

黒田チカ 年譜

西暦 (M: 明治, T: 大正, S: 昭和)

- 1884 (M.17) 3月24日、黒田平八、トクの三女として佐賀県佐賀郡松原町(現佐賀市松原) で誕生。7人兄弟姉妹の5番目。
- 1889 (M.22) 4月、勸興小学校尋常科入学 (学齢に達していない5歳の時。4年生のトシ姉について毎日小学校に通いそのまま入学)
- 1897 (M.30) 3月、尋常科4年、高等科4年の課程を卒業
- 4月より1年間私立佐賀実習女学校に通学。師範学校入学に年齢不足のため。
- 1898 (M.31) 4月、佐賀師範学校女子部に入学。
- 1901 (M.34) 3月、同校卒業。4月より1年間義務奉職として小学校教諭となる。
- 1902 (M.35) (18歳) 4月、東京の女子高等師範学校理科に入学。
- 1906 (M.39) 3月、女高師理科卒業。
- 4月、義務奉職として、新設の福井師範学校女子部に勤務。
- 1907 (M.40) 4月、女子高等師範学校の教官を養成する目的で設置された研究科への入学を女高師から勧められて帰学。第一回生の保井コノに続く理科の二回生に入学。理科の研究科生は1名で、指導教官は平田敏雄教授。越智キヨ、中田クラ(共に技芸科) の2名が研究科の同期生。
- 1909 (M.42) 3月、同研究科修了。
- 4月、東京女子高等師範学校助教授に就任。平田教授の講義実験の準備、生徒実験の指導などを担当。
- 1911 (M.44) 東北帝国大学理科大学創設。日本の帝国大学で、初めて高等学校以外の傍系と呼ばれた学校出身者にも受験資格を与える。
- 1913 (T.2) 東京帝大教授の長井長義が講師として女高師理科に出講。黒田はこの講義実験の準備を担当。
- (29歳) 東北帝国大学が、日本の帝国大学で初めて女子にも門戸開放。
長井長義の強い勧めがあって、東北帝大理科大学受験のため6月に仙台へ行く。
9月、東北帝国大学理科大学化学科入学、日本初の帝国大学女子学生3名中の1人となる。
化学科の11名の合格者中、黒田チカと丹下うめの2名が女子学生。
同年理科大学は全学年の生徒が揃い、開学式を盛大に挙行。
- 1915 (T.4) 3年次の卒業研究で有機化学を専攻、眞島利行教授の指導を受けることになる。
- 1916 (T.5) 1月より紫根の色素の構造研究に着手、天然色素研究の出発点となる。
- 7月、東北帝国大学化学科卒業。日本で初の女性理学士となる。卒業後も副手として紫根の色素構造の研究を続行。

- 1918 (T.7) 紫根の色素の構造を決定しシコニンと命名. 論文「紫根の色素につきて」を夏休みに書き上げ, 帰京.
(34歳) 9月, 東京女子高等師範学校教授に就任.
11月, 東京化学会で「紫根の色素について」の口頭発表. 同学会初の女性の研究発表である. 論文(Ku-1001) 紫根の色素について黒田の最初の研究論文を東京化学会誌に発表.
- 1921 (T.10) 4月, 文部省外国留学生として在外研究のため渡英. 日本郵船欧州航路の佐渡丸で横浜港を出帆. 約2カ月後にロンドンに到着.
オックスフォード大学でW. H.Perkin Jr. 教授のもとでフタロン酸誘導体の合成研究.
- 1922 (T.11) 論文(Ku-1002) 紫根の色素シコニンの構造について初めて外国雑誌に発表.
(Acta Phytochimica)
大正6年に東京駒込に設立された財団法人理化学研究所に, 主任研究員制度が施行され, 眞島教授も主任研究員の1人となる.
- 1923 (T.12) 6月, 2年間の留学を終え英国出発, 米国経由で8月に帰国.
郷里の佐賀で9月1日の関東大震災を知る. 東京女高師校舎焼失.
11月, 上京.
論文(Ku-1003) 英国でのPerkin教授との研究をJ. Chem. Soc. に発表.
- 1924 (T.13) 1月より理化学研究所嘱託となり, 新設の化学1号館の眞島研究室で紅花の色素の構造研究を開始. その後の研究活動は理研で行うことになる. 女高師理科の授業と生徒実験のために, 1日に何回も徒歩で往復する.
- 1926 (S.1) 12月, 理化学研究所研究員となる.
- 1929 (S.4) 論文(Ku-1004, 05, 06) 紅花の色素の構造決定の第1, 2, 3報を速報としてProc. Imp. Acad. に発表.
(45歳) 紅花の色素カーサミンの構造を決定. この研究により理学博士の学位を東北帝国大学より授与される. 学位論文「紅花の色素カーサミンの構造決定」.
東京女高師理科の先輩, 保井コノに次ぐ2番目の女性理学博士となる.
- 1930 (S.5) この頃より身近な植物, つゆくさの青い花汁, 茄子の皮, 黒豆の皮, 紫蘇の葉などの色素の研究を行う.
論文(Ku-1007, 08) 紅花の色素カーサミンの構造 第1報, 第2報をJ.Chem.Soc.に発表.
論文(Ku-1009, 10) 紅花の色素カーサミンの構造 第1報, 第2報を日化誌に発表.
論文(Ku-1011, 12) 紅花の色素カーサミンの構造 第1報, 第2報をSc. Pap. I. P. C. R. に発表.
総説(Ku-1013) 天然色素, シコニン及びカーサミンについて日本学術協会報告に発表.
- 1931 (S.6) 論文(Ku-1014) 青花の色素の構造研究をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1932 (S.7) 論文(Ku-1015, Ku-1016) カーサミンの構造に関連し, カルコン同族体の合成第1報, 第2報をSc. Pap. I. P. C. R. に発表.
論文(Ku-1017, 18) カルコン誘導体の合成研究第1報, 第2報を理研彙報に発表.
論文(Ku-1019) 簡単な微量分析について日化誌に発表.

- 1933 (S.8) 論文(Ku-1020) 黒豆の皮の色素第1報をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1021) 茄子の皮の色素についてProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1022) 青花の色素第2報をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1023) 黒豆の色素第2報をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1934 (S.9) 論文(Ku-1024) 小豆の色素の研究をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1935 (S.10) 論文(Ku-1025) 紫蘇の葉の色素の研究をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1026) 黒豆の皮の色素第3報をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1027) 茄子の皮の色素第2報をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1028) 青花の色素第3報をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1936 (S.11)
(52歳) 紅花の色素の構造研究に対して、日本化学会より第一回眞島賞を受賞.
論文(Ku-1029) 青花の色素の研究をまとめてBull. Chem. Soc. Jpn. に発表.
論文(Ku-1030) 黒豆の皮、茄子の皮、紫蘇の葉の色素の構造研究をまとめて、Bull. Chem. Soc. Jpn. に発表.
1935年に、紫根の色素に似たアルカンナの色素、アルカニンに光学活性をもつ構造がドイツで報告され、シコニンの構造の再検討を行う. その結果、先に報告したシコニンの構造を修正、論文(Ku-1031) をProc. Imp. Acad. に発表.
随筆「青酸加里の思ひ出」を科学知識に執筆.
- 1937 (S.12) 論文(Ku-1032) シコニンの構造の再検討をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1938 (S.13) 論文(Ku-1033) シコニンの構造の再検討第2報をSc. Pap. I. P. C. R. に発表.
シコニンの構造再検討終了.
- 1939 (S.14) シコニンの構造に関連して、ナフトキノ系色素(モウセンゴケ、結核菌のフチオコール、ナフトプルプリン等)の合成研究を始める.
論文(Ku-1034)ナフトキノ誘導体の合成をProc. Imp. Acad. に発表.
日本産ウニの刺の色素、スピノクロムの構造研究を始める.
- 1940 (S.15) 論文(Ku-1035)スピノクロム研究第1報をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1941 (S.16) 12月8日、日米開戦.
- 1942 (S.17) 論文(Ku-1036)ナフトキノ系色素研究をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1037)ウニの刺の色素の構造研究第2報をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1944 (S.19) 論文(Ku-1038)ナフトキノ誘導体の合成研究をProc. Imp. Acad. に発表.
論文(Ku-1039)ウニの刺の色素の研究をProc. Imp. Acad. に発表.
- 1945 (S.20) 8月15日、第二次世界大戦終わる.
- 1949 (S.24)
(65歳) 6月、戦後の学制改革により、お茶の水女子大学発足、同大学教授に就任.
玉葱の外皮の色素の研究を始める.

- 論文(Ku-1040) 玉葱の外皮の色素の構造研究第1報をProc. Japan Acad. に発表.
- 随筆「英國留学の思出」を新女子教育に執筆.
- 1950 (S.25) 論文(Ku-1041) ウニの刺の色素, スピノクロムの研究をProc. Japan Acad. に発表.
- 1951 (S.26) 論文(Ku-1042) 日本の玉葱の外皮にもケルセチンが含まれることを確認, J. S. R. I. に発表.
- 論文(Ku-1043) ナフトキノ系色素の研究を, お茶の水女子大学自然科学報告の第1巻に発表.
- 論文(Ku-1044) ナフトキノ誘導体の合成をProc. Japan Acad. に発表.
- 論文(Ku-1045) スピノクロムについての研究をJ. S. R. I. に発表.
- 論文(Ku-1046) ナフトキノ誘導体の研究をN. S. R. O. U. に発表.
- 1952 (S.27) 1月, 玉葱の外皮から得られるケルセチンが, 血圧降下作用を持つであろうとのヒントを正月休みに読んだ薬学雑誌の論文から得て, 早速着手.
- (68歳) 3月, お茶の水女子大学に停年制が施行されて退官, 名誉教授となる.
- 8月, 理化学研究所(1946年～1958年は科学研究所) に停年制が施行され嘱託となる.
- 12月, 玉葱の外皮からケルセチンの結晶100gを取り出すことに成功. これから錠剤が試製され, 血圧降下作用が試された. 1953年12月に特許を得, 実用化, 工業化に成功しケルチンCとして市販された.
- 論文(Ku-1047) ナフトキノ系色素の研究をJ. S. R. I. に発表.
- お茶の水女子大学非常勤講師として, 週一回の有機化学特別講義を担当. 1963年まで続ける.
- 1953 (S.28) 論文(Ku-1048) ウニの刺の色素の研究をProc. Japan Acad. に発表.
- 論文(Ku-1049) ナフトキノ系色素の研究をJ. S. R. I. に発表.
- 1954 (S.29) 論文(Ku-1050) ウニの刺の色素の研究発表. その後論文(Ku-1051～56) ウニの刺の色素, スピノクロムについて, 主に共同研究者, 岡嶋正枝により1955年から1967年にわたって, すべてProc. Japan Acad. に発表されている.
- ナフトキノ系色素に関する上記の研究「生物界におけるナフトキノ誘導体研究の今昔」を化学と工業に執筆. (Ku-1057)
- 1956 (S.31) 「池田菊苗先生の追憶」を池田菊苗博士追憶録に執筆.
- 1957 (S.32) 随筆「お門ちがいの訪問」を数学教室に執筆.
- 随筆「化学の道に生きて」を婦人の友に執筆.
- 随筆「不思議にめぐりあった窒素化合物」を実験化学講座月報に執筆
- 1958 (S.33) 「ウニ類の色素群」を実験化学講座に執筆. (Ku-1058)
- 1959 (S.34) 1月, 天然色素の有機化学的研究により, 紫綬褒章受賞.
- (75歳) 随筆「モノクロル酢酸の思い出に微笑む」を大有機化学ニュースに執筆.
- 随筆「植物色素研究に親しんだ筋道」を日本薬剤師協会雑誌に執筆.

- 1960 (S.35) 請われて、日本婦人科学者の会の名誉顧問となり、ひき続いて名誉会長となる。
「長井長義先生の御名を称へて」を長井長義伝、日本薬学会編に門下の1人として執筆
- 1961 (S.36) 理化学研究所客員となる。
「真島利行博士米寿記念」を 化学の領域に分担執筆。
随筆「おなじお釜のご飯」を化学と工業に執筆。
- 1962 (S.37) 随筆「日本分析化学会の10周年記念にあたり感想」を分析化学に執筆。
- 1964 (S.39) 随筆「結晶美と純真(心) 美」を化学大辞典月報に執筆。
- 1965 (S.40) 勳三等寶冠章受賞。
(81歳) 随筆「化学に親しむ喜びと感謝 I-III」を化学教育に執筆。
随筆「感謝」をお茶の水女子大学図書館月報に執筆。
- 1966 (S.41) 随筆「化学に親しむ喜びと感謝 IV-最終回」を化学教育に執筆。
4月、富士写真フイルム(株) で講演。
日本婦人科学者の会の例会には、12月の忘年会への出席が最後となる。
- 1967 (S.42) 随筆「半世紀前の東北大学時代をしのびて」を化学に執筆。
1月頃から体調を崩し、8月には日本医大病院に入院。9月、養子黒田吉男が副院長を勤める福岡市の九電病院に日航機で転院。
- 1968 (S.43) 随筆「化学の道へ導いて下さった恩師のことども」が化学と工業に掲載される。
随筆「結晶と恩師」が科学朝日5月号に掲載される。これは前年から執筆依頼を受けていた原稿に、病床で1月頃に加筆されたものである。
(84歳) 7月頃から食欲低下、9月頃から次第に衰弱し、11月8日午後1時少し前に逝去。従三位に叙せられる。

Chika Kuroda's Life History

- 1884 Born on March 24 in Saga, as a Heihachi Kuroda's third daughter.
- 1901 After finishing Saga normal school for women, became a primary school teacher.
- 1902 In April, admitted to Tokyo Women's Higher Normal School, Department of Science.
- 1906 In March, graduated from Tokyo Women's Higher Normal School, Department of Science. In April, became a teacher at Hukui normal school for women.
- 1907 In April, admitted to Tokyo Women's Higher Normal School, the Graduate course.
- 1909 In March, graduated from Tokyo Women's Higher Normal School, Graduate course. In April, became an assistant professor at Tokyo Women's Higher Normal School.
- 1913 In September, admitted to the Tohoku Imperial University College of Science, Department of Chemistry, one of Japan's first female university students.
- 1916 In January, under Professor Riko Majima, began to study the constitution of pigment obtained from Murasaki. In July, became the first Japanese woman to receive a bachelor's degree of science from Tohoku Imperial University. Became a vice assistant there.
- 1918 In September, became a professor at Tokyo Women's Higher Normal School.
In November, orally presented the constitution of Shikonin in the meeting of the Chemical Society of Tokyo.
- 1921 In March, visited England at the expense of Japanese. Under Professor W. H. Perkin Jr., did research in derivatives of Phthalonic Acid at the University of Oxford.
- 1923 In August, came back to Japan.
- 1924 Became a researcher at the Institute of Physical and Chemical Research, and continued her research at Majima laboratory. Newly studied the constitution of Carthamin, pigment from safflower.
- 1929 Granted Doctor of Science from Tohoku Imperial University for her research on the constitution of Carthamin.
- 1936 Awarded the Majima Prize of the Japan Chemical Society.
- 1938 Reexamined the constitution of Shikonin, and did research in the dervatives of Naphthoquinone.
- 1939 Did research in Spinochrom, the pigments from spins of Sea-urchins, with Masae Okajima (--1964).
- 1949 In June, became a professor at Ochanomizu University (formerly Tokyo Women's Higher Normal School).

-
- 1952 In March, resigned from Ochanomizu University and became an Emeritus professor. In December, succeeded in extracting the crystal of quercetin from the outer skins of onion bulbs, and found quercetin to be a hypotensive drug.
- 1959 Awarded the Medal with Purple Ribbon (紫綬褒章 : SHIJU-HOSYO) of Japan.
- 1960 Installed as the honorary president of the Society of Japanese women scientists.
- 1965 Awarded the Order of the Precious Crown, Gold Rays with Neck Ribbon.
(勲三等寶冠賞 : KUNSANTO HOUKANSYO)
- 1968 Passed away on November 8.
Posthumously conferred JYU-SANMI (従三位)

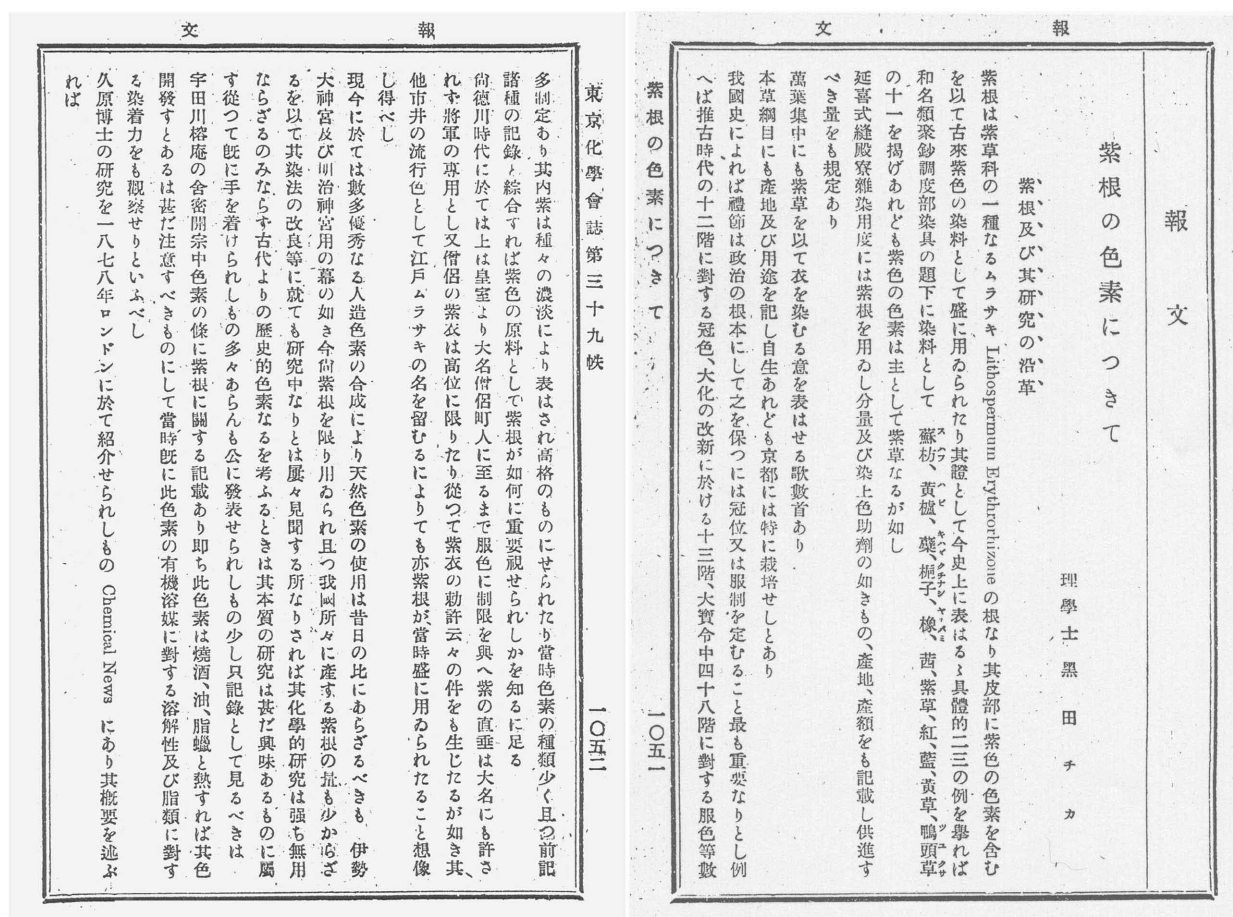
黒田チ力研究業績

黒田チカの天然色素に関する研究は、紫根、紅花、青花、茄子、黒豆、紫蘇、小豆、ウニの棘について行われた。その他ナフトキノン誘導体の研究、玉葱外皮からケルセチンを抽出し、血圧降下剤ケルチンCとしての実用化をあげることができる。

紫根の色素

東北帝大3年次に学生各自が専攻を決めるにあたり、黒田は有機化学講座の眞島教授の指導を受けることにした。研究題目の希望を聞かれ、天然色素の構造研究をしたいと述べた。教授はすぐ「紫根という昔から紫色染料として使われていた色素があるが、純粋な結晶として単離されていない。丁度、研究を依頼された材料があるから、まず私がやってみて結晶になったらテーマにしよう」といわれた。1週間もたたぬうちに結晶ができたから見にくるようにとのことであつた。黒田は1916年1月から研究を始めたがなかなか進まず、卒業後更に2年間副手として研究を続け、漸くシコニンと命名した色素の構造を明らかにし論文を書きあげた。1918年、最初の論文(Ku-1001)が東京化学会誌に掲載された。

関連論文 Ku-1001) 黒田チカ, 東京化学会誌, 39, 1051-1115 (1918)
Ku-1002) R. Majima, C. Kuroda, Acta Phitochimca, 1, 43-65 (1922)

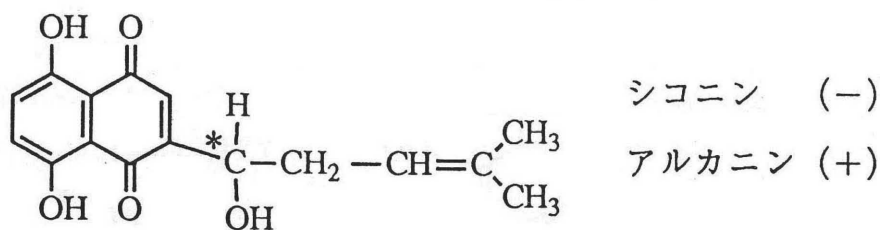
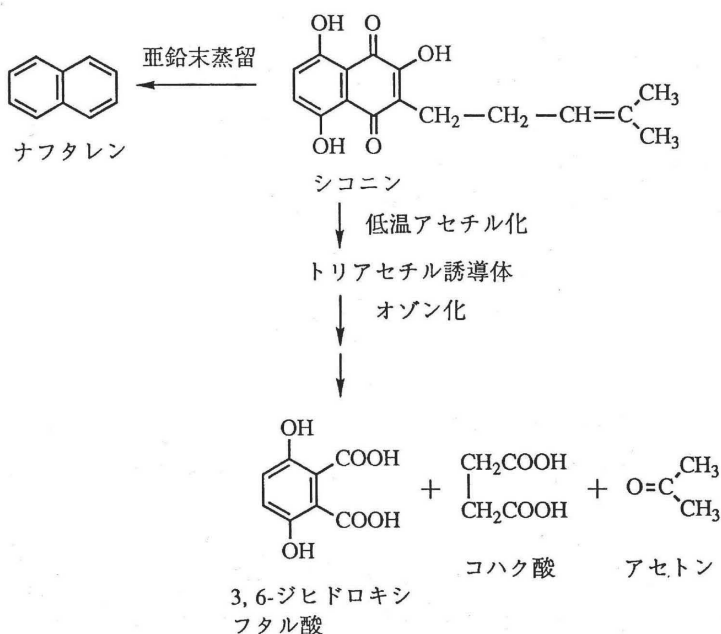


Ku-1001 紫根の色素につきて, 東京化学会誌, 39, 1051-1115 (1918)

17年後の再検討

1923年8月、英国留学より帰国後、理化学研究所で紅花を始め種々の植物色素の研究を続けていたが、1935年ドイツの有機化学者 H. Brockmann が R. Kuhn の指導の下でアルカナという日本の紫によく似た植物の根に含まれる色素アルカニンの化学構造を決定した。シコニンと比較した結果アルカニンとシコニンが光学異性体であることを発表した。黒田が先に東北帝大でシコニンの研究をした当時は、物理的測定装

置は全く未開発で、融点、結晶形、色、旋光度以外は主として化学反応にたよっていた。その上シコニンのように色の濃い物質の旋光度は測定できなかった。黒田は再検討にあたり新設の大阪帝大の初代理学部長眞島教授に依頼し、最新の旋光計を用いて測定した。その結果、シコニンが光学活性分子であることを確かめ、構造の修正を行った。シコニンは左旋性、アルカニンは右旋性であることは興味深い。



シコニン、アルカニンの構造式

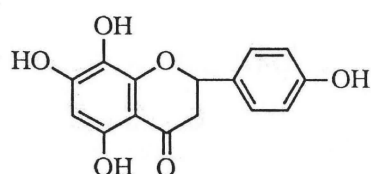
関連論文 Ku-1031), 1032) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 12, 239-241 (1936), 13, 158-160 (1937)
Ku-1033) C. Kuroda, M. Wada, Sc. Pap. I.P.C.R., 34, 1740-1761 (1938)

紅花の色素

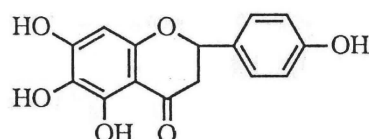
1923 年 8 月、黒田は 2 年間の英国留学より帰国し、佐賀に帰省した。同年 9 月 1 日に関東大震災がおこり東京女高師の校舎は全滅、その後授業はバラックの校舎で行われた。黒田は 11 月、東京に戻ったが研究は不可能であった。幸い理化学研究所の眞島研究室嘱託として研究することが許され、紅花の赤い色素カーサミンの構造研究を始めた。この華やかな色素は、古くからヨーロッパで研究が行われており、1910 年には亀高德平が、英国の A. G. Perkin との研究で結晶化に成功し、仮の分子式を提出していたが、その後の進展はなかった。黒田はこの紅花の色素の結晶化にも苦労したが、亀高の方法では純粋にならないことがわ



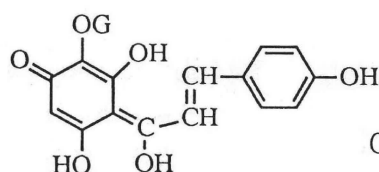
かり、いろいろの方法を試み、グルコース 1 分子を含む配糖体であることを初めて明らかにした。5 年にわたる研究の結果 1929 年ついにカーサミンの構造を明らかにすることができた。



カーサミジン
mp 218 °C



イソカーサミジン
mp 240 °C



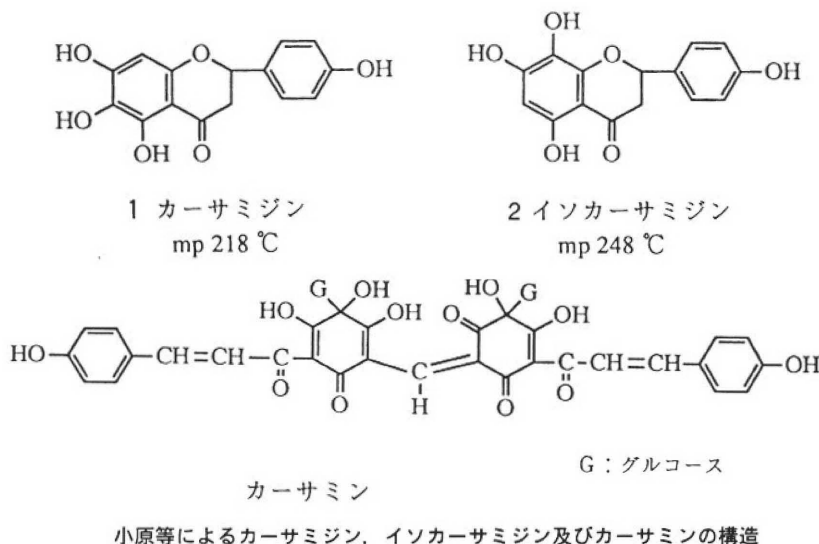
G : グルコース

カーサミン

黒田によるカーサミジン、イソカーサミジン及びカーサミンの構造

関連論文

- Ku-1004), 1005), 1006) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 5, 32-33, 82-85, 86 (1929)
 Ku-1007), 1008) C. Kuroda, J. Chem. Soc., 752-765, 765-767 (1930)
 Ku-1009), 1010) 黒田チカ, 日本化学会誌, 51, 237-255, 256-260 (1930)
 Ku-1011), 1012) C. Kuroda, Sc. Pap. I. P. C. R., 13, 59-82, 83-88 (1930)
 Ku-1013) 黒田チカ, 日本学術協会報告 6, 335-341 (1930)
 Ku-1015), 1017) C. Kuroda, T. Matsukuma, Sc. Pap. I. P. C. R., 18, 51-60 (1932), 理研彙報 11, 389-397 (1932)
 Ku-1016), 1018) C. Kuroda, T. Nakamura, Sc. Pap. I. P. C. R., 18, 61-76 (1932), 理研彙報 11, 398-407 (1932)



黒田の没後, 1978 年に山形大学の小原平八郎は, 核磁気共鳴, 質量分析等の装置を用いてカーサミジン, イソカーサミジン, 及びカーサミンの構造についての再検討を行い, 黒田の提出した構造式を訂正した。

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

752 KURODA: THE CONSTITUTION OF CARTHAMIN. PART I.

CII.—The Constitution of Carthamin. Part I.

By (Miss) CHIKA KURODA.

CARTHAMIN, the red colouring matter of safflower, was formerly an important dye, and although the demand for it has declined considerably since the advent of artificial colouring matters, the safflower is still cultivated on a large scale, especially in India and China. Notwithstanding its high cost, carthamin is much appreciated in Japan for certain purposes: it is believed to have remarkable medicinal properties.

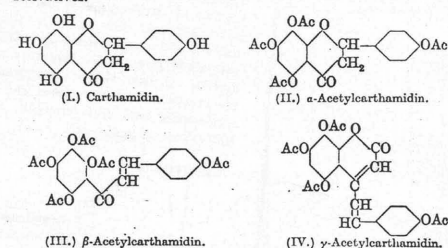
Malin (*Annalen*, 1840, 36, 117), Preiser (*J. pr. Chem.*, 1844, 32, 142), Schlieper (*Annalen*, 1846, 58, 357), Radcliffe (*J. Soc. Dyers and Col.*, 1897, 13, 158), and Kametaka (*J. Chem. Soc. Tokyo*, 1906, 27, 1202) investigated carthamin, but Kametaka and Perkin (*J.*, 1910, 97, 1415) were the first to isolate it in a pure crystalline condition. Both Preiser and Radcliffe, the latter using methyl alcohol as solvent, claimed to have isolated carthamin in a crystalline form; their descriptions, however, are somewhat contradictory. Kametaka and Perkin found methyl alcohol unsatisfactory as a solvent and obtained crystalline carthamin by using pyridine: they gave it the provisional formula $C_{22}H_{24}O_{12}$ and obtained *p*-hydroxybenzoic acid (this was first isolated by Malin), *p*-coumaric acid, *p*-hydroxybenzaldehyde, and picric acid from it by various means, but were unable to prepare crystalline derivatives by methylation, benzylation, or acetylation; carthamin, however, gave crystalline additive compounds with aniline and with β -naphthylamine.

The author began an investigation of carthamin in 1924, but owing to the outbreak of civil war in China the supply of the raw material failed. During the last two years, supplies have again been available, and the author is also deeply indebted to Dr. Kametaka, who provided her with material collected in China by Dr. Momoji Yamazaki.

The initial substance used in the present work was a paste (sold as carthamin paste) prepared from the raw material by the traditional method of Japanese manufacturers. The paste was submitted to filtration, and the residue quickly dried on porous tile. The product, when crystallised, with great loss, from pure pyridine by a modification of Kametaka and Perkin's method (*loc. cit.*), gave carthamin, although not in a pure condition. When, however, the dried product was digested with cold dilute hydrochloric acid and again dried, it was converted into a crystalline substance which could be recrystallised from dilute methyl alcohol in good yield,

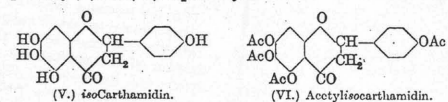
756 KURODA: THE CONSTITUTION OF CARTHAMIN. PART I.

naringin and other similar substances were shown to be hydroxy-flavanones. Hence it follows that carthamin also belongs to this class of substance. The colour reaction (2) is also given by *iso*-carthamin, α -acetylcarthamin, and acetylcarthamin, but not by β - and γ -acetylcarthamin. β -Acetylcarthamin is a penta-acetyl derivative and α -acetylcarthamin and acetylcarthamin are tetra-acetyl derivatives. The analytical results are in complete accord with the following formulations of carthamin and its acetyl derivatives.



When rubbed with alkali [colour reaction (4) above], *isocar*thamin behaves like pyrogallol in that both turn brown without previously becoming indigo-blue; 1:2:3:5-tetrahydroxybenzene behaves like carthamin; and pyrocatechol becomes indigo-blue, the colour being fairly persistent.

The structures of *isocar*thamin and acetyl*isocar*thamin are probably (V) and (VI) respectively.



The constitutional change from a flavanone (I, II, V, VI) into a chalcone (III) or into a coumarin derivative (IV) which accompanies the acetylation finds support in the analogies furnished by naringenin (Asahina, Shinoda, and Inubuse, *loc. cit.*) for the former change and by phloretin and maclurin (*Ber.*, 1895, 28, 1393) for the latter change. Moreover, the absorption spectrum of β -acetylcarthamin (III) resembles that of chalcone (phenyl styryl ketone)

Ku-1007 The Constitution of Carthamin. Part I. J. Chem. Soc., 752-765 (1930)

青花，黒豆，茄子，紫蘇，小豆の色素

紅の次に研究の対象に選んだのは青花の色素であった。つゆ草の青い花汁は紙に吸わせて青花紙として売られ友禅染，絞り染等の下絵を描くのにわが国で古くから用いられていたものである。また，この研究と並行して茄子の実の皮の色素，続いて黒豆の皮の色素，ちりめん紫蘇の葉の色素など身近な植物の色素について和田水の協力で研究した。いずれの色素も結晶として取り出し，アントシアン系である構造を明らかにした。これらは 1931 年から 1936 年にかけて報告された。

関連論文

青花

Ku-1014), 1022) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 7, 61-63 (1931), 9, 94-96 (1933)

Ku-1028) C. Kuroda, M.Wada, Proc. Imp. Acad., 11, 238-239 (1935)

Ku-1029) C. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 265-271 (1936)

黒豆

Ku-1020), 1023), 1026) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 9, 17-18, 517-520 (1933), 11, 189-, 191 (1935)

茄子

Ku-1021), 1027) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 9, 51-52 (1933), 11, 235-237 (1935)

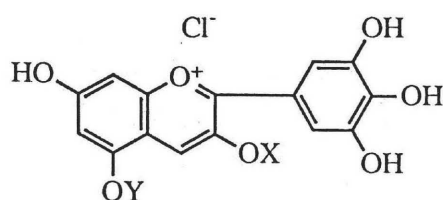
紫蘇

Ku-1025) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 11, 28-31 (1935)

小豆

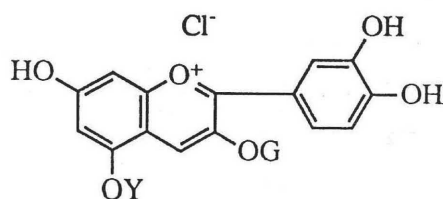
Ku-1024) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 10, 472-474 (1934)

Ku-1030) C. Kuroda, M. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 272-287 (1936)



アオブニン：X, Y=グルコース
(*p*-クマリン酸と結合している)

ナスニン：X=ビオース, Y=H
(*p*-クマリン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：Y=H
シソニンA：Y=グルコース
シソニンB：シソニンA + H₂O
+ *p*-クマリン酸

ナフトキノン誘導体

紫根の色素シコニンの構造の再検討を 1935 年に行ったが、シコニンがナフトキノン骨格をもっていることから、生物界におけるナフトキノン誘導体の研究が始められた。

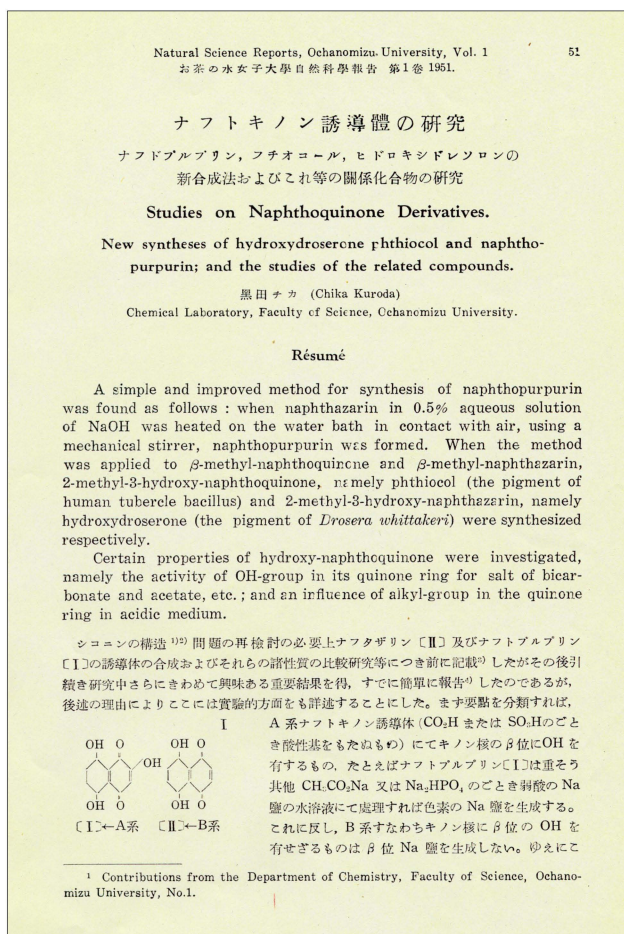
関連論文

Ku-1034), 1036), 1038) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 15, 226-229 (1939), 18, 69-73 (1942), 20, 20-22 (1944)

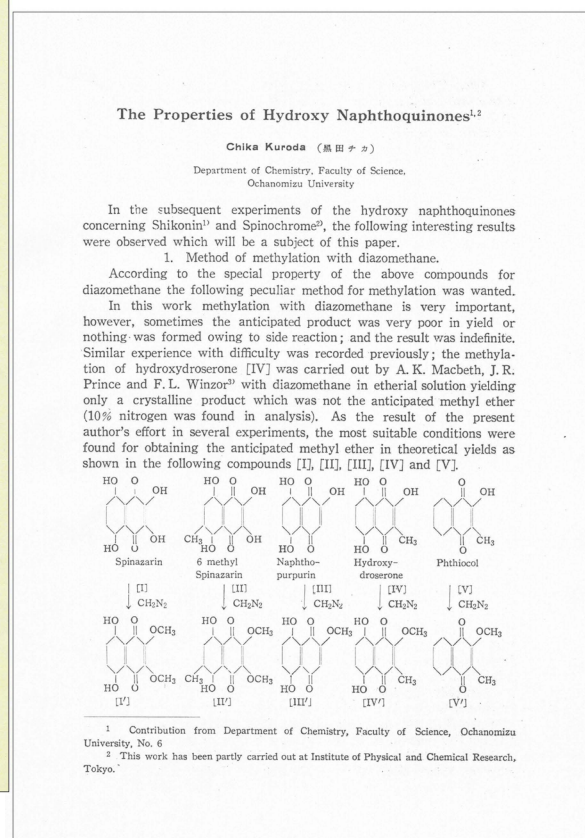
Ku-1043), 1046) 黒田チカ, お茶の水女子大学自然科学報告, 1, 51-56, 2, 87-92 (1951)

Ku-1045), 1047), 1049) C. Kuroda, J. S. R. I., 45, 166-171 (1951), 46, 188-192 (1952), 47, 61-64 (1953)

総説 Ku-1057 黒田チカ, 生物界におけるナフトキノン誘導体研究の今昔, 化学と工業, 7, 461-471 (1954)



Ku-1043 ナフトキノン誘導体の研究 ナフトブルプリン, フチオコール, ヒドロキシドレソロンの新合成法およびこれ等の関係化合物の研究, お茶の水女子大学自然科学報告, 1, 51-56 (1951)



Ku-1046 The Properties of Hydroxy Naphthoquinones. Natural Science Report of Ochanomizu University, Vol. 2, 87-92 (1951)

ウニの棘の色素

ウニの棘の色素の研究は1939年から始められた。同年ドイツの R. Kuhn が地中海に産するウニの紫色卵に含まれる色素の構造を決定して発表した。黒田は日本産ウニの紫色卵の色素の研究を目指したが、目的にかなうものは棲息していないことがわかった。そこで黒田はかわりにウニの棘の色素の研究を思いつき、アカウニ、ムラサキウニ、バフンウニ、パイプウニの棘について行なった。



Ku-5003

- 関連論文**
- Ku-1035) C. Kuroda, H. Ohshima, Proc. Imp. Acad., 16, 214-217 (1940)
- Ku-1037) C. Kuroda, H. Iwakura, Proc. Imp. Acad., 18, 74-77 (1942)
- Ku-1039) C. Kuroda, K. Koyasu, Proc. Imp. Acad., 20, 23-25 (1944)
- Ku-1041), 1044), 1048), 1050 ~ 1056) C. Kuroda, M. Okajima, Proc. Japan. 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), 43, 41-44 (1967)
- 総説 Ku-1057 黒田チカ, 岡嶋正枝, ウニ類の色素群, 実験化学講座, 丸善, 22, 219-231 (1958)

玉葱の皮からケルチンCの創製

物資が不足した昭和18年頃、自由学園の3人の生徒が玉葱の皮を使って染色をする理由を黒田に尋ねてきた。これが契機となって黒田は玉葱外皮の成分についての研究を始めた。欧州では古くから玉葱外皮による染色が知られており、A. G. Perkinによりケルセチンが1.3%程度含まれていることが1896年に報告されていた。黒田は日本の玉葱外皮にもケルセチンの存在を確認した。1951年、薬学雑誌の11月号に掲載されたルチン類似体の薬理作用についての報告からヒントを得、ケルセチンにも血圧降下作用があるであろうと直感した。直ちに実用化を目指しケルセチンの抽出を始めたが、玉葱外皮を多量に集めることは大変であった。1953年12月に特許を得、「ケルチンC」として市販されることとなった。

高血圧患者に光明を齎した
黒田チカ理博の大発見
玉ねぎ外皮からケルセチン剤

黒田チカ理博

ケルセチンの優れた血管弛緩作用は既に薬理学者の定説ですが、特にルチンを用いて効果の得られなかった患者に際しては、玉ねぎ外皮という新しい薬材が報告されてから、世界の注目を引くに至りました。偶々黒田チカ理博が玉ねぎ外皮の中からケルセチン成分のルチン類似体（毎日・日経・中日等の報道となり、NHK・KBS等もニュースとして全国に放送し、米国・カナダの医師等も米国大薬局・UP社等からも問い合わせが来て一次センセーションを起しております。

黒田チカ理博特許・玉ねぎ外皮中のケルセチン創製

「ケルチンC」は………
玉ねぎ外皮中の「ケルセチン」を主成分とした新しい高血圧の予防・治療剤で、この新しい物質は、米国デラウェア大学・東大の北本博士其の他多数の權威ある臨床実験の報告で立証されて居る通り、効果の速捷さ、副作用の無さ、長期服用しても副作用・悪性・習慣性が全くないという点で、従って頑固な症状には量を増し長く用いて効果を上げた臨床例が多くあるのです。

適 応 症
◆ 本態性高血圧・動脈硬化・脳血管及びこれら血圧異常状態に伴う諸症状の予防及び治療
◆ 脳出血・脳梗塞・鼻血・眼底病・腰痛・痔出血の予防及び治療

用 量 用 法
大人1日4錠（朝・昼・夕・夜各1錠）を内服する。1日2錠、1日4錠（朝・昼・夕・夜各1錠）を内服する場合、又上記の用量を二週間以上続けても効果のない人、標準より体重の多い人（100kg以上）は1日10錠（朝・昼・夕・夜各2錠）はそれ以上に増量して差支なく、より強い効果を得ることが出来る。

製 造 販 売 元
ダブヘルス・ビタヘルモン
24錠入ビン・30錠入ビン
日 米 薬 品 株 式 有 限 公 司
東京都中央区銀座2ノ5

薬名 240錠（1ヶ月分） 7700円
粉 末 30g（2ヶ月分） 4000円
30g 7700円
30g（3ヶ月分） 3,300円

Ku-3019

- 関連論文**
- Ku-1040) C. Kuroda, M. Umeda, Proc. Japan. Acad., 25, 229-231 (1949)
- Ku-1042) C. Kuroda, M. Umeda, J. S. R. I., 45, 17-22 (1951)

(前田 侯子 記)

