(1952)には大学に定年制が施行され、既に68才であられた黒田先生は3月で御退官、名誉教授となられた。(明治42年助教授となられてからまさに43年であった。しかし昭和27年から化学科の各研究室に分かれて半年間行われるようになった4年生の卒業研究には、第一回生の1人が黒田先生の指導を受け、理研でウニの棘の色素の分離の実験を行った。写真10は昭和28年の黒田先生とその自筆の裏書きで、写真11は、昭和31年4月東大で開かれた日本化学会春の年会の折のものである。ケルセチンの実用化に成功された頃のお元氣な黒田先生を偲ぶこと



10. 昭和28年撮影

昭和廿八年二月
黒田 幸子

裏書き

が出来る。

昭和 32 年に私が化学科有機化学研究室の助手となった後も、先生は非常勤講師として週一度、天然色素の講義を昭和 38 年迄続けられた。その間私は講義実験の準備をさせて預いた。講義の内容は黒豆、茄子の色素などアントシアンについてであった。実験の際のいろいろな物は安易に



11. 化学会で林太郎先生と

捨ててはいけないと云う先生のお教えに従って、講義実験の様々な段階の結晶、母液、溶液等の少しずつ入った小さな蒸発皿、シャーレ、三角フラスコ、ビーカー等が教卓の下の棚に所狭しと並べられ、決して減る事はなかった。これらにはそれぞれラベルを貼るのであるが、学生時代はノートに筆と墨で書かれたという黒田先生は、ラベルも墨で書くのが最もよく、インクは消えるから使わないようにと教えられた。黒田先生は研究を生活の第一義とされたが、実は真の科学教育者でもあったと思う。いわゆる形式的な「科学教育理論家」ではなく、科学教育の理論のようなものは伺ったことはない。しかし御自身の研究

生活の体験に基いた，“とらわれない物の観察と処理，考察” という科学教育の真髄を基盤にして講義されたのであった。

講義の後の半日は，化学一研と云われた林太郎先生と同じ部屋で過ごされることが多かった。林先生は，約40年間黒田先生と同じ教官室に居られたが，その間黒田先生は一度も怒りの表情を示されたことはなく，又他人を強い言葉で非難されたり，人と争ったりするのを聞いたことはなかったと云われた。

教官室では，話し好きの黒田先生から様々なお話しを伺うことが出来た。英国留学の際購入されたネービーブルーのスーツを当時も着用されることがあったが，英国のいわゆる既製服がどこもおさずにぴったり身体にあったというのが御自慢であった。その洋服につばの広い帽子をかぶって登校された時，昭和1桁台の生徒はひそかに“19世紀のレディ”と云ったという。日本女性としては背もかなり高く，しっかりした骨格の比較的大柄な先生は，きっと英国人並みのスタイルであられたこととほゞえましかった。先生のトレードマークのような布製の大きな手提げ袋（たいてい2つ両手にさげられた）には御持参のお弁当も入っていた。甘い物の大変お好きであった先生のお弁当にはしばしば“たい焼”がかなりの場所を占めていることがあった。じゃがいもや茹で汁にはアミノ酸が溶けていて旨味があるので捨てないで他の料理に使うこと，みかんの皮は煮てジャムを作ること，茄子や黒豆等のアントシアン類は鉄等の金属イオンと結合して紫青色の安定な物質になるので漬物や黒豆の色を出す為に鉄釘が使われることも話された。先生は駒込の自宅の庭にメタンガス発生の設備を作っておられ，戦前から，台所の生ごみ，その他の廃棄物をその貯槽に入れ，発生するメタンガスを台所にひいて調理に使っておられたという。メタン醗酵は科学者は誰でも知っているが，実際に活用している話は黒田先生をおいて他には聞かない。このことも先生が真の科学者であったことを示す例であると思う。既に述べたケルセチンの血圧降下剤への活用，メタン醗酵の活用，あるいは食物調理に関するお話といい，先生は純正化学研究者の一面と共に，生命，生活についての深い関心，愛情を持っておられたことを感じるのである。



12. お菓子を前にほゞえむ先生

健康に恵まれた先生は病気らしい病気をされたこともなく，若い者が肩凝り等を云うと，肩凝りも頭痛も一度も経験したことがないと云われ，驚き，恐縮したものである。幼い頃から邦

楽の素養の深かった先生は歌も好きで化学科の集まりでも“庭の千草”等を歌われることもあった。又、時に短歌をつくられたという（林先生の談）。

昭和34年には、“天然色素の有機化学的研究”に対して紫授褒章が贈られ、同40年には多年の功績に対して勲三等宝冠章が贈られた。



13. 叙勲のお祝い1965年11月 先生の薫陶を受けた多勢の教え子達が集った

いつもお元気な先生であったが、昭和42年1月頃から心臓を病まれ、東京の病院で療養後、同年秋には福岡の病院に転院、御近親の黒田吉男博士夫妻の手厚い看護の下で療養されたが、惜しくも翌43年11月8日、84才で逝去された。

7. 女性研究者の育成

黒田先生は優れた師に恵まれた。これは先生の才能と人柄によるものであるが、中でも深い影響を受けられた真島利行先生と長井長義先生には限りない感謝と尊敬の念を抱いておられた^(78, 79)。随筆⁽⁷¹⁻⁷⁵⁾にもあるように悦びと感謝を持たれて約50年にわたる化学研究の道を歩み続けられたのであったが、その間、天然色素の研究を通して主として理化学研究所で多くの共同研究者を育成された。和田水博士、岡嶋正枝博士を始め、お教えを受けた若い学徒は女性科学者や教育者として成長した。この女性化学者の育成も黒田先生の大きな業績であったと考える。

先生は東京女高師がお茶の水女子大学になってから、研究と教育の両方がその目的の中に入ったことを大変に喜ばれた⁽⁷⁶⁾。そして保井コノ先生と黒田先生が共に御退官になられた折、卒業生達が集めてお贈りしたお祝いと感謝のお金を、御一緒に後輩の育成の為の奨学金として大学に寄付された。この御寄付によって設けられた“保井・黒田奨学金”は昭和30年から本年(60年)迄に延べ36名の理学部の女性研究者に贈られ、若い研究者を励まし続けておられるのである。

文献リスト

(A) 黒田先生研究論文掲載誌リスト(テーマ別) (ナンバーは発表年代順, 通し番号)

紫根の色素

- (1) 黒田チカ, 東京化学会誌, 39, 1051 - 1115 (1918).
- (2) C. Kuroda, R. Majima, Acta Phitochimica, 1, 43 - 65 (1922).
- (31) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 12, 239 - 241 (1936).
- (32) C. Kuroda, M. Wada, ibid., 13, 158 - 160 (1937).
- (33) C. Kuroda, M. Wada, Sci. Papers I.P.C.R., 24, 1740 - 1761 (1938).

英国でのフタロン酸誘導体に関する研究

- (3) C. Kuroda, W. H. Perkin Jr., J. Chem. Soc. Transactions, 123, 2094 - 2111 (1923).

紅の色素

- (4)(5)(6) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 5, 32 - 33, 82 - 85, 86 (1929).
- (7)(8) C. Kuroda, J. Chem. Soc., 752 - 765, 765 - 767 (1930).
- (9)(10) 黒田チカ, 日化誌, 51, 237 - 255, 256 - 260 (1930).
- (11)(12) C. Kuroda, Sci. Papers I.P.C.R., 13, 59 - 82, 83 - 88 (1930).
- (15)(17) C. Kuroda, T. Matsukuma, ibid., 18, 51 - 60 (1932), 理研彙報, 11, 389 - 397 (1932).
- (16)(18) C. Kuroda, T. Nakamura, Sci. Papers I.P.C.R., 18, 61 - 76 (1932), 理研彙報, 11, 398 - 407 (1932).

紫根及び紅

- (13) 黒田チカ, 日本学術協会報告, 6, 335 - 341 (1930).

アントシアン類 青花

- (14)(22) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 7, 61 - 63 (1931).
- (28) C. Kuroda, M. Wada, ibid., 11, 189 - 191 (1935).
- (29) C. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 265 - 271 (1936).

黒豆

- (20)(23)(26) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 9, 17 - 18, 517 - 520 (1933), 11, 189 - 191 (1935).

茄子

- (21)(27) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 9, 51 - 52 (1933), 11, 235 - 237 (1935).

紫蘇

- (25) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 11, 28 - 31 (1935).

黒豆・茄子・紫蘇

- (30) C. Kuroda, M. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 272 - 287 (1936).

小豆

- (24) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 10, 472 - 474 (1934).

ナフトキノン関係の研究

- (34)(36)(38) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 15, 226 - 229 (1939), 18, 69 - 73 (1942), 20, 20 - 22 (1944).
- (43)(46) 黒田チカ, お茶の水女子大学自然科学報告, 1, 51 - 56, 2, 87 - 92 (1951).
- (45)(47)(49) J. Sci. Res. Inst., 45, 166 - 171 (1951), 46, 188 - 192 (1952), 47, 61 - 64 (1953).

ウニの棘の色素

- (35) C. Kuroda, H. Ohshima, Proc. Imp. Acad., 16, 214 - 217 (1940).

- (37) C. Kuroda, H. Iwakura, *ibid.*, 18, 74 - 77 (1942).
 (39) C. Kuroda, K. Koyasu, *ibid.*, 20, 23 - 25 (1944).
 (41)(44)(48)(50) ~ (56) C. Kuroda, M. Okajima, *Proc. Jpn. Acad.*, 26, 33 - 36 (1950), 27, 343 - 345 (1951), 29, 27 - 29 (1953) 30, 982 - 986 (1954), 31, 305 - 308 (1955), 34, 616 - 618 (1958), 36, 424 - 427 (1960), 38, 353 - 355 (1962), 40, 836 - 839 (1964).

玉葱の皮の色素

- (40) C. Kuroda, M. Umeda, *Proc. Jpn. Acad.*, 25, 229 - 231 (1949).
 (42) C. Kuroda, M. Umeda, *J. Sci. Res. Inst.*, 45, 17 - 22 (1951).

微量分析

- (19) 黒田チカ, 和田水, *日化誌*, 53, 133 - 149 (1932).

総説

- (57) 黒田チカ, 生物界におけるナフトキノ誘導体研究の今昔, *化学と工業*, 7, 461 - 471 (1954).
 (58) 黒田チカ, 岡嶋正枝, ウニ類の色素群, *実験化学講座*, 22, 219 - 231 (1958), 丸善.

(B) 黒田先生随筆リスト

- (59) 青酸カリの思ひ出, *科学知識*, 16, 108 (1936).
 (60) 英国留学の思出, *新女子教育第2集*, 17, (1949).
 (61) 池田菊苗先生の追憶, *池田菊苗博士追憶録* (1956).
 (62) お門ちがいの訪門, *数学教室*, No.37 (1957).
 (63) 化学の道に生きて, *婦人の友*, 3, 4月号 (1957).
 (64) 不思議にめぐりあった窒素化合物, *実験化学講座月報*, No.16 (1957).
 (65) モノクロル酢酸の思い出に微笑む, *大有機化学ニュース*, No.16 (1959).
 (66) 植物色素研究に親しんだ筋道, *日本薬剤師協会雑誌*, 11, 26 (1959).
 (67) 真島刊行博士米寿記念, (分担執筆) *化学の領域*, 15, 891 (1961).
 (68) おなじお釜のご飯, *化学と工業*, 14, 1158 (1961).
 (69) 日本分析化学会の10周年記念, *分析化学*, 11, 605 (1962).
 (70) 結晶美と純真美, *化学大辞典月報*, No.1 (1964).
 (71) ~ (73) 化学に親しむ悦びと感謝, ~, *化学教育*, 13, 168, 316, 461 (1965).
 (74)(75) 化学に親しむ悦びと感謝, ~, *化学教育*, 14, 82, 434 (1966).
 (76) 感謝, お茶の水女子大学図書館月報, 113, 1 (1965).
 (77) 半世紀前の東北大学をしのびて, *化学*, 22, 354 (1967).
 (78) 化学の道へ導いて下さった恩師のことども, *化学と工業*, 14, 1158 (1968).
 (79) 結晶と恩師, *科学朝日*, 28, 86 (1968).
 (80) セミマイクロ天秤の思い出, (出典不明)

(C) 参考文献

- (81) 黒田チカ女史, *科学知識*, 15, 706 (1935).
 (82) 香川ミチ子, 女性科学者の先駆・黒田チカ, *自然*, 24, 60 - 63 (1969).
 (83) 岡嶋正枝, 黒田チカ先生のこと, *ばれるが*, 304号 (1972).
 (84) 豊増幸子, 黒田チカ, *郷土史に輝く人びと*, 第10集, 79 (1978).

付記

本稿を草するにあたり, 数々の貴重な御助言を預いた本学名誉教授, 林太郎先生に感謝致します。
 (まえた こうこ・本学化学科教授)