

鈴木先生

講義プリント

生物化學

(各論)

(四)

昭和十二年—十三年講義

東京帝國大學法學部

帝大プリント聯盟發行

始



特206
248

鈴木先生

講義プリント



生物化學
(各論)
(四)

昭和十二年—十三年講義

東京帝國大學法學部



帝大プリント聯盟發行

第三十章 *Nucleic acid*
 Severe, "Nucleic acids"
 (American Chemical Society
 Series of Scientific &
 Technologic Monographs)

§117. *Chromatin*

細胞核の中にはいろいろの色素に特に染まり
 やすい物質が存在する。それを *Chromatin*
 と言ふ。之は通常粒状を為して ^{めて} *Achromatin*
 と称せられる染色されない物質の網状組織の所
 々に存在する。細胞核分裂にあたり、之等の物
 質があつまつて糸状所謂 *Chromosome* をな
 す。従つて *Chromatin* はすつる重要な物
 質であるが、此の組成は *protein + nucleic*
acid である。即、化学的には *nucleoprotein*
 (or *Nuclein*) から成立つてゐる。生物の遺
 傳形質がすべて具はつてゐると称せられる
Chromosome の重要な性質をもつから、
Chromatin が動物の *species* に依り、各

*species*に於ては又各 *organ* に依つて相違するものと考へらる。然して従来の研究に依ると、この差の主なもの *nucleoprotein* 中の *protein group* の方にあるが如くである。

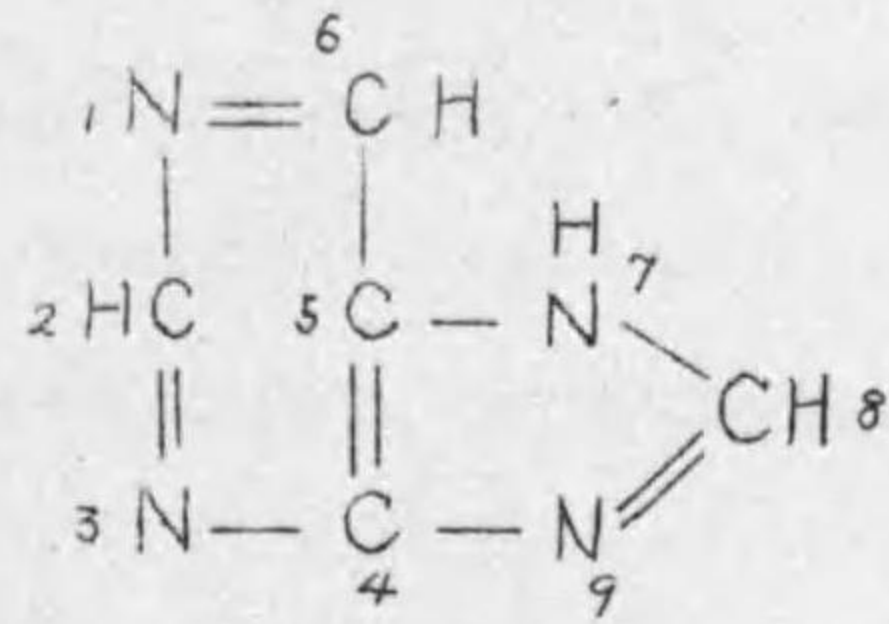
nucleic acid も勿論唯一種ではないが、現在の所では数種にすぎざるもの如くであつて、蛋白質成分の相違程多数ではない。

Chromatin は細胞核のみならず他の組織にも存在する。例へば、*Hefe, bacteria* 中の細胞核を持つてゐないものの中にも又存在するのである。この *Nucleoprotein* を分解して行くと、先づ *protein + nucleic acid* となり之の *Säure* を更に強力に破壊すると最後に *phosphoric acid, carbohydrates, purine bases, Pyrimidine bases* の 4 groups の物質が得らる。 *Nucleic acid* の性質を知るにはこの各 *Component* の性質を知らねばならぬ。

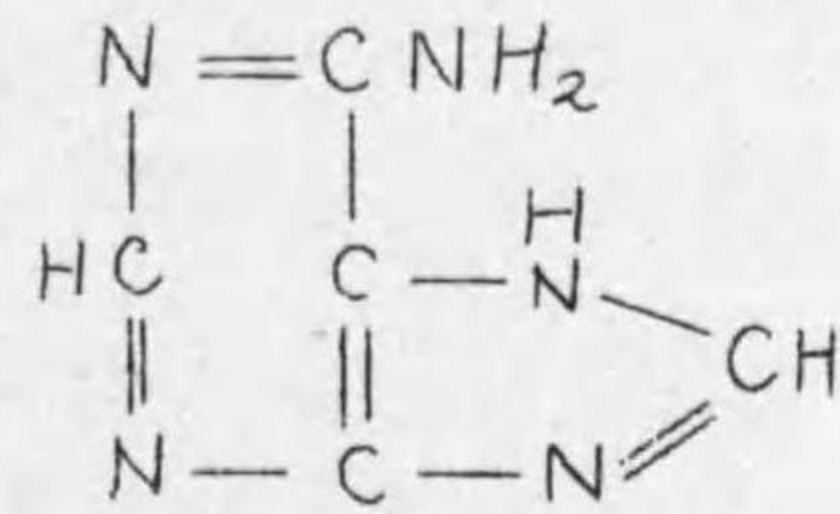
§118. *Purine bases (Purines)*

生物学上重要な *Purines* の構造式を書く

次の通りである。

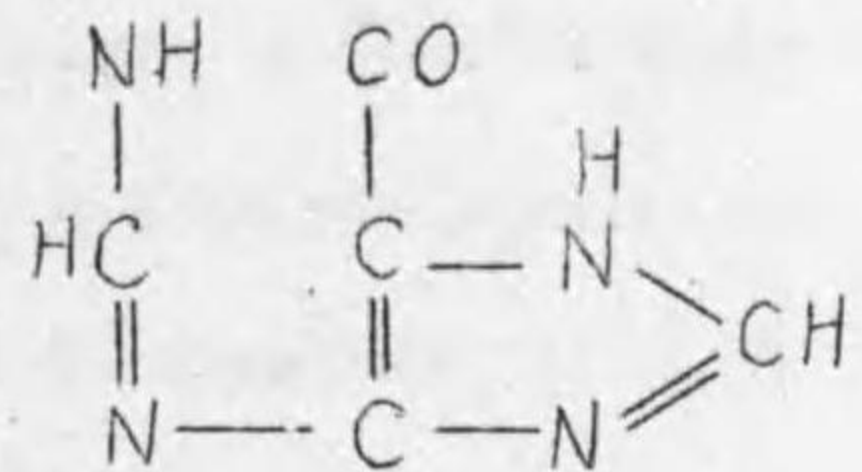
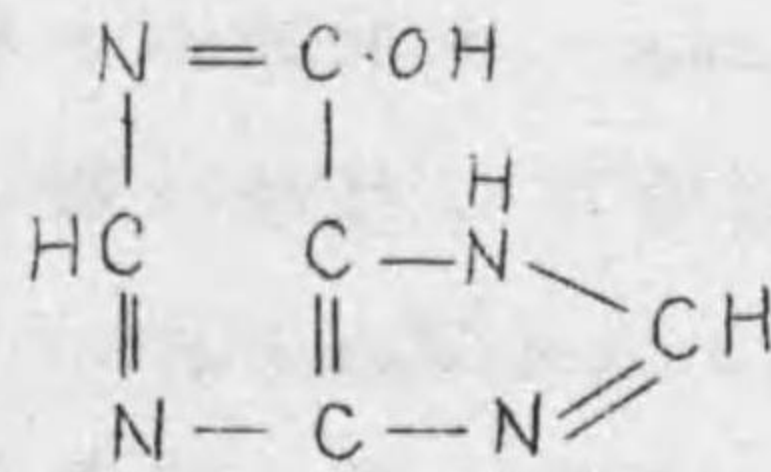


I *Purine*



II *Adenine*

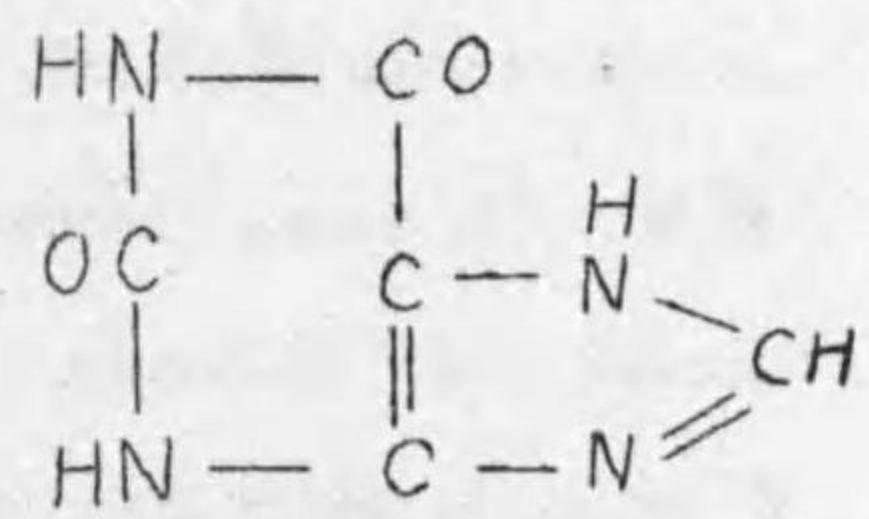
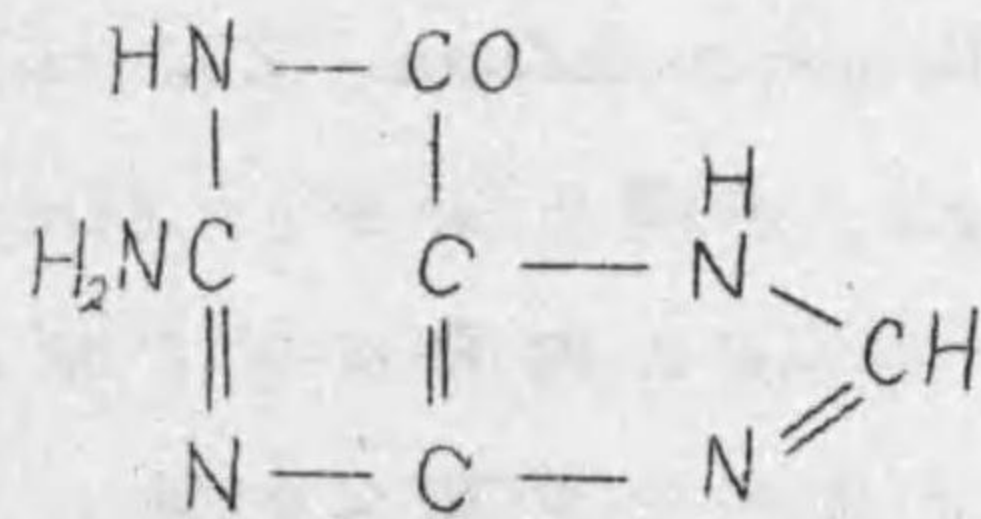
(6-amino-purine)



III *Hypoxanthine*

(6-hydroxy-purine)

6-oxypurine



IV *Guanine*

(2-amino-6-oxypurine)

V *Xanthine*

(2,6-dioxypurine)

る非常な特長である。又 Nitrate は half saturated HNO_3 に可成不溶解性で nucleic acid を HNO_3 で加水分解すると Guanine nitrate が沈澱して来る。Guanine を大に興へた試験があるが、尿中に尿素と Allantoine が多少増加する。然し Guanine の大部分は吸収されず糞中に出る。

Guanine は此自身の形よりも Guanosine (Guanine + Ribose) の形の方がよけい吸収されやすい。その Guanine or Guanosine を注射してやると可成著名な生理的作用をあらはす。即、肺臓の器官の収縮を起す。その働は Distamine に似てゐる。こと此の興へる量を増すと、丁度 Distamine によつてひきおこされると同じシヨツクをおこす。Guanine が生物体内で如何なる役目をなすかは不明であるが、Adenine との関係を考えて、且つ細胞核成分をなすことから考へて、Carbohydrate metabolism に關し Adenine とは別の方面に働くものであらうと想像されてゐる。

3. Hypoxanthine & Xanthine

之等は nucleic acid 本来の成分ではないが、nucleic acid の取扱ひが悪いが。

Guanine deaminase or Adenine deaminase が作用すると Guanine \rightarrow Hypoxanthine. Adenine \rightarrow Xanthine に変化する。nucleinsäure を取扱ふ時屢々此の二つがとれて来る。

§ 119. Purine base の定性反応

1. Murexide reaction

可換体の少量を取り、新しくつくつた塩素水或は塩酸と塩素酸加里の mixture を静に boil する。この反應は小さな陶器の皿でやるがよい。まぜた後 reaction mixture を water bath で加熱し、乾燥すると黄色の residue が残る。之に NH_4OH を加へて加熱すると紫を帯びた red colour を呈する。

2. Weidel reaction

全く上の反應と同じで塩素水を用ゐる。

3. Xanthine reaction

之も (1) の reaction と同じで、酸化剤に HNO_3 を用ゐる。

4. *Diazoreaction*

下検体を NaOH 溶液にとかし、新しくつくった *Diazobenzolsulfon säure* を加へると濃紅色が出る。 *Diazobenzolsulfon-säure* は非常に変化しやすいから用ゐる毎に新しくつくる必要がある。 2g の *Sulfamic acid* を水 3 cc 及 *conc. HCl* 2 cc とすりあはせて糊状とする。他方 1g の KNO_2 を 1~2 cc の水にとかして前のにすこしつ一分間かかつて混合せしめる。加へる時発熱する故絶えず水で冷却すると、 *Diazobenzolsulfonsäure* が結晶となつて出て来る。それを集めて極く少量の水で洗ひ水にとかして、 *reagent* とする。或は両方の試薬 *Sulfamic acid* と KNO_2 を今言つた割合に別々の溶液として保存して使用の時水に應じて使ひ得る。

5. *Kossel Adenine reaction*

可検体を *conc. HCl* にとかし、Zn を加へ *water bath* で 30 分間加熱すると紫色を呈する。そして *Adenine* or *Hypoxanthine* があると、 *positive*, *guanine* は *negative* である。此等の関係を示すと次の如

くなる。

| Reaction | Adenine | Guanine | Hypoxanthine | Xanthine |
|---------------------------|----------------|---------------------|--------------------------|------------------------|
| Murexide | | + | | + |
| Weidel | | | | + |
| Xanthine | | + | | + |
| Diazoben | | + | ? | + |
| Kossel | + | | + | 0 |
| 水に対する Solubility | easily soluble | difficultly soluble | 水 69.5 part 水 1 part とける | 1400 part 中 1 part とける |
| NH_4OH に対する溶解度 | Soluble | almost insoluble | soluble | soluble |
| Metaphosphoric acid による沈殿 | + | + | - | ? |
| phosphoric acid による沈殿 | + | + | conc. solution の時 | soluble |

§120 Preparation of Adenine

♀ Guanine

Levene. J. Biol. Chem. 1922, 53, 441

nucleic acid 50 gr を 93%
 Methyl alcohol 500 c.c. に suspend して
 dry HCl gas を 2 hrs. 通ずる。そうすると
 分解して Purine Base がはなれる。一晝夜
 放置して沈澱を熱水にとかし、Congo-red を
 試薬とし、NaOH で中和すると沈澱が出る。そ
 れは殆んど Guanine である。その沈澱全部を
 HCl に溶し、再び NaOH で中和し picric
 acid を加へると、Adenine picrate が沈
 澱する。之は 25% Acetic acid で再結する
 とき氷になる。Guanine の方は水に溶し
 Ag₂SO₄ を加へると Ag-Salt が出来る。之
 を集めて HCl で處理すると一方に AgCl が
 沈澱し、Guanine は溶液に残る。2 の HCl
 溶液を NaOH で中和すると Guanine の
 free base が沈澱する。

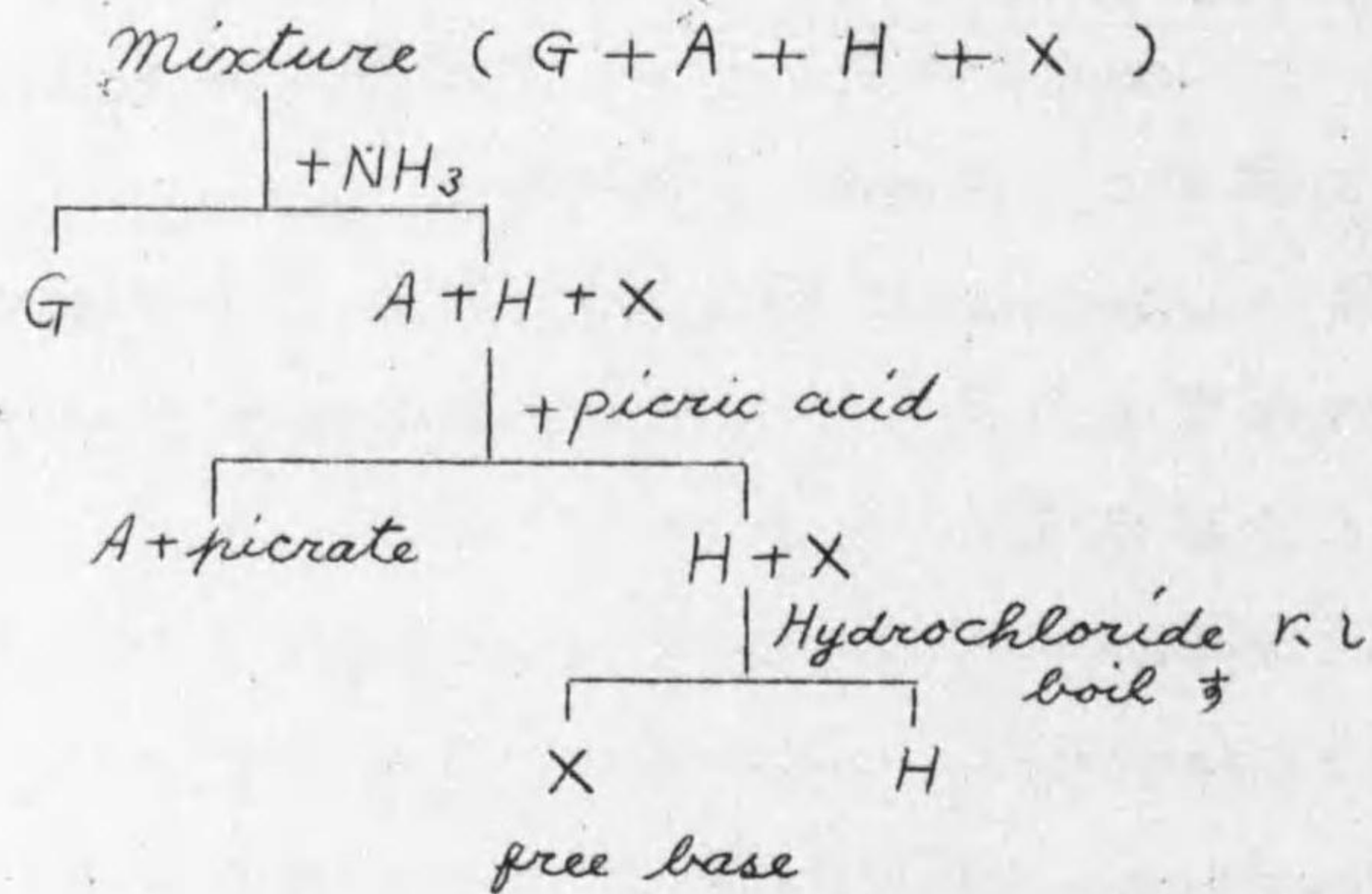
4 つの purine bases の混合してゐる時、
各々を分離する方法は割合に困難である。それ

にはいろいろの方法があるが、今分離に必要な
諸性質をのべると

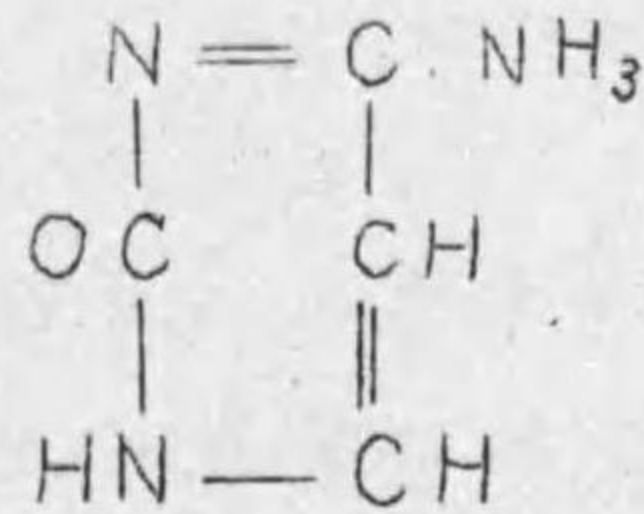
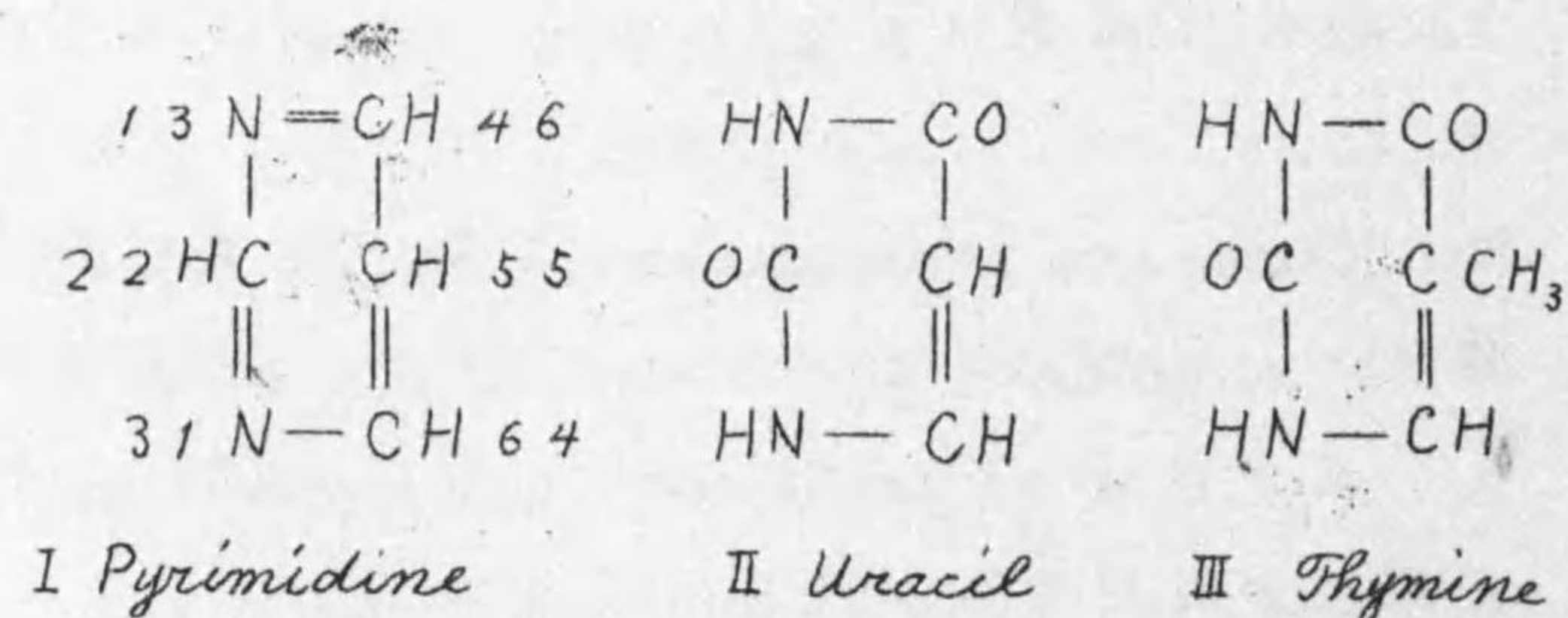
1. すべての purine bases は protein
free solution から $\frac{AgNO_3 \text{ 及 } NH_3}{\text{cold の時}}$ しくは
 $\frac{CuSO_4 \text{ 及 } NaHSO_3}{\text{boil する時}}$ で沈澱を生ずる。そ
の沈澱から base を分ける。
2. Guanine は NH₄OH に殆んど溶けぬから
その性質を利用して、他の bases からわけ
ることが出来る。
3. purine bases 中 picrate をつくるの
は Adenine, Guanine であるが、
Guanine は NH₄OH で除いてあるから、そ
の残りの溶液で picrate をつくと
Adenine がとれる。(之に HCl を加へ
Ether で振盪すると picric acid が除か
れる。)
4. Adenine, Guanine を除いた液を塩酸
酸性とし Ether でふって picric acid を除
く。液中には Xanthine Hypoxanthine の
塩酸塩が存在する。之を boil すると
Xanthine が free base となつて沈澱す

る。即、Xanthine は base として弱いのである。

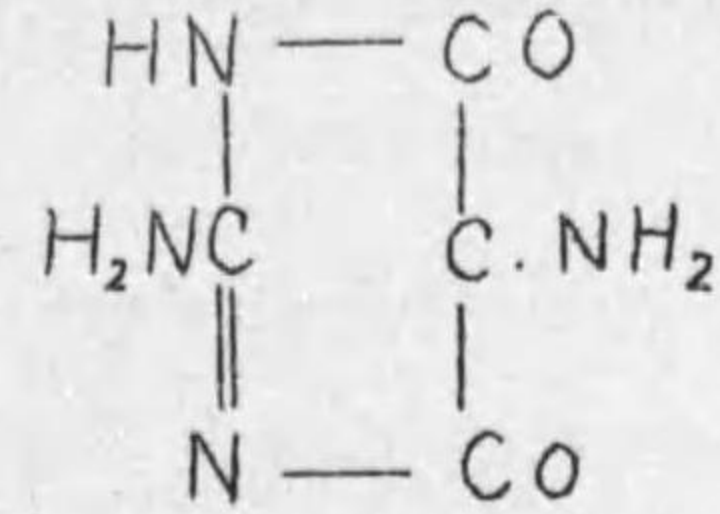
最後に Hypoxanthine の Hydrochloride が残るわけである。



§ 121 Pyrimidines (Pyrimidine bases)



IV. Cytosine



V. Divicine

I. I. Pyrimidine は基本型を為すが、自然には得られず、合成せられたものである。

II ~ IV の Uracil, Thymine, Cytosine は nucleinsäure の成分として得られるものである。

V の Divicine は Nucleic acid には全く関係はないが、Vetch 中の Vicine と言ふ一つの glycoside (Divicine + glucose) がある。即、一つの nucleoside と考へ得るが、かかる Nucleoside が角質物と関係なく存在するのは珍しくこの意味で注意に値する。

Uracil は 2,6-Dioxypyrimidine or 2,4-Pyrimidinedione, Thymine は 2,6-Dioxy-5-methyl pyrimidine or 5-Methyl-uracil. Cytosine は 2-Oxy-6-aminopyrimidine or 4-Amino-

-2- pyrimidone である。

2. Preparation

nucleic acid を加水分解し、分解物から Pyrimidines を分離する方法は繁雑で之等の preparation を必要とする時は合成法によつた場合が便利である。然し Nuclein 酸等の研究にあつては之等の preparation を分離する必要があるがその大体を述べる。

a). Thymine

50 g の Thymus nucleic acid を 25% H₂SO₄ 200 c.c. に suspend する。Autograph に入れ 175° に 2 hrs 加熱する。その際メラニン色素を生ずる故その水を濾別して filtrate に Ba(OH)₂ を加へ H₂SO₄ 及 H₃PO₄ を除く。filtrate と wash water を合し低圧下に少量まで煮つめ、0° に一夜放置する。Thymine が析出する。之を dil H₂SO₄ より再結する。

b). Cytosine

Thymine を除いた filtrate から Ba を定置器に取り picric acid の saturated solution を加へ一夜放置する

と Cytosine が picrate として殆んど純粋になる。

冷却後 Ether で extract すると、picric acid が殆んど取り去られる。

Cytosine picrate

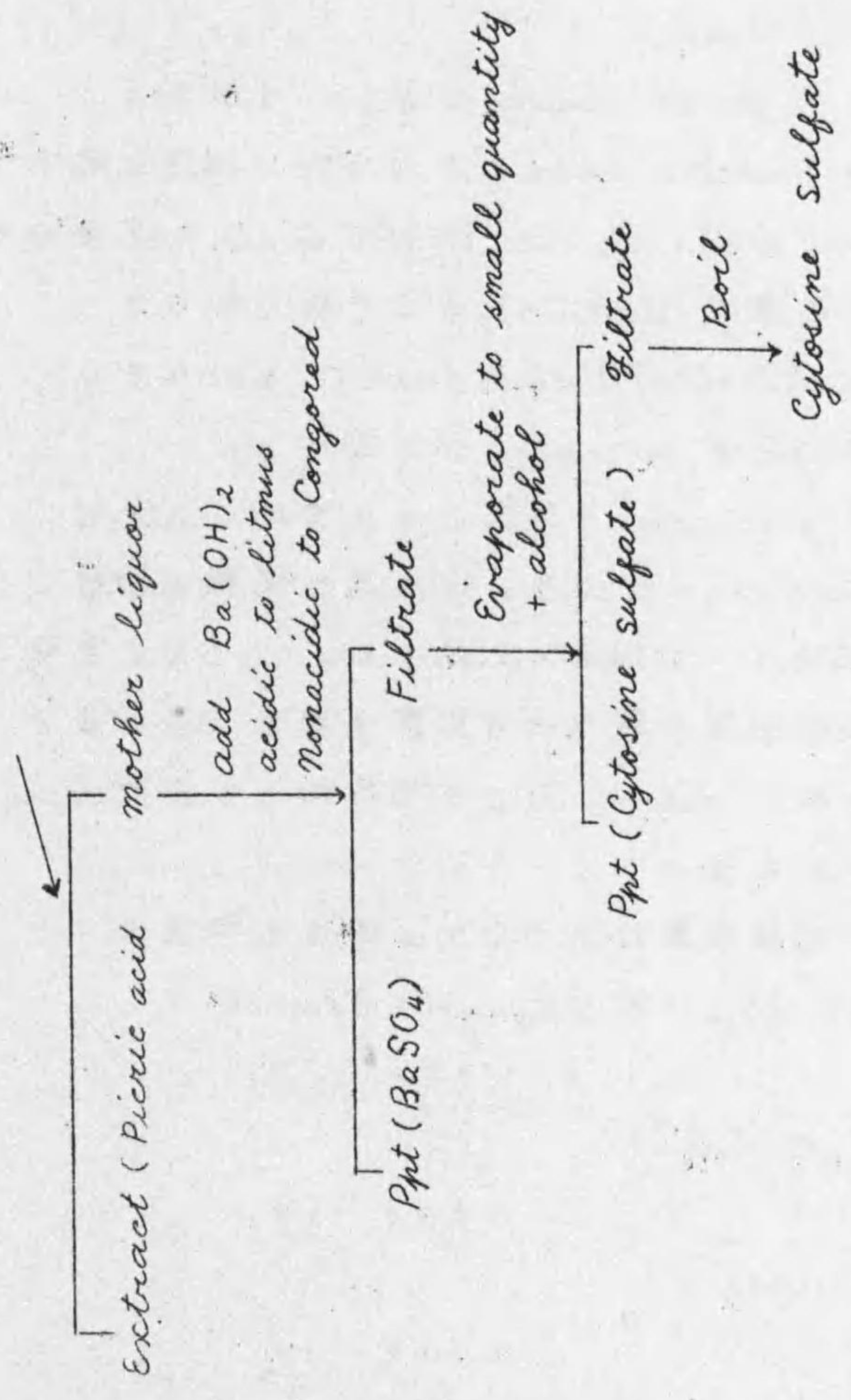
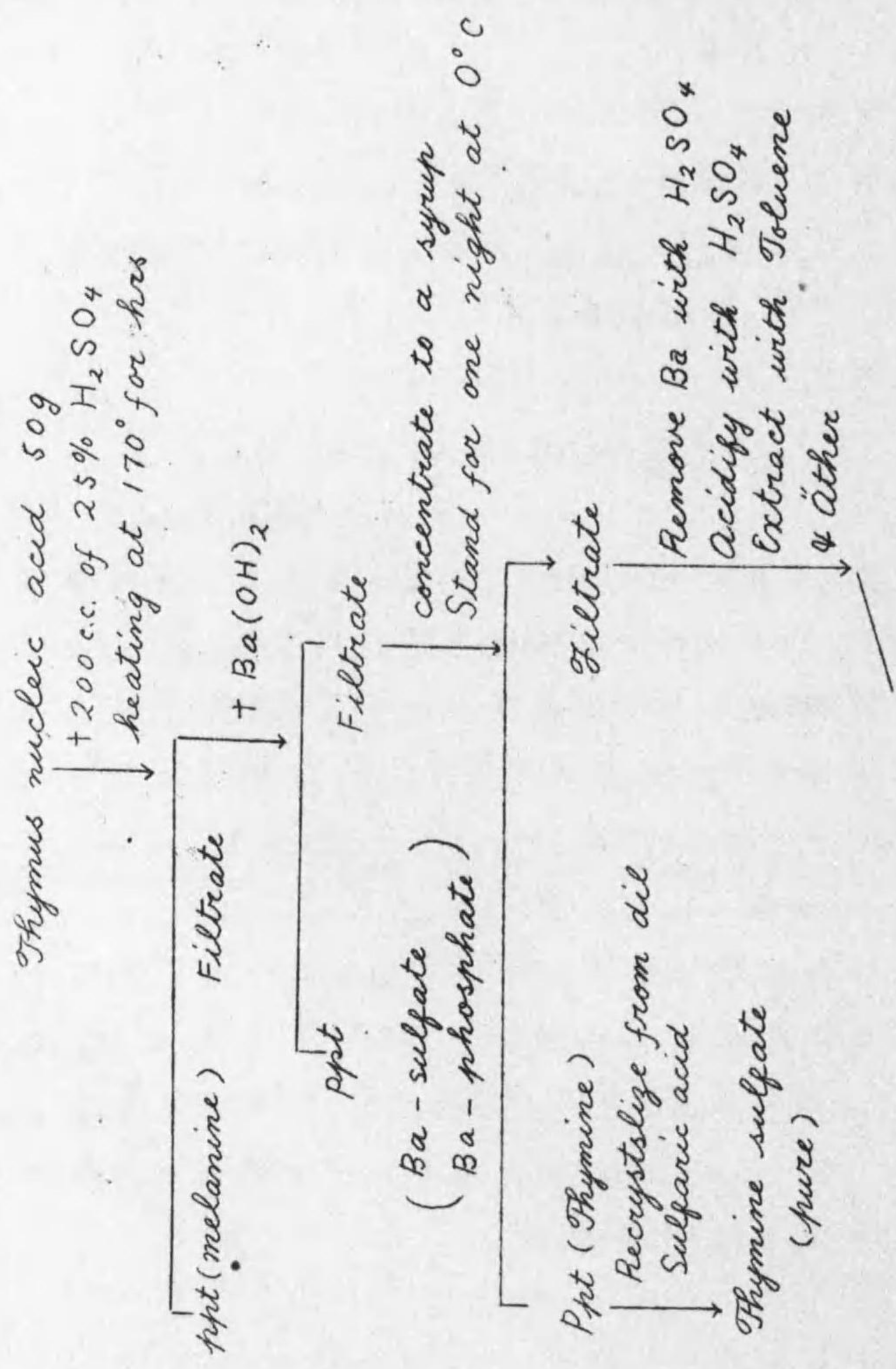
+ H₂SO₄

Cytosulfate + Picric acid

+ sulphuric acid

それに Ba(OH)₂ を再び加へる。その量はリトマスでは酸性を呈し、Congo-red では酸性を示さぬ程度である。BaSO₄ が出来る故、filtrate をこめ、沈殿するまで

alcohol を加へると Cytosine sulfate が分子の結晶水を以て析出する。更に cyto-sulfate を析出した filtrate を煮つめると更に Cytosine sulfate がとれる。之等の Cytosine sulfate を hot water にとかし、Ba(OH)₂ で sulfate を取り去り、その filtrate を煮つめると free の Cytosine がとれる。その関係は次の如くあらはされる。



c) *Uracil*

yeast nucleic acid を原料とし、この *nucleic acid* の加水分解の條件は前の通りである。H₂SO₄, H₃PO₄ etc. を完全に除いた後又 Ba(OH)₂ もよく取り去って *saturated Picric acid* を加へると *Uracil picrate* がとれる。

filtrate を煮つめると更に *Uracil picrate* がとれる。之を集め硫酸で酸性とし、*Ather* で *extract* する。H₂SO₄ を除き *filtrate* を煮つめて放置すると *Uracil* がとれる。dil H₂SO₄ から再結すると *Uracil* がとれる。

なほ分離に次ては次の諸法を参照すべし。

Kossel: *Z. physiol. Chemie*

1888, 25, 165

Kutscher:

1903, 38, 170

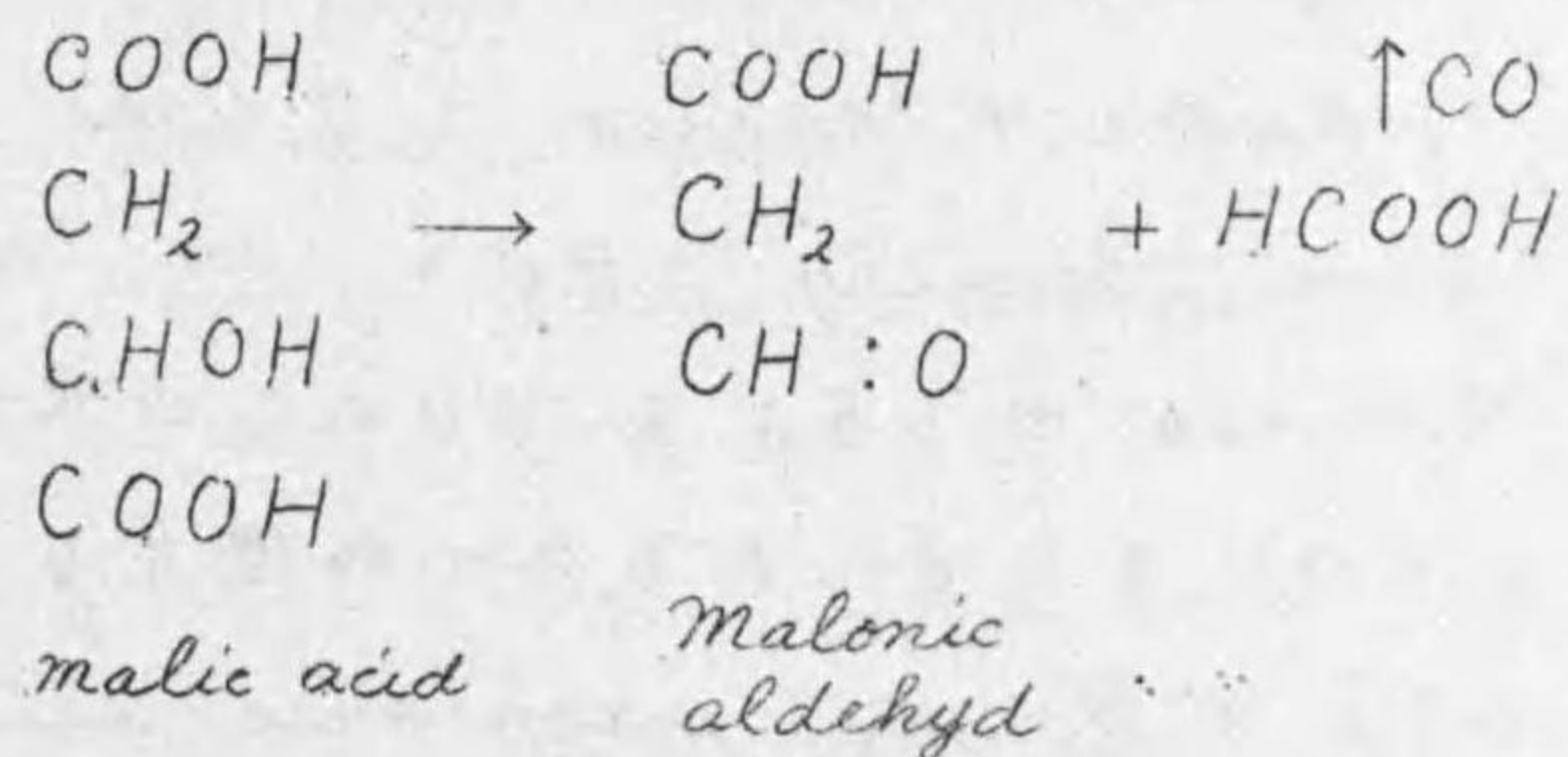
Levene:

1903, 38, 80

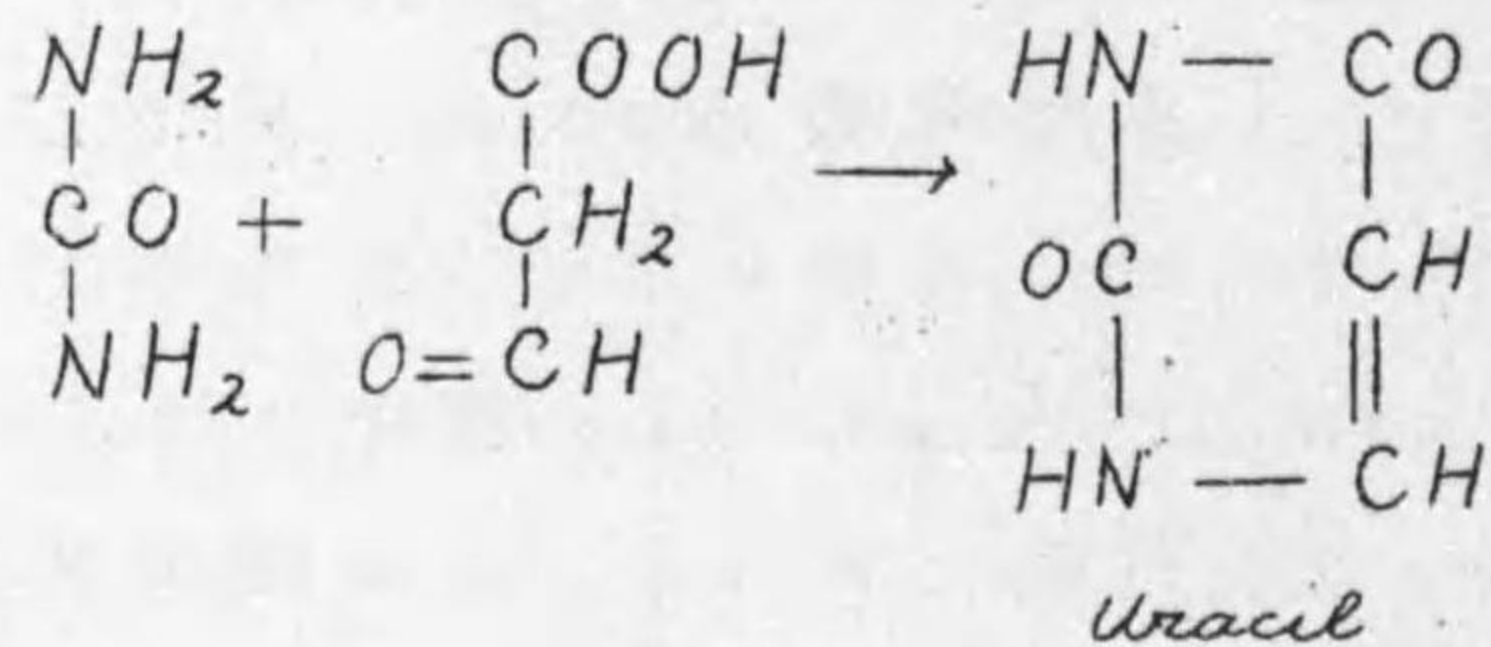
3. *Synthetic preparation*

a) *Uracil*

一番よい方法は Davidson & Baudis (*J. Am. Chem. Society*) 1926, 48, 2379, 發煙硫酸 400 c.c. を 2 liter の円底フラスコに取り、0° に冷却する。それに 100g の *Urea* をよく攪拌し乍ら少量宛 15 ~ 20 分間に加へる。その間温度は 10°C 以下に保つ。更に 100g の *malic acid* を加へ *water bath* で 1 hr 加熱するとき *Uracil* が生成する。この際多量の CO が発生するから注意を要する。反應完了後 1200 c.c. の水に注入し冷却すると *Crude uracil* がとれる。之を 1250 g の水から再結すると、雪白の針状結晶が得られる。收量は 42-46 g である。



malonic aldehyde の nascent state
をつかふので微妙な生成法である。



といふのは Asparatic acid から Malic acid の出来ることが可能で、Malic acid から Malonic aldehyde を生じ易い。

一方、Urea が動植物体に存在する故、之の様な反応で Uracil が出来ると思へらる。

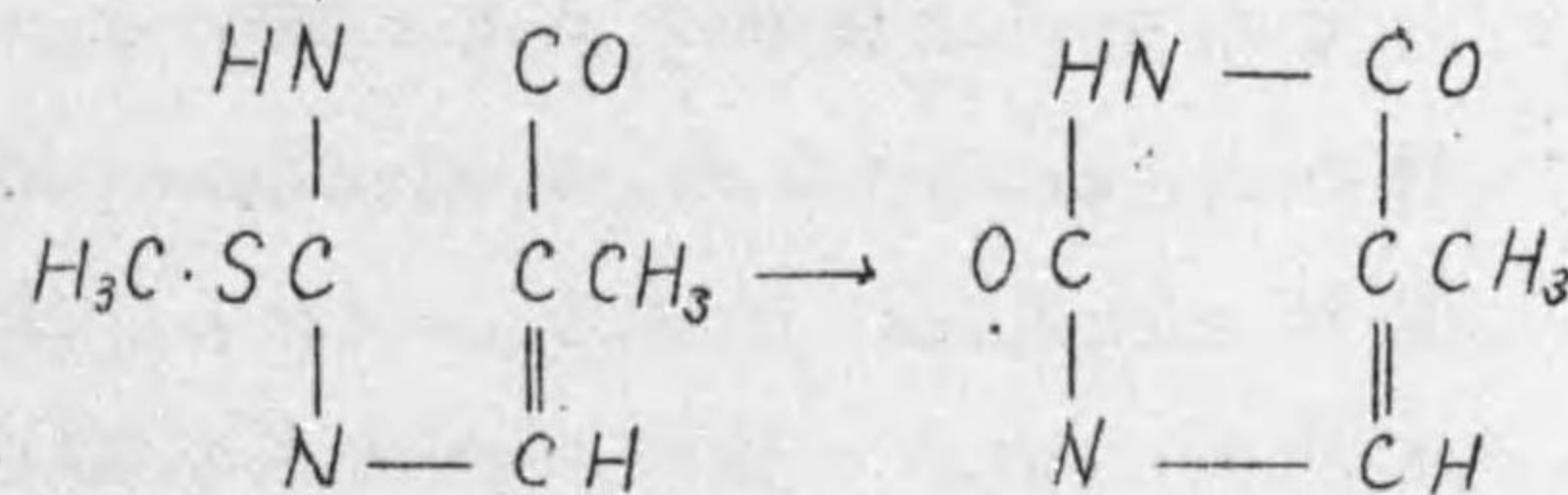
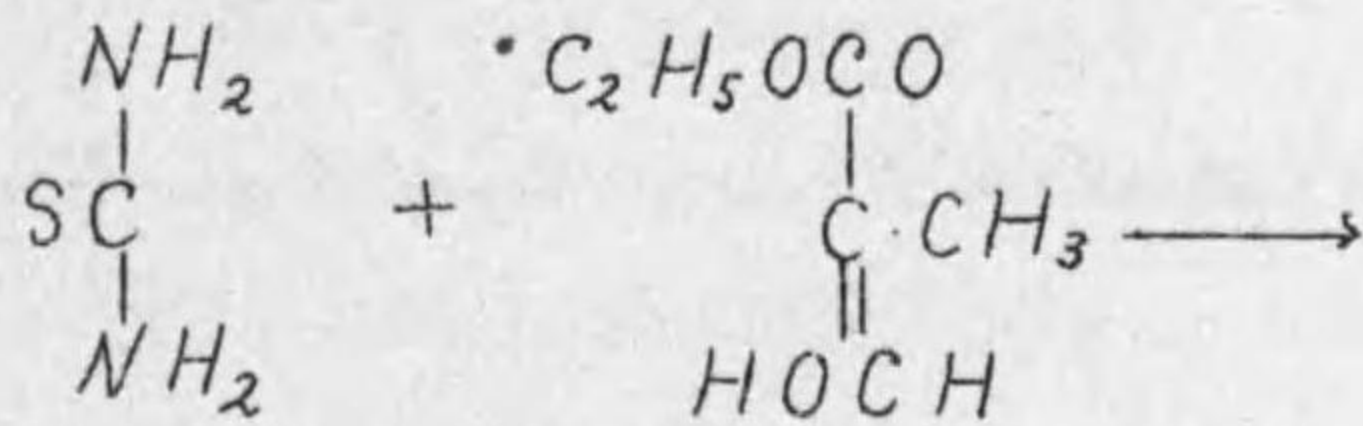
b) Thymine の合成

Wheeler & Marian : J. Am.

Chem. Society 1903, 29, 478

Thiourea の 65g を 150 c.c. の水に 17g の KOH をとがしたもので処理する。次に 45g の Formyl propionic ester の Sodium 化合物を加へ、この mixture を

60 hrs 放置し、沈澱を2しとって、濾液を醋酸で中和すると 2-methyl-mercapto-5-methyl-6-oxypyrimidine が沈澱する。之を 100 c.c. conc. HCl で 10 hrs boil すると、Thymine がとれる。その反応は



c) Cytosine

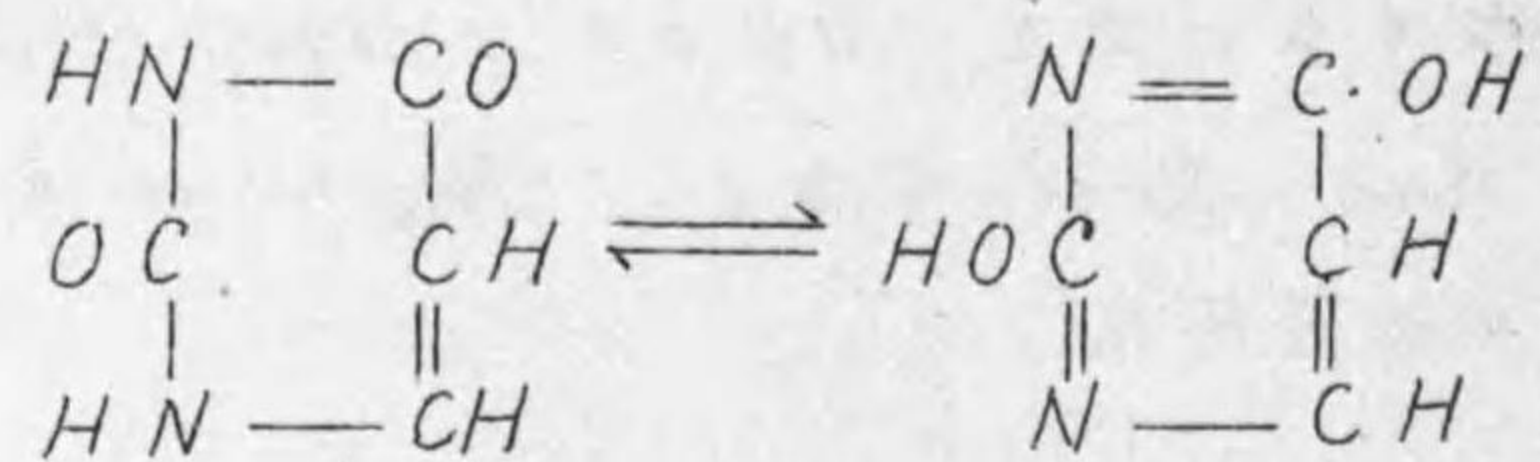
Johnson & Dilbert :

J. of American Chem. Soc

1903, 29, 492

Uracil を原料とし Chlorinate する。2-6-dichlor pyrimidine とし alcoholic ammonia で処理するとよい。

この *pyrimidine* 態の化学性質の中重要な事は *Ketoform* と *Enol form* の二型を取る事である。例へば *Uracil* に就て言へば



Keto (Lactam) *Enol (Lactim)*

又して此の二つのものを各々分離して純粋にすることは困難である。即ち *pyrimidine* 類の *preparation* は *Lactam*, *Lactim* 両型の *mixture* である。しかし、之等の誘導体をつくと、どちらか一方の型を取ることがある。E. B. *Uracil* を *methyl Iodide* で *methylate* する時、又 *alkali* 性で $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で *methylate* する時、共に *Lactam form* を取る。

§122 *Nucleosides*

purin 若しくは *pyrimidine*

base の 1 分子と砂糖と結合せるものを *nucleoside* と云ふ。 生物体の成分として発見されるもの、それ自身独立した成分として或は *Nucleic acid* の部分的加水分解により生ずるものもある。

1. *Ribosides*
 - a) *Purine ribosides*
 - b) *Pyrimidine ribosides*
2. *Ribodecosides (Desoxyribosides)*
 - a) *Purine ribodecosides*
 - b) *Pyrimidine ribodecosides*
3. *Adenine methyl thiopentosides*
4. *Pyrimidine hexosides*

之等の構造式を決定する為には次の諸条件を満実に解釈せねばならぬ。

1. *Sugar* 及 *base* が如何なるものであるか。
2. *Sugar* の *ringstructure*
3. *Nucleoside* が *D-form* なるか、*β-form* なるか。
4. *base* のどれと *Sugar* が結合してゐるか。

之等の化合物を命名する時は *purine base* の時は、*base* の名の語尾に *osine* をつける。Z. B. *Adenosine Guanosine*, *hypoxanthin* の時は *Inosine*. *Pyrimidine* 核の場合は *idine* なる語尾を附す。

Z. B. *Cytidine Uridine*.

以上は *Ribosides* の時であるが、*Desoxy-ribosides* の時は *base* と *sugar* の名を *glycoside* の場合の如く読む。たとへば *Uracil desoxyriboside* と言ふ如きである。他の砂糖の場合も *glycoside* の命名法に従ふ。Z. B. *Vicidine glycoside* と言ふ様なものである。之等に属する *nucleoside* で今までに発見されたものは次の通りである。

1. *Guanosine*

1885年 E. Schulze が種々の植物に発見して *Vermine* と名づけたものである。

2. *Inosine*

Kaiser & Wenzel が Liebig の肉エキス中に発見してゐる。Liebig の肉エキス中には *Inosinic acid* が発見される。それの *partial hydrolysis* に依つて生じたもの

と思はれる。

3. *Adenosine*

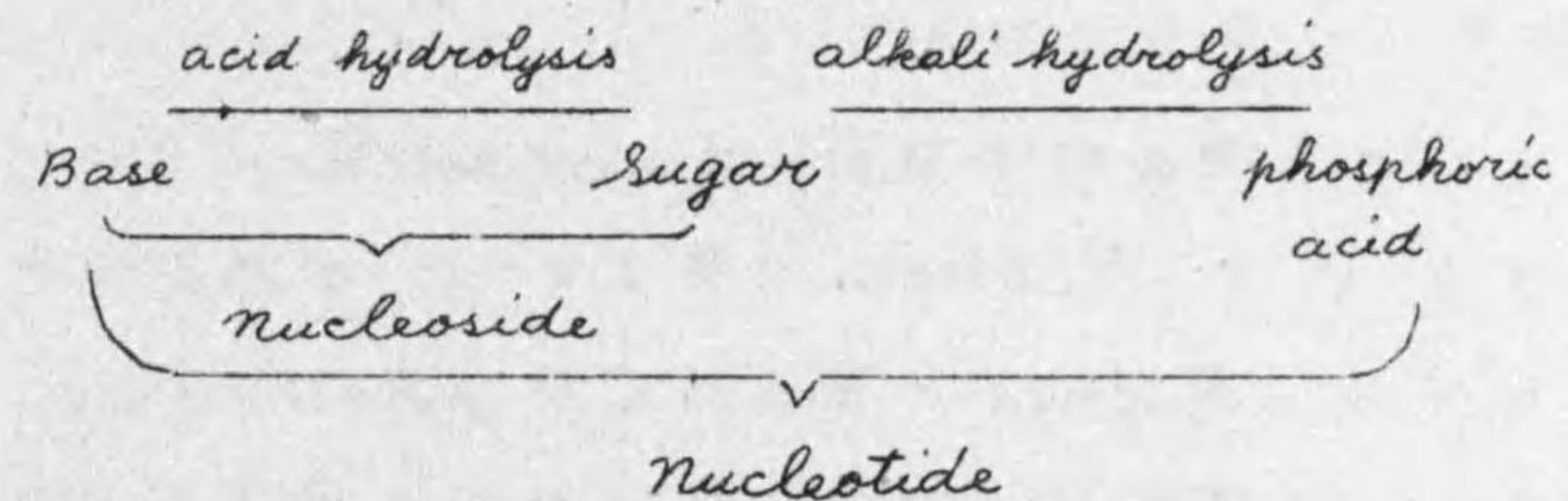
自己消化を起した酵母の (*nucleoprotein*) 中にある。

4. *Uric-acid-riboside*

牛の血液中に存在すると言ふ事が 1922年 Benedict に依つて発見された。

§ 123 *Nucleotide*

nucleotide と言ふのは糖類を中心として磷酸と *Purin or pyrimidine base* の結合せるものを言ふ。



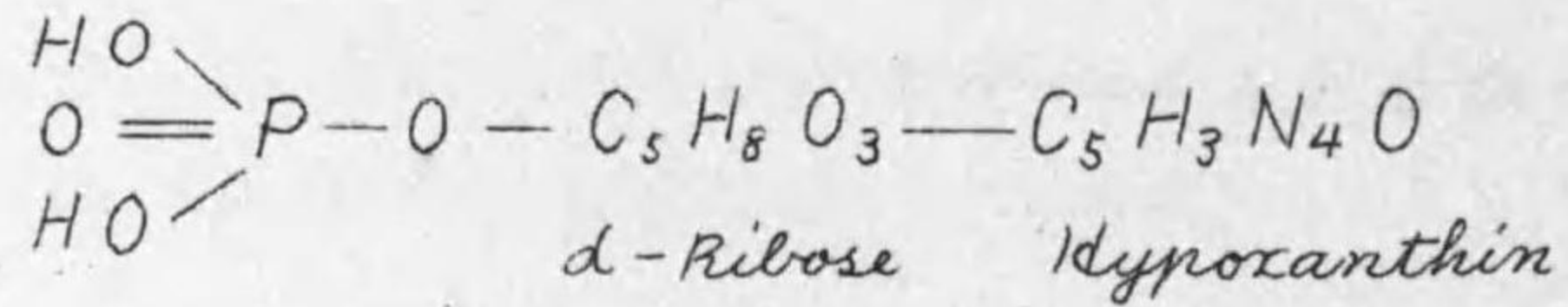
このうち *Inosinic acid* と *Guanilic acid* とは非常に古くから知られてゐる物質である。

1. Inosinic acid

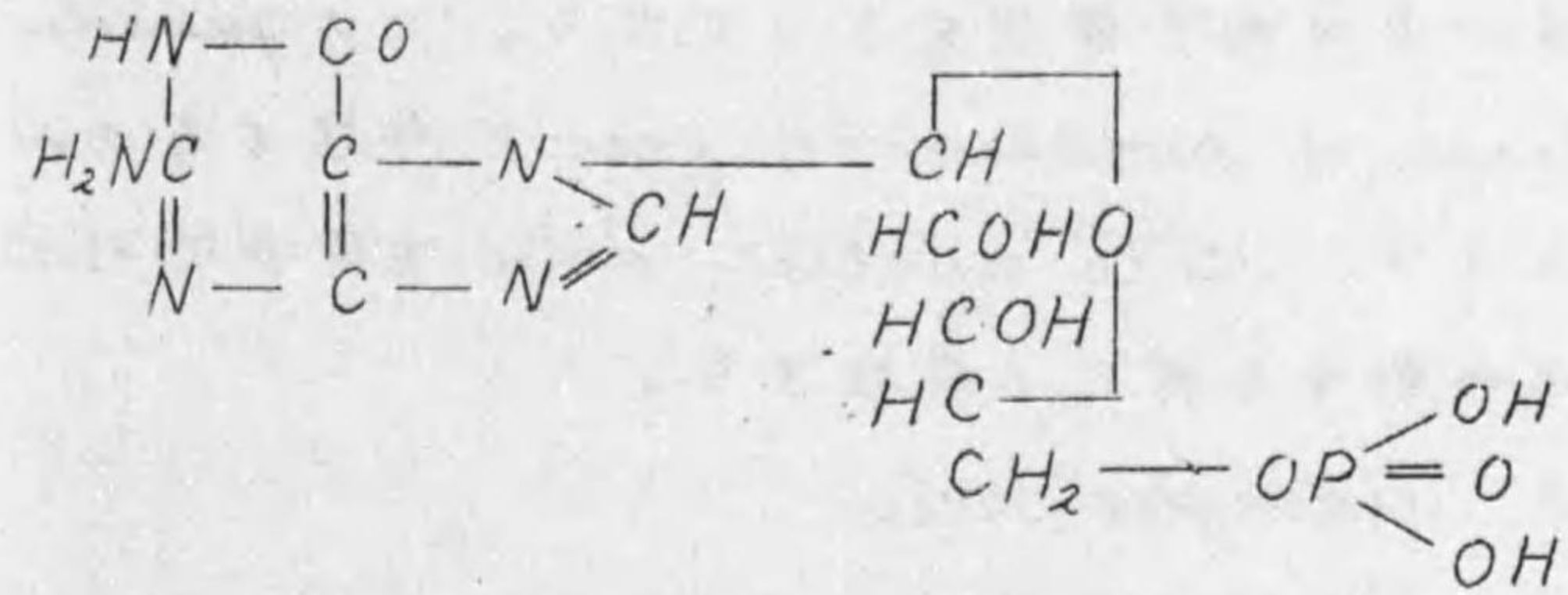
之は Liebig の肉エキスから発見したもので完全に加水分解すると Hypoxanthin と d-Ribose と 磷酸の各一分子宛が得られる。この三つの成分の結合順序は次の如き事実によつて知られる。alkali で加水分解すると、

Inosine を生じ酸で加水分解すると d-Ribose の phosphoric acid ester が得られる。

Inosin と言ふのは hypoxanthin d-riboside である。故に inosinic acid は大体次の如き構造を持つものでなければならぬ。

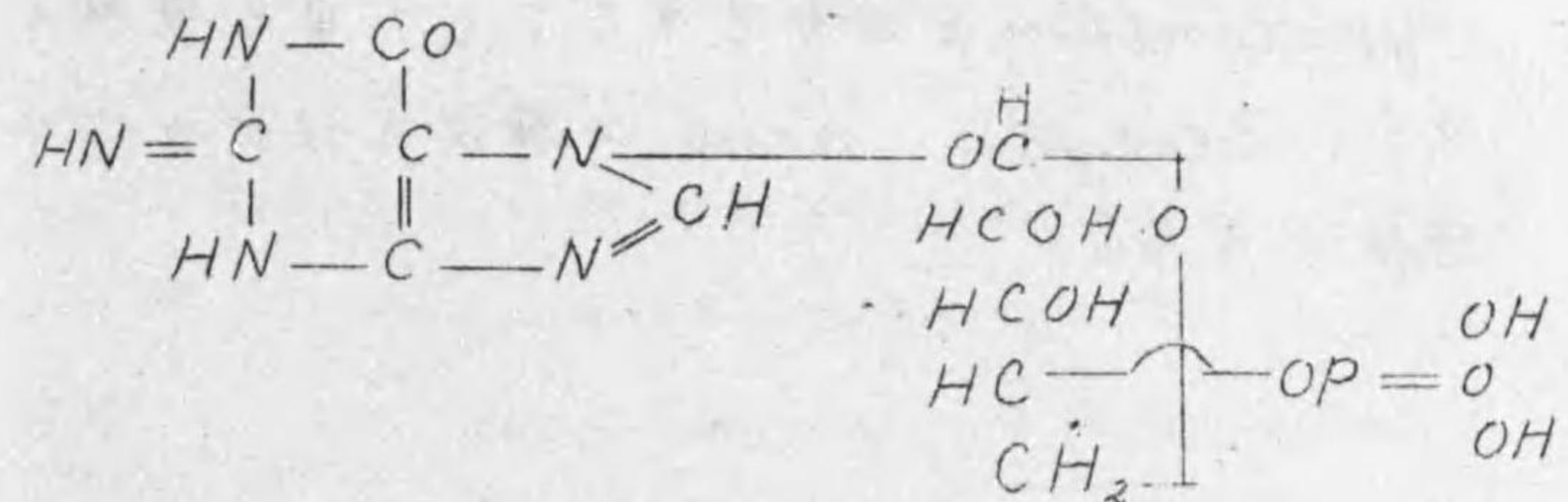


そして、その結合点は Hypoxanthin の 7 の N と Ribose の 第 1 の C が結びつき及び d-Ribose の 第 5 の C が phosphoric acid に結び付いてゐる故次の如き構造式となる。



2. Guanilic acid

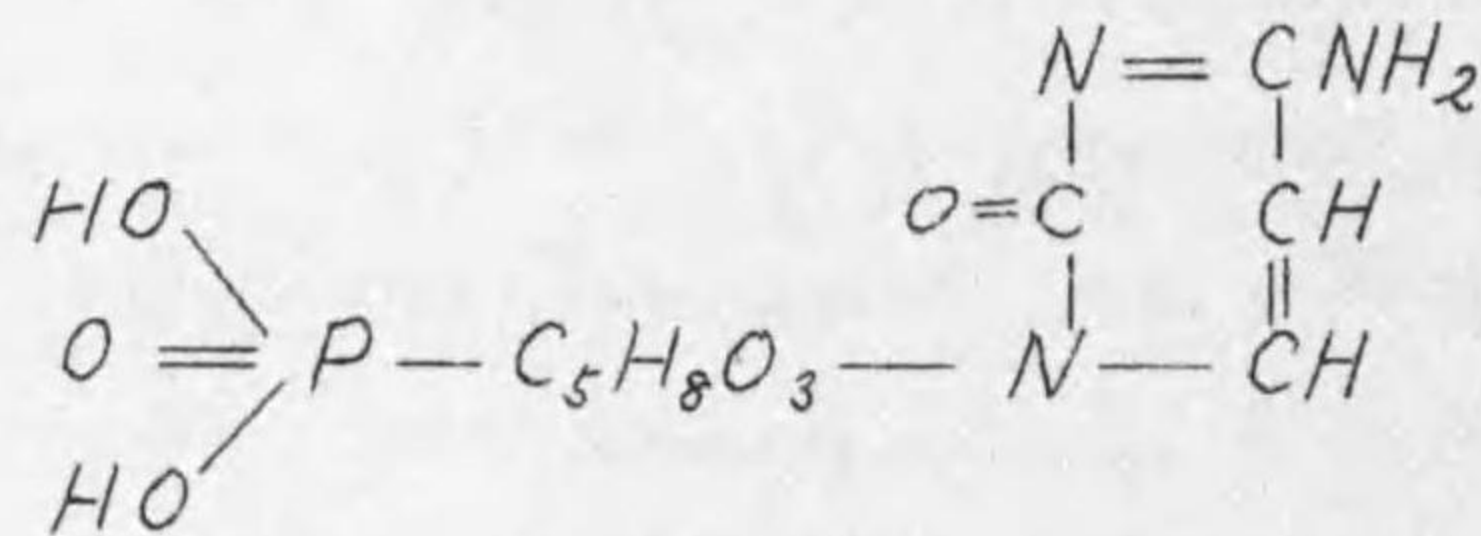
Inosinic acid に次いで free state に発見されたもので、動物の pancreas から製造し得る。加水分解すると、Guanine と d-Ribose 及 phosphoric acid が得られる。Ribose と Guanine との結合は Guanosine と同じである。即 Guanine の 7 の N に結合してゐる。d-Ribose と phosphoric acid との結合は恐らく第四の C であらうといふことになつてゐる。



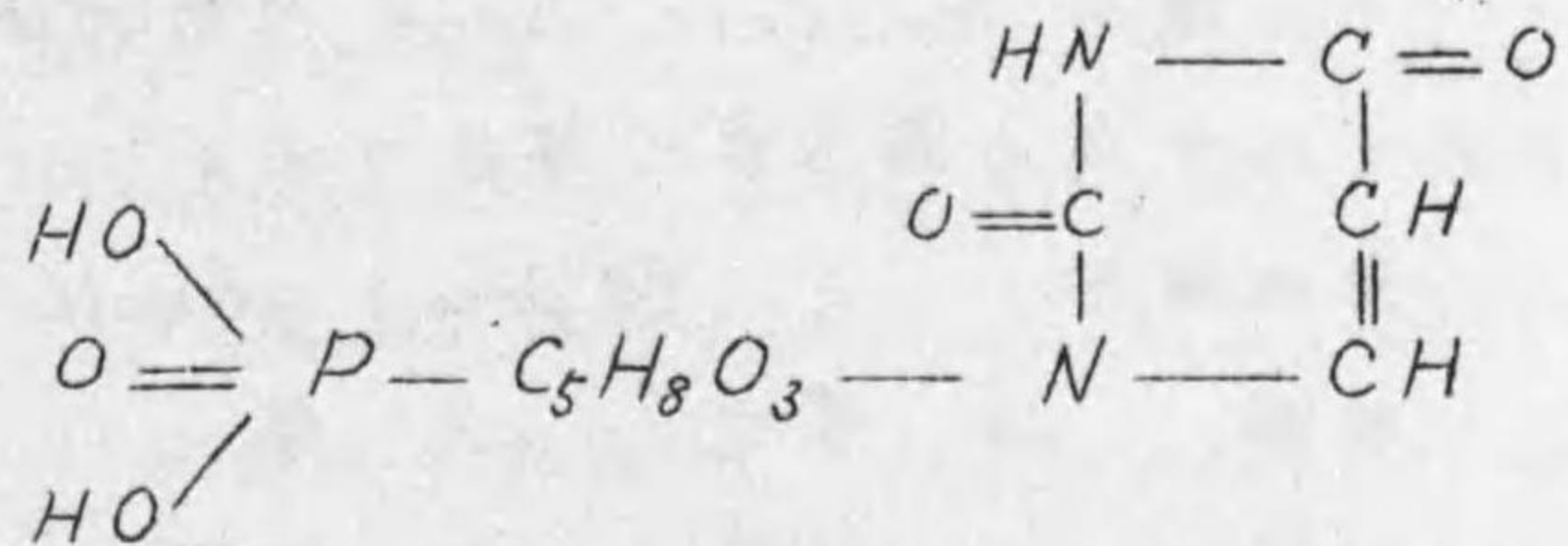
ると見ぬはならない。

§124 Pyrimidine nucleotides

この中とくに必要なものは Citidine Phosphoric acid 及 Uridine phosphoric acid の二種である。但し之等の化合物はまだ free の状態に発見されず、Nucleinsäure を加水分解して分離するのみである。然し、pyrimidine nucleotide が free に存在することから考へると pyrimidine nucleotide も free state に存在せることが発見される可能性があるといはぬはならぬ。構造式は次の如きものであらうと考へられてゐる。



Cytidine phosphoric acid



Uridine phosphoric acid

§125. Nucleic acids

Nucleic acid が purine 及 Pyrimidine bases d-Ribose or Desoxyribose 及 phosphoric acid から出来てゐることは前述した。成分の上からは purine 及 pyrimidine nucleotide も簡単な nucleic acid と云へる。然し天然には2種の purine bases 2 or 3 種の Pyrimidine bases, Carbohydrate, phosphoric acid を成分とする複雑な Nucleotide が存在する。それを Nucleic acid と云ふのであるが、Nucleic acids と云ふのはいはば Polynucleotides である。

1. Preparation

a. Desoxyribonucleic acid

この種の *Nucleic acid* は動物体に限られていて次の諸器官に存在する。

1. 魚の白子.
2. *Thymus gland* 胸腺
3. 脾臓.
4. 睾丸.
5. 膈.
6. 胎盤.
7. 乳腺.
8. 肝臓.
9. 脳髓.
10. 腎臓.
11. 甲状腺.
12. 肺臓.
13. 淋巴腺.
14. 肉腫

の如く主に動物の *organs* であるが、*bacteria* の種類に此の種の *nucleic acid* を含むものがある。その製法は次の諸報告を参照せよ。

Feulgen : *Z. physiol. Chem*

1914, 90, 261

1914, 91, 165

Levene :

1905, 45, 370

b). *Ribonucleic acid*

この種のものうちよく研究されたものは *Hefe nukleinsäure* 及 *Tritic nucleic acid* である。製法は次の報告を参照せよ。

Baumann : *J. Biol. Chem*

1918, 14, 33

2. *Components*

a. *Nitrogenous components*

i). *Purine bodies*

動物性及植物性 *nucleic acid* を特別の注意をせず、加水分解して *N* 成分を取って見ると *Guanine*, *Adenine*, *Xanthine*, *Hypoxanthine* の四物質が得られる。然しながら *Hypoxanthine* は *Adenine* から、*Xanthine* は *Guanine* から *deamination* に依って生ずるものであるから、加水分解中若しくはそれ以前の操作に於て *deamination* が起らなかったと云ふ確證のない限りは *Xanthine* 及 *Hypoxanthine* は *secondary* に生成したものであるまいかと疑はねばならぬ。やや古い研究では此の四成分がいづれも成分として挙げられたが、其の後の精密な研究に由ると *Adenine* *Guanine* の二つに限定されることが判明し、この二つの *equimolecular proportion* に存在することがわかったのである。

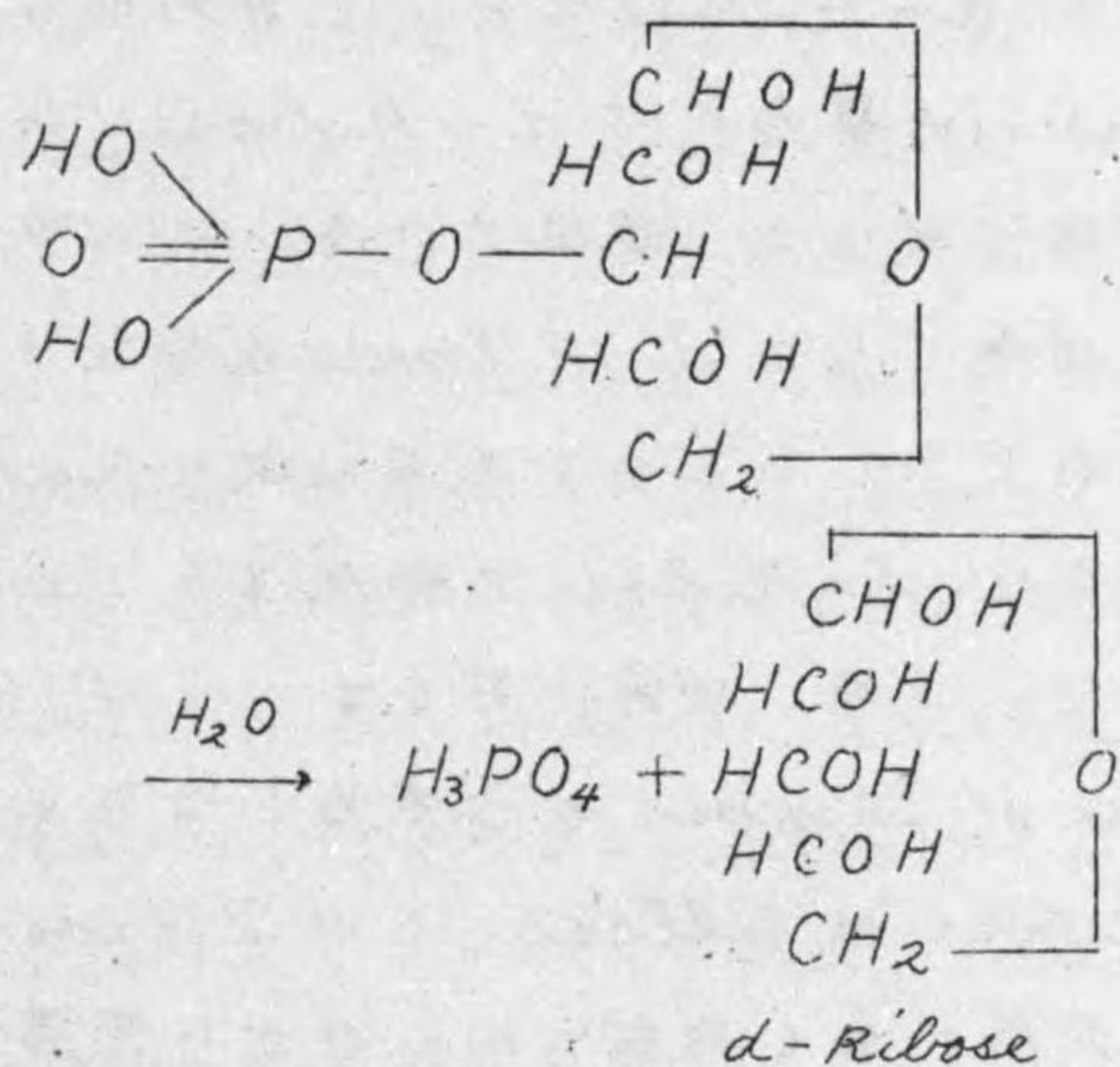
ii) *Pyrimidine bases*

pyrimidine は動物性 nucleic acid と植物性 nucleic acid 間に差がある。動物性 nucleic acid には Thymine と Cytosine の二つがあり、植物性 nucleic acid には Cytosine と Uracile が入っている。之等が加水分解の条件に由り、purine base の部分的分解に依り生じたものではないかと、諸々の疑問があるが、精密な研究の結果、以上の三種類が nucleic acid の成分を為すことがわかった。

b) Carbohydrates

Carbohydrates も亦、動物性 nucleic acid と植物性 nucleic acid に由って差がある。植物性 nucleic acid の代表者 Yeast nucleic acid の carbohydrate に就いても、いろいろ説があつたが Levene に由り、d-Ribose なることが確定された。然し當時は d-Ribose は酵母 nucleic acid へのみ発見され、外の動植物性成分に未発見である。従つて、取り出されたものが d-Ribose だとしても nucleic acid

molecule 中にある時は異つた形を持つものではないかと疑ふ人も少くなかつた。Z. B. d-Xylose の第三の C が phosphoric ester を為し、加水分解を受ける時 Walden's inversion を起して、d-Ribose となることも可能である。そうすると nucleic acid の成分としては

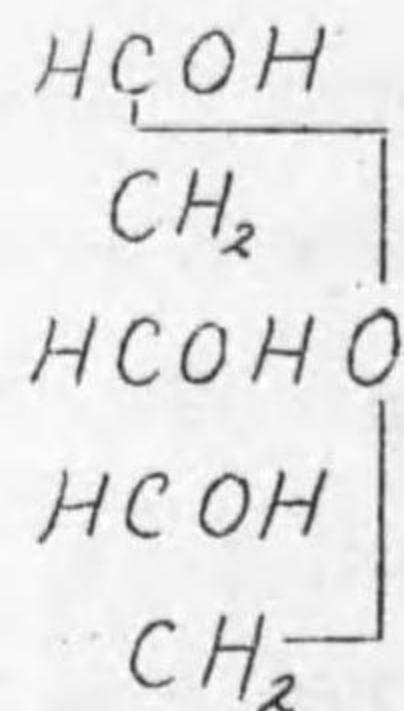


d-Xylose で之が加水分解中 d-Ribose になつたと考へ得るもので、Robinson は d-Ribose が nucleic acid の成分なることになり疑問をいだいてゐた。然し、

Walden's inversion を起して *d*-Xylose から *d*-Ribose になるのは *phosphoric acid* が第三の C に結び付いて居らねばならぬ。然るに Levene は *phosphoric acid* と *carbohydrate* の結合点の研究を為し必ずしも第三の C ならざることを証明して Robinson に反対してゐた。最近 Flavin 即ち Vitamin B₂ の一つの Component がやはり *d*-Ribose なることが判明した。Flavin の場合には *d*-Ribose なることが合成に由つても確証される。この事は動植物の成分として *d*-Ribose が存在することを判然と示したものである。故に *nucleic acid* 中に *d*-Ribose の存在することも不思議はない。唯、理解に苦しむことは *pentose* が *hexose* から来るとすると *d*-Ribose は *Allose* とか *Altrose* とかいふ天然に全く存在せぬものから誘導されたと考へねばならぬ。即ち *d*-Ribose が生物体内で何からどうして出来て来たかがまだ大きな疑問として残る。

動物性 *nucleic acid* の *carbohydrate*

は永い間一つの *hexose* かと考へられてゐた。然し、いかなる *hexose* なるかは不明であつた。何故 *hexose* であるかと考へたかといふに、動物性 *nucleic acid* を *acid* で加水分解すると、*HCOH* が出る。之が *HCOH* なることは沃度ホルム反応、或はニトロプロシッドなどの反応に由つて知られてゐる。そして此の酸に依つて生ずる *HCOH* は $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ が母体である。そして之につく *acid* は *hexose* を酸で *treat* する時の普通の成分である。故に、動物性 *nucleic acid* の *carbohydrate* の母体は一種の *hexose* なりと考へられてゐたが、1929年 Levene 4 Mori に依つて *hexose* と考へられたのは間違で一つの *desoxy pentose* であることが明にされ、且つその構造が *Desoxy-Ribose* なることを発見した。斯く *desoxy sugar* が生物体の成分を為すことは絶無ではないが、極めて珍しい。一般に砂糖よりそれに対応する *desoxy-Ribose* の方が *unstable* でより *active* である。



desoxyribose
or Ribodesose

desoxy-ribose 1. 就いても pentose の如く reduced Fuchsin を赤変せしめる。

松の木の小さな棒に desoxy-Ribose の solution を浸みてませ。それにて HCl で saturate

した水蒸気をあてると緑色を呈する。

Ribose は Säure に由つて容易に破壊さるぬか、Desoxy-Ribose は容易に破壊されて HCOH を生ずる。

以上、述べた動物性ニユークレイン酸と植物性ニユークレイン酸の成分上の異同をあげると次の如くなる。

Animal nucleic acid (Zoonucle)

Purines (Adenine
Guanine

Pyrimidines (Thymine
Cytosine

Plant nucleic acid (Phyto)

Adenine

Guanine

Uracil

Cytosine

| | | |
|--------------|-----------------|-----------------|
| Carbohydrate | Desoxyribose | Ribose |
| | phosphoric acid | phosphoric acid |

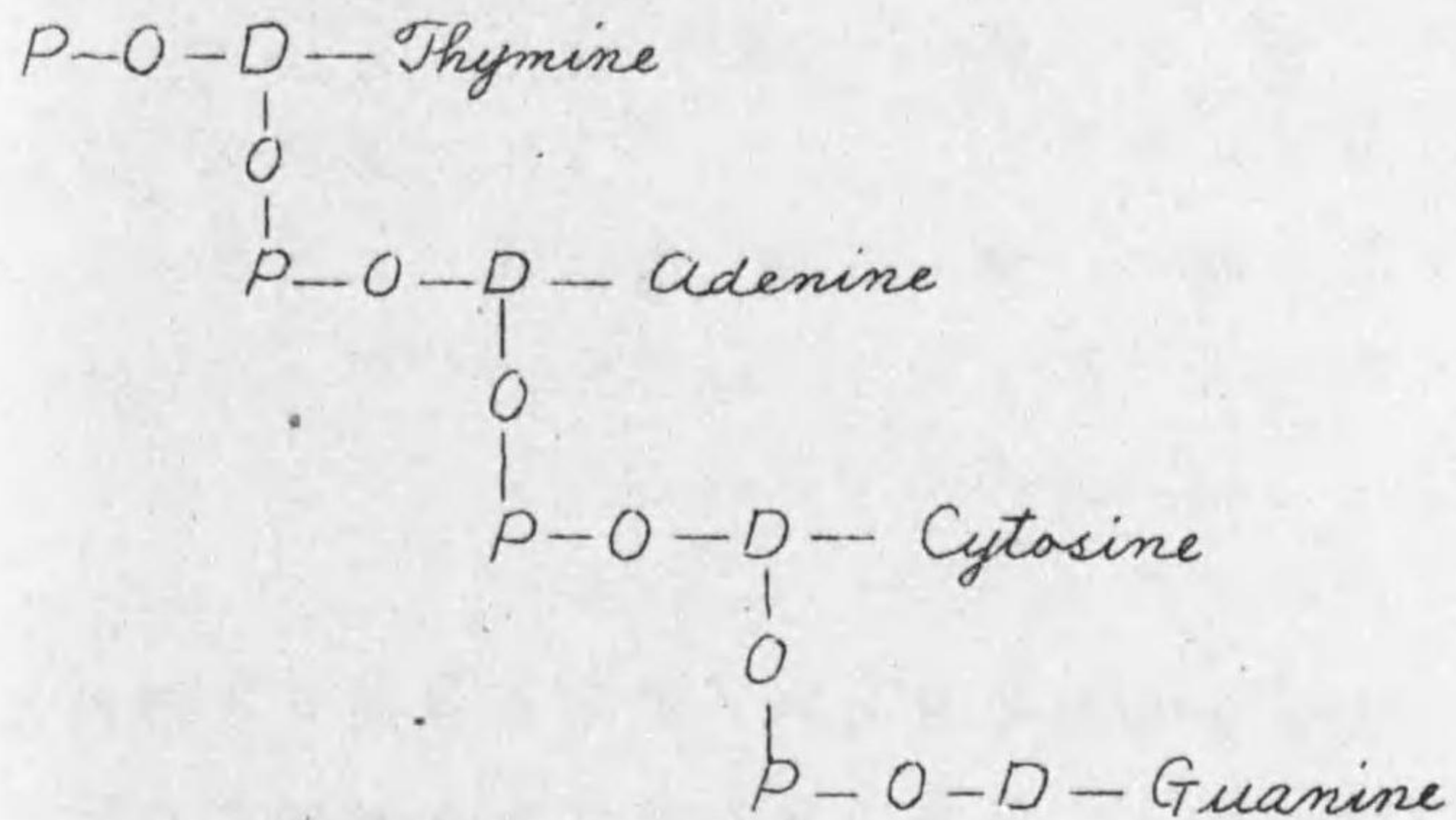
斯くの如く、nucleic acid はいろいろの base を含むが、それをまとめて考へると、結局 base と carbohydrate と phosphoric acid とから出来てゐると考へることが出来る。その点は前述の Nucleotide と同じである。従つて、Nucleotide も亦簡単な Nucleic acid と考へて差支かへない。Nucleic acid をいろいろの條件で加水分解すると、Nucleotide と或はそれの二つ三つ結合せるもの、即 Dinucleotide, Trinucleotide となり、更に分解が進めば、いろいろの nucleoside, 更に進んで base.

Carbohydrate, phosphoric acid となる。
 そうすると nucleic acid と云ふものは又、
 Nucleotide が結合して成立してゐると云ふこ
 とが想像出来る。即、動植物性 nucleic
 acid は Polynucleotide と考へ得る。前述
 の如く Purine bases Pyrimidine bases
 は equimolecular proportion に発見さ
 れる。それに対し phosphoric acid 4 分子、
 Carbohydrate 4 分子発見される。故に、
 Nucleic acid の最も簡単な形は各 base
 を含む Nucleotide 四分子が結合したものと
 考へねばならぬ。残る問題は各 nucleotide
 が何処で結合してゐるか云ふことである。そ
 の構造は未だ完全には解決されてゐないが、
 Levene が呈出した構造式を書いて見ると次の
 如くである。

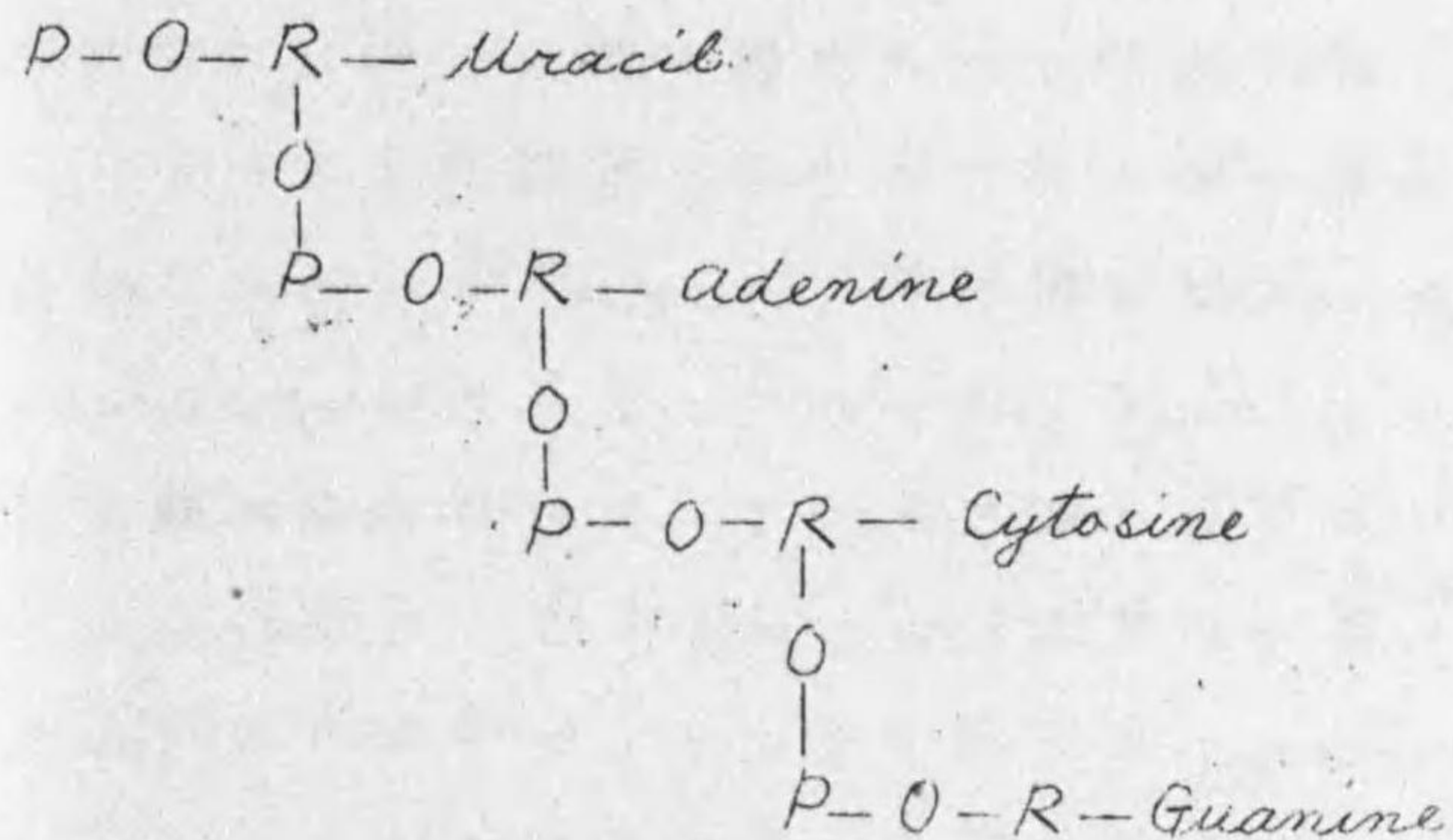
P (phosphoric acid)

D (Desoxyribose)

Animal nucleic acid



酵母 Nucleic acid は



第 二 編 消 化

第 一 章 消 化 液

§ 1 唾 液

我々が食物を摂る時、第一に通過する関門は口腔である。此処で齒に依り食物が細かくせられ同時に *Speichel* と混合される。*Speichel* 中には一種の *Amylase* 即ち *Ptyalin* があって、若干澱粉の加水分解が起る。然し口中にある時間が短い為加水分解は尤程進まない。

Speichel は数個の *Gland* から分泌される。その *gland* を云ふと、1. *Eiweißdrüsen* 之は耳下腺の如くあって、その分泌液は頗る淡白^{で、蛋白質}に富み粘質物に乏しい。2. *Schleimdrüsen* 舌下腺から主として分泌される蛋白質に乏しく粘質物に富む。強塩基性である。3. *Gemischtedrüsen* 顎下腺から分泌される、蛋白質、粘質共に有する。

Speichel はリトマスに対しアルカリ性であ

るが、PHは6.6である、無色の液で、1日 1 litre ~ 1.5 litre 分泌される。その液体中の乾物量は0.5 ~ 1%。大部分は有機化合物で凝固する蛋白及 *Mucin* で、なほ少量の *Amylase* 及 *Maltase* を有する。無機物としては *NaCl*, *Alkali-carbonate*, *phosphate*, *Rhodanalkali* 等である。

この中消化に最も関係のあるのは *Amylase* 即ち *Ptyalin* である。人間ではどの *gland* から出るのにも此の *Enzym* が含まれてゐる。犬、猫等には全くない。兎、豚等は一部分の *gland* からのみ此の *enzym* が分泌される。この *enzym* は *Stärke* 及 *glykogen* に作用し、*Maltose* を生ず。然し *Speichel* には *Amylase* の外、*Maltase* もあるから、*glucose* の出来る事も可能である。微酸性 (0.01% *HCl* 位) の時作用が最も強い。

§ 2 胃 液

大体 *Magen* には二つの作用がある。一つ

は *Magen* に於て胃液が作用して小腸に行くまで丁度よい形に迄食物を消化する事と、他は食物が胃中にある時間(3~4 hrs)停滞し、小腸に多量の食物の一時的に行くのを防ぐ。その胃の消化液は胃液と称せられる。しかし此の胃液の本体を知るのは可成り困難で人間では殊にそうである。即ち、食物を摂らぬと分泌せず、摂ると分泌すると同時に食物、*Speichel* が混じり純粋に取ることは困難であるからである。然し動物の場合には所謂 *Fistel* 法で可成り純粋に取り出せる。犬の時は極く若い無色透明の酸性の液体で 1.008~1.010 の *specific gravity* を有し、*Trockensubstanz* 0.4% 内 0.3% は有機化合物で蛋白其他、時に *Milchsäure*, *Pepsin(ase)*, *Rennin*, *Magenlipase* 等が含まれる無機物としては *NaCl* 及 *HCl* が主なるものである。この中胃に於ける消化に最も関係のある部分は *Pepsin-salzsäure* である。胃液の *HCl* は $\frac{N}{10}$ 位の濃度で可成り濃厚であるが、それのみでは勿論蛋白に作用出来ず、一方 *Pepsin* のみでも作用が弱く *Pepsin* と一定濃度の *HCl* が合いて蛋白を加水分解する。この *HCl* の濃度は *PH* 1~2

この *HCl* は前述の如く *Pepsin* の *Eiweiß* の分解をたすけるのみならず、食物中のある細菌を殺すが、繁殖を抑制する。即ち *Cholera-vibris* *Streptococcus* 等を殺すか抑制する力を持つ。第三に *HCl* は *Bacteria* の分泌する *Toxine* を *fix* する作用を持つてゐる。注射すると毒でも飲んで毒にならぬのは之の爲である。第四に食物の腐敗酵素を抑制する。

Pepsin は多数の異類を除き、総ての脊椎動物の胃の中に存在する。新鮮な胃粘膜を 0.2~0.5% *HCl* or *glycerin* を以て *extract* すると *Pepsin* の溶液が得られる。之に多量の *alcohol* を加へると凝固する。中性の時は 55° で死に 0.2~0.5% *HCl* があると 65° でも死なぬ。Alkali or *Alkali-carbonate* には鋭敏で、極く稀な溶液でも常温で *destroy* される。

胃粘膜中にある時は *Pepsin* は *active form* ではなく *Zymogen* 即ち *Propet-sinase* or *Pepsinogen* の形であるが、分泌される *HCl* にあふとはじめて *active* になる。*Pepsin* は大抵の蛋白に作用する。

但し *erastin*, *Collagen*, *fibrin* 等の *Scleroprotein* は作用せず、*Keratin* も作用しない。蛋白質に作用した結果 *Albumose*, *Pepton* の形にまで加水分解しそれ以上進まない。即ち *magen* 内の蛋白質の消化はまだ吸収されるまでには行かぬ。Optimum PH 2-1.2 いろいろの酸の存在が *Pepsin* の作用を促進するが、それらの中でも *HCl* が特に有効である。故に *Pepsin* と *HCl* との *mixture* を一つの系であると考へ *Pepsinsalzsäure* と云ふ。38-40°C が optimum temperature である。Phenol, Alcohol, Salicylic acid etc. は *Pepsin* の作用を妨害する。食物が胃中に止るのは 2-5 hrs なる故食物の全部が *Pepsin* の作用を受けると否かは疑はしい。

3.) *Chymosin* (*Labferment*, *Rennet* or *Rennin*)

水に soluble の *Caseinogen* を水に insoluble の *Ca-caseinate* or *Ca-paracaseinate* とする enzyme である。即ち *Milk* を *coagulate* させる作

用を持つてある。この enzyme は胃の粘膜に inactive な *Proenzym* or *Zymogen* として存在するが、*HCl* にあつて active form 即ち *Chymosin* にかはる。此の enzyme の存在は哺乳動物の子供にとっては頗る大切である。即ち若し乳が *coagulate* せぬば乳の蛋白質は水に可溶性の爲、胃の中に止まらず、非常にはやく腸に運ばれる事になり、腸が受取る前に、適当な形の胃液の反応をうけず、通過する惧れがある。*coagulate* して固形化するば *Mogen* の normal の状態に停滞し、胃液の作用を受け、適当の形で *Small* に送られる。元来 *Pepsinase*, *Tryptase* の如き蛋白質に作用する力を持つ酵素即ち *Proteinase* はどれも *Caseinogen* を *coagulate* する性質を持つ。その現象は次の如く説明される。即ち *Casein* は単一の protein ではなく、三種の protein が mixt した一つの System である。そしてその一種は所謂 *Schutzkolloid* であり、他の二つの protein を *Colloidal state* に

保つ役目をしてゐる。所が *Proteinase* の働きで *Schutzkolloid* なる *Eiweiß* が先づ抱さるゝ為他の二つの蛋白質が安定性を失ひ、*coagulate* する。故に *Chymosin* と *Pepsin* が異なるものなるが、*Pepsin* の一つの働なるかと云ふことが、永い間問題になつてゐた。即ち *Chymosin* と云ふ特種の *Enzym* が存在するにあらざして *Pepsin* が *Caseinogen* を *insoluble* にし、それを *Pepton* に分解するといふ説が行はれてゐた。

Tauber & Kleiner (J. Biol. Ch. 96, 745, 1932) の二人が *Chymosen* の粗成品の *isoelectric fractional precipitation* によつて *purify* して行つて最後に凝固した卵の白味を消化するかが全くなくなり、しかもその $1g$ は $PH. 6.2$ $temp 37^{\circ}C$ の時 10 分間に 450 ㏍ gr の乳を *coagulate* させる *preparation* を得たと云ふ。之を見ると明かに *Pepsin* と *Chymosen* は別のものだと云ふことを疑ひ得ない。

4) Magenlipase

胃の内容物の *Fett* を加水分解する *Lipase* が検出される事がある。之を *Magenlipase* と称する。然し之が果して *Magen* に存在するものであるか、否かは疑はれてゐる。即ち *Magensaft* の酸性が強いが、食物が特に *Fett* に富む時は小腸の内容物が逆流する時がある。小腸には *Pancreaslipase* がある故、それが胃中に検出されると主張する派がある。が胃分泌物中に *Lipase* があると主張する人もある。いづれにせよ、胃の内容物の如き強い酸性では *Lipase* は作用し得ない。∴ *Lipase* が胃壁から分泌されるやうが、小腸から逆流して来やうが、胃中で脂肪の消化は起らぬと考へられる。之は *Speichel* の *Ptyalin* に就ても同様で、之が食物と共に嚥下され胃に到達すると、おそらくはあまりつよい酸性の爲、働き得ぬと思はれる。

5) Milchsäure

Magen の内容物中の *Milchsäure* が屢々発見される。がこの *Milchsäure* は胃

から分泌されるものでなく、食物が *fermentation* を起し、食物から生成されたものである。 *Milchsäure* に塩化鉄の *solution* を加へると帯緑黄色を呈する。然しそれは酸が強い時、即ち胃液そのものを用いた時は妨害される、その時は胃液の一部をとって、*Äther* で振盪する。さうすると *Milchsäure* が *Äther* に移る。その *Äther* を追ひ出し、水溶液とし、今の *reaction* を試みると着色する。

胃液

| Indicator | colour | pH | Inference |
|---------------|----------|-----|----------------|
| Methyl violet | green | 1.0 | hyperacidity |
| | blue | 1.7 | normal acidity |
| | violet | 3.0 | hypoacidity |
| Methyl yellow | deep red | 1.4 | hyperacidity |
| | orange | 1.7 | normal acidity |
| | yellow | | hypoacidity |

§3 Pancreassaft

食物が胃を去って十二指腸 *Duodenum* に入るところで三つの消化液にあふ。一つは *Pancreassaft*、一つは *Galle* (*Bile*)、膽汁、及び小腸粘膜から分泌される分泌液である。之等三つの消化液は十二指腸に食物のある時作用するのみならず、小腸全部を通過中作用する。*Pancreassaft* は人間では、1日 600 ~ 800 c.c. 分泌される。 *Trockensubstanz* 1.3 ~ 1.5 % で液全体はリトマスに *alkali* 性。 *pH* 8. *Enzym* としては *Trypsin*, *Proteinase*, *Polypeptidase*, *Lipase*, *Maltase*, *Amylase* 等が含まれてゐる。これらの分量の割合はおよそ次の如くである。
Trypsinogen + *Lipids* (*Lipoid*, *Fett* を含む) 0.52 %
Pancreatic erepsin (*Polypeptidases*) + *Na* 0.25
Amylase + *K* 0.0008
Lipase + *Ca* + *Mg* +
Maltase + *Cl* 0.35
 $CO_3^{''}$ + $SO_4^{''}$ + $PO_4^{''}$ +
 1. *Tryptase* (*Trypsin*)

Trypsin と言ふのは唾液中に存在し、微アルカリ性において天然蛋白質に作用し、Aminoacids にまで分解する蛋白質酵素である。然し、Trypsin 若しくは、Tryptase と称せられるものの内容は昔と今では非常にちがつてゐる。昔の Tryptase とは Proteinase である Tryptase + いろいろの Polypeptidases の mixture であつた。今の Tryptase とは之等の Polypeptidases を全部取り去つた純粋の Proteinase のみを称する。Pancreassaft 中には次の如きいろいろの Protease が含有されてゐる。

Proteinase (天然蛋白質に作用して Amino acid に分解するもの)。Protease は Proteolytic or Proteoclastic は蛋白質及其の分解物全部に作用する。∴ Proteinase は Protease の一部と云へる。

2. Pancreaslipase ("Steapsin")

Pancreassaft は脂肪類の消化に非常に重大な關係がある。その lipase は pancreas を水又は glycogen で処理して得ら

れ、特に glycerinsolution が安突で、保存に適する。この lipase は微酸性又は微アルカリ性どちらでも脂油に作用するが、脂油が emulsion を為す時特に作用が早い。この emulsion は次の Galle の中に存在する胆汁酸塩が之をつくるに適する。Pancreas には又 Lecithin を加水分解する酵素も存在する。

3. Pancreassaft 中には Carbohydrate を分解する酵素として Amylase (diastase) がある。—之を Pancreas-ptyalin と云ふ—及び Maltase がある。故に澱粉は Pancreassaft に依り glucose まで加水分解され、吸収に可能な状態となる。

§ 4. Galle (Bile) 胆汁

Galle は主として肝臓から分泌されるが、その新鮮なものは、血液とほとんど同じ、Osmotische Druck をもつ。肝臓から出る Lebergalle が膽嚢に入る際粘液が混じり、又多

少濃厚になる。之を *Blasengalle* と云ふ。
Specific gravity は 1.010 ~ 1.040 の間
 にある。この *galle* はリトマスには *alkali*
 に作用するが、*ph* は略々即ち中性である。
galle の色は黄色乃至緑色を呈する。けだし
Gallenfarbstoff の *Bilirubin*, *Biliver-*
din の量のちがひに依るのである。味は動物
 に依り多少異なり兎はにがい。人、牛はあまく
 てにがい。このにがい味は *Gallensäure* の存
 在にものとづいてゐる。一人一日の分泌量は
 600^{cc} ~ 1 litre である。その *Galle* の成
 分には *protein* はない。最も特有の成分は
Gallensäure と云ふより *Gallensäure-*
alkali & *Gallenfarbstoff* で、その他
Cholesterin, *Lecithin*, ガイフエン(石
 酸) *Äther-schwefelsäuren Chloride*
phosphate 等である。それらの量は

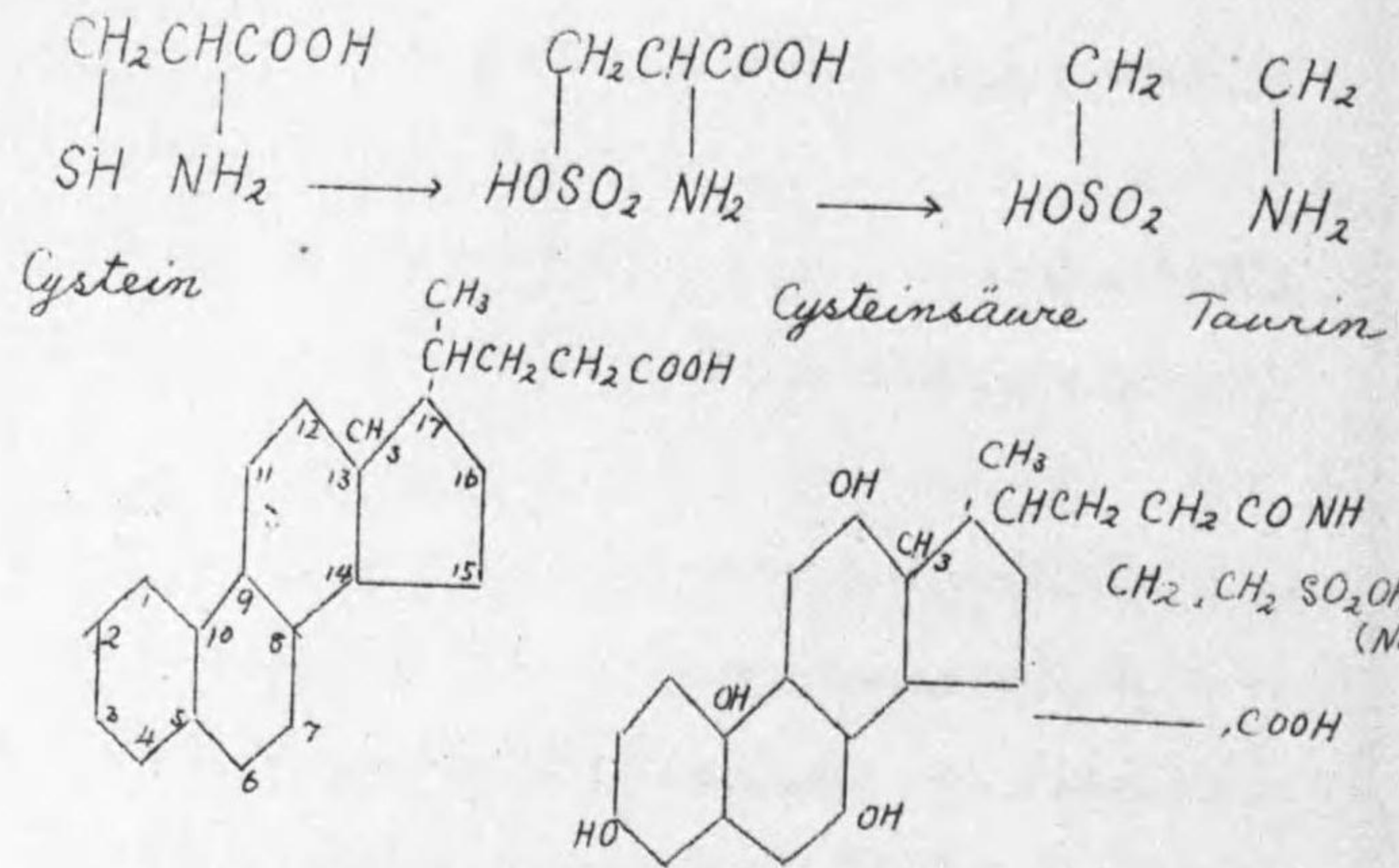
| | <i>Lebergalle</i> | <i>Blasengalle</i> |
|------------------------|-------------------|--------------------|
| <i>Wasser</i> | 96.5 - 97.5 | 82.0 - 90.0 |
| <i>Trockensubstanz</i> | 2.5 - 3.5 | 10.0 - 18.0 |
| <i>Gallenfarbstoff</i> | 0.4 - 0.5 | 1.4 - 3.0 |

Gallensäurealkali (salz)

| | | |
|---------------------------|-------------|------------|
| | 0.9 ~ 1.8 | 5.6 ~ 10.8 |
| <i>Cholesterin</i> | 0.06 ~ 0.16 | 0.2 ~ 0.3 |
| <i>Unorganische Salze</i> | 0.7 ~ 0.8 | 0.6 ~ 1.1 |

a) *Gallensäuren*

Gallensäuren としては *Glykochol-*
säure & *Taurocholsäure* が発見される。
 いづれも所謂 *gepaarte Gallensäuren* に
 属し、*glykocholsäure* は *glycin* と
Cholsäure、後者は *Taurin* と *Chol-*
säure が結び付いたものである。*Taurin*
 は *Cistin* の酸化に依り得られるもので、
Cholic acid とは *Cholesterin* に構造上
 近い關係を持つ。それは次の如き *Cholan-*
säure を基本形としたものである。



Cholansäure $C_{24}H_{40}O_2$

Taurocholsäure

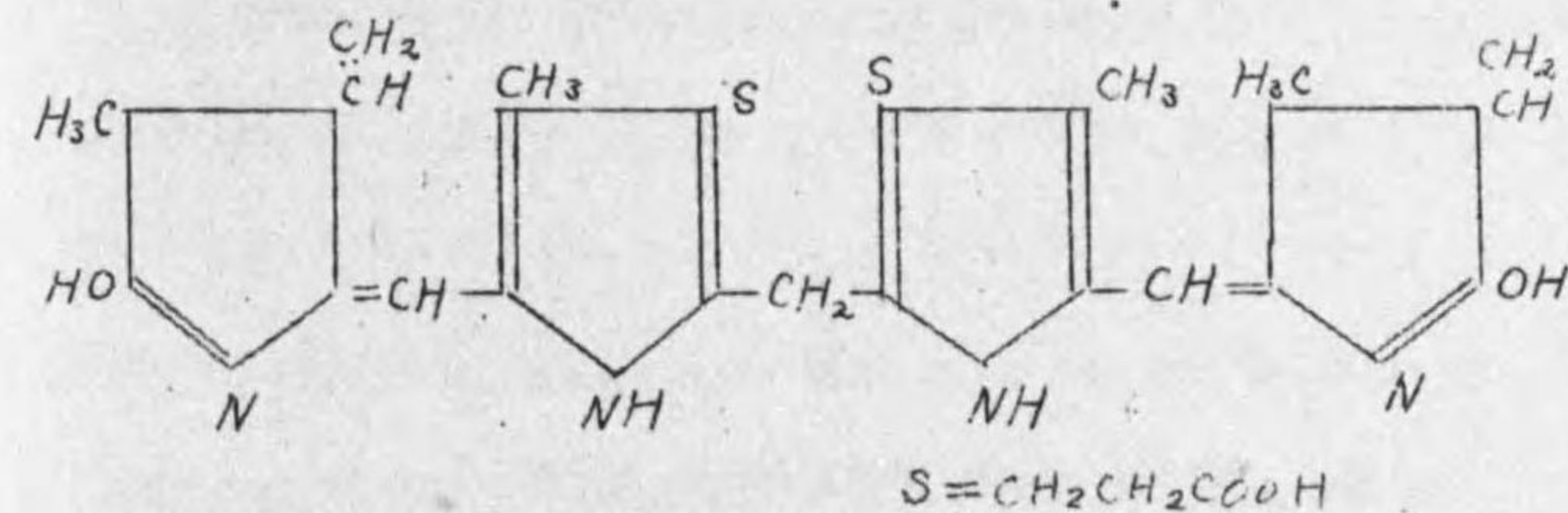
Glykocholsäure

Cholsäure は 3, 7, 12 Trihydroxy-cholansäure である。そして glykocholsäure Taurocholsäure は Cholic acid の Carboxyl が acid amid の様
 の glycin, Taurin の Amide group と結合してゐる。Galle の時は最後の OH が ONa となつて存在する。Cholic acid 及びその derivative の一つの特長はいろいろのものと Additionproduct をつくる、
 loose に結合する故、水に insoluble のものを Soluble にする力をもつてゐる。

b). Gallenfarbstoffe

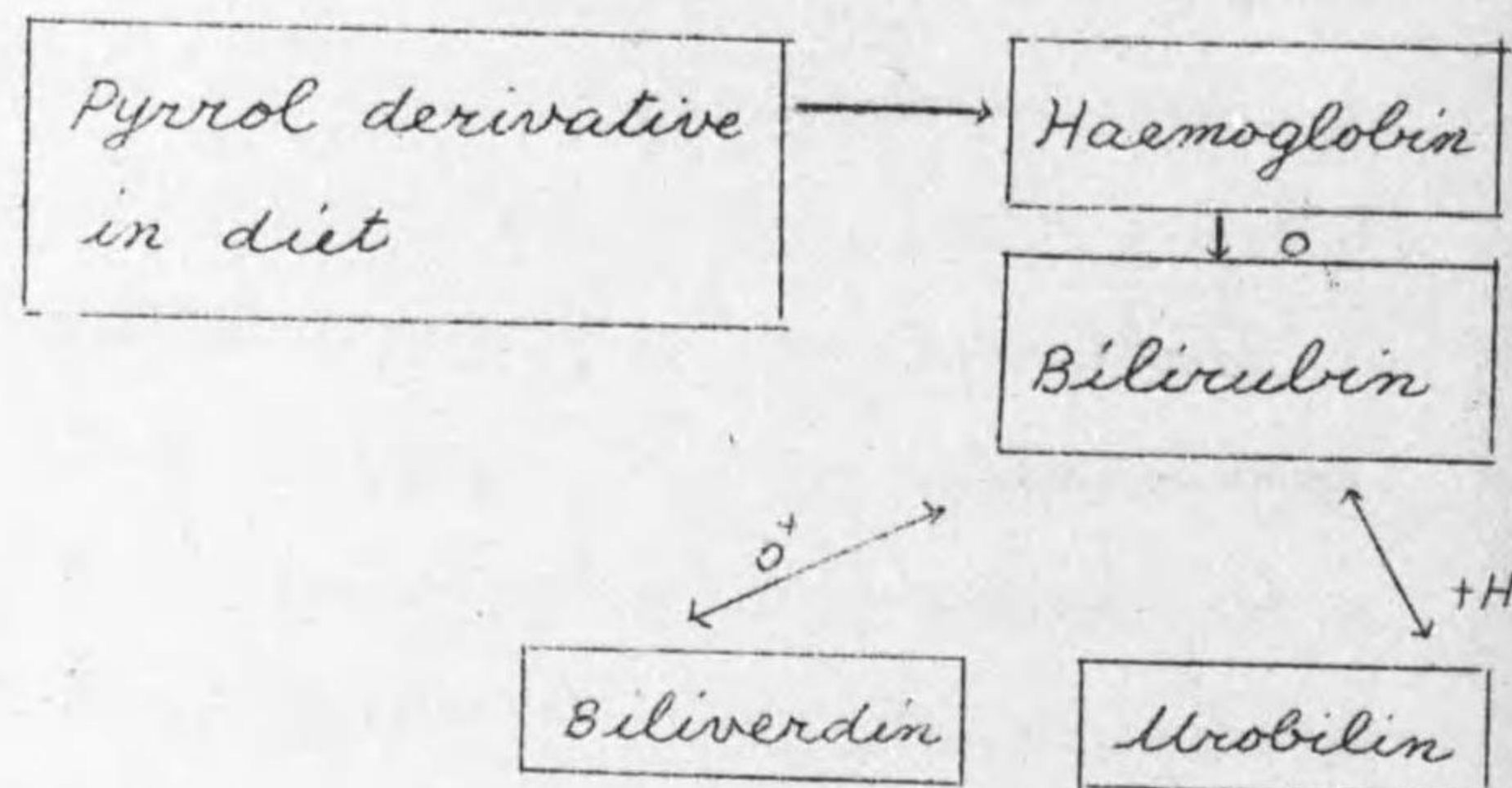
之は黄色か brown の色をした結晶で、水に insoluble, Chloroform dimethyl-anilin にとけ、acid の性質を持ち、alkali 及び Alkaliearth と Salz をつくる。Alkalisalz は水にとけ、alkali 土塩はとけぬ。ことゝ Ca-Salz はとけぬ。
 ∴ Gallenstein の主成分は Gallenfarbstoffe の Ca-Salz である。

Bililubin, Biliverdin 共に Porphyrin 化合物で、その奥で haemoglobin 色素と密接な関係がある。Bililubin の構造は次の如くである。



一旦分泌された Gallenfarbstoff は再び腸から吸収せられない。然し大腸で bacteria の作用を受けると吸収可能の形となり血管に入り、腎臓から尿に排泄せられる。尿の黄色

は斯くの如くして Gallenfarbstoff から来るのである。今食物中の Pyrrol 誘導体血液の色素、腎臓色素、尿の色素の関係を図に示すと次の如くなる。



urobilin は Bilirubin の $CH:CH_2 \rightarrow CH_2CH_3$ になつたもの。

Gallensäure は Darm から再び吸収される。それが血液を通り肝臓に行くと再び galle の分泌を促す。Gallenfister をつくって試験すると、胆汁の分泌は連続的で飢餓時でも停止せぬが、食物を摂ると分泌量も乾物量も増す。その増加は食物摂取後 30 分～

1.5 hrs ではじまり 3 hrs ~ 6 hrs に maximum に達する。肉類をとった時多く油、Carbohydrate の時少ない。Galle 中 Gallensäure は再び吸収され血管に入り、肝臓に達すると新たに胆汁の分泌を促進する。

之がけだし分泌が連続的な理由である。

Magen から来る酸性 Chymus が十二指腸に到り唾液と胆汁が mixt し、中性若しくは漸アルカリ性となり、Pepsin の作用は止り、Trypsin 及 Polypeptidase の作用が旺んになる。胆汁中の石鹼 ($-SO_2ONa$ $COONa$), Gallensäure の Alkali Salt は表面張力を低下させる力が強い為、食物中の脂油を emulsify し、Lipase による脂肪の加水分解を促進する。その程度は胆汁のない時の 3—4 倍のはやさにする。Fett が Hydrolyse をうけると高級の脂肪酸が出る。この脂肪酸は水に insoluble なる故、そのまゝでは加水分解しても吸収されぬ故、Gallensäure はそれと水に可溶の複化合物をつくり脂肪酸の吸収をたすける。故に何かの原因で Gallensäure の分泌の少な

い時は *Fett* は消化されず糞に出る。昔は *Galle* は殺菌作用があると信ぜられてゐたが特にそんな作用はない。

§ 5. *Dünndarmsaft*

小腸腺 (*Lieberkühnsche Drüsen* od. *Glandulae intestinales*) から分泌されるものでその 24 時間に分泌されるのは約 200 c.c. 黄色をおびた、リトマスに対しアルカリ性の液体である。その中には 0.2-0.5% Na_2CO_3 0.4-0.5% $NaCl$ が含まれる。Enzym としては

1. *Enterokinase*. *Enterokinase* とは *Pancreassaft* に存在する *Trypsinogen* に作用し、active の *Trypsin* にする Enzym である。
2. *Erepsin*. しばしば *Erepsin* として総称される蛋白酵素の混合体である。之等の *enzym* 群は天然蛋白に作用する力なく部分的分解物、少くとも *Pepton* 以下に加水分解されたものに作用する。故に正確には、

Polypeptidase と称せらるべきである。

3. *Invertase*. *Invertase* は小腸液の中には存在せず、小腸壁に存在する。しかして動物体内に於て *Invertase* の発見されるのは此の部分のみである。故に *Invertase* の加水分解は *Cane Sugar* が吸収されて小腸壁を通過する中に加水分解されると思はれる。
4. *Maltase*. *Saft* 及 *Darmwarm* 両方に存在する。
5. *Lactase*. *Saft* 中に存在する。
その他 *Lipase*, *Arginase* 等が存在する。*Lipase* は脂油に作用し、*Arginase* は *Arginine* に作用し *Harnstoff* と *Ornithin* に分解する。

§ 6. 大腸に於ける変化

大腸の粘膜からは殆んど分泌がなく、唯極く上部の粘膜中に少量の *Erepsin* の分泌を見るといふ報告があるのみである。小腸に於ける消化に附随した現象は *Gärung* で *Cellulose*.

醋酸、酪酸、乳酸等となり吸収され、一方 CO_2 、 H_2 、 CH_4 等が生ずる。Eiweiß は decarboxylation の結果 Proteinogene Amine or Biogenamine と称する。deamination をうけると Phenol, Paracresol, Indol, Scatol, 種々の fatty acids, H_2S , CO_2 等が出る。

第三編 Fats, Oils, Waxes & Lipoids

"The Fats" by Leath & Raper
(Monograph)

"The chemical Technology & Analysis
of Oils, Fats & Waxes." by
Lewkowitsch

"Analyse der Fette u. Wachse"
von Grün

"Chemie und Technologie der Fette
und Fettprodukte" von Schönfeld

第一章 Fats & Oils 脂肪及び脂油 (油脂)

Fats, Oils が区分されてはゐるが、化学的
には判然たる区別なく、單に便宜上の区別であ
る。唯、常温で固形物のもの (牛、豚等の油)
を脂肪と云ひ液状をなすものを脂油と云ふ。

(魚油、ゴマ油等)、然し共に脂肪酸の *glycerin ester* を実体とするもので、唯區別を云へば、脂肪は飽和脂肪酸の分量多く脂油は不飽和脂肪酸の分量が多い。かく *fat* 4 *Oil* は飽和及び不飽和脂肪酸のいろいろの *glycerin esters* の *mixture* が主体であり、*Sterol*, *Farbstoff* 若しくは時には *hydrocarbon* 等が混じてゐる。この外工業的には脂油の方を乾性油、不乾物油、半乾性油三つに區別する。前者は空中に放置すると酸化と共に *condensation* をおこし、固形化するもので代表者は桐油、亜麻尼油の如きものである。不乾性油とは全くその変化のないもので、代表者は *Olive oil*。半乾性油は中間に位するもので、大豆油はその代表的例である。脂肪脂油等の主成分は脂肪酸の *glycerin ester* なる故、如何なる脂肪酸が脂油の中にあるか、大なる問題となる。

§ 鹼化

脂油中の脂肪酸を分離する為、第一に行はぬ

ばならぬ操作は鹼化である。alkali 水溶液を加へ加熱すると鹼化が行はれるが、それよりも *alcohol* を用ゐる方が、完全且つ速やかなる故、研究の目的には之を用ゐるがよい。割合は大抵 100g 油脂に 100 c.c. *alcohol* を加へ 40g の *KOH* を加へ、30分間 *water bath* 上で加熱すると鹼化は完全である。その中から *alcohol* を逐ひ出し、又その *water* にとかし、石油エーテルで振盪すると *sterol* の如き若しくは *hydrocarbon* 等の所謂不鹼化物は石油エーテルの層に移る故之を区分することが出来る。

その水溶液を H_2SO_4 で酸性にし、*ether* 若しくは石油 *ether* で抽出し、*extraction* を集め無水の芒硝を加へ、後 *solvent* を逐ひ出すと、^{脂肪}酸の混合体が得られる。その混合体を先づ、*Volatile oil* と *Nonvolatile oil* に分ける。がそれは *Volatile* の酸が相当量含まれてゐる時に限る。この二大 *group* の区分は普通の *Steam distillation* に依る。さうすると、*Carbon* の 10 以下の酸は水蒸気と共に溜出するが、C 12, 14 位の酸も極く *trace*

には蒸溜して来ることがある。

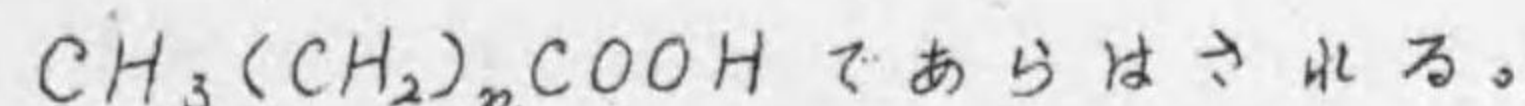
不揮発性酸中、次に不飽和脂肪酸と飽和脂肪酸の二大区分をする。それには脂肪酸の Pb-Salt をつくり、Pb-Salt を Bz or Ather or Alcohol 等の organic solvent で treat し、soluble のものは ansoluble のものに分ける。前者は大體不飽和脂肪酸、後者は大體飽和脂肪酸である。solvent には Bz, Ather とくら Ather が最もしばしば用ゐられる。Pb-salt をつくるには脂肪酸の Na-Salt をつくり、水溶液に $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ を加へると出来る。この内飽和脂肪酸は CH_3COOH 系列に属するものが主で、不飽和脂肪酸は不飽和の度により数種に小区分される。

§ Acetic acid series

此種の acid の Carbon chain の特徴は、

1. 低級の極く少数の例外を除き C は直鎖を為す。
2. 低級な極めて少数の場合を除き C の数は帯

に偶数である。故に飽和脂肪酸の場合は分子量がわかると構造上の問題は殆んどない。一般式は



3. solubility.

水に対する solubility は C 4個以下のものは freely にとける。しかし其内 C₄, C₃, 即ち butyric acid, propionic acid は水溶液に CaCl_2 を飽和すると塩析される。この性質を利用し、C₂ 以下のものと区別される。C₅ 以上になると急激に solubility を減じ C₁₀ 位になると全く水にとけなくなる。

4. b.p. & m.p.

b.p. は CH_2 の増加に伴ひ regularly に上昇する、そして約 20° である。m.p. も regularly に上昇するが、それは奇数の C をもつものと、偶数の C をもつもので異なる。奇数同志、若しくは偶数同志の間には規則正しい上昇があるが、偶数と奇数との間には規則正しさが無い。即ち二つの series に分かれる。

5. Odor

C₅以下の脂肪酸は Rancid の匂ひをもつ C₆ ~ C₁₀ までの偶数の酸は山羊を联想する匂ひをもつ、C₁₂以上になると無臭、各酸についてのべると次の如し。

α. Formic acid HCOOH

脂油の成分はなすぬ、汗、尿、肉のソボリ汁、蟻とくれば赤蟻中にあり、又人間の血液中にも少量存在すると云ふ。他の酸と区別するには Zn-Salt が最もよい、そのわけは Zn-formate は alcohol に insoluble であるが、Acetate, butylate etc. は soluble である。

β. Acetic acid C₂

脂肪の成分はなすぬ、汗、筋肉、肝臓、糞尿、特に胃の中に存在する。この酸の特徴は conc. alcohol にとかし、conc. H₂SO₄ を加へると特有の香気を発す。この酸は特別の特徴のある Salt をつくらぬ、然し最も結晶せしめやすく比較的水にとけなぬのは Ag salt である。之は () acetate の相当濃い液に AgNO₃ を加へると出来る。

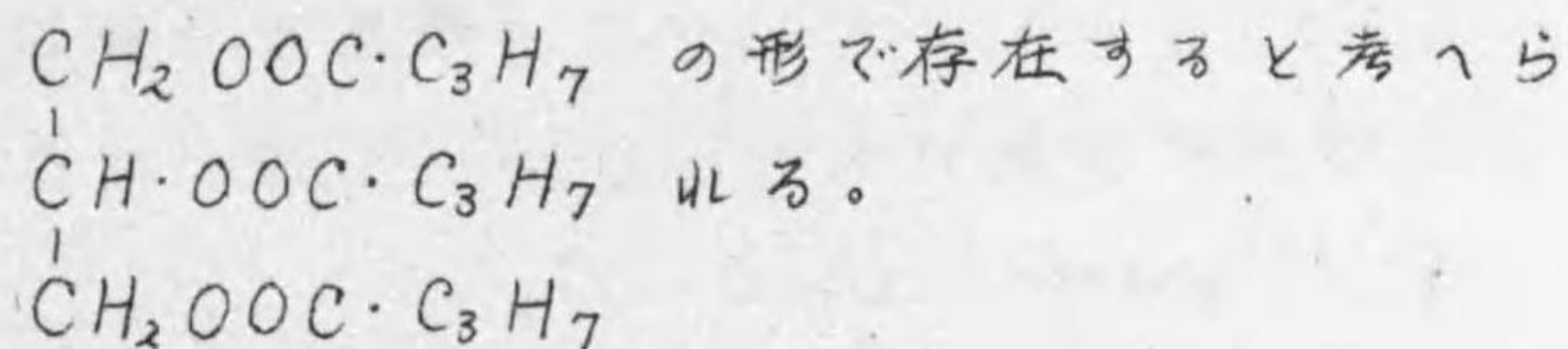
γ. propionic acid C₃

之も脂油中にはなく、汗、糞等に発見される。最も特徴のある塩は塩基性 Pb salt で冷水によくとけ、hot water にとけにくい。故にその性質を利用して butyric acid と分けうる。結晶せしむるには Ag-Salt が最も便利である。

δ. butyric acid C₄

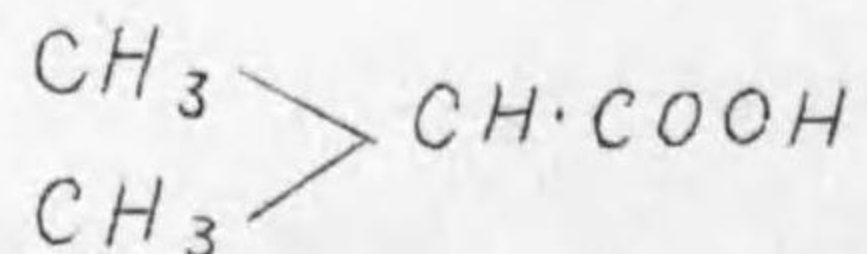
a) Normal butyric acid

之は汗、糞、尿等にも発見されるが、butter 中に約 6% 含有される。之は tributyrin



butter の他の油と異なる性質を興へる一つの成分である。この Äthyl ester は banana の匂ひを出す。Zn-Salt は生成するにもつとも都合がよいが、又 Ca-salt, Ba-salt 等の特徴をもつ。

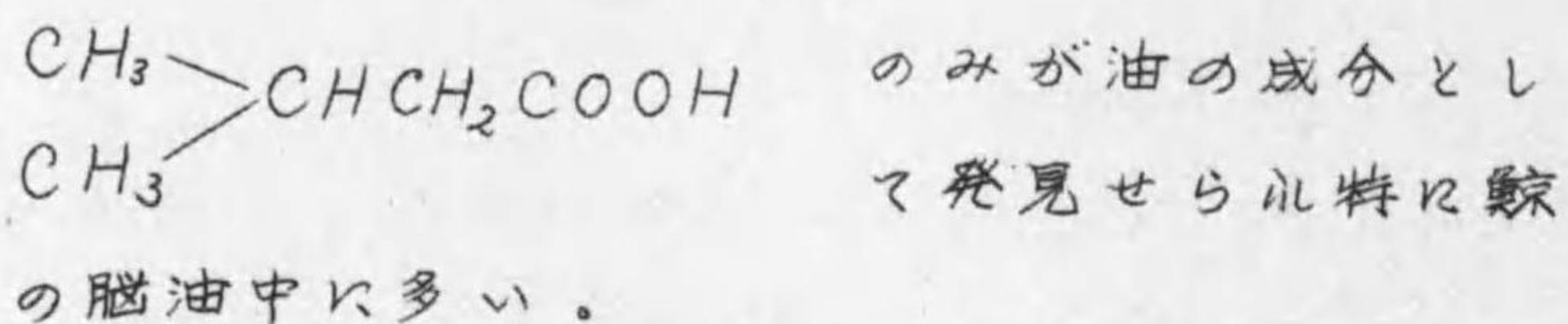
b). Isobutyric acid



之も脂油中には存在せず、糞、protein
 の bacteria の作用した時生ずる。ゴマの
 油中に極く少量存在すると、云はれるが確定
 されておない。normal butyric acid
 と區別するに Ca-salt がよい。normal
 butyric acid は比較的冷水にとけやすく
 熱水にとけにくい。之はその反対である。

8. Valerianic acid C₅

Isovalerianic acid



9. Caproic acid C₆

糞中にも存在するが、butter, Cocoa-
 nut oil, Palm nut oil 中の gly-
 ceride として存在する。Ca, Ba, Zn
 等といろいろ Salt をつくるが便利である。
 Caproic acid 以下には G. B. Isova-
 lerian Säure みたいな枝をなすものがある
 が、之以上のものは直鎖のもののみである。

7. Caprylic acid C₈

之も汗中に発見されるが、牛乳、山羊乳の
 butter, cocoa nut oil, palm nut
 oil の glycerin ester として存在する。
 Ca-, Ba-, Zn-salt は結晶しや
 ない。

8. Capric acid C₁₀

牛乳、山羊の乳、Cocoa nut oil,
 palm nut oil の glycerin ester
 として存在する。又羊毛の洗汁に Sodium
 salt として存在する。Caproic acid
 から Capric acid までは微の生成を防ぐ
 性質があり、とくに之はその性質がよい。
 醤油の微止、水虫の治療に適するといふこと
 である。

9. Lauric acid C₁₂

glycerin ester として牛乳中に 2-
 3% あるが、その他、鯨、蠟、Cocoa nut
 oil, palm kernel oil 等に多い。
 石鹼の材料として貴重な成分をなす。一体に
 低級な脂肪酸の Na-salt は NaCl で
 塩析されにくい。が Capric acid 以下

のものは、いろいろの性質上 soap の原料にするに適しない。Lauric acid を完全に salting out させるには NaCl の concentration 17% にならねばならぬ。しかし Na-stearate は 5% 位で完全に塩析される。故に Na-laurate を多量に含む石鹸はカソ水の時も使用しうる。いはゆる marine soap は之を比較的少量に含む。

K. Myristic acid C₁₄

乳の中、ラード、羊毛、肝油中にあるが、最も多くは palm kernel oil 中である。石鹸の材料として貴重な成分である。

入. Palmitic acid C₁₆

Palmitic acid は次に述べる stearic acid と共に大多数の動植物の油及び植物油の固形脂肪の主成分をなし、分布が最も広く最も普通に発見される。butter の如き貴重な油にも多い。その脂肪酸の約 40% が之である。

ハ. Stearic acid C₁₈

palmitic acid と同じく、天然に最も

広く且つ多量に存在するが、特に牛脂中に多い。牛脂が石鹸の原料として多量に用ゐられる理由は之が多いからである。

V. Arachidic acid C₂₀

落花生油中に 5% 位ある。Cold alcohol には非常にとけにくい。故にそれを利用して Stearin säure 以下の飽和酸と容易に区別出来る。

(附) Margaric acid C₁₇

C₁₇ の飽和脂肪酸の存在するといふことは屡々報ぜられるが、大多数の時は stearic acid と Palmitic acid の mixture に過ぎなかつたが、今でも C₁₇ の飽和酸が発見されると云ふことが報告されるが、そんな存在は疑はしい。

Palmitic acid と Stearic acid ^{mist する故} は化学的に二つを分ける必要が屡々おこる。その方法にはいろいろあるが、

1. Stearic acid を pure にする場合
は 0°C で Stearin säure の saturate した alcohol solution をつくり、それの mixture をとかし再

び 0° に冷却すると *Stearic acid* が析出する。

2. *Stearic acid*, *Palmitic acid* の mixture の ester をつくり、*high vacuum* で destilate する。

3. *Mg-Salt* をつくり fractionally に沈澱さす。即ち mixture 全部が *Mg* と化合する量を豫め定め、その量の $\frac{1}{5}$ or $\frac{1}{10}$ づつ加へて 5 or 10 の fraction をつくる方法である。脂肪酸の pure なものをつくるのは非常に困難である。

§ *Behenic acid* C_{22}

Behenic acid はそうしばしば出来ないけれども、海産動物の油中には *H* 添加に依り *Behenic acid* を生ずる不飽和脂肪酸が可成り含まれる。

①. *Lignoceric acid* C_{24}

は落花生油中に *glyceride* として存在する外、ブナの樹の *tar* 中にも存し又動物の脳質物中には *Sphingomeyelin* と云ふ *Lipoid* があるが、*Lignoceric acid* は

その一成分をなすとも云はれる。但し、*sphingomeyelin* の成分をなす所謂 *Lignoceric acid* は *side chain* をもつと云ふ人もある。そうすると本当の *Lignoceric acid* とはちがふわけであるが、その実はまだはっきりわかつておない。

②. *Cerotic acid* C_{26}

Cerotic acid 以上になると、所謂脂油の成分としては発見されず、主として所謂蠟 *Wax* の成分として発見される。例へば、*Cerotic* は漆の蠟、阿片の蠟等々高級 *alcohol* と結合して *Ester* の形となつてゐる。それらの *Wax* は特に *bee wax* 中に多い。

§ *Melissic acid* C_{28}

之も *bee wax* 中に存在する。之には *m. p.* がことなるが、二つあつてその理由はまだわからぬ。

§ *Unsaturated acid*

(1). 不飽和脂肪酸は *Pb-Salt* を有機溶剤

で処理すると、飽和脂肪酸と分ちうることは前述した。然し不飽和脂肪酸中には不飽和度がいろいろちがふ、大体非常に不飽和度の高いのと低いのを分けるには、辻本氏の方法がある。即ち *Unsaturated fatty acids* の *mixture* の *Li-salt* をつくり、*Aceton* で処理すると飽和程度の高いのが *Aceton* にとけやすく、ひくいのはとけがたい。之を利用して大体わけろ。

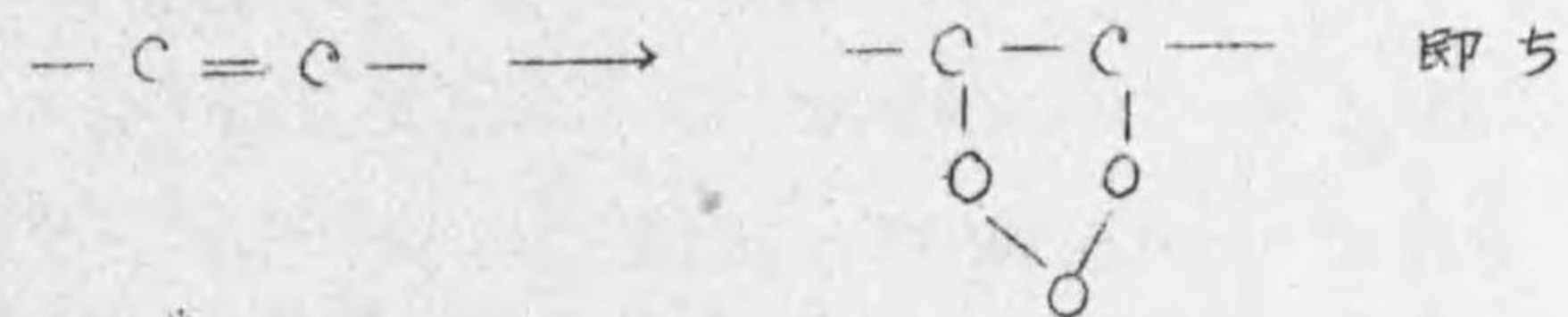
1. 飽和脂肪酸の主なるものは *straight chain* であったが、此の場合もさうである。即ち極く低級の少数の例外を除いては直鎖である。
2. 低級の少数の例外を除いて C の数は偶数であるが、不飽和酸の時はその不飽和度を持つ故、構造がやや複雑となる。即ち同数の不飽和度を持つ場合でもその *position* によりことなつた酸が出来る。
3. 同級の不飽和度、同じ度にあつても立体構造の差により異性体を生ず。
4. 二重結合二個の時と、三重結合一個の時不飽和度は等しい。故にその差によつて

も異性体を生じうる。然し *triple bond* (*acetylenic linkage*) を持つ場合ははなはだしく且つまだ不確かで、大部分の *Unsaturation* は *double bond* (*ethylenic linkage*) or *ethanoid linkage* である。

(2) 二重結合の数及位置の決定法。

脂肪酸の二重結合の数は通常 *Br* を加へて *Bromoderivative* とし、その *Br* を定量することによつてきめられる。又は *H* を添加して、その *H* の量からも決定し得る。その位置を定めるには、通常酸化法に依る。二重結合は酸化剤に対して弱く、その度で *Chain* が切れる。故に切れて出来た一塩基性酸及び二塩基性酸の如何なるものなるかを見ることに依り、その位置がわかる。或は不飽和脂肪酸を *Chloroform* にとかし、

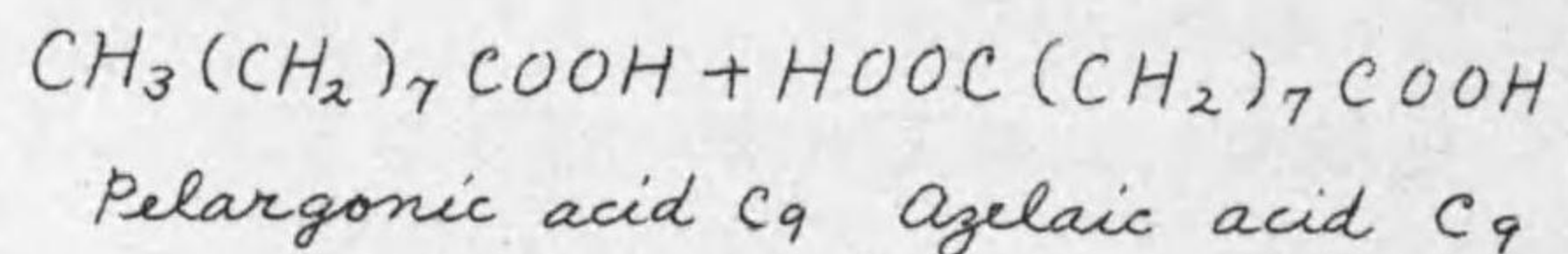
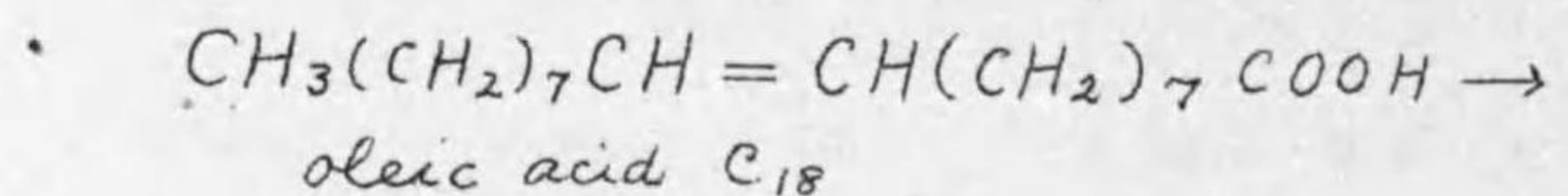
Ozonized air を通ずると



Ozonide を生ずる。この *Ozonide* を水

で処理すると *Ozone* の結合した点で切れ、
 そのが $-CHO$ 或は $-COOH$ となる。その
 分解生成物をしらべることによって、位置が
 定まるのである。今実例として *Olein* 酸の
 構造を決めてみると、次の如くして決定せら
 れる。

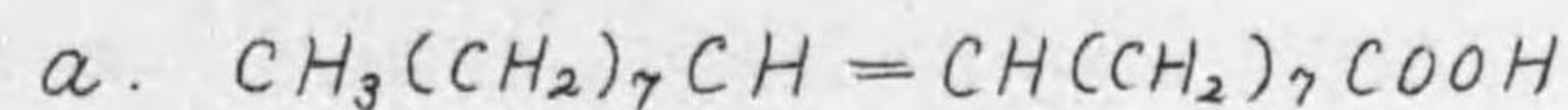
Ozone method でもよいが、普通 *Per-*
manganat で酸化する方法が用いられる。
 即ち脂肪酸を *Aceton* にとかし、よく冷却
 しておいて、その細粉とした $KMnO_4$ の
 一定量を加へて行く。



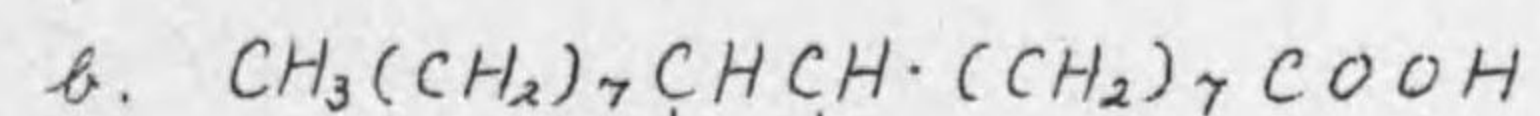
即ち C の loss なしに *chain* が真中から切
 れる故に *olein* 酸の *double bond* が
 丁度まんなかに存在することがわかる。

しかしその証明の正確なる為には、操作中
 に *double bond* が移動しないと云ふ保証
 がなければならぬ。それは他のいろいろの例

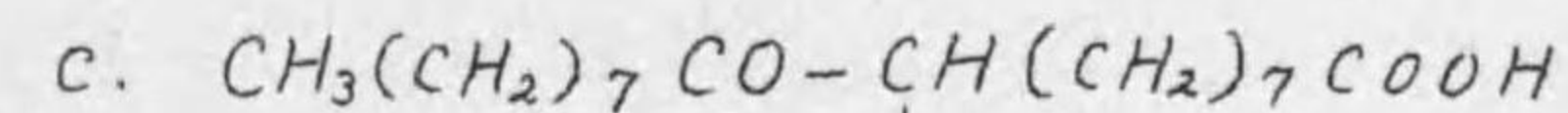
により、移動されぬことが証明されてゐる。
 この反応は結果の結果は前の通りであつたが、
 かく一歩の進行はせず、次の *process* を通
 る。



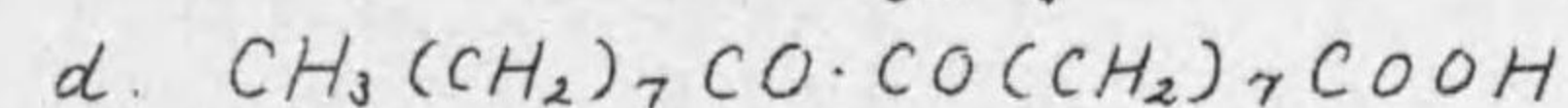
↓ oleic acid



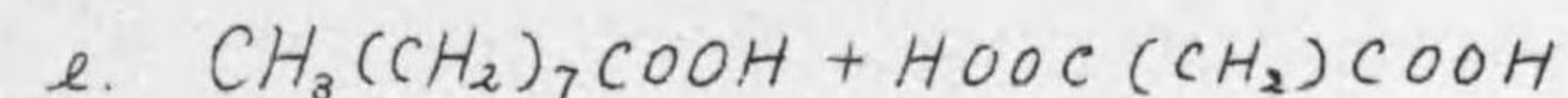
↓ Dihydroxy-stearic acid



↓



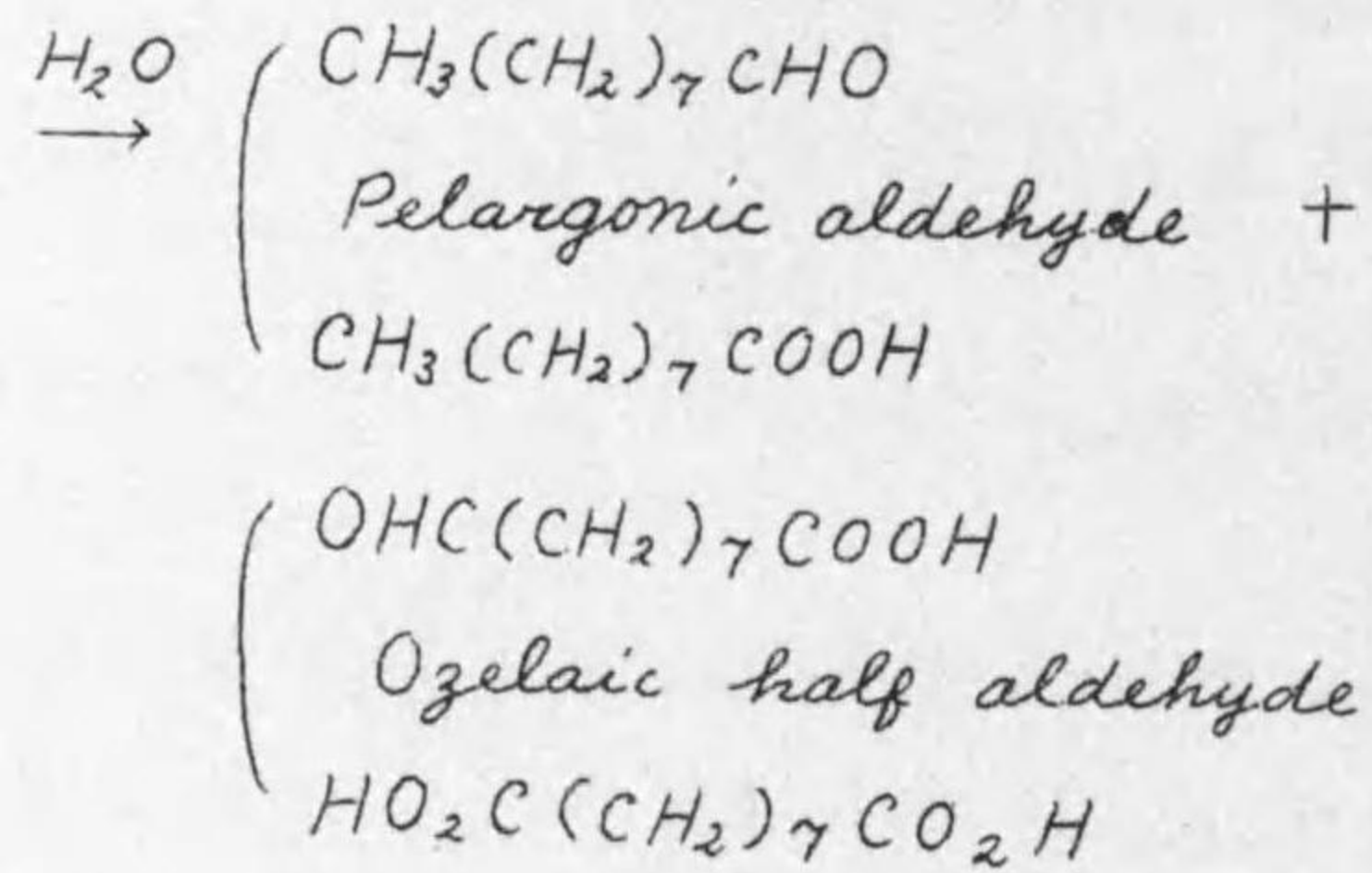
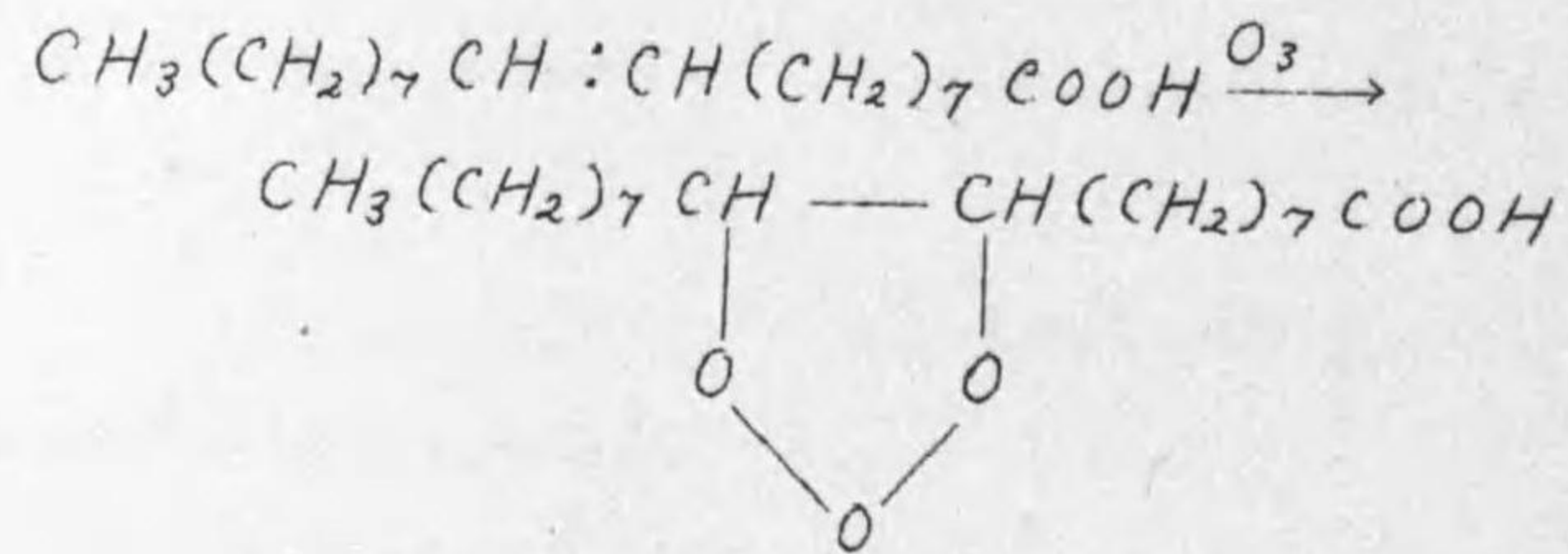
↓



a → b の変化は $KMnO_4$ を用ゐて実行しよう。
 即ち $KMnO_4$ の液を非常にうすくして且つ計
 算量を用ゐて低温でよく攪拌しながら酸化す
 ると b が得られる。C の如き化合物は b を
 クローム酸で注意して酸化すると得られる故
 $KMnO_4$ に依る酸化の場合もかくるものが得
 られるであらうといふことは略確定的である。
 d は實際化学的にはつくられておないが C を
 生ずることによつてあきらかなる如く、一旦

secondary alcohol はすべて -CO になると思はれ、そこで Chain が切れ、 α が生ずると思はれる。

Ozone で酸化するには次の如く進行する。



§ Hydrogenation

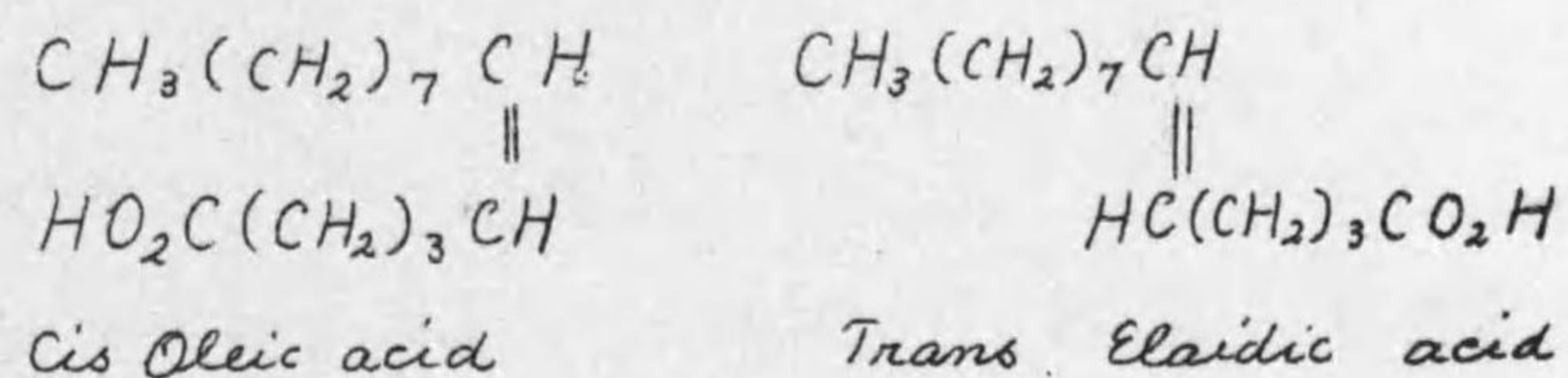
不飽和脂肪酸及それを含む脂油はその不飽和炭に H を添加せしめることが出来る。之を Hydrogenation と云ふ。之は Red-P と

JH を以ても実行出来るが、それより実験室では Pd or Pt を Catalyser として、工業的には Reduced Ni を Catalyser として gas 態 H を以て hydrogenation を行ふのが普通である。その Catalyser のつくりかたは、
B. Pt は 5g 塩化白金を 5 c.c. の水にとかし、40% HCHO 7cc を加へ、然る後 5g NaOH を 10 c.c. にとかしたものを静かに加へる。その間全体はよくひやしてゐる。30 分間放置しておいて、Pt が全部還元された後 55° の water bath 中に 15 分間つけて置く。次に 500 c.c. のフラスコに水を半ばみたしておいたものに、今の反応液をそ、ぎこみ、数分間はげしく、振盪する。そうすると Pt が下に沈む故上のすんだ液をそ、ぎ出す。そして acetic acid で強く酸性にした水で Pt がだんだん沈まなくなる様になるまで洗ふ。最後に、Cl' の反応のなくなった時、吸引濾過装置で濾過し、硫酸デシケーター中で真空で乾かす。之に空気を入れる時は、余程注意を要する。Pt が光るくらゐに熱せられるからである。そうすると力がなくなる。

Ni-Catalyst をつかふにはいろいろの方法があるが、軽石のよくあらったもの 100g 程をよく粉にし、250g の *Ni-sulfat* と混ぜる。400 c.c. の水を加へよくかはかしながら、計算量の *NaOH* を加へると *Ni* は *Ni-hydroxyd* として沈殿する。2—3l の水を加へ、全体を *boil* し、多量の冷水中に注ぎ込む。放置後、上澄液を *decant* し、*Centrifugal* か *suction* にかける。さらに *boiling* 4 *washing* を繰返し、アルカリ性をなくさせる。140° にかはかし、それを *moter* できよくする。Ni は *Ni-oxide* となる。それから *tube* につめ *H* を送りながら 370—380° に加熱して還元する。これをたたくはへるには *CO₂* を用おると、*CO₂* 気中では数ヶ月能力を維持出来る。Hydrogenation を脂油に行ふ時は硬化と云ふ。それは *hydrogenate* することになり、液状の油が固形化するからである。之は一大工業となり各国に実施されてゐる。

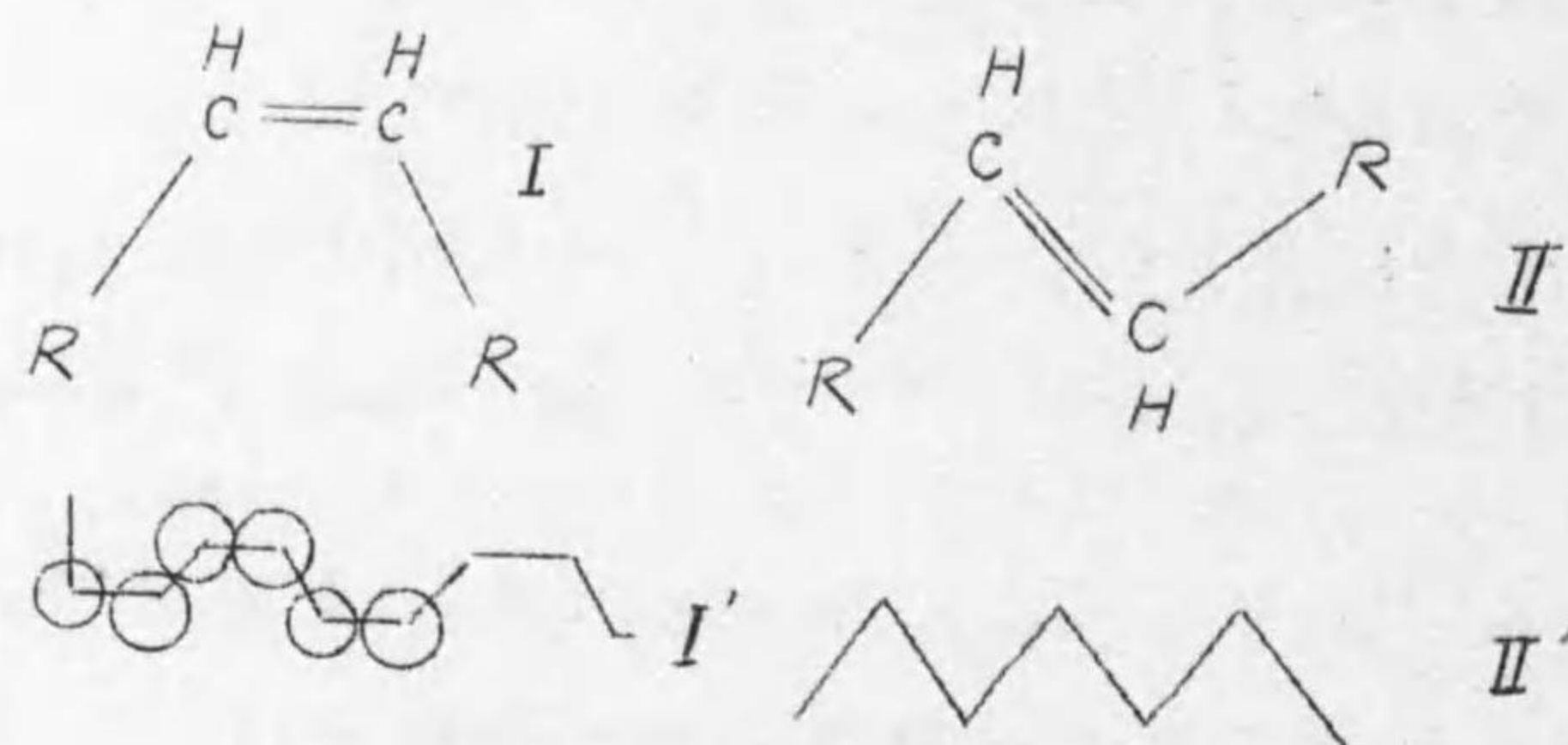
§. *Cis-4 Transform*

二重結合一個あると二個の主体異性体がある。即ち *Cis-4 Transform* である。Olein-säure は *Cis form* で Elaidic acid はその *Transform* なりとされるが、その構造式は次の如くである。



然し *Cis-*, *Trans* を決めるよい方法は殆んどない。唯、従来の有機化学の例として、二型中安定なもの (*m. p.*, *b. p.* の高いもの) の方に *Transform* を興へ、不安定なものに *Cis-form* を興へてゐる。故に *transform. Cisform* の区別は暫定的なものであつて、本により *trans*, *Cis* が逆になつてゐることもめづらしくない。この *Cis, transform* は上記の構造式が興へられてゐる。之が本当なら、*Oleic acid* の鎖の長さは *Elaidic acid* の半分でなければならぬ。然し実測の結果はそんな値は得られぬ。之は両方の *Carbon chain* の形状の差に依ると考へられる。今 *Cisform*

を I の如く書き、Transform を II の如く書き、この形が外の carbon の間にまで拡張されると Cis は I' の如くなり、Trans は II' の如くちぐさくとなる。



そして X ray で C-chain の長さをはかった結果を見ると、Cisform の I の型、Transform が II の型をとるとすると、よく一致する。おそらくはそんな形をとるものと考へられる。

§ Oleic acid $C_n H_{2n-2} O_2$

1) Tiglic acid $CH_3CH: \underset{\text{CH}_3}{C}COOH$

構造式の如く、C が奇数で side chain をもつ妙珍な成分の一つである。巴豆油

(Croton oil) 中の glycerin ester となつて存在する。

2) Hypogaic acid $C_{16} H_{30} O_2$

落花生油、鷹蜀黍油等中の glyceride となつて存在する。蒸溜すると Sebacic acid が得られる。それは $C_8 H_{16} (COOH)_2$ なる式を拵つ、もし double bond のところで切れたいものとするとき Methyl group から考へて、C の 6 番目と 7 番目に二重結合があるわけになるが、蒸溜の如く高温を用ゐると、double bond の移動が可能なる故それだけでは、構造がはつきりしない。之に HNO_2 を働かせると、gaidic acid に変化する。之は丁度 oleic acid と Elaidic acid の関係に相似するもので、一方が Cisform を他が Transform をなす。一般には Gaidic acid の方を Transform としてゐる。

3) Palmitoleic acid (Zoomaric acid)

$C_{16} H_{30} O_2$

いろいろの魚油、例へば鱈の肝油中に glyceride として存在する。此の構造は、

まんなかの C が *double bond* を持つ、即ち $CH_3(CH_2)_6CH:CH(CH_2)_6COOH$ なる構造を持つてゐる。

4) *Oleic acid* $C_{18}H_{34}O_2$

構造は前述の如し。脂油の主成分をなすもので、脂肪酸としては、*Palmitic acid*、*Stearic acid* と共に最も分布がひろく、且つ多量に含有される。常温で無色無臭の液体で、 $11^{\circ}C \sim 12^{\circ}C$ に冷却すると、氷の如き結晶の固形体となる。 $13.5^{\circ} \sim 14^{\circ}$ で *melt* する。*Oleic acid* は *Olive oil* に最も多い。故に之をつくるには *Olive oil* を原料とするのが最もよい。常圧蒸溜で分解が起るが、*Steam* を通ずると、 280° で蒸溜する。然しそれより *Ester* としてそれを蒸溜する方が之をとる為最もよい。

Oleic acid に HNO_2 を働かせるか、亜硫酸(ソーダ)を働かせると、*m.p.* 44.5° の固形物に変化する。之を *Elaidic acid* と称する。その構造並びに *Oleic acid* との関係は前述の如し。

5) *Iso-oleic acid*

油を *hydrogenate* する時出来る酸と云はれる。然しその際出来る所謂 *Iso-oleic acid* は決して単一のものにあらず、数種の *mixture* である様である。その中には *double bond* は C の 8~9 間、or 10~11 間にあるものが含まれてゐる。*oleic acid* の *double bond* は C の 9~10 間にある故、之は一つずつてゐるわけである。

6) *Gadoleic acid* $C_{20}H_{38}O_2$

之をいろいろの海産動物の油、即ち *Cod* の肝油、イワシ、ニシンの油、鯨油等にあり、*m.p.* は $127.5^{\circ} \sim 128^{\circ}$

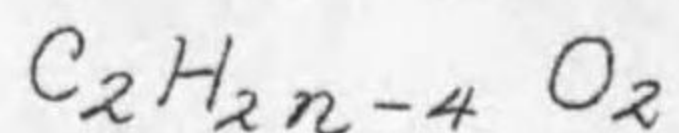
7) *Erucic acid*

$C_{22}H_{42}O_2$ 構造は $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}COOH$

芥子菜、菜種等の種子の油中の *glyceride* として存在する。之を純粋にとり出すには、之の *acidic* の *K-soap* が非常に結晶しやすく、且つ *Solubility* の小さい矣を利用するのが最もよい。*Erucic acid* の *Nitrous acid gas* を働かせると、

Brassicidic acid となる。Erucic acid は Cis form をとり Brassidic acid は Transform をとる。

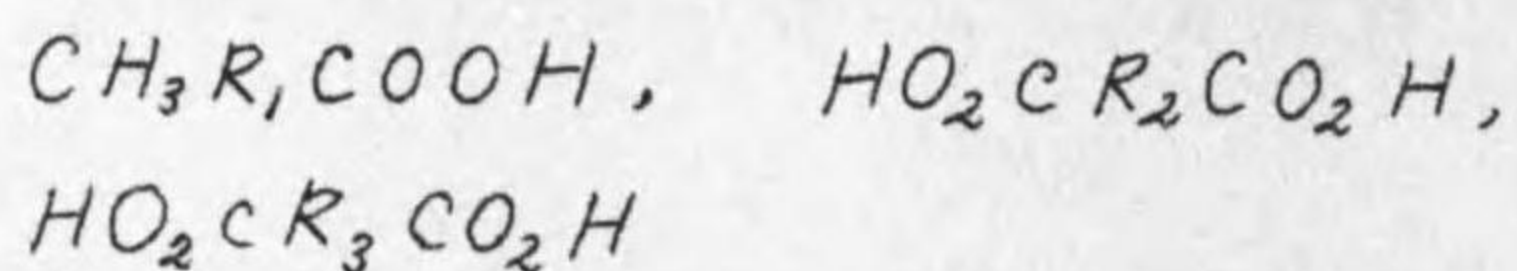
S. Linoleic acid Series



1). Constitution

double bond の数及其の位置をきめる方法は前号に準ずることが出来る。然し、此の時多少困難な条件がある。

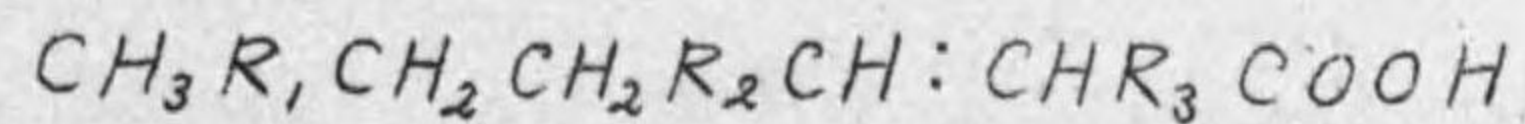
Z.B. $CH_3R_1CH:CHR_2CH:CHR_3CO_2H$ なる酸があると仮定する。之を permanganat で酸化すると次の三つの酸化物が得られる。



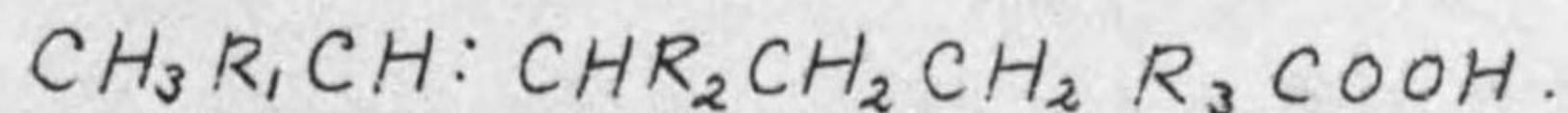
この生産物から構造式を帰納すると。

$CH_3R_1CH:CHR_2CH:CHR_3COOH$ 及同時に $CH_3R_1CH:CHR_3CH:CHR_2COOH$ なる構造式も考へられる。即ち酸化生成物のみからでは、この二つの構造式のいづれが正当なるかを正確に決定出来ない。そこでもし partial

hydrogenation が出来れば、この困難を突破できる。即ちいづれが早く hydrogenate されるかによって次のいづれか出来る。



若しくは



前者からは $CH_3R_1CH_2CH_2R_2COOH + HO_2CR_3CO_2H$ が出来る。この構造式を決める時、 R_1 と R_2 間に存する double bond の決定には困難はない。 CH_3- をもつものが端に来るからである。 R_2, R_3 間の double bond が問題となる。が partial hydrogenation に依り、 R_1, R_2 の結び付いた group、or R_2, R_3 の結び付いた group のどちらか得られると結局 $-COOH$ に一番遠い double bond から順に H を添加して工風があれば、此の構造式の決定が完全に行はれるわけである。

Partial Hydrogenation にはいろいろ方法がある。Z.B. Ni を catalyser としても H の用量を加減すると partial

hydrogenationが行はれるが、その際ど
 のHがはいるかは規則的に行はれるとは限ら
 ない。然し、Pdを catalyser とし、
 Tetralin or decalin を solvent とし、
 且つ H-Source として用ゐると、partial
 hydrogenation が略目的通り行はれる。即
 ち構造を定めんとする fatty acid の
 ester をつくり、精製した Tetralin or
 Decalin にかき catalyser を加へ 170°C
 に加熱し時々脂肪酸エステルを取り出すと、
 その iodine number を測定して恰度理論
 的に行はれた價を示す時反応の進行を止めて、
 それから脂肪酸エステルを精製すると略々目
 的が達せられる。Tetralin, decalin は

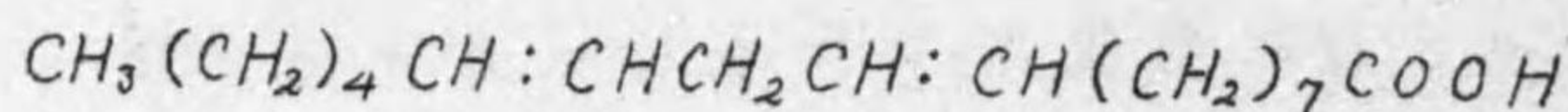


(naphthalene) に H を加へたもので
 液体である。170°~190°C になると

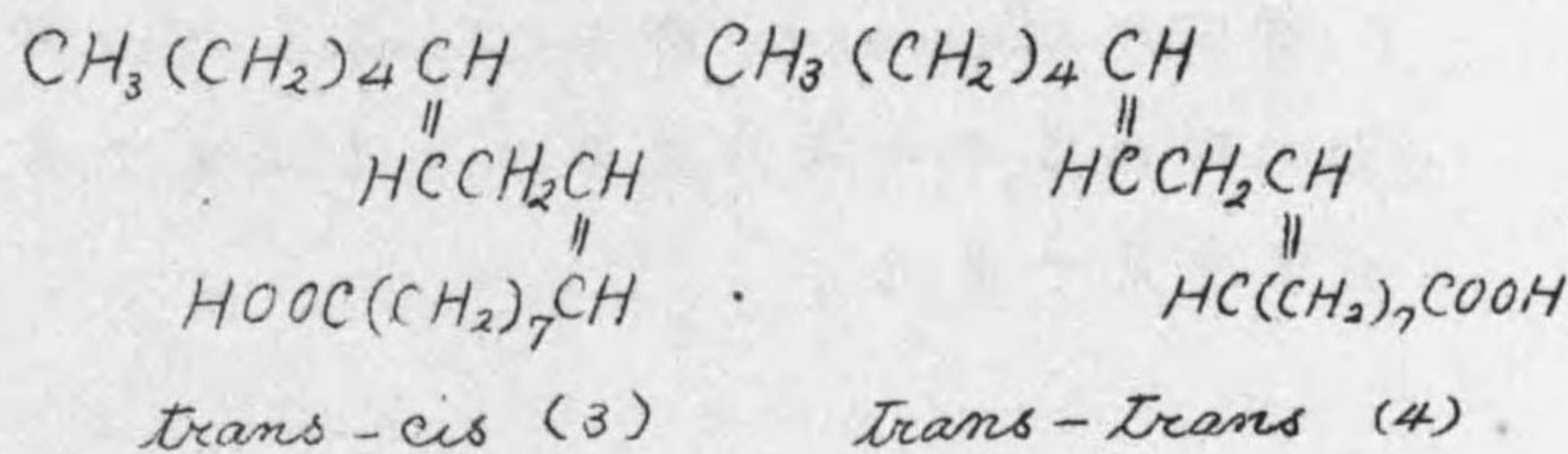
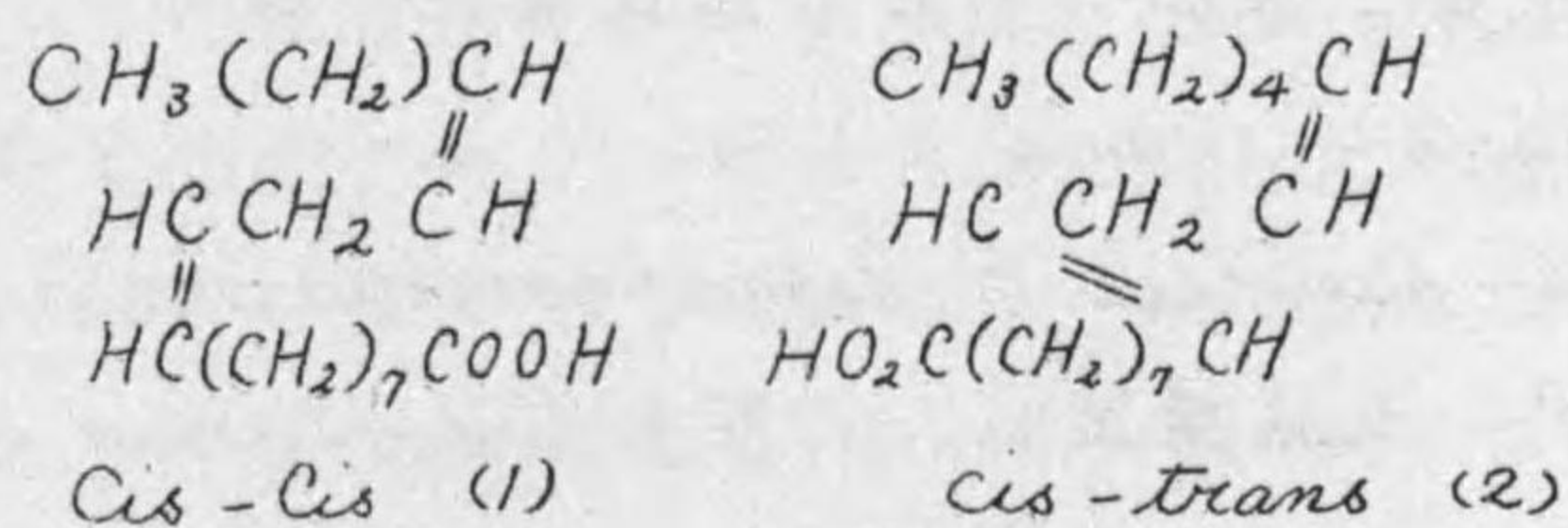
H が出入する故 solvent 兼 H-source と
 して用ゐられる。

2). Linoleic acid

此の平面構造は酸化法によりつぎの如く決
 められる。



即ち double bond が二個存在する。故に
 此の酸には四個の立体異性体が理論的には存
 在するはずである。即ち



そして天然に見られるものを見るに、
 最も分布広く且つ多量に存在するものは
 ①(1)であつて、單に Linoleic acid と云ふ。
 之は特に Linseed oil (豆麻油) 中に
 あり、Tetrabromide の m.p. は
 114°C. tetrahydroxy acid は m.p.
 173°C である。その構造は(1)に相当する。
 決定法は Oleic acid と Elaidic
 acid の立体構造を決定したのと同じ方法

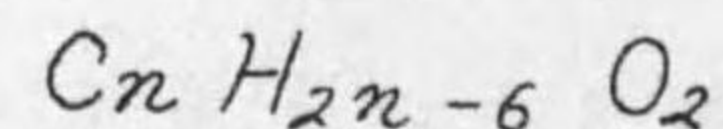
を用ゐる。

②は、*Isolinoleic acid* で蚕の蛹油の中に最初に発見されたもので、*Tetrabromide* は常温で液体である。構造は(4)、即ち *trans-trans* をとる。

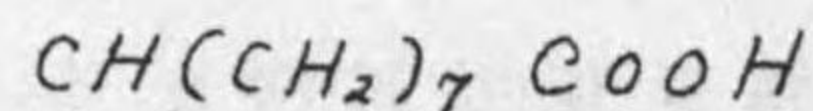
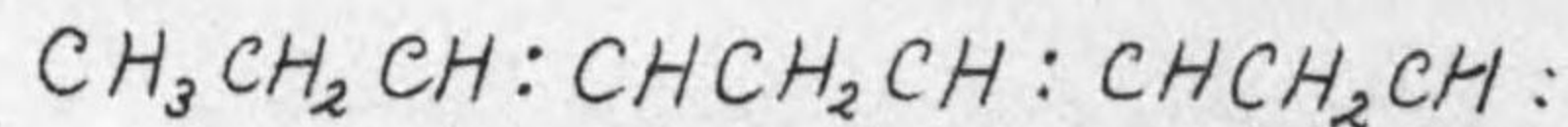
③ γ -*Linoleic* は *tetrabromide* の *m.p.* 78° 立体構造は (2) 即ち *Cis-trans* の形をとる。

第四の *Isomer* 即ち *trans-Cis* 即ち (3) の形のものがあつてありうるはずであるが未発見である。

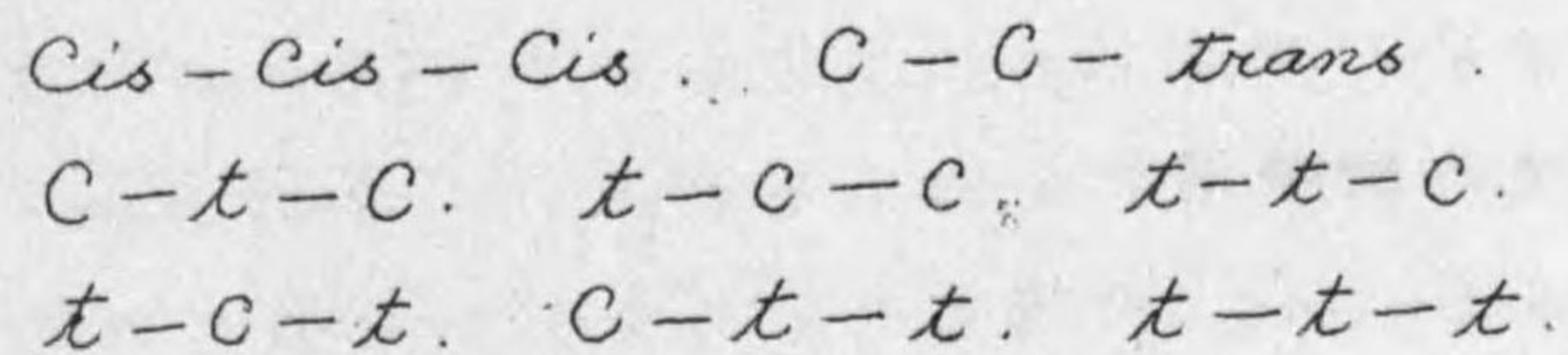
§ *Linoleic acid Series*



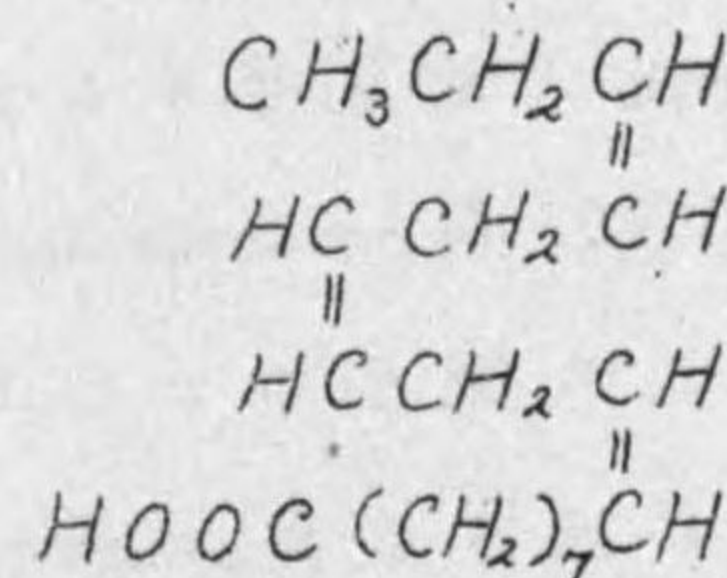
この *linoleic acid* の *olein säure* は *Linoleic acid* について分布の広い脂肪酸で構造は酸化法で、次の如く決定される。



この *series* は *Cis-trans* の関係で8個の立体異性体が理論上考へられる。即ち



所が現在はまた一つの *Linoleic acid* しか発見されておない。それは *hexabromoderivative* をつくるもので、*m.p.* 179° 。そしてその立体構造は C-C-C であつて下の如くである。以上の如く不飽和脂肪酸の中天然脂



油、特に植物性脂油中最も多く遭遇するのは *Oleic acid*, *Linoleic acid*, *Lino-lenic acid* である。然る此の三種のものが *mixt* してゐることが多い。故に三種の酸の存在及量を知る必要が屢々おこる。それには通常用ゐられるものゝ二種ある。

(1). *Bromination*

不飽和脂肪酸の *mixture* を氷醋酸若しくは氷醋酸を含む、石油エーテルにとかし、よく冷却しながら Br_2 を滴加し、その Br_2

生化学各論 二十四外

はじめは Br_2 そのものでもよいが、後には氷醋酸溶液を加へるがよい。液が *Permanent* に褐色をおびるにいたらしめ、一昼夜放置する。そうすると、いろいろの *Bromostearic acid* が得られる。その際 *Eosigsäure* は出来るだけ少量用ゐるのが便利である。何故醋酸を用ゐるかとはふと、之をつかふ方が Br_2 が *active* である。その石油エーテル *solution* を蒸溜すると、*Oleic acid* から来る *Di**bromostearic acid* が得られる。沈殿して来たものをエーテルで処理すると一部分とける。*Linoleic acid* から来る *Tetra**bromostearic acid* が得られ、最後に *Linolenic acid* から得られる。*Hexabromostearic acid* が得られる。之を *hot Br₂* から結晶するとよくとける。之の性質を表示すると、

| | <i>Pet ether</i> | <i>ether</i> | Br_2 |
|--------------|------------------|--------------|--------|
| <i>Di</i> | ⊕ (soluble) | + | + |
| <i>Tetra</i> | - | ⊕ | + |
| <i>Hexa</i> | - | - | ⊕ |

bromostearic acids mixture を *Pet ether* → *ether* → Br_2 の順に処理すると、第一に *Di* がとけ次に *Tetra*、最後に *hexa* がとれる。

(2) *Oxidation*

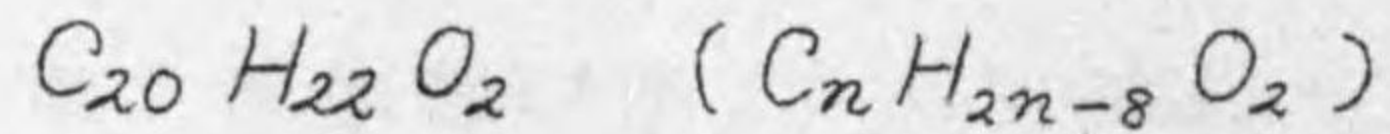
不飽和脂肪酸をうすくとかして置いて、極くうすいアルカリ性 *Permanganate solution* で酸化すると、不飽和炭一個に対し、 $-OH$ が二個はいる。*hydroxy acid* を生ずる。今 *Linolein säure* の場合についておのべると、不飽和脂肪酸のアルカリ溶液をつくり、氷で非常によく冷却して置く。一方計算量の $KMnO_4$ (*alkali* 性において $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$) をやはりアルカリ溶液として、よく氷でひやす。然る後よく攪拌し下ら、 $MnKO_4$ *solution* を脂肪酸溶液に滴加すると、*Mn-tetraoxide* の非常に *valuminous* な沈殿が出来る。之を濾して除き、濾液を酸性にすると、*hydroxy acid* が沈殿する。之を集め乾燥した後 *ether* で *treat* すると *Dihydroxy stearic acid* が溶け、次に *boiling water* で処

理し冷所に放置すると. *Tetrahydroxy acid* が出来. 最後の *Hexahydroxy-stearic acid* が溶液として残る. 此の *three solvents* に対する性質を表示すると

| | ether | hot water | cold water |
|-------------------------|-------|--------------|----------------|
| <i>Dihydroxy S.a</i> | + | | |
| <i>Tetrahydroxy S.a</i> | - | more soluble | (less soluble) |
| <i>Hexahydroxy S.a</i> | - | less soluble | (more soluble) |

§ Higher unsaturated acid

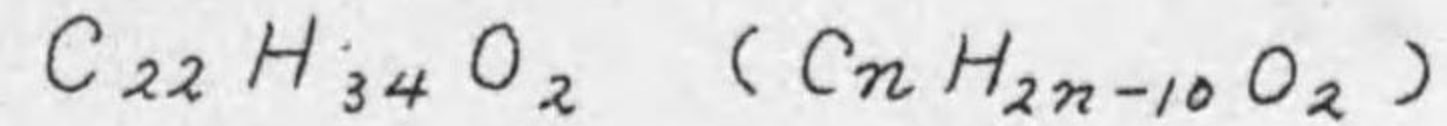
1) *Arachidonic acid*



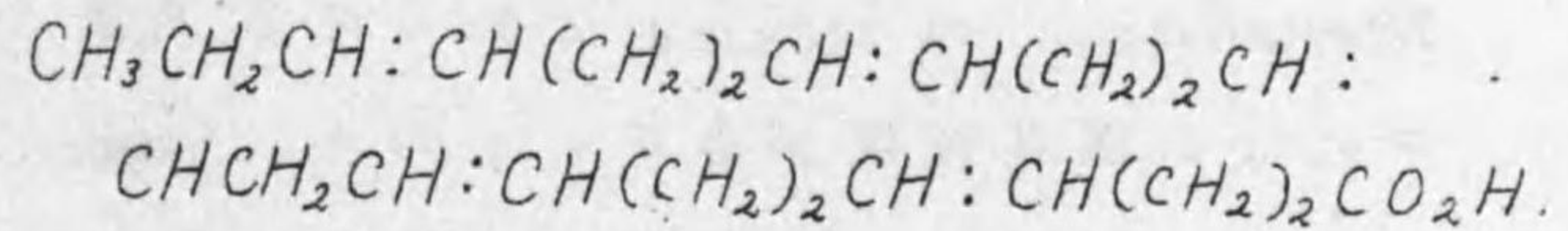
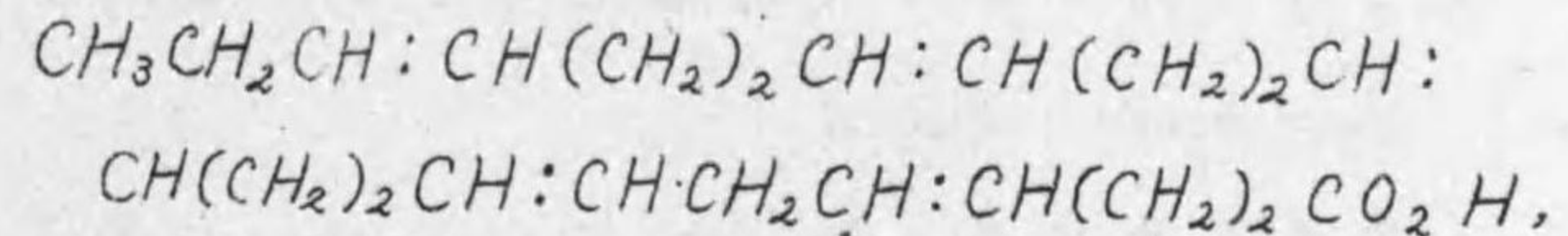
之は *Octabromide* として豚の肝臓にはじめて発見されたが. その他臭類の肝臓及び卵の *Lecithin* 中にも発見された. 構造はまだ確定されない. この *Series* で C_{18} の酸も臭油中に発見された. 之を *Stearidonic acid* $C_{18}H_{28}O_2$ と云ふ. 之の構造もまだ

わからない.

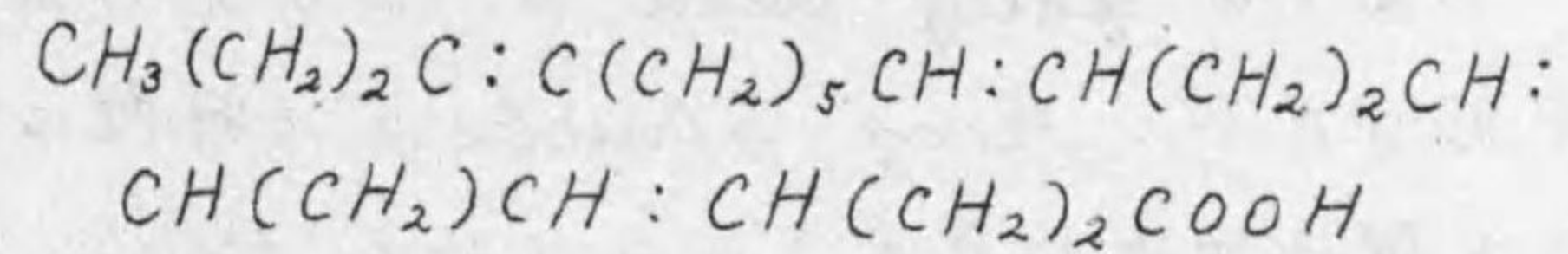
2) *Clupanodonic acid* 鯷酸



辻本氏により鯷の油中に発見され. その後いろいろの臭油中に発見された. 構造式は次の二つの内いづれかである.



井上氏は次の構造式をたてた.

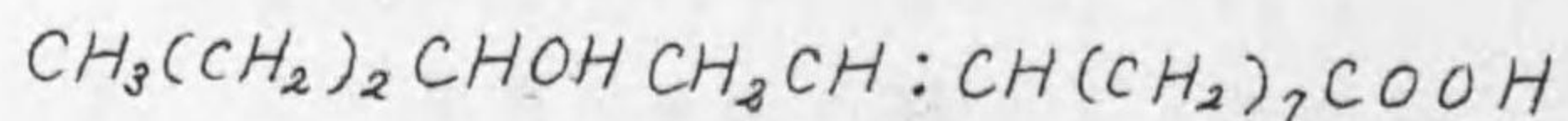


§ Other acids

1) *Ricinoleic acid*

天然界にはいろいろの飽和及不飽和の *hydroxy acids* が発見される. 内油の成

かとして重要なものの一つは、*Ricinoleic acid* で、蓖麻子油の中に存在する特有の酸で、構造は



と表へられてゐる。又蓖麻子油中には m. p.

141°~143°C の *Dihydroxy acid* も

含まれてゐるが、その構造は不明である。

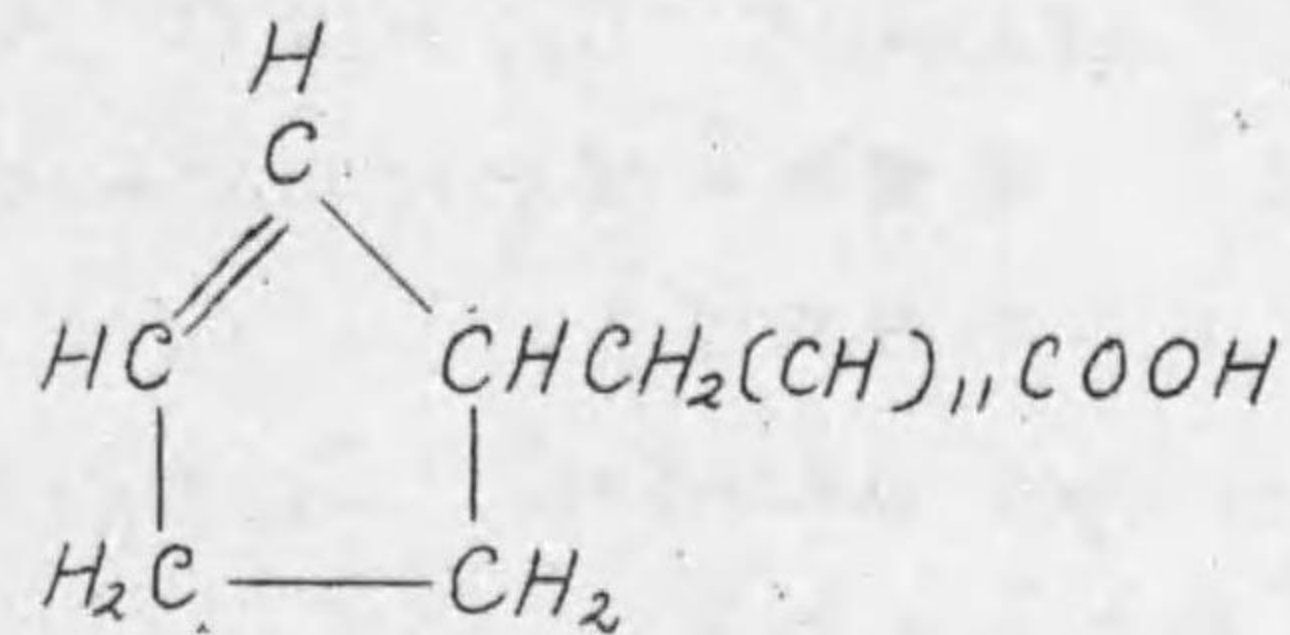
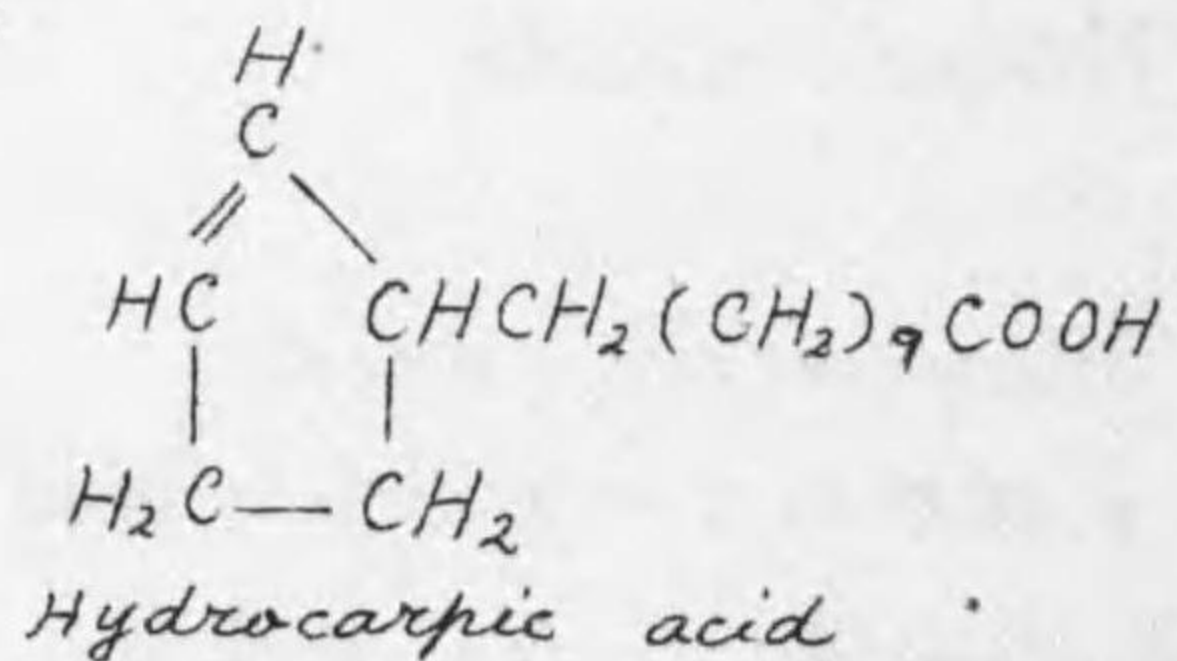
2) *Japanic acid*

今まであげた *fatty acid* はいづれも *monobasic* の *acids* であつたが、漆の蠟中には二塩基性酸が含まれてゐる。*Japanic acid* $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$ で構造は不明。

3) *Bchaulmoogric acid*

今までの *fatty acid* は、いづれも直鎖であつたが、*Ring Structure* の特種の酸が大楓子油中に発見された。その *Ring Structure* は二つあり。

その構造は



Chaul moogric acid

大楓子油 (*Chawy moogra oil*) は癩に特效があるといふのだが、それ以外の効のあるのは此の二つの *fatty acid* があるからである。

[附]

§ *Alcohols*

脂油の *alcohol* は *glycerin* のみであるが、*wax* の方にはいろいろの *higher alcohols* がある。

- 1) *Cetyl alcohol* $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ m. p. 50°
Palmitic acid との *ester* は鯨蠟の主成分をなす。
- 2) *Octadecyl alcohol* $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ m. p. 59°
鯨蠟中にある。

-184-

- 3). *Ceryl alcohol* $C_{26}H_{54}O$ ハゼロウ
中に存在し、又亜片の蠟中に *palmitic*
ester として存在する。
- 4). *Mellissyl alcohol* $C_{30}H_{62}O$
蜜蝋中に存在してゐる。

特206
248

終

昭和十三年一月卅一日印刷
昭和十三年二月六日發行

編輯人 中 川 澈
發行人 坂 井 十 二 郎
印刷所 帝大プリント聯盟印刷部
發行所 「帝大プリント聯盟」

東京市本郷區森川町七十四番地
電話 東京一三三五七番

【製複許不】