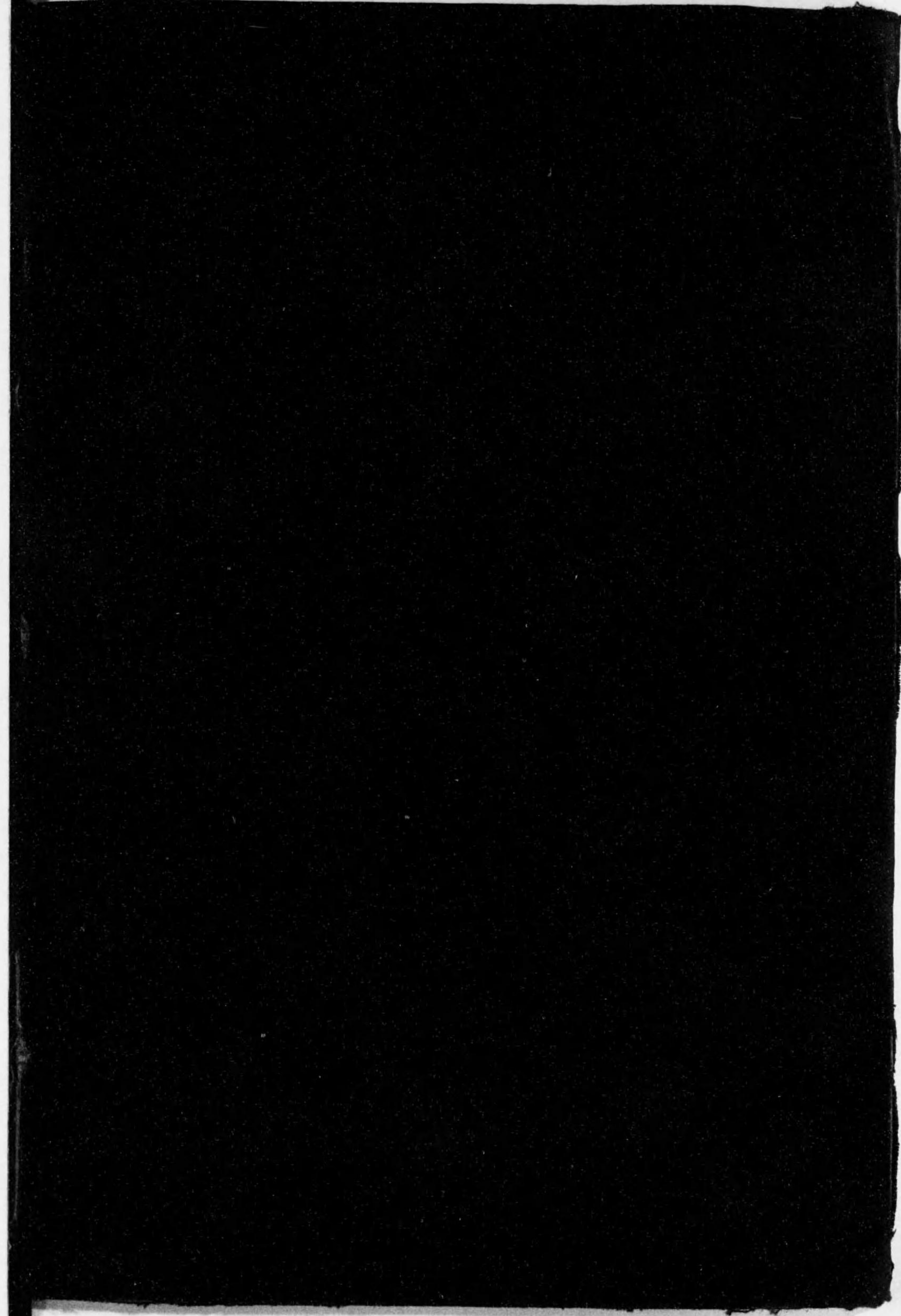




始



47
574

生化学提要



1927

柿内三郎著



47-296

47-574 /

第二版序

本書は其初版を發兌してより未だ一年有半に過ぎずと雖其間東西學者の斯學に關する有益なる業績を發表したるもの少なからず。從て今回の改版は書中全般に亘りて新を取り舊を捨てたる者多く紙數も亦百數十頁を増加するの止むなきに至れり。然りと雖是れ固より忽卒の業にして事の意に満たざる者も亦多々あり。將に他日を待ちて更に大に之を改訂増補せんことを。

柿内三郎識

昭和二年五月於東京

凡 例

1. 本書中數量を表はす文字は概ね泰西の範によれり、即重量を表はすには g, kg を用ゐ、長さを示すには m., dm., cm., mm. を以てし、容積を表はすには l, cm.³, mm³ 等を使用したり。
2. 異國人の名稱は悉く異國語を以て之を表はしたり。
3. 化合物の名稱の内邦語の存するものは邦語を用ゐて之を表はし、邦語の存せざるものは羅馬字を以て之を示したり。英、獨、佛諸國語に依りて發音若くは語尾の少しく異なるものは發音の可良にして且つ文字の簡易なるものに從へり、例へば Kreatinin (英の Creatinine に從はず)、Ether (獨の Äther に從はず) 等の如し。即ち本書載する所の歐字語は英語にあらず獨語にあらず佛語にあらず日本化したる新來語と看做されたり。讀者若し本書を繙き Energi なる語を見て驚き給ふことなくば幸ひなり。
4. 本書中新たに採用せる熟語少なからず、次にその主なるものを一括して掲出しこれに相當する歐語を附記す。若し讀者にして更に妥當なる熟語を教示せらるることあらば眞に著者の幸なり。但掲出の熟語中十數年來著者の使用し既に諸學者の賛同採用せられたるもの少なからず又從來學者の使用せしものなきを保せず。

初字の割數に從て排列す

3

土 滴	Erdalkali
上皮小體	Epithelkörperchen

4

水 解	Hydrolyse
五 炭 糖	Pentose
六 炭 糖	Hexose
六 炭 鹽 基	Hexonbase
支 柱 質	Gerüstsubstanz
分 散 體	Dispersoid
分 散 相	Disperse Phase
分 散 媒	Dispersionsmittel
分 泌 素	Sekretin
分 泌 前 素	Prosekretin
內 漿	Endosoma
介 劑	Medium
不 感 性	Refraktär

5

正 -	Ortho-
可 逆 反 應	Reversible Reaktion
失 水 物	Anhydrid
失 水 醋 酸	Essigsäureanhydrid
平 衡 恒 數	Gleichgewichtskonstant
汁 巴	Syrup
代 謝	Umsatz
半 植 物 纖 維 素	Hemizellulose
甲 狀 球 素	Thyreoglobulin

6

共 極	Synapsis
自 家 分 解	Autolyse

多旋性	Mehrdrehung
出動	Mobilisation
同班の	homolog
色素蛋白體	Chromoproteide
行作物質代謝	Arbeitsstoffwechsel
存養機能	Vegetative Funktion

7

低張	hypotonisch
收熱反應	Endotherme Reaktion
利用率	Ausnutzungsquotient
角素	Keratin
卵類粘體	Ovomukoid
軟骨糖蛋白體	Chondroglykoproteide

8

沈澱域	Fällungsgrenze
乳化體	Emulsoid
乳化態	Emulsion
物質代謝	Stoffwechsel
抱合性-	Gepaarte-
性器	Geschlechtsorgan
性徵	Geschlechtscharakter
附著簇	Haptophore Gruppe
毒性簇	Toxophore Gruppe
招瘕體	Paralysator

9

活性	Aktivität
活躍性	Aktuell
活躍機能	Animalische Funktion
要因	Faktor
保持物質代謝	Erhaltungsstoffwechsel
保護膠質	Schützkolloid

副-	Meta-
廻轉沈澱器	Zentrifüge
持滿性	Potentiell
持閾質	Threshold Substance
協合	Association

10

配合簇	Prothetische Gruppe
能機	Moment
准-	Para-
核素	Nuklein
核蛋白體	Nukleoproteide
浮游體	Suspensoid
海綿素	Spongin

11

高張	hypertonisch
過養	Überernährung
蛇毒	Kobragift
粘素	Muzin
粘液酸	Schleimsäure
基質	Substrat
異環性體	heterozyklische Verbindung
陰電極	Kathode
動的	dynamisch
脫落現象	Ausfallserscheinung
組梓	Gerüstwerk

12

等張	Isotonisch
等力量	Isodynamische Grösse
補體誘致	Komplementablenkung
散熱反應	exotherme Reaktion
腎間體	Interrenalkörper

腎上體	Suprarenalkörper
✓ 晶質性溶液	Kristalloide Lösung
蒟蒻糖	Mannose
蒟蒻酸	Mannonsäure
植物纖維素	Zellulose
陽電極	Anode
順程	Prozess
13	
腸活素	Enterokinase
解糖酵素	Glykolytisches Ferment
解縮	Depolymerization
塊球	Thrombozyten
塊酵素	Thrombin
✓ 塊活素	Thrombokinase
勢力代謝	Energiewechsel
蓄積質代謝	Depotstoffwechsel
✓ 聚合體	Aggregat
14	
鹼	Alkali
鹼性	Alkalisch
✓ 鹼性症	Alkalose
輕稠	düninflüssig
寡旋性	Minderdrehung
✓ 複合體	Polymerid
酵素原	Zymogen
酸性症	Acidose
酸化原	Oxygenase
✓ 滲透壓	Osmotischer Druck
蝎毒	Skorpionsgift
慣毒性	Giftgewöhnung
構材	Baustein

隨伴質	Begleitstoffe
15	
賦活體	Aktivator
✓ 膠質	Kolloide
膠化	Gelatinierung
膠化體	Gallert
膠原	Kollagen
糊精	Dextrin
彈力素	Elastin
誘出	Elution
醋解	Acetolyse
調材	Präparat
調節作用	Koordination
漿質剝離	Plasmolyse
衝擊症	Shock
16	
✓ 機序	Mechanismus
輸血法	Durchblutungsmethode
糖刺傷	Zuckerstich
✓ 糖原	Glykogen
糖蛋白體	Glykoproteide
糖酸	Zuckersäure
膨化	Quellung
膨化能	Quellbarkeit
避腸的	Parenteral
雙性-Ion	Zwitterion
17	
黏素	Gluten—Kleberstoff
✓ 縮合生產物	Kondensationsprodukt
✓ 磷脂質	Phospholipin, Phosphatide
磷蛋白體	Phosphoproteid

虧恒性	Labilität
18—23	
覺醒素	Hormon
礎質	Stroma
✓ 轉化糖	Invertzucker
✓ 類脂體	Lipoid
類粘體	Mukoid
✓ 類滲體	Alkaloid
類澱粉體	Amyloid
✓ 瀰散	Diffusion
✓ 觸媒體	Katalysator
✓ 纖維素原	Fibrinogen
5. 讀者先づ正誤表により本文を訂正せられたし	

生化學提要目次

緒 論

第一編 糖 質

第一章 糖質の定義及其の 種類.....3	第六章 四糖類.....47
第二章 一糖類.....4	第七章 多糖類.....48 ✓
第一節 一糖類の一般性狀.....5	第一節 澱粉類.....48
第二節 一糖類の化學的合成.....24	第二節 Gom 類.....56
第三章 一糖類各論.....26	第三節 植物纖維類.....48
第一節 六炭糖類.....26	第八章 糖の誘導體.....63
第二節 五炭糖類.....32	第九章 植物體內に於ける 糖質の合成.....67
第三節 Methylpentose.....35	第一節 原料.....68
第四章 二糖類.....37	第二節 溫度.....70
第一節 非還元性二糖類.....39	第三節 照明.....70
第二節 還元性二糖類.....40	第四節 内因.....72
第五章 三糖類.....45	第五節 糖合成の假説

第二編 脂 類

第一章 單純脂質.....77	第四節 Sterinester.....101
第一節 單純脂質を構成する脂酸77	第五節 蠟.....102
第二節 單純脂質を構成する Alcohol.....81	第二章 複合脂質.....105
第三節 脂肪.....88	第一節 磷脂質.....105
	第二節 糖脂質.....110

第三編 蛋白質總説

第一章 Amino-酸116	及び構造152
第一節 Amino-酸の通性119	第一節 Fischer の Ester-法152
第二節 Amino-酸各論123	第二節 蛋白質内空素の分布154
第二章 Polypeptid 137	第三節 蛋白質内 Amino-酸結 合状態155
第一節 Amino-酸の結合137	第三章 蛋白質の性状157
第二節 Polypeptid の性状142	第四章 色彩反応159
第三節 Proteose 及 Pepton144	第五章 沈澱反応162
第四節 Polypeptid の分離147	第六章 蛋白質の生成164
第五節 Polypeptid の構造148	
第三章 蛋白質の分析, 特徴	

第四編 蛋白質分類

第一章 單純蛋白質170	第七節 硬蛋白質188
第一節 Albumin170	第二章 複合蛋白質193
第二節 Globulin173	第一節 核蛋白體193
第三節 Prolamin180	第二節 糖蛋白體209
第四節 Glutelin181	第三節 色素蛋白體216
第五節 Histon182	第四節 磷蛋白體226
第六節 Protamin184	

第五編 溶液論

第一章 滲透壓233	第四節 鹽類の水解256
第二章 Van't Hoff の溶液論235	第五節 兩性電解質260
第三章 滲透壓の間接測定 法237	第六節 等電點263
第四章 Ion-説240	第七節 電解質の溶解積268
第五章 電離度244	第八章 濃淡電池269
第六章 可逆反應248	第九章 酸性度及び滴性度274
第七章 電解質の平衡状態252	第一節 活躍性反應及び持満性 反應274
第一節 Ostwald の稀釋法則252	第二節 緩衝劑276
第二節 酸及び滴の強さ254	第三節 活躍性酸度の測定278
第三節 多鹽基性酸の電離255	

第六編 膠質

第一章 膠質性溶液の性状289	第三章 膠化及び膨化316
第一節 可逆性及び不可逆性凝 固304	第一節 膠化316
第二節 凝固を惹起すべき要因305	第二節 膨化318
第三節 蛋白質の變性312	第四章 膠質性溶液の範圍 及び分類323
第四節 保護膠質315	第一節 膠質性溶液の範圍323
	第二節 膠質性溶液の分類324

第七編 酵素

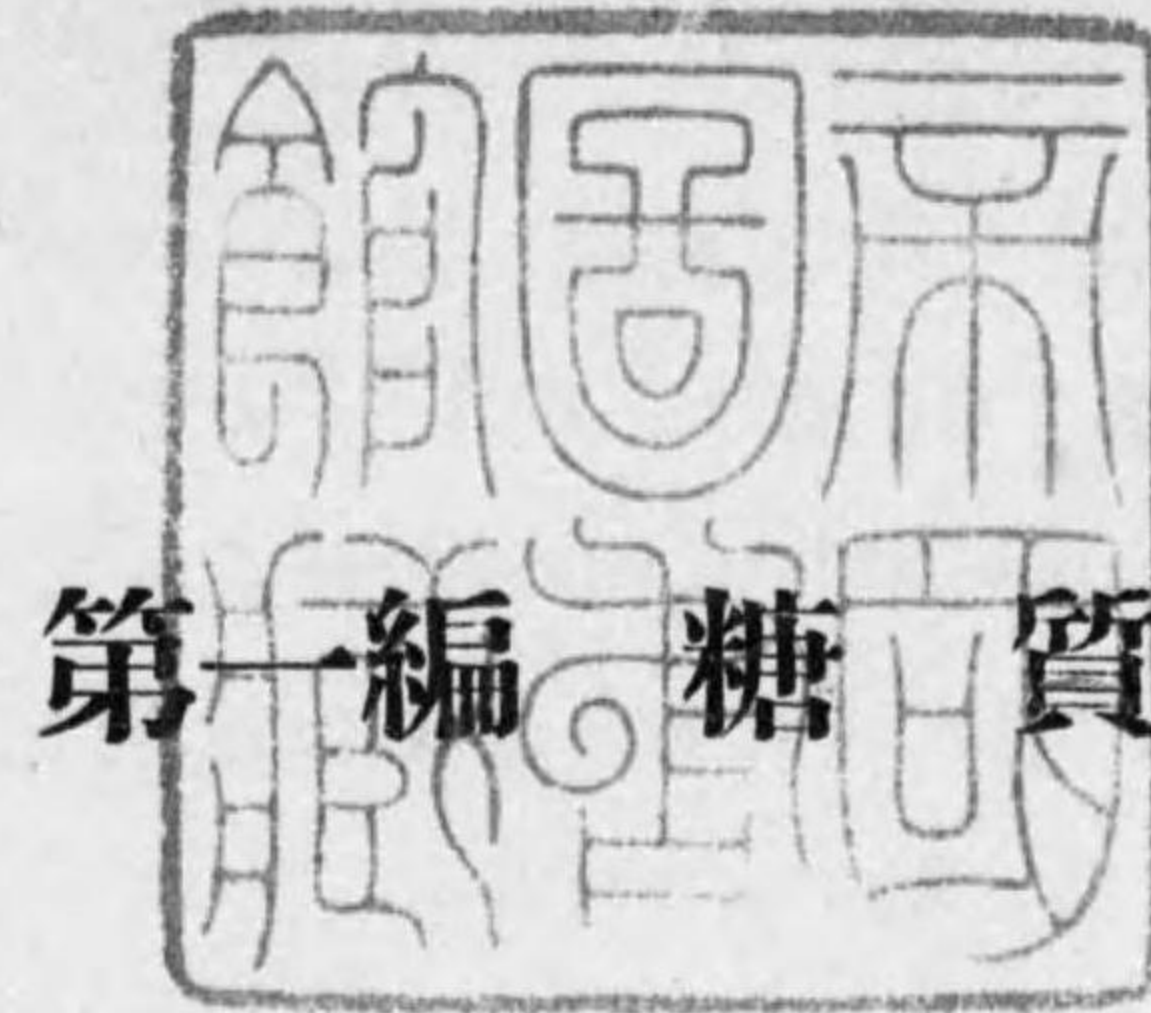
第一章 反應速度327	第七節 賦活體及招瘳體353
第一節 Ester の水解と水素-Ion 濃度328	第八章 酵素の製出及精製356
第二節 蔗糖の轉化と水素-Ion 濃度329	第九章 酵素の命名360
第三節 滴に因る Ester の鹼化330	第四章 水解酵素360
第二章 觸媒作用330	第一節 糖質を分解する酵素360
第一節 無機觸媒體331	第二節 Ester を分解する酵素369
第二節 自家觸媒作用332	第三節 蛋白質を分解する酵素376
第三節 異相系に於ける觸媒作 用332	第四節 Amid-基を離解する酵 素388
第四節 觸媒の中毒334	第五章 酸化に與かる酵素392
第三章 酵素總論334	第一節 酸素賦活説393
第一節 酵素の化學的本態335	第二節 脱水素説396
第二節 酵素の性状335	第三節 生体内酸化402
第三節 化學的物質の影響336	第四節 各種の酸化酵素405
第四節 酵素作用の特殊性342	第六章 Katalase409
第五節 酵素作用の可逆性345	第七章 醱酵素411
第六節 酵素の化學力學348	第一節 醱母内醱酵素412
	第二節 動物性醱酵素414
	第三節 乳酸醱酵素418

緒 論

生化学とは生活現象の化学的方面を攷究する學なり。生活現象は一定の機構を有する個體に殊によく發現することを得、此の如き個體を普通に生物體と稱す。此生物體を形態上より攷究する學を生姿學 (Biomorphologie) といひ、生物體に行はるる變化を物理的に攷究する學を生理學 (Biophysik) と稱し、之を化学的に攷究する學を生化学 (Biochemie) と稱す。此等生姿學、生理學及び生化学の三者を總稱して之を生機學 (Biologie) といふ。

生物體の或種の者は單一の細胞より形成せらるるものも多くのものは多數細胞の集合して形成せらるるものにして細胞は各自特殊の形態を有すると共に其官能を異にするのみならず細胞より分泌せられたる物質によりて互に種々の状態に連結せられ特殊の機構、特殊の反應を現はすこと多し。多くの細胞の内には蛋白質、脂質、糖質等の膠質物質が種々なる状態に於て配置せられ、此等物質は諸種電解質量の如何により其状態を變ずるのみならず各自特殊なる觸媒によりて水解若くは合成せられ又酸化若くは還元を蒙る。又細胞は他種細胞の生産する物質によりて絶えず影響を受け其作用に抑制を蒙ること多し。而して生物體の形成に與かる物質の種類多く、機構も亦複雑なる時は外界の影響に反應することも亦著しく多様なり。此の如き生物體に於ける化学的現象を闡明せんと欲せば先づ之を構成する化学的物

質及び其機構を明かにし外界の影響によりて發現する變化の機序を逐次追究するを要す。此事たる彼の變化比較的單調にして且つ要約を容易に制限し得る無機界現象を攷究すると異なり極めて難事に屬す。以下本書に於て述ぶる所は此等に關し從來攷究せられたる部の大要なり。



第一章 糖質の定義及其の種類

澱粉、蔗糖等日常吾人の攝取する食品及び之に類似する化學的構造を有するものを一般に糖質と稱す。糖質は動物體成分として存在すること比較的少數にして遊離の状態に於ては糖原¹及び葡萄糖として存在し、結合の状態に於ては主に糖蛋白質及び糖脂質として含有せらるも、これらは僅に體の一小部分を占むるに過ぎず。これに反し糖質は植物體成分として甚だ重要にして或は澱粉として或は植物纖維素として或は簡單なる糖類として到る處に含有せらる。動物は此等植物體成分たる糖質を多量に攝取し、體内に於て發生する Energi の最大根原となす。殊に我國民の多數は蛋白質、脂肪を食すること比較的少量にしてその Energi を主として糖質に仰ぐ。

糖質は炭素、水素、酸素等の三種原素より成れる化合物にして古は之を含水炭素と稱したり、之れその中に含まるる水素と酸素の比は多くのものに於て2と1との割合をなし恰も炭素と水とが結合したるものの如く見ゆるが爲なり。然れども糖質以外の

¹ Zuckerstoffe ² Glykogen

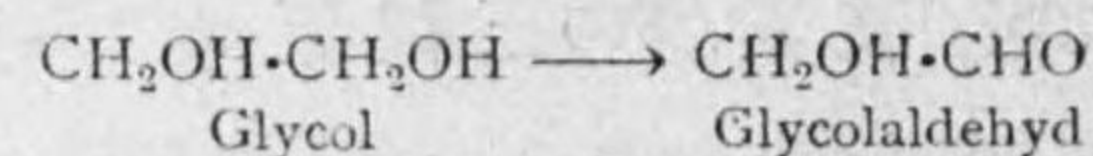
ものにもありても醋酸 C₂H₄O₂, 乳酸* C₃H₅O₃, Inosit** C₆H₁₂O₆ 等の如く水素と酸素が恰も水に於けると同一の比に於て含まるるものあり, 又糖質に Rhamnose*** C₆H₁₂O₅ の如く水素と酸素との比が2と1との割合をなさざるものあり故に含水炭素なる名稱は正當ならず, 宜しく糖質と稱すべきなり.

化學上より見る時は糖質の最も簡單なるものは多價の Alcohol の Aldehyd 又は Keton に相當し, これを一糖類¹と稱す. その内多價 Alcohol の Aldehyd に相當するものを Aldo-糖²と云ひ, Keton に相當するものを Keto-糖³と呼ぶ.

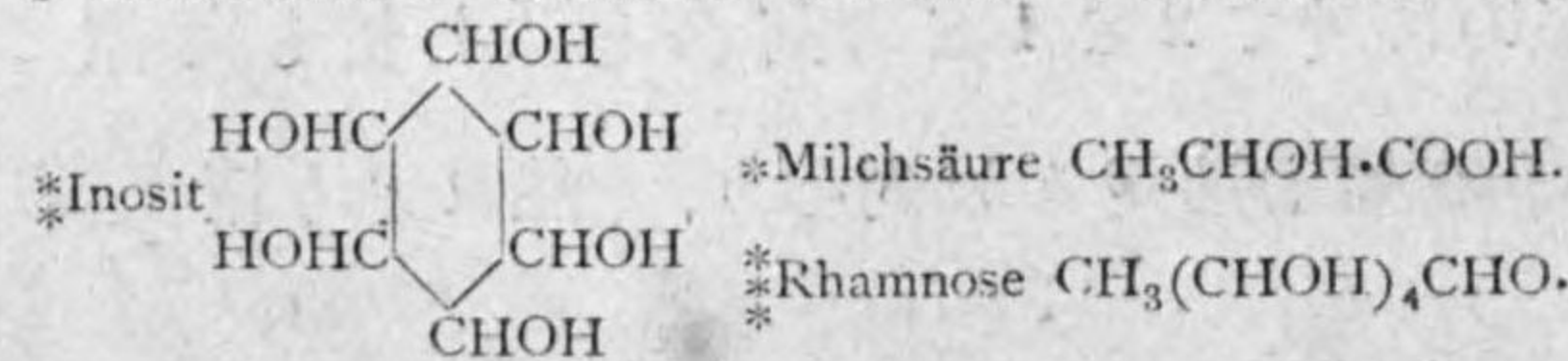
この一糖類が二個相寄りそれより水一分子失ひて生じたるものを二糖類⁴と稱し尙多數の一糖類が相寄りて失水化合物を作れるものを多糖類⁵と稱す. 此等二糖類及び多糖類を酸と共に加熱して水解すれば二個又はそれ以上の一糖類を得べし.

第二章 一糖類

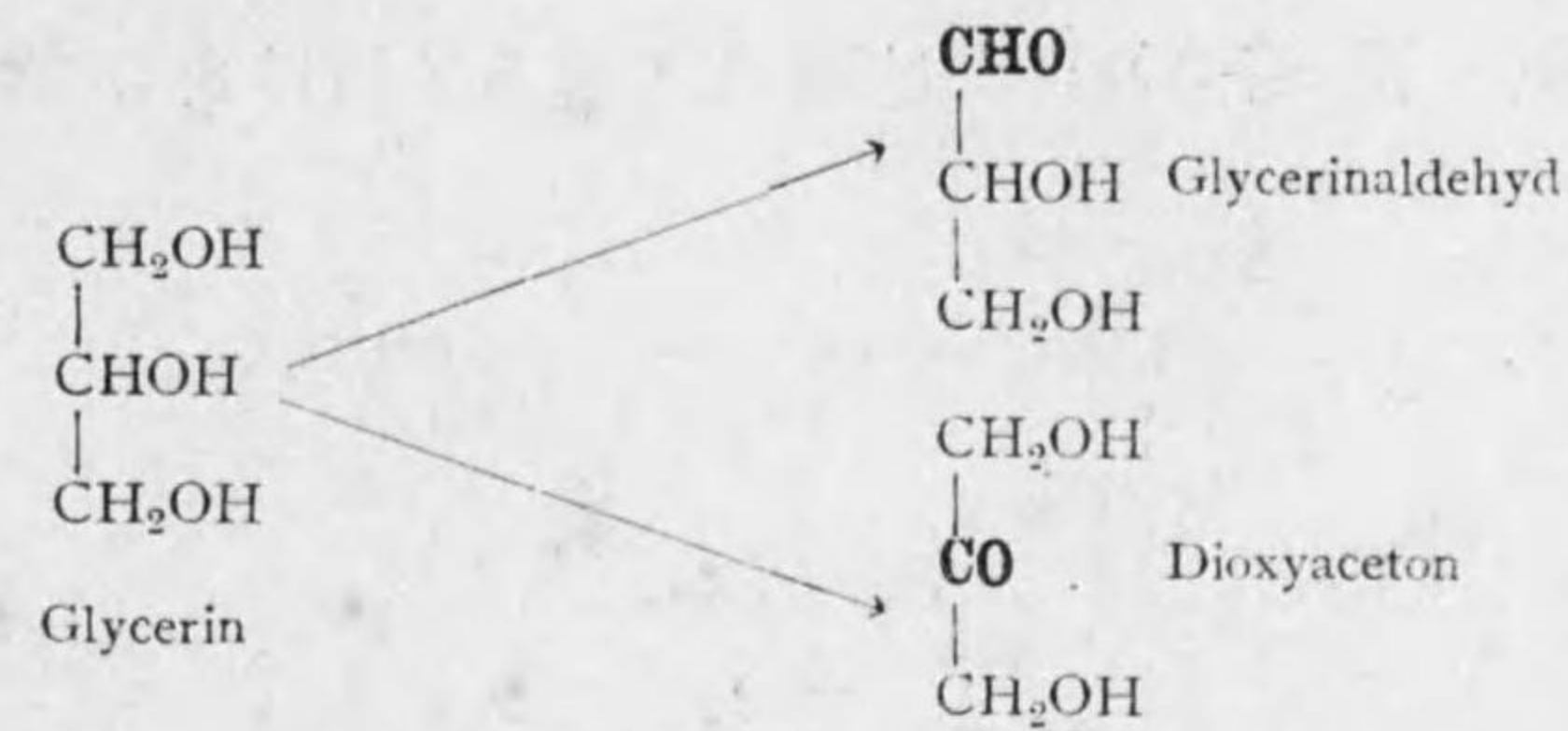
前章に於て既に述べたる如く糖質は多價 Alcohol の Aldehyd 若くは Keton に相當するものにして其最も簡單なるものは二價の Alcohol より誘導したる Glycolaldehyd なり.



1 Monosaccharid 2 Aldose 3 Ketose 4 Disaccharid 5 Polysaccharid



三價の Alcohol なる Glycerin よりは第一次 Alcohol-基の酸化せられて發生したる Aldo-糖と, 第二次 Alcohol-基の酸化せられて發生したる Keto-糖とあり.



而して Glycerinaldehyd は其分子内に一個の不齊炭素を有するに因り光活性を帯び次の如き二個の光學的異性體を作る.



四價以上の Alcohol より誘導せられたる糖にも夫々 Aldo-糖及び Keto-糖あり, 且つ其中に存在する不齊炭素原子の數 n なる Aldo-糖若くは Keto-糖は 2ⁿ の異性體を形成す.

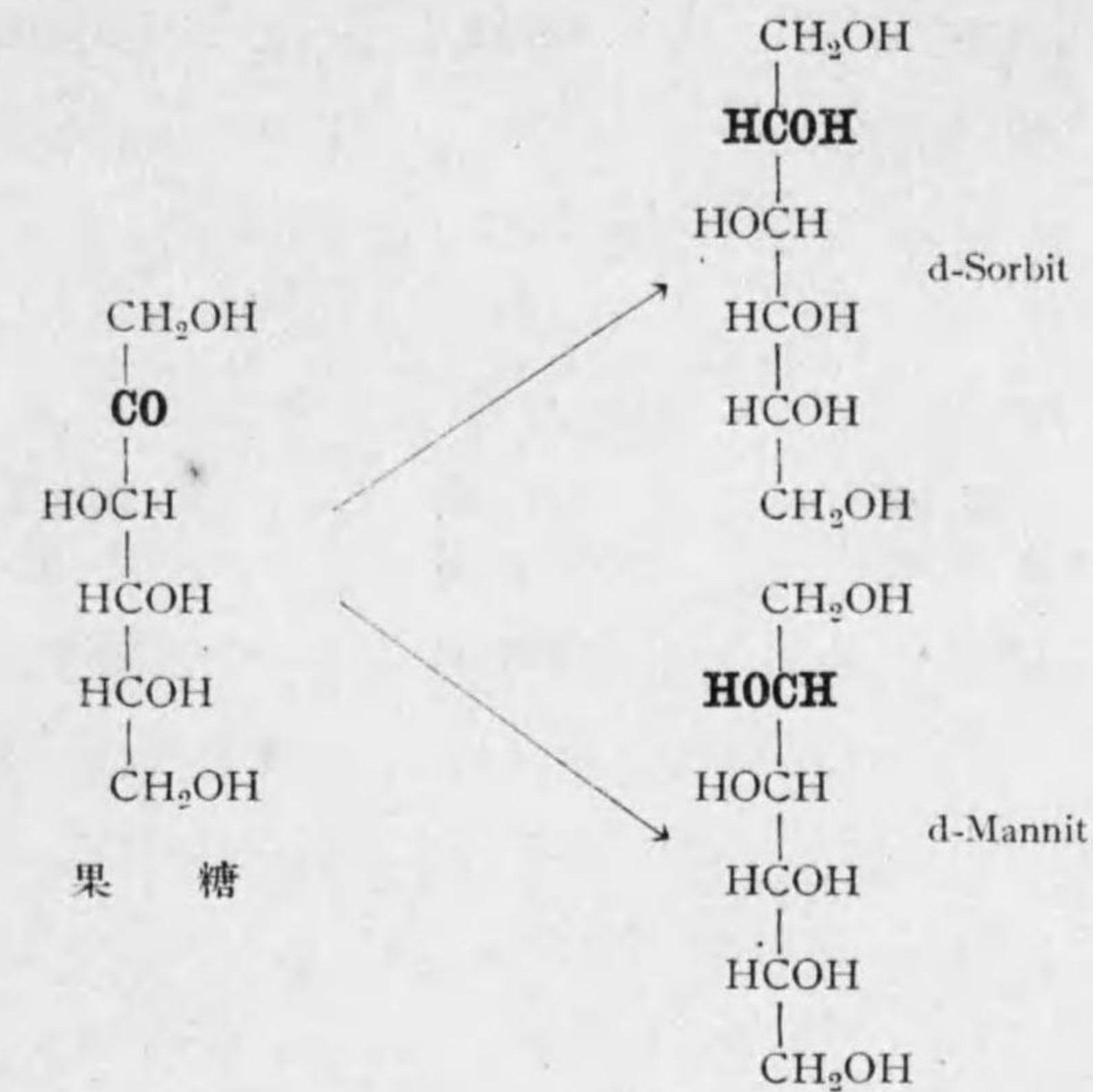
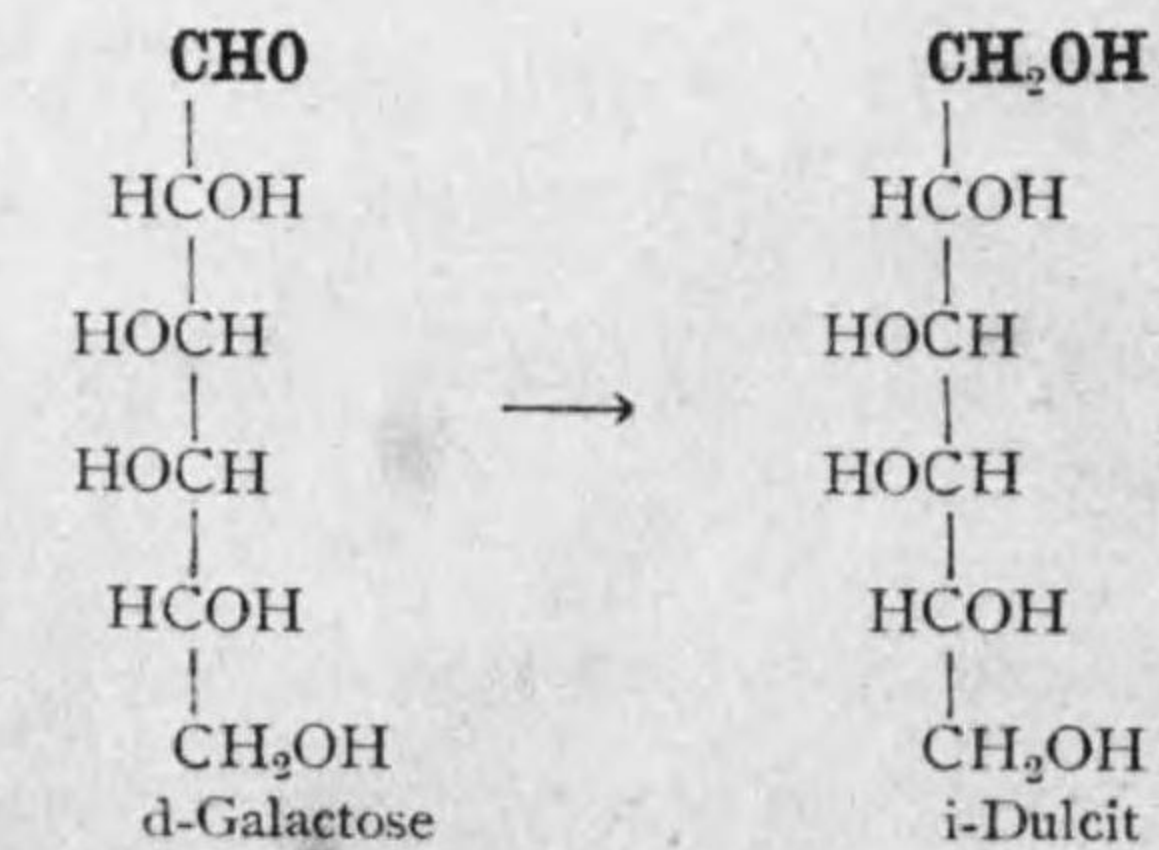
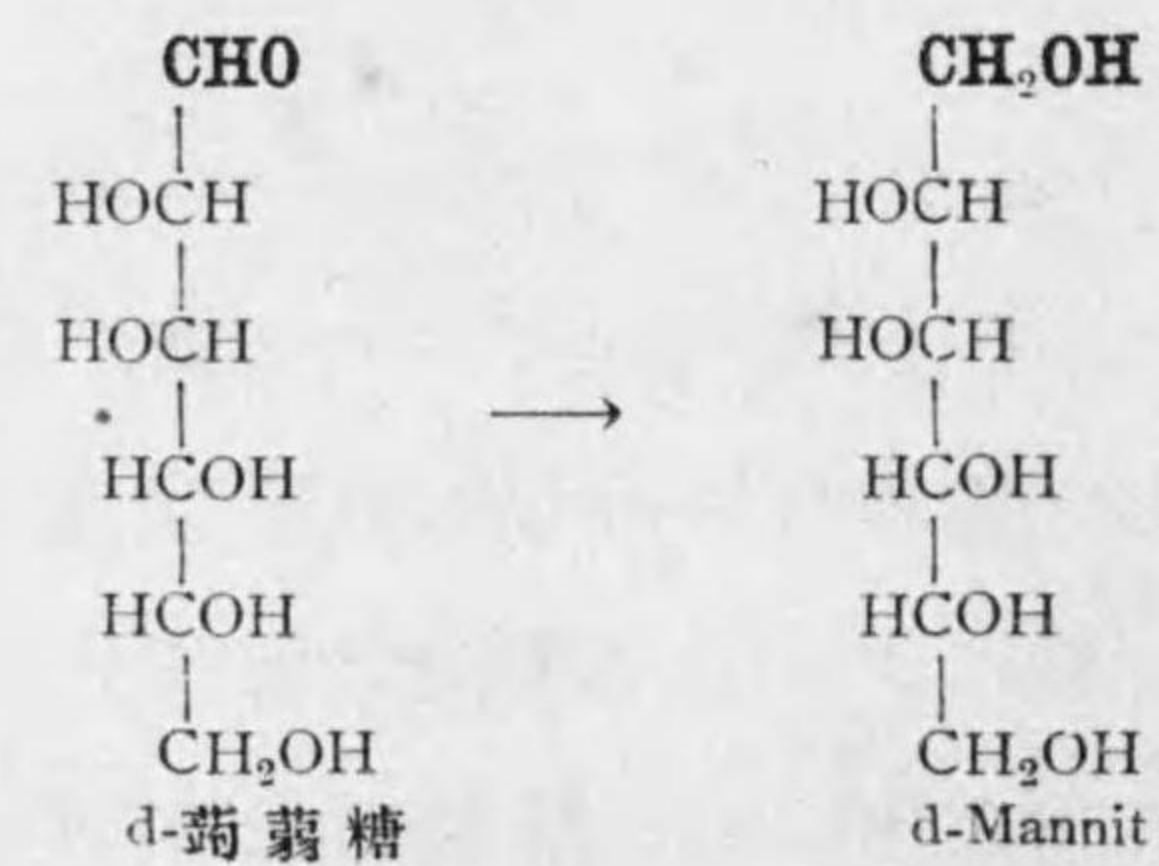
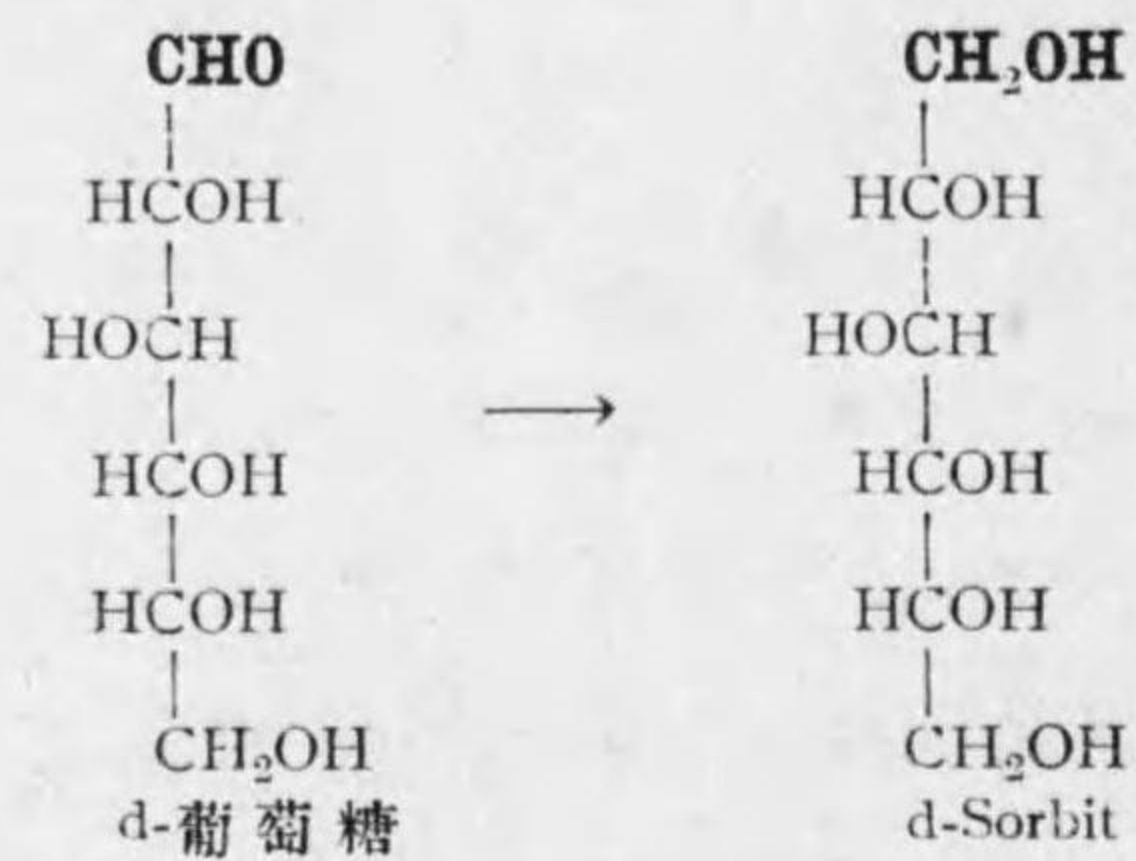
今日迄人工的に得られたる一糖類は炭素原子二個乃至十個を有するものにして其炭素原子の數に従ひて二炭糖類, 三炭糖類……十炭糖類と稱す.

第一節 一糖類の一般性狀

一糖類は其構造上分子内に特有なる Aldehyd 若くは Keton 基を有すると同時に Alcohol-基を有するを以て此等の基に因する反

應を呈す。

1. 還元剤(弱酸性若くは中性反応にて Natriumamalgam) により二原子の水素を攝取し多價の Alcohol (之を糖-Alcohol と稱す)に變ず。此糖-Alcohol は酸化せらるる時は再び糖に變ずることを得。



即ち Keto-糖の場合には Keto-基の炭素に水素及び水酸基の附著する模様によりて二種の糖-Alcohol を化生す、

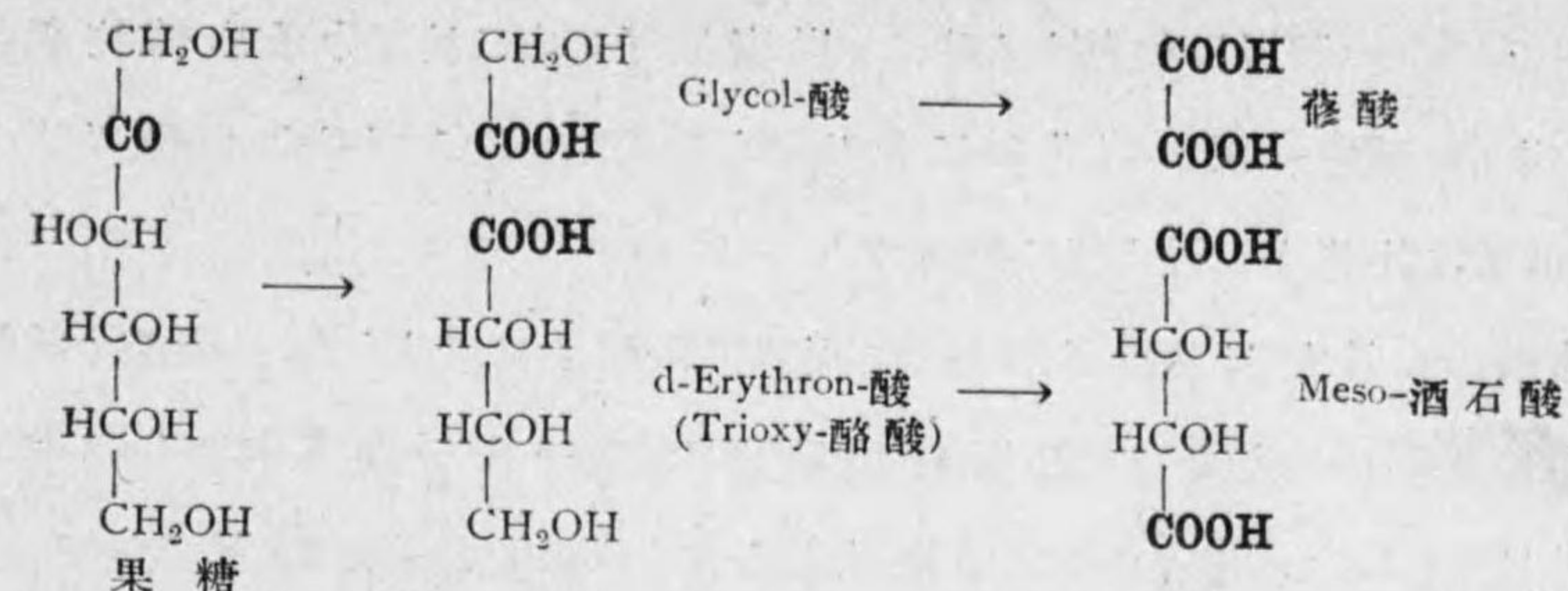
此等糖-Alcohol は酸化剤(稀硝酸、滴性臭素液、鐵鹽加過酸化水素等)にて酸化せらるる時は再び糖に變ず。

2. Aldo-糖は之を弱度の酸化(滴性溶液に於て臭素の作用)によりて一鹽基性 Oxy-酸に變じ、強度の酸化(硝酸と共に煮沸)によりて二鹽基性酸に化生す、この際先づ酸根に變ずるは Aldehyd-基なり、酸化更に進んで二鹽基性酸を作成するに當て初めて端在の Alcohol-基も亦酸根となる。



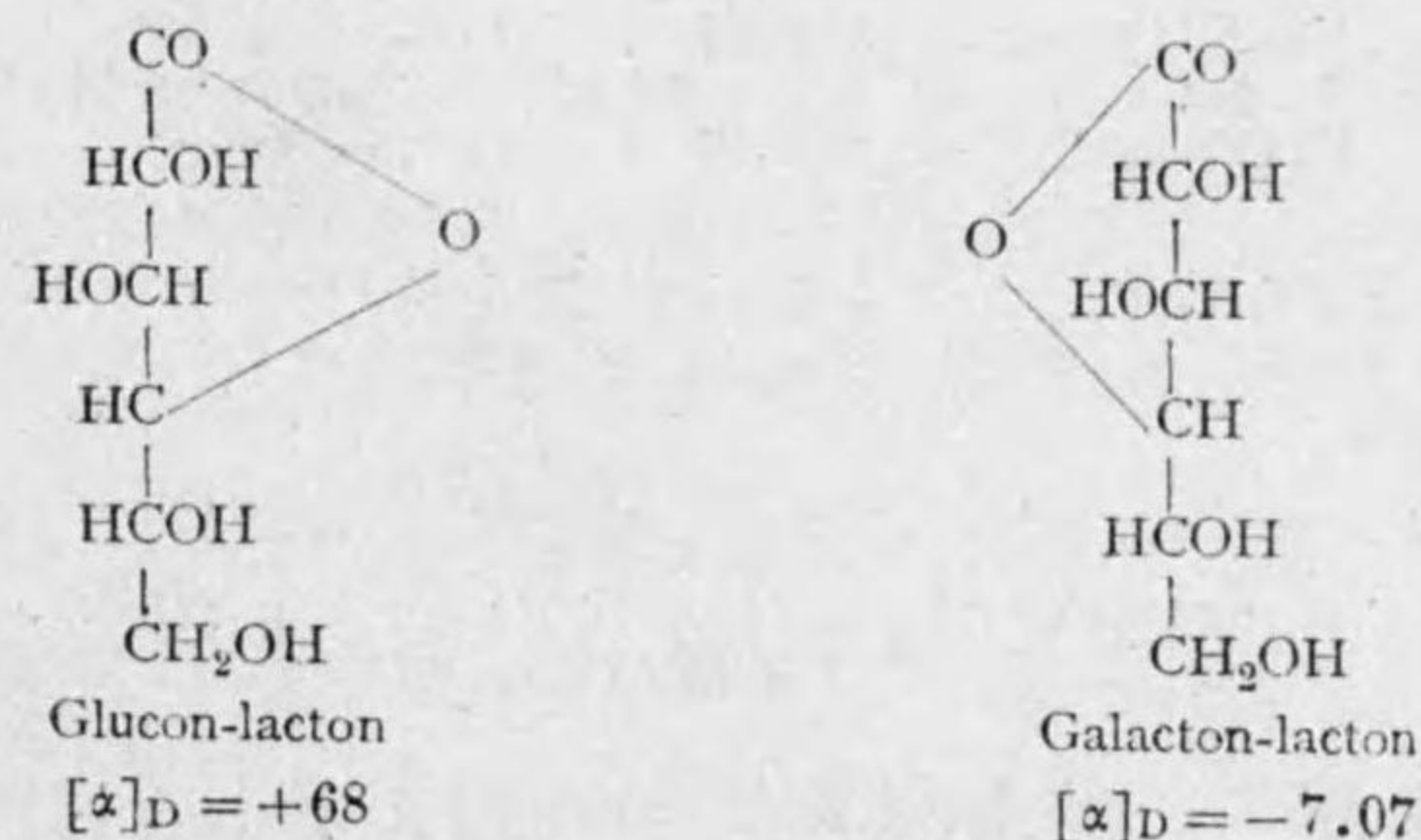
Keto-糖は酸化によりて同数の炭素原子を有する酸となること能はず Keton-簇の部に於て分解し二個の酸に變ず。即ち酸化水銀を以て酸化せらるる時は d-Erythron-酸²及び Glycol-酸³となり、これらは更に酸化せらるる時は 蔞酸 及び Meso-酒石酸に變ず。

1 Schleimsäure 2 d-Erythronsäure 3 Glykolsäure

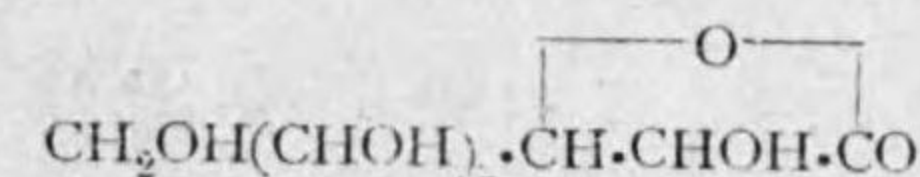


一鹽基性酸並びに二鹽基性酸の Lacton を弱酸性溶液に於て Natrium-amalgam を以て還元する時は之に相當する Aldo-糖に變ず。

d-Glucon-酸は溶液の状態に於て放置せらるる時は容易に γ -Lacton に變じ、酸と Lacton との間に一定の平衡を得しむ、d-Galacton-酸も亦 γ -lacton を作る。



之に反し d-菊糖酸は常温にて殆んど全く β -lacton に變ず。



此時 γ -lacton を得んご欲せば之に少しく鹽酸を加へ蒸發乾涸すべし。

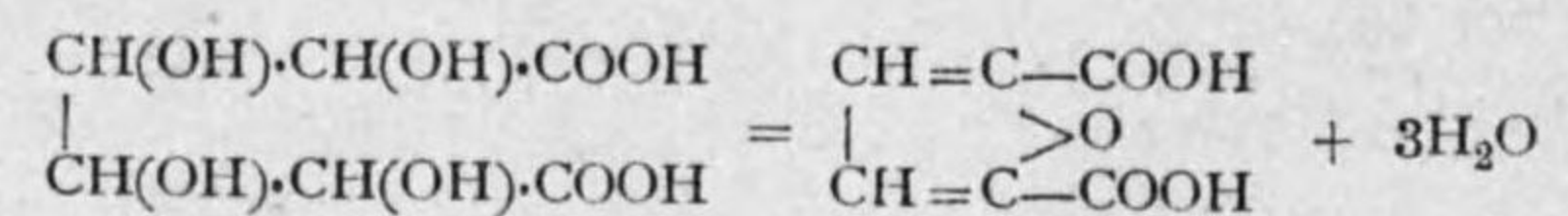
Glucon-酸及び之と同様な酸の特殊なる性状として糖の合成に非常に重要なものは此等の酸を Chinolin 又は Pyridin と共に加熱したる時見る變化なり。一般に不齊炭素を有する物質は加熱に際し分子内轉位を起し原物質及び其對質¹を生ずるを例とするものなるが Glucon-酸を Chinolin 又は Pyridin

1 Antimer

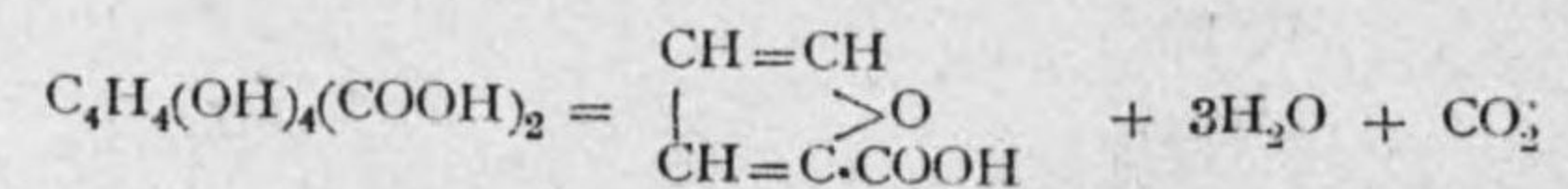
と共に130°—150°Cに加熱する時はα-炭素原子の處に於て分子内轉位起り其 Glucon-酸の一部は葡萄糖に化生せらる。同様に d-Galacto-酸及び d-Talon-酸は此操作に際し互に變移す。

糖酸の酸性加里鹽は不溶解なるを以て其検査に用ひらる。糖酸の新鮮溶液は9.7°の比旋を有するも溶液の狀態に於て一部一鹽基性の Lacton-酸に變じ酸と Lacton-酸との間に平衡狀態を作るを以て比旋は22.5°に變ず。Lacton-酸は小板晶にして其新鮮溶液は38°の比旋を有するも一部遊離の酸に變ずると共に22.5°の比旋を呈するに至る。還元せらるる時は Glucuron-酸に變ず。

粘液酸は砂狀結晶を形成し光活性を有せず。之を發煙鹽酸若くは臭素酸と熱する時は Furfuran-二炭素酸(失水粘液酸)となる。



粘液酸を蒸餾する時は之よりも更に炭酸を失ひたる Furfuran-炭素酸(焦性粘液酸)に變ず。

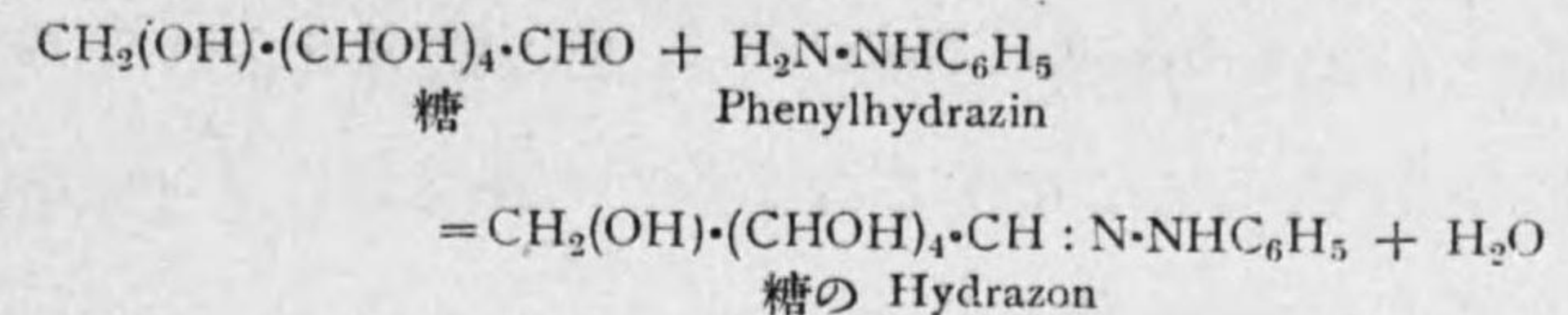


3. 還元作用 一糖類は凡て Aldehyd 若しくは Keton なるを以て容易に酸化せらるる性を有し従て鹵性溶液に於て銀、銅、蒼鉛等の重金屬鹽を還元す、これ糖の検出法並びに定量法に應用せらるる重要な性狀なり。

4. Phenylhydrazin この化合物 糖は Phenylhydrazin と化合して Hydrazon 又は Osazon を作る。これらは各種類の糖に一定度まで固有の性狀を有するを以てその鑑別に用ふるを得べし。

冷温に於て糖に醋酸性-Phenylhydrazin 溶液を作用せしむる時は Phenylhydrazin は先づ糖の Aldehyd-基又は Keton-基に作用して

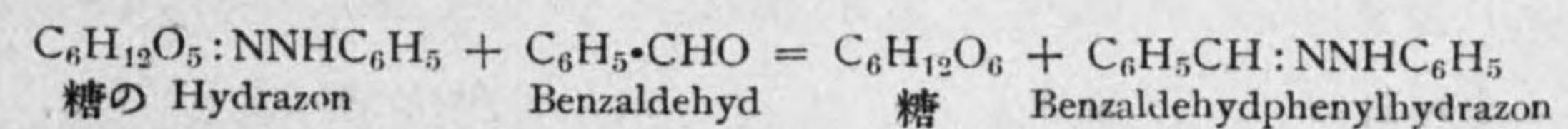
Hydrazon を生ず。



總じて糖の Phenylhydrazon は無色結晶性の物質にして通常水に溶解するも獨り葡萄糖は不溶解性の Phenylhydrazon を作るを以てこれを検出することを得。但し Methyl-五炭糖より生ずる Phenylhydrazon も亦溶解度小なり。

他の糖の Phenylhydrazon は大抵水に容易く溶解す。然れども Phenylhydrazin の代りに p-Bromophenylhydrazin $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, p-Nitrophenylhydrazin $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, Diphenylhydrazin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNH}_2$, Methylphenylhydrazin $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{N}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, Benzylphenylhydrazin $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ > \text{N}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, β-Naphtylhydrazin $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NHNH}_2$, Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2]_2$ 等を用ゆる時は不溶解性の Hydrazon を作ることを得。

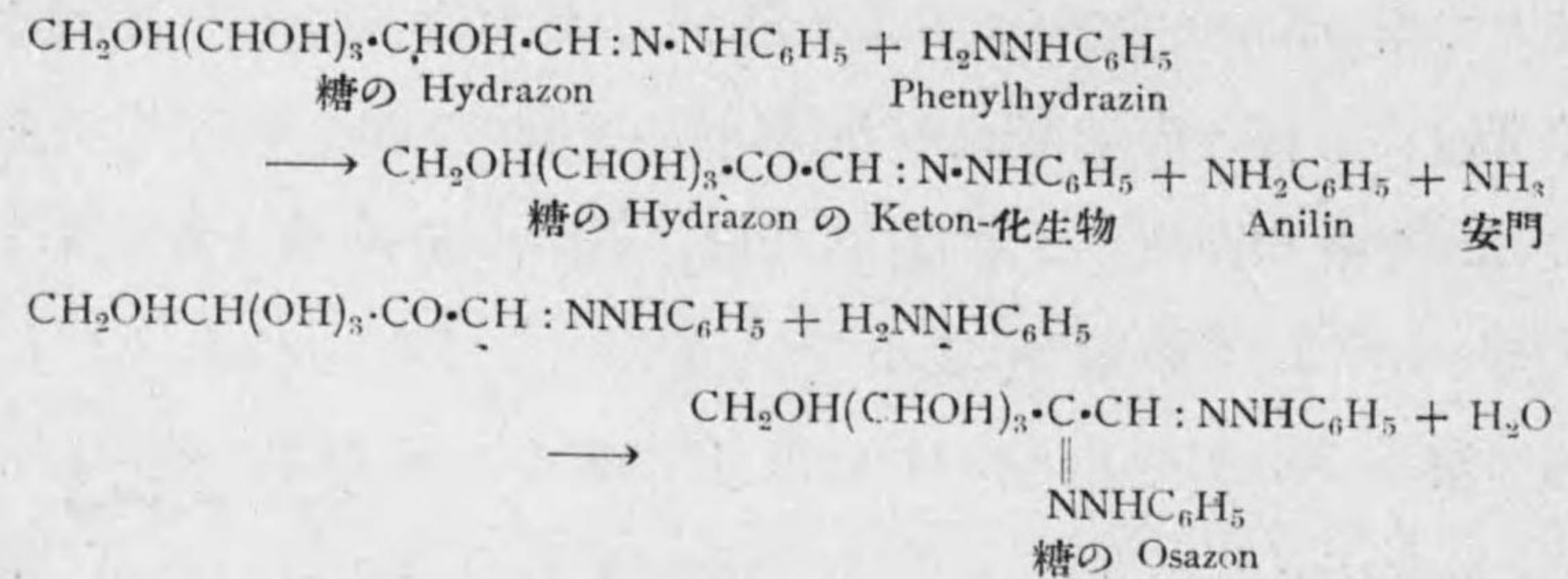
糖は無機鹽類若くは含窒素物質を溶存する溶液より純粹なる狀態に析出すること甚だ困難なるにより一旦これを Phenylhydrazon として取出し、再結晶法によりて精製したる後これを分解して糖と Phenylhydrazin とになすことあり。Phenylhydrazon より糖を得るには Phenylhydrazon を水及び稍過剰の Benzaldehyd と共に煮沸し、Phenylhydrazin を Benzaldehyd-phenylhydrazon となし此者及過剰の Benzaldehyd を Ether にて除去するにあり。(Herzfeld¹)



糖に過剰の Phenylhydrazin を加へ且つ高温の下に作用せしむれば糖は二分子の Phenylhydrazin と化合して Phenyllosazon を作る即

¹ Herzfeld: Chem. Ber. 28, 442 (1895)

ち過剰の Phenylhydrazin は酸化劑となりて Phenylhydrazon に働き、Alcohol-基を Keton-基に變せしめ自身は還元せられて Anilin 及び安門に分解す。ここに生じたる Keton-基は更に Phenylhydrazin と化合して Osazon を作るなり。



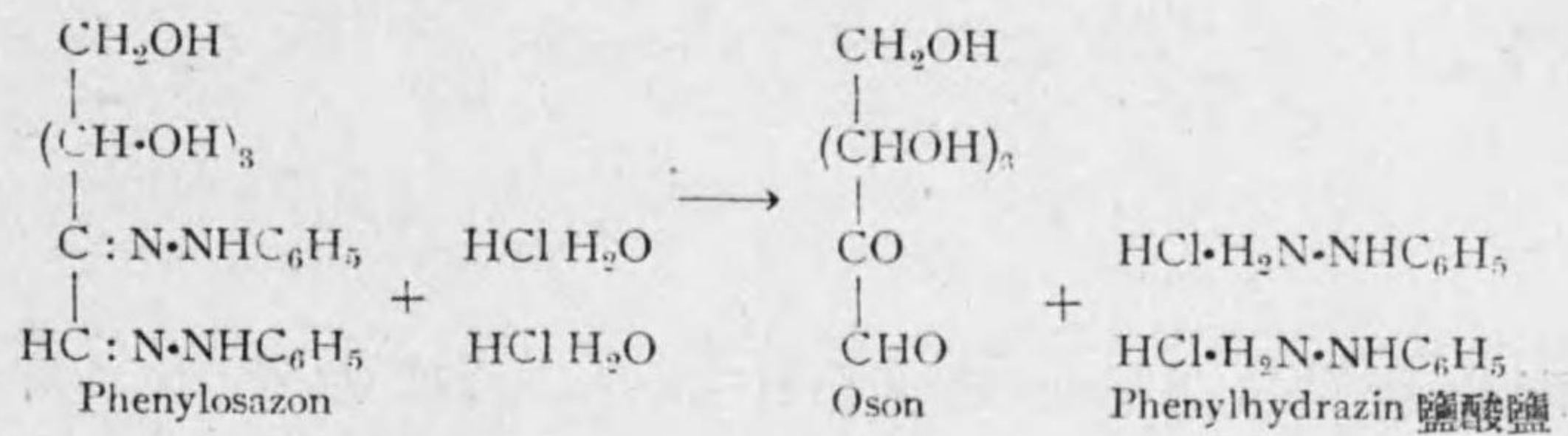
Osazon は糖類に甚だ特殊にして水に溶解すること少なく黄色の針狀晶を呈す、その熔融點、溶解度、光澤的性狀は各糖類により異なるを以てこれにより糖の種類を定むるを得べし、尤も葡萄糖、菊糖、果糖は皆同一の Phenylsazon を作るのみならず、Glucosamin も亦同一の Osazon を作るを以てこれら物質間の鑑別には用ひられず、Osazon は一糖類のみならず還元性二糖類にも亦發生するも、ここに生じたる Osazon は熱湯によく溶解するのみならず一糖類の Osazon と異なりたる晶狀及び旋光性を有するを以て容易にこれより鑑別せらるるを得。

左に各種の糖より作成せられたる Osazon の有する熔融點を擧ぐ。

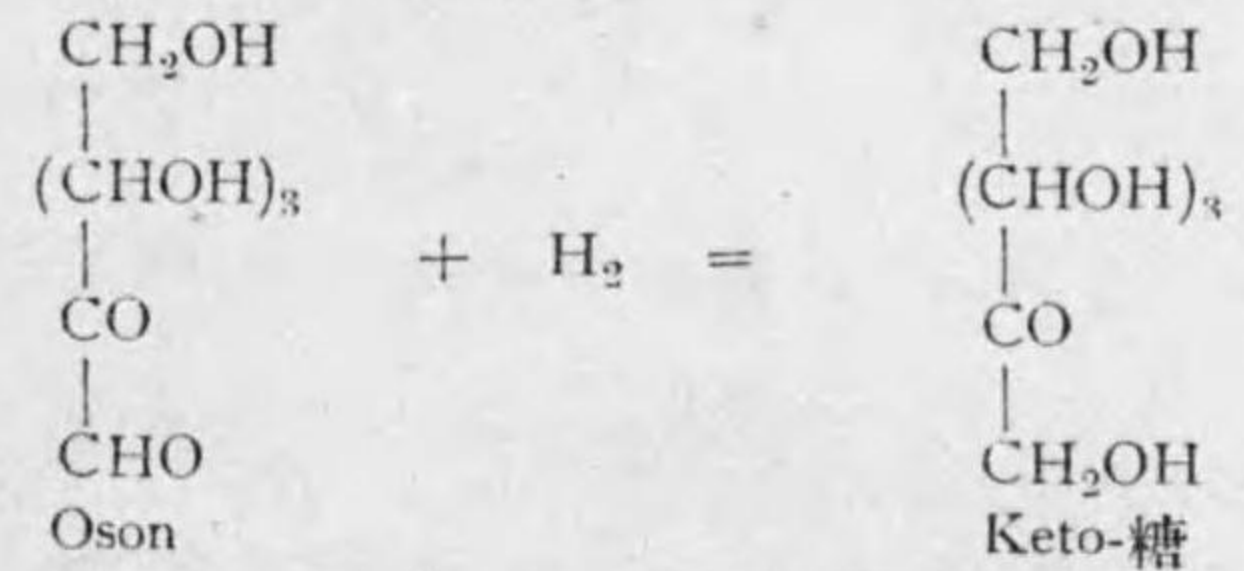
d-葡萄糖	210°	l-Xylose	163°
d-菊糖	同上	l-Arabinose	166°
d-果糖	同上	Rhamnose	182°
d-Galactose	184°	麥芽糖	206°
d-Sorbose	164°	乳糖	200°
		Cellulose	198°

Methylphenylhydrazin $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}\cdot\text{NH}_2 \end{array}$ は Aldo-糖に作用すること遅く主として Keto-糖と作用して Osazon を作るを以て Keto-糖の鑑識に用ひらるるを得。

Osazon を發煙鹽酸と共に暫時温むれば Osazon は水解せられ Hydrazin 二分子を失ひて Oson に變ず。



Oson は無色の汁巴にして還元性を有す。これを亞鉛粉と水醋酸にて還元する時はこれに相當する Keto-糖に變ず。

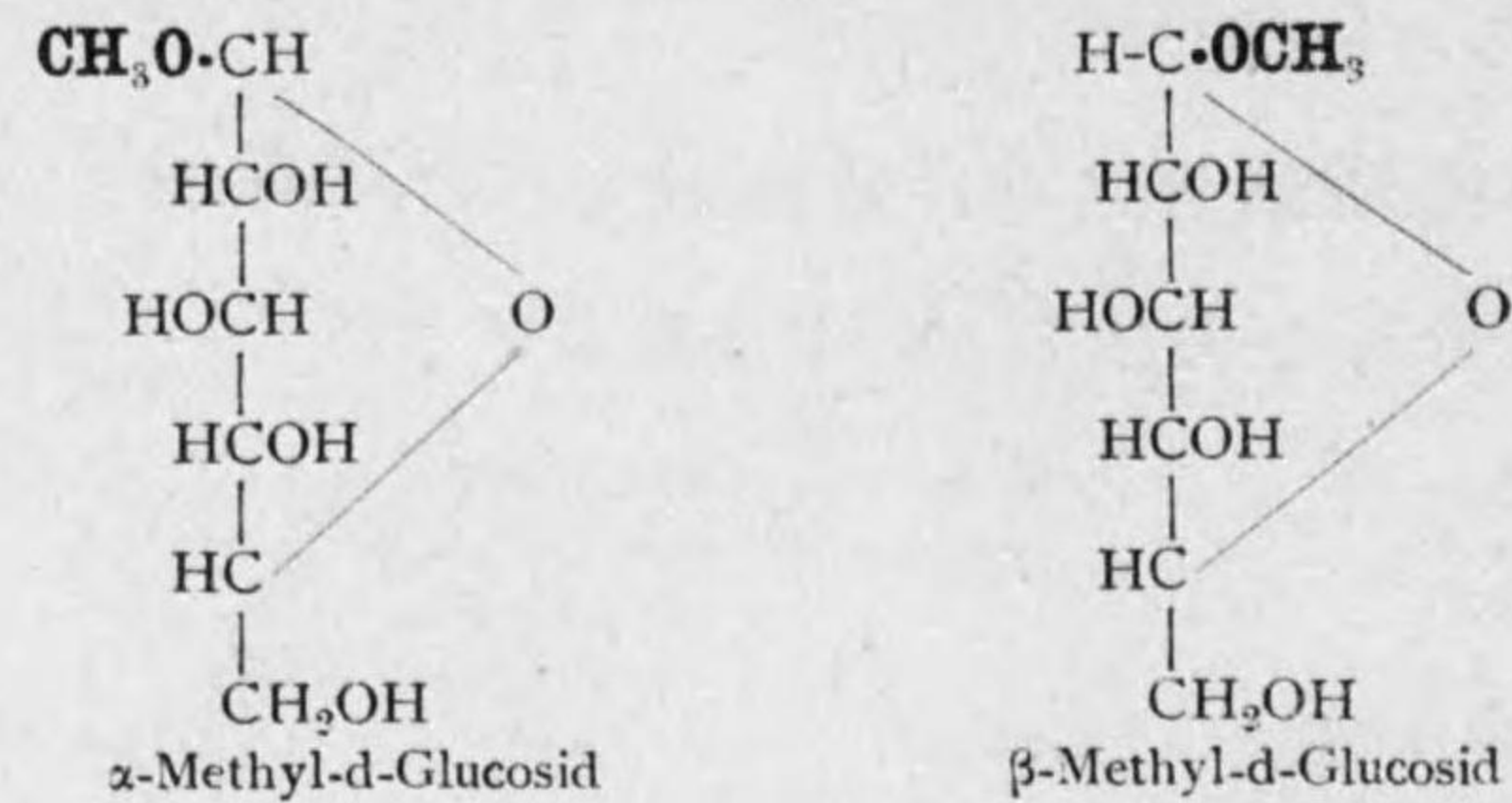


この性質を利用して Aldo-糖を Keto-糖に變せしむることを得。即ち Aldo-糖に多量の Phenylhydrazin を作用せしめて Osazon に變せしめたる後、濃鹽酸の作用によりこれを Oson に導きこれを鉛鹽の形に於て遊離せしめ、このものを亞鉛粉及び水醋酸を以て還元する時は Keto-糖を得。かくの如き方法により葡萄糖を果糖に變せしむることを得べし。

5. 配糖體 糖は其 Alcohol-基の水素を他の Alcohol-基又は Phenol-基にて置換して Ether 様の物體を發生す。之を配糖體と稱す。

Fischer は Methylalcohol と d-葡萄糖とを鹽酸の作用により結合

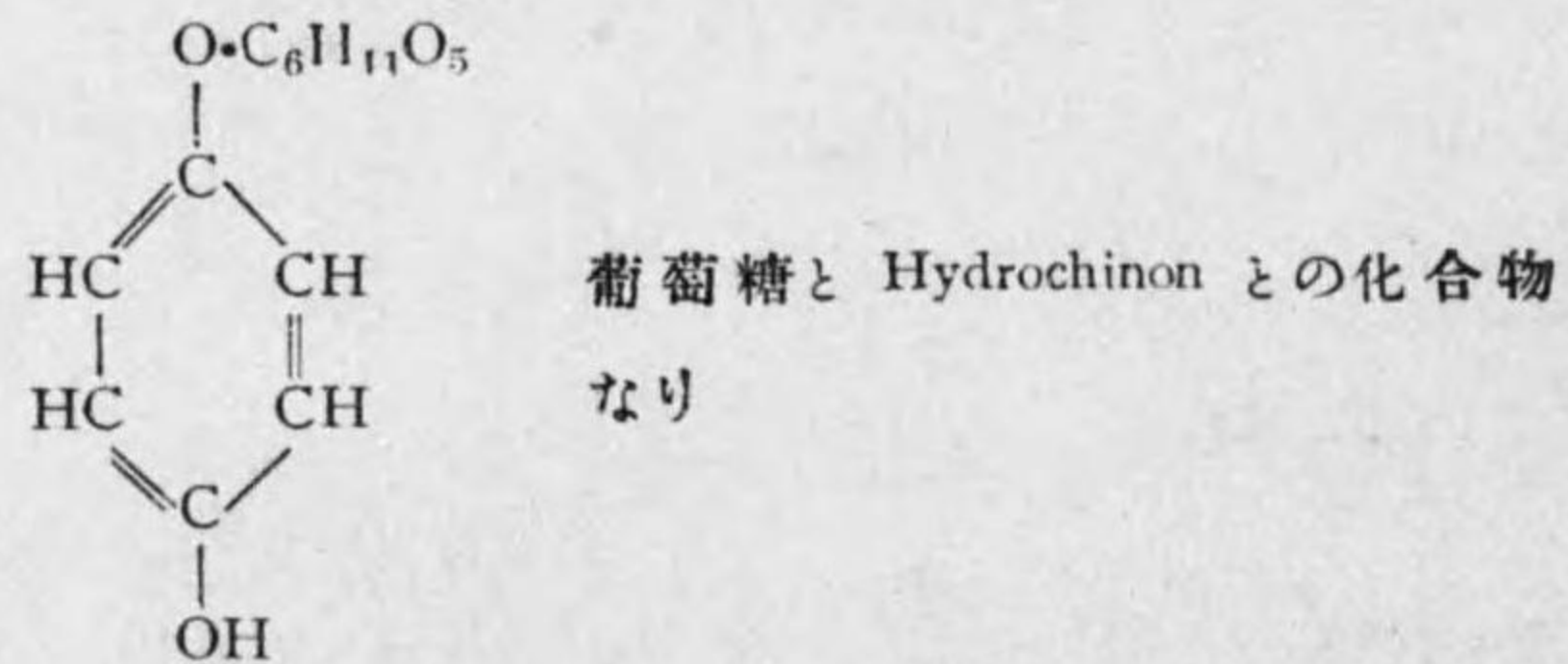
せしめ二種の Methyl-配糖體を作れり, α -Methyl-d-Glucosid 及び β -Methyl-d-Glucosid 之なり.



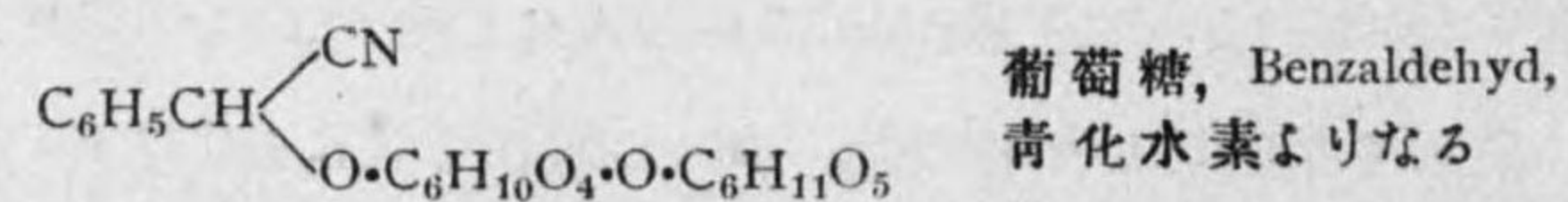
配糖體殊に Phenol-殘基を有するものは植物界に汎く存在す.

例へば

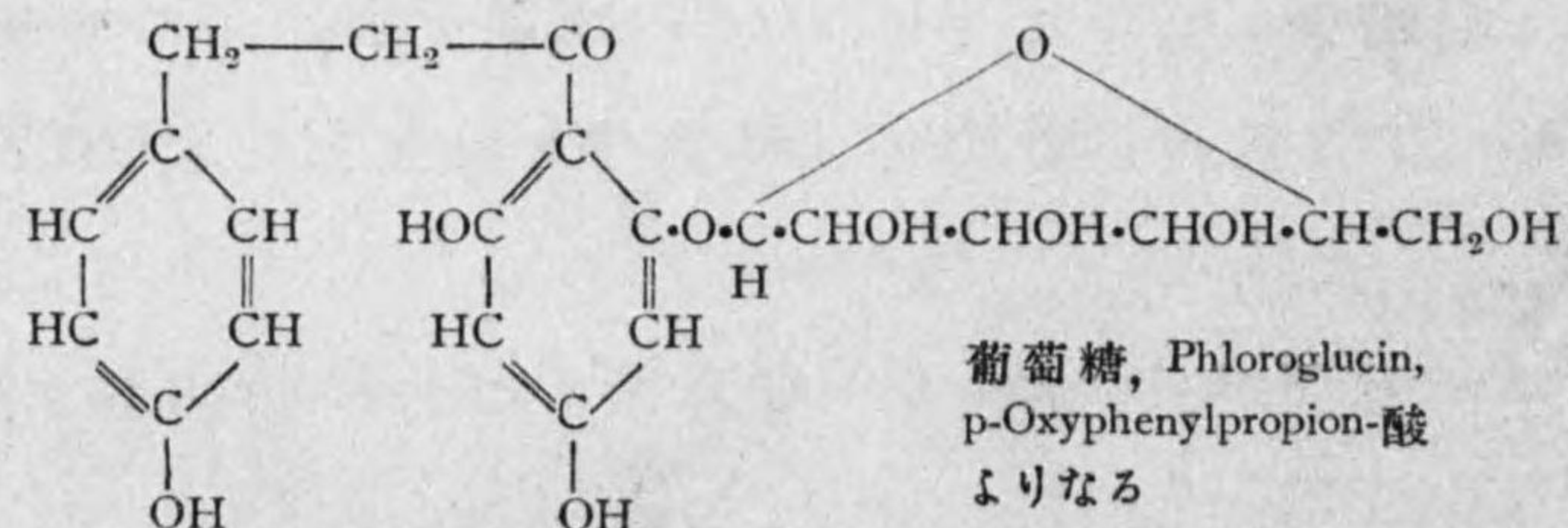
Arbutin (*Arctostaphylos uva ursi* の葉にあり)



Amygdalin (杏仁中にあり)



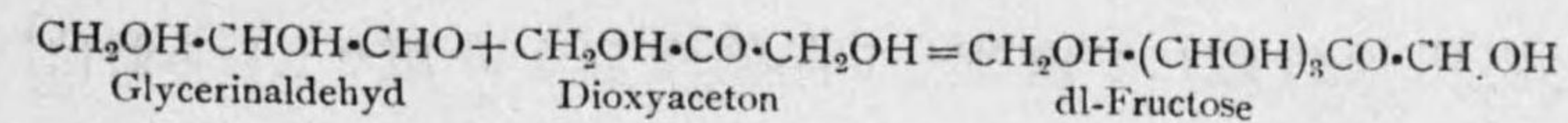
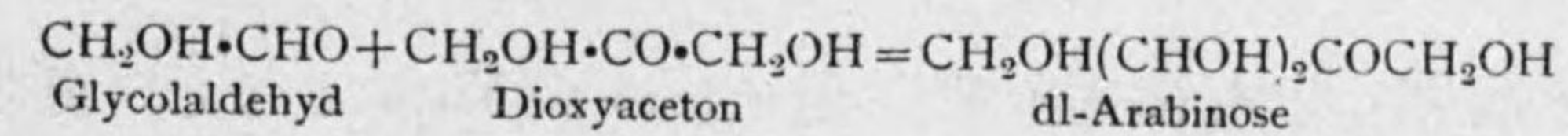
Phlorhizin (種々の植物の根にあり)



複合糖質も亦一種の配糖體と看做すべきものなり.

6. Aldol-縮合

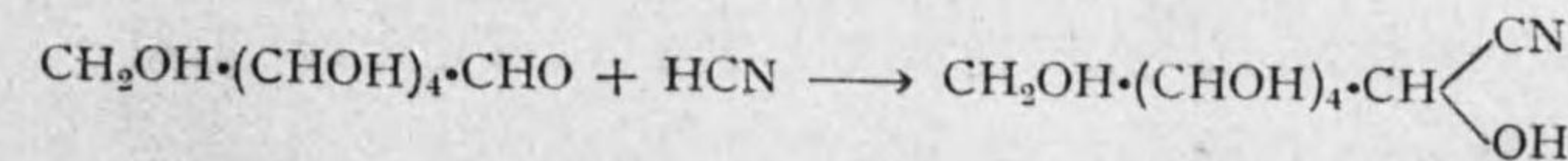
糖は Aldehyd なるを以て互に結合して Aldol-縮合を行ひ低級糖類より高級糖類を發生す. 例へば Glycolaldehyd と Dioxyaceton とを弱鹵性反應に於て放置する時は Arabinose を發生し, 又 Glycerinaldehyd 及び Dioxyaceton より dl-Fructose を生ずるが如し.



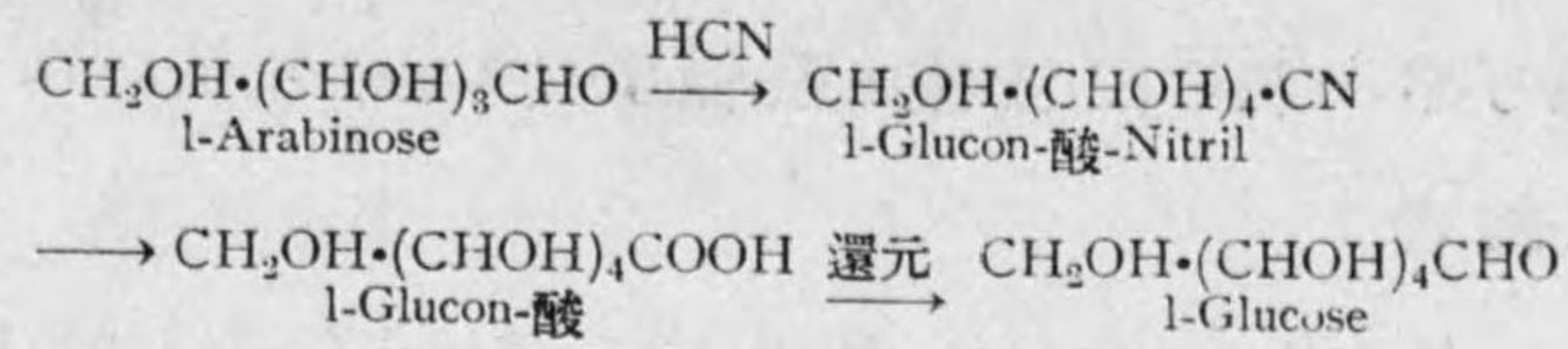
Loew は Formaldehyd に酸化-Magnesium を加へ放置して糖の發生するを認めたり. 之れ同じく Aldol-縮合によりて生じたるものなるべし. 植物に於て糖が生成せらるるは恐らく此の如くして Formaldehyd を經て行はると考ふる人あり.

7. 青化水素添加

Aldo-糖に青化水素を作用せしむる時は(殊に安門の存在に於て)兩者は直接に化合して Cyanhydrin を作る.

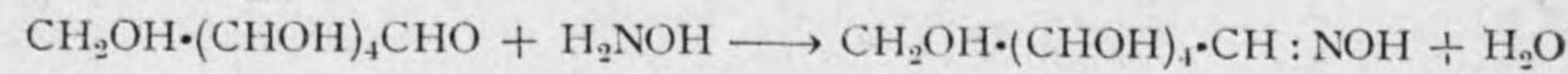


此際普通に二個の異性體を生ず之を Baryt を用ひて水解する時は安門を分離して炭素原子數一個多き糖の酸に變ず. 故に此の酸の Lacton を弱硫酸性反應(Lacton の水解を妨ぐる爲なり)に於て Natriumamalgam 若くは沃化水素にて還元する時は元の糖より炭素數一個多き糖を得べし (Kiliani の法). 例へば此の法により l-Arabinose より l-Glucose を得るが如し.

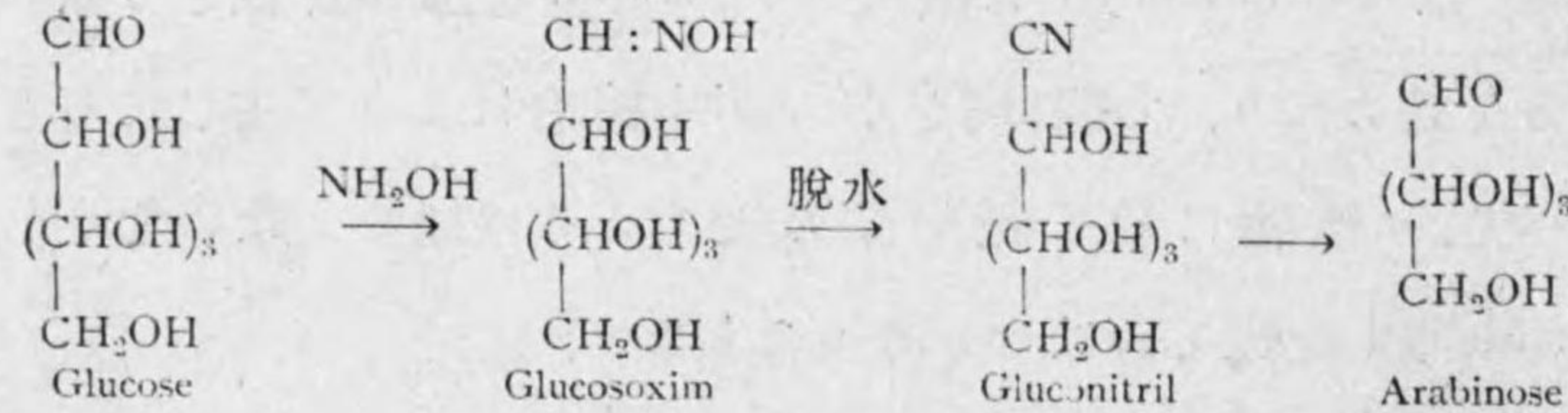


8. Oxim 生成

糖に Hydroxylamin を作用せしむる時は之に相當する Oxim を作る。



之に脱水劑 (失水醋酸) を作用せしめて Nitril となし, 更に之を安門性銀液にて處理して靑化水素を分離せしむる時は原糖より一個炭素原子數少なき糖に變せしむることを得(Wohlの法).



上記 Kiliani の法及び Wohl の法を用ひ任意に諸種の糖を製出して其構造を明かにするこゝを得。尙高級の糖より低級の糖を作るに Ruff の法あり。之は糖を適宜に酸化 (鹽素液にて酸化) して一鹽基性酸となし, 其石灰鹽を鹽基性醋酸鐵の存在にて過酸化水素を以て酸化して炭素原子一個少なき糖に變せしむるにあり。

9. 旋光性 一糖類はその分子中に不齊炭素を有するに因り光活性を有し, 偏光面を右旋若くは左旋す, その比旋は各種の糖に特殊にしてこれを以て互に識別するを得べし。

比旋を測定するには旋光器を用ひ, その値を次の如くして決定す。

$$[\alpha]^D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

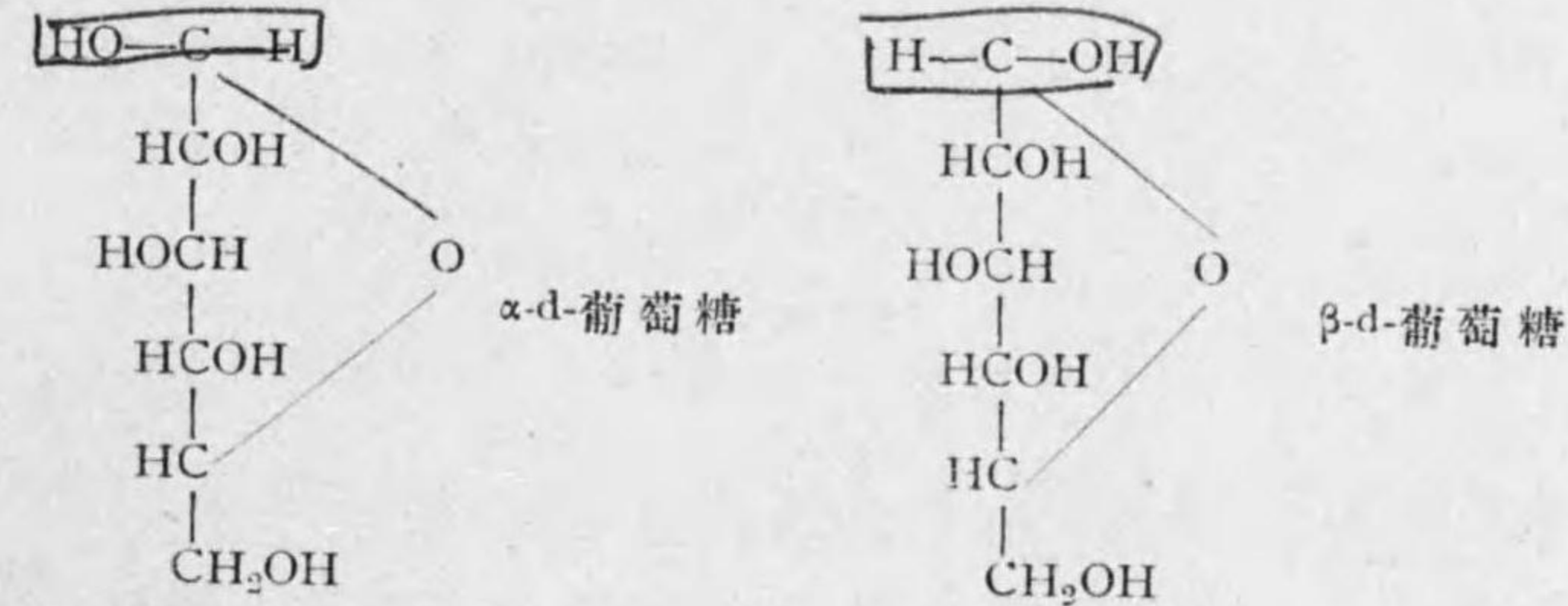
α は観測したる旋光度, l は dm にて表はしたる偏光器の管の長さ, c は溶媒

100 cc. 中に於ける糖の重量なり, 又 D は Natrium の焰を光源となしたることを示す。通常一定の温度にて測定するを以てこれを右肩に附記す, 右旋性のものは比旋を示す數量の前に +, 左旋性のものは - を冠せしむ。例へば葡萄糖の比旋を

$$[\alpha]_D^{20} = +52.5^\circ$$

にて表はすことを得るが如し。

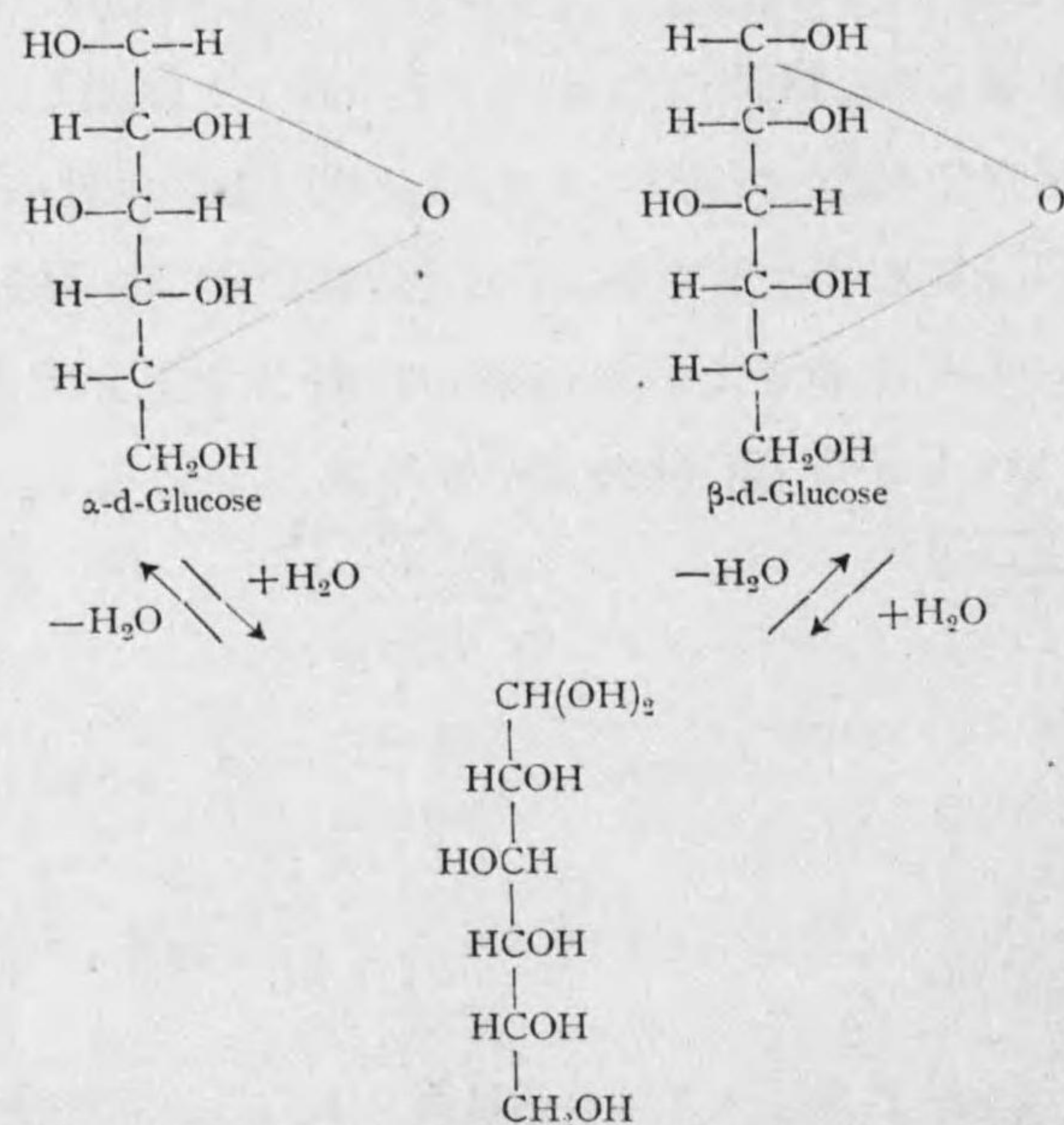
新たに調製したる糖液の比旋は少しく時日を経過したる溶液の比旋と異りたる値を有することあり。例へば葡萄糖の新溶解液は 105° 以上の比旋を有するに拘らず, 時と共に漸次その比旋を減じ終に 52.5° に減するが如し此の如き性状を一般に變旋性¹といふ。これ d-葡萄糖には次式の如く



α -及び β なる異性體ありてこれらは互に異なる旋光度を有し (α は 110°, β は 19°) 此等の一を溶液の状態に放置する時は其一部は他の異性體に變じ溶液中に於ける兩者の量互に一定の割合に達したる時平衡の状態に存するが爲なり。此の如き溶液を濃縮する時は低温に於て α 型は β 型よりも溶解度小なるにより結晶となりて析出す。これに反し 98° 以上の温度に於て濃縮せしむる時は β 型の溶解度小にして其結晶析出す。故に低温にて得たる α 型 d-葡萄糖結晶を用ひて水溶液を作る時は新鮮なる状態に於

¹ Mutarotation

ては 110° に近き比旋を表はせども、 α 型は溶液中に於て漸次その一部を β 型に變じ、常温に於ては α 型約 37%、 β 型約 63% の割合に至りたる時始めて平衡の状態に達するを以て、比旋も從て漸次遞減して 52.5° に至り一定するなり。



この平衡に達するには常温にして且つ中性反應なる時は一日以上を要すれども、少許の滴(少量の安門又は炭酸曹達)を添加する時は僅に數分時にして到達す。 α -型及 β -型葡萄糖の有する Energi 量は異なるものの如く α -d-葡萄糖が平衡に達する際には熱を發生するに反し β -d-葡萄糖が平衡に達する時には熱を吸収すといふ (Riiber¹)

變旋性は獨り葡萄糖のみに限れる性状にあらず、他の諸糖に

¹ Riiber: Chem. Ber. 56, 2185 (1923)

も等しく見る現象なり。

次に普通に存在する一糖類及び二糖類が α 型若くは β 型の状態及び平衡混合液に於て有する旋光度を掲ぐ。

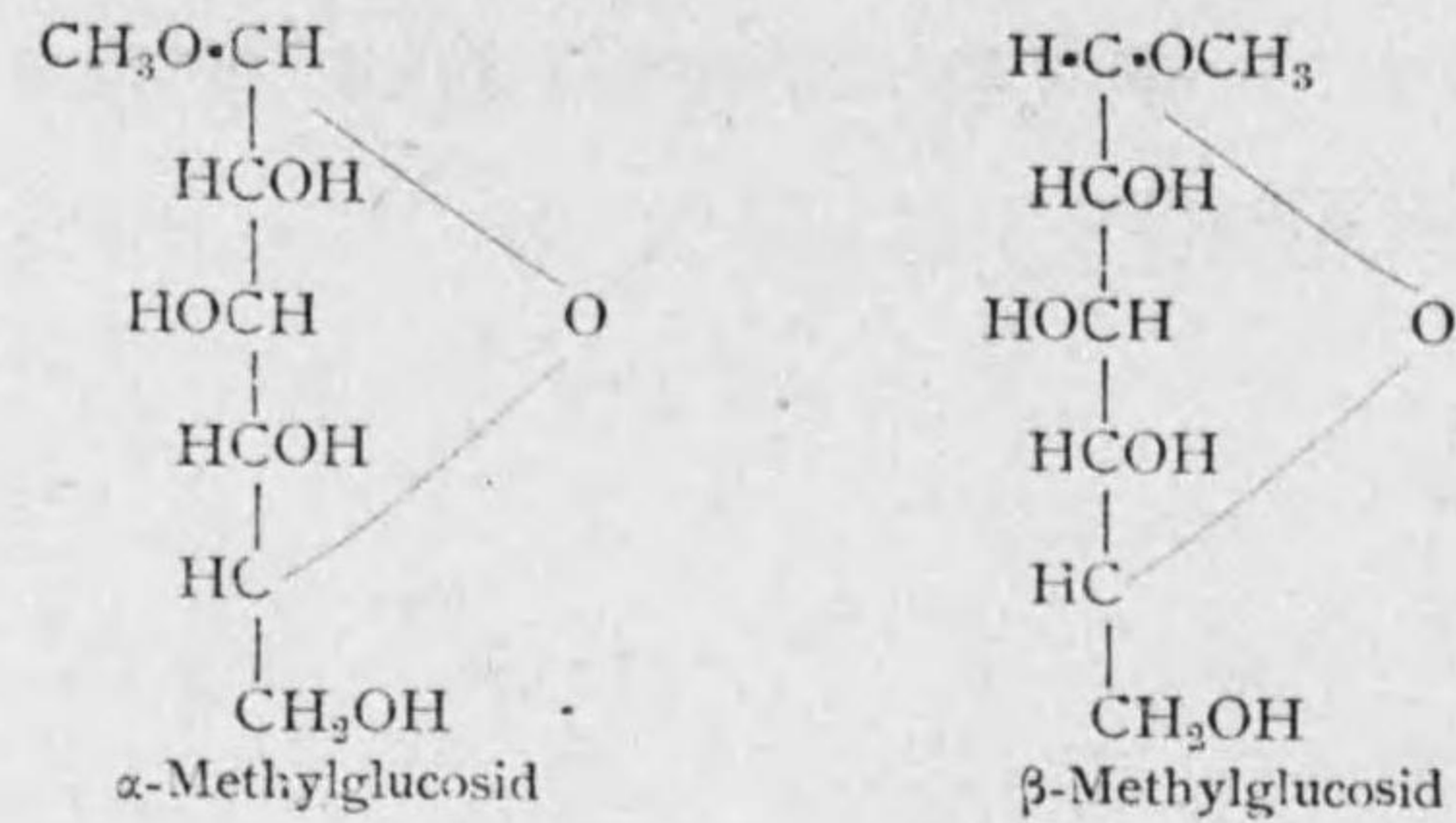
糖名	α 型	β 型	平衡混合液
d-葡萄糖	+ 110°	+ 19°	+ 52.5°
d-葡萄糖	+ 34°	- 17°	+ 14.2°
d-Galactose	+ 144°	+ 52°	+ 80.5°
d-果糖	- 21°	- 133°	- 93°
l-Arabinose	+ 76°	+ 184°	+ 104°
l-Xylose	+ 100°	- 8°	+ 19°
l-Rhamnose	- 7°	+ 32°	+ 9°
l-麥芽糖	+ 166°	+ 119°	+ 157°
d-乳糖	+ 88°	+ 35°	+ 55.3°
d-Melibiose	+ 171°	+ 124°	+ 143°

α - 及び β -d-Glucose に相當し α - 及び β -Glucosid あり。Fischer は Glucose を Methylalcohol に溶解し之に乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめ數時間を経て混合物が還元力を失ひたる時之を炭酸鉛を以て中和し、濃縮したるに α 化合物先づ結晶析出し、其母液より β 化合物を得たり。此の如き配糖體は共に還元力及び變旋性を有せずと雖も、其物理的性状には著しき差異あり。

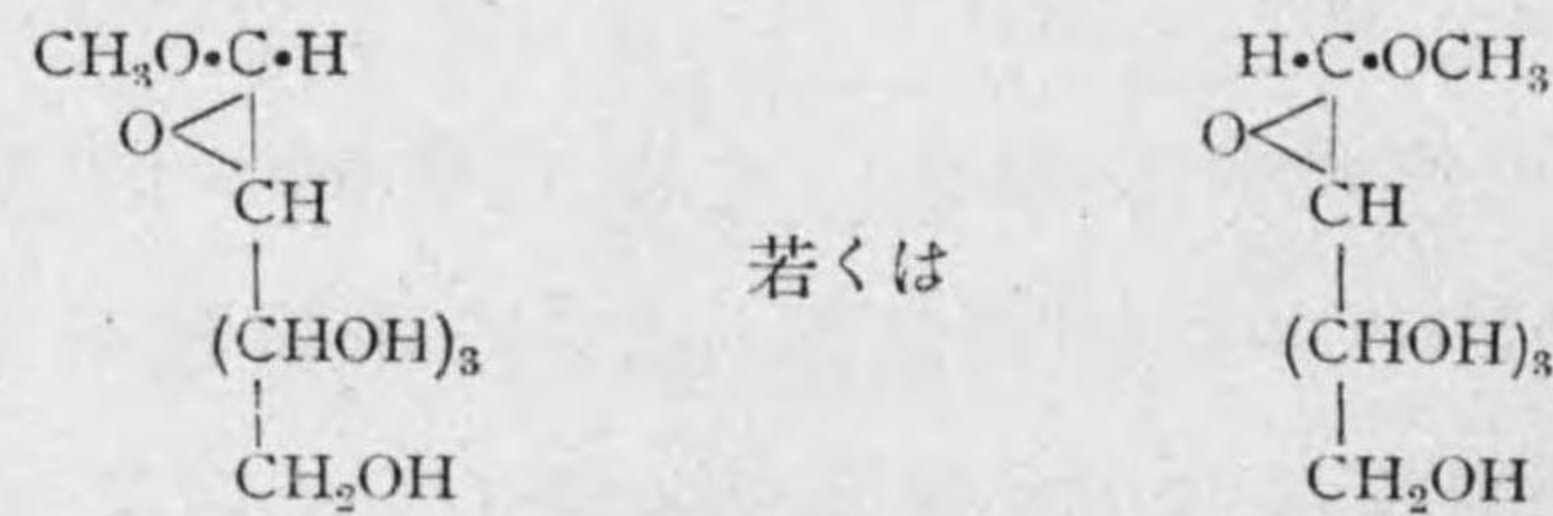
	熔融點	比旋
α -Methyl-d-Glucosid	165°	157
β -Methyl-d-Glucosid	104°	-33

此等を水解する酵素も亦各々特殊なり。即ち α -Methylglucosid は麥芽糖酵素により、 β -Methylglucosid は Emulsin によりて水解せらる。此等の二 Glucosid には次の如き構造式を與ふべきもの

なり。



然るに Methylalcohol, 葡萄糖及び鹽酸の混合作用液より第三種の Methylglucosid 発見せられたり。此物は鹼, Fehling の液, 熱湯に對しては抵抗大に, 酸にては水解せらるるも Emulsin 及び麥芽糖酵素にて作用せらるることなし。此物は次の如く Ethylenoxid-型を有するものならむといふ。

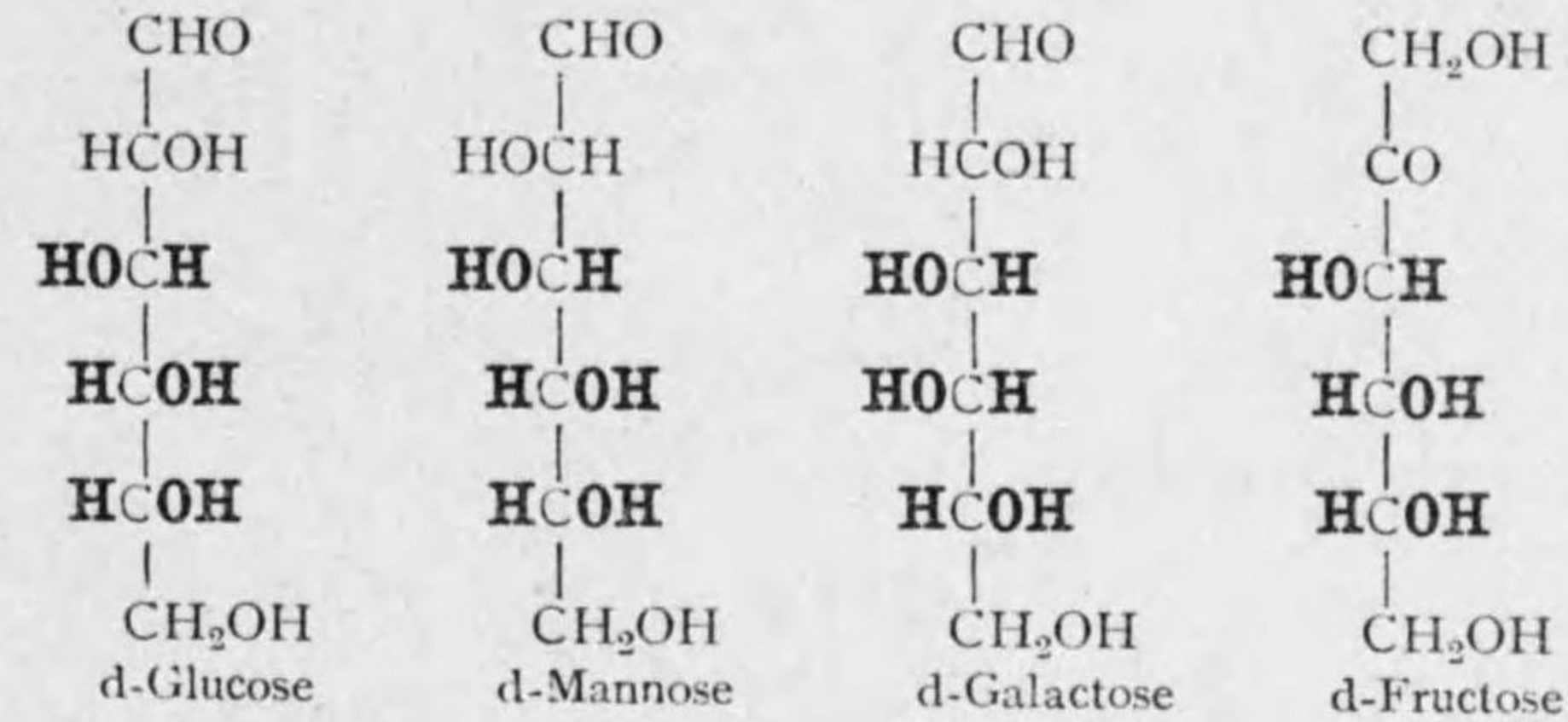


但し此種の糖は未だ遊離の状態には分離せられ居らず。

10. 醱酵性

麥酒醸母を種々の一糖類に作用せしむるに Aldohexose 中には d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose; Ketohexose 中には單に d-Fructose のみ醱酵作用を蒙る。此中 d-Glucose, d-Mannose 及び d-Fructose は殆ど同一の速度を以て醸母の爲めに分解せらるるも d-Galactose の受くる作用は稍遅く, *S. apiculatus* によりては d-Galactose に何等の作用も認むること能はず。之蓋し上記四種の構造を比較するに Glucose, Mannose, Fructose に於ては構造式

下位三不齊炭素に附着する H 及 OH の位置皆相等しきに反し Galactose は少しく此等と異なるが爲め醸母の作用小となるによるものならむか。



d-Talose に至りては Galactose に比し單に一個の OH の位置異なるのみなるに全く醸母の作用を蒙らず。

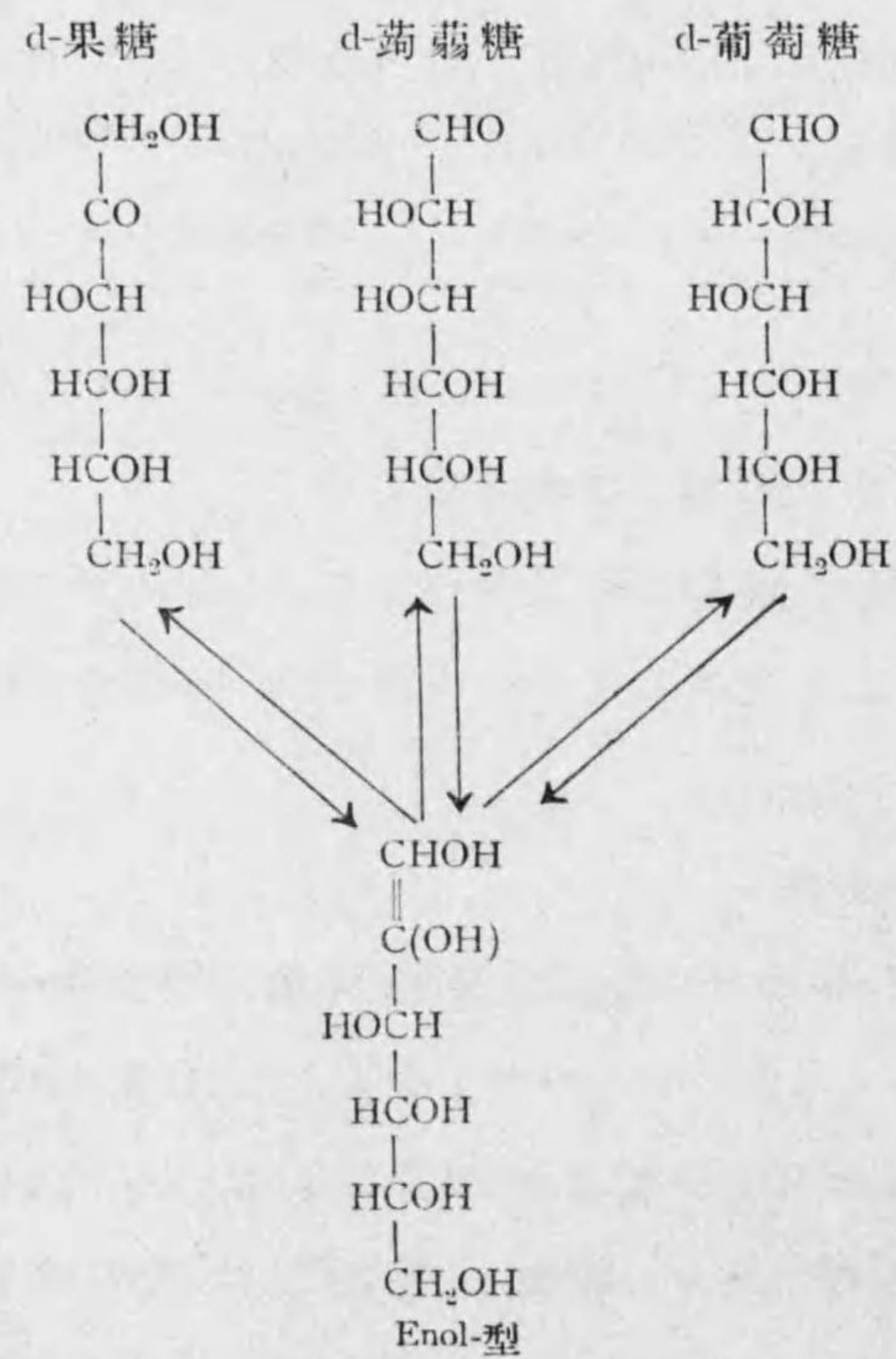
他の一糖類中醸母の作用を受くるは d-Glycerose, Dioxyceton 及び d-蒟蒻九炭糖のみなり。l-型六炭糖類を初め他の糖は醱酵せず。

11. Benzoyl-化

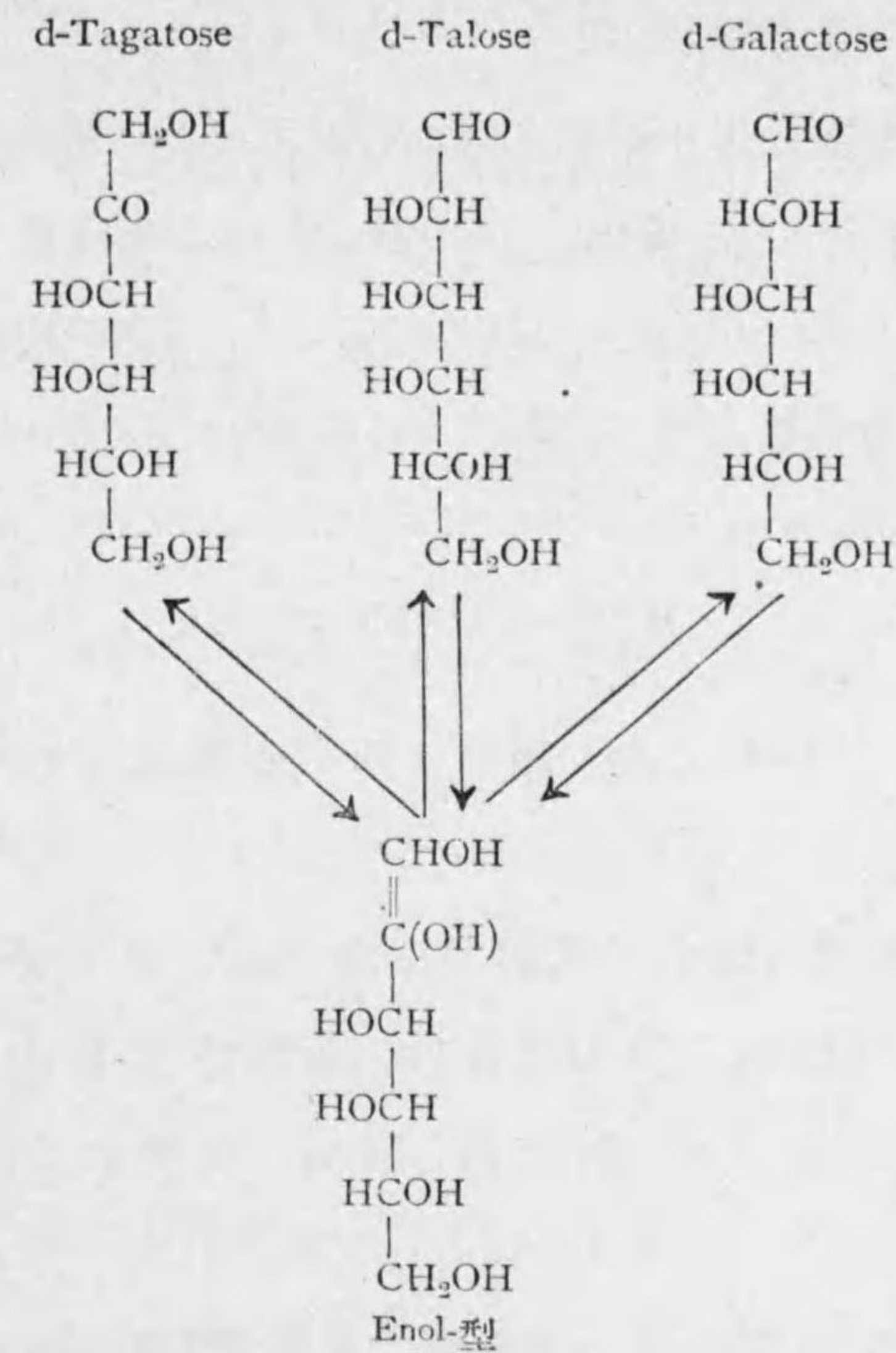
糖分子中に存する OH-基は鹼性反應に於て Benzoyl-鹽化物と共に振盪せらるる際 Benzoyl-化を蒙る。之れ蛋白質其他の物質を含有する溶液中より糖を分離するに用ひらるる性状なり。

12. 鹼の作用 種々の糖類は弱鹼性反應の溶液に於て特異の分子内轉位を行ふ。例へば d-葡萄糖, d-蒟蒻糖, d-果糖は, 何れも單にこれを水に溶解し置くのみにては變化を蒙ることなしと雖も, その溶液を鹼性反應となし放置する時は, 暫時にして以上三種の糖が同時に溶液中に存在するを認むべし。これ水酸基-Ion の働により該糖は一部變化して Enol-型となり, 更に

これより可逆的に各糖が夫々生成せられ、溶液中に於て葡萄糖、
 蒟蒻糖、果糖及び Enol-型の方に平衡状態の保持せらるる爲な
 らむ。この変化は全く以上三糖の構造上類似の點を有するよ
 り起る現象なり。

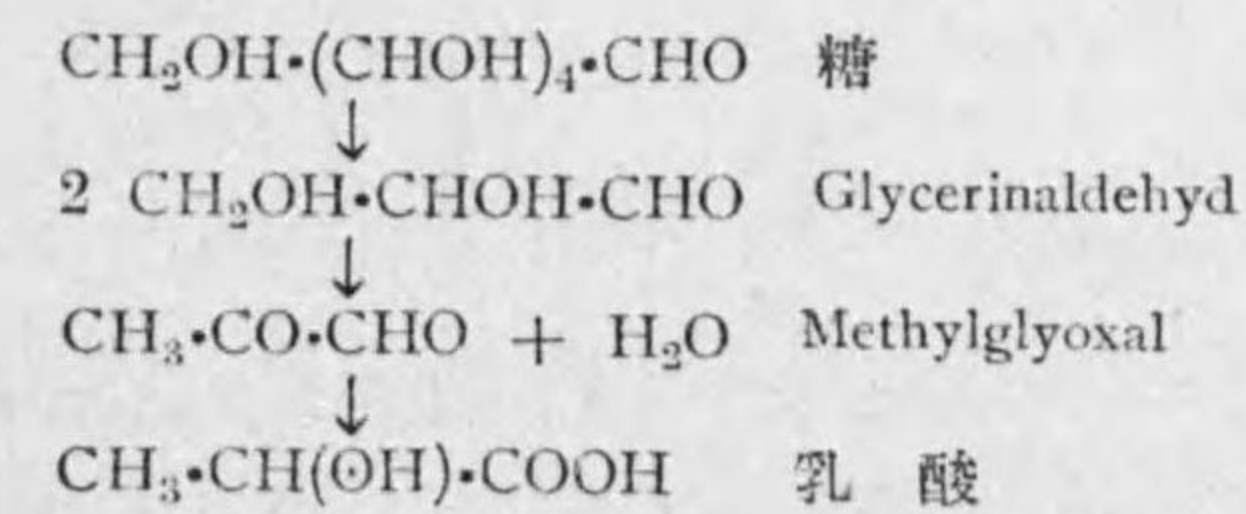


d-Galactose, d-Talose, d-Tagatose の間にもこれに等しき分子内
 轉位行はる。



かくの如き変化は單に六炭糖にのみ限れるにあらず、三炭糖
 類以上の糖には等しく現はれ得るものなり。

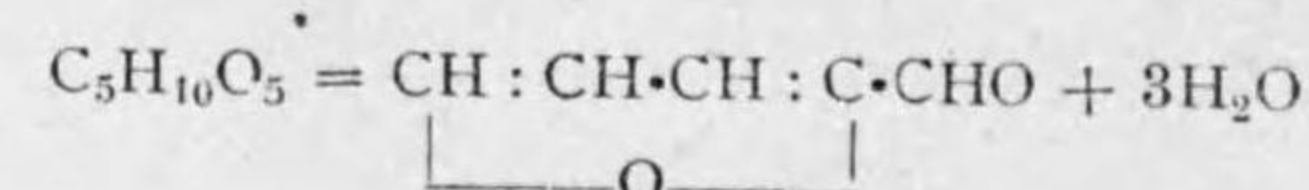
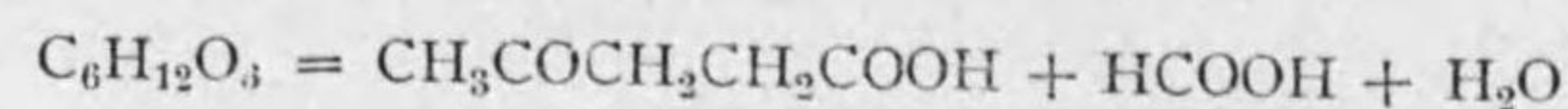
糖を強き滴と共に煮沸すれば初め黄色、次に褐色に變じ多數縮
 合して樹脂状となる此際多量の乳酸を發生す。この時中間物
 として Glycerinaldehyd 及び Methylglyoxal を發生するものならむ。



これと同時に蟻酸及び四個若くは六個の炭素原子を有する

Oxy-酸の混合物を發生す。

12. 酸の作用 薄き酸類は低温に於ては糖に對し殆ど作用を呈せず、然れ共強き酸を高温に於て働かしむる時は徐々に分解せられて六炭糖は Levulin-酸 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ の如き Keto-酸、蟻酸及び多少の耕土質¹を生じ、五炭糖は Furfurol を發生す。

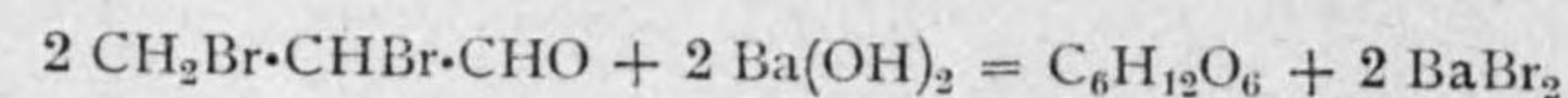


Keto-糖は Aldo-糖よりも酸によりて分解を蒙むること容易なり。

13. 熱の作用 糖又は濃厚なる糖溶液を高温度に熱すれば炭化するに先だち特殊の臭氣を有する深褐色質を化生す。ここに發生したるものを Caramel と稱し膠質の狀性を示す。

第三章 一糖類の化學的合成

Fischer 及び Tafel² は Akrolein 臭化物を Baryt にて縮合せしめて得たる汁巴狀の産物中に α -及び β -Acrose なる糖を取り出したり、 α -Acrose より作られたる Phenylsazon (α -Acrosazon と稱す) は Glucosazon と甚だよく類似し唯光學的に不活性を有する點に於て之と異なるのみ。



次で Schmitz³ は α -Acrose は dl-Fructose, β -Acrose は dl-Sorbose

¹ Huminstoff ² Fischer 及び Tafel: Chem. Ber. 20, 3385 [1887], 23, 386 [1890] ³ Schmitz: Chem. Ber. 46, 2327 [1913]

なることを明かにしたり。

此の如き Acrose は又 Glycerin を曹達滴性に於て Brom にて酸化して得らるる Glycerinaldehyd 及び Dioxyacton の混合物(之を Glycerose と稱す)を弱滴にて縮合する時に得られ、Glycolaldehyd 三分子の縮合によりても得られ、又 Formaldehyd の縮合によりても得らる。

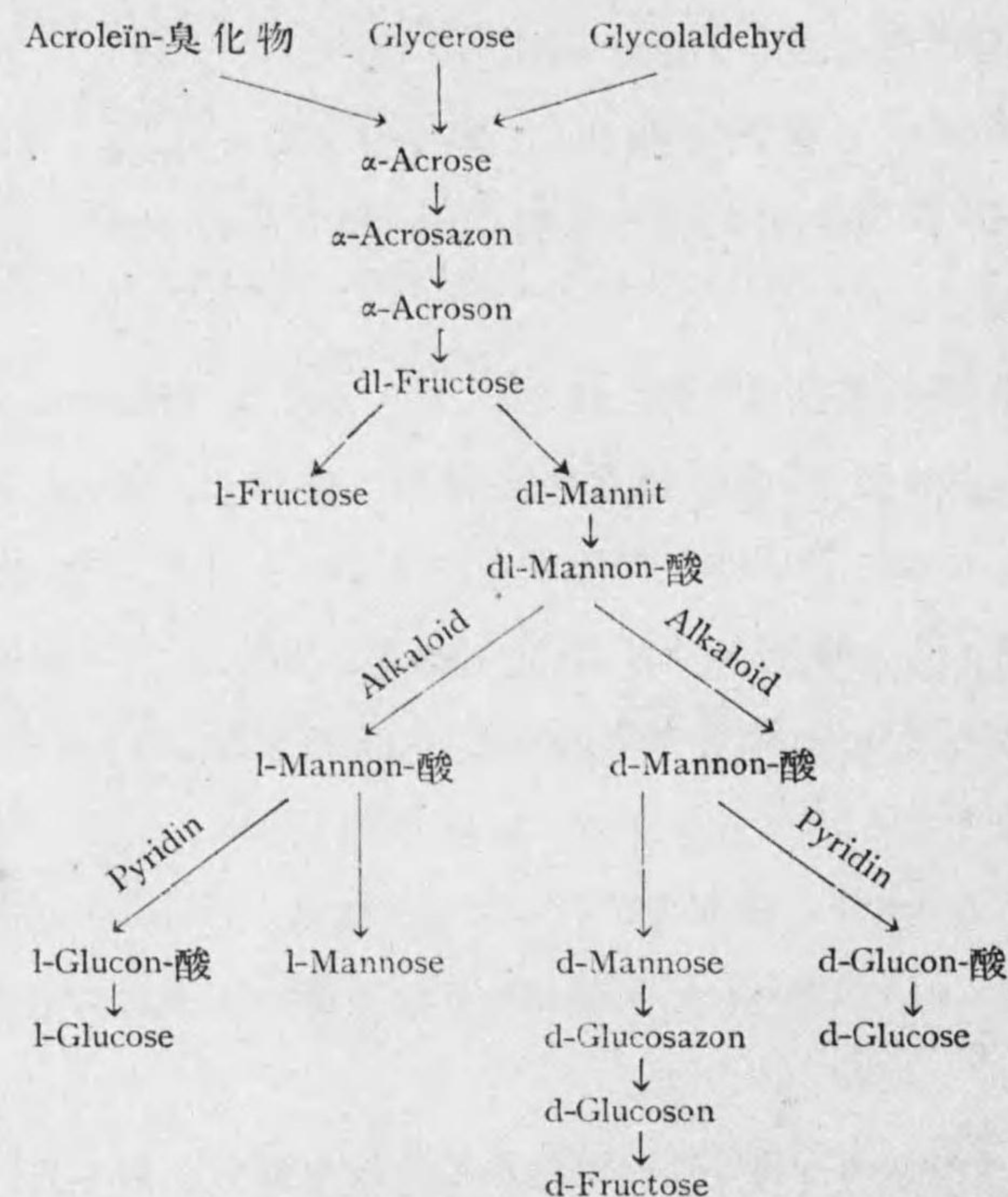
此等の方法にて得られたる α -Acrose を Phenylsazon に導き製出したる後 Fischer は之を鹽酸にて處理して Oson となし之を還元したるに Fructose の性狀を有する甘き汁巴を得此物は更に還元せらるる時 α -Acritol なる Mannit に似たる糖-Alcohol に變ずるを認めたり。此等の化合物は不活性を有し dl-兩型の等量の混在よりなる。

dl-Fructose に醸母を作用せしむる時は d-Fructose は醸母の爲に分解せられて l-Fructose を残留せしむ。之れ天然に存せざる Fructose なり。

d-Fructose を得るには幾何かの手段を要す。即ち先づ dl-Fructose を還元して dl-Mannitol となし、之を酸化して dl-Mannon-酸となす。此物は特異の Hydrazid $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\cdot\text{CONH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ を作るにより純粹に之を取出すことを得。此 Racemi-酸を Strychnin-又は Morphin-鹽として分割結晶を行ふ時は d-Mannon-酸及び l-Mannon-酸に分つことを得べく、此等の酸の Lacton を還元すれば d-Mannose 及び l-Mannose を得、此 d-Mannose を d-Glucosazon, 次で Glucoson に導き、之を還元する時は d-Fructose を得。

合成にて得られたる Mannon-酸を Pyridin 又は Chinolin と共に熱

すれば之に相當する Glucon-酸に變ず、之を還元する時は Glucose を得。

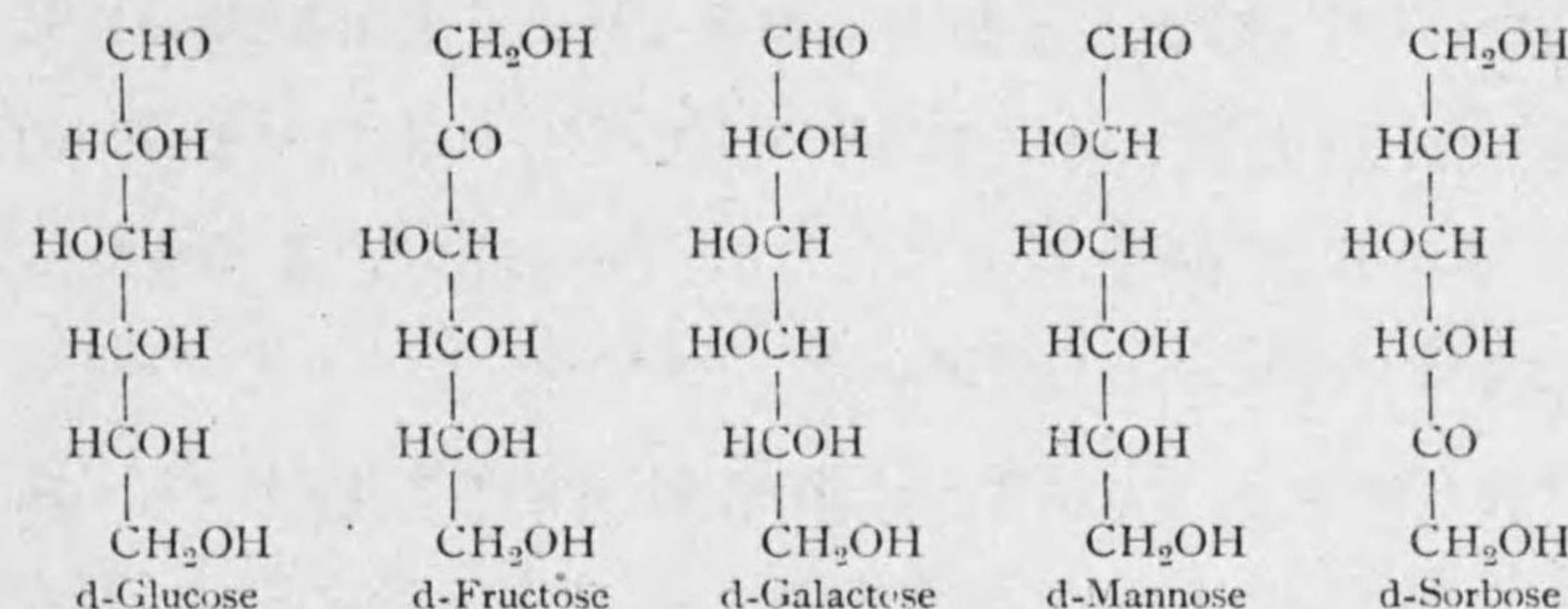


第四章 一糖類各論

第一節 六炭糖類

六炭糖類は一糖類中最も重要なるものにして其天然に存するものは d-Glucose, d-Fructose, d-Galactose, d-Mannose 及び d-Sorbose

等なり。此等は或は遊離の状態にて存在し或は縮合體又は糖-Alcohol の姿にて見出さる。其構造式を挙げば下の如し。



六炭糖類は一般に之を稀薄なる鹽酸と共に煮沸するに際し耕土質と同時に Levulin-酸を發生するを以て特異とす。

1. 葡萄糖 (d-Glucose, Dextrose, Traubenzucker)

最も汎く又最も多量に存在する糖なり。即ち植物界に於ては果實中に果糖と共に存在し、又花、根、幹、葉到る處に含有せらる、その他蔗糖、澱粉、糊精、配糖體等の水解によりても發生す。動物體內に於ては消化の時期に於て腸胃の中に存在し少量には常に血液、乳糜、淋巴等の中に含まる、正常的状態にありては尿は糖を有すること痕跡に過ぎずと雖も病的の状態例へば糖尿病にありては尿は多量の葡萄糖を含有す。

葡萄糖の水及び Alcohol 混合液より結晶したるものは一分子の結晶水を有するも、無水 Methylalcohol より得るものは無水の針狀若くは柱狀晶なり。結晶水を有するものは熱して 110° に至れば結晶水を失ひ、無水のものは 146.5° にて熔融す、これよりも尙高温度に熱する時は分解して Caramel となる。水に容易く

溶解し、甘味を呈するも蔗糖に比すればその甘味弱し。溶液は右旋性を有しその比旋は $[\alpha]_D = +52.5^\circ$ なり。然れども葡萄糖は變旋性を有し溶液が新鮮なる時はこれよりも比旋遙かに大にして溶解後數分間を出でざる時は 105° 以上に達す。葡萄糖は 85% の Alcohol 100 分中低温に於て 1.95 分溶解し、煮沸すれば 27.7 分溶解す、Ether には溶解せず。

葡萄糖を酸化すれば先づ一鹽基性 d-Glucon-酸となり、更に酸化せられて二鹽基性糖酸に變ず。醋酸性に於て Phenylhydrazin と加熱して生じたる Phenylglucosazon は黄色芒把狀の結晶をなし 205° にて熔融す。Diphenylhydrazon の熔融點は 161° なり。Fructose 存在する時 Glucose を検出するには Diphenylhydrazon を作るをよしとす、此者は Ether にて沈澱す、Fructose の際は沈澱せず。

醸母により酒精醱酵 $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$ を起して Alcohol 及び炭酸となり、乳酸菌によりて乳酸醱酵 $C_6H_{12}O_6 = 2CH_3\cdot CHOH\cdot COOH$ を起し、又酪酸菌によりて酪酸醱酵 $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + 2CO_2 + 2H_2$ を起す。

2. d-Galactose

d-Galactose は遊離の状態に於て植物中に存在せざるも他の六炭糖及び五炭糖と共に縮合し Galactan として細胞壁及び Gom 中に存在す、其他寒天及 Pektin-質中にも多量に含有せられ、又多くの配糖體の成分として存在す。動物體內にありては一分子の葡萄糖と結合して乳糖を形成し、又腦中に存する糖脂質²

1 Mutarotation 2 Galactolipin

の構成成分なり。

故にこれらを酸又は適當なる酸素を以て分解する際にこれ等より發生す。

d-Galactose は無色の針狀晶又は板晶にして 168° にて熔融す。水溶液は右旋性を呈し $[\alpha]_D^{20} = 80.5^\circ$ なり、變旋性を有しその新鮮なる溶液は $[\alpha]_D^{20} = 134.5^\circ$ を示す。水に溶解すること葡萄糖よりも小なり。少しく甘味を帶ぶ。醸母により作用せらるること徐々なるも終には全く醱酵す。硝酸にて酸化せらるれば粘液酸を生ず、此粘液酸の熔融點は 213° にして水に溶解すること極めて小なるにより Galactose の検出に用ゐらる。Osazon の熔融點は 201° なり。o-Tolylhydrazon (熔融點 176°) は Galactose に特異なり、Methyl-phenyl-hydrazon (熔融點 190°) として析出せしむることを得 (Votocek¹)

3. d-蒟蒻糖 (d-Mannose)

蒟蒻の汁中に遊離の状態にて存在す又 Mannan なる複合體となりて蒟蒻及びその他の植物中に存しこれより酸水解によりて遊離せしむることを得。

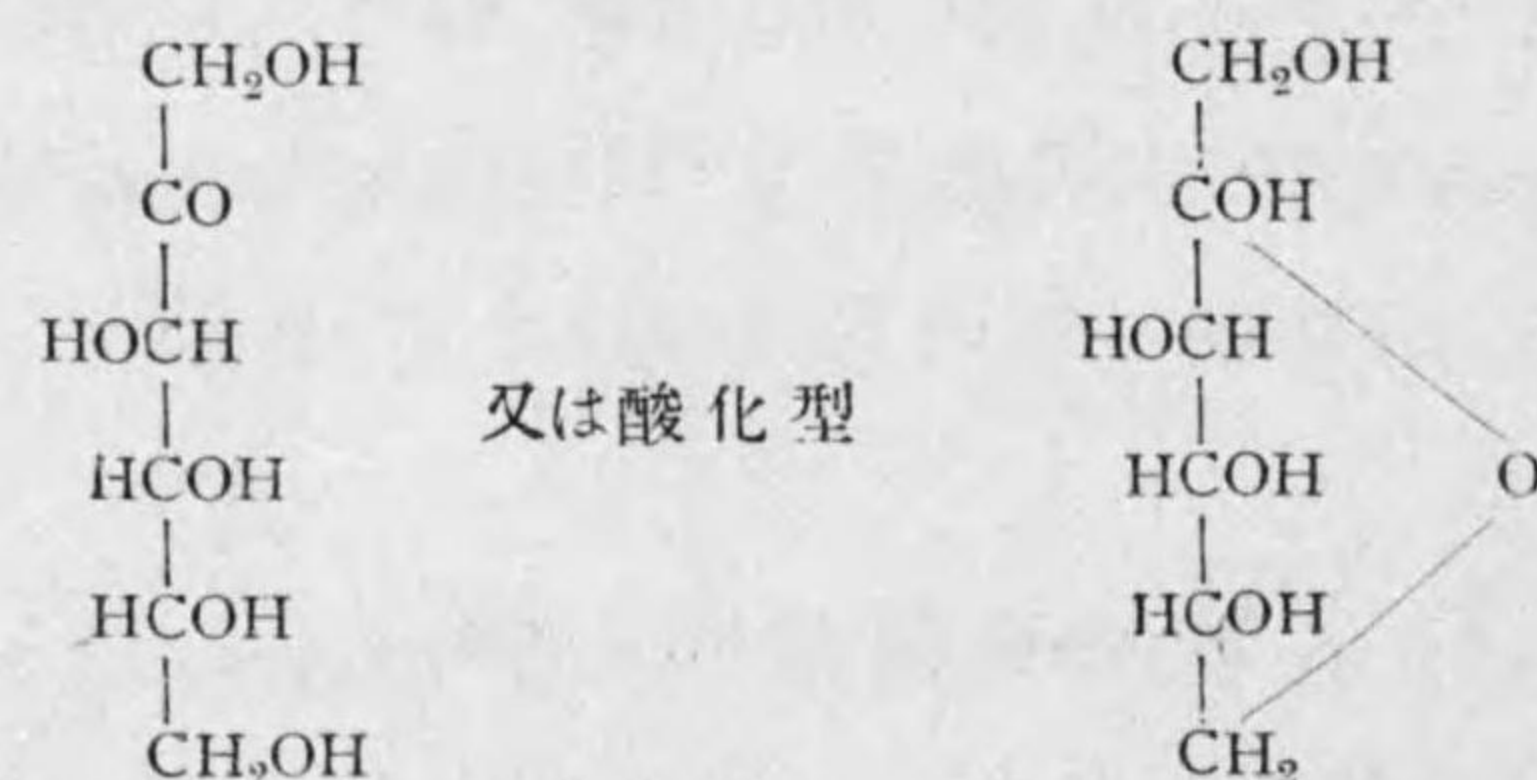
蒟蒻糖はこれを酸化すれば一鹽基性蒟蒻酸を生じ、次で更に酸化すれば二鹽基性蒟蒻糖酸に變ず。總て葡萄糖に類似する性狀を有す。斜方系に屬する結晶をなし 132° の熔融點を有す。その溶液は偏光面を右旋し $[\alpha]_D = 12.4^\circ$ なるも、新鮮なる溶液は左旋性を示しその比旋は -13.6° なり、醸母により全然醱酵す。Phenylhydrazin 一分子と化合して不溶解性の Phenylhydrazon を

1 Votocek: Chem. Zbl. 3, 864 (1921)

析出するを以て特異とす。定量に用ゐらる。この Hydrazon の 熔融點は 198° なり。蒟蒻糖は中性反應に於て鉛醋にて沈澱する唯一の六炭糖なり。

4. d-果糖 (d-Fruktose, Laevulose),

植物界には遊離の状態に於て果汁中に葡萄糖と共に存在し、葡萄糖と結合したるものには蔗糖及び Raffinose 等あり。果糖の縮合體はこれを Inulin と稱し。水解に際し果糖のみを發生す。人體には時として少量に血液又は尿中に存在す。果糖は Keto-六炭糖にしてその構造式は左の如し。

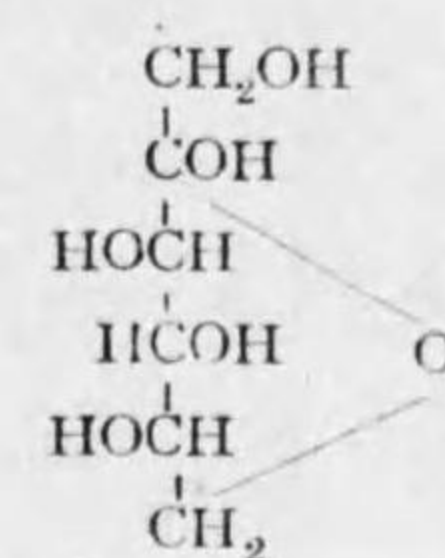


白色の粉末又は微小なる結晶にして熔融點は 95° 。水によく解け Alcohol にも亦よく溶解す。Alcohol に對する溶解度は異性體の Aldo-糖よりも遙かに大なり。水溶液は偏光面を左旋し $[\alpha]_D^{20} = -93^{\circ}$ なり。尤も新鮮なる溶液は強度の旋光性を有しその度約 -104° に達す。還元力は d-葡萄糖の 92.08 % に相當す。容易く醗酵す。石灰乳と不溶解性の化合物 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ を作る(葡萄糖は之を作らず)。

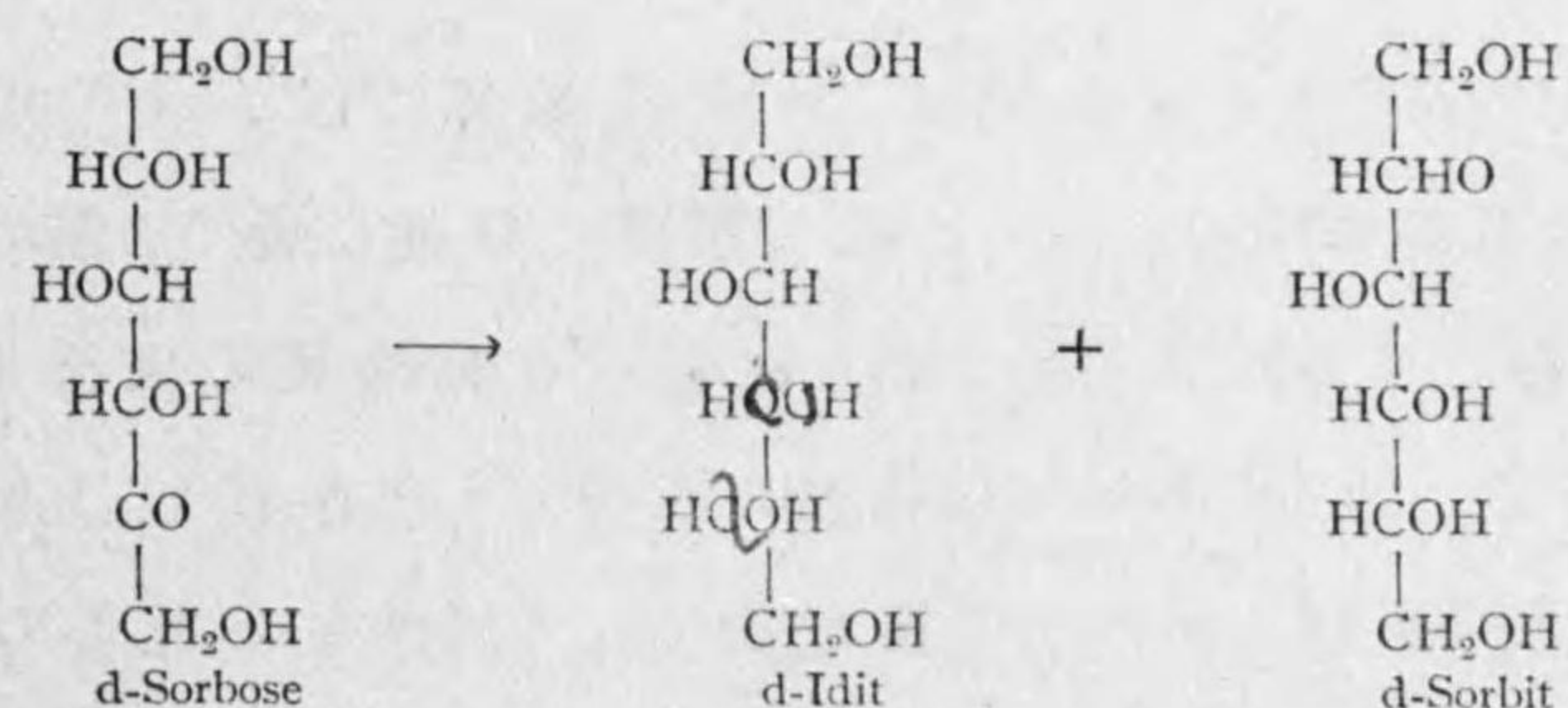
果糖は Mthylphenylhydrazin と特異なる不溶性の Osazon (158°) を作りこれによりて葡萄糖との混合物より抽出することを得(葡

萄糖は Osazon を作成せず)。又鹽酸及び Resorcin と共に煮沸すれば赤色を呈す (Seliwanoff の試験)。この際發生したる赤色は 4-Oxymethyl-furfurol と Resorcin との化合物によるといふ。これらの反應は果糖の證明に用ゐらるることあり。

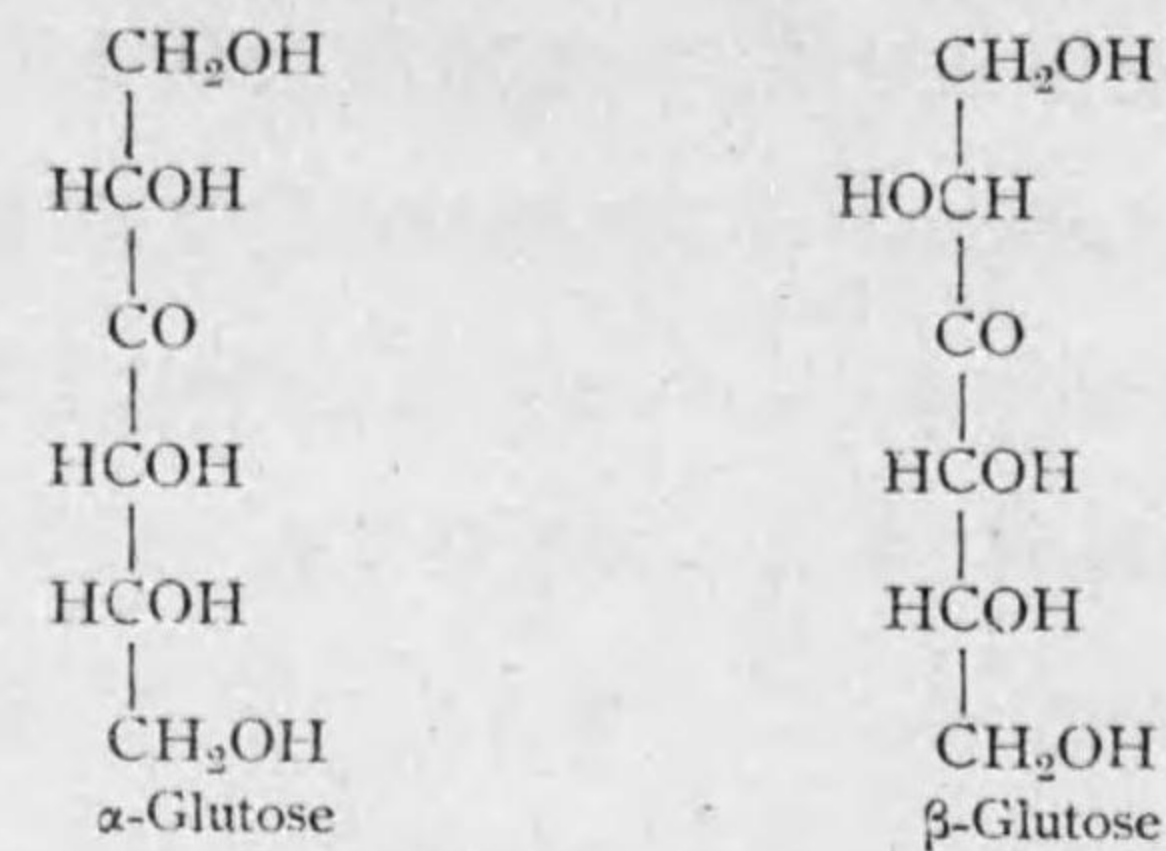
5. d-Sorbose



果糖と立體的異性體なり。このものは Sorbit と共に或種の植物汁中に存在し、又 Sorbit に Sorbose 菌 (*Bacterium xylinum*) が作用する時發生す。 157° の熔融點を有す。左旋性を呈し $[\alpha]_D^{20} = -43^{\circ}$ 。Phenylosazon は 164° の熔融點を有す。p-Bromophenylosazon は 181° にて熔融す。還元する時は同量の d-Sorbit 及び d-Idit の混合物を生ず。



6. Glucose

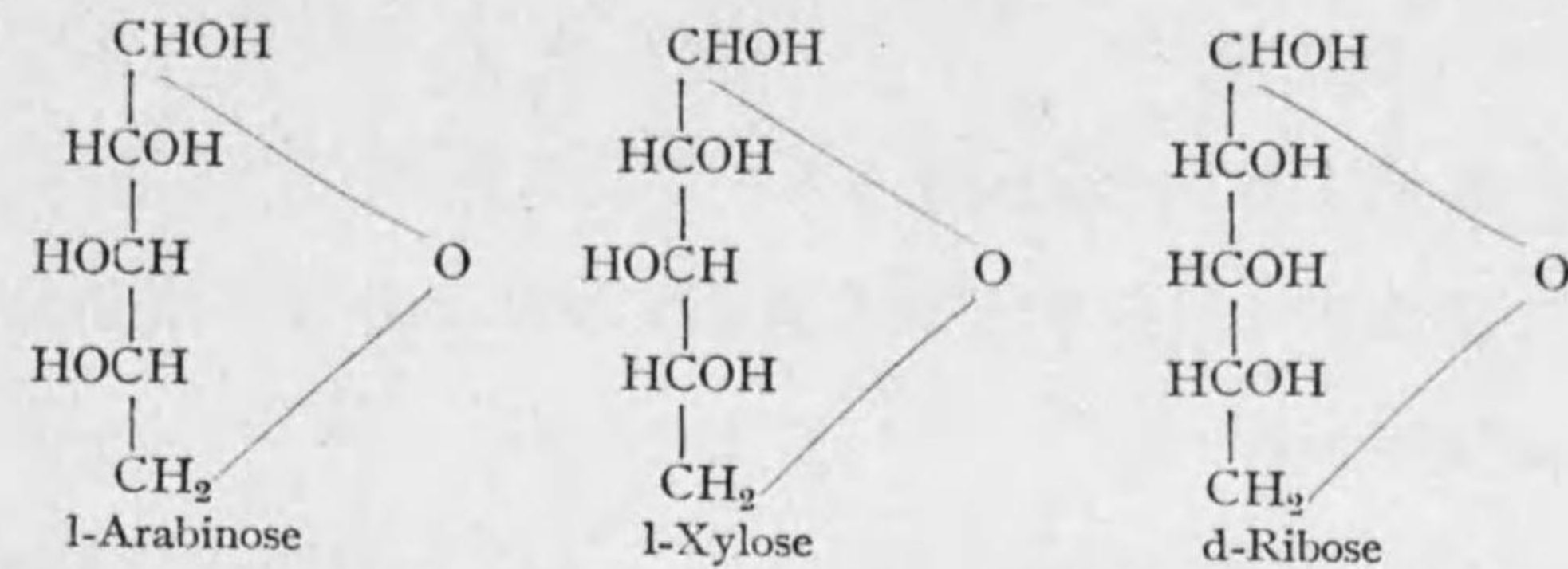


葡萄糖を弱鹼にて処理する時果糖、蒟蒻糖と共に發生する非酸酵性の六炭-Keto-糖なり。還元性は葡萄糖の約半ばに過ぎず。腸管より吸収せらるること遅く従て之を多量に攝取すれば下痢を起し易し。5g以上を服用する時約其半量は尿中に排泄せらるべく、40g以上之を攝取する時は其大量は其儘腸より排除せらる。体内にて利用せらるること少なく、筋肉及び釀母により磷酸の存在に於て六炭糖二磷酸鹽を作るとなし。(Benedict, Dakin 及 West¹⁾)

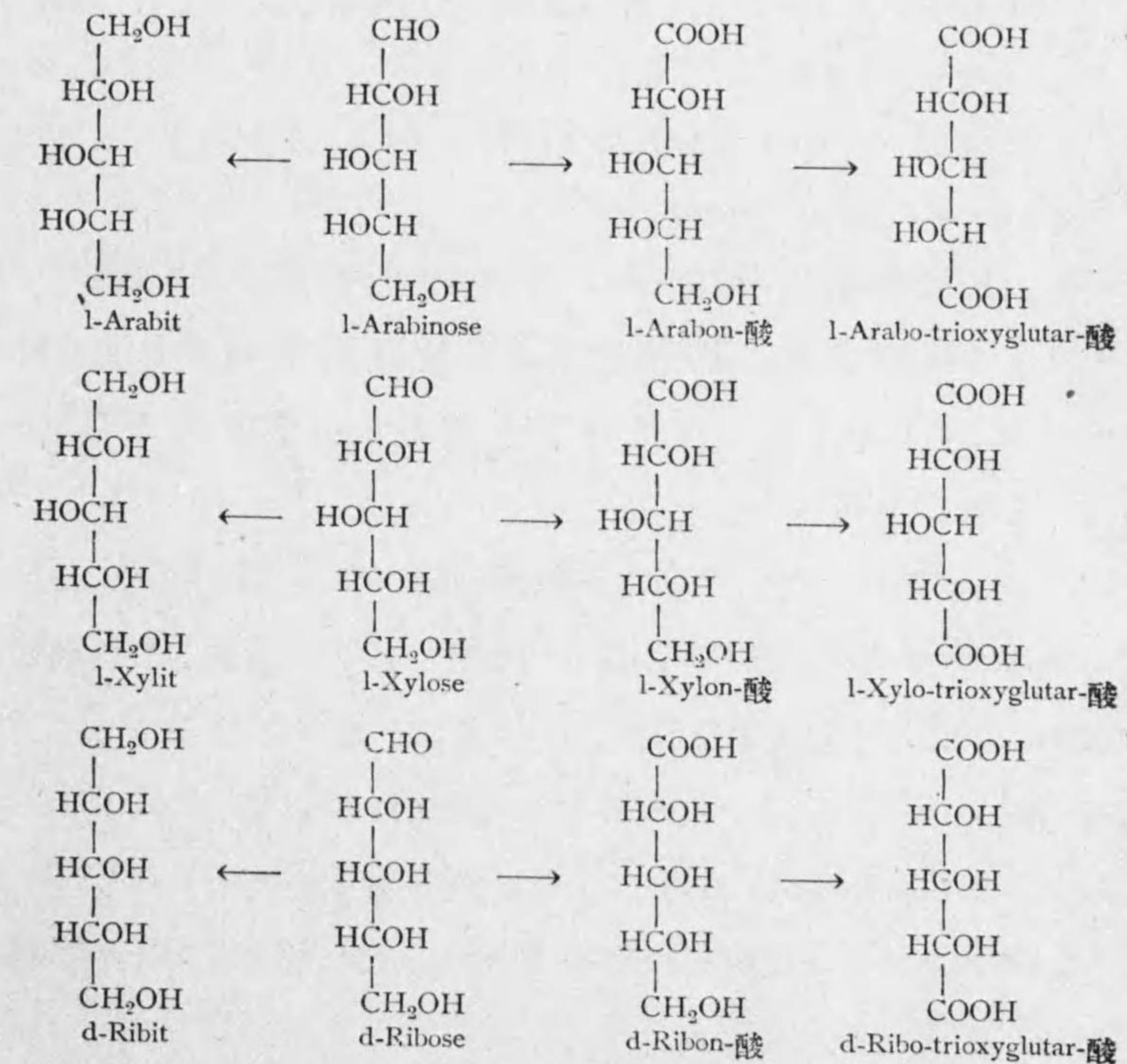
第二節 五炭糖類

天然に存在する五炭糖は Aldo-五炭糖にして l-Arabinose, l-Xylose 及び d-Ribose の三とす。遊離の状態に於ては僅かに植物の中に存在するに過ぎずと雖も複雑なる植物質の成分として汎く存在す。即ち d-Ribose は核酸の成分として存在し、l-Arabinose 及び l-Xylose は Pentosan の構成成分となり居れり。此等の物質を水解する時は遊離の五炭糖を發生す。又五炭糖は異常成分として尿中に現はるることあり。此ものは i-Arabinose なりといふ。

¹ Benedict, Dakin & West: J. Biol. Chem. 68, 1 (1926)



五炭糖の性状 1. 五炭糖は普通 Aldo-糖の反應を呈す。Natriumamalgam にて還元せらるれば五價の Alcohol に變じ、硝酸にて酸化せらるる時は Tetraoxy-一炭素酸、次で Trioxy-二炭素酸となる。

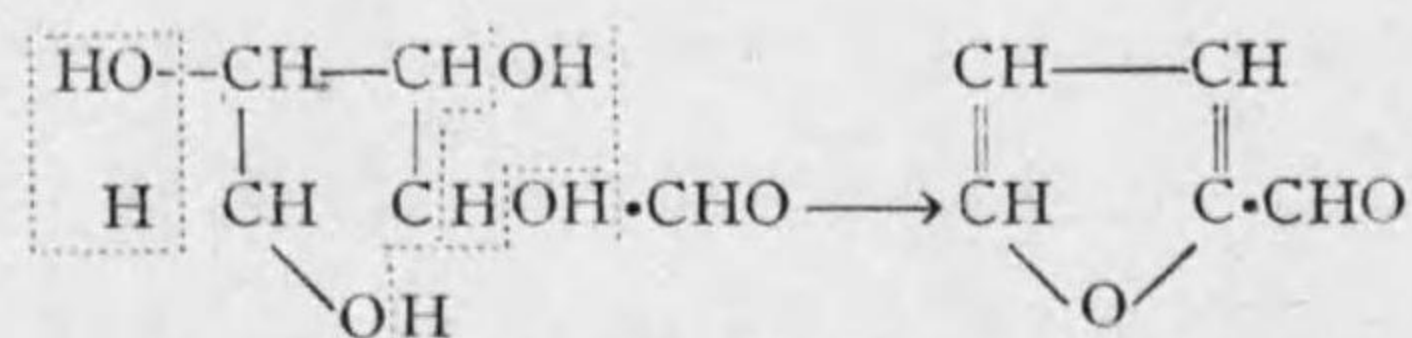


Fehling の液を還元し、Phenylhydrazin と合して Hydrazon 及び

Osazon を發生す。

2. 釀母によりて醱酵せらるることなし。

3. 鹽酸若くは硫酸を以て蒸餾すれば三分子の水を失ひ Furfurol に變ず。



Furfurol は醋酸-Anilin-紙を赤變するを以て検出せらるるを得、又 Furfurol は Aldehyd なるを以て Phenylhydrazin と一種の Hydrazon を作り、鹽酸の存在に於て Phloroglucin と化合して暗綠色不溶解性の縮合物を作るにより、これを秤量して五炭糖類を定量することを得。然れども Furfurol は Glucuron-酸よりも發生するを以て Glucuron-酸の存在を否定するに非ざれば是等の方法により五炭糖の存在を確定し又之を定量すること能はず。

4. 五炭糖類を Orcin 又は Phloroglucin-鹽酸と共に熱したる時に生ずる色彩反應は甚だ特異にして屢五炭糖類の有無を検出する爲めに用ゐらる。又此反應を用ゐて分光度的定量を行ふことを得 (Scheffer¹)。

1. l-Arabinose

Arabia-gom 又は櫻-Gom 中に Araban として存在しこれを稀硫酸(4%)にて煮沸する時に得らる。甘味を有する柱狀晶にして其熔融點 163°C, $[\alpha]_D = +104.2$ Arabinose は不溶解性の Diphenylhydrazon (熔融點 204°C) 及び p-Bromophenylhydrazon (168°C) を作るを以て特異とす。Xylose, 葡萄糖, Galactose 等より Benzylphenylhydrazon にて分つ事を得。

¹ Scheffer: Bioch. Z. 147, 94. (1924)

2. l-Xylose 一名木糖 (l-Xylose, Holzzucker)

澗葉樹の木質、藁等に存在する Xylan を稀硫酸にて水解する時得らる、又綿實の殻皮より製出せらる。

熔融點 150—154°C. $[\alpha]_D = +19.2$, その Phenylsazon は特異にして 163°C の熔融點を有す。Xylose は臭素によりて先づこれを酸化して Xylon-酸となし、臭化-Cadmium の複鹽として分離することを得。

3. d-Ribose

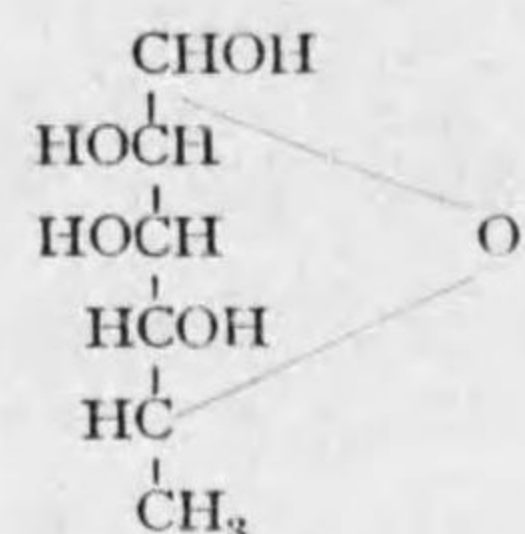
Inosin-酸, Guanyl-酸及び釀母核酸中に含有せらるる五炭糖なり。無色の針晶にして 95° の熔融點を有す、左旋性を呈しその比旋 21.5° なり、その Phenylhydrazon は 154—155° の熔融點を有し、p-Bromophenylhydrazon は 164—165° にて熔融す。Diphenylmethandimethyldihydrazon は 141—142° にて熔融す。硝酸を以て d-Ribose を酸化する時は不活性の Trioxylglutar-酸を生ず。

第三節 Methyl-五炭糖類

Methyl-五炭糖類は遊離の状態にては殆んど存在することなく結合して植物界に汎く含有せらる。五炭糖の第一性-Alcohol 基に Methyl-基が附隨したるものにして、五炭糖に似たる反應を呈するも異なる處はこれを酸と共に蒸餾するに際し、Furfurol の代りに Methylfurfurol を發生するにあり。此蒸餾液を同量の濃鹽酸と共に温むる時は黄色を發生し之を分光器にて検するに綠色部に一吸收帶を示す (Widtsoc の反應) 又 Methylfurfurol の Phloroglucid は Furfurol の場合と異なり赤黄色を呈し且 Alcohol によく

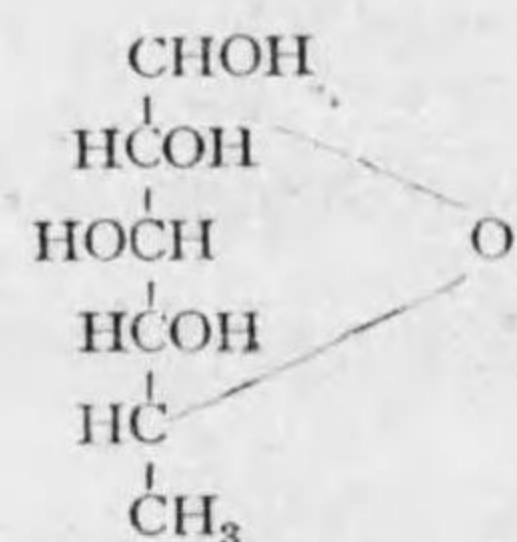
溶解するを以て之と區別することを得。Methylfurfurol は Anilin-醋酸紙を黄變す。Methylfurfurol は醱酵作用を蒙ることなし。主なる Methyl-五炭糖を舉れば左の如し。

1. l-Rhamnose



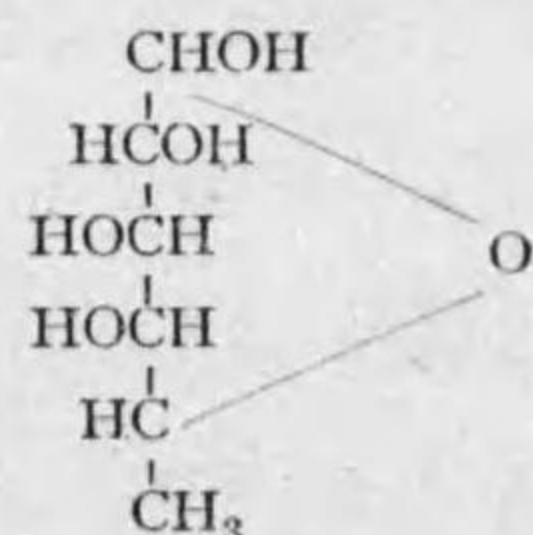
多くの配糖體の構成分にして、殊に Quercitrin, Hesperidin, Xanthorhamnin 中に含有せられ Flavon-誘導體と結合して存在す。一分子の結晶水を有する大なる結晶をなし(熔融點 93°) Phenylhydrazon (熔融點 182°C) を作る。α-及びβ-型あり、從て變旋性を呈す。比旋は $[\alpha]_D = 9^\circ$ 。

2. d-異性 Rhamnose



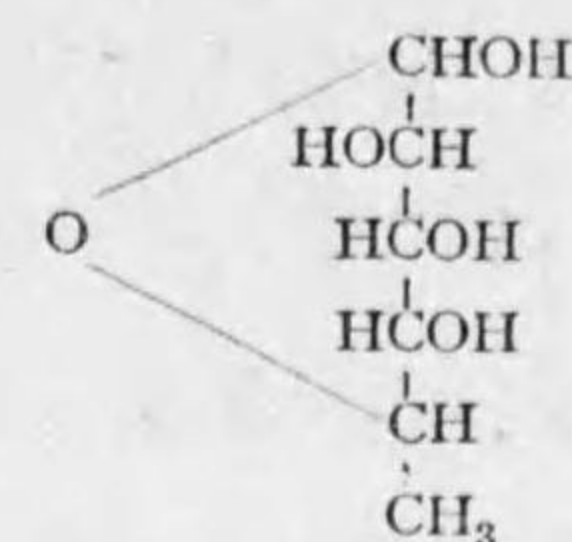
配糖體 Convolvulin の構成分なる Purgin-酸を水解する時發生す。

3. Rhodeose



Convolvulin の結晶性成分なる Convolvulin-酸を水解する時葡萄糖, Rhamnose と共に發生す。Fucose の光學的對脚をなす。微細なる針晶にして 144° の熔融點を有す右旋性を呈しその比旋 75.2° なり。

4. Fucose



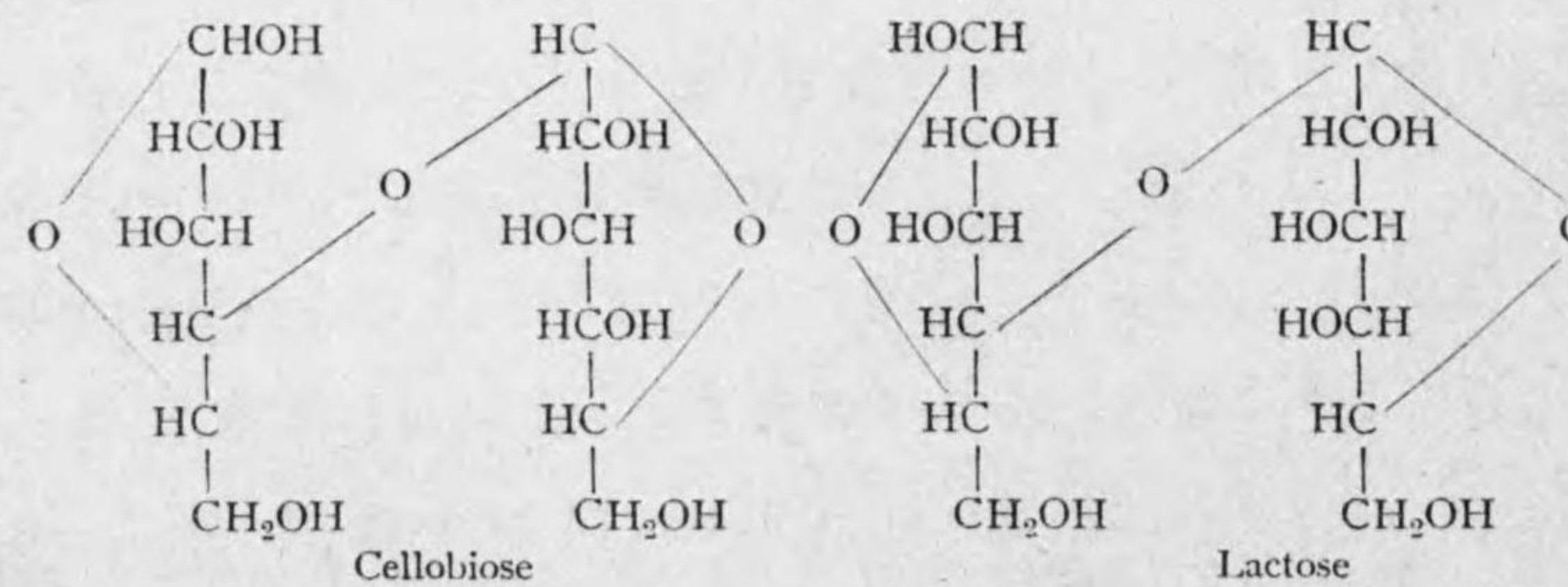
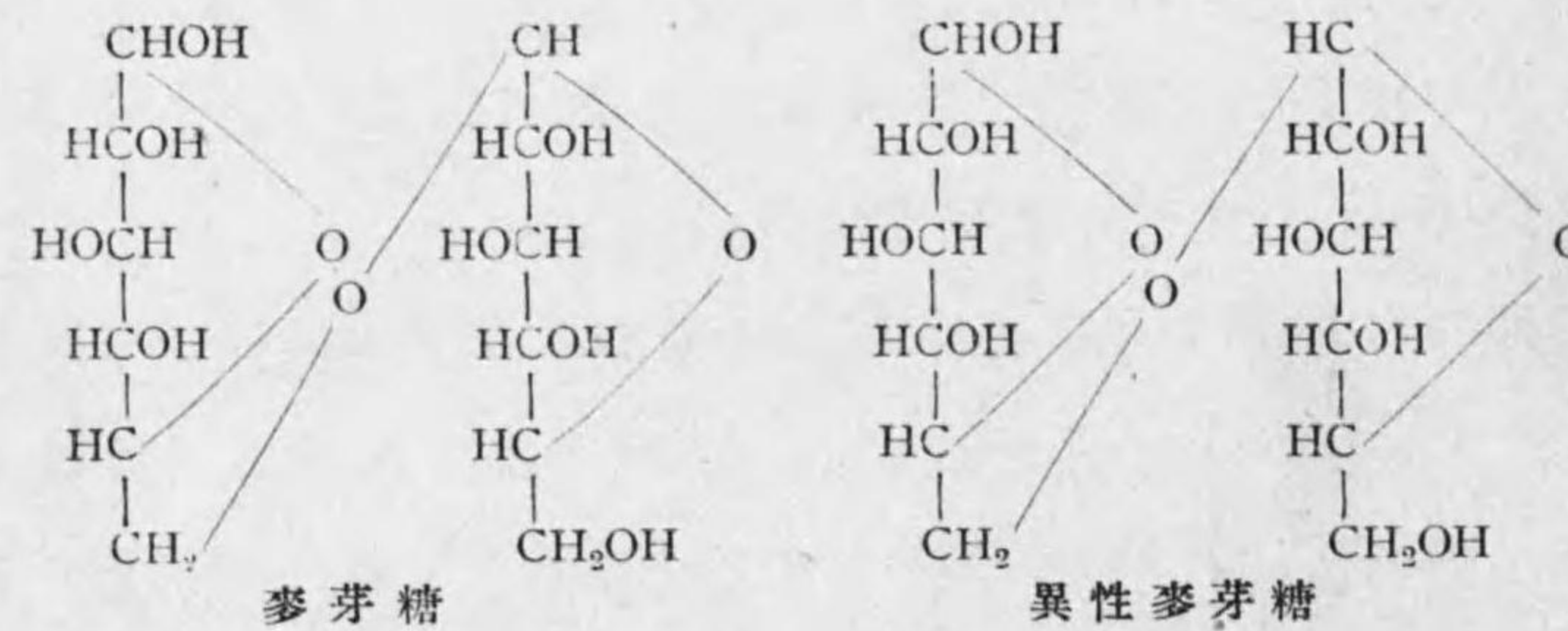
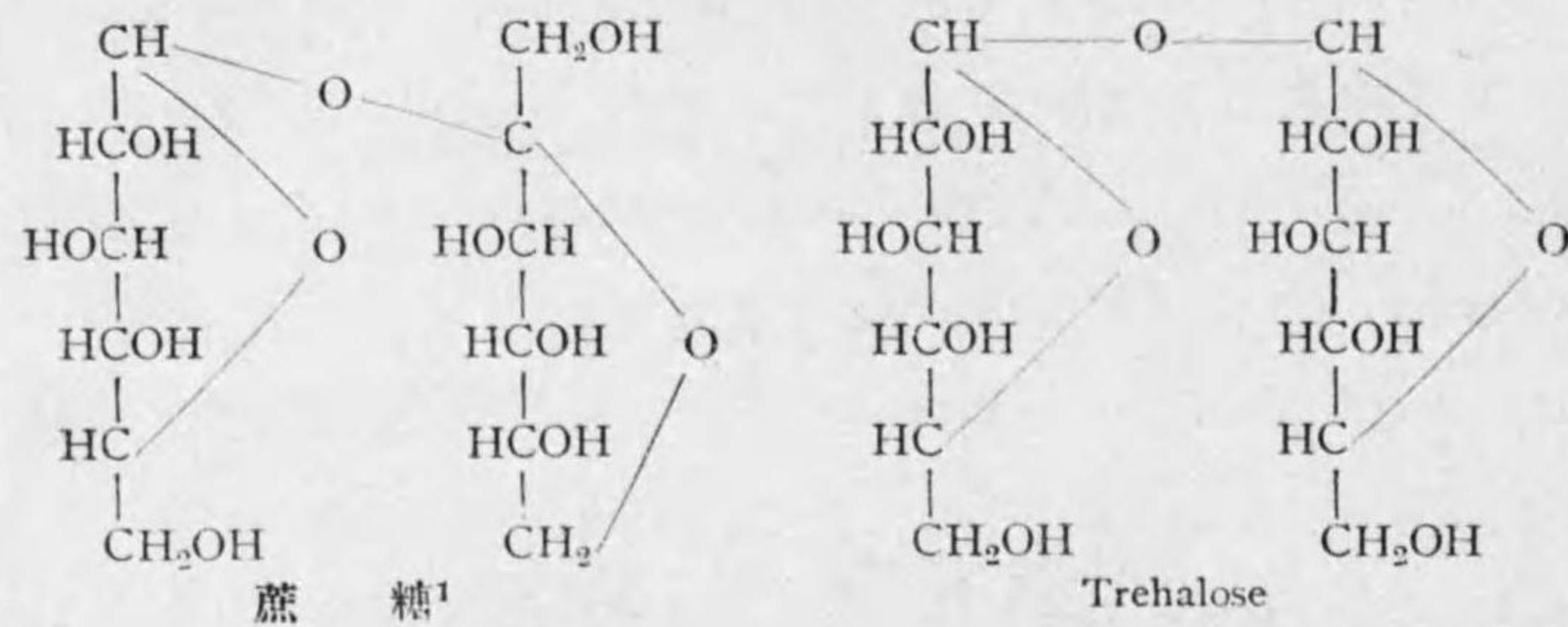
多糖類 Fucosan の状態にて多くの海草殊に海苔中に含有せらる。Rhodose と光學的異性體をなし、左旋性を有す。 $[\alpha]_D = -75$ 乃至 -76° 針狀の結晶にして 130—140° にて熔融し Phenylhydrazon は 173° の熔融點を有す、p-Bromophenylhydrazon は 178° の熔融點を有す。

第五章 二糖類

天然に存する二糖類は二個の六炭糖が結合し水一分子を失ひしものにして一種の配糖體なり。

二個の六炭糖が互に結合して二糖類となるに際し一方の六炭糖に於ける Aldehyd-基が他糖の Alcohol-基と結合し尙ほ遊離の Aldehyd-簇若くは Keton-簇を存することあり、又二個の糖が互にその Aldehyd-基を以て、若くは Aldehyd-基と Keton-基を以て結合する爲め全く遊離の Aldehyd-簇若くは Keton-簇を缺くことあり。前者にありては一糖類に於けるが如く銅鹽を還元し、Osazon を生成し、變旋性を呈すれども後者にありては全くこれらの性狀を缺く、これにより二糖類を分ちて還元性二糖類及び非還元性二糖類の二とす。例へば普通に存在する二糖類中後者に屬するものは蔗糖, Trehalose にして、前者に屬するものは麥芽糖, 乳糖等なり。

二糖類は水に容易く溶解し、Alcohol には溶解度小に、Ether には全く溶解せず、稀薄なる酸と煮沸するか又は各自特殊なる酵素の爲めに一分子の水を取りて分解し二個の一糖類に變ず、主なる二糖類の構造式を挙げれば左の如し、



¹ Haworth & Linnell: J. Chem. Soc. 123, 294, 301 (1923); Bergmann: Chem. Ber. 55, 1390 (1922); 56, 1227 (1923)

第一節 非還元性二糖類

1. 蔗糖 Rohrzucker, Saccharose

一分子の d-葡萄糖と一分子の d-果糖との失水化合物なり、汎く植物界に存し、殊に多量に甘蔗及び甜菜根中に含有せらる。吾人の食品及び嗜好品として甚だ必要なり。

大なる四角柱の結晶にして、160°Cにて熔融し、更に強く熱して200°Cに至れば褐色に變じて Caramel を生じ、特異の臭氣を發す。水に容易く溶解するも、Alcohol には甚だ解け難し。水溶液は甘味を呈し右旋性を有す、比旋は 66.5°C なり。

遊離の Aldehyd-若くは Keton-基を有せざるを以て還元作用なく、Phenylhydrazin 反應を呈することなし。酸に作用せらるる時は他の二糖類よりも著しく容易に水解を蒙る又蔗糖酵素によりても水解を受く、此等の際には果糖及び葡萄糖の等量を發生す而して果糖は葡萄糖よりも比旋大にして且つ左旋性を有するを以て溶液は左旋性を呈するに至る。故にこの混合物を轉化糖と稱す轉化糖の比旋は $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ$ なり。水解の速度は水解の結果生じたる葡萄糖の變旋速度よりも大なるを以て水解物の旋光度は初め大にして、之に安門を加ふるに至りて減少するを見る、之によりて蔗糖は α -Glucosid なることを知る。成分として果糖を含有するを以て Seliwanoff の反應を呈す。

蔗糖を構成する果糖は Butylen-環ならずして Amylen-環を有するものの如く蔗糖を先づ硫酸-Methyl にて處理して遊離の OH-基を悉く Methyl 化したる後之を水解する時は 1. 3. 4. 5. Tetramethyl-

果糖を得。然れども蔗糖が酵素又は酸にて水解せらるる時分離する Amylen-型の果糖は直ちに Butylen-型に變移す。而して Butylen-型は安定にして容易に Amylen-型に復歸せず。

2. Trehalose (Mycose)

菌類に存在する非還元性の二糖類なり。 $[\alpha]_D = 197^\circ$, Osazon を作らず。水解に際し二分子の葡萄糖に變ず、蔗糖と異なり、酸にて水解せらるること甚だ困難なり、麥芽糖酵素、蔗糖酵素、Emulsin 等の作用を受けず、特殊の酵素なる Trehalase の爲めに水解せらる。Trehalase は黒カビの内にも存在し、これより得らる。

第二節 還元性二糖類

1. 麥芽糖 Maltose

麥芽糖は大豆、金蓮花の葉等に遊離の状態に於て存在し、又澱粉酵素若くはこれを含有する唾液、腺液等を以て澱粉若くは糖原を水解する際に發生す。發芽種子中の澱粉よりも澱粉酵素の作用によりて發生す。

白色針狀の結晶にして水に容易く溶け、Alcohol にも稍溶解するも Ether には溶解せず。水溶液は右旋性を呈し $[\alpha]_D = 137^\circ$ なり。その新鮮なる溶液の比旋は寡旋性を有し凡そ 121° を呈す。還元力は葡萄糖の約三分の二に相當す。Phenylosazon は黄色の幅廣き扁平針狀又は小板狀結晶をなしその熔融點は 206°C なり熱湯によく溶解す。麥芽糖は麥芽糖酵素又は酸の爲めに分解せられて二分子の葡萄糖となる。但し酸によりて水

解せらるる速度は蔗糖よりも遅し。蔗糖と同じく α -Glucosid に屬するを以て普通 β -Glucosid に作用する酵素なる Emulsin にて分解せらるることなし。

麥芽糖は還元性を有し、Osazon を作り臭素にて酸化せらるる時は麥芽酸に變じこのものを鑷酸にて水解すれば葡萄糖及び葡萄糖酸となる、故に Aldehyd-基は遊離の状態に存するを知る。麥芽糖は尙滴性過酸化水素にて酸化を蒙り多量の Glycol-酸配糖體を發生するにより一方の糖の Aldehyd-基と他糖の第一次性 Alcohol-基とが互に結合すと考ふることを得。麥芽糖を Acetyl-化する時多量に發生する Octacetyl-麥芽糖に鹽酸を作用せしめて Acetochloromaltose を得。之に炭酸銀の存在にて Methylalcohol を作用せしむる時は Heptacetylmethylmaltosid を得。此 Maltosid に對する酵素の作用を検するに麥芽糖酵素にては α -結合の處にて水解起り Glucose と β -Methylglucosid となり、Emulsin にては β -結合にて水解起りて Maltose と Methylalcohol に變ず、故に該 Maltosid は β -Methylglucose- α -Glucosid なるを知るべく、從て此を導き得たる原 Maltose は β -Methyl- α -Glucosid なるを知るべし。

麥芽糖は醱酵性、還元性、Phenylhydrazin 反應を呈すること葡萄糖と等しきも葡萄糖は多旋性を有するに反し、麥芽糖は寡旋性を有するによりこれより區別することを得べく又溶液を稀酸と共に加熱するに際し葡萄糖に於てはその還元力に何等變化を來さざるに反し麥芽糖の場合にはその還元力著しく増加するによりても互に識別するを得べし。Saccharomyces marxianus, exiguus 及 anomalous の純粹培養は之を醱酵せず。

2. 異性麥芽糖 Isomaltose

異性麥芽糖は澱粉が酵素によりて麥芽糖に變ずる際又は葡萄糖の濃厚溶液に麥芽糖酵素を作用せしむる時麥芽糖と同時に發生す。(之れ麥芽糖酵素と同時に存在する Emulsin の作用により葡萄糖より合成せらるるものの如し)。熔融點及び比旋等は麥芽糖と同一なるも唯その Phenylsazon は約 150°C 附近に於て熔融するを以て麥芽糖と區別することを得べし。

異性麥芽糖は Emulsin によりて水解せられ、麥芽糖酵素の作用を受けず。水解の際發生したる葡萄糖は初め小なる旋光度を有し、安門の添加により其旋光度を増加す。故に異性麥芽糖は悪らく Glucose-β-Glucosid なるべし。

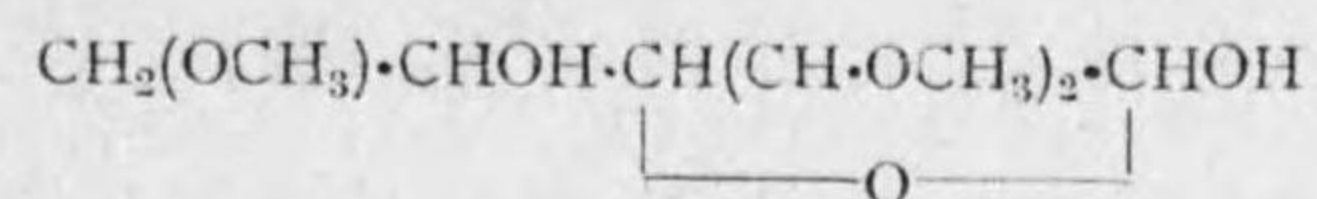
3. Cellobiose

純粹の纖維素を失水醋酸及び濃硫酸を以て處理し、これを水にて稀釋する時發生する醋酸鹽 $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_8O_{11}$ を Alcohol-性加里を用ひて鹼化する時得らるる二糖類なり。

結晶性粉末にして 225° の熔融點を有す。 $(\alpha)_D^{20} = 33.7^\circ$ にして變旋性を呈し、溶液はその味稍甘く還元力は麥芽糖よりも大なり。Phenylsazon は 198° にて熔融す。

麥芽糖酵素の作用を受けず。これに反し Emulsin, 黒カビ, Kefir-乳糖酵素にて水解せられて葡萄糖に變ず。

Cellobiose は恐らく植物纖維素を構成する縮合物の簡單なるものにして澱粉に於ける麥芽糖に相當するものなるべし。Cellulose を Methyl-化し之を水解する時は特殊の Methylglucose を得。之れ



なり、若し同じ Trimethyl-誘導體が Cellobiose より生ずとせば、且つ Cellobiose と乳糖と相似たる點あるにより上掲(38頁)の構造式を與ふる人あり。

4. 乳糖 Lactose

動物體內のみに限りて存在し乳汁の特有成分たり又授乳婦の乳滯時に於て尿中に現はれ又多量乳糖を攝取したる後時として尿中に出づ。鑛酸にて水解せらるれば葡萄糖と Galactose に變ず。變旋性を有し、Fehling の液を還元し、Phenylsazon を作る。臭素にて之を酸化すれば Lactobion-酸となり、之を鑛酸にて水解すれば Glucon-酸と Galactose とを生ず。故に乳糖は Glucose-galactosid なることを知る。乳糖酵素若くは稀薄なる酸により水解せられたる時生じたる d-Galactose は初め小なる旋光性を示し、これに安門を添加する際其旋光度を増加す。且つ乳糖は Emulsin にて分解せらるることより α-Glucose-β-Galactosid なりと考へらる。

一分子の結晶水を有する無色の斜方晶をなし、100° にて一部の結晶水を失ひ、140° にて無水となり 203—205° にて熔融す。他の糖類と異なり水に溶解すること少なく6倍の冷水、2.5倍の熱湯に溶け、純粹なる Alcohol 及び Ether には溶解せず。比旋は $(\alpha)_D^{20} = 55.3^\circ$ なるも多旋性を有し其新鮮なる溶液の比旋は 87° なり。Phenyl-lactosazon は黄色扁平の針晶にして 200° にて熔融す。葡萄糖及び麥芽糖は硝酸にて煮沸せらるれば蓆酸を生ずるに反し、乳糖は其際粘液酸を發生す。

乳糖は普通の醸母にては分解せず、然れども一種の菌によりて Alcohol-醱酵を営む。露國地方に於て賞用せらるる乳燒酎は即ちこれにして、馬乳より製したるものを Kumys、牛乳より製したるものを Kefir と稱す。又乳酸菌の爲めに乳酸醱酵を起す、牛乳の容易く變化するは大氣より入りたる細菌により乳糖が乳酸醱酵を営むに基因するものなり。

5. 異性乳糖 Isolaktose

葡萄糖及び Galactose の濃厚混合液に Kefir 乳糖酵素を作用せしむる時乳酸と同時に發生す、恐らく α -及び β -葡萄糖- α -Galactosid なるべし。

6. Melibiose

Raffinose の水解により發生する二糖類なり。變旋性を有す、平衡混合液は $[\alpha]_D^{20} = 143^\circ$ なり、Phenylosazon は 179° にて熔融す。鑛酸にて水解せらるれば葡萄糖及び Galactose に變ず。Natrium-amalgam にて還元せらるる時發生する Alcohol を水解する時は Mannit と Galactose を生ずるを以て Melibiose は Glucose-galactosid なり。

7. Gentibiose

Gentianose の分解産物として得らる。遊離の状態に於ても *Gentiana lutea* の中に存在す。Gentibiase の爲めに分解せれて葡萄糖に變ず。

第六章 三糖類

1. Raffinose



甜菜、綿實その他に含有せらるる三糖類にして光澤ある無色針狀の結晶をなし五分子の水を含む。熔融點 119°C 。右旋性を有し、その比旋は $[\alpha]_D = 105^\circ$ なり。Methylalcohol に對する溶解度は蔗糖よりも遙かに大にしてこれによりて兩者を分離することを得。

Raffinose は甘味なく又還元性を呈せず。鑛酸を以て分解する時は d-葡萄糖、d-果糖及び d-Galactose 各一分子を發生す。稀薄なる醋酸又は醸母蔗糖酵素を以て不完全分解を行ふ時は d-果糖及び Melibiose に變ず。これに反し Emulsin を用ふる時は d-Galactose 及び蔗糖に分解す。Raffinose に作用する消化酵素なし。

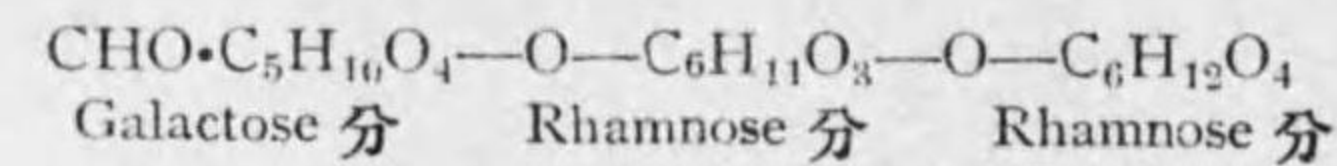
Raffinose の鑑別に用ひらるる性状を擧れば 1. 還元性を呈せず、これを水解したる後に於て初めて銅液を還元す。2. Seliwanoff の試験を呈す(果糖簇を有するが爲めなり)。3. 粘液酸を發生す

(Galactose 簇を含む故なり). 4. Emulsin にて処理せられたる後に還元性現はる, この性状は他の非還元性多糖類(蔗糖, 澱粉及び糖原等)には存せざるを以て特殊と看做すべきものなり.

2. Rhamninose

配糖類 Xanthorhamnin を Rhamnase にて分解する際發生する三糖類にして 135—140°C の熔融點を有し, 左旋性を呈す, $[\alpha]_D = -41^\circ$

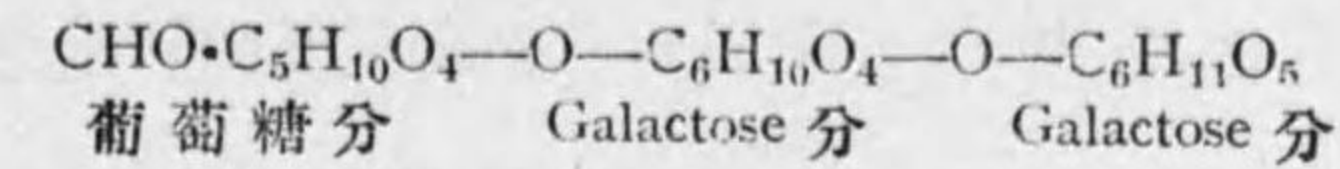
Rhamninose は還元性を呈するも酸酵せず, これを酸を以て水解すれば二分子の Rhamnose 及び一分子の Galactose を發生す, 臭素にて酸化する際生ずる Rhamno-三炭素酸を水解する時は Galacto-酸と二分子の Rhamnose を得るにより Galactose は一方の端に存在するを知る, 故に Rhamninose の構造は次の如きものならむ.



3. Mannotriose

Stachyose を蔗糖酵素若くは稀醋酸にて水解する時得らるる三炭糖にして 150°C の熔融點を有し, 右旋性を呈す, $[\alpha]_D = +167^\circ$

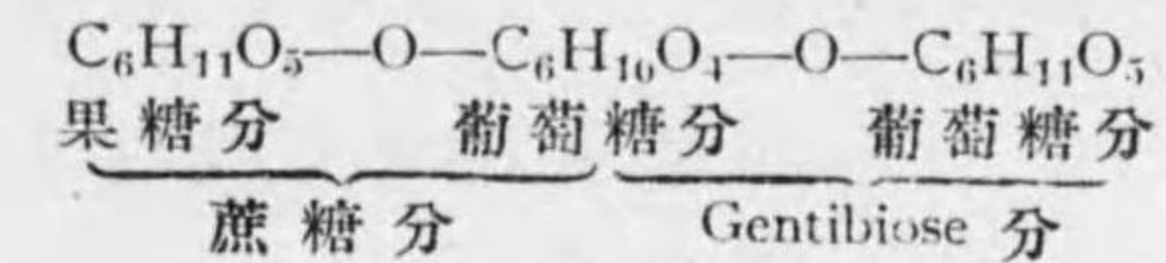
Mannotriose は Fehling の液を還元す, Phenylsazon を作る(熔融點 122—124°C), 酸にて水解せらるれば一分子の葡萄糖及び二分子の Galactose に變ず, 臭素にて酸化せらるる時發生する Manno-三炭素酸を酸にて水解すれば葡萄糖及び二分子の Galactose を得るにより葡萄糖は端在なり, 恐らく次の如き構造式を有するなるべし.



4. Gentianose

龍膽(リンドウ)¹の根を 95% 酒精にて浸出する時得らるる三糖類にして 210°C の熔融點を有し, 右旋性を呈す, $[\alpha]_D = 32^\circ$

還元性を有せず, 蔗糖酸酵素若くは稀酸にて水解せらるれば果糖及び Gentibiose となり, 黒カビの浸出液にては葡萄糖及び蔗糖に變ず, 強酸にて作用せらるる時は果糖及び二分子の葡萄糖を發生す, 高等動物の消化酵素はこのものに對し作用することなきも蝸牛等にはこれを水解する酵素を含有す.



5. Levidulin

蒟蒻より *B. mensentericus fuscus, flavus, vulgatus, B. leptosporus* 等の作用により發生する三糖類にして, 左旋性を有す, $[\alpha]_D = -11.55^\circ$ 還元性を有す(蒟蒻糖の約四分の一), 酸酵作用を呈せず, Osazon を作らず, 酸にて水解せらるる時は二分子の蒟蒻糖及び一分子の葡萄糖に變ず(前田實).

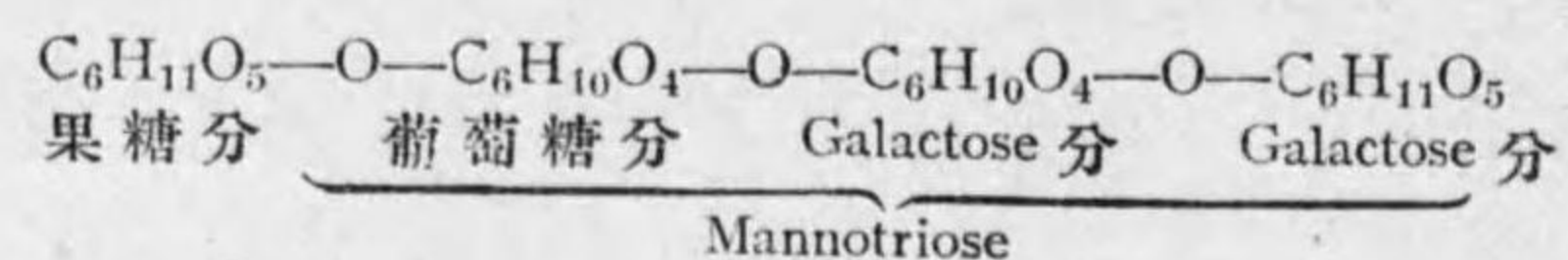
第七章 四糖類

Stachyose

唇形科植物に廣く存在する四糖類にして板狀の結晶をなし, 167—170°C の熔融點を有す, 右旋性を呈し $[\alpha]_D = 148^\circ$

¹ Gentian

Stachyose はその味甘く、Fehling の溶液を還元せず、滴の作用を受くことなし。醋酸及び釀母蔗糖酵素の爲めに水解せられて Mannotriose 及び果糖に變じ、硫酸にては完全に水解せられて悉く一糖類となり果糖、葡萄糖、二分子の Galactose を生ず。



第八章 多糖類

一糖類より水一分子分離したるもの多數結合して發生するものを多糖類となす、その六炭糖より發生したるものは大約 $x(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$ の如き組成を有するが如しと雖もその構造に至りては未だ明ならず。無色非晶性にして一般に甘味なくその溶液は旋光性を呈するも Phenylhydrazin と化合せず、又還元性を有することなし。大別して澱粉類、Gom-類及び植物纖維素の三とす。此等は植物の蓄積質若くは支柱質として重要な成分をなす。

第一節 澱粉類

穀類、薯類等に含有せらるる澱粉、Dahlia 等菊科植物の地下莖に含蓄せらるる Inulin、動物の肝臓及び筋肉等に蓄積せらるる糖原等これに屬す。

1. 何れも無味、無臭、非晶性、純白の粉末にして冷水(糖原の場合)若くは熱湯(Inulin 及び澱粉の場合)に溶解して膠性溶液

をつくり、Alcohol の添加によりこれより析出す。

2. 多くの澱粉類の溶液に沃度液を滴加する時は一般に溶液は着色せらる。即ち澱粉溶液は青色に、Inulin の場合には黄色に糖原は褐色に變ず、これ沃度と澱粉類との間に一種の化合物の發生する爲めにしてこのものは熱すれば分離して無色となり、冷却すれば再び現色す、滴、Alcohol 或は亞砒酸はこの色彩反應を妨害す。

3. 澱粉類は酸、酵素の作用により逐次分解せられてこれを構成する二糖類若くは一糖類に變化す、その機序は未だ明かならず。

1. 澱粉

澱粉は人體に至要なる養素の一にして Energi 需要を充たさんが爲め日常最も多量に攝取せらるるものなり。

植物の蓄積質として最普通のものにして種子、根、球莖、塊莖、落葉樹の髓質等に存在し穀類は約 50—80% (大麥は 50—60% 小麥は 60—70%、米は 70—80%) の澱粉、馬鈴薯は約 17—24% の澱粉を含有す。その他綠葉等糖の多く發生する處には必ず一時澱粉を生じ、このものは後澱粉酵素の作用により糖に復歸して他の場所に運輸せらる。植物細胞内に顯微鏡的の大きさを有する顆粒として存在す。

純粹なる澱粉は白色無臭無味の顆粒にして約 1.45—1.6 の比重を有し冷水には殆んど溶解せず、温湯中には水を取りて膨脹し顆粒は終に破裂して所謂澱粉糊となる。此等は還元作用を呈することなし、澱粉は Alcohol 及び Ether に溶解せず、吸濕

性を有し穀類澱粉は約15%、馬鈴薯澱粉は20%の水分を含有す(馬鈴薯澱粉は之を水に漬たす時は40%の水を吸収することを得)。尚普通0.03—0.7%の含窒素化合物及び0.2—0.4%の灰分を存す。澱粉は130°に於て全く水を失ひ、150—160°に加熱せらるれば黄變して漸次水溶性澱粉に變ず。

澱粉粒は二種の成分より構成せらるるものにしてその被膜をなせるものを Amylopectin と云ひ、被膜の中に包まるる主成分を Amylose と稱す。前者は澱粉粒の約20—30%、後者は約70—80%を占む。澱粉を熱湯中に入らるる時は水分漸次顆粒中に侵入してこれを膨脹せしめ被膜は遂に破綻す、この時内部に存する Amylose は水中に移行し一様の溶液となり被膜の成分にして粘稠性を有する Amylopectin を合して澱粉糊を形成す。Amylose は沃度によりて青染し、Amylopectin は沃度に遇ふも青變することなく僅かに赤紫色を呈するのみ。近時 Peiser¹ の研究によれば澱粉顆粒の被膜は磷酸-Calcium、硅酸及蛋白質様質よりなり沃度に染色せず其量1%に過ぎずといふ。此被膜は水及苛性曹達溶液に溶解せず、澱粉に糊化の性状を附與す。

澱粉は單に水を以て高壓の下に加熱せらるるか或は常溫にて久しき間稀鹽酸中に放置せらるれば水に溶解するものに變ず、これを可溶性澱粉²と稱す、このものは又酸若くは澱粉酵素にて澱粉を糖化せしむるに當りその初期に發生す。

澱粉は稀き酸を以て熱すれば葡萄糖に變じ、澱粉酵素を以て糖化すれば麥芽糖となる、これ皆水解作用によりて行はるるも

1 Peiser: Z. physiol. Chem. 161, 210, 1926. 2 Amylum solubile oder Amidulin

のなれどもその順序は未だ明ならず、その初期に當り發生するものは可溶性澱粉なり。このものは沃度に遇ひて青染するも、その次期に發生するものは沃度に對する色彩反應漸々赤色に傾き終に全く無色となる、赤色なるものを赤色糊精¹と云ひ、無色なるものを白色糊精²と稱す。これら糊精は右旋性を有し、釀母によりて醱酵せず。これらは共に未だ Alcohol により容易く沈澱するも尚分解進行すれば酵素を以て處理したるものは終に麥芽糖に變じ、酸水解の際は更に分解して葡萄糖となる。澱粉に對する滴の作用に就ては未だ充分なる研究なきも弱滴にては溶解性澱粉を化成し、強滴にては先づ酸に於けるが如き水解を蒙り、更に破壊作用を受く。酸化劑は澱粉を先づ水解し、更にこれを酸化す。この際生成せらるるものは葡萄糖に於けるものと同じく、臭素によりては葡萄酸、硝酸によりては糖酸を發生す。

Amylose. 糊を作らず、滴液に完全に溶解す。溶液は沃度により強く青變す。麥芽浸出液の爲めに完全に糖化せらる。

Amylopectin. 糊狀の溶液を作成し、水及滴に溶解せず、沃度にて紫色に着色す。麥芽浸出液により液化せられて糊精に變ず、この糊精が麥芽糖に變ずるには長時間を要す。酸にては完全に水解せらる。其含磷量は約0.17%なり。

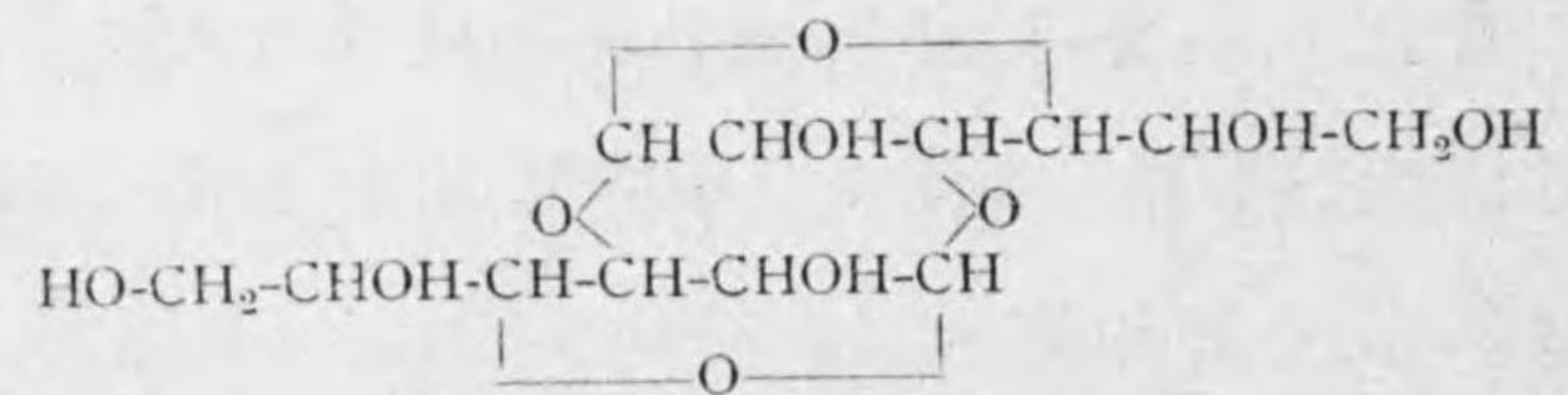
Schardinger³ 及び Pringsheim⁴ の研究により澱粉に *Bacillus macerans* を作用せしむる時種々の結晶性 Polyamylose の發生すること明かとなれり。即ち

1 Erythroextrin 2 Achrodextrin 3 Schardinger: Zbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde, 22, 986. 1908. 4. Pringsheim: Ber. 45, 2533, 1912, 47, 2565, 1914.

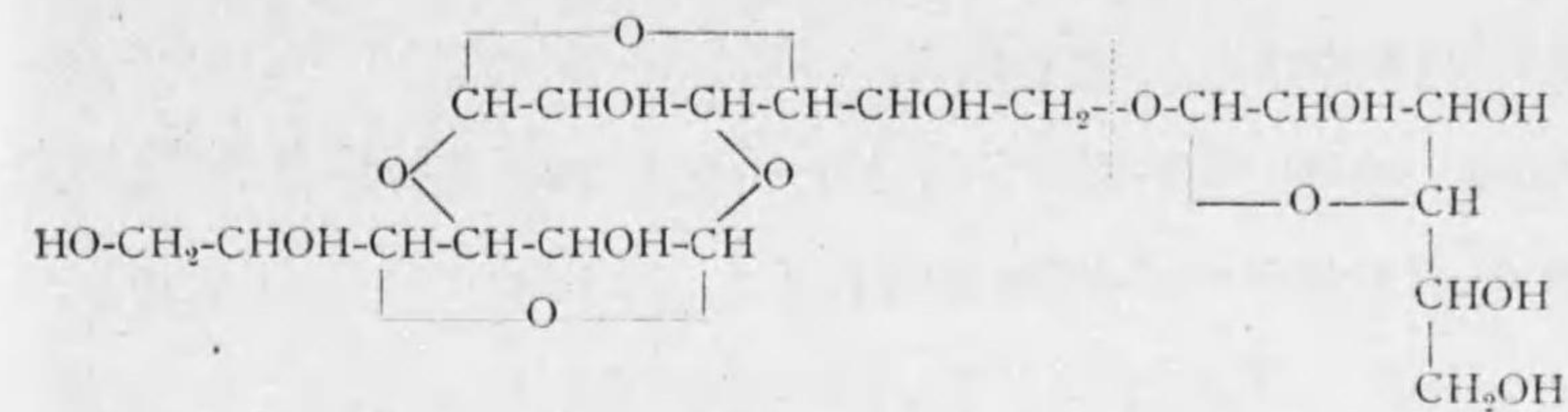
α -Diamylose	$(C_6H_{10}O_5)_2 + 2H_2O$
β -Triamylose	$(C_6H_{10}O_5)_3 + 4H_2O$
α -Tetraamylose	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_2 + 2C_2H_5OH$
α -Hexaamylose	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_3 + Alcohol$
β -Hexaamylose	$[(C_6H_{10}O_5)_3]_2 + 9H_2O$
α -Octoamylose	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_4 + 4 Alcohol$

等にして α -列のものは Alcohol より結晶として析出し三沃度加里に遇ひて暗綠色針晶の沃度添加物を作る又醋解により Diamylose を生ず。之に反し β -列のものは水より結晶として析出し沃度に遇ひて褐赤色柱晶の沃度添加物を作る。又醋解により Triamylose を生ず。此等 Polyamylose は還元性を有せず Osazon を作らず従て遊離の Aldehyd-基を存せず皆 $(C_6H_{10}O_5)_n$ に相當する分子式を示す。Octo-, Hexa- 及 Tetraamylose は純然たる解縮行程によりて Di-若くは Triamylose に變じ此際單に副價鎖(Nebenvalenz)の解離を認むるのみ。

Pringsheim は Diamylose に次の如き構造を想定したり。



之に相當して Diamylose は Glucose-殘基に對し 3 個の Acetyl-基を攝取するのみ。Pringsheim は Triamylose に次の如き構造を想定したり。



尚 Pringsheim は Amylose は Diamylose の縮合によりて發生し、Amylopektin は Triamylose より構成せらるると稱せり。

2. 糊精 Dextrin

糊精は澱粉を高温度(200°C)に加熱したる時又は鹽酸性となしたる澱粉粒を約 100°C に加熱したる時に發生す。糊精は白色の粉末にして水、酸、鹵に溶解し、Alcohol, Ether には溶解せず。右旋性を有し(比旋約 195°)、醸母によりて醱酵せず。稀薄なる酸にて水解すれば葡萄糖に變ず。糊精は澱粉が葡萄糖に水解せらるる中間に發生するものにして、その構造の尙複雑なるものは沃度に遇ひて赤色を呈し、簡單なるものは沃度に遇ふも着色せず、前者を赤色糊精と云ひ、後者を白色糊精と云ふ。

3. Inulin

Inulin は果糖の多糖類にして菊科植物の地下莖に多量に含蓄せられ殊に秋期に多し。その多くは Dahlia に見るが如く不完全結晶をなせり。冷水には溶解せざれどもこれを熱すれば澱粉と異なり全く溶解し冷却すれば再び沈澱す。溶液は左旋性を有し(比旋 36.6°C) Alcohol によりて沈澱す。Inulin は沃度によりて青變せず單に黄色を呈するのみ、酸を以て煮沸すれば d-果糖を發生し Inulin-酵素にて水解すれば同じく果糖に變ず。

Fehling の溶液を還元せざれども、鹵性硝酸銀を還元す。

Baryt と特殊の化合物を作る。 $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 3BaO$

Pyridin 及失水醋酸を以て之を Acetyl-化する時は有機性溶媒に溶解する Triacetyl-化合物を作る。

4. Lichenin

蘚苔類殊に依蘭苔に在り。沃度によりて黄染し、熱湯に溶解す、酸を用ゐてこれを水解すれば葡萄糖に變ずるも、澱粉酵素の作用を受くることなし。 Cellobiose の硅酸-Ester なるものの如し。

5. 糖原 Glykogen

動物体内に汎く存在する一種の糖質にして、採食後血液中に吸収せられたる糖類より發生し、体内に蓄積せらる。体内凡ての臓器に存在するも殊に肝臓及び筋肉に多し。肝臓中の含量は常に増減し、食後に於てその量極大となり(18%に達することあり)饑餓時に減少す。一般に盛んに生長する正常竝に異常組織中に多く含蓄せられ従て胎兒は之を合有すること大なり。尙牡蠣中に多量に存在し(10%に及ぶことあり)、これより容易に製出することを得。その他菌類及び釀母等の原形質中にも亦含有せらる。核中には存在することなし。

糖原は無味、無臭、非晶性、純白の粉末にして、Alcohol, Ether に溶けず。水に溶解する時は蛋白石濁を有する膠性液を作る。該液は結氷點降下を示さず、羊皮紙を透過せず、電氣場にては陽極に向て集合し、硫酸安門の半飽和にては沈澱せざるも硫酸安門又は硫酸曹達(33°の温度)を以て飽和すれば糖原

1 Pringsheim u. Kusenack: Z. f. physiol. Chem. 137, 265, 1924.

を析出せしむ。苛性 Baryt に遇ひて Baryt-結合物を生ず。このものは水に溶解し炭酸にて分解せらる。糖原は又鞣酸、鉛醋、鹽化鐵等によりて沈澱せらる。鉛糖は僅かに之を溷濁せしむるに過ぎず。溶液は光活性を有し $(\alpha)_D = +197.0^\circ$ なり。糖原は沃度加里に遇へば赤褐色を呈す。該沃度化合物は NaCl, NH_4Cl 等鹽類の添加によりて促進せらる。このものは熱すれば褪色し冷却すれば再び發現す。

糖原は鹵性液にて水酸化銅を溶解する働を有す。然れどもこれを還元せず。鹵には極めて抵抗強く 30% の苛性曹達と共に煮沸せらるるも破壊を蒙ること少なし、これ糖原を製出し又粗織内糖原の定量に用ゐらるる性狀なり。

組織内糖原を定量するに Pflüger の法あり。即ち組織に同量の 60% 苛性曹達を加へ煮沸したる水浴内に於て 2 時間加熱したる後水を加へて倍量となし、硝子綿にて濾過し、これに同量の 96% Alcohol を加へて沈澱せしめ、稀薄なる酒精滴液にて洗滌し、次で Alcohol, Ether にて處理す。

これに反し酸には直ちに分解して葡萄糖となる。2.2% HCl と共に水浴上に加熱せらるること 3 時間なる時は其全部葡萄糖に變ず。酸に遇ふや溶液は先づ溷濁を失ひて可溶性糖原に變ず。この物は尙硫酸安門にて沈澱せしむることを得れども、酸の作用進むに従ひ硫酸安門によりて沈澱する性を失ひ糊精、麥芽糖を経て終に葡萄糖に變ず。これらの關係及び澱粉酵素に對する状態は澱粉と全く相似たり。唯唾澱粉酵素及び麥芽澱粉酵素によりて水解せらるることは澱粉よりも遙かに困難なり。これに反し脗澱粉酵素は澱粉に作用すると同じ速度を以て糖原を水

解す。 *Bacillus macerans* によりて Polyamylose に變ず。

糖原は溶液の呈する蛋白石濁、酸水解前後の旋光度、沃度反應等により之を検出することを得。

第二節 Gom 類

汎く植物界に存する透明、無味、無臭、非晶性物質にしてその或物は冷温にて水に溶解し粘稠なる溶液となり、他のものは單に水にて膨脹するに止まるものあり、共に Alcohol には溶解せず。溶液は左旋性を呈し、鉛醋にて沈澱す。稀硫酸にて水解する時は Galactose 及び五炭糖を發生す、水解せらるること難くこれを完結せしむるには長時間(24時間)を要す。

硝酸にて酸化せらるる時は主として粘液酸を發生し、尙これに少量の糖酸及び蔞酸を混す。

Gom 類の多くは性質不明なる一種の酸に數多の糖が Ester 様に結合して發生したる複雑なる酸にして天然にはその加里、Calcium-若くは Magnesium-鹽として存在す。Gom 類の中水に全部若くは一部溶解するものは Gom にして、唯單に膨化するに止まるものを植物粘液¹及び Pectin-質と稱す。

1. Gom

植物ごとに樹木に廣く存在する物質にして水にとけて濃厚なる膠質性溶液を形成す。一般に溶液は左旋性を呈す。Alcohol 及び鉛醋にて沈澱す。

化學的には一般に種々の糖の縮合物 (Arabon, Xylan, Galactan

¹ Pflanzenschleim

等)が複雑なる酸と結合して存在するものの如く、これを水解すれば Arabinose, Xylose 及び Galactose 等を發生す。

その水解は甚だ困難にして一般に 18—24 時間酸と共に煮沸せらるるに非ざれば完全に水解せらるることなし。

Arabia-Gom *Acacia senegal* の枝より分泌せらるる Gom なり、構造不明の Arabi-酸 $C_{23}H_{38}O_{22}$ と稱する弱酸の Calcium, Magnesium, Kalium 鹽が二分子の Arabinose 及び四分子の Galactose と結合して存するものの如し。

Tragant-Gom, Tragant 屬灌木の幹を傷けたる際生ずる Gom を乾燥したるものにして、これを水解すれば Arabi-酸の異性體なる Gedi-酸と一分子の Arabinose, 六分子の Galactose, 及び一分子の Xylose に變ず Calcium, Magnesium 及び Kalium 鹽として存在す。

櫻-Gom. 櫻, 梅その他の薔薇科植物の樹皮を傷くる時得らる。これを水解する時は殆んど全く Arabinose を生ず。

2. 植物粘液

汎く植物界に存在す、水に膨脹し粘稠なる膠質性溶液を作る。Pectin 質とことなり膠化する性状を有せず。

植物粘液の組成は一樣ならず、一般に Galactose, 蒟蒻糖, 葡萄糖, Xylose 若くは Arabinose 等の縮合して生じたるものなる可く、水解に際し此等の糖を化生す、Gom と異なり糖以外他の物質を含有せざるものの如し。

3. Pectin 質

莓, 林檎, 梨等の果實其他多くの植物の地下莖(胡蘿, 萊菔

等)内に含有せらる。水によくとけ Alcohol の添加により沈澱す。熱湯を以て濃厚の液を作成する時は冷却に際し Jelli に變ず。未熟なる果實の中層膜に Pectin-原あり、このものは果實の成熟するに伴ひて Pectin-酵素の爲めに漸次水解せられて種々の半酸若くは酸に變ず、これらの産物を Meta-Pectin, Para-Pectin, Pectin-酸, Meta-Pectin-酸 Para-Pectin-酸等と稱す。これ等水解の中間産物は即 Pectin にして水に膨脹し、その濃厚なるものは Jelli を作る。Meta-Pectin-酸となる時は水に容易く溶解し Gom に類似す。中層膜が Pectin-酸の時期になる時果實は茲に軟化す。

植物組織より Pectin-原を得んと欲せば先づ組織を碎肉器にて細挫し凡ての液汁を榨出せしめたる後残渣を稀薄なる蓚酸安門液にて処理し Pectin-原を浸出すべし。浸出物を濃縮しこれに Alcohol を加ふる時は Pectin-原は沈澱す。

Pectin-原は鹵性反應にては速かに Pectin に變ず。Pectin-原は酸若くは石灰鹽にて沈澱することなしと雖も鹵にて處理せられて Pectin に變ずる時は此等を添加する時沈澱す。Pectin は略 $C_{17}H_{21}O_{16}$ の分子式を有するものならんと考へらる。其内に一種の五炭糖屬を含有す。

第三節 植物纖維類

1. 植物纖維素

植物纖維素は植物の成分として地上に汎く存在する糖質にして殆んど純粹の状態に綿花中に存し、他の纖維には他の膠著質と共に存在す。白色吸濕性物質にして化學的試薬に對する

抵抗力頗る大なり、水、Alcohol, Ether, 稀薄なる酸及び鹵に溶解せず。然れども鹽化亞鉛、鹽化-Antimon, 鹽化水銀若くは鹽化蒼鉛等の鹽酸溶液に溶解し、又 Schweizer の試薬(酸化銅-Ammonia-溶液)にも亦溶解す(この溶液より Alcohol 又は酸によりて沈澱す)。沃度加濃硫酸にて青變し、又沃度鹽化亞鉛(鹽化亞鉛 30 g, 沃度加里 5 g, 沃度 1 g を水 14 cc に溶解したるもの)にて紫染す。

植物纖維素は濃硫酸中に室溫にて貯ふれば初期に於て纖維素の硫酸-Ester を生ず。硝酸と硫酸との混合液を以て處理すれば Nitro-化合物なる綿火薬 $C_{12}H_{11}(ONO_2)_6O_4$, Collodium $C_{12}H_{16}(ONO_2)_4O_6$ 及び $C_{12}H_{15}(O\cdot NO_2)_5O_5$ 等を生ず。長時間硫酸にて煮沸すれば糖化せられて葡萄糖に變ずべく又濃鹽酸に鹽酸瓦斯を飽和して得たる過濃鹽酸(約 41%) と共に 24 時間放置する時其 96% は葡萄糖に水解せらる。10% 苛性加里にて處理せらるれば纖維は密縮す(抱水纖維素)。

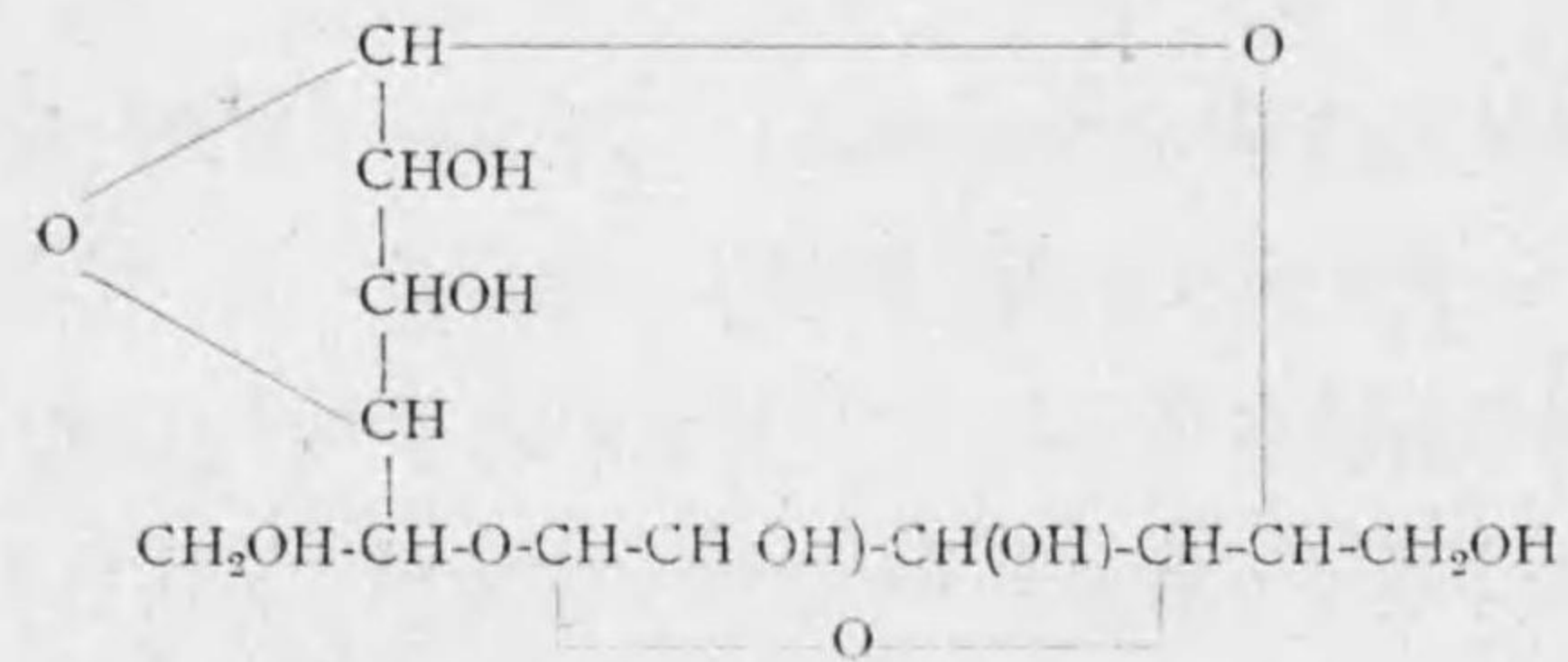
硝酸、過酸化水素、鹽素酸、過-Mangan-酸鹽等の酸化劑によりて Oxy-纖維素を生ず。このものは Methylen-青の如き鹽基性色素にて染色す。Oxy-纖維素の Methylester は植物に存在し木質及び樹皮の成分として重要なり。

植物纖維素は 100% の葡萄糖分より形成せられ、其内の少くとも 50—60% は Cellobiose の状態にあり。Acetyl-化及 Methyl-化により檢する時は各糖分子に對し 3 個の遊離 OH-基を含有することを知る。植物纖維素に失水醋酸及硫酸を作用せしむる時は Octacetylcellulose に變ず。

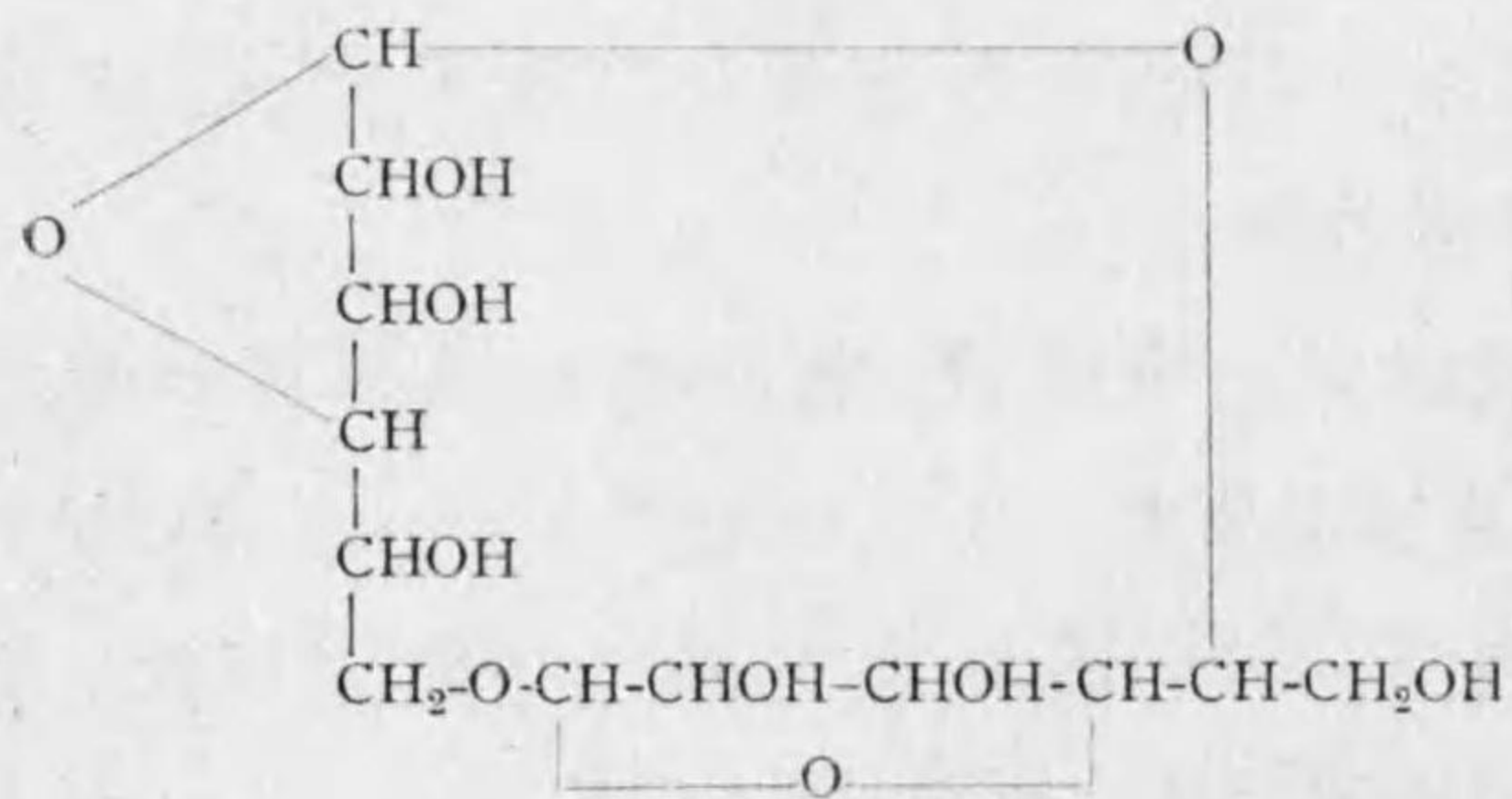
濃硫酸にて水解する時, 失水醋酸にて醋解する時, 無水鹽酸又は Acetyl-鹽化物にて分解する時は簡單なる構成分に分解せらる。

植物纖維素を形成する基礎的構材の構造に就て各研究者の意見一致せず。今主なる考案を擧れば

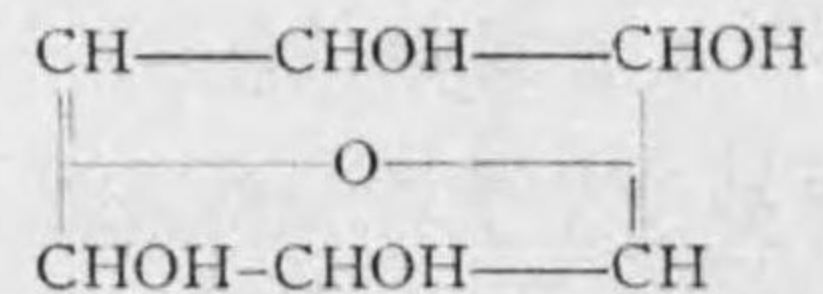
Pringsheim



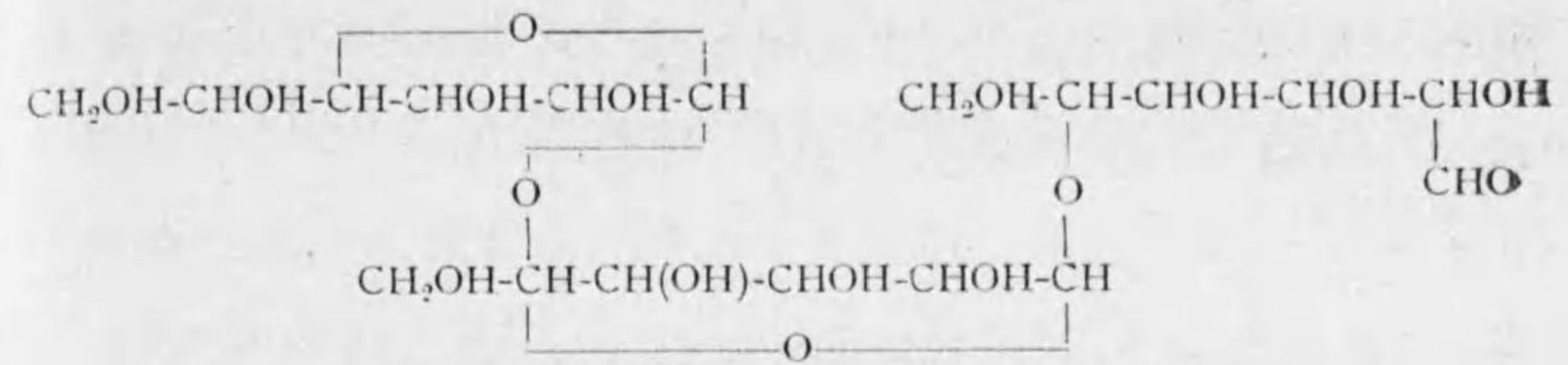
Karrer (Zellosan)



Hibbert (J. of. Ind. Chem. 13, 256, 1921)



Bertrand (Prozellulose)



高等動物の消化液中には植物纖維素を分解する酵素存在せず。然れども食物内植物纖維素の一部は腸内に存する一定の嫌氣細菌によりて徐々に分解し揮發性脂酸, 炭酸, 水素, 沼氣等を發生するを以て養素としても幾何かの價値を有す。且つ腸に機械的刺戟を與へ腸蠕動を促す上に於て重要なる食品なり。

幼年期なる植物にては植物纖維素は殆んど純粹なれども時を経るに従ひ一方には酸化, Methoxy-化, 芳香體結合等の化學的變化を蒙り, 他方には半植物纖維素, Pectin-質等と混合するを常とす。従て豫めこれ等の物質を除去するに非ざれば植物纖維素の反應を現はすこと難し。又 Lignin が時期の経過と共に堅く纖維素に結合する際には纖維素の細菌によりて消化せらるること大に障碍せらる。然れども此際苛性曹達を以て處理し Lignin の一部を溶解除去する時は細菌の作用すること著しく容易となる藁にては 8%, 木材にては 25% の苛性曹達にて足るべし。

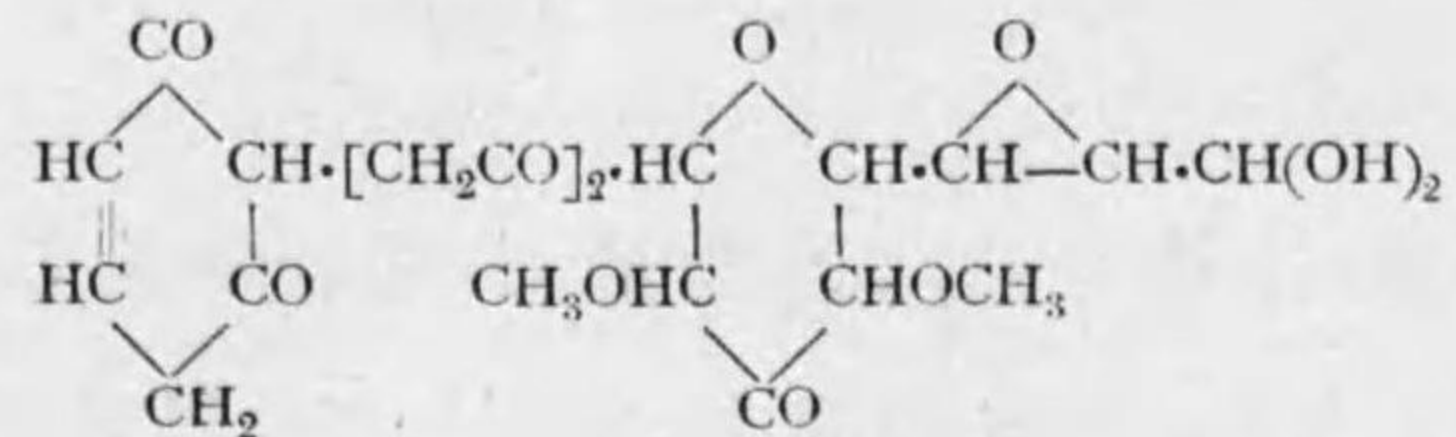
2. 木質 Lignin od. Lignon

植物纖維素の酸化物にして一部は遊離の水酸基を有し, 一部は Methyl-若くは Ethyl-化せられたる水酸基を含む。恐らく Acetyl-簇も亦存在し尙芳香體を抱有するものの如し。

木質は樹皮及び木部の細胞に於て植物纖維素と Ether 様の

結合をなし存在す。

Cross 及び Bevan に従へば、木質は大約次の如き組成を有すと見るべきものなりと云ふ。



下等の紙は木質を含有するを以て木質の反應を呈し、又光線に遇ひて黄變す。

3. Tunizin

被囊類(Tunicata)の被囊を形成し植物纖維素に酷似したる糖類なり。其 Röntgen-分光像も植物纖維素と同一なり。滴に對する抵抗甚だ強く、Schweizer の試薬に溶解す、硝酸に作用せらるれば Kollodium に變ず。Jod は硫酸若くは鹽化亞鉛の存在に於て之を青變す。高等動物の消化酵素により消化せらるることなし。

4. 半植物纖維素 Hemizellulose

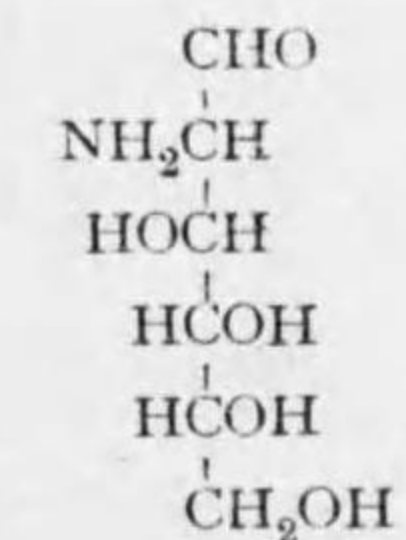
このものも亦植物細胞膜の一部を形成するもその量は植物纖維素よりも小なり。その性狀は普通の植物纖維素と異なり、試薬に對する抵抗小にして稀薄なる硫酸と共に煮沸する時既に分解せられて五炭糖類、Galactose、蒟蒻糖等に變ず。

沃度鹽化亞鉛に對する反應及び Schweizer の試薬に溶解する點は植物纖維素と同じ。半植物纖維素は蓄積質及び支柱質として汎く植物界に存在す。蓄積質として存するは主として Mannan にして諸種植物の種子及び稀に根莖中に含有せられ、

これらは發芽の際酵素(Cytase)の作用により水解せらる。水解産物の主なるものは蒟蒻糖にしてその他葡萄糖、果糖若くは Galactose の1—2種を含有することあり、これに従ひ Glucomannan, Fructomannan 及び Galactomannan と稱す。支柱質として存するは主として Galactan 及び Pentosan にして一般植物及び褐藻、赤藻中に含有せられ、水解産物として多量の Galactose 若くは Methylpentose の外尙葡萄糖、蒟蒻糖を發生す。

第九章 糖の誘導體

1. Chitosamin



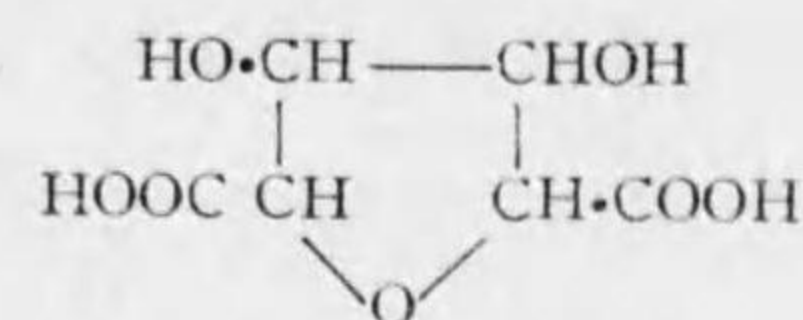
蛋白質中に一成分として含有せられ、殊に Chitin、粘素及び類粘體に多量に含有せらるる Amino-糖なり。

遊離の鹽基は無色の針晶をなし水に容易く溶解し滴性反應を呈す、甚だ不安定にして分解し易し、その熔融點は 110°C なり。鹽酸鹽は無色の結晶にして容易に水に溶解するも、Alcohol には溶解難く、Ether には溶解せず。溶液は偏光面を右旋し比旋は約 70° なり。

Chitosamin は葡萄糖と同じく還元性を有し又同一の Osazon を作るも釀母によりて醱酵することなし。

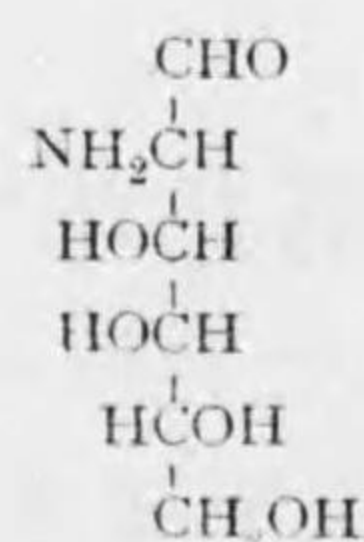
臭素を以て酸化せらるる時は d-Chitosamin-酸 $\text{COOH}\cdot\text{CHNH}_2$ 、

(CHOH)₃-CH₂OH となり、硝酸にて強く酸化せらるれば NH₂-基を失ひて二炭素酸なる異性糖酸に變ず。



甲殻類の甲、昆蟲類の翅又は菌類に含有せらるる Chitin は Cytosamin の Acetyl-化合物が結合して成れるものにして、これを水解すれば約75%の Cytosamin を得べし。

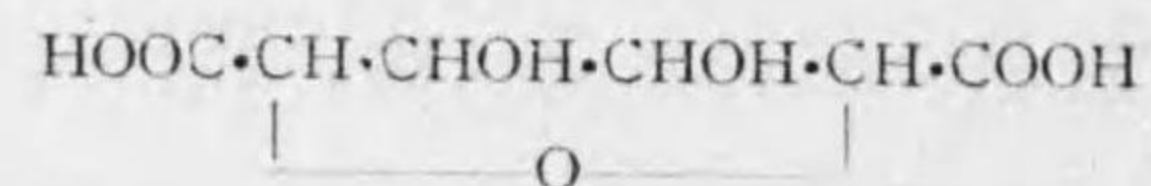
2. Chondrosamin



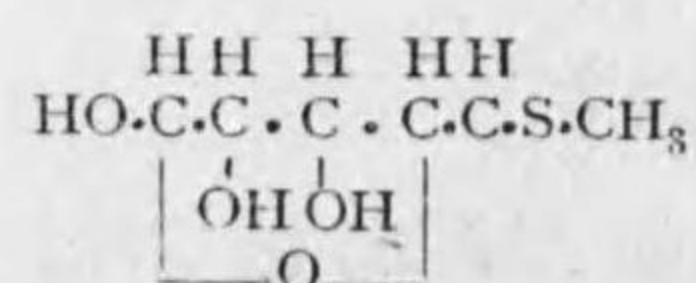
軟骨の成分として存在する Chondroitin-酸を酸と共に煮沸し分解する時得らるる一種の Amino-糖にして 2-Aminotalose に相當す、鹽酸鹽は 182° にて熔解する針晶をなし $[\alpha]_D = 93^\circ$ 、變旋性を有す。

その Phenylsazon は Galactosazon と同一なり。

Chondrosamin を硝酸にて酸化する時は Chondrosin-酸なる二炭素酸に變ず。



3. Thiomethylpentose



釀母、米糠等の中に Adenin と結合して存在する一種の含硫糖質なり。未だ遊離の状態には得られざるも 158° の熔融點を有

する美麗なる Phenylsazon を形成す。(Suzuki, Odake u. Mori: Bioch. Z. **154**, 278 [1924])

4. Glycuron-酸



遊離の状態に於ては動物體成分として見出さるることなしと雖も抱合性化合物として體液及び尿中に存在す、殊に Phenol-, Indoxyl-, Scatoxyl-Glycuron-酸として常尿中に常に存在し、又樟腦、抱水-Chloral 等を服用したる時はこれらと化合して樟腦-Glycuron-酸、Urochloral-酸として尿中に排泄せらる、蓋し糖は人體中に於て酸化せられて炭酸及び水となるも若し以上諸質の如く體細胞に有害無用にして且つ直接酸化により分解され難きものある時は糖は Aldehyd の部にてこれと一種の配糖體を作る。かくの如き化合物に於ては葡萄糖の Aldehyd-簇は酸化せらるることなく、他端に在る Alcohol-簇が酸化せられて Glycuron-酸誘導體となるものならむと云ふ。尙 Glucuron-酸は Chondrosin 及 Mucosin の構成成分として存在す。

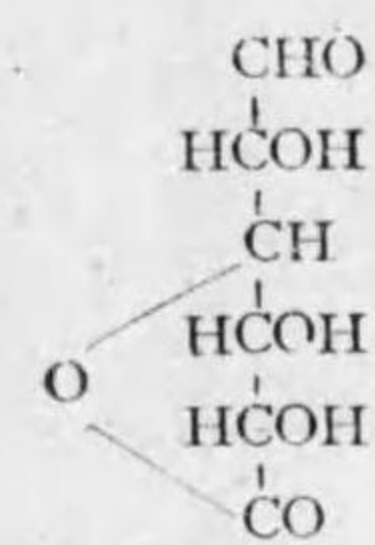
Glycuron-酸は上記樟腦及び抱水-Chloral 以外 Bromal, Naphtol, Terpentin, Borneol, Mentol, Antipyrin, Phenol, Resorcin, Anilin, Nitrobenzol, Benzol, 第二次-Amylalcohol, 異性-Propylalcohol 等を服用したる際にもこれらと結合して尿中に排除せらる。

Glycuron-酸は水及び Alcohol に容易に溶解しこれより結晶性に析出せしむること難し。溶液は右旋性を有す(然れども抱合

性 Glycuron-酸は全くこれに反して左旋性を呈す)。醋酸鉛にては沈澱せざるも、鉛醋はこれを沈澱せしむ。

Glycuron-酸は冷温に於て既に Fehling の液を還元し又之を鹽酸と共に蒸餾する時 Furfurol を發生すれども釀母によりて醱酵せず腐敗菌によりて 1-Xylose に變ず。Phloroglucin 加鹽酸, Orcin 加鹽酸に對し五炭糖類と同一の反應を呈す。Phenylhydrazin と Osazon を作り其熔融點は 125° なり。不溶解性 p-Bromophenyl-osazon を作る。その熔融點約 210°C なり。

Glycuron-酸の水溶液を煮沸濃縮する時は容易く水を失ひて一部結晶性の Lacton に變ず。Lacton は水に溶解すれども、Alcohol に溶けず、その熔融點は 175—178°C なり。此物は



なる構造を有す。右旋性を呈しその比旋は 19.25 なり。

家兎に Mentol を與ふる時は Mentol-Glycuron-酸化合物尿中に排泄せらるるにより、これを Ether にて浸出し、これに安門を加ふる時は安門鹽として析出せらる。

Glycuron-酸は Naphthoresorcin 反應 (Tollens-Neuberg) 及 Goldschmiedt の反應を呈す。

5. Galacturon-酸 (Aldehyd-粘液酸)



Lemon 中に含有せらる。Glycuron-酸と同じ性状を有するもこれと異なり、p-Bromophenylhydrazon を作らず、又 Lacton を生ぜず、酸化に際し粘液酸を發生す。Galactose と異なり常温にて臭

素を以て酸化し粘液酸に導くことを得。Cinchonin と特異の鹽を作る。

右旋性を呈し、Fehling の溶液を冷温にて還元す。鹽酸にて處理すれば Furfurol を生ず。

植物に存在する Pectin-質は恐らく Galacturon-酸の誘導物なるべく之を水解すれば Galacturon-酸を發生し、其中間に Tetragalacturon-酸 $C_{24}H_{34}O_{25}$ を生ず。このものは冷水に溶解し又溶液は粘稠性を有す。其弱鹼性溶液は $[\alpha]_D = +270^\circ$ なり (F. Ehrlich¹⁾)

第十章 植物体内に於ける 糖質の合成

糖質は植物体内に於て炭酸瓦斯及び水より合成せらる。即ち葉緑素若くは之に相當する色素を含有する箇處に於て葉の氣孔を通じて大氣中より攝取せられたる炭酸と地中より根を通じて吸収せられたる水とは葉緑素の作用によりて光線 Energi を得て還元せられて化學 Energi 大なる物質に變じ更に糖を終産物として發生するなり。故に糖質生成の初期は光化學的反應に屬し此時期に酸素を遊離せしむ。斯の如く反應の行はるると共に絶えず酸素の排泄行はるるを以て糖質合成に對し大氣中酸素の含量は影響を與ふること少なく大氣中の酸素量は之を 2% に減せしむるを得べく又之を 50% に増加せしむるも可なり。然れども葉緑素の生成には酸素を必要とするを以て大氣中の酸素の含

¹ Ehrlich: Chem. Z. 41, 197 (1917)

量が絶えず小なる時は葉緑素の新生止め終に炭素の同化作用阻害せらるるに至るべし。

植物体内に於ける炭素の同化は種々の要因によりて定まる。故に此等多数の要因の相互関係によりて同化作用の速度に大なる差あり。Blackman 及び其門弟の研究によれば諸種の要因によりて支配せらるる反応の速度は最も參與するに充分ならざる要因の參加能率によりて制限せられ他の要因を如何に潤澤ならしむるも反応の速度を増加せしむるに足らず(之を限定因制 Doctrine of limiting factors といふ)。此際若し此限定因の量を増進せしむる時は反応の速度之に伴ひて増大す。例へば一定の照明度の下に *Prunus laurocerasus* に就て温度を高むるに従ひ同化も亦漸次増進し 11°C にて同化の最高値に達し(50 平方 cm の面積にて一時間に 22mg の CO₂ を同化す)其以上温度を高め 25°C となすも同化作用昇進せざるに、照明を倍加する時同化も亦著しく増大(37.5 mg)するは照明度が限定因なるを示すが如し。

要因には外因及び内因あり。外因中主なるは原料、温度及び照明度にして、内因中明なるものは葉緑素及び炭素同化の産物なり。

第一節 原料

炭素同化の原料は水及び炭酸なり。

1. 水

水は單に炭素の同化作用の反応分子として直接必要なるのみならず、又間接に葉組織を適當なる状態に維持するに重要な

り。之れ葉が水分を失ひ其膨満度¹を減するに従ひて葉面にある多数の氣孔²が縮小若くは閉塞せられ炭酸の流通を阻止するが爲なり。

2. 炭酸

大氣中に約 0.03% の割に含有せらるる炭酸は通常葉面にある氣孔を通じて攝取せられて同化に用ゐらる。尤も或種の水棲植物にては葉に氣孔を缺くを以て炭酸は完全なる上皮を通じて吸収せらるるといふ。

葉緑體の處にては炭酸の分壓殆んど零に等しきを以て葉の外表面にある大氣との間に炭酸の彌散氣流起る。而して氣孔の面積は多くの場合に於て僅かに全葉面の 1% にも達せざるを以て此處を通じて炭酸の彌散せらるる速度は比較的大なり。Brown 及び Escombe の測定によれば *Catalpa bignonioides* の葉にては氣孔 1 平方 cm を 1 時間に通過する炭酸量は 7.77 cc に及び一定規苛性曹達液が大氣中の炭酸を吸収する速度の約 50 倍に相當るといふ。此彌散の速度は勿論大氣の湿度、温度及び照明度等により影響を蒙る。

陸上植物は大氣中の炭酸含量多きに失すれば麻酔作用を蒙り炭酸の量 25% に達すれば其生長停止せらるるも水中植物に於ては尙能く濃厚なる炭酸の含量に堪ゆ、陸上植物及び水中植物の何れの場合に於ても照明の度強き時は多量の炭酸によりて障碍を受くることなく之を利用することを得。

1 Turgidität 2 Stomata

第二節 温度

凡ての化学反応に於けるが如く炭素同化の作用も亦温度の影響を受くること勿論なり。然れども糖質生成は単一なる化学反応と異なり甚だ複雑なる幾多の反応によりて行はるるものなるを以て温度の影響も單純なる關係を以て表はさるるを得ず。殊に既往に於ける養素攝取の多寡及び温度の變化等によりて内因に豫め多様の差違生じたる際には同等なる温度の變化も影響を異にすること勿論なり。

同化の速度は葉の温度を高むるに伴ひて増加し 25°C 以下の温度に於ては温度上昇すること 10°C なれば同化の速度は約 2 倍となるを常とす。温度尙高ければ其初期に於ける同化速度は従て大なれども時と共に速度急に減少す(時因¹⁾)之れ恐らく酵素の破壊若くは能力阻止に基く爲ならむ。

第三節 照明

葉上に落射する光線の一部は葉面にて反射せられ、一部は葉に吸収せられ又一部は葉を透過して脱出す。其量は葉面の状態、葉の厚さ等によりて差違あり。而して吸収せられたる Energi の内炭素の同化に用ひらるるは僅かに其一部に過ぎず。

炭素同化は照明の度に伴ひて消長するは勿論の事なれども之は光線が限定因たる時に於て事實にして低温にては照明は必要以上に存在すること多く照明度の差異は同化に對し大なる影響

¹ Zeitfaktor

を與ふるものに非ず、例へば Blackman 及び Matthæi¹ が *Helianthus tuberosus* の葉を 4% 炭酸を含有する大氣中にて種々の強度を有する散光に當てたる時發生する固形分の量を測定したる處によれば次表の如く光線の強弱は低温にては同化に對し大なる影響を與ふることなきを認めたるが如し。

照 明	葉の温度	一時間に 50 平方 cm 毎に行はる同化(g)
1. 覆天	17.7	.0062
2. 雨. 稍 明	18.	.0089
3. 雨. 更に 明	18.	.0090
4. 雨. 暗雲多し	17.7	.0089
5. 雨.	30.5	.0163
6. 曇天. 明	18.2	.0089
7. 晴天. 但葉は陽莖に	18.4	.0092

但し観察 5 に於けるが如く温度高く 30.5°C に及ぶ時は光度を強くすることにより 0.0289 g の同化を得ること可能なる實驗あるを以て此際には照明が限定因たることを知る。

分光の如何なる部分が炭素同化に用ゐらるるやといふに Ursprung² によれば何れの部分も之に關與し得といふ。要は吸収せられたる光線は多少同化に参加するものなり、最近 Baly, Heilbron 及び Barker³ は 200 μ の光線に炭酸の水溶液を曝らして Formaldehyd を得、又之を 290 μ の波長の光線に曝らさしむる時 Formaldehyd が縮合して還元性糖に變ずるを認めたり。Baly 等は植物體にては光觸媒質(色素)の作用により普通光線にて炭酸より Formaldehyd 發生し、之が更に光觸媒質の存在に關係なく長波

¹ Blackman & Matthæi: Proc. Roy. Soc. London. B. 76 402 [1905]

² Ursprung: Ber. deut. bot. Gesells. 35 44 [1917]; 36 73, 86, 111, 112, [1918]

³ Baly, Heilbron and Barker: J. Chem. Soc. London. 119 1025 [1921]

紫外光線にて還元性糖質に縮合せらるるものなるべしと断せり。

Stoklasa¹ は加里は弱き輻射能を有し之が植物体内に於て炭素同化の光學的合成期に Energi 變換に關與するものならむと論せり (161頁参照)。光線が如何なる機序により炭素同化に用ゐらるるやは更に闡明を要する問題なり。

第四節 内因

1. Chlorophyll と酵素

古來植物体内に於ける炭素同化の度は一に葉緑素の含量によりて變ずるものなりと考へられしが Willstätter 及び Stoll² が同化數(同化せられたる炭酸量と Chlorophyll の含量と各 mg にて表はされたるものの比)を種々の植物、種々の状態に就て測定したる處によれば Chlorophyll に富みたる葉は照明の度を増減するも同化數に變化すくなく溫度上昇と共に同化昇進するに反し、葉緑素の含量少なき葉に於ては溫度の影響少なく、照明度の増加と共に同化増進するを認めたり、之れ恐らく同化には Chlorophyll 以外に尚酵素の存在を要するが爲めにして葉に Chlorophyll 多き際には酵素の作用を促進せしむる溫度の影響大に、之に反し Chlorophyll の含量が酵素量に比し小なる際には照明が Chlorophyll の作用を有效ならしむるなるべし。

2. 反應生成物

炭素同化作用により發生したる物質即糖と酸素が糖の生成

¹ Stoklasa: Bioch. Z. 108 109 [1920] ² Willstätter und Stoll: Ber. deut. chem. Gesells. 48 1540 [1915]

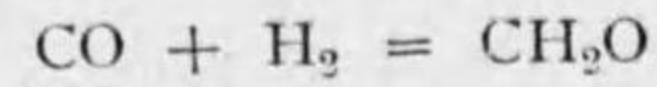
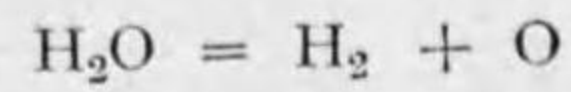
に一定の影響を與ふることは質量作用の法則によりても考へ得らるべく、又生成物たる糖が其滲透性により葉の物理的性状に一定の障碍を與ふることもあり得べし。糖は更に一時澱粉に變化せられ、不溶解性物質として反應系より除外せられ、同化作用の行はれざる夜間又は晝間にても同化速度遅緩なる時再び一糖類に變化せられ根部等に運ばれ蓄積せらる。Broock の觀察によれば甜菜の葉は晴天の際には晝頃まで迅速に其固形分を増加するも夫より急劇に其固形分の量を減じ始め夜半に至りて止む、晝頃に炭素の同化急に減少するは恐らく一糖類乃至多糖類等の生成物が葉の細胞内に堆積し氣孔を閉塞せしむるが爲ならむ。

酸素は生成と同時に呼吸腔内に排除せられ其混和は氣腔内少量の炭酸の含量に影響する所少なきを以て同化の速度に關係を有すること小なるものの如し。

第五節 糖合成の假説

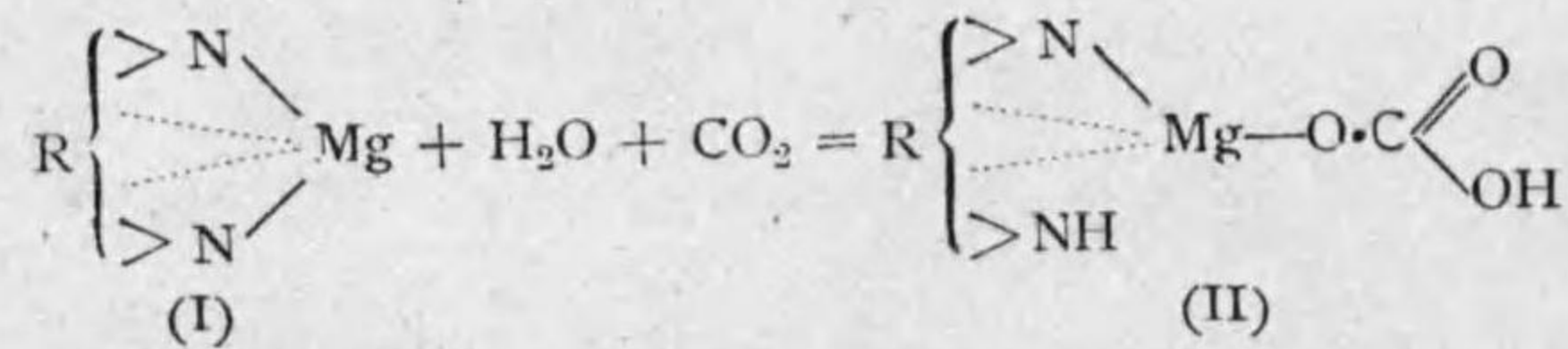
葉の中には葡萄糖、果糖、蔗糖等存在し尙澱粉及び麥芽糖も亦含有せらる。其の何れが先づ生成せらるるやに就ては數多の説ありと雖も恐らく先づ一糖類を發生し之が更に二糖類乃至多糖類に變化するものなるべし。

1870年 Baeyer は其假定説を發表し炭酸は植物体内にて一酸化炭素と酸素とに又水は水素と酸素とに變じ、斯くして生じたる一酸化炭素と水素とは互に結合して Formaldehyd となり、このものは縮合して六炭糖を作ることを論じたり。



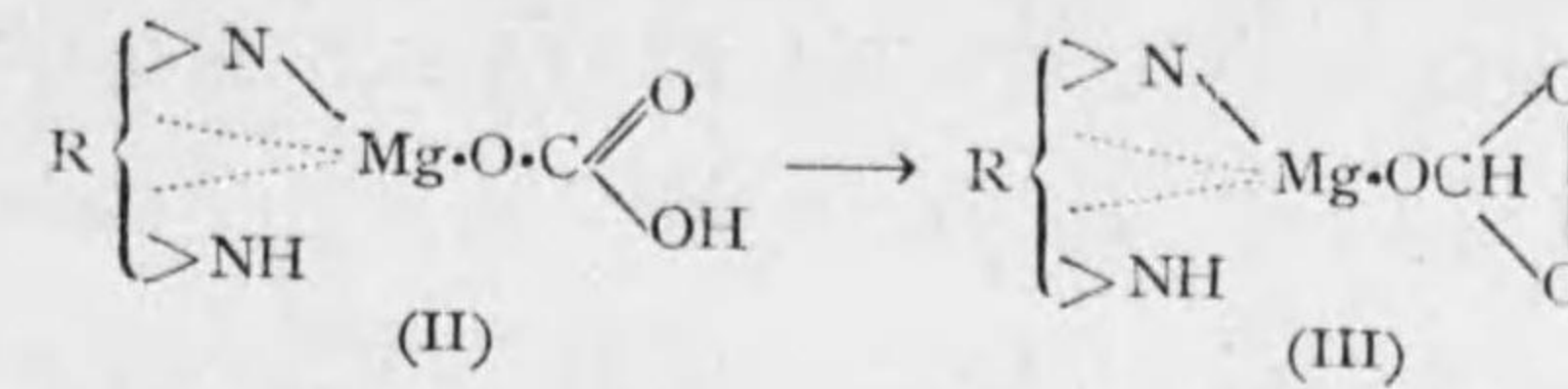
此一酸化炭素の發生に就ては之を疑ふもの少なからずと雖も炭酸及び水より Formaldehyd 生じ此のものが更に縮合して六炭糖に變ずる説に賛する研究者は多し。Willstätter 及び Stoll¹ は同化比(CO₂/O₂)が1なる事實より炭酸と水とより先づ Formaldehyd 發生するものなりとなし、又 Loew は Formaldehyd より容易に六炭糖の發生することを實驗的に立證したり。即ち彼は4%の Formaldehyd 溶液を過剰の石灰乳と約半時間絶えず振盪し、濾過したる後 Formaldehyd の匂の消失する迄之を放置して還元性の汁巴 Formose を得たり、而して此者は dl-Fructose 及び dl-Sorbose の混合なること近時明かにせらるるに至れり。

如何なる機序によりて植物體中にて炭酸及び水より Formaldehyd が發生するやは未だ明かならずと雖 Willstätter 及び Stoll の假定によれば先づ炭酸は膠質性溶液の状態にある Chlorophyll(I) と重炭酸鹽様の添加化合物(II)を作成し

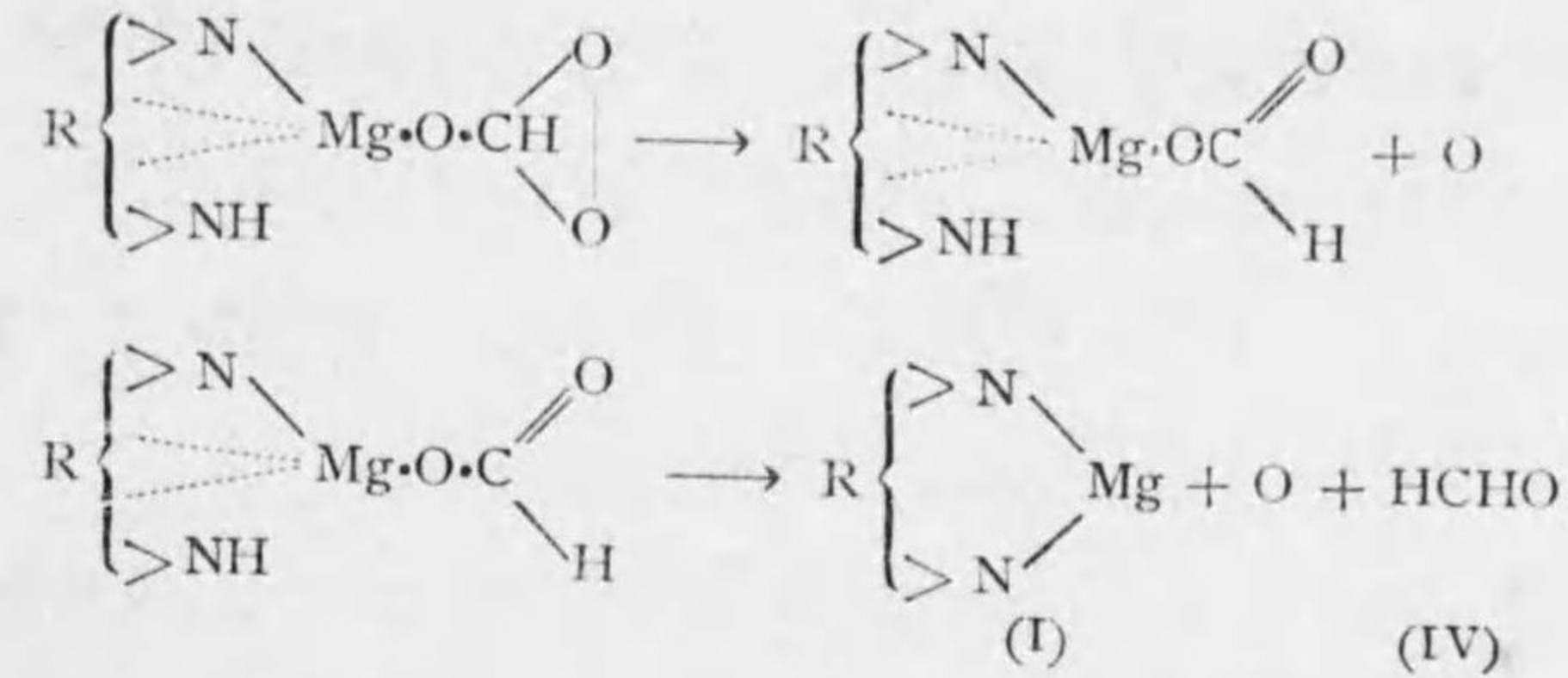


此化合物(II)は日光より供給せられたる Energi を吸収して分子内轉位を行ひ Formaldehyd 過酸化物(III)となる

¹ Willstätter und Stoll: Ber. deut. Chem. Gesells. 50 1777 [1917]

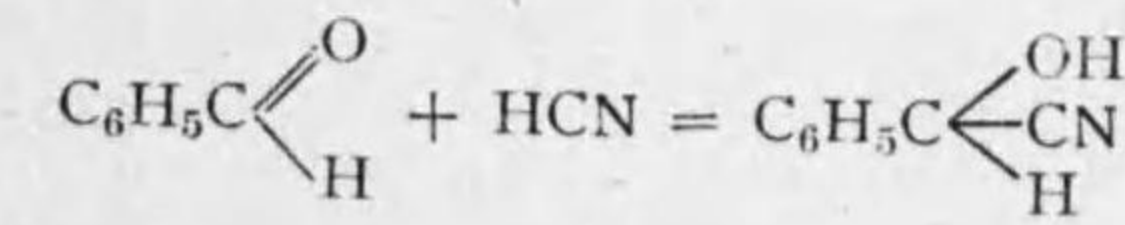


此者は容易に酸素を失ひ之と同時に Formaldehyd (IV) の新生及び Chlorophyll の再生を起す。



Formaldehyd-過酸化物の分解は恐らく植物體にて酵素の作用によりて行はるるものならむといふ。

植物体内に於て炭酸と水とより六炭糖が生成せらるるに際し發生するは常に d-型のものにして l-型のものを見ず。即ち植物体内に於ける合成は不齊的にして普通實驗室に於て得らるる dl-混合物と異なる。尤も實驗室に於ても不齊的合成必しも得られざるに非ず、例へば青化水素及び Benzaldehyd より Mandel-酸-Nitril を合成する際



單に青化水素及び Benzaldehyd を混合すれば d-及び l-Mandel-酸-Nitril の Racemi-混合物を得。然るに若し此反應を Emulsin の存在に於て行はしむる時は d-Mandel-酸-Nitril のみか又は之が大部分を占むる混合物を得。又青化水素と Benzaldehyd を光活

性の Chinin 又は Chinidin の存在に於て互に作用せしむる時は不齊の Mandel-酸-Nitril の合成を行ひ得。即若し d-Chinidin を用ふれば l-Mandel-酸-Nitril を得べく、l-Chinin を用ふれば d-Mandel-酸-Nitril を得べし。斯の如く既に光活性の物質が觸媒として存在する時は實驗室に於ても不齊合成を行ひ得るを以て見れば植物体内にて糖發生の際に恐らく光活性の Chlorophyll が其不齊合成に關與するものならむか。

第二編 脂質

脂質は蛋白質及び糖質と共に生物體の主成分を構成する物質にして一般に Ether 若くは其他の有機溶媒に溶解する性を有す。一般に脂酸が他の成分と化合して發生したるものにして之を滴と共に煮沸して鹼化する時は必ず脂酸を分離せしむ。

之を分ちて單純脂質及び複合脂質となす。單純脂質とは脂酸が或種の Alcohol と結合したるものを云ひ、複合脂質とは窒素を含有する複雑なる脂酸化合物を云ふ。

第一章 單純脂質

單純脂質は脂酸と或種の Alcohol とより形成せらるる Ester なり。Alcohol の種類によりて更に之を分類す。Alcohol が Glycerin なるものを脂肪と云ひ、Alcohol が Sterin なるものを Sterinester と稱し、Alcohol が一價の高級-Alcohol なる時は之れを蠟と稱す。

第一節 單純脂質を構成する脂酸

單純脂質を構成する脂酸は其種類極めて多し。即ち其主なるものは飽和脂酸にては

			熔 融 點
酪酸	$C_4H_8O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	-7.9°
Capron-酸	$C_6H_{12}O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	-1.5°
Capryl-酸	$C_8H_{16}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$	16.5°
Caprin-酸	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$	11.3°
Laurin-酸	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$	48°
Myristin-酸	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH$	58°
Palmitin-酸	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$	64°
Stearin-酸	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	71°
Arachin-酸	$C_{20}H_{40}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{18} \cdot COOH$	77°
Behen-酸	$C_{22}H_{44}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{20} \cdot COOH$	84°
Lignocerin-酸	$C_{24}H_{48}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot COOH$	81°
Cerotin-酸	$C_{26}H_{52}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{24} \cdot COOH$	78.5°
Melissin-酸	$C_{30}H_{60}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot COOH$	90°

不飽和脂酸にては

			熔 融 點	沃 度 數
Olein-酸	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH$ \parallel $HC(CH_2)_7 \cdot COOH$	14°	90.07
Linol-酸	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	18° 以下	181.4
Linolen-酸	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH(CH_2)_7 \cdot COOH$	液 體	274.3
Arachidon-酸	$C_{20}H_{38}O_2$		液 體	305
Clupanodon-酸	$C_{22}H_{34}O_2$		液 體	384

Oxy-酸にては

			熔 融 點
Dioxystearin-酸	$C_{18}H_{30}O_4$	$CH_3(CH_2)_7 \cdot CHOH \cdot CHOH(CH_2)_7 \cdot COOH$	142°
Lanocerin-酸	$C_{30}H_{60}O_4$	$C_{29}H_{57}(OH)_2 \cdot COOH$	105°
Ricinel-酸	$C_{18}H_{34}O_3$	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	5°

等なり、此の如く動植物中に存する脂質を構成する脂酸は分

子中に殆んど全く偶数の炭素酸を含有す。

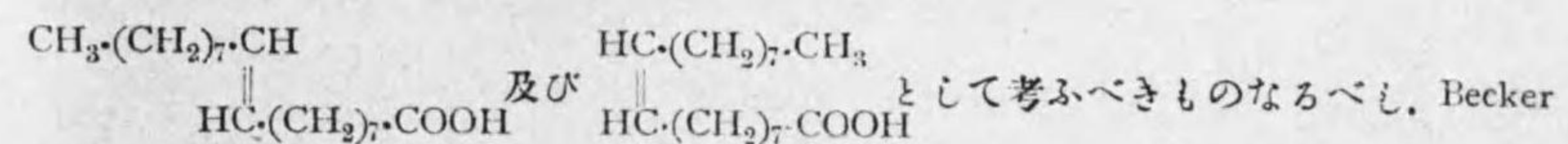
第一項 屢に遭遇する脂酸

Stearin-酸 脂酸中最も不溶解性の酸にして板晶をなし其熔融點は $69.2^\circ C$ なり。

Palmitin-酸 細針束状の結晶をなし 62° の熔融點を有す。冷酒精に對する溶解度は Stearin-酸よりも稍大なり。

Olein-酸 は不飽和の酸なるを以て従て二原子の造鹽素例へば沃度を結合すべく (Olein-酸の Alcohol-性溶液に Jod-丁 幾を加へ褐色を呈せしめ之に觸媒的に作用する昇汞の Alcohol-性溶液を加ふれば脱色す)、之を沃化水素と赤燐とを以て加熱して還元すれば水素を取りて Stearin-酸に變ず。酸化すれば複鎖の部位に二つの水酸基を取りて二酸化 Stearin-酸となる。亞硝酸に遇へば同質異性體なる Elaidin-酸に變ず。

Olein-酸と Elaidin-酸とは異性體にして Olein-酸は常溫に於ては液體なるに反し、Elaidin-酸は白色の板晶なり ($51-52^\circ$ の熔融點を有す)、その他一般化學的反應に於ては兩者の間に差異を認めず、その構造は



及 Jancke¹⁾ は Röntgen 分光像より前者を Olein-酸、後者を Elaidin-酸と看做したり。

Olein-酸は常溫に於ては無色、無味、無臭の油状體にして $4^\circ C$ に於て結晶し、 $14^\circ C$ に於て熔融す。水には溶解することなく、Alcohol, Ether, Chloroform, 石油-Ether 等に溶解す。Olein-酸の水醋酸溶液に少量の Chrom-酸 (水醋酸に溶解したるもの) を加へ更に濃硫酸を追加すれば綠色液は漸々紫色又は櫻實色に變じ分

1) Becker u. Jancke: Z. Physik Chem. 49, 267 [1923]

光像中綠色部に二條の特有なる吸収線を表はす、Olein-酸の鉛鹽は Ether 又は Benzol に容易く溶解する性あるを以て此性を利用して之を Stearin-酸及び Palmitin-酸より分離することを得べし。

肝油中に尙 Olein-酸の異性體なる Isoolein-酸見出されたり、此ものは $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$ なる構造式を有す。

Linol-酸 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$

亞麻仁油に含有せらる。玉蜀黍油、綿實油にも存在す黄色の油にして熔融點は約 -18° なり、亞硝酸に遇ふも Olein-酸の如く固形産物を生成せず、四原子の臭素を吸収して四臭化物 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Br}_4$ を作る、此ものは $114-115^\circ$ にて熔融し、Ether, Alcohol, Benzol, Chloroform, 氷醋酸に容易く溶解するも Petroleumether に溶解せず、之れ Olein-酸の臭化物と異なる處なり。

過-Mangan-酸加里を以て冷温に於て之を酸化する時は Tetraoxystearin-酸 (Sativin-酸) $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$ に變ず、磷と沃化水素を以て還元するか、Palladium 等の存在にて水素にて還元すれば Stearin-酸に變ず。

Linolen-酸 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$

乾性油殊に亞麻仁油中に存在す、六臭化物 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}_6$ を作る、此物は $180-181^\circ$ にて熔融す、過-Mangan-酸加里にて酸化すれば Hexaoxystearin-酸 (Linusin-酸) を生ず此ものは水に溶解するを以て水に溶解し難き Dioxystearin-酸及び Tetraoxystearin-酸より區別することを得べし。

第二項 石鹼

高級脂酸の滴鹽を一般に石鹼といふ、此ものは水によく溶解し其溶液に重金属又は土滴鹽を加ふる時は不溶解性の鹽を形成して沈澱す、故に石灰分を多量に含有する用水(之を硬水といふ)は石鹼に遇ふ時は脂酸石灰の沈澱を生ずるのみにして容易に泡沫を發生することなく従て洗滌に適せず。

第二節 單純脂質を構成する Alcohol

單純脂質の構成に與かる Alcohol は上述の如く主として三種よりなる Glycerin, Sterin 及び一價の高級-Alcohol (蠟-Alcohol) 之なり。

第一項 Glycerin

290°C にて沸騰し無色粘稠にして甘味を有する液體なり、Alcohol に良く溶解するも、Ether に溶解すること極めて少なく、Chloroform, Petroether 及び二硫化炭素には溶解せず。

Glycerin は種々の鹽類に對する好溶媒にして其 100 分は

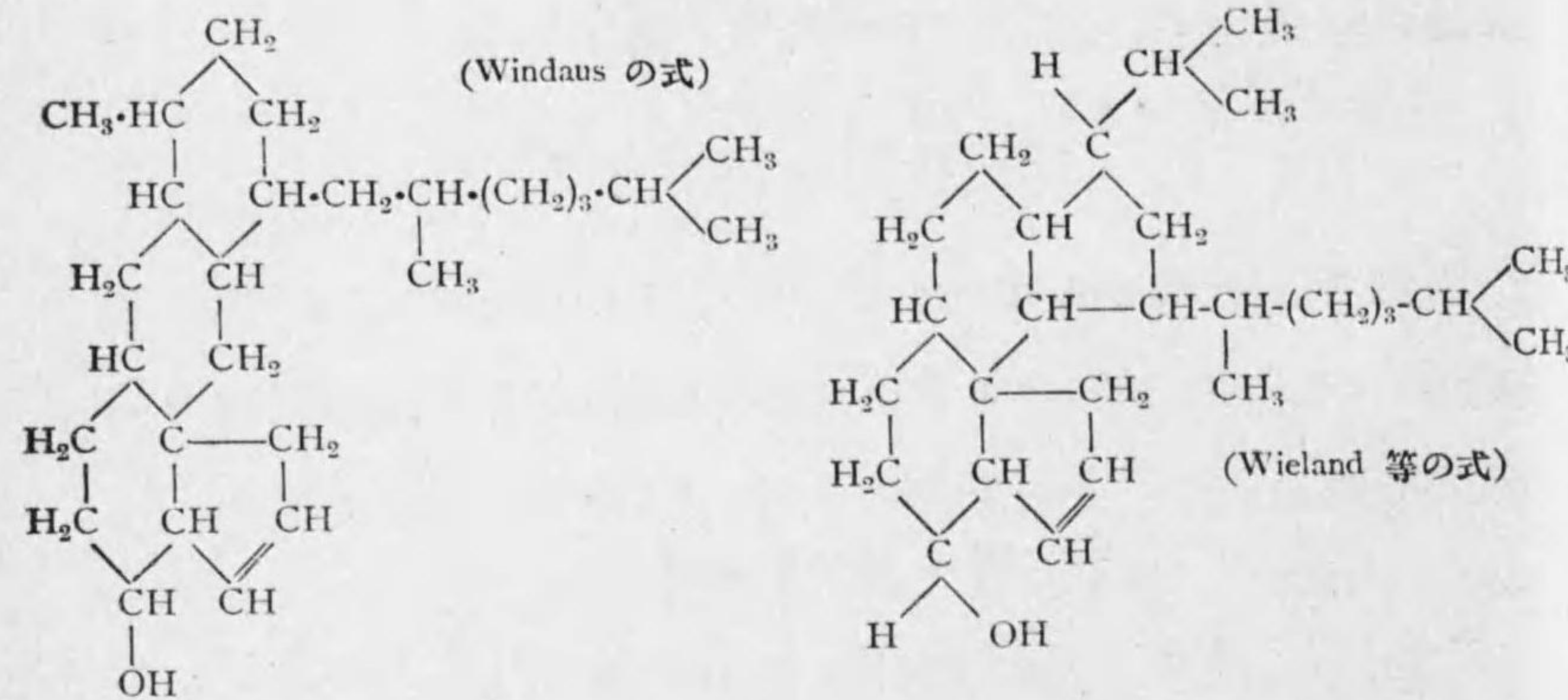
ZnCl_2	50 分
KI	40
CuSO_4	30
NH_4Cl 又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20
BaCl_2 又は $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	10
Na_2CO_3	8
HgCl_2	7.5
Olein-酸-Calcium	1

を溶解することを得。

第二項 Sterin

Sterin は飽和環を有する複雑なる一價の Alcohol なり。動物及び植物に遊離又は結合の状態にて汎く存在す。其普通のものゝを擧れば次の如し。

1. Cholesterin



Cholesterin は四個の還元環、一個の側鎖を有する化合物にして其中に一個の第二性-Alcohol 及び一個の複鎖を存す。

存在 動物並びに植物の細胞中に汎く存在し、殊に腦及び脊髓の如き神経組織及び膽汁に最も多く含有せらる。病的には膿、結核塊、膽石等に見出さる。遊離の状態に於て存するあり、或は高級脂酸と結合し Ester となりて存することあり。血球中には遊離の状態にて存在し血漿中には主として Ester として含有せらる。

性状 Alcohol より結晶せしものは一分子の結晶水を有する斜方板をなし屢一角に缺損を示す。Chloroform 又は Benzol より結晶せしむれば水を含まざる絹絲様光澤を有する斜狀晶を得、約 148.5°C にて熔融す。真空中に於て分解することなくして(約 360°

にて)蒸餾せしむることを得。

Cholesterin は水、稀酸、稀鹼には溶解せず。熱 Alcohol Ether, Chloroform, Benzol, 硫化炭素及び脂肪油に容易く溶解し、Aceton 石油-Ether 及び Alcohol には稍溶解難し。Cholesterin は膽汁酸滴鹽、石鹼、Saponin 等の添加により乳化態として水中に浮遊することを得、體液中には恐らく此状態に於て存在するものなるべし。比重は 1.03—1.07 の間にあり、溶液は左旋性を有し、その比旋約 31° なり。

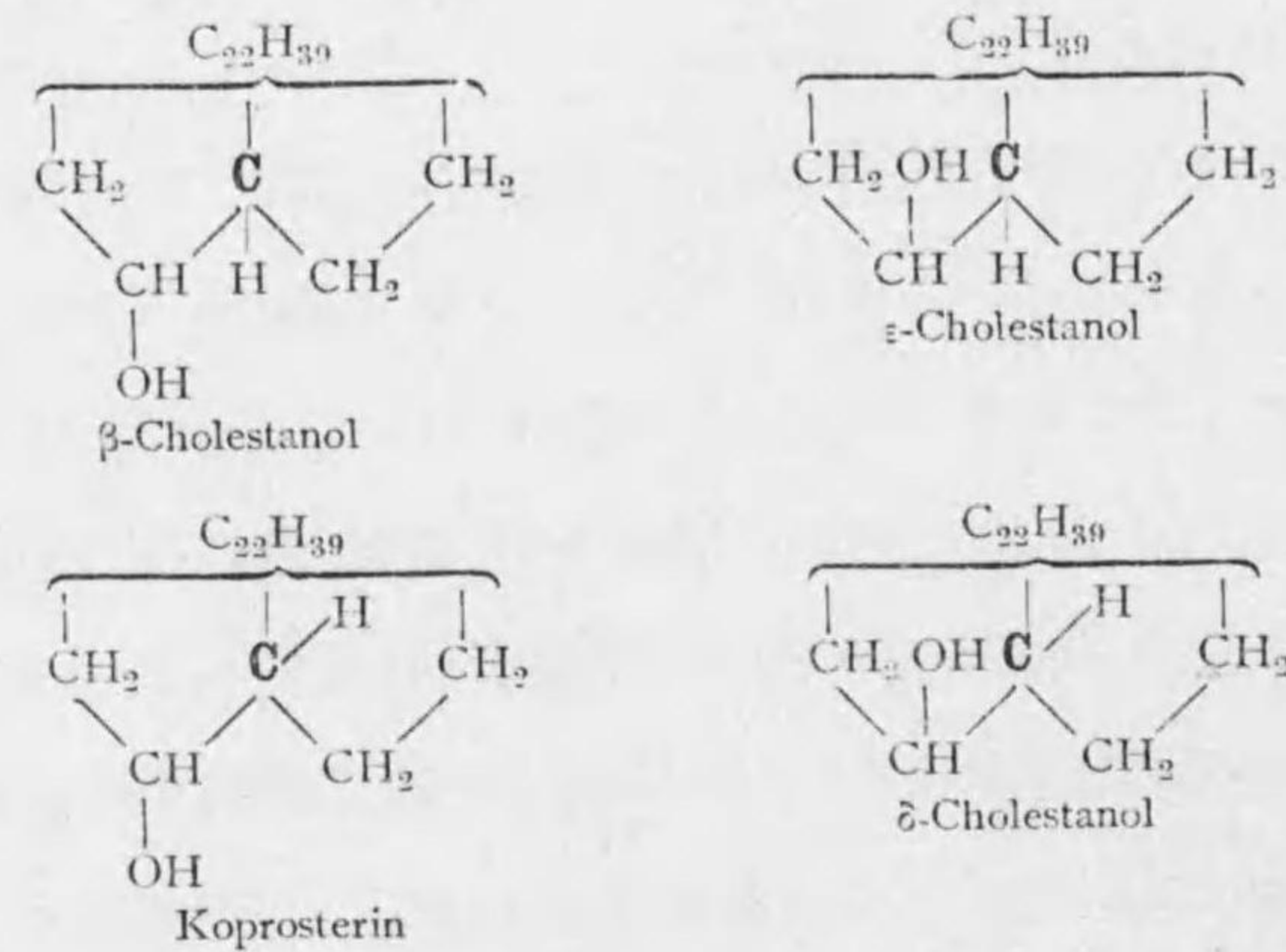
Cholesterin は二原子の Halogen を結合し其二臭化物は溶解性少にして Cholesterin の檢出に用ふることを得即 Cholesterin を少量の Ether に溶解し冷却しつつ之に 100 cc の氷醋酸に 5 g の臭素を溶解したる溶液を加へて明らかに黄褐色に染色するに至らしむる時は二臭化-Cholesterin の針晶を析出す。此ものは再結晶の後 123° の熔融點を示す。Cholesterin の滴に對する抵抗は比較的大にしてこれを滴と共に加熱するも容易に分解せず、故にこの性状を利用して脂肪より分離することを得べし。

Cholesterin を Chloroform に溶解しこれに同量の濃硫酸を下疊すれば Chloroform 溶液を赤染し、硫酸は綠色の螢光を放つ (Salkowski の反應尤も此反應は純粹の Cholesterin には明ならずといふ、Shear 及 Kramer, 1926), 又 Chloroform 溶液に數滴の失水醋酸を加へ之に硫酸を滴下すれば液は淡紅色、紫色、青色を経て終に暗綠色に變ず (Liebermann-Burchard の試験法)。

Cholesterin の熱 Alcohol 溶液に數滴の 1% Alcohol 性 Digitonin 溶液を加ふる時は Digitonin との化合物 ($C_{27}H_{45}OH + C_{75}H_{91}O_{28}$) を

發生し此者は Alcohol, Ether に不溶解性なるを以て Cholesterin の定量に用ゐらる。Cholesterinester には此性状を缺く。

Cholesterin は水素二原子を攝取して還元せらるる時は主として β -Cholestanol となる。然れども特殊の條件下に於ては他の Dihydrocholesterin も亦發生す。今日既知の Cholestanol に 4 個あり之れ OH 基及或種水素原子の位置的序列の差によりて生ずるものなり。



従て β -Cholestanol 若くは Cholesterin の完全還元物なる Cholestan と Koprosterin の還元物 Pseudocholestan とは互に異性體をなし前者は 80° にて熔融する板晶、後者は 70° の熔融點を有する針晶を形成す。

生機的作用 Cholesterin は赤血球及び一般細胞の外膜の重要なる成分なり。Saponin によりて起る解血球作用を抑止する働を有す、これ Saponin と化合物を作り、Saponin の作用を奪取するが爲なり。但し Cholesterinester にはこの作用なし。Cholesterin は又蛇毒中の酵素に基因する解血球作用を抑止す、これ蛇毒

酵素により Lecithin より分解せられ發生したる Cholinglycerin-mono-Stearin-酸(Lysocithin)が解血を惹起せんとするに對し之と共に化合物を作りて其作用を妨ぐるによるなり但し若し Lecithin の量多き時は蛇毒酵素によりて發生する Lysocithin の量も亦從て多く、爲めに Cholesterin は解血球作用を阻止することを得ず。

食物として攝取せられたる Cholesterin は一時副腎の皮質に於て貯へられ、他の一部は肝臓より膽汁酸鹽となりて腸管中に排除せられ、尙他の一部は吸収せられずして腸内にて還元作用を蒙り Koprosterin に變じ糞と共に出づ。

2. Oxycholesterin $C_{25}H_{48}(OH)$

血液其他の臓器(骨髓、脾、腦、皮膚等)にあり、Cholesterin を Benzolsuperoxyd にて酸化する際得らる。體內にて Cholesterin が分解する際の間物質なるべし。淡黄色非晶性物質にしてよく有機溶媒に溶解す。Digitonin と結合し(218° の熔融點)又 Lieberman 及び Salkowski の反應を呈す。

3. Koprosterin $C_{27}H_{48}O$

腸内に於て Cholesterin が細菌の作用により還元せられて發生したるものなり。故に Halogen を添加する性状を缺く、色彩反應は存在す。Digitonin にて不溶解性添加物を作る。

無水-Alcohol, Ether, Chloroform, Benzol 等に溶解し $101-102^\circ$ にて熔融する針狀晶を作る。溶液は右旋性を有し比旋は 24° なり。

4. Isocholesterin $C_{27}H_{46}OH$

羊皮脂中に存す。Ether より針状晶として結晶し $137-138^{\circ}C$ の熔融點を有す。Cholesterin と異なり右旋性を有し、7% Ether 溶液は 60° の比旋を呈す。Liebermann-Burchard の試験を呈するも Salkowski 反應を呈せず Digitonin にて沈澱せず。Windaus に従へば還元-Cholesterin なるべしといふ。

5. Sitosterin $C_{27}H_{46}OH$

植物中に存し Cholesterin と同質異性體をなす化合物なり。小麦、玉蜀黍、裸麥等の脂質中に存在す。

Sitosterin の熔融點は $137.5^{\circ}C$ なるも、その材源により時として $144^{\circ}C$ に達することあり。左旋性を有し、その比旋は 26.7° なり。Cholesterin に類似したる色彩反應を呈す。

Sitosterin はその色彩反應に於て若くはその熔融點に於て Cholesterin と區別すること難きも、醋酸鹽の熔融點 ($127^{\circ}C$) は Cholesterin-醋酸鹽の熔融點 (114.5°) より遙かに高きを以てこれを區別することを得べく、又この性状により植物性油を用ひて製造せられたる假性動物脂肪を鑑識することを得べし (95頁参照)。1% の植物油混入によりても Cholesterin 醋酸鹽の熔融點は明かに上昇すといふ。

6. Stigmaterin $C_{30}H_{48}O$ 又は $C_{30}H_{50}O$

多くの植物油中に含有せらる。針状又は板状の結晶にして $170^{\circ}C$ に於て熔融す。左旋性を有す、 $[\alpha]_D = -45^{\circ}$ 。Salkowski の反應及び Liebermann-Burchard の反應を呈す。二個の複鎖を含有し。四臭素化合物を作成す。

7. Ergosterin $C_{27}H_{42}O$

菌及び醸母中にあり。Cholesterin 及び Sitosterin と異なり Chloroform にどかし之に濃硫酸を加ふる時は Chloroform は無色にとどまり硫酸は深赤色に染む。 $145^{\circ}C$ の熔融點を有する銀輝の小板晶にして大氣及び日光に觸れば黄變す。醋酸鹽は $180-181^{\circ}C$ の熔融點を有す。

六原子の沃度を攝取す故に三個の二重結合あるべし。水素に還元せらるれば Ergostanol $C_{27}H_{48}O$ (小板晶、 $129^{\circ}C$ にて熔融す) となり此者を五鹽化磷を以て處理し Natrium にて鹽素を除去する時は Ergostan となる。此 Ergostan は $72.5^{\circ}C$ の熔融點を有す。因に Cholestan は $80^{\circ}C$ 、Sitostan は $85.5^{\circ}C$ 、Koprostan は 69.5° の熔融點を有す。

第三項 蠟-Alcohol

蠟を構成する Alcohol は次の如き一價の高級 Alcohol の一なるを常をす。

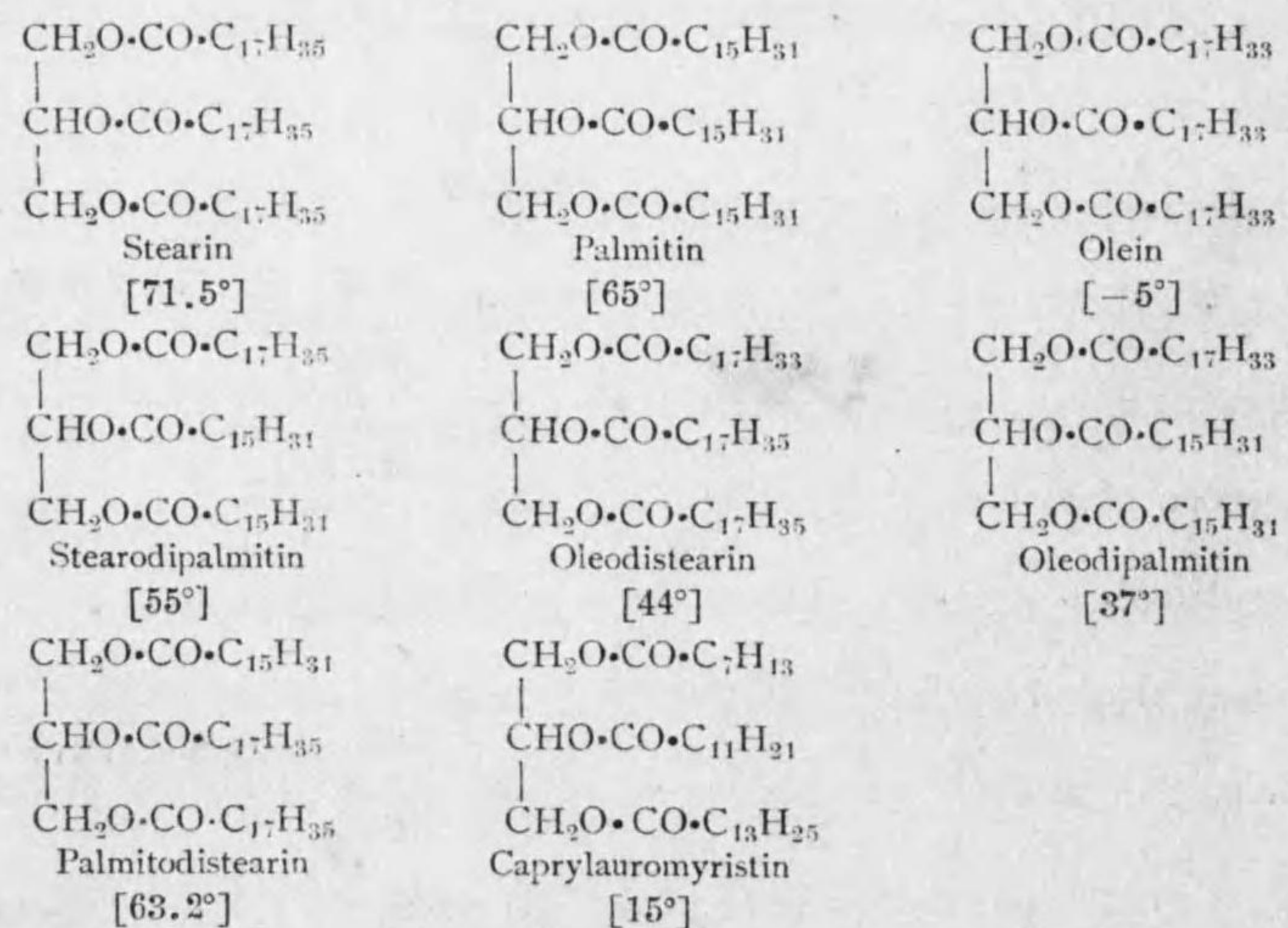
		熔融點	
Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	25°	
Cetylalcohol	$C_{16}H_{34}O$	50°	鯨蠟、鷺、鴨の尾脂腺、蜜蠟中に存す。Alcohol, Ether に溶解す。
Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	59°	板晶又は針状水にとけず Alcohol, Ether にとく鯨蠟、尾脂腺にあり。
Lignocerylalcohol	$C_{24}H_{50}O$	82°	
Cerylalcohol	$C_{26}H_{54}O$	79°	支那蠟中にあり
Cluytylalcohol	$C_{28}H_{58}O$	82.5°	
Melissylalcohol	$C_{30}H_{62}O$	88°	Carnauba-蠟中にあり冷 CCl_4 又は熱したる他の有機溶媒に溶解す。

第三節 脂肪¹

脂肪は炭素、水素、酸素の三種原素よりなれる化合物にして動物の體成分並びに養素として必要なる物質なり。動物體にありては組織及び體液等到處に存在するも殊に皮下結締組織、腹腔の腸間膜、臓器の外圍、筋肉内結締組織、骨髓等に多し、植物にありては果實、種子又は稀に根部に堆積す。

動植物體内に存在する脂肪は主として中性脂肪よりなり、これに少量の脂酸を混す。中性脂肪は Glycerin 一分子と一鹽基性脂酸三分子の結合して成れる Ester にして酸若くは鹼を以てこれを分解する時は各構成成分即ち Glycerin 及び脂酸に變ず。三分子の脂酸は皆同種なるあり、其中二分子を同ふするあり、又悉く異種なることあり。

例へば



1 Fett

の如し。

而して此等の脂肪は單獨に存在することなく多くの場合に於て常に混在す。従て其相互分量的關係によりて脂肪の性状を異にす。斯の如き脂肪を陰極線真空に於て蒸餾する時は之を其各成分に分つことを得¹。

第一項 中性脂肪の性状

1. 中性脂肪は新鮮なる状態に於ては無色、無臭、無味、中性の物質なり。これを放置すれば分解して酸性を呈し、苦味を帯び、不快の悪臭を放つ。

これ蓋し酸性に變ずるは主として脂肪中に含有せらるる脂肪酵素の爲めに脂肪が分解せられて脂酸を遊離する爲なるべく、又不快性の悪臭を帯るは一は脂肪中に混在する蛋白質、糖質が細菌分解を蒙ると一は不飽和脂酸が自家酸化によりて分解せらるる爲ならむ。

2. 脂肪はこれを構成する Stearin, Palmitin, Olein 相互の分量により種々の硬度を示す。常温に於て或は硬き者あり、或は軟きあり、或は既に液状を呈するあり。物により難易あれども一般に結晶せしむることを得。

3. 脂肪は水よりも軽く常に水面に浮遊す。その比重は 15°C に於て 0.915 (種油) — 0.97 (蓖麻子油) の間にあり、普通の脂肪は 0.93 の比重を有す。

4. 脂肪は水に溶解せず、冷 Alcohol にも僅かに溶解するに過ぎず、これに反し熱 Alcohol, 熱-Ether, 石油-Ether, Benzol, Chloroform 二硫化炭素、四鹽化炭素等に容易く溶解す。

1 Böhmer u. Baumann: Z. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 40, 97 [1920]

5. 脂肪は甚だ薄き層をなして水面に展開する性を有す、該層の厚さは Lord Rayleigh に従へば僅かに 2.7×10^{-7} cm に過ぎずと雖もこれが爲めに水の表面張力著しく降下せらる。

6. 中性脂肪は非揮發性物質にしてこれを紙面に點すれば永久に斑痕を印し加熱によりて消退することなし。

7. 脂肪を純粹なる水と共に強く振盪する時は脂肪は分たれて一時無數微細の小球となる、然れども暫時これを放置すれば脂肪球はその比重の關係上漸々表面に集まり終に合して一塊となる、これに反し若し水に石鹼、膽汁酸鹽、Saponin 若くは蛋白質等表面張力を降下する性質あるもの溶存する時は、振盪によりて生じたる微細の脂肪小球は集合することなく平等に液中に分布して恰も乳狀の觀を呈す、これを乳化態¹と稱す。

8. 脂肪は漸次これを加熱して 250°C に及ぶも大なる變化を認めずと雖も尙これを高溫度に熱すれば惡臭を放ち粘膜炎を刺戟する氣煙を發す、これ Glycerin の分解によりて Acrolein $\text{CHO}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ を生ずるによる、Glycerin を乾燥したる試験管内にて五酸化磷、酸性硫酸加里又は乾燥したる礬砂等と共に加熱する時は尙容易に Acrolein を發生す、故に試験管内に安門性銀液にて濕したる紙片を挿入する時はその黒變するを認むべし、斯の如き Acrolein 試験によりて Glycerin を含む脂肪を之を含有せざる鑛油、芳香油等より區別することを得べし。

9. 脂肪は水にて久しく煮沸せらるれば遂に水解を受け脂酸と Glycerin に變ず、然れども單に水を以て水解する時はその速度甚

¹ Emulsion

だ遅緩にしてこれを終ふるには極めて長き時間を要す、若しこれに酸又は鹼を加へて加熱すれば著しく水解の速度を大ならしむるを得れども脂肪は水に溶解せざるを以てこの時に於てもその作用尙未だ迅速ならず、これに反し Alcohol-性鹼液と共に脂肪を加熱する時は分解の速度最も速かにして暫時にして分解作用終結す、故に Alcohol を蒸散せしめたる後これに過剰の硫酸を加ふる時は脂酸析出するを以て濾過により溶液中に存在する Glycerin より分離することを得べし、脂肪は脂肪酵素のためにも亦水解作用を蒙る。

10. 油狀の脂肪に Nickel-粉を混じ之に水素を通ずる時は不飽和の酸基は還元せられて飽和の酸基となるが爲め油狀の脂肪は固體の脂肪に變ず、此際脂肪が遊離脂酸を含有せざる時は生成物は Nickel を含有ざるも然らざれば痕跡の Nickel を含有するを常とす、尤も此時に於ても Nickel の含量は極めて小なるにより之を食料に用ゆることを得例へば 2.58 % の遊離脂酸を有する胡麻油は 0.006 % Ni_2O_3 を、0.61 % の脂酸を有するものは 0.0045 % の Ni_2O_3 を含むに過ぎず。

第二項 脂肪の識別に用ゐらるる性狀

脂肪はその組成に従て種々異なる性狀を表はすを以てこれらの性狀により一定度まで脂肪を識別することを得べし、今これ等諸性狀を列擧すれば大略下の如し。

熔融點 熔融點低きは脂酸の炭素鎖短かきか若くは不飽和酸の存在することを暗示す、一般に冷血動物の脂肪は温血動物に於けるよりも低き熔融點を有す。

沃度數 不飽和の脂酸はその複鎖の處に於て沃度を添加せしむる性狀を有するが故に脂肪が沃度を攝取する多少によりその内に存する不飽和酸の量若くは不飽和の程度を窺知することを得べし、脂肪 100g が結合する沃度の g 數を稱して沃度數と云ふ。一定量の脂肪を有機溶媒に溶解し之に過剰の沃度液を加へ昇汞等の觸媒下に沃度を結合せしめ一定時の後結合せずして殘留する沃度を Thio-硫酸にて定量す。

亞麻仁油	171—201	人 脂	58.9—73.3
大麻油	148	椰子油	51.5
Oliv-油	79—88	牛 脂	38—46
馬 脂	71—86	牛 酪	26—38
家兔脂	67.6	Kokosnuss 油	8—9.5

酸數 天然に存する脂肪は多くの場合には多少の遊離脂酸を含有す。1g の脂肪中に存する酸を中和するに要する苛性加里の mg 數を酸數と稱す。之は一定量の脂肪を Alcohol-Ether 混合液に溶解し Phenolphthalein を指示薬として $\frac{1}{10}$ N KOH にて滴定することにより求むるを得。1g の人脂の酸數は普通 2 を超ゆることなし。

鹼化數 1g の脂肪を鹼化する際分離する脂酸を中和するに要する苛性加里の mg の數を稱して鹼化數といふ、分子量小なる脂酸を有する脂肪は分子量大なる脂酸を有する脂肪よりも大なる鹼化數を有す、例へば主として Palmitin-酸, Olein-酸及び Stearin-酸等より構成せらるる普通の脂肪の鹼化數は大約 195 なるに對し、Eruca-酸 $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$ の如き分子量大なる

脂酸を含有する種油は凡そ 175 なる鹼化數を有し又 Capron-酸, Capryl-酸及び酪酸等の分子量小なる脂酸を多量に含有する牛酪は 227 なる鹼化數を示すが如し。

動物性脂肪は牛酪を除くの外は略同一の鹼化數を有すれども植物性脂肪の鹼化數は差異大なり、之れ一方には椰子核油の如く低級脂酸より構成せらるる脂肪を多く含みて鹼化數大なるものあると同時に他方には高級-Alcohol 又はその Ester を含むが爲め鹼化數小なるものあるが故なり。

Reichert-Meissl の數 揮發性脂酸量の多少を推察せしむる數なり。即 5g の脂肪を鹼化したる後これに過剰の磷酸若くは硫酸を加へて蒸餾し、この際餾出したる液を濾紙を以て濾過し濾液中に溶存する脂酸を中和するに要せらるる 10 分の 1 定規苛性加里液量を以て Reichert-Meissl の數と稱す、普通脂肪の Reichert-Meissl 數は零、牛酪にては 25—30 なり、一般に鹼化數大なるものは Reichert-Meissl の數も亦大なり。

牛酪を他の動物性脂肪にて作れるもの(偽性牛酪)は Reichert-Meissl の數小なるにより之を検出することを得。

Polenske の數 前項 Reichert-Meissl の數を測定する爲に鹼化して得たる脂酸蒸餾液を濾過したる際濾紙上に殘留する揮發性非水溶脂酸を中和するに要する 10 分の一定規苛性加里液量をいふ。

醋酸基數 蓖麻子油等の如く Oxy-脂酸を含有する油又は Sterin 等を混有する油は失水醋酸にて處理せらるる時醋酸基を結合したる化合物を作成す、故にかくの如き化合物を鹼化しこ

の際遊離する醋酸を定量する時は脂肪中に含有せらるる水酸基の量を推定するを得べし。1gの醋酸基添加脂肪を鹼化するに際し遊離せられたる醋酸を中和するに要する苛性加里のmg数を稱して醋酸基数と云ふ。

蓖麻子油	150	鯨 蠟	4.5
椰子實油	18	牛 脂	2.7-8
蜜 蠟	15.2	亞麻仁油	4
種 油	14.7	豚 脂	2.6

油酸量 脂肪中のOlein-酸含量も亦脂肪識別の一助となる。即ち一定量の脂肪を鹼化した後その脂酸をAlcoholに溶解しこれに醋酸鉛の酒精溶液を加へて脂酸を鉛鹽として沈澱せしめこれを濾過、乾燥したる後Etherにて浸出する時はPalmitin-酸及びStearin-酸の鉛鹽はこれに溶解することなく、獨りOlein-酸の鉛鹽のみ浸出せらるるが故にかくして得られたるEther-溶液を鹽酸にて處理してOlein-酸を遊離せしめそのEther-部を蒸散したる後これを秤量することを得。但しOlein-酸以外の不飽和脂酸が存在する時は該處理によりOlein-酸に混同す。

Elaidin 試験 Olein-酸は亞硝酸の作用によりて固體なるElaidin-酸に變ず。此性状は其Glycerinesterにも亦存在す。之に反しLinol-酸、Linolen-酸等には此性状なし。故にOlein-酸のEsterを多量に含有するOliv-油は亞硝酸操作によりて硬化するに反し、Linol-酸及びLinolen-酸に富む亞麻仁油は硬化することなし。此Elaidin-試験を行ふには10ccの油に0.2gの銅及び0.5gの硝酸(比重1.2)を加へ25°Cの溫度にて翌日まで放置すべし。

六臭化物試験 Linolen-酸-Glycerinesterの臭化物はOlein-酸、Linol-酸のEsterの臭化物と異なり沈澱として表はるるにより其存在を検出することを得。即被驗油1-2ccを40ccのEtherと2cc水醋酸混合液に溶解し之を5°に冷却せしめたる後Bromを滴下し褐色の消失せざるに至りて止め3時間放置すべし。若し油がLinolen-酸を含有する時は沈澱を發生す。此時其量を定量せんと欲せば既知重量のAsbest-濾過器を通して濾過し各5ccの冷水醋酸、冷Alcohol、冷Etherを用ひて洗滌したる後之を乾燥器にて重量不變に至るまで乾燥し秤量すべし。

Sitosterin-醋酸鹽試験 植物油中に存するSitosterinの醋酸鹽の熔融點(127°)は動物脂肪内に存するCholesterinの醋酸鹽の熔融點(114.5°)より高きを以て此性状を利用し植物油の存在を検出する試験なり。其法先づSterinを1% Digitonin酒精液にて沈澱せしめ之に失水醋酸を作用せしめて醋酸鹽に導く、之を少量のAlcoholより數次再結晶するにSitosterin-醋酸鹽は溶解度小なるを以て若し此もの存在する時は再結晶と共に熔融點漸次上昇すべく、之に反し熔融點が115°以下に止まる時は純粹なる動物性脂肪なりと斷するを得べし。

第三項 脂肪各論

1. 動物性脂肪

牛脂、羊脂、豚脂等の動物性脂肪は殆んど中性にして主としてPalmitin-酸、Stearin-酸及びOlein-酸のGlycerinesterより成り、揮發性脂酸のGlycerinester及びCholesterinは極めて少量に過ぎず、人體脂肪組織の脂肪も亦此等に似たり。

上述三脂肪酸の含量は動物の種類によりて異なり其 Olein-酸を多く含有するものは沃度数大にして且つ熔融點低し、又同じ動物の脂肪にても箇處によりて其組成を異にし一般に皮下脂肪組織は内臓脂肪よりも沃度数大にして熔融點低し。

	熔融點	鹼化數	沃度数	Reichert-Meissl-の數
人 脂	17.5°	193—199	62.5—73.3	0.25—0.55
豚 脂	36°—48°	195—196	53—76.9	0.68
牛 脂	45°—43°	193—200	35—47	0.5
牛 酪	28°—35°	219—232	26—38	86.5—89.8
羊 脂	44°—51°	195—197	33—46	
犬 脂	37°—40°	194—196	58.5	0.5—0.6

動物性脂肪の中特殊なるは牛酪なり。其主要分は同じく Palmitin-酸, Stearin-酸 及び Olein-酸の Glycerinester なりと雖も其外約 10—12% の揮發性脂酸(醋酸, 酪酸, Kapron-酸, Capryl-酸, Caprin-酸), 少量の Laurin-酸, Myristin-酸, Arachin-酸等を含有す。従て Reichert-Meissl の數大に, 鹼化數も亦大なり。此等の點は其人工代用品 (Margarin 等) と異なる處にして此等によりて之を鑑別することを得べし。

2. 動物性油

海棲動物の油は其環境の溫度に對應し陸棲動物の油よりも熔融點低く, 従て不飽和化合物を含有すること多く, 沃度数大にして空氣中より酸素を攝取すること強し。Elaidin-試験を行ふ際陸棲動物の油は固結するに反し海棲動物の油は油状を維持す。

魚油. 種々の魚類の體の全部より得らる, 鯡油, 鰯油等の如

し, 一般に不飽和脂酸より構成せらるるも油酸を含むこと少なく, Linol-及 Linolen-酸等の乾性脂酸も亦存在せざるが如し。革類の施脂, 石鹼及蠟燭の製造に用ひらる。

肝油. 大口魚等の肝臓に直接水蒸氣を送りて採油するか, 冷凍後融解壓搾して採油する時は良質のものを得べし。比較的 Cholesterin に富むを以て Cholesterin-色彩反應を呈す。不飽和脂酸の性質は未だ不明なり。少量の沃度を含む。Vitamin A を含有すること多く醫療に用ひらる。

骨油. 哺乳動物の骨を高壓下に水と共に加熱して得らる。之を冷却し其際凍結したる固形 Glycerinester を除去したるものは時計等に對する機械油として用ひらる。

3. 植物性脂肪

植物性脂肪は動物性脂肪に比し其組成多様にして, 従て其性状にも各著しき差異あり。

A. 固形植物脂

或種の植物性脂肪は固體にして其組成も多少動物性脂肪に類似するものあり。故に屢食卓に用ひらる。

椰子脂 椰子の果肉の脂肪にして主として Palmitin 及び Olein よりなり, 其外少量の Stearin-酸 及び Linol-酸の Glycerinester を含む。

Cacao-酪 *Theobroma cacao* の種子より得らる。40% の Stearin-酸, 約 20% の Palmitin-及 Arachin-酸, 30% の Olein-酸, 6% の Linol-酸等を含有す。

椰子核油 椰子果の核より得らる。牛酪に似て Capryl-酸,

Caprin-酸, Laurin-酸, Myristin-酸, Palmitin-酸, Stearin-酸及び Olein-酸を含む, Olein-酸の量は油の 12—20%にして Palmitin-酸及び Stearin-酸は極めて少なし Laurin-酸に富む。

Cocos 核油 *Cocos nucifera* 及び *Cocos butyracea* の核より得られ椰子核油に似たる組成を有す。

固 形 植 物 脂

	熔 融 點	鹼 化 數	沃 度 數	Reichert-Meißl の 數
椰子脂	27—42°	201—205	53—57	0.7—1.9
Cacao-酪	28—34°	192—202	33—42	0.2—0.8
椰子核油	23—30°	242—252	10—17	5—6.8
Cocos 核油	20—28°	250—260	8—10	6.6—8.4

B. 非乾性植物油

非乾性植物性油の主成分は Olein なり。固形脂酸の量は少なし, Stearin-酸は Oliv-油, Mandel-油の如く全く缺如するか, 又は極めて少なし, Olein-酸の外に不飽和酸として Linol-酸の如きものを含有するものあれども其量は Olein-酸に比し少量なり。尙 0.5—1.5% の Phytosterin を含有す。

非 乾 性 油

	凝 結 點	鹼 化 數	沃 度 數	Reichert-Meißl の 數
Oliv-油	+ 9乃至- 6°	185—203	78—93	0.6
小 麥 油	—	166	101.5	2.8
糠 油	—	193	91.6—96.4	1.1
Mandel-油	-10乃至-21°	189—195	93—102	—
Haselnuss-油	-10乃至-20°	187—197	84—90	0.99
落花生油	+ 3乃至- 2°	185—197	83—101	0.5—1.6

Olein-酸の Ester 又は Linol-酸の Ester を含む植物性脂肪に人工的に水素を吸収せしめて之を飽和する時は此等は Stearin に變ず, 故に多くの植物油を此方法によりて固形脂肪となし食用に供することあり。水素の添加は同時に Calori を増加せしむるを以て利益ある方法なれども此くの如き植物油中には生活に必要な未所屬養素を缺くを以て之と同時に動物性脂肪を攝取することを怠るべからず。

C. 乾性植物油

此種の油の重要なる性状は大氣中より酸素を攝取し熱を發生すると同時に樹脂化するにあり。油の一滴を硝子板上に載せ大氣中に放置するに早晚乾燥して透明なる彈性膜を形成す。

此性状は Linol-及び Linolen-酸を多量に含有するに職由す。從て沃度數も甚だ高し。Olein-酸量は極めて少なく亞麻仁油にては 4% に過ぎず。固形脂肪酸の含量も亦甚だ少なし。

乾 性 植 物 油

	凝 結 點	鹼 化 數	沃 度 數	Reichert-Meißl の 數
亞麻仁油	-25乃至-27°	190—195	160—202	—
桐 油	-17°	190—211	149—166	—
Cedernuss油	-20°	191.8	149—159	2—4
麻 油	-15乃至-27°	190—193	140—157	—
Walnuss 油	-12乃至-27°	189—197	143—148	0
Sonnenblumen油	-16乃至-18°	188—194	120—135	—

桐油は本邦産 *Aleuritis cordata* の種子より得らる, 特殊の固體性 Eleomargarin-酸 $C_{18}H_{32}O_2$ を含む此者は Linol-酸の異性體なり。

D. 半乾性植物油

主として Olein-酸と Linol-酸との Glycerinester よりなる Linolen-酸を含有せざるが故に乾燥すること甚だ徐々なり、不飽和酸以外に尙固形脂酸を含有す。

半乾性植物油

	凝 結 點	鹼 化 數	沃 度 數	Reichert-Meissl の 數
玉蜀黍油	-10乃至-26°	188—193	111—130	0.3—4.3
綿 實 油	3—4°	191—196	101—117	—
ゴマの油	-5乃至-6°	188—193	103—115	1.2
種 油	-4乃至-6°	167—179	94—105	0—0.8

綿實油は其中に少量に存する或物質の爲めに特異の色彩反應を呈す。Halphen の反應: 1—3 cc の油を同容量の Amyl alcohol に溶解し之に 1% の硫黄を溶存する硫化炭素 1—3 cc を加へたる後沸湯水内に放置する時は硫化炭素蒸散せられ 5—15 分にして油は深赤色を呈す。

ゴマの油も亦特異の色彩反應を呈す。Baudouin の反應: 試験管内に 2% Alcohol-性-Furfurol-液 0.1 cc を入れ之に 5—10 cc の被験油及び之と同容量の鹽酸(比重 1.2)を加へ強く振盪したる後之を放置する時は水溶液は紫赤色を呈す。

種油は Eruka-酸 $C_{22}H_{42}O_2$ を含有す此ものは 33—34° の熔融點を有し、亞硝酸にて之を處理すれば Brassidin-酸(熔融點 60°)に變ず種油は尙 Rapin-酸 $C_{18}H_{34}O_2$ をも亦含む。

E. Croton-油及び Ricin-油

此等は共に藥劑として用ひらるる油なり。

Croton-油

Croton tiglium の種子より得らる。下劑の作用を有す。Ricin-油と異なり、比較的 Alcohol にとけ、Petroleum に凡ての割合に溶解す。揮發性脂酸、蟻酸、硝酸、Valerian-酸に富み大なる沃度數を有す、右旋性を有す。Tiglin-酸を含有す。Tiglin-酸は 64.5° の熔融點を有する板品にして熱湯によく溶解す。

Ricin-油

Ricinus communis の種子より得らる。粘稠、右旋性の重き油にして Petroleum に溶解せず、主として Ricinol-酸又は其異性體の Isoricinol-酸より成り、其他少量の Stearin-酸、Dioxy-stearin-酸を含む。Oxy-酸に富むを以て Acetyl-數大にして 150 に達す。

	凝 結 點	鹼 化 數	沃 度 數	Reichert-Meissl
Croton-油	-7°	193—215	102—109	12.1—13.6
Ricin-油	-10乃至-12°	177—186	81—90	1.1

4. 脂肪硬化法

固形脂肪は蠟燭、石鹼、食料品等の製造に適するにより近時化學工業の一大事業として油狀脂肪を硬化する法發達せり。即動物性若くは植物性油に觸媒として Nickel 又は其酸化物、炭酸鹽、硅酸鹽等を加へ之に水素を通じ飽和せしめる時は之を固形の脂肪に變せしむることを得。

第四節 Sterinester

Sterinester は脂酸が Sterin と結合して生じたる Ester にして普

通に存在するものの脂酸構成成分は Stearin-酸, Palmitin-酸及び Olein-酸なり.

水を多量に吸収する作用あり故に之を水と共に攪拌すれば軟膏様質を生ず. 一般に脂肪と異なり之よりも鹼化せらるること難く(之を完全に鹼化せんと欲せば曹達-Alcohol-化物を用ふべし), 又脂肪よりも細菌の作用に対する抵抗性甚大なり. Sterinester は液晶の現象を呈す.

		熔 融 點
Cholesterin-stearin-酸-ester	$C_{27}H_{45}O \cdot COC_{17}H_{35}$	82°
Cholesterin-palmitin-酸-ester	$C_{27}H_{45}O \cdot COC_{15}H_{31}$	78—80°
Cholesterin-Olein-酸-ester	$C_{27}H_{45}O \cdot COC_{17}H_{33}$	41—45°

Cholesterin-stearin-酸-ester は羊脂中にあり, これは異性Cholesterinと共に Lanolin を構成し皮膚に柔軟性を附與す. Palmitin-酸-cholesterin-ester 及び Olein-酸-Cholesterin-ester は血液中にあり, 肝臓其他の組織にも亦存在す.

尚ほ植物性脂質は Sterin-脂酸-ester を含有すること多く, これらは Sitosterin 若くは Stigmasterin が各種脂酸と結合して生じたるものなり.

第五節 蠟

蠟は分子大なる脂酸と分子大なる一價の Alcohol との Ester なり. 然れども脂肪の熔融點高きものにて誤りて俗に蠟と稱せらるるものあり(ハゼ蠟の如し).

水にとけず, 熱-Alcohol, Chloroform 等に溶解す. 空氣中に放置せらるるも變化を蒙らず細菌の培養基となることなく腐敗せず.

その溶解度は一般に脂肪よりも小なり. 脂肪と異なり, Glycerin を含有せざるを以て加熱に際し Acrolein-反應を呈せず, 水解せらるること脂肪よりも遙かに困難にしてこれを鹼化するには Alcohol 性滴液にて久しく煮沸すべし.

動植物の表面に汎く存在し個體を濕潤, 乾燥, 細菌侵略より防ぎ又熱の不良導體として時として體温保持に効を有す.

蠟の主なるものを舉れば

	熔 融 點	
Cetyl-palmitin-酸鹽	53.5°	鯨蠟
Ceryl-palmitin-酸鹽	79°	罌粟蠟
Ceryl-cerotin-酸鹽	82°	支那蠟
Myricyl-palmitin-酸鹽	72°	蜜蠟
Myricyl-cerotin-酸鹽	84°	Carnauba-蠟
Lignoceryl-lignocerin-酸鹽	79°	ブナノキ木蓂兒

尤もこれ等の Ester は純粹なる状態に於て存在すること稀にして, 遊離の脂肪, Alcohol 及び高級の炭化水素を含有することを常とす. 例へば蜜蠟には Myricyl-palmitin-酸鹽の外に Cerotin-酸及び熔融點高き炭化水素を有するが如し.

鯨蠟

鯨ごとに *Physeter macrocephalus* の頭骨裡にある油中に存し冷却に際し白色の結晶として析出す. 比重は 0.96. 結晶は 47° の熔融點を有し真空内にては分解することなくして蒸餾す. 主として Palmitin-酸及び Cetylalcohol よりなる Ester にして酒精滴液と共に煮沸せらるる時は此等の兩者に分解せらる. 其他少量に Laurin-酸, Myristin-酸, Stearin-酸等が Dodecanol ($C_{12}H_{25}OH$),

Tetradecanol ($C_{14}H_{29}OH$), Octadecanol ($C_{18}H_{37}OH$) 等と結合して生じたる諸種の Ester を含有す。

蜜 蠟

蜜 蠟は 0.96—0.975 (15°) の比重を有し 61.5—68° の熔融點を有す。冷 Alcohol に溶けず熱 Alcohol に稍融け Benzol, 二硫化炭素, Chloroform, 四鹽化炭素によく溶解す。主として Palmitin-酸-myricylester $C_{30}H_{61}O \cdot COC_{15}H_{31}$ 及び Cerotin-酸の混合物にして之を Alcohol と共に煮沸する時は後者は溶解し、前者のみを残留す。其外少量の Melissin-酸, Myricylalcohol, Cerylalcohol を含み、尙約 13% の炭化水素を有す Heptacosan $C_{27}H_{55}$ [60.5°], Hentriacontan $C_{31}H_{63}$ [67°] 等之なり。

尾 脂 蠟

鳥類の尾脂腺の分泌物中にあり。Palmitin-酸, Stearin-酸, Olein-酸の Octadecylalcohol の Ester よりなり尙 12—14 の炭素を有する光活性の酸及び Pennacerin と稱する物質を含有す。

Carnauba-蠟

Brazil にある蠟椰子 *Copernicia cerifera* の緑葉の表面を被覆する蠟なり、主として Cerylalcohol 及び Myricylalcohol が Cerotin-酸及び Carnauba-酸と Ester となりて存在す、尙 $C_{21}H_{42}O_3$ の組成を有する Oxy-酸を含有す。

支 那 蠟

Coccus ceriferus 又は *Coccus pela* の蝨蟲が発生する蠟なり。主として Cerylalcohol と Cerotin-酸との Ester なり。蒼白色結晶性にして無味無臭、比重 0.926。熔融點 80.5—83°。

罌 粟 蠟

Palmitin-酸及び Cerotin-酸の Cerylester よりなる、未熟なる罌粟より得らるる乳汁中にあり。

第二章 複合脂質

複合脂質は窒素を含有する複雑なる脂質にして、その内燐酸を含むものを燐脂質と稱し、糖を含有するものを糖脂質といふ。

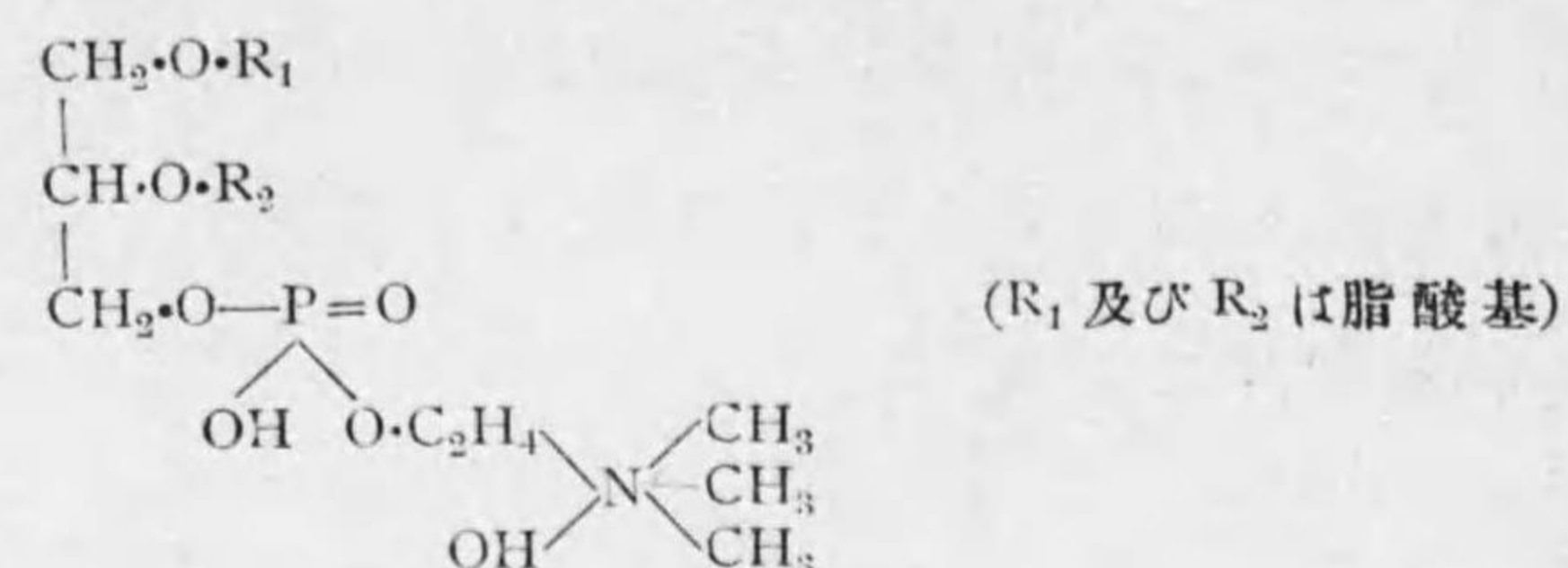
第一節 燐脂質¹

燐脂質は脂肪、Sterin と共に廣く動植物界に擴布し、炭素、水素、酸素、窒素及燐の五原子より構成せらるる一種の複合脂質にして、通常その分子中に脂酸、Glycerin-燐酸 (若くは燐酸)、及び一種若くは二種の鹽基を含む。その一種の鹽基を含有するものを Monoamino-燐脂質と稱し、二種の鹽基を有するものを Diamino-燐脂質と名付く。今日迄略純粹の状態に析出せられたる燐脂質は Lecithin, Kephalin, Sphingomyelin の三者にしてその他の化合物の存在は未だ疑問に屬す。

第一項 Monoamino-燐脂質

1. Lecithin

¹ Phospholipin



存在 Lecithin は Monoamino-磷脂質にして動植物界の別なく到る處に存在す。動物體に在りては凡ての細胞及び組織中に存すれども殊に腦、脊髓、神經、卵黃、精液等に最も多く、その他血液、淋巴、膽汁、乳汁等にも亦比較的少量に含有せらる。

性狀 Lecithin は黄色粘稠蠟様の物質にして Ether, Chloroform, 二硫化炭素, Benzol, 脂肪油等に溶け, Alcohol 殊に温 Alcohol にも亦よく溶解す。これに反し醋酸-Ester 及び Aceton には加熱せざれば溶解せず, 故にその Ether-又は Chloroform-溶液に Aceton を加ふれば沈澱す。

Lecithin は水に接觸すれば漸次膨脹して Myelin-狀を呈し, これを多量の水と共に振盪すれば分たれて微細なる顆粒となり終に膠質溶液に變ず。此の溶液は加熱せらるるも凝固せず一價の金屬鹽によりては沈澱せらるること難きも二價及び三價の金屬鹽によりて沈澱し, 過剰の三價の鹽により再び溶解す, 又強き酸によりて沈澱し, 炭酸の如き弱酸には變化を受けず。

Lecithin は同時に酸及び鹼の性狀を共有し或は鹽酸と化合し, 或は加里若くは銀と化合す。又種々の鹽類と合して複合物を作る。

1. 食鹽との複合物は Ether に解け, Alcohol に沈澱し, 熱

Aceton に溶解せず。2. 昇汞との複合物は Ether に解け, Alcohol に溶解せず。3. Lecithin の Alcohol 溶液に鹽化白金又は鹽化-Cadmium を加ふれば共に沈澱を生ず, 前者は Ether に溶解し, 後者は之に溶解せず。

天然に存する Lecithin は光活體にしてその鹽化-Cadmium-複合物は偏光面を右旋し 11.4° の比旋を有す。然れども Lecithin の Alcohol 溶液を 5—6 時間に互り $90—100^\circ\text{C}$ に熱すれば Lecithin は光活性を失ふ。

分解物 Lecithin を酸若くは鹼と共に煮沸するか又はこれに胨液の脂肪酵素を作用せしむる時は Lecithin は水解を蒙りて脂酸, Glycerin-磷酸及び Cholin に變ず。

1. **脂酸** Lecithin はその分子中に二個の脂酸を有し其一は飽和, 他は不飽和の脂酸よりなり不飽和脂酸中には油酸の外 Linol-酸, Linolen-酸, Arachidon-酸等あることあり。

2. **Glycerin-磷酸** $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OPO} \cdot (\text{OH})_2$

Lecithin に含まるる Glycerin-磷酸は光活性を有し偏光面を左旋す。Barium-鹽及び石灰鹽は水に溶解し熱湯には冷水に於けるよりも溶くること困難なり, 無水-Alcohol には溶解せず。Acrolein の反應を呈し燃焼すれば磷酸鹽を生ずるにより Glycerin 及び磷酸の存在を證認するを得べし。

3. **Cholin** $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{-(CH}_3)_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ Cholin は強鹼性を有する鹽基にして水及び Alcohol に溶解し, Ether, Chloroform 等に溶解せず, 酸と鹽を作る。鹼と共に熱する時は容易に Trimethylamin に分解す。Cholin と鹽化白金との複鹽は水によく溶解し Alcohol に溶けず。

水より橙黄色の六角晶として析出す。Cholin は其他 磷-Wolfram 酸, Jodjod-加里, Jod-蒼鉛加里にて沈澱す。Cholin は磷脂質として化合物の状態に於て体内到る處に分布せらるるのみならず, 遊離の状態に於ても常に体内諸臓器内に存在す (v. Fürth 及び木下東作), 微量の Cholin も之に Jodjodkalium を加へ過-Jod-酸-Cholin として析出せしめ之を硝酸にて分解する時遊離する Jod を Chloroform にとり之を Thio-硫酸鹽にて滴定し定量することを得 (Smith¹⁾) Cholin 殊に其 Acetyl-誘導體は Parasympathicus を興奮せしむる作用を有し腸の蠕動運動を調節する働を帯ぶといふ。

生機作用 Lecithin の生機的作用は未だ全く明かならざるもその存在の況きと腦質, 神經, 乳汁等樞要なるものに多量に含有せらるるを以て見れば生活に必要なは言を俟たず, 体内にて鐵觸媒による酸化作用を著しく促進する作用を有す (Kakiuchi²) 近來 Cobra-毒の解血作用は Cobra-毒中に存する酵素の爲めに Lecithin が水解せらるる時生ずる中間産物なる Lysocithin によりて惹起せらるること発見せられたり。

2. Kephalin $C_{41}H_{79}NPO_{13}$

このものも亦一種の Monoamino-磷脂質なり。

存在 主として腦に含有せられ腦磷脂質中最も多量に存するものなり, その他神經, 腎臓等にも亦存在す。

性状 Cephalin は非晶性粉末にして水に遇ひて膨大す, 冷 Ether, 氷醋酸, Chloroform に溶解するも, Aceton 及び Alcohol に溶解せず。光活性を有し, その 1% 石油-Ether 溶液は約 $+13.6^\circ$

¹ Smith: Bioch. J. 17,41, 1923 ² Kakiuchi: J. Bioch. 7,1927.

の比旋を有す。

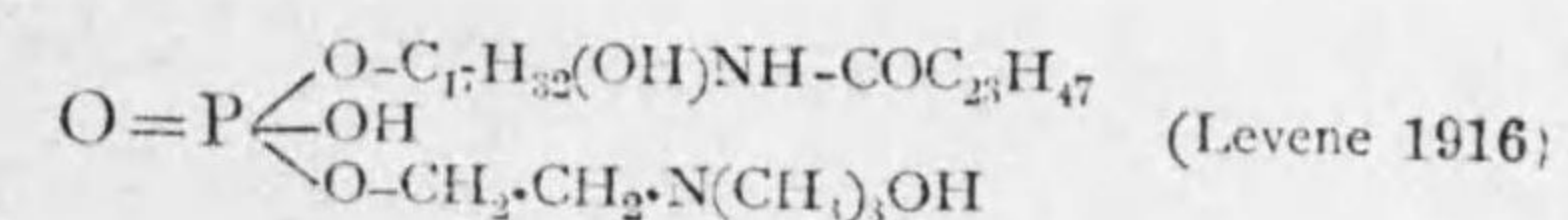
分解 Kephalin は酸若くは鹼の作用によりて一部分解せられて Amino-ethylalcohol $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ なる鹽基及び一部の脂酸を遊離するも完全なる分解は Lecithin の時と異なり甚だ困難にして, 長時間の加熱にあらざれば行はるること難し。全く分解せられたる場合には上記の鹽基の外 Glycerin-磷酸及び二種の脂酸を發生す。脂酸は Lecithin に於けるが如く飽和脂酸なるあり又 Olein-酸, Linol-酸, Arachidon-酸等種々なるものあり, 其内の Cephalin-酸 $C_{18}H_{32}O_2$ は Linol-酸の異性體にしてこれを Palladium-黒及び水素にて還元する時は Stearin-酸に變ず。

Cephalin の鹽化-Cadmium-化合物は Ether に溶解するを以て Lecithin より分離せらるることを得。Cephalin 中に存する Amino-基は van Slyke の方法により悉く反應するを以て之により Lecithin 内に混在する Cephalin の存否を判定することを得べし。

生機的作用 Kephalin は塊酵素原の活素として作用す。又細菌の耐酸染色性は Kephalin の存在に基因するいふ。

第二項 Diamino-磷脂質

Sphingomyelin



Sphingomyelin は Diamino-磷脂質にして他の磷脂質と異なりその分子中に Glycerin を含有せず。

存在 腦, 腎臓及びその他の組織中にあり, 常に糖脂質と共に存在し, 且つその性質もこれと相似したる點多きを以て, 完全

にこれより分離する事難し。Sphingomyelin と糖脂質との混合物は古來 Protagon と稱し種々なる疑問の標的となりし事あり。

性状 Sphingomyelin は白色、板状若くは針状晶をなし(熔融點 198°), 空中に放置せらるるも變化を蒙る事なし。熱 Alcohol に容易に溶解し、冷却に際し析出す。Ether には冷暖共に殆んど不溶解なり。加熱すれば Chloroform, Benzol, 氷醋酸に溶解す。冷 Aceton には溶解せず。

Sphingomyelin は水に遇へば膠性溶液を作成し、之より Aceton 添加によりて沈澱せらる。Pyridin に溶解したる Sphingomyelin は特異の旋光性を有し高温度にては右旋性、低温度にては左旋性を示す。即 55—45° にては $[\alpha]_D = +0.17^\circ$ なるも温度 40° より以下となる時は漸次左旋性に變じ終に $[\alpha]_D = -7.75^\circ$ となる(Sano¹)。鹽化-Cadmium, 鹽化白金, 醋酸鉛と化合物を作る。

水解物 Sphingomyelin の水解物として得らるるは磷酸, Lignocerin-酸, Cholin 及び Sphingosin なり。

Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$ 一種の鹽基にして $CH_3 \cdot (CH_2)_{11}CH:CH \cdot CH(OH)CH(OH) \cdot CH_2(NH_2)$ なる構造を有するものの如く、このものは一方には水酸基と結合し、他方には Amino-基を以て Lignocerin-酸と結合すと想定せらる。

第二節 糖脂質²

糖脂質は窒素を含み、磷を有せざる化合物にして、水解に際し、還元性の糖(Galactose), 一種の鹽基(Sphingosin) 及び一種の脂

1 Sano: J. of Bioch. 1, 17, 1922. 2 Galactolipin (Cerebroside)

酸(Phrenosin-酸若くは Lignocerin-酸)を發生す。その Phrenosin-酸を含有するものを Phrenosin と稱し、Lignocerin-酸を有するものを Kerasin といふ。Galactose は Amylen-酸化型に屬す (Pryde & Humphreys¹)

從來多數の糖脂質の種類列挙せられたりとも雖も最近に於ける研究の結果によれば動物組織中に存在する糖脂質は Phrenosin 及び Kerasin の二者に限れるものの如く、從來種々の研究者によりて名稱を附せられたる諸糖脂質はこれら兩者の一若くはその混合物に外ならざるべし。北川文男及び Tierfelder によりて精製せられたる Cerebron は Phrenosin と同一物にしてその純粹なる點に於て遙かに Thudichum の得たる Phrenosin に勝れりとも雖も類脂體研究に關する Thudichum の功勞に酬ゆる爲め一般學者の例に倣ひここには Phrenosin なる名稱を採用す。

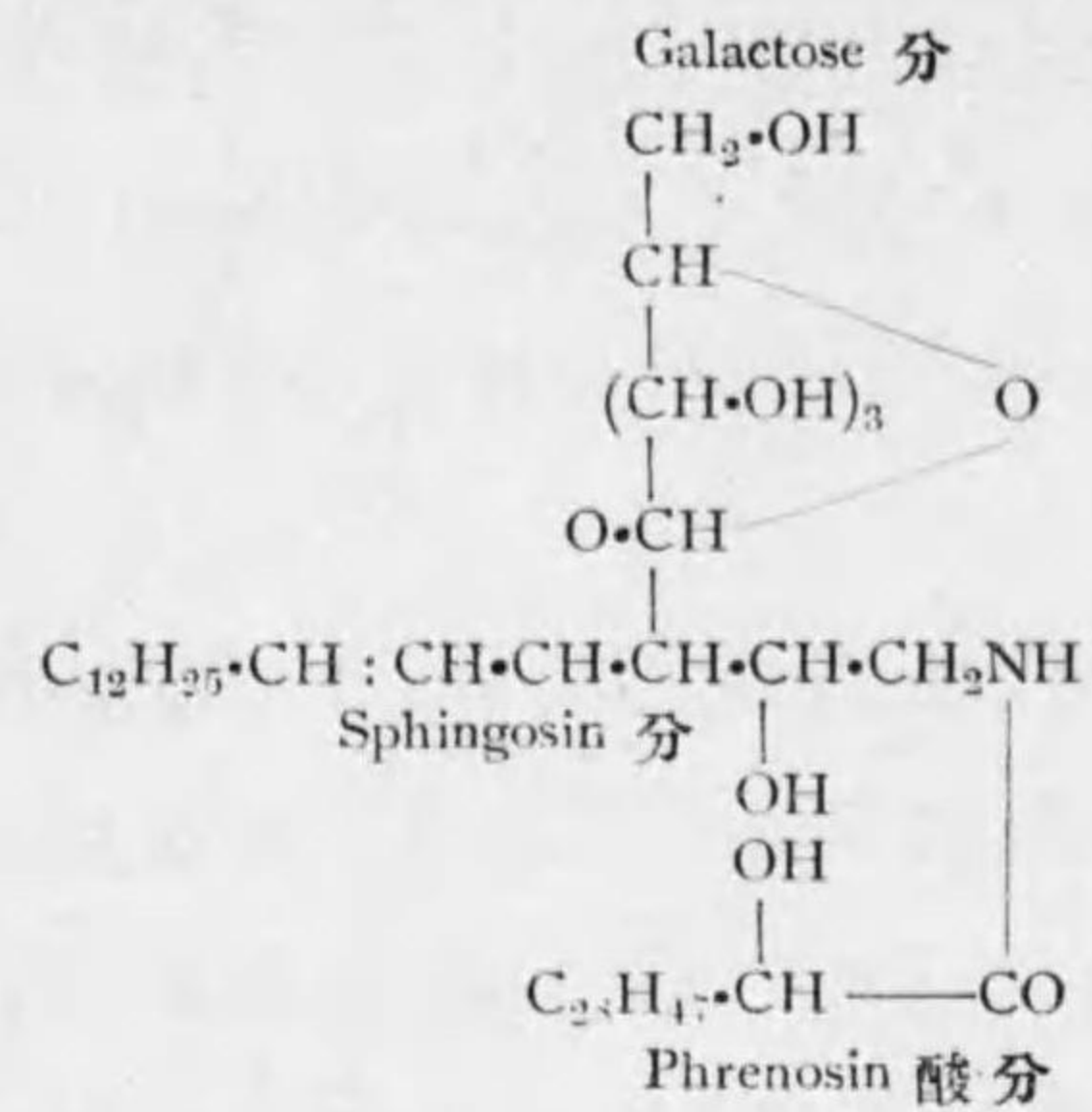
糖脂質は種々の性状に於て Sphingomyelin に類似するを以て兩者を純粹の状態に析出せしむる事甚だ難し。

糖脂質は熱-Alcohol には容易に溶解すれども冷無水-Alcohol, 冷 Benzol, Ether, 冷 Aceton に溶解せず。Phrenosin 及び Kerasin 兩者を混有する熱 Alcohol 若くは熱 Aceton を放冷せしむれば Phrenosin 先づ析出し、Kerasin は遙か低温(約 28°C)にて初めて析出するにより兩者を區分することを得べし。

糖脂質は一定の温度に於て液状品を作る。光活性を有し、Phrenosin は右旋性を示し Kerasin は左旋性を呈す。

1. Phrenosin $C_{48}H_{93}NO_9$

1 Pryde & Humphreys: Bioch. J. 20, 825, 1926.



Phrenosin は針状若くは小板状の結晶にしてその熔融點は明瞭ならず、これ Phrenosin が約 95—215°C の間に於て液晶態を現出するが故に、研究者の或者は液晶態になりたる時を以て熔融したりとなし、他の者は均一液相に變じたる時を以て熔融點と定むるが爲なり。

Phrenosin は右旋性を有し、その比旋は濃度、溫度及び溶媒の異なるに従ひ大なる差異を呈す。その 10% Pyridin 溶液が 20°C の溫度に於て示す比旋は約 3.8° なり。

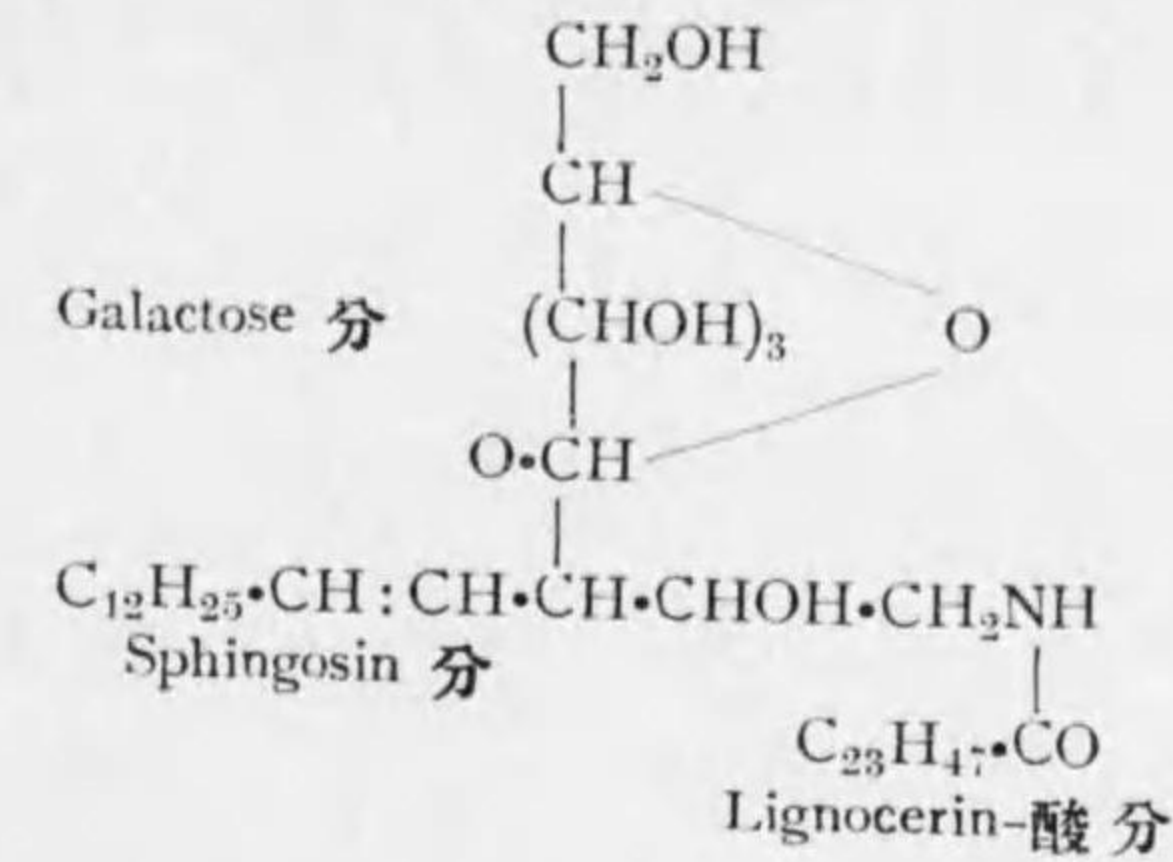
Phrenosin は胼脂肪酵素及び Emulsin によりて分解せられず、鑛酸にて水解せらるる時は Galactose, Sphingosin 及び Phrenosin-酸を發生す。

Phrenosin-酸 $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 白色非潮解性の粉末にして Ether 及び温 Alcohol に溶解す。この光活性を有するものは 99.5°C の熔融點を有し、偏光面を右旋す。

構造式は未だ確定せられずと雖も恐らく Lignocerin-酸の次上位を占むる同班酸の α -水酸基置換體 $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ なる

べしと云ふ。

2. Kerasin $\text{C}_{47}\text{H}_{91}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Kerasin は無色針状の結晶として析出せられ、その性状甚だ Phrenosin に似たり。100—180°C の間に於て液晶態を現はす。光活體にして、左旋性を有しその比旋は Phrenosin に於けるが如く濃度、溫度、及び溶媒の異なるに従ひて變ず。10% Pyridin 溶液が溫度 20°C の際に呈する比旋は $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -2.74^\circ$ なり。

Kerasin は水解に際し一分子の Galactose, 一分子の Sphingosin 及び一分子の Lignocerin-酸を發生す。

第三編 蛋白質總説

蛋白質は動植物の體成分並びに動物の有機性養素として最も必要なる化合物なり。等しく蛋白質と稱するものその構造に簡繁ありその性状にも亦著しき差異ありて一樣ならず。然れども如何なる蛋白質も之を硫酸(25%)若くは濃鹽酸の如き鑛酸と共に久しく煮沸する時は分解産物として諸種の Amino-酸を發生するは皆一なり。蛋白質は實にこれ等 Amino-酸が種々なる種類に於て又種々なる割合に於て結合して生じたるものにして更にその複雑なるものに至りては蛋白質の主核以外に尙糖質、含磷化合物、含鐵化合物を配合簇¹として併有す。

蛋白質は種類により各その原素的組成を異にす、然れどもその差異概して著しからず約次の如き組成を示す。

炭素	50.0—54.0%
水素	6.5—7.3%
窒素	15.0—17.6%
酸素	21.5—23.5%
硫黄	0.3—2.2%

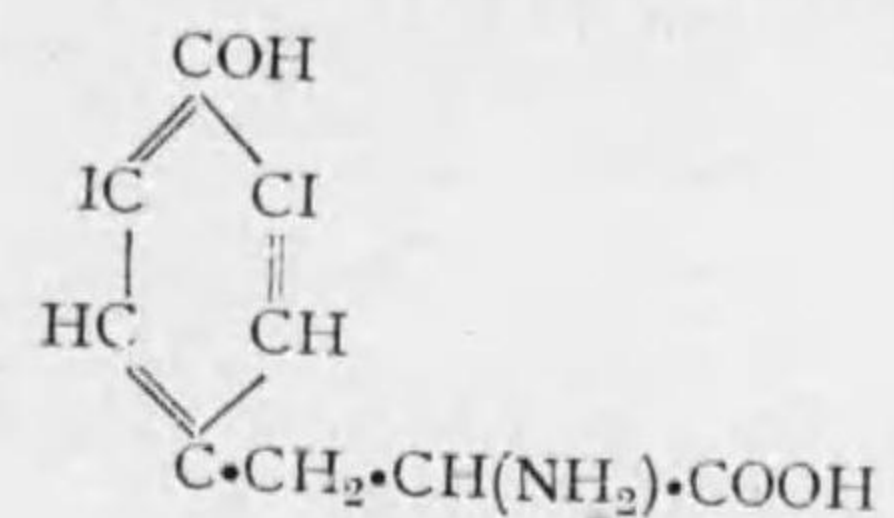
¹ Prosthetische Gruppe

第一章 Amino-酸

蛋白質を鑛酸と共に加熱する時發生する Amino-酸の今日迄知られたるものの名稱及び構造式下の如し。

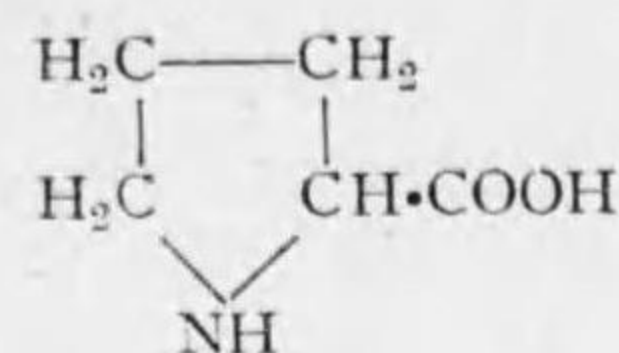
1. Glycocoll $C_2H_5NO_2$ (Amino-醋酸)
 $CH_2(NH_2) \cdot COOH$
2. d-Alanin $C_3H_7NO_2$ (α -Aminopropion-酸)
 $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
3. d- α -Amino-酪酸 $C_4H_9NO_2$
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
4. d-Valin $C_5H_{11}NO_2$ (α -Aminoisovalerian-酸)
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
5. l-Leucin $C_6H_{13}NO_2$ (α -Aminoisocapron-酸)
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
6. d-Isoleucin $C_6H_{13}NO_2$ (α -Amino- β -methyl- β -ethyl-propion-酸)
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
7. d-Norleucin $C_6H_{13}NO_2$ (α -Aminocapron-酸)
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
8. l-Phenylalanin $C_9H_{11}NO_2$ (β -Phenyl- α -aminopropion-酸)
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
9. l-Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$ (β -p-Oxyphenyl- α -aminopropion-酸)
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

10. 沃度-Gorgor-酸 $C_9H_9I_2NO_3$ (3-5-Dijodtyrosin)

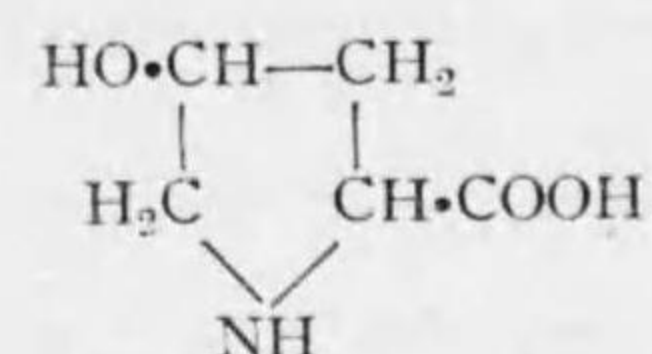


11. l-Serin $C_3H_7NO_3$ (β -Oxy- α -aminopropion-酸)
 $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
12. l-Asparagin-酸 $C_4H_7NO_4$ (α -Amino-琥珀酸)
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
13. d-Glutamin-酸 $C_5H_9NO_4$ (α -Aminoglutar-酸)
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
14. d-Oxyglutamin-酸 $C_5H_9NO_5$ (α -Amino- β -oxyglutar-酸)
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
15. d-Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$ (α - ϵ -Diaminocapron-酸)
 $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
16. d-Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$ (α -Amino- δ -guanidinvalerian-酸)
 $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH = C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
17. l-Cystin $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ (β -Dithio- α -dilactyl-酸)
 $\begin{array}{c} S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \\ | \\ S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$

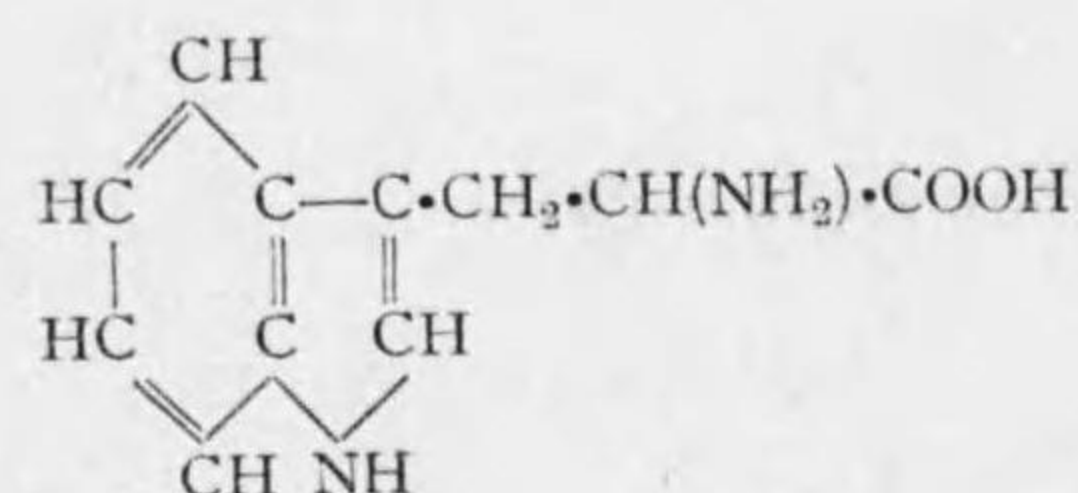
18. 1-
- α
- Prolin
- $C_5H_9NO_2$
- (
- α
- Pyrrolidin-炭素酸)



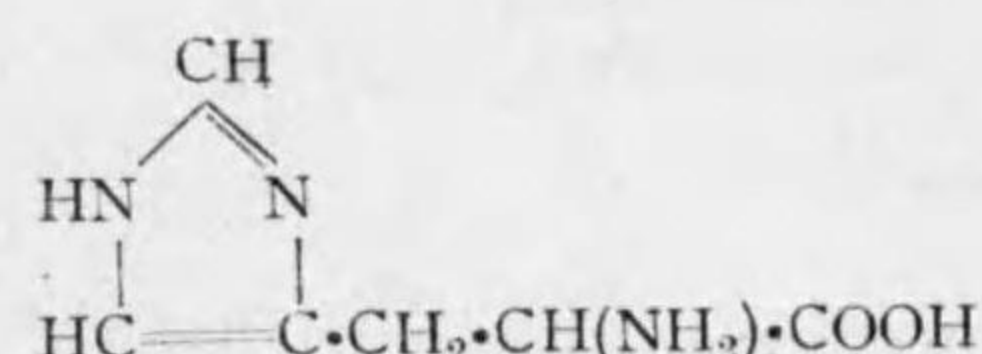
19. 1-Oxyprolin
- $C_5H_9NO_3$
- (
- γ
- Oxy-
- α
- pyrrolidin-炭素酸)



20. 1-Tryptophan
- $C_{11}H_{12}N_2O_2$
- (
- β
- Indol-
- α
- aminopropion-酸)



21. 1-Histidin
- $C_6H_9N_3O_2$
- (
- β
- Imidazol-
- α
- aminopropion-酸)



これ等の Amino-酸は何れも一價若くは二價の有機酸の α -炭素原子に附帶する水素原子が Amino-基にて置換せられて發生したるものにして時として、尙他に Amino-基を有するものあり。Amino-酸中に存する Amino-基の數、炭素酸及び異環性の有無により特に Monoamino-一炭素酸(1—11)、Monoamino-二炭素酸(12—14)、Diamino-一炭素酸(15, 16)、Diamino-二炭素酸(17)及び異環性體(18—21)等を區別することあり。

第一節 Amino-酸の通性

蛋白質の分解によりて發生する Amino-酸は凡て α -Amino-酸に屬しその分子中に必ず $-\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ なる簇を有す此内に存する Amino-基は酸-Amid と異なり強き結合を有し稀酸と煮沸せらるるも分離することなし。Amino-酸の性状の一般を摘記すれば左の如し。

1. 溶解度. Amino-酸は一般に水によく溶解す。尤も Tyrosin は熱湯には溶解するも冷水には甚だ溶解難く、又 Cystin は冷熱共に水に對する溶解度小なる等の例外あり。

凡て Amino-酸は強度の Alcohol に溶解すること難く、Ether には全く溶解せず。

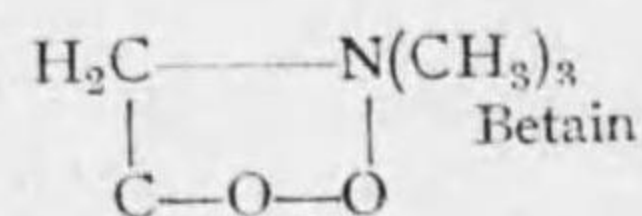
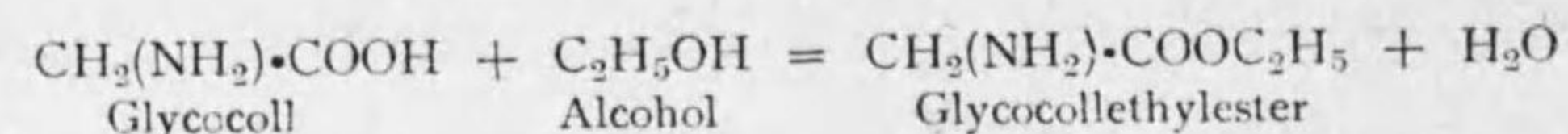
2. α -Amino-酸は一般に甘味を有す。尤も Leucin には味なく、又 Isoleucin は苦味を呈す。又 d-型及び l-型により其甘苦の度を異にするものあり。

3. 反應. 凡ての Monoamino-一炭素酸は Lackmus に對し兩性を有す。之に反し Diamino-酸の溶液は鹼性反應を呈し、Monoamino-二炭素酸は酸性を有す。

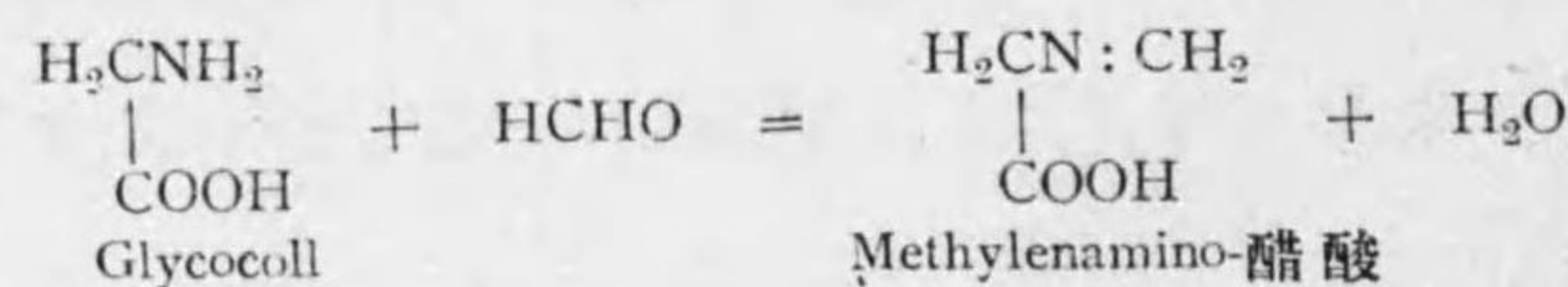
4. Amino-酸は同一分子中に Amino-基及び炭素酸根を有するにより一種の兩性電解物にして酸とも化合し鹼とも結合す。例へば Glycocoll は鹽酸鹽 $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ を作り一方に銅化合物 $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ を形成するが如し。然れども Amino-酸は弱酸並びに弱鹼なるを以てその鹽類は著しく水解作用を受け易し。

5. Amino-酸は兩性電解物なるも若しその酸性簇若くは鹼性簇を飽和せしむる時は二重性を失ひ單に鹼性若くは酸性の物質を生ず、例へば

a. Amino-酸に乾燥鹽酸の媒介により Alcohol を作用せしむる時は Ester となり又 Amino-酸に Jodmethyl を作用せしめて Methyl-基を挿入する時は Betain となる、これらの化合物にては酸根が結合せらるるを以て酸の性状を失ひ鹼性の反應を呈す。



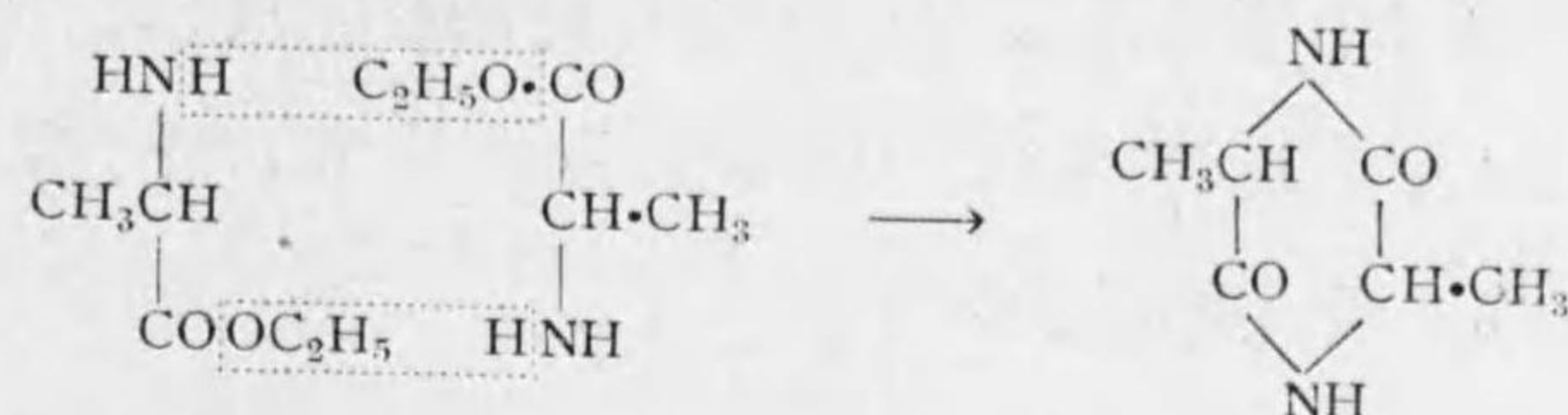
b. これに反し Amino-簇が Formaldehyd と反應して Methylene-化合體となる時は鹼の性状を失ひ化して純然たる酸に變ず。



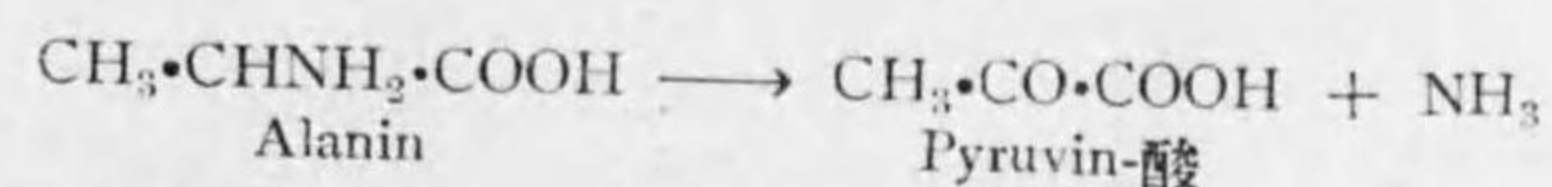
かくの如く Amino-酸は中性化合物なるに反しその Methylene-化合體は酸なるを以て Amino-酸溶液に Formol を加へ Amino-酸をその Methylene-化合體に誘導する時は溶液は酸性に變ずべし。故に Phenolphthalein を標指薬として苛性曹達液を以てこれを滴定する時は Amino-酸の量を推知するを得べし、これ Sørensen の法の原理なり。

6. 炭素酸基の水素を Alcohol-基にて置換し生じたる Ester は水に溶解せず、酸と結晶性の鹽を形成す鹽酸性 Glycocollethylester $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ の如し、遊離の Ester は久しく之を放置

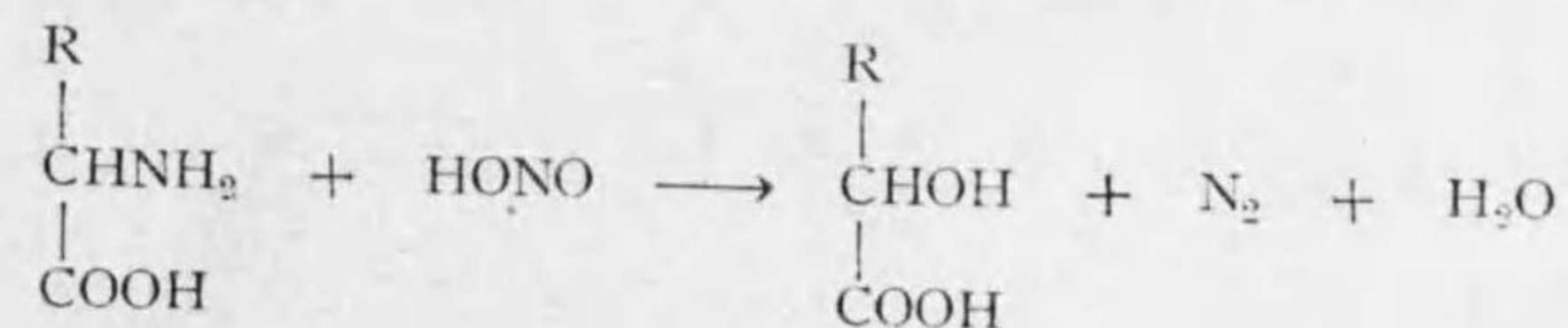
する時又は加熱に際し容易く Diketopiperazid に變ず。



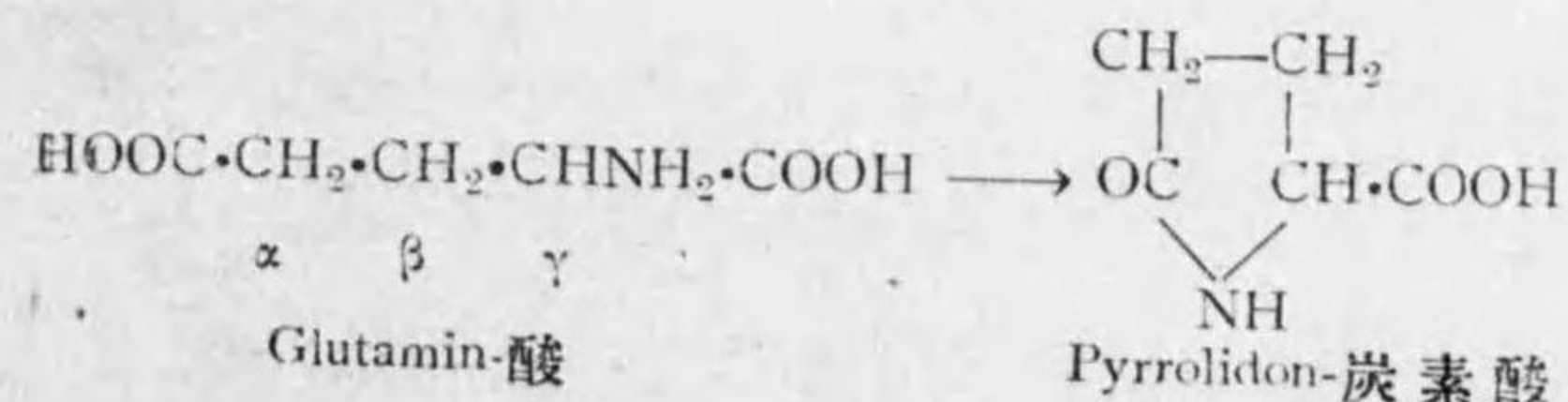
7. Amino-酸に附著する Amino-基は鑛酸と共に加熱せらるる際に毫も分離することなく、又一般に鹼に對する抵抗力も亦大なりと雖も酸化劑に對する抵抗は小にして過酸化水素、過-Mangan-酸加里等の作用により Amino-酸は分解せられてこれに相當する Keto-酸に變ず。



酸化劑として亞硝酸を用ふる時は Amino-基は更に酸化せられて窒素に變ず、これ van Slyke の Amino-窒素定量法の原理なり。



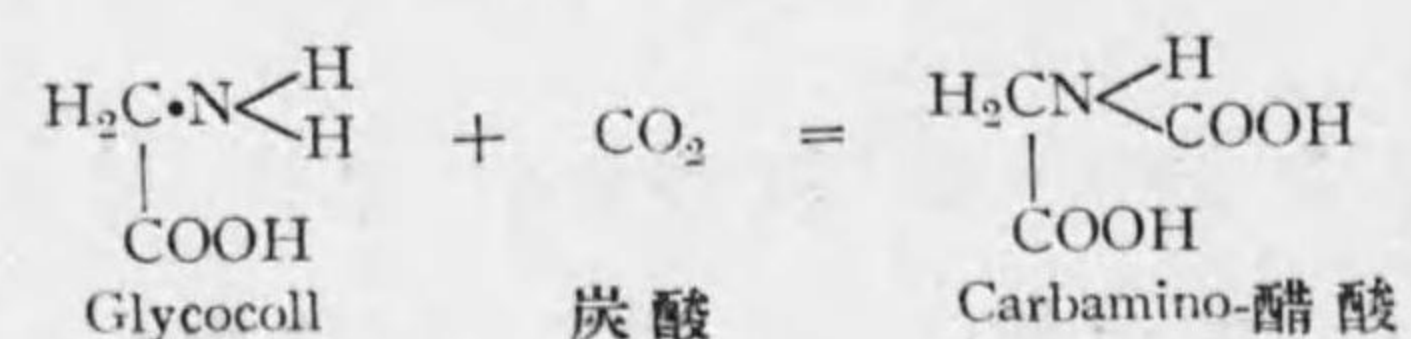
8. Lactam-生成、Amino-酸の Amino-基が炭素酸根に對し γ 若くは δ の位置に存する時は水一分子を遊離して兩者の間に連結生じ Lacton に相當する物質を發生す、これを Lactam と云ふ。



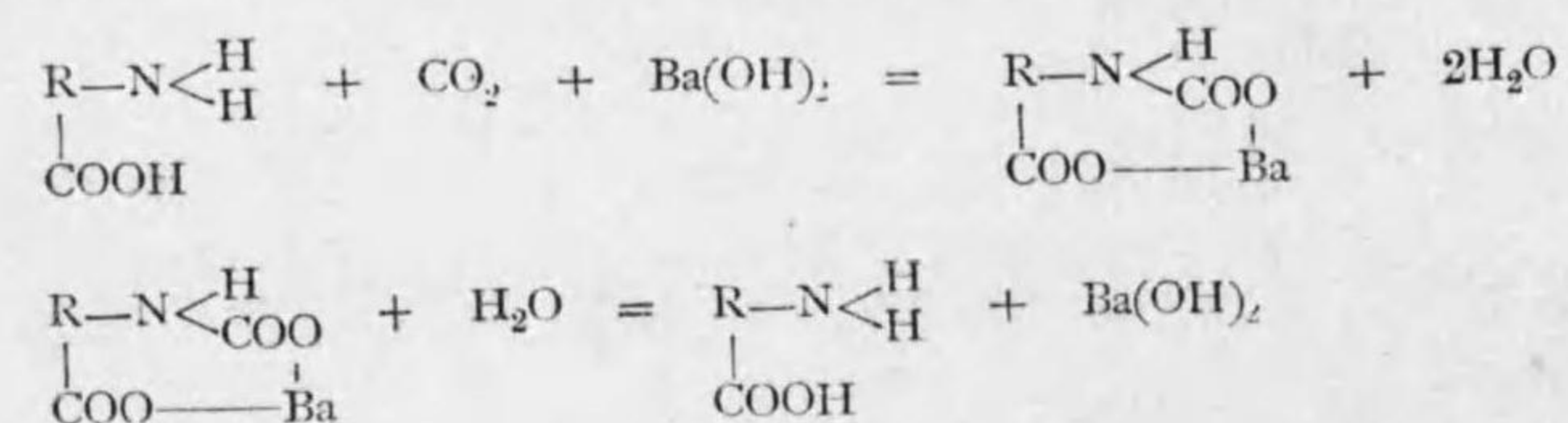
Amino-酸は何等生機的作用若くは毒性作用を有せざるに反しこれより發生する Lactam は一般に Strychnin-様の痙攣を惹起

せしむ。

9. Amino-酸中に存在する Amino-基は炭酸を攝取して Carbamin-酸を生ずるを常とす, 殊にこの作用は滴性反應に於て容易に行はれ Carbamin-酸の鹽類を發生す。



Amino-酸を當量又は二倍當量の Baryt-水に溶解し之に炭酸を通氣せしむるも炭酸-Barium の沈澱發生するこなく此の如き液を加熱する時漸次炭酸-Barium 沈澱發生す。之れ炭酸を通氣するこき初め Carbamin-酸-Barium 生じ此者が加熱により炭酸-Barium を分離せしむによる。



10. Glycocoll を除き他の Amino-酸は不齊炭素原子を有するを以て光活性を呈す。

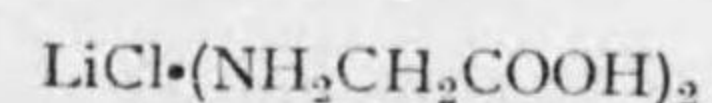
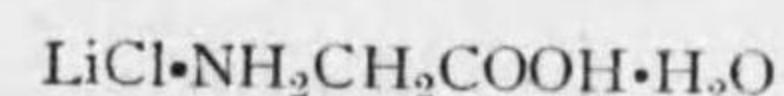
蛋白質を酸若くは Trypsin を用ゐて分解するに際し發生する Amino-酸は光活性を有するに反し滴分解によりて生ずる Amino-酸は不活性なり, これ蓋し光活性 Amino-酸が滴と煮沸せらるるに際して不活性に變ずる爲ならむ。然れども酸煮沸の際に於ても Amino-酸の一部は不活性 Amino-酸に變化するを免れざるを以て蛋白質の分解によりて製出せられたる Amino-酸も亦多少 Racemi-體を含有す。従て不活性 Amino-酸混在の多少によりて Amino-酸の比旋に影響を及ぼすを常とす。

Amino-酸の酸若くは滴と結合して生じたる鹽類は一般に Amino-酸と異なる比旋を有し甚しきに至りては反對なる旋光性を示すものあり。而して鹽類は水溶液に於て甚だしく水解作用を蒙り解離

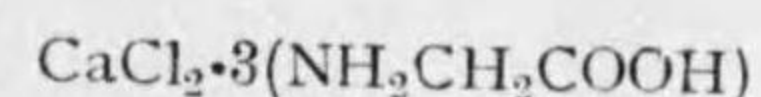
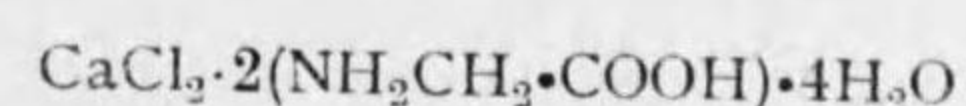
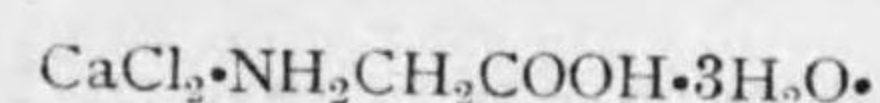
するを以て鹽酸性溶液に於て觀測する時の如きも溶液中に鹽酸を含有する多少に従ひ比旋は著しき差異を呈し, 鹽酸の量甚だしく過剰なる時に於て初めて稍不變となるに過ぎず, 故に Amino-酸の比旋は 21% の鹽酸溶液に就て測定することを常とす。勿論時としては滴性溶液に於て觀測することあり。

Amino-酸に左旋性及び右旋性の名稱を附するは一に中性水溶液に於ける旋光性によりて定むるなり。

11. 一般に Amino-酸は中性鹽類と共に結晶性化合物を作成す。例へば Glycocoll は鹽化-Lithium と



等を作り, 又鹽化-Calcium とは



等を作るが如し。

第二節 Amino-酸各論

I Monoamino-炭素酸 Monoamino-Moncarbonsäure

1. Glykokoll $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$

Glycocoll は蛋白質水解物中光活性を有せざる唯一の Amino-酸なり。單斜系に屬する柱狀晶にして約 240°C にて熔融す, 4 倍の冷水に溶解し溶液は甘味を呈す。無水-Alcohol 及び Ether には溶解せず。稀薄なる鹽化鐵溶液に遇へば赤變す。

熱 Glycocoll 溶液は水酸化銅を溶解せしめ其濃厚液は冷却に際し深青色の Glycocoll-銅の針晶を析出す。

Glycocoll の判識に用ゐらるる性狀を擧れば Ethylester の鹽酸鹽の熔融點は 144°C, Naphtyl-isocyan-酸化合物の熔融點は 190—191°C Glycocollethylester 自身は 10 mm 壓にて 51—52°C にて沸騰し其 Pikrin-酸鹽は 152°C にて熔融す, Naphtalinsulfoglycocoll の熔融點は 159° なり。

Glycocoll は既に 1820 年以來蛋白質の分解物として知られたるものなるも凡ての蛋白質中に含まるるにあらず、これを含む蛋白質の種類は反て少數なり。即ち、膠、絹-Fibroin, Spongin, Elastin 等は多量の Glycocoll を含み又血清-Globulin, 角素¹, 植物-Globulin, Vitellin 等は其の少量を有すれども、爾餘の蛋白質中には存在せざるが如し。Glycocoll は腐敗に際し Propion-酸を發生す。

2. d-Alanin $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

柱晶若くは針狀をなせる無色の結晶にして 4—5 倍の水に溶解し、無水-Alcohol, Ether には溶解せず。その水溶液は甘味を有す。結晶は凡そ 297°C に於て熔融すると同時に分解す。蛋白質より得らるる Alanin は常に右旋性を有す、 $[\alpha]_D = +2.7^\circ$ 鹽酸鹽は $[\alpha]_D = +10.3^\circ$ なり。d-Alanin は釀母により完全に醱酵せらるるも l-Alanin はこの性を缺く故に釀母を用ゐて dl-Alanin より l-Alanin を分離するを得べし。Alaninethylester は 11mm 壓に於て 48° にて沸騰す。180° に熱すれば Dimethyldiketopiperazid に變ず。

¹ Keratin

亞硝酸を以て酸化すれば α -Oxypropion-酸即 α -乳酸に變ず。

Alanin は凡ての蛋白質に含有せらるるもその量は概して僅少なり。但し Fibroin には多量に含有せらる。

3. d- α -Amino-酪酸 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

眞珠様光澤を有する板晶 (熔融點 304°) にして右旋性を有す、 $([\alpha]_D^{20} = +8.12^\circ)$ 。Caseinogen より得らる。(Foreman¹)

4. d-Valin $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

315° の熔融點を有する板狀晶にして、水に對する溶解性は Alanin より小に、Leucin より大なり (11 分の水に溶解す)。Methyl-alcohol に容易く溶解す。水溶液は稍甘味を有すると同時に少しく苦味を帶び、右旋性を呈す、 $[\alpha]_D = +6.42^\circ$ 鹽酸鹽は $[\alpha]_D = +28.8^\circ$ なり。Valin は種々の性狀に於て Leucin に類似し、これより分離すること至難なり。其銅鹽は溶解性大にして深青色の板晶に析出し容易く Methylalcohol に溶解す。Valin は腐敗に際し Isobutylamin 及び Isovalerian-酸を發生す。Valin は少量に多くの蛋白質内に存在す。

5. l-Leucin $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

純粹のものは六方系に屬する白色の Cholesterin 様板晶をなすも不純のものは同心層若くは放射線を有する球狀晶を形成す。冷水に溶解すること少なく (凡 46 倍の水に溶解す) Alcohol には溶解せず。Leucin は甘味を有することなく稍苦味を帶ぶ。結晶を密閉管内に熱して約 297°C に至れば熔融すると同時に分離す。蛋白質より得たる Leucin の水溶液は左旋性を有するも、その酸

¹ Foreman: Bioch. J. 56, 1, 1913.

性若くは滴性液は反て右旋性を示す。l-Leucinの水溶液は $[\alpha]_D = -10.34^\circ$, 鹽酸溶液は $[\alpha]_D = +15.9^\circ$ なり。乾燥の状態に於て加熱せらるれば分解することなく昇華するが故にこの性状を利用してこれを精製するを得べし。その銅鹽は特異にして微青色を有し水に溶解せず Leucin を醋酸銅と熱して得たる溶液より析出す。

Leucinethylester は 12mm 壓下に 83.5° にて沸騰し、右旋性を呈す ($[\alpha]_D = 13$)。之は $160-180^\circ$ に熱すれば 3-6-Dibutyl-2-5-Diketopiperazid に變ず。Ester の Pikrin-酸鹽は 128° にて熔融す。

β -Naphtalinsulfo-l-leucin の熔融點は 68° , dl-Leucin の Phenylisocyan-酸化合物は 165° , α -Naphtylisocyan-酸鹽は 163.5° にて熔融す。

Leucin は Glycocoll と同じく既に 1820 年の頃より知られたる蛋白質分解産物にして Protamin 以外の多數の蛋白質はこれを含み殊に數種の蛋白質(血清-Albumin, 血清-Globulin, Globin, 彈力素)はこれを含むこと多量にして 20—30% に達す。

6. d-Isoleucin $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$

光澤を有する板晶にして約 25 倍量の水に溶解し、無水-Alcohol 無水-Methylalcohol に溶解せず、強き苦味を帯ぶ。その水溶液は収斂性を有し右旋性を呈す ($[\alpha]_D = +9.74^\circ$, 21% 鹽酸溶液は $[\alpha]_D = +36.8^\circ$, 定規滴性溶液は $[\alpha]_D = +11.1^\circ$ なり、その銅鹽は特異にして Methylalcohol に容易く溶解す。200° に注意して熱すれば CO_2 を分離して d-Amylamin 及び Isoleucinimid を生ず Benzolsulfo-isoleucin は $149-150^\circ$, Phenylisocyan-酸鹽は $119-120^\circ$, Naphtylisocyan-酸鹽は 178° にて熔融す。少量に多くの蛋白質中に存在す。

7. d-Norleucin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$

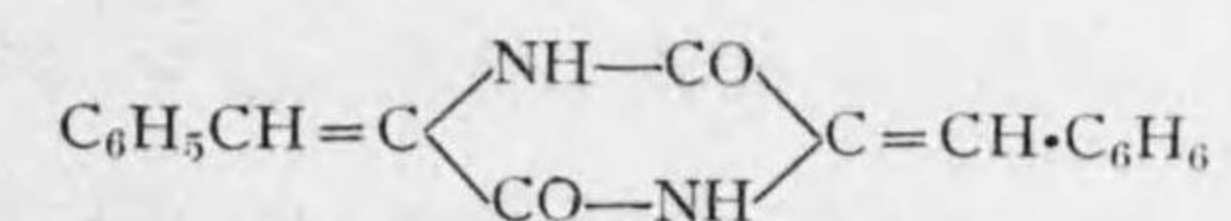
六角形の板晶にして 285° の熔融點を有し、水に溶解すること少なし(約 70 倍の水に溶解す)。溶液は弱き甘味を有し、右旋性を呈す、その比旋 ($[\alpha]_D = +4.5^\circ$, 20% 鹽酸液は $[\alpha]_D = +21^\circ$ なり。銅鹽は水より深青色叢針状に結晶し水にこけ難く Alcohol には溶解せず。神經組織の蛋白質より得られたり。(Abderhalden u. Weil¹⁾)

8. l-Phenylalanin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$

板状の光澤を有する結晶にして約 283° にて熔融すると同時に分解し Phenylethylamin を發生す、水に溶解難く Alcohol, Ether に溶解せず、稍苦味を帯び左旋性を呈す、水溶液は $[\alpha]_D = -35^\circ$ なり。5% 硫酸性溶液より燐-Wolfram-酸にて沈澱す。濃硝酸と共に加熱する時は黄色を發生す。蛋白質の硝酸に作用せられて Xanthoprotein-反應を呈するは蓋し Phenylalanin の存在に因るものならむと云ふ。Phenylalanin は Protamin 及び數種の硬蛋白質を除くの外、凡ての蛋白質に含有せらるるもその量は一般に僅少なり。

Phenylisocyan-酸鹽は 182° にて熔融す。

Phenylalanin は Glycin-失水物を Benzaldehyd と縮合せしめ



之を沃化水素及赤燐にて還元して製造することを得。

若し此の時 Benzaldehyd の代りに Anisaldehyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$ を用ふれば Tyrosin を得べく、又 Vanillin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} (4) \\ \text{OCH}_3 (3) \\ \text{CHO} (1) \end{matrix}$ を用ふれば Dioxyphenylalanin を得べし。

¹ Abderhalden u. Weil: Z Physiol. Chem. 84, 39; 88, 272. 2 Skleroprotein

9. l-Tyrosin $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

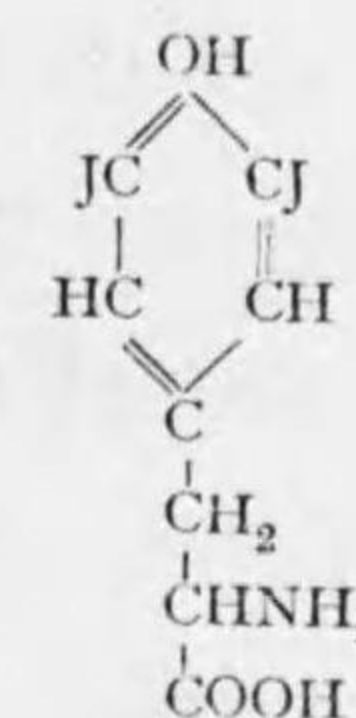
絹絲様光澤を有する束針状晶にして約 314—318° に於て熔融すると同時に分解し p-Oxyphenylethylamin を發生す、水には溶解し難く (2000 倍の水に溶く)、Alcohol, Ether にも溶解せず。滴に鹽を作りて溶解す、鹽酸にも亦溶解すれども醋酸に溶解難し、左旋性を有しその比旋は 4% 鹽酸溶液に於ては $(\alpha)_D = -16.2^\circ$ なり。

Tyrosin は Millon の試薬により沈澱しこれを加熱すれば直ちに赤變す。Tyrosin を少量の濃硫酸に溶解し (紫赤色に染む) 冷却後之を水にて稀釋し、煮沸せる水浴上に於て炭酸-Barium にて中和しその濾過液を濃縮したる後之に鹽化鐵溶液を滴下する時に溶液は紫色に變ず (Piria の反應)。又 1 容の Formalin 45 容の水、50 容の濃硫酸混合液に少量の Tyrosin を加へ加熱すれば溶液は緑變す (Deniges, Mörner) 又滴性反應に於て Diazobenzolsulfon-酸を作用せしむれば赤色を呈す。又その水溶液に Tyrosin-酵素を加ふる時は美麗なる赤色を發し次で徐々に黑色の色素を析出す。

Tyrosin は水に溶解すること甚だ困難にして蛋白質の分解に際し容易に沈澱するにより Leucin と共に古來久しく熟知せられたる Amino-酸なり。Fibroin, 角素, 乾酪素, Protalbumose 中には多量に含有せらるるも膠及び或種 Protamin 等には存在せず。

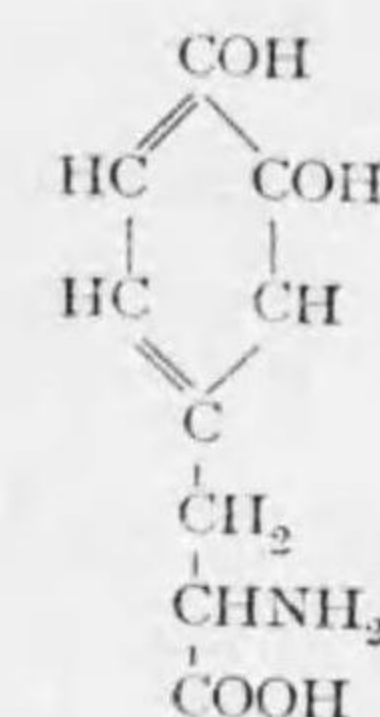
Fürth は蛋白質水解産物を磷-Wolfram-酸にて處理し其濾液より磷-Wolfram-酸を Chinin-硫酸液にて去り過剰の Chinin を苛性曹達若くは安門にて除去したるものに Millon の試薬を加へ比色法にて Tyrosin-量を測定する法を案出したり。此法によりて檢し

たる處によれば乾酪素は 6.8%, 纖維素は 4.8%, Hemoglobin は 2.8%, Edestin は 4.3%, Fibroin は 10—11% の Tyrosin を含有す。



10. 3·5-二沃度-Tyrosin

珊瑚, 海綿等の中には沃度を含有する Tyrosin なる 3·5-二沃度-Tyrosin あり。



11. 3·4-Dioxyphenylalanin

Vicia fava 中に見出さる。

12. l-Serin $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

245° の熔融點を有する板晶を形成す、水に容易く溶解するも Alcohol には溶解せず、溶液は稍甘味を帯ぶ、蓋しその分子中に水酸基を含有する爲ならむ。水溶液は左旋性を有すれども鹽酸溶液は右旋性を呈す、水溶液は $(\alpha)_D = -6.83^\circ$ 鹽酸溶液は $(\alpha)_D = +14.45^\circ$ なり。Serin は亞硝酸の作用により Amino-基を水酸基と置換して Glycerin-酸 $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ に變ず。 β -Naphthalinsulfo-l-serin は 214° にて熔融す。

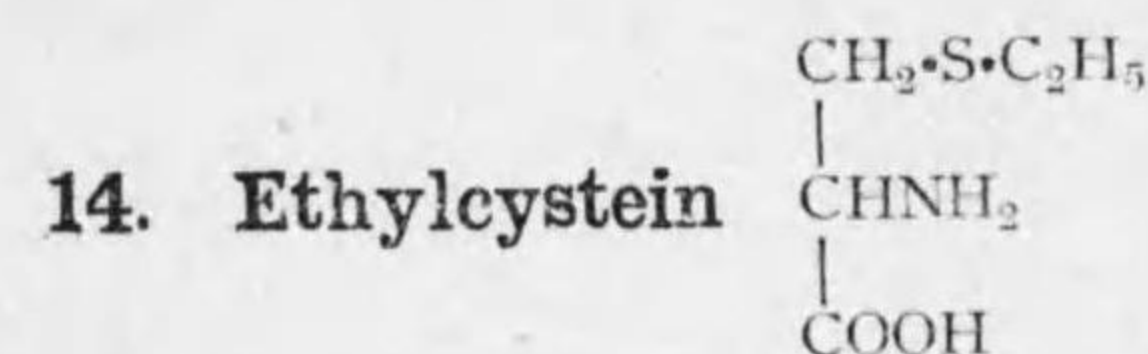
Serin は殊に絹膠中に多量に含有せらる。汗中にも存在すといふ。

13. Cystein $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$

Cystein を比色法により定量するには之に Nitroprussidnatrium を作用せしむる時發生する赤色の色彩を Cyan-加里にて安定せしめ之を Bordeaux-赤及 Methylen-青よりなる標準液と比色す。

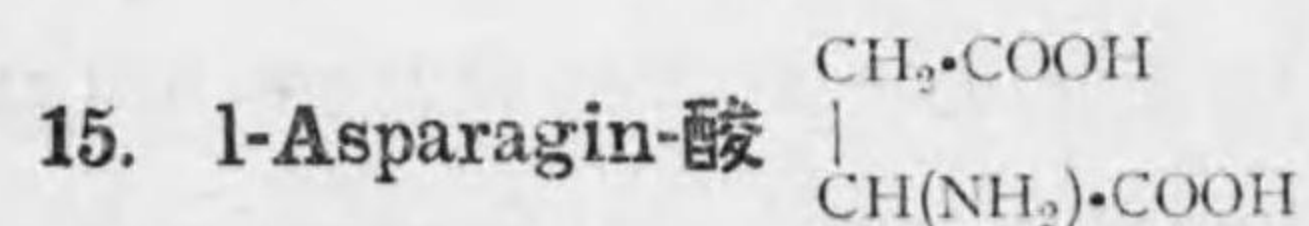
(Abderhalden u. Wertheimer¹⁾)

Cystin よりも比旋小なる物質にして $[\alpha]_D=12.70^\circ$ なり。その溶液を空氣中に放置する時は容易に酸化せられて Cystin に變ず。Nitroprussidnatrium 及び濾により紫赤色を呈し、又鹽化鐵にあひて藍青色を現はす。此色彩は直ちに褪色するも溶液を振盪して空氣中に長く接觸せしむる時は又再び現色す。これ藍青色は Cystein の第二鐵化合物によりて發生せし鐵が Cystein の作用にて還元せられて二價の鐵に變ずる時は褪色し、再び空氣と共に振盪せらるるに際し三價の鐵となり現色化合物となるなり。



蛋白質の水解産物中に存し滴性鉛液を黒變せず又 Nitroprussid-反應を呈せざる化合物なり (Mueller²⁾。

II Monoamino-二炭素酸



斜方板若くは斜方柱に結晶し $270-271^\circ$ にて熔融す、水に少しく溶解し 256 分の水に溶解す、酸味を有す、その水溶液及び

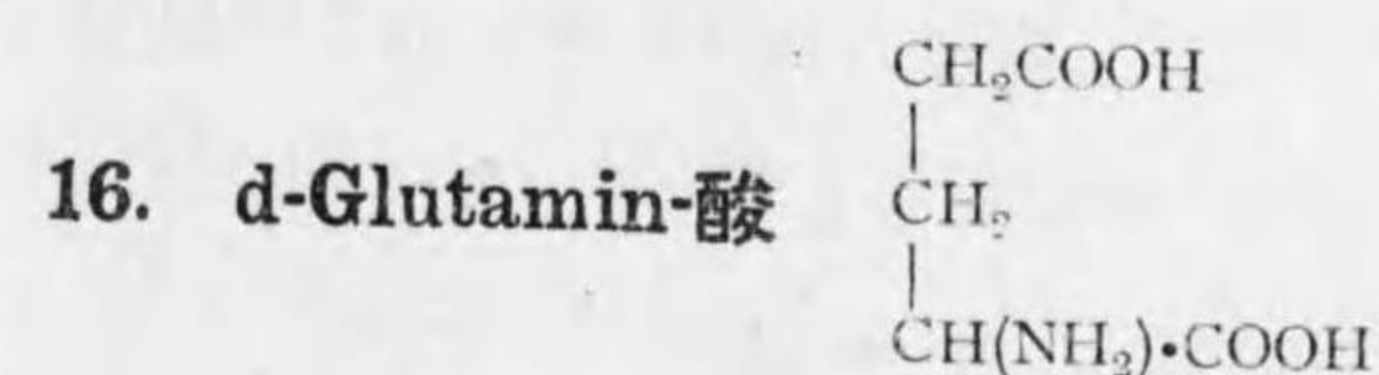
1 Abderhalden u. Wertheimer: Pflüger Arch. 198, 122, 1923

2 Mueller: J. Biol. Chem. 56, 157, 1922; 57, 373, 1923

滴性溶液は偏光面を左旋するもその酸性溶液は反てこれを右旋す、滴性溶液に於ては $[\alpha]_D=-2.37^\circ$ 、酸性溶液は $[\alpha]_D=+26.5^\circ$ なり。Diethylester は 11 mm 壓に於て 126.5° にて沸騰す。

其溶液を酸化銅と共に煮沸すれば美なる青色針状の銅鹽を作るにより古へより知られたる Amino-酸なり。Asparagin-酸に亞硝酸を作用せしむる時は NH_2 -基は OH -基に代り林檎酸に變ず。

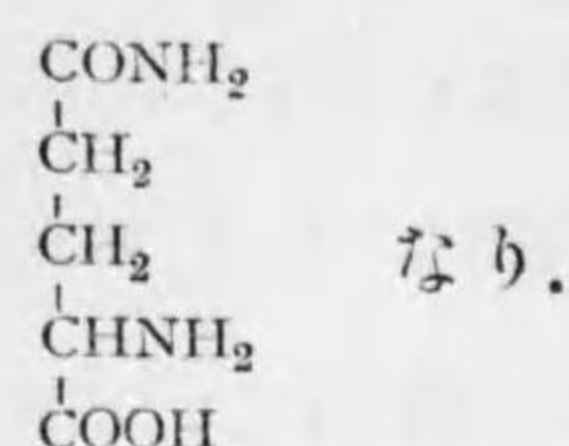
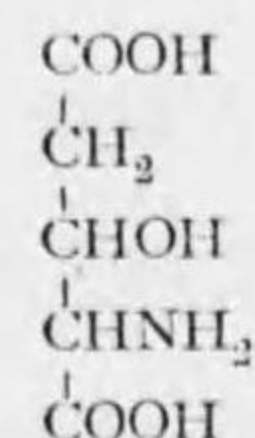
Asparagin-酸は Protamin 以外の凡ての蛋白質中に含有せらるもその量は概して少なし。植物ごとに幼芽中に酸-Amid なる Asparagin として存在す。



結晶は 21° にて熔融し、100 倍の水に溶解す、水溶液は弱酸性を呈し、一種特有の快味を有す。偏光面を右旋しその水溶液は $[\alpha]_D^{20}=+10.5^\circ$ 鹽酸溶液は $[\alpha]_D^{20}=+30.45^\circ$ なり。Diethylester は 10 mm の壓の下に $139-140^\circ$ にて沸騰す。

Glutamin-酸溶液に鹽酸瓦斯を飽和せしむる時は濃鹽酸に不溶性の鹽酸を析出するを以て分離法として用ゐらるることを得。

Glutamin-酸は汎く Protamin 以外の蛋白質中に存在し、Leucin に次ぎ多量に含有せらるる Amino-酸なり。殊に植物性蛋白質はこれを含むこと Leucin より遙かに多し、その量約 13—36% に達す。蛋白質内にてよく安門と結合し酸-Amid を形成す。これを Glutamin と稱す、その構造式は

17. β -Oxyglutamin-酸

Dakin¹ が乾酪素より初めてとり出したる Amino-酸なり、柱状の結晶にしてよく水に溶解し、Alcohol 及び Ether に溶解せず、水溶液は少しく右旋性を有す。数滴の稀薄水溶液に数 mg の Resorcin 又は α -Naphthol を混じ之に多量の濃硫酸を加ふる時は前者は赤紫色、後者にありては螢光を有する緑色を發生す。

III Diamino-一炭素酸

18. Lysin $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$

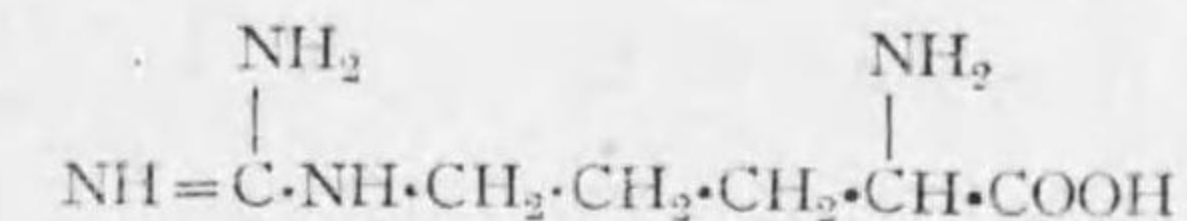
Lysin は未だ結晶の状態に析出すること能はず、強き鹼性を有し空氣中より炭酸を吸収す、その鹽酸溶液は偏光面を右旋し鹽酸の濃度 10% なる時はその比旋約 17.25° なり。Lysin の鹽類中特異なるは Pikrin-酸鹽及び Dibenzoyl-化合物なる Lysur-酸² $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$ なり。Arginin 及 Histidin と異なり硝酸銀加 Baryt-水にて沈澱せず。

Lysin は Arginin 及び Histidin と共に六炭鹽基と稱せらるる Amino-酸にして殆んど凡ての蛋白質中に含有せらる、殊に多量に存在するは Histon 及び Protamin (Cyprinin にては約 $\frac{1}{3}$ に達す) にしてその他乾酪素及び膠も亦稍多量にこれを含有す。

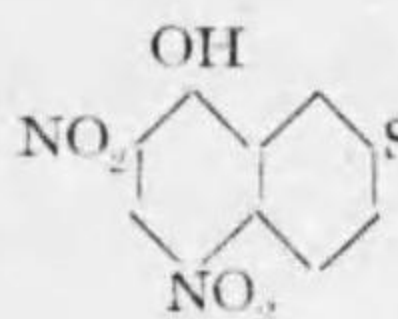
¹ Dakin: Biochem. J. 12, 290 [1918] ² Lysursäure

凡て炭素酸と Amino-簇とが相倚りて Amino-酸を構成するに當り該酸の分子中に Amino-簇の入る部位に自ら難易あり、一般に Amino-簇の先づ進入する部位は炭素酸簇に最も接近せる部にして α -Amino-酸を作り、第二の Amino-簇は炭素酸簇より最も隔りたる部位を選むを通則とす、Lysin に於ても亦然り。

19. d-Arginin



Arginin は集合したる板状若くは柱状晶をなし、これを熱して 207° に至れば分解す、水に容易く溶解す、水溶液は強き鹼性を有し空氣中より炭酸を吸収す、その味は苦し。偏光面を右旋する性を有す。滴又は Arginin-酵素¹ により水解せらるる時は尿素及び Ornithin に變ず。Arginin は蛋白質を硫酸にて水解したる産物より大部分の硫酸を Baryt にて除去し弱酸性反應となし

之に Flavian-酸  水溶液を加へ定量的に沈澱せし

むることを得。此の法により Arginin の製出並びに定量を行ふことを得 (Kossel²)

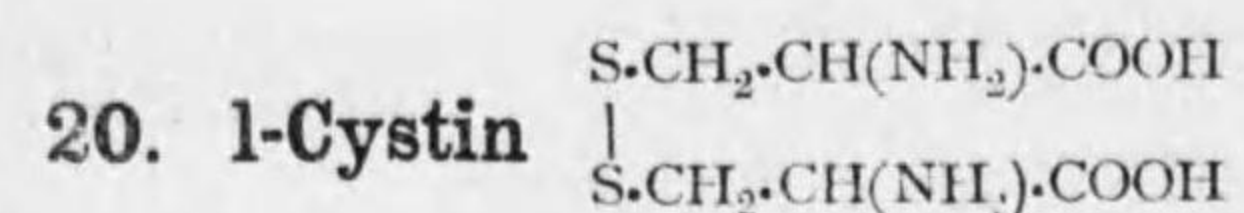
Arginin を 20% 苛性曹達と共に 6 時間加熱する時は其半量の窒素を分離するを以て之を定量することを得べく、又鹽酸水解物より鹽酸を驅除したる後弱鹼性になしたるもの一部に尿素酵素、他部に Arginin-酵素 (犬若くは猫の肝より作る) と尿素酵素とを作用せしめ此處に分離する安門の量より Arginin を定量することを得。

Arginin は汎く蛋白質中に含有せらるるも殊に Histon 及び

¹ Arginase ² Kossel: Z. Physiol. Chem. 135, 167, 1924

Protamin 中に多量に存在す。

IV Diamino-二炭素酸



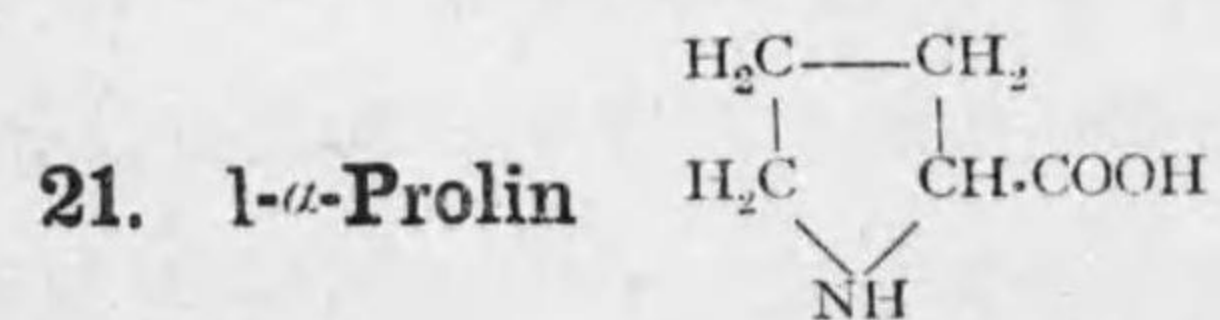
Cystin は六方系に屬する無色の板晶にして、水、Alcohol、稀醋酸に溶解せざるも滴又は強き酸には鹽を作りて溶解し左旋性を示す。定規鹽酸溶液に於ては $[\alpha]_D^{20} = -222^\circ$ なり。

Cystin に強滴及び鉛醋を加へて煮沸すれば硫化鉛を化生して黑色となる、蛋白質の一般に硫化鉛反應を呈するはその中に Cystin の存在するが爲なり。

Cystin の比色定量法として Herzfeld¹ は之を滴性液にて硫酸銅と共に加熱する際發生したる硫化銅を硫酸にて處理して之に挾雜せる酸化銅を除去したる後之を硫酸に溶解し安門を加へて發現する青色を比色したり。

Cystin は殆んど凡ての蛋白質に存在し蛋白分子の基礎成分の一に屬する化合物なり、尤もその量は蛋白質の種類によりて著しき差異を呈し角素に於けるが如く 16% を超ゆるものあり又乾酪素に於けるが如く 0.1% に過ぎざるものあり。

V 異環性化合物 Heterozyklische Verbindung

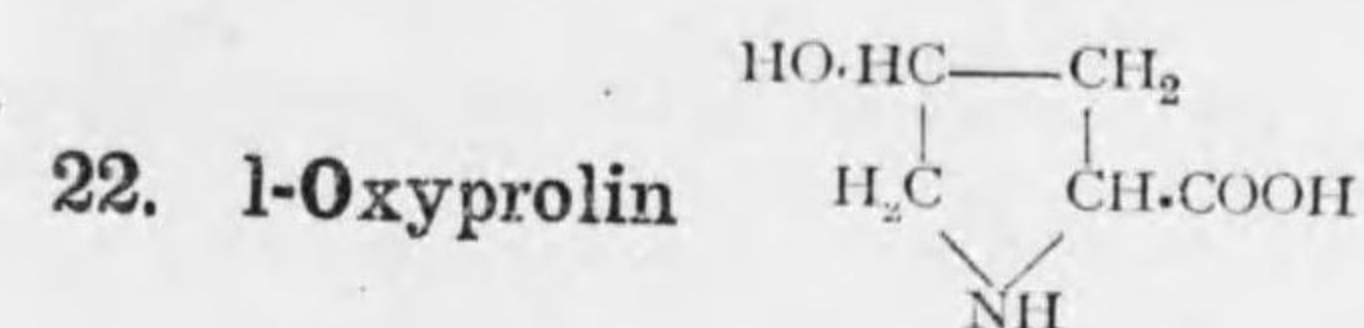


蛋白質水解物中獨り無水-Alcohol に溶解する構成分にして Amino-酸ならず Imino-酸に屬す。扁平針狀の結晶として析出す、

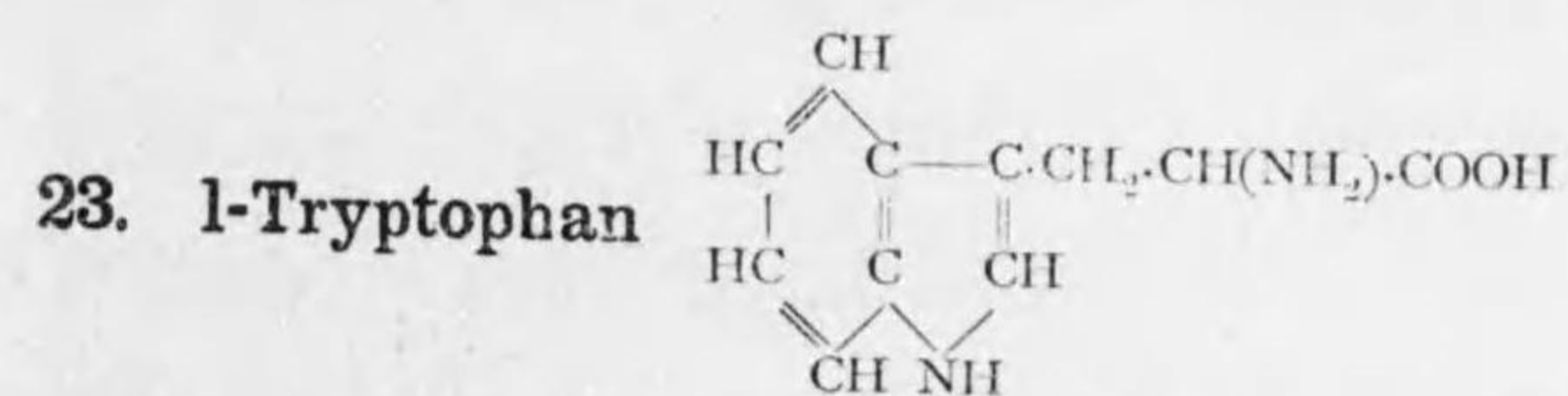
¹ Herzfeld: Chem. Zentrallbl. 4, 1076, 1923

その銅鹽も亦無水-Alcohol に溶解す、水に容易く溶解し甘味を呈す。水溶液は左旋性を有し、その比旋は 77.4° なり、結晶は約 210° に於て熔融しその際 Pyrrolidin の臭氣を放つ。その銅鹽は二分子の水を帶びて長板狀に結晶し深青色を呈するも結晶水を失ふ時は紫色に變ず。

Prolin は Protamin 以外の殆んど凡ての蛋白質中に含有せらる。ここに膠及 Protamin 中に多く存在す。



無色板狀の結晶にして約 270° にて分解す、水に容易く溶解するも Alcohol には溶解し難し。水溶液は甘味を有し、右旋性を呈す、その比旋 81° なり。Oxyprolin は Prolin の如く廣く存在せず。膠、乾酪素、Globin、Edestin の中に見出さるのみ。



Tryptophan は殆んど凡ての蛋白質に存在するもその酸水解に際してこれを析出するを得ず、これ一旦發生したる Tryptophan が酸によりて更に分解せられ Melanin 様物質となるが爲なり。酵素を用ゐて蛋白質を水解する際にも亦一旦 Tryptophan 發生しこれより更に又分解せらるるもその経過は酸水解の時に比し甚だ緩慢なるを以て能くこれより析出せしむることを得べし。乾酪素を醋酸曹達緩衝劑 (pH 8.1) の下に Trypsin にて消化しその経過

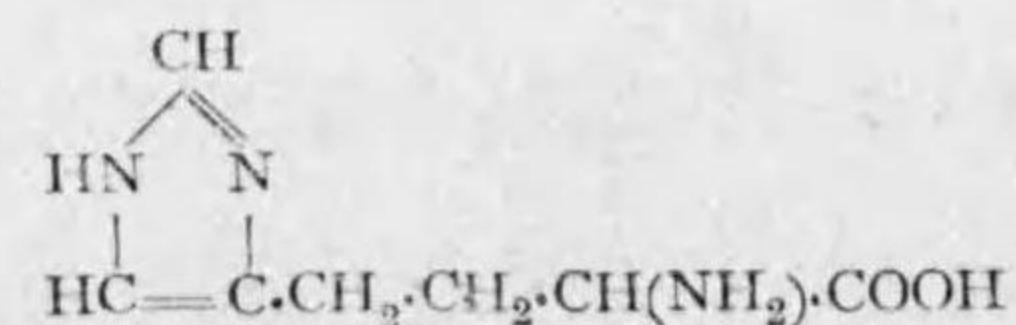
中時々溶液の一部を取りこれに臭素水を加ふるに紫色の反応最も著明なるとき Tryptophan の發生最も大なるを以て之を7% 硫酸酸性に於て硫酸水銀にて沈澱せしめたる後之を硫化水素にて分解し Butylalcohol にて浸出製出することを得。

Tryptophan は水より板状となりて結晶し 289° に於て熔融す。冷水には少しく溶解し苦味を呈す。水溶液は偏光面を左旋(比旋約 30°)するもこれに滴若くは酸を添加する時は右旋性に變ず(二分の一定規苛性曹達溶液は $[\alpha]_D = +6.3^{\circ}$, 定規鹽酸溶液は $[\alpha]_D = 1.31^{\circ}$ なり)。

上述したる如く Tryptophan 溶液に臭素水を加ふる時は紫色を呈す。Tryptophan 溶液に少量の Glyoxyl-酸を加へたる後濃硫酸を添加する時は藤紫を呈す(Hopkins-Cole の反應)。Tryptophan 分子中には Pyrrol を含有するを以て溶液中に豫め濃鹽酸に浸したる松板を入る時は赤紫色の Pyrrol 反應を呈す、又 Tryptophan の溶液に Dimethylaminobenzaldehyd の稀硫酸性溶液少量を加へこれに濃硫酸を加へつつ振盪すれば溶液は赤紫色を呈し後暗青色に變ず。Tryptophan 溶液に1滴の Formaldehyd 及少量の亞硝酸曹達を含有する濃鹽酸を添加する時は美なる紫色を呈す(Voisenet の反應)。

Tryptophan は腸内にて腐敗作用により分解せらるる時は惡臭を有する Indol 及び Skatol を化生するも一旦吸收せられたる Tryptophan が體內に於て分解せらるる際には決してこれらを生ずることなし。

24. 1-Histidin



1-Histidin は板状の結晶を形成し、その溶液は強き滴性反應を呈す、酒精には少しく溶解し Ether には溶解せず、水溶液は左旋性(比旋 39.7°)を呈するもこれに酸を加ふる時は變じて右旋性となる。炭酸曹達を含有する Histidin の溶液に Diazobenzolsulfon-酸を加ふる時は櫻實赤色を現出す、Tyrosin も亦これに似たる色彩反應を呈するも豫じめ溶液を Benzoylchlorid と曹達にて處理し OH-基を蔽護し置く時は反應行はれず。

Histidin は Pikrin-酸に沈澱せられざるも Picrolon-酸及燐-Wolfram-酸によりて沈澱せらる。一般に蛋白質中に含有せらるる量少なりと雖も Globin の如く約 10% の Histidin を含有する蛋白質あり。

第二章 Polypeptid

Amino-酸はその分子中に存する Amino-基若くは炭素酸基を以て他の Amino-酸と結合し多數相寄りたる化合物を作成することを得、これを Polypeptid と稱す。このものは人工的に Amino-酸より合成することを得べく又蛋白質を酵素若くは酸を用ゐて不完全に分解したる際發生す、後章記述する Proteose 及び Pepton は實にこれら Polypeptid の混合物なりと考へらる。

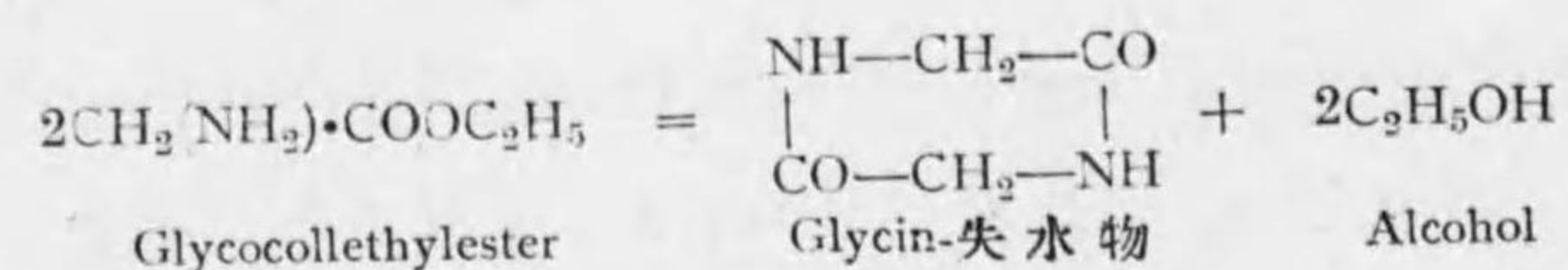
第一節 Amino-酸の結合

Amino-酸を結合せしむるに約三種の方法を用ふることを得。

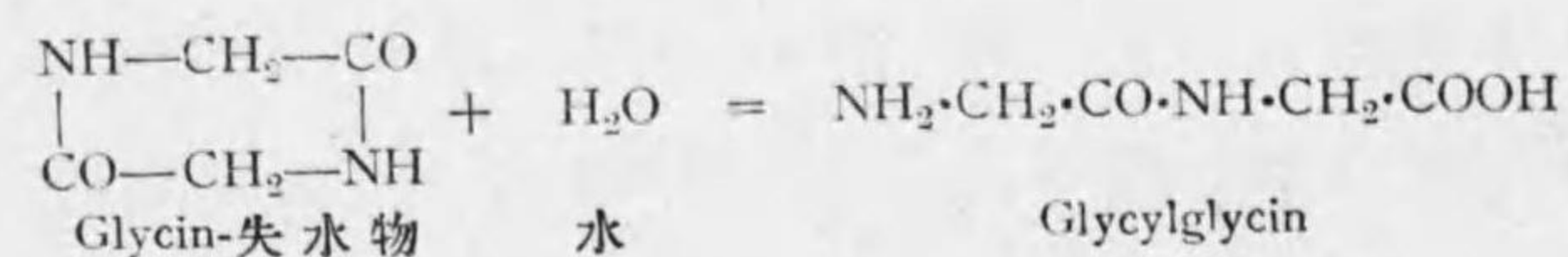
第一法 Ester より誘導する法

Amino-酸の Ester を密閉せる管内に於て加熱する時はその二分

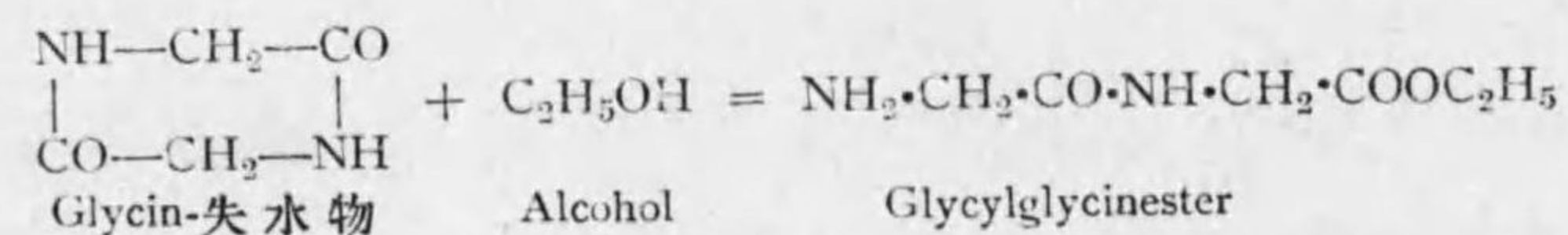
子が二分子の Alcohol を失ひて互に結合し失水化合物を作る。
例へば Glycocollester はこの法によりて Glycin-失水物となるが如し。



これを濃鹽酸にて煮沸する時は Glycylglycin の鹽酸化合物を得、故に更にこれを等量の苛性曹達或は酸化銀を以て處理すれば遊離の Glycylglycin を得。



又 Glycin-失水物に鹽酸を以て飽和したる Alcohol を作用せしむれば Glycylglycin の Ester を得べし。



この方法は同種の Amino-酸の二分子を結合する目的に用ふることを得れども一般に異種の Amino-酸二分子を互に結合せしむるに適せず。又この法によりては多數の Amino-酸結合物を得ることも難し。

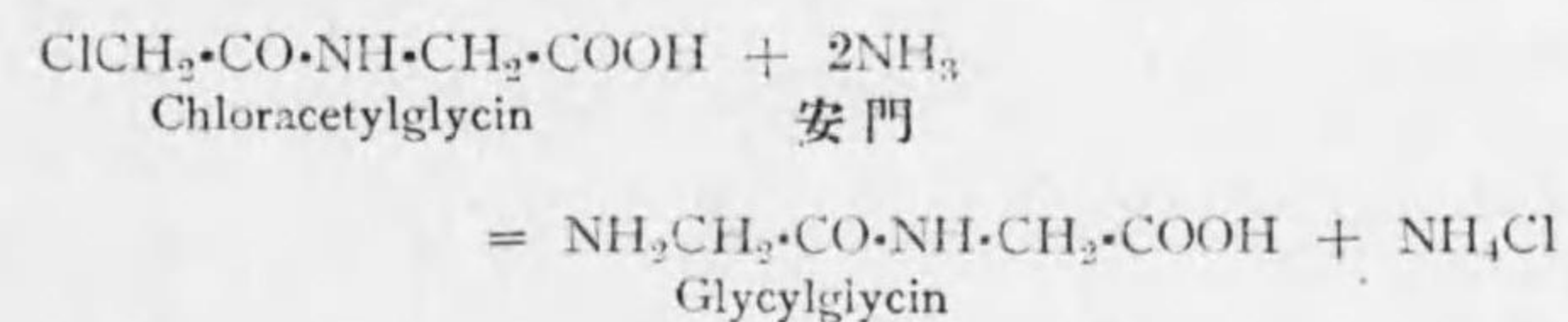
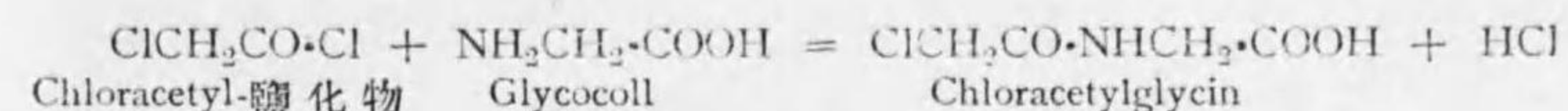
第二法 造鹽素-Acyl-造鹽化物¹を用ふる法

Halogenacyl-造鹽化物を Amino-酸に働かす時は造鹽素有する Acyl-基は Amino-酸と結合す、次にこれに安門を作用せしむれば、Amino-基は造鹽素に代りて入り二個の Amino-酸結合物を得

¹ Halogenacylhaloid

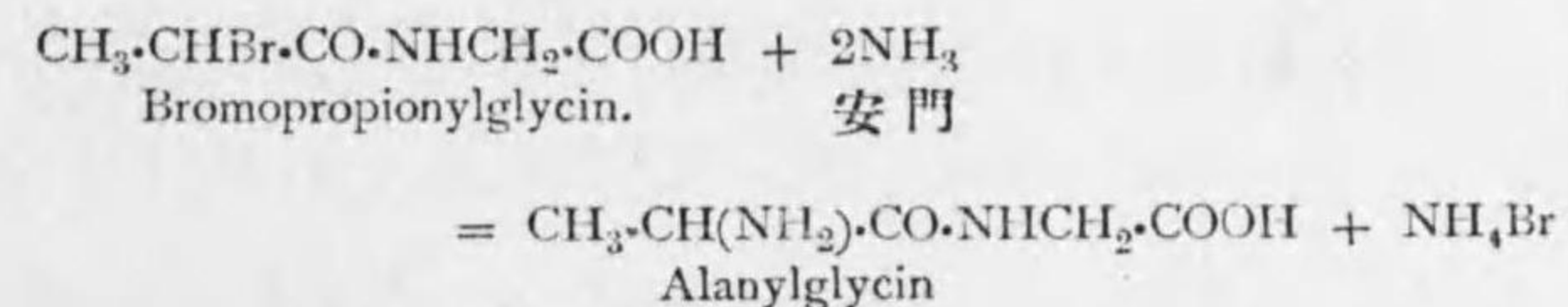
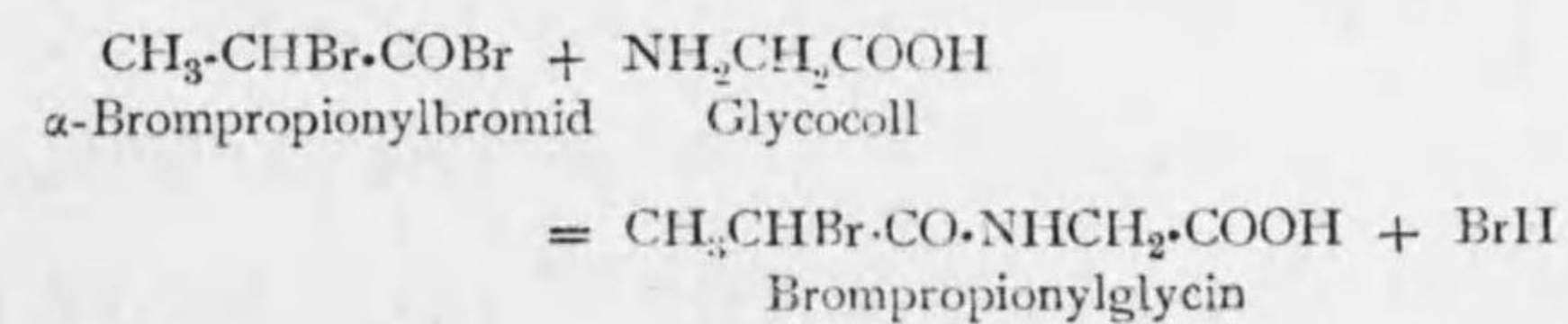
べし。

この方法による時は同種並びに異種の Amino-酸を互に結合せしむることを得。例へば Glycocol に Glycyl-基を附加し Glycylglycin を得んと欲せば鹽素-Acetyl-鹽化物を Glycocol に作用せしむべし。

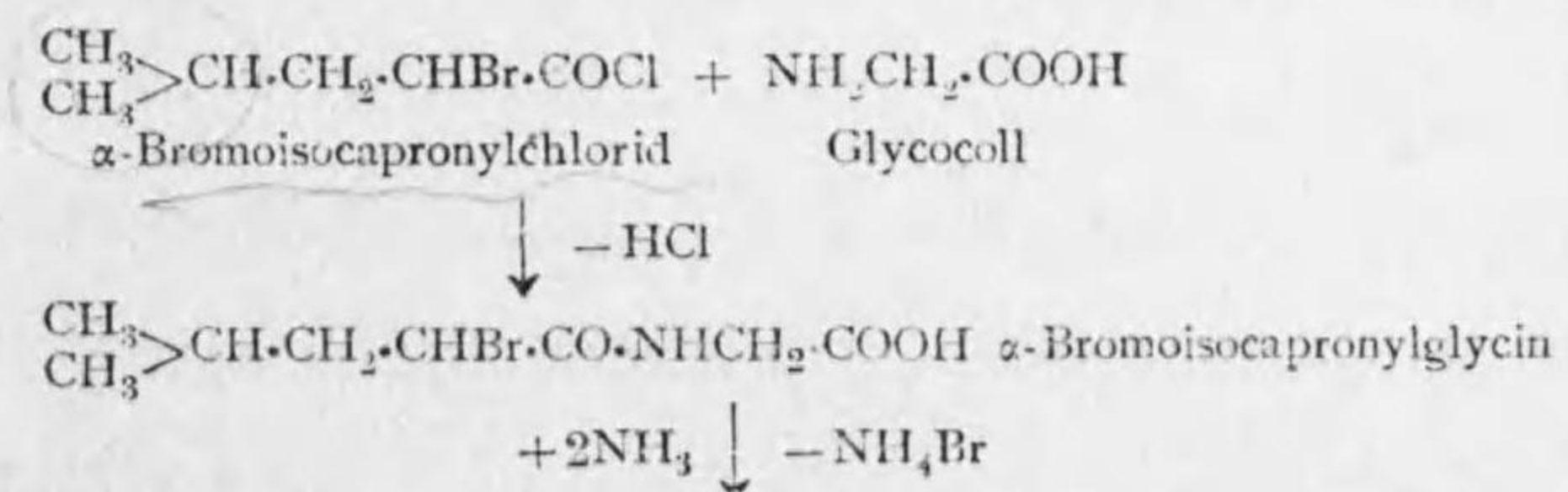


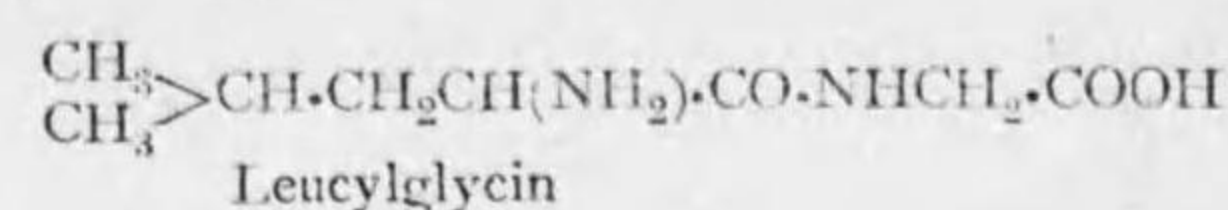
之と同じく Alanyl-基を挿入せんごせば α -Bromopropionyl-臭化物、Leucyl-基を入れんと欲せば α -Bromoisocapronylchlorid、Phenylalanyl-基を入れんと欲せば α -Bromhydro-肉桂酸鹽化物、Prolyl-基を挿入するには α - δ -Dibrom-valeryl-鹽化物を用ふべし。

例へば α -Brom-propionyl-臭化物と Glycocol とは Alanylglycin を生じ。



α -Bromisocapronyl-鹽化物と Glycocol とは Leucylglycin を生ずるが如し。



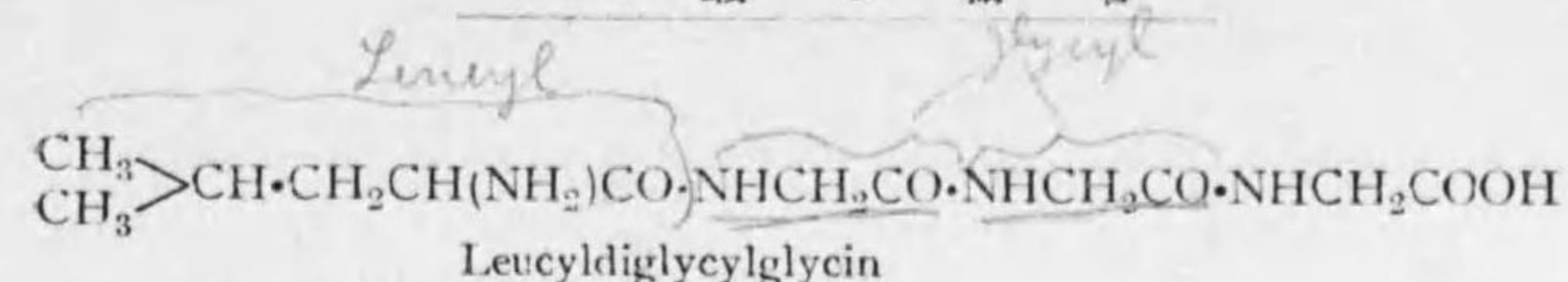
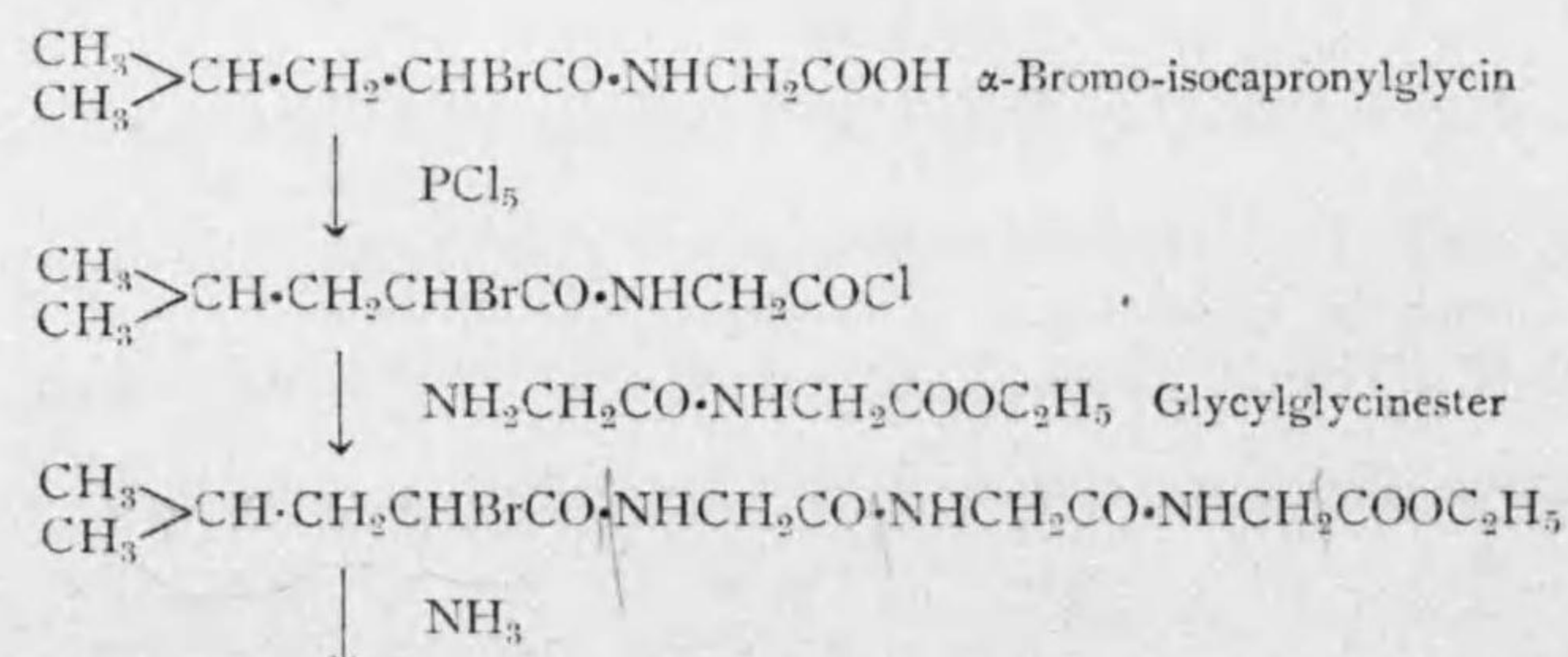


この方法にて今日迄に種々の Amino-酸を 2 個乃至 5 個含有する結合物作成せられたり、然れどもこの方法による時は新しき属の結合は常に Amino-酸の Amino-基を有する側の一方向のみに行はれ反対の方向には結合の伸長することなし、又この方法を以て得られたる多数の結合物は光活性を有せず。

第三法 Amino-酸の酸鹽化物を用ふる法

端在の Amino-基を造鹽素-Acyl-造鹽化物に結合せしめてこれを保全にしたる後に於て Amino-酸に Acetyl-鹽化物を溶媒として五鹽化磷を作用せしむる時はその酸鹽化物を得、ここに於て更にこれに新しき Amino-酸の Ester を作用せしむればこのものは舊の Amino-酸の炭素酸基の側に結合す。他端にある造鹽素は最後に安門を以て処理することにより Amino-基に變せしむることを得。

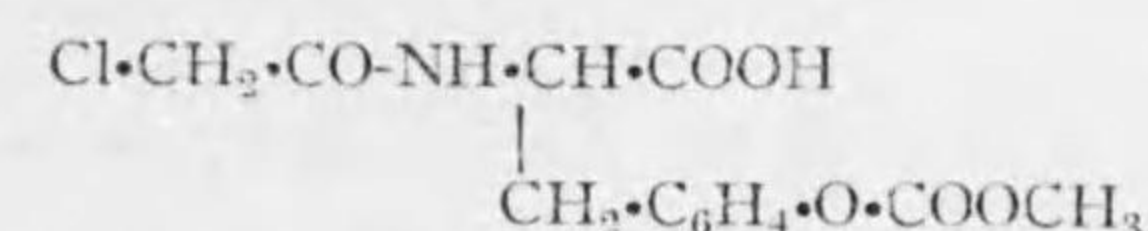
例へば α -Bromo-isocapronylglycin を Acetyl-鹽化物と五鹽化磷の作用により鹽化物に變せしめたる後これに Glycylglycinester を作用せしめ、次で水解及び安門處理を行ふ時は Leucyldiglycylglycin を得るが如し。



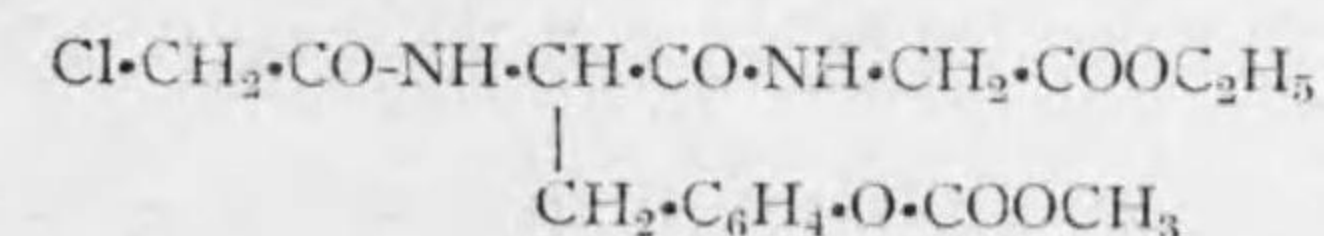
この法による時は Amino-酸の炭素酸基の方向に他の Amino-酸を結合せしむることを得べく、又この際發生したる結合物は光活性を有す。又 Amino-酸の複雑なる結合物も鹽化物となし得るにより比較的複雑なる結合物を更に結合せしめて多数 Amino-酸結合物を作成せしむるを得べし。

尤も Tyrosin の如き Oxyamino-酸にては水酸基は五鹽化磷と作用し易きを以てこの水酸基を Carbomethoxyl-基と結合せしめて保護したる後五鹽化磷を作用せしめて酸鹽化物を作ることとを要す。Carbomethoxyl-基は合成終了後鹼化法によりて容易く除去することを得。

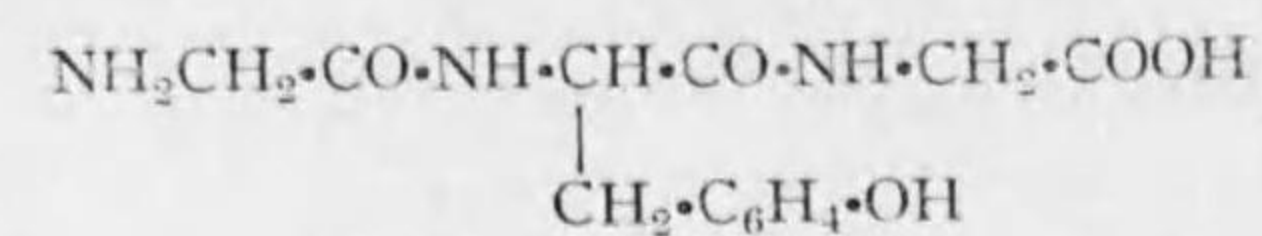
例へば Fischer は鹽素-Acetyl-l-tyrosin を滴性反應に於て鹽化炭酸-Methylester ($\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$) と共に振盪して鹽素-Acetyl-carbomethoxy-l-tyrosin



を得、之を Acetyl-鹽化物と五鹽化磷にて處理しこれに相當する酸鹽化物に導きたる後之に Glycinester を作用せしめて鹽素を Acetylcarbomethoxytyrosylglycinester



作りこれを弱滴と共に振盪して鹼化し Carbomethoxy-基を Methylalcohol と炭酸として去り、これに安門を作用せしめて Glycyl-tyrosyl-glycin を得。



以上の操作に於て Glycinester の代りに Glycyl-d-Alaninester を用ふれば Glycyl-tyrosyl-glycyl-alanin を得。

以上述べたる諸種の方法を以て 2 個の Amino-酸を結合したるものを Dipeptid と云ひ、3 個の Amino-酸を結合したるものを Tripeptid と云ふ。現時 19 の Amino-酸を結合せしむるを得るに至れり (Abderhalden u. Fodor¹⁾、これらを凡て Polypeptid と云ふ。

第二節 Polypeptid の性状

Polypeptid はその化学的組成に於て種々なる差異を有するに拘らず、一般に相似の性状を有するを常とす。

1. 多数の Polypeptid は水に溶解す。一般に異種の Amino-酸より構成せらるる Polypeptid は同種の Amino-酸の Polypeptid よりもその溶解度大なり。Tyrosin, Leucin の如き Amino-酸は水に対する溶解度甚だ小なるもこれらが他の Amino-酸と化合して Glycyltyrosin, Leucyltyrosin 等の Dipeptid となるや忽ち變じて溶解性を帯ぶるに至る。

2. Amino-酸は一般に甘味を有するもその結合物なる Polypeptid の或階級より以上の者は苦味を呈す。これ蛋白質の不完全水解産物として得らるる Proteose 及び Pepton の苦味を有すること甚だ相似たり。

3. Monoamino-炭素酸は燐-Wolfram-酸によりて沈澱を生ずること

¹ Abderhalden u. Fodor: Ber. Chem. Gesell 49, 561, 1916

となしと雖もこれらが 4 個時として 3 個以上結合して發生したる Polypeptid は該酸にて沈澱せらる。又 Octapeptid 以上のものは鞣酸により、又は濃厚なる硫酸安門液により沈澱を發生す。ここに Tyrosin を含有するものは Tripeptid にても既に硫酸安門によりて沈澱す。

4. 單純の Amino-酸は Biuret-反應を呈せざるも Amino-酸が 4 個以上結合したるものは蛋白質及び Pepton に於けるが如く、Biuret-反應を惹起するを常とす。即ち Polypeptid の溶液に苛性曹達を加へこれに注意しつつ著しく稀釋したる硫酸銅液を滴加する時は溶液は微紅色乃至紫青色を呈す。この色彩は Polypeptid の種類により異なる。

5. Polypeptid はこれを構成する Amino-酸の種類に伴ひ種々の色彩反應を呈す。例へば Tyrosin を含有するものは Xanthoprotein-反應及び Millon の反應を呈し、Tryptophan を含むものは Hopkins-Cole の反應を呈し、Cystin を有するものは硫化鉛反應を示すが如し。

6. 複雑なる Polypeptid は結晶性の状態に於て製出せらるることかたく且つその溶液は泡沫を生ず。

7. Polypeptid はその炭素酸基若くは Amino-基を以て諸種の誘導體を作る。即ち炭素酸を以て Ester 又は酸鹽化物を作り、Amino-基には造鹽素-Acyl-基、Benzoyl-基、Carboethoxyl-基、及び Naphtalinsulfonyl-基等附著することを得。

8. Polypeptid は消化液内に存する酵素によりて水解せらるることを得。但し天然に存せざる光活性-Amino-酸より構成せらる

る Polypeptid は其作用を蒙らず。例へば膵臓により水解せらるるものと分解せられざるものとを擧ぐるに

水解せらるるもの	水解せられざるもの
d-Alanyl-d-alanin	d-Alanyl-l-alanin
d-Alanyl-l-leucin	l-Alanyl-d-alanin
l-Leucyl-l-leucin	l-Leucyl-d-leucin
l-Leucyl-d-glutamin-酸	d-Leucyl-l-leucin

第三節 Proteose 及び Pepton

蛋白質に酸、鹼、高壓水蒸氣及び或種の酵素を作用せしむる時はこれに一定の變化を惹起せしめ、逐次これを簡單なる化合物に導き中には終に全く Amino-酸若くはその分解物となすものあり。この際その中間に於て發生する諸種の Polypeptid の混合物の内硫酸安門の飽和によりて沈澱するものを特に Proteose と稱し、沈澱せずして溶存するものを Pepton と名づく。

鹼に因する分解 蛋白質は稀薄なる鹼に遇ふ時は容易にその中に含有する硫黄及び安門を分離して鹼蛋白¹に變ず、この分解物に就ては未だ既知の事實¹少なし、中性の状態に於ては水に溶解難々、これに反し酸若くは鹼に溶解す。稀薄なる鹼の作用久しく繼續する時は鹼蛋白は更に變じて鹼-Proteose となる、強き鹼を久しく作用せしむる時は蛋白質は Amino-酸に分解し高温の下に於ては更に全く分解して醋酸、炭酸、安門等に變ず、Albumin を苛性曹達液と共に加熱(100 g の Albumin に 15 g の苛性曹達及 500 cc の水を加へ 1 時間水浴上に加熱)して溶解せしめたる後之を弱酸性とすれば Protalbin-酸を沈澱し、其濾液には Alcohol にて沈澱せしむることを得る Lysalbin-酸を溶存す。此等の物質は Platin, Osmium, Palladium 列の金屬及金屬

¹ Alkaliaalbuminate

酸化物の膠性液を作るに用ひらる。其黄金數は Protalbin-酸は 0.15—0.20 Lysalbin-酸は 0.1—0.125 なり。

酸に因する分解 蛋白質が稀薄なる酸の作用を蒙るやその初期に於て酸蛋白¹を生ず、このものも亦鹼蛋白に於けるが如く中性の状態にては水に溶解せず、酸若くは鹼に容易く溶解す。溶液は煮沸するも凝固せず、爾他の化學的性狀は全く不明なり。酸の作用持久すれば酸蛋白は漸次變化して Proteose 及び Pepton となる。強き酸を長時間作用せしむる時は蛋白質は全く分解せられて Amino-酸及び他の分解物を生ず。蛋白質の不完全水解を行ふによく 70% H₂SO₄ を 10—37° に於て作用せしむるこあり。

高壓の下に水蒸氣を以て行へる分解 高壓装置を用ゐて蛋白質を單に水と共に 130—160° に加熱すれば先づ蒸氣蛋白²を生じ、次で蒸氣-Proteose³に變ず。これらは蛋白質より硫黄の一部遊離すると同時に尙他の變化を蒙りて發生したる者にして Pepsin-鹽酸によりて生ずる消化産物とは稍その性狀を異にす。

酵素を用ゐて行へる分解 酵素の作用によりて發生する蛋白質轉化物の多くは Amino-酸よりも尙遙かに大なる原子團を形成す。尤も酵素の種類によりその作用にも著しき差異あり。Pepsin-鹽酸は單に蛋白質を Proteose 及び Pepton に導くに止まり、Trypsin は更にこれを分解するもその作用完全ならず、これに反し Trypsin と共に Erepsin を長時間作用せしむる時は殆んど全くこれを分解して Amino-酸に變ぜしむ。

腐敗細菌による分解 腐敗の際にも蛋白質より先づ第一に發生するものは Proteose 及び Pepton なり、次でこれが Amino-酸に變化するも分解は尙ここに止まらず更に第二次の變化相踵で至る、この時行はるる作用の主なるものを擧れば Amino-酸は、1, 安門を分離して Amino-基を失ふこと、2, Carboxyl-簇より炭酸瓦斯を失ひて少數の炭素を含む化合物に變ずること、

¹ Acidalbumin ² Atmidalbumin ³ Atmidproteose

3, 酸化せられて酸素に富める化合物を作ること, 4, 發生期の水素によりて直接還元せらるること等これなり, これらの諸作用により發生するものを第二次分解産物と稱す。

Proteose 及び Pepton の普通蛋白質と異なる處は瀰散性大にして且つその水溶液を煮沸するも凝固することなきにあり。これに反し Biuret 反應は蛋白質よりも遙かに著明にして美なる赤色を呈す。Proteose 中, 硝酸又は食鹽加醋酸によりて沈澱を生ずる者ありこの沈澱は加熱に際し溶解し冷却すれば再び沈澱す。(此性状は尙 Histon 及 Bence-Jones の蛋白質に現はる)

古來 Proteose 及び Pepton が諸種 Polypeptid の混合物なる事實知られざりし時期に在りては種々の方法によりてこれを分割し, 單純なる化合物に分離せんこと試みられたり。例へば硫酸安門に對する沈澱の難易により, Heteroalbumose, Protalbumose, Deuteroalbumose A, B, C, Pepton 等に區別せられたり。即ち硫酸安門の半飽和にて, 沈澱するものを第一次-Albumose と稱し, その内水に溶解するものを Protalbumose, 水に溶解せざるものを Heteroalbumose と稱し, 第一次-Albumose の濾液に更に硫酸安門を加へたる時沈澱するものをその飽和の度によりて區別し $\frac{2}{3}$ 飽和にて沈澱するもの, 全飽和にし沈澱するもの, 之に少量の鹽酸を追加する時沈澱するものを順次に Deuteroalbumose, A, B 及び C と名付け, 硫酸安門の飽和にて沈澱せざるものを Pepton と稱したり。然れども硫酸安門にて容易に沈澱するものは沈澱し難きものよりも必しも複雑なる化合物なりと云ふべからず, 沈澱性はその中に存する Amino-酸の種類によりて異なり Tyrosin, Cystin,

Tryptophan を含むものはその分子小なるに拘らずよく沈澱することを得べく, これらを含まざるものは複雑なる化合物にても沈澱すること難し, 故にこの沈澱法によりて Albumose 及び Pepton を區分するは化學上價値少なし。

蛋白質例へば乾酪素又は Edestin を Trypsin にて水解する時 Amino-酸により分離するに難易あり Tyrosin は初2日の間に殆んど全く分離し, Cystin も亦よく分離するも Alanin, Leucin, Valin, Glutamin-酸及 Tryptophan は徐々に分離せらる。之に反し Phenylalanin, Prolin 及 Glykocoll は殆んど分離せらるることなく消化産物中より燐-Wolfram-酸にて沈澱せらるる複合物を形成し發煙鹽酸にて完全に水解せらるる時初めて遊離す。

第四節 Polypeptid 混合物の分離

Polypeptid 混合物より各種の Polypeptid を分離精製することは困難なる操作に屬す。蓋し此等各種の Polypeptid は互に類似したる性状を有し且つ好みて混合結晶を作るのみならず, 溶解性小なる Polypeptid も他の分解物の存在に於てよく溶存することあるが爲なり, 故に合成的に製出せられたる Polypeptid を其内に混じ再び之を分離せしめんとするも甚だ困難なること多し。

分離に際し先づ採るべき操作は沈澱劑によりて分割するにあり。即ち先づ稀薄溶液より燐-Wolfram-酸によりて沈澱せしめ, 又該 Polypeptid の構材に各々特殊なる沈澱劑 (Tryptophan 含有の Polypeptid には酸性反應に於て硫酸水銀, Histidin-含有物には昇汞, Glutamin-酸含有物に對しては硫酸銀等) を用ゐて析出

せしむ。尙有機溶媒を巧みに利用して分離を行ひ得ることあり例へば Methylalcohol 浸出液を数回の濃縮, Ethylalcohol 加沈澱等によりて分割し単一のものに達することあるが如し。不完全分解産物を分離するに Abderhalden¹ は分解物を中性反應に於て低壓の下に蒸發乾固せしめたる後 Soxhlet の装置にて醋酸-Ether, Aceton, Methylalcohol (又其外 Ethylalcohol, Butylalcohol, Chloroform 等)にて浸出し區分したり。醋酸-Ether には主として Diketopiperazin 及其他の失水物移行す。

Dipeptid 又は其 Ester を失水物に導きたる後分離することも亦有效なることあり。之には分解物を中性にて全く蒸發乾固し残渣を甚大なる注意の下に無水の HCl 瓦斯及 Methyl-若くは Ethylalcohol にて Ester-化せしめたる後真空蒸發により Alcohol を去り残渣を Ether にて浸出して尙存する Amino-酸-Ester を去り、残渣を Alcohol に溶解せしむる時は澄明なる溶液より暫時の後結晶出現すべし。煮沸若くは安門疎通により結晶の析出を促進せしむることを得。析出したる結晶は之を醋酸-Ether より再結晶するを良しとす。尤もかくして製出せられたる Diketopiperazin は之を構成する二種 Amino-酸よりなる二種の Dipeptid より生成されしものなるが故に之より直ちに何れの Dipeptid が原液中に存在せしかを斷言すること能はず。

第五節 Polypeptid の構造

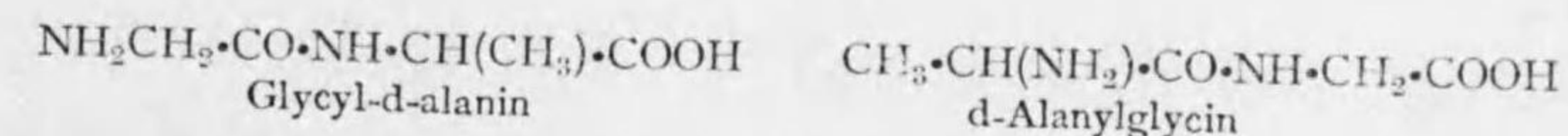
蛋白質の不完全水解により得らるる Pepton は諸種の Poly-

¹ Abderhalden: Z. f. Physiol. Chem. 128, 119 [1923]

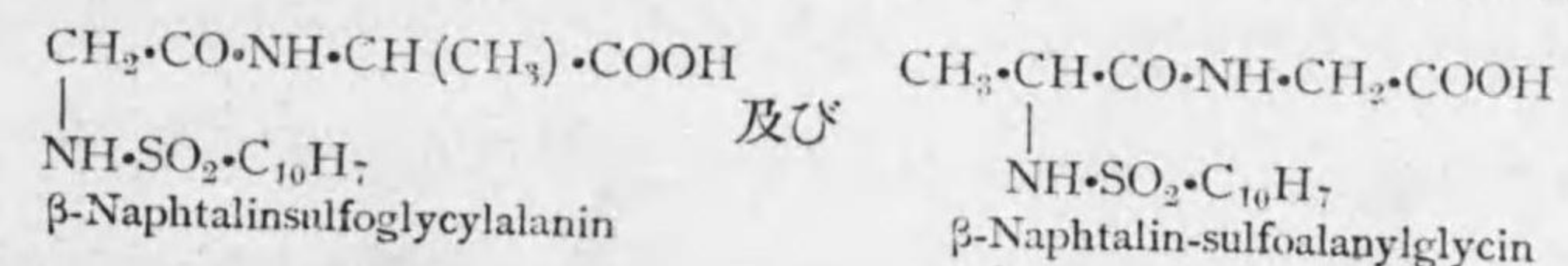
peptid の混合物なることは既に述べたる所なり而してこの Pepton 中より初めて分離精製せられたる Polypeptid は Glycocoll と Alanin とより構成せらるる Glycyl-d-Alanin $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ なる Dipeptid なりき。

このものは絹-Fibroin を三日間常温に於て 70% 硫酸を以て處理したる場合に發生す。

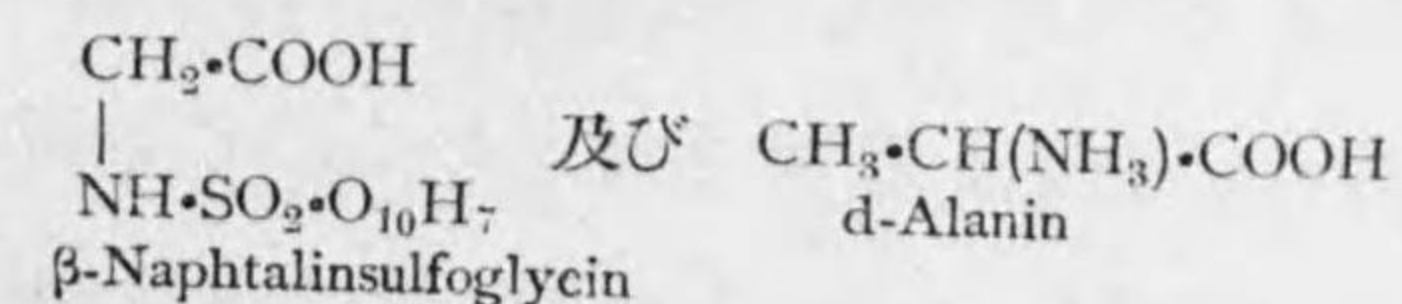
これを更に水解する時は Glycocoll と d-Alanin とに分離するを以てこれら二種の Amino-酸の結合物なることは論外の事實なりと雖も、かくの如き分解物を與ふる化合物には下の二様のものあるべく簡單なる分解法によりては未だ何れに屬するやを知ることが得ず。



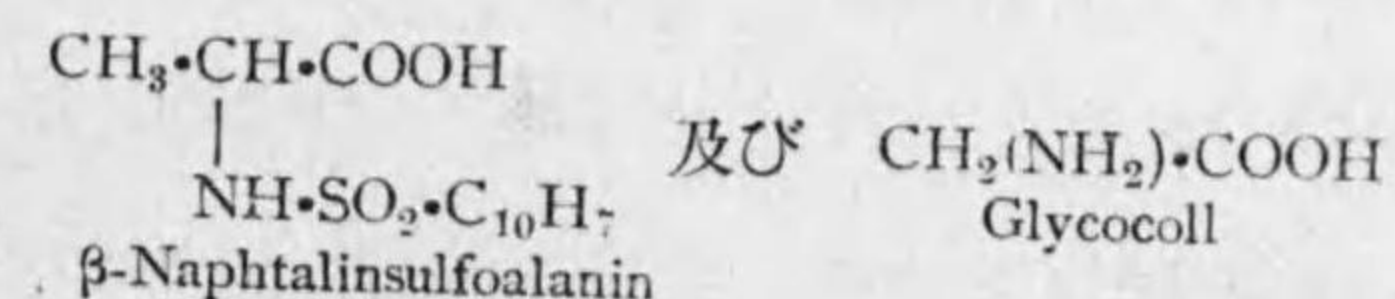
然りと雖も一般に Amino-酸の Amino-基は種々の酸鹽化物と結合する性あるを以て上記の Glycin, Alanin-化合物に β -Naphthalinsulfonide 作用せしむるときは此のものは Amino-基の處に結合し



を得べく、これを鹽酸にて水解するときには前者の場合には



を發生するに反し後者の場合には



を生ずるを以て容易にその何れなるかを判定することを得べし。

實に蛋白質水解物中より第一の Dipeptid として得られたるは前者なり。次で Abderhalden は同じく絹-Fibroin より Leucylalanin, Leucylvalin, Prolyglycin 等を検出することを得たり。(Z. Physiol. Chem. **128**, 119, 1923)

以上の如く Dipeptid に於ては其構造を定むること容易なるも Tripeptid に至りては其構造を決定すること既に勞多し。例へば Glycocoll, d-Alanin 及 l-Tyrosin より構成せらるる Tripeptid の構造を定めんとするに今日にては他に Polypeptid の構造を確知すべき良法なきを以て被檢物質を實驗的に製作せられたる構造既知の諸 Peptid と比較して其物理的乃至化學的性狀(熔融點, 光學的性狀, 誘導物, 銅鹽, Amino-窒素測定, Biuret-反應)に於て全然一致するものを得たる時始めて其構造を判定することを得るに過ぎず, 然るに此三種の Amino-酸を包有する Tripeptid には

Glycyl-d-alanyl-l-tyrosin

Glycyl-l-tyrosyl-d-alanin

d-Alanyl-glycyl-l-tyrosin

d-Alanyl-l-tyrosyl-glycin

l-Tyrosyl-glycyl-d-alanin

l-Tyrosyl-d-alanyl-glycin

の6種あり。此6種を人工的に製出して之を比較するを要す。尤も問題の異性體の数を一定度まで減少せしむることを得ることあり。即ち此等6種の Tripeptid に β -Naphthalinsulfochlorid を作用せしめたる後各構材に分解するに假りに β -Naphthalinsulfo-d-alanin と Glycin と l-Tyrosin とを發生したりとせば該 Tripeptid は上記6種の中 d-Alanin-屬を以て始まりたる d-Alanyl-glycyl-tyrosin か

d-Alanyl-l-tyrosyl-glycin の二者の中に限局することとなるが如し。更に若し Tripeptid を階段的に分解して Dipeptid を作ることを得ば異性體の数を尙減少するを得。例へば d-Alanyl-glycin を分離することを得たりとせば該 Tripeptid は d-Alanyl-glycyl-l-tyrosin に外ならざることとなるべし。

Polypeptid が Tetrapeptid なる時は異性體の数は24となり酸鹽化物の結合, 階段的分解法の如き手段を採るも構造確定には非常の勞力を要す, Polypeptid の構材の数が5なる時は異性體の数は120となり, 構材の数が6なる時は720の異性體を有すべく20の Amino-酸よりなる Polypeptid には20即243京2902兆81億7664萬個の立體的異性體あり。これによりて見るもこれを構成する Amino-酸の数が一定度を超過したる際には或 Polypeptid の構造をこれに相當する合成的 Polypeptid と比較して明かにすることの不可能なるを知るべし。故に種々の Polypeptid の混合物たる Pepton の化學的構造を悉く闡明にするは既に殆んど不可能の事業なり, 何ぞ況んや蛋白質の構造をや。今日に於ては一定蛋白質をこれを構成する Amino-酸より合成せんとするは徒勞の閑事に屬す。然れども種々の Amino-酸を合成せしめて蛋白質の凡ての性狀を具有する化合物を作成し, かくの如き模型を用ゐて蛋白質の性狀及びその變化を考究するの助となすことを得。

第三章 蛋白質の分析, 特徴及び構造

各種の蛋白質は分解せらるるに際し種々の Amino-酸を種々の量に於て發生するを以て, これら Amino-酸の含有量によりて各種蛋白質を一定度まで鑑別するを得べきなり. この目的に向つて Fischer¹ はその Ester-法を使用したり.

第一節 Fischer の Ester-法

これ蛋白質を完全に水解したる後ここに發生したる Amino-酸混合物を各 Amino-酸の Ester に導きたる後分割蒸餾により分離する法にして今乾酪素を例にとりて説明せん乾酪素を濃鹽酸を以て水解しこの混合物を冷却する際に發生する Glutamin-酸の鹽化物を濾過したる後濾液を減壓の下に蒸餾して濃縮し, Alcohol に攝取しこれに乾燥したる鹽酸瓦斯を飽和せしめて Ester に導く, 反應に際し發生したる水分を除去せんが爲め尙一回蒸發せしめ残渣を Alcohol に取り再び鹽酸にて飽和せしむべし. 茲に於てこの混合物を真空に於て蒸發せしめて汁巴状となしたる後これに水を加へて稀釋し凍氷劑を以て完全に冷却しつつ強苛性曹達を以て大部分中和せしめ, 更に濃厚なる炭酸加里を加へ先づ Ether にて振盪して Asparagin-酸及び Glutamin-酸の Ester を浸出せしむべし. 後更に 33% 苛性曹達及び炭酸加里を加へ, Ether にて浸出す. これら浸出液の全量を無水硫酸曹達

¹ Z. physiol. Chem., 1901. 33, 151.

を以て乾燥せしたる後低壓に於て蒸發し尋で分割蒸餾を行ふ各分割分を各別に或は水と共に煮沸するか, 又は 20% Baryt 水と共に水浴上に加熱して水解す. 尤も Ester-法にては凡ての Amino-酸を分離定量すること能はず Lysin, Arginin, Glukosamin, 其他 Tyrosin, Histidin, Oxyprolin Tryptophan 等は別の方法により分離するを要す.

Dakin¹ は最近蛋白質の硫酸水解産物より硫酸を Baryt にて除去したる後蒸縮して得たる混合物を熱-Butylalcohol を以て浸出し分離する方法を唱導せり. 此の時大部分の Amino-酸は Butylalcohol に溶解し冷却に際し Leucin, Alanin, Phenylalanin を析出す. Prolin は Alcohol 中に溶存す.

然れども以上の分析の結果は定量的ならずしてこれによりて測定し得る Amino-酸の量は概ね 70% を過ぐることを稀なり. 酸水解産物中に添加したる Amino-酸は Ester-法によりて悉く之を回収すること能はず Asparagin-酸は約 40%, Glycocoll は約 50% の損失を認む. Ester を鹽化物より遊離せしむるに Abderhalden は Natrium の Alcohol 溶液を以てし, Levene は Baryt を用ひ, Pribram は安門瓦斯を通じて收量を増加せしめんと試みたり.

以上述ぶる處にて明なるが如く Ester-法の結果により未だ完全に蛋白質を鑑別すること能はず. 蛋白質の組成に幾分の洞察を與ふるものは蛋白質内に於ける窒素の分布なり.

¹ Bioch. J. 1918. 12, 290

第二節 蛋白質内窒素の分布

蛋白質を構成する Monoamino-酸, Diamino-酸, 酸-Amid 等に属する窒素の量を知り, 且つ或特殊 Amino-酸窒素の分布を検する法にして Hausmann¹ によりて初めて考案せられ van Slyke² によりて完成せられたるものなり. 此法を行ふには約 2.5-3g の蛋白質を以て足る.

その法大略次の如し.

1. 蛋白質を酸を以て完全に分解せしむ, この時酸-Amid の分解によりて発生したる安門は真空蒸餾によりて抽出しこれを定量す.

2. 残渣を磷-Wolfram-酸にて処理し Diamino-酸即 Cystin, Arginin, Lysin 及び Histidin を沈澱せしむ. この沈澱の一部を以てその硫黄含有量を測定しこれより Cystin の量を知る.

Arginin はこれを滴と煮沸すればその窒素の半量を安門の形にて出だすにより上記磷-Wolfram-酸の沈澱の一部を苛性加里と煮沸する際発生する安門量を測定して Arginin-量を知ることを得.

次に同じく磷-Wolfram-酸沈澱中の全窒素量を測定し又沈澱中の Amino-窒素を測定し前者より後者を控除する時は非-Amino-窒素の量を得これ Arginin-窒素の $\frac{2}{3}$ 及び Histidin-窒素の $\frac{2}{3}$ に相当すこの値を D とすれば Histidin-窒素量は $\frac{3}{2}(D - \frac{2}{3} \text{Arginin-N})$ なり. 従つて

¹ Hausmann: Z. physiol. Chem. 27, 95, 1899

² van Slyke: J. Biol. Chem. 9 & 10, 1918

$$\text{Lysin-N} = \text{全N} - (\text{Arginin-N} + \text{Cystin-N} + \text{Histidin-N})$$

3. Diamino-酸沈澱を去りたる濾液に就て全窒素及び Amino-窒素を各別に測定しその差を求むる時は Prolin, Oxyprolin 及び Tryptophan-中の窒素量を得.

4. 鹽酸を以て蛋白質を水解するに際し少量の著色したる沈澱発生しその中に存する窒素を Melanin-窒素又は Humin-窒素と稱す, Gortner 及び Blish に従へばこのものは Tryptophan の一部より発生し若し分解の際糖質が十分に存在する時は Melanin-窒素量より Tryptophan 含有量を定量的に測定することを得と云ふ.

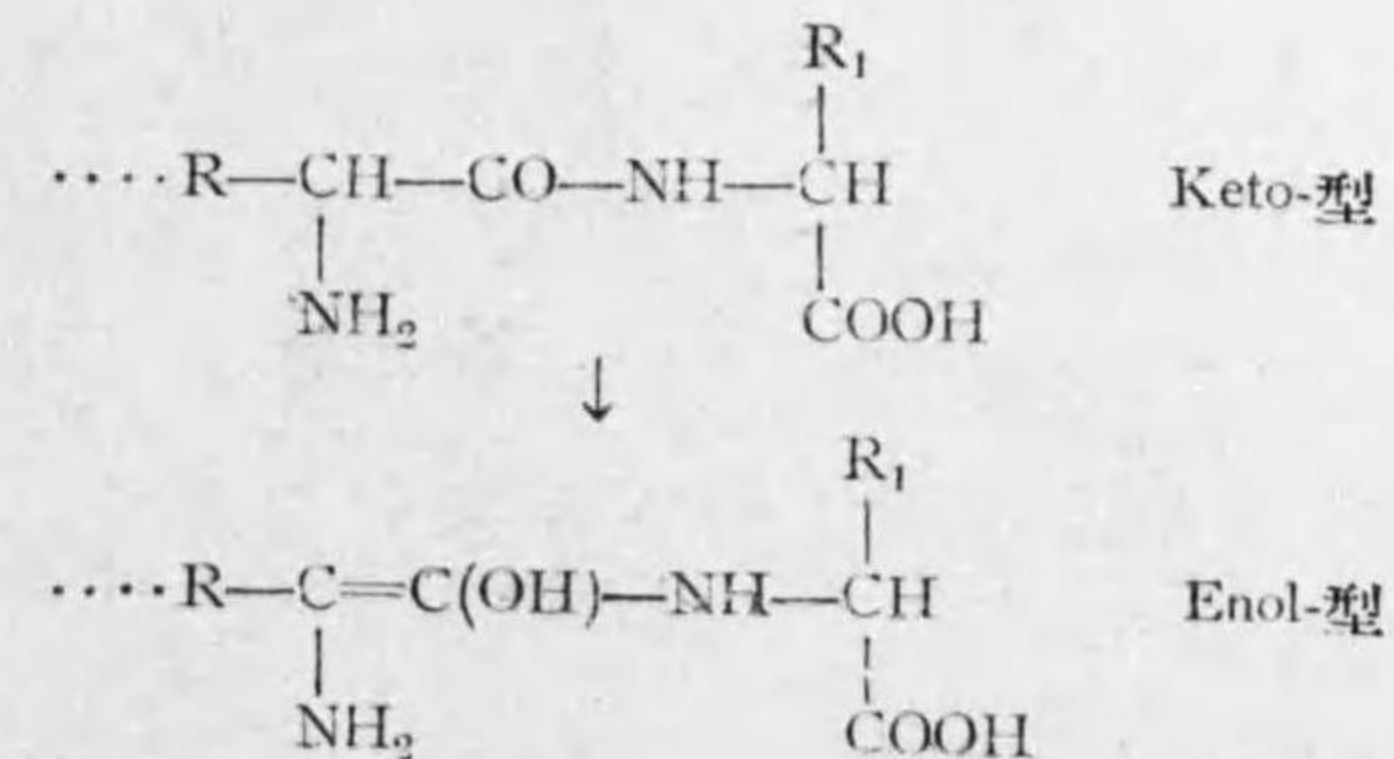
第三節 蛋白質内 Amino-酸結合状態

1. 蛋白質内に於て各種 Amino-酸が Polypeptid の状態



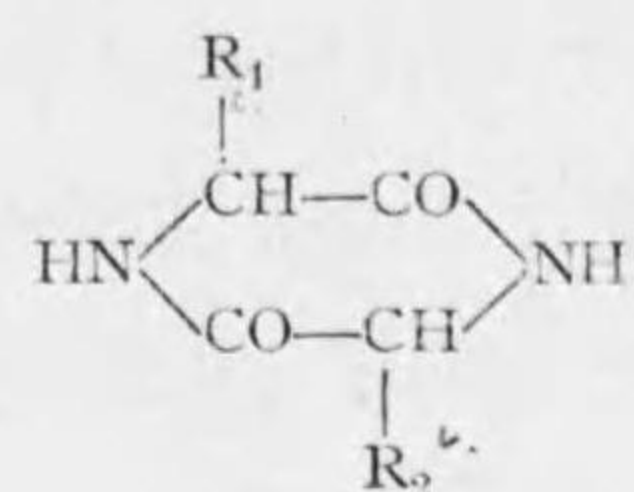
となり存在することは合成-Polypeptid 及び蛋白質間の類似性状より一般に認めらるる處なり.

蛋白質を 38° に於て久しく滴の作用を蒙らしむる時は Racemi-化を受け漸次其旋光度を減す之れ恐らく Keto-型の Peptid が Enol-型に變ずるが爲ならむ

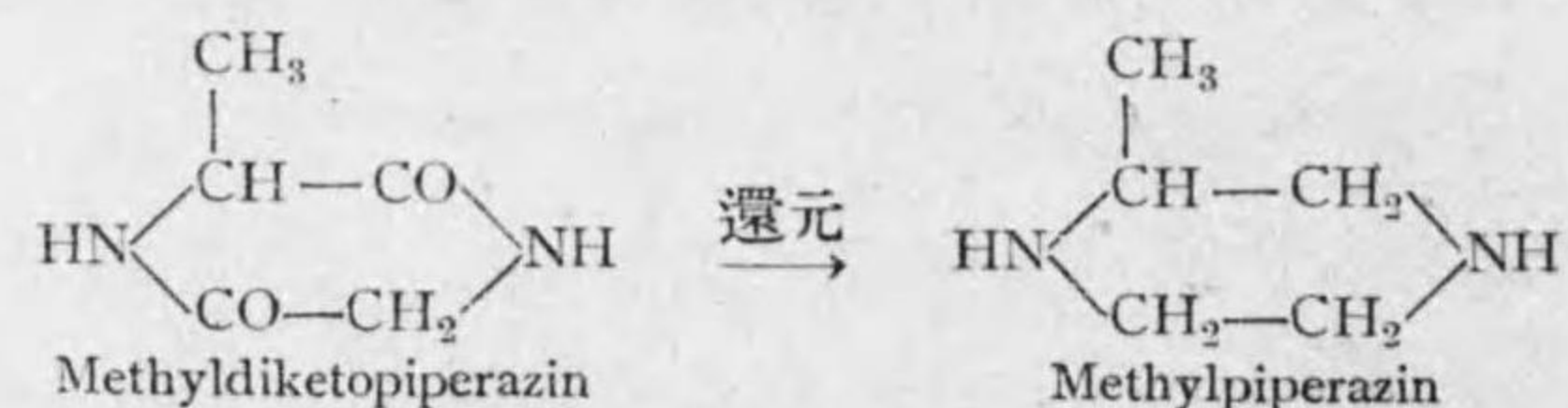


Trypsin を蛋白質に作用せしむる時鹼性度大に過ぐれば分解の完結度充分ならず故に Dakin 及 Dudley (J. biol. chem. 15, 263, 271, 1913) は鹼性度を出來得る限り小にするを奨めたり。之れ蓋し蛋白質が鹼性反應の爲めに Racemi-化を蒙むるによるが爲ならむ。

2. 然れども斯の如き Polypeptid-結合 以外に尙 Diketopiperazid



様の結合も亦存在するものの如く殊に硬蛋白質の如く幾種かの特殊 Amino-酸を含有する蛋白質に於て然るを見る。之れ絹 Fibroin の不完全分解の際 d-Alanyl-Glycin-失水物, Glycyl-tyrosin-失水物發生する事實及び絹-Fibroin の Röntgen-圖¹が d-Alanin と Glycin との失水物に於けると同一なる所見により近時唱導せられ居る一考慮なり。Alanylglyzin-失水物が蛋白質分子中に既存することは Dipeptid は還元により Piperazin を生ぜざるに反し絹-Pepton を還元する時 Methylpiperazin を得るにより明かなり。



3. 蛋白質中に Prolin, Oxyprolin, Serin 等が存する時には Diketopiperazin 以外の環状體を形成し得る可能性を有す。

¹ Brill: Liebig's Annalen 434 204 [1924]

第四章 蛋白質の性状

以上記述したる所により既に明かなるが如く蛋白質は種々の Amino-酸が多数結合して發生したる複雑なる化合物にして、その分子量甚だ大なる爲め膠質の性状を有し、従てこれを純粹なる状態に製出すること難し。且つ等しく蛋白質と稱するもその種類甚だ多く従てその性状にも多少の差異あるを免れず。故にこの章に於ては専ら一般蛋白質の通性に就て論じ、各蛋白質特殊の性状に關しては蛋白質分類の條下に於て説述すべし。

溶解度 蛋白質の溶解度は種類によりて著しく異なり、水に容易く溶解するものあり、全くこれに溶けざるものあり。或は一定の濃度を有する鹽溶液に限り溶解するものあり。又植物性の蛋白質には水に溶解せずして一定濃度の酒精に溶解するもの、及び鹼性反應に於て水に溶存するものあり。

凝固性 溶解したる蛋白質は殊に中性鹽類を溶存する時に當りて中性若くは弱酸性の反應に於てこれを煮沸すれば凝固す。一旦凝固したる蛋白質は再び水に溶解することなし。煮沸凝固の際蛋白質の組成は甚しき變化を蒙らざるが如し、唯二三の蛋白質はこの處置によりて硫化水素を分離することあり。

旋光性 凡ての蛋白質溶液は偏光面を左旋する性を有す。但し血色素及び核蛋白質の溶液は右旋性を有す。

膠質性 蛋白質はその分子量大なるため膠質性¹(膠質編參

¹ Kolloidale Eigenschaften

照)を有し透析すること極めて徐々なり又一定密度の濾紙(Ultra-濾紙)により濾紙上に捕捉することを得。

一般膠質性溶液に於けるが如くその溶液に電氣を通ずる時は蛋白質分子は一方の電極に推移す、而してその方向は溶液の反應によりて異なり、酸性反應に於ては蛋白質分子は陰極に集まり、鹼性反應に於ては陽極に向ふ、又透析により之より全く電解物を除去する時は蛋白質分子は電極に向つて轉位することなし。

帯電したる蛋白質微子はその水溶液より反對の電氣を帯ぶる種々の電解物又は他の膠質の作用によりて凝固せらる。上に述べたるが如く熱の爲めに凝固することも亦膠質の性状に基因す。

兩性反應¹ 蛋白質は酸の性状を有すると同時に又鹽基の性状を具ふ。

既に上述したる如く諸種の Amino-酸が Polypeptid-様に結合するに當りその Amino-基と炭素基とが $-CO\cdot NH-$ の状態に結合したる部分は鹽基性若くは酸性の性状を失ふも、Diamino-酸、二炭素酸の参加により遊離の Amino-基、遊離の炭素酸基を存する時はこれが爲め鹼若くは酸の性状を呈すべし。蛋白質は Monoamino-一炭素酸と同時に Diamino-一炭素酸、Monoamino-二炭素酸、Diamino-二炭素酸の如き許多くの Amino-酸を含蓄するを以て多數の遊離 Amino-基を有すると同時に又多數の遊離炭素酸基を有す。従て蛋白質は鹼の性状を有すると共に又酸の性状を呈し Amino-及び炭素酸二基の數略相等しき時は中性の反應

¹ Amphotere Reaktion

を呈すべく、何れかの一方過剰なる時は反應は該方に偏倚す。

結晶性 或種の蛋白質は結晶性に析出することあるも他の多くは未だ非晶性白色粉末として製出せらるるに過ぎず。

血清蛋白素、卵蛋白素、酸化-Hemoglobin 及び植物性球素等は容易に結晶せしむることを得るも動物性球素は未だ結晶性に析出せしむること能はず。

味嗅及び色 純粹なる蛋白質は全く無味無臭無色なり、乾燥したる蛋白質の小片を燃焼すれば恰かも毛髪を焼くが如き一種固有の臭氣を放つ。

無機成分 精製したる蛋白質と雖もこれを燃焼すれば常に少許の無機成分を残留す。蓋し無機鹽類も亦蛋白質の固有成分なるや將た單に不純物として挾雜するものなるやは未定なり。

第五章 色彩反應

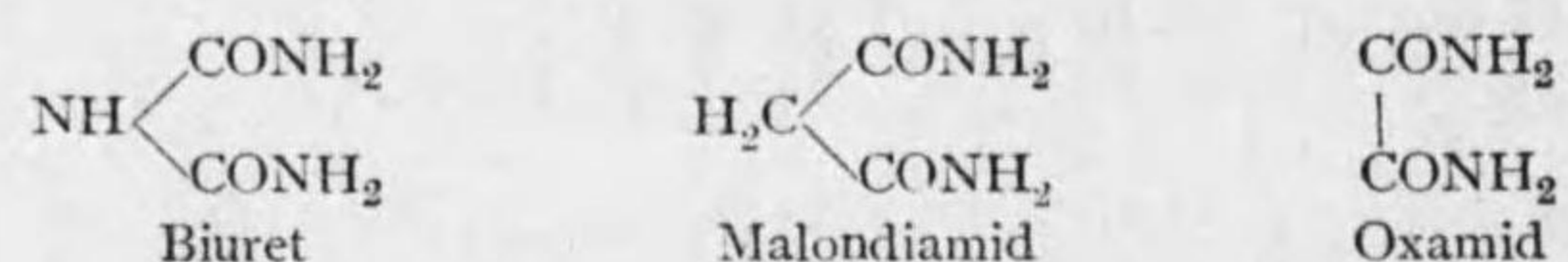
色彩反應は何れも蛋白質に特殊なるものに非ず。その或者は一般の Amino-酸に共通なる反應(Ninhydrinの反應)に屬し、他のものは3個乃至4個以上の Amino-酸より構成せらるる Polypeptid の通有する反應(Biuret-反應)に屬し、又爾他のものは蛋白質を構成する特殊 Amino-酸に屬する反應なり、故に最後の諸色彩反應は該-Amino-酸を含有する蛋白質に於ては明なるも、これを含まざる蛋白質には出現することなし。

1. Ninhydrin-反應 蛋白質の中性溶液に少許の Ninhydrin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(OH)_2$ Triketohydrinden-水化物)を加へ、暫時煮沸する時は青色を發生す。この反應は遊離したる一炭素酸基及び

遊離したる Amino-基を有する Amino-酸に共通なる試験にして従て Proteose, Pepton 及び Amino-酸にも明なり。但し Prolin, Oxyprolin 等の Imino-化合物はこの反應を呈せず。

2. Biuret-反應 蛋白質の溶液に先づ過剰の苛性加里又は苛性曹達を加へたる後稀薄なる硫酸銅液を滴下して振盪する時は追加したる銅液の量に應じて初め赤色を呈し次に赤紫色となり終に紫青色を呈す。この反應は Polypeptid-屬の存在によりて發生するものなり。

この反應は凡て2個の-CONH₂なる原子簇か或は間接に窒素又は炭素の媒介により或は直接に互に連續して化合物質に存する時に現はる、例へば



の如きも亦皆該反應を呈するが如し。然れども普通生化學的操作に際してはこれら化合物の發生すること殆んどこれなきを以てこの反應を存在する時は稍確實に蛋白質若くは Polypeptid たることを判定するを得べし。

3. Xanthoprotein-反應 蛋白質に強硝酸を加へて煮沸すれば黄色の沈澱を生ずるか若くは溶液を黄染す。後これに安門又は滴を加ふれば橙黄色に變ず。この反應は蛋白質中に含有せらるる Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan 等の芳香性 Amino-酸が Nitro-化を受けて起る現象にして、従つてこれらの Amino-酸を缺如する蛋白質はこの反應を呈せず。

4. Millon の反應 少しく亞硝酸を含みたる硝酸に水銀を溶解したるものを Millon の試薬と稱す。これを蛋白質溶液に加ふれば沈澱を發生す、而してこの沈澱は久しく放置せらるるか又

は煮沸せらるる時は赤染し、この際溶液も亦多少赤色を帶ぶ。凝固蛋白質も亦同一の反應を呈す。鹽化物、過酸化水素、Alcohol 等はこの反應を妨害するを以てこれらが存在する場合には多量の試薬を用ふるを要す。この反應は一水化 Benzol-核を有する Tyrosin に基因するものにして純膠及び諸種の Protamin の如く Tyrosin を含有せざる蛋白質はこの反應を呈することなし。(又石炭酸, Salicyl-酸等の一水化-Benzol-體も亦この反應を呈す)。

5. Hopkins-Cole の反應 蛋白質に少量の Glyoxyl-酸を加へ振盪しつつこれに強硝酸を追加すれば青紫色を呈す。これ Tryptophan の存在に基因する反應なり。

6. Voisenet の反應 蛋白質溶液に1滴の Formaldehyd 及少量の亞硝酸曹達を含有する濃鹽酸を添加する時は美なる紫色を呈す。之れも亦 Tryptophan の存在に基因する反應なり。

蛋白質に濃硝酸を作用せしめて硝酸化する時は Tyrosin に對する Millon の反應も、Tryptophan の反應も消失す。

7. 硫化鉛反應 蛋白質溶液に苛性曹達及び數滴の醋酸鉛液を加へて煮沸すれば黑色の硫化鉛を生ず。後これに過剰の鹽酸を加へ強酸性となす時は硫化水素を發生す。この反應は蛋白質内に含まるる Cystin が滴の爲めに分解せられて硫化滴となり、これが更に鉛と化合して硫化鉛に變化するに基因す。

8. Molisch の反應 蛋白質溶液に少量の α -Naphthol を加へ之に注意して濃硫酸を添加する時は紫色を發現す。此反應は蛋白質内に含有せらるる Amino-糖が強酸の爲めに分解せられて Furfurol となり之が α -Naphthol と化合して色彩を發生するに基因

す。

第六章 沈澱反應

蛋白質は諸種の状況によりその溶液より沈澱す。この沈澱反應による時は少量の蛋白質も良く之を検出することを得べし。

煮沸 中性反應の蛋白質溶液を煮沸しこれに少量の醋酸を加へて弱酸性となす時は蛋白質は稍完全に沈澱せらる。鹵性にては沈澱を生ずることなく、中性にては沈澱不完全なり。多くの蛋白質の等電點に近き弱酸性は多くの蛋白質の沈澱に最も適したる反應なり、酸度強きに失すれば一旦沈澱したる蛋白質の一部は再び溶解せらる。食鹽、燐酸鹽等の存在は煮沸凝固を容易ならしむ。

酒精 中性又は殊に蛋白質等電點に近き弱酸性にして且つ中性鹽を溶存する蛋白質溶液に酒精を加ふれば蛋白質を沈澱せしむるを得べし、然れども或種類の植物性蛋白質は酒精に溶解するものあり。

中性鹽 蛋白質はその溶液を硫酸安門を以て飽和するか、或は醋酸性反應に於て溶液に食鹽又は硫酸曹達を加ふれば析出す。この時に生ずる沈澱は可逆性を有し再び水に溶解すべし。

分散體¹ 蛋白質はその溶液を膠質性水酸化鐵、Kaolin、動物炭等と振盪せらるる時完全に沈澱す、而してこの沈澱は再び水に溶解せず。

¹ Dispersion

強度の鑛酸 鑛酸殊に濃硝酸の上に蛋白質溶液を重疊すればその觸接部に白色不透明なる環狀沈澱の發生するを見る。一般に過剰の鑛酸は一旦沈澱したる蛋白質を再び溶解せしむるものなり。然るに硝酸にはこの性なきを以て能く蛋白質の檢出に用ゐらるるを得べし。(Hellerの環狀試験)。

重金屬鹽 硫酸銅、鹽化鐵、醋酸亞鉛、昇汞、醋酸鉛等は蛋白質をその水溶液より沈澱せしめこの沈澱は金屬鹽過剰なる時は再び溶解す、これ恐らく陰性の蛋白質-Ionに陽性金屬-Ionが作用して溶解度小なる蛋白質金屬鹽を發生するが故なるべく從て溶液が弱鹵性にして蛋白質が陰-Ionとして存在する時この反應著明なり。金屬鹽過剰なる時は溶液の酸度増大し該蛋白質の等電點よりも大なることあるべく此時は蛋白質微子は陽性-Ionとなりて再び溶存するものならむ。

類鹵體試藥¹ 燐-Wolfram-酸、燐-Molybden-酸、沃化水銀加里、沃化蒼鉛加里(以上鑛酸性溶液より)並びに Ferrocyan-水素酸、鞣酸、Pikrin-酸、Sulfosalicyl-酸、Trichlor-醋酸等の類鹵體試藥は一般に蛋白質をその溶液より沈澱す、恐らく陽性の蛋白質-Ionに陰性の類鹵體-Ionが作用して沈澱を發生するものなるべし。故にこの反應には豫め溶液が酸性にして蛋白質が陽性の電荷を有することを要す。

1. Ferrocyan-水素酸 蛋白質溶液に Ferrocyan-加里液及び醋酸を加ふる時はその中に含まるる微量の蛋白質も悉く沈澱せらるるを以て極めて鋭敏なる檢出法として賞用せらる。

¹ Alkaloidreagenz

2. 燐-Wolfram-酸又は燐-Molybden-酸 豫め鹽酸を加へて酸性となしたる蛋白質溶液に該試薬を加ふる時に完全に沈澱す。

3. 沃化水銀加里又は沃化蒼鉛加里液 これらの試験によりても亦鹽酸性蛋白質溶液より蛋白質を確實に沈澱せしむるを得べし。

4. Trichlor-醋酸 酸性蛋白質溶液に Trichlor-醋酸を加ふる時は蛋白質の沈澱發生す。

5. 鞣酸 醋酸性の蛋白質液に鞣酸を加ふれば蛋白質は沈澱す然れども溶液が中性鹽を抱有せざるか又は遊離鑛酸を含有する時は沈澱の發生せざることあるを以てかかる場合には醋酸曹達を追加すべし。

6. Pikrin-酸 有機酸にて酸性となしたる蛋白質液に Pikrin-酸を加ふれば沈澱を生ず。

以上の外に尙鹽化白金水素酸、石炭酸、Sulfosalicyl-酸、核酸¹、牛膽酸²、Chondroitin-硫酸³、Protamin、Histon 等も亦良く蛋白質をその溶液より沈澱せしむ。

第七章 蛋白質の生成

蛋白質の構成成分たる Amino-酸は植物に於て無機の窒素化合物より合成せらる。此際合成に用ゐらるる窒素の形態は植物の種類により一様ならずと雖も葉緑素を有する植物にありては窒素は土壤中の水に溶存する硝酸鹽若くは安門鹽によりて供給

1 Nukleinsäure 2 Taurocholsäure 3 Chondroitinschwefelsäure

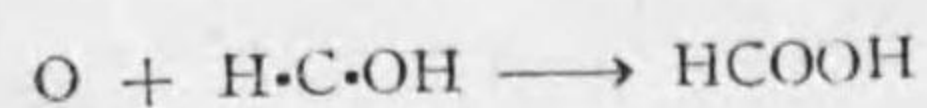
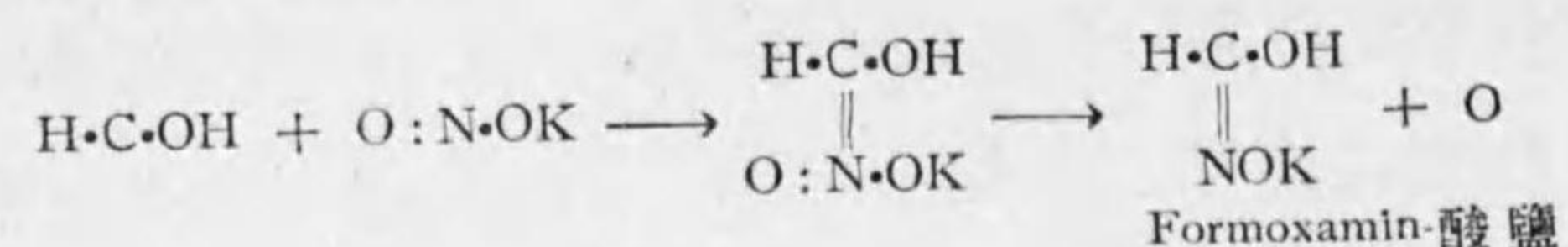
せらるるものの如し。其内或種の植物は硝酸鹽及び安門鹽何れによりても同様によく發育し、他のものは或は硝酸鹽に、或は安門鹽によりてよく生長するものあり。

甜菜の幼子を種々の有機及び無機養素を含有する培養液にて培養するに際し之を光線に曝らし置く時は培養液中 Kalium の存否に拘らず蛋白質の合成行はれ、培養液中の糖の添加を大にすれば蛋白質の生成も亦從て増進せらるるも、若し之を暗處に放置する時は發育阻害せられ、Kalium を含有せざるものには蛋白質の生成を認めず。暗處にて Kalium を含有する培養液が稍有效なるは Kalium の輻射能が Energi の源泉となる爲なりと考ふる人あり。

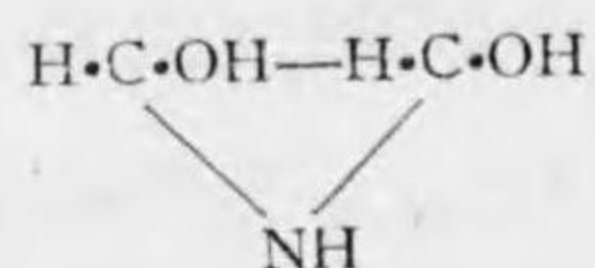
根部より吸収せらるる硝酸鹽は比較的無働性の物質にして化學反應に與かる機能少なきも葉の處にて光化學的反應により亞硝酸鹽に變じ、更に Alcohol 若くは糖の存在にて次亞硝酸鹽に還元せられて活性を發揮するに至るものならむ、Thiele¹ は硝酸加里を水銀燈の光線に曝らして酸素の分離と同時に亞硝酸の發生するを認め、Baudisch² は亞硝酸加里と Methylalcohol を散光若くは紫外線に曝らす時 Methylalcohol は Formaldehyd に酸化すると同時に亞硝酸鹽は次亞硝酸鹽に還元せられ、此等物質は直ちに互に作用して Formoxamin-酸加里鹽を發生せしむるを認めたり、此の如き硝酸鹽還元作用は暗處にては毫も之を認むること能はずといふ。

1 Thiele: Ber. deut. Chem. Gesells. 40, 4914 [1907] 2 Baudisch: Ber. deut. Chem. Gesells. 44, 1009 [1911], 49, 1176 [1916]; 51, 793 [1918]

Baly, Heilbron 及び Hudson¹ は硝酸加里又は亜硝酸加里の水溶液を紫外線に曝露せしめつつ之に炭酸瓦斯を通ずる際活性の Formaldehyd H·C·OH が発生することを認め此物は亜硝酸鹽に作用して Formoxamin-酸加里鹽を生ずるを確かめたり、此時一原子の酸素遊離し此物は Formaldehyd を蟻酸に酸化せしむ。

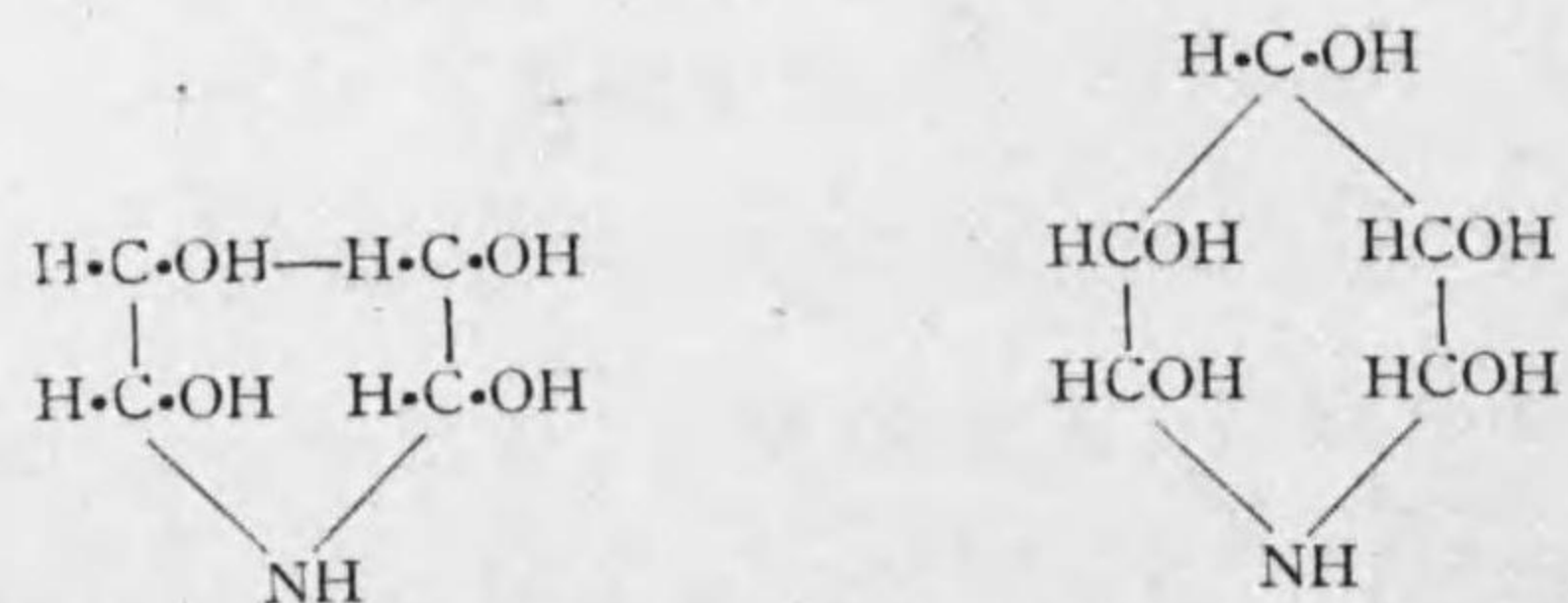


Formoxamin-酸加里は水解せられて遊離の Formoxamin-酸となり此物は容易く酸素を失ひて中間物質なる青化水素化物 $\begin{array}{c} \text{H}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$ となりたる後活性 Formaldehyd と結合すれば



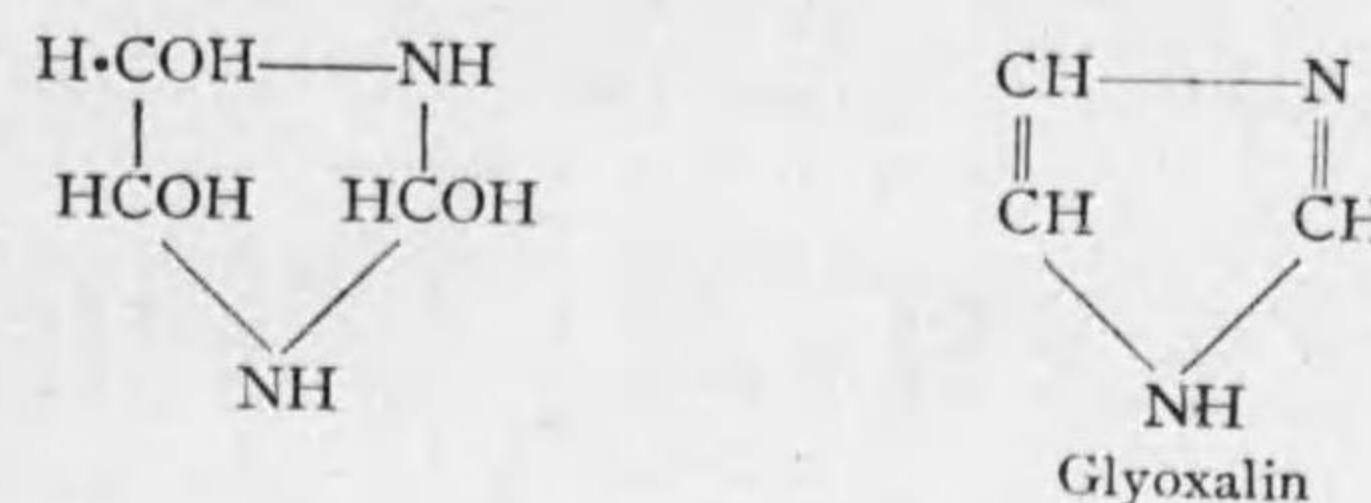
の如き化合物を発生し此物は分子内轉位によりて Glycocol CH₂NH₂·COOH に變ずることを得。

若し Formoxamin-酸が3-4分子の活性-Formaldehyd と結合し



を作りたる後酸素及び水を失ふ時は Pyrrol 又は Pyridin-化合物を得べく；二分子の Formoxamin-酸が一分子の Formaldehyd と結合したる後酸素及び水を失へば Glyoxalin を得べし。

¹ Baly, Heilbron 及び Hudson: J. Chem. Soc. 121, 1078 [1922]



實際 Formoxamin-酸及び Formaldehyd の水溶液に紫外線を用せしめたる時 Amino-酸ごとに Glyoxalin-簇を含有する Histidin の得らるるは以上の假説を實證するものといふべし。

以上の事實によりて考ふる時は葉の處にて発生したる Formaldehyd 及び亜硝酸鹽は互に作用して種々の Amino-酸, 蛋白質, Alkaloid 等を発生するは必然の結果として看ることを得べし, Baly, Heilbron 及び Hudson は植物内に於ける蛋白質生成の機序を下の如く想定せり。



暗處に於ても糖の供給充分にして且つ硝酸が亜硝酸に還元せらるるに要する Energi が何等かの形態にて賦與せらるる時 (Kalium の存在等?) は蛋白質の生成行はれ得るものならむ、然れども常態に於ては蛋白質生成に要する諸種の條件は葉に於て最もよく備はれるにより葉は蛋白質生成に對しても亦重要な役割を演

するものなるべし。

第四編 蛋白質分類

動物體並びに植物體に存在する蛋白質の種類は甚だ多しと雖もこれを大別して單純蛋白質及び複合蛋白質の二となすことを得べし。單純蛋白質とはこれを水解するに際し Amino-酸並びに微量の糖質簇を發生するに過ぎざるものを稱し、複合蛋白質とはこれを水解するに當り單純蛋白質の水解産物以外に尙他の化合物を分離するものを云ふ。複合蛋白質に於て蛋白質と結合する特有の原子簇を配合簇¹と稱す。單純蛋白質及び複合蛋白質をその化學的及び物理的性狀に従ひ更に左の如く夥多の種類に分類す。

單純蛋白質

1. Albumin (蛋白素)
2. Globulin (球素)
3. Prolamin
4. Glutelin
5. Histon *Hemoglobin*
6. Protamin
7. 硬蛋白質 (Skleroprotein)

複合蛋白質

1. 核蛋白質體 (Nukleoproteide)

¹ Prosthetische Gruppe

2. 糖蛋白質 (Glukoproteide)
3. 色素蛋白質 (Chromoproteide)
4. 燐蛋白質 (Phosphoproteide)

第一章 單純蛋白質

第一節 Albumin (蛋白質)

蛋白質は細胞及體液中に含有せらるる中性なる蛋白質にして水に溶解し、稀薄なる酸、鹼及び中性鹼鹽水溶液にも溶解す。純粹なる蛋白質の溶液は中性反應に於ては鹽類によりて容易に沈澱せらるることなく食鹽或は硫酸曹達を以て單純に飽和するも沈澱せず、これに微量の酸を添加するに及んで始めて析出す。硫酸安門にても鹽の濃度大ならざれば沈澱せず、その沈澱域は6.4—9なり(尤も酸性の溶液にありては沈澱域これよりも低減す)。

多くの場合に於て蛋白質と球素²とは同時に溶存す、然れども球素の沈澱域は遙かに蛋白質に於けるよりも低く溶液を硫酸安門にて半ば飽和し或は硫酸 Magnesium を以て飽和すれば既に完全に球素を析出し得るを以てこれを濾去し蛋白質より分離することを得べし。

蛋白質は凡ての色彩及び沈澱反應を呈す。その溶液は弱酸性反應に於てここに少量の鹽類が含有せらるる時煮沸により凝固す。

蛋白質は一般にこれを結晶せしむることを得。

1 Fällungsgrenze 2 Globulin

蛋白質を始めて結晶性に析出せしめたるは Hofmeister なり。その法先づ卵白に同量の硫酸安門飽和液を加へて沈澱したる球素を24時間後に濾去し、その濾液に硫酸安門を滴下し沈澱域に達し潤濁を生ずるに至らしめたる後、注意しつつ水を滴下して潤濁を全く消退せしめ、更に豫め硫酸安門にて飽和したる醋酸を加へて明かに潤濁を認むるに至り數時間放置するにあり、この時初めて生ずる沈澱は非晶性なるも時を経るに従ひ全然針狀晶に變ず。尙これを精製せんと欲せば沈澱を水に溶解し、硫酸安門の醋酸性液を加へて再結晶しこれを透析して鹽分を除去し Alcohol 及び Ether を以て處理し粉末となすを得べし。

蛋白質は Glycocoll を含有せず、これに反し稍多量の硫黄を含む(1.5—2.2%)。

蛋白質は Glycocoll を含有せざるに反し球素はこれを含む、これ兩者の主なる差異にして他には著明なる區別なし。

蛋白質に左の數種を區別することを得。

1. 血清-albumin

血清、淋巴、滲出液等に多量に存在し、病的には腎臟炎患者の尿中に出づ。Gürber は Hofmeister の法に従ひ硫酸性溶液より硫酸安門を以て血清-Albumin の結晶を得たり、該結晶は六角柱形にして一端に角錐を戴く、馬及び家兎の血清は結晶を得るに適す。

組成は Hofmeister 及び Kurajef によれば $C_{450}H_{720}N_{116}S_6O_{140}$ なり、その凝固點は鹽の含量によりて著しく相違し、鹽類を含有すること少なき溶液は約 50° にて凝固するも、鹽量の増加に伴ひ凝固點漸次上昇し血清中には通常 $70-80^{\circ}$ の間にあり又全く鹽類を含まざる溶液を煮沸するも凝固せず。偏光面を左旋す、比旋は $[\alpha]_D = -61^{\circ}$ なり。Ether 及び 50% 以下の Alcohol には沈澱

せず Chitosamin を含むこと少なし。Trypsin にて消化せらるること難く且その存在は他の蛋白質の消化をも妨害す、然れども酸若くは熱等の作用を受けて變性したる血清-Albumin には此性状を缺く。血清-Albumin は單一ならずしてその内に數種あるが如し。

2. 卵-albumin

卵白中に存する蛋白質の主成分にして Hofmeister により初めて結晶性に製出せられたる蛋白素なり。硫酸安門に對する沈澱域は 6.2—6.8 なり、卵蛋白素溶液は 64° に於て凝固し、左旋性を有す、比旋は 30.7° なり、40% の Alcohol にて沈澱す。Chitosamin を含むこと血清蛋白素よりも遙かに大なり (10% 以上に及ぶ)。硫黄は概して Cystin の姿に於て含有せらるれども一部は硫化-Ethyl の状態に存するものありと云ふ。

卵蛋白素と血清蛋白素と異なる點を擧れば 1. Chitosamin を含有すること大に 2. 左旋度に遙に小に、3. Alcohol にて變性すること早く、4. 血清蛋白素は之を血管内に注射するも何等の作用を呈することなきに反し卵蛋白素を注射する時は直ちに尿中に排除せらるべく、5. Trypsin に對する抵抗は血清蛋白素に於けるが如く甚しからず、6. 既に 3.6% HCl にて沈澱を發生し此ものは更に濃度強き酸に於ても溶解せず、7. 血清-Albumin よりも酸により容易に分解せらる。

3. Conalbumin

卵白中に存する非晶性の蛋白質にして凝固點は 50—60° の間にあり、 $[\alpha]_D = -36 \text{---} -39^\circ$

4. 乳-Albumin

乳汁蛋白質の一小部分を占むるに過ぎず。

Wichmann は Gürber の法に従ひこれを結晶せしむるを得たり。鹽類を含まざる溶液は 72° にて凝固す (鹽類の含量大なるものは

84°), 偏光面を左旋しその比旋は血清蛋白素に比し遙かに少なく -37° に過ぎず酒精は 80—85% 以上ならざればこれを沈澱せず。Tryptophan に富み其含量約 3% に及ぶ。

5. 植物性-Albumin

植物性-Albumin は動物性-Albumin と異なり、容易く鹽類により析出す。

大麥、裸麥、小麥中の Leucosin, 蓖麻子豆中の Ricin, 豌豆中の Legumelin 等これに屬す。

1. **Leucosin** 上記穀粒中に約 0.4% の割に含有せらるる蛋白素にして 52° に於て凝固し、食鹽又は硫酸-Magnesium の飽和によりて沈澱す。

2. **Ricin** 硫酸-Magnesium の飽和により沈澱し、60—70° の加熱によりて凝固す。

3. **Legumelin** 食鹽若くは硫酸-Magnesium の飽和によりては沈澱せず、これに醋酸若くは鹽酸を添加する時始めて沈澱す。凝固溫度は 55—60° なり。

第二節 Globulin (球素)

球素は酸の性状を有する凝固性蛋白質にして水及び稀薄なる酸に溶解せず、稀薄なる鹼及び中性鹽に溶解す。その溶液に多量の水を添加するか若くは酸を加ふるときは沈澱す、單に炭酸瓦斯を溶液に通じたるのみにても多少沈澱す。酸を添加し又は透析法にて鹽類を除去したる時生じたる沈澱は析出の直後に於ては尙溶解性を保持するも、少しく時を經過すれば鹽類溶

液に不溶解性となる、之を一般に Globan と稱す。純粹なる球素は青色-Lackmus を赤變するも Phenolphthalein 及び Methylorange には明かに反應せず。

球素は硫酸-Magnesium の飽和により全然沈澱し、硫酸安門にて半ば飽和せしむる時も亦全く析出す。球素は沈澱し難き蛋白質と沈澱し易き纖維素原及び乾酪素の中間に位する蛋白質なり。

球素は蛋白質の如くに凡ての色彩反應及び沈澱反應を呈す。

動物性球素は未だ結晶性に析出せられ得ず、但し植物涯には既に數種の結晶球素あり。

1. 血清-Globulin

血清及び淋巴中に含まる。病的には腎臟炎患者の尿、肋膜炎又は腹膜炎患者の滲出液中に現はる。

血清球素は未だ結晶の状態に析出せしむることを得ず。その溶液は左旋性を有しその比旋は $[\alpha]_D = -47.8^\circ$ なり。凝固温度は鹽の含量によりて左右せらるることなく約 $74-75^\circ$ なり。水解物中には比較的少量の Glycocoll を有す、蛋白酵素に對する抵抗力は蛋白質よりも強し。球素は $8-9\%$ の沃度を結合する性を有す。

血清球素には水にとけ難く且つ硫酸安門に沈澱し易きものと、之に異なり水によくとけ且つ硫酸安門にて沈澱し難きものとを區別することを得べし。前者を眞性球素 (Euglobulin) と稱し水にて透析する時容易く沈澱し又硫酸安門に對し $2.9-3.2$ の沈澱域を有し醋酸加里の半飽和によりて沈澱す。後者は之を偽性球

素 (Pseudoglobulin) と稱し透析に際し沈澱せず又硫酸安門に對し $3.4-4.8$ の沈澱域を有す。眞性-Globulin は磷を含有し、偽性-Globulin は之を含まず。

2. 細胞球素 Zellglobulin

種々の臓器、神経系又は血球中より檢出せられし球素に附せし名稱なり。然れども細胞球素と稱せらるるものの中に凡ての點に於て血清球素に一致するものあり、故にこれら細胞球素は組織より血液若くは淋巴を充分に除去せざりし爲めに尙挾雜したる血清球素にあらざるなきやの疑あり。

細胞球素の中稍完全に研究せられたるものは獨り Thyreoglobulin あるのみ。このものは甲狀腺浸出液を硫酸安門にて半ば飽和したる時得られ自然に沃度を含有する唯一の蛋白質にして沃度の含量は幼年のものにありては少なし、成人にありては凡 $0.4-0.8\%$ を含む、その凝固點は約 65° なりと云ふ。後章に述ぶるが如く甲狀腺は代謝作用に甚大の影響を有しこれを除去すれば著しき代謝障礙を惹起するものなるがこの作用は主として甲狀球素に由來するものなりと云ふ。

3. 纖維素原及び纖維素 Fibrinogen und Fibrin

纖維素原は血漿及び淋巴中にある特殊の球素なり。血清には存在せず。

纖維素原は水に溶解せず稀薄なる中性鹽液に溶解す。甚だ稀薄なる滴にも亦溶解しその溶液に炭酸を通ずれば再び沈澱す。球素中最も容易く鹽類によりて沈澱せらるる蛋白質にしてその溶液に同容の飽和食鹽水を加ふるときは既にその大部分を沈澱

せしむるを得べし(これに反し血清球素は食鹽の半飽和によりて毫も沈澱せらるることなし)。硫酸安門に對する沈澱域も甚だ小にして1.7—2.8に過ぎず。析出したる纖維素原は弾力性を帯び久しく沈澱の状態に放置せらるればその溶解性を失ふ。

纖維素原の食鹽(5—10%)溶液の凝固温度は52°にして弱滴性溶液又は鹽類に乏しき中性溶液の凝固温度は56°なり、血漿を56°に熱する時にも亦纖維素原の凝固を見る。左旋性を有しその比旋、馬の血液より得たるものは $[\alpha]_D = -52.5^\circ$ 、牛の血液より得たるものは $[\alpha]_D = -36.8^\circ$ なり。血清より製出したる纖維素原はよく Katalase を沈着す。

纖維素原は纖維酵素の作用により纖維素に變化す。纖維素は水及び鹽溶液に溶解せず稀薄なる酸及び稀薄なる滴に遇ひて膨脹し漸次酸蛋白若くは滴蛋白を化生して溶解す、纖維素は溶液中より好んで蛋白酵素を吸着す、故に血液より析出したるものは自家消化を蒙り易し。

4. 筋蛋白質

筋蛋白質は筋漿中に含有せらるる特殊の蛋白質にして v. Fürth の研究によれば Myosin 及び Myogen の二種に區別するを得。前者は筋漿内蛋白質の約20%を占め、後者は約80%に上る。兩者共に自然に凝固するの性を有す。

1. Myosin (Muskulin)

Myosin の硫酸安門に對する沈澱域は2.2—3.6なり、容易に凝固する性を有し、その熱に對する凝固點は47°に過ぎず。

Myosin は一種の球素にして中性鹽溶液に溶解しその溶液を

水にて稀薄するか硫酸安門にて半ば飽和するか、又は溶液に酸を加ふれば沈澱す、然れども他の球素と異り酸を少しく過剰に加ふれば再び溶解す。自然に凝固する性を有し Myosinfibrin に變ず、このものは再び中性鹽類の溶液に溶解することなし。

其等電點は5.1—5.2なりと云ふ(Weber¹)

2. Myogen

Myogen は普通の球素と異なり水に溶解し、鹽類の溶液を透析するも沈澱せず。又硫酸安門の半飽和によりても沈澱することなく、一見その性状蛋白素に似たり、酸を加ふれば沈澱するも酸の量少しく過剰なれば再び溶解す、これ恐らく酸蛋白に變化する爲ならむ。

Myogen は3.6—5.2の沈澱域を有す。溶液の凝固温度は56°なり等電點はpH 6.1なり(Weber²)、自然にも亦凝固して不溶解性の Myogenfibrin に變ず、その中間に於て溶解性 Myogenfibrin と稱し30—40°の凝固點を有する蛋白質を化生す。このものは蛙筋漿に多量に含有せらる。温血動物の筋漿には其量少なし。

5. 結晶素 Kristallin

眼球水晶體の外層に α -結晶素なる一種の球素あり、水晶體の内層には β -結晶素あり、これらの分量は何れも僅少なり。 α -結晶素は大體に於て血清球素に類似す。然れども食鹽にて沈澱せず硫酸安門に對する沈澱域遙かに高く、又溶液を水にて稀釋するも沈澱せず、これらは一般球素と異なる點なり。且つ硫化鉛の反應を呈せず。比旋は $[\alpha]_D = 47^\circ$ にして凝固温度は72°なり。

1 Weber: Bioch. Z. 158, 473, 1925. 2. Weber: Bioch. Z. 158, 443, 1925.

β -結晶素は普通の球素にして $[\alpha]_D = -43.3^\circ$ の比旋を有し凝固温度は 63° なり。

6. 卵球素 Ovoglobulin

卵白の中に存するも少量に過ぎず(卵白蛋白質の約 6.7% を占む)。Chitosamin の姿にて多量の糖質を含むも卵類粘體の挾雜に因るものならむと云ふ。

一般球素の性状を有し凝固温度は 75° 、血清球素よりも尙容易く水及び透析によりて不溶解性に變ず。

7. 乳球素 Lactoglobulin

極めて少量に乳汁中に含有せらる、その量乳汁の 1 l 中に僅かに數 mg に過ぎず、沈澱域及び凝固點 (72°) は極めて血清球素に類似す。

8. Bence-Jones の蛋白質

骨軟化症及び肉腫患者の尿中に罕れに排泄せらるる蛋白質なり。

この蛋白質の特殊なる症状として一般に記載さるる處によれば尿を加熱して $50-58^\circ$ に至らしむれば凝固し、尙加熱すれば溶解し、これを冷却すれば再び沈澱す。この性状は Proteose に酷似するにより一時は Proteose の一種なりと誤認せられたりしも、實際は凝固性蛋白質なること判明せり。蓋し尿中に於て加熱により再び溶解するは鹽類の存在に於て加熱せらるる時雙性-Ion の電離増大するが爲めにして、精製したるものは普通の凝固性を有す。又これを Pepsin にて消化すれば Heteroalbumose 以外の普通の Proteose 及び Pepton を生ず、故に Bence-Jones の蛋白質は

一種の凝固性蛋白質に外ならざるべし。

この尿蛋白質は純水には甚だ溶解難く、稀薄なる酸及び鹼に容易に溶解す、硫酸安門に對する沈澱域は 4—6 にして硫酸-Magnesium には沈澱せず食鹽にて飽和すれば中性並びに酸性に於て沈澱す。Alcohol もこれを沈澱せしむ。

溶液に硫酸安門を 10% の割に加へたる後、硫酸にて酸性となす時は結晶として沈澱せらる、これによりて見れば或は蛋白質に屬するものなるや測るべからずと云ふ。

Glycocol 含まず蛋白酵素によりて消化せらるること甚だ容易なり。

9. 植物性-Globulin

動物性-Globulin と異なり鹽析せらるること難く又加熱により凝固せざるもの多し。

A. 穀類の Globulin 小麥、裸麥及び大麥中に含有せらるる Globulin は穀粒の約 0.6% を占む、5—10% の食鹽水に容易く溶解す。窒素含有量大にして 18.4% に達す。

B. 荳類の Globulin 荳類には Legumin (豌豆), Phaseolin (隱元), Glycinin (大豆), Vignin (サ、ゲ) 等の Globulin あり、何れも食鹽水に溶解し、食鹽又は硫酸-Magnesium の飽和によりては沈澱せざるも硫酸安門によりて析出す。左旋性を有す。

C. 含油種子の Globulin 含油種子中に含有せらるる Edestin (大麻), Excelsin (Brasil 産胡桃 *Bertholletia excelsa*), Corylin (榛實), Juglansin (胡桃) 及び Amandin (扁桃) 等は一般に Arginin に富むを以て窒素の含有量大なり。Edestin は除油大麻種子の約

13%の収量あり。良く結晶す。水には溶解せざるも稀薄なる鹽類、食鹽溶液に溶解す。酸の作用により速かに不溶性の Edestan に變ず。鹽基性性状を呈すること大なる蛋白質なり。

第三節 Prolamin

植物の種子及び穀類中には蛋白素、球素、燐蛋白體に屬する蛋白質以外に尙特殊の性状を有する一種の蛋白質ありこれを Prolamin と稱す。このものは水、無水酒精、その他中性鹽類の溶液等に溶解することなく、稀酒精殊に 70—80%の酒精に良く溶解す。稀酸に溶け、稀鹼に尙よく溶解す、これを水解する時は Prolin, 安門, Glutamin-酸等を多量に發生す。分子中に Diamino-酸を含有すること少なし。Gliadin, Hordein, Zein 等これに屬す。

Gliadin 小麥及びライ麥の中に含まるる Prolamin なり。多量の Prolin, 安門, Glutamin-酸を有す。Glutamin-酸は 41%に達することあり。これに反し Lysin, Glycocoll を含有することなく又 Arginin に乏し。

Gliadin は Glutelin に屬する蛋白質なる Glutenin と共に黏素¹として小麥粉の大部分を占む、小麥粉の水と捏和せらるる時粘液性を有し又麵麩製造の際膨脹するは蓋し黏素の存在によるなり。

Gliadin は鹽溶液及び純水に溶解せず、然れども微量の酸若くは鹼が存在する時はこれと鹽を作りて溶解す。酸と結合して生

¹ Gluten

じたる鹽は中性鹽類を加ふれば析出し、鹼と結合して生じたる鹽は炭酸鹽にて沈澱す。Gliadin は純酒精に溶解せざれども稀薄なる酒精に溶け殊に 70%附近の濃度の酒精に最も良く溶解す。酒精溶液は加熱によりて變化を受くることなしと雖も水に浮遊せしものはその溶解性を失ふ。

Hordein 大麥の中に含まるる酒精溶解性蛋白質にしてその性状全く Gliadin に似たり。分解物中に Tryptophan を有す。

Zein 玉蜀黍中に存する酒精溶解性蛋白質にして 96%の酒精にも尙よく溶解す。Gliadin の如く Glutamin-酸を含むこと多く、Lysin 及び Glycocoll を缺く、然れども Zein はその他 Tryptophan をも缺如す。玉蜀黍は Zein を含有すること多きも Glutenin を含むこと少なきにより黏素を生ずることなく従て麵包の製造に適せず。

第四節 Glutelin

穀類の種子中に含有せらるる蛋白質にして水、中性鹽溶液、Alcohol 等凡て中性の溶媒に溶解せざるも稀薄なる酸若くは鹼に容易く溶解す。水解物中に多量の Glutamin-酸を有す。

小麥の中に存する Glutenin は Glutelin の一種にして Gliadin と共に黏素の成分たり。水と共にこれを煮沸する時は凝固し、稀薄なる酸若くは鹼に溶解せざるに至る。

米粒中に存する Oryzenin も亦一種の Glutelin にして白米蛋白質の大部分を占む。