

始



生化學提要

I

柿内三郎著



47  
574





生化學提要

1929

柿内三郎著





574  
47-602

### 第三版序

茲に本書の第三版を發兌するに當り  
書中全般に亙り新を採ると同時に舊を  
棄て紙數の増加を避くるに努めたりと  
雖も輓近に於ける斯學の發達は遂に猶  
百數十頁を増加するの止むなきに至れ  
り。固より之れ劇務の餘業にして事の  
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  
とす。

柿内三郎識

昭和四年五月於東京



## 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、即ち重量を表はすには 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, cc, cm.,<sup>3</sup> mm<sup>3</sup> 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贊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。

初字の劃數に從て排列す

## 【3】

土鹼 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  
内漿 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  
加壓蒸熱器 Autoklave

## 【6】

共極 Synapsis  
自家分解 Autolyse  
多旋性 Mehrdrehung

出動 Mobilisation  
同班の homolog  
同相性 Homogenität  
色素蛋白體 Chromoproteide  
行作物質代謝 Arbeitstoffwechsel  
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

岐化 Differentierung

## 【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 Erhaltungsstoff-



	wechsel	散熱反應	exotherme Reaktion
保護膠質	Schützkolloid	腎間體	Interrenalkörper
副-	Meta-	腎上體	Suprarenalkörper
迴轉沈澱器	Zentrifüge	晶質性溶液	Kristalloide Lösung
持滿性	Potentiell	菊糖	Mannose
持閾質	Threshold substance	菊糖酸	Mannonsäure
協合	Association	植物纖維素	Zellulose
<b>【10】</b>		陽電極	Anode
配合簇	Prosthetische Gruppe	順程	Prozess
能機	Moment	<b>【13】</b>	
准-	Para-	腸活素	Enterokinase
核素	Nuklein	解糖酵素	Glykolytisches Ferment
核蛋白體	Nukleoproteide	解縮	Depolymerization
浮游體	Suspensoid	塊球	Thrombozyten
海綿素	Spongin	塊酵素	Thrombin
疎孔性	porös	塊活素	Thrombokinese
<b>【11】</b>		勢力代謝	Energiewechsel
高張	hypertonisch	蓄積質代謝	Depotstoffwechsel
過養	Überernährung	聚合體	Aggregat
蛇毒	Kobragift	<b>【14】</b>	
粘素	Muzin	滲	Alkali
粘液酸	Schleimsäure	滲性	alkalisch
基質	Substrat	滲性症	Alkalose
異環性體	heterozyklische Verbindung	輕稠	dünflüssig
陰電極	Kathode	寡旋性	Minderdrehung
動的	dynamisch	複合體	Polymerid
脫落現象	Ausfallserscheinung	酵素原	Zymogen
組粹	Gerüstwerk	酸性症	Acidose
敏化	Sensibilisierung	酸化原	Oxygenase
<b>【12】</b>		滲透壓	Osmotischer Druck
等張	Isotonisch	蝮毒	Skorpionsgift
等力量	Isodynamische Grösse	慣毒性	Giftgewöhnung
補體誘致	Komplementablenkung	構材	Baustein
		隨伴質	Begleitstoffe

滴管	Buret	膨化	Quellung
<b>【15】</b>		膨化能	Quellbarkeit
賦活體	Aktivator	避腸的	Parenteral
膠質	Kolloide	雙性-Ion	Zwitterion
膠化	Gelatinierung	<b>【17】</b>	
膠化體	Gallert	黏素	Gluten—Kleberstoff
膠原	Kollagen	縮合生產物	Kondensationsprodukt
糊精	Dextrin	磷脂質	Phospholipin, Phosphatide
彈力素	Elastin	磷蛋白體	Phosphoproteid
誘出	Elution	虧恒性	Labilität
醋解	Acetolyse	<b>【18—23】</b>	
調材	Präparat	覺醒素	Hormon
調節作用	Koordination	礎質	Stroma
漿質剝離	Plasmolyse	轉化糖	Invertzucker
衝擊症	Shock	類脂體	Lipoid
<b>【16】</b>		類粘體	Mukoid
機序	Mechanismus	類滲體	Alkaloid
輸血法	Durchblutungs- methode	類澱粉體	Amyloid
糖刺傷	Zuckerstich	彌散	Diffusion
糖原	Glykogen	觸媒體	Katalysator
糖蛋白體	Glykoproteide	纖維素原	Fibringen
糖酸	Zuckersäure		



# 生化學提要目次

## 緒 論

### 第一編 糖 類

第一章 糖質の定義及其の 種類……………3	第六章 四糖類……………44
第二章 一糖類……………4	第七章 多糖類……………45
第一節 一糖類の一般性狀……………5	第一節 澱粉類……………45
第二節 一糖類の化學的合成……………24	第二節 Gom 類……………54
第三章 一糖類各論……………27	第三節 植物纖維類……………46
第一節 六炭糖類……………27	第八章 糖の誘導體……………60
第二節 五炭糖類……………31	第九章 植物體內に於ける 糖質の合成……………65
第三節 Methylpentose……………34	第一節 原料……………66
第四章 二糖類……………36	第二節 溫度……………68
第一節 非還元性二糖類……………37	第三節 照明……………68
第二節 還元性二糖類……………39	第四節 内因……………70
第五章 三糖類……………42	第五節 糖合成の假説……………71

### 第二編 脂 類

第一章 單純脂質……………75	第四節 Sterinester……………100
第一節 單純脂質を構成する脂酸 ……………75	第五節 蠟……………100
第二節 單純脂質を構成する Alcohol……………79	第二章 複合脂質……………103
第三節 脂肪……………86	第一節 磷脂質……………103
	第二節 糖脂質……………110

### 第三編 蛋白質總説



第一章 Amino-酸.....114	及び構造.....149
第一節 Amino-酸の通性.....117	第一節 Fischer の Ester-法..149
第二節 Amino-酸各論.....122	第二節 蛋白質内窒素の分布...151
第二章 Polypeptid.....135	第三節 蛋白質内 Amino-酸結 合状態.....152
第一節 Amino-酸の結合.....135	第三章 蛋白質の性状.....156
第二節 Polypeptidの性状.....140	第四章 色彩反応.....158
第三節 Proteose 及 Pepton...142	第五章 沈澱反応.....161
第四節 Polypeptid の分離...145	第六章 蛋白質の生成.....163
第五節 Polypeptid の構造...146	
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.....187
第一節 Albumin.....170	第二章 複合蛋白質.....191
第二節 Globulin.....173	第一節 核蛋白體.....191
第三節 Prolamin.....178	第二節 糖蛋白體.....207
第四節 Glutelin.....179	第三節 色素蛋白體.....214
第五節 Histon.....180	第四節 磷蛋白體.....228
第六節 Protamin.....183	

第五編 溶液論

第一章 各種の溶液.....235	第三節 水の誘電恒数.....241
第一節 瓦斯體瓦斯性溶液の性 状.....236	第四節 水の構造.....242
第二節 瓦斯體液性溶液の性状..236	第五節 水の溶解作用.....244
第三節 液體液性溶液の性状...237	第六節 水の觸媒作用.....244
第四節 固體液性溶液の性状...239	第三章 滲透壓.....245
第五節 固性溶液.....240	第四章 Van't Hoff の溶液 論.....247
第二章 水の性状.....240	第五章 滲透壓の間接測定 法.....250
第一節 水の比熱能.....240	第六章 Ion-説.....254
第二節 水の表面張力.....241	

第七章 電離度.....259	第五節 共通 Ion-を有せざる電 解質の混合液.....277
第一節 結氷法による電離度の 測定.....259	第六節 鹽類の水解.....278
第二節 電導度法による電離度 の測定.....261	第七節 兩性電解質.....283
第八章 可逆反應.....266	第八節 等電點.....286
第九章 電解質の平衡状態.....270	第九節 電解質の溶解積.....291
第一節 Ostwald の稀釋法則...270	第十章 酸性度及び鹼性度.....292
第二節 酸及び鹼の強さ.....272	第一節 活躍性反應及び持満性 反應.....293
第三節 多結鹼性酸の電離.....274	第二節 緩衝劑.....294
第四節 共通 Ion-を有する電解 質間の平衡.....275	第三節 活躍性酸度の測定...297

第六編 膠質態

第一章 膠質性溶液の性状.....317	第四節 保護膠質.....374
第二章 界面現象.....348	第五章 親液性膠質の特徴.....375
第一節 液體蒸氣間界面.....348	第一節 親液性膠質安定性の第 二因.....375
第二節 溶液の表面張力.....351	第二節 鹽析.....377
第三節 吸着.....356	第三節 Tannin による脱水作 用.....379
第三章 電解質の吸着.....359	第四節 蛋白質の膠質性性状...381
第四章 疎液性膠質の特徴.....360	第五節 Donnan の定理.....383
第一節 電解質の沈澱機能.....361	第六節 膠化體.....387
第二節 翻出する水溶體と共に 沈澱する電解質.....367	
第三節 膠質翻出の機序.....368	

第七編 酵素

第一章 反應速度.....399	濃度.....401
第一節 Ester の水解と水素-Ion 濃度.....400	第三節 鹼に因る Ester の鹼化..402
第二節 蔗糖の轉化と水素-Ion	第二章 觸媒作用.....402
	第一節 無機觸媒體.....403



第二節 自家觸媒作用……………404	第一節 糖質を分解する酵素…435
第三節 異相系に於ける觸媒作用……………404	第二節 Esterを分解する酵素…444
第四節 觸媒の中毒……………406	第三節 蛋白質を分解する酵素…452
第三章 酵素總論……………406	第四節 Amid-基を離解する酵素……………466
第一節 酵素の化學的本態……………407	第五章 酸化に與かる酵素…471
第二節 酵素の性狀……………407	第一節 酸素賦活説……………472
第三節 化學的物質の影響……………408	第二節 脱水素説……………475
第四節 酵素作用の特殊性……………414	第三節 生體內酸化……………481
第五節 酵素作用の可逆性……………417	第四節 各種の酸化酵素……………484
第六節 酵素の化學力學……………420	第六章 Katalase……………489
第七節 賦活體及招瘳體……………427	第七章 醱酵素……………490
第八節 酵素の製出及精製……………436	第一節 釀母内醱酵素……………491
第九節 酵素の命名……………434	第二節 動物性醱酵素……………493
第四章 水解酵素……………435	第三節 乳酸醱酵素……………497

## 緒 論

生化學とは生活現象の化學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見することを得、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、之を化學的に攷究する學を生化學 (Biochemie) と稱す。此等生姿學、生理學及び生化學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に變ずるのみならず各自特殊なる觸媒によりて<sup>り</sup>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學的現象を闡明せんと欲せば先づ之を構成する化學的物



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 糖類の定義及其の種類

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<sup>2</sup>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<sup>3</sup>及び糖脂質<sup>4</sup>として含有せらるも、これらは僅に體の一部を占むるに過ぎず。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 3 Glykoproteid 4 Galactolipin



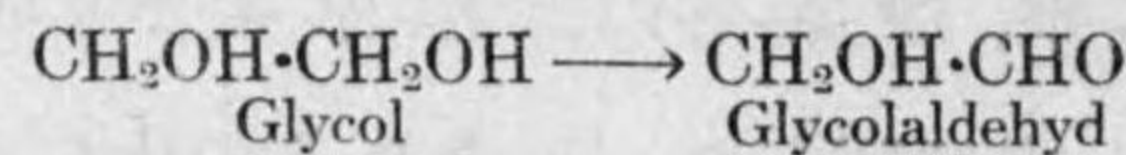
ものにあっても醋酸  $C_2H_3O_2$ , 乳酸\*  $C_3H_5O_3$ , Inosit\*\*  $C_6H_{12}O_6$  等の如く水素と酸素が恰も水に於けると同一の比に於て含まるるものあり, 又糖質に Rhamnose\*\*\*  $C_6H_{12}O_5$  の如く水素と酸素との比が2と1との割合をなさざるものあり故に含水炭素なる名稱は正當ならず, 宜しく糖質と稱すべきなり.

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<sup>1</sup>と稱す. その内多價 Alcohol の Aldehyd に相當するものを Aldo-糖<sup>2</sup>と云ひ, Keton に相當するものを Keto-糖<sup>3</sup>と呼ぶ.

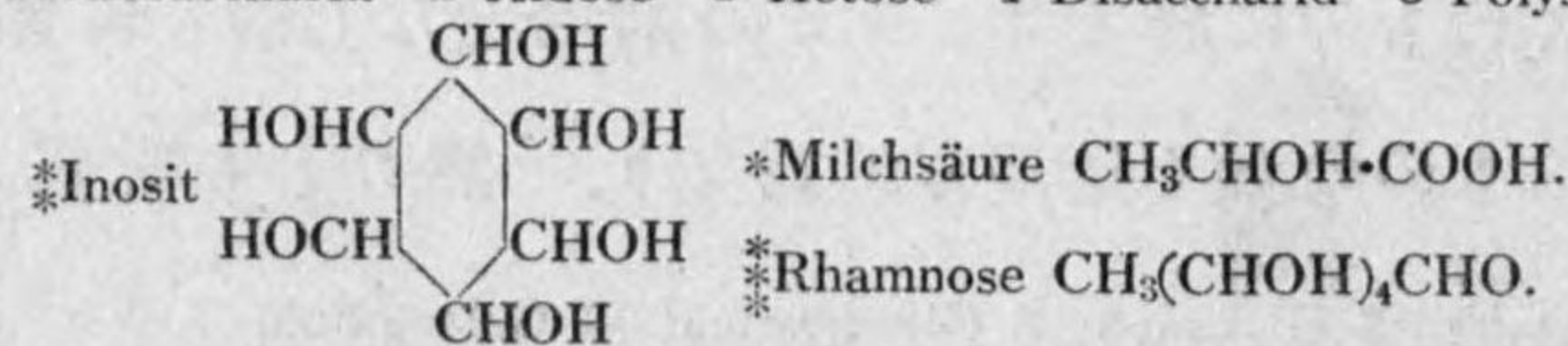
この一糖類が二個相寄りそれより水一分子失ひて生じたるものを二糖類<sup>4</sup>と稱し尙多數の一糖類が相寄りて失水化合物を作れるものを多糖類<sup>5</sup>と稱す. 是等二糖類及び多糖類を酸と共に加熱して水解すれば二個又はそれ以上の一糖類を得べし.

## 第二章 一糖類

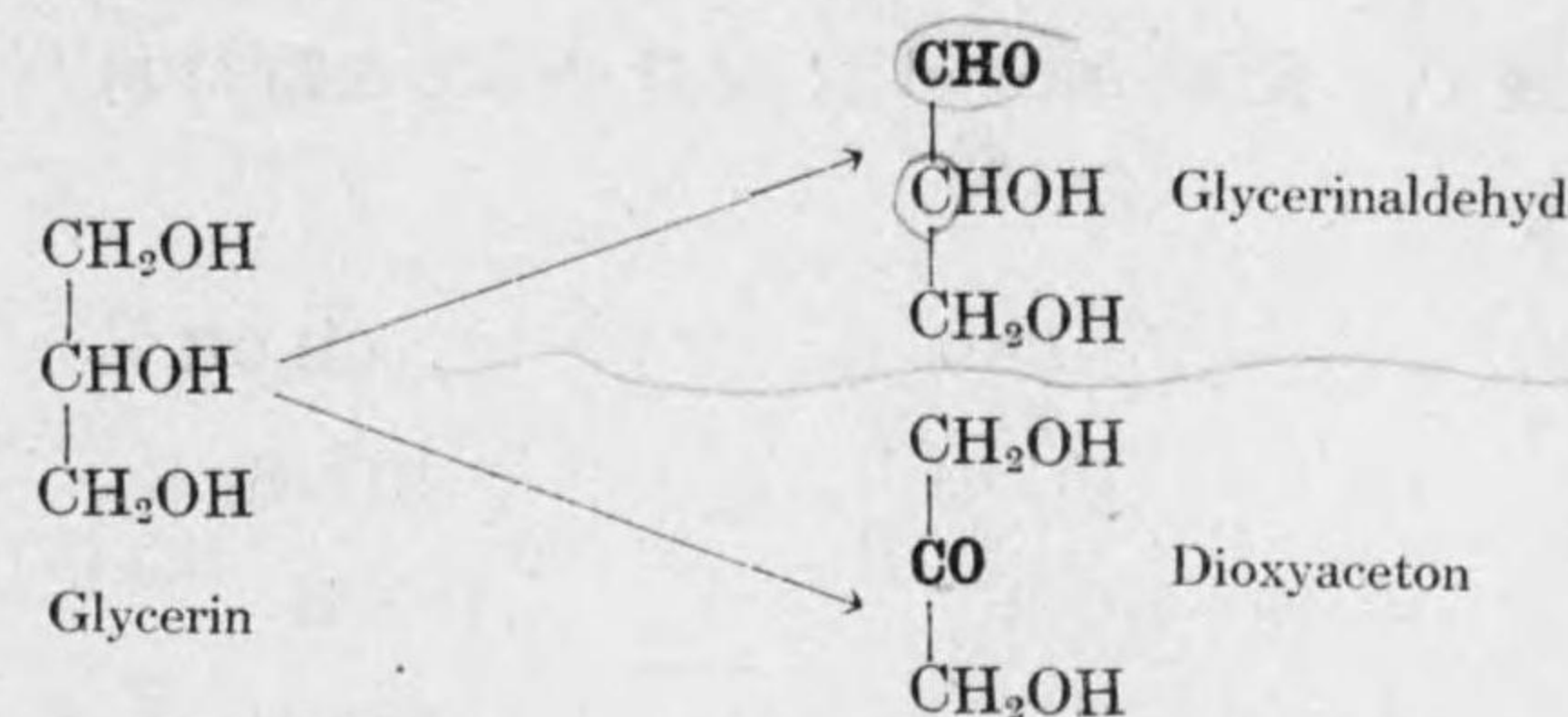
前章に於て既に述べたる如く糖質は多價 Alcohol の Aldehyd 若くは Keton に相當するものにして其最も簡單なるものは二價の Alcohol より誘導したる Glycolaldehyd なり.



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  $2^n$  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.

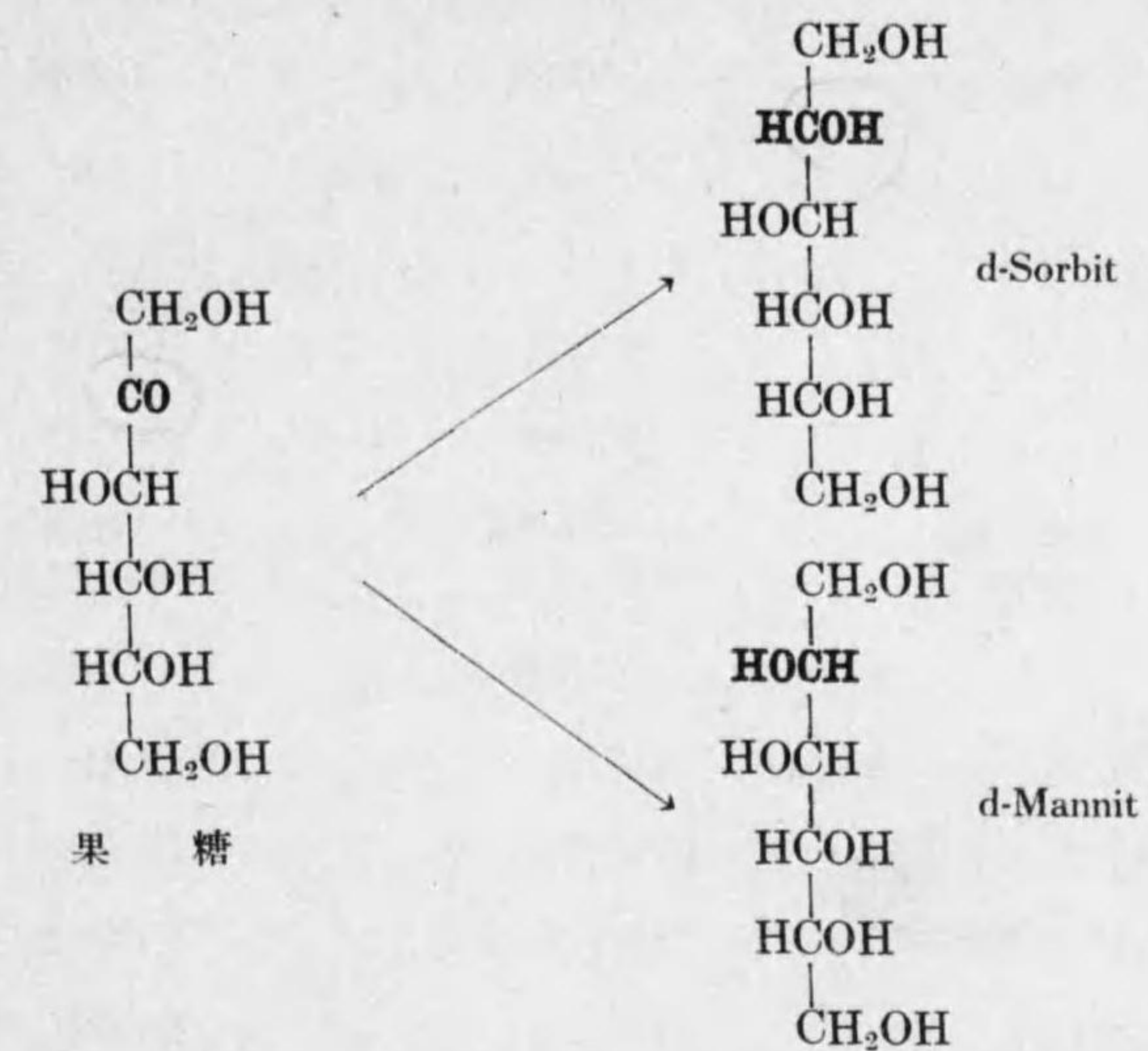
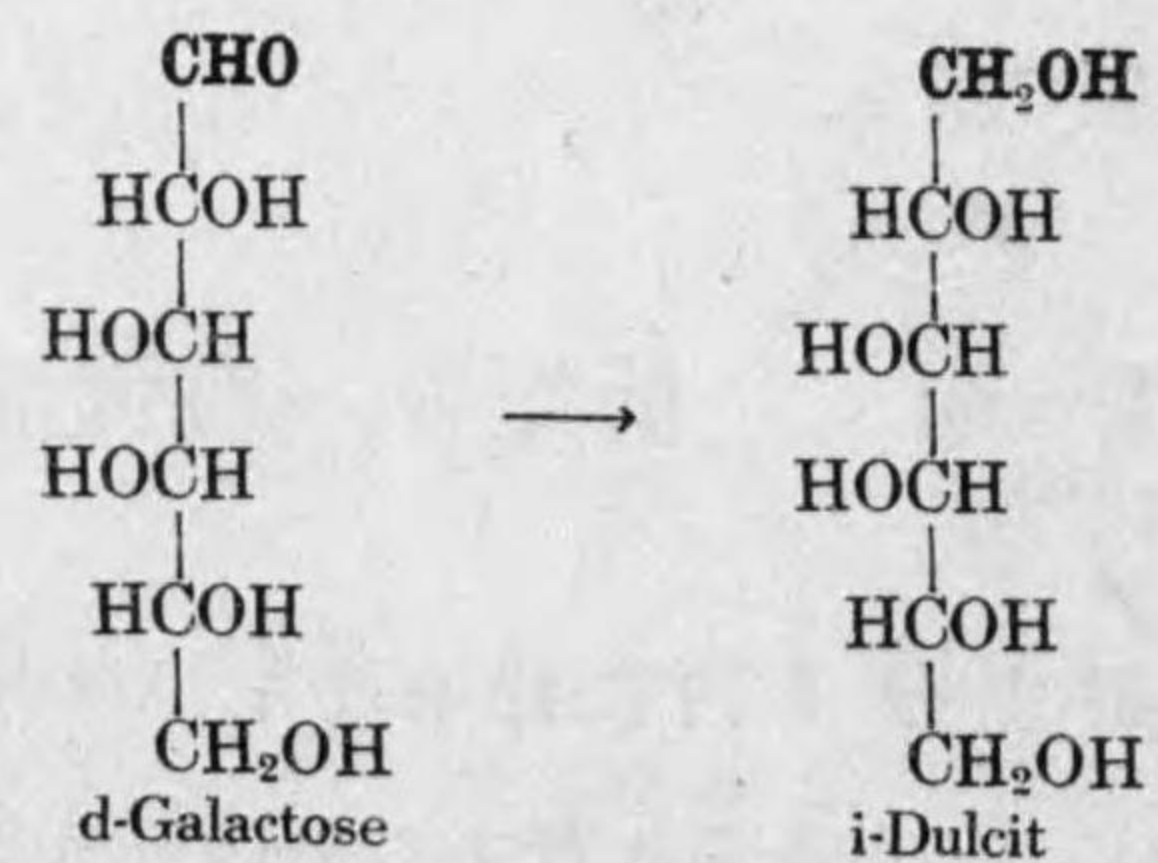
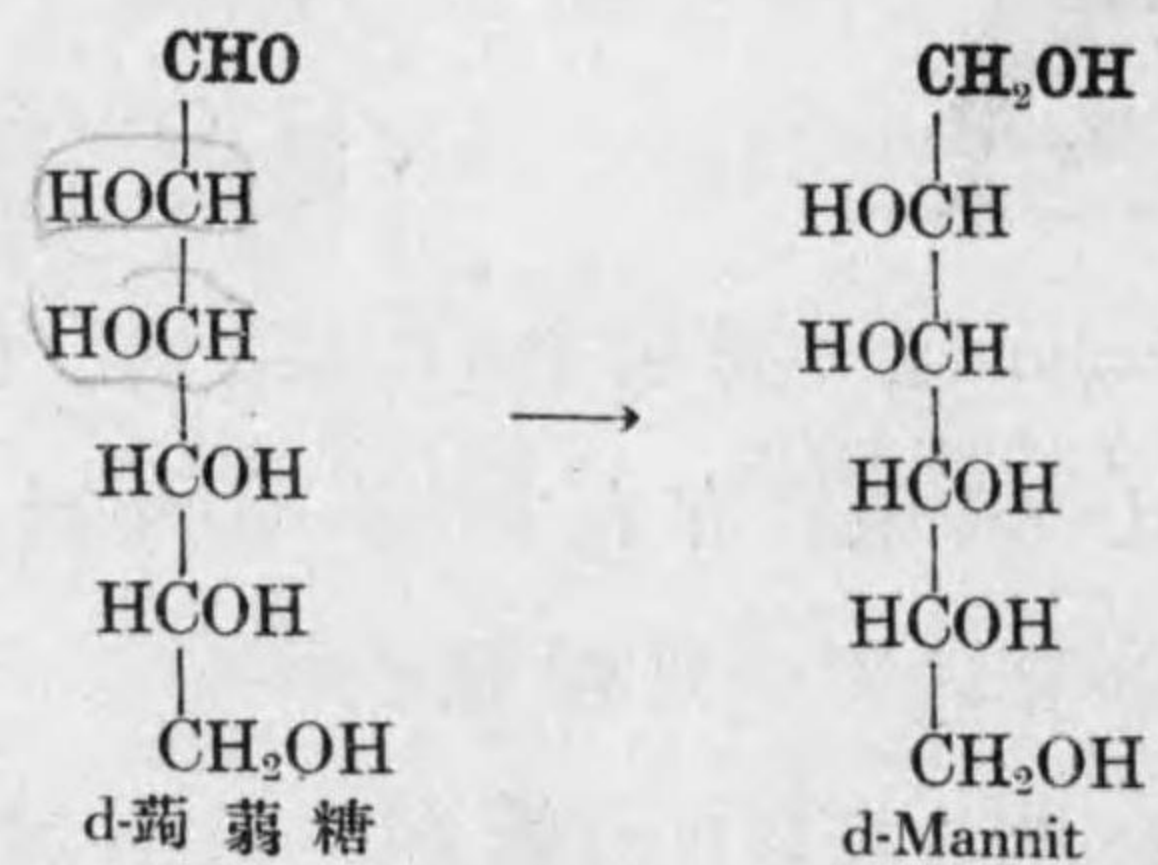
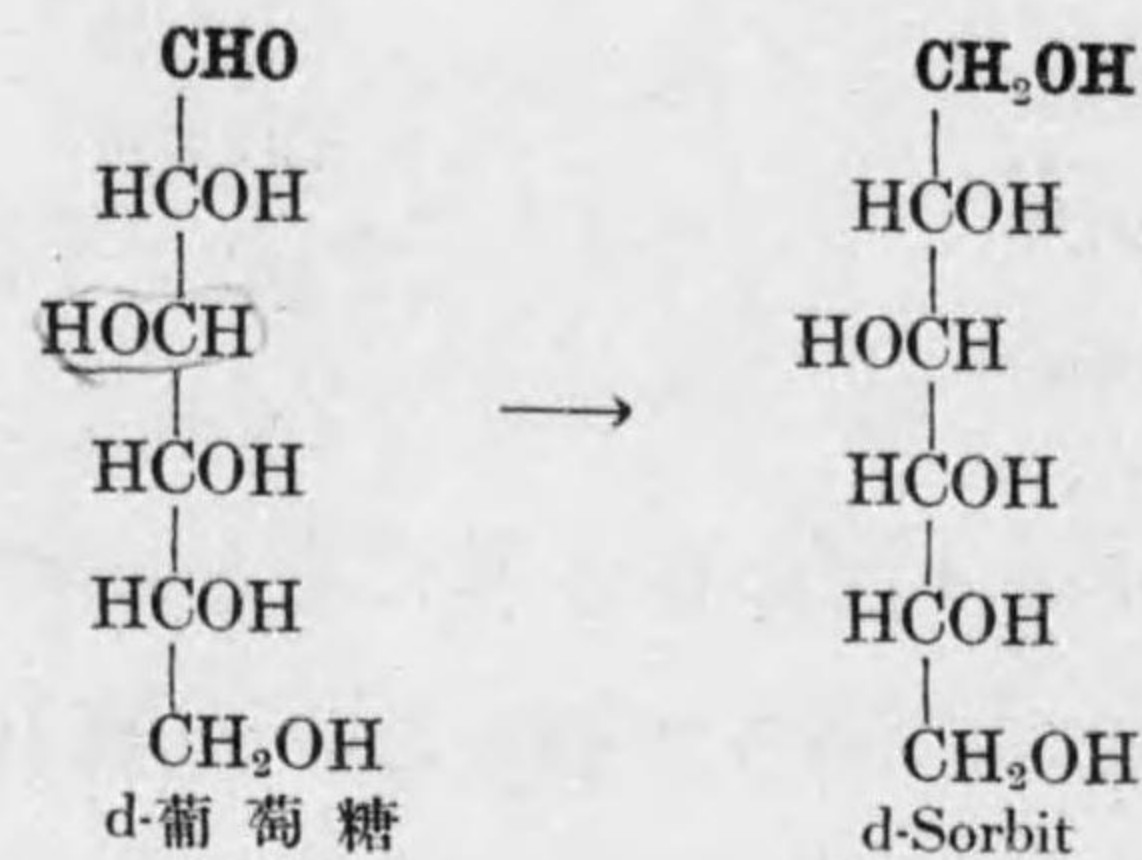
### 第一節 一糖類の一般性狀

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-基を有するを以て是等の基に因する反



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。



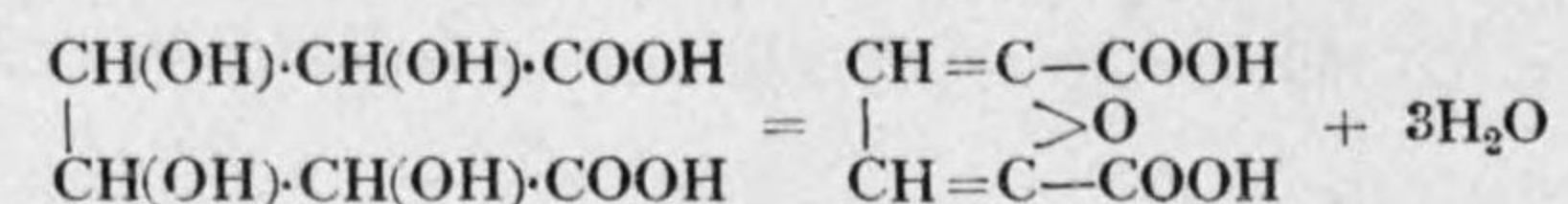




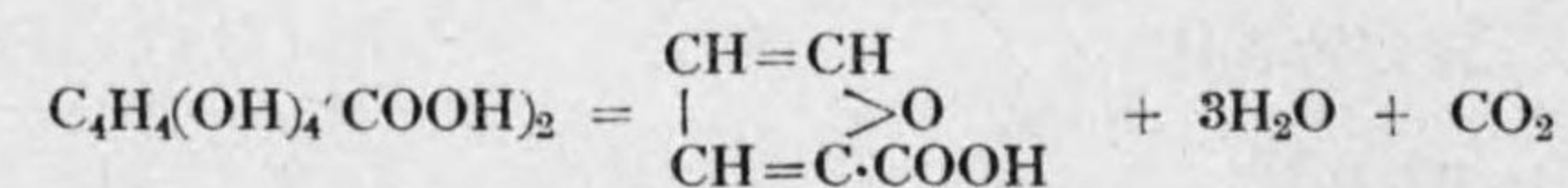
轉位起り其 Glucon-酸の一部は蒟蒻酸に化生せらる。同様に d-Galacto-酸及び d-Talon-酸は此操作に際し互に變移す。

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状態に於て一部一鹽基性の Lacton-酸に變じ酸と Lacton-酸との間に平衡状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。

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



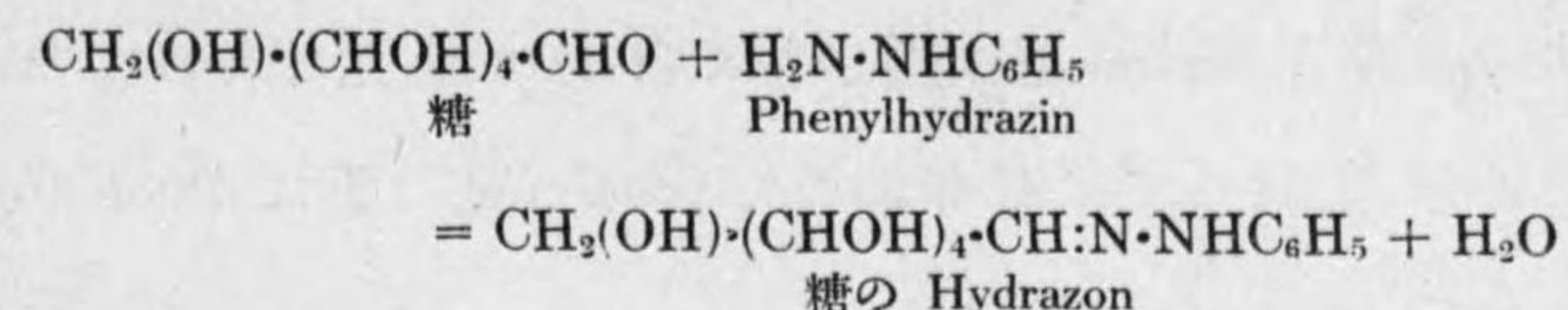
粘液酸を蒸餾する時は之よりも更に炭酸を失ひたる Furfuran-炭素酸(焦性粘液酸)に變ず。



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る性状なり。

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状を有するを以てその鑑別に用ふるを得べし。

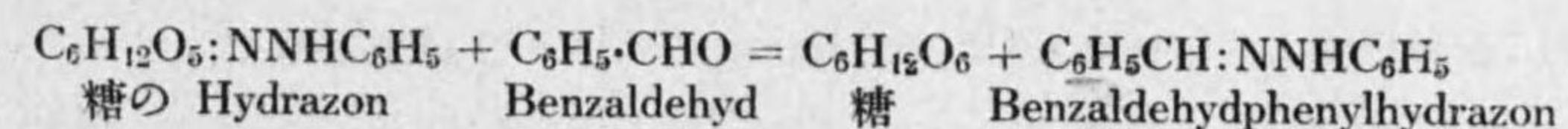
冷温に於て糖に醋酸性-Phenylhydrazin 溶液を作用せしむる時は Phenylhydrazin は先づ糖の Aldehyd-基又は Keton-基に作用して Hydrazon を生ず。



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蒟蒻糖は不溶解性の 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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ , Methylphenylhydrazin  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{N}\cdot\text{NH}_2$ , Benzylphenylhydrazin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{N}\cdot\text{NH}_2$ ,  $\beta$ -Naphthylhydrazin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , Diphenylmethandimethyl-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。

糖は無機鹽類若しくは含窒素物質を溶存する溶液より純粹なる状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。(Herzfeld<sup>1</sup>)



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 を作る即ち過剰の Phenylhydrazin は酸化劑となりて Phenylhydrazon に働

1 Herzfeld: Chem. Ber. 28, 442 (1895)

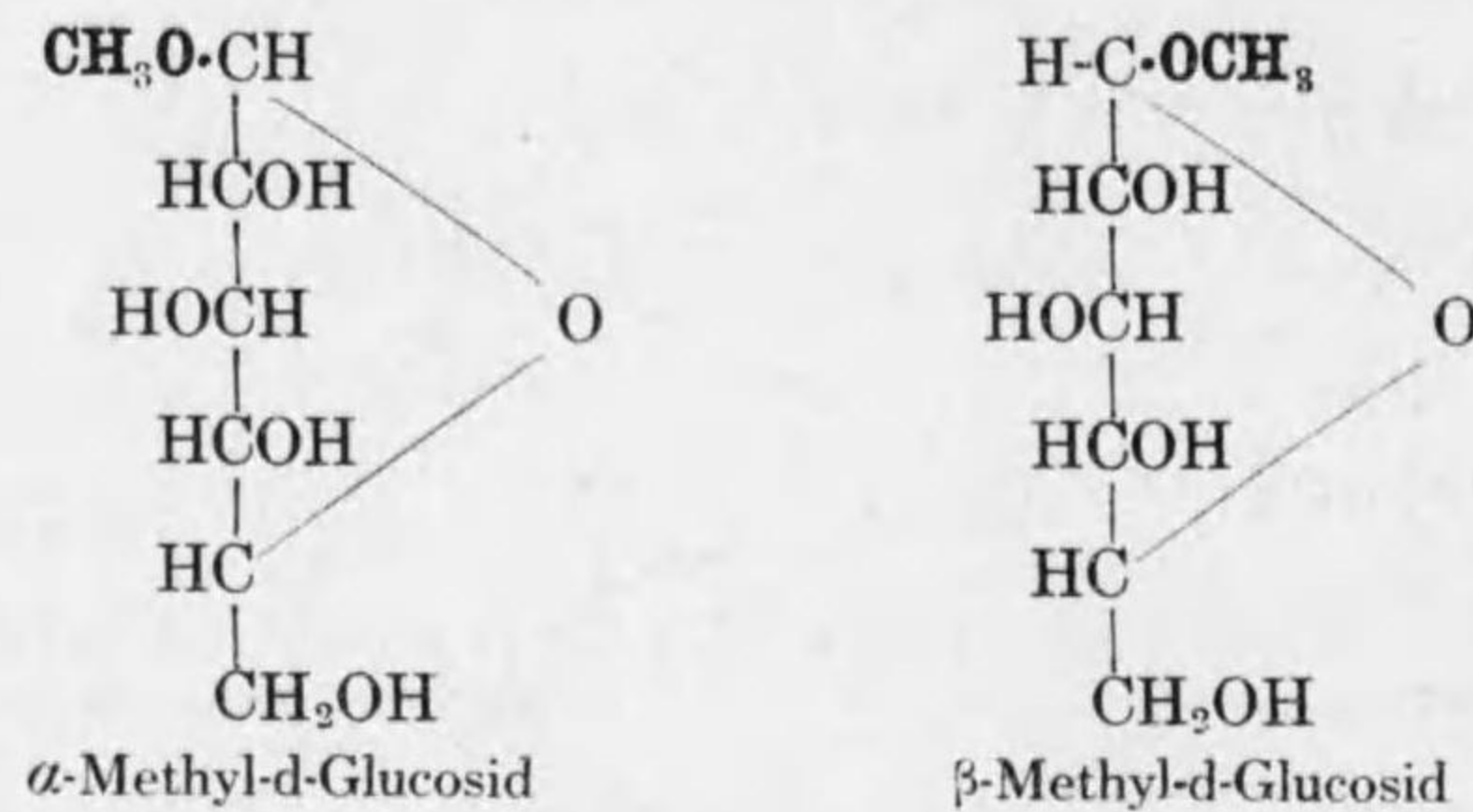






解せられ、滴に対しては抵抗性大なり。

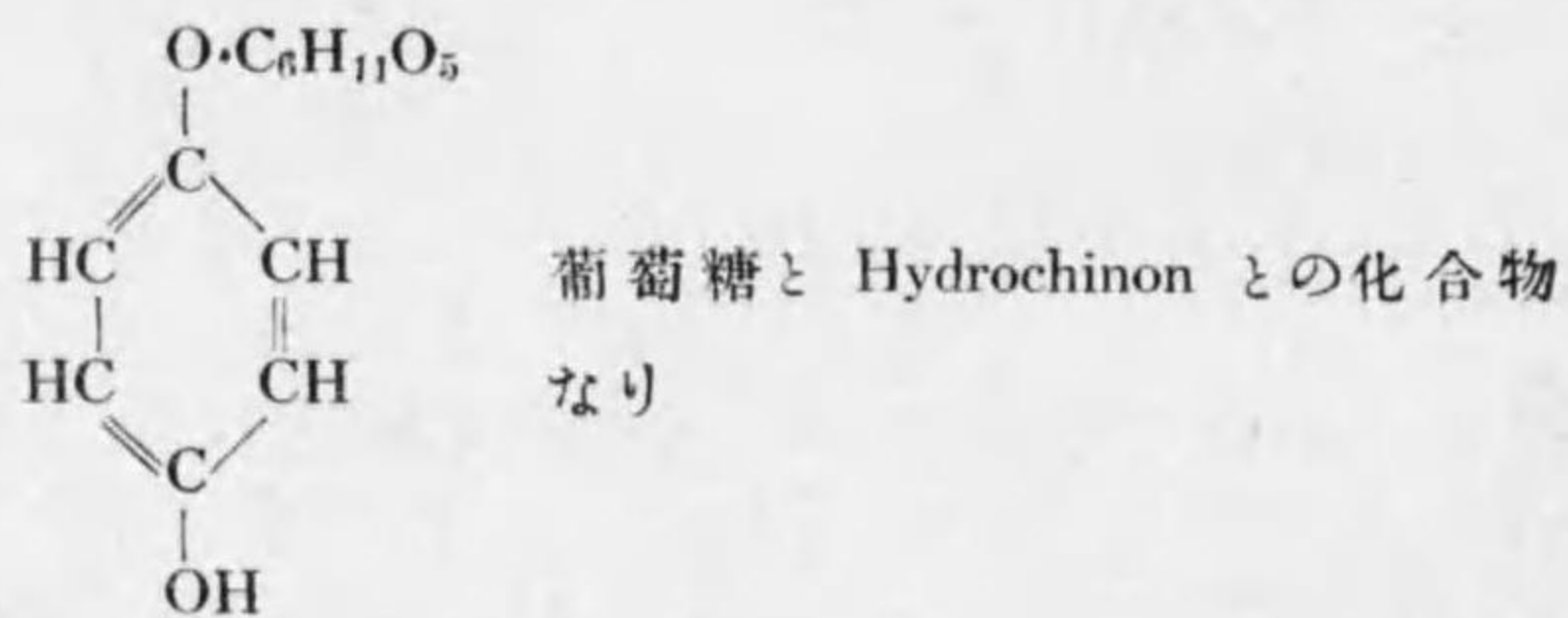
Fischer は Methylalcohol と d-葡萄糖とを鹽酸の作用により結合せしめし二種の Methyl-配糖體を作れり、 $\alpha$ -Methyl-d-Glucosid 及び  $\beta$ -Methyl-d-Glucosid 之なり。



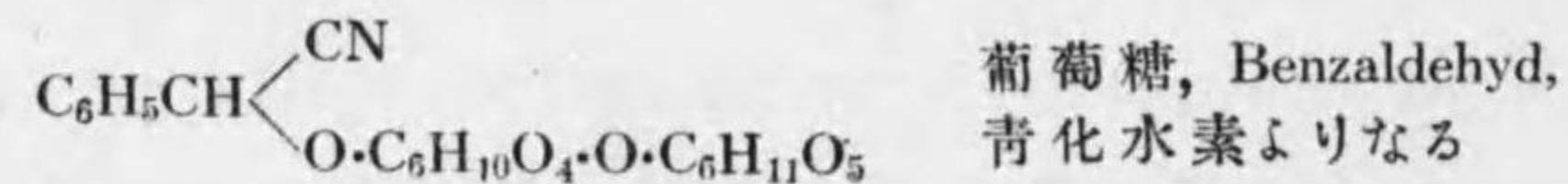
配糖體殊に Phenol-殘基を有するものは植物界に汎く存在す。

例へば

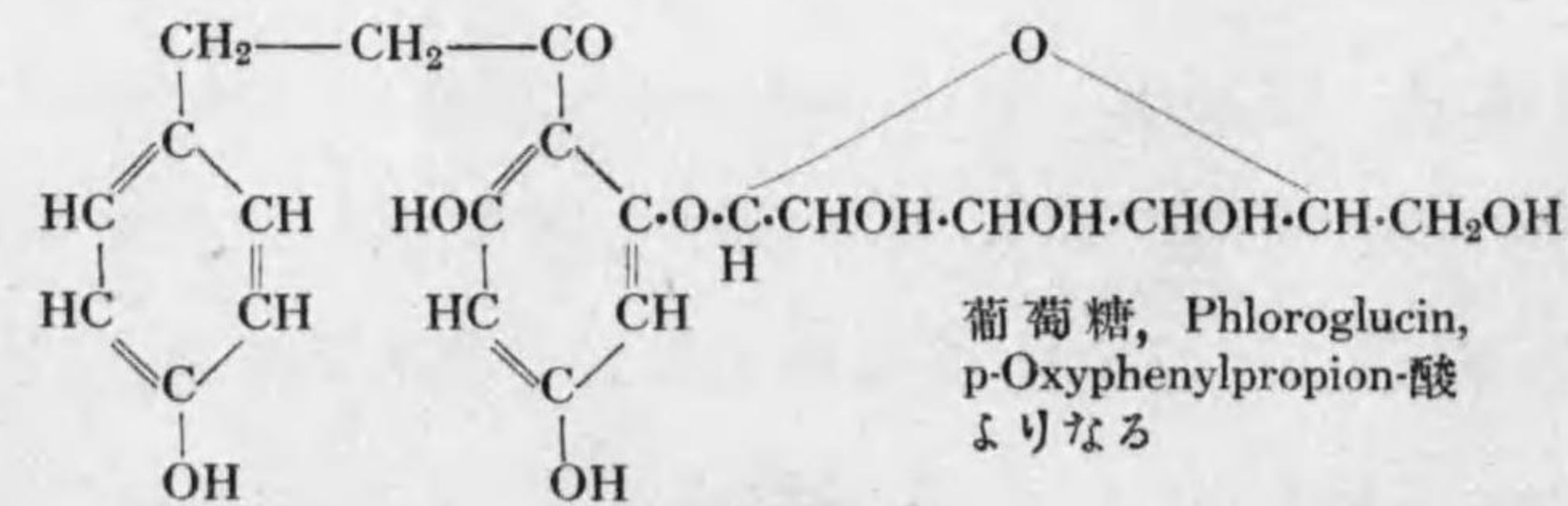
Arbutin (*Arctostaphylos uva ursi* の葉にあり)



Amygdalin (杏仁中にあり)



Phlorhizin (種々の植物の根にあり)

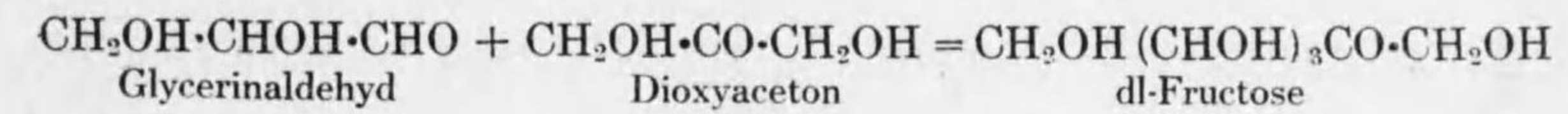
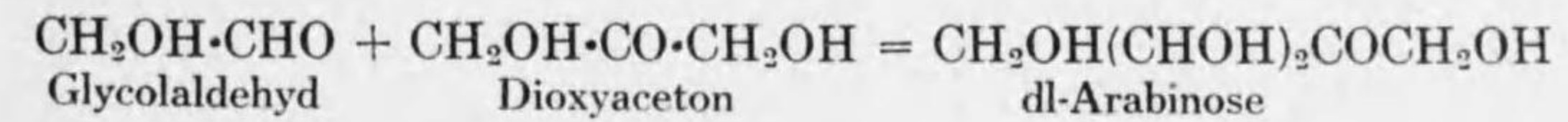


複合糖質も亦一種の配糖體と看做すべきものなり。

一般に配糖體を合成せんご欲せば Acetbrom-葡萄糖と Phenol とを酸化銀の存在にて縮合せしむべし、此時  $\beta$  結合物生ず、然れども若し Acetbrom-葡萄糖と Phenol とを Chinolin の存在にて加熱する時は順程の間に配合更新せられ  $\alpha$ -及  $\beta$ -Phenol-配糖體の混合物を得之を  $\text{CCl}_4$  より再結晶せしむる時は  $\alpha$ -及  $\beta$ -配糖體を分離する事を得べし、 $\alpha$ -及  $\beta$ -配糖體は其天然のものご人工的のものごを問はず弱酸による水解の度に難易の差を呈し、又 Emulsin 及 醸母酵素に対する特殊性を示す。(後章参照)

### 6. Aldol-縮合

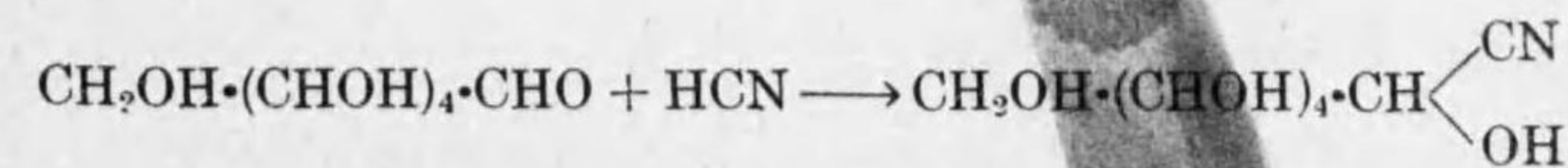
糖は Aldehyd なるを以て互に結合して Aldol-縮合を行ひ低級糖類より高級糖類を發生す。例へば Glycolaldehyd と Dioxyaceton とを弱滴性反應に於て放置する時は Arabinose を發生し、又 Glycerinaldehyd 及び Dioxyaceton より dl-Fructose を生ずるが如し。



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 を經て行はるご考ふる人あり。

### 7. 青化水素添加

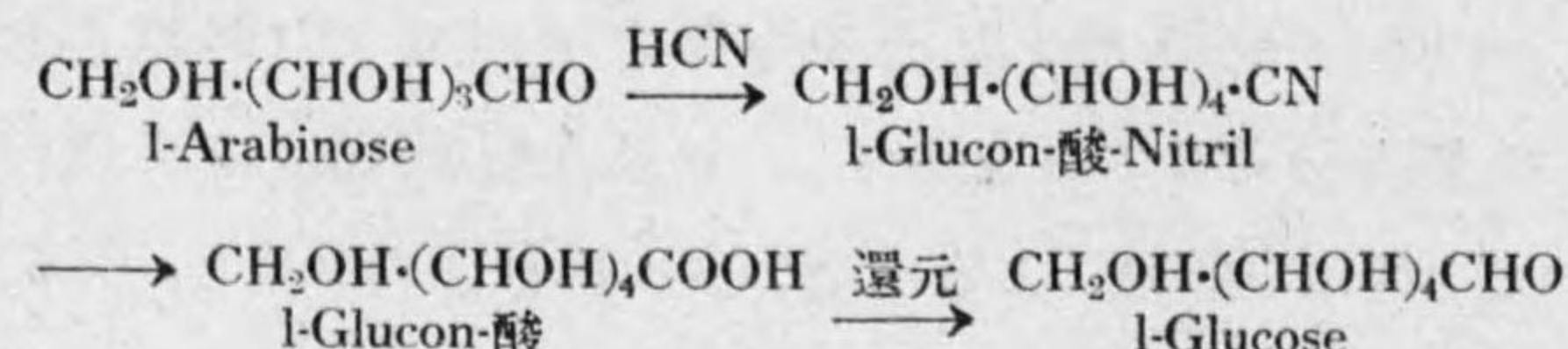
Aldo-糖に青化水素を作用せしむる時は(殊に安門の存在に於て)兩者は直接に化合して Cyanhydrin を作る。



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 1-Arabinose より 1-Glucose を得るが如し.



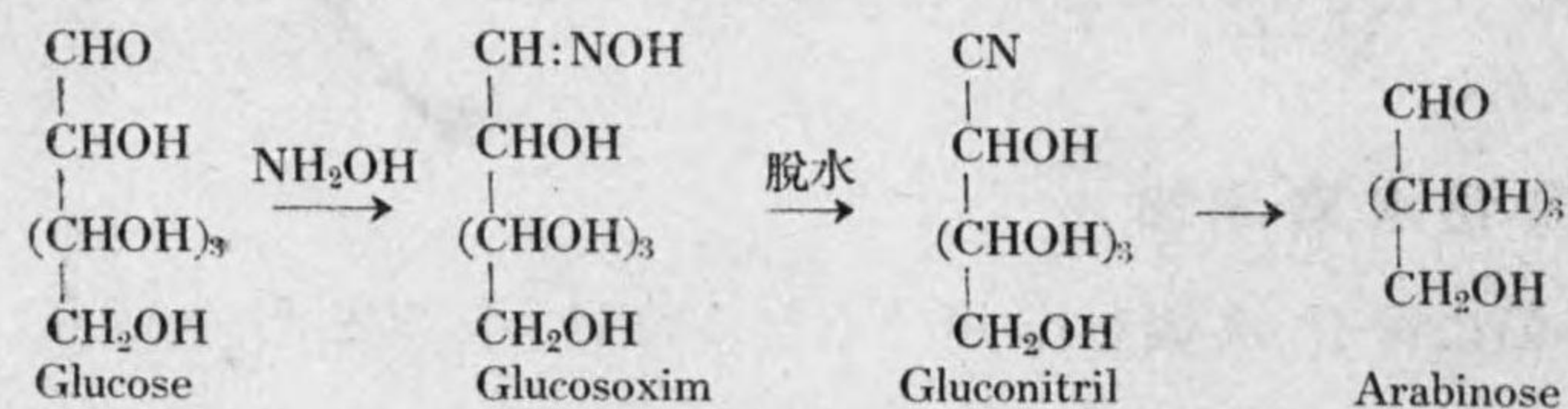
此方法によりて六炭糖より Aldoheptose, Aldooctose, Aldononose 得られたり. 炭素原子一個増加する毎に二個の異性體發生するを以て理論上存在し得べき糖の數は著しく大なり Aldo-九炭糖にては 128 の光活性異性體と 64 の Racemi-體 存するこゝなる但し實際に作られしは極めて少數なり.

8. Oxim 生成

糖に Hydroxylamin を作用せしむる時は一般の Carbonyl-體と同じく之に相當する Oxim を作る.



かくして發生したる Oxim 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青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ぜしむるこゝを得 (Wohl の法).



此方法によりて葡萄糖を漸次分解して Arabinose, Erythrose, Glycerose Glycolaldehyd に變ずるこゝを得.

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ぜしむるにあり.

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, 其の比旋は各種の糖に特殊にしてこれを以て是等を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.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

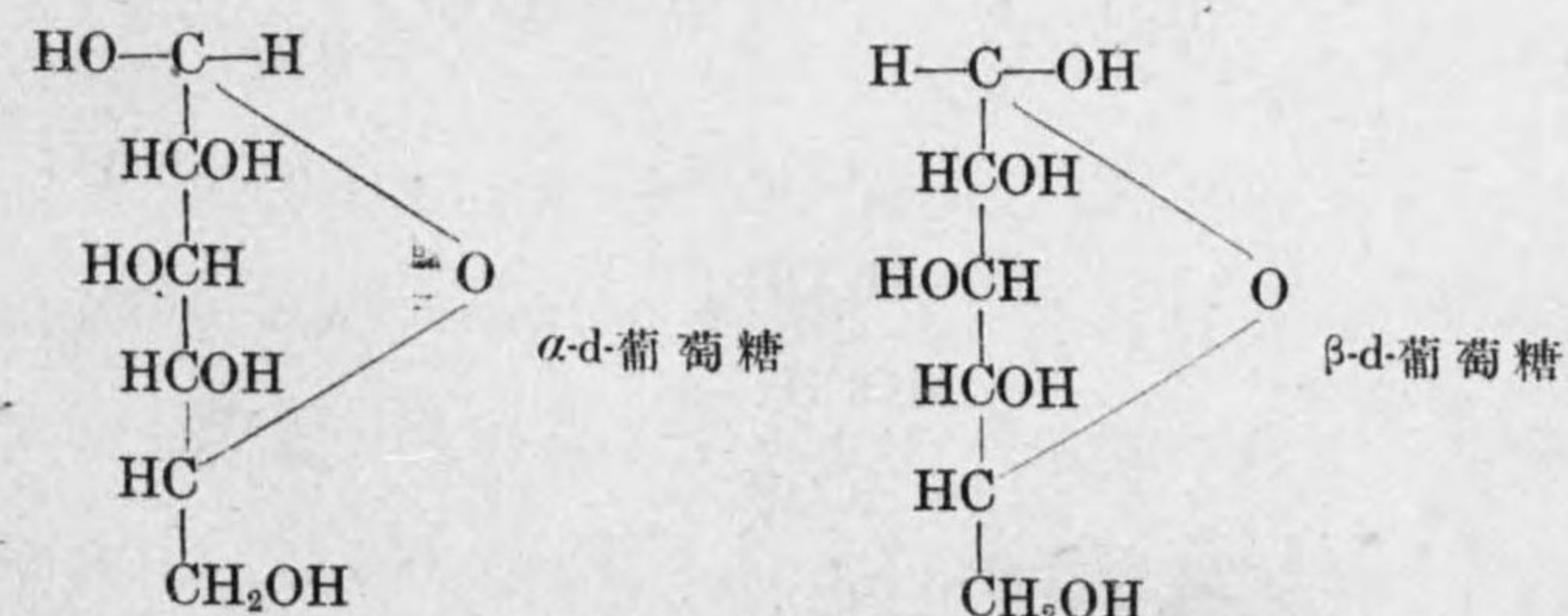
$\alpha$  は觀測したる旋光度,  $l$  は dm にて表はしたる偏光器の管の長さ,  $c$  は溶媒 100 cc. 中に於ける糖の重量なり, 又 D は Natrium の焰を光源とせしむるこゝを示す. 通常一定の温度にて測定するを以てこれを右肩に附記す, 右旋性のものは比旋を示す數量の前に +, 左旋性のものは - を冠せしむ. 例へば葡萄糖の比旋を

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

にて表はすこゝを得るが如し.

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液は  $105^\circ$  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  $52.5^\circ$  に減するが如し此の如き性状を一般に變旋性<sup>1</sup>といふ.

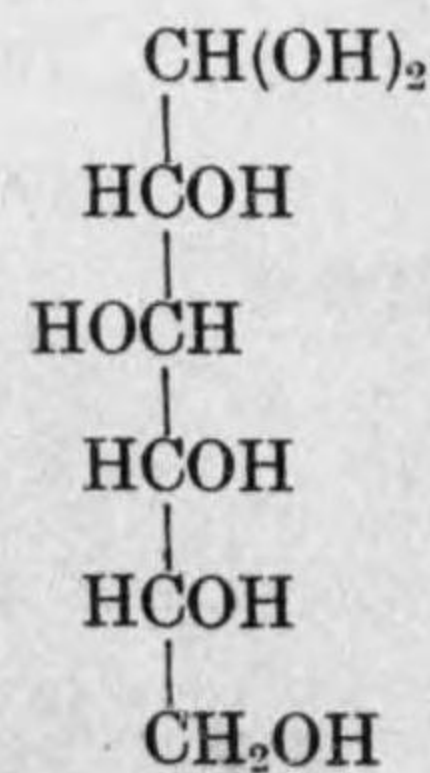
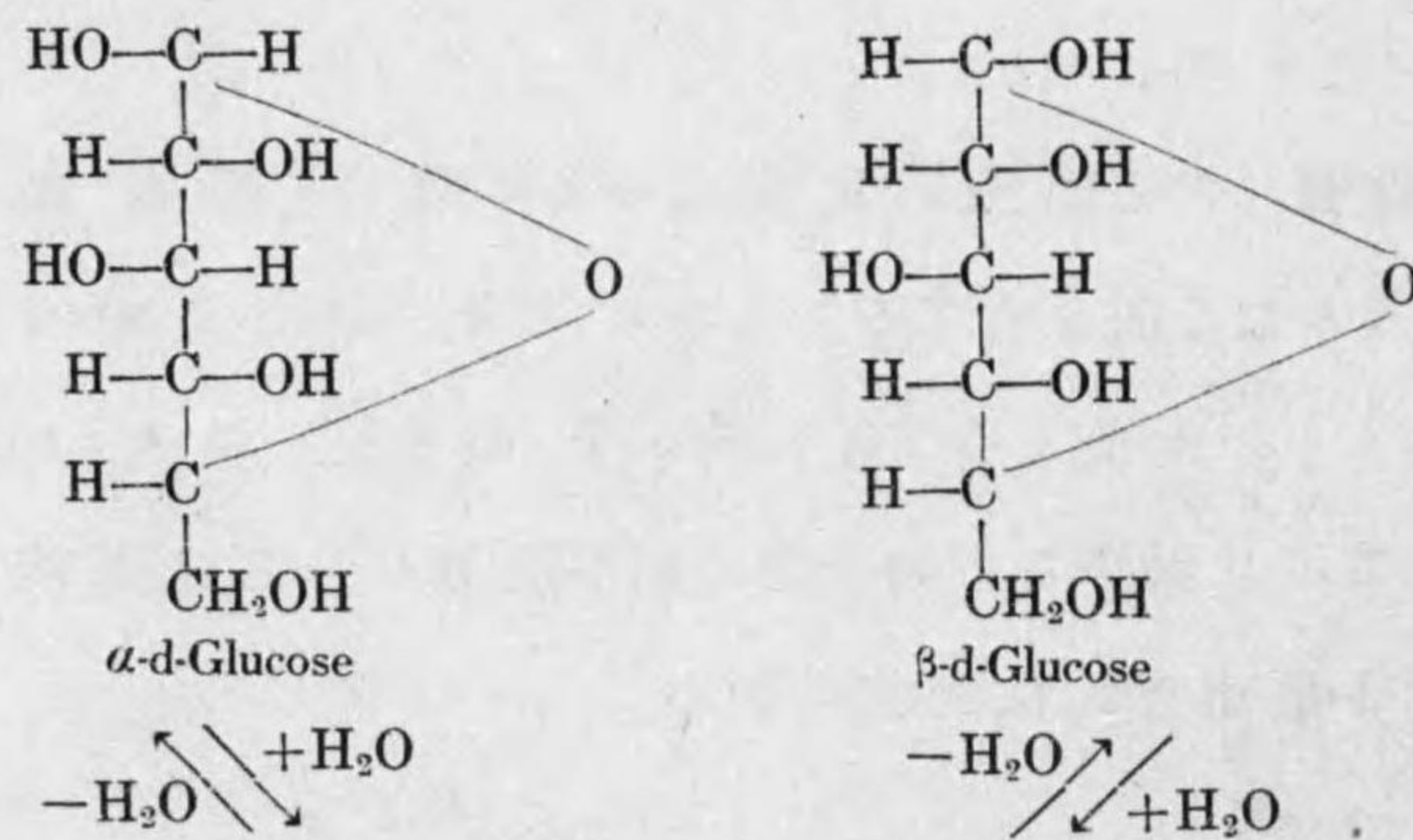
これ d-葡萄糖には次式の如く



1 Mutarotation



$\alpha$ -及び $\beta$ なる異性體ありてこれらは互に異なる旋光度を有し $\alpha$ は $110^\circ$ ,  $\beta$ は $19^\circ$ 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 $\alpha$ 型は $\beta$ 型よりも溶解度小なるにより結晶となりて析出。これに反し $98^\circ$ 以上の温度に於て濃縮せしむる時は $\beta$ 型の溶解度小にして其結晶析出。故に低温にて得たる $\alpha$ 型d-葡萄糖結晶を用ゐて水溶液を作る時は新鮮なる状態に於ては $110^\circ$ に近き比旋を表はせども、 $\alpha$ 型は溶液中に於て漸次その一部を $\beta$ 型に變じ、常温に於ては $\alpha$ 型約37%,  $\beta$ 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 $52.5^\circ$ 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、少許の鹼(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。 $\alpha$ -型及 $\beta$ -型葡萄糖の有するEnergi量は異なるものの如く $\alpha$ -d-葡萄糖が平衡に達する際には熱を發生するに反し $\beta$ -d-葡萄糖が平衡に達する時には熱を吸収すといふ(Riiber<sup>1)</sup>)

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 $\alpha$ 型若くは $\beta$ 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	$\alpha$ 型	$\beta$ 型	平衡混合液
d-葡萄糖	+ 110°	+ 19°	- 52.5°
d-菊糖	+ 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-麦芽糖	+ 166°	+ 119°	+ 137°
d-乳糖	+ 88°	+ 35°	+ 55.3°
d-Melibiose	+ 171°	+ 124°	+ 143°

$\alpha$ -及び $\beta$ -d-Glucoseに相當し $\alpha$ -及び $\beta$ -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 $\alpha$ 化合物先づ結晶析出し、其母液

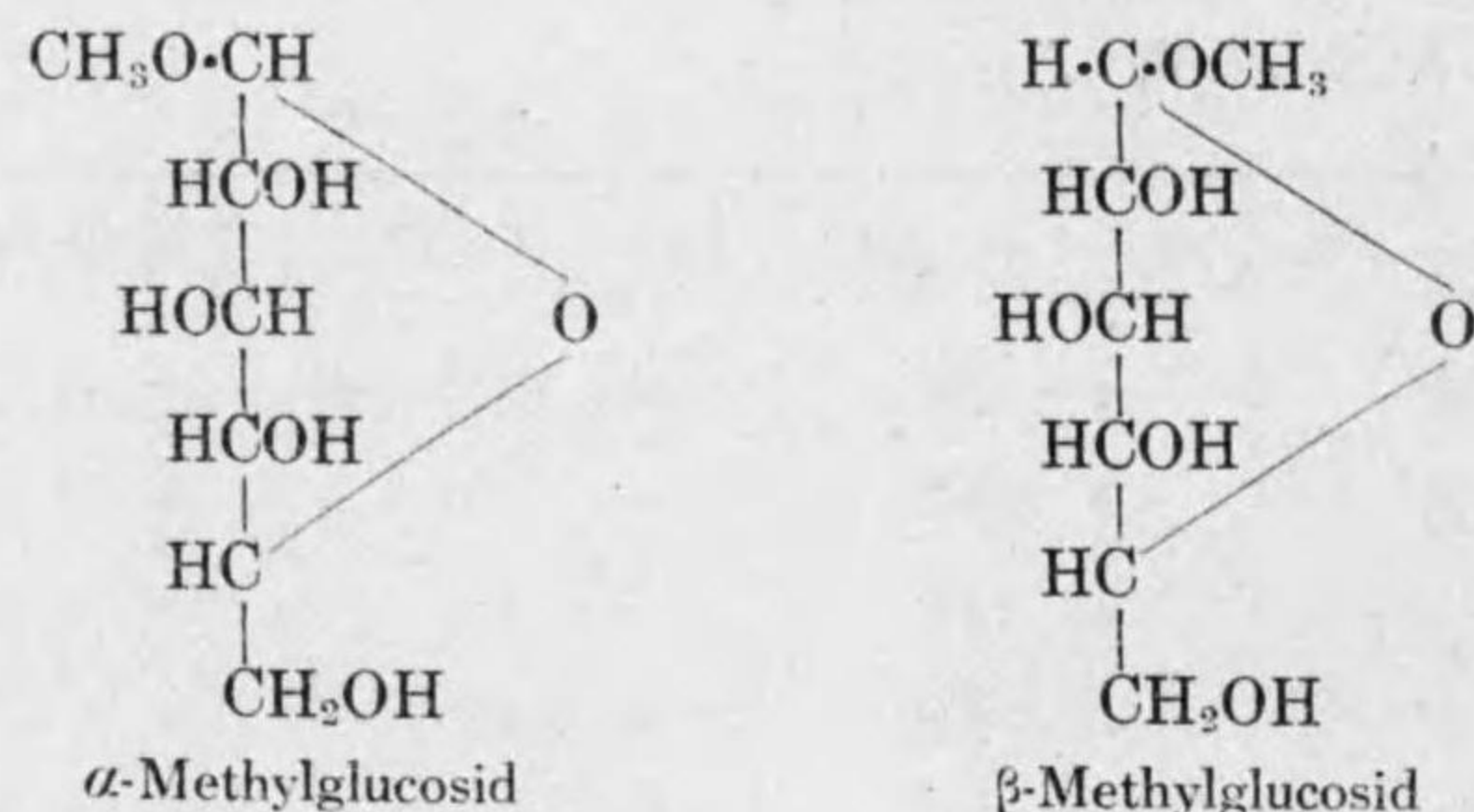
<sup>1</sup> Riiber: Chem. Ber. 56, 2185 (1923)



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°

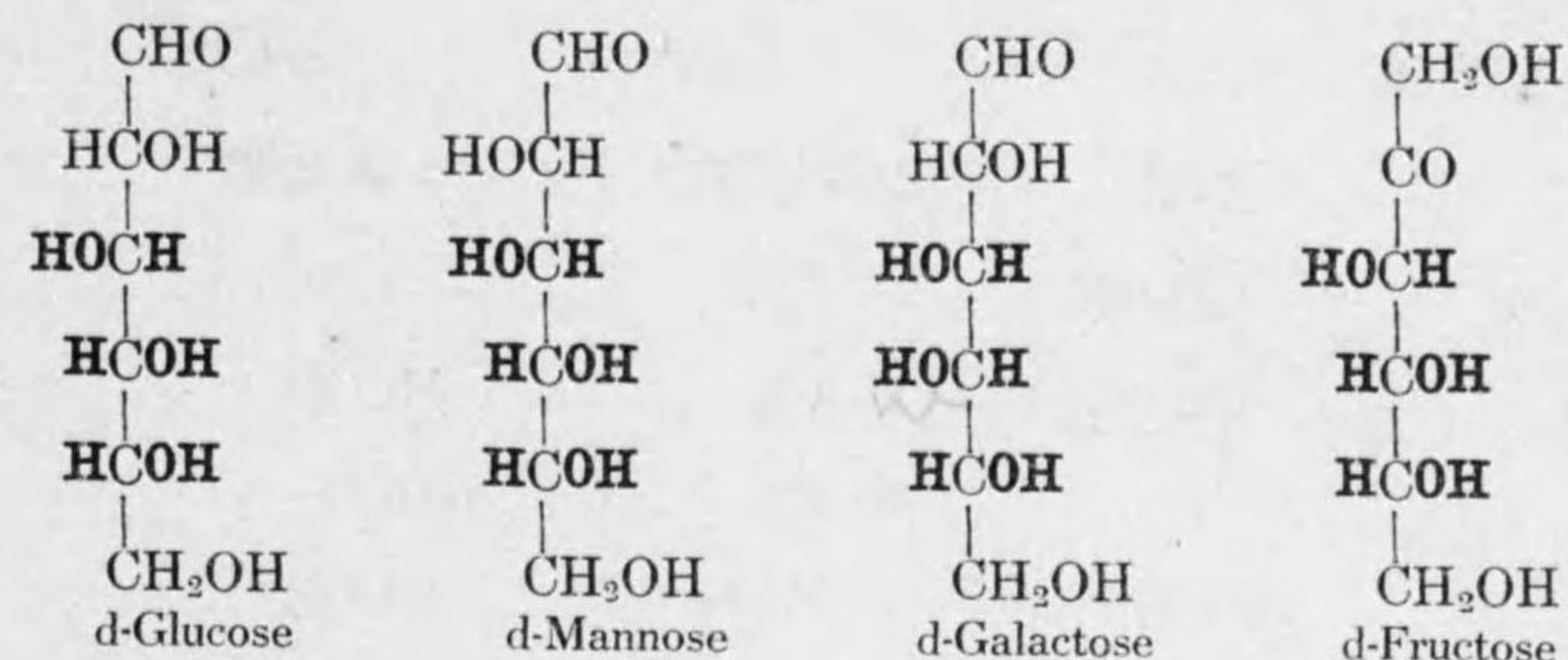
此等を水解する酵素も亦各々特殊なり。即ちα-Methylglucosidは麥芽糖酵素により、β-MethylglucosidはEmulsinによりて水解せらる。此等の二Glucosidには次の如き構造式を與ふべきものなり。



### 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著する 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。I 型六炭糖類を初め其他の糖は醱酵せず。

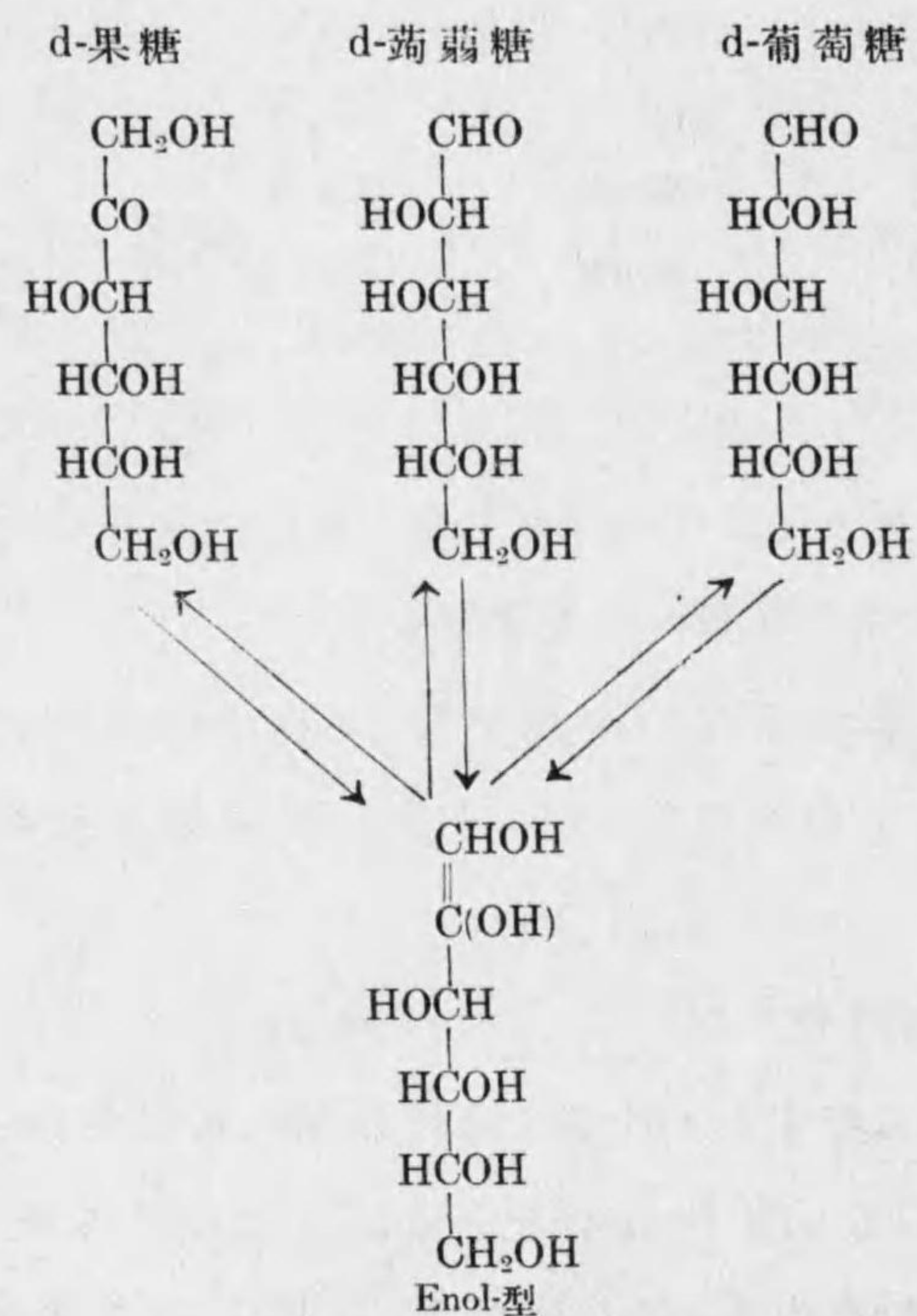
### 11. Benzoyl-化

糖分子中に存する OH-基は鹵性反應に於て 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。

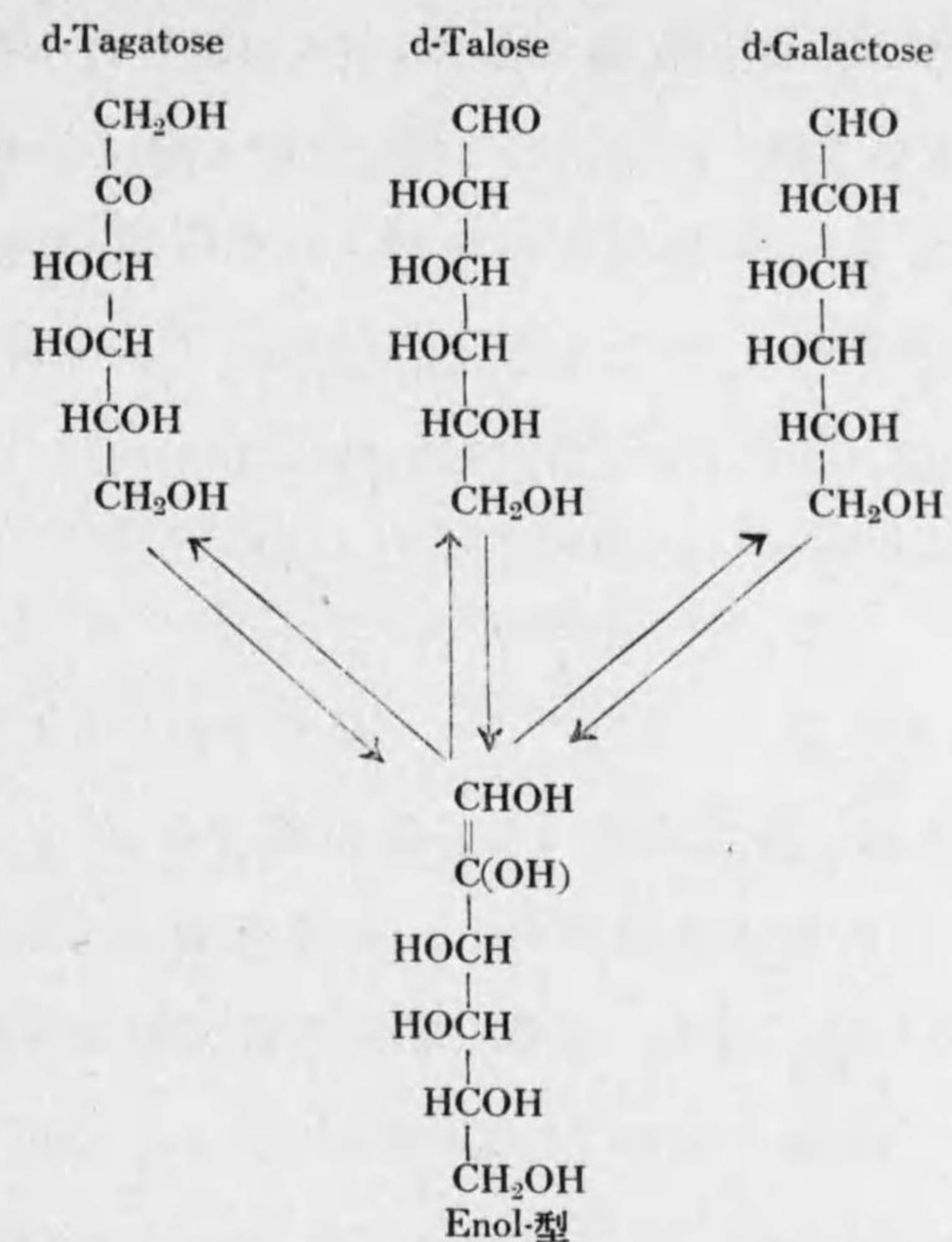
12. 鹵の作用 種々の糖類は弱鹵性反應の溶液に於て特異の分子内轉位を行ふ。例へば d-葡萄糖, d-蒟蒻糖, d-果糖は、何れも單にこれを水に溶解し置くのみにては變化を蒙ることなしと雖も、その溶液を鹵性反應となし放置する時は、暫時にして以上三種の糖が同時に溶液中に存在するを認むべし。これ水酸基-Ion の働により該糖は一部變化して Enol-型となり、更にこれより可逆的に各糖が夫々生成せられ、溶液中に於て葡萄糖、



蒟蒻糖, 果糖及び Enol-型の間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.

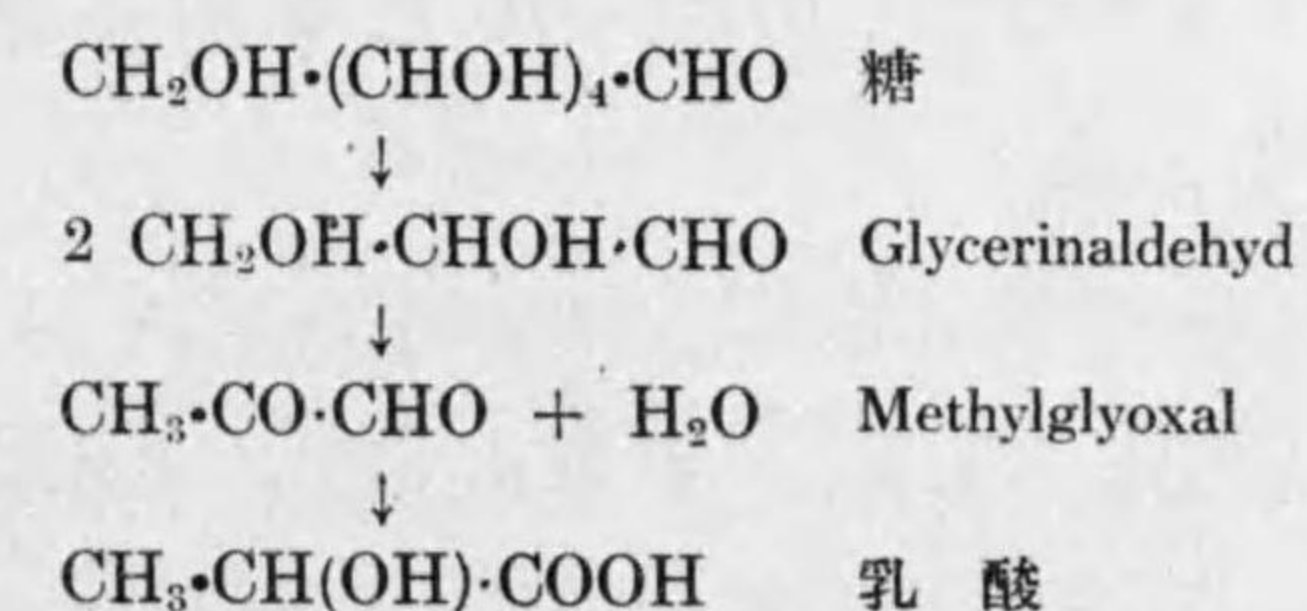


d-Galactose, d-Talose, d-Tagatose の間にもこれに等しき分子内轉位行はる.



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.

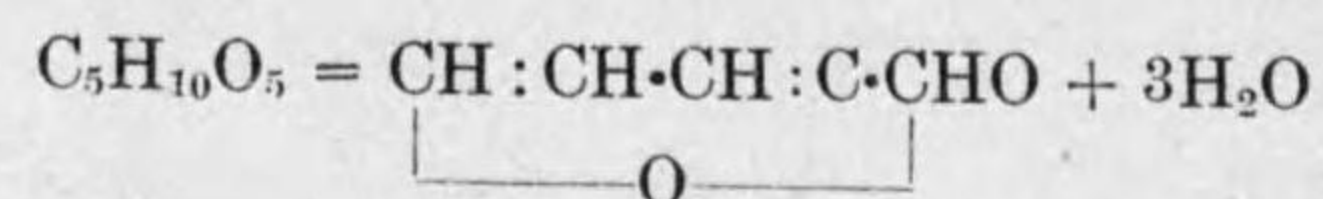
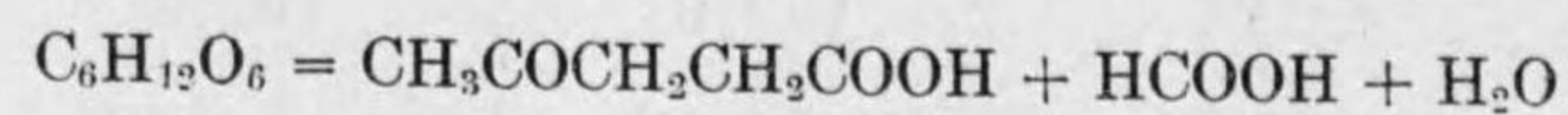
糖を強き滴と共に煮沸すれば初め黄色, 次に褐色に變じ多數縮合して樹脂状となる此際多量の乳酸を發生す. この時中間物として Glycerinaldehyd 及び Methylglyoxal を發生するものならむ.



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  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  の如き Keto-酸、蟻酸及び多少の耕土質<sup>1</sup>を生じ、五炭糖は Furfurol を發生す。

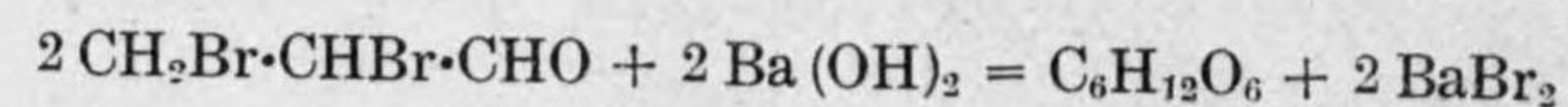


Keto-糖は Aldo-糖よりも酸によりて分解を蒙むること容易なり。

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 と稱し膠質の性状を示す。

### 第三章 一糖類の化學的合成

Fischer 及び Tafel<sup>2</sup> 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  $\alpha$ -及び  $\beta$ -Acrose なる糖を取り出したり、 $\alpha$ -Acrose より作られたる Phenylosazon ( $\alpha$ -Acrosazon と稱す) は Glucosazon と甚だよく類似し唯光學的な不活性を有する點に於て之と異なるのみ。



次で Schmitz<sup>3</sup> は  $\alpha$ -Acrose は dl-Fructose,  $\beta$ -Acrose は dl-Sorbose なることを明かにしたり。

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

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 Dioxyaceton 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。

Formaldehyd を滴にて縮合して糖質を生成せしむる際の滴は MgO を以て最良とす。CaO 及 Na<sub>2</sub>O は MgO よりも縮合を促がすこと速かなるも是等の際には發生したる糖が更に速かに變化を蒙るを以て不可なり。又 Al(OH)<sub>3</sub> は滴性度餘りに小にして縮合を促がす力微弱なり。Formaldehyd に MgO を加ふる時初め Methylalcohol 及蟻酸の發生を見るも此反應は後に至りて停止す。(Schmalfuss<sup>1</sup>)

此等の方法にて得られたる  $\alpha$ -Acrose を Phenylosazon 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 の性状を有する甘き汁巴を得此物は更に還元せらるる時  $\alpha$ -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 を殘留せしむ。之れ天然に存せざる Fructose なり。

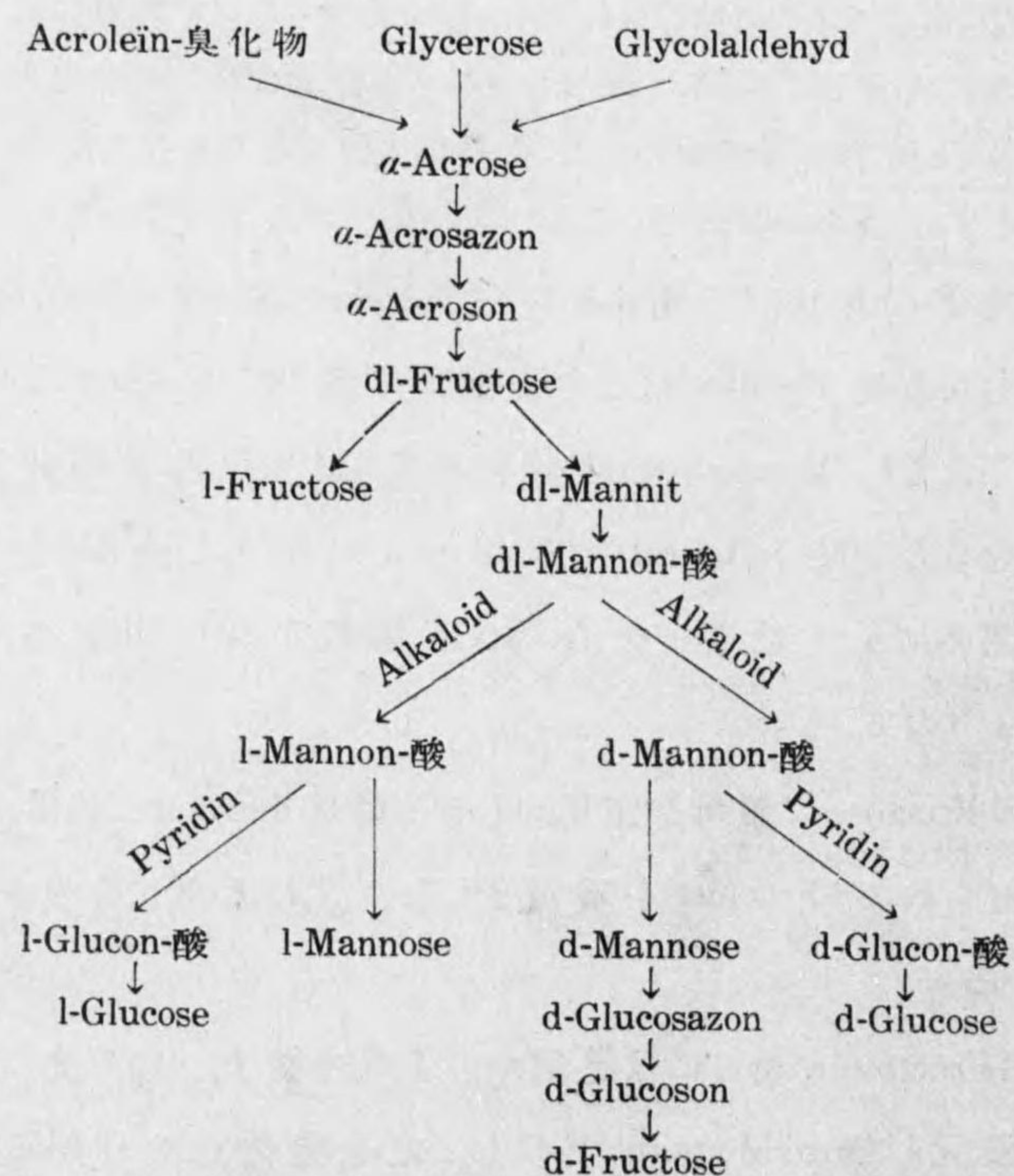
d-Fructose を得るには幾何かの手段を要す。即ち先づ dl-Fructose を還元して dl-Mannitol となし、之を酸化して dl-Mannon-酸となす。此物は特異の Hydrazid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\cdot\text{CONH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$  を作るにより純粹に之を取出すことを得。此 Racemi-酸を Strychinin-又は

<sup>1</sup> Schmalfuss: Biochiz. 185, 70 [1927]



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。

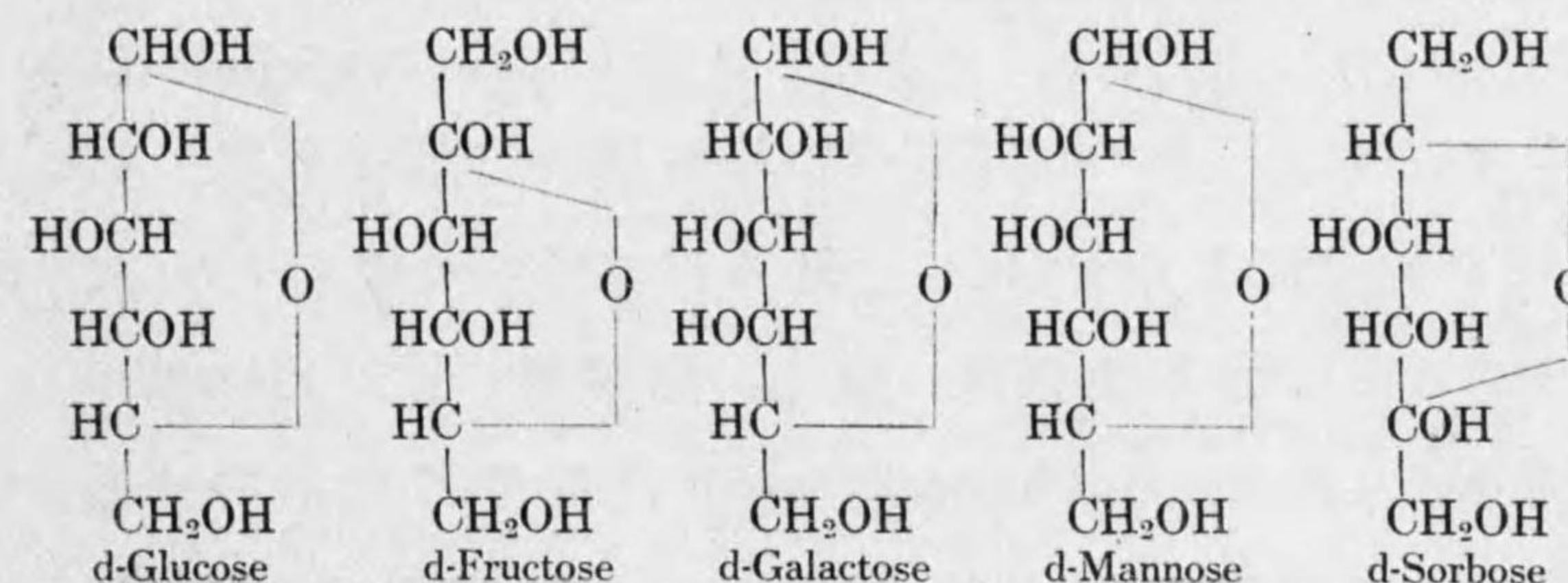
合成にて得られたる Mannon-酸を Pyridin 又は Chinolin と共に熱すれば之に相當する Glucon-酸に變ず、之を還元する時は Glucose を得。



## 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,)

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状若くは柱状晶なり。結晶水を有するものは  $86^{\circ}$  にて熔融し、無水のものは  $146.5^{\circ}$  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、(100 分の水は常温にて 80 分以上の葡萄糖を溶解す) 葡萄の如き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<sup>1</sup>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  $105^{\circ}$  以上に達す。普通存在する葡萄糖は  $\alpha$ -型に屬す、之に反し Pyridin より再結晶したるものは  $\beta$ -型に屬す。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 は黄色芒把状の結晶をなし  $210^{\circ}$  にて熔融す。Diphenylhydrazon の熔融點は  $161^{\circ}$  なり。

Fructose の存在に於て 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

<sup>1</sup> Mutarotation

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、又動物体内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<sup>1</sup>の構成分たり。故にこれらを酸又は適當なる酵素を以て分解する際にこれ等より發生す。

d-Galactose は無色の針状晶又は板晶にして  $168^{\circ}$  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。少しく甘味を帯ぶ。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  $213^{\circ}$  にして水に溶解すること極めて小なるにより Galactose の檢出に用ゐらる。Osazon の熔融點は  $193^{\circ}$  なり。o-Tolylhydrazon (熔融點  $176^{\circ}$ ) は Galactose に特異なり。Methyl-phenyl-hydrazon (熔融點  $190^{\circ}$ ) として析出せしむることを得 (Votocek<sup>2</sup>)

## 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  $132^{\circ}$  の熔融點を有す。容易く水に溶解し僅かに甘味を呈す溶液は偏光面を右旋し  $[\alpha]_D = 14.2^{\circ}$  なるも、新鮮なる溶液は左旋性を示しその比旋は  $-13.6^{\circ}$  なり、醸母により全然醱酵す。

<sup>1</sup> Galactolipin <sup>2</sup> Votocek: Chem. Zbl. 3, 864 (1921)



Phenylhydrazin 一分子と化合して不溶解性の Phenylhydrazon を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  $198^{\circ}$  なり。蒟蒻糖は中性反應に於て鉛醋にして沈澱する唯一の六炭糖なり。

#### 4. d-果糖(d-Fruktose)

植物界には遊離の状態に於て果實(殊に Tomato 及 Mango)中に存在し又同量の葡萄糖と共に蜂蜜中にあり、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。

白色の粉末又は微小なる結晶にして熔融點は  $95^{\circ}$ 。水によく解け蔗糖に劣らざる甘味を呈す。Alcohol にも亦よく溶解す。Alcohol に対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  $-104^{\circ}$  に達す。還元力は d-葡萄糖の 92.08% に相當す。容易く醱酵す。石灰乳と不溶解性の化合物  $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2$  を作る(葡萄糖は之を作らず)。

果糖は Methylphenylhydrazin と特異なる不溶性の Osazon ( $158^{\circ}$ ) 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。

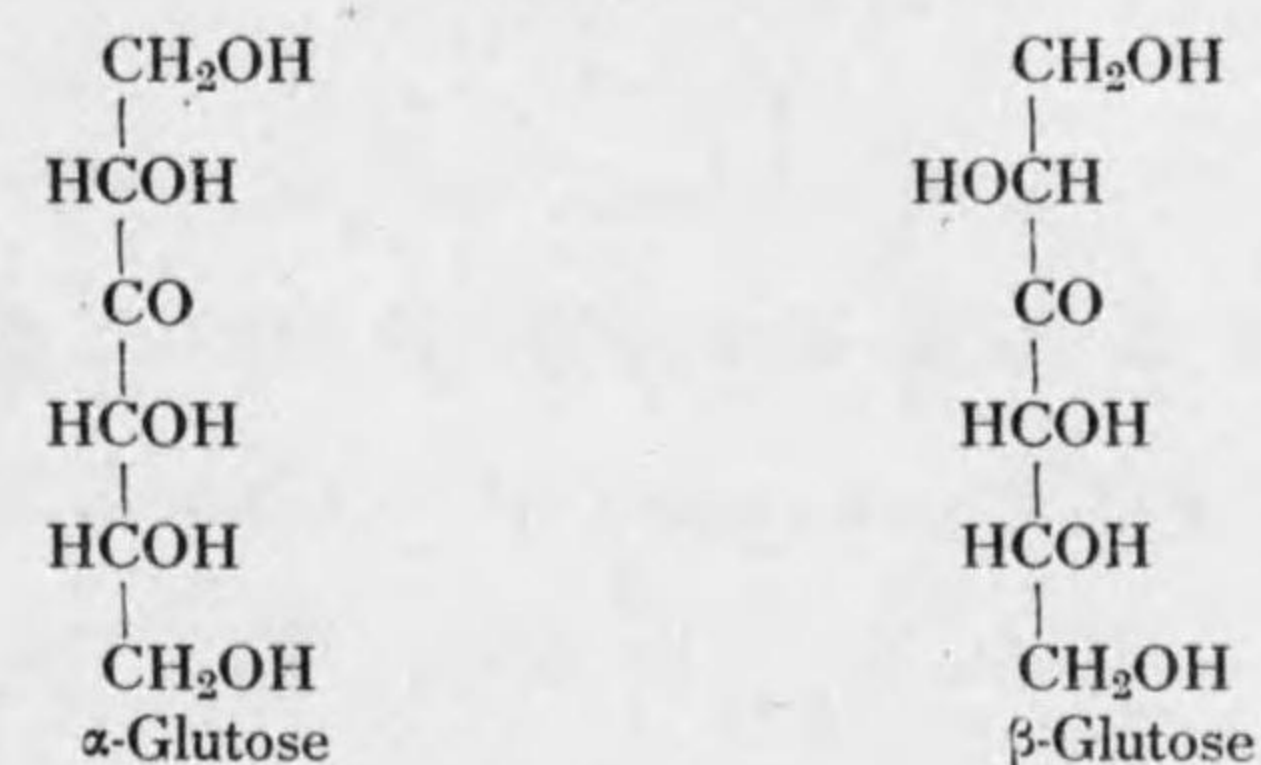
#### 5. d-Sorbose

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。

$157^{\circ}$  の熔融點を有す。左旋性を呈し  $[\alpha]_D^{20} = -43^{\circ}$ 。Phenylosazon は  $164^{\circ}$  の熔融點を有す。p-Bromophenylosazon は  $181^{\circ}$  にて熔融す。還元する時同量の d-Sorbit 及び d-Idit の混合物を生ず。

#### 6. Glucose



葡萄糖を弱鹼にて處理する時果糖、蒟蒻糖と共に發生する非醱酵性の六炭-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ゝ遅く從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。體內にて利用せらるるこゝ少なく、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こゝなし。(Benedict, Dakin 及 West<sup>1)</sup>)

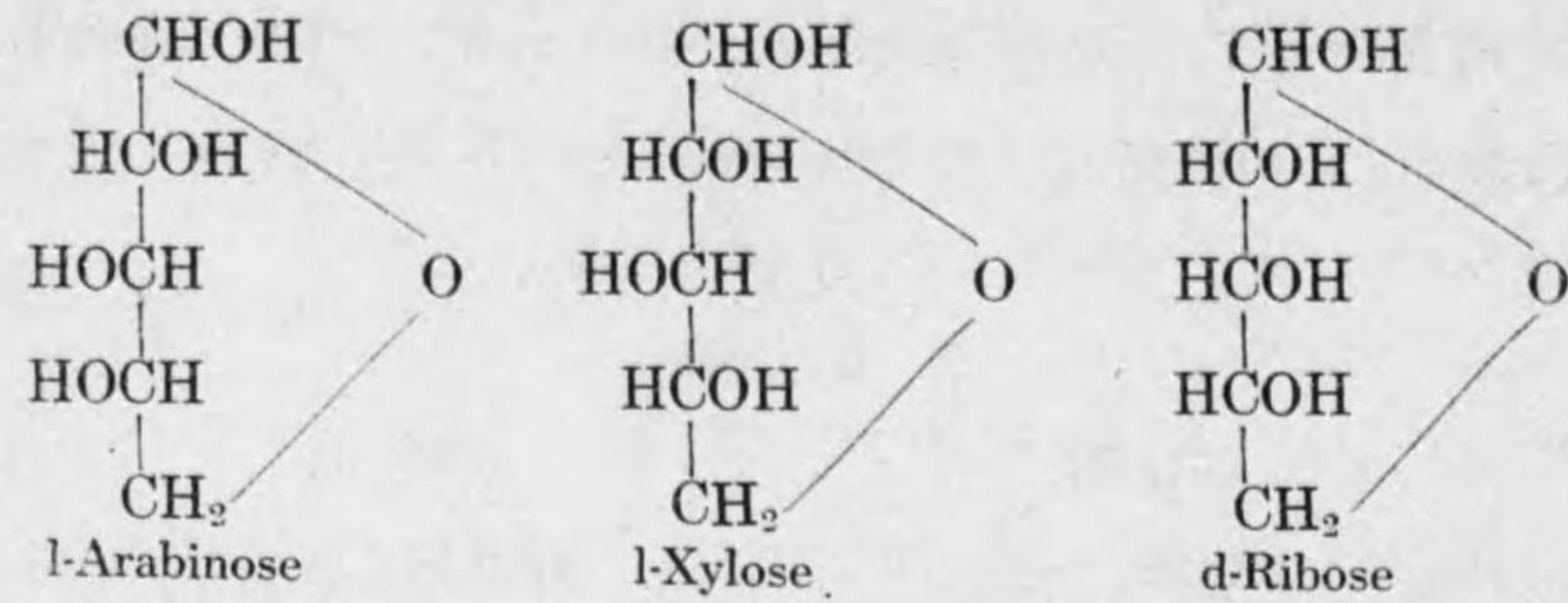
### 第二節 五炭糖類

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

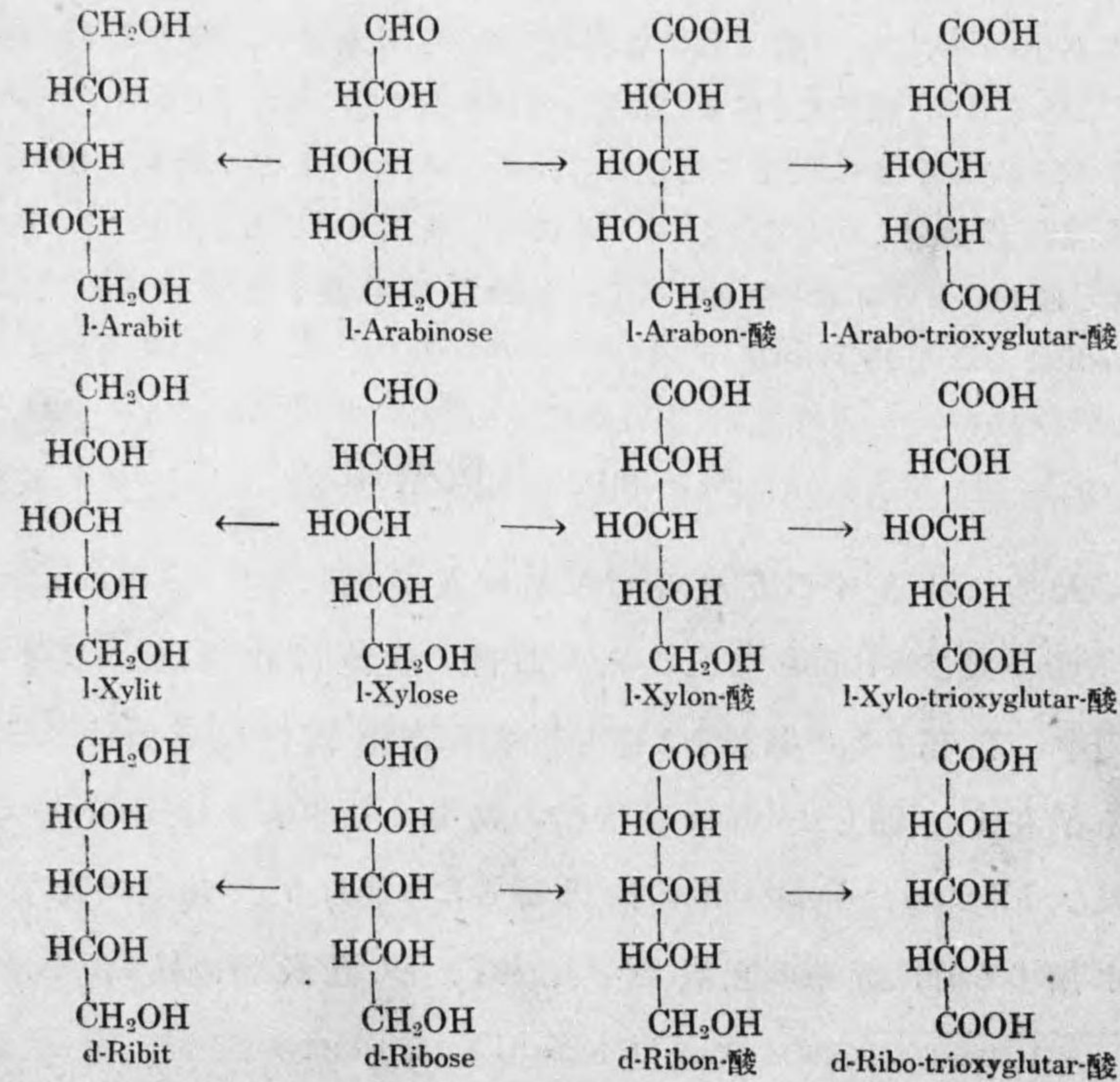
<sup>1</sup> Benedict, Dakin & West: J. Biol. Chem 68, 1 (1926)



して尿中に現はるることあり。此ものは i-Arabinose なりといふ。

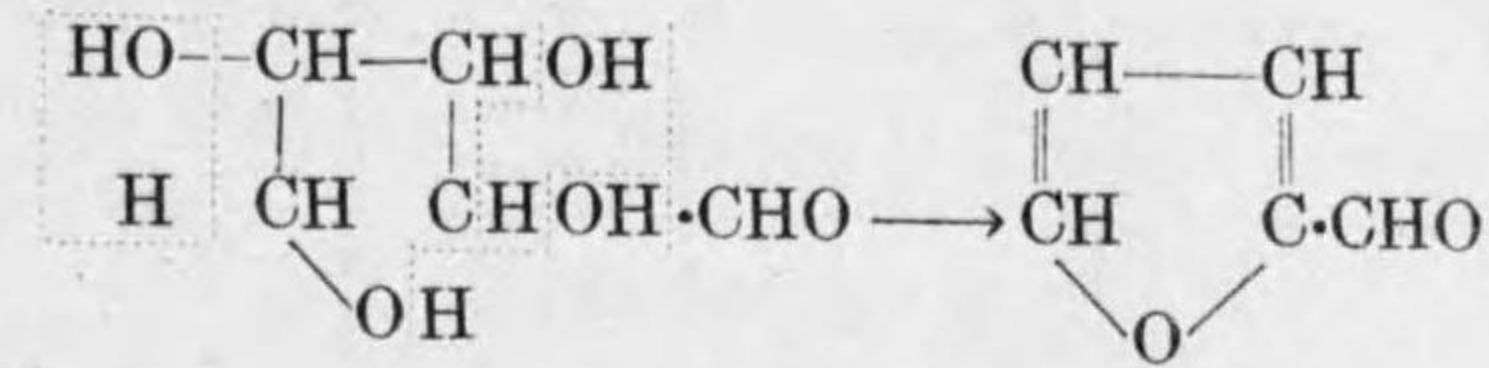


**五炭糖の性状 1.** 五炭糖は普通 Aldo-糖の反應を呈す。Natriumamalgam にて還元せらるれば五價の Alcohol に變じ、硝酸にて酸化せらるる時は Tetraoxy-一炭素酸、次で Trioxy-二炭素酸となる。



Fehling の液を還元し、Phenylhydrazin と合して Hydrazon 及び Osazon を發生す。

2. 釀母によりて醗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。



五炭糖を含有する液に半容量の濃鹽酸を加へて煮沸し大部分の鹽酸揮發したる後逸出する蒸氣 (Furfurol) に醋酸-Anilin-紙 (Anilin, 水醋酸, 水の各等量混合液にて濕したるもの) を觸れしむる時は醋酸-Anilin-紙は赤變すべし。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 (Scheffer<sup>1)</sup>。

1. 1-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,  $[\alpha]_D = +104^\circ$ 。Arabinose は不溶解性の Diphenylhydrazon (熔融點 204°C) 及び p-Bromophenylhydrazon (168°C) を作るを以て特異す。Xylose, 葡萄糖, Galactose 等より Benzyl-

<sup>1</sup> Scheffer: Bioch. Z. 147. 94. (1924)



phenylhydrazon にて分つ事を得。

### 2. 1-Xylose 一名木糖

潤葉樹の木質、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.  $[\alpha]_D = +19.2^\circ$ , 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

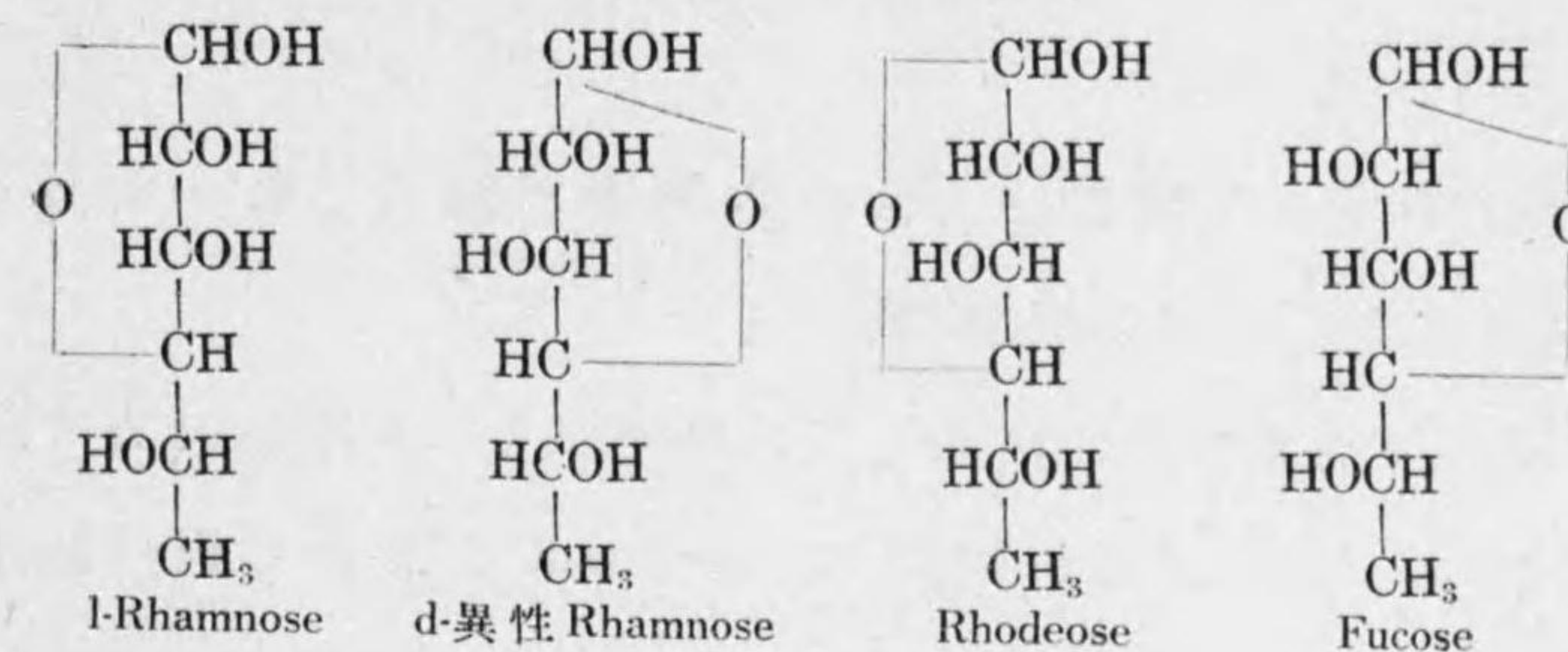
Inosin-酸, Guanyl-酸及び酵母核酸中に含有せらる。

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-基が附随したるものにして、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収帯を示す (Widtsøe の反應) 又 Methylfurolic acid 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 は酸酵作用を蒙ることなし、主なる Methyl-五炭糖を挙げば下の如し。



#### 1. 1-Rhamnose

多くの配糖體の構成成分にして、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、従て變旋性を呈す。比旋は  $[\alpha]_D = 9^\circ$ 。

#### 2. d-異性 Rhamnose

配糖體 Convolvulin の構成成分なる Purgin-酸を水解する時發生す。甘味を有する結晶にして右旋性を示す。水及 Alcohol によく溶解す。

#### 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。Rhodeose と光學的異性體をなし、左旋性を有す。  $[\alpha]_D = -75$  乃至  $-76^\circ$ 。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。

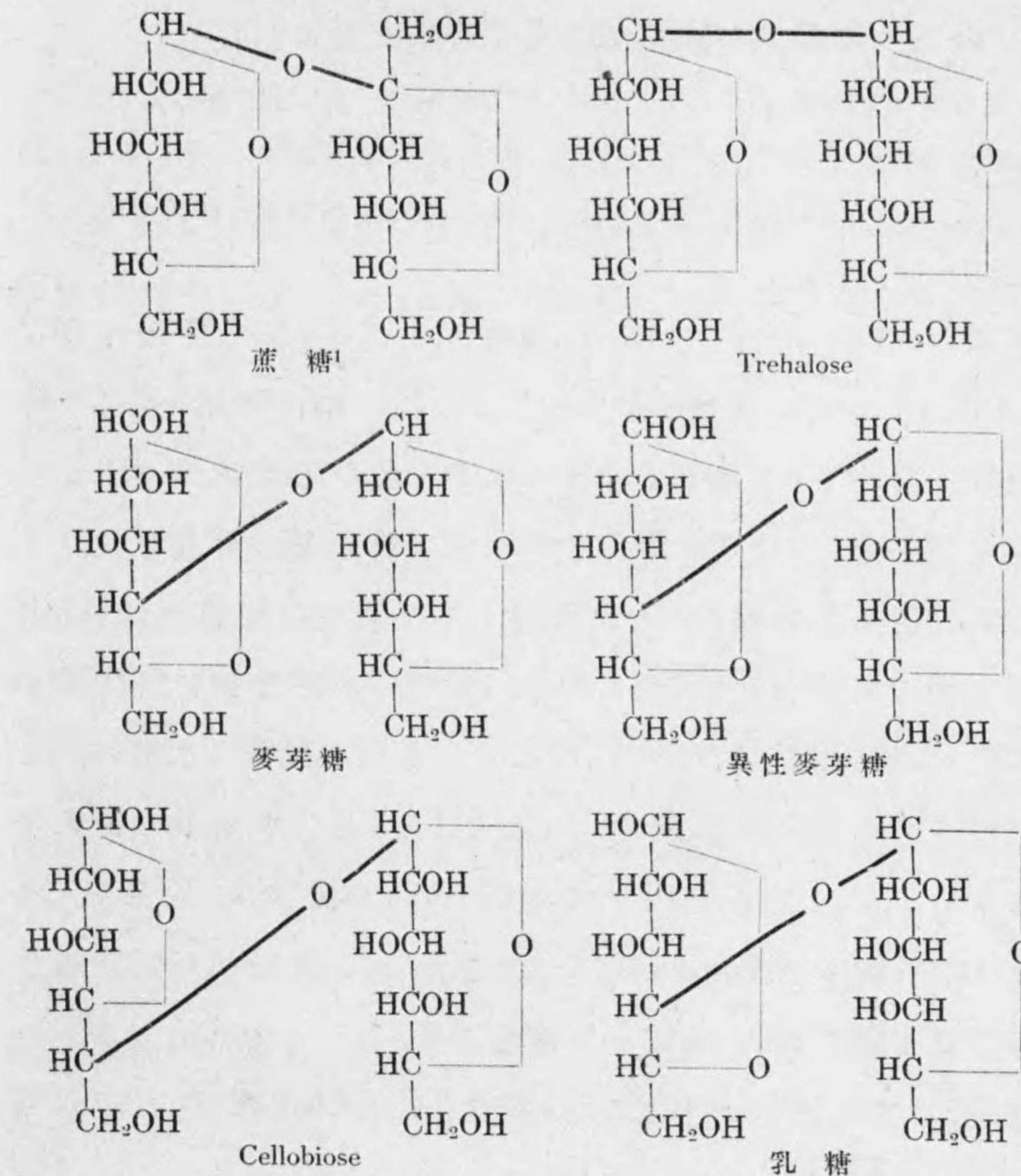
二個の六炭糖が互に結合して二糖類となるに際し一方の六炭糖に於ける Aldehyd-基が他糖の Alcohol-基と結合し尙ほ遊離の Aldehyd-基若くは Keton-基を存することあり、又二個の糖が互にその Aldehyd-基を以て、若くは Aldehyd-基と Keton-基を以て結合する爲め全く遊離の Aldehyd-基若くは Keton-基を缺くことあり、前者にありては一糖類に於けるが如く銅鹽を還元し、Osazon を生成し、變旋性を呈すれども後者にありては全くこれらの性状を缺く、これにより二糖類を分ちて還元性二糖類及び非還元性二糖類の二とす。例へば普通に存在する二糖類中後者に屬する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

還元性二糖類は一糖類と同じく臭素により酸化せらるる時一炭素酸に變ず(配六炭糖六炭糖酸)例へば麦芽糖は配葡萄糖葡萄糖酸に、乳糖は配-Galactose-葡萄糖に變ずるが如し。

尙還元性二糖類は其遊離 Aldehyd-基を以て他の Alcohol 及び糖等と更に複雑なる配糖體を作ることを得。

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擧れば下の如し。



## 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。

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



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  $\alpha$ -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。

Acetyl-鹽化物を以て處理すれば八醋酸鹽を形成し蔗糖には8個の遊離OH-基あることを示す。

## 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ゝ甚だ困難なり、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 ( $\beta$ -Glucose- $\alpha$ -Glucosid)

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む唾液、膵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 $121^\circ$ 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 $\alpha$ -Glucosidに屬するを以て普通 $\beta$ -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鑛酸にて水解すれば葡萄糖及び葡萄糖酸となる、故に一方のAldehyd-基は遊離の状態に存するを知る麥芽糖には $\alpha$ 及 $\beta$ の二型あり普通に存するは $\beta$ 型にして寡旋性を有し其溶液は時期を経るに従ひて旋光度大なる $\alpha$ 型を化生する爲めに旋光度を増加す。

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 $\alpha$ -結合の處にて水解起りGlucose



は  $\beta$ -Methylglucosid となり、Emulsin には  $\beta$ -結合にて水解起りて Maltose は Methylalcohol に變ず、故に該 Maltosid は  $\beta$ -Methylglucose- $\alpha$ -Glucosid なるを知るべく、從て此を導き得たる原 Maltose は  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Glucosid なるを知るべし。

麥芽糖は酸酵性、還元性、Phenylhydrazin 反應を呈するこゝ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ゝ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 の純粹培養は之を酸酵せず。

## 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ゝを得べし。

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。故に異性麥芽糖は恐らく Glucose- $\beta$ -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  $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$  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。

## 4. 乳糖 Lactose ( $\alpha$ -Glucose- $\beta$ -Galactosid)

動物體內のみに限りて存在し乳汁の特有成分にして嬰兒の攝取する唯一の糖質な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。鹽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、之を鹽酸にて水解すれば Glucon-酸と Galactose とを生ず。故に乳糖は Glucosegalactosid なるこゝを知る。乳糖酵素若くに稀薄なる酸により水解せられたる時生じたる d-Galactose は初め小なる旋光度を示し、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  $\alpha$ -Glucose- $\beta$ -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ゝ少なく 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。Phenylsazon は黄色扁平の纖針晶にして 200°C 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硝酸を生ずるに反し、乳糖は其際粘液酸を發生す。

乳糖は普通の釀母にては分解せず、然れども一種の菌によりて Alcohol-酸酵を營む。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  $\alpha$ -及び  $\beta$ -葡萄糖- $\alpha$ -Galactosid なるべし。

### 6. Melibiose

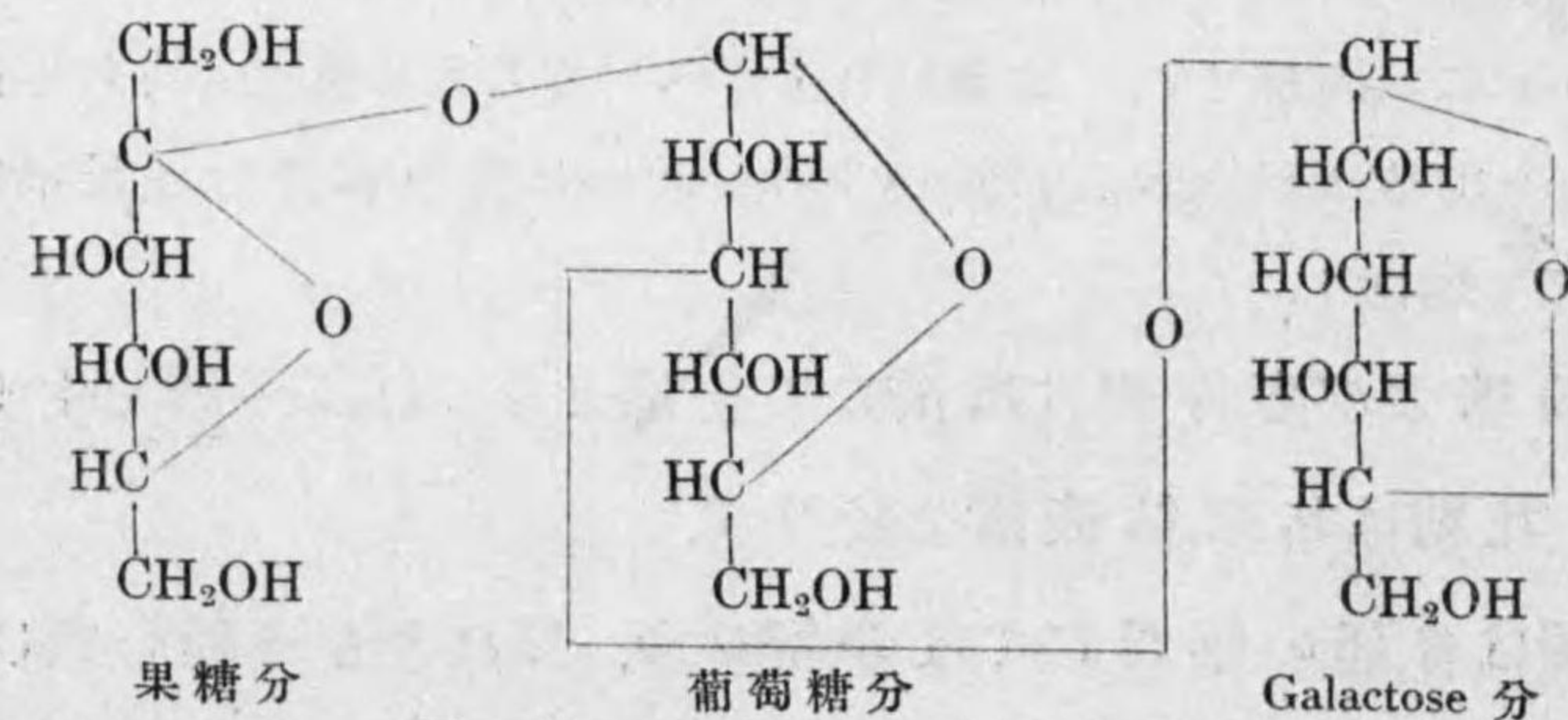
Raffinose の水解により發生する二糖類なり。變旋性を有す、平衡混合液は  $[\alpha]_D^{20} = 143^\circ$  なり。Phenylosazon は  $179^\circ$  にて熔融す。鹽酸にて水解せらるれば葡萄糖及び Galactose に變ず。Natriumamalgam にて還元せらるる時發生する Alcohol を水解する時は Mannit と Galactose を生ずるを以て Melibiose は Glucose-galactosid なり。

### 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 の爲めに分解せられて葡萄糖に變ず。

## 第六章 三糖類

### 1. Raffinose



(Zemplén: Berichte 60, 923. 1927)

甜菜、綿實その他に含有せらるる三糖類なり。

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  $119^\circ\text{C}$ 。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こを得。

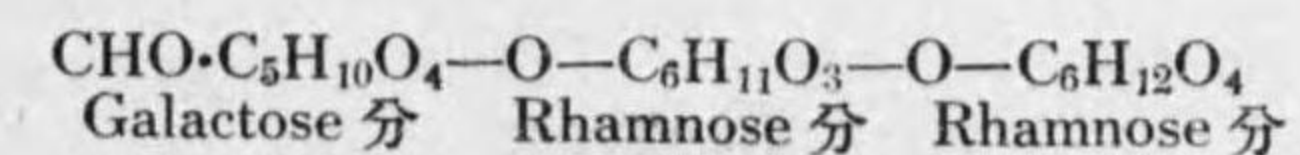
Raffinose は甘味なく又還元性を呈せず。鹽酸を以て分解する時は d-葡萄糖、d-果糖及び d-Galactose 各一分子を發生す。稀薄なる醋酸又は釀母蔗糖酵素を以て不完全分解を行ふ時は d-果糖及び Melibiose に變ず。これに反し Emulsin を用ふる時は d-Galactose 及び蔗糖に分解す。Raffinose に作用する消化酵素なし。

Raffinose の鑑別に用ひらるる性狀を挙げば 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 にて處理せられたる後に還元性現はる、この性狀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  $135-140^\circ\text{C}$  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醱酵せず。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。



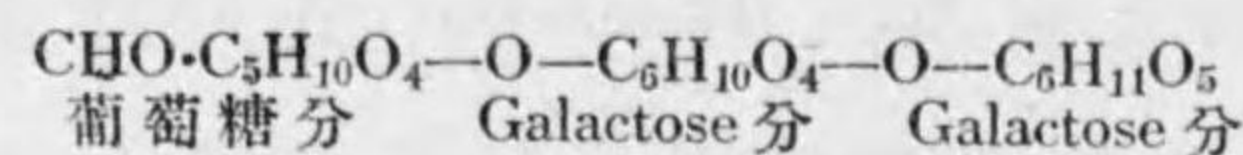
### 3. Mannotriose

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、 $[\alpha]_D = +167^\circ$

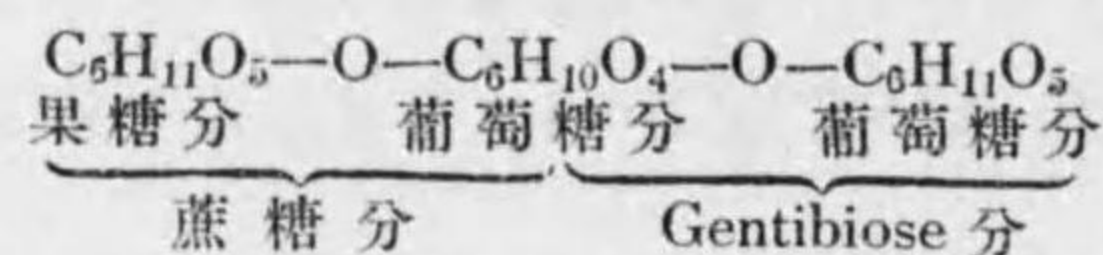
Mannotriose は Fehling の液を還元す、Phenylosazon を作る(熔融點122—124°C)、酸にて水解せらるれば一分子の葡萄糖及二分子の Galactose に變ず。臭素にて酸化せらるる時發生する Manno-三炭素酸を酸にて水解すれば葡萄糖及二分子の Galactose を得るにより葡萄糖は端在なり。恐らく次の如き構造式を有するなるべし。



#### 4. Gentianose

龍膽(リンドウ)<sup>1)</sup>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。蔗糖醱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)。醱酵作用を呈せず、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

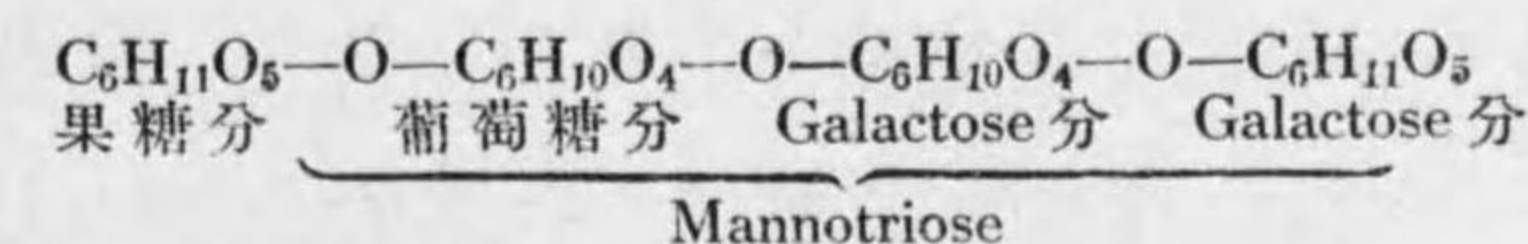
### Stachyose

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

1 Gentian

の熔融點を有す。右旋性を呈し $[\alpha]_D = 148^\circ$

Stachyose はその味甘く、Fehling の溶液を還元せず、澱の作用を受くることなし。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, 糖原は褐色に變ず, これ沃度と澱粉類との間に一種の吸着性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, その機序は未だ全く明かならず。

### 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, 溫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 % の水を吸収するこゝを得)。尙普通 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° に加熱せらるれば黃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 と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 Peiser<sup>1</sup> の研究によれば澱粉顆粒の被膜は磷酸-Calcium, 珪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, 澱粉に糊化の性狀を附與す。

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<sup>2</sup>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<sup>み</sup>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

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

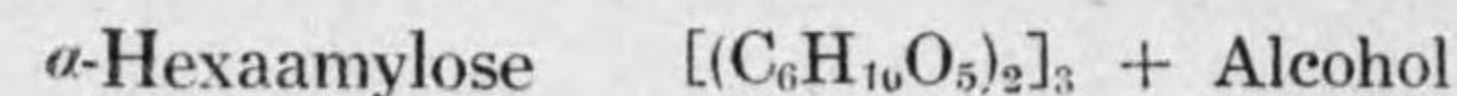
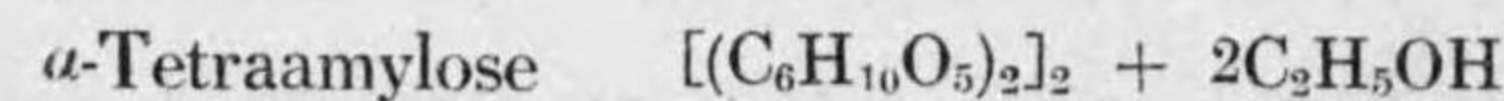
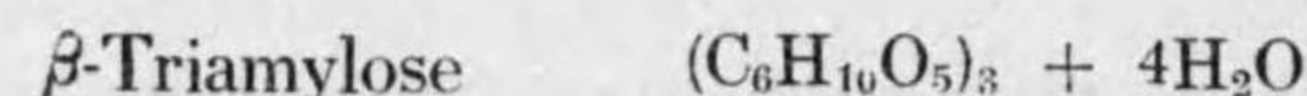
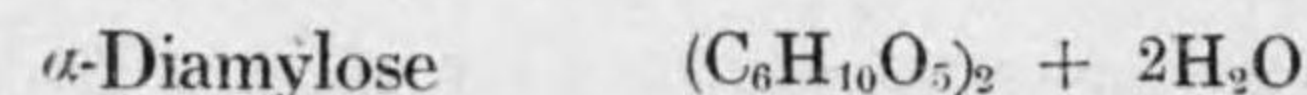


の次期に發生するものは沃度に對する色彩反應漸々赤色に傾き終に全く無色となる，赤色なるものを赤色糊精<sup>1</sup>と云ひ，無色なるものを白色糊精<sup>2</sup>と稱す。これら糊精は右旋性を有し，釀母によりて醗酵せず。これらは共に未だ Alcohol により容易く沈澱するも尙分解進行すれば酵素を以て處理したるものは終に麥芽糖に變じ，酸水解の際は更に分解して葡萄糖となる。澱粉に對する滴の作用に就ては未だ充分なる研究なきも弱滴にては溶解性澱粉を化成し，強滴にては先づ酸に於けるが如き水解を蒙り，更に破壊作用を受く。酸化劑は澱粉を先づ水解し，更にこれを酸化す。この際生成せらるるものは葡萄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

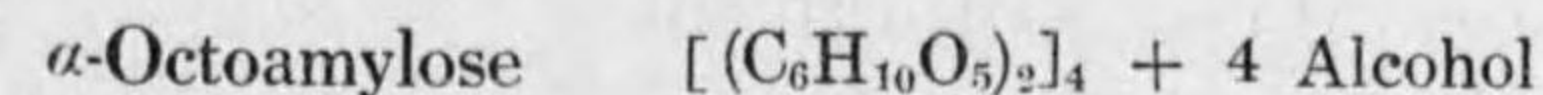
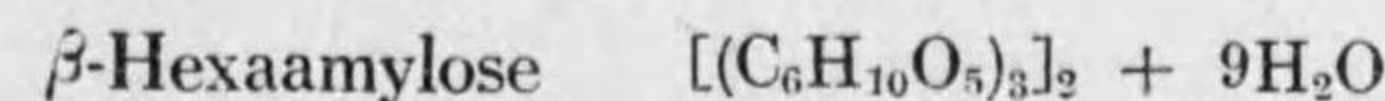
**Amylose.** 糊を作らず，滴液に完全に溶解す。溶液は沃度により強く青變す。麥芽浸出液の爲めに完全に糖化せらる。

**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。

Schardinger<sup>3</sup> 及び Pringsheim<sup>4</sup> 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

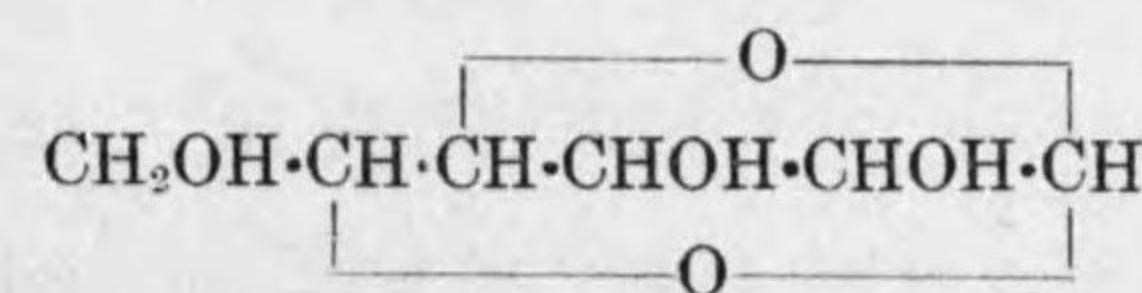


1 Erythroextrin 2 Achrodextrin 3 Schardinger: Zbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde, 22. 986. 1908. 4. Pringsheim: Ber. 45, 2533, 1812, 47, 2565, 1914.



等にして  $\alpha$ -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  $\beta$ -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。又醋解によりて 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  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  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。

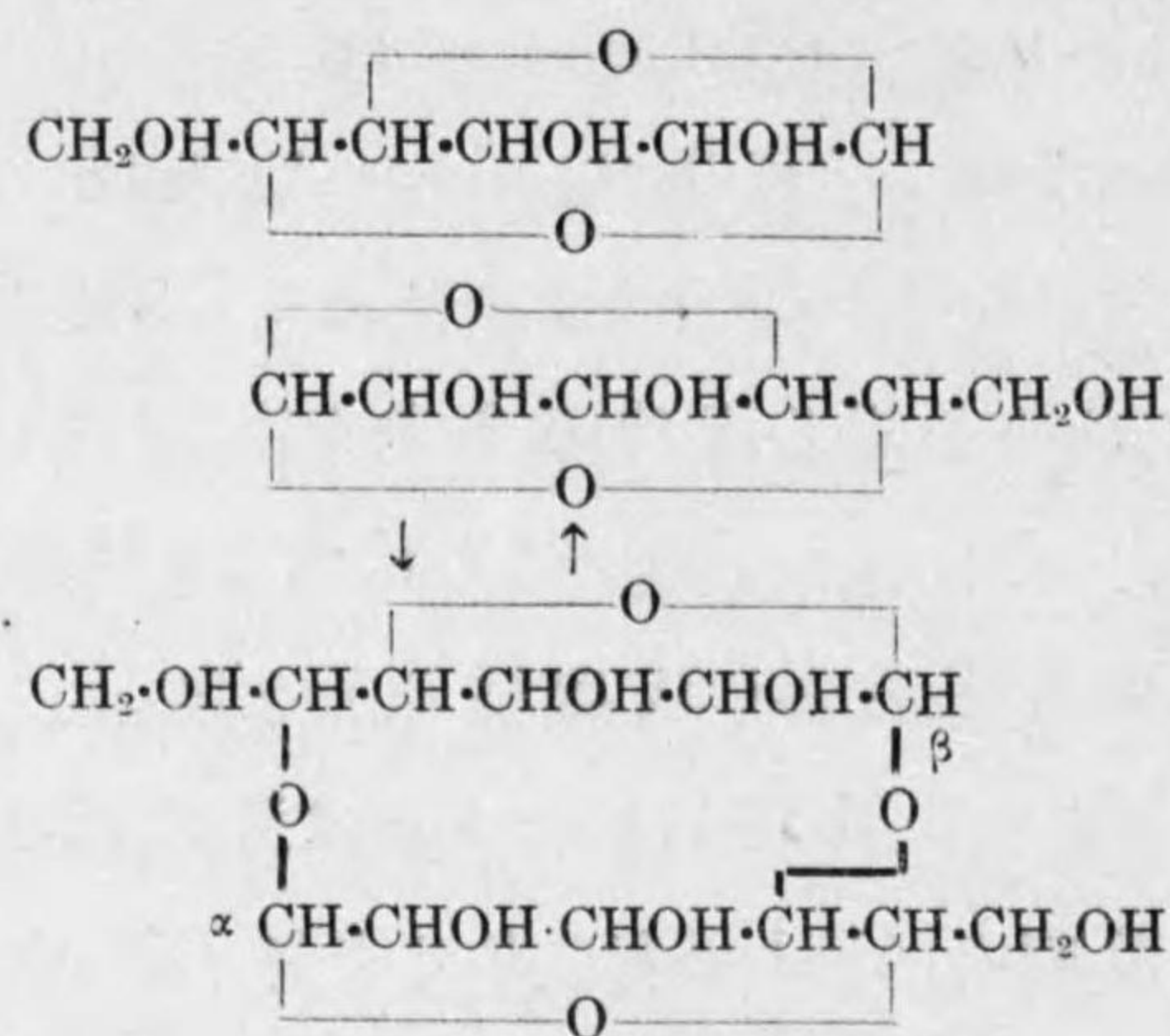
Josephson (Z. f. Physiol. Chem. 174, 179, 1928) は植物にて澱粉生成せらるる時先づ第一に發生するものは失水葡萄糖<sup>1</sup>にして此者は恐らく



の如き構造を有し之を失水葡萄糖 <1,4> <1,5> と呼び得べく，二個の失水葡萄糖が下の如く一方の糖は 1,5 酸素橋を以て，他の糖は 1,4 酸素橋を以て互に反應し結合する時は失水二糖類を發生すと説けり。

1 Anhydroglucose





此の如き失水二糖類が互に協合する時は Amylose を生じ此等は何れも沃度に遇ひて青變す。然るに Amylopektin を構成する基本質は失水二糖類に更に一分子の失水葡萄糖が協合して作成せられたるものにして此時失水二糖類の有する沃度に遇ひて青變する一定酸素橋が失水葡萄糖との協合に使用せられ爲めに Amylopectin は沃度にて青變する能を失ふと想定せり。

Josephson が Amylose が上記の如き失水二糖類の協合により作成せらるるを想定したるは一に Kuhn (Ann. 443, 1, 1925) の澱粉に對する植物性及動物性澱粉酵素作用の差異に基けり。即 Kuhn は澱粉より麥芽澱粉酵素によりて發生するは  $\beta$  麥芽糖にして、脛澱粉酵素及 Taka-酵素によりて發生するものは  $\alpha$  麥芽糖なることを明かにしたるが Josephson は上記の構造式により下の如く之を説明せり。

1.  $\alpha$ -澱粉酵素にては先づ  $\beta$ -配糖體性二糖類の  $\alpha$ -型のもの發生す此者は配糖體分に 1,4 環を有す此環が麥芽糖の安定 1,5 環に轉位する時  $\beta$ -配糖結合が  $\alpha$ -配糖結合に變ず。此處に生ず

るものは即  $\alpha$  麥芽糖なり。

2.  $\beta$ -Amylase にては初め  $\alpha$ -配糖體性二糖類の  $\beta$ -型のもの發生す。還元性分に於ける 1,4 環が 1,5 環に轉移するには之と同時に二糖結合一時分離し新たに展開したる 4-炭素に二糖結合再び行はる、かくして發生するものは  $\beta$  麥芽糖なり。

## 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、滴に溶解し、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著色せず、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(Dahlia の塊莖には 10—12% 含有せらる)。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て透明となり之を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 は沃度に對し色彩反應を呈せず、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、滴性硝酸銀を還元す。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 なるもの如し。

#### 5. 糖原 Glykogen

動物体内に沈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。体内凡のて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並に異常組織中に多く含蓄せられ従て胎兒は之を含有すること大なり。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。

糖原の水溶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を析出せしむ。苛性 Baryt

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

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。鉛糖は僅かに之を潤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。

糖原は沃度沃度加里に遇へば赤褐色を呈す。該沃度化合物は NaCl, NH<sub>4</sub>Cl 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。

糖原は鹼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。鹼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組織内糖原の定量に用ゐらるる性状なり。

組織内糖原を分量するに 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 を加へて洗滌せしめ、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葡萄糖となる。2.2% HCl と共に水沿上に加熱せらるるこゝ 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潤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対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ゝは澱粉よりも遙かに困難なり。これに反し脾澱粉酵素は澱粉に作用するこゝ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るも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<sup>1</sup>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 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

<sup>1</sup> Pflanzenschleim

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  $C_{25}H_{35}O_{22}$  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

汎く植物界に存在し殊に藻地衣, 苔に多し, 水に膨脹し粘稠なる膠質性溶液を作る。Pectin 質と異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 Galactan 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、此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種々の半酸若くは酸に變ず、是等の産物を Meta-Pectin, Para-Pectin, Pectin-酸, Meta-Pectin-酸 Para-Pectin-酸等と稱す。是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。中層膜が Pectin-酸なる時果實は茲に軟化する。

植物組織より Pectin-原を得んご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-原は滴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雖も滴にて處理せられて Pectin に變ずる時は此等を添加する時沈澱す。

### 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, 稀薄なる酸及び滴に溶解せず。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)、過濃鹽酸(40% 以上)にも亦溶解するも同時に水解を蒙り易し、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。植物纖維素に滴及 CS<sub>2</sub> を作用せしむれば Xanthogen-酸鹽 HC-OCSSNa を發生す。失水硝酸と硫酸とを作用せしむれば Acetyl-cellulose を生ず。硝酸と硫酸との混合液を以て處理すれば NO<sub>2</sub> 基の插入小なる時は Collodium C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 及 C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>O<sub>5</sub> を生ず。之を

Campher を以て處理する時は Celluloid を得。Nitro-化の度進む時は綿火藥 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>4</sub> を生ず。

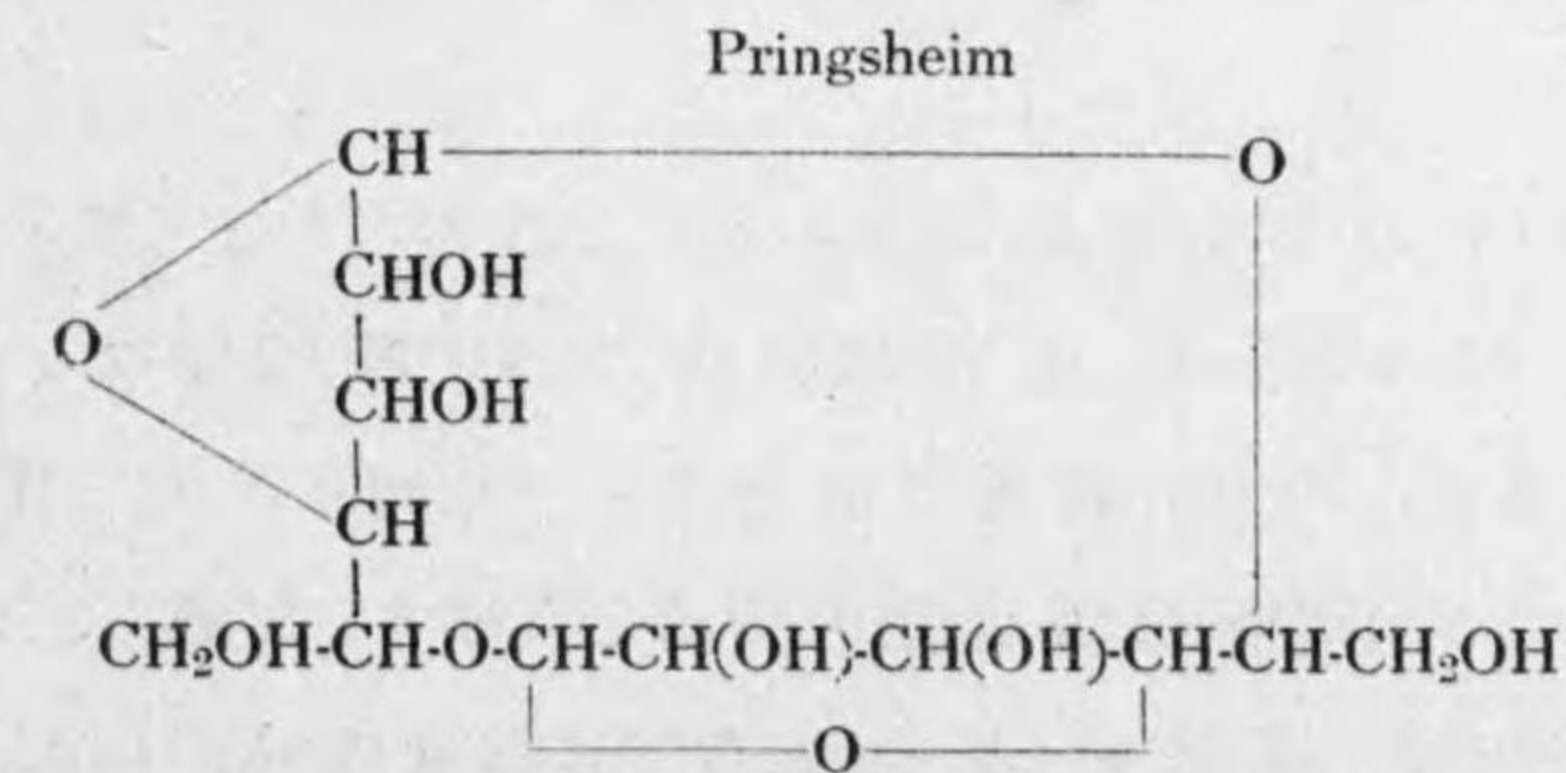
此等の性狀を利用して人造絹を製作す。Xanthogen-酸纖維素は之を又 Viscose と云ひ織孔を通し榨出したるものを硫酸にて處理すれば純纖維素を得、Nitro-纖維素の場合には Na<sub>2</sub>S を用ゆ、Acetyl-纖維素は人造絹製造に重要なり。長時間硫酸にて煮沸すれば糖化せられて葡萄糖に變ずべく又濃鹽酸に鹽酸瓦斯を飽和して得たる過濃鹽酸(約 41%)と共に 24 時間放置する時其 96% は葡萄糖に水解せらる。10% 苛性加里にて處理せらるれば纖維は密縮す(抱水纖維素)。

硝酸、過酸化水素、鹽素酸、過-Mangan-酸鹽等の酸化剤によりて 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。

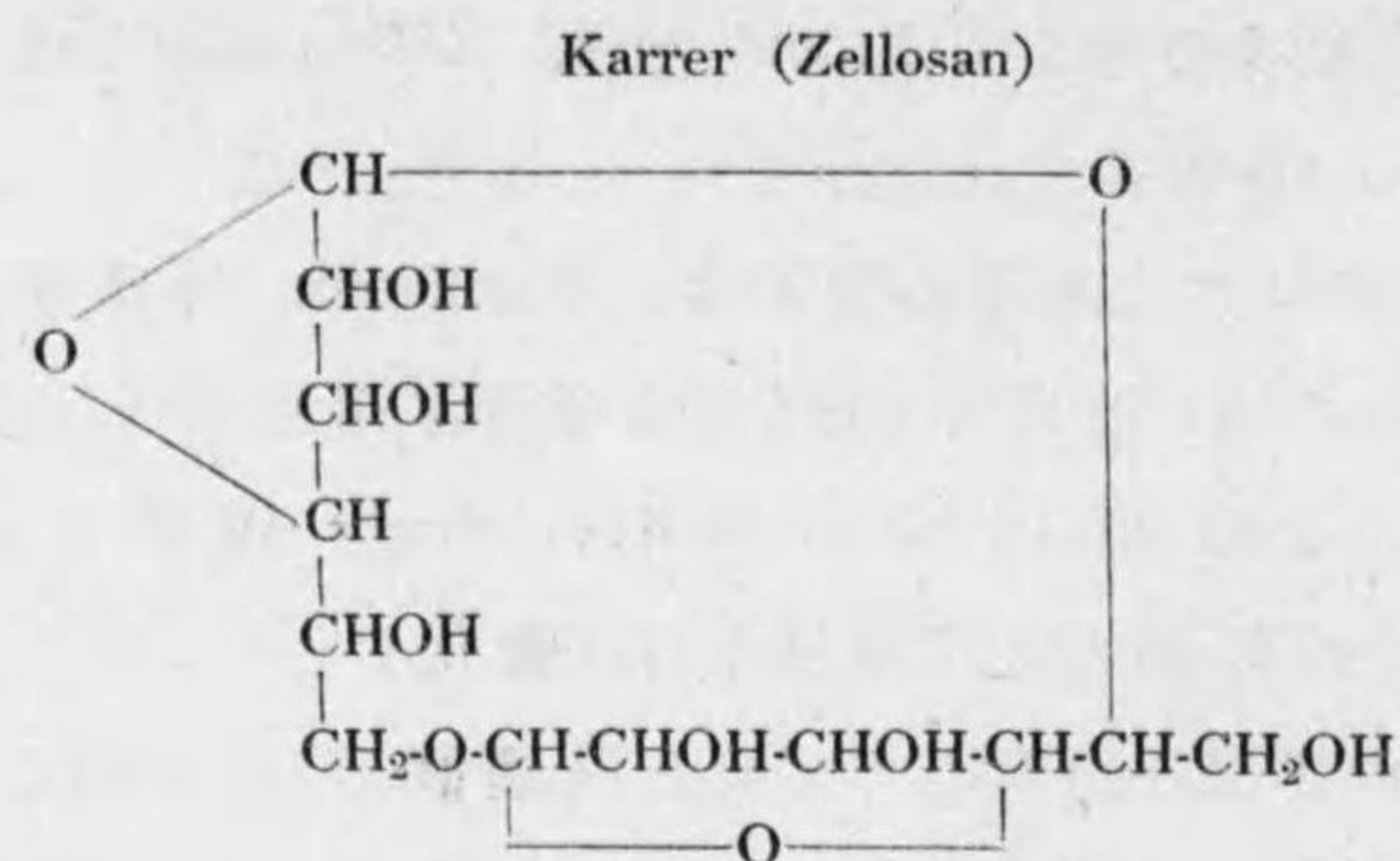
植物纖維素は 100% の葡萄糖分より形成せられ、其内の少くとも 50—60% は Cellobiose の状態にあり。Acetyl-化及 Methyl-化により檢する時は各糖分子に對し 3 個の遊離 OH-基を含有することを知らる。植物纖維素に失水醋酸及硫酸を作用せしむる時は Octacetylcellulose に變ず。

濃鹽酸にて水解する時、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。

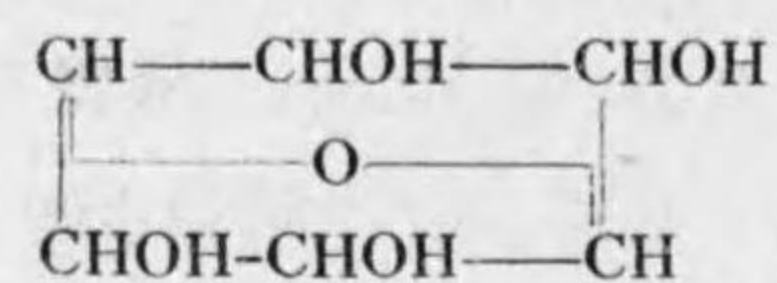
植物纖維素を形成する基礎的構材の構造に就て各研究者の意見一致せず。今主なる考案を擧れば



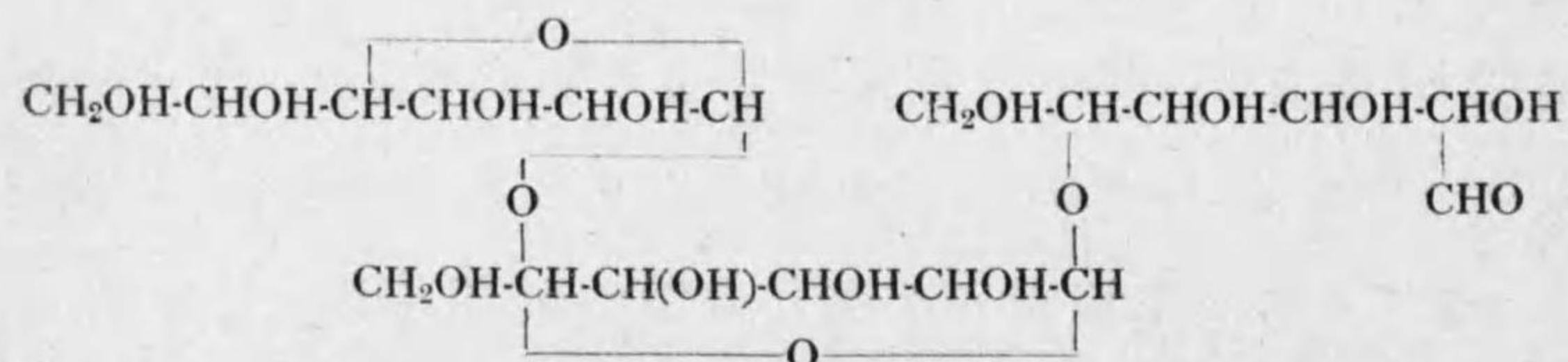




Hibbert (J. of Ind. Chem. 13, 256, 1921)



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気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。従て豫め是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

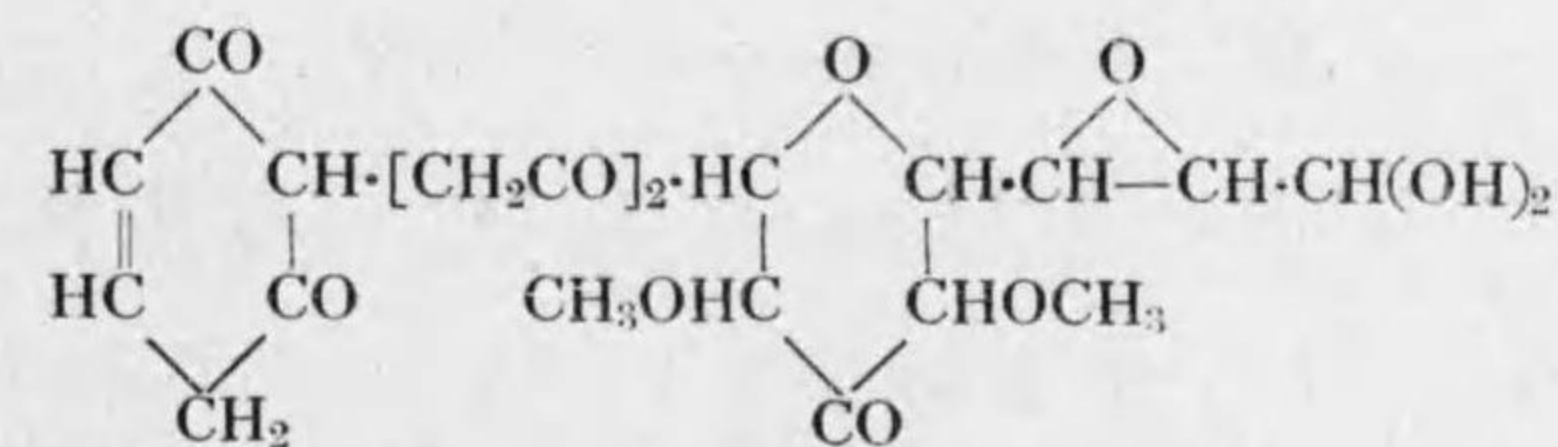
化せらるること大に障碍せらる。然るも此際苛性曹達を以て處理しLigninの一部を溶解除去する時は細菌の作用すること著しく容易なる薬にては8%、木材にては25%の苛性曹達にて足るべし。

### 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

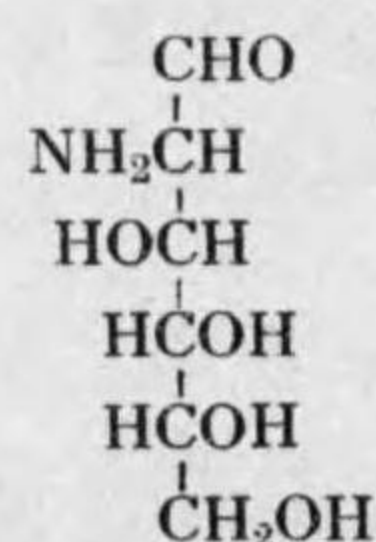


維素よりも小なり。その性状は普通の植物纖維素と異なり、試薬に對する抵抗小にして稀薄なる硫酸と共に煮沸する時既に分解せられて五炭糖類, Galactose, 蒟蒻糖等に變ず。

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 Glucomanan, 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



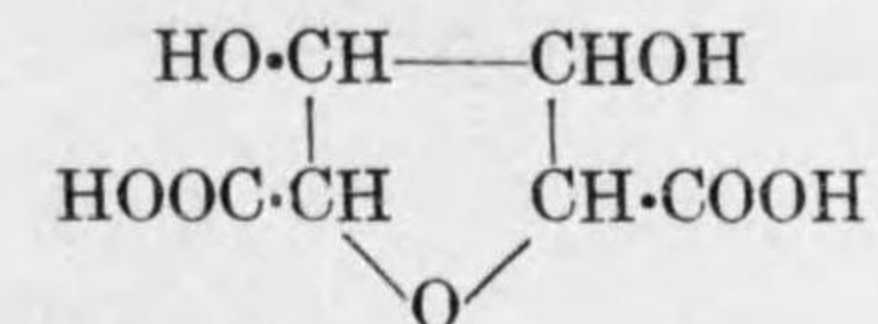
蛋白質中に一成分として含有せられ、殊に Chitin, 粘素及び類粘體に多量に含有せらるる Amino-糖なり。

遊離の鹽基は無色の針晶をなし水に容易く溶解し鹼性反應を

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。

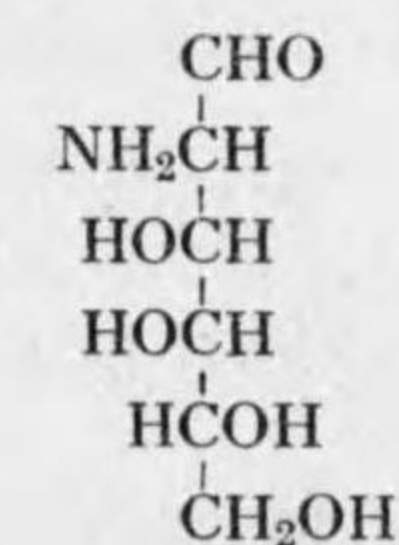
Chitosamin は葡萄糖と同じく還元性を有し又同一の Osazon を作るも醸母によりて醱酵することなし。

臭素を以て酸化せらるる時は d-Chitosamin-酸  $\text{COOH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot(\text{CHOH})_3\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  となり、硝酸にて強く酸化せらるれば  $\text{NH}_2$ -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

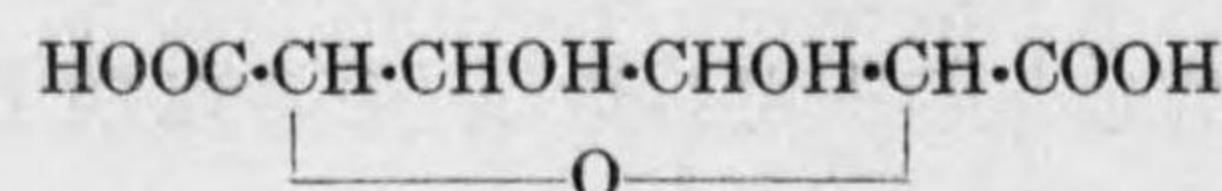


軟骨の成分として存在する Chondroitin-酸を酸と共に煮沸し分解する時得らるる一種の Amino-糖にして 2-Aminotalose に相當す、鹽酸鹽は 182° にて溶解する針晶をなし  $(\alpha)_D = 93^\circ$ 、變旋性を有す。

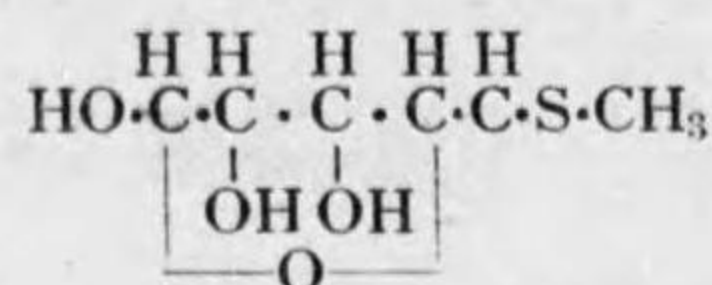
その Phenylsazon は Galactosazon と同一なり。

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



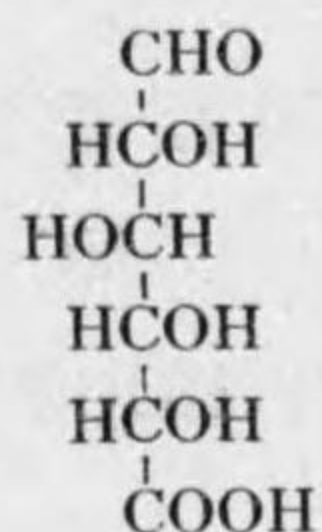


## 3. Thiomethylpentose



醸母, 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, 蓋し是等 Phenol-類, 樟腦, 抱水 Chloral 等體細胞に有害にして且つ直接酸化により分解され難きものは糖の Aldehyd の部にて結合せられて一種の配糖體を作り, かくの如き化合體に於ては葡萄糖の 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 Glycuron-酸は Chondrosin 及 Mucosin の構成成分として存在す.

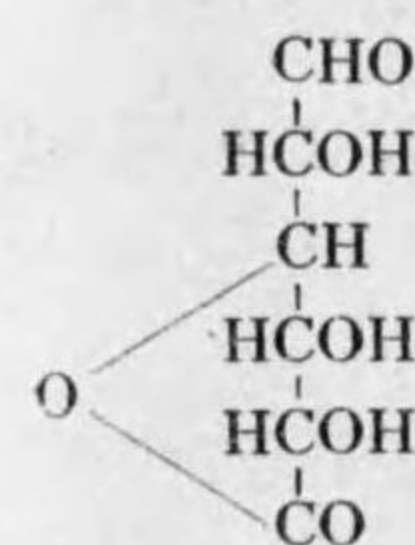
Glycuron-酸は上記樟腦及び抱水-Chloral 以外 Bromal, Naphtol, Terpentin, Borneol, Mentol, Antipyrin, Phenol, Resorcin, Anilin, Nitr-

obenzol, 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 を發生すれども醸母によりて酸酵せず腐敗菌によりて l-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. 此物は左式の如き構造を有す 19.25° の比旋を示す.

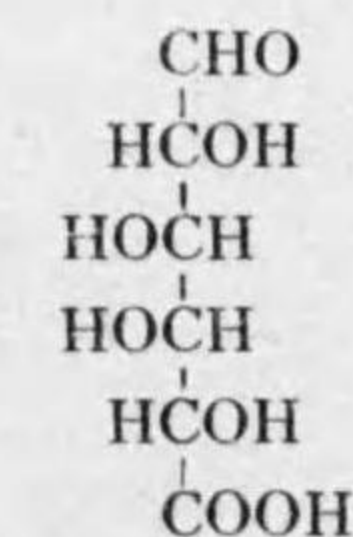


家兎に Mentol を與ふる時は Mentol-Glycuron-酸化合物尿中に排泄せらる, これを Ether にて浸出し, 安門を加ふれば安門鹽析出す.

Glycuron-酸は Naphthoresorcin 反應 (Tollens-Neuberg) 及 Goldschmidt 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. Ehrlich<sup>1)</sup>)

#### 6. 醸母六炭糖二磷酸-Ester.

醸母液に蔗糖及第一磷酸曹達を加へ pH 6.2—6.6 となし置く際發生する物質にして四結晶性酸を形成し酸の強は磷酸よりも大なり。溶液は軽度の左旋性を示し ( $[\alpha]_D = +3.55^\circ$ )、之を酸と共に加熱する時は強く左方に轉ず。水解によりて發生する糖は殆んど全く果糖なり。Calcium 鹽は其溶液より加熱により沈澱し、冷却に際し再び溶解す。

筋肉内に存する磷酸酵素は醸母六炭糖二磷酸-Ester に作用して一分子の磷酸を分離せしむ。

#### 7. 筋六炭糖二磷酸-Ester

筋肉内に存在し其 Barium-鹽は水に對する溶解度小なり。醸母六炭糖二磷酸-Ester と異なり筋肉内に存する磷酸酵素により完全に水解せられ二分子の磷酸を分離す。

#### 8. Neuberg の六炭糖一磷酸-Ester

醸母六炭糖二磷酸-Ester を鹽酸若くは蓚酸にて適宜に水解

<sup>1</sup> Ehrlich: Chem. Z. 41, 197 (1917)

する時得らるる物質にして軽度の右旋性を示し ( $[\alpha]_D = +1.5^\circ$ ) 果糖を構成分として含む。酸によりて水解せらるること難く其磷酸を分離するには過酸化水素を硝酸酸性に於て微量の鐵鹽と共に加温作用せしむるを要す。

#### 9. Robison の六炭糖一磷酸-Ester

醸母液に糖及第二磷酸曹達を加ふる時發生する物質にして其 Barium 鹽は水に溶解するも Alcohol に溶けず醸母六炭糖二磷酸鹽よりも強き二結晶性酸にして  $[\alpha] = +25^\circ$  の比旋を有す。稀硫酸又は磷酸酵素の爲めに容易く水解せられ葡萄糖を分離す。

## 第十章 植物體內に於ける糖質の合成

糖質は植物體內に於て炭酸瓦斯及び水より合成せらる。即ち葉綠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綠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気中の酸素の含量が絶えず小なる時は葉緑素の新生止み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 22 mg の CO<sub>2</sub> 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酸素同化の産物なり。

### 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應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<sup>1</sup>を減ずるに従ひて葉面にある多数の氣孔<sup>2</sup>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

大気中に約 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收せらるるといふ。

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面にある大気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 1 定規苛性曹達液が大気中に炭酸を吸収する速度の約 50 倍に相當すといふ。此彌散の速度は勿論大気の湿度、温度及び照明度等により影響を蒙る。

陸上植物は大気中の炭酸含量多きに失すれば麻痺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 ならば同化の速度は約 2 倍なるを常とす。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<sup>1)</sup>)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エネルギー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

<sup>1</sup> Zeitfaktor

を與ふるものに非ず、例へば Blackman 及び Matthæi<sup>1)</sup> 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を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. 但葉は陽蔭に	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 Ursprung<sup>2)</sup> 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 Barker<sup>3)</sup> は 200 $\mu$  の光線に炭酸の水溶液を曝らして Formaldehyd を得、又之を 290 $\mu$  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)の作用によりて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

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

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

<sup>3</sup> 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。

Stoklasa<sup>1</sup> 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頁參照)。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綠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 Stoll<sup>2</sup> 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、葉綠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

<sup>1</sup> Stoklasa: Bioch. Z. 108 109 [1920] <sup>2</sup> 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が閉塞せしむるが爲ならむ。

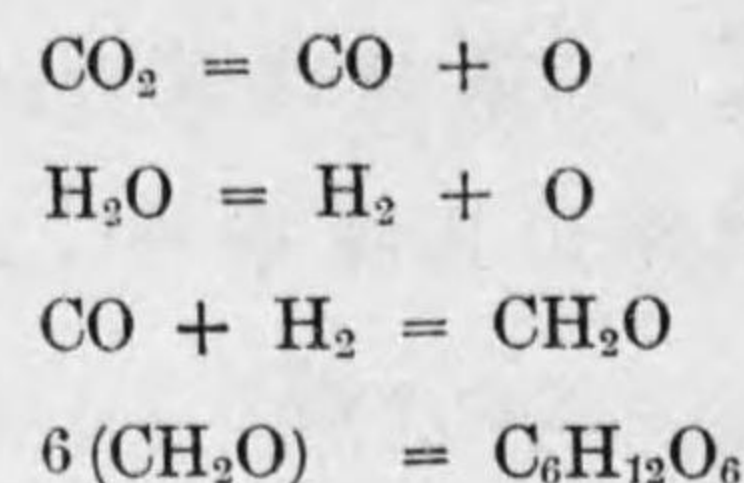
酸素は生成と同時に呼吸腔内に排除せられ其混和は氣腔内少量の炭酸の含量に影響する所少なきを以て同化の速度に關係を有すること少なるもの如し。

#### 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。

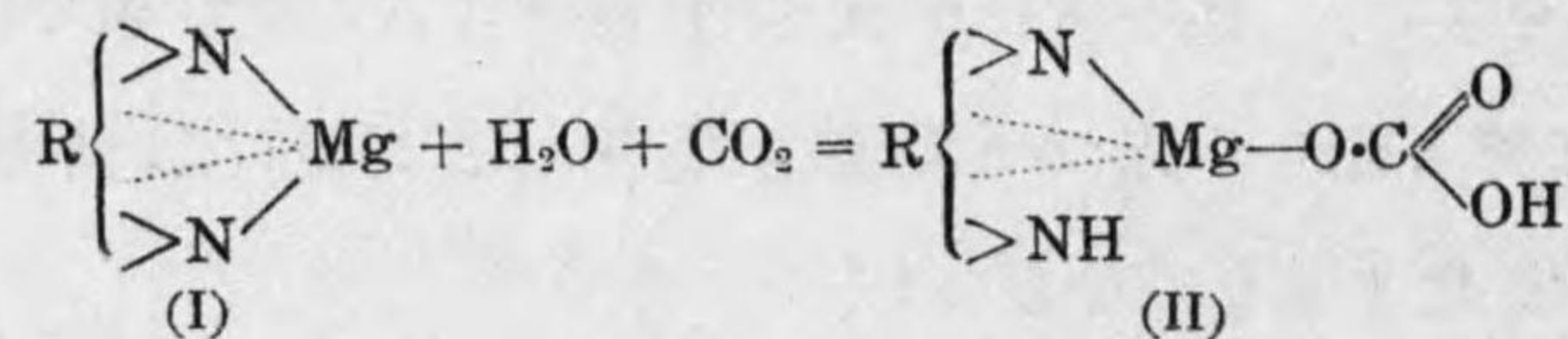
1870年 Baeyer は其假定説を發表し炭酸は植物体内にて一酸化炭素と酸素とに又水は水素と酸素とに變じ、斯くして生じたる一酸化炭素と水素とは互に結合して Formaldehyd となり、このものは縮合して六炭糖を作ることを論じたり。





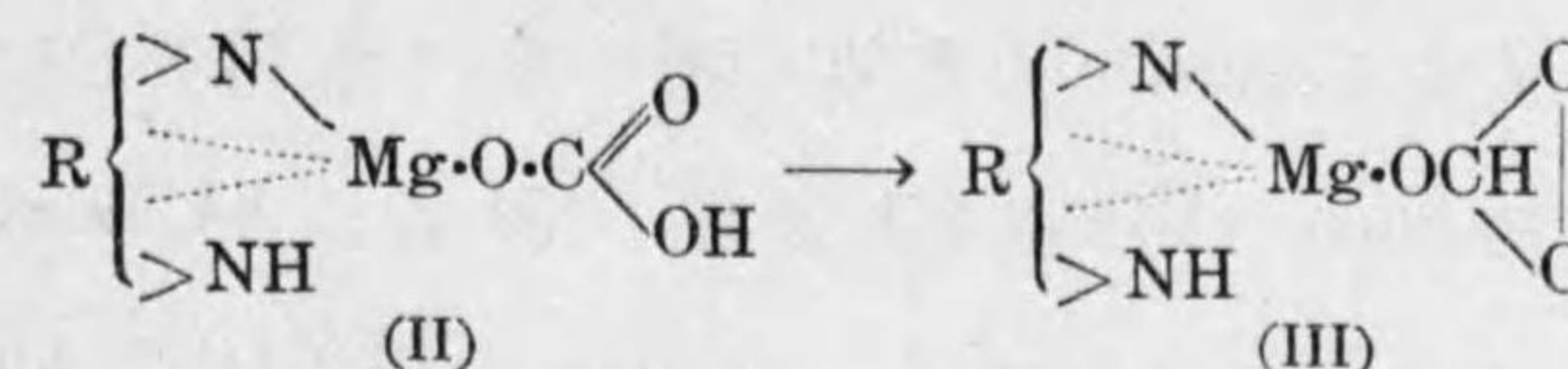
此一酸化炭素の發生に就ては之を疑ふもの少なからずと雖も炭酸及び水より Formaldehyd 生じ此のものが更に縮合して六炭糖に變ずる説に賛する研究者は多し。Willstätter 及び Stoll<sup>1</sup> は同化比(CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)が1なる事實より炭酸と水とより先づ Formaldehyd 發生するものなりとなし、又 Loew は Formaldehyd より容易に六炭糖の發生することを實驗的に立證したり、即ち彼は4%の Formaldehyd 溶液を過剰の石灰乳と約半時間絶えず振盪し、濾過したる後 Formaldehyd の匂の消失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

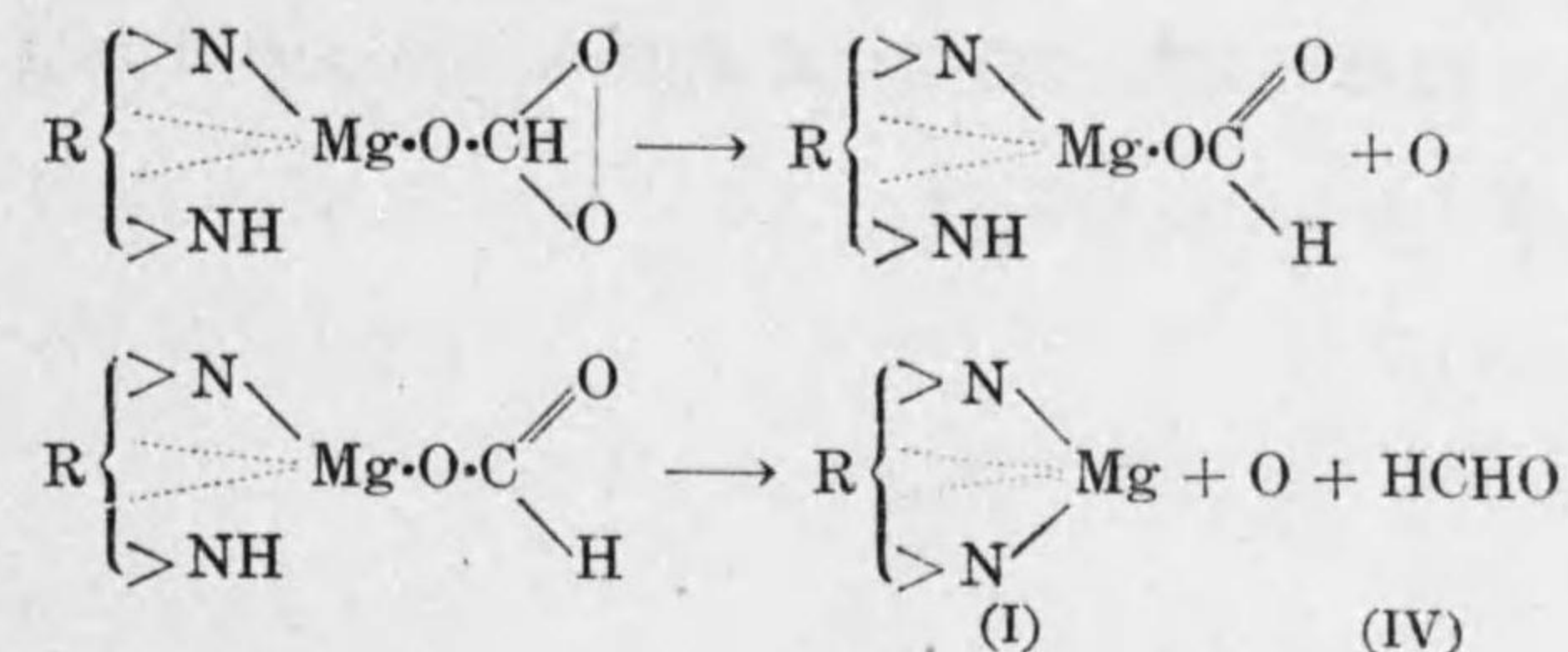


此化合物(II)は日光より供給せられたる Energi を吸収して分子内轉位を行ひ Formaldehyd 過酸化物(III)となる。

<sup>1</sup> Willstätter und Stoll: Ber. deut. Chem. Gesells. 50, 1777 [1917]

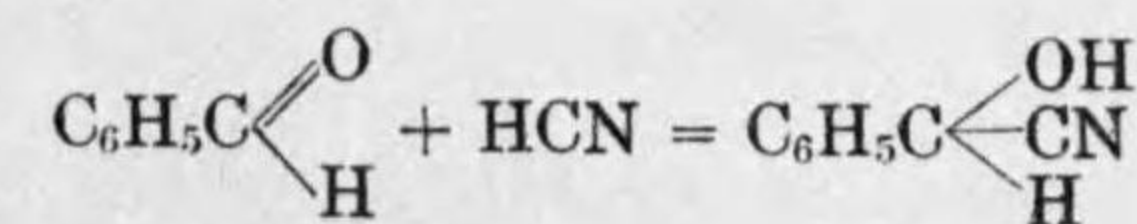


此者は容易に酸素を失ひ之と同時に Formaldehyd (IV) の新生及び Chlorophyll の再生を起す。



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<sup>1</sup>

脂質は蛋白質及び糖質と共に生物體の主成分を構成し又食物として攝取せらる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油と共に煮沸して鹼化する時は必ず脂酸を分離せしむ。

之が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

酸名	分子式	構造式	融点
酪酸	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	-7.9°
Capron-酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	-1.5°
Capryl-酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ·COOH	16.5°
Caprin-酸	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ·COOH	31.3°
Laurin-酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> ·COOH	48°
Myristin-酸	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ·COOH	58°
Palmitin-酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> ·COOH	64°
Stearin-酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ·COOH	71°
Arachin-酸	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> ·COOH	77°
Behen-酸	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> ·COOH	84°
Lignocerin-酸	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> ·COOH	81°
Cerotin-酸	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> ·COOH	78.5°
Melissin-酸	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ·COOH	90°

不飽和脂酸にては

酸名	分子式	構造式	融点	沃度数
Olein-酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·CH    HC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	14°	90.07
Linol-酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·CH:CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	18°以下	181.4
Linolen-酸	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH:CH·CH <sub>2</sub> ·CH:CH·CH <sub>2</sub> ·CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	液體	274.3
Arachidon-酸	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>		液體	305
Clupanodon-酸	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>		液體	384

Oxy-酸にては

酸名	分子式	構造式	融点
Dioxystearin-酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·CHOH·CHOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	142°
Lanocerin-酸	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>57</sub> (OH) <sub>2</sub> ·COOH	105°
Ricinol-酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ·CHOH·CH <sub>2</sub> ·CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·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。

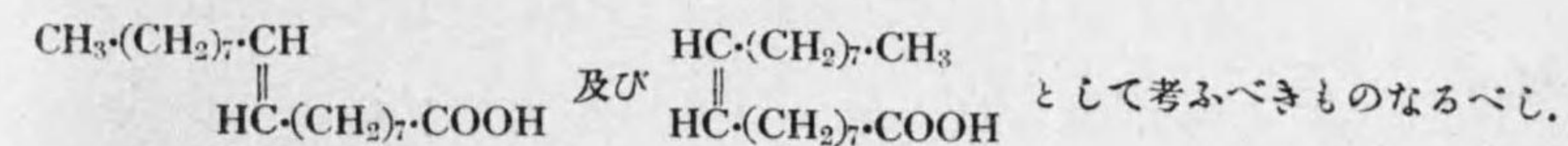
### 第一項 屢々遭遇する脂酸

**Stearin-酸** 脂酸中最も不溶解性の酸にして板晶をなし其融点は 69.2°C なり。

**Palmitin-酸** 細針束状の結晶をなし 62° の融点をも有す、冷酒精に対する溶解度は 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-酸は常温に於ては液體なるに反し、Elaidin-體は白色の板晶なり (51—52° の融点をも有す)、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



Becker 及 Jancke<sup>1</sup> は Röntgen 分光像より前者を Olein-酸、後者を Elaidin-酸と看做したり。

Olein-酸は常温に於ては無色、無味、無臭の油状體にして 4°C に於て結晶し、14°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-酸の氷醋酸溶液に少量の Chrom-酸 (氷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

<sup>1</sup> Becker u. Jancke: Z. Physik Chem. 99, 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。

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  $-18^\circ$  なり。亞硝酸に遇ふも Olein-酸の如く固形產物を生成せず。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 Tetraoxy-stearin-酸 (Sativin-酸)  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6$  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

高級脂酸の鹵鹽を一般に石鹼といふ。此ものは水によく溶解

するも弱酸の鹵鹽なるにより其一部は遊離脂酸と鹵とに水解せらる。石鹼の洗滌作用は此水解と石鹼溶液が水の表面張力を著しく降下して脂肪性物質を乳化せしむる力あるに因るものならむ。其溶液に重金属又は土鹵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多量の石鹼を使用するに非ざれば洗滌に適せず。

#### 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, Stearin 及び一價の高級-Alcohol (蠟-Alcohol) 之なり。

##### 第一項 Glycerin

$290^\circ\text{C}$  にて沸騰し無色粘稠にして甘味を有する液體なり。水に總ての割合に於て溶け、Alcohol にも良く溶解するも、Ether に溶解すること極めて少なく、Chloroform, Petrolether 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 <sub>2</sub>	50 分
KI	40
CuSO <sub>4</sub>	30
NH <sub>4</sub> Cl 又は (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20
BaCl <sub>2</sub> 又は Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8
HgCl <sub>2</sub>	7.5

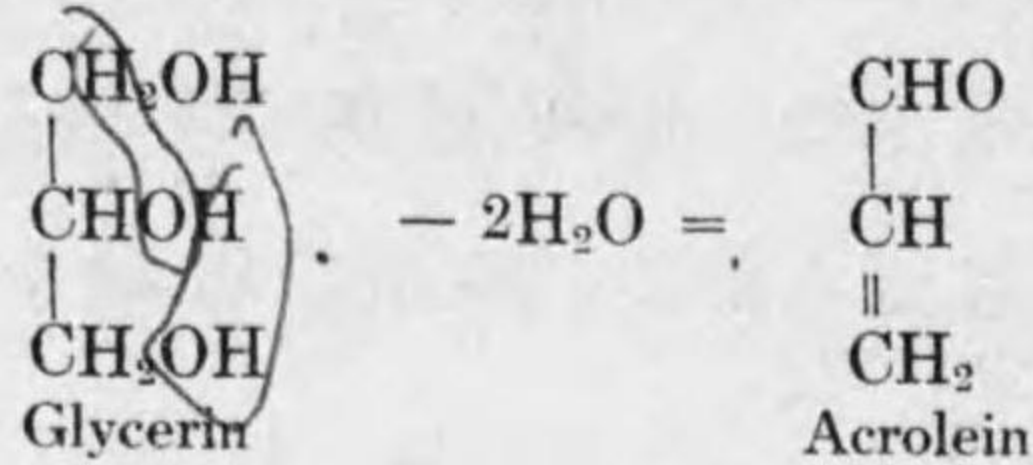


## Olein-酸-Calcium

1

を溶解することを得。

Glycerin を乾燥したる試験管内にて五酸化燐、酸性硫酸加里又は乾燥したる硼砂等と共に加熱する時は脱水作用を蒙り悪臭を放ち粘膜を刺戟する Acrolein を発生す。

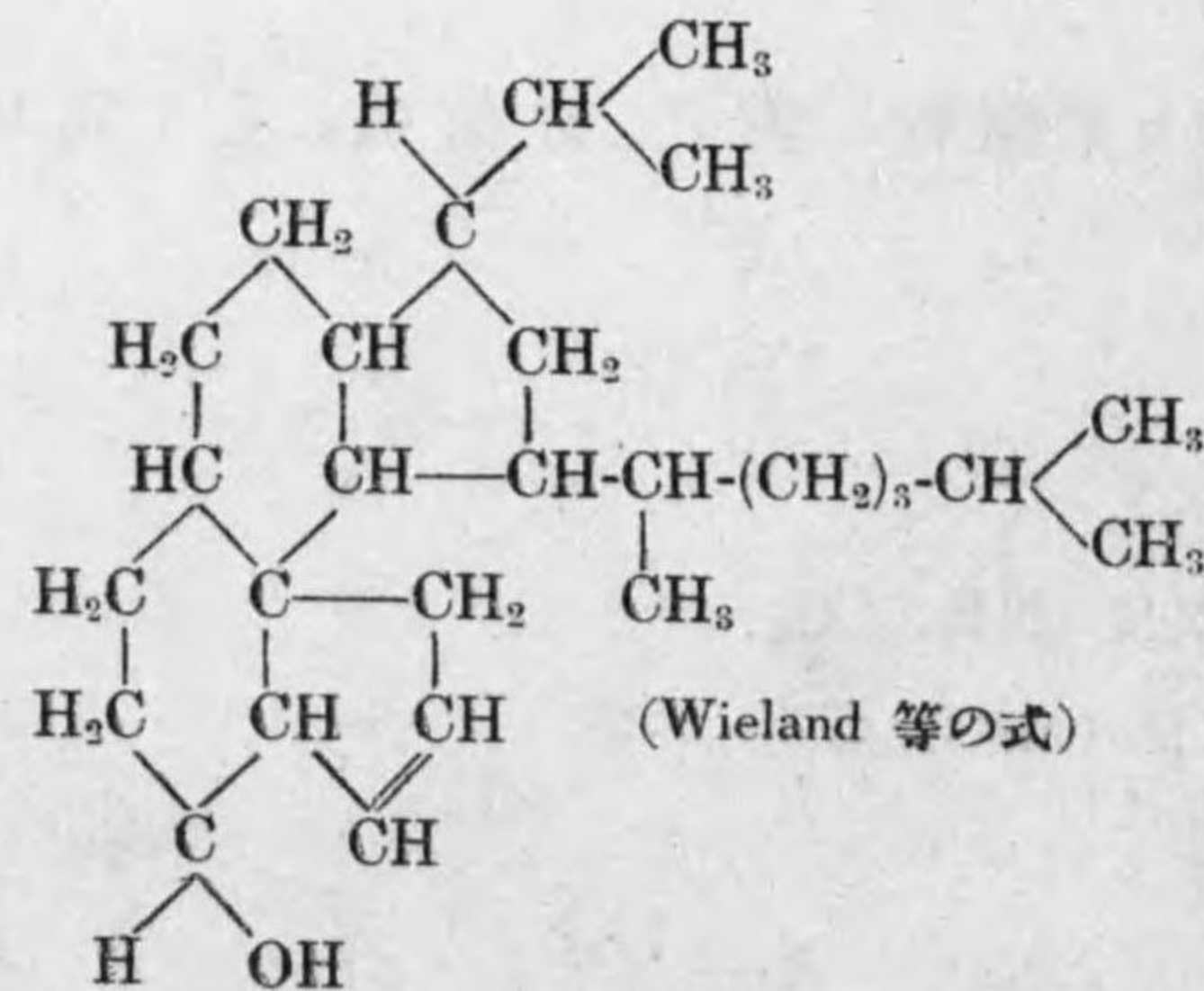


故に試験管内に安門性銀液にて湿したる紙片を挿入する時はその黒變するを認むべし。斯の如き Acrolein 試験によりて Glycerin を含む脂肪を之を含有せざる鑛油、芳香油等より區別することを得べし。

## 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。其普通のを挙げれば次の如し。

## 1. Cholesterin



Cholesterin は四個の還元環、二個の側鎖を有する化合物にして其中に一個の第二次性-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胆汁に最も多く含有せらる。病的には膿、結核塊、癌組織、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するもの多く血漿中には Ester として含有せらるるもの多し。動物体内に於ける遊離 Cholesterin の量は略ぼ常に一定す。

**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 は胆汁酸鹵鹽、石鹼, Saponin, Lecithin 等の添加により乳化態にして水中に浮遊するこゝを得、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 123° の熔融點を有する。二臭化-Cholesterin の針晶を析出す。

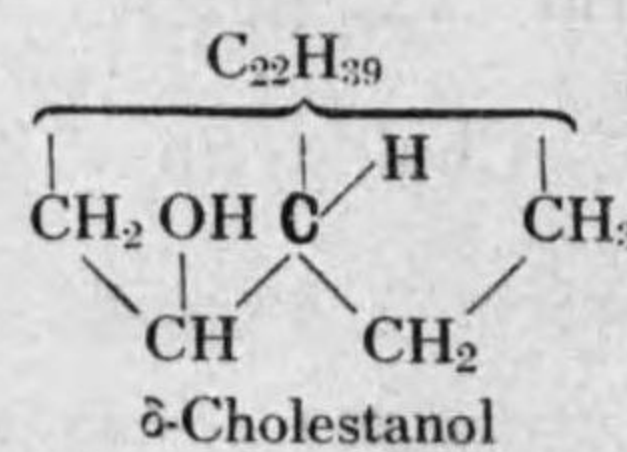
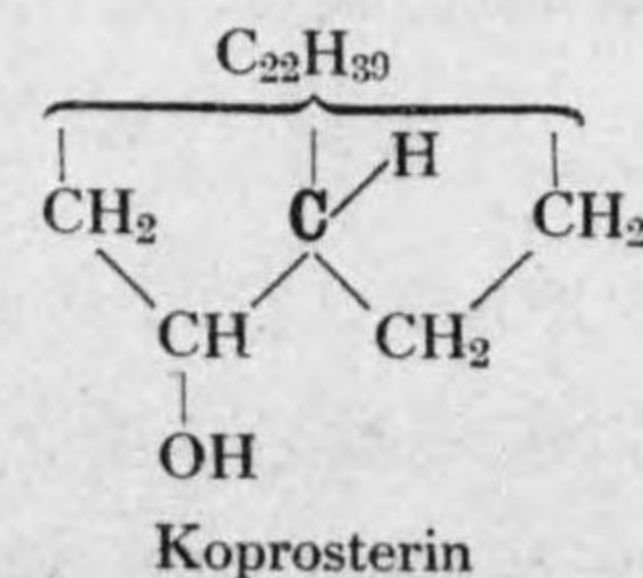
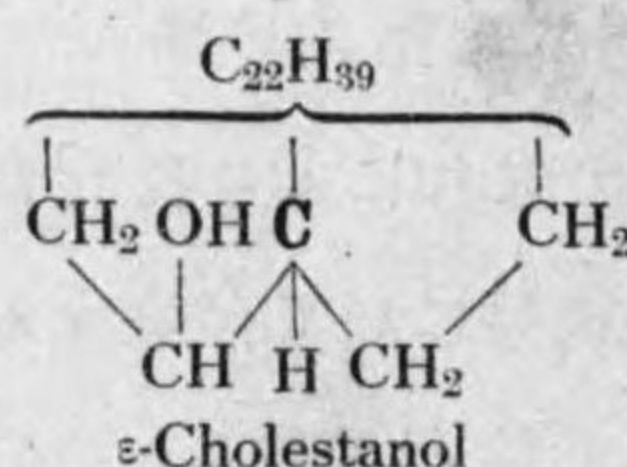
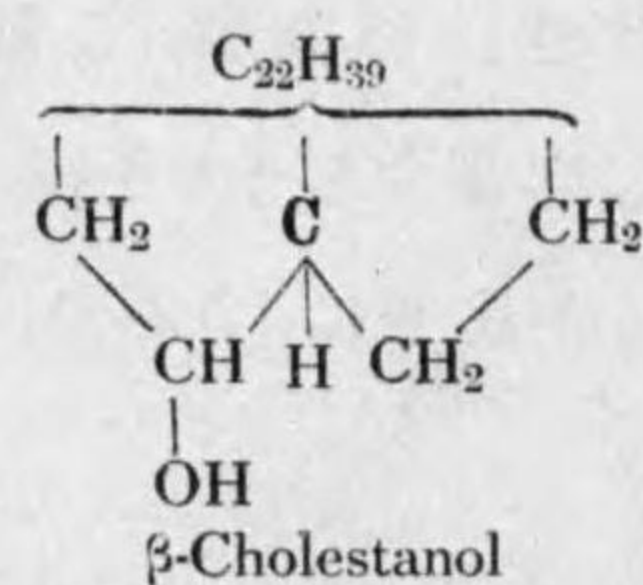


Cholesterin の滴に對する抵抗は比較的大にしてこれを滴と共に加熱するも容易に分解せず、故にこの性状を利用して脂肪より分離することを得べし。

Cholesterin を Chloroform に溶解しこれに同量の濃硫酸を下壘すれば Chloroform 溶液を赤染し、硫酸は綠色の螢光を放つ (Sal-kowski 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 ( $C_{27}H_{45}OH + C_{55}H_{94}O_{28}$ ) 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  $\beta$ -Cholestanol となる。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  $\beta$ -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  $80^\circ$  にて熔融する板晶、後者は  $70^\circ$  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<sup>1</sup>、他の一部は肝臓より胆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 $C_{25}H_{49}(OH)$

血液其他の臓器(骨髓、脾、腦、皮膚等)にあり、Cholesterin を Benzol-superoxyd にて酸化する際得らる。体内にて 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 ( $218^\circ$  の熔融點) 又 Lifschütz の反應を呈す。

<sup>1</sup> Morita: J. Bioch. 4, 78, 107, 1924.



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発生したるものなり。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  $101-102^{\circ}$  にて熔融する針状晶を作る。溶液は右旋性を有し比旋は  $24^{\circ}$  なり。

4. **Isocholesterin**  $C_{27}H_{48}OH$ 

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  $60^{\circ}$  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**  $C_{27}H_{48}OH$ 

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  $26.7^{\circ}$  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 ( $114.5^{\circ}$ ) 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(94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. **Stigmasterin**  $C_{30}H_{48}O$  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**  $C_{27}H_{42}O$ 

菌及び酵母中にあり。Cholesterin 及び Sitosterin と異なり Chloroform にさかし之に濃硫酸を加ふる時は Chloroform は無色にさどまり硫酸は深赤色に染む。Ergosterin は熔融點  $162^{\circ}$ 、 $[\alpha]_{546}^{20} = -127^{\circ}$ 、醋酸鹽は  $180-181^{\circ}C$  の熔融點を有す。紫外線を吸収すること甚だ大にして  $1/2000$  の濃度にて  $310 \mu\mu$  より短波長の線を全部吸収す。

Ergosterin が Cholesterin 中に微量にても混入する時は之に紫外線吸収能を賦與す。此時熔融點、色彩反應等は純 Cholesterin と變化なし。Cholesterin を有效なる炭と共に 96% Alcohol 溶液にして幾回も煮沸する時は其より Ergosterin を除去することを得。

Ergosterin を日光若くは紫外線にて照射する時は光變し吸収線消失し ( $247 \mu\mu$  の處に一條の吸収帯殘存す) 且つ Digitonin によりて沈澱する性状を失ふ。此の如き照射 Ergosterin は之を  $1/10000$  mg の量に日々鼠に與ふる時は佝僂症の發生を妨ぐことを得。故に Provitamin D と稱せらる (Rosenheim 及 Webster<sup>1</sup>)。

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

<sup>1</sup> Rosenheim 及 Webster: Bioch. J. 21, 389 [2927]



にて還元せらるれば Ergostanol  $C_{27}H_{45}O$  (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  $69.5^{\circ}$  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.

		融 點	
Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	$25^{\circ}$	
Cetylalcohol	$C_{16}H_{34}O$	$50^{\circ}$	鯨蠟, 鷺, 鴨の尾脂腺, 蜜蠟中に存す. Alcohol, Ether に溶解す.
Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	$59^{\circ}$	板晶 又は針狀, 水にとけず Alcohol, Ether にとく鯨蠟, 尾脂腺にあり.
Lignocerylalcohol	$C_{24}H_{50}O$	$82^{\circ}$	
Cerylalcohol	$C_{26}H_{54}O$	$79^{\circ}$	支那蠟中にあり
Cluytylcohol	$C_{28}H_{58}O$	$82.5^{\circ}$	
Melissylalcohol	$C_{30}H_{62}O$	$88^{\circ}$	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<sup>1</sup>

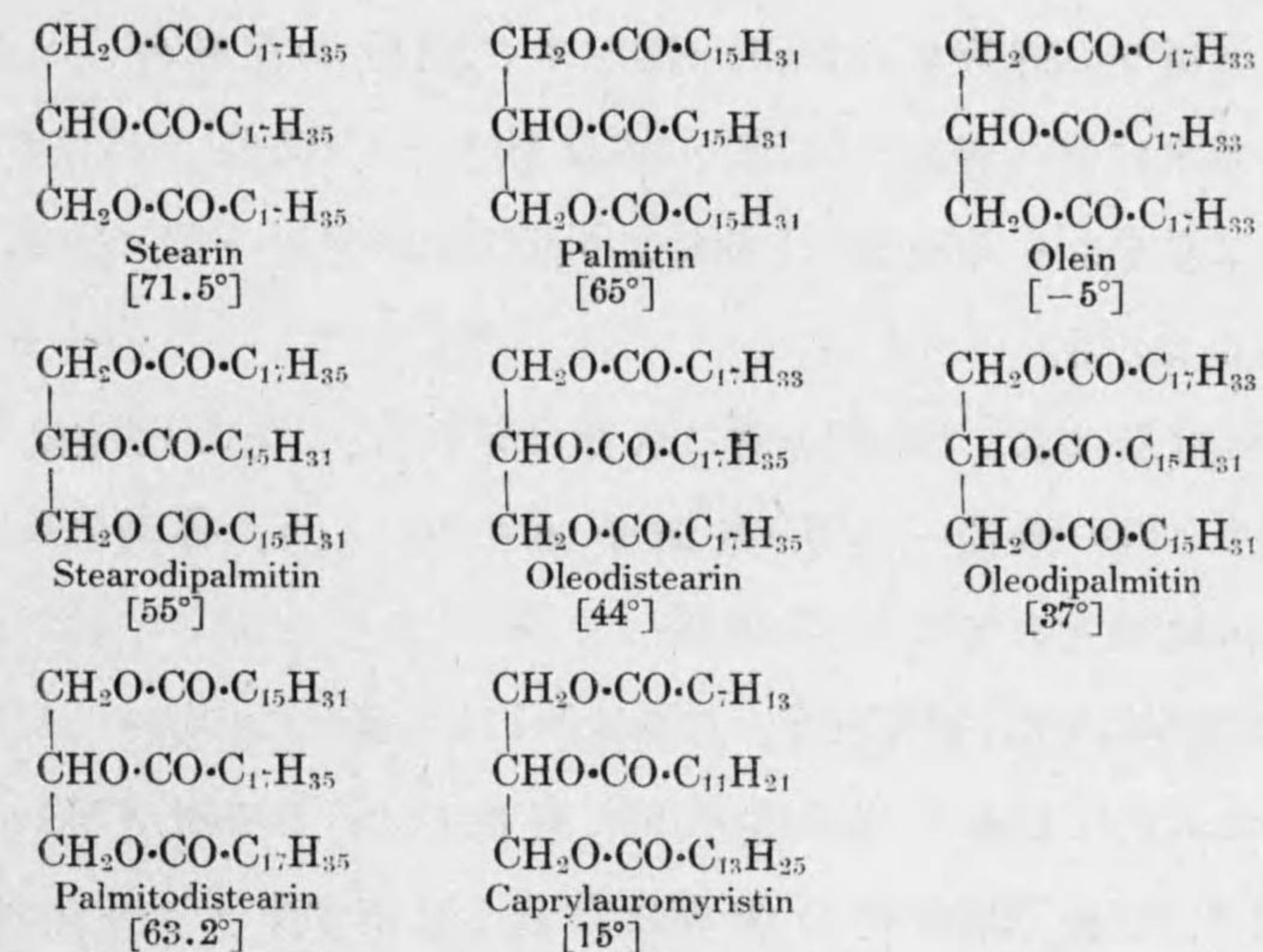
脂肪は炭素, 水素, 酸素の三種元素よりなれる化合物にして動物の體成分並びに養素として必要なる物質なり. 動物體にありては組織及び體液等到處に存在するも殊に皮下結締組織, 腹腔の腸間膜, 臓器の外圍, 筋肉内結締組織, 骨髓等に多し, 植物にありては果實, 種子又は稀に根部に堆積す.

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

<sup>1</sup> Fett

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分即ち Glycerin 及び脂酸に變す. 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



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<sup>1</sup>.

#### 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

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



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 Olein-酸を多く含むもの程軟かし。常温に於て或は硬き者あり(羊脂)、或は軟き者あり(豚脂)、或は既に液状を呈するあり(Oliv-油)。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游す。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。

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  $2.7 \times 10^{-7}$  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関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状の觀を呈す、これを乳化態と稱す。適當の消化に必要な性状なり。

8. Linol-酸及 Linolein-酸の Glycerinester を多量に含有する亞麻仁油、桐油等は大氣中に放置せらるる時、殊に紫外線の作用のもとに酸素を攝取し、不飽和の處に OH-基又は CO-基を發生すると共に硬化す。此作用は鉛, Mangan-, Kobalt-鹽により促進せらる。

9. 油状の脂肪に 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状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。斯の如き脂肪硬化法は現今盛に工業的に行はるるに至れり。

10. 不飽和の酸基を含有する脂肪は容易に沃度を攝取する性状を有す。不飽和の脂肪を沃度にて飽和せしめたる製劑に Jodipin あり。此の物は沃度加里よりも治療的效果大なりとして用ひられ居れり。



11. 脂肪は諸種の方法により脂酸と Glycerin とに水解せらる水と高壓の下に加熱せらるる時、(殊に少量の酸化亜鉛、酸化 Magnesium 又は酸化石灰の存在に於て)は Glycerin 水溶液と之に溶解せざる脂酸とに分離す。又硫酸、有機性 Sulfon-酸 (Naph-talin-Olein 酸混合物を Sulfon-化して得られたる所謂芳香性 Sulfo-脂酸)若くは脂肪酵素(蓖麻子の脂肪酵素)等によりても水解せらる。

脂肪は之を滴と共に加熱して水解する時は Glycerin 及脂酸の滴鹽即石鹼を發生す。故に斯の如き水解を鹼化と稱す。此處に發生する石鹼は苛性曹達を用ひたる時は堅く、苛性加里を用ひたる時は軟かし、

脂肪は之を Alcohol 性滴液と共に加熱する時最も速かに分解せられ暫時にして鹼化終結す。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之を溶液中に存在する Glycerin より分離することを得べし。

### 第二項 脂肪の識別に用ゐらるる性状

脂肪はその組成に従て種々異なる性状を表はすを以てこれらの性状により一定度まで脂肪を識別することを得べし、今これ等諸性状を列挙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。

**沃度数** 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状を有す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 數を稱して沃度数と云ふ。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。即ち5gの脂肪を鹼化したる後これに過剰の磷酸若し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残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 數を稱して醋酸基數と云ふ。

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る後その脂酸を 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10 cc.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。即ち被驗油1—2 ccを40 ccの Ether と



2 cc 氷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5 cc 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-醋酸鹽試驗** 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ずるを得べし。

### 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を形成する脂酸は約70—80%の Olein-酸, 20%の Palmitin-酸及び5% Stearin-酸なり。

上述三脂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°—46°	193—200	35—47	0.5
牛 酪	28°—35°	219—232	26—38	86.5—89.3
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%の揮發性脂酸(酪酸, Kapron-酸, Capryl-酸, Caprin-酸), 少量の Laurin-酸, Myristin-酸, Arachin-酸等よりなる Glycerinester 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狀を維持す。

**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



解壓榨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 を除去したるものにして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、從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



て沃度数も甚だ高し。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-36°	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—176	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 の被驗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  $C_{15}H_{34}O_2$  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-油と異はり、比較的 Alcohol にとけ、Petrolether に凡ての割合に溶解す。揮發性脂酸、蟻酸、醋酸、Valerian-酸に富み大なる沃度数を有す、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晶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 Petrolether 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、Dioxystearin-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むる時は



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。汎く動植物界に存在す。

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を欲せば曹達-Alcohol-化物を用ふべし), 又脂肪よりも細菌の作用に對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, 淋巴, 神經, 副腎, 膽囊, 皮膚中にあり, 肝臟其他の組織にも存在す。

尙ほ植物性脂質は 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效を有す。

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 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

鯨ここに *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

蜜蠟は蜜と共に蜜蜂により分泌せらるる處のものにして 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  $C_{27}H_{56}$  [60.5°], Hentriacontan  $C_{31}H_{64}$  [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* の綠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 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* の蝨蟲が發生する蠟なり。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, 比量 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, その内磷酸を含むものを磷脂質<sup>1</sup>と稱し, 糖を含有するものを糖脂質<sup>2</sup>といふ。

### 第一節 磷脂質

磷脂質は脂肪, Sterin と共に廣く動植物界に擴布し, 炭素, 水素, 酸素, 窒素及磷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-磷酸(若くは磷酸), 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-磷脂質と稱し, 二種の鹽基を有するものを Diamino-磷脂質と名付く。今日迄略純粹の状態に析出せられたる磷脂質は 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-磷脂質

##### 1. Lecithin

1 Phospholipin

2 Galactolipin

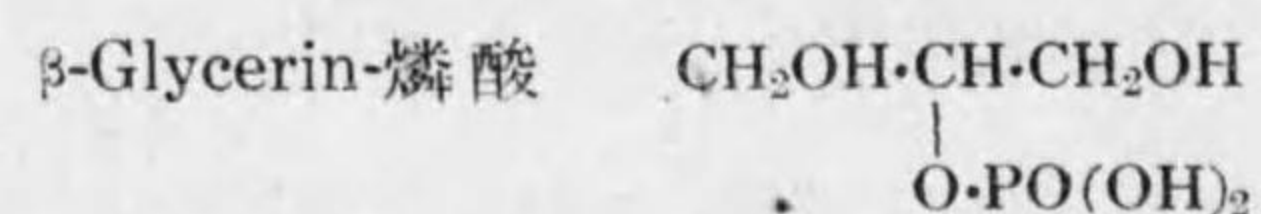
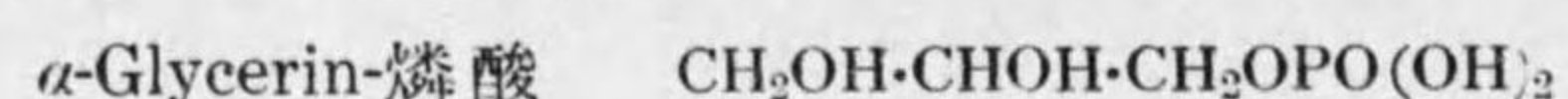




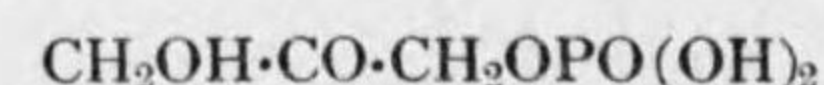


Lecithin に含まるる Glycerin-燐酸は光活性を有し偏光面を左旋す。Barium-鹽及び石灰鹽は水に溶解し熱湯には冷水に於けるよりも溶くること困難なり、無水-Alcohol には溶解せず。

Bailly は粗製卵黄 Lecithin より二種の Glycerin-燐酸( $\alpha$ -型及 $\beta$ -型)の存在を確證したり。之は Denigès の色彩反應に基く、即 Denigès は密接して $\beta$ -Keto-屬を有する多價の Alcohol 例へば Dioxyaceton の如きものは硫酸及臭素の存在に於て或種の Phenol と色彩反應(Guajocol とは青色, Salicyl-酸とは赤色, Resorcin とは血赤色)を呈する發見したるが Bailly は卵黄 Lecithin より得たる二種 Glycerin 燐酸石灰溶液に臭素水を加へ12時間放置したる後之に上記 Phenol 及濃硫酸を加へ水浴上に加温したるに其一方は色彩反應を呈し他は之を示さず。之れ蓋し



の内  $\alpha$ -Glycerin-燐酸は酸化によりて Dioxyaceton の誘導體



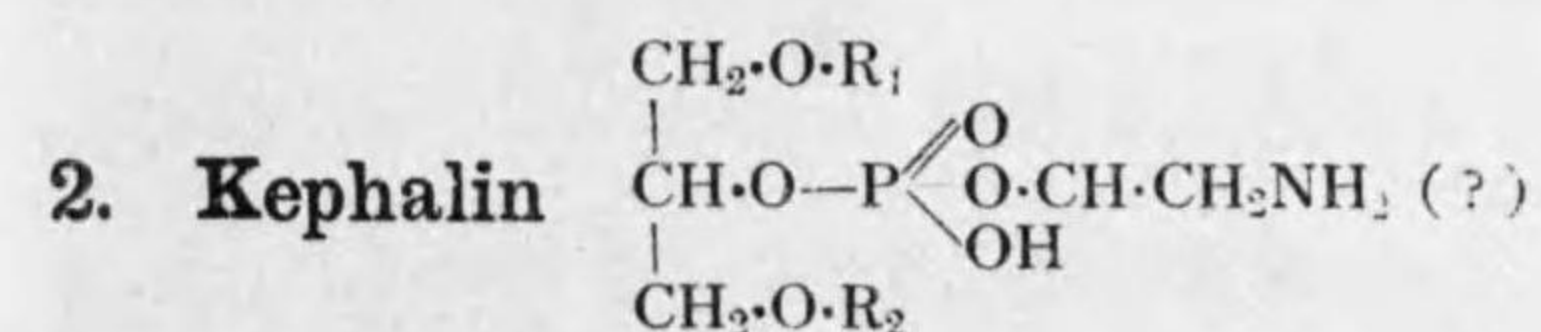
に變じ Phenol と特異の色彩反應を呈する條件を充たし得るも、 $\beta$ -Glycerin-燐酸は此性狀を示さざるに基くものなるべし。 $\alpha$ -酸は Lecithin に  $\beta$ -酸は Kephalin に由來するものの如し。

3. **Cholin**  $\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{OH} \end{array}$  Cholin は強滴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。滴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 燐-Wolfram-酸, 沃度沃度加里, 沃度蒼鉛加里にて沈澱す。Cholin は燐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(Smith<sup>1)</sup> Cholin 殊に其 Acetyl-誘導體は准交感神経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, 神経, 乳汁等樞要なるものに多量に含有せらるること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(Kakiuchi<sup>2)</sup> 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發見せられたり。Lysocithin は Cholester と結合物を作り此ものは解血作用を呈せず。

Lecithin を合成せんご欲せば Grün 及 Limpächer (Ber. Chem. Ges. 59, 1350 [1926]) によるべし。



このものも亦一種の Monoamino-燐脂質なり。

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

**性狀** 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°

1 Smith: Bioch. J. 17, 41, 1923 2 Kakiuch: J. Bioch. 7, 1327.



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 (Cholamin)  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  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事難し。全く分解せられたる場合には上記の鹽基の外 Glycerin-燐酸及び二種の脂酸を發生す。Glycerin-燐酸は光活性を缺き  $\beta$ -型に屬するものの如し。脂酸は Lecithin に於けるが如く飽和脂酸及不飽和脂酸各一分子を含有し飽和脂酸は Stearin-酸に限れるものの如く不飽和脂酸には Olein-酸, Linol-酸, Cephalin-酸, Arachidon-酸等種々なるものあり、其の内Cephalin-酸  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  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。

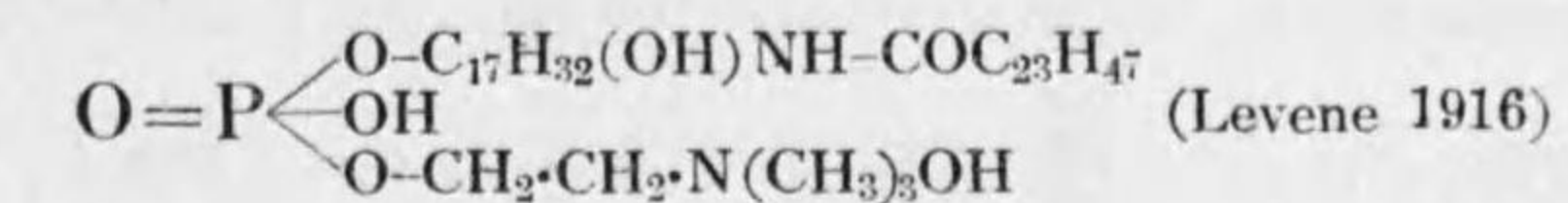
Aminoethanol (Cholanim)は無色粘稠の液體にして水及 Alcohol と凡ての割合に混合することを得。強鹼性を呈し種々の結晶性複鹽を作成す。

**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。

Kephalin を合成せんと欲せば Grün 及 Limpächer (Ber. Chem. Ges. 60, 151 [1927]) によるべし。

## 第二項 Diamino-燐脂質

### Sphingomyelin



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

**存在** 腦, 腎臓, 肝臓及びその他の組織中にあり動物に限り存在すといふ。常に糖脂質と共に存在し、且つその性質も之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  $198^\circ$ )、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、低温にては左旋性を示す。即  $55-45^\circ$  にては  $[\alpha]_D = +0.17^\circ$  なるも温度  $40^\circ$  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 (Sano<sup>1</sup>)。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燐酸,

<sup>1</sup> Sano: J. of Bioch. 1, 17, 1922



Lignocerin-酸, Cholin 及び Sphingosin なり. 水解の際 Cholin は Sphingosin よりも容易に分解せらる.

**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. 之れ Sphingomyelin 並びに其不完全分解によりて發生したる Lignocerylsphingosin が遊離第一 Amino 基を有せざるにより推知せらるる處なり.<sup>1</sup>

## 第二節 糖脂質<sup>1</sup>

糖脂質は窒素を含み, 燐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 & Humphreys<sup>1</sup>)

糖脂質は主として神経組織, 脾, 膿, 卵中に含有せらる. 従來多數の糖脂質の種類列挙せられたりと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 Phrenoin 及び Kerasin の二者に限れるものの如し.

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.

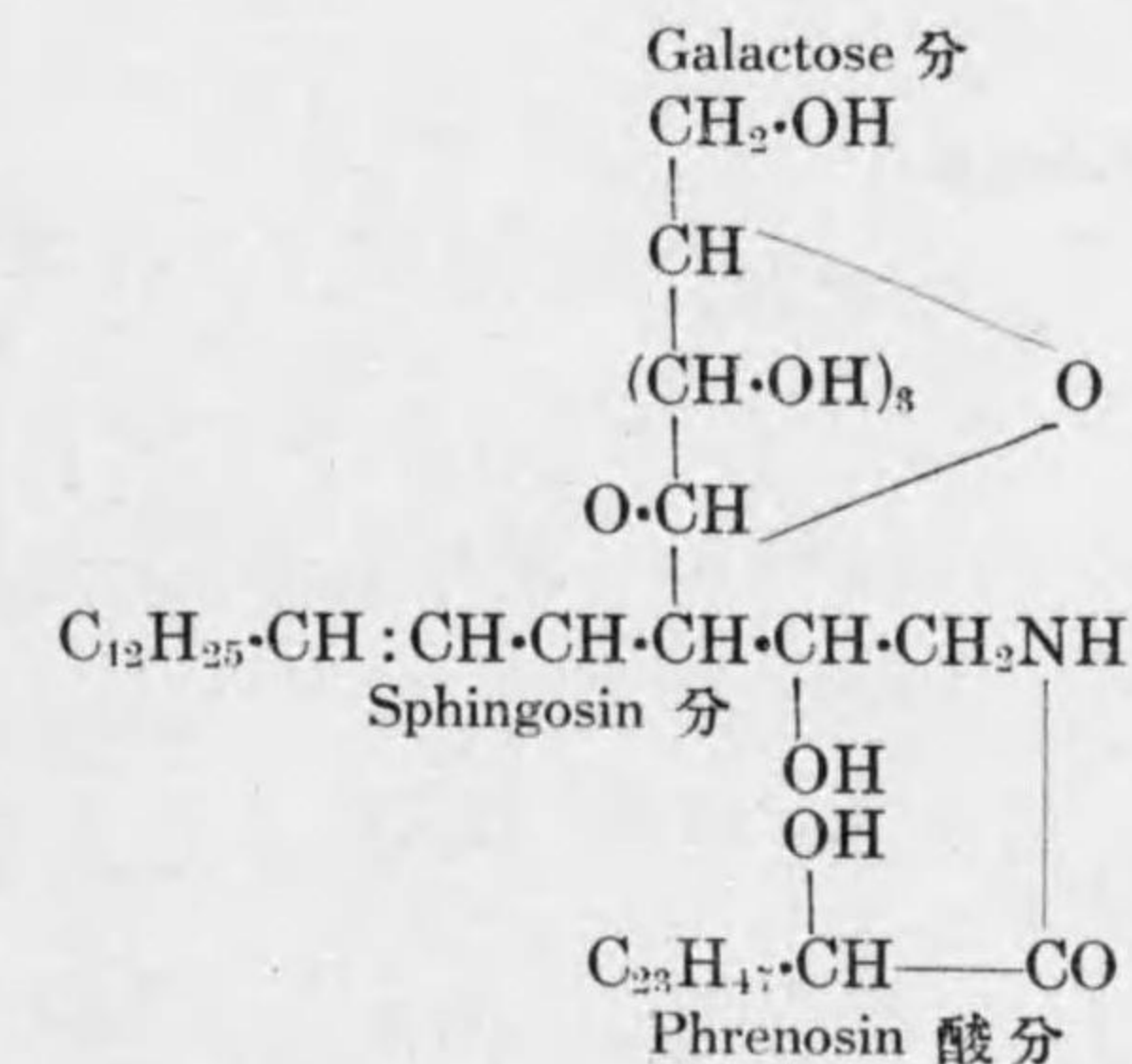
糖脂質は熱-Alcohol には容易に溶解すれども冷無水-Alcohol,

<sup>1</sup> Galactolipin (Cerebrosid) <sup>2</sup> Pryde & Humphreys: Bioch. J. 20, 825, 1926.

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  $28^{\circ}C$ ) 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晶を作る. 光活性を有し, Phrenosin は右旋性を示し Kerasin は左旋性を呈す.

### 1. Phrenosin $C_{48}H_{93}NO_9$ (cerebrosidine)



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  $95-215^{\circ}C$  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, 温度及び溶媒の異なるに従い大なる差異を呈す. その 10% Pyridin 溶液が  $20^{\circ}C$  の温度に於て示す比旋は約  $3.8^{\circ}$  なり.

Phrenosin は腓脂肪酵素及び Emulsin によりて分解せられず.



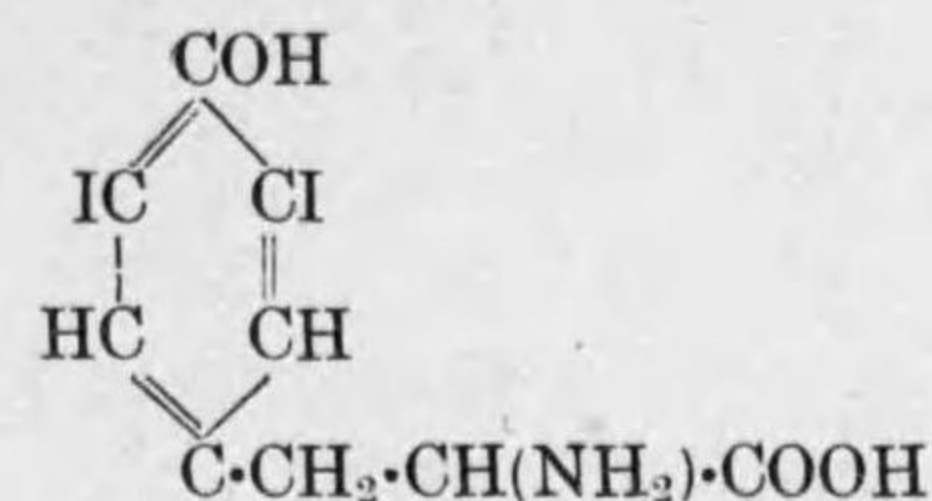




## 第一章 Amino-酸

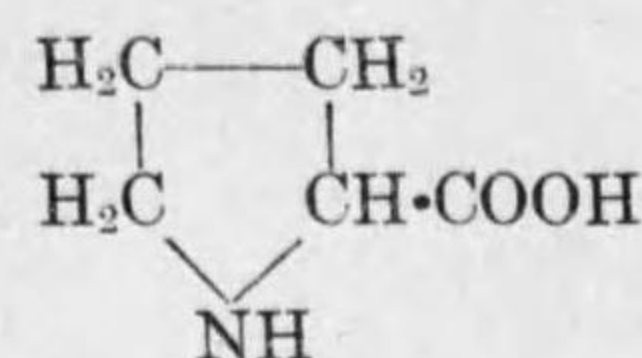
蛋白質を鑛酸と共に加熱する時發生する Amino-酸の今日迄知られたるものの名稱及び構造式下の如し。

1. Glycocoll  $C_2H_5NO_2$  (Amino-醋酸)  
 $CH_2(NH_2) \cdot COOH$
2. d-Alanin  $C_3H_7NO_2$  ( $\alpha$ -Aminopropion-酸)  
 $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
3. d- $\alpha$ -Amino-酪酸  $C_4H_9NO_2$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
4. d-Valin  $C_5H_{11}NO_2$  ( $\alpha$ -Aminoisovalerian-酸)  
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
5. l-Leucin  $C_6H_{13}NO_2$  ( $\alpha$ -Aminoisocapron-酸)  
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
6. d-Isoleucin  $C_6H_{13}NO_2$  ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -ethyl-propion-酸)  
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
7. d-Norleucin  $C_6H_{13}NO_2$  ( $\alpha$ -Aminocapron-酸)  
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
8. l-Phenylalanin  $C_9H_{11}NO_2$  ( $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -aminopropion-酸)  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
9. l-Tyrosin  $C_9H_9NO_3$  ( $\beta$ -p-Oxyphenyl- $\alpha$ -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)

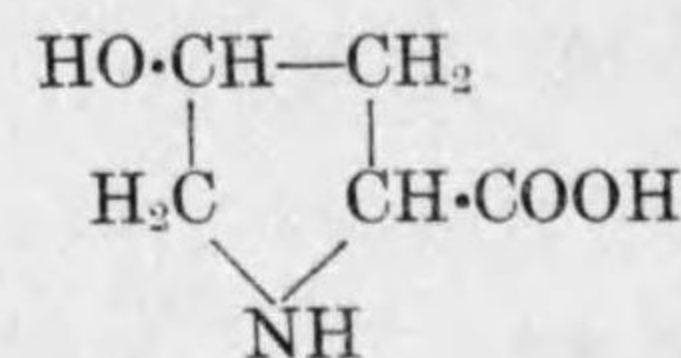


11. l-Serin  $C_3H_7NO_3$  ( $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminopropion-酸)  
 $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
12. l-Asparagin-酸  $C_4H_7NO_4$  ( $\alpha$ -Amino-琥珀酸)  
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
13. d-Glutamin-酸  $C_5H_9NO_4$  ( $\alpha$ -Aminoglutar-酸)  
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
14. d-Oxyglutamin-酸  $C_5H_9NO_5$  ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxyglutar-酸)  
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
15. d-Lysin  $C_6H_{14}N_2O_2$  ( $\alpha$ - $\epsilon$ -Diaminocapron-酸)  
 $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
16. d-Arginin  $C_6H_{14}N_4O_2$  ( $\alpha$ -Amino- $\delta$ -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  $C_6H_{12}N_2O_4S_2$  ( $\beta$ -Dithio- $\alpha$ -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. l- $\alpha$ -Prolin  $C_5H_9NO_2$  ( $\alpha$ -Pyrrolidin-炭素酸)

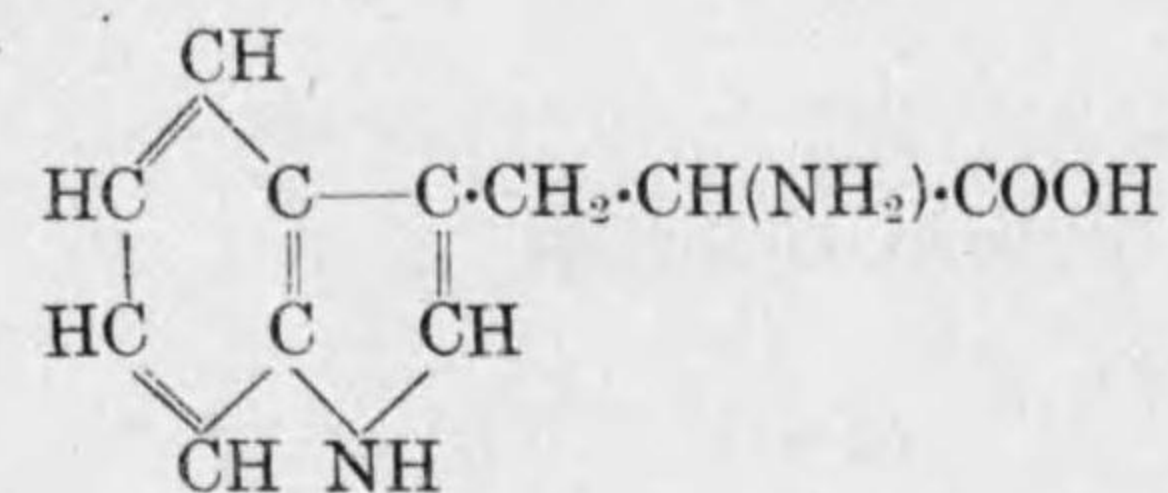




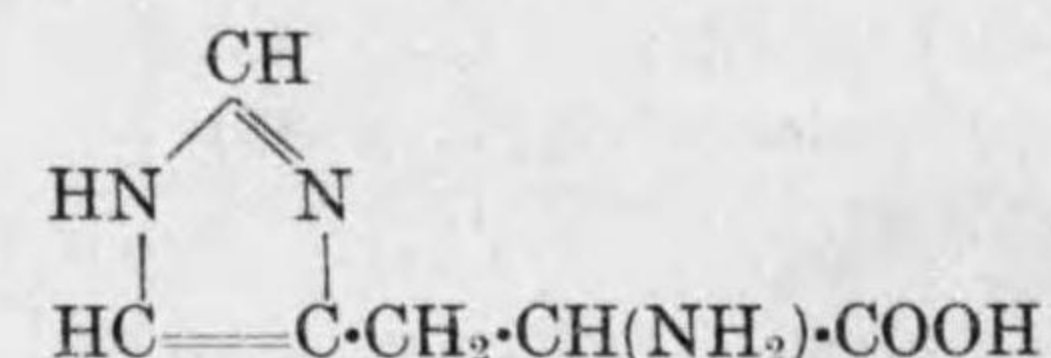
19. l-Oxyprolin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$  ( $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -pyrrolidin-炭素酸)



20. l-Tryptophan  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $\beta$ -Indol- $\alpha$ -aminopropion-酸)



21. l-Histidin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  ( $\beta$ -Imidazol- $\alpha$ -aminopropion-酸)



これ等の Amino-酸は何れも一價若くは二價の有機酸の  $\alpha$ -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。

尙近時蛋白質水解産物中より  $\beta$ -Oxy-d-amino-酪酸,  $\beta$ -Oxy-Valerian-酸,  $\beta$ -Oxy-lysin, 含硫 Amino-酸  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NSO}_2$  等分離せられたり。

## 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  $\alpha$ -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-酸は揮發性を欠き一般に水によく溶解す。之れ其分子内に鹼性及酸性の基を有し著明なる二極性を有するが爲にして水溶液に於て Glycocoll は雙性 Ion,  $+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}^-$  を形成す。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。

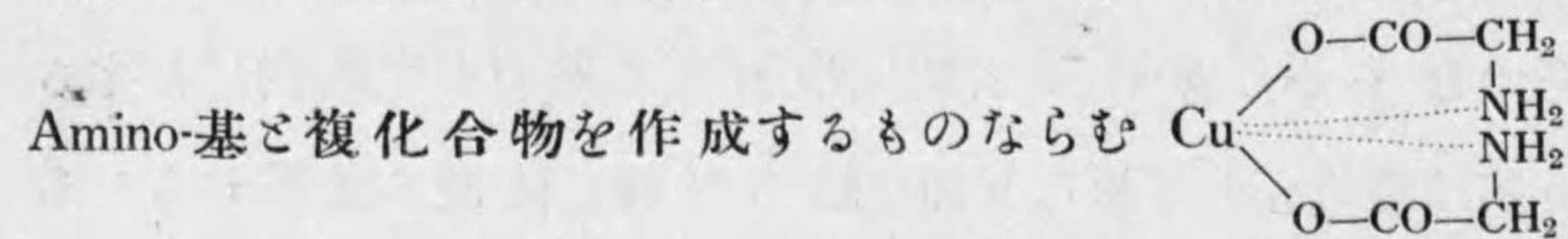
2.  $\alpha$ -Amino-酸は一般に甘味を有す、尤も Leucin には味なく、又 Isoleucin は苦味を呈す。又 d-型及び l-型により其甘苦の度を異にするものあり。

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  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  を作り他方に銅化

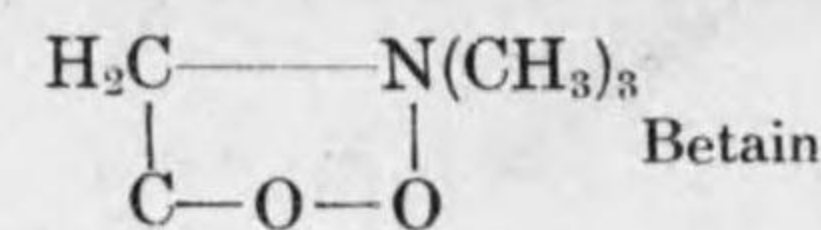
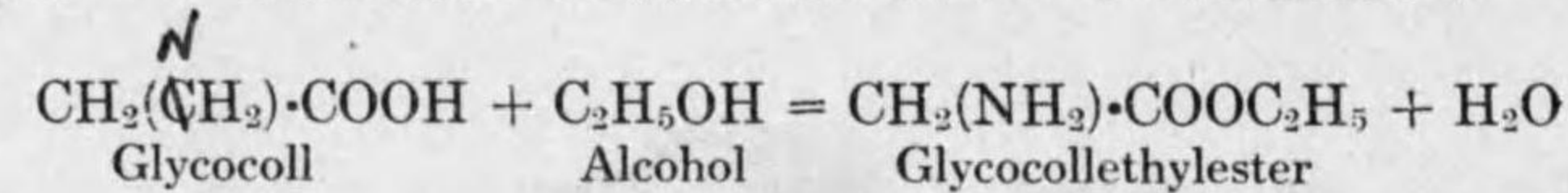


合物  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  を形成するが如し、然れども Amino-酸は弱酸並びに弱鹼なるを以てその鹽類は著しく水解作用を受け易し、銅鹽は特異の色彩を有す此際銅は恐らく殘餘價により

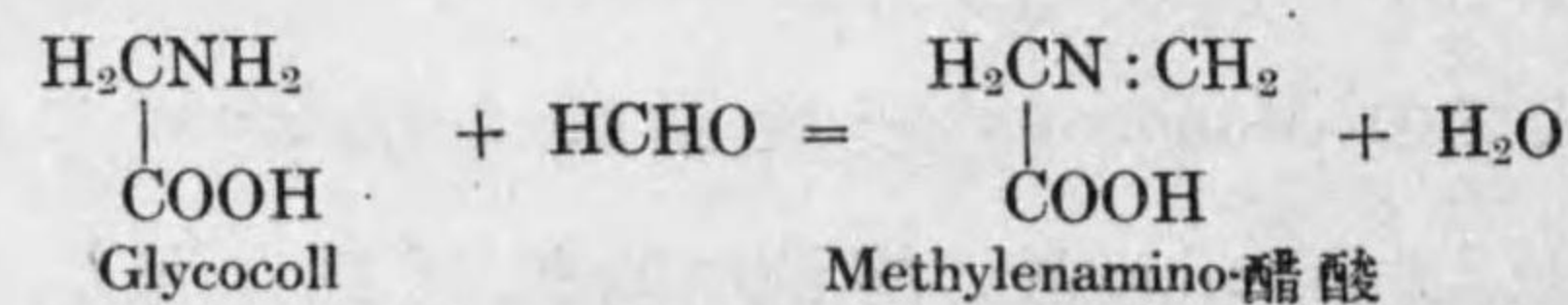


5. Amino-酸は兩性電解物なるも若しその酸性簇若くは鹼性簇を飽和せしむる時は二重性を失ひ單に鹼性若くは酸性の物質を生ず、例へば

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狀を失ひ鹼性の反應を呈す。



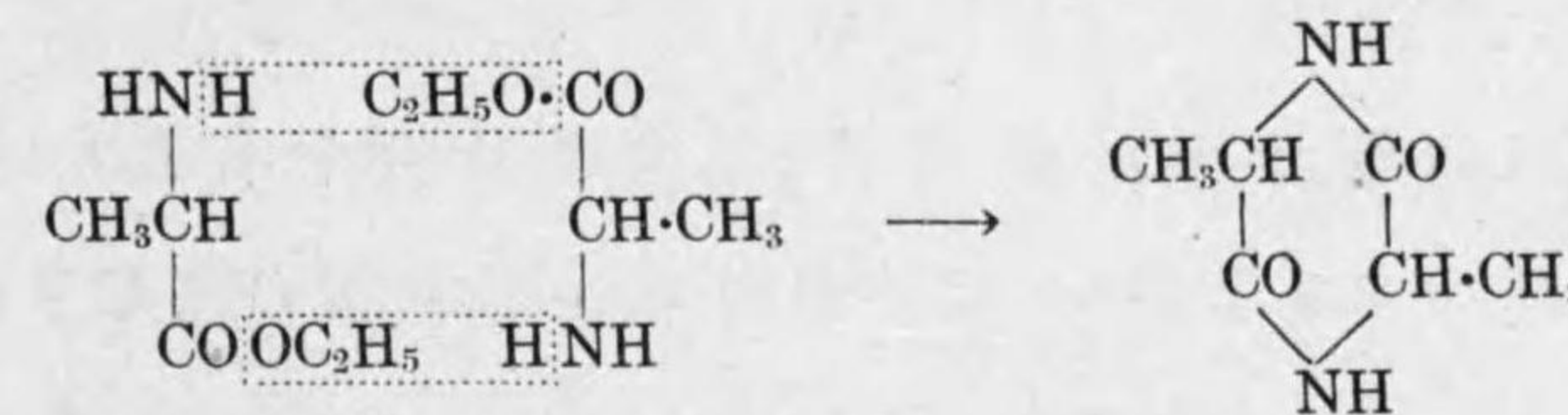
b. これに反し Amino-簇が Formaldehyd と反應して Methylen-化合體となる時は鹼の性狀を失ひ化して純然たる酸に變ず。



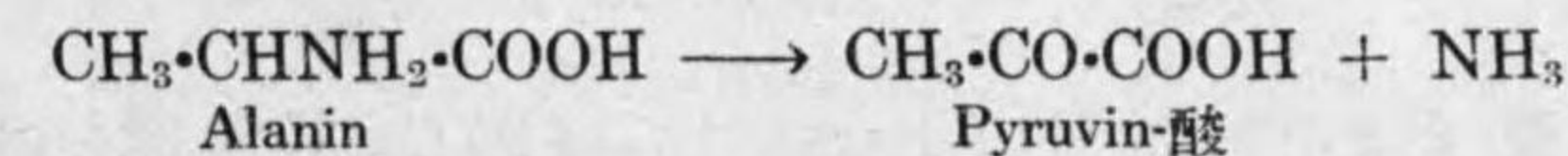
かくの如く Amino-酸は中性化合物なるに反しその Methylen-化合體は酸なるを以て Amino-酸溶液に Formol を加へ Amino-酸をその Methylen-化合體に誘導する時は溶液は酸性に變ずべし、故に Phenolphthalein を標指薬として苛性曹達液を以てこれを滴定

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。

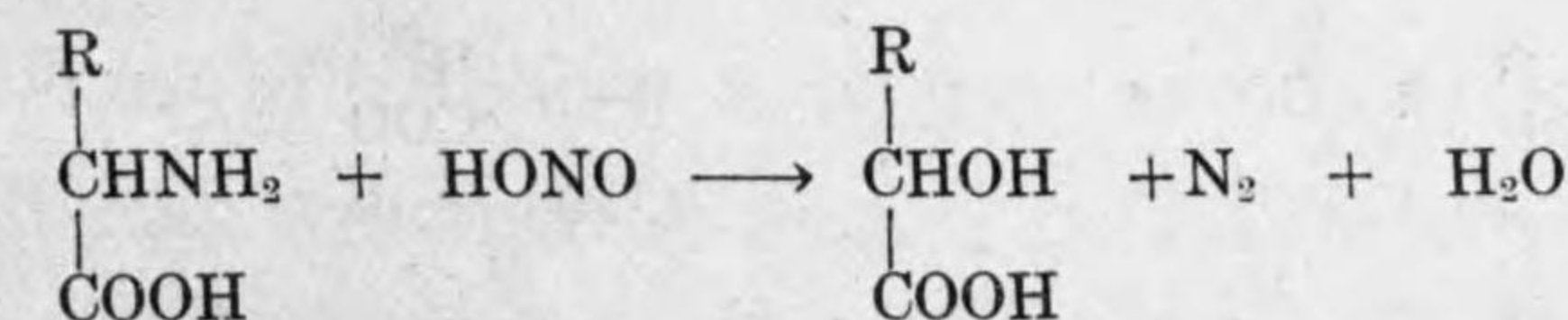
6. 炭素酸基の水素を Alcohol-基にて置換し生じたる Ester は水に溶解せず、酸と結晶性の鹽を形成す鹽酸性 Glycocollethylester  $(\text{NH}_2) \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$  の如し、遊離の Ester は久しく之を放置する時又は加熱に際し容易く Diketopiperazid に變ず。



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。

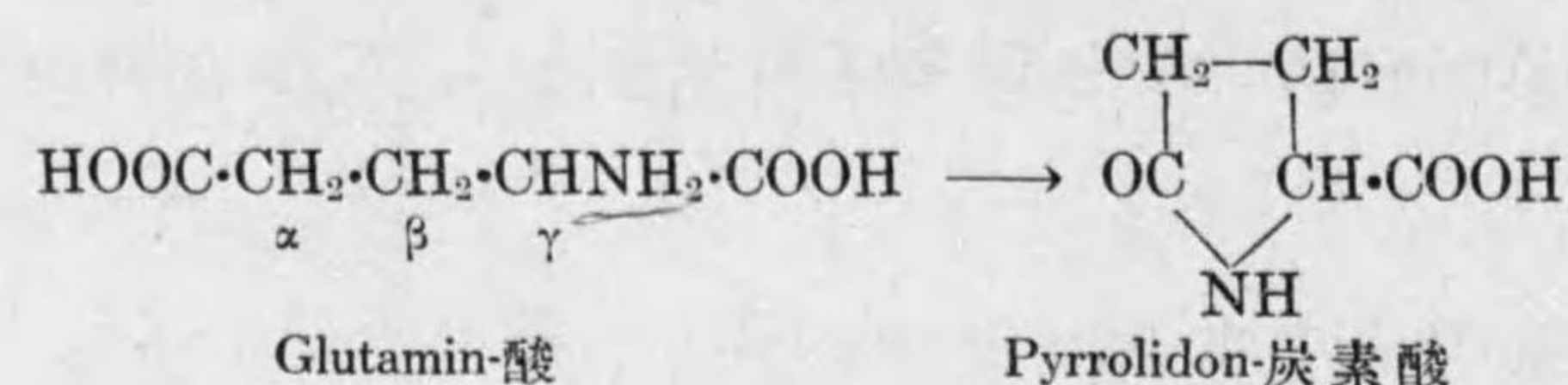


酸化劑として亞硝酸を用ふる時は Amino-基は更に酸化せられて窒素に變ず、これ van Slyke の Amino-窒素定量法の原理なり。

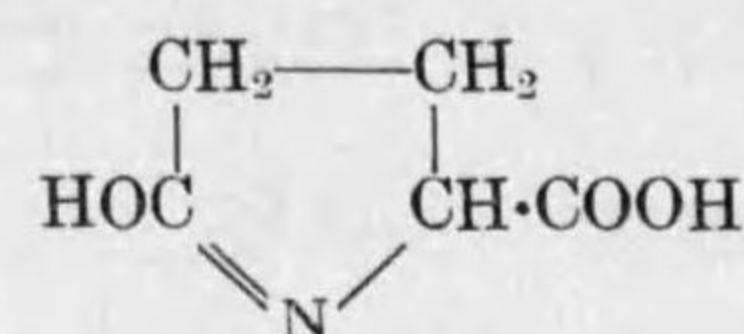


8. Lactam-生成. Amino-酸の Amino-基が炭素酸根に對し、若くは  $\beta$  の位置に存する時は水一分子を遊離して兩者の間に連結生じ Lacton に相當する物質を發生す、これを Lactam と云ふ。



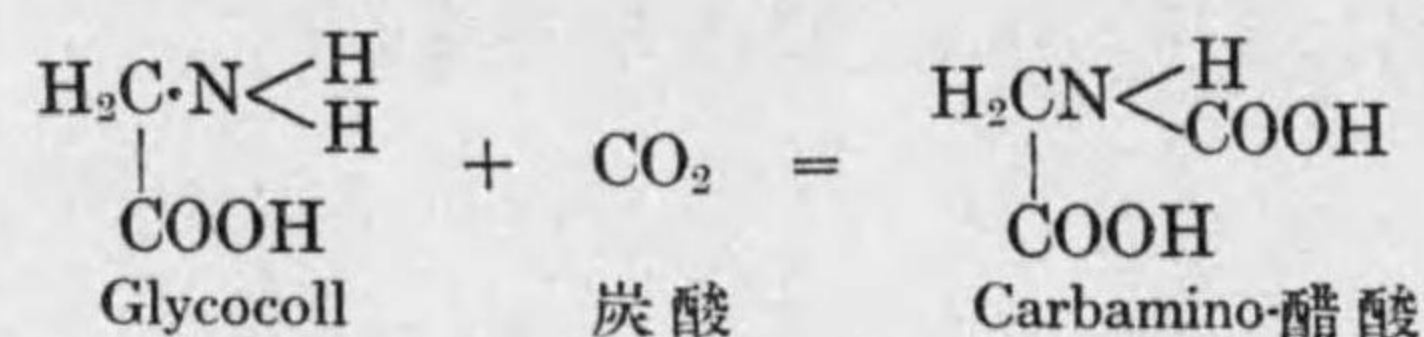


此者は屢々其 Tautomer-型なる Lactim 轉移す。

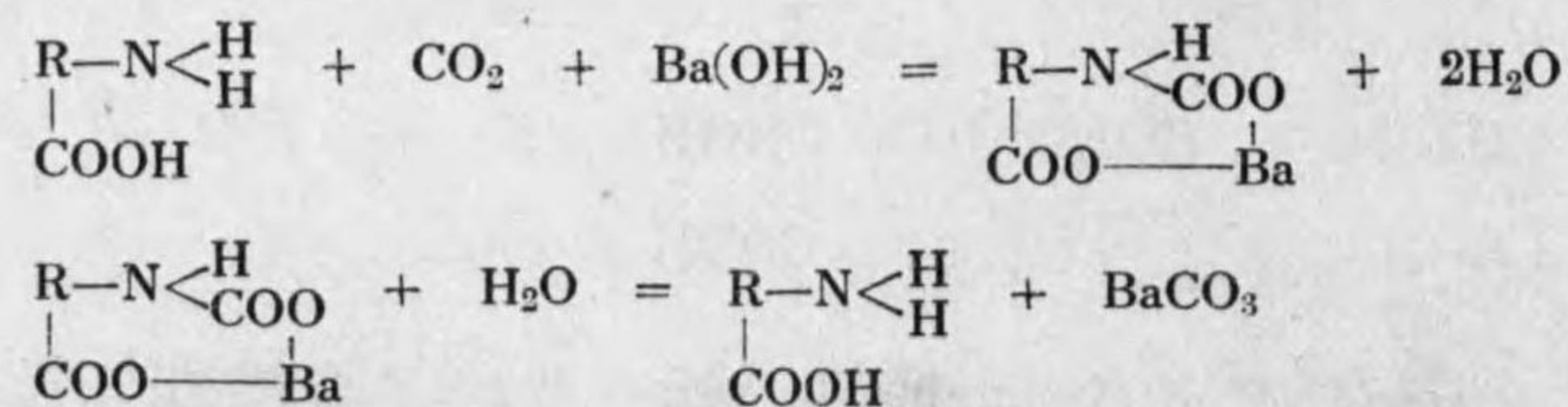


Amino-酸は何等生機的作用若くは毒性作用を有せざるに反しこれより發生する Lactam は一般に Strychnin-様の痙攣を惹起せしむ。

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、殊にこの作用は鹵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。



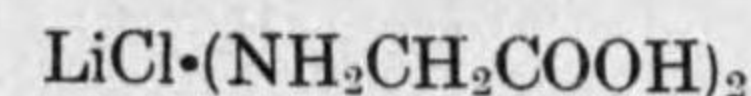
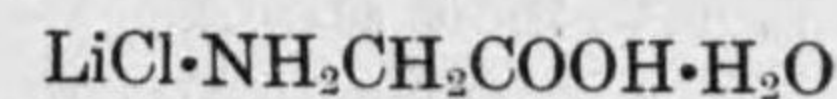
10. Glycocoll を除き他の Amino-酸は不齊炭素原子を有するを以て光活性を呈す。

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鹵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-酸が鹵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。

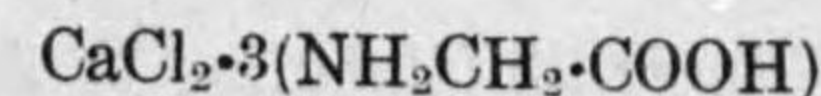
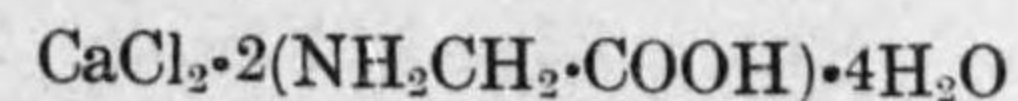
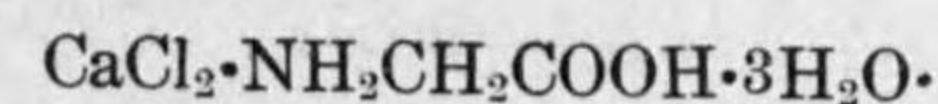
Amino-酸の酸若くは鹵と結合して生じたる鹽類は一般に Amino-酸と異なる比旋を有し甚しきに至りては反對なる旋光性を示すものあり。而して鹽類は水溶液に於て甚だしく水解作用を蒙り解離するを以て鹽酸性溶液に於て觀測する時の如きも溶液中に鹽酸を含有する多少に従ひ比旋は著しき差異を呈し、鹽酸の量甚だしく過剰なる時に於て初めて稍不變となるに過ぎず、故に Amino-酸の比旋は 21% の鹽酸溶液に就て測定することを常とす。勿論時としては鹵性溶液に於て觀測することあり。

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

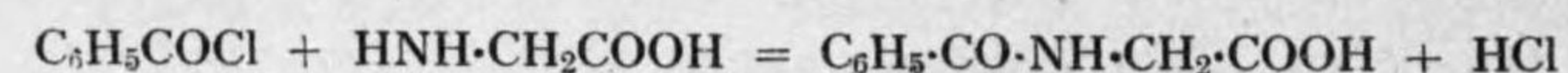
Glycocoll は蛋白質水解物中光活性を有せざる唯一の Amino-酸なり。

単斜系に属する柱状晶にして約  $240^\circ\text{C}$  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  $144^\circ\text{C}$ 、Naphtyl-isocyan-酸化合物の熔融點は  $190-191^\circ$  Glycocoll-ethylester 自身は 10 mm 壓にて  $51-52^\circ\text{C}$  にて沸騰し其 Pikrin-酸鹽は  $152^\circ\text{C}$  にて熔融す、Naphtalinsulfoglycocoll の熔融點は  $159^\circ$  なり。

Glycocoll を滴性反應に於て Benzoyl-鹽化物と共に振盪する時は馬尿酸を得るにより此反應を Glycocoll の識別及分離に用ゐることを得。



之と同様な反應は體內に於て安息香酸の解毒時に當り行はるるもの如し。

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<sup>1</sup>, 植物 Globulin, Vitellin 等はその少量を有すれども、爾餘の蛋白質中に

<sup>1</sup> Keratin

は存在せざるが如し、Glycocoll は腐敗の際 Propion-酸を發生す。

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

柱晶若くは針状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  $297^\circ\text{C}$  に於て熔融するに同時に分解す。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 は醸母により完全に分解せらるるも l-Alanin はこの性を缺く故に醸母を用ゐて dl-Alanin より l-Alanin を分離するを得べし。Alaninethylester は 11 mm 壓に於て  $48^\circ$  にて沸騰す。  $180^\circ$  に熱すれば Dimethyldiketopiperazid に變ず。亞硝酸を以て酸化すれば  $\alpha$ -Oxypropion-酸即  $\alpha$ -乳酸に變ず。

$\alpha$ -Amino-propion-酸 (Alanin) 及其他或種の Amino-酸は Walden の轉換を行ふを以て特異す。即ち d-Alanin を Nitrosylbromid (NOBr) にて處理して之に相當する Brompropion-酸に變ぜしむる時は l- $\alpha$ -Brompropion-酸なる此ものは  $\text{NH}_3$  に遇ひて Br を  $\text{NH}_2$  にて置換し l-Alanin を生ず。若し此 l-Alanin に Nitrosylbromid を作用せしむれば d- $\alpha$ -Brompropion-酸を得べく此者は安門處理により再び d-Alanin に變ずることを得べし。但し其機序は未だ明ならず。

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 及角素には多量に含有せらる。

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

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

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

$315^\circ$  の熔融點を有する板状晶にして、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)。Methylalcohol に容易く溶解す。水溶液は稍甘味を有するに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. 乾酪素原中には其含量 7% 以上に達す.

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

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  $297^\circ\text{C}$  に至れば熔融すること同時に分離す. 蛋白質より得たる Leucin の水溶液は左旋性を有するも, その酸性若くは鹼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狀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 12 mm 壓下に  $83.5^\circ$  で沸騰し, 右旋性を呈す ( $[\alpha]_D^{20} = 13$ ). 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  $128^\circ$  にて熔融す.

$\beta$ -Naphthalinsulfo-l-leucin の熔融點は  $68^\circ$ , dl-Leucin の Phenylisocyan-酸化合物は  $165^\circ$ ,  $\alpha$ -Naphthylisocyan-酸鹽は  $163.5^\circ$  にて熔融す.

Leucin は蛋白質より分離すること容易なること且つ溶解度小なる爲め 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, 強き苦味を帶ぶ. その水溶液は收斂性を有し右旋性を呈す  $[\alpha]_D^{20} = +9.74^\circ$ , 21% 鹽酸溶液は  $[\alpha]_D = +36.8^\circ$ , 定規鹼性溶液は  $[\alpha]_D^{20} = +11.1^\circ$  なり, その銅鹽は特異にして Methylalcohol に容易く溶解す.  $200^\circ$  に注意して熱すれば  $\text{CO}_2$  を分離して d-Amylamin 及び Isoleucinimid を生ず Benzolsulfoisoleucin は  $149-150^\circ$ , Phenylisocyan-酸鹽は  $119-120^\circ$ , Naphtylisocyan-酸鹽は  $178^\circ$  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  $285^\circ$  の熔融點を有し, 水に溶解すること少し(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  $[\alpha]_D^{20} = +4.5^\circ$ , 20% 鹽酸液は  $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$  なり. 銅鹽は水より深青色叢針狀に結晶し水にきけなく Alcohol には溶解せず. 神經組織の蛋白質より得られたり.

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

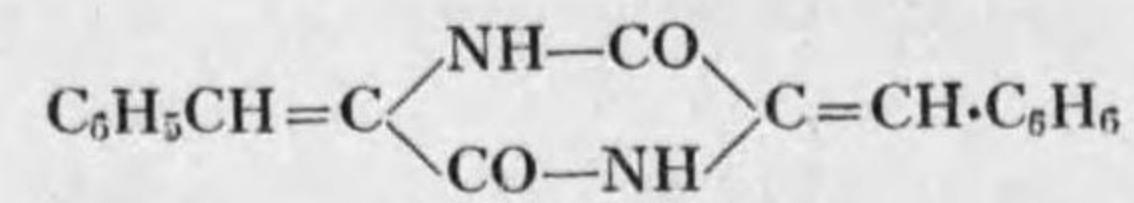
板狀の光澤を有する結晶にして約  $283^\circ$  にて熔融すること同時に分解し Phenylethylamin を發生す, 水に溶け難く Alcohol, Ether に溶解せず, 稍苦味を帶び左旋性を呈す, 水溶液は  $[\alpha]_D = -35^\circ$  なり. 5% 硫酸性溶液より磷-Wolfram-酸にて沈澱す.

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 及び其他 Benzol 核を有する Amino-酸の存在に因るものなり. 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ゝを得。

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

### 9. l-Tyrosin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$

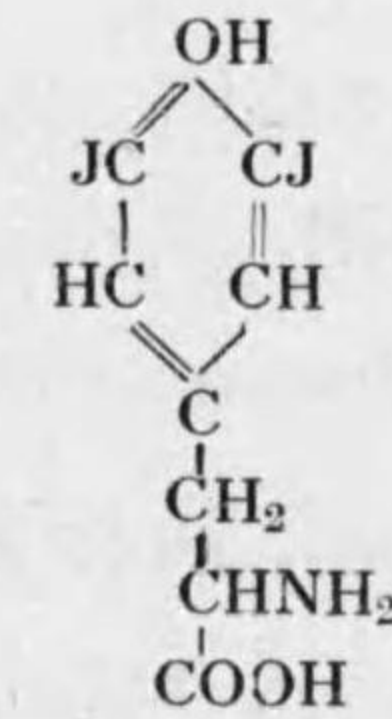
絹絲様光澤を有する束針状晶にして約 314—318° に於て熔融すると同時に分解し p-Oxyphenylethylamin を發生す、水には溶解し難く (2000 倍の水に溶く)、Alcohol, Ether にも溶解せず。滴に鹽を作りて溶解す、鹽酸にも亦溶解すれども醋酸に溶解し難し、左旋性を有しその比旋は 4% 鹽酸溶液に於ては  $[\alpha]_D = -16.2^\circ$  なり。

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 (Denigès, 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黒色の色素を析出す。

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燐-Wolfram-酸にて處理し其濾液より燐-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, 海綿等の中にあり。

### 11. l-Serin $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

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  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$  に變ず。β-Naphtalinsulfo-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。

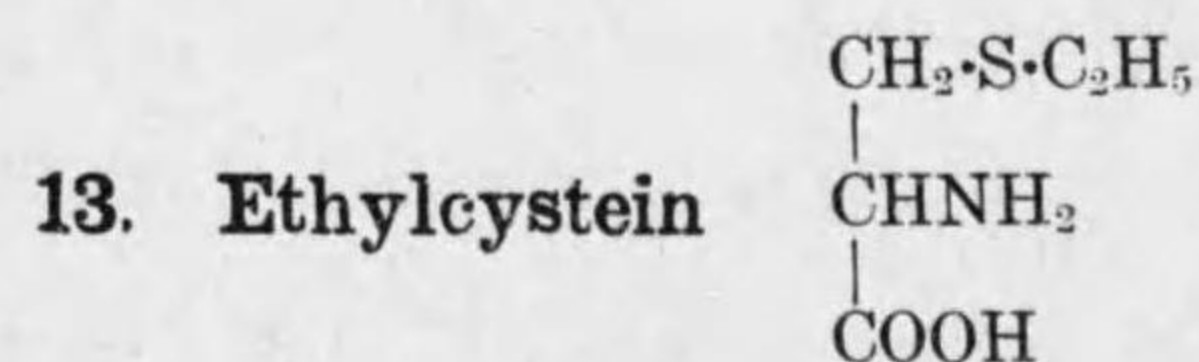


12. Cystein  $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ 

Cystein を比色法により定量するには之に Nitroprussidnatrium を作用せしむる時発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. Wertheimer<sup>1</sup>)

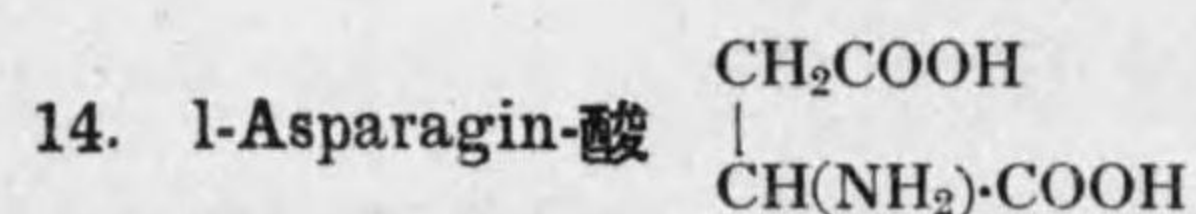
Cystin よりも比旋小なる物質にして  $[\alpha]_D=12.70^\circ$  なり。その溶液を空气中に放置する時は容易に酸化せられて Cystin に變ず。Nitroprussidnatrium 及び瀘により紫赤色を呈し、又鹽化鐵にあひて藍青色を現はす。此色彩は直ちに褪色するも溶液を振盪して空气中に長く接觸せしむる時は又再び現色す。これ藍青色は Cystein の第二鐵化合物によりて発生し、鐵が Cystein の作用にて還元せられて二價の鐵に變する時は褪色し、再び空氣と共に振盪せらるるに際し三價の鐵となり現色化合物となるなり。



## 13. Ethylcystein

蛋白質の水解産物中に存し瀘性鉛液を黒變せず又 Nitroprussid-反應を呈せざる化合物なり (Mueller<sup>2</sup>)。

## 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、その水溶液及び瀘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、瀘性溶液に於ては  $[\alpha]_D=-2.37^\circ$ 、酸性溶液は  $[\alpha]_D=+26.5^\circ$  なり。Diethylester は 11 mm 壓に於て  $126.5^\circ$  にて沸騰す。

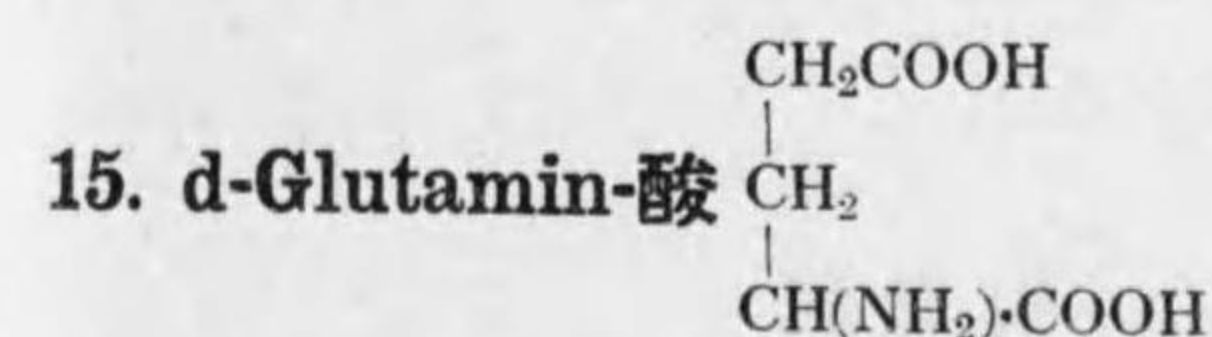
Walden の轉換を呈す。

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

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

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  $\text{NH}_2$ -基は  $\text{OH}$ -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。Asparagin の内右旋性のものは甘味を呈し、左旋性のものは無味なり。

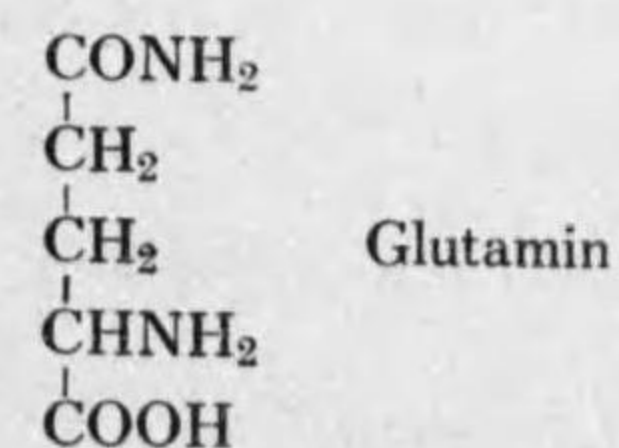


## 15. d-Glutamin-酸

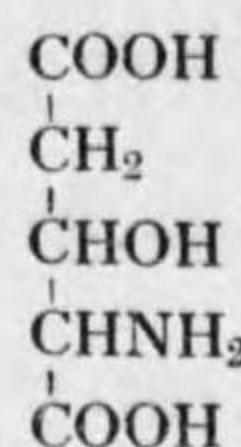
結晶は  $21^\circ$  にて熔融し、100 倍の水に溶解す、水溶液は弱酸性を呈し、一種特有の快味を有す。偏光面を右旋しその水溶液は  $[\alpha]_D^{20}=+10.5^\circ$  鹽酸溶液は  $[\alpha]_D^{20}=+30.45^\circ$  なり。Diethylester は 10 mm の壓の下に  $139-140^\circ$  にて沸騰す。

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鹽を析出するを以て分離法として用ゐらるるを得。

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 より遙かに多くその量約 40% に達することあり (乾酪素は約 21% の Glutamin-酸を含有す)。蛋白質内によく安門と結合し Glutamin なる酸-Amid として存す。





16.  $\beta$ -Oxyglutamin-酸

Dakin<sup>1</sup> が乾酪素より初めてとり出したる Amino-酸なり (其量約 10.5% 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  $\alpha$ -Naphthol を混じ之に多量の濃硫酸を加ふる時は前者は赤紫色, 後者にはありては螢光を有する綠色を發生す.

## III Diamino-炭素酸

17. 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ゝ能はず, 強き滴性を有し空气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<sup>2</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{O}_2$  なり. Arginin 及び Histidin と異なり硝酸銀<sup>1)</sup> 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 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.

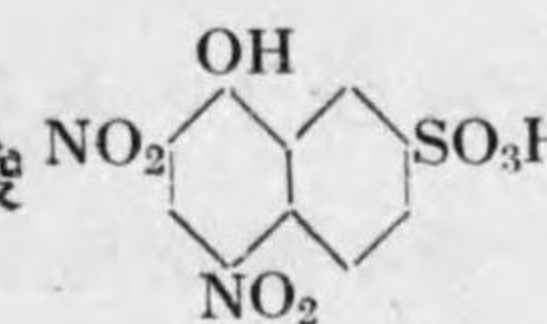
凡て炭素酸と Amino-簇とが相倚りて Amino-酸を構成するに當り該酸の分子中に Amino-簇の入る部位に自ら難易あり, 一般に Amino-簇の先づ進入する部位は炭素酸簇に最も接近せる部にして  $\alpha$ -Amino-酸を作り, 第二の Amino-簇は炭素酸簇より最も隔りたる部位を選むる通則とす, Lysin に於ても亦然り.

<sup>1</sup> Dakin: Biochem. J. 12, 290 [1918] <sup>2</sup> Lysursäure

18. d-Arginin  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{NH}=\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ 

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, 水溶液は強き滴性を有し空气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.

Baryt 又は Arginin-酵素<sup>1</sup> 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  水溶液を加ふる時定量的に沈澱す. 此

の法により Arginin の製出並びに定量を行ふことを得 (Kossel<sup>2</sup>)

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滴性になし其一部に尿素酵素, 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 Protamin 中に多量に存在す.

## IV Diamino-二炭素酸

19. 1-Cystin  $\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$ 

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

<sup>1</sup> Arginase <sup>2</sup> Kossel: Z. Physiol. Chem. 135, 167, 1924



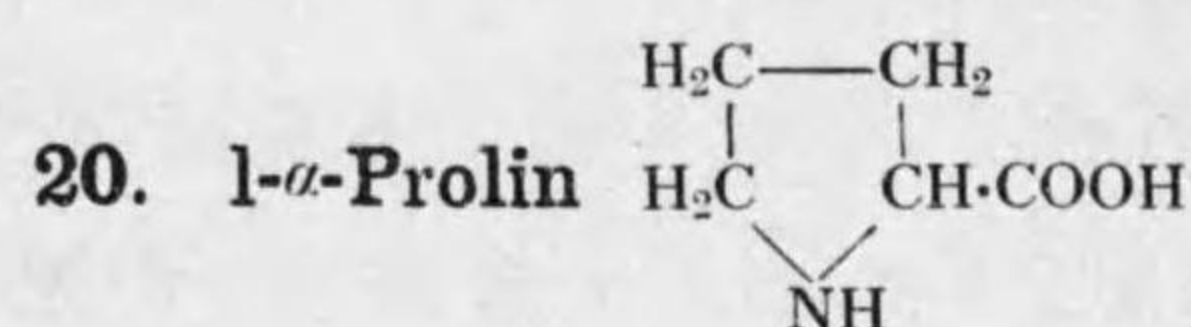
液に於ては  $[\alpha]_D^{20} = -222^\circ$  なり。

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黒色となる。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 は硫酸酸性反應に於て燐 Wolfram-酸により完全に沈澱す。

Cystin の比色定量法として Herzfeld<sup>1</sup> 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<sup>2</sup>

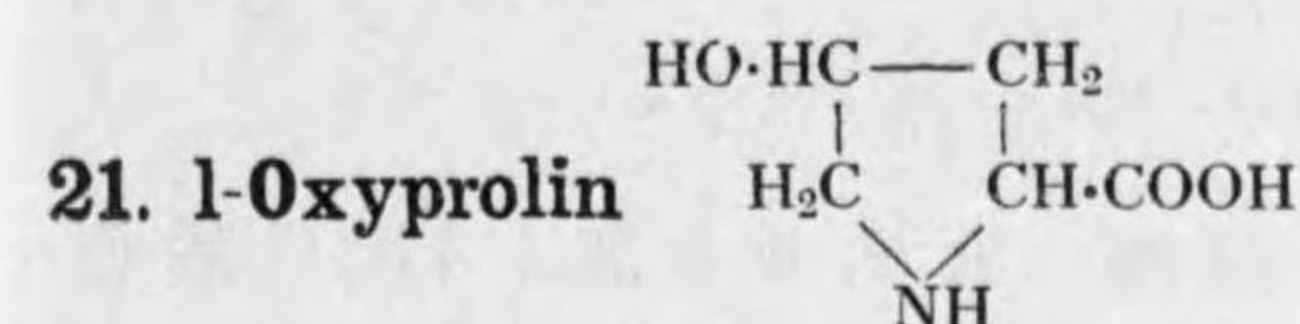


蛋白質水解物中獨り無水-Alcohol に溶解する構成成分にして Amino-酸ならず Imino-酸に屬す。扁平針狀の結晶として析出す、その銅鹽も亦無水-Alcohol に溶解す。

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  $77.4^\circ$  なり、結晶は約  $210^\circ$  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。

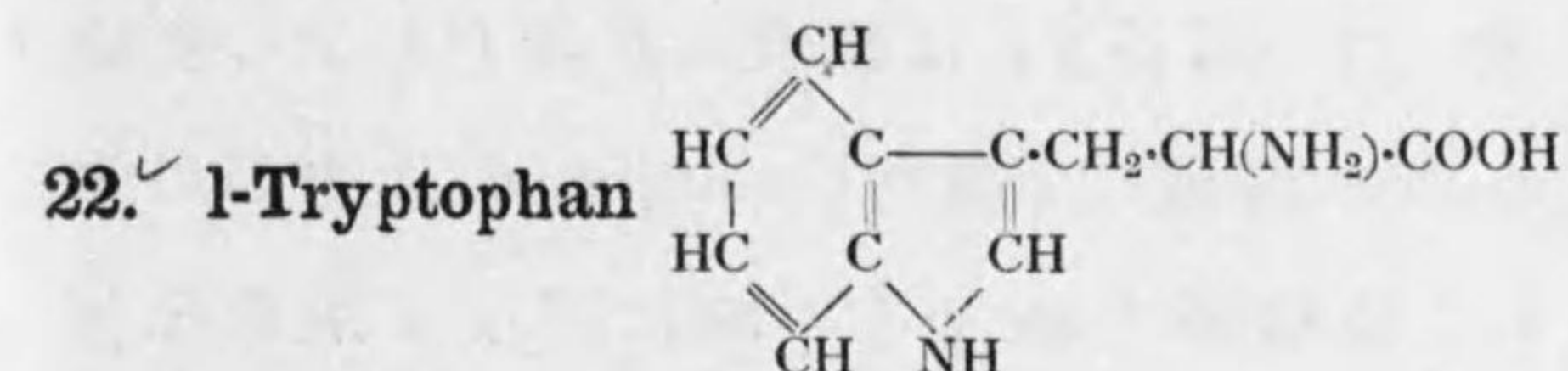
Prolin は Protamin 以外の殆んど凡ての蛋白質中に含有せらる。ことに膠及 Protamin 中に多く存在す。

<sup>1</sup> Herzfeld: Chem. Zentralbl. 4, 1076, 1923 <sup>2</sup> Heterozyklische Verbindung



無色板狀の結晶にして約  $270^\circ$  にて分解す。水に容易く溶解するも(水溶液は甘味を有す)、Alcohol には溶解し難し。右旋性を呈し其比旋  $81^\circ$  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應最も著明なるとき 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。

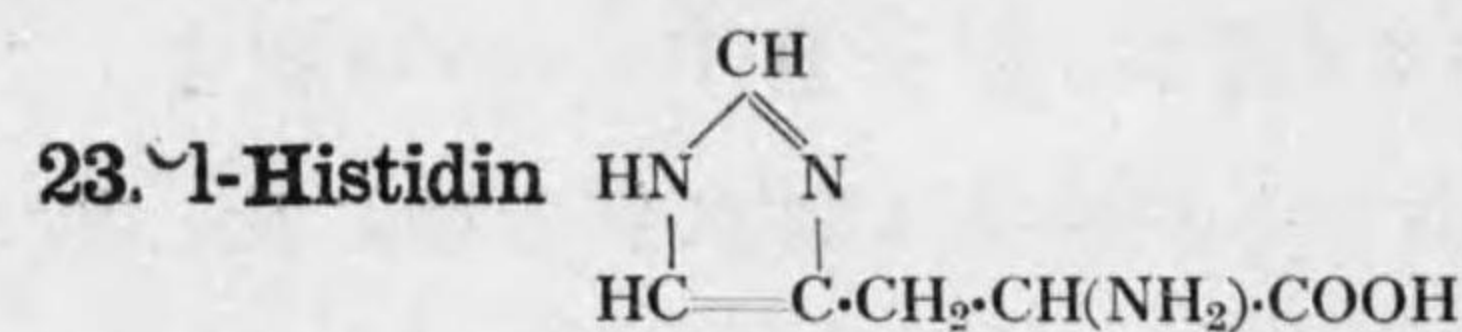
Tryptophan は水より板狀となりて結晶し  $289^\circ$  に於て熔融す。冷水には少しく溶解し苦味を呈す。水溶液は偏光面を左旋(比旋約  $30^\circ$ )するもこれに滴若くは酸を添加する時は右旋性に變ず(二分の一定規苛性曹達溶



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.



l-Histidin は板狀の結晶を形成し, 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  $39.7^\circ$ )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 Biuret 反應を呈する唯一の Amino 酸なり.

Histidin は Pikrin-酸に沈澱せられざるも Picrolon-酸及磷-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.

Histidin は之を二倍量以上の Dinitronaphtholsulfon-酸と共に常温にて一夜放置する時良く沈澱す. 此 Di-鹽を稀 HCl 又は稀硫酸にこかし Butylalcohol にて Dinitronaphtholsulfon-酸を浸出する時は遊離するこを得 (Vickery<sup>1)</sup>)

Histidin と Arginin とを分つには混合銀鹽溶液に Baryt を加へて pH 7.0 となす (0.04% Brom-thymol-青液の數滴を液 5 cc. に加ふ) 時は Histidin のみ沈澱すべく, Arginin は夫より更に Baryt を加へ溶液を Phenolphthalein に對し滴性となす時初めて完全に沈澱す (Vickery 及 Leavenworth<sup>2)</sup>)

## 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

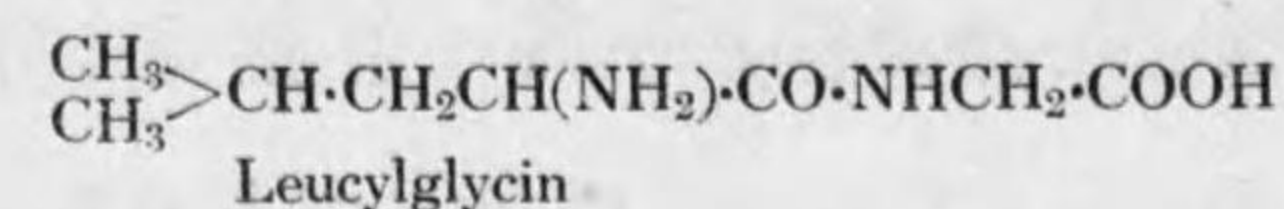
Amino-酸を結合せしむるに約三種の方法を用ふることを得.

1 Vickery: Biol. Chem. 71, 303, 1927 2 Vickery 及 Leavenworth: J. Biol. Chem. 72, 403 [1927]







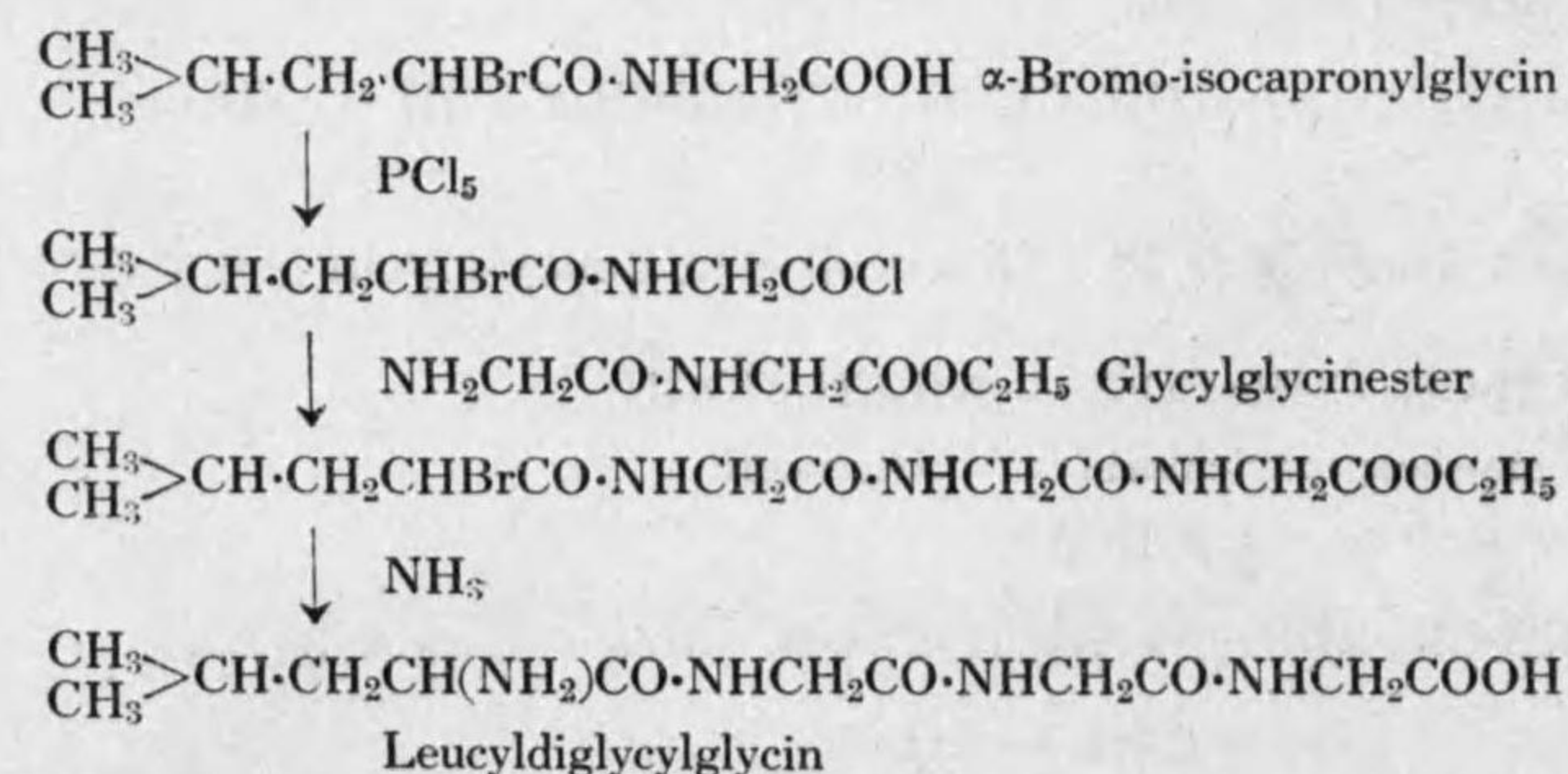


この方法にて今日迄に種々の Amino-酸を 2 個乃至 5 個含有する結合物作成せられたり、然れどもこの方法による時は新しき属の結合は常に Amino-酸の Amino-基を有する側の一方向のみに行はれ反対の方向には結合の伸長することなし、又この方法を以て得られたる多数の結合物は光活性を有せず。

### 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處理することにより Amino-基に變せしむることを得。

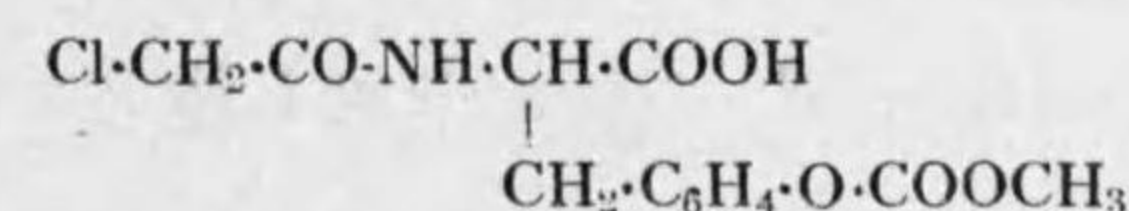
例へば  $\alpha$ -Bromo-isocapronylglycin を Acetyl-鹽化物と五鹽化磷の作用により鹽化物に變せしめたる後これに Glycylglycinester を作用せしめ、次で水解及び安門處理を行ふ時は Leucyldiglycylglycin を得るが如し。



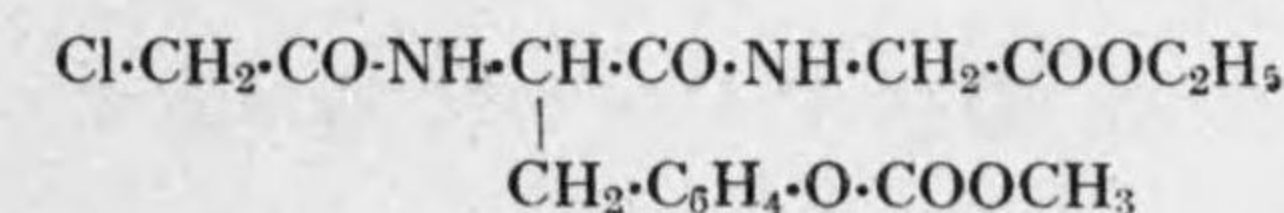
この法による時は Amino-酸の炭素酸基の方向に他の Amino-酸を結合せしむることを得べく、又この際發生したる結合物は光活性を有す。又 Amino-酸の複雑なる結合物も鹽化物となし得るにより比較的複雑なる結合物を更に結合せしめて多数 Amino-酸結合を作成せしむるを得べし。

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することを要す。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。

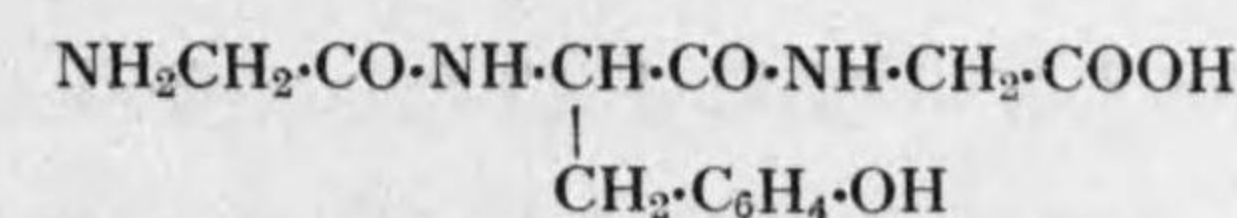
例へば Fischer は鹽素-Acetyl-l-tyrosin を鹵性反應に於て鹽化炭酸-Methyl ester ( $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ ) と共に振盪して鹽素-Acetyl-carbomethoxy-l-tyrosin



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 Acetylcarbomethoxy-tyrosylglycinester



作りこれを弱鹵と共に振盪して鹼化し Carbomethoxy-基を Methylalcohol と炭酸とて去り、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 l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-leucyl-pentaglycyl-glycin の如く 19 の Amino-酸を結合せしむるを得るに至れり (Abderhalden u. Fodor<sup>1)</sup>、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-酸は水に對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。ことに Tyrosin を含有するものは Tripeptid にても既に硫酸安門

<sup>1</sup> Abderhalden u. Fodor: Ber. Chem. Gesell 49, 561, 1916

によりて沈澱す。

4. 單純の Amino-酸は Biuret-反應を呈せざるも Glycocoll 以外の Amino-酸を含有する多くの Tripeptid 及 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じ一見蛋白質溶液に似たる性状を呈す。

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<sup>1</sup>に變ず、この分解物に就ては未だ既知の事實少なし、中性の状態に於ては水に溶解難く、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

1 Alkaliaalbuminate

蛋白<sup>1</sup>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% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 10—37° に於て作用せしむるこゝあり。

**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<sup>2</sup>を生じ、次で蒸氣-Proteose<sup>3</sup>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に至る、この時行はるる作用の主なるものを舉れば Amino-酸は、1、安門を分離して Amino-基を失ふこゝ、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ゝ、3、酸化せられて酸素に富める化合物を作るこゝ、4、發生期の水素によりて直接還元せられるこゝ等これなり、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

1 Acidalbumin 2 Atmidoalbumin 3 Atmidproteose



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。

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を試みられたり。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<sup>2/3</sup>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容易に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こを得べく、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こ難し、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值少なし。

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狀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 浸出液を數回の濃縮、Ethylalcohol 加沈澱等によりて分割し單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 Abderhalden<sup>1</sup> 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

<sup>1</sup> Abderhalden: Z. f. Physiol. Chem. 128, 119 [1923]



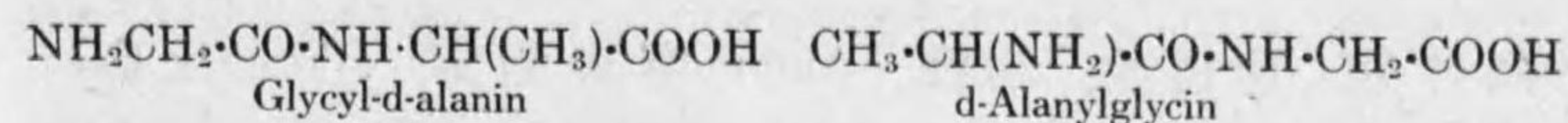
し残渣を甚大なる注意の下に無水の HCl 瓦斯及 Methyl-若くは Ethylalcohol にて Ester-化せしめたる後真空蒸發により Alcohol を去り残渣を Ether にて浸出して尙存する Amino-酸-Ester を去り、残渣を Alcohol に溶解せしむる時は澄明なる溶液より暫時の後結晶出現すべし。煮沸若くは安門疎通により結晶の析出を促進せしむることを得。析出したる結晶は之を醋酸-Ether より再結晶するを良しとす。尤もかくして製出せられたる Diketopiperazin は之を構成する二種 Amino-酸よりなる二種の Dipeptid より生成されしものなる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

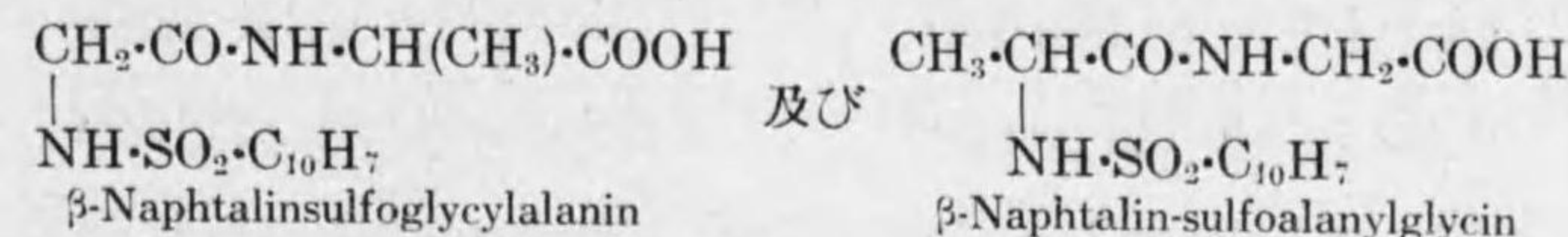
蛋白質の不完全水解により得らるる Pepton は諸種の Polypeptid の混合物なることは既に述べたる所なり而してこの Pepton 中より初めて分離精製せられたる Polypeptid は Glycocoll と Alanin とより構成せらるる Glycyl-d-Alanin  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  なる Dipeptid なりき。

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。

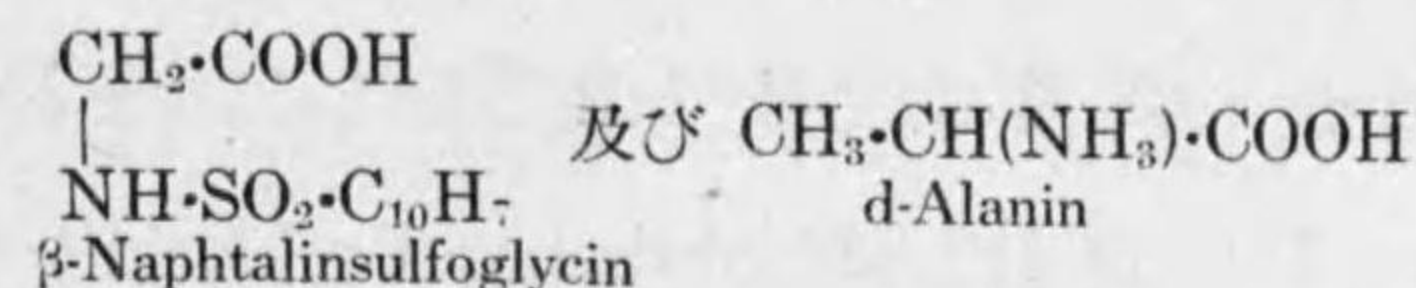
これを更に水解する時は Glycocoll と d-Alanin とに分離するを以てこれら二種の Amino-酸の結合物なることは論外の事實なりと雖も、かくの如き分解物を與ふる化合物には下の二様のものあるべく簡單なる分解法によりては未だ何れに屬するやを知ることを得ず。



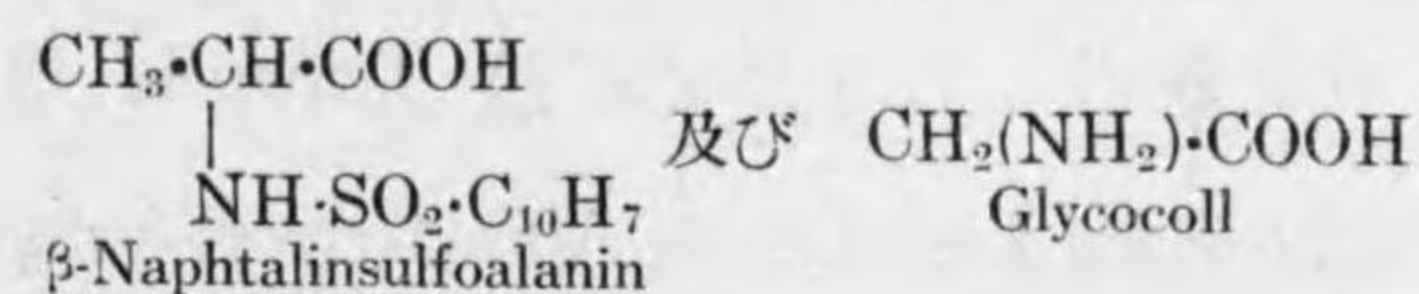
然りと雖も一般に Amino-酸の Amino-基は種々の酸鹽化物と結合する性あるを以て上記の Glycin, Alanin-化合物に  $\beta$ -Naphtalinsulfonide 化物を作用せしむるときは此のものは Amino-基の處に結合し



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



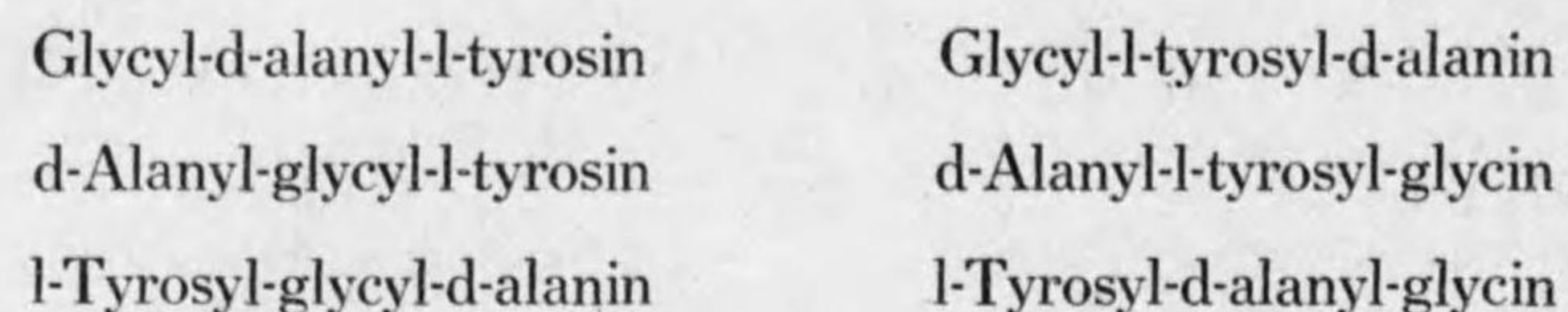
を生ずるを以て容易にその何れなるかを判定することを得べし。

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 等を檢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状(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



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  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid を作用せしめたる後各構材に分解するに假りに  $\beta$ -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-Alanyl-屬を以を始まりたる 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 Fischer<sup>1</sup> 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,

<sup>1</sup> Z. physiol. Chem., 1901. 33, 151.



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殘渣を 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眞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.

Dakin<sup>1</sup> 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% を過ぐるに稀なり. 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

<sup>1</sup> Bioch. J. 1918. 12. 290

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.

## 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 等に屬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 Hausmann<sup>1</sup> によりて初めて考案せられ van Slyke<sup>2</sup> 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—3 g 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 の分解によりて發生したる安門は眞空蒸餾によりて抽出しこれを定量す.
2. 殘渣を磷-Wolfram-酸にて處理し 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

<sup>1</sup> Hausmann: Z. physiol. Chem. 27, 95, 1899

<sup>2</sup> van Slyke: J. Biol. Chem. 9 & 10, 1918



て出だすにより上記 燐-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.

次に同じく燐-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

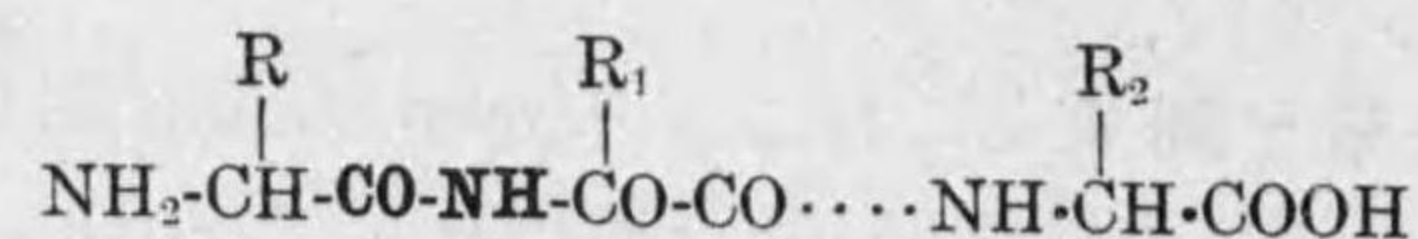
$$\text{Lysin-N} = \text{全 N} - (\text{Arginin-N} + \text{Cystin-N} + \text{Histidin-N})$$

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着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充分に存在する時は 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

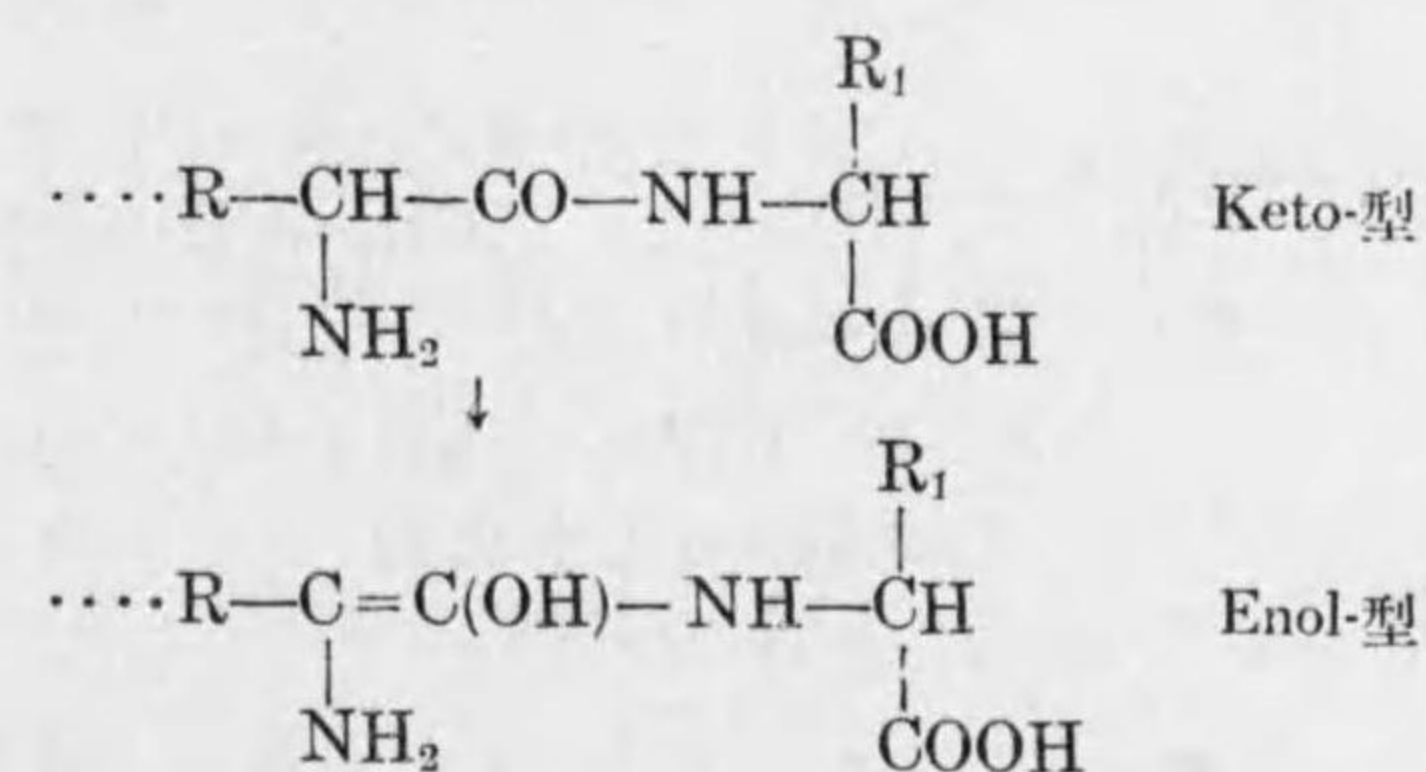
1. 蛋白質内に於て各種 Amino-酸が Polypeptid の状態



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.

Amino-酸にして二個の  $\text{NH}_2$ -基を有するもの又は二個の  $\text{COOH}$ -基を有するものが他の Amino-酸と結合する際 Lysin 及 Arginin の端在 Amino-基は Peptid-結合を作成せず遊離の状態に存するも (Kossel), Asparagin-酸及 Glutamin-酸の如き二炭素酸は他の二個の Amino-酸と結合を作るものの如し.

蛋白質を  $38^\circ$  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ず之れ恐らく Keto-型の Peptid が Enol-型に變するが爲ならむ.



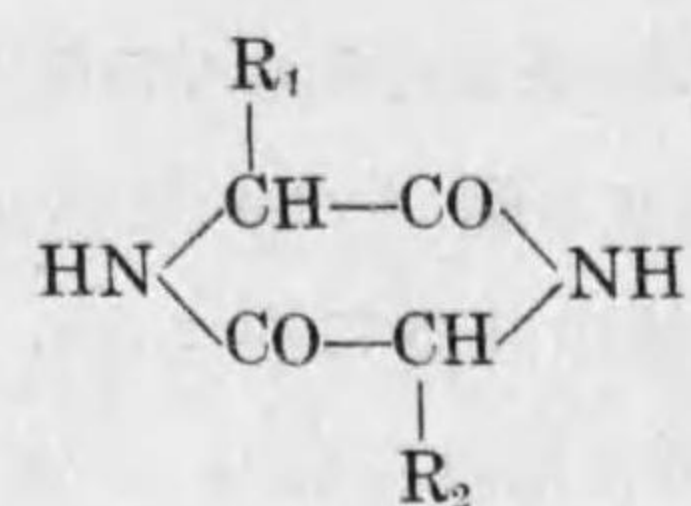
Trypsin を蛋白質に作用せしむる時滴性度大に過ぐれば分解の完結度充分ならず故に Dakin 及 Dudley<sup>1</sup> は滴性度を出来得る限り小にするを奨めたり. 之れ蓋し蛋白質が滴性反應の爲めに Racemi-化を蒙むるによるが爲ならむ.

2. 以上の如き諸事實は蛋白質内に Polypeptid-結合あることを示すものなりと雖も Polypeptid に作用せざる Pepsin の爲めに蛋白質より約 20% の Amino-基遊離せらるるより見るも Peptid 以外の結合あること想像するに難からず.

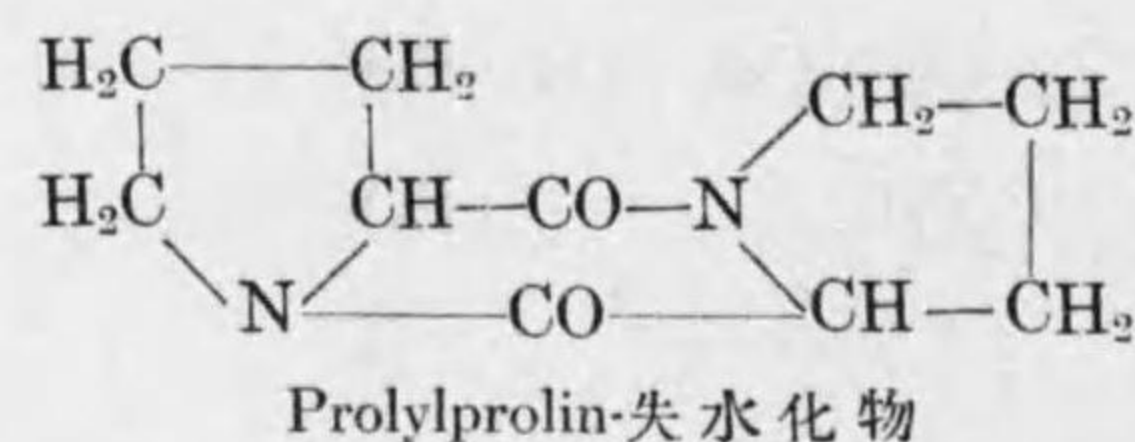
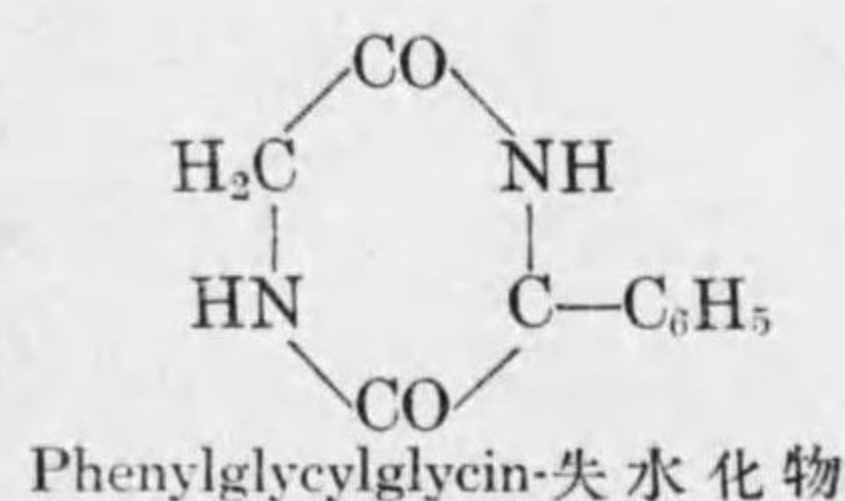
近時蛋白質の水解物中より各種の Diketopiperazid

<sup>1</sup> Dakin 及 Dudley: J. biol. chem. 15, 263, 271, 1913

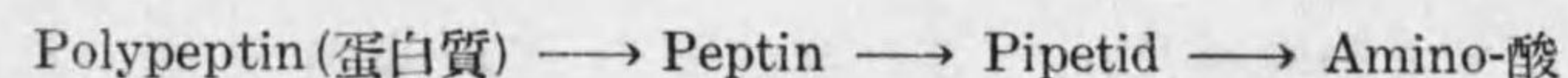




分離せられしより斯の如き環状結合が蛋白質内に既存すと説くものあり Ssadirow 及 Zelinski<sup>1</sup> は蛋白質を1%の鹽酸, 硫酸又は磷酸と180°に熱して分解し約7—13%の Amino-酸失水化物 (Diketopiperazin) を得て



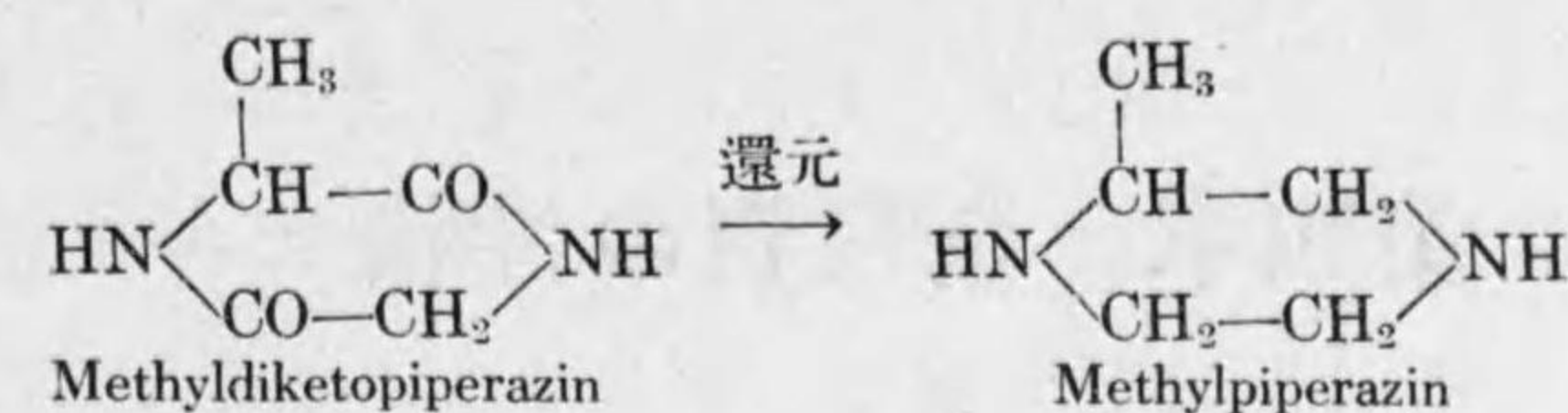
之より蛋白質は Diketopiperazin (Peptin) の集合してなれる Polypeptin にして蛋白質の分解は



の順に行はるるを唱へたるも Amino-酸混合物を加熱する時にも斯の如き化合物發生するを以て見れば操作の間に發生したるに非ざるやも保せず。唯絹-Fibroin の Röntgen-像<sup>2</sup>が d-Alanin と Glycin との失水物に於けると同一なること及び 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 を得ること等は一部の Diketopiperarin 様結合の存在を想はしむる處なり。

<sup>1</sup> Bioch. Z. 136, 241, 1923; 137, 397 及 401 [1923]; 147, 30 [1924]

<sup>2</sup> Brill: Liebig's Annalen. 434, 204 [1924]



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。

4. Troensegaard<sup>1</sup> は醋酸に溶解したる Gliadin を Acetyl-化したる後之を Amyl alcohol の存在にて金屬 Natrium にて處理して主として Pyrrol-誘導體よりなる類滴體様物質を得たり。然れども其操作峻厳にして之を以て蛋白質内に既に Pyrrol 環存在するの證となすに足らず。

5. 多くの蛋白質より分離定量せられたる Amino-酸の全量は水解蛋白量の100%よりも遙かに少なし之れ固より其分離法の不備なるに基く所大なりと雖も屢々他の基殊に含硫化合物の存在に基因することあり。水解物中より硫乳酸  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$  分離せられたる如き蛋白質中に Cystin-簇以外に幾個かの含硫化合物の存することを示すものなり。蛋白質は結合度薄弱にして容易に醋酸鉛と反應する硫黄以外に堅固に結合し熔融及酸化により初めて證明し得る硫黄を含有することは周知の事實なり。

<sup>1</sup> Troensegaard: Z. physiol. Chem. 127, 137 [1923]; 133, 116 [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、全くこれに溶解ざるものあり。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、及び滲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(膠質編参照)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、滲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**<sup>1</sup> 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-基と炭素酸基とが  $-CO-NH-$  なる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滲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数の Amino-酸を含蓄するを以て多数の遊離 Amino-基を有すると同時に又多数の遊離炭素酸基を有す。従て蛋白質は滲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。

<sup>1</sup> Amphotere Reaktion



蛋白質が酸性色素を結合する力は其内に存する Arginin, Lysin 及 Histidin の量に關係すといふ (Chapman, Greenberg, Schmidt<sup>1</sup>)

**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

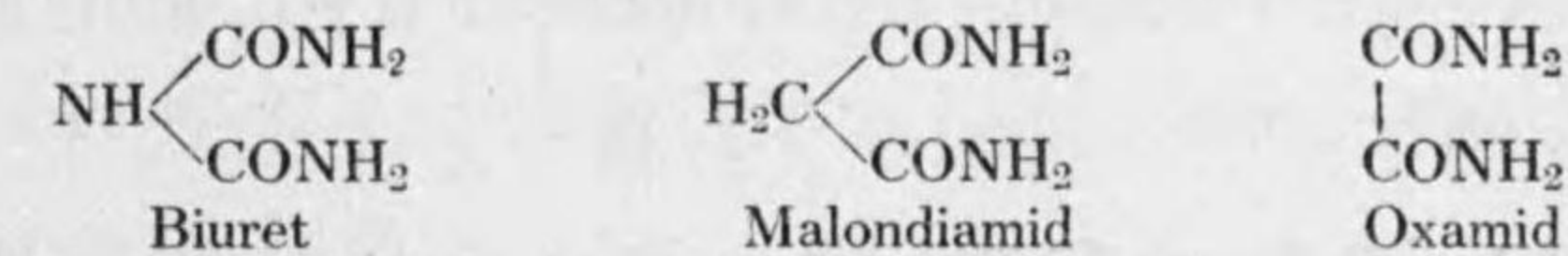
蛋白質の中性溶液に少許の Ninhydrin

<sup>1</sup> Chapman, Greenberg, Schmidt: J. Biol., Chem. 72, 707 [1927].

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(OH)_2$  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  $-CONH_2$  なる原子簇が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-な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帯ぶ、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)。

Phenol に Millon の試薬を作用せしむる時は p-Nitrosophenol  $\text{HO} \langle \text{---} \rangle \text{NO}$  生じ水銀化合物は該色素の發生を促進する作用を有す。Phenol の Para の位置が閉塞せられ居る化合物には Ortho の位置に Nitroso を有する化合物を形成するものの如し。(Vaubel に従へば diortho 及 dimeta 置換體は Millon の反應を呈せずといふ)。p-Nitrosophenol は更に他の色素化合物に縮合するここを得。(Gibbs<sup>1</sup>)

5. **Hopkins-Cole の反應** 蛋白質に少量の Glyoxyl-酸を加へ静かにこれに強硫酸を下疊せしむれば兩液の界層に青紫色の環を呈す。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黒色の硫化鉛を生ず。後これに過剰の

<sup>1</sup> Gibbs. J. Biol. Chem. 71, 445 [1927]

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Naphthol と化合して色彩を發生するに基因す。

## 第六章 沈澱反應

蛋白質は諸種の狀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。滴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は弱酸性反應にあり従つて之に近き酸性度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、磷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<sup>1</sup>** 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。

**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 の環狀試驗)。

**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鹼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。

**類鹼體試藥<sup>2</sup>** 磷-Wolfram-酸, 磷-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-醋酸等の類鹼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 に陰性の類鹼體-Ion が作用して沈澱を發生するものなるべし。

1 Dispersion 2 Alkaloidreagenz

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。

2. 磷-Wolfram-酸又は磷-Molybden-酸 豫め鹽酸を加へて酸性をなしたる蛋白質溶液に該試藥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 有機酸にて酸性を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<sup>1</sup>, 牛膽酸, Chondroitin-硫酸<sup>3</sup>, 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綠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



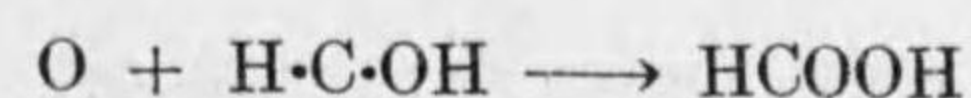
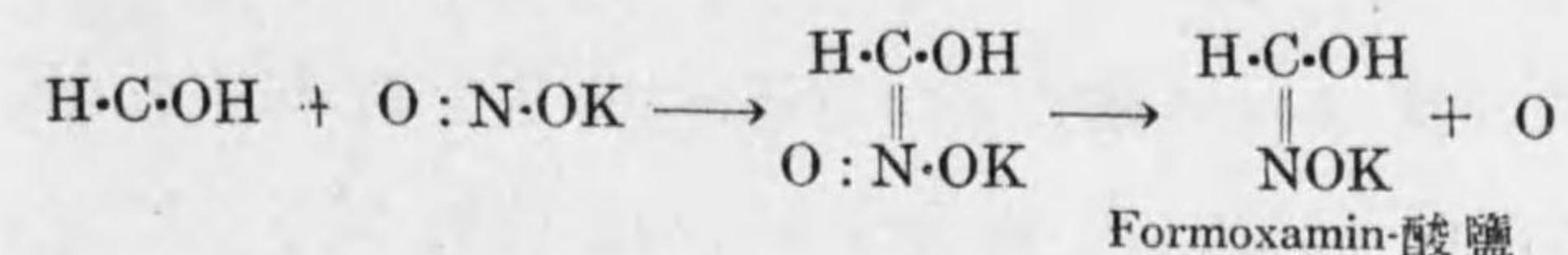
せらるるものの如し。其内或種の植物は硝酸鹽及び安門鹽何れによりても同様によく發育し、他のものは或は硝酸鹽に、或は安門鹽によりてよく生長するものあり。

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。

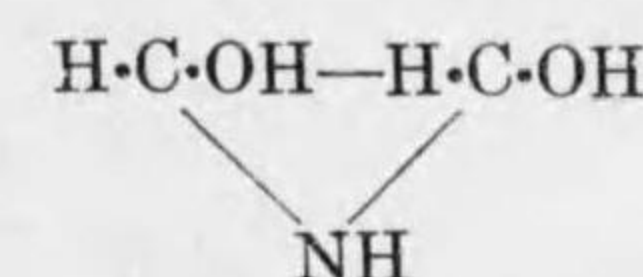
根部より吸収せらるる硝酸鹽は比較的無働性の物質にして化學反應に與かる機能少なきも葉の處にて光化學的反應により亞硝酸鹽に變じ、更に Alcohol 若くは糖の存在にて次亞硝酸鹽に還元せられて活性を發揮するに至るものならむ、Thiele<sup>1</sup> は硝酸加里を水銀燈の光線に曝らして酸素の分離と同時に亞硝酸の發生するを認め、Baudisch<sup>2</sup> は亞硝酸加里と Methylalcohol を散光若くは紫外線に曝らす時 Methylalcohol は Formaldehyd に酸化すると同時に亞硝酸鹽は次亞硝酸鹽に還元せられ、此等物質は直ちに互に作用して Formoxamin-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も毫も之を認むること能はずといふ。

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

Baly, Heilbron 及び Hudson<sup>1</sup> は硝酸加里又は亞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 が發生することを認め此物は亞硝酸鹽に作用して Formoxamin-酸加里鹽を生ずるを確めたり、此時一原子の酸素遊離し此物は Formaldehyd を蟻酸に酸化せしむ。

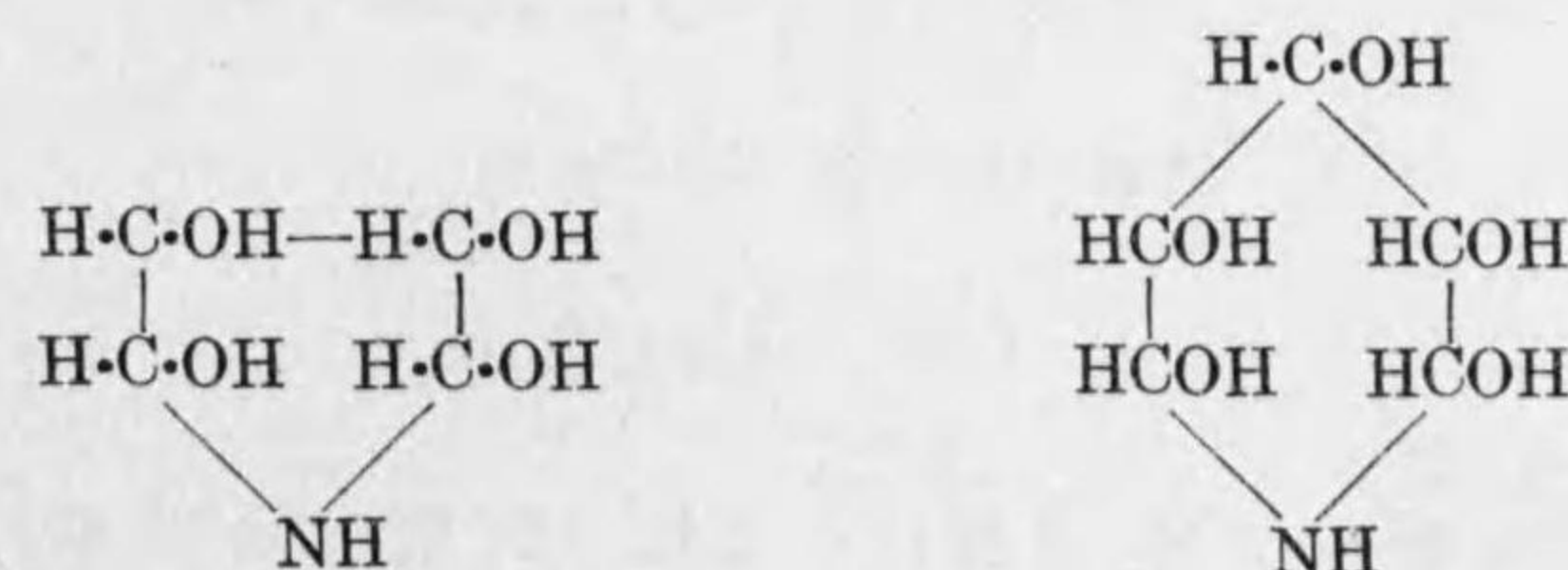


Formoxamin-酸加里は水解せられて遊離の Formoxamin-酸となり此物は容易く酸素を失ひて中間物質なる青化水素化物  $\begin{array}{c} \text{H}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$  となりたる後活性 Formaldehyd と結合すれば



の如き化合物を發生し此物は分子内轉位によりて Glycocoll  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$  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

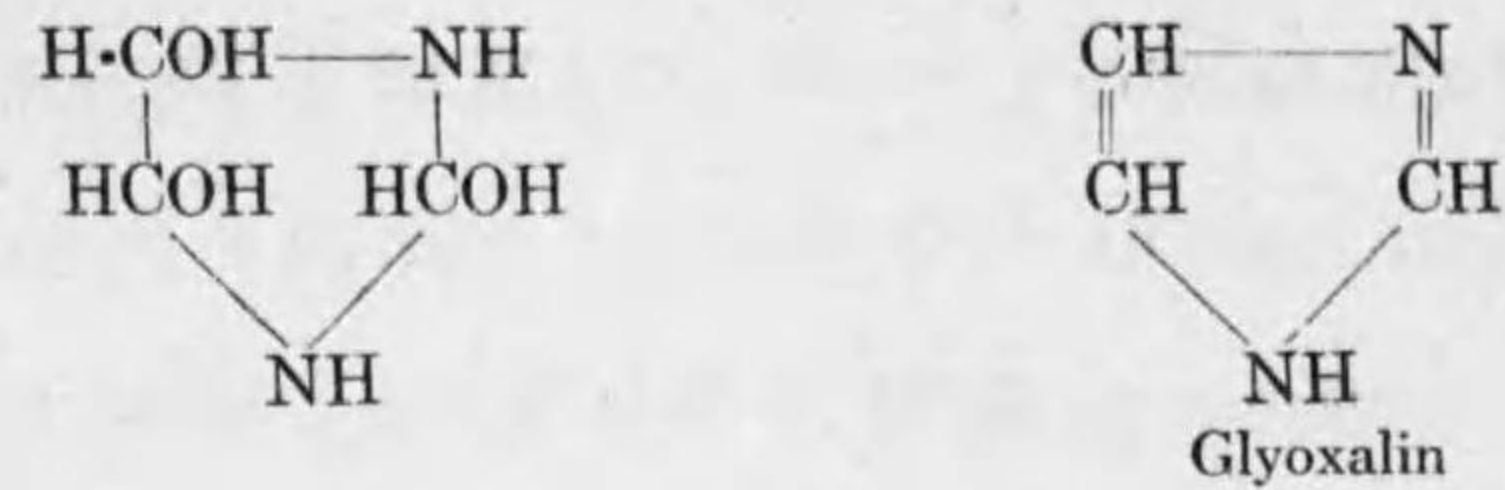


を作りたる後酸素及び水を失ふ時は Pyrrol 又は Pryidin-化合物を得べく；二分子の Formoxamin-酸が一分子の Formaldehyd と結合

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



したる後酸素及び水を失へば Glyoxalin を得べし。



實際 Formoxamin-酸及び Formaldehyd の水溶液に紫外線を用せしめたる時 Amino-酸ここに 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發生したる Formaldehyd 及び亞硝酸鹽は互に作用して種々の Amino-酸, 蛋白質, Alkaloid 等を發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亞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成生に對しても亦重要な役割を演ずるものなるべし。



## 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<sup>1</sup>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
6. Protamin
7. 硬蛋白質 (Skleroprotein)

### 複合蛋白質

1. 核蛋白質體 (Nukleoproteide)

<sup>1</sup> Prosthetische Gruppe



2. 糖蛋白質 (Glukoproteide)
3. 色素蛋白質 (Chromoproteide)
4. 磷蛋白質 (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<sup>1</sup>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<sup>2</sup>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。

<sup>1</sup> Fällungsgrenze <sup>2</sup> 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黃を含む(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。

血清-Albumin の凝固點は鹽の含量によりて著しく相違し、鹽類を含有するこま少なき溶液は約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°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 を含むこま少なし。

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 には此性狀を缺く。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質なり。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  $64^{\circ}$  に於て凝固し、左旋性を有す、比旋は  $30.7^{\circ}$  なり、 $40\%$  の Alcohol にて沈澱す。Chitosamin を含むこゝ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。

卵蛋白素の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  $50-60^{\circ}$  の間にあり、 $[\alpha]_D = -36$  乃至  $-39^{\circ}$

### 4. 乳-Albumin

乳汁蛋白質の一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  $72^{\circ}$  にて凝固す (鹽類の含量大なるものは  $84^{\circ}$ )、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  $-37^{\circ}$  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、容易く硫酸安門により析出し且つ少量の硫黄を含有す。

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質にして  $52^{\circ}$  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、 $60-70^{\circ}$  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  $55-60^{\circ}$  なり。

## 第二節 Globulin (球素)

球素も亦一種の可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原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。凝固溫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 Gly-



cocoll を有す、蛋白酵素に對する抵抗力は蛋白素よりも強し。球素は 8.5—9% の沃度を結合する性を有す。其内に含有せらるる硫黄は悉く Cystin として存在す。

1 分子中に存する Amino-酸の比は約 1 mol Tryptophen, 1 mol Cystin, 2 mol Tyroin, 3 mol Arginin, 3 mol Lysin 等なり。

血清球素には水にさけ難く且つ硫酸安門に沈澱し易きものこ、之に異なり水によくさけ且つ硫酸安門にて沈澱し難きものを區別するここを得入し。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。各種免疫抗體は眞性球素内に含有すこ稱せらる。尙眞性-Globulin は磷を含有し、偽性-Globulin は之を含まず。然れども直ちに之を以て球素に多數の種類ありこするを得ずこ考ふる人あり。之れ球素が硫酸安門等にて初め沈澱する際膠質性を有する少量の免疫抗體が容易に先づ沈澱に吸着せらるるは明なる處にして (Knipping<sup>1</sup>) 磷脂質も亦初め沈澱せらるる眞性球素に沈澱す。

## 2. 細胞球素 Zellglobulin

種々の臓器、神経系又は血球中より検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° なりこ云ふ。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碍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こ云ふ。

<sup>1</sup> Knipping: Z. f. physiol. Chem. 135, 84 [1924]

## 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すれば再び沈澱す。球素中最も容易く鹽類により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%)溶液の凝固溫度は 52° にして弱鹼性溶液又は鹽類に乏しき中性溶液の凝固溫度は 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不溶解性の纖維素に變化す。此際溶液中に 64° にて凝固する纖維球素を残留せしむ。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鹼に遇ひて膨脹し漸次酸蛋白若くは鹼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なし。

其等電點は 5.1—5.2 なりと云ふ (Weber<sup>1</sup>)

## 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なく、一見その性状蛋白質に似たり、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 (Weber<sup>2</sup>)、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  $\alpha$ -結晶素なる一種の球素あり、水晶體の内層には  $\beta$ -結晶素あり、これらの分量は何れも僅少なり。  $\alpha$ -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。

$\beta$ -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

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

び透析によりて不溶解性に變ず。

## 7. Livetin.

卵黄中より Vitellin を除去したる後に残留する偽性球素様の蛋白質にして卵黄蛋白質の約 20—25 % を占む。其溶液より硫酸安門の半飽和、硫酸-Magnesium 若くは食鹽の飽和により完全に沈澱す。煮沸, Alcohol, Aceton, 類滴體試薬, 重金属鹽, 膠質性水酸化鐵により沈澱す。等電點は pH. 4.8—5.0,  $[\alpha]_{546}^{20} = -55.5^\circ$

## 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。

この蛋白質を含有する尿を加熱して 50—58° 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 に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 (Witheim<sup>1</sup>)。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け難く、稀薄なる酸及び滴に容易に溶解す、硫酸安門に對する沈澱域は 4—6 にして硫酸-Magnesium にて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 にも沈澱す。

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。

Glycocoll を含まず蛋白酵素によりて消化せらるるこ甚だ容易なり。

## 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

1 Witheim: Bioch. Z. 180, 231, [1927]



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 (隠元), Glycinin (大豆), Vignin (サ、ゲ)等の Globulin あり、何れも2%以上の食鹽水に溶解し、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。窒素の $\frac{1}{4}$ 量は Arginin に屬す。然れども之と同時に Glutamin-酸を含むこと多きを以て滴性の度著しからず。Edestin は除油大麻種子を5%温食鹽水にて浸出し之を放冷するか、透析する時容易に得られ約13%の收量あり。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。

等電點は約 pH 6.89 なり。

### 第三節 Prolamin

植物の種子及び穀類中には蛋白質、球素、磷蛋白質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、稀滴に尙よく溶解す、これを水解する時は Prolin (10—14%), 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滴が存在する時はこれと鹽を作りて溶解す。酸と結合して生じたる鹽は中性鹽類を加ふれば析出し、滴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。水に浮遊せしものはその溶解性を失ひ又30%以下及80%以上の Alcohol は低温に於ても其溶解性を變化するも其中間濃度の Alcohol にては加熱によりても變化を受くること甚微なり (Gottenberg 及 Alsberg: J. Biol.Chem. 72, 58 [1927])

**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滴 (0.2%) に容易く溶解す其溶液は極めて少量の硫酸安門にて沈澱す。水解物中に多量の Glutamin-酸を有す。

#### Glutenin

##### 1 Gluten



小麦の中に存する 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。之に  $\alpha$ -及 $\beta$ -Glutenin を區別す。

$\alpha$ -Glutenin 小麦の中に存す其鹼性溶液を硫酸安門にて 0.018—0.02 飽和にする時沈澱す。17.14%のNを含有し、其 Amid N は 17.8, Cystin N は 1.76, Arginin N 10.95, Histidin N は 5.50, Lysin N は 3.09%なり。

$\beta$ -Glutenin 小麦の中に存す。其鹼性溶液を硫酸安門 0.16—0.18 飽和にて沈澱する Glutelin なり。16.06%のNを含有し、總窒素中 11.06%の Amid N, 5.43%の cystin N, 6.1%の Arginin N, 6.17%の Histidin N, 6.85%の Lysin N よりなる。 $\alpha$ -及 $\beta$ 共に等電點は 6.45 なり (Csonka 及 Jones<sup>1</sup>)

#### Oryzenin

米粒中に存する一種の Glutelin にして白米蛋白質の大部分を占む。17.57%の含有し pH=6.45 の處に等電點存在す (Jones 及 Csonka<sup>2</sup>)

### 第五節 Histon

有核血球、膿球、胸腺、豚睾丸、淋巴腺、若くは或種の魚類の不熟精蟲より析出したる鹼性の蛋白質にし植物界には存在せず、安門鹽の存在に於て安門によりて沈澱し酸に良く溶解す。これらの點は球素と全く反對なり。Histon は獨立して存在することなく概して核酸と結合して細胞内に存在し之より稀薄なる硫酸によりて浸出せらる。Histon は一般に Diamino-酸に富み Arginin N の量全窒素の 20—30%に達するも Protamin の如く多量ならず。約 17—19%の窒素を含有し硫黄はその或者には存在すれども他の者には缺如す。Histon の性状はその種類により一様ならずと雖も概ね左の如き通有なる性質を有す、その内

<sup>1</sup> Csonka Jones: J. Biol. Chem. 73, 321 [1927]

<sup>2</sup> Jones 及 Csonka: J. Biol. Chem. 74, 427 [1927]

鹼性は常存の性状なり。

1. 鹽基の性状を有し、溶液に少しく安門を加ふれば沈澱す、然れども溶液が多量の安門鹽を含有せざる時は過剰の安門に溶解す。

2. 鹽類を含まざる中性溶液は煮沸に際し凝固せず。多量に鹽類を溶存する時は初めて煮沸によりて沈澱す。この沈澱は蛋白質又は球素の凝固と異なり反應を酸性に變ずれば溶解し、後鹼にて中和するも大部は尙溶存す、ここに於て溶液を煮沸するか若くは安門を加ふれば再び沈澱す。

3. 強硝酸を加ふれば常温に於て沈澱を生ず、これを煮沸すれば溶解し、冷却すれば再び析出す、この性状は能く Proteose に類似す。

4. 中性反應に於て類鹼體試薬により完全に沈澱す (Albumin, Globulin 等は酸性ならざれば沈澱することなし)、故に燐-Wolfram-酸曹達、Molybden-酸曹達、Picrin-酸曹達、黄色血鹼鹽等をその溶液に加ふれば沈澱を發生す、然れどもこれらの沈澱は鹼に溶解す。(Protamin は鹼性反應に於ても類鹼體試薬により沈澱す)。

5. Histon の中性若くは微弱鹼性溶液に鹽分の含有量少なる卵蛋白質、乾酪素、血清蛋白質等を加ふれば沈澱を生ず。これ恐らく陽性の Histon-陽-Ion が陰性の蛋白質-Ion と合して沈澱を發生するものならむ。

6. 色彩反應 Histon は一般に蛋白質色彩反應を呈すれども Millon の反應及び硫化鉛反應は甚だ微弱なり。



7. Histon は水解に際し普通の蛋白質に於けるが如く諸種の Monoamino-酸を發生す、之れ Protamin と相違する所なり。例へば Thymushiston より Leucin 11.8, Alanin 3.46, Glycocoll 0.5, Prolin 1.46, Phenylalanin 2.2, Tyrosin 5.2, Glutamin-酸 0.53% を得らるるが如し。

上記の反應にて明なるが如く Histon の性状は一部は凝固性蛋白質に類似し、一部は Protamin に、一部は Proteose に相似たり。

Histon は Pepsin により消化せらるれば Histopecton を生ず、此物は多量の Arginin (全窒素量の約 25%) を含有するも、Protamin と異なり中性又は安門性溶液に於て蛋白質と沈澱を發生せず但し中性反應に於て Picrin-酸-Natrium によりて沈澱す。

#### 1. 胸腺-Histon Thymushiston

胸腺細胞の核中に含有せらるる一種の Histon なり、比較的少量の Diamino-酸を含有し。Arginin は 15.5%, Lysin は 6.9% に上る、Histidin は 1.5% に過ぎず。

#### 2. Globin

Hem. と結合して Hemoglobin を形成する一種の Histon なり、これを水解するに他の Histon と異なり、Arginin を生ずるこも少なく (5.2%) Histidin に富む (20.96%)。性状は一般 Histon に於けるもの大差なし、溶液は左旋性を有し、弱醋酸反應に於てその比旋約 54.2 なり。

#### 3. 魚類の精蟲より得られたる Histon

大口魚よりは Gadushiston, *Lota vulgaris* よりは Lotahiston, 海膽よりは Arbacin を得。

哺乳動物の精蟲内には Histon も、又 Protamin も存在せず。

## 第六節 Protamin

或種魚類の成熟したる精蟲中に核酸と結合して存在する鹼性の蛋白質にしてその分子量小に、比較的簡單なる化合物なり。他の蛋白質と異なり Monoamino-酸を含むこと甚だ少なく、大部分は Diamino-酸殊に Arginin より成り Arginin の量は 80% 以上に達す、従て窒素の含有量大にして約 25—30% の窒素あり。硫黄及び燐を含まず又糖質簇を缺く。多くは芳香簇を含まず。

Protamin を製成するには魚類の精蟲を稀薄なる硫酸と共に振盪して Protamin を硫酸鹽として溶解せしめたる後 Alcohol を加へて之を沈澱せしめ、更に此沈澱を水に溶解して Pikrin-酸を加へ Pikrin-酸鹽とし沈澱せしむ。Pikrin-酸鹽を Aceton 内にて硫酸を以て溶解する時は Pikrin-酸は Aceton に溶解し Protamin-硫酸鹽を得べし。

Protamin 中に含有せらるる Monoamino-酸は Alanin, Valin, Serin, Prolin の四種にして或特種の Protamin には Tyrosin を含むものあり。Diamino-酸は多くの Protamin にありては Arginin に限るも或種の Protamin 中には Arginin の外に Lysin 若くは Histidin を含有するものあり。又或種のものは Arginin, Histidin 及 Lysin を同時に含有するものあり。之に従ひて Protamin を分ちて Monoprotamin, Diprotamin 及 Triprotamin の三とす。

Protamin 中に存する Arginin, Histidin, Lysin を夫々 a, h, l にて表はし Monoamino-酸を m にて示し各種 Protamin の組成を述べば。

1. Monoprotamin Arginin と Monoamino-酸とよりなる。Salmin, Clup-ein, Scrombrin 等は  $a_2m$  の組成を有し、Cyclopterin は  $am_2$  の組成を示す。

2. Diprotamin Arginin の外に Histidin 若くは Lysin を鹽基として含む。