

(Peptidartig) ナラズシテ寧ロ環狀式 (System von Ringen) ナルベシト謂フ。

氏等ノ所說ハ成生セル多數ノ無水物ヲ證明スル點ニ於テ學術上ノ根據ヲ缺キタルヲ以テ Abderhalden 氏ノ冷評ヲ蒙リタレドモ從來知ラル、如ク無水物ハ蛋白質ノ一部の加水分解 (室溫ニ於テ強酸ニ作用セシムル) ニヨリテ成生スル外或種ノ無水物例ヘバ l-Prolyl-glycinanhydrid (Levene<sup>1)</sup>) 及 l-Prolyl-l-leucinanhydrid (Abderhalden<sup>2)</sup>) 等ハ膠乃至グリアチンノ「トリブシン消化産物中ニ證明セラレ加フルニ稀薄ノ鑛酸或ハ單ニ水ヲ用ヒ高溫ニ於テ蛋白質ヲ加水分解スル場合又之ヲ生ズルノ事實アルガ故ニ Abderhalden 氏モ亦從來ノ所說ヲ變更シ蛋白分子中ニ「ポリペプチド連鎖ノ外アンヒドリッド簇 (Anhydridgruppe) ノ實在 (Primäres Vorkommen) スルコトヲ主張スルニ至レリ。然レドモ氏ノ實驗ニヨレバ其量ハ甚少量ニシテ蛋白質 100 分ニ就キ 5—6 % 以上ヲ得ルコト能ハズト謂フ。

其他氏<sup>3)</sup> ハ又蛋白質ペプトン、アミノ酸並無水物其他諸種ノ物質ニ「ピクリン酸ノ「アルカリ性溶液並 Nitroprussidnatrium ヲ作用セシメテ其反應ヲ檢セルニ大多數ノ蛋白質、ペプトン並無水物ハ之ニ陽性ナルニ反シ「ポリペプチド及アミノ酸ハ陰性ニシテ此場合ニ於ケル陽性反應ハ Ketogruppe ヲ證明スルモノナルガ故ニ從ツテ又之ニヨリテ蛋白質ガ無水物構造 (Anhydridstruktur) ヲ有スルコトヲ立證シ得ベシト謂ヘリ。

1) Levene Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 29, 2060, 1906. 2) Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chem. 128, 191 3) Abderhalden, Ibid. 139, 198.

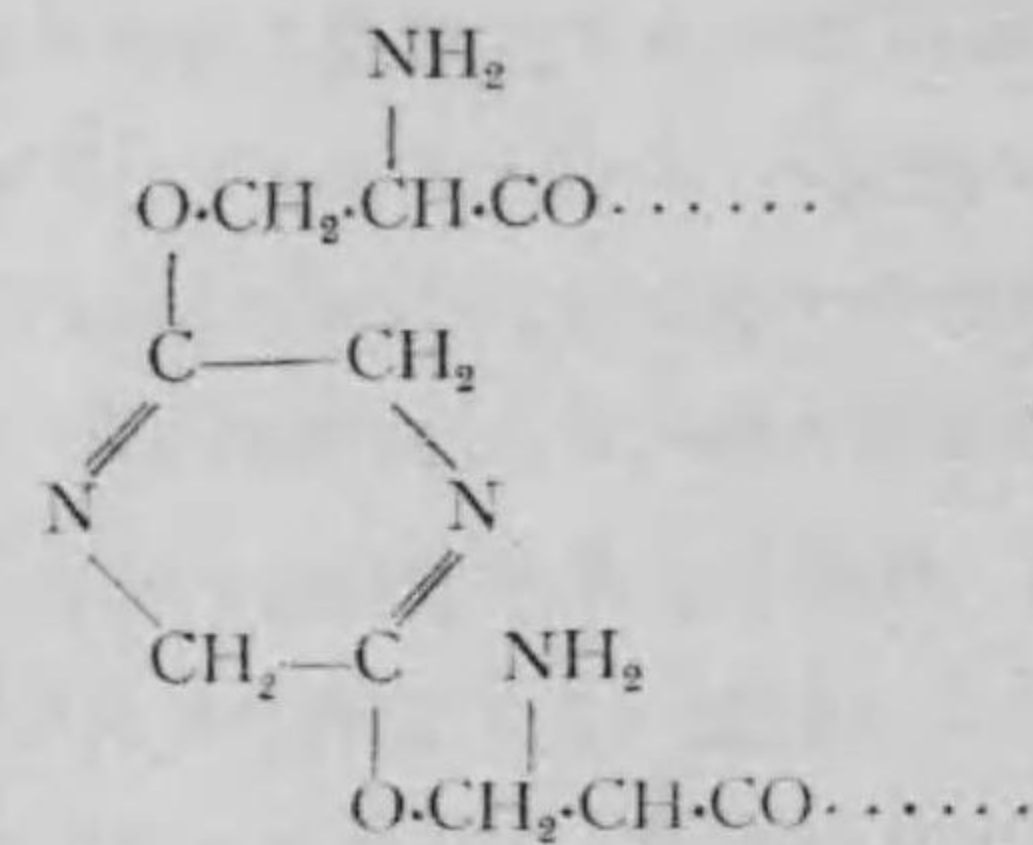
理學博士柴田桂太<sup>1)</sup>氏モ亦此研究ニ參加シ氏ノ實驗ニヨレバ「カゼイン」(其他血清アルブミン、グリアチン、絹絲、ペプトン等) ニ無水グリセリン 10 倍量ヲ加ヘ油浴中ニ於テ 10 時間 180—190° ニ加熱シ次デ分解産物ヲ「エーテル、クロ、フォルム、其他ノ溶劑ヲ用ヒテ浸出シタルニ此際得ラル、結晶性ノ物質ハ全ク無水物ヨリ成リ「ピクリン酸ノ「アルカリ性溶液ヲ用ヒテ檢セルニ之ニ對シ陽性ニシテ「アミノ酸又ハ「ポリペプチド」ヲ檢出スルコトナク又同時ニ Glycinanhydrid 或ハ Glycyl-tyrosinanhydrid ヲ取り 5—10 倍量ノ「グリセリン」ヲ加ヘ 1—2 時間約 170° ノ溫ニ於テ油浴中ニ加熱セルニ膠質ノ性質ヲ有スル蛋白様ノ物質ヲ生ジ此物質ハ「ピクリン酸ノ「アルカリ性液ニ對シ陽性ナル外 Glycyl-tyrosinanhydrid ヲ得タルモノハ又 Millon 氏反應及キサントプロテイン反應ヲ呈シ氏ノ說ニヨレバ無水物ハ蛋白質ヲ構成スル原體 (Elemental-Körper) ニシテ蛋白質ハ其 Nebenvalenz-Polymere 或ハ其 Assoziationsprodukte ニ外ナラズト謂フ。

此見解ハ最近ニ於ケル多糖類殊ニ木纖維ニ對スルツレ (Irvine, Karrer, Pringsheim, Hess 氏等) ニ一致シ O. Herzog<sup>2)</sup> 氏ハ Roentgen 分析ニヨリテ「フィプロイン中ニ結晶物ノ存在ヲ認メ次デ其分子量ヲ測定セル結果略々同様ノ所見ヲ公表シ Abderhalden<sup>3)</sup> 氏モ亦蛋白質ハ普通ノ分子ニ於ケルガ如ク多數ノ礎石ガ單純ナル化學的結合ヲ成スニヨリテ生ゼルモノトノミ解スルノ理由ナク寧ロ Nebenvalenz ニヨル Anhydridkomplexe 相互間ノ結合 (Verknüpfung) ヲ成

1) 柴田桂太氏 Acta phytochimica. Vol. II, No. 2. 2) O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chem. 134, 299. 3) Abderhalden, Ibid. 139, 196.

リ此意義ヨリセバ蛋白質ハ Elementalkörper ノ Aggregation 若シクハ Assoziation ナリト思考シ得ベシト謂ヘリ。

其他 Karrer 氏ハ蛋白質分子中ニ 2,5-Diketopiperazin ノ「エノール型 (Enolform) ニ該當スル下記 Pirazinring ノ存在スベキコトヲ主張シ



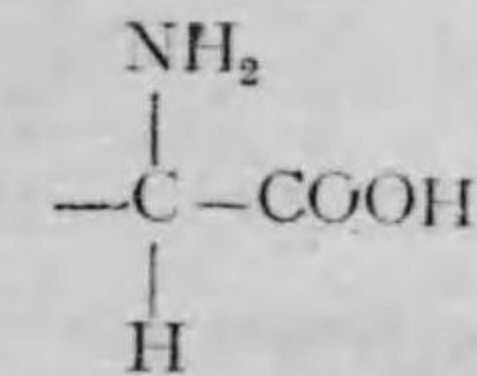
E. Fischer 氏ノ「ポリペプチド説」ハ最近諸學者ノ研究ニヨリテ改訂セラル、ノ止ムナキニ至レリ。然レドモ此問題ハ之ニヨリテ解決シタルニアラズシテ尙將來ノ研究ヲ要スルヤ言ヲ俟タズ。

## 第四編 アミノ酸類

アミノ酸モ亦蛋白質ノ分解成生體ナレドモ其取扱フベキ範圍廣汎ナルヲ以テ説明ノ便宜上他ト區別シテ茲ニ記載ス。

## 第十八章 アミノ酸ノ一般性狀

蛋白質ヲ構成スル「アミノ酸」ハ總テα-アミノ酸ニシテ「グリコ、ル」ヲ除クノ外不齊炭素ヲ有シ蛋白質及アミノ酸ニ特異ナル反應ハ下記ノ集團ヲ含有スルニ基因ス。



アミノ酸ハ兩性ノ電解質ニシテ化學上ノ性質ヨリスレバ酸並鹽基ニ屬ス。然レドモ2箇ノ炭酸基ヲ有スル「グルタミン酸及アスパラギン酸」ニ在リテハ酸ノ性質勝リ2箇ノ「アミノ基」ヲ有スル「アルギニン及リジン」ニ在リテハ鹽基ノ性質勝ル。

多數ノ「アミノ酸」ハ之ヲ結晶狀ニ製出シ得ベク「グリコ、ル、アラニン」等ハ水ニ容易ニ溶解スレドモ其他ハ比較的少量ノ溫湯ニ溶解シ冷却スレバ再ビ析出スルガ故ニ之ヲ利用シテ精製ス。例へ

バ「ワリン、ロイチン、イソロイチン、アスパラギン酸等ノ如キ即チ是ナリ。而シテ其水ニ容易ニ溶解スル種類ノモノト雖モ濃厚水溶液ヲ加温シ之ニ温アルコールヲ和シ濁ヲ生ズルニ至ル後放冷スレバ完全ニ結晶ヲ析出セシメ得ベシ。」

此他水ニ溶解シ難キ種類ニシテ光學的不旋光性ノモノハ又之ヲ「アムモニア性ノ温湯ニ溶解シ其濾液ヲ蒸發スレバ「アムモニア」ノ揮散スルニ從ヒ結晶ヲ析出シ容易ニ精製ノ目的ヲ達ス。然レドモ旋光性ノモノハ此際アルカリ」ノ作用ニヨリ「ラセミ化スルノ處アルヲ以テ此方法ヲ應用シ難キ場合アリトス。

アミノ酸ハ概シテ水ニ溶解スレドモ「アルコール(ブロリン)ヲ除ク)、エーテル、醋酸エーテル、クロ、フォルム、石油エーテル等ニ溶解シ難ク一般ニ高温ニ於テ熔融シ同時ニ炭酸ヲ發生シテ分解ス而シテ文獻中ニ掲ゲタル熔融點ハ急速ニ加熱シテ得タル結果ヲ示スモノナルガ故ニ之ガ檢定ニ際シテハ特ニ此點ニ注意スルヲ要ス。

酸ニヨル加水分解又ハ「トリプシン消化ニヨリテ蛋白質ヨリ成生スル「アミノ酸」ハ光學の旋光性ナレドモ「アルカリ」ヲ加ヘ煮沸シテ分解(就中壓力下ニ於テ)シタルモノハ大部分不旋光性ナリ。是バリット等アルカリ」ノ作用ニヨリ「アミノ酸」ノ「ラセミ化セルニ外ナラズ。

合成法ニヨリテ成生スル「アミノ酸」モ亦不旋光性ニシテ E. Fischer 氏ハ之ヲ「ベンツォイール或ハ「フォルミール誘導體」ニ變ジ「ブリンチン、ストリヒニン又ハ「チンシヨニン」(Cinchonin) 鹽トナシテ旋光性ノ兩成物ニ分割シ Ehrlich 氏ハ後文ニ詳説スルガ如ク釀母

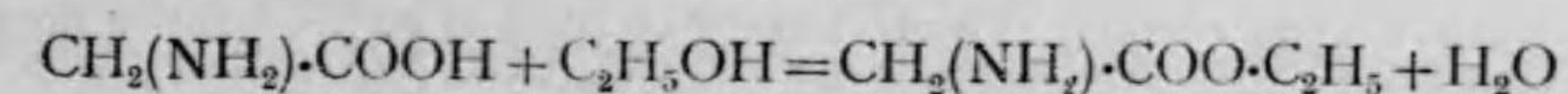
菌ヲ用ヒ醱酵セシメテ之ヲ分割スル方法ヲ發見セリ。

酸又ハ「アルカリ」ト化合シテ成生スル「アミノ酸」ノ鹽類ハ遊離ノ「アミノ酸」ト異ナル比旋光ヲ有シ時トシテ反對ノ結果ヲ示ス。而シテ鹽類ハ水溶液ニ於テ著シク電離スルガ故ニ比旋光モ亦酸ノ含量ニヨリテ異ナリ酸ノ著シク過剰ナル場合ニ於テ一定ス。此故ニ「アミノ酸」ハ屢々 20%ノ鹽酸中ニ溶解シ時トシテ又ナトロン滴液中ニ溶解シテ之ヲ檢ス。

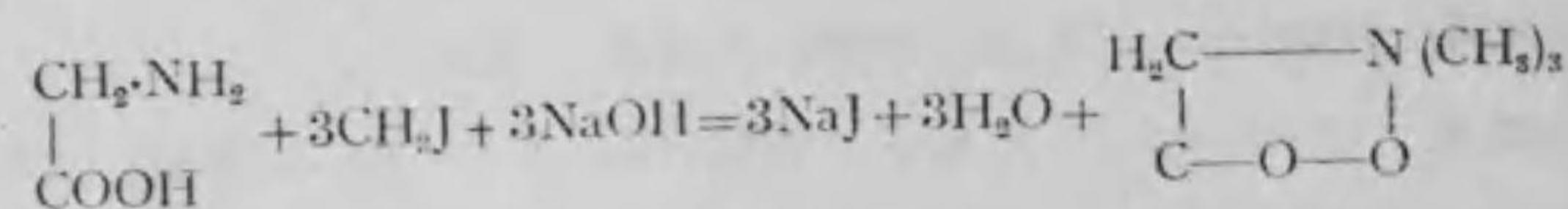
純粹ナル状態ニ於テ「アミノ酸」ハ蛋白質又ハ「ペプトン」ト異ナリ「ビウレット反應」ヲ呈スルコトナク其位置ニ於ケル「アミノ基」ハ「ニンヒドリン反應」ニヨリテ證明セラル。其法ハ「アミノ酸」ノ水溶液ニ 1%ノ「ニンヒドリン」溶液 1 滴ヲ加ヘ少クトモ 1 分間煮沸スレバ藍色ヲ呈ス。但酸及アルカリ」ノ存在ハ此反應ヲ障礙スルガ故ニ水ニ溶解シ難キ「アミノ酸」ハ之ニ溶解スル程度ニ於テ試驗スルノ外ナシトス。

アミノ酸ハ兩性ノ電解質ニシテ酸並アルカリ」ト化合シテ鹽類ヲ生ジ水ニ溶解シテ著シク電離ス。然レドモ炭酸基又ハ「アミノ基」ノ一ツヲ閉塞 (besetzen) スレバ兩性的性質ヲ失ヒ次ニ示ス如ク酸性又ハ「アルカリ性」ノ物質ヲ生ズ。

a) グリコ、ル及其他ノ「アミノ酸」ハ「アルコール」ト化合シテ鹽基ノ性質ヲ有スル「エステル」ヲ生ズ。



b) アミノ酸ハ又アルカリ性溶液ニ於テ「ヨードメチール」ヲ作用セシムレバ鹽基ノ性質ヲ有スル「ベタイン (Betaine)」ニ變ズ。

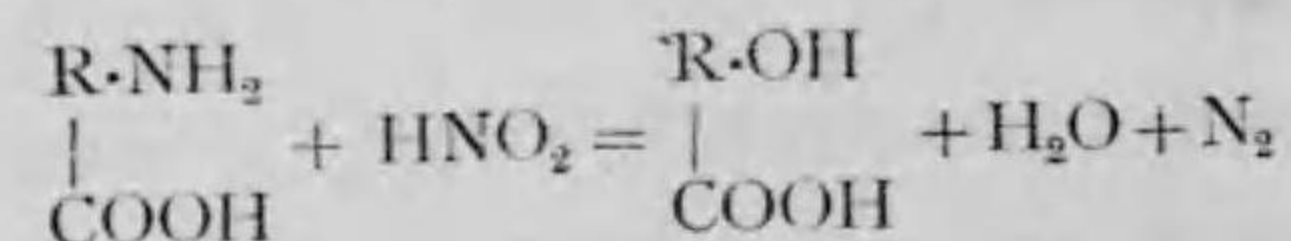


ベタイン類ハ植物界ニ汎ク分布シ又冷血動物中ニ発見セラレ昇汞、鹽化金、鹽化白金等ト化合シテ複鹽ヲ生ズ。

c) アミノ酸ノ水溶液ハ之ニ「アルデヒド例ヘバ「ホルムアルデヒド」ヲ作用セシムレバ酸ノ性質ヲ有スル「メチレン化合物 (Methylenverbindungen)」ヲ成生ス (後文参照)。

d) アミノ酸ハ之ヲ「アルコール」ニ溶解スレバ鹽基ノ性質ヲ失フテ酸ニ變化シ定規アルカリ液ヲ用ヒテ之ヲ滴定スルコトヲ得 (Willstätter u. Waldschmidt-Leitz<sup>1)</sup>).

e) アミノ酸ノ水溶液ハ (水ニ溶解シ難キモノハ醋酸ニ溶解シ) 之ニ冰醋酸及亞硝酸ヲ作用スレバ窒素ヲ遊離スルト同時ニ「オキシ酸」ニ變化ス此際窒素ノ容積ヲ測定スレバ「アミノ酸中ニ於ケル「アミノ基」ヲ定量シ得ベシ。



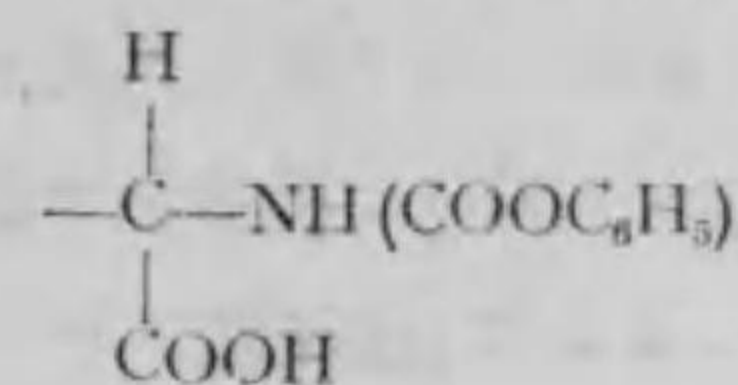
f) アミノ酸ハ「アルカリ性溶液」ニ於テ炭酸ヲ作用セシムレバ「アミノ基」ト反應シテ「カルバミノ酸 (Carbaminosäuren)」ヲ生ズ (後文参照)。

次ニ「アミノ酸」ノ證明ニ必要ナル誘導體或鹽類ノ製法其他之ガ研究上有要ナル諸反應ヲ擧グレバ次ノ如シ。

### I. 誘導體

1) Willstätter, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 54, 2921. (1921)

### 1. ベンツォイル誘導體 (Benzoyl-derivate) ノ製法

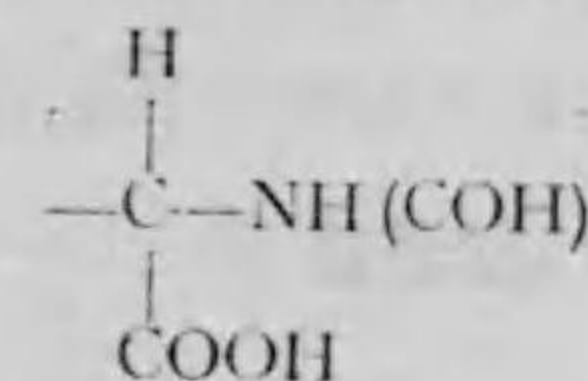


#### 例ベンツォイルアラニン (Benzoylalanin)

アラニン 3g ヲ水 30ccm ニ溶解シ之ニ重炭酸ナトリウム 22g ヲ加ヘタル後「ベンツォイルクロリド (Benzoylchlorid) 14.5g (3Mol)」ヲ少許宛加ヘ室温ニ於テ能ク振盪シ約 1 時間放置シ其濾液ニ鹽酸ヲ過飽スレバ「ベンツォイルアラニン及安息香酸」ハ結晶塊ヲナシテ析出スルヲ以テ之ヲ濾過シ乾燥シタル後石油「エーテル」ヲ用ヒ浸出シテ安息香酸ヲ除去ス。

アミノ酸ノ「ベンツォイル化合物」ノ製法ハ他ノ場合ト異ナリ苛性カリ」ニ代フルニ以上ノ如ク重炭酸ナトリウム」ヲ用フルヲ可トス。

### 2. フォルミール誘導體 (Formyl-derivate) ノ製法



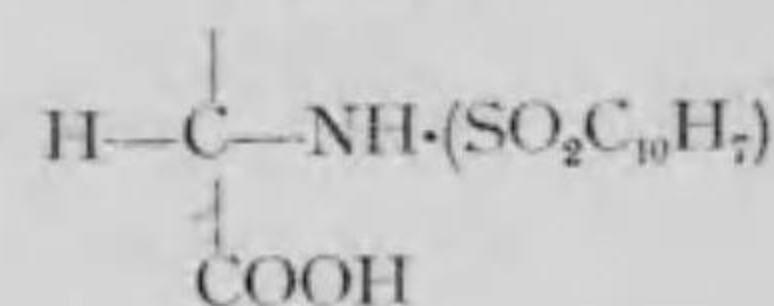
#### 例フォルミールロイチン (Formyl-leucin)

ロイチン」ニ市販ノ無水蟻酸 (98.5%) 1 倍半ヲ加ヘ 3 時間水浴上ニ 100°ニ加熱シ 20mm ノ減壓ニ於テ全ク蒸留シ其殘渣ニ更ニ無水蟻酸同量ヲ加ヘテ同時間同温度ニ加熱シ前記ノ如ク操作シテ蒸留シ此操作ヲ數回反覆シ蒸發殘渣遂ニ結晶狀ニ凝固スルニ至レバ

結晶粥ヲ吸引濾過シ定規鹽酸約1倍半ヲ加ヘ研磨シテ變化セザル「ロイチン」ヲ除去シ少許ノ水ヲ用ヒテ洗滌シ粗製品ヲ3倍ノ溫湯ニ溶解シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ再結晶ヲ施シテ精製スベシ。

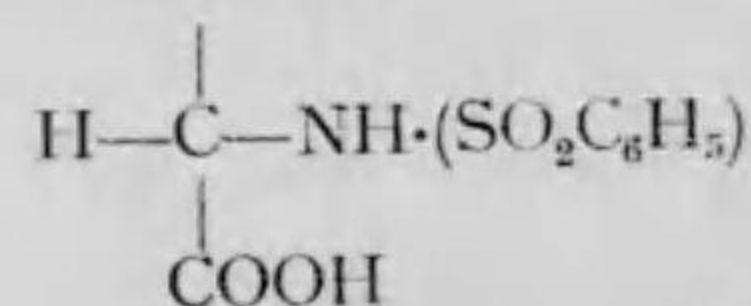
### 3. β-ナフタリンスルフォ誘導體 (β-Naphtalinsulfoderivate)

#### ノ製法



アミノ酸ヲ定規ナトロン滴液1モル (Mol) 中ニ溶解シ之ニ純β-Naphtalinsulfochlorid (0.3mm ノ減壓下ニ蒸餾シ「ベンツォール」中ヨリ再結晶セシメテ精製シ融點78°ヲ有スルモノ) 2モルヲ「エーテル」ニ溶解シテ混和シ振盪器ヲ用ヒ室温ニ於テ能ク振盪シ1—1.5時間毎ニ前ト同容量ノ定規ナトロン滴液ヲ加フルコト3回ノ後アルカリ性溶液ヲ分取シ必要アラバ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ濾液ニ鹽酸ヲ過飽シ放冷スレバ「ナフタリンスルフォ誘導體」ハ水ニ難溶性ナルガ故ニ結晶狀ニ析出シ油狀ヲナス場合ニ在リテモ暫ク放置スレバ凝固スルヲ以テ溫湯ニ溶解シ再結晶ヲ施シテ精製ス。

### 4. ベンツォスルフォ誘導體 (Benzosulfoderivate) ノ製法



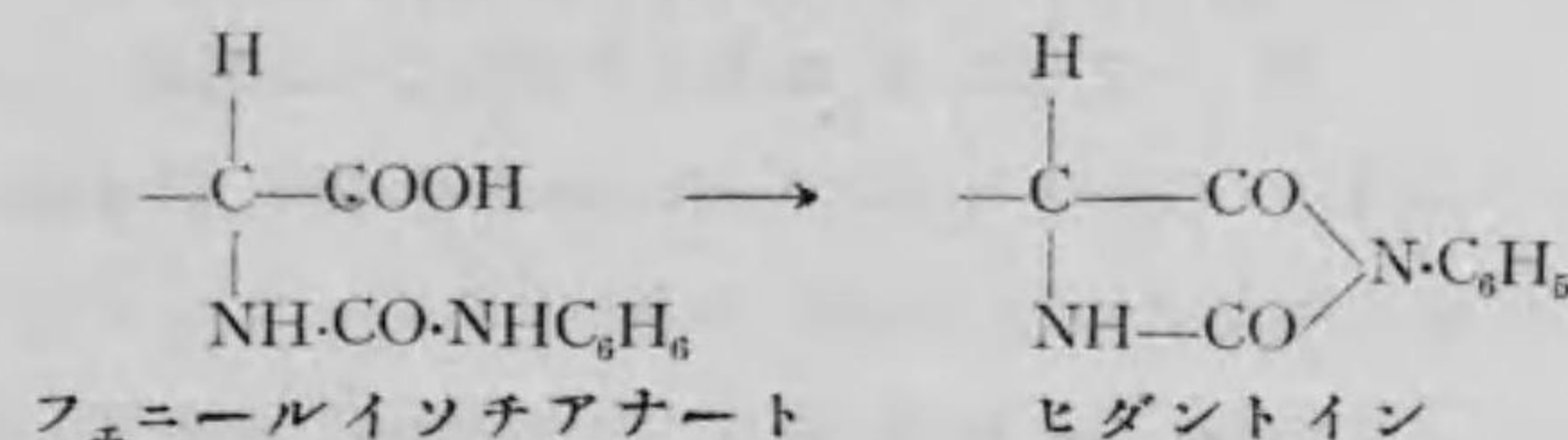
アミノ酸1モル (Mol) ヲ定規ナトロン滴液1モル中ニ溶解シ絶ヘズ振盪シツ、2時間内ニ「ベンツォスルフォクロリド」(Benzo-sulfochlorid) 3モル及22%ノ「カリ滴液」ノ多量(ロイチン)ノ場合ニ

在リテハ其5gニ對シ「カリ滴液 60ccm) ヲ加ヘ鹽化物ノ臭氣消失スルニ至レバ「ベンツォスルフォ誘導體」ハ結晶狀ヲナシテ析出スルガ故ニ沸騰セル「ベンツォール (石油ベンチン) ヲ添加シ」中ニ溶解シ結晶セシメテ精製スベシ。

尙此種誘導體中 P-ニトロベンツォイール (P-Nitrobenzoyl) 化合物、P-トルオールスルフォ (P-Toluolsulfo) 化合物 4-ニトロトルオール-2-スルフォ (4-Nitrotoluol-2-sulfo) 化合物等モ亦アミノ酸ノ證明ニ應用セラレ。

### 5. フェニールイソチアナート (Phenylisocyanate)

#### 及ヒダントイン (Hydantoine) ノ製法



アミノ酸1モル (Mol) ヲ定規ナトロン滴液1モル量ニ溶解シ冷却シ且振盪シツ、「フェニールイソチアナート (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:C:O) 1モル」ヲ少許ヅ、加ヘ最後ニ動物炭ヲ加ヘ振盪シテ濾過シ其濾液ヲ酸性トナセバ「フェニールイソチアナート化合物」ハ樹脂様ノ塊トシテ析出シ多クノ場合結晶性ニ變ズルガ故ニ之ヲ溫アルコールニ溶解シ次テ溫湯ヲ和シ沈澱析出シ始ムルニ至レバ放冷シテ結晶セシム。然レドモ成生セル化合物油狀ヲナスモノハ直ニ之ヲ4%ノ鹽酸中ニ溶解シテ水溶上ニ蒸發シ (例ヘバ l-プロリン) 或ハ25%ノ硫酸ヲ加ヘ煮沸シテ (例ヘバ d, l-Leucin) 之ニ相當スル「ヒダントイン」ニ變化セシムベシ

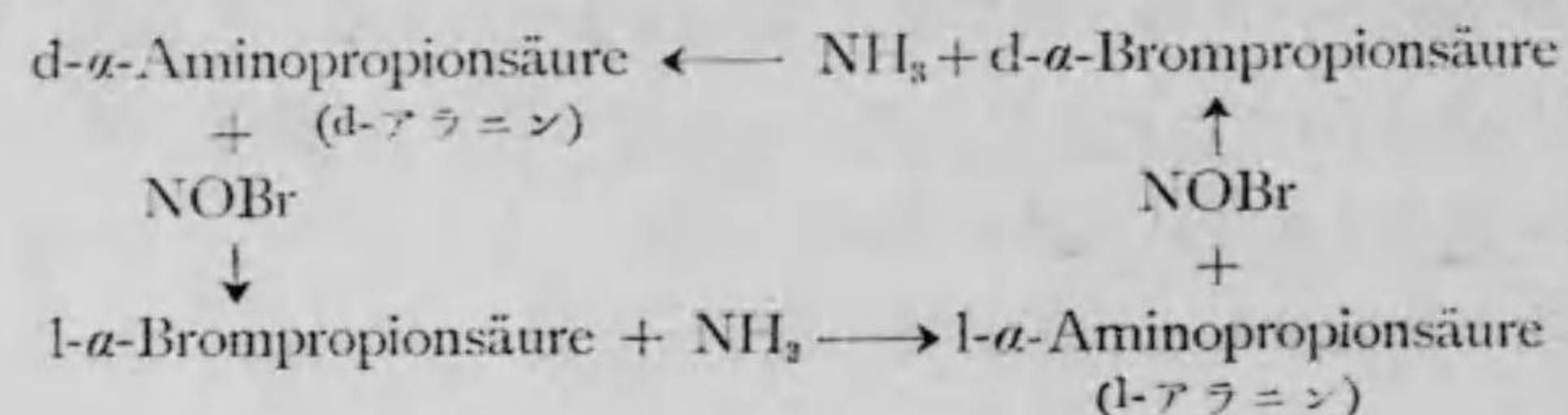
## II. Walden 氏逆變化

アミノ酸ハ酸化窒素 (NO) ヲ通シツ、「ブローム」ヲ作用セシムレバ「アミノ基ヲ「ブローム」ニヨリテ置換シ脂肪酸ノ「ブローム誘導體ヲ生ズ。

此際旋光性ヲ有スル「アミノ酸ハ所謂 Walden 氏ノ逆變化 (Walden'sche Umkehrung) ヲ受クルガ故ニ此方法ニヨレバ右旋性ノ「アミノ酸ヲ左旋性ニ又左旋性ノモノヲ右旋性ニ概括的ニ謂ヘバ光學的反對物 (Antipoden) ニ變化セシメ得ベクシテ「ポリペプチド」ノ場合ニ述タル如ク旋光性ヲ有スルソレノ合成上重要ナル反應ナリトス。

## 例 d-アラニン」ヨリ l-アラニン」ノ製法

d-アラニン」ヲ取り之ニ Nitrosylbromid (NOBr) ヲ作用セシムレバ d- $\alpha$ -Brompropionsäure ニ變化シ之ニ「アムモニア」ヲ作用スレバ l-アラニン」ヲ成生シ更ニ之ニ NOBr ヲ作用シタル後前記ノ如ク「アムモニア」ヲ用ヒテ處理スレバ d-アラニン」ニ復歸セシメ得ベク其反應ハ次ニ示スガ如シ。



而シテ之ヲ實施スルニハ d-アラニン 20g ヲ 10% ノ「ブローム」水素酸 182ccm (1Mol ノ HBr ヲ有含ス) 中ニ溶解シ之ニ「ブローム」48g ヲ加ヘタル後  $-5^\circ$  乃至  $-10^\circ$  ニ冷却シツ、酸化窒素瓦斯

(Kipp 氏装置ニ於テ銅 1 分ニ硝酸 1 分ヲ加ヘテ發生セシメ水ヲ用ヒテ洗滌ス) ヲ通シ (若シ橙黄色ノ結晶ヲ析出スレバ適量ノ「ブローム」ヲ追加シ或ハ容器ヲ起寒劑中ヨリ取り出シテ之ヲ溶解シ) 3 時間ヲ經タル後更ニ「ブローム」16g ヲ加ヘ尙 2 時間酸化窒素瓦斯ヲ通スベシ。然ル後空氣ヲ通シテ過剰ノ「ブローム」ヲ驅除シ次デ冷却シツ、酸性亞硫酸鹽ヲ加ヘ脱色シテ殘餘ノ「ブローム」ヲ除キ「エーテル」約 1L ヲ用ヒ反覆振盪シ分取シタル「エーテル」層ハ水ヲ加ヘ振盪シテ洗滌シ熱灼シテ無水トナシタル硫酸ナトリウム上ニ一夜放置シテ脱水シ次デ「エーテル」ヲ溜取シタル後 14mm ノ減壓下ニ蒸留スレバ 98—100° ニ溜出スル無色ニシテ油狀ヲナス l- $\alpha$ -Brompropionsäure 27g ヲ採取シ得ベシ。

以上ノ如クシテ得タル l- $\alpha$ -Brompropionsäure ハ冷却シツ、之ヲ 25% ノ「アムモニア」水 10 倍量中ニ滴加シ 5—6 日間室温ニ放置シ油狀ノ物質全ク溶解スルヲ俟テ減壓蒸留ヲ施行シテ乾涸スルニ至リ殘渣ヲ成ルベク少許ノ溫湯ニ溶解シ潤濁スルニ至ル迄溫アルコールヲ加ヘテ放置スレバ暫時ニシテ l-アラニン」ヲ析出スルヲ以テ之ヲ濾取シ始メ稀薄ノ「アルコール」次ニ無水アルコールヲ用ヒ洗滌シ尙 1 回溫湯ニ溶解シ上記ノ如ク操作シテ精製スベシ。l-アラニン」ノ得量ハ約 7g トス。

## III. 鹽類

## 1. ビクリン酸鹽

ビクリン鹽類ハ「グリコ、ル及アラニン」ノ分離ニ最モ適ス。Levene 及 Van Slyke 氏ニヨレバ「グリコ、ル 2 分子ハ「ビクリン酸 1 分子 (グリコ、ル 1g ニ對シ「ビクリン酸 1.5g) ト化合シテ鹽類

ヲ構成シ 190°ニ於テ熔融ス。而シテ此方法ニヨリ兩者ヲ分離セシニハ其混合物ヲ3—4倍ノ温湯ニ溶解シ之ニ計算量ノ「ピクリン酸(混合物ヲ「グリコ、ル」ト見倣シ)ヲ「アルコール」ニ溶解シテ加ヘ0°ニ冷却スレバ1時間以内ニ「グリコ、ル」ノ「ピクリン酸鹽」ヲ析出スルガ故ニ之ヲ濾取シタル後少許ノ水及95%ノ「アルコール」ヲ用ヒテ洗滌シ濾液ハ之ニ定規硫酸溶液ヲ和シテ酸性トナシ「エーテル」ヲ用ヒ振盪シテ「ピクリン酸」ヲ「エーテル」中ニ轉溶セシメ次デ下層ノ水溶液ヲ分取シ定規「バリット」溶液ヲ用ヒ定量的ニ硫酸ヲ中和シテ蒸發スレバ10%ノ「グリコ、ル」ヲ夾雜スル「アラニン」ヲ殘留スルヲ以テ更ニ同一方法ヲ施行シテ之ヲ分離スベシ。

## 2. 銅 鹽

アミノ酸ノ1%溶液ハ新ニ沈澱セシメ傾瀉シテ洗滌シタル水酸化銅ヲ加ヘ數分間熱スレバ銅鹽ヲ成生シテ溶液藍色ヲ呈シ温ニ乗ジテ濾過シ放冷スレバ水ニ溶解シ難キ銅鹽ヲ析出ス。

此方法ハ「ロイチン」ヲ「アラニン」ヨリ又「アスパラギン酸」及「フェニールアラニン」ヲ少量ノ「グルタミン」酸ヨリ分離スルニ適シ又「イソロイチン」ノ銅鹽ハ「メチールアルコール」ニ溶解スルガ故ニ之ヲ利用シテ「ロイチン」ヨリ之ヲ分離ス。然レドモ「ワリン」及「イソロイチン」ノ銅鹽ハ共ニ「メチールアルコール」ニ可溶性ナルヲ以テ分離シ難シ。

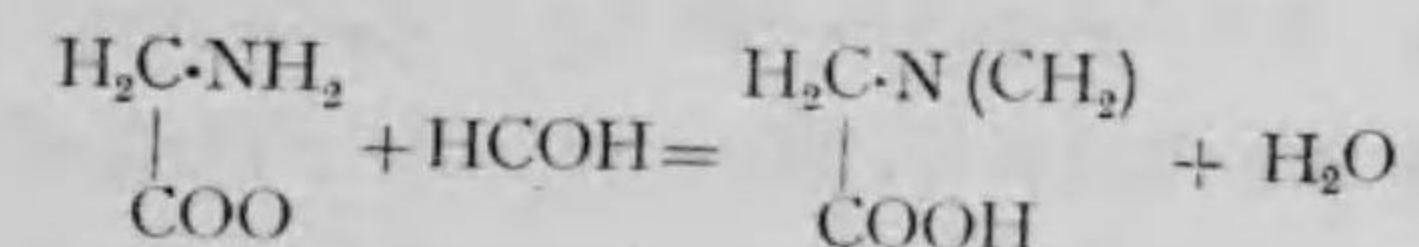
其他銅鹽ニ於ケル銅ノ含量、結晶形並色相等ハ「アミノ酸」ノ檢定上有要ナル補助ヲナスモノトス。又銅ノ定量ニ當リテハ該鹽ハ極メテ結晶水ヲ放出シ難キガ故ニ100°ニ於テ真空内ニ乾燥スル注意ヲ必要トス。

## IV. エステル鹽酸鹽 (Esterchlorhydrat)

アミノ酸エステルハ鹽基性ノ物質ニシテ通常アミノ酸ニ3—5倍ノ無水アルコールヲ加ヘ乾燥シタル鹽酸瓦斯ヲ通ズレバ自ラ發熱シテ「エステル」ヲ成生シ鹽酸ヲ吸收セザルニ至ルヲ以テ後1回煮沸シテ放冷シ或ハ減壓下ニ蒸發シテ「エステル鹽酸鹽」ヲ析出セシム。

## V. フォルモール滴定法

アミノ酸ハ之ヲ水ニ溶解シ(水ニ溶解シ難キモノハ稀薄ノ鹽酸ニ溶解シタル後アルカリ)ヲ加ヘ「ラクムス」ニ對シ中和ス)フォルマリン溶液ヲ加フレバ酸ノ性質ヲ有スル「メチレン化合物」ヲ生ジ同時ニ炭酸基ヲ遊離ス。



而シテ該炭酸基ハ $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ 定規ナトロン滴液ヲ以テ滴定シ得ルガ故ニ尿其他ニ於ケル「アミノ酸」ノ定量ニ應用セラル。Sørensen氏ノ「フォルモール滴定法」(Formoltitration)即是ナリ。

本法ハ檢定スベキ溶液中ニ炭酸鹽、磷酸鹽及アムモニウム鹽ヲ含有スル場合ニ在リテハ檢定前豫備的操作ヲ施行シテ之ヲ除去スル必要アレドモ蛋白消化酵素例ヘバ「バンクレアチン」ノ效力ヲ檢定スル等ノ場合ニ在リテハ操作頗ル簡單ニシテ成績亦正確ナリトス。次ニ著者D等ガ「バンクレアチン」ノ效力檢定ニ之ヲ應用セル方法ヲ掲ゲテ參考ニ資スベシ。

1) 衛生試験所彙報第貳拾號

## 「バンクレアチン」ノ效力検査法

## 1. 試験ニ必要ナル溶液

## a) カゼイン溶液

Hammarsten 氏カゼイン 20g ニ水 200ccm ヲ加ヘテ軟化セシメ n/4 ナトロ  
ン滴液 65ccm ヲ加ヘ温メテ溶解シタル後更ニ水ヲ和シ 500ccm トナシタル  
モノ。

## b) 中性トナシタル「フォルマリン」

日本薬局方「フォルマリン」ニ「フェノールフタレイン」溶液ヲ添加シ n/4 ナト  
ロン滴液ヲ添加シテ中性トナシタルモノ但中和ニ際シ黄褐色ヲ呈スルモノ  
ハ使用ニ堪ヘズ。

## c) n/4 ナトロン滴液

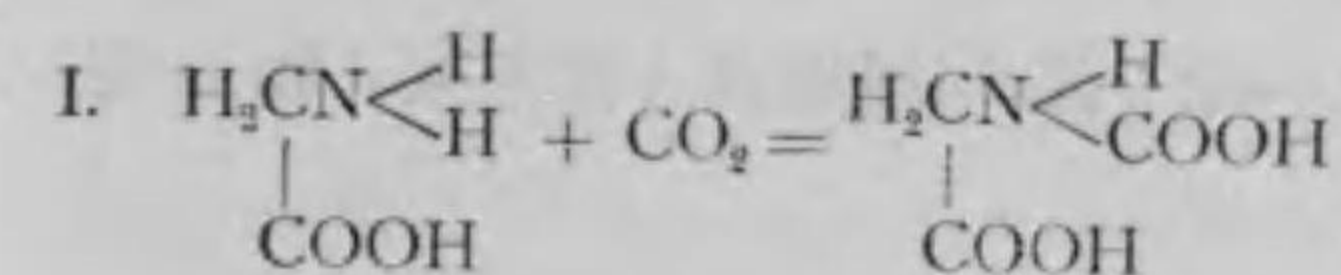
## 2. 試験ノ實施

カゼイン溶液 50ccm ヲ取り豫メ 40°ニ温メ之ニ「バンクレアチン」0.05g  
ヲ40°ノ温湯 10ccm ヲ以テ洗入シ全容ヲ 60ccm トナシ同温度ニ於テ1時間  
作用セシメタル後之ニ中性トナシタル「フォルマリン」20ccm ヲ注加シ標示薬  
トシテ「フェノールフタレイン」溶液 1ccm ヲ添加シ其溶液微ニ紅色ノ色相ヲ  
呈スルニ至ル迄 n/4 ナトロン滴液ヲ滴加シテ其消費量ヲ知り又別ニ「カゼイ  
ン」溶液 50ccm ヲ取り「バンクレアチン」及「フォルマリン」ヲ加ヘ直ニ對照試験ヲ  
行ヒ茲ニ消費シタル「ナトロン」滴液ノ量ヲ前記ノ消費量ヨリ減ジタル ccm ノ  
數ヲ以テ消化效力ヲ表示ス。

## VI. カルバミノ反應

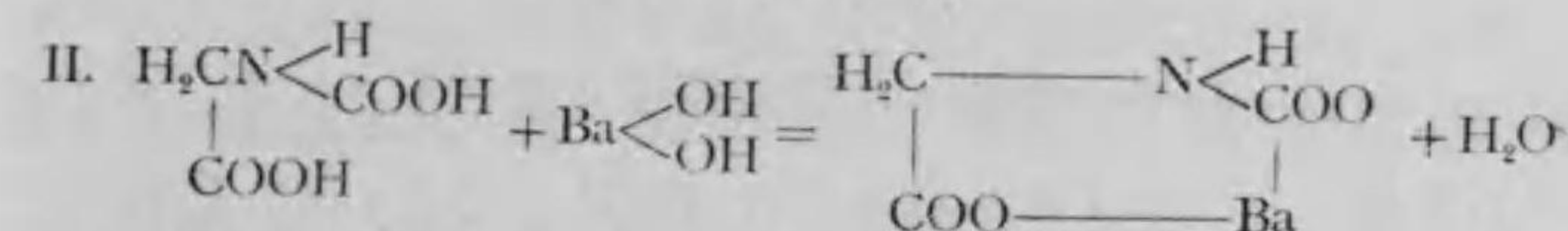
アミノ酸ハ「バリット」又ハ「石灰水」ノ存在ニ於テ之ニ炭酸瓦斯ヲ  
通ズレバ溶液ハ澄明ニ止マリ炭酸バリウムノ沈澱ヲ生ズルコト  
ナク熱スルニヨリテ沈澱ヲ析出ス。是レ炭酸ハ「アミノ酸」ト結合  
シテ「カルバミノ酸」(Carbaminosäure) ヲ成生シ直ニ「バリウム-イオ

ン」ト化合シテ可溶性ノ「バリウム」鹽ヲ成生スルモノニシテ Siegfried 氏ニ從ヒ此反應ヲ「カルバミノ反應」(Carbaminoreaktion) ト稱  
ス。



グリコ、ル

カルバミン酸



例カルバミノ醋酸石灰 (Karbaminoessigsäures Calcium)

グリコ、ル」ノ水溶液ニ「フェノールフタレイン」溶液 (石灰水ニ  
溶解セル) 2-3 滴ヲ添加シタル後水ヲ用ヒテ冷却シ之ニ 0°ニ冷  
却セル石灰乳 (200g : 1000ccm) ヲ加ヘ炭酸瓦斯ヲ通ジテ飽和セシ  
メ「フェノールフタレイン」ニ由來スル紅色ノ消失スルニ至ラシメ  
更ニ石灰乳ヲ加ヘ再ビ炭酸瓦斯ヲ通ズ。斯クスルコト數回ニシ  
テ最後ニ少許ノ石灰乳ヲ加ヘテ「アルカリ性」トナシ暫ク放置シ溶  
液澄明トナルヲ俟テ吸引濾過シ濾液ニ 0°ニ冷却セル「アルコール」  
ヲ和シ潤濁ヲ生ズルニ至レバ約 24 時間水中ニ放置シテ析出スル  
結晶ヲ吸引濾過シ氷室ニ於テ硫酸上ニ真空トナシテ乾燥シ更ニ恒  
量ヲ得ルニ至ル迄 100°ニ於テ乾燥スベシ。

斯クシテ得タル石灰鹽ハ結晶性ノ顆粒ヲナシ水ニ容易ニ且澄明  
ニ溶解シ熱スレバ潤濁シテ炭酸石灰ヨリナル沈澱ヲ析出ス。

アミノ酸ノ外「ペプトン」及「キリン」モ亦カルバミノ反應ヲ呈シ  
「アミノ酸」一定量ヲ取り之ヲ水ニ溶解シ上記ノ如ク操作シテ得タ



ル「カルバミノ酸石灰ノ水溶液ヲ熱シテ析出スル炭酸石灰ノ量ヲ測定シ其量ヨリ炭酸ノ量ヲ算出シ次デ炭酸ノ分子量ヲ以テ之ヲ除シ一面又濾液ヲ蒸發シ「キールダール氏法ニヨリテ窒素ノ量ヲ測定シ其原子量ヲ以テ之ヲ除シ然ル後兩者ノ比ヲ次ノ如ク定ムレバ

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{x}$$

xハ炭酸一分子ニ對應スル窒素原子ノ數ヲ示スベク「グリコ、ル及其他ノアミノ酸ニ在リテハ x=1ニシテ「アルギニン」ニ在リテハ4箇ノ窒素原子中α-アミノ基ノミ作用ニ參加スルガ故ニ x=4ナリトス。

#### VII. 生物ノ作用ニヨル「ラセミ性アミノ酸ノ分割

α-アミノ酸ノ「ラセミ體ハ生物ノ作用ニヨリ不齊的 (Asymmetrisch)ニ分割セラレ其成分ノ一ツハ分解又ハ同化作用ニヨリテ消失スルニ反シ他ノ一ツハ殆ド全ク或ハ大部分變化セズシテ殘留シ光學的旋光性ニ變ズ。從ツテ化學的方法ト全ク異ナリ右旋性及左旋性ノ2成分ニ分割スルコトナク何レカノ1種就中自然ニ顯ハル、化合物ノ光學的反對物 (Antipoden)ヲ殘留スルヲ常トス。例ヘバ d, l-アラニン及 d, l-ロイチン」ヲ分割シテ l-アラニン及 d-ロイチン」ヲ生ズルガ如シ而シテ其方法ハ動物ヲ利用スルモノ及植物性ノ微生物ヲ應用スルモノニ區別セラル。

##### 1. 動物ニヨル分割方法

家兎又ハ犬等ノ動物ニ「ラセミ性ノ「アミノ酸ヲ投與スレバ成分ノ一ハ體內ニ於テ分解セラル、ニ反シ他ノ一ハ變化ヲ受クルコト

ナク體外ニ排出セラル例ヘバ家兎ニ d-l-ロイチン 10gヲ分服セシメ 24時間内ニ採取シタル尿ニ鉛糖ヲ加ヘテ不純物ヲ沈澱セシメ硫化水素ヲ通ジテ脱鉛シタル後其濾液ヲ水浴上ニ蒸發シ1夜放置シテ析出シタル結晶ニ少許ノ「アルコール」ヲ加ヘテ攪拌シ次テ吸引濾過シ稀薄ノ「アルコール」中ヨリ再結晶セシムレバ約 2.5gノ d-ロイチン」ヲ得ベシ。

一アミノ二カルボン酸等ノ場合ニハ尿ニ醋酸水銀ヲ加ヘテ之ヲ沈澱セシメ硫化水素ヲ通シ沈澱ヲ分解シテ抽出シ得ベク其他銅鹽トシテ分離スル方法ハ多クノ場合ニ好結果ヲ奏スベシ。

##### 2. 植物性ノ微生物ニヨル分割方法

此方法ハ「アミノ酸ノ「ラセミ體ヲ窒素ノ給源トナシ之ニ他ノ無機性及有機性ノ物質ヲ含有スル培養液ヲ加ヘ絲狀菌又ハ酵母菌ノ純粹培養ヲ接種シテ之ヲ繁殖セシムルモノニシテ例ヘバ d-l-ロイチン 3gヲ「コルベン」中ニ於テ水 500ccmニ溶解シ之ニ培養液(水 1L. 中ニ「クロールカリウム 45.3g, 硫酸マグネシウム 10.5g, 酸性燐酸カルチウム 68.5g, 酸性燐酸カリウム 1.05gヲ溶解シ更ニ燐酸ヲ加ヘテ稍強酸性トナシタルモノ) 10ccmヲ和シ之ヲ2箇ノ硝子コルベン」ニ分チ綿栓ヲ施シ滅菌シタル後ペニチルリウム グラウクム (Penicillium glaucum)ノ純粹培養ヲ接種シテ繁殖セシメ6週間後ニ於テ溶液ヲ濾過シ次デ蒸發シ其殘渣ヲ「アムモニア水ヲ含有スル「アルコール」ヲ用ヒ煮沸シテ浸出シ濾過シタル浸液ヲ揮散セシメタル後再結晶ヲ施行スレバ d-ロイチン 0.9gヲ得ベシ。

然レドモ其最モ實際的ニ應用セラル、方法ハ Felix Ehrlich<sup>1)</sup>氏

1) Felix Ehrlich, Biochem. Zeitschr. 1, 1906; Ibid. 8, 438, (1906).

ノ酵母菌醱酵ニヨル分割法ニシテ「ラセミ性アミノ酸 10g ニ對シ白糖 200—300g ヲ取り之ニ水道水 2—3L ヲ加ヘ水浴上ニ熱シテ溶解シ水溶液アルカリ性ヲ呈スル場合ニハ醋酸又ハ乳酸 1—2 滴ヲ添加シテ微ニ酸性トナシ之ニ壓搾酵母 100—200g ヲ加ヘ15—20°ノ室溫ニ於テ醱酵セシム。此際容器及溶液ハ滅菌スル必要ナク壓搾酵母ハ新鮮ニシテ蛋白質ヲ含有スルコト寡少ナル上醱酵々母ヲ選用スベク容器ハ硝子製ノ「コルベン」ヲ用ヒ約 $\frac{1}{3}$ 程度ニ「アミノ酸溶液」ヲ充シ次デ「ゴム栓」ヲ施シ之ヲ介シテ彎曲セル硝子管ヲ插入シ他ノ一端ヲ蒸餾水ヲ滿セル試験管中ニ終ラシメ水ヲ通シテ瓦斯ノ通散スル速度ニヨリテ醱酵ノ狀況ヲ觀察ス。

通常酵母ヲ加ヘタル後 20 分時ニシテ既ニ醱酵ヲ起シ 24 日間ヲ經過スレバ酵母ハ器底ニ沈澱シ醱酵ヲ終ルヲ以テ液ノ一部ヲ取り之ニ粘土又ハ珪藻土等ノ器械的清澄劑ヲ加ヘ振盪シテ濾過シ濾液ニ付キ  $\alpha$ -ナフトール<sup>1)</sup> 又ハ「フェーリング氏液」ヲ用ヒ糖分ノ全ク醱酵シタルヤ否ヤヲ檢スベシ。

斯クシテ糖分全ク醱酵シ終ラバ之ニ粘土ヲ添加シテ濾過シ或ハ粘藥ヲ施サバ爾粘土製ノ濾過層ヲ應用シテ吸引濾過シ澄明トナル濾液ヲ減壓下ニ蒸發シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ舍利別稠度ニ濃縮スレバ此際旋光性ヲ有スル「アミノ酸」ノ多數ハ結晶狀ヲナシテ析出スベク其否ラザル場合ニ在リテハ銅鹽トナシテ之ヲ分離スベシ。

斯クシテ得タル不旋光性ノ「アミノ酸」ハ之ガ旋光度ヲ檢査スル

1) 稀薄ノ糖分溶液 1ccm ヲ取り之ニ新ニ製シタル  $\alpha$ -ナフトールノ「アルコール飽和溶液」1 滴ヲ和シ次テ之ヲ濃硫酸 2ccm 上ニ層積スレバ紫紅色ノ輪帶ヲ生ズ。

ニ尙ラセミ性ノ「アミノ酸」ヲ混ジ豫期ノ目的ヲ達セザル場合ニハ第一回ニ使用シタル酵母及糖分ノ半量ヲ加ヘテ再ビ醱酵セシムベク得量ハ計算量ノ約 $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ ニ該當スルヲ普通トス。何トナレバ必要以上ニ多量ノ酵母ヲ使用スルヲ以テ殘留スル成分モ亦多少ノ變化ヲ蒙ルガ故ナリトス。

此方法ハ L-アラニン、L-トリニン、D-ロイチン、D-アルロイソロイチン、L-イソロイチン、L-グルタミン酸、D-ヒスチミン、D-フェニールアラニン及 D-セリン等ノ「アミノ酸」及 L-Alanyl-glycin ノ如キ「ニペプチド」ノ製造ニ適スレドモ「チロジン、プロリン、アスパラギン酸」等ニアリテハ 2 成分ハ均等 (Symmetrisch) ニ分解スルヲ以テ此方法ヲ應用シ難シトス茲ニ二三ノ例ヲ舉ゲテ其梗概ヲ述ブルコト次ノ如シ。

### 第一例

**L-アラニン** d,l-アラニン 100g ヲ白糖 3kg ト共ニ水 25L ニ溶解シ壓搾酵母 1.5kg ヲ加ヘテ醱酵セシムレバ 3 日間ニシテ醱酵終リ溶液ハ糖分ヲ含有セズ次デ菌體ヲ濾去シ蒸發濃縮シ動物炭ヲ用ヒ脱色シ更ニ濃縮シテ舍利別稠度トナセバ結晶塊ヲ析出スルヲ以テ 1 夜放置シテ吸引濾過シ粘土板上ニ壓搾シテ乾燥シ少許ノ溫湯ニ溶解シ「アルコール」ヲ加ヘテ沈澱セシム。得量ハ 25—30g トス。

### 第二例

**D-アルロイソロイチン** d-イソロイチン及 d-アルロイソロイチンノ混合物 (d-イソロイチン) ニ「マリット水」ヲ加ヘ 20 時間 180°ニ熱シテ得タルモノ) 5g ヲ 3L ノ「コルベン」中ニ於テ白糖 200g ト共

ニ水 2L ニ溶解シ壓搾酵母 100g ヲ加ヘ醱酵セシムレバ 2 日間ニシテ糖分ヲ認メザルニ至ル。茲ニ於テ菌體ヲ濾去シ濾液ヲ蒸發シ動物炭ヲ加ヘテ脱色シ、更ニ蒸發スレバ結晶性舍利別ヲ得ルヲ以テ 2 日間放置シテ吸引濾過シ粘土板上ニ壓搾シテ乾燥シ温アルコールニ溶解シ水ヲ添加シテ 2 回再結晶ヲ施セバ 1.8g ノ純アミノロイソロイチンヲ得ベシ。

### 第三例

**d-ゼリン** d.l-ゼリン 10g ヲ白糖 300g ト共ニ水 3L ニ溶解シ新鮮ナル壓搾酵母 200g ヲ加ヘテ醱酵セシムレバ 1 日半ニシテ醱酵ヲ終ルベシ。茲ニ於テ糖分及酵母ヲ含有セザル溶液ヲ蒸發シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ水浴上ニ蒸發シテ舍利別稠度トナシ氷ヲ用ヒ強ク冷却シテ 12 時間放置スレバ漸次ニ微細ナル結晶性ノ粉末ヲ析出ス。次デ之ヲ少許ノ水ニ溶解シ更ニ動物炭ヲ加ヘテ少シク温メ其濾液ヲ減壓下ニ濃縮シ之ニ無水アルコールヲ加ヘ「アミノ酸」ノ析出シ始ムルニ至リ之ヲ放置スレバ 12 時間ニシテ「ゼリン」ハ細針狀ヲナシテ結晶ス。茲ニ於テ無水アルコール並エーテルヲ用ヒ洗滌シ真空内ニ於テ硫酸上ニ乾燥スレバ純粹ノ「ゼリン」約 2.5g ヲ得ベシ。

## 第十九章 各種アミノ酸ノ性状

1. グリコ、ル  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$   
(Glykokoll, Glycin, Leimzucker, Aminoessigsäure)

分子量 75 N=18.7%

グリコ、ル」ハ 1820 年 Braconnot 氏之ヲ發見シ遊離ノ状態ニ於テ無脊椎動物ノ筋肉及恐クハ又人類ノ尿中ニ常成分トシテ存在シ Cholsäure ト結合シ Glykocholsäure トシテ胆汁中ニ又安息香酸ト結合シ馬尿酸トシテ尿中ニ顯ハル。

グリコ、ル」ハ通常フィブリン、蜘蛛ノ絲、エラスチン、膠及スボンギン等ノ加水分解ニヨリテ成生シ又一クロール醋酸及アムモニアヲ用ヒテ合成セラル。

### 性状

無色ノ堅キ菱面體狀乃至四面性ノ柱狀結晶(單斜晶系)ニシテ約  $240^\circ$ ニ於テ熔融シ 4 分ノ水ニ溶解シ温湯ニハ一層容易ニ溶解スレドモ無水アルコール及エーテルニ溶解シ難シ。其味甘ク 10%ノ水溶液ハ燐ウ、ルフラム酸(1:1)ヲ加フルニヨリテ沈澱ヲ生ズ。

### 誘導體及鹽類

**エチールエステル鹽酸鹽**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$  針狀ノ結晶ニシテ水ニ容易ニ溶解シ又温アルコールニ溶解スレドモ冷アルコールニ稍々溶解シ難シ。融點:  $144^\circ$ 。

**銅鹽**  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  深藍色針狀ノ結晶ニシテ  $15^\circ$ ニ於テ 173.8 分ノ水ニ溶解シ  $130^\circ$ ニ熱スレバ結晶水ヲ失フ。

**$\beta$ -Naphtalinsulfo-glycin**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  温湯ヨリ結晶セシムレバ先端尖レル長キ小葉狀結晶ヲ析出シ多クノ場合聚合シテ束狀ヲナス。  $20^\circ$ ニ於テ 2670 分ノ水,  $100^\circ$ ニ於テ 90 分ノ温湯ニ溶解シ結晶水ヲ含有スルコトナク 10 倍量ノ發煙鹽酸ヲ加ヘテ 3 時間熱スレバ分解シテ再ビ「グリコ、ル」ヲ生ズ。融點:  $159^\circ$ 。

**4-Nitrotoluol-2-sulfo-glycin**  $C_6H_5(NO_2)(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2CO \cdot OH$  融點:  $80^\circ$ .

**$\alpha$ -Naphthylisocyanat-glycin**  $HOOC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  融點:  $190.5-197.5^\circ$ .

**ピクリン酸鹽** 融點:  $190^\circ$ .

**Glycinanhydrid**  $NH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle NH$  エチルエステル鹽酸鹽 560gヲ取リ之ニ水 280ccmヲ加ヘ起寒劑ヲ用ヒテ能ク冷却シ 11.5 倍定規ナトロソ液 320ccmヲ攪拌シツ、1—2 時間内ニ滴加シ液ノ溫度ヲ  $-5^\circ$ ニ保タシムレバ「エステル鹽酸鹽」ハ漸次ニ溶解シ少許ノ食鹽ヲ析出スベシ。然ル後 1—2 時間室温ニ放置スレバ Glycinanhydridハ結晶シ始ムルヲ以テ更ニ 24 時間放置シテ全ク結晶セシメ強ク冷却シテ吸引濾過シテ水ヲ用ヒ洗滌シテ食鹽ヲ除去シ次デ之ヲ 6 倍量ノ濃湯ニ溶解シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ再結晶ヲ行ヒ精製スベシ。本品ノ純粹ナルモノハ「ピウレット」反應ヲ呈スルコトナク得量ハ約 100gトス。融點:  $305^\circ$ .

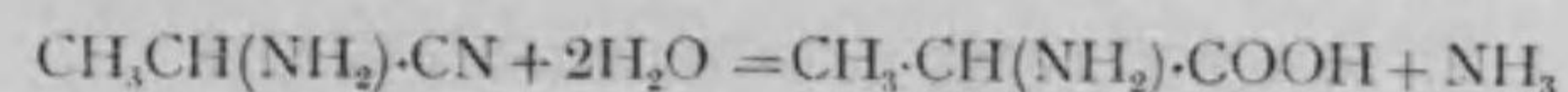
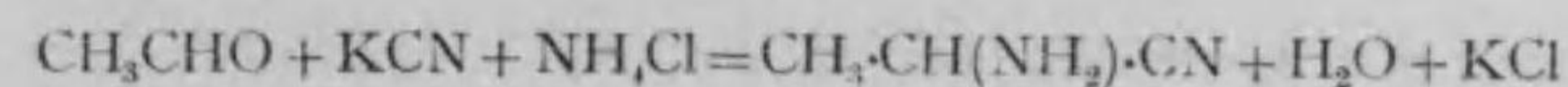
2. **d-アラニン**  $CH_3CH(NH_2) \cdot COOH$

(d-Alanin,  $\alpha$ -Aminopropionsäure)

分子量 89  $\cdot N=15.7$

d-アラニン」ハ本來ノ蛋白質中ニハ比較的少量ナレドモ「フィブロイン、蜘蛛ノ絲、ケラチン類」中ニハ稍々多量ニ存在シ加水分解スルニヨリ生ズルモノハ右旋性ナリトス。

d.l-アラニン」ハ Cyanhydrin 合成法ヲ應用シ Acetaldehydニ KCNヲ作用シテ Nitril 化合物ヲ製シ次デ鹽酸ヲ用ヒ鹼化シテ合成シ得ベシ。



斯クシテ得タル「ラセミ體」ハ之ヲ Benzoyl 化合物ニ變ジタル後「プルチン鹽」トナシ分別結晶セシムレバ Benzoyl-l-alanin ノ「プルチン鹽」先ヅ結晶シ Benzoyl-d-alanin 鹽ハ溶液中ニ殘留スルヲ以テ相互ニ之ヲ分割スルコトヲ得ベシ。

d-アラニン」ハ又 Walden 氏ノ逆變化ヲ應用シテ「l-アラニン」ヨリ製シ得ベク蛋白質ヨリ直接之ヲ製スル場合ニハ「フィブロイン」ヲ原料トナスヲ可トス。

### 性状

d-アラニン」ハ針狀乃至斜方柱狀ニ結晶シ其味甘ク 4—5 分ノ水ニ溶解シ無水アルコールニ溶解セズ。毛細管中ニ於テ急速ニ熱スレバ約  $297^\circ$ ニ於テ分解シ (E. Fischer) 比旋光ハ 10%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +2.7^\circ$  (Fischer u. Raske), 鹽酸鹽トシテ (約 10% 溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +10.32^\circ$ ヲ示ス。此場合鹽酸ノ過剰ハ旋光度ニ影響ヲ及ボスモトナク加水分解ノ際一部ラセミ化スルヲ以テ 1—2° 低キヲ普通トナスト謂フ (E. Fischer)。

### 誘導體及鹽類

**銅鹽**  $(C_3H_5O_2N)_2Cu$  藍色ノ小葉狀結晶ニシテ水ニ稍々容易ニ溶解ス。

**$\beta$ -Naphtalinsulfo-d-alanin**  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$  束狀ニ聚合セル針狀結晶ニシテ結晶水ヲ含有シ左旋性ニシテ  $85^\circ$ ニ乾燥シテ無水トナシタルモノハ  $117^\circ$ ニ半融シ約  $123^\circ$ ニ於テ熔融ス。

**Benzoyl-d-alanin**  $C_{10}H_{11}NO_3$  約 1gヲ定規カリ滴液ノ計算量ニ

溶解シタルモノハ  $[\alpha]_D^{20} = +37.13^\circ$  ヲ示ス。

3. d- $\alpha$ -アミノ酪酸  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$   
(d- $\alpha$ -Aminobuttersäure)

$\alpha$ -アミノ酪酸モ亦蛋白質ヲ構成スル礎石トシテ知ラレ無色小葉状ノ結晶ニシテ其味甘ク  $303^\circ$ ニ於テ熔融シ 5%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +8.0$  (Fischer u. Mouneyrat) ヲ示ス。

4. l-セリン  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$   
(l-Serin,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxypropionsäure)

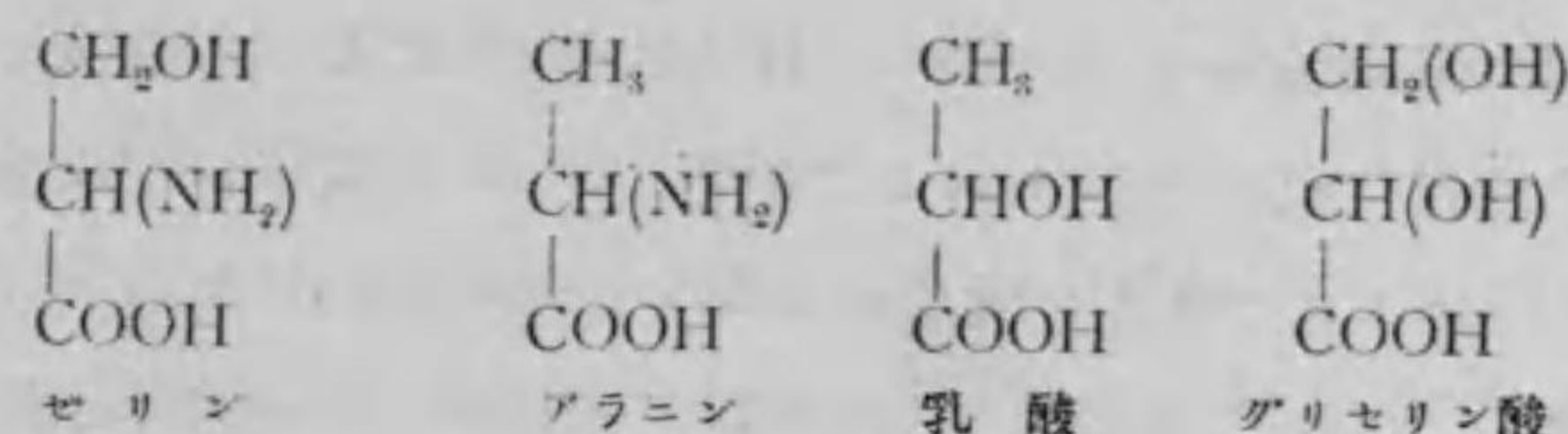
分子量 105      N=13.2%

1865年 Cramer 氏之ヲ發見シ E. Fischer 氏及門下生等ニヨリテ諸多ノ蛋白質ノ分解産物ナルコト證明セラレタドモ其量ハ極メテ少ク最多量ハ「ゼリチン中ノ 6.6% (Fischer u. Skita), ザルミン中ノ 7.8 (Kossel u. Dakin) 等ニシテ容易ニ「ラセミ化スルヲ以テ通常不旋光性ノ状態ニ製出セラル。然レドモ E. Fischer 氏ニヨレバ天然ニ顯ハル、モノハ左旋性ニシテ「フィプロイン」ノ加水分解物ヲ「エステル法ヲ用ヒ處理シタル後エステル」ヲ分別蒸餾セル殘渣ヲ放置スレバ l-及 d.l-Serinanhydrid ハ結晶ヲナシテ析出スルヲ以テ之ヲ採取シ水ニ溶解度ノ相違ヲ利用シテ l-Serinanhydrid ヲ分離シタル後 (l-Serinanhydrid ハ水ニ容易ニ溶解ス) 「ブローム水素酸」(20%) ヲ加ヘテ熱スレバ二ペプチード l-Seryl-l-serin ヲ生ジ次デ之ヲ加水分解スレバ l-セリン」ヲ得ベシ。

d.l-セリン」ハ「チアンヒドリン合成法ヲ應用シ Glykolaldehyd ( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CHO}$ ) ヲリ製シ或ハ Chloracetal  $\text{ClCH}_2\text{-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$  等ヨリ之ヲ合成シ得ベク次デ之ヲ p-Nitrobenzoyl 化合物ニ變ジ Chinin

鹽トシテ分別結晶セシムレバ l-及 d-セリン」ニ分割シ得ベシ。

セリン」ハ之ヲ還元スレバ「アラニン」ニ又亞硝酸ヲ用ヒテ處理スレバ「グリセリン酸 (Glyzerinsäure) ニ變ジ其關係ハ次ニ示スガ如シ。



性 状

l-セリン」ハ菲薄ノ葉状乃至柱状ニ結晶シ (單斜晶系) 水ニ稍々容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解シ難ク其味少シク甘ク後味ハ淡白ナリ。比旋光ハ約 10%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -6.83^\circ$ , 鹽酸鹽トシテ (0.5022g ヲ計算量ノ定規鹽酸中ニ溶解シタルモノ)  $[\alpha]_D^{20} = +14.45^\circ$  (E. Fischer u. Jacob) ヲ示シ又熱シテ  $211^\circ$ ニ至レバ褐色ヲ呈シ  $228^\circ$ ニ於テ (d.l-セリン」ハ  $246^\circ$ ニ於テ) 分解シ熔融ス。

誘導體及鹽類

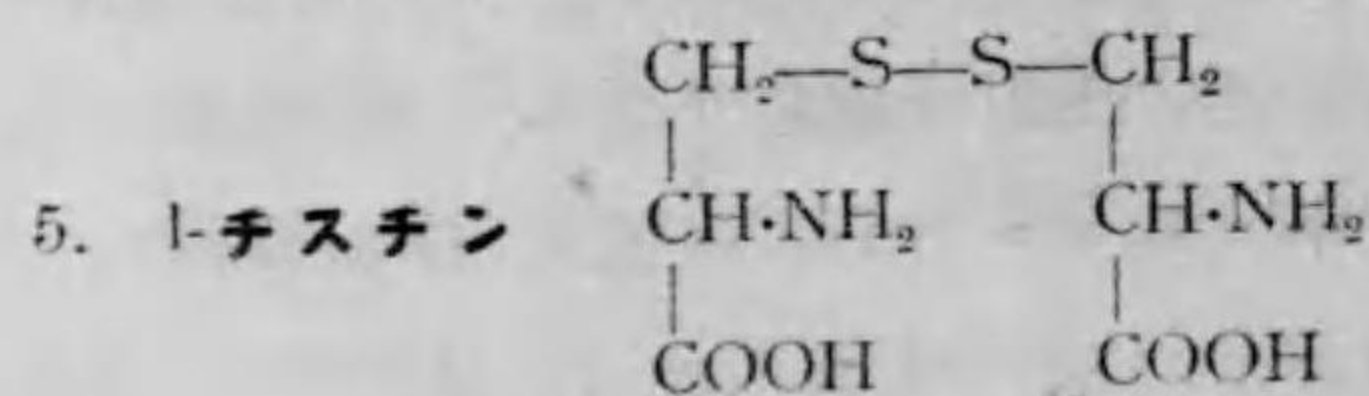
メチールエステル鹽酸鹽  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(NH}_2\text{)-COOCH}_3\text{-HCl}$  l-セリン」ニ無水ノ「メチールアルコール」ヲ和シ乾燥シタル鹽酸瓦斯ヲ通ジテ「エステル化シタル後減壓下ニ蒸發シ其殘渣ニ「メチールアルコール」ヲ加ヘ温メテ溶解シ之ニ「エーテル」ヲ注加スレバ鹽酸鹽ハ白色ノ光輝ヲ有スル塊ヲナシテ析出シ顯微鏡下ニ檢スレバ四邊性乃至八邊性ノ小葉状結晶ヲ認ム。鹽酸鹽ハ空氣中ニ於テ潮解シ毛細管中ニ熱スレバ  $163^\circ$ ニ於テ半融シ漸次ニ熔融シテ褐色ノ液ニ變ジ約  $167^\circ$ ニ於テ瓦斯ヲ發シテ分解ス。

**P-Nitrobenzoyl-l-serin**  $C_{10}H_{10}O_6N_2$  水ヨリ結晶セシムレバ光輝ヲ有スル微黄色ノ柱狀結晶ヲナシ「アルカリ性溶液ニ於テ」 $[\alpha]_D^{20} = +43.56^\circ$ ヲ示シ毛細管中ニ於テ熱スレバ $171^\circ$ ニ於テ半融シ $189.5^\circ$ ニ於テ分解シ熔融ス。

**$\beta$ -Naphthalinsulfo-d.l-serin**  $C_{10}H_7SO_2NH\cdot CH\cdot CH_2(OH)\cdot COOH$  結晶水ヲ含有シ或ハ含有セズシテ結晶シ $80^\circ$ ニ熱スレバ水分ヲ失フ。温アルコール中ヨリ結晶セシムレバ結晶水ヲ含有スルコトナク小結晶ヲナシテ析出シ $214^\circ$ ニ於テ熔融シ水ニ稍々溶解シ難ク「アルコール」ニ比較的容易ニ溶解スレドモ「エーテル」ニ溶解シ難シ。

**l-Serinanhydrid**  $C_8H_{10}O_4N_2$  メチールエステル鹽酸鹽ニ計算量ノ金屬ナトリウムヲ「メチールアルコール」ニ溶解シテ加フレバ「トセリン」ノ「メチールエステル」ヲ遊離スルヲ以テ成生セル食鹽ヲ濾去シ減壓下ニ「アルコール」ヲ蒸發スレバ「メチールエステル」ハ強アルカリ性ノ舍利別ヲナシテ残留ス。茲ニ於テ $25^\circ$ ノ温ニ放置スレバ1-2時間ニシテ結晶ヲ析出シ12-15時間ニ全部結晶スベシ。

斯クシテ得タルモノハ「フィプロイン」ノ加水分解ニヨリ得タルモノト同一物ニシテ約 $247^\circ$ ニ於テ分解シ熔融ス比旋光ハ水溶液ニ於テ $[\alpha]_D^{20} = -67.46^\circ$ ヲ示ス。然レドモ「フィプロイン」ヨリ得タルモノハ「ラセミ體」ヲ夾雜スルヲ以テ $[\alpha]_D^{20} = -58.8^\circ$ ヲ示ス。



(l-Cystin,  $\alpha$ -Diamino- $\beta$  dithiodilaktylsäure)

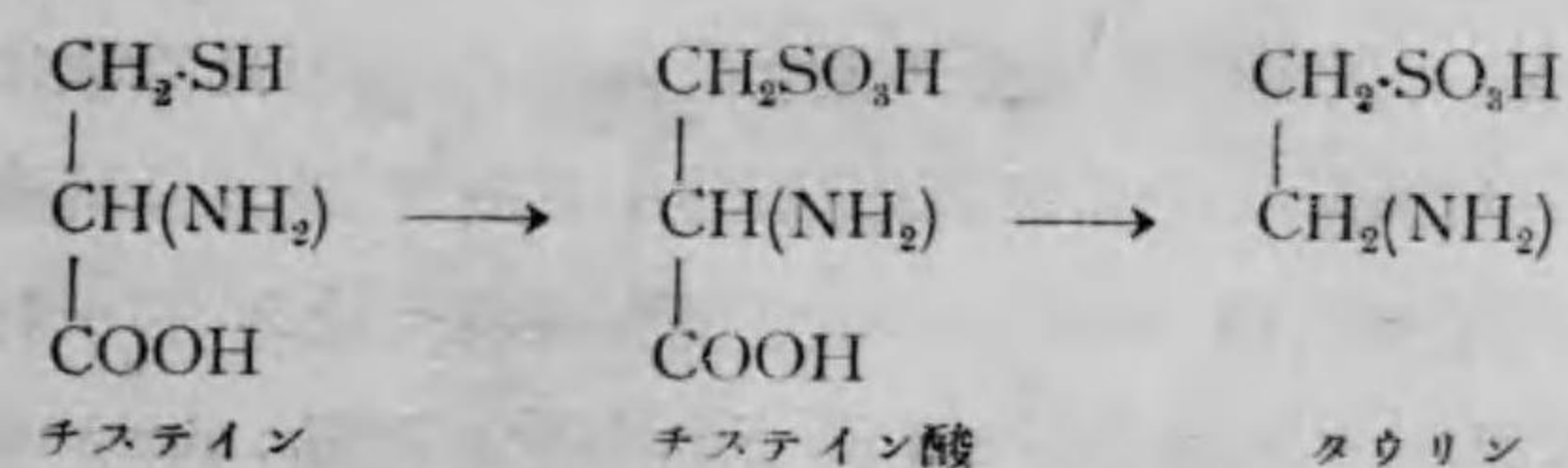
分子量 240 N=11.7%

1810年 Wollaston 氏之ヲ尿石中ニ發見シ其後 Kütz, Mörner 及 Emden 氏等ニヨリテ蛋白質ノ分解産物ナルコト證明セラレ、ニ至レリ。

チスチンハ動物體ノ毛、角等ケラチン類中ニ多量ニ存在シ Mörner 氏ニヨレバ角中ニ 6.8%, 人毛中ニ 13.92%, Buchtala 氏ニヨレバ人毛中ニ 14.53%ヲ檢出シ「ケラチン類ニ於ケル硫黃ハ「チスチン」ニ由來ス。其他正常ノ尿中ニハ痕跡ニ過ギザルモ「チスチン尿 (Cystinurie) 中ニハ多量ニ出現ス。

チスチンノ構造ハ Friedmann 氏之ヲ證明シ同時ニ「タウリン (Taurin) トノ關係ヲ明カニセリ。

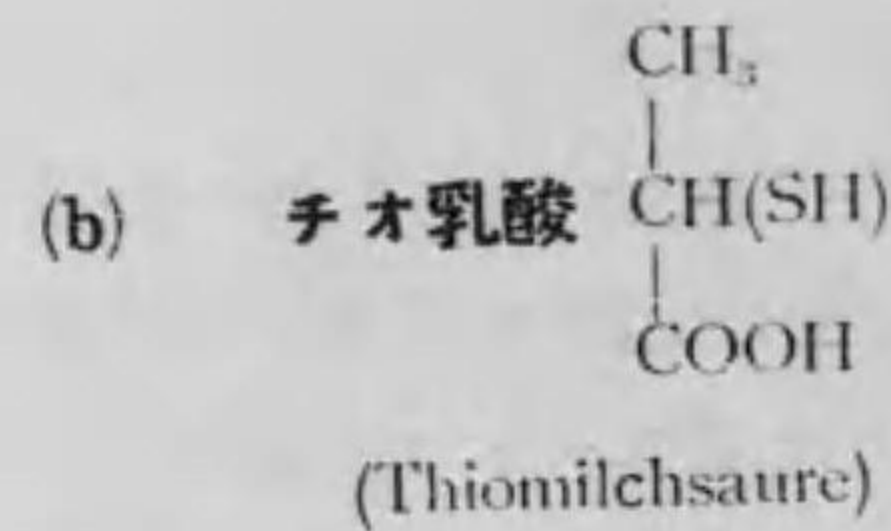
チスチンハ「チステイン」ノ二硫化物ニ該當シ後者ヲ酸化スレバ「チステイン酸 (Cysteinsäure) ニ變ジ更ニ炭酸ヲ放失シテ「タウリン」ニ變ズ。



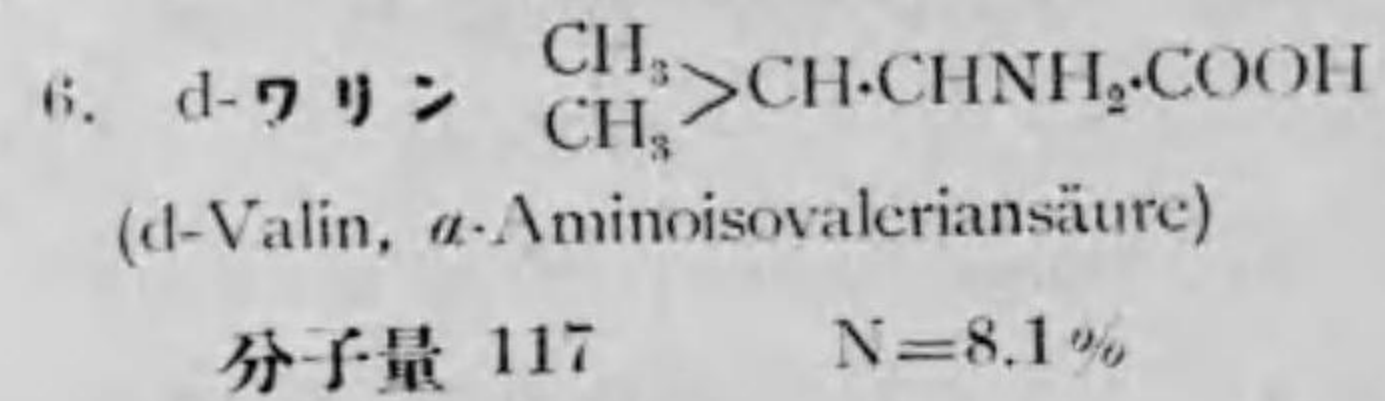
l-チスチンハ諸種ノ方法ニヨリテ合成的ニ製出セラレ E. Fischer 及 Raske 氏ニヨレバ「トセリン」ヨリ l- $\alpha$ -Amino- $\beta$ -chlorpropionsäure ヲ得之ニ水及  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  ヲ加ヘ熔閉管中ニ於テ $100^\circ$ ニ1-2時間加熱シタル後硫酸ヲ用ヒテ過剰ノ  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  ヲ分解シ減壓下ニ蒸餾シテ  $\text{H}_2\text{S}$  ヲ驅除シ次デ「バリット水」ヲ用ヒ精密ニ硫酸ヲ



タミン酸トヨリ成ルニ「ペプチド」ニシテ筋肉、肝臓、酵母ノ菌體中ニ存在シ Hopkins<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ其量ハ筋肉及酵母菌ニ在リテ 0.1—0.15% ニシテ (肝臓ハ之ニ比スレバ稍々多量ナリト謂フ) 總テノ細胞中ニ含有セラレ酸素運傳體 (Sauerstoffübertraeger) ノ用ヲナスト謂フ。



Baumann 及 Suter 氏ハ牛角ノ分解産物中ニ之ヲ發見シ Mörner, Friedmann 及 Baer 等ノ諸氏ハ之ヲ「チスチン」ヨリ製シ就中 Fridmann 氏ハ「ケラチン性物質ノ正常ナル分解産物ナルコトヲ證明シ Fränkel 氏ハ又ヘモグロビン」ヨリ之ヲ得タリト謂フ。

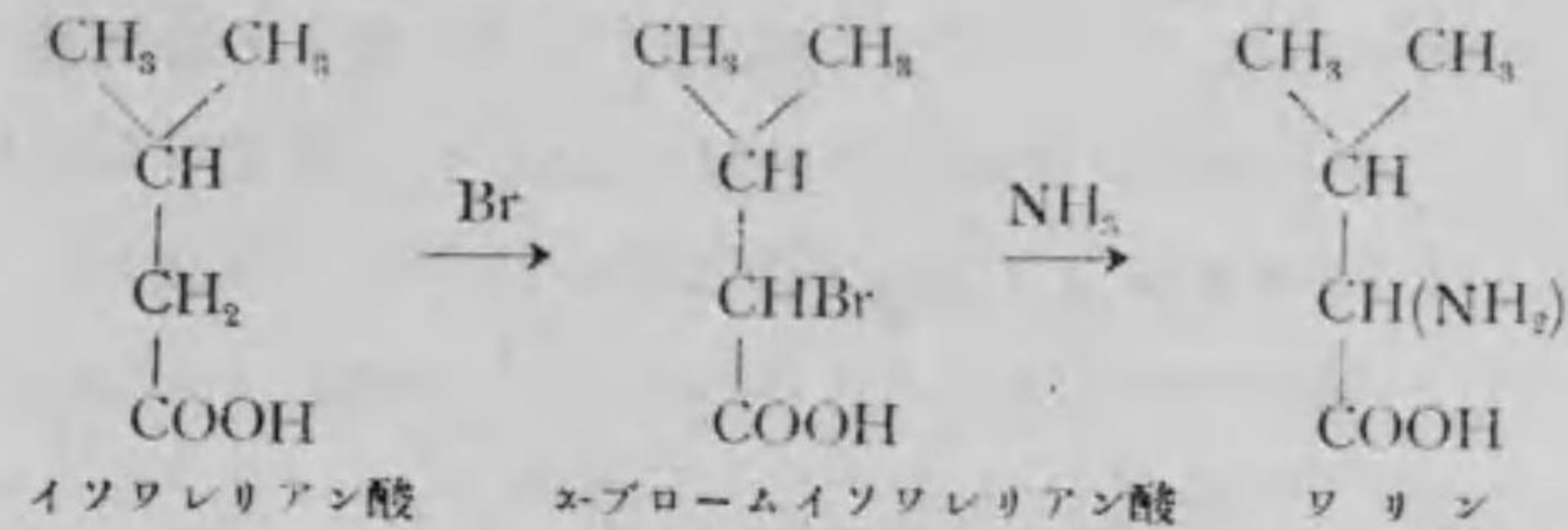


d-ワリン」ハ 1856 年 Gorup-Besanzetz 氏ニヨリテ發見セラレ蛋白質ノ加水分解ニヨリテ生ズルモノハ右旋性ナリトス然レドモ其量ハ僅少ニシテ Kossel 及 Dakin 氏ハ「ザルシン」ヨリ 4.3%, E. Fischer 及 Dörpinghaus 氏ハ牛角ヨリ 5.7% ヲ得タリ。然レドモ「ワリン」ハ「ロイチン及イソロイチン」ト混晶 (Mischkrystall) ヲ形成スルガ故ニ完全ニ分離シ難ク從ツテ分析ノ結果ハ概シテ不正確

1) Hopkins, Biochem. Journ. 15, 286 (1921).

ナリトス。

d-ワリン」ハ「イソ缬草酸 (Isovaleriansäure) ニ「ブローム及磷ヲ作用シテ  $\alpha$ -ブロームイソ缬草酸ヲ製シ次テ「アムモニア」ヲ用ヒ處理シテ之ヲ合成シ得ベシ。



斯クシテ得タル d,l-ワリン」ハ之ニ無水蟻酸ヲ作用シテ Formyl 誘導體ニ變ジタル後プルチン鹽トナシテ相互ニ分割ス。

#### 性状

d-ワリン」ハ顯微鏡的ノ小葉狀結晶ニシテ 16.5° ニ於テ 11 分ノ水ニ溶解シ「アラニン」ニ比スレバ稍々溶解シ難ク「メチールアルコール」ニ溶解ス、其味稍々甘ク且苦ク合成シタルモノハ 20% ノ鹽酸中ニ於テ (3% ノ溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +28.8^\circ$ , 3—5% ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +6.42^\circ$  (E. Fischer) ヲ示シ密閉セル毛細管中ニ於テ熱スレバ 315° ニ於テ熔融ス。

#### 誘導體及鹽類

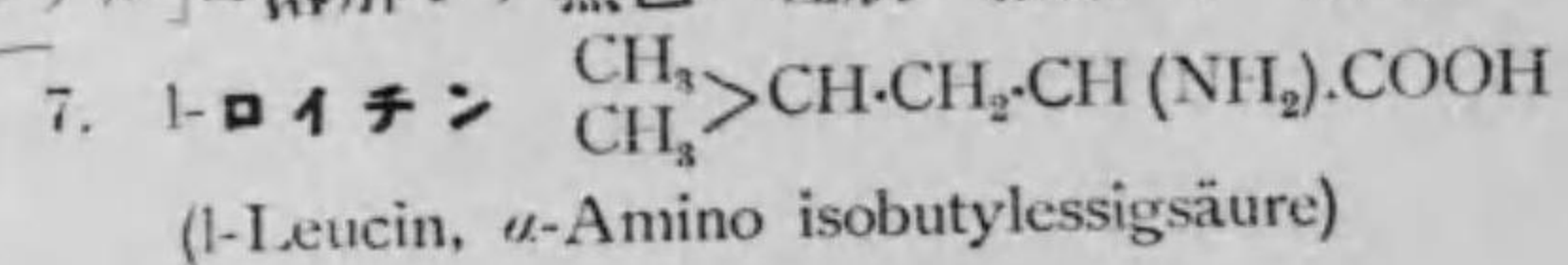
銅鹽  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$  水ニ稍々溶解シ難シ然レドモ 18° ニ於テ 52 分ノ「メチールアルコール」ニ溶解ス。

Formyl-d-valin  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  温湯ニ溶解シテ結晶セシムレバ小柱狀ヲナシテ析出シ「アルコール溶液」ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +12.8$  乃至  $+13.27^\circ$  ヲ示ス。密閉セル毛細管中ニ於テ熱スレバ約 150° ニ於



テ半融シ156°ニ於テ全ク熔融ス。

**Phenylisocyanat-d-valin**  $C_{12}H_{16}N_2O_2$  水ヨリ結晶セシムレバ小柱状ヲナシテ析出シ速ニ熱スレバ約140°ニ於テ軟化シ147°ニ於テ少シク起泡シテ全ク熔融ス。又20%ノ鹽酸ヲ加ヘテ煮沸スレバ之ニ相當スル Hydantoin ( $C_4H_6N_2O_2$ )ニ變シ水ニ不溶解性ナレドモ「エーテル」ニ溶解シテ無色ノ柱状ニ結晶ス。融點:131—133。



分子量 131 N=10.7%

「ロイチン」ハ Proust (1818) 及 Braconnot (1820) 氏等ニヨリテ發見セラレ蛋白質ノ分解ニヨリテ容易ニ成生スルガ故ニ生活體ノ常成分ナリヤ否ヤ不明ナレドモ通常膀胱、肝臟等各種ノ臟器中ニ顯ハレ又羊毛、皮膚及爪間ノ汚物中ニ存在シ足汗ノ不快ナル臭氣ハ「ロイチン」ノ分解産物ニ基因スト謂フ。其他病的變化ニヨリテ血液又ハ尿中ニ檢出セラル。

通常蛋白質ノ分解産物トシテ成生シ頂鞅帶中ニハ 36—45% (Erlenmeyer 及 Schöffer), ヘモグロビン中ニハ 20% (E. Fischer 及 Abderhalden) 又角質中ニハ 18.3% (E. Fischer 及 Dörpinghaus) ヲ含有ス。天然ニ顯ハル、モノハ左旋性ナレドモ蛋白質ヲ「パリツト水」ヲ用ヒ 160—180°ノ温ニ於テ加水分解シテ得タルモノハ「ラセミ體」ニシテ不旋光性ナリトス。

d,l-LeucinハCyanhydrinノ合成法ヲ應用シ Isovaleraldehyd  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ ニ「アムモニア及青酸」ヲ作用シ之ヲ鹼化シテ製出シ得ベク然ル後之ヲ Formyl 化合物ニ變シ「プルチン鹽」トナシテ

分別結晶セシムレバ d 及 l-Leucinニ分割シ得ベシ。其他「ロイチン」ハ又 Walden 氏ノ逆變化ヲ應用シテ d-ロイチンヨリ製出スルコトヲ得。

### 性状

「ロイチン」ハ 22°ニ於テ 41分ノ水ニ溶解シ酸及アルカリニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニハ殆ド不溶性(1:1385)ナリ。温湯ヨリ結晶セシムレバ眞珠様ノ光澤ヲ有スル小葉状結晶ヲ析出シ脂肪様ニシテ水ニテ潤ホシ難ク其味淡白ニシテ少シク苦シ。然レドモ不純ノ「ロイチン」ハ球状乃至根塊状ヲナシテ結晶シ硝子様ヲ呈シ或ハ放線状ノ線條ヲ認メ水ニ容易ニ、アルコールニ稍々容易ニ溶解ス。

「ロイチン」ハ毛細管中ニ熱スレバ 293—295°ニ於テ分解シ「イソロイチン」ヲ含有セザル純粹ノモノハ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -10.35^\circ$ , 20%ノ鹽酸中ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +15.7^\circ$  (Ehrlich) ヲ示シ d,l-Benzoyl-leucin ヲ (Cinchonin 鹽トシテ) 分割シテ得タル Benzoyl-l-leucin ヲリ製出シタルモノハ 21%ノ鹽酸中ニ於テ (4.577%)  $[\alpha]_D^{20} = 15.59^\circ$  (E. Fischer) ヲ示ス。

### 誘導體及鹽類

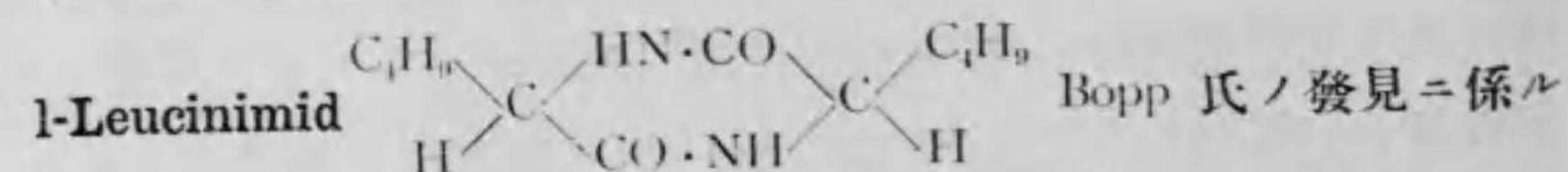
**銅鹽**  $(C_6H_9NO_2)_2Cu$  淡藍色ヲ呈シ水ニ溶解シ難ク 100°ニ於テ 1460分 15°ニ於テ 3045分ノ水ニ溶解スルニ過ギザルガ故ニ之ヲ製スルニ當リテハ多量ノ水ヲ加ヘ長ク熱スルニアラザレバ水酸化銅中ニ殘留スルノ虞レアリトス。

**β-Nahptalinsulfo-l-leucin**  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH \cdot (C_6H_5) \cdot COOH$  20%ノ「アルコール」ヨリ結晶セシムレバ槍形ノ柱状ヲナシテ析出シ約

60°ニ於テ半融シ 68°ニ於テ全ク熔融ス。一分子ノ結晶水ヲ含有シ 85°ニ於テ之ヲ放失シ「アルコール、エーテル」ニ容易ニ溶解スレドモ水ニ溶解シ難シ。

**Benzoyl-l-leucin**  $C_{18}H_{17}NO_3$  105—107°ニ熔融シ比旋光ハ  $[\alpha]_D^{20} = +6.59$  (1.043gヲ定規アルカリ 6ccmニ溶解シタルモノ)ヲ示ス。

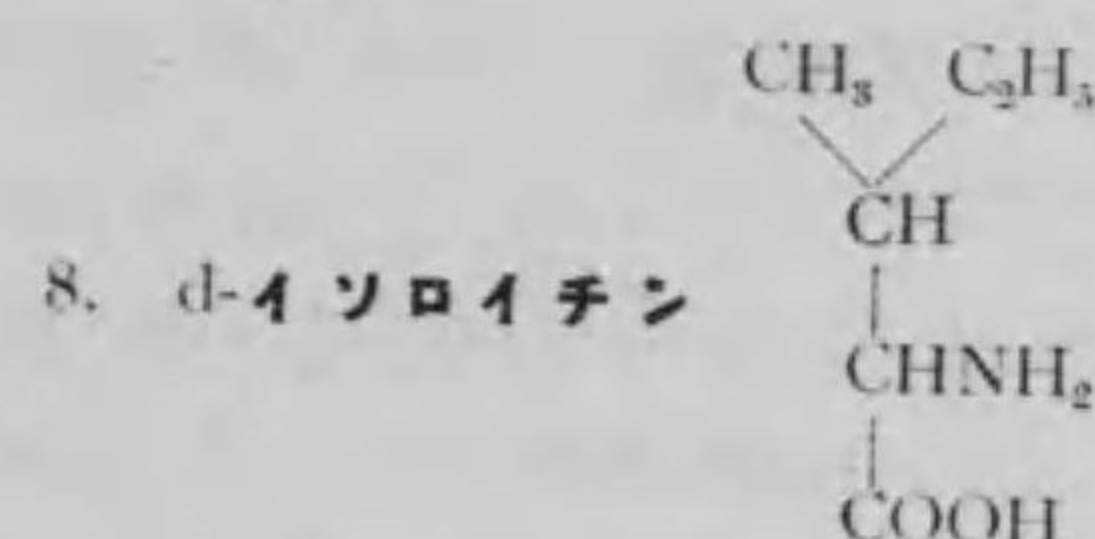
**Formyl-l-leucin**  $C_7H_{11}O_3N$  湯湯ヨリ細長キ柱状ニ結晶シ 137°ニ於テ半融シ 141—144°ニ於テ熔融ス。比旋光ハ「アルコール溶液中ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -18.4$  (1.3313gヲ無水アルコール 13.3ccm中ニ溶解シタルモノ)ヲ示ス。



「ロイチンイミード」ハ湯湯ニ溶解シ難ク「メチールアルコール」ニ比較的容易ニ溶解シ沸騰セル「アルコール」ニ稍：容易ニ溶解スレドモ「エーテル」ニ溶解セズ。又容易ニ昇華シ硫酸ヲ加ヘテ温ムレバ變化ヲ呈セズシテ之ニ溶解シ水ヲ和シテ稀釋スレバ再ビ沈澱ス。

合成シタル「ロイチンイミード」ノ比旋光ハ冰醋酸溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -42.5$  乃至  $-42.8$  (E. Fischer), 「カゼイン」ノ加水分解ニヨリテ得タルモノハ  $[\alpha]_D^{20} = -42.3$  (Abderhalden u. Funk)ヲ示

ス。融點：270—271°。



d-Isoleucin, ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methylaethylpropionsäure)

分子量 131 N=10.7

「イソロイチン」ハ 1904年 Felix Ehrlich氏ニヨリ糖蜜殘滓 (Melasseschlempe) 中ニ發見セラレ天然ニ顯ハル、モノハ右旋性ナリトス。「ロイチン」ト共ニ蛋白質ノ分解ニヨリテ成生スレドモ混晶ヲ形成スルガ故ニ之ト分離シ難ク其量ハ「d-ロイチン」トシテ表示セラレ、ヲ普通トナス。

### 性状

d-イソロイチン」ハ「ロイチン」ニ比スレバ遙ニ水ニ溶解シ易ク濃厚溶液ヲ冷却シテ速ニ結晶セシムレバ光輝アル小葉状結晶ヲナシテ析出シ外觀上「ロイチン」ト區別シ難ク又水ニテ潤ホシ難シ。其 1分ハ 15.5°ニ於テ 25.8分ノ水ニ溶解シ其味苦ク且ツ收斂性ナリ。無水アルコール竝メチールアルコール」ニ不溶性ナレドモ温ムレバ一部溶解シ合成シタルモノハ 3.1%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +11.29$ , 20%ノ鹽酸中ニ於テ (4.6%溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +40.61$  (Locqin)ヲ示シ Ehrlich氏ノ得タルモノハ 3.65%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +9.58$ , 20%ノ鹽酸中ニ於テ (4.54%)  $[\alpha]_D^{20} = +36.74$  又 0.51gヲ定規ナトロン滴液 5ccmニ溶解シタルモノハ  $[\alpha]_D^{20} = +11.09$ ニシテ

密閉セル毛細管中ニ熱スレバ 280°ニ於テ熔融スト謂フ。

銅鹽 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu 葉狀ノ結晶ニシテ 18°ニ於テ 278分ノ水, 17°ニ於テ 55分ノ「メチールアルコール」ニ溶解ス。

Benzoyl-d-isoleucin C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> 無色長針狀ノ結晶ニシテ冷水ニ溶解シ難ク「アルカリ性溶液」ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +26.36^\circ$  ヲ示シ 116—117°ニ於テ熔融ス。

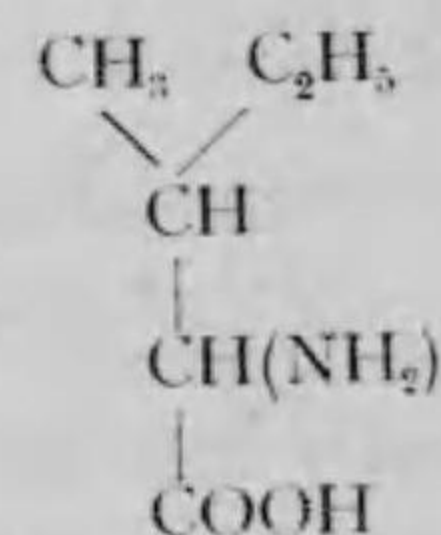
Benzosulfo-d-isoleucin C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>S 無色ノ針狀結晶ニシテ温湯ニ容易ニ溶解シ「アルカリ性溶液」ニ於ケル比旋光ハ  $[\alpha]_D^{20} = -12.04^\circ$  ヲ示ス。融點: 149—150°。

Phenylisocyanat-d-isoleucin C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 白色ノ光輝アル小葉狀結晶ニシテ冷水ニ溶解シ難ク「アルカリ性溶液」ニ於テ比旋光ハ  $[\alpha]_D^{20} = +14.92^\circ$  ヲ示シ 116—120°ニ於テ熔融ス。

Formyl-d-isoleucin (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH(NH·COH)·COOH 細キ針狀結晶ニシテ約 154°ニ於テ半融シ 156°ニ於テ熔融ス。

附

d-アルロイソロイチン



分子量 131

N=10.7

d-アルロイソロイチン」ハ「イソロイチン」ニ「バリット水」ヲ加ヘ加壓シテ 180°ニ 20時間加熱スルニヨリテ成生シ(前章参照) 光輝アル無色ノ小葉狀結晶ニシテ外觀ハ d-イソロイチン」ニ類似シ 20°ニ於テ 34分ノ水ニ溶解シ其味甘シ。3.61%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -12.87^\circ$  (Ehrlich u. Wendel) 又 2.39%ノ水溶液ニ於テ  $-14.44^\circ$

(Ehrlich) ヲ示シ密閉セル管中ニ於テ速ニ熱スレバ起泡シテ 280—281°ニ於テ熔融ス。

9. d-ノールロイチン CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH

(d-Norleucin, (α-Amino-n-kapronsäure)

d-ノールロイチン」ハ Abderhalden 及 Weil 氏ニヨリ神經組織ニ參與スル蛋白質ノ加水分解産物中ニ發見セラレ水ヨリ結晶セシムレバ六邊性ノ小葉狀ヨリナル簇生品ヲ析出シ其味少シク甘シ又水ニ溶解シ難クアルコール及メチールアルコール」ニ不溶性ニシテ 282°ニ半融シ一部昇華シ 301°ニ至リテ熔融ス。比旋光ハ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +5.16^\circ$ , 20%ノ鹽酸中ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +20.49^\circ$  ヲ示シ銅鹽 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu ハ水ヨリ結晶セシムレバ束狀ニ聚合セル針狀結晶ヲ析出シ冷水ニ溶解シ難ク「アルコール」ニ不溶性ナリ。

10. l-アスパラギン酸 COOH·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH

(l-Asparaginsäure, α-Aminobernsteinsäure)

分子量 133

N=10.5%

1827年 Plisson 氏ニヨリテ發見セラレ蛋白質ノ加水分解ニヨリテ生ズレドモ其量ハ僅少ナリトス。遊離ノ状態ニ於テ螺 Meerschnecke, Tritonium nodosum) ノ腺分泌液中ニ存在シ又アスパラギン」トシテ植物界ニ汎ク分布シ植物ノ發育及蛋白質ノ成生ト重大ナル關係ヲ有ス。

合成的ニハ「フマル酸 (Fumarsäure, COOH·CH:CH·COOH) ニ「アルコール性アムモニア」ヲ加ヘ熱スルニヨリテ製出シ得ベク次テ「ベンツオイル化合物」ニ變ジタル後プルチン鹽トナシテ d-及 l-アスパラギン酸ニ分割ス。

## 性状

l-アスパラギン酸ハ 28°ニ於テ 222.2分ノ水竝ニ 18.6分ノ沸湯ニ溶解シ其溶液ハ酸味ヲ呈シ冷却スレバ斜方晶系ノ柱狀ニ結晶ス。比旋光ハ 3Molノ HCl存在セル場合約 4%溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +25.7^\circ$ , 3Molノ NaOH存在セル場合 3.3%溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -2.37^\circ$ ヲ示シ「アルカリ」ノ増加スルニ從ヒ旋光度ヲ減ズ (Fischer)。又毛細管中ニ熱スレバ約 270—271°ニ於テ分解ス。

## 誘導體及鹽類

銅鹽  $C_4H_7NO_4 \cdot Cu + 4.5H_2O$  乃至  $5H_2O$  藍色ノ針狀結晶ニシテ 2870分ノ冷水, 234分ノ溫湯ニ溶解シ水ニハ概シテ溶解シ難シ。

Benzoyl-l-asparaginsäure  $C_{11}H_{11}O_5N$  針狀又ハ長キ葉狀結晶ヲナシ 3—4分ノ溫湯竝ニ 20°ノ水 261分ニ溶解シ比旋光ハ「アルカリ性溶液ニ於テ (2Molノ苛性カリ)  $[\alpha]_D^{20} = +37.4^\circ$ ヲ示シ 184—185°ニ於テ熔融ス。

$\alpha$ -Naphthylisocyanat-l-asparaginsäure  $C_{15}H_{11}O_5N_2$  96°ニ於テ半融シ 115°ニ於テ起泡シテ熔融ス。

11. d-グルタミン酸  $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$   
(d-Glutaminsäure,  $\alpha$ -Aminoglutarsäure)

分子量 147 N=9.5%

1866年 Ritthausen氏ニヨリテ發見セラレ諸種蛋白質ノ加水分解ニヨリテ成生スレドモ「プロタミン類中ニハ之ヲ缺除ス。Skraup及 Türk氏ハ「カゼイン」ヨリ約 17%, Dakin氏ハ 21%又 Abderhalden氏ハ筋肉ジントニン (Fleischsyntonin) ヨリ 13.6%, Levene及 Mandel氏ハ脾臟ヨリ製シタル「スクレオプロテイド」ヨリ

25%ノ「グルタミン酸」ヲ檢出セリ。是恐ク動物性蛋白質ニ於ケル最大量ナルベシト雖植物性蛋白質中ニハ比較的少量ニ存在シ「グリアチン」ニ在リテハ其量 40%以上ニシテ之ガ製造ニ適ス。

d-グルタミン酸ハ針方八面體乃至四面體或ハ小葉狀ニ結晶シ約 213°ニ於テ分解シ其 1分ハ水 100分ニ溶解シテ酸味ヲ呈シ後味ハ特異ニシテ稍々收敛性ナリ。比旋光ハ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +24.03^\circ$  (Skraup u. Hoernes), 等分子ノ鹽酸ヲ含有スル 5—6%溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +30.85^\circ$  (Fischer)ヲ示ス。

d-グルタミン酸ハ「バリット」水ヲ加ヘ 9時間加壓器内ニ於テ 160—170°ニ加熱スレバ「ラセミ化」シテ d,l-グルタミン酸ヲ生ズ次デ之ヲ「ベンツオイル」化合物ニ變ジタル後ストリヘニン鹽トナセバ再ビ之ヲ d及 l-グルタミン酸ニ分割シ得ベシ。

## 誘導體及鹽類

銅鹽  $C_5H_7NO_4 \cdot Cu + 2\frac{1}{2}$ 乃至  $4H_2O$  水ニ殆ド溶解セズシテ 3400分ノ冷水, 400分ノ溫湯ニ溶解ス。

鹽酸鹽  $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$  三斜晶系ノ板狀ニ結晶シ濃鹽酸ニ殆ド不溶性ニシテ「グルタミン酸」ノ定量ニ應用セラル。融點: 193°。

Benzoyl-d-glutaminsäure 絹絲様ノ光澤ヲ有スル小針狀結晶ニシテ比旋光ハ「アルカリ性溶液ニ於テ (2Molノ KOH)  $[\alpha]_D^{20} = +17.18^\circ$ ヲ示ス。融點: 137—138°。

$\alpha$ -Naphthylisocyanat-d-glutaminsäure  $C_{11}H_{10}N_2O_5$  針狀ノ結晶ニシテ 236—237°ニ於テ熔融ス。

12.  $\beta$ -オキシグルタミン酸

$COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$

分子量 163 N=8.6%

( $\beta$ -Oxyglutaminsäure,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -hydroxyglutarsäure)

カゼインノ加水分解成生體中ヨリ Dakin 氏ノ分離セルモノニシテ其含量ハ 10.5%トス。水ニ容易ニ溶解シ徐々ニ結晶セシムレバ柱狀ニ結晶シ光學的右旋性ナリ。融點ハ不確實ナレドモ 140—150°ニ於テ硝子様ノ塊ニ變ズ。

オキシグルタミン酸ハ之ヲ還元スレバ「グルタミン酸ニ變ジ鹽類ノ多數ハ水ニ容易ニ溶解ス。

13. **l-フェニールアラニン**  $C_9H_9CH_2CH(NH_2)COOH$   
(l-Phenylalanin, Phenyl- $\alpha$ -aminopropionsäure)

分子量 165 N=8.4%

1881年 Schulze 及 Barbieri 氏等ニヨリテ發見セラレ蛋白質ノ分解ニヨリテ成生スレドモ其量ハ僅少ニシテ稀ニ 5—6%ニ上ル場合アリトス。

d.l-フェニールアラニン」ハ諸種ノ方法ニヨリテ合成セラレトフェニールアラニン」ハ又 Walden 氏ノ逆變化ニヨリ d-フェニールアラニン」ヨリ成生ス。

#### 性状

l-フェニールアラニン」ハ眞珠様ノ光澤ヲ有スル小葉狀結晶ニシテ 25°ニ於テ 32分ノ冷水ニ溶解シ又メチールアルコール」ニ一部溶解ス。其溶液ハ微ニ苦味ヲ呈シ約 283°ニ於テ分解シ熔融シ合成シタルモノハ 2%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -35.1^\circ$  (Fischer u. Schoeller) ヲ示ス。然レドモ Schulze 及 Winterstein 氏等ガ「マウチハ豆ノ幼芽ヨリ得タルモノハ  $[\alpha]_D^{20} = -38.1$  乃至  $-40.3^\circ$  ヲ示シ

不純物ヲ夾雜セルニヨルナルベシト謂フ。

l-フェニールアラニン」ハ強硝酸ヲ加ヘテ熱スレバ黄色ヲ呈シ(キサントプロテイン反應)又 25%ノ硫酸ヲ和シタル後重クローム酸カリウム」ノ一小片ヲ投ジテ熱スレバ Phenylacetaldehyd ノ臭氣ヲ呈シ同時ニ安息香酸ヲ生ズ。

#### 誘導體及鹽類

銅鹽  $(C_9H_9O_2N)_2Cu$  淡藍色ノ鱗片狀結晶ニシテ水ニ溶解セズ。

鹽酸鹽  $C_9H_9NO_2 \cdot HCl$  發煙鹽酸ニ殆ド溶解セズ。

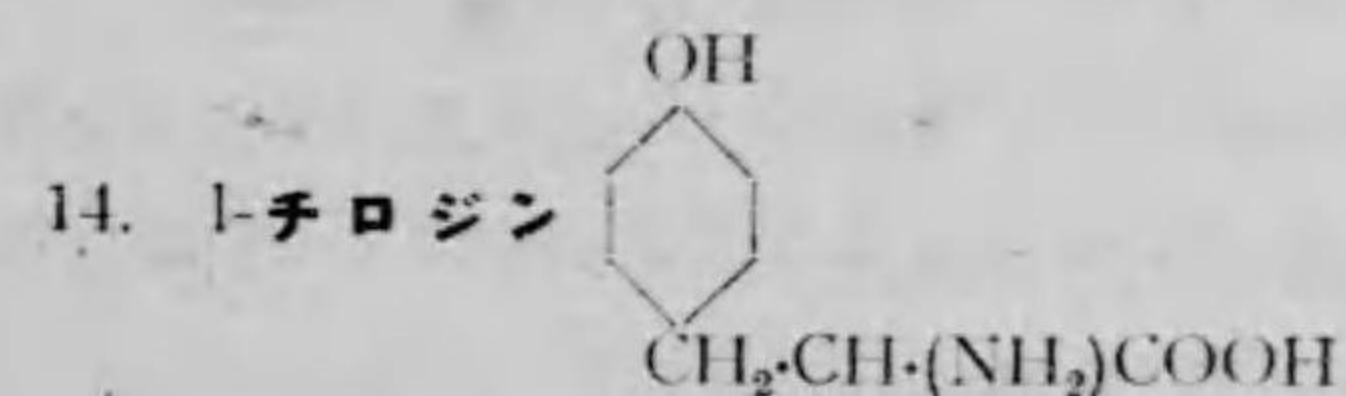
**Phenylisocyanat-l-phenylalanin**

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH$$

$$|$$

$$NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

溫湯ヨリ結晶セシムレバ無色針狀結晶ヲ析出シ約 182°ニテ熔融ス。冷水及エーテル」ニ殆ド溶解シ難ク溫アルコール」ニ容易ニ溶解シ「アルカリ性溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +61.25^\circ$  ヲ示ス。



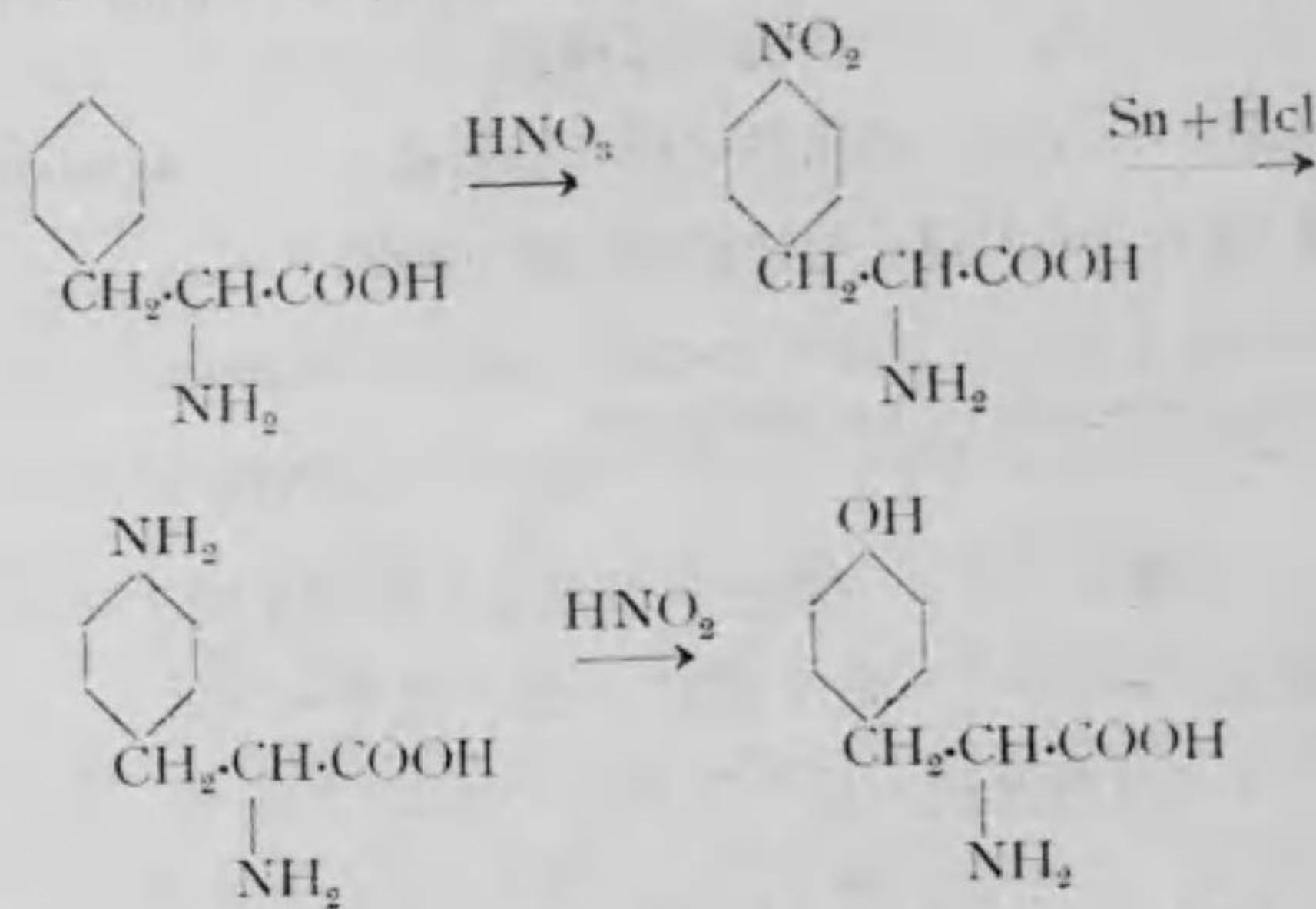
(l-Tyrosin, p-Oxyphenyl- $\alpha$ -aminopropionsäure)

分子量 181 N=7.7%

1846年 Liebig 氏ニヨリテ發見セラレ多數ノ蛋白質ノ分解産物トシテ成生シ動物性蛋白質ヨリ得ラル、最多量ハ 10—13%ニシテ絹絲ノ屑ハ之ガ製造ニ適ス。(第二十章チロジン」ノ分離法參照)；然レドモ膠及或種ノ「ケラチン類中ニハ之ヲ缺除ス。又遊離ノ状態ニ於テ或種ノ陳久ナル乾酪中ニ「ロイチン」ト共ニ多量ニ

存在シ「チロジン」ナル名稱ハ之ニ由來ス。

d,l-チロジンハ Erlenmeyer 及 Lipp 氏ニヨリ「フェニールアラニン」ヨリ合成シ得バ其法ハ先ヅ Nitro 化合物ヲ製シ次デ錫及鹽酸ヲ用ヒ還元シテ p-Amidophenylalanin トナシ最後ニ之ヲ「アルコール」ニ溶解シ亞硝酸ヲ作用セシメテ d,l-チロジンニ變ズ。



斯克シテ得タル d,l-チロジンハ更ニ之ヲ「マンツオイール化合物」ニ變ジタル後プルチン又ハ「チンシヨニン (Cinchonin) 鹽」トナシテ d-及 l-チロジンヲ分割ス。

l-チロジンハ腐敗ニ當リ P-Oxyphenylaethylamin (Tyramin), P-Oxyphenylpropionsäure, P-Oxyphenylessigsäure, P-Kresol 及 Phenol 等ヲ成生シ又 F. Ehrlich 氏ニヨレバ「アルコール醗酵」ニ當リ「チロゾール (Tyrosol, P-Oxyphenylaethylalkahol)」ヲ生ズ。

チロジンハ又オキシダーゼ (Oxydase) ニ屬スル酵素 Tyrosinase ノ作用ニヨリ空中ニ於テ黒色ニ變ズ。Bertrand 氏等ニヨレバ Tyrosinase ハ枯死セントスル植物細胞中ニ顯ハル、酵素ニシテ

チロジン」ヲ Homogentisinsäure ニ變ジ甜菜糖汁及切斷シタル根莖ハ之ガ作用ニヨリ黒色ヲ呈ス。其他本酵素ハ「シヤムピニオン (Champignon, Russula nigricans) 等ノ菌茸類中ニ證明セラレ又動物體中ニ顯ハル、ト謂フ (第二十六章メラニン参照)。

### 性 狀

l-チロジンハ水ニ溶解シ難ク其1分ハ 17°ニ於テ 2491分, 100°ニ於テ約 15°分ニ溶解シ又アルカリ, 炭酸アルカリ並酸類ニ溶解スレドモ氷醋ニ全ク溶解セズ。水ヨリ結晶セシムレバ束狀ニ聚合セル針狀結晶ヲナシテ析出シ比旋光ハ 21%ノ鹽酸ニ溶解シ 3.9—5%ノ溶液ニ於テ檢スルニ合成シタルモノハ  $[\alpha]_D^{20} = -8.64^\circ$  (Fischer), Konglutin ノ加水分解ニヨリテ得タルモノハ略同一濃度ニ在リテ  $[\alpha]_D^{20} = -8.48^\circ$  (Schulze) ヲ示ス。融點: 314—318°。

l-チロジンハ Millon 氏試薬ヲ加フレバ沈澱ヲ生ジ熱スレバ直ニ紅色ニ變ズ。又之ニ 1—2 滴ノ濃硫酸ヲ加ヘテ溶解シ水ヲ和シテ稀釋シ炭酸バリウムヲ用ヒテ中和シタル後其濾液ニ中性ノ過クロール鐵液ヲ加フレバ紫紅色ヲ呈ス (Piria 氏反應)。

l-チロジンハ「ソーダアルカリ性溶液」ニ於テ Pauly 氏ニアツク反應ヲ呈シ又其少許ヲ取り之ヲ「フォルマリン 1 容, 水 45 容, 濃硫酸 55 容」ヨリ成ル混液 1—2ccm 中ニ投ジテ煮沸スレバ綠色ヲ呈ス Denigès Mörner 氏反應)。其他 Folin-Denigès 氏試薬<sup>1)</sup>ニ對シ著色反應ヲ呈シ試薬 1—2ccm ヲ同容量ノ「チロジン溶液」ニ加ヘ炭酸ナトリウムノ飽和溶液 3—10ccm ヲ添加スレバ藍色ヲ呈ス。

1) ウォルフラム酸ナトリウム 100g, 燐モリブデン酸 20g, 燐酸 (85%) 50ccm, 水 750ccm ヲ還流冷却器ヲ附シ 2 時間煮沸シ冷後水ヲ和シ稀釋シテ 1L トナシタルモノ

此反應ハ 1:100000 ノ濃度ニ在リテ尙顯著ニシテ蛋白質中ニ於ケル「チロジン」ノ定量ニ應用セラルト雖モ Abderhalden 及 Fuchs 氏等ニヨレバ「トリプトファン」及「トオキシブリン」モ亦同様藍色ヲ呈スルヲ以テ實用ニ供シ難シト謂フ。

## 誘導體及鹽類

**鹽酸鹽**  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$  「チロジン」ノ鹽酸鹽溶液ヲ蒸發スレバ柱狀ニ結晶ス。

**エチルエステル鹽酸鹽**  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOC_2H_5 \cdot HCl$  針狀ノ結晶ニシテ「アルコール」ニ溶解シ難シ。融點: 166°。

遊離ノ「エステル」ハ「醋酸エステル」ヨリ結晶セシムレバ扁平ナル柱狀ヲナシテ析出ス。融點: 108—109°。

**Benzoyl-l-tyrosin**  $C_{16}H_{15}NO_4$  温湯ヨリ光澤ヲ有スル小葉狀乃至板狀ノ結晶ヲ析出シ比旋光ハ 8% ノ「アルカリ溶液」ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +19.25^\circ$  又 5% ノ「アルカリ性溶液」ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +18.29^\circ$  ヲ示ス。

**Dibenzoyl-l-tyrosin**  $C_{23}H_{19}O_5N$  「アルコール」ニ溶解スレドモ冷水ニ溶解シ難シ。融點: 211—212°。

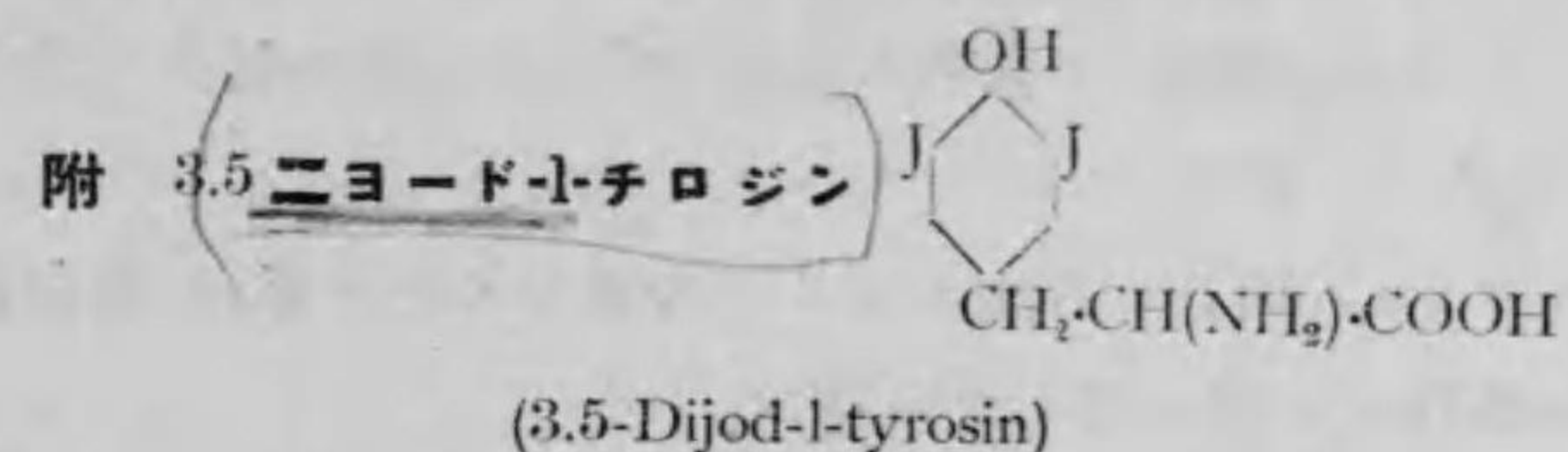
**Di-β-Naphtalinsulfo-l-tyrosin**  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$  之ヲ常法ニ從ヒ製スルニ當リ白色絮狀ノ沈澱トシテ「ナトリウム鹽」ヲ析出スルガ故ニ之ヲ温湯ニ溶解シ再結晶セシムレバ針狀ヲナシテ結晶シ 250°ニ於テ半融シ 252—254°ニ於テ起泡シ熔融ス。

遊離酸ハ鹽酸ヲ用ヒ「ナトリウム鹽」ヲ分解スルニヨリテ成生シ「アルコール」ニ容易ニ溶解スレドモ温湯ニ溶解シ難ク稀薄ノ「アルコール」ヨリ再結晶セシムレバ放線狀ニ簇生スル結晶ヲ析出シ

100—102°ニ熱スレバ粘稠ナル油狀ニ變ジ 120°以上ニ於テ液化シ 145—150°ニ至リ起泡シテ分解ス。

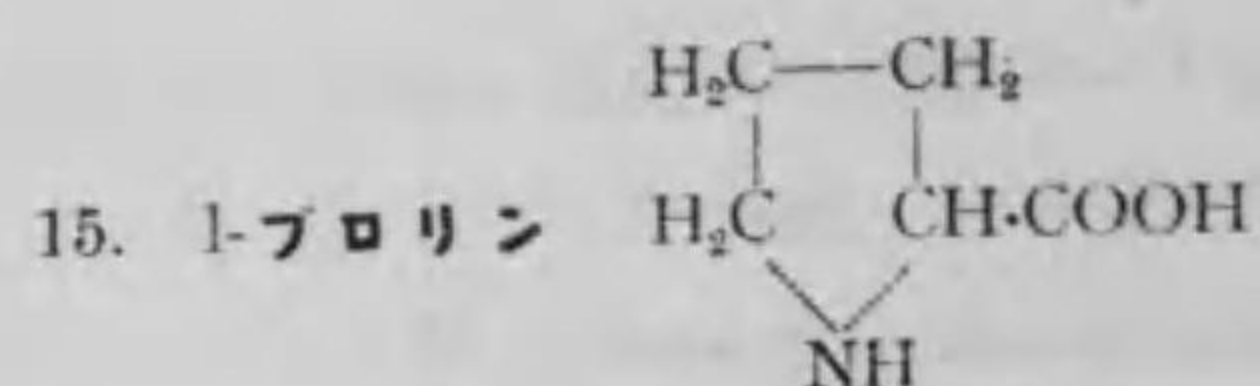
**α-Naphthylisocyanat-l-tyrosin**  $C_{20}H_{15}N_2O_4$  星狀ニ簇生スル針狀結晶ニシテ 205—206°ニ於テ熔融ス。

**チラミン** (Tyramin, P-Oxyphenyläthylamin)  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  蛋白質ノ腐敗ニ當リ「チロジン」ヨリ成生シ頭足類 (Kephelopoden) ノ唾液及麥角等中ニ存在スル毒性ヲ有シ且平滑筋ヲ刺戟スル作用アリト謂フ。



Drechsel 氏ニヨリ Jodgorgorsäure ト稱セラレ軟珊瑚 Gorgonia cavolini ノ軸骨ヨリ得タル Gorgonin ノ加水分解ニヨリテ成生シ人工的ニハ「チロジン」ヲ定規ナトロン滴液 (2Mol 以上) ニ溶解シ四原子ノ「ヨード」ヲ作用シテ「ペンツォール」核ノ水素ヲ置換スレバ結晶狀ニ析出シ温湯ニ溶解シテ結晶シセムレバ「チロジン」様ノ結晶ヲ析出ス。

「ヨードチロジン」ハ起泡シ且ツ褐色ヲ呈シテ 204°ニ熔融シ比旋光ハ 25% ノ「アムモニア」水中ニ於テ (4—5% 溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +2.27^\circ$ , 4% ノ鹽酸中ニ於テ (4—5% 溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +2.89^\circ$  (Abderhalden u. Guggenheim) ヲ示ス。

(l-Prolin,  $\alpha$ -Pyrrolidinkarbonsäure)

分子量 112 N=12.5%

1901年 E. Fischer 氏ニヨリテ発見セラレ「グリアヂン」, 「ホル  
 デイン等ノ植物性蛋白質並膠等ノ加水分解ニヨリテ比較的多量ニ  
 成生ス. 又 Kossel 及 Dakin 氏ニヨレバ「ザルミン, スコムブリ  
 ン及クルペイン等中ニ含有セラレザルミン中ニ於ケル其含量ハ  
 約 11%ナリト謂フ.

プロリン」ハ種々ノ方法ニヨリテ合成セラルト雖モ蛋白質ヨリ  
 製スル場合ニハ膠ハ最モ之ニ適ス.

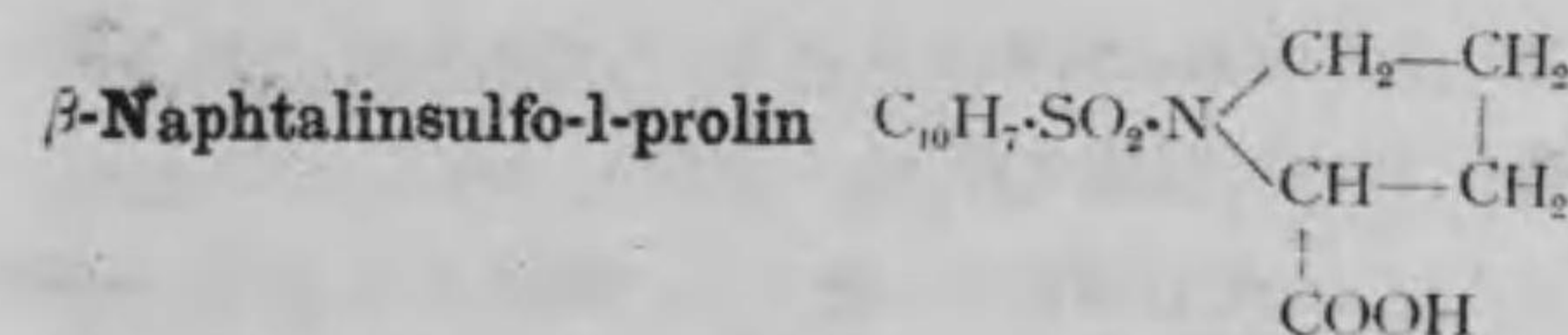
## 性状

l-プロリン」ハ「アルコール溶液ニ「エーテル」ヲ添加シテ結晶セ  
 シムレバ扁平ナル針狀結晶ヲナシテ析出シ水及アルコール」ニ容  
 易ニ溶解シ其溶液ハ甘味ヲ呈ス. 又 206—209°ニ於テ分解シ熔融  
 シ(Kossel 氏ニヨレバ 220—222°) 比旋光ハ 7.39%ノ水溶液ニ於  
 テ  $[\alpha]_D^{20} = -77.4^\circ$  (E. Fischer) ヲ示ス. 然レドモ合成品ハ 215—2  
 20°ニ於テ熔融シ比旋光ハ 6.46%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -80.9$   
 (Fischer u. Zemplén) ヲ示スト謂フ.

## 誘導體及鹽類

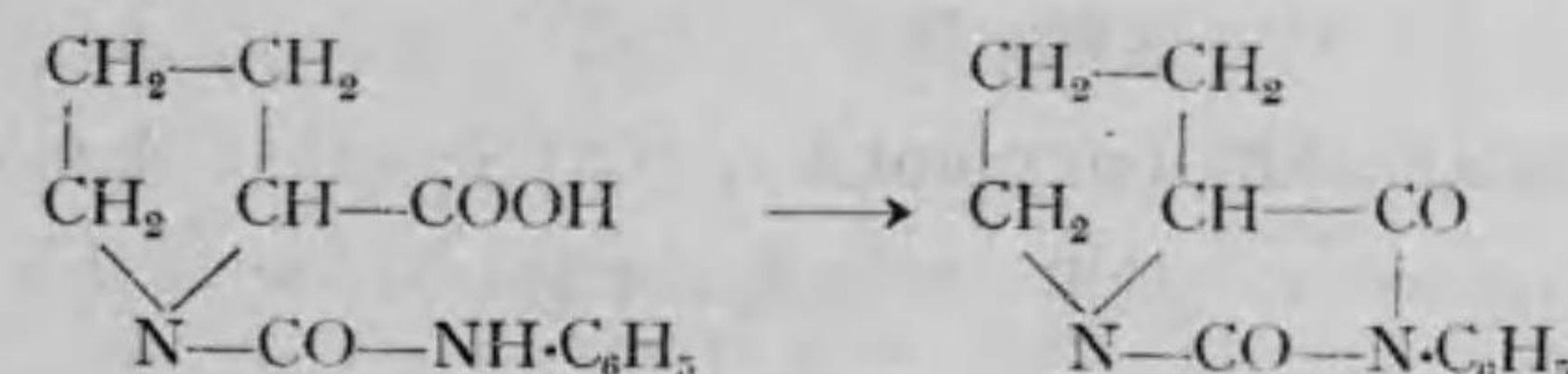
銅鹽  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_2\text{Cu}$  深藍色ヲ呈スル板狀ノ結晶ニシテ水及アル  
 コール」ニ容易ニ溶解ス之ニ反シ d.l-プロリン」ノ銅鹽ハ 2 分子ノ  
 水ヲ含有シテ結晶シ水ニ容易ニ溶解シ難ク「アルコールニ不溶性

ナリ.



薄キ小葉狀ノ結晶ニシテ 1 分子ノ結晶水ヲ含有シ「アルコール」  
 ニ容易ニ溶解スレドモ水及エーテル」ニ溶解シ難ク 80°ニ於テ半融  
 シ 90°ニ於テ結晶水ヲ放出シ 133.7°ニ於テ全ク熔融ス.

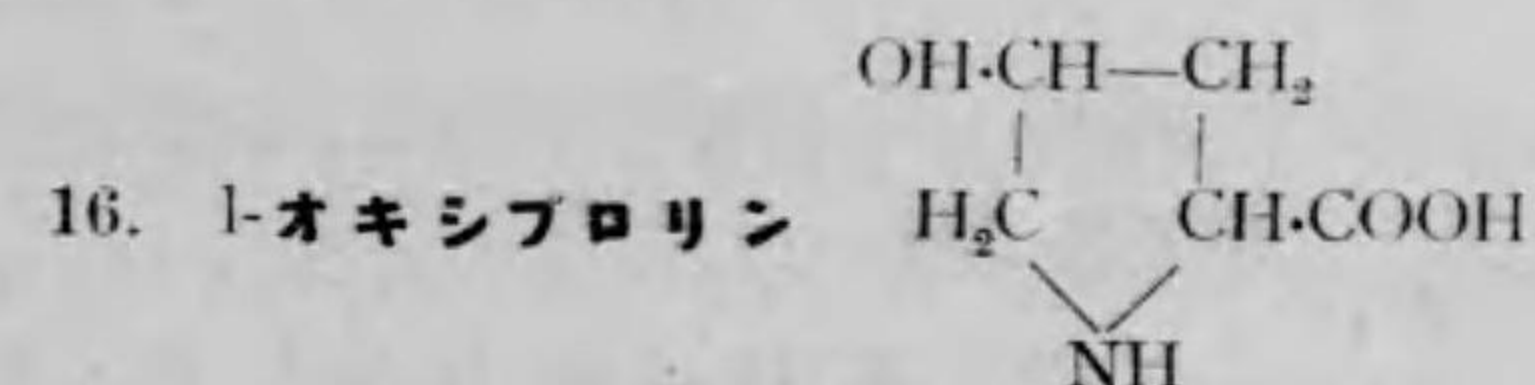
Phenylisocyanat-l-prolin 本品ハ結晶狀ニ製出スルコトヲ得  
 ズ. 然レドモ其溶液ニ 4%ノ鹽酸ヲ加ヘテ蒸發濃縮スレバ之ニ  
 相當スル Hydantoin ヲ成生ス.



Phenylisocyanat-l-prolin

Hydantoin

ヒダントイン」ハ水ニ比シ温アルコール及アセトン」ニ溶解シ易  
 ク「エーテル」ニ溶解シ難シ. 温湯ヨリ結晶セシムレバ針狀ヲナ  
 シテ析出シ 144°ニ於テ熔融ス.

(l-Oxyprolin,  $\gamma$ -oxyprolin- $\alpha$ -karbonsäure)

分子量 131 N=10.7

## 性状



1902年 Fischer 氏ニヨリテ「カゼイン及膠中ニ發見セラレ無色ノ板狀ニ結晶シ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶ケ難ク甘味ヲ有シ強キ Pyrrol 反應ヲ呈ス、

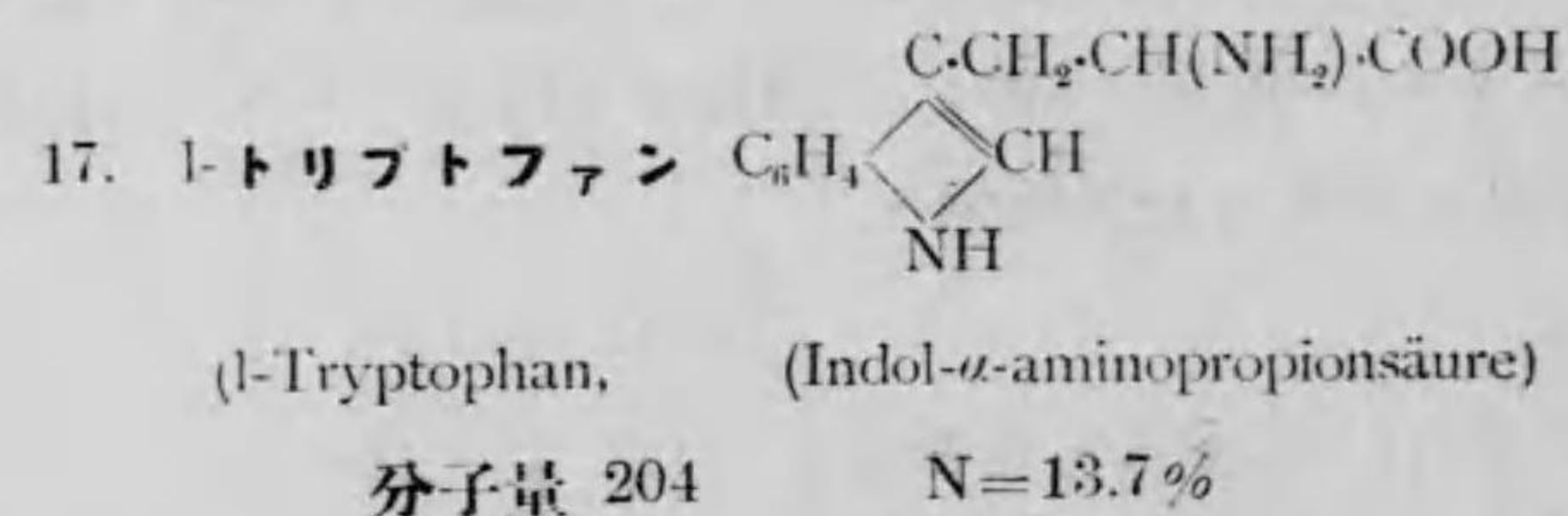
オキシプロリン」ハ又毛細管中ニ熱スレバ起テ 270°ニ熔融シ褐色ニ變ズ、合成シタルモノハ 9—10%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -75.7$  (Leuchs u. Bormann) ヲ示シ天然ニ顯ハル、モノモ亦  $[\alpha]_D^{20} = -75.6$  (Leuchs u. Brewster) ニシテ E. Fischer 氏ガ認メテ  $-81.04^\circ$  トナセルハ少シク高キニ失スト謂フ、

#### 誘導體及鹽類

銅鹽  $(C_8H_7NO)_2Cu$  深藍色ノ結晶ヲナシテ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解シ難シ、

$\beta$ -Naphtalinsulfo-l-oxyprolin  $C_{15}H_{15}O_6NS + H_2O$  水ヨリ菲薄ノ小葉狀結晶ヲナシテ析出シ  $86^\circ$ ニ於テ半融シ  $91—92^\circ$ ニ於テ熔融ス、

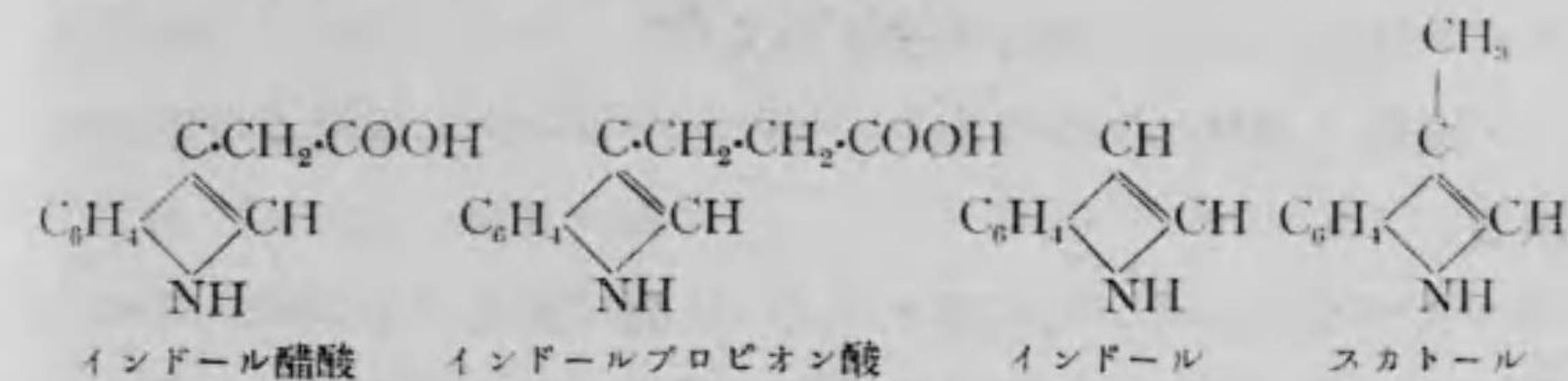
Phenylisocyanat-l-oxyprolin  $C_{12}H_{11}O_4N_2$  無色ニシテ小葉狀ニ結晶ス、融點:  $175^\circ$ 、



「トリプトファン」ハ 1901年 Hopkins 及 Cole 氏ニヨリ純粹状態ニ製出セラレ (第二十章トリプトファン)ノ分離並製法参照) 次デ Ellinger 及 Flamand 氏 d,l-トリプトファン)ノ合成ニ成功シ其構造遂ニ闡明セラレ、ニ至レリ、

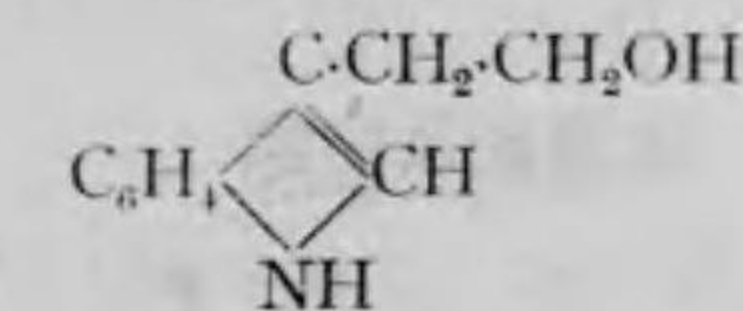
「トリプトファン」ハ通常蛋白質ノ「トリプシン消化、其腐敗並バリット水及硫酸等ニヨル加水分解ニヨリテ成生シ甚ダ分解シ易ク酸又ハ「アルカリ」ノ外單ニ水ヲ加ヘテ熱スルモ分解シテ暗黒色ノ物質所謂メラノイヂン」ヲ生ジ Nencki 氏ハ之ヲ認メテ血色素並動物性色素ノ母體ナリトナシ此説ハ今尙一般ニ承認セラル、

「トリプトファン」ハ腐敗ニヨリ「インドール醋酸 (Indolessigsäure), インドールプロピオン酸 (Indolpropionsäure), インドール (Indol) 及スカトール (Skatol) 等ヲ生ジ



又 Ehrlich<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ「アルコール醱酵ニ際シ「トリプトファン」(Tryptophol,  $\beta$ -Indolylacthylalkohol) ヲ生ズ、

トリプトファンハ次ノ構造式ヲ有シ



「エーテル及石油エーテル」ノ混液中ヨリ單斜晶系ノ板狀ニ結晶シ「エーテル, アルコール並アルミールアルコール」ニ容易ニ溶解スレドモ水及石油エーテル」ニ溶解シ難シ、融點:  $59^\circ$ 、

#### 性狀

「トリプトファン」ハ水ヨリ小葉狀ヲナシテ結晶シ冷水ニ溶解シ

1) Ehrlich, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 45, 833 (1912)

難キモ温湯ニ比較的容易ニ溶解シ少シク苦味ヲ呈シ毛細管中ニ熱スレバ  $269^{\circ}$ ニ於テ黄色ニ變ジ  $289^{\circ}$ ニ於テ熔融シ又分解シ易ク且容易ニ「ラセミ體」ニ變ズ。從ツテ比旋光ハ測定者ニヨリテ各異ナレリ。茲ニ Abderhalden 氏等ノ測定セル結果ヲ擧グレバ 0.5%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -30.3$ , n/2 アルカリ液中ニ於テ (2—3%溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +5.7$  乃至  $+6.3$ , n-鹽酸中ニ於テ (6%溶液)  $[\alpha]_D^{20} = +1.31^{\circ}$ ヲ示ス。

「トリプトファン」ハ其水溶液ニ「クロール」又ハ「ブローム水」ヲ加フルニ紫紅色ヲ呈シ醋酸エーテル又ハ「アミールアルコール」ヲ加ヘテ振盪スレバ「ブロームトリプトファン」ハ之ニ溶解シ反應一層顯著ナリトス。

「トリプトファン」ハ「グリオキシル酸」反應及 Neubauer-Rohde 氏反應ヲ呈スル外又 Millon 氏試薬ヲ加フレバ赤褐色ヲ呈シ硝酸ヲ加ヘテ熱スレバ黄色ヲ呈ス。其他松木片ヲ鹽酸中ニ浸シタル後水洗シ之ヲ「トリプトファン」ノ濃厚液中ニ投ジテ乾燥スレバ紫色ヲ呈ス (Pyrrol 反應)。

#### 誘導體及鹽類

**銅鹽**  $(C_{11}H_{11}N_2O_2)_2Cu$  甚ダ水ニ溶解シ難キヲ以テ之ヲ製スルニハ水酸化銅ヲ加ヘ煮沸シ冷後之ニ稀薄ノ鹽酸ヲ加ヘテ水酸化銅ヲ溶解スレバ銅鹽ハ藍色ノ沈澱トシテ殘留スベシ。

**鹽酸鹽**  $C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$  鹽酸ニ溶解シ難シ。

**メチールエステル鹽酸鹽**  $C_{12}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl$  常法ニ從フテ製シ醋酸エーテルヲ加フレバ結晶性ノ粉末トシテ沈澱シ水及アルコールニ容易ニ溶解ス。又熱シテ  $214^{\circ}$ ニ至レバ分解シテ熔融ス。

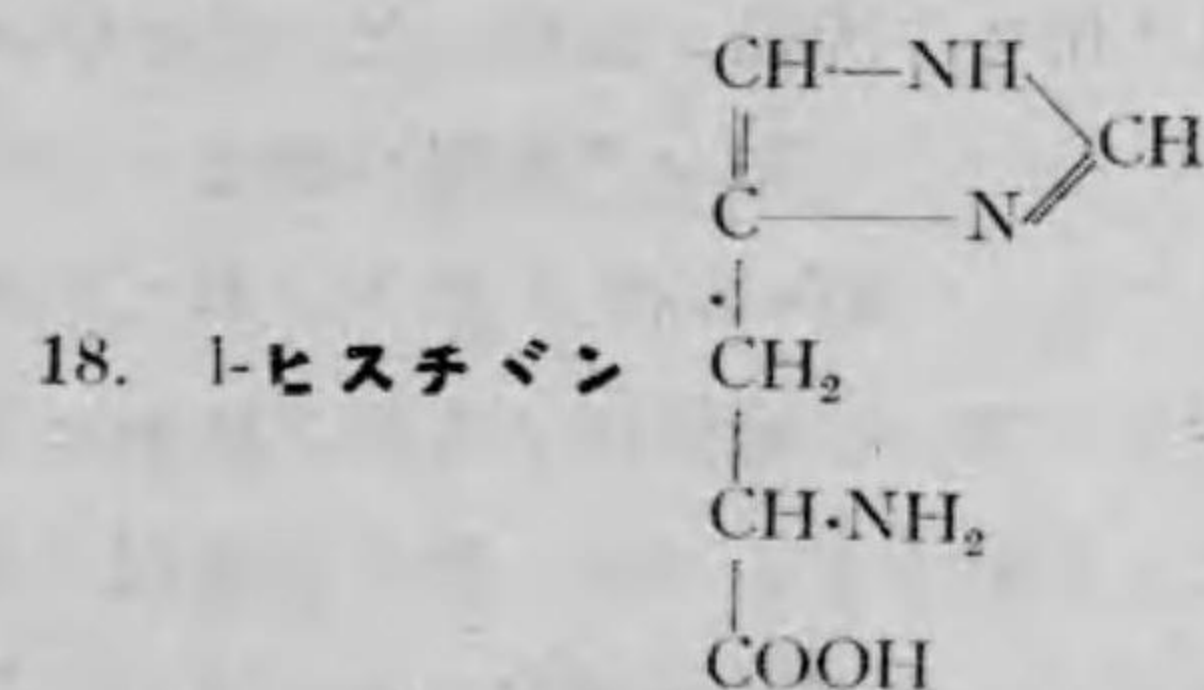
**Phenylisocyanat-l-tryptophan**  $C_{18}H_{17}N_3O_3$  アルコール, エーテル, 醋酸エーテルニ溶解スレドモ水ニ溶解シ難シ。融點:  $166^{\circ}$ 。

**$\beta$ -Naphtalinsulfo-l-tryptophannatrium**  $C_{21}H_{17}N_2O_4Na$  顯微鏡的針狀結晶ニシテ  $304^{\circ}$ ニ於テ熔融ス。

**$\alpha$ -Naphtylisocyanat-l-tryptophan**  $C_{22}H_{19}O_3N_3$  温アルコールヨリ微細ノ針狀結晶ヲ析出シ熱シテ  $144^{\circ}$ ニ至レバ褐色ニ變ジ  $159^{\circ}$ — $160^{\circ}$ ニ於テ熔融ス。

**Benzosulfo-l-tryptophan**  $C_{17}H_{16}N_2O_4S$  温アルコールニ溶解シ水ヲ和シテ濁濁ヲ生ズルニ至リ再ビ熱シテ之ヲ溶解シ放冷スレバ針狀ノ結晶ヲ析出ス。  $185^{\circ}$ ニ於テ分解シ熔融シ其ナトリウム鹽ハ稍々水ニ溶解シ難シ。

**ビクリン酸鹽**  $C_6H_3N_3O_7 \cdot C_{11}H_{12}N_2O_2$  水溶液ヨリ洋紅色ニシテ光澤ヲ有スル針狀乃至板狀結晶ヲ析出シ水ニ稍々溶解シ難ク「アルコール及エーテル」ニ容易ニ溶解シ  $195$ — $196^{\circ}$ ニ於テ少許ノ瓦斯ヲ發生シテ熔融ス。



18. l-ヒスチミン

(l-Histidin, (Imidazol- $\alpha$ -aminopropionsäure)

分子量 155      N=27.1%

「ヒスチミン」ハ 1896 年 Kossel 氏之ヲ「スツーリン」ノ分解産物

中ニ発見シタルモノニシテ通常諸種ノ動物性並植物性蛋白質ノ加水分解ニヨリテ成生シ「グロビン (Globin) ハ就中之ニ富ミ其量ハ 10.9%ニ達ス。從フテ蛋白質ヨリ製スル場合ニハ血球ハ最モ之ニ適ス。左ニ最近 Demjanowski<sup>1)</sup> 氏ノ公表セル方法ヲ掲ゲテ參考ニ資スベシ。

纖維素ヲ脱除シタル血液ヲ取り之ニ濃鹽酸(比重 1.19)半容量ヲ加ヘ 1.5 氣壓ニ於テ 6 時間加壓下ニ熱シタル後固形ノ炭酸ナトリウム」ヲ投ジテ微酸性トナシ 24 時間放置シテ吸引濾過シ其濾液ニ炭酸ナトリウム」ノ温飽和溶液ヲ加ヘ「アルカリ性トナシ煮沸シテ「アムモニア」ヲ全ク驅除ス。此操作ハ最モ緊要ニシテ之ヲ怠ルトキハ「ヒスチマン」中ニ「クロールアムモニウム」ヲ夾雜スベシ。此際沈澱ヲ生ズレバ冷後濾過シタル後濾液ニ水ヲ加ヘテ稀釋シ弱アルカリ性ノ溶液ニ注意シテ加温シタル昇汞ノ飽和溶液ヲ加ヘ之ニ反應ヲ呈セザルニ至ルベシ。次デ水ヲ加ヘ稀釋シ(溶液ハ弱アルカリ性ナルヲ要ス) 24 時間放置シテ「ヒスチマン水銀ヨリ成ル沈澱ヲ濾過シ水ヲ用ヒテ洗滌シ沈澱ハ之ヲ乳鉢中ニ取り成ルベク少許ノ稀鹽酸(10—15%)ヲ和シテ溶解シ濾過シテ不溶分ヲ除去シ更ニ炭酸ナトリウム」ノ飽和溶液ヲ加ヘテ弱アルカリ性トナシ昇汞ノ飽和溶液少量ヲ加ヘテ凝固様ノ沈澱ヲ析出セシメ尙多量ノ水ヲ加ヘテ全ク之ヲ沈澱セシムベシ。然ル後濾取シタル沈澱ハ水ヲ用ヒテ洗滌シ次デ之ニ水ヲ和シ硫化水素ヲ通シテ分解シ硫化水銀ヲ濾別シタル後濾液ヲ蒸發シ含利別稠度トナルニ至リ之ニ濃鹽酸(比重 1.19)ヲ加ヘテ「ヒスチマン」ヲ二鹽酸鹽トナシテ結晶セシ

1) Demjanowski, Zeit.-rcht. f. physiol. Chem. 122, 93.

ム。得量ハ 8 1/2 L. ノ血液ニ對シ二鹽酸鹽 90g トス。

### 性状

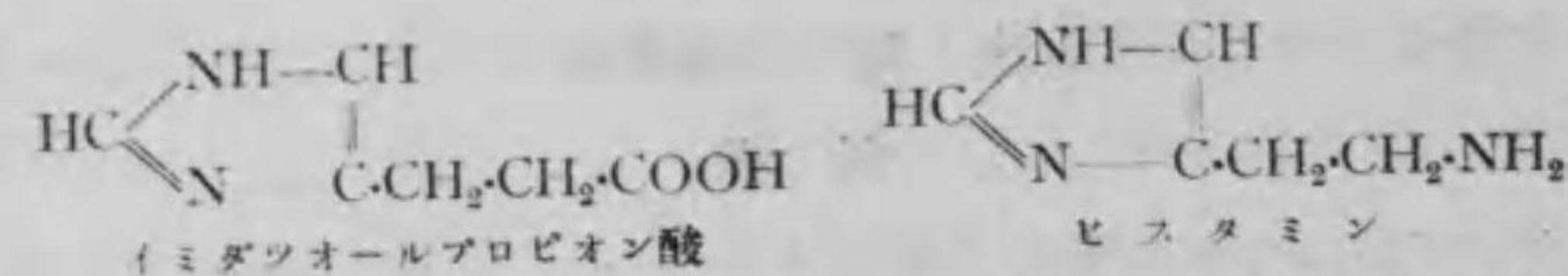
「ヒスチマン」ハ小葉狀ノ結晶ヲナシ水ニ容易ニ溶解シテ強アルカリ性ノ反應ヲ呈シ「アルコール」ニ僅ニ溶解シ「エーテル」ニ不溶性ナリ。比旋光ハ約 3% ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -39.74^\circ$  ヲ示シ酸ヲ加フレバ右旋性ニ變ズ。

「ヒスチマン」ハ「ブローム水ヲ加ヘテ熱スレバ紅色乃至暗紅色ヲ呈シ又曹達アルカリ性溶液ニ於テ Pauly 氏ニアツオ反應ヲ呈ス此反應ハ 1:100000 ノ濃度ニ在リテ尙顯著ニシテ「チロジン」モ亦同様類似ノ反應ヲ呈スレドモ鹽酸性溶液ニ亞鉛末ヲ加ヘテ還元シ次デ「アムモニアアルカリ性トナセバ「チロジン」ハ薔薇紅色ヲ呈スルニ反シ「ヒスチマン」ハ黄金色ヲ呈スルニヨリテ區別セラル。

「ヒスチマン」ノ水溶液ハ磷ウヰルフラム酸ヲ加フレバ沈澱ヲ生ジ其過剰ニ溶解ス。又硝酸ヲ添加シテ中性トナシタル後硝酸銀ヲ加ヘ注意シテ「アムモニア水ヲ注加スレバ擬膠様ニシテ無晶形ノ沈澱ヲ析出シ其過剰ニ溶解ス。

d.l-ヒスチマン」ハ之ヲ家兔ニ與フレバ d-及 l-ヒスチマン」ニ分割セラレ d-ヒスチマン」ハ尿中ニ顯ハレ蔗糖ノ如ク甘味ヲ呈シ  $[\alpha]_D^{20} = +40.15^\circ$  ヲ示ス。

「ヒスチマン」ハ腐敗ニヨリテ「イミダツオールプロピオン酸 (Imidazolpropionsäure) 及ヒスタミン (Histamin,  $\beta$ -Imidazoethylamin) ヲ生ズ。



「ヒスタミン」ハ通常麥角中ニ存在シ又腦下垂體及筋肉其他多クノ動物臟器中ニ發見セラル。

#### 誘導體及鹽類

「ヒスタミン」ハ鹽酸ト化合シテ2種ノ鹽酸鹽ヲ生ズ。

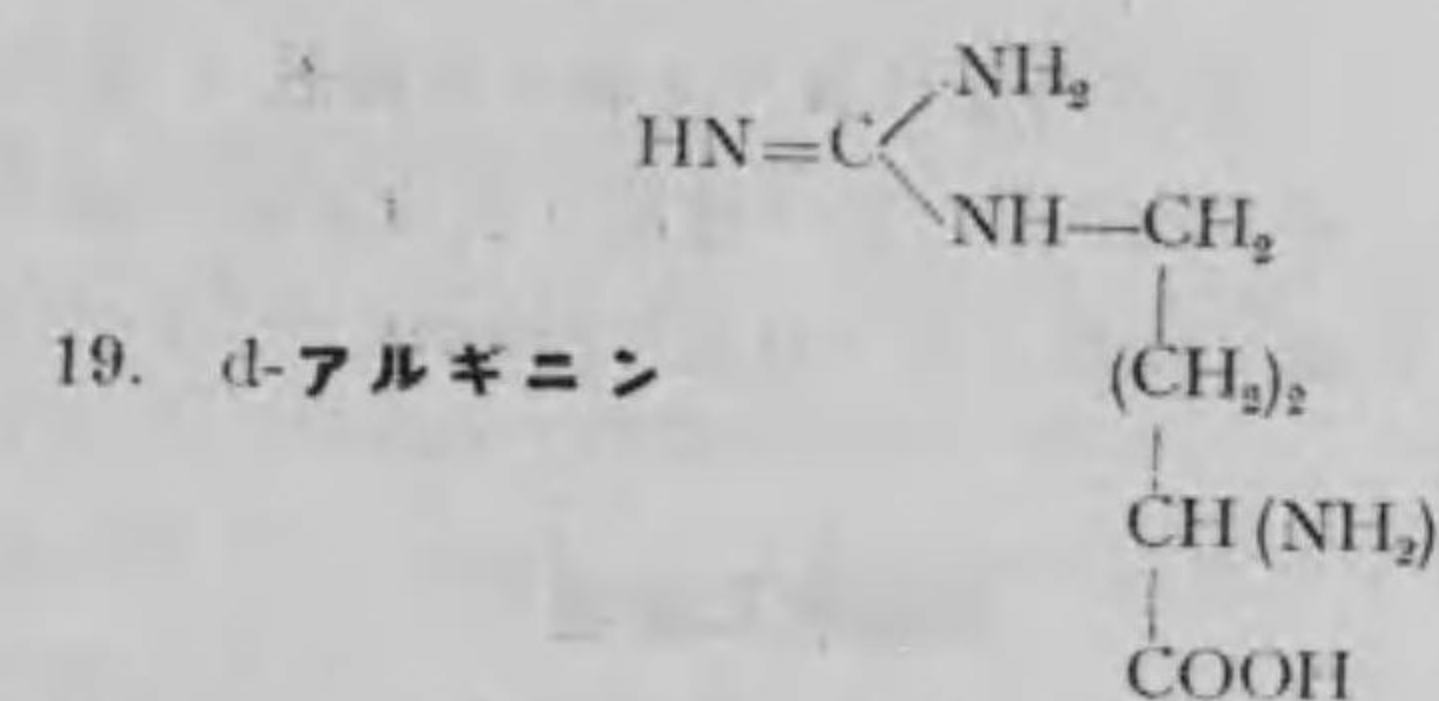
**一鹽酸鹽**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  右旋性ニシテ  $140^\circ$ ニ於テ結晶水ヲ失ヒ  $251-252^\circ$ ニ於テ熔融ス。

**二鹽酸鹽**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$  斜方晶系ニ結晶シ  $225^\circ$ ニ於テ半融シ  $231-233^\circ$ ニ於テ分解シ熔融ス。

「ヒスタミン」ノ比旋光ハ鹽酸ノ量ヲ異ニスルニ從ヒ下記ノ如ク異ナル (Kossel)。

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	$-39.74^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	$+ 2.14^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$	$+ 7.82^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{HCl}$	$+ 9.49^\circ$

**ピクロ、ン酸鹽** (Monopikrolonat)  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_5$  「ヒスタミン」ノ1分子量ヲ水ニ溶解シ之ニ「ピクロ、ン酸1分子量ヲ温アルコール」ニ溶解シテ加ヘ永ク放置スレバ黄色針狀ノ結晶ヲ析出シ急速ニ熱スレバ  $232^\circ$ ニ於テ分解シ80分ノ温湯竝ニ500分ノ冷水ニ溶解ス。



(d-Argimin,  $\beta$ -guanido- $\alpha$ -Aminovaleriansäure)

分子量 174      N=32.2%

「d-アルギニン」ハ Schulze 及 Steiger 氏ニヨリ「ハウチハ豆及南瓜 (Kürbis) 等ノ遮光シテ發芽セシメタル幼芽 (Keimlinge) 中ニ發見セラレ次デ其他ノ幼芽及球根中ニ證明セラレ又動物體ニ在リテハ脾臟, 辜丸, 膠及角質物中ニ發見シ其後 Kossel 及門下生等ノ研究ニヨリ一般ニ蛋白質ノ分解成生體ナルコトヲ知ルニ至レリ。其最大量ハ「プロタミン類中ニ於ケル80%ニシテ「ヒストン類及植物性ノ蛋白質エデスチン, エックスチエルジン (14.3%) 及松ノ種子 (Kiefersamen) 等モ亦之ニ富ム。

「d-アルギニン」ハ之ニ「バリット水ヲ加ヘテ煮沸シ又ハ肝臟ノ壓搾液即チ酵素アルギナーゼ」ヲ作用セシムレバ d-オルニチン及尿素ニ分解シ O. Riesser<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ d.l-アルギニン」ノ場合ニ在リテハ酵素ノ作用ニヨリ不齊的 (Asymmetrisch) ニ分解セラレ d-アルギニン」ハ d-オルニチン及尿素ニ分解スレドモ l-アルギニン」ハ變化セズシテ殘留ス。

#### 性 狀

1) O. Riesser, Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 210 1906.

d-アルギニン」ハ板狀乃至柱狀ヨリ成ル放線狀ノ簇生品ヲナシ毛細管中ニ熱スレバ約207°ニ於テ分解シ其水溶液ハ強アルカリ性ヲ呈シ空中ノ炭酸ヲ吸收シ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解セズ。

## 誘導體及鹽類

**鹽酸鹽**  $C_6H_{11}O_2N_4 \cdot HCl + H_2O$  菱面體様 (Rhomboederähnlich) ノ結晶ニシテ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解シ難ク本品ノ9乃至10%溶液ハ  $[\alpha]_D^{20} = +10.7^\circ$  (Gulewitsch) ヲ示シ鹽酸ヲ加フレバ旋光度ヲ高ム。

**中性硝酸鹽**  $C_6H_{11}O_2N_4 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  水ニ容易ニ溶解スルヲ以テ精製スルニ當リテハ85%ノ濃アルコールヨリ再結晶セシムルヲ可トス。110°ニ於テ3.66%ノ水ヲ失ヒ85°ニ於テ長時間乾燥シタルモノハ175°ニ於テ熔融ス。

**酸性硝酸鹽**  $C_6H_{11}O_2N_4 \cdot 2HNO_3$  硝酸ノ存在ニ於テ真空内ニ蒸發スレバ結晶ス。融點: 144.5—145°。

**硝酸銅鹽**  $2(C_6H_{11}O_2N_4)_2 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$  結晶水ヲ含有スルモノハ112—114°, 無水物ハ234°ニ於テ熔融ス。

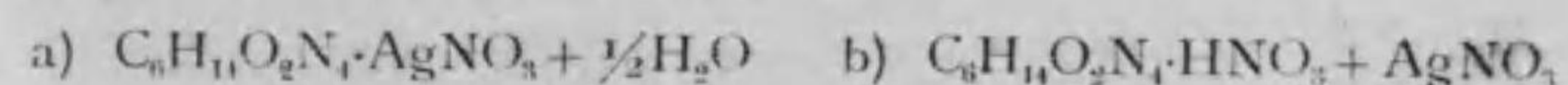
**硫酸銅鹽**  $2(C_6H_{11}O_2N_4) + CuSO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$  結晶水ヲ有スルモノハ110°, 無水物ハ235—238°ニ於テ熔融ス。

**ピクリン酸鹽**  $C_6H_{11}O_2N_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  黄色針狀ノ結晶ニシテ205—206°ニ於テ熔融ス。

**ピクロン酸鹽 (Pikrolonat)**  $C_6H_{11} \cdot C_{10}H_8O_7N_4 + H_2O$  黄色ノ針狀結晶ニシテ其1分ハ冷水ノ1124分, アルコール(90%)ノ2885分(室溫)ニ溶解シ熱シテ110°ニ至レバ結晶水ヲ失ヒ225°ニ於テ熔

融ス。

**銀鹽** 次ノ2種ノ銀鹽ヲ成生ス。

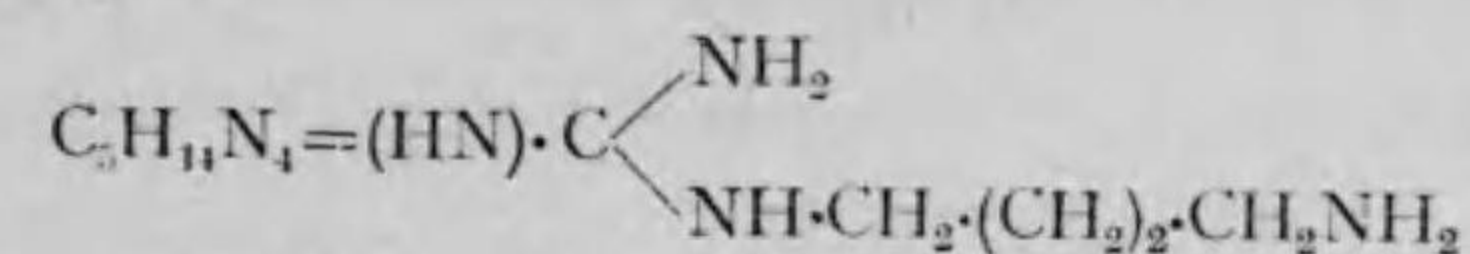


アルギニン」ノ水溶液ハ硝酸銀ヲ加ヘ之ニ「ナトロン濃液又ハ「パリット水ヲ加フレバ膠様ニシテ無晶形ノ沈澱ヲ生ジ「パリット水ノ過剰ニ溶解セズ。

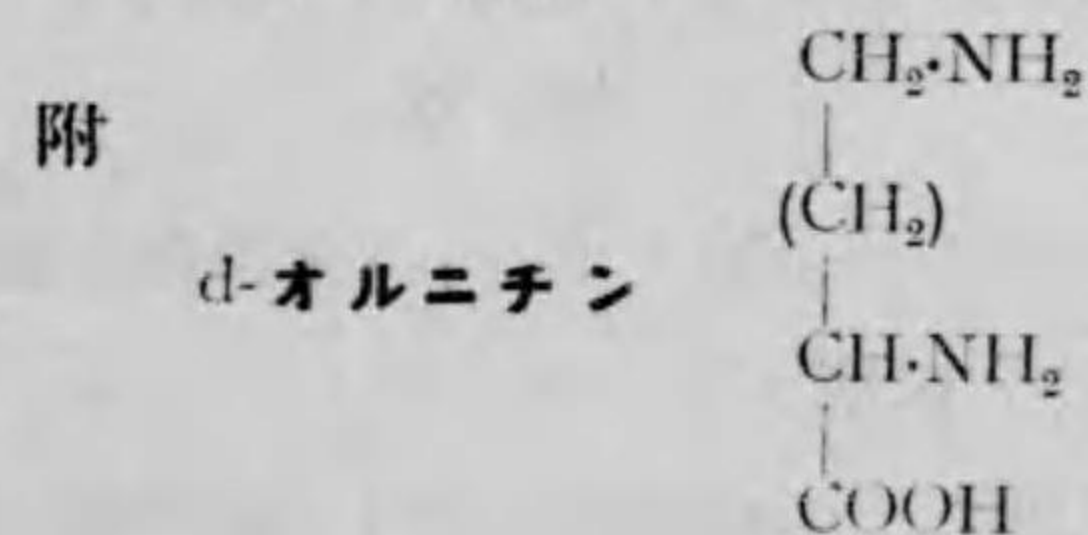
**Dibenzoyl-d-Arginin**  $C_{18}H_{22}(C_6H_5CO)_2N_4O_2$  融點: 217—218°

**β-Naphtalinsulfo-d-arginin**  $C_{13}H_{15}N_4O_2 \cdot SO_2H \cdot C_{10}$  乾燥スレバ白色ノ粉末トシテ得ラル、モ熔融點ハ甚ダ不確實ニシテ約87—89°ニ於テ熔融ス。

**アグマチン (Agmatin, Guanidobutylamin)** 1種ノ鹽基ニシテ次ノ構造式ヲ有シ。



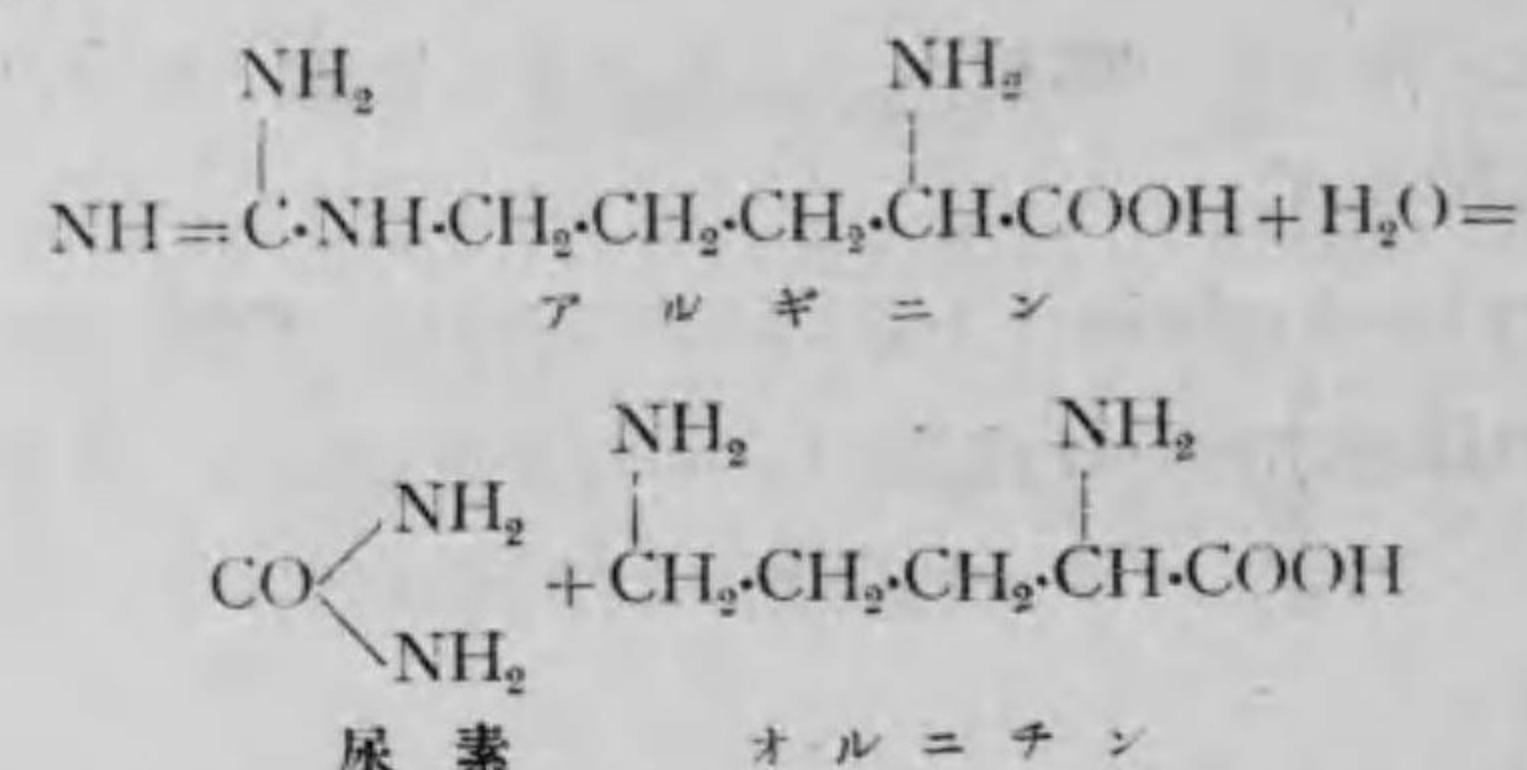
炭酸ノ1分子ヲ失フテ「アルギニン」ヨリ成生シ之ニ對スル關係ハ「ヒスタミン」ノ「ヒスタミン」, オルニチン」ノ「ブトレスチン, リジン」ノ「カダベリン」ニ於ケルト同一ニシテ Kossel<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ「ニシン」ノ精蟲塊 (Heringsperma) ニ稀硫酸ヲ和シ10時間4氣壓ニ熱スルニヨリテ成生シ又麥角エキス中ニ存在ス。



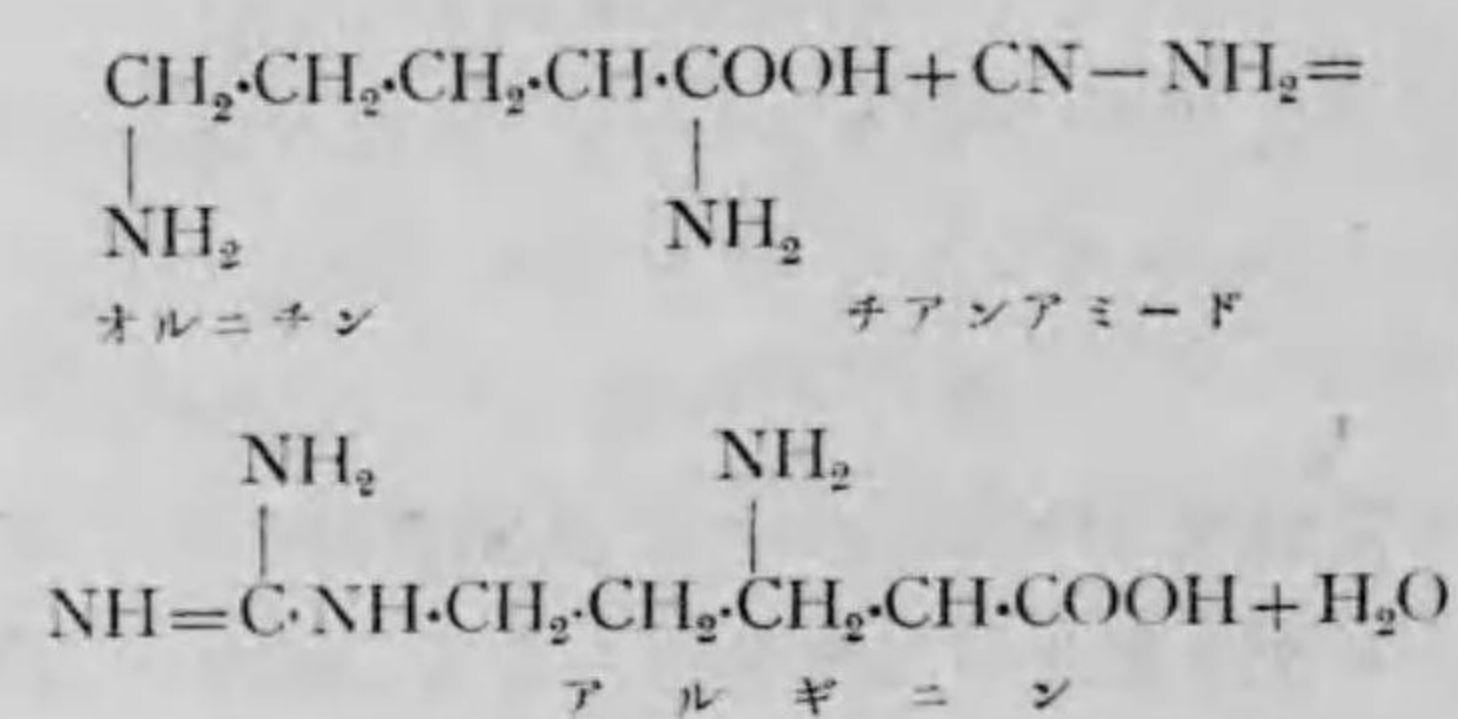
1) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 66, 257.

(d-Ornithin,  $\alpha$ - $\delta$ -Diaminovaleriansäure)

d-オルニチン」ハ第二次産物ニ屬シ d-アルギニン」ニ「バリット水ヲ加ヘ煮沸シ又ハ酵素アルギナーゼ」ノ作用ニヨリテ成生ス(アルギニン参照).



又 Schulze 及 Winterstein<sup>1)</sup> 氏等ニヨレバ「オルニチン」ニ「チアンアミド (Cyanamid)」ヲ作用セシムレバ「アルギニン」ヲ合成シ得ベシ.



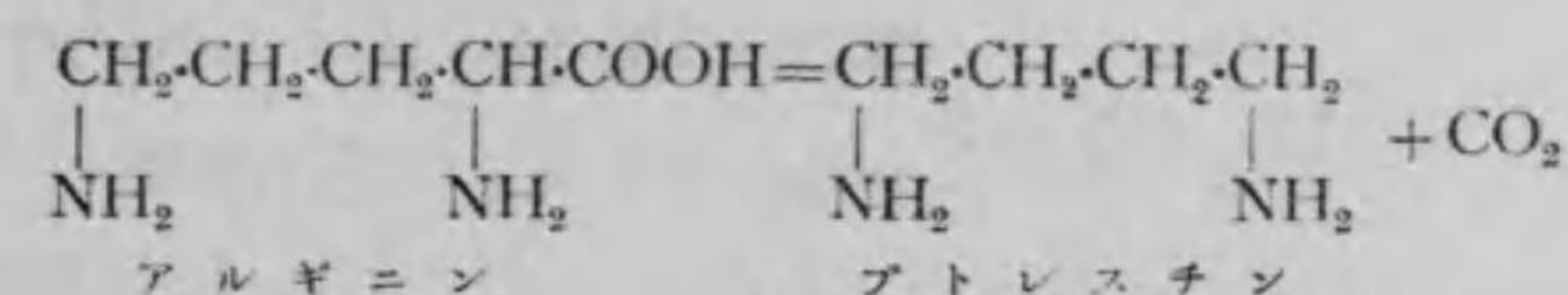
## 性状

普通ニ發見セラル、**「オルニチン」**ハ光學的右旋性ニシテ其鹽類ノ多數ハ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解シ難シ. 又アルギニン」ト異ナリ硝酸銀及バリット水ヲ加フルニ沈澱ヲ生ゼ

1) Schulze u. Winterstein, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 30, 2879.

ズ.

オルニチン」ハ腐敗スレバ炭酸瓦斯ヲ失ヒ「プトレスチン (Putreszin, Tetramethylen-diamin)」ヲ生ズ.



「プトレスチン」ハ肉類ノ腐敗ニ當リ成生シ不快ノ臭氣ヲ有スル無色ノ結晶塊(融點 24°)ニシテ水ニ溶解シ空中ヨリ盛ニ炭酸瓦斯ヲ吸収ス.

## 誘導體及鹽類

d-オルニチン」ハ鹽酸ト化合シテ2種ノ鹽類ヲ構成ス.

**一鹽酸鹽 (Monchlorhydrat)**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{HCl}$  二鹽酸鹽ヲ「アムモニア」ヲ用ヒ中和シ「アルコール及エーテル」ヲ加ヘ沈澱セシムルニヨリテ成生ス.

**二鹽酸鹽 (Dichlorhydrat)**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$  水及メチールアルコールニ容易ニ溶解スレドモ「エチールアルコール」ニ溶解シ難ク5%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16.8^\circ$ ヲ示シ再結晶スルニヨリテ鹽酸ヲ失フ.

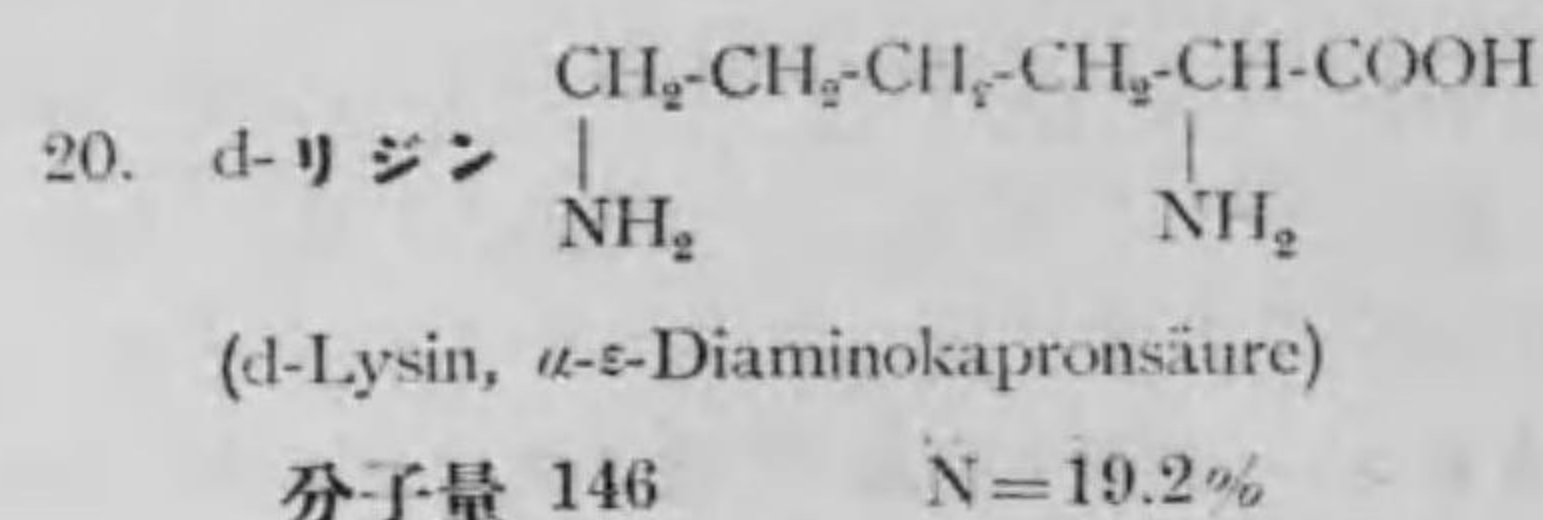
**硝酸鹽**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{HNO}_3$  廣キ小葉狀結晶ニシテ「オルニチン」ノ證明ニ適ス.

**ピクリン酸鹽**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$  溫湯ヨリ柱狀ニ結晶シ 203—204°ニ熔融ス.

**Dibenzoyl-d-Ornithin (Ornithursäure)**  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  Jaffé 氏ニヨレバ安息香酸ヲ投與スルニヨリテ家禽ノ排泄管内容物中ニ顯ハレ

184°ニ於テ熔融ス。

Hydantoin  $C_{10}H_{20}O_5N_4$  191—192°ニ於テ熔融ス。



1889年 Drecksel 氏ニヨリ「カゼイン」ノ分解産物中ニ発見セラレ次デ Kossel 氏等ニヨリ一般蛋白質ノ加水分解成生體ナルコト證明セラル、ニ至レリ。蛋白質中ニ存在スル其最多量ハ恐ク  $\alpha$ -チブリン中ニ於ケル 28.8% (Kossel 及 Dakin) ナルベシト雖モ穀類ノ蛋白質グリアヂン及ホルデイン等中ニハ其量概テ皆微ニシテ「チエイン中ニハ之ヲ證明シ得ズ。

人工的ニ合成シタル「リジン」ハ光學的ノ不活性ナレドモ天然ニ顯ハル、モノハ右旋性ニシテ「バリット水ヲ加ヘ熱スルニヨリテ「ラセミ體ニ變化シ又腐敗ニ際シ炭酸瓦斯ヲ失フテ「カダベリン (Kadaverin, Pentamethylendiamin) ヲ生ズ。

カダベリン  $(\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-NH}_2)$  通常プトレスチント共ニ肉類ノ腐敗ニ當リテ成生シ無色ノ液體ニシテ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解シ難ク「エーテル」ニ不溶性ニシテ水蒸氣ト共ニ分解セズシテ蒸留ス。

### 性状

d-リジン」ハ未ダ結晶狀ニ製出スルコトヲ得ズ其水溶液ハ強ア

ルカリ性ヲ呈シ空氣中ノ炭酸ヲ吸收シ之ニ隣ウヰルフラム酸ヲ加フレバ沈澱ヲ生ズレドモ「アルギニン又ハ「ヒスチマン」ト異ナリ硝酸銀及バリット水(又ハ「アムモニア」ヲ加フルモ沈澱ヲ生ゼズ。

### 鹽類及誘導體

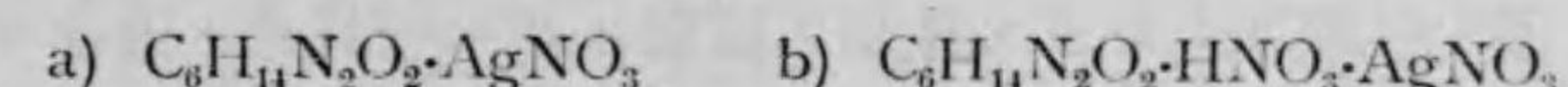
リジン」ハ鹽酸ト化合シテ下記2種ノ鹽酸鹽ヲ構成ス。

一鹽酸鹽  $C_6H_{11}N_2O_2\cdot\text{HCl}$  ラクムス紙ニ對シ中性反應ヲ呈シ飽和シタル水溶液ヨリ透明ナル結晶ヲ析出ス。

二鹽酸鹽  $C_6H_{11}N_2O_2\cdot 2\text{HCl}$  酸性ノ反應ヲ呈シ水ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ溶解シ難ク比旋光ハ 2—5%ノ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +14$  乃至  $+15.3^\circ$  ヲ示ス。 熔點: 192—193°。

ピクリン酸鹽  $C_6H_{11}N_2O_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  リジン」ノ濃厚溶液ニ「ピクリン酸」ノ「アルコール溶液」ニ加フレバ黃色針狀ノ結晶ヲ析出シ「ピクリン酸」ノ過剰ニ溶解スレドモ水ニ溶解シ難ク徐々ニ熱シテ 252°ニ至レバ爆發シ「リジン」ノ證明ニ最モ適ス。

硝酸銀鹽 アルギニン」ニ於ケル如ク下記2種ノ鹽類ヲ成生シ何レモ水ニ稍々容易ニ溶解ス。



Dibenzoyl-lysin  $C_{12}H_{12}(COC_6H_5)_2N_2O_2$  又 Lysursäure ト稱セラレ酸性及中性ノ「バリウム鹽」ヲ形成シ酸性鹽ハ絹様ノ光澤ヲ有スル針狀ノ結晶ニシテ水ニ殆ド不溶性ナレドモ無水アルコール」ニ容易ニ溶解シ 144—145°ニ於テ熔融ス。 中性鹽ハ前者ニ比スレバ比較的水ニ溶解シ易シ。

Hydantoin  $C_{20}H_{22}O_5N_4$  Phenylisocyanat 化合物ヲ製シタル後硫酸ヲ加ヘテ蒸發スレバ容易ニ之ニ對應スル Hydantoin ニ變化ス。

融點: 183—184°.

### 21. 其他ノ「アミノ酸類

以上ニ述タル外次ニ記載スル「アミノ酸類」ハ又屢々蛋白質ノ分解産物中ニ發見セラル.

Oxyaminobernsteinsäure	$C_4H_7NO_5$ (Skraup)
Diaminoessigsäure	$C_2H_6N_2O_2$ (Drechsel)
Oxydiaminosebacinsäure	$C_{10}H_{20}N_2O_5$ (Wohlgemuth)
Dioxydiaminokorksäure	$C_8H_{16}N_2O_6$ (Skraup)
Kaseinsäure	$C_9H_{16}N_2O_7$ (Skraup)
Kaseinsäure	$C_{12}H_{24}N_2O_5$ (Skraup)
Diaminotrioxydodekansäure	$C_{12}H_{26}N_2O_5$ (Fischer u. Abderhalden)
Oxytryptophan	$C_{11}H_{12}O_3N_2$ (Abderhalden)

## 第二十章

### 蛋白質ノ全加水分解並アミノ酸類ノ分離

蛋白質ノ全加水分解 (Totale Hydrolyse) ハ比重 1.19 ノ發煙鹽酸又ハ 25 % ノ硫酸ヲ加ヘ煮沸シテ分解スルヲ普通トナシ蛋白質ニヨリテ多少ノ相違アレドモ從來ノ經驗ニヨレバ前者ノ場合ニ在リテハ 6 時間, 後者ノ場合ニ在リテハ 16 時間ニシテ完了スベシ. 而シテ是等二法中エステル法ヲ施行シテ各アミノ酸ヲ分離スル場合ニハ前者ニヨルヲ可トシ又アミノ酸ヲ直接分解産物中ヨリ抽出 (isolieren) スル等ノ場合ニハ硫酸ヲ用フルヲ便利ナリトス. 蓋シ硫酸ハ「バリウム鹽トシテ加水分解液中ヨリ容易ニ除去セラル、ガ故ナリトス.

特殊ノ場合ニハ臍液及腸液ヲ併用シテ加水分解ヲ施行シ又アル

カリ」ヲ用ヒテ分解スト雖モ此際アミノ酸ハ「ラセミ化スルノミナラズ又一部變化スルノ事實アルハ總論ニ於テ既ニ述タル如シ.

I. グリココル, d-アラニン, d-ワリン, d-イソロイチン, l-ロイチン, l-アスパラギン酸, d-グルタミン酸, l-ゼリン及 l-フェニールアラニン」ノ分離

此等ノ「アミノ酸」ハ專ラ E. Fischer 氏ノ所謂エステル法 (Dakin<sup>1)</sup> 氏ノ變更法ニ關シテハ下記文献ヲ參照スベシ) ニヨリ次ノ如ク施行シテ分離抽出セラル.

#### 1. 加水分解

蛋白質 500g ヲ取り之ニ比重 1.19 ノ發煙鹽酸 3 倍量ヲ注加シ水浴上ニ振盪シツ、加熱シテ溶解シ次デ還流冷却器ヲ附シ 6 時間 Babo 氏金屬浴 (Babosche Trichter) 上ニ煮沸シ其一部ヲ取り「ピウレット反應ヲ呈セザルニ至レバ暗紫色乃至暗褐色ヲ呈セル分解液ヲ濾布ヲ用ヒテ吸引濾過シ黒褐色ヲ呈スル殘留物 (フミン性物質 Huminsubstanz) ハ水ヲ用ヒテ洗滌シ洗液無色トナルニ至レバ之ヲ濾液ニ合シ減壓下ニ (15mm ノ壓ニ於テ 40° ノ水浴溫度) 蒸發濃縮シ此際多量ノ「グルタミン酸」ヲ含有スルコトヲ豫想セル場合ニハ約  $\frac{3}{4}$  L ニ濃縮シタル後水室ニ 12 時間放置シ該酸ヲ鹽酸鹽トシテ析出セシメ吸引濾過シ鹽酸ヲ用ヒテ洗滌シ母液及洗液ハ更ニ減壓下ニ蒸發濃縮シ再ビ冷却シテ「グルタミン酸」ヲ析出セシメ濾液ハ更ニ蒸發シテ舍利別稠度トナスベシ.

前記ノ「グルタミン酸」ハ少量ノ水ニ溶解シ動物炭ヲ加ヘ熱シテ脱色シ鹽酸瓦斯ヲ通ジ放冷シテ析出セシメ尙 1 回此操作ヲ反覆

1) Dakin, Biochem. Journ. 12, 290; Journ. biol. Chem. 44, 499; Zeitschr. f. physiol. Chem. 130, 159.



シテ精製ス。

## 2. アミノ酸ノ「エステル化」

以上ノ方法ニヨリテ得タル舍利別ハ之ニ 1500ccm ノ無水アルコールヲ和シ次テ乾燥鹽酸瓦斯ヲ通ジ溶液發煙シ其全ク飽和スルニ至ルベシ。鹽酸瓦斯ハ濃鹽酸中ニ硫酸ヲ滴加シテ發生セシメ硫酸中ヲ通過シテ乾燥セシムベク瓦斯ノ發生ハ活潑ナルヲ要シ之ヲ通ズルニ當リ溶液自ラ發熱シ沸騰スルニ至レバ暫ク瓦斯ノ送入ヲ中止シ冷却スルヲ俟テ再ビ之ヲ通シテ飽和セシムベシ。

此際溶液中ニ不溶分存在セザルコトニ注意シ若シ其存在ヲ認メタルトキハ水浴上ニ熱シテ全ク溶解セシメ器底ニ砂狀ヲナス塊ヲ認ムルコトアレバ多クノ場合クロールアムモニウムニ外ナラザルヲ以テ濾過シテ除去スベシ。

以上ノ「アルコール溶液ハ 40°ヲ超ヘザル水浴ノ溫度ニ於テ減壓蒸餾(10—15mm)ヲ施行シ若シ溶液中ニ多量ノ「グリコ、ルエステル存在スレバ爾後ノ操作上豫メ抽出シ置クヲ以テ便利トナス故ニ濃縮シテ原容ノ $\frac{2}{3}$ ニ至レバ之ヲ0°ニ冷却シ「グリコ、ル」ノ「エステル鹽酸鹽少許ヲ投ジテ接種シ24時間同溫度ニ放置シテ「グリコ、ル」ノ大部ヲ「エステル鹽酸鹽トシテ析出セシメ次デ之ヲ吸引濾過シ「アルコール」ヲ用ヒテ洗滌シ母液及ビ洗液ハ合シテ減壓蒸餾シ約半容トナルニ至レバ乾燥鹽酸瓦斯ヲ飽和シ結晶種子ヲ接種シ再ビ冷却シテ「エステル鹽酸鹽ノ結晶ヲ採取シタル後母液ハ濃縮シテ舍利別稠度トナスベシ。

アミノ酸ノ「エステル化ニ當リ同時ニ水ヲ成生シ反作用ヲナスガ故ニ前記ノ舍利別ハ再ビ之ニ「アルコール 1500ccmヲ加ヘ乾燥

鹽酸瓦斯ヲ通シテ「エステル化ヲ施行シ $\frac{1}{3}$ 容ニ濃縮シテ「グリコ、ルエステル鹽酸鹽ヲ析出セシメ最後ニ尙1回上記ノ操作ヲ反覆シテ「エステル化ヲ完了スベシ。茲ニ得タル「グリコ、ル」ノ「エステル鹽酸鹽ハ約7倍ノ温アルコールニ溶解シテ精製スレバ純粹ノ鹽酸鹽ヲ製出シ得ベク純粹ノモノハ144°ニ於テ熔融ス。

## 3. ナトロン滴液及炭酸カリウムヲ用ヒ「エステル鹽酸鹽ヨリ「アミノ酸エステル」ノ遊離

上記ノ舍利別ハ「アミノ酸エステル」ノ鹽酸鹽及遊離ノ鹽酸ヨリ成ルヲ以テ之ヨリ「エステル」ヲ遊離スルニハ舍利別ヲ $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ 容ノ水ニ溶解シ内容2Lノ「コルベン中ニ於テ之ニ2倍乃至3倍ノ「エーテル」ヲ加ヘ起寒劑(氷及食鹽)ヲ用ヒテ充分ニ冷却シ振盪シツツ「ナトロン滴液(33%)ヲ注加シ(以下茲ニ使用スル「エーテル及ナロン滴液等ハ總テ冷却シテ用ニ供スモノトス)遊離ノ鹽酸ヲ略中和スルニ至レバ固形ノ炭酸カリウムヲ少許ヅ、加ヘ「エーテル」ヲ更新シテ振盪シ遊離アルカリニ對シ變化シ易キ「グルタミン酸及アスパラギン酸ノ「エステル」ヲ先ヅ抽出シ次デ「ナトロン滴液及固形ノ炭酸カリウム」ヲ少許ヅ、交互ニ加ヘ其都度エーテル」ヲ更新シテ振盪シ當初暗褐色乃至暗黃色ヲ呈セル「エーテル」遂ニ無色トナリ之ヲ蒸發シテ檢スルニ殘渣ヲ留メザルニ至ルベシ。

上記ノ場合ニ於ケル「ナトロン滴液ノ量ハ少クとも鹽酸鹽ヨリ「エーテル」ヲ遊離スルニ足ルベク又固形炭酸カリウム添加ノ目的ハ主トシテ水ニ可溶性ノ「エステル」ヲ鹽析シテ「エーテル中ニ移行セシムルニ在ルガ故ニ容器ノ内容物(即チ鹽類ノ混合物)均等ニシテ堅キ糜粥狀(Dicke Brei)ヲナスニ至ル程度ニ加フベク同時ニ大

ナル凝固塊ヲ生ジ「エステル」ヲ包藏セザル様注意スルヲ要ス、而シテ右内容物ハ室溫ニ於テ放置スレバ凝縮シテ少カラザル「エーテル」ヲ壓出スベシ。

アミノ酸エステル」ヲ抽出シタル多量ノ「エーテル」溶液ハ分取シタル都度乾燥セル炭酸カリウム」ヲ含有スル容器中ニ濾入シ15分時ノ後更ニ熱灼シタル硫酸ナトリウム中ニ一夜貯藏シ全ク脱水シタル後蒸餾シ其量減少スレバ室溫ニ於テ減壓下ニ蒸餾スベシ、此際グリコ、ル及アラニン」ノ「エステル」ハ「エーテル」ト共ニ揮散スルノ虞アルガ故ニ「エーテル」溶液ヲ補給シツ、一部宛蒸餾シ餾出シタル「エーテル」ハ鹽酸性ノ水ヲ加ヘテ振盪シ「エーテル」ヨリ分取シタル後之ヲ蒸發乾燥スレバ殘渣ハ「アミノ酸ノ鹽酸鹽」ヨリ成リ其多量ナル場合ニハ先ヅ旋光度ヲ檢シテ「アラニン」ノ存否ヲ檢査スベク「グリコ、ル及アラニン」ハ後文ニ述ル方法ニ從ヒ之ヲ分離スベシ、然レドモ前ニ述タル如ク注意シテ蒸餾スレバ「エーテル」ト共ニ揮散スル「アミノ酸ノ量」ハ頗ル僅少ナリトス。

#### 4. ナトリウムアルコール」ヲ用ヒ「エステル鹽酸鹽ヨリアミノ酸エステル」ノ遊離

アルコール」ヲ蒸發シテ得タル上記ノ舍利別ハ又之ヲ無水「アルコール」ニ溶解シ濾過シテ一定ノ容積トナシ其一部ニ付キ「クロール」含量ヲ測定シタル後計算量ノ「ナトリウム」(其過剰ヲ使用スベカラズ寧ロ計算量ヨリ少キヲ可トス)ヲ無水アルコール」ニ溶解シテ2.5%溶液トナシ冷後之ヲ「エステル鹽酸鹽」ヲ含有スル「アルコール」中ニ加フレバ「エステル」ヲ遊離スルト共ニ食鹽ヲ析出スルガ故ニ「エーテル」ヲ添和シテ完全ニ沈澱セシメ氷塊中ニ放置シ顆粒

狀ニ變ズルヲ俟テ濾過シ或ハ遠心分離スベシ。

茲ニ得タル「アミノ酸エステル」ノ「アルコール」溶液ハ直ニ分別蒸餾シ40°以下ニ於テ10mmノ壓ニ於テ餾出スル部分ヲ捕集スレバ餾出物ハ殆ド全ク「アルコール」ヨリ成リ之ニ鹽酸ヲ加ヘテ再ビ蒸餾スレバ「アルコール」ト共ニ揮散セル「アミノ酸ノ鹽酸鹽」僅少量ヲ殘留スルガ故ニ上記ノ「エーテル」餾出物ヨリ得タル「アミノ酸ノ鹽酸鹽」ト同様ニ處置スベシ。

#### 5. アミノ酸エステル」ノ分別蒸餾

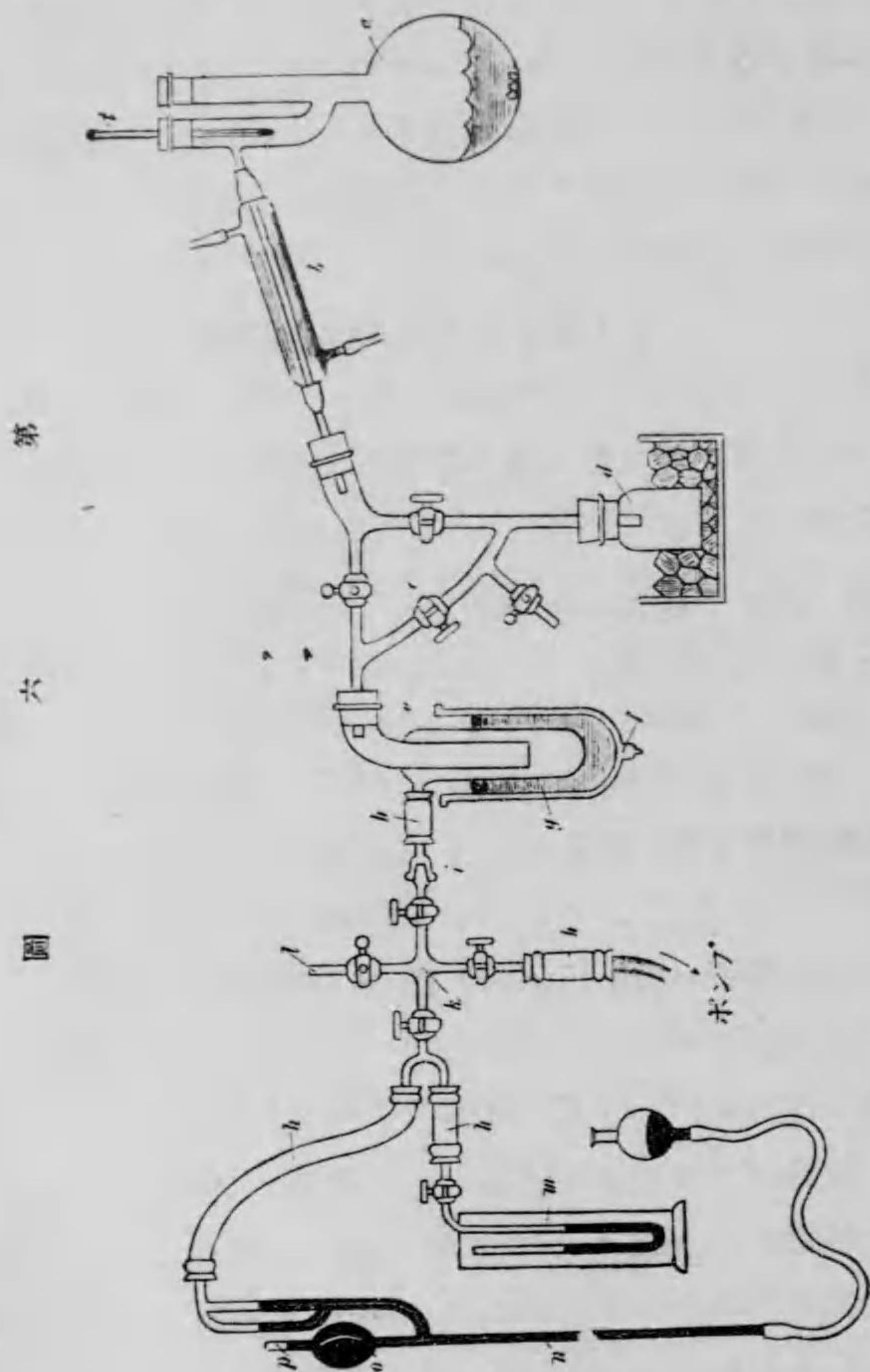
エーテル或ハ「アルコール」ヲ餾去シタル「アミノ酸エステル」ハ通常之ヲ分別蒸餾シテ次記4種ノ分割物(Fraktion)ニ分別シ各其量ヲ秤定ス。

分割物	水浴ノ溫度	壓力(mm)	餾出スル「アミノ酸エステル」
I	60°	10—15mm	グリコール、アラニン及プロリン
II	100°	10—12mm	ソリン、ロイチン及イソロイチン、プロリン
III	100°	0.1—0.5	多量ノロイチン、イソロイチン、プロリン
	油浴ノ溫度	壓力	
IV	100—180°	0.1—0.5	フェニールアラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、セリン等

第六圖ニ示ス装置ハ E. Fischer<sup>1)</sup> 氏ガ分別蒸餾ニ應用シタルモノニシテ a ハ Claisen 氏ノ「コルベン」ニシテ煉瓦ノ小塊或ハ粘土板ノ小片(Siedesteinchen)又ハ沸騰硝子棒(Siedestäbchen)等ヲ加ヘテ沸騰ヲ促進セシム、d ハ受器ニシテ蒸餾ヲ中止スルコトナク取換ヘ得ル装置ナルハ圖ニ示スガ如シ、b ハ冷却器ニシテ高溫度ニ於テ蒸餾スル場合ニハ水、低溫度ノ場合ニハ強ク冷却シタル

1) E. Fischer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 2160 (1902).

「クロールカルチウム溶液ヲ通過セシム、gハ Dewar 氏保溫器ニシテ液體空氣或ハ固形炭酸ト「エーテル又ハ「アセトン」トノ混



第六圖

合物ヲ滿タシ強ク冷却シテ夾雜スル「エーテル及揮發性ノ「エステル」ヲ濃縮セシムル用ヲナス、又 p. o. n. ハ MacLeod 氏ノ「マノメートル (Manometer) ニシテ尙第三及第四ノ分割物ヲ得ルニ當リテハ高度ノ真空ヲ必要トスルガ故ニ適當ナル減壓装置ヲ備フル要アリトス。

**第一、第二、第三分割物ノ處理** 上記ニ得タル第一、第二、第三分割物ハ各之ニ 10 倍量ノ水ヲ加ヘ還流冷却器ヲ附シテ 6—8 時間煮沸シ「アルカリ性ノ反應ヲ呈セザルニ至レバ秤量シタル「コルペン中ニ於テ減壓下ニ蒸發シテ乾涸ス、此際ロイチン多量ニ存在スレバ第二寧ロ第三ノ分割物中ヨリ溶液冷却スルニ從ヒ其結晶ヲ析出スルガ故ニ之ヲ濾取シ乾燥秤量シタル後其性状ヲ検査スベシ。

各分割物ヨリ得タル上記ノ蒸發殘渣ハ之ヲ秤量シタル後各別ニ無水アルコールヲ加ヘ再三煮沸シテ之ヲ浸出ス、是アミノ酸中「プロリン」ノミハ「アルコール」ニ容易ニ溶解スルヲ以テ始メニ之ヲ抽出センガ爲ナリ。

(a) **「プロリン」ノ分離** アルコール浸出液ハ濾過シテ不溶分ヲ分別シタル後放冷スレバ瀾濁シテ尙不溶性物質ヲ析出ス、此不溶性物ハ「プロリン中ニ夾雜セル他ノ「アミノ酸」ニ外ナラザルガ故ニ更ニ濾取シテ「アルコール不溶分中ニ加フベシ。

「プロリン」ヲ抽出シタル「アルコール溶液」ハ之ヲ合シテ減壓下ニ蒸發シ殘渣ハ更ニ冷アルコールヲ以テ處理シ不溶性ノモノハ前記ノ「アルコール不溶分中ニ加ヘ「アルコール溶液」ハ更ニ減壓蒸餾ヲ施行シ上記ノ操作ヲ反復シテ「アルコール」ニ不溶性ノ「アミ

ノ酸ハ盡ク之ヲ除去スベシ。然ル時ハ最後ノ「アルコール溶液中ニハトプロリン及 d,l-プロリン」ヲ含有スルヲ以テ蒸發シタル後秤量シ其水溶液ニ水酸化銅(新ニ沈澱セシメテ製シタルモノ)ヲ加ヘ煮沸シテ銅鹽ニ變ジ次テ濾過シ暗藍色ヲ呈スル濾液ヲ蒸發シ其殘渣ヲ無水アルコールヲ用ヒテ煮沸スレバトプロリンノ銅鹽ハ「アルコール」ニ溶解スレドモ d,l-プロリンノ銅鹽ハ之ニ溶解セザルガ故ニ之ヲ濾別シ濾液ヲ蒸發スレバトプロリン銅ハ結晶狀ヲナシテ析出シ其一部ハ無晶系ヲナシテ溶液中ニ殘留ス。

アルコールニ不溶性ナル d,l-プロリンノ銅鹽ハ水ヨリ結晶セシムレバ2分子ノ結晶水ヲ含有シ藍色ヲ呈シテ析出シ真空乾燥器(Vakuumtrockenapparat)中ニ於テ永ク 120°ニ熱スレバ結晶水ヲ失フテ紫紅色ニ變ジ燃燒スレバ特異ノ臭氣ヲ發生ス。

トプロリンハ銅鹽ニ於ケル銅ノ含量ニヨリテ之ヲ證明スルコトヲ得レドモ直接プロリンヲ製出シテ確定シ得ベシ。

銅鹽ハ之ヲ水ニ溶解シ硫化水素ヲ通ジテ分解シ其濾液ヲ蒸發シ蒸渣ヲ「アルコール」ニ溶解シ「エーテル」ヲ添加シテ結晶セシムレバトプロリンハ扁平ナル針狀結晶ヲナシテ析出シ其味甘ク 206—209°ニ於テ熔融シ比旋光ハ  $[\alpha]_{D}^{20} = -77.4^\circ$  (水溶液)ヲ示ス。其他 Phenylisocyanat 化合物ヨリ製シタル「ヒダントイン」ハトプロリンノ證明上最モ適當ナル誘導體ナリトス。

プロリンノ含量ハ通常純粹状態ニ製出シタル上記二種ノ銅鹽ニ於ケル銅ノ含量ヨリ算出シタルソレヲ以テ示スト雖モ實際ノ量ハ遙ニ之ヨリ多シトス。

(b) グリコ、ル、アラニン、ワリン、ロイチン及イソロイチン

ノ分離 上記ノ如ク各分割物ヲ「アルコール」ヲ用ヒ處理シテ「プロリン」ヲ除去シタル「アルコール不溶分」ハ各之ヲ水ニ溶解シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ次テ結晶シ始ムルニ至ル迄蒸發濃縮シ結晶ヲ採取シタル濾液ニ就キ尙此操作ヲ反復シ濾液ノ全ク蒸發乾涸スルニ至ルベシ。

斯ノ如ク分別結晶セシメテ得タル結晶分割物(Krystallfraktionen)ハ之ヲ系統的ニ研究スルニ在リテ乾燥秤量シタル後先ヅ其味、熔融點及比旋光ヲ檢ス。

味 グリコ、ル及 d-アラニンハ特ニ甘味ヲ有シ d-ワリンハ其味少シク甘ケレドモ後味ハ苦ク「ロイチン」ハ淡白ニシテ少シク苦シ。

熔融點 グリコ、ルハ 240°, アラニンハ 297°, ロイチンハ 293—295°, ワリンハ 315°ニ於テ分解シ熔融ス。而シテ上記ノ熔融點ハ急速ニ熱シテ得タル結果ヲ示スモノナルガ故ニ之ガ測定ニ當リテハ特ニ此點ニ注意スルヲ要ス。

比旋光 d-アラニンハ水溶液ニ於テ +2.7° 鹽酸鹽トシテ +10.3°, d-ワリンハ 20%ノ鹽酸中ニ於テ +28.8°, 水溶液ニ於テ +6.42°, l-ロイチンハ水溶液ニ於テ -10.34°, 20%ノ鹽酸中ニ於テ +15.90°, d-イソロイチンハ水溶液ニ於テ +9.74°, 20%ノ鹽酸中ニ於テ +36.8°, 定規ナトロン滴液中ニ於テ +11.09°ヲ示ス。

ロイチンハ水ニ最モ溶解シ難キガ故ニ通常初期ニ得ラル、分割結晶物ハ殆ド全ク l-ロイチンヨリ成リ之ヲ温湯ニ溶解シテ再結晶セシムレバ容易ニ之ヲ精製シ得ベク其銅鹽ハ甚ダ特異ニシテ水ニ溶解シ難ク淡藍色ニシテ殆ド白色ナリ。而シテ自餘ノ「アミ

ノ酸ハ水ニ溶解度ノ關係上次ノ混合物ヨリ成ル分割物ニ分別セラ  
ル。

- (1) ソリン + ロイチン
- (2) ワリン + アラニン
- (3) アラニン + グリコ、ル

トロイチン及 d-ワリン」ノ混合物ハ分離甚ダ困難ナレドモ更ニ  
尙上文記載ノ如ク操作シテ分別結晶法ヲ施行シ或ハ寧ロ銅鹽ニ變  
ジタル後分別結晶セシムレバ其目的ヲ達シ得ベク其他トロイチン  
ハ「メチールアルコール」ニ不溶性ナレドモ d-ワリン」ハ能ク之ニ  
溶解シ d-イソロイチン」ハ冷時之ニ不溶性ナレドモ温ムレバ溶解  
ス、然レドモ d-ワリン」ノ存在ニ於テ「イソロイチン」ノ「メチー  
ルアルコール」溶液ハ之ヲ冷却スルモ「イソロイチン」ヲ析出スルコ  
トナク要スルニ現時ロイチン、イソロイチン及ワリン」ヲ正確ニ  
分離スル方法ナク通常イソロイチン」ハ「ロイチン」トシテ表示セ  
ラル、而シテ此場合比旋光ハ結晶分割物並分離シタル「アミノ酸  
ノ純粋度ヲ檢スルニ適シ其他諸種ノ誘導體ハ又其證明及分離ニ應  
用セラル。

d-ワリン及 d-アラニン」ハ混晶 (Mischkrystall) ヲ成生シ其分離亦  
容易ナラズト雖モ「ワリン」ハ「アラニン」ノ如ク水ニ溶解シ易カラ  
ザルガ故ニ反復結晶セシムレバ兩者ヲ純粹状態ニ分離シ得ベク又  
銅鹽ヲ製シ分別結晶セシムレバ能ク其目的ヲ達シ得ベシ。

グリコ、ル」ハ既ニ述ベタル如ク無水アルコール」ニ溶解シ難キ  
「エステル鹽酸鹽」ヲ成生スルヲ以テ其分離ハ甚容易ニシテ通常低  
キ融點ヲ有スル結晶分割物ハ「グリコ、ル及アラニン」ヨリ成ル

ガ故ニ此兩者ヲ分離スルニハ該分割物ノ全部或ハ其一部ヲ細末ト  
ナシタル後之ニ 5 倍量ノ無水アルコール」ヲ加ヘ乾燥鹽酸瓦斯ヲ  
通ジテ飽和シ水浴上ニ煮沸シテ全ク溶解セシメ零度ニ冷却シ之ニ  
「グリコ、ル」ノ「エステル鹽酸鹽」少許ヲ接種シテ氷塊中ニ放置シ  
12 時間ノ後析出セル結晶ヲ濾取シ尙其母液ヲ濃縮シテ更ニ析出  
スル結晶ヲ採取スレバ「グリコ、ル」ヲ殆ド定量的ニ抽出シ得ベク  
又母液ヲ蒸發シ「エステル鹽酸鹽」ヨリ成ル殘渣ヲ前文記載ノ如ク  
處理シテ「エステル」ヲ遊離セシメ次之ヲ蒸餾シタル後水ヲ加ヘ  
煮沸シテ鹼化シ水溶液ヲ蒸發スレバ純粹ノ d-アラニン」ヲ得ベク  
其他グリコ、ル及アラニン」ハ又ピクリン酸ニヨリテ之ヲ分離シ  
得ベシ (アミノ酸ノ一般性狀參照)。

**第四分割物ノ處理** 第四分割物即油浴ヲ用ヒ 100°—180°ノ温ニ  
於テ 0.1—0.5mm ノ壓力下ニ蒸餾シテ得タルモノハ專ラ「フェニ  
ールアラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸及ゼリン」ノ「エス  
テル」ヨリ成リ又神經組織ノ加水分解ニ當リテハ「ノールロイチ  
ン」ノ「エステル」ヲ含有ス。

此等ノ「エステル」中フェニールアラニン」ノ「エステル」ハ「エーテ  
ル」ニ容易ニ溶解スレドモ水ニ溶解セザルヲ以テ茲ニ得タル分割  
物ニ水ヲ加フレバ通常乳濁シ油狀ヲナシテ析出スルガ故ニ 5 倍量  
ノ水ニ溶解シ次デ同容量ノ「エーテル」ヲ用ヒテ振盪スレバ「フェ  
ニールアラニン」ノ「エステル」ハ之ニ移行シ他ノ「アミノ酸エステ  
ル」ハ水溶液中ニ殘留ス、茲ニ於テ下層ノ水溶液ヲ分離シタル後  
數回同容量ノ水ヲ加ヘ振盪シテ「エーテル」層ヲ洗滌シ洗液ハ總テ  
之ヲ水溶液ニ合併ス。

(c) フェニールアラニンノ分離 上記ノ「エーテル溶液」ハ之ヲ蒸發シテ其殘渣ヲ秤量シ發煙鹽酸ヲ和シ蒸發シテ鹼化スレバ「フェニールアラニン」ノ鹽酸鹽ヲ生ジ之ヲ鹽酸中ニ溶解シテ精製スレバ容易ニ純粹状態ニ得ベク之ニ就キ直ニ元素分析ヲ行シ或ハ鹽酸鹽ヲ水ニ溶解シタル後アムモニア又ハ醋酸ナトリウムヲ加フレバ「フェニールアラニン」ヲ遊離シテ眞珠様ノ光澤ヲ有スル小葉狀結晶ヲ析出スルヲ以テ之ニ就キ試験ヲ施行シテ確定スベシ。

「フェニールアラニン」ハ冷水ニ溶解シ難ク少シク苦味ヲ有シ  $283^{\circ}$ ニ於テ熔融シ其水溶液ハ  $[\alpha]_D^{20} = -35.10$ ヲ示ス、又之ニ25%ノ硫酸及重クロム酸カリウムノ一小塊ヲ加ヘテ熱スレバ Phenylacetaldehydノ臭氣ヲ呈ス。

(d) アスパラギン酸ノ分離 上記ノ水溶液ハ「バリット」水ヲ加ヘ煮沸シテ「エステル」ヲ鹼化ス其方法ハ此目的ニ對シ精製シタル「バリット」2倍量(第四分割物ノ量ニ對シ)ヲ取り溫湯ヲ加ヘテ溶解シ次デ之ヲ大ナル圓底ノ硝子コルベン中ニ濾入シ放冷シテ「バリット」ノ結晶ヲ析出セシメ其母液ヲ傾瀉シ斯クシテ「アルカリ」ヲ全ク除去シタル後上記アミノ酸ノ水溶液ヲ「コルベン」中ニ注加シ水浴ニ於テ2時間煮沸シテ鹼化スレバ「アスパラギン酸」ハ大部分ラセミ化シ數日間放置スレバ「バリウム鹽」ハ簇生品ヲナシテ析出スベシ、茲ニ於テ該結晶ヲ採取シ之ニ25%ノ硫酸ヲ加ヘ煮沸シテ分解シ濾過シテ硫酸バリウムノ沈澱ヲ除去シ更ニ「バリット」ヲ加ヘテ定量的ニ硫酸ヲ中和シ濾過シテ蒸發濃縮スレバ純粹ノ「アスパラギン酸」ヲ析出スルガ故ニ其性状ヲ檢シ且ツ元素分析ヲ施行シテ之ヲ證明スベシ。

「アスパラギン酸」ハ酸味ヲ呈シ  $270-271^{\circ}$ ニ於テ熔融シ「アルカリ性溶液(3Mol)」ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -2.37^{\circ}$ 、鹽酸溶液(3Mol)ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = +25.7^{\circ}$ ヲ示ス。

(e) グルタミン酸ノ分離 アスパラギン酸ノ母液ハ硫酸ヲ用ヒテ定量的ニ「バリット」ヲ除去シタル後減壓下ニ蒸餾シテ乾涸シ殘渣ヲ水ニ溶解シ必要アラバ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ之ニ鹽酸瓦斯ヲ通ジテ飽充スレバ「グルタミン酸」ハ鹽酸鹽トシテ析出シ母液ヲ蒸發シ更ニ鹽酸瓦斯ヲ通ジテ飽充スレバ尙結晶ヲ採取シ得ベク次デ濾取シタル結晶ヲ濃鹽酸ニ溶解シテ再結晶セシムレバ純粹状態ニ製出シ得ベク之ニ就キ直ニ元素分析ヲ施行シ得ベシ、但グルタミン酸ノ大部分ハ加水分解液ヲ蒸發濃縮スルニ當リ採取シ得ラル、ハ前ニ述タル如シトス。

鹽酸鹽ハ又之ニ鹽酸ト結合スルニ足ル計算量ノ「ナトロン」滴液ヲ加ヘ水ヨリ結晶セシムレバ遊離ノ「グルタミン酸」ヲ得ベシ。

「グルタミン酸」ハ少シク酸味ヲ呈スル外特異ノ後味ヲ有シ約  $213^{\circ}$ ニ熔融シ鹽酸鹽トシテ  $[\alpha]_D^{20} = +30.85^{\circ}$ ヲ示ス。

(f) セリンノ分離 グルタミン酸ヲ鹽酸鹽トシテ濾取シタル母液中ニハ尙アスパラギン酸及セリンヲ含有スルヲ以テ減壓下ニ蒸發乾涸シテ鹽酸ヲ除去シタル後水ニ溶解シ黃色酸化鉛ヲ和シテ煮沸シ液ノ一部ヲ取りテ檢スルニ「クロール」ノ反應ヲ呈セザルニ至レバ濾過シ其濾液ニ硫化水素ヲ通ジテ溶解セル鉛ヲ硫化鉛トシテ沈澱セシメ其濾液ヲ蒸發スレバ「アスパラギン酸」ハ結晶ヲナシテ析出シ「セリン」ハ母液中ニ「ラセミ體」ヲナシテ存在ス。

「セリン」ヲ純粹状態ニ製出スルコトハ頗ル困難ニシテ夾雜セル

他ノ分解産物ハ其結晶ヲ阻止シ結晶中ニハ尙アスバラギン酸ヲ夾雜ス。然レドモ上記ノ母液ヲ定規ナトロン滴液ヲ用ヒ中和シテ蒸發スレバ「ゼリン」ノ大部分ヲ單斜晶系ノ結晶塊トシテ析出セシメ得ベク若シ之ニヨリテ奏效セザル場合ニハ「メチールエステル鹽酸鹽又ハβ-Naphtalinsulfo 誘導體(融點214°)トシテ抽出スベシ。d.l-ゼリン」ハ約240°ニ熔融スルヲ以テ融點及分析ノ結果ニヨリテ之ヲ證明スベシ。

#### 6. エステル」ヲ分別セル蒸餾殘渣

エステル」ノ分別蒸餾ニ當リ多少暗褐色ニシテ粘稠ナル液狀物質又ハ固形ノ殘渣ヲ殘留シ屢々蒸餾「ホルベン」ノ壁ニ結晶性ノ析出物ヲ認メ其一部ハ醋酸エーテル」ヲ加ヘ煮沸スレバ之ニ溶解シ「アミノ酸ノ無水物ヨリ成ル。例ヘバ「ロイチン」ニ富ム蛋白質ニ在リテハ「ロイチンイミド(Leucinimid)ヲ得ベク又絹絲ノ場合ニ在リテハ該殘渣中ニ多量ノ「ゼリン無水物(Serinanhydrid)就中ラセミ性及旋光性ノ混合物ヲ含有シ其他チロジンエステル(Tyrosinester)ヲ檢出ス。最後ニ濃厚ナル「バリット」水ヲ加ヘテ殘渣ヲ永ク煮沸スレバ多量ノ「グルータミン酸ヲ得ベク殘渣ハ又ピロリドン

$$\text{COOH-CH-CH}_2\text{-CH}_2$$

カルボン酸(Pyrrolidonkarbonsäure, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>)=

$$\begin{array}{c} | \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ | \end{array}$$

ヲ含有シ鹽酸ヲ加ヘテ熱スレバ「グルータミン酸ノ鹽酸鹽ニ變ズ。蒸餾殘渣ヨリ上記ノ諸物質ヲ得ルニハ醋酸エーテル」ヲ加ヘ煮沸シテ全ク「アミノ酸ノ無水物ヲ浸出シ然ル後殘留物ニ約2倍量ノ「バリット」ヲ加ヘ更ニ水ヲ添加シ還流冷却器ヲ附シテ16時間煮沸シ硫酸ヲ用ヒテ定量的ニ「バリット」ヲ中和シ次デ濾過シ其濾液

ヲ蒸發濃縮シ鹽酸瓦斯ヲ通ズレバ「グルータミン酸ハ鹽酸鹽トシテ析出シ斯クシテ「グルータミン酸ノ量ハ自ラ増加スベシ。其他又ロイチン、フェニールアラニン及アスバラギン酸等ヲ證明シ得ベク更ニ尙エステル法ヲ施行スレバ「アミノ酸ノ存在ヲ證シ得レドモ再ビ之ヲ施行スルノ價値ナシトス。

#### 7. エステル化ノ反覆

アルカリ及炭酸カリウム」ヲ用ヒ「エステル鹽酸鹽ヨリ「エステル」ヲ遊離セシムルニ當リ定量的ニ之ヲ得ルコト能ハズシテ一部ハ水ニ溶解シ「エーテル中ニ轉溶セザルト共ニ一部ハ「アルカリ」ノ作用ニヨリ鹼化スルガ故ニ「エステル化ヲ反覆スレバ尙多量ノ「アミノ酸エステル」ヲ得ベシ。即エーテル」ヲ用ヒテ振盪シタル殘留物ハ注意シテ之ニ鹽酸ヲ加ヘ尙鹽酸瓦斯ヲ通シテ析出スル「クロールカリウム」ヲ濾別シ更ニ蒸發濃縮シテ「クロールカリウム」ヲ析出セシメ此操作ヲ反覆シテ著シク濃縮シタル後之ニ「アルコール」ヲ注加シ濾過シテ無機物(KCl)ヲ去リ40°ヲ超ヘザル溫度ニ於テ蒸發乾涸シ之ニ就キ「エステル化ヲ施行シ前述ノ如ク操作シテ「アミノ酸ヲ分離抽出シ尙一回「エステル化ヲ反覆シテ之ニ完全ニ抽出スベシ。

#### II. l-オキシプロリン」ノ分離

オキシプロリン」ノ「エステル」ハ「エーテル」ニ溶解セザルヲ以テ「エステル鹽酸鹽ニ「アルカリ及炭酸カリウム」ヲ加ヘ「エーテル」ヲ用ヒテ振盪スルノ際之ニ轉溶スルコトナク水中ニ溶存シテ殘留スルガ故ニ之ヲ抽出スルニハ「エステル化ヲ反覆スルコトナク上記ノ如ク鹽酸ヲ通シテ鹽類(KCl)ヲ除去シタル後減壓下ニ蒸

發シテ過剰ノ鹽酸ヲ成ルベク除去シ残留セル有機性物ヲ水ニ溶解シテ約1%トナシ次デ硫酸ヲ和シテ其含量ヲ約5%トナシ燐ウールフラム酸溶液(10%)ヲ加ヘテ「ヘキソン鹽基ヲ沈澱セシメ吸引濾過シ其濾液ニ「バリット」ヲ加ヘテ過剰ノ燐ウールフラム酸ヲ沈澱セシメ硫酸ヲ用ヒ定量的ニ「バリット」ヲ除去シタル後濾液ヲ減壓下ニ著シク蒸發シ尙溶液中ニ残留スル鹽酸ヲ除去センガ爲メ硫酸銀ヲ加ヘテ振盪シ次デ鹽酸ヲ用ヒ注意シテ溶解セル銀ヲ除去シ更ニ「バリット」ヲ加ヘテ正確ニ硫酸ヲ除キ其濾液ヲ真空内ニ於テ硫酸上ニ放置シ舍利別稠度トナルニ至リ永ク放置スレバ「オキシブロン」ハ結晶ヲナシテ析出スベシ。

「オキシブロン」ノ證明ニハ  $\beta$ -Naphtalinsulfo 誘導體甚之ニ適ス。然レドモ操作繁雜ナルヲ以テ多クノ場合分離セラル、コトナシ。

但「オキシブロン」ハ「ナトリウムアルコール」ヲ用ヒテ「アミノ酸エステル」ヲ遊離セルニ當リテハ抽出頗ル單簡ニシテ此場合「オキシブロン」ハ蒸餾殘渣中ニ存在スルガ故ニ殘渣ヲ水ニ溶解シ燐ウールフラム酸ヲ加ヘテ生ズル沈澱物ヲ濾過シ其濾液ニ就キ上記ノ如ク處理スベシ。

「オキシブロン」ハ無色ノ板狀ニ結晶シ甘味ヲ呈シ水溶液ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -81.04^\circ$  ヲ示シ約  $270^\circ$  ニ於テ泡沸シ且ツ褐色ニ變ジテ熔融ス。

### III. チロジンノ分離

「チロジン」ヲ定量的ニ抽出スルニハ25%ノ硫酸5—6倍量ヲ用ヒ16時間煮沸シテ加水分解スルヲ可トス。通常暗黃色ヲ呈セル

加水分解液ニ2倍量ノ水ヲ和シテ稀釋シ炭酸バリウム又ハ「バリット」水ヲ加ヘテ定量的ニ硫酸ヲ中和シ硫酸バリウムノ沈澱ヲ濾過シ或ハ遠心沈澱セシメテ母液ト分離シ沈澱ハ數回水ヲ和シ煮沸シテ洗滌シ洗液 Millon 氏試藥ニ對シ反應ヲ呈セザルニ至レル後母液及洗液ヲ合シテ蒸發スレバ「チロジン」ノ結晶ヲ析出シ之ヲ採取シテ更ニ蒸發濃縮スレバ母液中ヨリ尙多量ノ結晶ヲ得ルヲ以テ之ヲ溫湯ニ溶解シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ再結晶ヲ施行シテ精製スベシ。

「チロジン」ハ又發煙鹽酸ヲ用ヒテ加水分解シタル溶液中ヨリ分離抽出シ得ベク此場合ニ在リテハ分解液ヲ減壓下ニ蒸發シタル後殘渣ヲ再ビ水ニ溶解シ更ニ減壓蒸餾シテ成ルベク鹽酸ヲ餾取シ殘渣ヲ水ニ溶解シ動物炭ヲ加ヘテ脱色シ之ヲ一定容量トナシタル後其一部ニ就キ「クロール」ノ量ヲ測定シ計算量ノ「ナトロン滴液(33%)」ヲ加ヘ中和シテ數日間放置スレバ「チロジン」ヲ析出スベシ。

粗製ノ「チロジン」中ニハ時トシテ燐ウールフラム酸ニヨリテ沈澱スル物質ヲ夾雜スルコトアリ一ツハ「リジン」ニシテ他ノ一ツハ  $C_{12}H_{25}N_2O_5$  ナル組成ヲ有スル Diaminotrioxydodekansäure<sup>\*)</sup> ナリトス。「リジン」ヲ夾雜スル場合ハ極メテ稀ニシテ其量モ亦微量ナリト雖モ後者ハ殊ニ「カゼイン」ノ加水分解ニ當リ稍々多量ニ成生ス(カゼイン中ニ於ケル其量ハ約1%ナリト謂フ)。之ヲ分離スルニハ粗製ノ「チロジン」ヲ溫湯ニ溶解シ再結晶セシムルノ際純粹ノ「チロジン」ヲ採取シタル母液中ニ硫酸ヲ加ヘ其含量ヲ5%トナシ之ニ燐ウールフラム酸ヲ加フレバ該アミノ酸ハ沈澱スルヲ以テ之

\*) Fischer u. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. chem. 42, 540.



ヲ濾取シ「バリット」ヲ用ヒ分解シテ製スベシ。 Abderhalden 氏ニヨレバ Diaminotrioxydodekansäure ハ此種ニ屬スル唯一ノ化合物ニアラズシテ之ヲ採取シタル母液中ニハ尙ホ研究セラザル類似ノ物質存在シ此等ノ化合物ハ蛋白質ノ分解ニヨリテ生ズル第一次産物ナルヤ又ハ第二次ノ分解産物ナルヤ不明ナリト謂フ。

「チロジン」ハ水ニ溶解シ難ク 314—318°ニ融シ比旋光ハ 21%ノ鹽酸中ニ於テ  $[\alpha]_D^{20} = -8.64$ , 4%ノ鹽酸中ニ於テ  $-13.2'$ ヲ示シ Millon 氏反應ノ外 Piria 氏及 Denigès-Mörner 氏反應ヲ呈ス。

#### IV. チスチン」ノ分離

チスチン」ハ「ケラチン類ノ蛋白質ヲ除クノ外他ノ蛋白質ニ在リテハ其量僅微ナル爲メ殆ド分離抽出セラル、コトナク之ヲ得ルニハ通常發煙鹽酸ヲ用ヒテ加水分解ヲ施行シ分解液ハ動物炭ヲ用ヒテ成ルバク脱色シ其濾液ニ 33%ノ「ナトロン」滴液ヲ加ヘ弱酸性反應ヲ呈スルニ至ラシメ數日間放置スレバ「チロジン及チスチン」ヨリ成ル結晶ヲ析出スベシ。 茲ニ於テ之ヲ濾取シ 10%ノ濃アムモニア水ニ溶解シ溶液冷却スルヲ俟テ之ニ冰醋ヲ加ヘ弱アルカリ性又ハ中性トナセバ「チロジン」先ヅ結晶シ其濾液ヲ冰醋ヲ用ヒテ過飽スレバ「チスチン」ヲ析出スベシ。

斯クシテ得タル「チスチン」ハ Millon 氏試薬ニヨリテ紅色ヲ呈スベカラズ、若シ之ニヨリテ反應ヲ呈スレバ「チロジン」ヲ夾雜スルヲ以テ再ビ前記ノ如ク操作シテ分離スベシ。

#### V. トリプトファン」ノ分離

トリプトファン」ハ酸ヲ用ヒテ加水分解スレバ變化スルヲ以テ通常トリプシン消化ニヨル分解産物ニ就キ Hopkins 及 Cole 氏法

ヲ應用シテ抽出セラル。

茲ニ Abderhalden 及 Kempe<sup>1)</sup> 兩氏ガ同氏等ノ方法ヲ基礎トシ「カゼイン」ヨリ之ヲ製出シタル方法ヲ掲ゲテ參考トナスベシ。

カゼイン」ヨリ「トリプトファン」ノ製法 カゼイン 5kgニ0.8%ノ炭酸ナトリウム溶液 50l.ヲ和シタル後之ニ「バンクレアチン」20gヲ加ヘ尙適當量ノ「トルオール」ヲ添加シ 36°ノ温ニ放置シ時々「ブローム水」ヲ用ヒテ「トリプトファン」反應ヲ檢シ 5—10 日後ニ至リ其反應極度ニ達スルニ及ムデ消化液ヲ 80°ニ熱シテ其作用ヲ中止セシメ殘存スル蛋白質ヲ凝固セシム。 此際純粹ノ硅藻土ヲ加ヘ攪拌スレバ濾過ノ操作極メテ容易ナリ。 次デ消化液ヲ冷却スレバ多量ノ「チロジン」ヲ析出スルヲ以テ冷後濾布ヲ用ヒテ濾過シ澄明ノ濾液ニ硫酸ヲ和シテ 5 容量%トナシタル後 5 容量%ノ硫酸中ニ溶解セル 10%ノ硫酸水銀溶液ノ過剰ヲ加フレバ多量ノ沈澱ヲ生ズ。 茲ニ於テ 10 時間放置シテ沈澱ヲ吸引濾過シ 5%ノ硫酸ヲ用ヒテ能ク洗滌シ水中ニ懸垂シテ温メ且ツ攪拌シツ、硫化水素ヲ通シテ分解シ濾過シテ硫化水銀ノ沈澱ヲ除去シ濾液ハ全部合シテ之ニ炭酸瓦斯ヲ通シテ硫化水素ヲ驅除スベシ。

然ル後濾液ニ硫酸ヲ加ヘテ再ビ 5 容量%トナシ注意シツ、上記ノ硫酸水銀溶液ヲ和シテ凝集性ノ沈澱ヲ析出スレバ之ヲ濾過シテ「チスチン及樹脂様物質」ヲ除去シタル後更ニ硫酸水銀溶液ノ過剰ヲ加ヘテ再ビ「トリプトファン」ヲ沈澱セシメ濾取シタル沈澱ハ 5%ノ硫酸ヲ用ヒテ能ク洗滌シ硫化水素ヲ通シテ再ビ之ヲ分解スベシ。 次デ硫化水銀ヲ濾別シタル其濾液ニ「バリット」ヲ加ヘテ定量

1) Abderhalden u. Kempe, Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 208.

的ニ硫酸ヲ中和シ硫酸バリウムヲ濾過シタル中性ノ溶液ハ泡沸スルノ虞アルガ故ニ少許ノ「アルコール」ヲ添加シ 14mm ノ減壓下ニ 40°ヲ超ヘザル水浴ノ溫度ニ蒸發シテ「トリプトファン」ヲ析出セシメ之ヲ濾取シタル母液ハ更ニ蒸發シテ新ニ析出スル結晶ヲ採取ス。斯クシテ得タル約 26g ノ粗製品ハ稀薄ノ「アルコール」(50%)ニ溶解シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ再結晶ヲ施行スレバ純粹ノ「トリプトファン」約 24gヲ得ベシ。

上記ノ方法以外蛋白質中ニ於ケル「トリプトファン」ハ又 Herzfeld<sup>1)</sup>, Fasal<sup>2)</sup>, Fürth u. Nobel<sup>3)</sup> 及 Folin u. Looney<sup>4)</sup> 等諸氏ノ方法ニヨリテ比色定量シ得レドモ茲ニハ單ニ文献ヲ掲ゲテ其記載ヲ省略ス。

#### VI. 發煙鹽酸又ハ硫酸ニヨル加水分解産物中ヨリニ 「ケトピペラチン」ノ分離

蛋白質ヲ鹽酸ヲ用ヒテ加水分解シタル場合ニハ分解液ヲ減壓下ニ蒸餾シ蒸發殘渣ヲ水ニ溶解シ再ビ蒸餾シ斯クスルコト數回ノ後舍利別様ノ殘渣ニ熾灼シタル硅藻土ヲ加ヘ Soxhlet 氏装置ヲ應用シ醋酸エーテルヲ用ヒテ浸出シ若シ又硫酸ヲ用ヒテ加水分解シタル場合ニ在リテハ「バリット」ヲ用ヒテ硫酸ヲ定量的ニ除去シ濾液ヲ減壓下ニ蒸發シ殘渣ヲ上記ノ如ク醋酸エーテルヲ用ヒ浸出シ之ヲ揮散セシムレバ「アミノ酸無水物」ヲ留ムルヲ以テ水、アルコール、アセトン等ヨリ結晶セシメ分離精製スベシ。

#### VII. ヘキソン鹽基ノ分離及定量

ヘキソン鹽基ノ分離法ハ Kossel 及 Kutzer 兩氏 (1900—1901)

- 1) Herzfeld, Biochem. Zeitschr. 56, 258. 2) Fasal, Ibid. 44, 392.  
3) Fürth u. Nobel, Ibid. 109 103; Ibid. 109, 124. 4) Folin u. Looney  
Journ. of. Biol. Chem. 51, 421 (1920)

ノ研究ニ成ルモノニシテ其後諸學者ニヨリテ改良セラレ次ノ如ク施行シテ分離定量セラル。

#### 1. 加水分解

蛋白質 25—50gヲ取り還流冷却器ヲ附シ 3 倍量ノ濃硫酸及 6 倍量ノ水ヲ和シ溶解スルニ至ル迄始メハ水浴上ニ次ニ油浴ヲ用ヒ 14 時間煮沸シテ加水分解ヲ行ヒ水ヲ加ヘ稀釋シテ 1L トナシ其 5—10ccmヲ取り Kjeldahl 氏法ニヨリテ全窒素ヲ定量ス。

#### 2. 「フミン性窒素及アムモニア」ノ定量

硫酸ヲ含有スル加水分解液ハ熱シテ沸騰スルニ至ラシメ之ニ熱シタル「バリット」ノ濃厚溶液ヲ徐々ニ加ヘ中和シテ微弱酸性トナシ硫酸ノ大部分ヲ硫酸「バリウム」トシテ沈澱セシメ吸引濾過シ沈澱ハ兩三回水ヲ加ヘ煮沸シテ洗滌シ洗液燐ウールフラム酸ニヨリ沈澱ヲ生ゼザルニ至レバ濾液及洗液ハ之ヲ合シ 70°ノ溫ニ於テ減壓下ニ蒸發シテ再ビ 1L トナシ此溶液ニ付キ 5—10ccmヲ取り窒素ヲ定量ス。而シテ第一回ト第二回トニ於ケル總窒素ノ差ハ硫酸バリウムト共ニ沈澱シタル「メラノイデン」中ニ含有セラル、窒素ヲ示スモノニシテ「フミン性窒素 I (Huminstickstoff-I) トシテ表示ス。

然ル後酸性ノ全溶液ハ之ニ稀薄ノ「バリット」水ヲ加ヘテ中和シ次デ細末トナシタル炭酸バリウム 5gニ水ヲ加ヘテ糜粥狀トナシ之ヲ溶液中ニ注加シ遊離シタル「アムモニア」ヲ水蒸氣ヲ通シテ蒸餾シ 1/10 定規鹽酸中ニ捕集シテ其量ヲ滴定ス此際餾液ハ煮沸シテ炭酸ヲ驅除スル必要アルハ勿論ナリトス。

以上ノ如ク處置シタル溶液ハ之ヲ濾過シ硫酸バリウム及炭酸バ

リウム」ヨリ成ル沈澱ハ兩三回水ヲ加ヘテ煮沸シ温湯ヲ用ヒテ洗滌シ濾液及洗液ハ之ヲ合シ硫酸ヲ加ヘ酸性トナシテ蒸發シ必要アラバ濾過シテ 1L. トナシ其 5—10ccm ニ付キ更ニ窒素ヲ定量シ第二回ト第三回トニ於ケル窒素ノ差ハ「アムモニア窒素及炭酸バリウム」ノ沈澱中ニ殘留スル「フミン性窒素ノ和ナルヲ以テ之ヨリ「アムモニア窒素ヲ控除シタルモノヲ以テ「フミン性窒素 II (Huminstickstoff II) トシテ表示ス。

### 3. 銀化合物トシテ「アルギニン及ヒスチミン」ノ分離

以上ノ如クシテ得タル硫酸酸性ノ溶液ハ 5L. ノ「コルベン中ニ取リテ水浴上ニ温メ硫酸銀ノ温飽和溶液ヲ加ヘ(定量スル必要ナキ場合ニハ硝酸銀ヲ用フベシ)液ノ 1—2 滴ヲ時計硝子中ニ取り之ニ「バリット」水ヲ加フルニ褐黄色ノ沈澱ヲ生ズルニ至ルベシ此際白色乃至淡黄色ノ沈澱ヲ生ズレバ硫酸銀ノ量不足ナリト知ルベシ。茲ニ於テ全溶液ハ之ヲ 40°ニ冷却シ細末トナシタル「バリット」ノ過剰ヲ加ヘ其一部溶解セズシテ器底ニ殘留スルニ至リ此際成生スル「アルギニン及ヒスチミン」ノ銀鹽ヨリナル沈澱ノ全ク沈著スルヲ俟テ吸引濾過シ次デ沈澱ハ濾紙ト共ニ之ヲ乳鉢中ニ取り海砂ヲ混和シタル後「バリット」水ヲ加ヘ能ク研磨シテ再ビ吸引濾過シ「バリット」含有ノ水ヲ用ヒテ洗滌シ濾液ハ「リジン」ノ抽出ニ供シ沈澱ハ之ヲ「ヒスチミン及アルギニン」ニ分離ス。

ヒスチミン及アルギニン」ノ銀鹽ヨリ成ル沈澱ハ之ニ海砂ヲ混ジ硫酸含有ノ水ヲ加ヘ研磨シタル後硫化水素ヲ通シテ分解シ次デ煮沸シテ硫化水素ヲ驅除シ硫化銀及硫酸バリウム」ヨリ成ル沈澱ハ之ヲ吸引濾過シ兩三回水ヲ和シテ煮沸シ其都度吸引濾過シ温湯

ヲ用ヒテ洗滌シ磷ウールフラム酸ヲ用ヒテ檢スルニ洗液之ニ反應ヲ呈セザルニ至ルベシ。茲ニ於テ濾液及洗液ハ之ヲ蒸發シテ 1L. トナシ其 20ccm ニ就キ窒素ヲ定量シ銀及バリット」ニヨリ沈澱スル物質ノ窒素量ヲ求ムベシ。

### 4. 「ヒスチミン」ノ分離及定量

ヒスチミン」ノ銀化合物ハ炭酸バリウム」ヲ加フレバ沈澱スルニ反シ「アルギニン」ノソレハ「バリット」水ヲ加ヘテ強アルカリ性トナスニアラザレバ沈澱セザルガ故ニ此場合之ヲ利用シテ兩者ヲ分離ス。

上記ノ硫酸酸性溶液ハ「バリット」水ヲ用ヒテ「ラクムス試験紙」ニ對シテ精密ニ中和シ且之ニ硝酸バリウム溶液ヲ加ヘ沈澱ヲ生ゼザルニ至ル後濾過シテ硫酸バリウム」ヲ除去シ濾液ハ之ヲ蒸發シテ 300ccm トナシ次デ硝酸ヲ和シテ酸性トナシ之ニ硝酸銀ノ濃厚溶液ヲ加ヘ其 1—2 滴ヲ取り「バリット」水ヲ加ヘテ檢スルニ褐黄色ノ沈澱ヲ生ズルニ至ルベシ。茲ニ於テ「バリット」水ヲ加ヘテ再ビ中性又ハ微弱酸性トナシ之ニ細末トナシタル炭酸バリウム」ヲ水ト共ニ加ヘテ水浴上ニ加熱シ尙 1 回銅網上ニ直火ヲ用ヒテ煮沸シ放冷シテ「ヒスチミン銀」ヲ沈澱セシメ之ヲ濾過シタル後稀薄ノ「バリット」水(水 100ccm ニ就キ 5%ノ「バリット」水 5—6 滴ヲ和シタルモノ)ヲ用ヒ硝酸反應ノ消失スルニ至ル迄洗滌シ濾液及洗液ハ合シテ「アルギニン」ノ分離ニ供シ又「ヒスチミン銀」ノ沈澱ハ硫酸含有ノ水ニ懸垂シ硫化水素ヲ通シテ分解シ煮沸シテ硫化水素ヲ驅除シタル後硫化銀ノ沈澱ヲ濾別シ沈澱ハ兩三回水ヲ和シ煮沸シテ洗滌シ洗液磷ウールフラム酸ニヨリ反應ヲ呈セザルニ至レバ洗液ハ

濾液ニ合シ蒸發濃縮シテ 250ccm トナシ其 20—25ccm ニ就キ窒素ヲ定量シテ「ヒスチマン」ノ量ヲ求メ殘餘ノ溶液中ヨリ之ヲ鹽酸又ハ「ピクロ、ン酸鹽トシテ分離スベシ。

(a) **二鹽酸鹽**  $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$  溶液ハ「バリット」水ヲ加ヘ「アルカリ性トナシテ硫酸ヲ沈澱セシメ炭酸瓦斯ヲ通シテ「バリット」ヲ炭酸鹽ニ變ジ次デ蒸發乾涸シ殘渣ヲ溫湯ヲ用ヒテ浸出濾過シ其濾液ニ鹽酸ヲ加ヘテ蒸發スレバ「ヒスチマン二鹽酸鹽」ヲ得ベク得量ハ窒素ヲ定量シテ算出シタル「ヒスチマン」ノ 75—80%ニ該當ス。

(b) **ピクロ、ン酸鹽** 溶液ハ上記ノ如ク「バリット及炭酸瓦斯」ヲ通シテ處理シタル後蒸發シテ硫酸バリウム及炭酸バリウムノ沈澱ヲ濾過シ濾液及洗液ハ之ヲ合シテ蒸發シ 10ccm トナシタル後必要アラバ硫酸ノ 1 滴ヲ加ヘテ「バリウム」ノ痕跡ヲ除去シ次デ窒素量ヨリ算出シタル「ヒスチマン」ノ量ニ對應スル「ピクロ、ン酸」ヲ少許ノ溫アルコールニ溶解シテ之ニ加ヘ 3 日間放置スベシ。然ル後析出シタル結晶ヲ濾過シ水ヲ用ヒテ洗滌シ 100°ニ於テ乾燥シ秤量ス此際「ヒスチマン 1 分子ニ對シ「ピクロ、ン酸」1 分子ヲ加ヘタル場合ニハ  $C_6H_9N_3O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$  ナル式又ヒスチマン 1 分子ニ對シ「ピクロ、ン酸」2 分子ヲ使用シタル場合ニハ  $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2C_{10}H_8N_4O_5$  ナル式ニ該當スルヲ以テ之ニ基キ「ヒスチマン」ノ量ヲ計算スベシ。得量ハ窒素ノ量ヨリ計算シタルモノニ殆ド一致シ前者ハ黄色ヲ呈シ 232°ニ於テ分解シ後者ハ橙黄色ニシテ 265°ニ於テ分解ス。

##### 5. 「アルギニン」ノ分離及定量

ヒスチマン銀ヲ濾取シタル溶液ハ「バリット」ノ細末ヲ和シテ全ク飽和シ成生スル「アルギニン銀」ノ沈澱ヲ吸引濾過シ沈澱ハ更ニ

濾紙ト共ニ「バリット」水中ニ投ジテ能ク研磨シ再ビ吸引濾過シ此操作ヲ反覆シテ硝酸ノ反應ヲ呈セザルニ至ルベシ。然ル後硫酸ヲ含有セル水中ニ懸垂シ硫化水素ヲ通シテ分解シ煮沸シテ硫化水素ヲ驅除シ次デ硫化銀ノ沈澱ヲ濾別シ沈澱ハ水ヲ加ヘ反覆煮沸シテ洗滌シタル後濾液及洗液ヲ蒸發濃縮シテ 500ccm トナシ其 25—50ccm ニ就キ窒素ヲ定量シテ「アルギニン」ノ量ヲ算出シ同時ニ殘餘ノ溶液中ヨリ硝酸鹽乃至ピクロ、ン酸鹽トシテ之ヲ分離スベシ。

(a) **硝酸鹽** 溶液ハ「バリット」ヲ加ヘテ硫酸ヲ沈澱セシメ炭酸瓦斯ヲ通シテ「バリット」ノ過剩ヲ炭酸鹽ニ變ジタル後蒸發乾涸シ溫湯ヲ用ヒテ浸出濾過シ必要アラバ硫酸 1 滴ヲ加ヘテ「バリウム」ノ痕跡ヲ除去シ濾液ニ硝酸ヲ加ヘ中和シテ蒸發乾涸スレバ  $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  ヨリ成ル白色ノ結晶塊ヲ得ベク次デ之ヲ水ニ溶解シ水酸化銅ヲ加ヘテ煮沸スレバ冷却スルニ從ヒ  $2C_6H_{11}N_4O_2 \cdot Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$  ナル複鹽ヲ析出シ此複鹽ハ 112—114°ニ於テ熔融シ得量ハ 85—90%トス。

(b) **ピクロ、ン酸鹽** 溶液ハ上記ノ如ク操作シテ「バリット及炭酸」ヲ用ヒ處置シタル後蒸發シテ硫酸バリウム及炭酸バリウムヲ濾過シ濾液及洗液ハ之ヲ合シ更ニ蒸發シテ 10ccm トナシ次デ窒素ノ量ヨリ算出セル「アルギニン」ノ量ニ對應スル「ピクロ、ン酸」ヲ少量ノ「アルコール」ニ溶解シテ之ニ加ヘ 2 日間放置シテ析出スル黄色ノ針狀結晶ヲ少許ノ水ヲ用ヒテ洗滌シ 110°ニ乾燥スレバ結晶水 1 分子ヲ失ヒ  $C_6H_{11}N_4O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$  ナル式ニ該當スルニ至ルヲ以テ之ヲ秤量シ上記ノ式ニ從ヒ「アルギニン」ノ量ヲ算出スベシ。ピクロ、ン酸鹽 1 分ハ 1124 分ノ水ニ溶解スルヲ以テ母液中

ニ溶解スル量ヲ加算スレバ得量ハ窒素量ヨリ計算シタルモノニ殆ド一致シ融融點ハ  $225^{\circ}$  トス。

#### 6. リジン<sup>1)</sup>ノ分離及定量

リジン<sup>1)</sup>ハ「ヒスチマン及アルギニン銀ヲ沈澱セシメタル濾液中ニ存在スルヲ以テ硫酸ヲ加ヘテ酸性トナシ硫化水素ヲ通シテ硫化銀及硫酸バリウム」ヨリ成ル沈澱ヲ濾過シ沈澱ハ水ヲ加ヘテ煮沸シ温湯ヲ用ヒテ洗滌シ濾液及洗液ハ蒸發シテ 500ccm トナシタル後更ニ硫酸ヲ和シテ其含量ヲ 4 容量% トナシ之ニ燐ウールフラム酸ヲ加ヘテ「リジン」ヲ沈澱セシム。此際燐ウールフラム酸ノ著シキ過剰ヲ避クルヲ可トシ濾液ノ一部ヲ取り之ニ燐ウールフラム酸ヲ加ヘテ檢スルニ 10 秒間澄明ニ止マル程度ニ至リテ中止スベシ。

斯クシテ得タル沈澱ハ 24 時間放置シテ吸引濾過シ沈澱ハ乳鉢中ニ於テ 4 容量% ノ硫酸ヲ用ヒ攪拌研磨シテ洗滌シ其濾液及洗液ハ合シテ一定容積トナシタル後其一部ニ就キ窒素ヲ定量シ燐ウールフラム酸ニヨリテ沈澱セザル窒素ノ量ヲ求ムベシ。

燐ウールフラム酸ノ沈澱ハ水ト共ニ沸騰セル水中ニ注加シ「バリット」ノ温飽和溶液ヲ加ヘテ強アルカリ性トナシテ分解シ成生スル「ウールフラム酸バリウム」ノ沈澱ヲ濾過シ沈澱ハ始メ「バリット」水次ニ水ヲ用ヒテ數回煮沸シテ再ビ濾過シ「アルカリ性ノ濾液及洗液ハ之ニ炭酸瓦斯ヲ通シテ「バリット」ヲ炭酸鹽ニ變ジテ濾縮シテ乾涸スルニ至リ殘渣ヲ水ニ溶解シ炭酸バリウムヲ濾過シ濾液ハ尙 1 回蒸發乾涸シタル後水ニ溶解シテ一定容積トナシ其一部ニ就キ窒素ヲ定量シテ「リジン窒素」ヲ算出シ殘餘ノ溶液中ヨリ之

ヲ「ピクリン酸鹽トシテ分離ス。

或ハ上記燐ウールフラム酸ノ沈澱ハ Kossel 及 Weiss<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ之ニ「アセトン水 (Acetonwasser) ヲ加ヘテ溶解シ次デ「バリット」ノ濃厚溶液ヲ和シテ不溶性ノ「バリウム鹽」ヲ沈澱セシメ吸引濾過シ沈澱ハ始メ「バリット」水ヲ加ヘ數回煮沸シテ洗滌シ次ニ燐ウールフラム酸ニ對シ反應ヲ呈セザルニ至ル迄温湯ニテ洗滌シ「アルカリ性ノ濾液及洗液」ハ合シテ炭酸瓦斯ヲ通シ以下上文ノ如ク施行スベシ。

**ピクリン酸鹽** 溶液ハ之ヲ瓷皿中ニ於テ蒸發乾涸シ樹脂様ヲナス殘渣ニ少許ノ「アルコール」ヲ和シ「ピクリン酸」ヲ飽和シタル「アルコール」溶液ヲ徐々ニ加ヘ新ニ沈澱ヲ生セザルニ至レバ(リジン)ノ「ピクリン酸鹽」ハ「ピクリン酸」ノ過剰ニ溶解スルガ故ニ注意スルヲ要ス) 24 時間放置シテ濾過シ無水アルコールノ少量ヲ用ヒテ洗滌シ次デ沸騰セル水中ニ溶解シ必要アラバ濾過シタル後蒸發シテ放冷スレバ  $C_6H_4N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  ニ該當スル結晶ヲ析出スルヲ以テ上記ノ式ニ從ヒ「リジン」ノ量ヲ算出スベシ。

リジン<sup>1)</sup>ヲ「ピクリン酸鹽トシテ採取シタル母液」ハ之ヲ合シ熱シテ「アルコール」ヲ除去シ次デ硫酸ヲ加ヘテ其含量ヲ 4 容量% トナシ「エーテル」ヲ用ヒ振盪シテ「ピクリン酸」ヲ之ニ轉溶セシメ分取セル水液ニ燐ウールフラム酸ヲ加フレバ「リジン」ヲ沈澱シ次デ前記ノ如ク操作スレバ母液中ヨリ尙リジン<sup>1)</sup>ヲ「ピクリン酸鹽トシテ採取シ得ベク此操作ヲ反覆スレバ其得量ヲ増加シ得ベシ。然レドモ「ピクリン酸」ヲ用ヒテ沈澱セシムルニ當リ其過剰ニ失セザル様注意スレバ燐ウールフラム酸ニヨル第三回ノ沈澱ハ極メテ少量

1) Kossel u. Weiss, Zeitschr. f. physiol. Chem. 68, 167.

ニシテ自餘ノ操作ヲ施行スル必要ナシトス。

上記ノ方法ハ又ヒスチマン、アルギニン及リジンノ製造ニ適ス、此場合ニ在リテハ水ニ溶解シ難キ硫酸銀ニ代ユルニ硝酸銀ヲ以テスルヲ可トス。

尙茲ニ注意スベキハ上記ノ各分別物中ニ屢々他ノ物質ヲ混ズルコトニシテスクレオプロテイド等ノ場合ニ在リテハ「ヒスチマン」ノ分割物中ニ「チミン、ウラチール、チトジン等ヲ検出シ又アルギニン」ヲ「ピクロン酸鹽トシテ析出セシメタル其母液中ニ「グアニチン」ヲ「ピクリン酸鹽トシテ採取シ得ル場合アルベシ。

其他上記ノ操作ニ於テ「リジン中ニ「アルカリ又ハ「アルギナーゼ」ノ作用ニヨリテ成生スル「オルニチン並レチ、ン」ノ分解ニヨリテ生ズル「シヨリン(Cholin)等ヲ検出シ又「ウールフラム酸ニヨリテ沈澱スル—アミノ酸(チスチン)等ヲ夾雜スベシ。

## 第二十一章 蛋白質中ニ諸種ノ結合状態ヲナシテ 存在スル窒素ノ定量法

此方法ハ米國化學者 van Slyke 氏ニヨリテ完成セラレタルモノニシテ少量ノ蛋白質ヲ取り酸ヲ用ヒテ全加水分解ヲ施行シ之ニ就キ「アムモニア、メラノイヂン窒素、ヒスチマン、アルギニン、リジン、チスチン窒素並一アミノ酸中ニ於ケル「アミノ窒素及非アミノ窒素(プロリン、オキシプロリン及トリプトファン)ニ於ケル「インドール環中ノ窒素)ヲ定量シ之ニヨリテ元蛋白質中ニ諸種

ノ結合状態ヲナシテ存在スル窒素ノ量ヲ測定セントスルニ在リテ其方法ノ基ク所ハ加水分解ノ際成生セル「アムモニア」ヲ留去シタル後燐ウールフラム酸ヲ加フレバ「アミノ酸」ヲ次表ニ見ルガ如ク

表

燐ウールフラム酸ニヨリテ沈澱ス	アミノ窒素 ノミヲ含有 スルモノ	チスチン	$S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		リジン	$NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
燐ウールフラム酸ニヨリテ沈澱セズ	非アミノ-N ヲ含有ス ルモノ	アルギニン	$NH = C(NH_2) \cdot NH(CH_2)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		ヒスチザン	$\begin{array}{c} CH \\   \quad   \\ HN \quad N \\   \quad   \\ CH \quad C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$
燐ウールフラム酸ニヨリテ沈澱セズ	アミノ-N ノミヲ含有 スルモノ	グルタミン酸	$COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		アスパラギン酸	$COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		チロジン	$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		フェニールアラニン	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		セリン	$OH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		ロイチン	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		イソロイチン	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_2H_5 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		ワリシン	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		アラニン	$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$
		グリコ、ル	$CH_2 \cdot (NH_2) \cdot COOH^*$
		プロリン	$\begin{array}{c} CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \\   \quad \quad \quad   \\ CH_2 - NH - CH \cdot COOH \end{array}$
		オキシプロリン	$\begin{array}{c} OH \cdot CH \quad \quad \quad CH_2 \\   \quad \quad \quad   \\ CH_2 - NH - CH \cdot COOH \end{array}$
トリプトファン	$C_5H_5 \cdot N \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$		

\* 印ハ非アミノ-Nヲ示ス

2種類ニ區別シ得ベク「アルギニン、ヒスチマン、リジン及チスチン等ハ燐ウールフラム酸ト共ニ沈澱スルガ故ニ後文ニ述ルガ如ク處理シテ其水溶液ヲ得之ニ就キ總窒素及アミノ窒素ヲ定量スレバ其差ハ「ヒスチマン及アルギニン」ニ於ケル非アミノ窒素ノ總量ヲ示シ「ヒスチマン」ニ在リテハ3原子ノ窒素中2原子、アルギニン」ニ在リテハ4原子ノ窒素中3原子ハ非アミノ窒素ニ屬ス。而シテ此場合アルギニン」ハ「アルカリ」ヲ加ヘテ熱スレバ窒素ノ半量ハ「アムモニア」ニ變ズルヲ以テ之ヲ定量シ其量ヨリ「アルギニン窒素ノ量」ヲ算出シ得ベク從ツテ「ヒスチマン」ニ屬スル窒素ノ量ハ次ノ式ニヨリ算出スルコトヲ得ベシ。

$$\text{ヒスチマン窒素} = \frac{3}{2}(D - \frac{3}{4}\text{Arg}) = 1.5D - 1.125\text{Arg}$$

式中Dハ非アミノ窒素ノ總量、Argハ「アルギニン窒素ノ量」ヲ示ス。

又「チスチン」ハ硫黄含量ヲ測定シテ算出シ得ルガ故ニ「リジン窒素ノ量」ハ次ノ式ニ從ヒ算出スルコトヲ得ベシ。

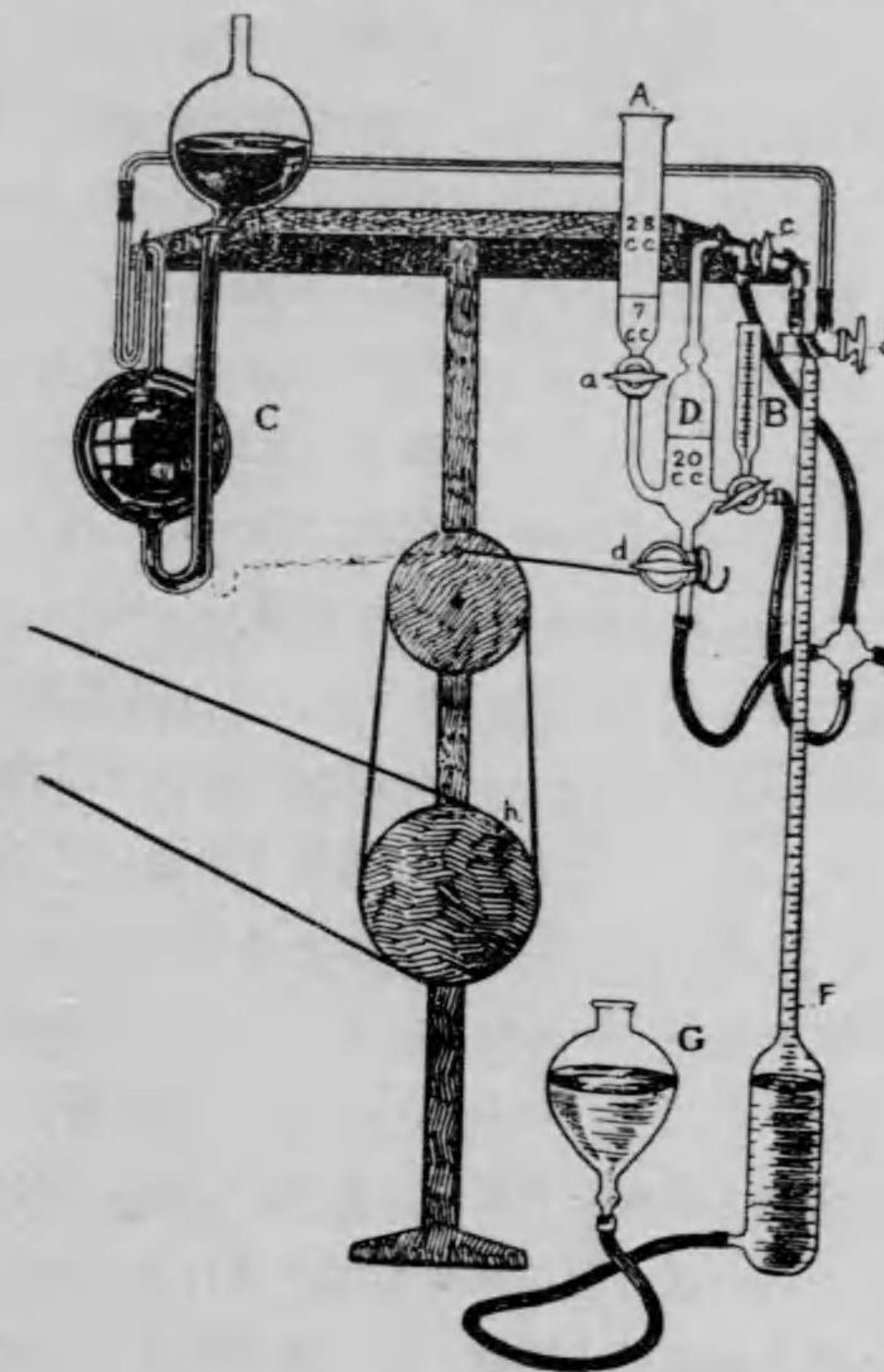
$$\text{リジン窒素} = \text{總窒素} - (\text{アルギニン窒素} + \text{チスチン窒素} + \text{ヒスチマン窒素})$$

次ニ燐ウールフラム酸ノ沈澱ヲ濾取シタル其濾液ニ付キ總窒素及アミノ窒素ヲ定量スレバ其差ハ「ブロリン、オキシブロリン及トリプトファン」ニ於ケル「インドール核中ノ窒素量」ヲ示シ「アミノ窒素」ハ「グリコハル、アラニン、ワリン、ロイチン、ゼリン、フェニールアラニン、チロジン、アスパラギン酸、グルタミン酸等」アミノ酸ニ屬スル「アミノ窒素ノ總量」ヲ表ハスベシ。茲ニ之ガ施行方法ヲ掲グルコト次ノ如シ。

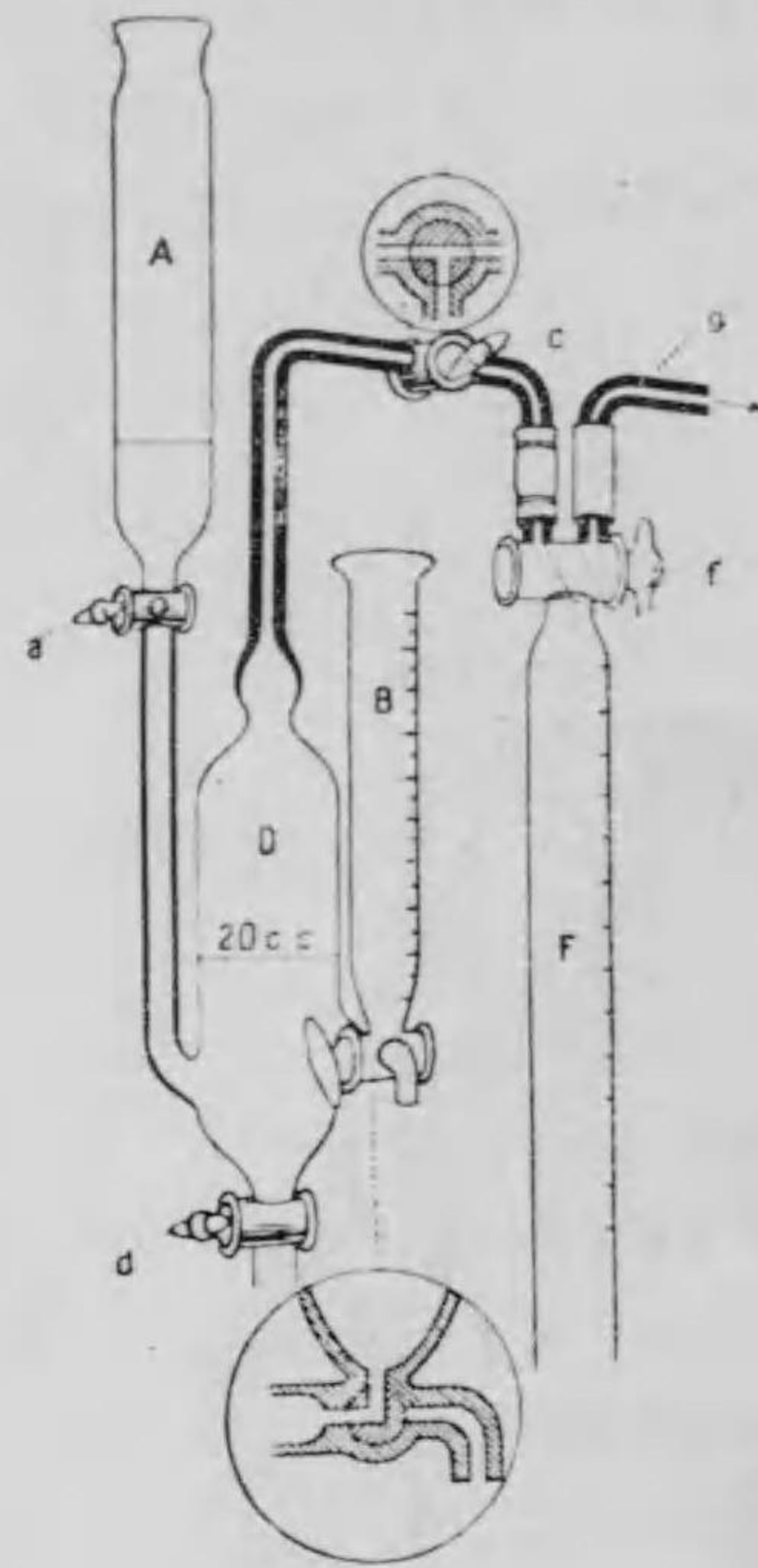
### 1. アミノ窒素ノ定量法及定量装置

van Slyke 氏ハ之ヲ定量スルニ當リ Sachsse 及 Kormann 並 Horace Brown 及 Millar 氏等ガ始メニ用ヒタルモノト略同様ノ装置ヲ應用セリ現時一般ニ使用セラル、モノ即是ニシテDハ「アミノ窒素ヲ分解セシムル部分」ニシテ内容40—45ccmヲ占メ20ccmニ於テ標線ヲ有シ堅固ナル絲ニテ支臺ニ懸垂シ動力ノ作用ニヨリ左

第七圖  
van Slyke 氏アミノ窒素定量装置



第八圖  
同上断面



右ニ搖動シテ内容物ヲ振盪ス。

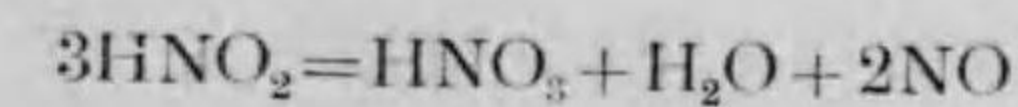
Aハ内容約 35ccm ノ活栓附漏斗ニシテ 7ccm ニ於テ同ジク標線ヲ有シA及Dヲ連結スル硝子管ハ厚壁ニシテ其内徑及活栓aノ孔徑ハ 3mm ニシテ活栓dノ孔徑モ之ト同様成ルバク大ナルヲ可トス。

Bハ「アミノ酸ヲ容ル、内容 10ccm ノ「ビュレット」ニシテB及Dノ連続部ハ少クモ内徑 8mm ナルコトヲ要シFハ水ヲ盛レル瓦斯ビュレット」ニシテ内容 150ccm ヲ占メ上部ノ狭小ナル部分ハ 40ccm ニシテ之ヲ 0.1ccm ニ、其下部ハ 10ccm ニ分割セラルcハ三路活栓ニシテD及Fヲ連通シ又D及Fヲ各々外氣ニ通ゼシム。

Fハ又毛細管ニヨリ Hempel 氏「ビュレット」Cニ連續シ装置ニ於ケル各活栓ハ「アラビアゴム 1分、パラフィン 1分、ワセリン 2分」ヨリ成ル粘滑劑ヲ塗布シテ氣密トナス。而シテ此装置ヲ用ヒ窒素ヲ定量センニハ次ノ順序ニ從ヒ之ヲ施行スベシ。

1) 装置内ニ於ケル空氣ノ排除 Gヲ高く捧ゲテ瓦斯ビュレット

F内ニc迄水ヲ滿タシ活栓cヲ通シテ空氣ヲ外氣中ニ排除シ次デcヲ閉鎖シ然ル後アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液( $KMnO_4$  50g 及 KOH 25g ヲ水 1000ccm 中ニ溶解シタルモノ)ヲ Hempel 氏ビュレット Cニ盛り活栓fヲ廻轉シテ「ビュレット C及瓦斯ビュレット Fヲ連通シ毛細管中ノ空氣ヲFニ導キ過マンガン酸カリウム溶液fニ達スレバ活栓fヲ此方向ニ閉テ同時ニcノ方向ニ開キ再ビ活栓cヲ開キ上記ノ如ク操作シテ再ビc迄水ヲ滿タシテ空氣ヲ外氣中ニ排除シ然ル後活栓cヲ  $\frac{1}{4}$  廻轉シテDヲ外氣ニ通シ冰醋酸 7ccm ヲAニ容レタル後活栓aヲ開キテDニ移シ次ニ亞硝酸ナトリウム溶液 (30g ヲ水 100ccm ニ溶解シタルモノ) 30ccm ヲAニ容レ前同様Dニ流下セシメA中ニハ尙少シク其過剰ヲ加ヘaヲ閉鎖シ動力ノ作用ニヨリDヲ振盪ス。然ル時ハD中ニ於テ直ニ酸化窒素ヲ發生シ



Dノ上部ニ集マルヲ以テcヲ閉テaヲ開キD中ニ於ケル液體 10—15ccm ヲA中ニ逆流セシム。次デc次ニaヲ開キD中ノ空氣及溶液中ニ溶解セル空氣ヲ酸化窒素瓦斯ト共ニAヨリD中ニ流下スル液體ニヨリcヲ通シテ外氣中ニ排除ス。斯クスルコト尙 2回ニシテD中ノ空氣ヲ全ク排除シタル後cヲ閉テDヲ振盪シテ 20ccm ノ標線ニ達スル迄D中ノ液ヲ一部Aニ逆流セシメ之ニヨリテBヨリ「アミノ酸ヲ注入スベキ空間ヲD中ニ生ゼシメ然ル後aヲ閉テcヲ廻轉シテ外氣ト斷テDヲFニ通ゼシムベシ此操作ハ約 2分間ニシテ終了ス。

2) アミノ酸ノ分解 以上ノ如ク操作シテ装置内ヨリ空氣ヲ排除



シ終レバ「アミノ酸溶液約 10ccm ヲ Bニ注ギ其剩餘ヲ下部ニ附屬スル活栓ヲ通ジテ流出セシメタル後一定量ヲ Dニ注入シテ振盪スレバ「アミノ酸ハ亞硝酸ニ反應シテ酸化窒素及窒素瓦斯ヲ發生スルヲ以テ(此際屢々泡沸スルノ虞アルガ故ニ豫メ Bヨリ Dニ Kahlbaum 製 “Oktylalkohol sekundäre I” 少許ヲ加フベシ)5分時間強ク振盪シ酸化窒素及遊離セル窒素ヲ「ピュレット Fニ送り殘餘ノ瓦斯ハ aヲ開キ Aヨリ Dニ流下スル液體ニヨリテ D中ノ液ヲ c迄導キ次デ cヲ此方向ニ閉鎖スレバ窒素ハ盡ク Fニ集ルベシ。

3)酸化窒素ノ吸收及窒素ノ測定 茲ニ於テ活栓 fヲ廻轉シ cヲ開キテ F及 Hempel 氏「ビベット」ヲ連通シ Gヲ高く捧グテ Fニ集マレル瓦斯ヲ「ビベット」内ニ送入シテ振盪シ酸化窒素ヲ「アルカリ性過マンガン酸カリウム液中ニ吸收セシメ之ニ吸收セラレザル窒素ハ再ビ之ヲ Fニ復歸セシメ f迄過マンガン酸カリウム液ヲ導キタル後 fヲ閉ヂ F及 Gニ於ケル液面ノ高サヲ一致セシメテ瓦斯ノ容積ヲ讀取シ尙 1回前記ノ如ク操作シテ窒素ノ容積一定スルヤ否ヤヲ檢シ然ル後氣壓及溫度ヲ測定シ別表ニ就キ窒素ノ容積ヨリ其重量ヲ求メ「アミノ窒素トシテ示スベシ(別表ハ濕潤セル窒素 1ccmニ對スル其重量ノ 1/2量ヲ示ス)。

市販ノ亞硝酸ハ醋酸ニ作用シテ窒素ヲ發生シ又煮沸セザル水ヲ使用セル場合ニ在リテハ空氣ヲ含有スルガ故ニ「アミノ酸溶液ニ代ユルニ蒸留水同容積ヲ用ヒテ盲檢ヲ施行シ發生セル窒素ノ容積ヲ前記ノ容積ヨリ控除スベシ。通常市販ノ亞硝酸ナトリウム」ヲ用ヒ蒸留水 10ccmヲ加ヘ 5分間振盪シテ發生スル窒素ノ容積ハ 0.3—0.4ccmニシテ多量ノ窒素ヲ生ズル亞硝酸ナトリウム」ハ使用

溫度 11—30°C, 氣壓 728—772mmニ於ケル室

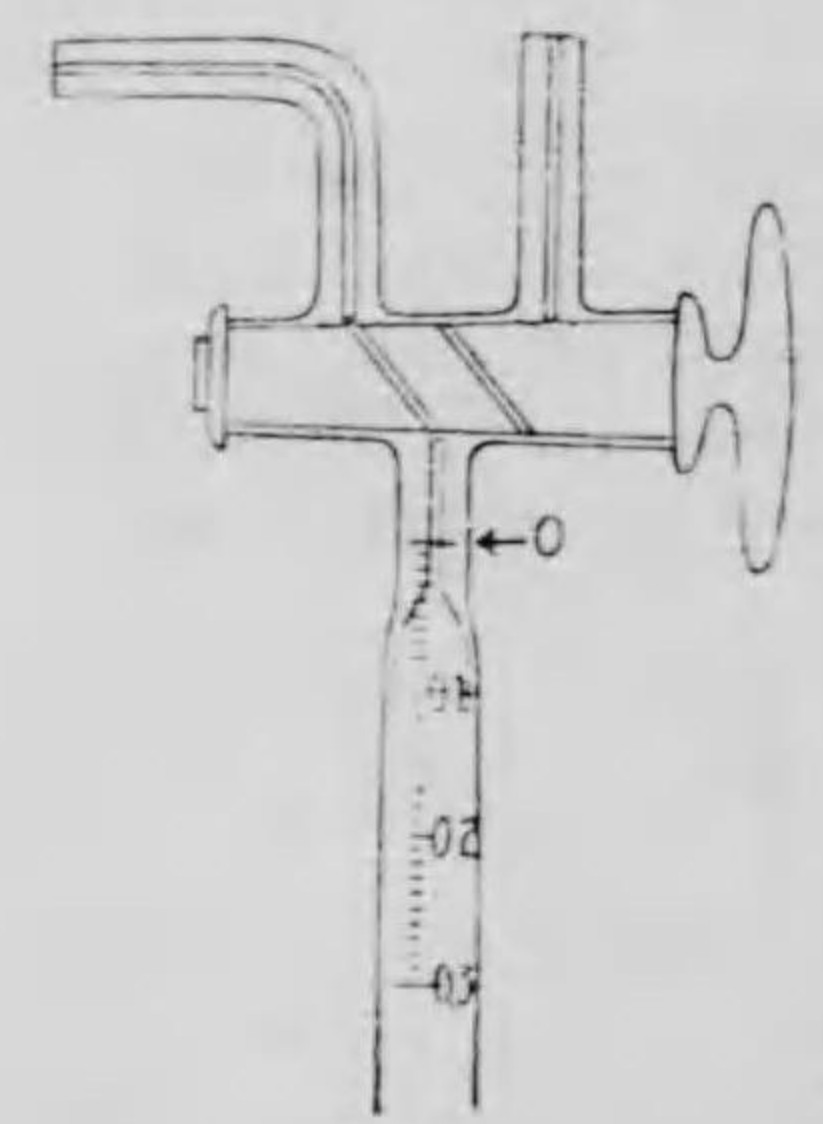
素 1ccmニ對スル「アミノ窒素」ノ「ミリグラム量

溫度	728	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	750
11°	0.5680	0.5695	0.5510	0.5725	0.5745	0.5760	0.5775	0.5790	0.5805	0.5820	0.5840	0.5855
12°	0.5655	0.5670	0.5685	0.5700	0.5720	0.5735	0.5750	0.5765	0.5780	0.5795	0.5815	0.5830
13°	0.5630	0.5645	0.5660	0.5675	0.5695	0.5710	0.5725	0.5740	0.5755	0.5770	0.5785	0.5805
14°	0.5605	0.5620	0.5635	0.5650	0.5665	0.5680	0.5700	0.5715	0.5730	0.5745	0.5760	0.5775
15°	0.5580	0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655	0.5670	0.5685	0.5705	0.5720	0.5735	0.5750
16°	0.5555	0.5570	0.5585	0.5600	0.5615	0.5630	0.5645	0.5660	0.5675	0.5690	0.5710	0.5725
17°	0.5525	0.5540	0.5555	0.5575	0.5590	0.5605	0.5620	0.5635	0.5650	0.5665	0.5680	0.5695
18°	0.5500	0.5515	0.5530	0.5545	0.5560	0.5580	0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655	0.5670
19°	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	0.5580	0.5595	0.5610	0.5630	0.5645
20°	0.5445	0.5460	0.5475	0.5495	0.5510	0.5525	0.5540	0.5555	0.5570	0.5585	0.5600	0.5615
21°	0.5420	0.5435	0.5450	0.5465	0.5480	0.5495	0.5510	0.5525	0.5540	0.5555	0.5575	0.5590
22°	0.5395	0.5410	0.5425	0.5440	0.5455	0.5470	0.5485	0.5500	0.5515	0.5530	0.5545	0.5560
23°	0.5365	0.5380	0.5395	0.5410	0.5425	0.5440	0.5455	0.5470	0.5485	0.5500	0.5515	0.5530
24°	0.5335	0.5350	0.5365	0.5380	0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505
25°	0.5310	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475
26°	0.5260	0.5295	0.5310	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400	0.5415	0.5420	0.5445
27°	0.5250	0.5265	0.5280	0.5295	0.5310	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400	0.5415
28°	0.5220	0.5235	0.5250	0.5265	0.5280	0.5295	0.5310	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385
29°	0.5195	0.5210	0.5220	0.5235	0.5250	0.5265	0.5280	0.5295	0.5310	0.5325	0.5340	0.5255
30°	0.5160	0.5175	0.5190	0.5205	0.5220	0.5235	0.5250	0.5265	0.5280	0.5295	0.5310	0.5325

氣壓	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	772
11°	0.5870	0.5885	0.5900	0.5915	0.5935	0.5950	0.5965	0.5980	0.5995	0.6010	0.6030
12°	0.5845	0.5860	0.5875	0.5890	0.5905	0.5925	0.5940	0.5955	0.5970	0.5985	0.6000
13°	0.5820	0.5835	0.5850	0.5865	0.5880	0.5895	0.5910	0.5930	0.5945	0.5960	0.5975
14°	0.5790	0.5805	0.5825	0.5840	0.5855	0.5870	0.5885	0.5900	0.5915	0.5935	0.5950
15°	0.6765	0.5765	0.5795	0.5810	0.5830	0.5845	0.5860	0.5875	0.5890	0.5905	0.5920

16°	0.5740	0.5755	0.5770	0.5785	0.5800	0.5815	0.5830	0.5850	0.5865	0.5880	0.5895
17°	0.5710	0.5730	0.5745	0.5760	0.5775	0.5790	0.5805	0.5820	0.5825	0.5850	0.5865
18°	0.5685	0.5700	0.5715	0.5730	0.5765	0.5780	0.5795	0.5810	0.5810	0.5825	0.5840
19°	0.5660	0.5675	0.5690	0.5705	0.5720	0.5735	0.5750	0.5765	0.5780	0.5795	0.5810
20°	0.5630	0.5645	0.5660	0.5675	0.5690	0.5705	0.5725	0.5740	0.5755	0.5770	0.5785
21°	0.5605	0.5620	0.5635	0.5650	0.5665	0.5680	0.5695	0.5710	0.5725	0.5740	0.5755
22°	0.5575	0.5590	0.5605	0.5620	0.5635	0.5650	0.5660	0.5680	0.5695	0.5715	0.5730
23°	0.5545	0.5560	0.5575	0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655	0.5670	0.5685	0.5700
24°	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	0.5580	0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655	0.5670
25°	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	0.5580	0.5595	0.5610	0.5625	0.5640
26°	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	0.5580	0.5595	0.5610
27°	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	0.5580
28°	0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550
29°	0.5370	0.5385	0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520
30°	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490

第九圖  
van Slyke 氏小装置



距離ニ於テ毛細管ヲナセル部位ニ刻セラレ之ニヨリテ 0.001ccm

ニ堪ヘザルモノトス。  
van Slyke 氏ハ又血液及組織等ニ於ケル「アミノ酸」ヲ檢定センガ爲メ前記装置ニ於ケル各容積ヲ  $\frac{1}{10}$  ノ大サニ減ジタル Microapparat ヲ考案セリ、之ニヨレバ 1ccm ノ「アミノ酸」溶液從ツテ少量ノ「アミノ酸」ヲ用ヒテ正確ニ檢定シ得ベク其構造ハ前記ノモノト大差ナシト雖モ第九圖ニ就テ見ルガ如ク少シク之ト異ナリ瓦斯「ピュレット」ニ於ケル零點ハ括栓ノ底部ニ位スルコトナク 1-2mm ノ

以下ノ誤差ヲ以テ瓦斯ノ容積ヲ讀取シ得ベシ。此装置ニ於ケル「ピュレット」ノ内容ハ 3ccm ヲ有シ 1mm ノ間隔ヲ以テ 0.01ccm ニ分割セラレ其  $\frac{1}{10}$  ヲ概測スレバ 0.001ccm 迄ヲ讀取シ得ベシ。

此装置ヲ用フレバ空氣ノ排除ハ次ノ如ク容易ニ施行シ得ラルベシ。

前装置ヲ用フルニ當リテハ空氣ヲ排除スル爲メ 3 回振盪シタレドモ此場合ニ在リテハ 1 回振盪スレバ充分ニシテ括栓 a ヲ開キ A ヨリ冰醋ヲ有スル D 中ニ亞硝酸溶液ヲ容レタル後 c ヲ閉ヂ a ヲ開キ發生スル瓦斯ニヨリ D 中ノ液ヲ標線ニ達スル迄 A ニ逆流セシメ然レ後 2 分間強ク振盪シ c ヲ廻轉シテ空氣ヲ酸化窒素ト共ニ外氣中ニ排除スレバ前記ノ装置ニ於ケルヨリモ完全ニ空氣ヲ排除シ得ベク茲ニ於テ c ヲ外氣ト斷チ D 及 F ヲ通ズベシ。

以上ノ装置ヲ用ヒテ檢スルニ「グリコ、ル、アラニン、ワリン、ロイチン、フェニールアラニン、チロジン、アスパラギン酸、グルタミン酸及チスチン等單ニ 1 個ノ α-アミノ窒素ヲ含有スル者ハ全窒素ヲ以テ作用ニ參加シ 5 分時間ニシテ亞硝酸ニ對スル其作用ヲ完了ス、之ニ反シ「リジン」ハ 20° ニ於テ 30 分間作用セシムルニアラザレバ反應完了シ難シ是レ α-アミノ窒素ノ亞硝酸ニ對スル作用比較的遲鈍ナルニヨル、然レドモ 5 分間ニ於ケル結果ニ比スルニ其成績ハ大差ナシトス。

グアニチン窒素ハ反應ニ參加セザルヲ以テ「アルギニン」ニ於ケル 4 個ノ窒素原子中 α-アミノ窒素ノミ作用ニ與リ又トリプトファンニ於ケル「インドール核」ノ窒素、ヒスチマンニ於ケル「イミダゾール環 (Imidazolring) ノ窒素竝ニ「プロリン及オキシプロリン」

ニ於ケル「ピロリヂン環 (Pyrrolidinring) ノ窒素ハ作用ニ無關係ナルヲ以テ「トリプトファン」ニ在リテハ 2 個ノ窒素原子中 1 個, ヒスチマン」ニ在リテハ 3 個ノ窒素原子中 1 個ノミ作用ニ與リ「プロリン及オキシプロリン」ハ全ク作用ニ參加セズ。又アスパラギン」ニ在リテハ「アミノ窒素ノミ作用ニ與レドモ酸アミド窒素 (Säureamidstickstoff) ハ 1—2 時間作用セシムルモ亞硝酸ニ對シ反應ヲ呈セズ。

上記ノ「アミノ酸類」ハ總テ亞硝酸ニ作用シ計算量ノ窒素ヲ發生シ成績極メテ正確ナレドモ「グリコ、ル及チスチン」ハ一部分解シテ「アルカリ性過マンガン酸カリウム」ニ吸収セラレザル瓦斯ヲ發生スルガ故ニ實驗數ハ計算數ニ比シ稍々大ニシテ作用ノ時間ニ關係ナク「グリコ、ル」ニ在リテハ通常理論數ノ 103%, チスチン」ニ在リテハ 107% ニ該當ス。

其他ペプトン, ポリペプチド, プリン及ピリミヂンスクレオシード並アムモニア, メチールアミン及尿素等モ亞硝酸ニ作用シ「アムモニア及メチールアミン」ハ 1.5—2 時間, プリン及ピリミヂンスクレオシードハ 2—5 時間, 尿素ハ 8 時間ヲ要ス。

## 2. 蛋白質ノ加水分解

蛋白質 2.5—3g ヲ秤量セル「コルベン」中ニ取り (若シ物質多量ニ存在スル場合ニハ同一實驗ヲ 2 回施行シテ平均數ヲ求ムルヲ可トシ供試料トシテ 6g ヲ取ルベシ) 之ニ鹽酸 (20%) 10—20g ヲ加ヘテ 8—10 時間還流冷却器ヲ附シテ煮沸シ然ル後 1—2ccm ヲ取り (蛋白質約 0.1g ニ該當ス) 之ヲ稀釋シテ 10ccm トナシ「アミノ窒素」ヲ測定ス。而シテ其施行方法ハ毎ニ一定ナルコトヲ要ス然ラザレ

バ酸アミド窒素ヨリ成生セル「アムモニア」ノ爲メ誤差ヲ生ズルノ虞アルベシ。通常加水分解液ト亞硝酸溶液トノ混合物ヲ 5 分時間放置シタル後 1 分間振盪スベシ。斯クスレバ毎回一定量ノ「アムモニア (5—20%)」ヲ分解シ成績ハ常ニ一定スベシ。

茲ニ於テ再ビ「コルベン」ヲ秤量シ尙 8—10 時間煮沸シ更ニ「コルベン」ヲ秤量スルト共ニ「アミノ窒素」ヲ定量シ其量一定スルニ至ル迄加水分解ヲ繼續スベク通常 24 時間以上ニシテ其目的ヲ達ス。此際加水分解液ヲ秤量スル所以ハ水分揮散シ其重量ヲ減ジタル場合容積ノ減少ニ對スル補正ヲ加ヘムガ爲メナリトス。

## 3. 總窒素ノ定量

以上ノ如クシテ得タル加水分解液ハ二頸コルベン中ニ於テ減壓蒸餾ヲ施行シ成ルベク鹽酸ヲ除去シタル後殘渣ヲ溫湯ニ溶解シ「メスコルベン」中ニ於テ蛋白質ノ量ニ從ヒ 100—250ccm トナシ 0.2g ノ蛋白質ニ該當スル分量ヲ採取シテ總窒素ヲ定量ス。此量ハ各種類ノ窒素ニ對スル計算ノ基礎ヲナスモノニシテ此量ヲ 100% トシテ示シタル場合ニ於テ各種類ノ窒素ノ總和ハ分析ノ成績正確ナルニ當リテハ殆ド之ニ一致セザルベカラズ。

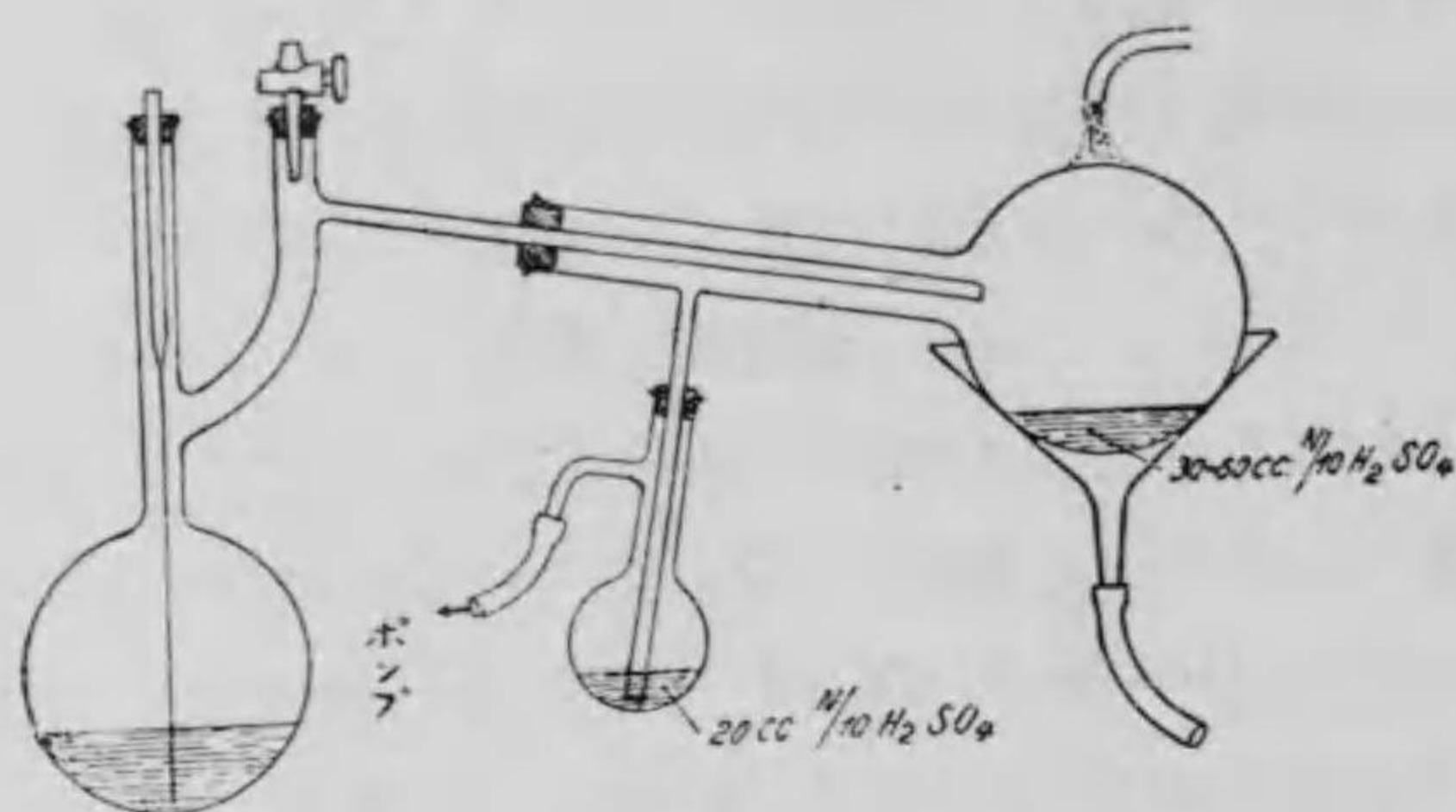
## 4. アムモニア窒素

加水分解ニヨリテ生ズル「アムモニア」ハ「アスパラギン」等ニ於ケル酸アミド (Säureamid) ニ由來スルモノニシテ其量ハ間接ニ蛋白質分子内ニ於ケル「グルタミン酸及アスパラギン酸」等ニ「カルボン酸」ノ量ヲ示ス。

之ヲ定量スルニハ第十圖ニ示セル装置ヲ使用シ蒸餾用ノ Claisen 氏コルベン並受器ニ利用セラレ、蒸餾コルベン」ハ内容各 1L ニシ

テ更ニ安全コルベン」トシテ内容 200ccm ノ蒸留コルベン」ヲ之ニ  
 附属セシム。定量ニ際シテハ加水分解液ヲ Claisen 氏コルベン中  
 ニ注ギ水ヲ和シ稀釋シテ 200ccm トナシ泡沸スルノ虞アルガ故ニ  
 「アルコール 100ccm ヲ添加シ過剰ノ石灰乳 (水酸化石灰ノ含量  
 10%) ヲ加ヘ溶液アルカリ性ヲ呈スルト共ニ濁濁スルニ至レバ水

第十圖



浴ノ溫度 40—50° ニ於テ 30mm ノ減壓下ニ 30 分時間蒸留シ其速  
 度急速ナル場合ニ在リテハ毛細管ヨリ通ズル空氣ノ速度ヲ加減ス  
 ベシ。又大ナル受器中ニハ  $\frac{1}{10}$  硫酸 30—60ccm (動物性蛋白ノ場  
 合ニハ 30ccm, 植物性ノ場合ニハ 60ccm) ヲ盛り茲ニ濃縮セザル  
 「アムモニア」ハ更ニ其 20 ccm ヲ盛レル安全コルベン中ニ吸收セシ  
 メ蒸留シ終レバ「アリザリンスルフォナート (Alizarinsulfonat) ヲ標  
 示薬トシ  $\frac{1}{10}$  ナトロン溶液ヲ用ヒ中和セラレザル剩餘ノ酸ヲ還測  
 スベシ。

## 5. フミン窒素

加水分解ニヨリテ成生セル「メラノイデン」ハ石灰ヲ加ヘテ蒸留

スルノ際不溶性ノ石灰ニ吸着スルヲ以テ皺襞濾紙 (Faltenfilter) ヲ  
 用ヒテ之ヲ濾過シ「クロール反應ヲ呈セザルニ至ル迄洗滌シ残渣  
 ハ濾紙ト共ニ濃硫酸 35ccm 中ニ投ジ Kjeldahl 氏法ニヨリ窒素ヲ  
 檢定スベシ。

## 6. 燐ウールフラム酸ニヨル「アミノ酸類ノ分別

メラノイデン」ヲ濾取シタル溶液ハ鹽酸ヲ用ヒテ中和シ再ビ減  
 壓蒸留ヲ施行シ蒸發濃縮シテ 100ccm トナシ鹽酸 18ccm 及精製シ  
 タル燐ウールフラム酸<sup>1)</sup> 15g ヲ水ニ溶解シテ之ニ加ヘ稀釋シテ  
 200ccm トナシ水浴上ニ加熱シテ一旦成生セル沈澱再ビ溶解スル  
 ニ至リ 48 時間放置シテ結晶乃至顆粒狀ヲナシテ析出スル「ヘキッ  
 ン鹽基及チヌチン」ノ燐ウールフラム酸鹽ヲ採取シ直径 5cm ヲ有  
 スル Buchner 氏漏斗及硬化濾紙ヲ使用シテ間斷ナク吸引シテ濾過  
 シ燐ウールフラム酸及鹽酸ヲ含有スル水溶液 (燐ウールフラム酸 2.5  
 % 鹽酸 3.5%) ヲ 0° ニ冷却シ毎回其 10—15ccm ヲ和シテ洗滌シ此  
 際沈澱ハ硝子棒ヲ用ヒテ攪拌シ洗液ノ數滴ヲ碳酸ナトリウム」ヲ  
 含有スル 10% ノ「ナトロン」溶液中ニ滴加シテ振盪シ數分間ヲ經過  
 スルモ濁濁ヲ生ゼザルニ至ルベシ。

然ル後該沈澱ハ (濾液及洗液ハ合シテ) アミノ酸ノ總窒素及ア  
 ミノ窒素ノ定量ニ用フ) 之ヲ濾紙ヨリ剝離シ 200—300ccm ノ水ヲ  
 用ヒテ内容 500ccm ノ分液漏斗中ニ移シ 5—10ccm ノ濃鹽酸ヲ和シ  
 タル後アミールアルコール及エーテル同容ヨリ成ル混液 100ccm  
 ヲ加ヘ 2 分時間振盪スレバ燐ウールフラム酸ハ該混液中ニ轉溶シ

1) 之ガ精製法ニ關シテ Winterstein, Chemikerzeitung, S. 539, 1898. 及  
 本書「ペプトン」ノ製法ヲ參照スベシ

「ヘキソン鹽基及チスチン」ハ鹽酸鹽トシテ水中ニ溶解スベシ此際器底ニ油狀物質沈澱スレバ尙多量ノ「アミールアルコール及エーテル」ノ混液ヲ加ヘテ振盪シ該混液ハ全部上層ニ浮遊スルニ至ルベシ。若シ又正確ニ兩液層ニ分離セザル場合アラバ石灰ニ吸收セラレザル「フミン質」ノ存在ニ基因スルモノナルガ故ニ Buchner 氏漏斗ヲ使用シ其儘吸引濾過スレバ直ニ兩液層ニ分離スベシ。

斯クシテ得タル「ヘキソン鹽基及チスチン」ノ水溶液(以下單ニ鹽基溶液ト稱ス)ハ尙之ニ上記ノ混液 $\frac{1}{4}$ 容(水溶液ノ)ヲ混ジテ3回振盪シ混液ハ其都度水溶液ヨリ分離シタル後之ヲ合併シ更ニ水ヲ和シテ振盪シ次テ分離シタル水層ハ1—2回エーテル及アミールアルコール混液ヲ以テ振盪シタル後全部ノ水溶液中ニ追加スベシ。此際水溶液ハ「バリット」水ヲ加フルニ沈澱ヲ生ズベカラズ若シ沈澱ヲ生ズレバ燐「ウ」ルフラム酸存在スルモノト知ルベシ。

以上ニ得タル鹽基溶液ハ減壓下ニ蒸餾シテ鹽酸ヲ除去シ殘渣ヲ溫湯ニ溶解シテ 50ccm トナスベシ。

#### 7. アルギニン窒素ノ定量

アルギニンハ之ニ 50%ノ「アルカリ」ヲ加ヘ煮沸スレバ定量的ニ尿素及オルニチンニ分解シ尿素ハ直ニ「アムモニア」ニ變ジ究極窒素ノ $\frac{1}{2}$ 量ハ變化シテ「アムモニア」ヲ生ズルヲ以テ之ヲ利用シテ定量ス。

之ニ要スル装置ハ第十一圖ニ就テ見ルベク内容 200ccm ノ「エナグラス」製 Kjeldahl 氏コルベン中ニ鹽基ノ水溶液 25ccm ヲ採取シ之ニ固形ノ苛性カリ 12.5g ヲ加ヘテ溶解セシメ更ニ突沸ヲ阻止スル爲メ少許ノ粘土片ヲ投ジ「コルベン」ノ上部ニ還流冷却器ヲ附

シ更ニ其上部ニ $\frac{1}{10}$ 硫酸 15ccm ヲ盛レル Folin 氏球ヲ連結シ精密ニ 6 時間煮沸セシム。

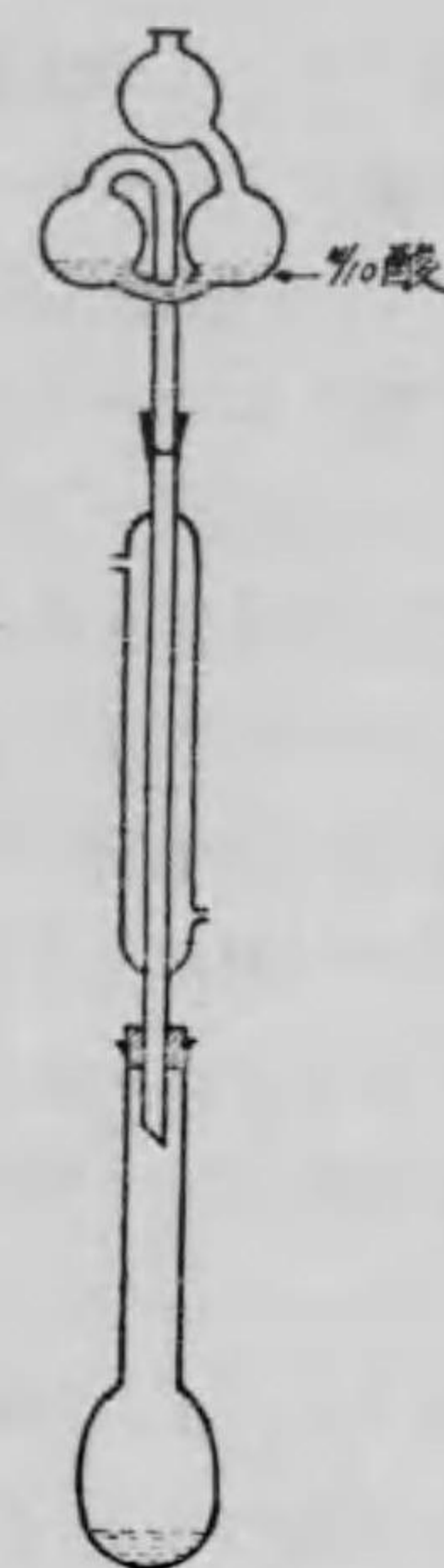
然ル時ハ分解シテ成生スル「アムモニア」ノ大部分ハ Folin 氏球中ニ吸收セラレ「コルベン」中ニ少量ノ「アムモニア」ヲ殘留ス。茲ニ於テ水 100ccm ヲ加ヘテ稀釋シ冷却器ヲ附シ常法ニ從ヒ操作シテ 100ccm ヲ蒸餾シ Folin 氏球中ノ $\frac{1}{10}$ 硫酸中ニ吸收セシメ $\frac{1}{10}$ アルカリ液ヲ用ヒテ剩餘ノ硫酸ヲ滴定スベシ。此際「アムモニア」ニヨリテ中和セラレタル $\frac{1}{10}$ 硫酸 1ccm ハ「アルギニン窒素 0.0028g 從ツテ全溶液 50ccm 中ノ「アルギニン窒素 0.0056g 該當ス。

チスチン」モ亦 50%ノ「アルカリ」ヲ加ヘテ熱スレバ窒素ノ 17%ハ「アムモニア」ニ變ズルヲ以テ之ニ富ム「ケラチン類」ノ場合ニ於テハ「チスチン」ヲ定量シタル後アルギニン窒素ニ對シ補正ヲ加ヘザルベカラズ。然レドモ此種以外ノ蛋白質ニ在リテハ殆ド其必要ナシトス。

#### 8. 鹽基溶液中ノ總窒素

アルギニンヲ定量シタル殘リノ液ハ 500ccm ノ Kjeldahl 氏コルベン中ニ移シ更ニ硫酸 35ccm 及硫酸銅 0.25g ヲ加ヘ熱シテ分解シ然ル後常法ニ從フテ窒素ヲ定量シ或ハ稀釋シテ 100ccm 若クハ 200ccm トナシ之ヲ 2 分シテ其各々ニ硫酸 20ccm ヲ加ヘテ分解シ

第十一圖



2回同一試験ヲ施行シテ窒素ヲ定量シ其平均數ヲ求ムベシ。此際發生スル「アムモニア」ニヨリテ中和セラレタル $\frac{1}{10}$ 硫酸ノccm數及アルギニン窒素定量ノ際中和セラレタル其ccm數ノ和ニ0.0028ヲ乗ジタルモノハ鹽基溶液50ccm中ニ於ケル總窒素ノ量ヲ示スベシ。上記ノ總窒素ハ又直接鹽基溶液5ccmニ就キ定量スルコトヲ得。

### 9. チスチンノ定量

之ヲ定量スルニハ Denis 氏ノ改良シタル Benedict 氏ノ硫黃定量法ニヨルヲ可トス。之ニヨレバ鹽基ノ溶液10ccmニDenis 氏溶液(結晶硝酸銅25g, 硝酸アムモニウム10g及食鹽20gヲ水100ccmニ溶解シタルモノ)5ccmヲ加ヘ直徑7—10cmノ瓷皿中ニ於テ蒸發乾燥シ直火ヲ用ヒテ熱シ10分間紅熾シ次テ殘留物ヲ10%ノ鹽酸10ccm中ニ溶解シ150ccmノ水ヲ加ヘテ稀釋シ之ニ5%ノ「クロールバリウム10ccmヲ和シ茲ニ成生スル硫酸バリウム」ヲ定量スルニ在リテ硫酸バリウム1mgハ鹽基溶液10ccm中ノ「チスチン窒素0.06mg從ツテ全溶液50ccm中ノ「チスチン窒素」0.3mgニ該當ス。然レドモ試薬中ニハ屢々硫酸鹽ヲ含有シ硫酸バリウムノ沈澱ヲ生ズルヲ以テ盲檢ヲ行ヒ補正ヲ加フベク van Slyke 氏等ニヨレバ試薬ニ基ク硫酸バリウムノ量ハ通常1.5mgニシテ「チスチン」ハ通常蛋白質ニ於ケル其含量甚ダ尠ク僅ニ數ミリグラムノ硫酸バリウムヲ生ズルニ過ギザルガ故ニ著シキ補正ヲ加フルコトヲ必要トスル試薬ハ用ニ供スベカラズ。

チスチンハ以上ノ方法ニヨリテ正確ニ定量シ得レドモ加水分解ニ當リ著シク分解シ蛋白質ヲ20%ノ鹽酸ヲ用ヒテ16時間煮沸

スレバ「チスチン」ノ41%又24時間煮沸スレバ其50%ハ變化シ加フルニ其一部ハ燐ウールフラム酸ニヨリテ沈澱セザルガ故ニ此方法ニヨリテ檢出セラル、其量ハ蛋白質中ニ實在スルソレノ半量以下ナリトス。

### 10. 鹽基溶液ニ於ケル「アミノ窒素」ノ定量

之ヲ定量スルニハ Makroapparat ヲ使用シ鹽基ノ水溶液10ccmニ就キ檢定シ或ハ Mikroapparat ヲ用ヒ其1—2ccmニ就キ定量ス(前者ヲ用ヒ1回試験スルニ比スレバ後ヲ用ヒ2回試験シ其平均ヲ求ムレバ成績ハ却テ正確ナリ)。而シテ「リジン」ニ於ケル $\epsilon$ -アミノ基ハ亞硝酸ニ對シ其反應遲鈍ナルガ故ニ20°ニ於テ半時間或ハ低溫ノ場合ニ在リテハ稍長ク作用セシムベク從ツテ盲檢モ亦同一ノ條件ノ下ニ施行スルコトヲ要ス。

チスチンハ此際理論數ノ107%ニ該當スル窒素ヲ發生スルガ故ニ其量ニ對應スル補正ヲ之ニ加ヘザルベカラズ。然レドモ多量ノ「チスチン」ヲ含有スル「ケラチン類以外ノ蛋白質」ニ在リテハ其必要ナシトス。

### 11. ヒスチマン及リジン窒素ノ算出

前ニ述ベタル如ク鹽基ノ總窒素及アミノ窒素ノ差ハ「アルギニン及ヒスチマン」ニ於ケル非アミノ窒素ノ總量ヲ示シ「ヒスチマン」ニ在リテハ3原子ノ窒素中2原子、アルギニンニ在リテハ4原子ノ窒素中3原子(構造式參照)ハ非アミノ窒素ニ屬スルヲ以テ其總量ヲDヲ以テ示セバ「ヒスチマン及リジン」ノ窒素ハ次ノ式ニ從ヒ算出シ得ベク

$$\text{ヒスチマン-N} = \frac{3}{2} \left( D - \frac{3 \text{ アルギニン}}{4} \right) = 1.5D - 1.125 \text{ アルギニン}$$

リジン-N = 總窒素 - (アルギニン-N + チスチン-N + ヒスチマン-N)  
 ヒスチマン殊ニ「リジン窒素」ハ差分ヲ以テ是ニ充ツルモノナルガ故ニ以上ノ窒素中最モ誤差ヲ生ジ易キモノトス。

12. 鹽基ノ濾液ニ於ケル總窒素ノ定量

加水分解液ニ燐ウールフラム酸ヲ加ヘテ「ヘキソン鹽基及チスチン」ヲ沈澱セシメタル濾液ハ是ニ50%ノ「ナトロン滴液」ヲ加ヘ石灰ノ析出ニヨリ溶液微ニ濁濁スルニ至リ(中和點ヨリ數滴ノ過利ヲ加フルヲ要ス)之ニ少許ノ醋酸ヲ和シ再ビ澄明トナシ減壓下ニ蒸餾シ結晶ヲ析出シ始ムルニ至レバ之ヲ「メスコルベン」中ニ取り稀釋シテ150ccmトナシ其25ccmニ硫酸カリウム15g, 濃硫酸35ccm及硫酸銅0.25gヲ加ヘ熱シテ分解シ尙3時間加熱シテ鹽酸ヲ驅除シタル後 Kjeldahl 氏法ニ從ヒ窒素ヲ定量シ2回實驗ヲ行ヒ平均數ヲ求ムベシ。

13. 鹽基ノ濾液ニ於ケル「アミノ窒素」ノ定量

上記ノ如ク150ccmトナシタル鹽基ノ濾液ニ就キ10ccmヲ取り6—10分時間亞硝酸ヲ作用セシメ實驗ヲ2回施行シテ遊離スル窒素ヲ定量シ通常之ヲ「アミノ窒素(Monoamino-Stickstoff)」トシテ示シ又鹽基ノ濾液ニ於ケル總窒素ノ量ヨリ之ヲ減ジタルモノヲ單ニ非アミノ窒素(Nichtamino-Stickstoff)トシテ表示ス。

14. 「ヘキソン鹽基及チスチン」ノ溶解ニ對スル補正

「ヘキソン鹽基及チスチン」ハ燐ウールフラム酸ヲ加ヘテ200ccmノ水溶液ヨリ析出セシムルニ當リ(前文ニ參照)一部分溶解スルガ故ニ之ニ對シ補正ヲ加フルノ必要アリ。次表ハ「アルギニン以下各鹽基及チスチン」ニ對シ加フベキ窒素量並鹽基ノ濾液中ニ於ケ

ル「アミノ窒素及非アミノ窒素」ヨリ控除スベキ窒素量ヲ示ス。

第一表

200ccmノ溶液ヨリ鹽基ヲ沈澱セシムルニ當リ各鹽基ノ水ニ溶解スル分量

各鹽基ニ加フベキ窒素ノ「グラム量」

	總窒素	アミノ窒素	非アミノ窒素
アルギニン-N.....	0.0032	0.0008	0.0024
ヒスチマン-N.....	0.0038	0.0013	0.0025
リジン-N.....	0.0005	0.0005	—
チスチン-N.....	0.0026	0.0025	—
合計(鹽基ノ濾液ヨリ得タル成績ヨリ減ズベキモノ)		0.0052	0.049

van Slyke 氏ハ以上ノ方法ヲ用ヒテ各種ノ代表的蛋白質ニ就キ各2回分析ヲ施行シ其誤差ヲ求メタルニ次ノ如クシテ

第二表

	最大ノ誤差	平均ノ誤差
アムモニア-N	0.37	0.12
メラニン-N	0.56	0.20
チスチン-N	0.11	0.05
アルギニン-N	1.27	0.73
ヒスチマン-N	2.14(0.93)	0.79
リジン-N	1.23	0.61
アミノ-N(鹽基ノ濾液ニ於ケル)	1.60(0.60)	0.63
非アミノ-N(同上)	1.20	0.68

最モ大ナルハ「ヒスチマン」ノ2.14% (エデスチン Edestinノ分析) 之ニ次グモノハ鹽基ノ濾液ニ於ケル「アミノ窒素(毛ノ分析)ノ1.6%ニシテ共ニ他ノ誤差ノ二倍ニ該當ス。括弧ヲ以テ示スモノハ次位ノ誤差ニシテ平均ノ値ニ近シ。

茲ニ van Slyke 氏ガ上記ノ方法ニヨリ諸種ノ蛋白質ニ就キ施行シタル實驗成績ヲ掲グレバ次ノ如シ。

第三表

	グリア ヂン	エラス チン	毛(犬)	ゲラチン	フィ ブリン
アムモニア-N	25.52	9.99	10.05	2.25	8.32
メラノイヂン-N	0.86	1.98	7.42	0.07	3.17
チスチン-N	1.25	1.47	6.60	0.00	0.99
アルギニン-N	5.71	27.05	15.33	14.70	13.86
ヒスチン-N	5.20	5.75	3.48	4.48	4.83
リジン-N	0.75	3.86	5.37	6.32	11.51
アミノ-N(鹽基ノ濃液ニ於ケル)	51.98	47.55	47.5	56.3	54.2
非アミノ-N(アロリン、オキシ アロリン及トリプト ファン、インドール 環ニ於ケル窒素)	8.50	1.7	3.1	14.9	2.7
計	99.77	99.37	98.85	99.02	99.58

## 第五編 結合蛋白質

(Zusammengesetzte Proteine, Proteide)

結合蛋白質トハ蛋白質以外ノ物質例ヘバ「ヌクレイン酸、糖分等ト結合セル蛋白質化合物ヲ謂フモノニシテ Hoppe-Syler 氏ニヨリテ又「プロテイド」ト稱セラル。

### 第二十二章

ヌクレオプロテイド (Nukleoproteide)

「ヌクレオプロテイド」ハ「ヌクレイン酸ト蛋白質トノ化合物ニシテ多クハ臓器ノ水製浸出液ヲ微酸性トナシ沈澱セシメテ之ヲ製ス。通常酸ノ性質ヲ有スル白色ノ粉末ニシテ蛋白質ノ著色反應ヲ呈シ水ニ不溶性ナレドモ稀薄ノ「アルカリ」ニ容易ニ溶解シ醋酸ヲ加ヘ酸性トナスニヨリテ再ビ沈澱シ其過剰ニ溶解シ難ク稀鹽酸ヲ加フレバ之ニ溶解ス。其性状フオスフェプロテイン及ムチン質ニ類スレドモ加水分解ニ當リ「プリン鹽基ヲ生ズルニヨリテ前者ト異ナリ磷ヲ含有スルニヨリテ又後者と區別セラル。

「ヌクレオプロテイド」ノ證明 之ヲ證明スル場合ニハ先ヅ炭酸ナトリウム及硝石ヲ加ヘ熔融シテ磷ノ存否ヲ検査シ之ヲ含有スルニ當リテハ「ムチン」質ニアラザルガ故ニ檢體ニ5%ノ硫酸約10倍



量ヲ和シ還流冷却器ヲ附シ3時間湯浴中ニ於テ煮沸シ次デ「バリット水ヲ用ヒ中和シ温ニ乗ジテ濾過シ之ニ「アムモニアアルカリ性ノ硝酸銀溶液ヲ加フルニ「プリン鹽基ノ銀化合物ヨリ成ル沈澱ヲ生ズルニヨリ「フォスフォプロテイン」ト區別シ得ベシ。

然レドモ此等ノ「ヌクレオプロテイド」ハ蛋白質ノ酸性溶液ニ「ヌクレイン酸ヲ加フルニヨリテ生ズル沈澱ト認ムベクシテ「アルカロイド試薬燐ウールフラム酸乃至ピクリン酸ノソレト何等異ナル所ナク(總論蛋白質ノ沈澱反應參照)一定セル特殊ノ化合物ニアラザルハ勿論畢竟人工品ニ外ナラザルガ故ニ製出セラレタル状態ニ於テ細胞核中ニ存在スルモノト認メ難シ。E. Hammarsten<sup>1)</sup>氏ノ説ニヨレバ「ヌクレイン酸ハ蛋白質竝ニ無機鹽基(アルカリ)ト化合シテ細胞核ノ主要成分ヲナシ細胞中ニ在リテハ酸性ノ状態ニ存在スルヲ得ザルガ故ニ該蛋白質ニシテ「ヒストン又ハ「プロタミン等鹽基性ノモノナラザル場合ニハ「ヌクレイン酸ハ専ラ無機鹽基ト化合シ中性鹽ノ状態ヲナスモノト認メラル。其他ヌクレイン酸ハ一部細胞ノ原形質中ニ存在シ其分解ニヨリ血清又ハ他ノ漿液中ニ顯ル。

ヌクレイン酸ハ多鹽基性ナルヲ以テ蛋白質ト化合スルニ當リ溶解度及蛋白質含量ヲ異ニスル諸種ノ化合物ヲ成生シ得ベク從ツテ「ヌクレオプロテイド」ニ胃液又ハ「ペプシン鹽酸ヲ作用セシムレバ蛋白質ノ大部ヲ失ヒ所謂ヌクレイン(Nuklein)ヲ生ズ。

ヌクレイン」ハ母體ニ比スレバ強酸性ニシテ多量ノ磷ヲ含有シ臍液ノ作用ヲ受クレバ蛋白質ハ消化セラレ同時ニ「ヌクレイン酸

1) E. Hammarsten, Biochem. Zeitschr. 144, 382 (1924).

ハ酵素ヌクレアーゼ(Nukleasen)ノ作用ニヨリ「プリン鹽基及磷酸等ニ分解セラル。

ヌクレイン酸ハ又鹽基性ノ蛋白質ヒストン及プロタミン等ト化合シ魚類ノ精蟲ニ於ケル頭部竝鳥及兩棲類ノ赤血球ニ於ケル核ノ主要成分ヲナシ又胸腺ニ於ケル白血球ノ核中ニ存在ス。然レドモ此等ニ在リテハ「ヌクレイン酸ハ鹽類状態ヲナシテ存在シ稀薄ノ鹽酸ヲ加フレバ直ニ「ヌクレイン酸及ヒストン」ニ分解ス。

#### I. 臍臟ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

臍臟ノ水浸液ニ直ニ醋酸ヲ加ヘテ沈澱セシメタルモノヲ $\alpha$ -ヌクレオプロテイド」ト稱シ又臍臟ニ水ヲ加ヘ一旦煮沸シテ得タル浸出液ヲ酸性トナシ沈澱セシメテ製シタルモノヲ $\beta$ -ヌクレオプロテイド」ト稱ス。

a)  $\alpha$ -ヌクレオプロテイド」ノ製法 之ヲ製スルニハ Umber 氏ニ從ヒ牛ノ新鮮ナル臍臟ヲ細切シ之ニ 0.9%ノ食鹽水ヲ加ヘテ浸出シ濾過シテ得タル浸液ニ醋酸ヲ加フレバ $\alpha$ -ヌクレオプロテイド」ヲ沈澱スルヲ以テ醋酸含有ノ水ヲ加ヘ傾瀉シテ洗滌シ次デ少許ノ炭酸ナトリウムヲ含有スル水ニ溶解シ再ビ醋酸ヲ加ヘテ沈澱セシメ最後ニ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處理シテ脱脂シ乾燥セシム。此際全操作ハ凡テ氷結温度ニ於テ施行スベシ。

斯クシテ得タルモノハ水ヲ加ヘテ熱スレバ蛋白質ヲ凝固析出シ其濾液ニ就キ次ニ記載スル方法ヲ施行スレバ $\beta$ -ヌクレオプロテイド」ヲ製シ得ベシ。

b)  $\beta$ -ヌクレオプロテイド」ノ製法 之ヲ製スルニハ O. Ham-

marsten<sup>1)</sup>氏ニ從ヒ細切シタル牛ノ臍臟ニ水ヲ加ヘ速ニ煮沸シ温ニ乗ジテ濾過シ淡黄色ヲ呈スル濾液ニ冷後鹽酸又ハ醋酸ヲ加ヘ其含量ヲ鹽酸ノ場合ニ在リテハ0.1—0.2%, 醋酸ノ場合ニ在リテハ0.5—1%トナセバβ-ヌクレオプロテイド」ハ器底ニ沈澱スルヲ以テ之ヲ遠心分離シ少許ノ「アムモニア水ヲ和シテ溶解シ再ビ醋酸ヲ加ヘテ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製シ最後ニ醋酸含有ノ水ヲ以テ洗滌シ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒテ處理シ真空内ニ於テ乾燥スベシ。

α及β-ヌクレオプロテイド」ハ次ノ百分組成ヲ有シ鐵ヲ含有セズ。

α-ヌクレオプロテイド:

C51.35, H6.81, N17.12, P1.67, S1.29, Fe0.13%

β-ヌクレオプロテイド:

C43.62, H5.45, N17.39, P4.48, S0.72%

β-ヌクレオプロテイド」ハ「ペプシン鹽酸ヲ加ヘ消化セシムレバ5.2%ノ磷ヲ含有スル「ヌクレイン」ヲ成生シ又 Bang 氏ニヨレバ「アルカリ」ヲ加ヘテ熱スレバ「グアニール酸及アルカリアルブミナート」ニ分解ス。(後文グアニール酸参照)

## II. 副腎ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

Jones 及 Whipple<sup>2)</sup>氏ニ從ヒ牛又ハ羊ノ新鮮ナル副腎ヲ取り脂肪ヲ機械的ニ除去シタル後截肉器ヲ用ヒテ細切シ先ヅ之ヲ70%ノ「アルコール中ニ貯ヘ始メ95%ノ「アルコール」次ニ「エーテル

1) O. Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 19; Jbid. 35, 111.

2) Jones u. Whipple, Amer. Journ. of. physiol. 7, 423 (1902).

中ニ浸漬シテ得タル残留物ヲ乾燥シテ粉末狀トナシ之ニ2%ノ「アムモニア」水ヲ加ヘ1時間冷浸シ濾布ヲ用ヒテ壓濾シ殘滓ハ更ニ水ヲ用ヒテ浸出シ浸液ハ之ヲ合併シ(濾過又ハ遠心分離スルモ澄明トナスコトヲ得ズ)之ニ稀薄ノ醋酸ヲ滴加シ微弱酸性トナシタル後其液ヲ4倍容ノ95%アルコール中ニ注加スレバ白色ノ沈澱(アムモニウム鹽ヨリ成ル)ヲ生ズルヲ以テ95%ノ「アルコール中ニ取り數回攪拌傾瀉シテ脱水シ次デ無水アルコール」最後ニ「エーテル」ヲ用ヒテ洗滌シ更ニ之ヲ水ニ溶解シ醋酸ヲ和シテ遊離ノ「プロテイド」ヲ沈澱セシメ醋酸含有ノ水ヲ用ヒテ洗滌シ「アルコール及エーテル」ヲ以テ處理シ脱水シテ乾燥ス。得量ハ乾燥シタル副腎100gニ對シ6gニシテ次ノ百分組成ヲ有シ

C45.2—46.8, H6.10—6.38, P4.7—5.0, N17.9—17.4%

右旋性ニシテ $[\alpha]_D = \text{約} +48^\circ$ ヲ示シ5%ノ硫酸ヲ用ヒテ加水分解スレバ「グアニン, アデニン, チミン等ヲ生ズト謂フ。

## III. 牛ノ乳腺 (Milchdrüse) ヨリ「ヌクレオ

### プロテイド」ノ製法

Odenius 氏ニ從ヒ乳腺ニ水ヲ和シ煮沸シテ得タル浸液ニ醋酸ヲ和シテ沈澱セシメテ製ス。其百分組成ハ次ノ如クシテ

C47.02, H6.09, N17.27, S0.28, P0.94, 灰分 0.94%

Mandel<sup>1)</sup>氏ニヨレバ加水分解ニヨリ諸多ノ「アミノ酸ノ外グアニン1.73%, アデニン0.93%, チミン0.35%, チトジン0.73%, 又 Odenius 氏ニヨレバ此際「ペントーゼ」ヲ生ズト謂フ。

## IV. 甲状腺ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

1) Mandel, Biochem. Zeitschr. 23, 245 (1902).

甲状腺中ニハ「チレオグロブリン」ノ外一ツノ「ヌクレオプロテイド」ヲ含有ス。

之ヲ製スルニハOswald<sup>1)</sup>氏ニ從ヒ生理的食鹽水ヲ用ヒテ浸出シタル甲状腺ノ浸出液ニ硫酸アムモニウム飽和溶液ヲ加ヘ半飽和トナシテ「チレオグロブリン」ヲ沈澱セシメ其濾液ニ硫酸アムモニウムノ結晶ヲ加ヘテ殆ド全ク飽和スレバ「ヌクレオプロテイド」ヲ沈澱スルヲ以テ之ヲ濾取シ更ニ水ニ溶解シ透析シテ硫酸アムモニウムヲ除去シタル後水溶液ニ95%ノ「アルコール」ヲ加ヘ「ヌクレオプロテイド」ヲ沈澱セシム。

斯クシテ得タルモノハ水ニ不溶性ナレドモ鹽類竝アルカリヲ含有スル溶液中ニ溶解シ「ヨード」ヲ含有スルコトナク僅ニ0.16%ノ磷ヲ含有シ「ペプシン鹽酸」ノ作用ニヨレバ「ヌクレイン」ヲ成生シ又加水分解ニヨリ「プリン鹽基及ベントーゼ」ニ屬セザル含水炭素ヲ生ズト謂フ。

#### V. 筋肉ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

Pekelharing<sup>2)</sup>氏ニ從ヒ筋漿ノ製法中ニ述タル如ク操作シ出血ニヨリテ動物ヲ死ニ致シタル後腹部大動脈中ニ食鹽ヲ注入シ空靜脈ヨリ流出スル食鹽水無色トナルニ至リ下肢ノ筋肉ヲ切り取り脂肪及結締織ヲ除去シ截肉器ヲ用ヒテ細切シ之ニ0.15%ノ炭酸ナトリウム溶液2倍量ヲ加ヘ1—2時間浸漬シテ壓搾シ次デ殘滓ハ更ニ尙1回炭酸ナトリウム溶液ヲ加ヘテ浸出シ前後2回ノ浸液ハ之ヲ合シテ濾過シ其濾液ニ醋酸ヲ加ヘテ生ズル沈澱ヲ遠心分離シ稀薄

1) Oswald, Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 64. 2) Pekelharing, Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 245 (1896)

ノ「アムモニア水」ニ溶解シ再ビ醋酸ヲ加ヘ沈澱セシメテ精製ス。得量ハ500gノ筋肉ニ對シ約2gトス。

斯クシテ得タルモノハ0.7%ノ磷ヲ含有シ之ニ「ペプシン鹽酸」ヲ作用セシムレバ3.5%ノ磷ヲ含有スル「ヌクレイン」ヲ生ジ又加水分解スレバ少量ノ「グアニン」ノ外主トシテ「キサントニン」ヲ生ズト謂フ。

#### VI. 腦髓ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

之ヲ製スルニハLevene氏ニ從ヒ犢ノ腦ヲ取り之ニ少許ノ「クロ、ホルム」ヲ添加シ4%ノ「クロールアムモニウム」溶液ヲ用ヒテ浸出シ尙數回水ヲ加ヘテ浸出シ屢々濾過シテ(エーテル)ヲ添加スレバ濾過容易ナリ)澄明トナシタル浸液ニ醋酸ヲ和シテ「ヌクレオプロテイド」ヲ沈澱セシメ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處理シテ精製ス。

以上ノ方法ニヨリテ得タルモノハ稀薄ノ酸ニ不溶性ナレドモ冰醋、アルカリ、1%ノ炭酸アルカリ、0.5%ノ「アムモニア」水中ニ溶解シ其百分組成ハ次ノ如クシテ

C42.36, H5.9, N15.40, S1.28, P0.56, O34.44%

ペプシン鹽酸ノ作用ニヨレバ1.42%ノ磷ヲ含有スル「ヌクレイン」ヲ生ジ又加水分解スレバ「グアニン及アデニン」ヲ生ズト謂フ。

#### VII. 脾臟ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

Levene及Mandel<sup>1)</sup>兩氏ニ從ヒ細切シタル牛ノ脾臟ニ0.25%ノ炭酸ナトリウム溶液ヲ加ヘテ浸出シ其濾液ニ醋酸ヲ加ヘ酸性トナシテ沈澱セシメ水ヲ用ヒテ洗滌シ更ニ稀薄ノ「アルカリ」中ニ溶解

1) Levene u. Mandel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 151.

シ醋酸酸性トナシテ再ビ沈澱セシメ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處置シテ乾燥スベシ。

Levene<sup>1)</sup>氏ニヨレバ加水分解ニヨリ諸種ノ「アミノ酸ノ外チミン0.2%, チトジン0.6%, アデニン0.8%, グアニン2.0%ヲ成生ス。

### VIII. 肝臓ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

a) Halliburton 氏法 肝臓ノ水浸液ニ醋酸ヲ加ヘ沈澱セシメテ製ス。

本品ハ1.45%ノ磷ヲ含有シ酸性トナシタル水中ニ懸垂シテ熱スレバ60°ニ於テ凝固シ1%ノ炭酸ナトリウム溶液中ニ溶解シタルモノハ「硫酸マグネシウム」ニヨルニアラザレバ食鹽ヲ加ヘ飽和スルモ全ク鹽析セラル、コトナク「ペプシン消化ニヨリ「ヌクレイン」ヲ生ズ。

b) Wohlgemuth<sup>2)</sup>氏法 牛ノ肝臓 2.5—3.0kgヲ取り細切シテ糜粥狀トナシ之ニ水 5—6Lヲ加ヘ10分時間煮沸シテ濾過シ同一操作ヲ兩三回反覆シテ濾過シ濾液ヲ合シ之ニ稀醋酸ヲ滴加スレバ絮狀ノ沈澱物ヲ成生シ器底ニ沈降スルヲ以テ(沈澱ヲ成生セザレバ少シク温ムベシ)之ヲ濾取シ再ビ稀薄ノ炭酸ナトリウム溶液中ニ溶解シ更ニ醋酸ヲ加ヘテ沈澱セシメ醋酸含有ノ水ヲ用ヒ洗滌シ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處置シテ乾燥ス。得量ハ肝臓1kgニ就キ3—4gニシテ其百分組成ハ次ノ如ク成分中鐵ヲ含有ス。

C45.22, H5.72, N16.67, P3.06, S0.64, Fe0.19%

1) Levene. Biochem. Zeitschr. 5, 33 (1907). 2) Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 475, Ibid, 42, 519.

### IX. 血清ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

Liebermeister<sup>1)</sup>氏ニヨレバ馬ノ血清1Lニ對シ水20Lヲ和シテ稀釋シ之ニ炭酸瓦斯ヲ通ズレバ「オイグロブリン及ヌクレオプロテイド」ヨリ成ル沈澱ヲ析出スルヲ以テ之ヲ遠心分離シ次デ沈澱ニ1%ノ食鹽水5倍量ヲ和シ6時間放置シテ「グロブリン」ヲ溶解セシメ傾瀉シテ食鹽水ヲ去リ殘留スル硝子様ニシテ粘著性ノ沈澱(ヌクレオプロテイド)ヲ少許ノ炭酸ナトリウムヲ添加シタル1%ノ食鹽水中ニ溶解シ醋酸ヲ加ヘテ再ビ沈澱セシム。然後沈澱ヲ濾紙上ニ致シ無水アルコールヲ用ヒ洗滌シテ凝固状態ニ變ジ温湯ヲ以テ洗滌シタル後氣中ニ於テ乾燥シ尙脂肪及シヨレステリン(Cholesterin)ヲ除去スル爲メ Soxhlet 氏装置ヲ應用シ始メ「アルコール」ヲ用ヒ12時間次ニ「エーテル」ニテ數日間浸出シ浸液ヲ蒸發シテ檢スルニ磷ヲ含有スル殘渣ヲ留メザルニ至ラバ更ニ「クロロフォルム」ヲ使用シテ10時間浸出シ100°ニ乾燥スベシ。得量ハ馬ノ血清15Lニ對シ2.5gニ該當ス。

斯クシテ得タルモノハ水、稀薄ノ醋酸並1%ノ食鹽水ニ不溶性ナレドモ炭酸アルカリ、苛性アルカリ並過剰ノ醋酸ニ溶解シ加水分解シタル後アムモニア性硝酸銀溶液ヲ加フレバ「プリン鹽基」ヲ沈澱シ次ノ百分組成ヲ有ス。

C51.65, H7.24, N13.88, P0.079, S 約1.0, 灰分0.33%

### X. 胸腺ヨリ「ヌクレオヒストン」ノ製法

「ヌクレオヒストン」ハ始メ Lilienfeld 氏ニヨリテ發見セラレ次デ Huiscamp, Malengreau, Bang, Gubau 等ノ諸氏ニヨリテ研究セ

1) Liebermeister, Hofmeisters Beitr. 8, 439 (1906).

ラレタレドモ諸説一致せず茲ニ Bang<sup>1)</sup>氏法ヲ掲グレバ次ノ如シ。

截肉器ヲ用ヒテ細切シタル犢ノ新鮮ナル胸腺ニ水ヲ和シ少許ノ「トルオール」ヲ添加シテ冷浸シ壓濾シテ得タル浸液ニ「クロールカルチウム」ヲ加ヘ其含量ヲ 0.2%トナラシムレバ「ヌクレオヒストン」ハ石灰鹽トシテ沈澱スルヲ以テ遠心分離シタル後始メ「アルコール」次ニ水ヲ用ヒ攪拌傾瀉シテ洗滌シ次之ヲ 2%ノ食鹽水ニ溶解シテ濾過シ藍色ノ螢石彩ヲ放ツ濾液ニ同容量ノ水ヲ和シ稀釋シテ食鹽含量ヲ 1%トナセバ「ヌクレオヒストン」ノ「ナトリウム鹽」ヲ析出スベシ。茲ニ於テ之ヲ濾取シタル後水ニ溶解シ更ニ「クロールカルチウム」ヲ加ヘ其含量ヲ 0.2%トナシテ再ビ沈澱セシム。此沈澱ハ石灰鹽ヨリ成リ次ノ百分組成ヲ有ス。

C43.69, H5.60, N16.87, S0.47, P5.23, Ca1.71%

Huiscamp 氏ニヨレバ「ヌクレオヒストン」ハ 0.1—0.5%ノ「クロールカルチウム」又ハ 0.9%ノ食鹽含量ニ於テ其溶液ヨリ沈澱スルモ此濃度ヲ増減スルニ於テハ溶解スルノ特性ヲ有シ Bang 氏ニヨレバ斯クシテ得タルモノハ「ヌクレイン酸」ノ蛋白質鹽類ニシテ稀酸ノ作用ニヨリ直ニ「ヌクレイン酸」並ヒストン及バラヒストンニ分解スト謂フ。

#### XI. 胸腺ヨリ「ヌクレオプロテイド」ノ製法

胸腺ノ白血球中ニハ「ヌクレオヒストン」ノ外「ヒストン」ニアラザル他ノ蛋白質ヨリ成ル「ヌクレオプロテイド」(恐クハ原形質中ニ)存在シ次ノ方法ニヨリ製出セラル。

a) Bang<sup>1)</sup>氏法 新鮮ナル胸腺ヲ細切シタル後 0.9%ノ食鹽水

1) Bang, Hofmeister Beitr. 4, 115, Ibid. 4, 362.

1.5—2.0L.ヲ和シ「トルオール」ヲ添加シテ 1—2 日間冷浸シ濾過シタル兩性或ハ微弱アルカリ性浸液(濾過シ又ハ遠心分離スルモ澄明トナシ難シ)ニ稀醋酸又ハ稀鹽酸ヲ加ヘ其含量ヲ前者ノ場合ニハ 1%, 後者ノ場合ニハ 0.2%トナセバ「ヌクレオプロテイド」ハ黄色ノ沈澱トシテ析出スルヲ以テ(沈澱ハ過剰ノ酸ニ容易ニ溶解ス)水ヲ用ヒテ洗滌シ「アルコール」及「エーテル」ヲ用ヒ處理シ 100°ニ於テ乾燥スレバ黄色粉末トシテ製シ得ベク其百分組成ハ次ノ如シ。

C49.50, H6.35, N16.51, P1.22—1.01. 灰分 2.36%

b) Huiscamp<sup>1)</sup>氏法 新鮮ナル胸腺(150—200g)ヲ細切シタル後之ニ冷水 500—600ccmヲ加ヘ 12—24 時間浸出シ其濾液ヲ遠心分離シ之ニ「クロールカルチウム」ヲ加ヘ其含量ヲ 0.1%トナシ(浸液 100ccmニ付キ 10%ノ「クロールカルチウム」溶液 1ccmヲ加フ)テ先ヅ「ヌクレオヒストン」ヲ沈澱セシメ其濾液ニ醋酸ヲ加フレバ「ヌクレオプロテイド」ヲ沈澱スルヲ以テ之ヲ濾取シ浸液ノ約半量ニ該當スル水及稀薄ノ「アムモニア」ヲ添加シテ再ビ溶解シ必要アラバ濾過シ其濾液ニ「クロールカルチウム」ヲ加ヘ「ヌクレオプロテイド」ヲ一部石灰鹽トシテ沈澱セシメ之ヲ遠心分離シタル後「アルコール」ヲ使用シテ洗滌シ「クロール」ノ反應ヲ呈セザルニ至レバ「エーテル」ヲ用ヒ處理シテ「アルコール」ヲ去リ乾燥シテ石灰鹽トシテ製シ又其母液ヲ醋酸酸性トナシテ遊離ノ「ヌクレオプロテイド」ヲ沈澱セシメ「アルコール」及「エーテル」ヲ用ヒ處置シテ乾燥スベシ。

斯クシテ得タルモノハ次ノ百分組成ヲ有ス。

石灰鹽 : C49.93, H7.09, N15.85, P0.94, S1.23, Ca1.33%

1) Huiscamp, Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 145.

遊離ノ「ヌクレオプロテイド」: C50.09, H7.18, N16.11, P0.97 灰分 3.11%

其他「ヌクレオヒストン及ヌクレオプロテイド」ハ又胸腺ノ外骨髓、淋巴腺等ノ淋巴性器官 (Lymphatische Organe) 並白血球等ヨリ製出スルコトヲ得ベシ。

#### XII. 鳥ノ赤血球核ニ於ケル「ヌクレオヒストン

Plenge 氏法ニ從ヒ分離シタル鶏ノ赤血球核 (ヒストン) ノ製法参照) ハ Ackermann 氏ニヨレバ「ヒストン 57.82%, ヌクレイン酸 42.10% ヨリ成リ 1% ノ鹽酸ヲ用ヒテ處置スレバ「ヒストン及ヌクレイン酸ニ分離シ「ヒストン」ハ之ヲ溶解ス。

#### XIII. 魚類ノ精蟲ニ於ケル「ヌクレオプロタミン

マス又ハ「ニシン」ノ成熟シタル精蟲ニ水ヲ加ヘテ浸出スレバ尾部ハ溶解シ頭部ハ光輝ヲ有スル均等ノ小球ヲナシテ残留シ次デ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ可溶分ヲ除去シタルモノハ殆ド全ク「ヌクレイン酸プロタミン」ヨリ成リ Miescher 氏始メ之ヲ「マス」ノ精蟲ヨリ次デ Mathew 氏ハ「ニシン」精蟲ヨリ之ヲ製出シ Steudel 氏ノ研究ニヨレバ「ニシン」ノソレハ「ヌクレイン酸 73.5%, クルペイン 26.5% ヨリ成リ「ヌクレイン酸クルペイン」ノ中性鹽ナリト謂フ。

然レドモ牡牛其他ノ哺乳動物ノソレニアリテハ鹽基性ノ蛋白質ヲ證明セザルヲ以テ「ヌクレイン酸」ハ專ラ無機鹽基ト結合スルモノト認メラル。

以上述タル外無脊椎動物ノ臟器ヨリ二三ノ「ヌクレオプロテイド」製出セラレ Hinze 氏ニヨレバ「タコ」ノ肝膵臟 (Hepatopankreas) ヨリ得タルモノハ上記ノ「ヌクレオプロテイド」ト異ナリ銅ヲ含有

スト謂フ。

## 第二十三章 ヌクレイン酸及其分解成生體

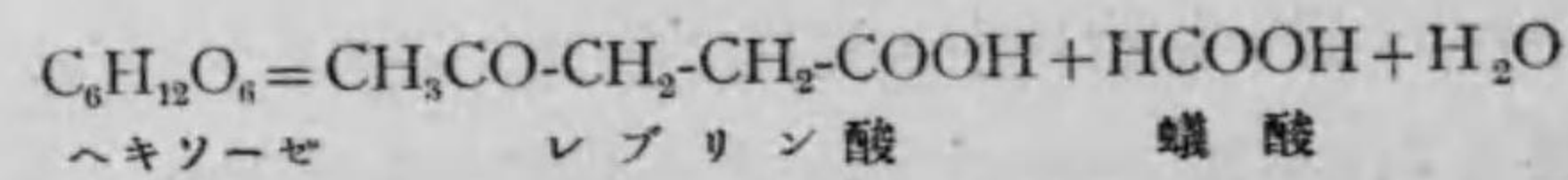
ヌクレイン酸ニ關シテハ 1871 年 Miescher 氏ハ膿球 (Eiterzelle) ノ核中ニ又 Plósz 氏ハ鳥及蛇ノ赤血球核中ニ磷ヲ含有スル蛋白質ノ存在スルコトヲ發見シ次デ 1804 年 Miescher 氏ハ「マス」ノ精蟲頭ヨリ磷ヲ含有スル酸性ノ物質ヲ得之ヲ「ヌクレイン」ト命名シ 1889 年 Altmann 氏ハ細胞核中ニ同様ノ物質ヲ證明シ之ヲ「ヌクレイン酸」ト稱セリ。其後 Kossel 氏ハ之ガ分解成生體內中ニ就キ「プリン鹽基及ピリミチン鹽基」ヲ證シ次デ Steudel 氏ハ其組成ヲ明ニシ最近 Levene, Jones, Thannhäuser, Feulgen 等諸氏ノ研究ニヨリテ之ニ關スル智識ハ漸次明瞭トナルニ至レリ。

ヌクレイン酸ハ窒素ヲ含有スル磷化合物ニシテ比較的強酸ニ屬シ動物性ニ屬スルモノハ專ラ胸腺ヨリ製出スルヲ以テ胸腺ヌクレイン酸 (Thymonukleinsäure) ト稱セラレ植物性ノモノハ酵母菌ヨリ之ヲ製出シ酵母菌ヌクレイン酸ト名ケラル。而シテ此等ノ「ヌクレイン酸」ハ酸ヲ用ヒテ全加水分解スレバ次ノ各成分ニ分解ス。

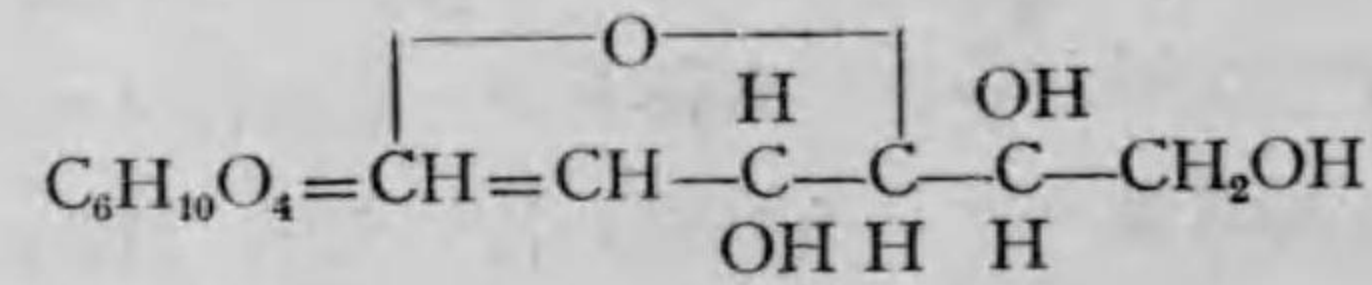
胸腺ヌクレイン酸	酵母菌ヌクレイン酸
磷酸	磷酸
ヘキソーゼ (Hexose) ?	ペントーゼ (殊ニ d-リボーゼ)
グアニン (Guanin)	グアニン
アデニン (Adenin)	アデニン

チトジン (Cytosin)                      チトジン  
 チミン (Thymin)                      ウラチル (Uracil)

以上ノ内グアニン及アデニンハ「プリン鹽基 (Purinbase) ニ、チトジン、チミン及ウラチルハ「ピリミチン鹽基 (Pyrimidinbase) ニ屬ス。酵母菌ヌクレイン酸ニ於ケル含水炭素ハ「リボース」ナレドモ胸腺ヌクレイン酸ニ於ケルソレハ直接之ヲ證明シ得ズ之ニ硫酸ヲ加ヘ熱スレバ「レブリン酸 (Lävulinsäure) 及蟻酸ヲ生ズル事實アルニヨリ Steudel 氏ハ之ヲ認メテ「ヘキソーゼ」トナシタレドモ



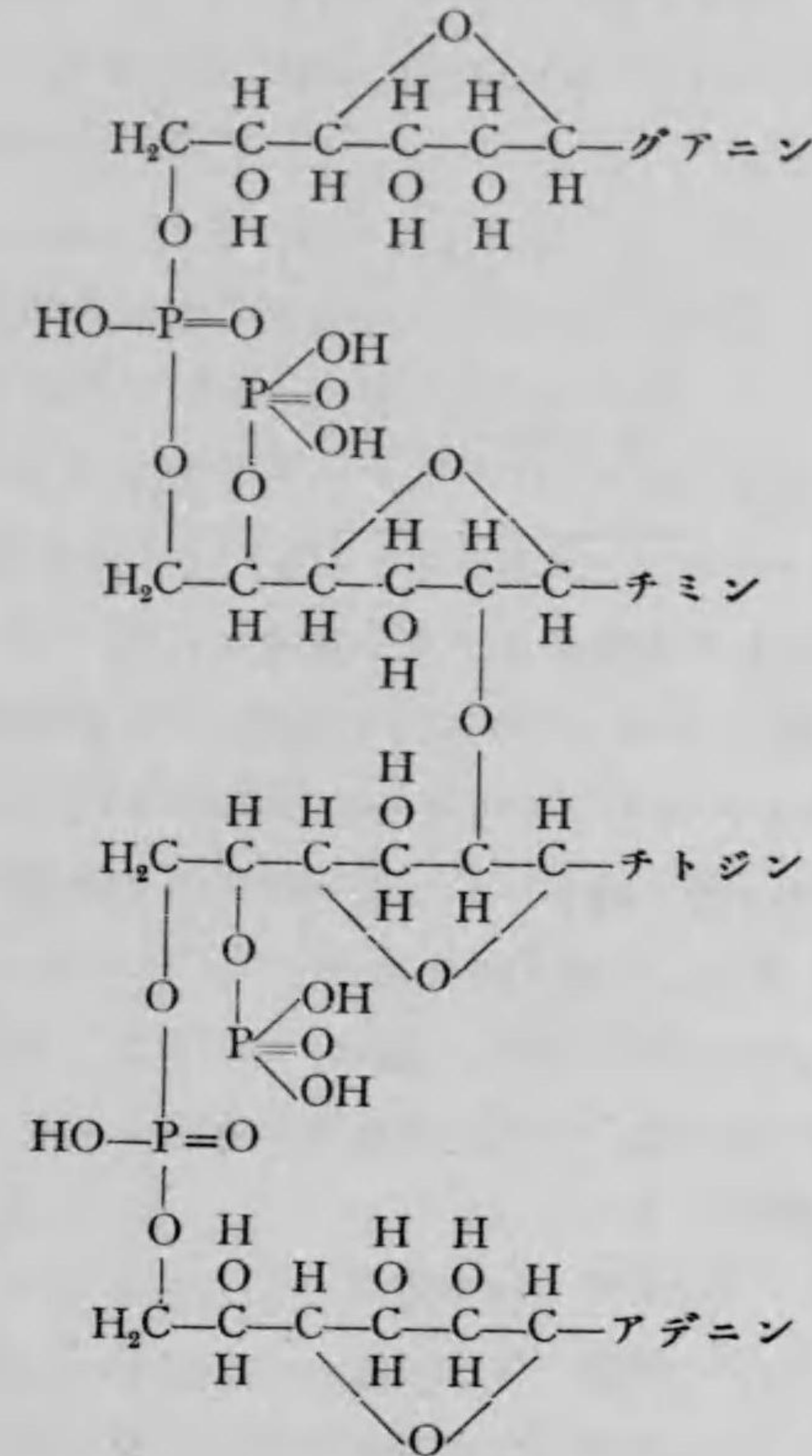
Feulgen 氏ハ「フラン核及アルデヒド基各1箇ヲ有スル「グルカール (glucal) 若クハ之ニ近似ノ物質ナリト謂ヘリ然レドモ「グルカール」ハ E. Fischer 氏ノ詳細ナル研究ニヨリ次ニ示ス如ク一種ノ「アルコール」ナルコト明瞭トナレルヲ以テ最近氏ハ遂ニ自説ヲ放棄スルニ至レリ



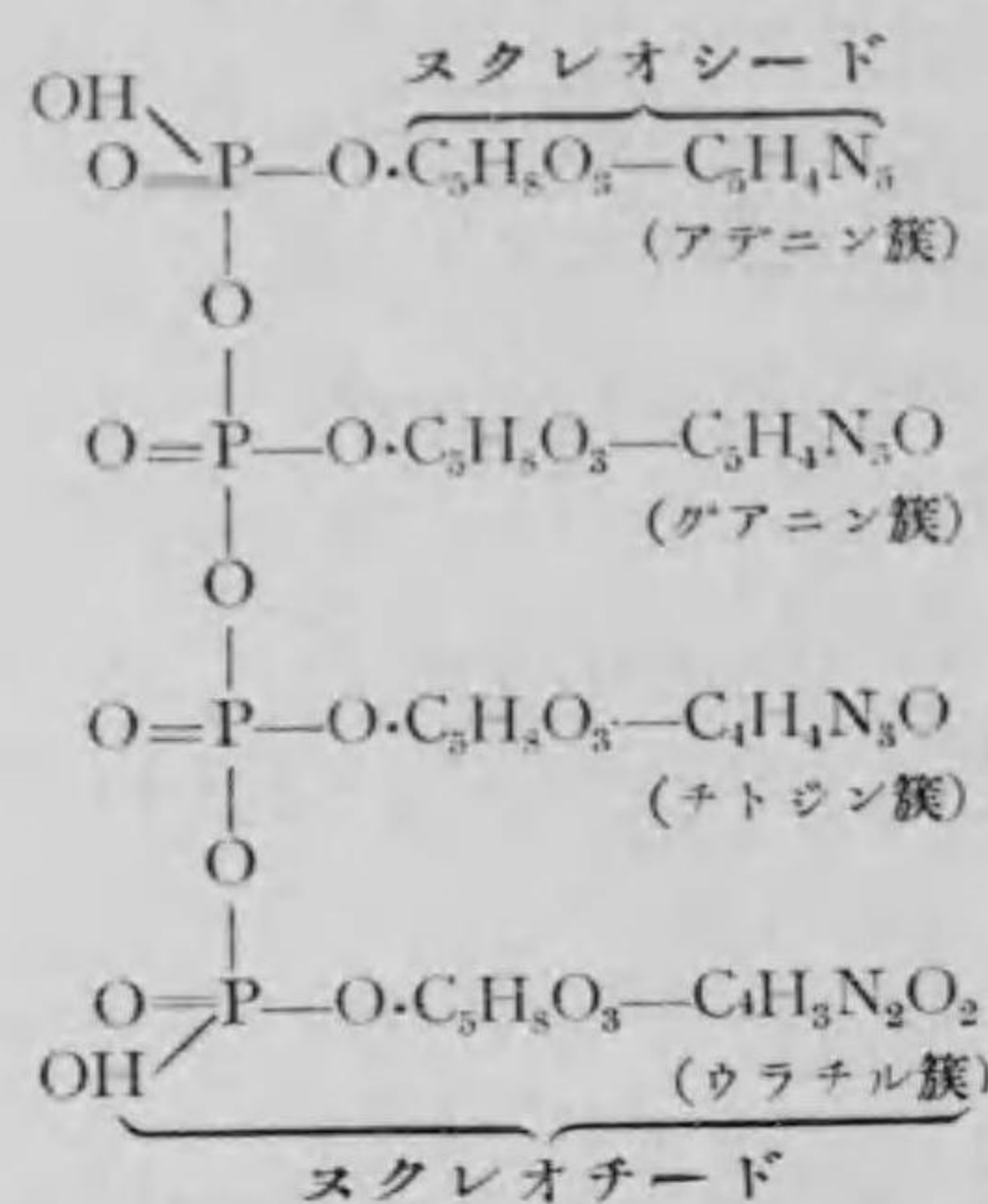
胸腺及酵母菌ヌクレイン酸ハ含水炭素簇及ピリミチン鹽基ヲ同フセザルニヨリテ異ナレドモ含水炭素簇ハ其何レニ在リテモ「グリセリン磷酸 (Glycerinphosphorsäure) ニ於ケルガ如ク磷酸ト「エステル様ノ結合ヲナスト同時ニ「プリン鹽基又ハ「ピリミチン鹽基ト結合シテ配糖體 (Glykosid) ヲナスモノト想像セラル。其構造ハ未ダ確定セザレドモ次ノ構造式ハ胸腺ヌクレイン酸及酵母菌ヌクレ

イン酸ニ對シ Levene 氏ノ提案セルモノニシテ説明ノ便宜上茲ニ掲ゲテ參考トナス。

胸腺ヌクレイン酸



## 酵母菌ヌクレイン酸



前記ノ構造式中含水炭素及プリン鹽基又ハ「ピリミチン鹽基各1個ヨリ成ル集團ヲ「ヌクレオシード (Nukleoside) ト名ケ又ヌクレオシード」ト磷酸トノ「エステル様化合物ヲ「ヌクレオチード (Nukleotide) 又ハ一ヌクレイン酸 (Mononukleinsäure) ト謂フ從テ Levene 氏ニヨレバ「ヌクレイン酸ハ四ヌクレオチードニシテ所謂ポリヌクレオチード」 (Polynukleotide) ニ屬ス。

其他 Feulgen 氏モ亦之ガ研究ニ從事シ胸腺ヌクレイン酸ニ對シ次ノ構造式ヲ提案セリ。

Na-磷酸—含水炭素—グアニン

Na-磷酸—含水炭素—チトジン

Na-磷酸—含水炭素—チミン

Na-磷酸—含水炭素—アデニン

## I. ポリヌクレオチード (Polynukleotide)

## 1. 胸腺ヌクレイン酸 (Thymonukleinsäure)

胸腺ヌクレイン酸ハ又動物性ヌクレイン酸ト稱セラレ專ラ胸腺ヨリ製出セラル而シテ之ガ製法ニ關シ Neumann<sup>1)</sup>, Schmiedeberg<sup>2)</sup>, Feulgen<sup>3)</sup>, Peters<sup>4)</sup>, 及 E. Hammarsten<sup>5)</sup> 氏等數種ノ方法アレドモ Neumann 氏ノ古典的方法及最近ニ於ケル Hammarsten 氏方法ヲ掲ゲテ參考トナスベシ。

(a) Neumann 氏法 新鮮ナル胸腺 1kg ヲ取り脂肪及結締織ヲ去リ微弱醋酸性ノ水ヲ和シ速ニ煮沸シ胸腺固化スルニ及ムデ煮沸ヲ中止シ截肉器ヲ用ヒテ細切シ其1kg ニ對シ水 2L, 33%ノ苛性ナトロン 100ccm, 醋酸ナトリウム 200g ヲ加ヘ珐瑯製ノ壺ヲ用ヒ覆蓋ヲ施シ (還流冷却器ノ用ヲナス) 沸騰セル水中ニ插入シ凝固スル a 酸 (gelatinierende Säure a) ヲ得ムトスル場合ニハ約半時間加熱シ結締織ノ残留物ヲ除ク外殆ド全ク溶解シ溶液褐色ヲ呈スルニ至ルベシ。然レドモ此際凝固セザル b 酸ヲ得ントスル場合ニハ尙約 1—1.5 時間繼續シテ加熱シ次デ使用シタル 33%ノ苛性ナトロン 100ccm ニ對シ 50%ノ醋酸 150ccm ヲ加ヘテ中和シ溫所ニ放置シテ蛋白質ノ沈澱器底ニ沈降スルヲ俟テ淡黄色ノ上清液ヲ傾瀉シ沈澱ハ保溫漏斗ヲ用ヒテ濾過シ濾液ハ上清液ニ合シタル後水浴上ニ蒸發濃縮シテ約 1/2 L トナシ 40°ニ冷却シ攪拌シツ、之ヲ 96%ノ「アルコール同容量中ニ注加スレバ「ヌクレイン酸ナトリウム」ハ粘著性ニシテ飴狀ノ塊ヲナシテ析出ス。茲ニ於テ暫ク放

1) Neumann, Arch. f. (Anat. u.) physiol, 374 (1898); Ibid. Supplement band 552 (1899). 2) Schmiedeberg, Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 57, 321. 3) Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chem. 90, 261. 4) Peters, Journ. of biol. Chem. 10, 373. 5) E. Hammarsten, Biochem. Zeitschr. 144, 383.



置シ上層液澄明トナルニ至リ布片ヲ用ヒテ濾過シ然ル後沈澱ヲ水約 $\frac{1}{2}$ Lニ溶解シ水浴上ニ加温シ濁セル溶液沈澱ヲ析出シ澄明トナルヲ俟テ濾過シ「アルコール」ヲ和シテ再ビ「ヌクレイン酸ナトリウム」ヲ沈澱セシム。

純粹ノ「ヌクレイン酸ナトリウム」ハ「アルコール」ヲ加フルモ沈澱スルコトナク之ニ醋酸ナトリウムノ濃厚溶液少許ヲ加フルニヨリテ沈澱ス。

上記ノ沈澱ハ尙1回水ニ溶解シ上述ノ如ク操作シテ精製シ純粹ノ「ヌクレイン酸ナトリウム」ヲ得タル後乳鉢中ニ於テ無水アルコールヲ加ヘ研磨シ1—2回アルコールヲ更新シテ脱水シ次ニ「エーテル」ヲ用ヒ洗滌シテ「アルコール」ヲ去リ除湿器内ニ於テ乾燥シ雪白色ノ粉末トナシテ製ス。

遊離ノ「ヌクレイン酸」ヲ得ルニハ「ヌクレイン酸ナトリウム」溶液ヲ豫メ濃鹽酸ヲ加ヘタル「アルコール」(100ccm中ニ濃鹽酸2ccmヲ加ヘタルモノ)3倍量中ニ注加シテ沈澱セシメ次デ上清液ヲ傾瀉シタル後強アルコールヲ加ヘテ暫ク放置シ無水アルコールヲ用ヒ酸性及クロール反應消夫スルニ至ル迄洗滌スベシ。但此方法ニヨリ得タルモノハa及b酸ノ混合物ニシテ其得量ハ胸腺1kgニ就キ30—35gトス。

又ヌクレイン酸ナトリウムヨリ水ニ溶解シ難キ銅其他ノ金屬鹽類ヲ製スルニハ沸騰セル金屬鹽溶液中ニ同様沸騰セル「ヌクレイン酸ナトリウム」溶液ヲ徐々ニ注加シテ完全ニ複分解ヲ行ハシメ沈澱ハ「アルコール」中ニ於テ能ク研磨シテ全ク水分ヲ除去スベシ。然ラザレバ沈澱ハ硝子様乃至樹脂様ニ變ジ遂ニ石塊ノ如ク固化ス

ベシ。

Neumann氏ハ上記ノ方法ヲ應用シテ牡牛ノ辜丸、腦髓、脾臟等各種ノ臟器ヨリ「ヌクレイン酸」ヲ製出シ此方法ハ又マス、ニシン等魚類ノ精蟲ヨリ之ヲ製スルニ適スト謂フ。

(b) E. Hammarsten氏法 新鮮ナル胸腺3kgヲ取り之ニ氷水5倍量ヲ和シ12時間 $0^{\circ}$ ニ於テ浸出スルコト3回ニシテ浸液ヲ合併シBang氏法(ヌクレオヒストン參照)ヲ應用シ之ニ「クロールカルチウム」溶液ヲ和シテ沈澱セシメ上清液ヲ傾瀉シ次デ遠心分離器ヲ應用シテ沈澱ヲ水洗シタル後熱シテ之ヲ10%ノ食鹽水ニ溶解シ乳濁セル粘稠溶液ニ食鹽ヲ加ヘテ飽和シ更ニ食鹽ノ飽和溶液ヲ和シ稀釋シテ30Lトナシ皺襞濾紙(Faltenfilter)上ニ致シ放置シテ濾過シ濾液ヲ1.5倍容ノ「アルコール」中ニ注加シ木製ノ棒ヲ用ヒテ攪拌スレバ沈澱(ヌクレイン酸ナトリウム)ハ雪白色ノ塊ヲナシテ其周圍ニ纏絡スルヲ以テ之ヲ採取シ濾紙間ニ壓榨シ再ビ水ニ溶解シ之ニ4倍容ノ「アルコール」ヲ加ヘテ沈澱セシム。然ル後沈澱ハ更ニ之ヲ水ニ溶解シテ2%ノ溶液トナシ之ニ4倍容ノ「アルコール」ヲ和シ微ニ蛋白石濁ヲ呈セル溶液ニ10%ノ食鹽水少許ヲ加ヘ此際成生スル粘著性ノ沈澱ヲ硝子棒ニ附着セシメテ採取シ水3分、アルコール7分ヨリ成ル混液ヲ使用シテ洗滌シ最後ニ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處置シテ脱水スベシ。得量ハ原料7kgニ對シ約140gトス。

以上ノ如クシテ得タル「ヌクレイン酸ナトリウム」ヨリ遊離酸ヲ得ルニハ其2gヲ水100ccmニ溶解シ同時ニ $n/3$ 鹽酸溶液 $\frac{1}{2}$ L, $n/3$ 鹽酸アルコール溶液1L並アルコール及水ノ混液(7:3)2Lヲ

製シ是等ノ溶液ハ總テ零度ニ冷却シタル後先ヅ「ヌクレイン酸ナトリウム溶液ヲ強ク攪拌シツ、 $n/3$  鹽酸溶液  $1/2$  L 中ニ注加シ次第直ニ  $n/3$  鹽酸アルコール溶液 1L ヲ之ニ注加スベシ。然ラザレバ「ヌクレイン酸ハ粘著性ヲ帶ビ洗滌シ難シトス。茲ニ於テ速ニ「スッチュー」ヲ用ヒテ吸引濾過シ「アルコール及水ノ混液 2L ヲ用ヒテ洗滌シ次ニ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處置シテ脱水シ全部ノ洗滌操作ハ 1—2 分時以內ニ終ルベシ。

Hammarsten 氏ニヨレバ斯クシテ得タルモノハ全ク分解シタル處ナキモノニシテ氏ハ之ヲ物理學的恒數ノ測定ニ應用セリ。

ヌクレイン酸ハ白色無晶形ノ粉末ニシテ「ヌクレオプロテイド及ヌクレイン」ト均シク光學的右旋性ニシテ冷水ニ溶解シ難ク「アルコール及エーテル」ニ不溶性ニシテ a 及 b ノ異ナル状態ヲ成シ a 酸ハ殊ニ水ニ溶解シ難ク何レモ温湯ニ分解シテ溶解シ「アルカリ鹽類ハ水ニ溶解スレドモ a ヌクレイン酸ナトリウム鹽ノ 5% 以上ノ溶液ハ冷却スルニ從ヒ「ゲラチン様ニ透明ニ凝固 (Gelatinieren) ス。

ヌクレイン酸ハ四鹽基性ノ酸ニシテ E, Hammarsten 氏ノ測定セル結果ニヨレバ  $20^\circ$  ニ於ケル其解離恒數ハ次ノ如クシテ

$$\begin{array}{cccc} K_1 & K_2 & K_3 & K_4 \\ 4,3 \cdot 10^{-3} & 2,2 \cdot 10^{-4} & (5,0 \cdot 10^{-5}) & (7,0 \cdot 10^{-6}) \end{array}$$

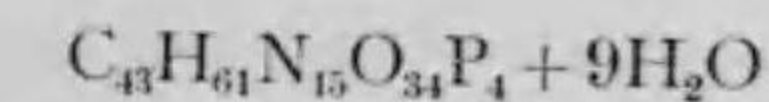
$K_1$  ハ醋酸ノソレニ對シテ 200 倍ニシテ  $K_4$  ハ其  $1/2$  ニ該當シ「ヌクレイン酸ハ豫想以上ノ強酸ニシテ「アムモニア、炭酸アルカリ並醋酸ナトリウム溶液ニ容易ニ溶解シ醋酸ヲ加フルモ沈澱スルコトナク鹽酸ヲ和スルニヨリテ沈澱ヲ生ジ重金屬及アルカリ土類ト

化合シテ水ニ不溶性ノ鹽類ヲ生ズ。

純粹ノ「ヌクレイン酸ハ蛋白質ヲ含有セズ從ツテ「ビウレット反應ヲ呈スルコトナク又之ヨリ製シタル「ナトリウム鹽ハ「アルコール」ヲ加フルモ沈澱ヲ生ゼズ。其他ピクリン酸、燐ウールフラム酸並タンニン酸等ニヨリテ變化セズ。

ヌクレイン酸ハ醋酸酸性ノ溶液ニ蛋白質ヲ加フレバ沈澱 (ヌクレイン) ヲ生ジ鹽酸ニ溶解セズ。又鹽酸 (比重 1.19) ヲ和シ煮沸シタル後フロ、グルチン」ヲ加ヘ振盪シ速ニ冷却スレバ櫻實紅色ヲ呈シ「ペントーゼ類似ノ反應ヲ呈スレドモ成生セル色素ハ「アミールアルコール」ヲ和シテ振盪スルニ之ニ移行セズ。又容易ニ分解シテ「プリン鹽基ヲ生ズルガ故ニ其少許ヲ取り物體硝子上ニ於テ強硝酸又ハ強鹽酸ヲ滴加シ覆蓋硝子ヲ施シテ顯微鏡下ニ放置スレバ暫時ニシテ二重屈折ヲ顯ハス多量ノ結晶 (グアニン及アデニンノ硝酸又ハ鹽酸鹽) ヲ析出スベシ。

アルコール及エーテル」ヲ用ヒ注意シテ乾燥シタル「ヌクレイン酸ハ一定ノ水分ヲ有シ其分子式ハ Steudel 氏ニヨレバ次ノ如クシテ



N:P=1.70 ノ比ヲナス。

ヌクレイン酸ハ冷時之ニ濃硝酸ヲ作用スレバ分解シテ「チミン酸 (Thyminsäure) ヲ生ジ同時ニ「グアニン及アデニン」ノ硝酸鹽ヲ殆ド定量的ニ析出シ其濾液ハ右旋性ニシテ且フェリング氏液ヲ還元ス。又 Steudel<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ胸腺ヌクレイン酸 100g ニ對シ膿

1) Steudel, Zeitschr. f. Physiol. Chem. 43, 402.

硫酸 300g 水 600g を加へて 74 時間煮沸シテ加水分解スレバ次ノ物質ヲ生ズ。

## (1) プリン鹽基

グアニン, アデニン, キサンチン, ヒポキサンチン

## (2) ピリミチン鹽基

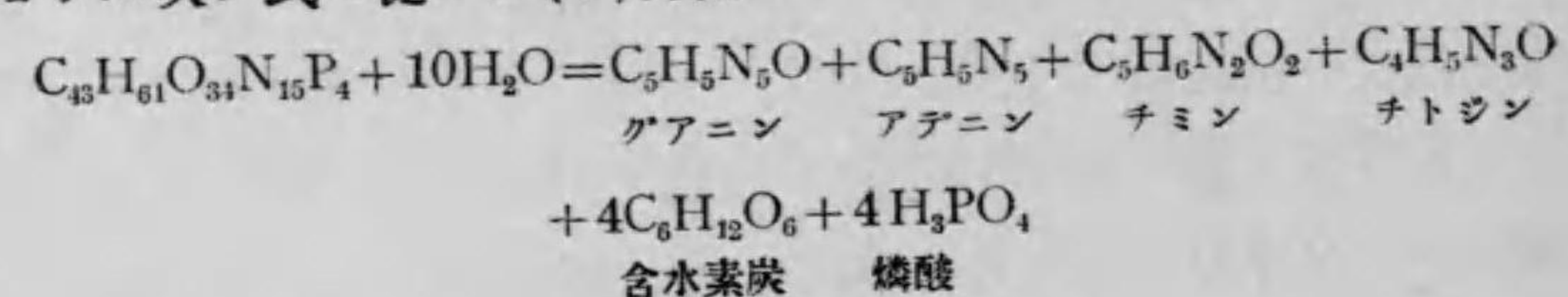
チトジン, ウラチル, チミン

## (3) 含水炭素誘導體

蟻酸, レブリン酸, フルフロール

## (4) 其他アムモニア及磷酸

而シテ上記ノ物質中キサンチンハ「グアニン, ヒポキサンチン」ハ「アデニン, ウラチル」ハ「チトジン」ノ變化ニヨリテ成生シ「レブリン酸及蟻酸」ハ含水炭素簇ヨリ生ズルモノニシテ Steudel 氏ニヨレバ次ノ式ニ從フテ(?)分解シ



是等ノ成分ハ次ノ比例ヲナシテ存在スト謂フ。

グアニン	10.88%
アデニン	9.73%
チトジン	7.99%
チミン	9.08%
糖 分	51.90%
磷 酸	20.46%

然レドモ Feulgen 氏ニヨレバ上記ノ糖分ハ「フラン核及アルデ

ヒード基ヲ有シ次ノ反應ニヨリテ證明セラルト謂フ。

ヌクレイン酸ナトリウム 0.2g を試験管中ニ取り水 2ccm を加へ水浴中ニ温メテ溶解シ之ニ 2 倍定規硫酸溶液ヲ加へ 3 分時間沸騰湯浴中ニ於テ振盪シツ、放置スレバ始メ沈澱シタル「ヌクレイン酸」ハ全ク溶解スベシ。茲ニ於テ之ヲ冷却シ 2 倍定規ナトロン溶液ヲ用ヒテ中和シ次ノ反應ヲ試ムベシ(茲ニ成生スルモノハ次ニ記載スル「チミン酸ナトリウム」ナルヲ以テ其バリウム鹽ヲ代用スルモ妨ゲナシトス)。

(a) アルデヒード反應 フクシン亞硫酸<sup>1)</sup> 1—2ccm 中ニ上記ノ加水分解液 1 滴ヲ加フレバ直ニ紫堇色ヲ呈ス。此反應ハ著シク鋭敏ニシテ 1% ノ「チミン酸バリウム溶液」1 滴ヲ加フルモ亦顯著ナリトス。又アムモニア性硝酸銀溶液中ニ加水分解液 1 滴ヲ加フレバ銀ヲ還元シテ褐色ヲ呈ス。

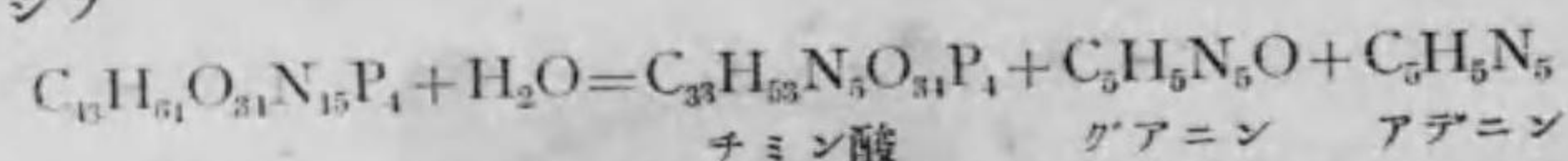
其他アルデヒードノ性質ヲ有スルコトハ「チミン酸バリウム」ニ「フェニールヒドラチン」ヲ作用セシムルニ「ヒドラツオン」ヲ成生スルニヨリテ證明セラル。

(b) 松木片反應 (Fichtenspanreaktion) 松木片ヲ取り加水分解液中ニ浸漬シタル後鹽酸蒸氣ニ觸レシムレバ美麗ナル深綠色ヲ呈ス(フラン核反應)。

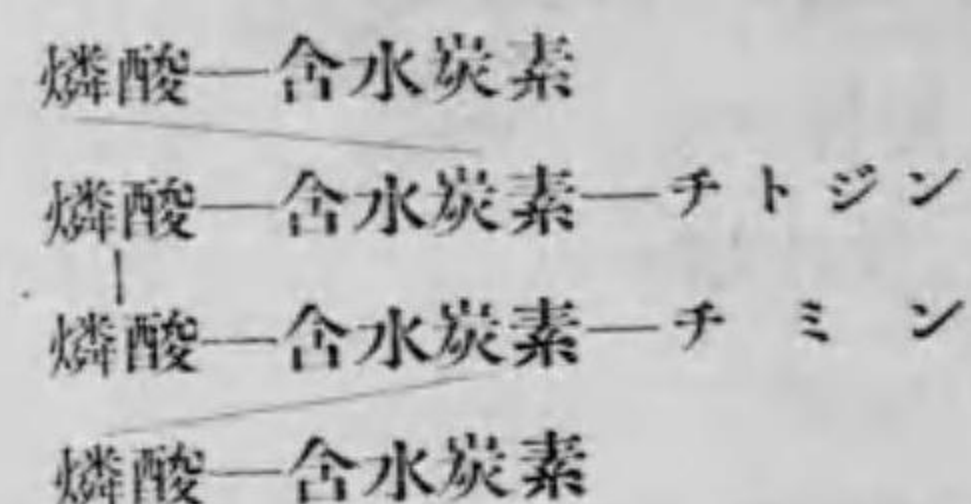
1) フクシン亞硫酸ヲ製スルニハ「フクシン 1g を沸湯 100ccm ニ溶解シ 50°ニ冷却スルニ及ムテ直ニ之ヲ試験瓶ニ注入シ定規鹽酸 20ccm を和シタル後冷水ヲ用ヒテ 25°ニ冷却シ 1g ノ乾燥シタル酸性亞硫酸トナトリウム(分析用)ヲ加フレバ 1—2 時間ニシテ脱色スルヲ以テ少ナクとも 24 時間常温ニ放置シ「アムブール」ニ分配シテ暗所ニ貯フレバ變化セズシテ永ク貯藏スルコトヲ得ベシ。  
Feulgen 氏ニヨレバ本試薬ハ又細胞核ノ染色(Nuclealfärbung)ニ應用シ得ベシト謂フ(Zeitschr. f. physiol. Chem. 135, 201)

## 2. チミン酸 (Thyminsäure)

チミン酸ハ又チモジン酸 (Thymosinsäure) ト稱セラレ胸腺ヌクレイン酸ノ分解成生體ニシテ Kossel 及 Neumann<sup>1)</sup> 氏等ハ胸腺ヌクレイン酸ヲ温湯ニ溶解シ 10 分時間水浴上ニ熱シ Steudel 及 Brigl<sup>2)</sup> 氏等ハ冷時強硝酸ヲ作用セシメ又 Feulgen<sup>3)</sup> 氏ハ 2 倍定規硫酸溶液ヲ 80°ニ於テ 40 分間作用セシメ最近 Steudel 及 Peiser<sup>4)</sup> 氏等ハ酸性亞硫酸カルチウム溶液ヲ加壓下ニ 120—130°ニ作用セシメテ之ヲ製出シ多量ニ得ル場合ニハ最モ適當ノ方法ナリト謂フ。而シテ胸腺ヌクレイン酸ヨリ「チミン酸ヲ得ル反應ハ次ニ示スガ如クシテ



Feulgen 氏ハ之ニ對シテノ構造式ヲ提案セリ。



チミン酸ハ通常バリウム鹽トシテ製出セラレ雪白色ノ粉末ニシテ「フェーリング氏液ヲ還元シ水及 50 %ノ醋酸ニ溶解シ其鹽類殊ニ「ナトリウム鹽ハ著シク保護コロイド」ノ性質ヲ有ス。

## 3. 酵母菌ヌクレイン酸 (Hefennukleinsäure)

之ヲ製スルニ Altmann 並 Slade<sup>5)</sup> 氏ノ方法アリ後者ニヨレバ新

1) Kossel u. Neumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **22**, 74. 2) Steudel u. Brigl, Ibid. **70**, 398. 3) Feulgen, Ibid. **101**, 296; **128**, 154. 4) Steudel u. Peiser, Ibid. **111**, 297. 5) Slade, Amer. Journ. of physiol. **13**, 464.

鮮ナル壓搾酵母 100 分ニ對シ 1.1 分ノ苛性ナトロン」ヲ加ヘ劇シク攪拌シテ少許ノ水ニ溶解シ之ニ結晶醋酸ナトリウム 2—3 分 (通常 100 分ニ對シ 2.8 分) ヲ加ヘ 24 時間室内溫度ニ放置シタル後 1 時間半煮沸シ次テ温溶液ニ氷醋ヲ加ヘ中和シテ弱酸性ノ反應ヲ呈スルニ至リ結晶硫酸マグネシウム」ヲ加ヘ溶液中ニ於ケル其含量ヲ 5 %トナシ攪拌シツ、鹽酸ヲ注加シテ絮狀ノ沈澱析出スルニ至ルベシ。

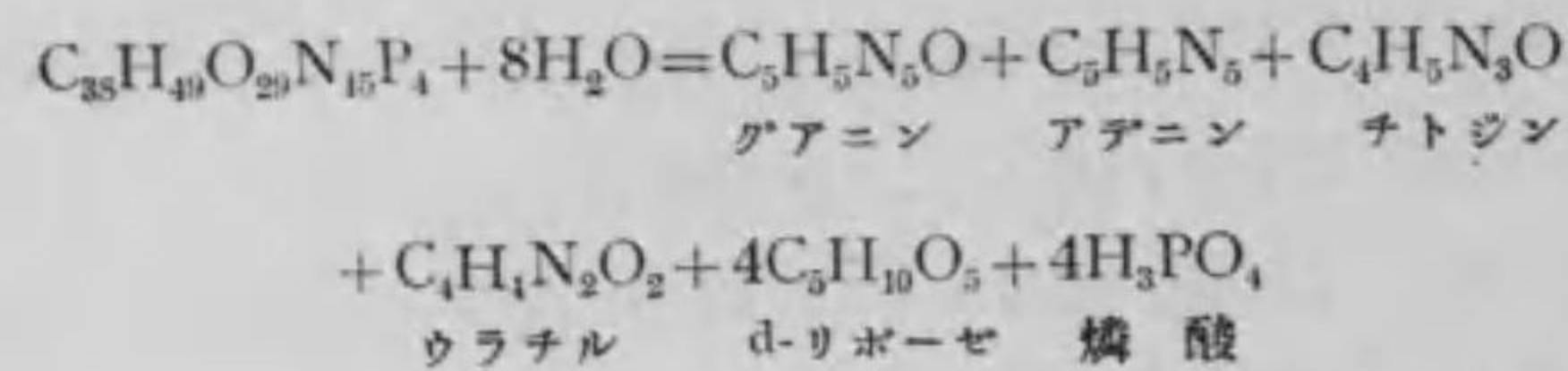
沈澱ハ酸ノ過剰ニ溶解シ乳狀ノ溶液ニ變ズルヲ以テ此ノ如キ場合ニハ苛性ナトロン」ヲ用ヒテ中和シ再ビ鹽酸ヲ加ヘ沈澱セシムベシ。溶液中ニ於ケル鹽酸含量 2.5 %トナルニ當リテハ「ヌクレイン酸ハ全ク沈澱シ得量ハ使用シタル酵母菌ニ對シ 0.5 %ニシテ製品ニ於ケル燐ノ含量ハ約 7 %ナリ。

酵母菌ヌクレイン酸ハ又 Levene<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ「ビウレット反應ヲ呈スル市販品ヲ少許ノ「アムモニア水ニ溶解シ之ニ過剰ノ氷醋ヲ和シテ沈澱セシメ (ヌクレイン酸 50g ヲ含有スル濃厚溶液ニ約 4kg ノ醋酸ヲ用フ) 絹布上ニ吸引濾過シ「アルコール並エーテル」ニテ洗滌シ乾燥精製スレバ雪白色ノ粉末トシテ製出シ得ベシ。

斯クシテ得タルモノハ光學的右旋性ニシテ稀硫酸ヲ加ヘテ加水分解スレバ「フェーリング氏液ヲ還元ス。

Levene 氏ニヨレバ酵母菌ヌクレイン酸ハ  $C_{35}H_{49}O_{29}N_5P_4$  ナル分子式ヲ有シ次ノ如ク反應シテ其成分ニ分解スルモノト思考セラレ。

1) Levene, Biochem. Zeitschr. **17**, 120 (1909). ; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 2469.



## 4. トリチコヌクレイン酸 (Tritikonukleinsäure)

之ヲ製スルニハ Osborne<sup>1)</sup> 氏等ニ從ヒ小麦ノ胚子ヨリ得タル穀粉 (Embryomehl) ヲ水ヲ用ヒテ浸出シ浸液ニ食鹽及醋酸ヲ和シテ之ヲ沈澱セシメ次テ「ペブシン鹽酸」ヲ作用シテ蛋白質ヲ消化シ不溶性ノ残留物ヲ「カリ」滴液ニ溶解シ鹽酸ヲ加ヘテ沈澱セシム。

トリチコヌクレイン酸ハ恐ク酵母菌ヌクレイン酸ト同一物ナルベク全加水分解ニヨリテ同一ノ分解成生體ヲ生ズ。

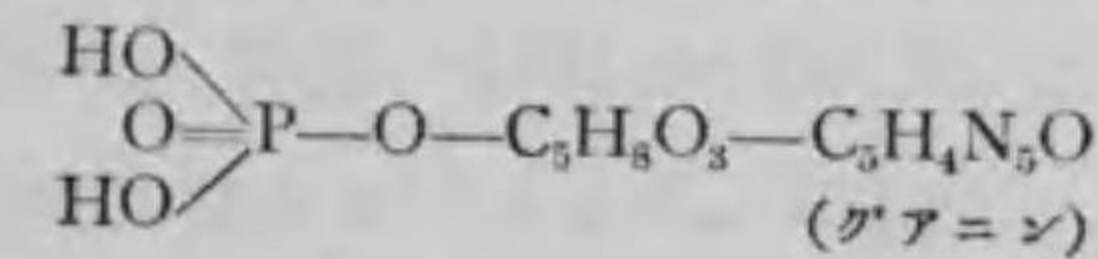
Kossel 氏ハ又酵母ヨリ  $C_{15}H_{28}O_{30}N_6P_6$  ナル式ヲ有スル一種ノ「ヌクレイン酸」ヲ製出シ之ヲ「プラスミン酸 (Plasminsäure)」ト稱セリ。然レドモ酵母菌ト如何ナル關係ヲ有スルヤ未詳ナリトス。

## II. ヌクレオチード (Nukleotide)

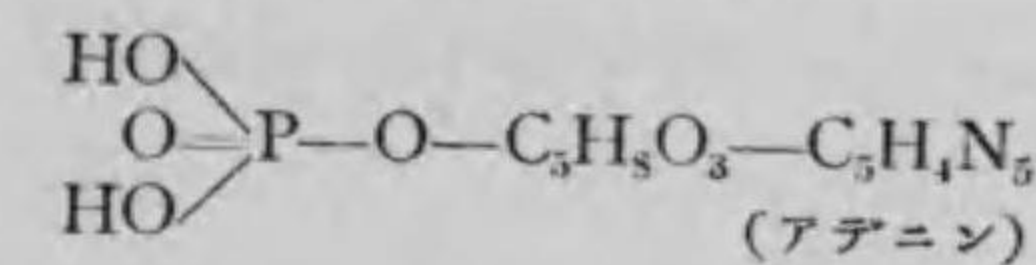
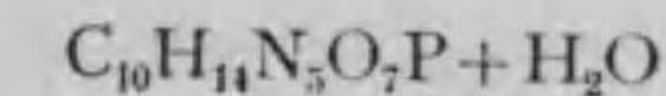
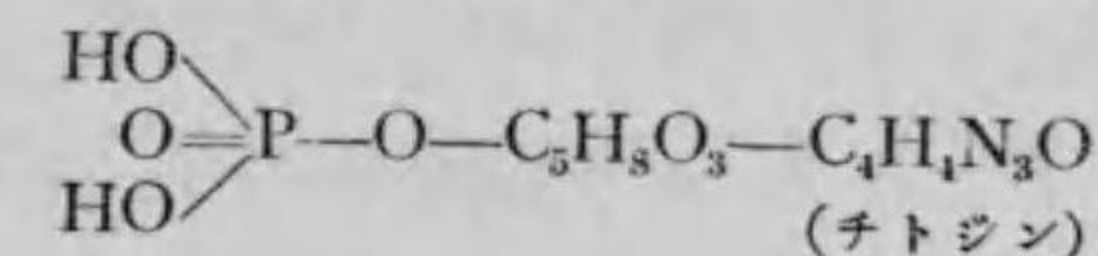
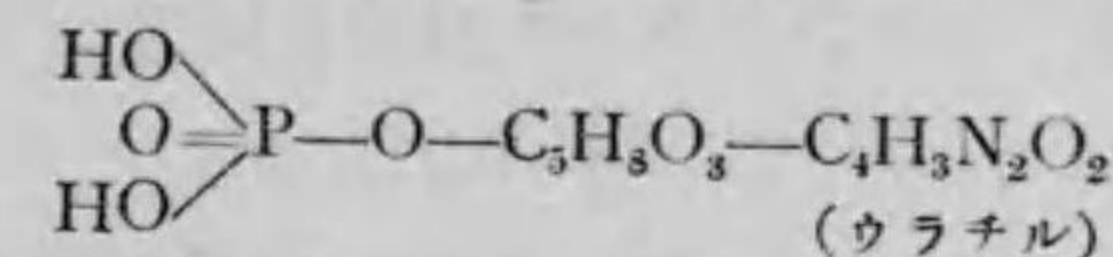
ヌクレオチードハ又ヌクレイン酸 (Mononukleinsäure) ト謂ヒプリン又ハ「ピリミジン」鹽基ヲ含有スルニヨリテ「プリンヌクレオチード (Purinnukleotide) 乃至ピリミジンヌクレオチード (Pyrimidinnukleotide) ト稱セラル。

酵母菌ヌクレイン酸ハ Steudel 及 Peiser<sup>2)</sup> 氏等ニヨレバ室温ニ於テ稀薄ノ「ナトロン」滴液ヲ作用スレバ下記ノヌクレイン酸ヲ生ズ。

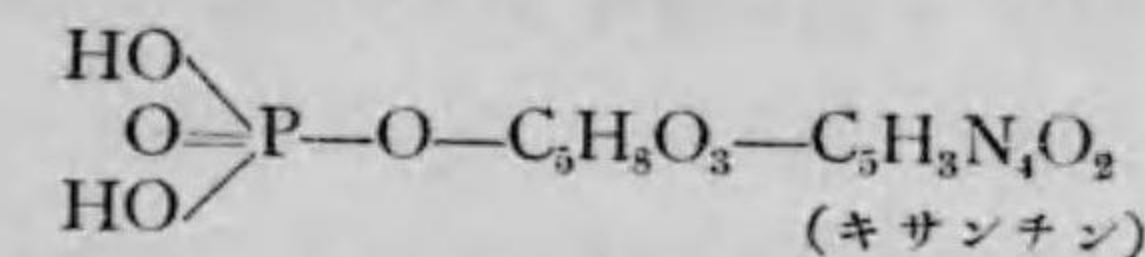
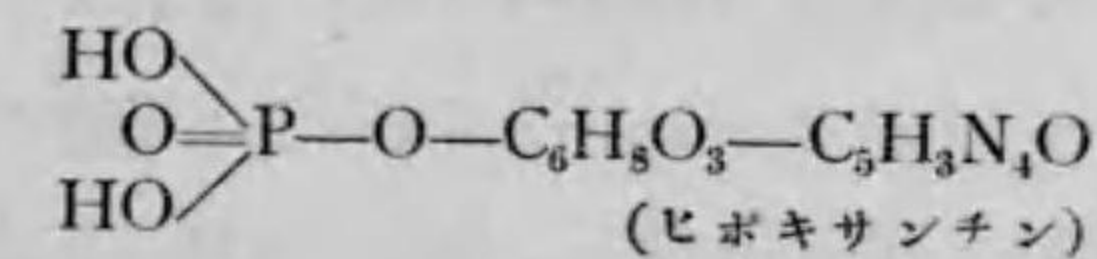
1) Osborne u. Harris, Zeitschr. f. physiol. Chem. **56**, 85.    2) Steudel u. Peiser, Zeitschr. f. physiol. Chem. **114**, 201; Ibid. **120**, 292; Ibid. **127**, 262.

(1) グアニール酸 (Guanylsäure)  $C_{10}H_{14}N_5O_5P + 2H_2O$ 

## (2) アデニール酸 (Adenylsäure, Adenosinphorsäure)

(3) チ、チン燐酸 (Cytidinphosphorsäure)  $C_9H_{14}N_3O_5P$ (4) ウリヂン燐酸 (Uridinphosphorsäure)  $C_9H_{13}N_2O_5P$ 

其他グアニール酸ニ亞硝酸ヲ作用シテ成生スル「キサントール酸」及肉エキス中ニ存在スル「イノージン酸」等モ亦ヌクレイン酸ニ屬ス。

(5) キサントール酸 (Xanthylsäure)  $C_{10}H_{13}N_4PO_9$ (6) イノージン酸 (Inosinsäure)  $C_{10}H_{13}N_4O_5P$ 1. グアニール酸 (Guanylsäure)  $C_{10}H_{14}O_5N_5P + 2H_2O$

グアニール酸ハ Bang 氏ニヨリ臍臟中ニ發見セラレタルモノニシテ最近 Feulgen 並 E. Hammarsten 氏等ノ研究ニヨレバ「グアニール酸ハ臍臟及ヒ脾臟中ニ「ヌクレイン酸ト結合状態ヲナシテ存在シ Hammarsten 氏ニヨレバ2分子ノ「グアニール酸ハ1分子ノ「ヌクレイン酸ト結合 (gekoppelte Nukleinsäure) シ Feulgen 氏ニヨレバ其1分子ハ「ヌクレイン酸1分子ト結合 (Guanylnukleinsäure) スト謂フ。

グアニール酸ヲ製スルニハ Bang<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ Hammarsten 氏法ニヨリ臍臟ヨリ製出シタル β-ヌクレオプロテイド (第二十二章參照) 12g ヲ取り之ニ2%ノ「カリ鹼液 400ccm ヲ加ヘ沸騰セル水浴中ニ於テ半時間加熱シ次デ稀硫酸ヲ用ヒテ中和シ温ニ乗ジ速ニ濾過シテ凝固セル「アルプミナート及酸化鐵等ヨリ成ル不溶分ヲ除去シ約24時間放冷シテ「ヌクレオプロテイド」ノ分解ニヨリ成生セル「グアニール酸カリウム」ヲ白色絮狀ノ沈澱トシテ析出セシム。然ル後沈澱ハ之ヲ濾取シ水ヲ加ヘ直火上ニ煮沸シテ溶解シ熱時濾過シ24時間放冷シテ再ビ析出スル沈澱ヲ尙1回水ニ溶解シテ精製シ次デ之ヲ1%ノ苛性カリニ溶解シテ濾過シ其濾液ニ攪拌シツ、5%ノ醋酸ヲ加ヘ酸性トナシテ析出スル遊離ノ「グアニール酸ヲ濾紙上ニ致シ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒテ洗滌シ乾燥スレバ白色ノ粉末トシテ製出シ得ベシ。得量ハ「ヌクレオプロテイド」ノ約10%ニ該當シ磷約7.5%、窒素18%ヲ含有ス。

然レドモ斯クシテ得タルモノハ「グアニール酸カリウム」ノ酸性鹽ニシテ冷水ニ溶解シ難ク沸騰ニハ稍々容易ニ溶解シ冷却スレバ

1) Bang, Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 133.

析出シ溶液ハ凝固ス。本品ハ「アルカリ」ニ容易ニ溶解シ醋酸ヲ加フレバ沈澱シ鹽酸ニハ容易ニ溶解ス又其水溶液ニ醋酸バリウムヲ加フレバ白色無晶形ノ「バリウム鹽 (BaC<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>P) ヲ沈澱シ重金屬鹽類ハ一般ニ水ニ不溶性ナリ。

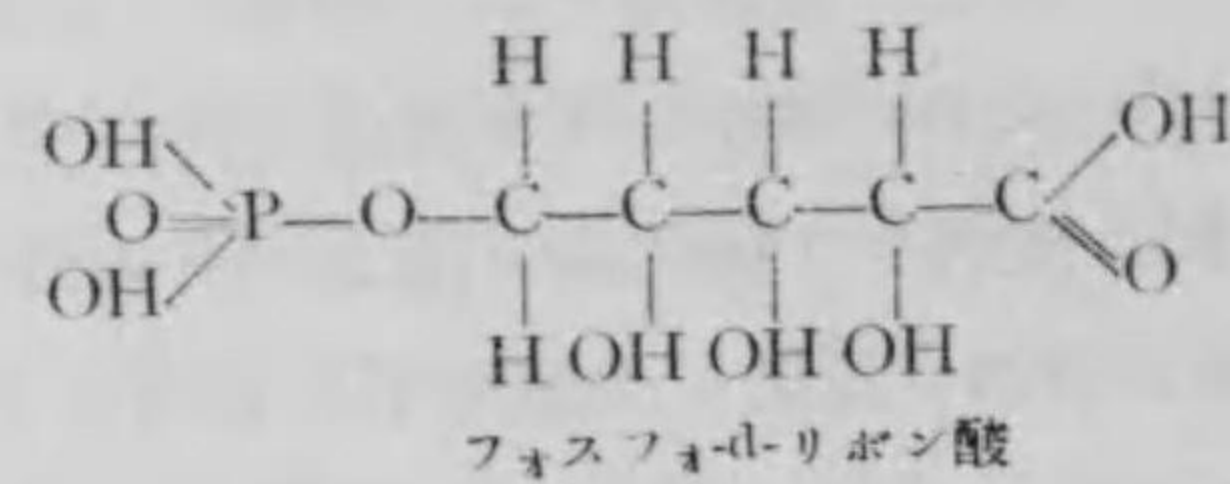
「グアニール酸ハ又 Levene 及 Jacobs<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ直接臍臟ヨリ之ヲ製出シ得ベク其方法ハ截肉器ヲ用ヒテ臍臟ヲ細切シ水ヲ加ヘ煮沸シタル後之ニ醋酸カリウムヲ加ヘテ其含量ヲ5%トナシ65°ニ冷却セル其溶液ニ50%ノ苛性カリヲ加ヘ其含量ヲ5%トナシテ一夜放置シ然ル後ピクリン酸及醋酸ヲ用ヒテ蛋白質ヲ除去スレバ濾液中ニハ胸腺ヌクレイン酸及グアニール酸ヲ含有シ之ニ25%ノ鉛糖溶液ヲ加ヘ沈澱ノ新ニ生ゼザルニ至レバ「ヌクレイン酸ハ先ヅ沈澱シ沈澱中ニハ尙グアニール酸又ハ「グアニール酸グアノジシ (guanylsaures Guanosin) ヲ夾雜スルヲ以テ之ニ水ヲ加ヘ1回煮沸シテ濾過シ前後ノ濾液ハ之ヲ合併シ之ニ「アムモニア水ヲ加フレバ「グアニール酸或ハ「グアニール酸グアノジン」ノ鉛鹽ヲ沈澱スベシ。茲ニ於テ之ヲ濾取シ水中ニ懸垂シ煮沸シツ、硫化水素ヲ通シテ分解シ硫化鉛ヲ除去シタル濾液ヲ減壓下ニ蒸發シテ濃稠ノ溶液トナシ氷室ニ於テ1°ノ温ニ放置スレバ粗製ノ「グアニール酸ハ膠樣ヲナシテ析出スベシ。次デ之ニ過剰ノ「アムモニア」ヲ加ヘテ温湯ニ溶解シ「アルコール中ニ濾入スレバ「グアニール酸ノ「アムモニア鹽ヲ析出シ「グアノジン」ハ溶液中ニ殘留スベシ。

其他グアニール酸ハ又 Steudel Peiser<sup>2)</sup> 氏ニヨリ酵母菌ヨリ之ヲ

1) Levene u. Jacob, Biochem. Zeitschr. 28, 127 (1910). 2) Steudel u. Peiser, Zeitschr. f. physiol. Chem. 114, 201; 120, 292.



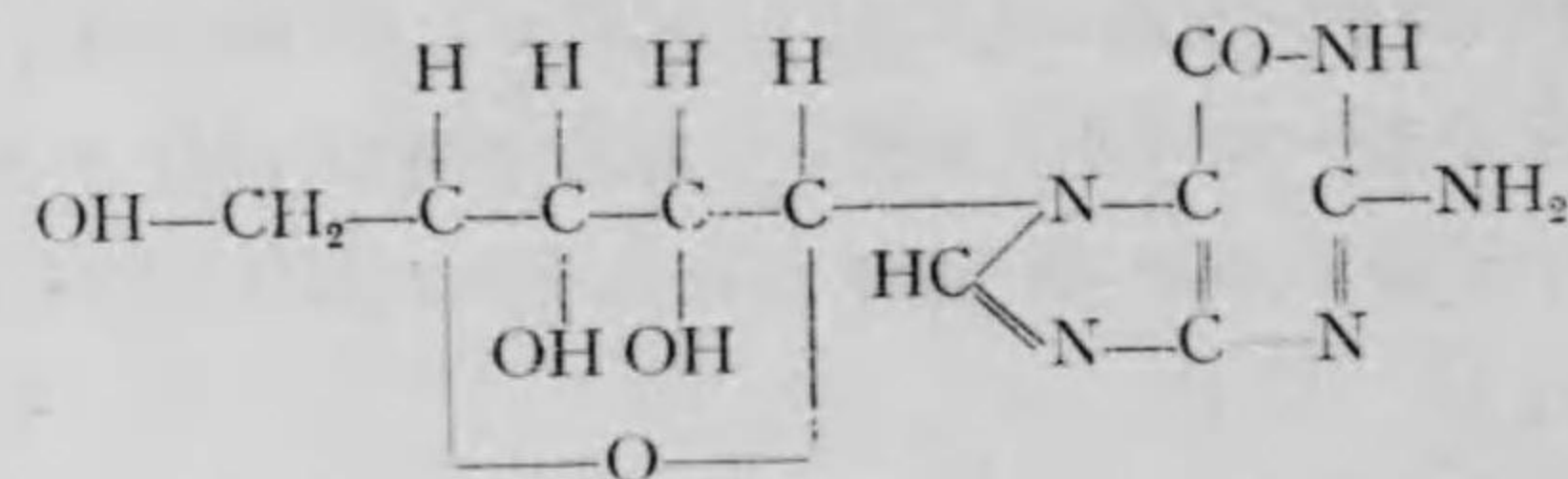
酸 (Phospho-d-ribonsäure) を生ず。



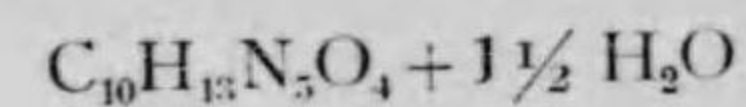
### III. ヌクレオシード (Nukleoside)

Levene u. Jacobs<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ上記ノ「ヌクレオチード」或ハ酵母菌ヌクレイン酸ハ直接之ヲ「アムモニア水ニ溶解シ3½時間175—180°ニ於テ加壓器内ニ於テ熱スレバ燐酸ヲ分離シテ下記4種ノ「ヌクレオシード」ヲ成生シ相互ニ之ヲ分離スルコトヲ得ベク「プリン鹽基」又ハ「ピリミチン鹽基」ヲ含有スルニヨリ「プリンヌクレオシード (Purinnukleoside) 乃至ピリミチンヌクレオシード (Pyrimidin-nukleoside) ト稱セラル。

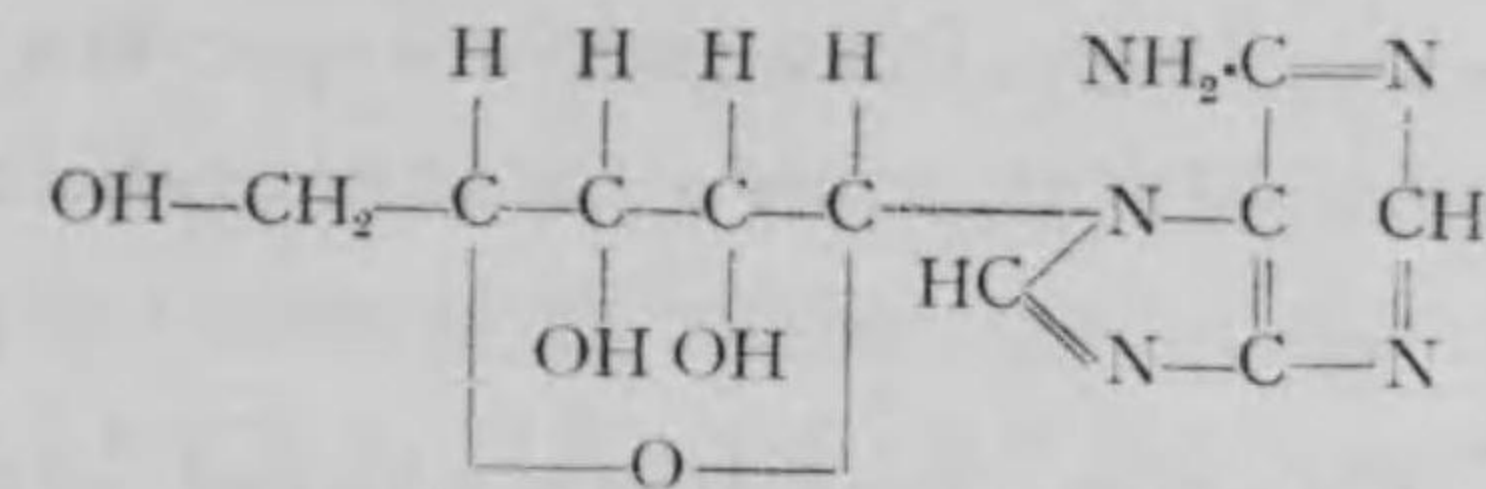
(1) **グアノジン** (Guanosin, Guanin-d-ribosid)  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$



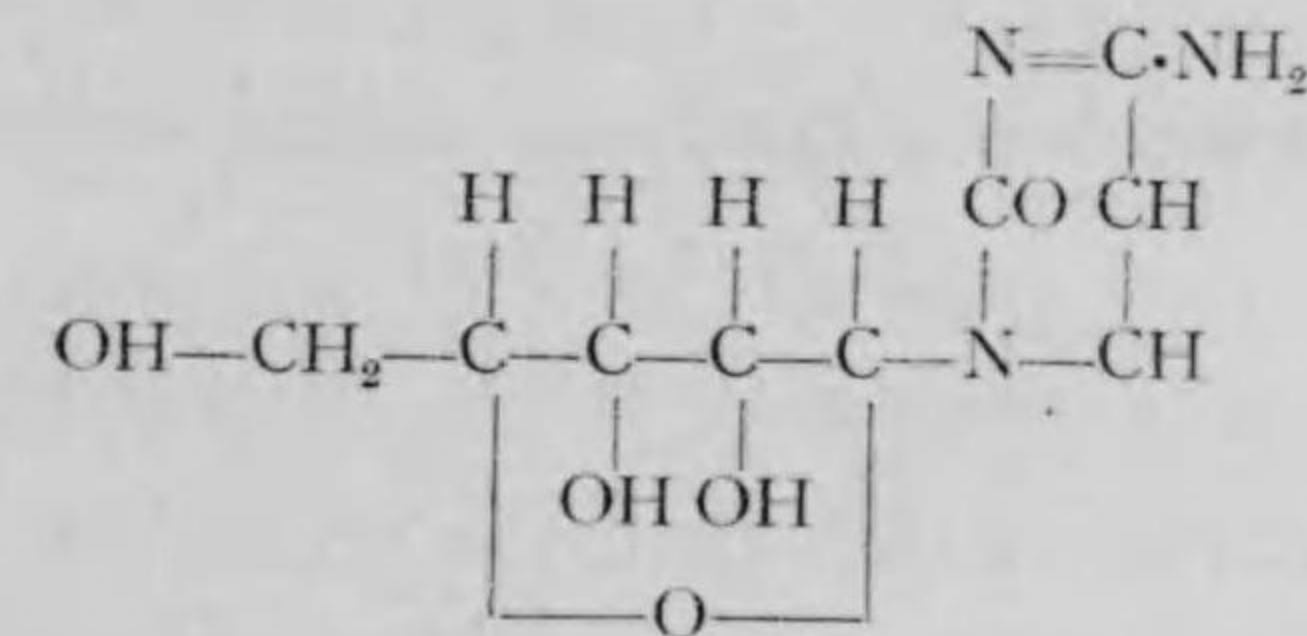
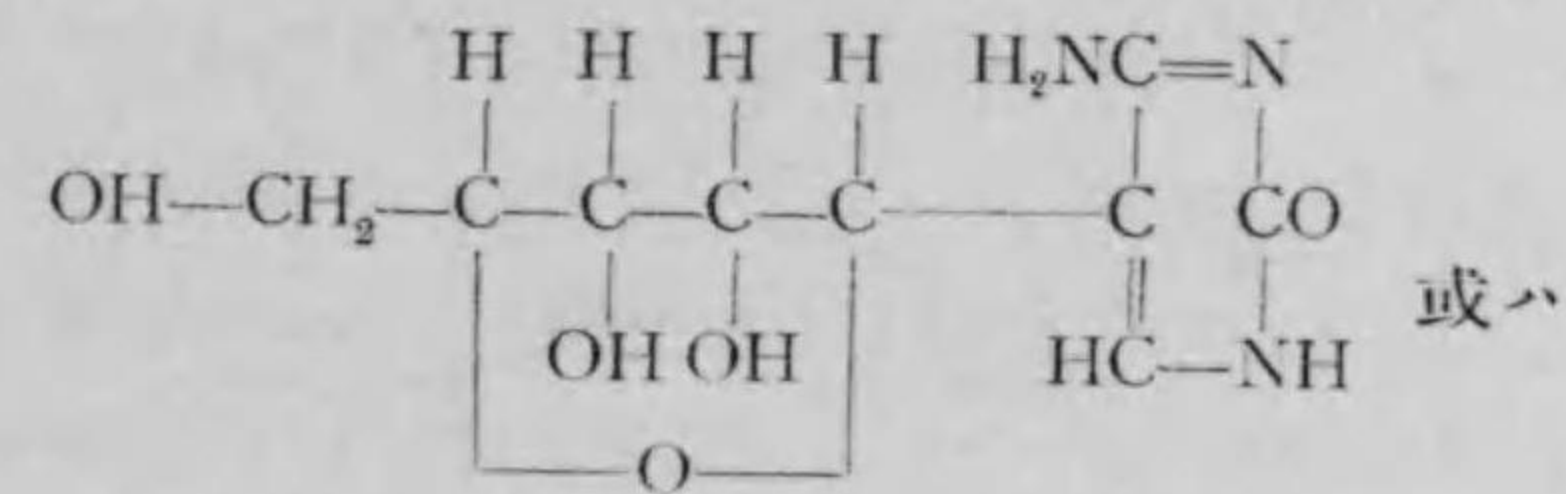
(2) **アデノジン** (Adenosin, Adenin-d-ribosid)



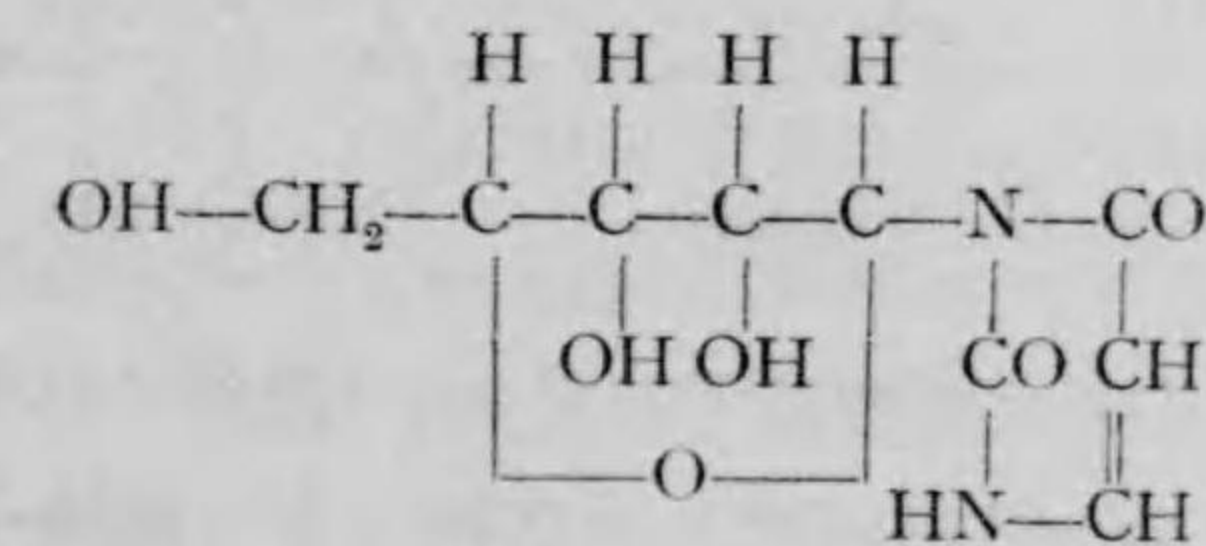
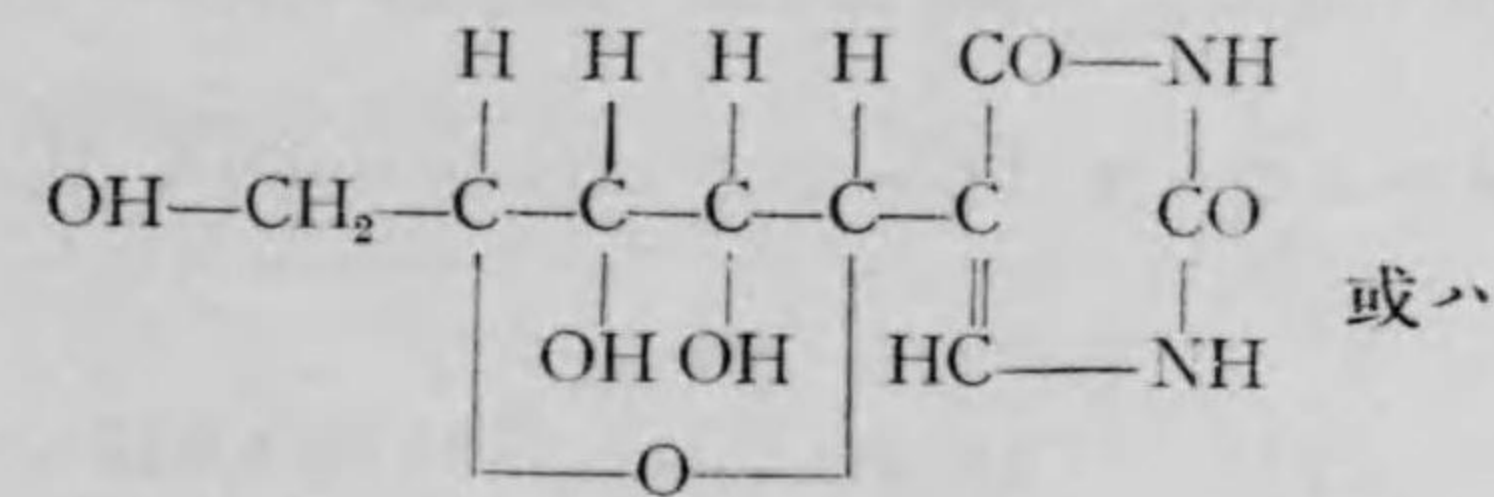
1) Levene u. Jacob. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 27; **42**, 325; **42**, 1198, 2102, 2469, 2703. 3247; **43**, 3142, 3151, 3162; **44**, 740, 1027; **45**, 608.



(3) **チ、チン** (Cytidin, Cytosin-d-ribosid)  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$



(4) **ウリジン** (Uridin, Uracil-d-ribosid.)  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$

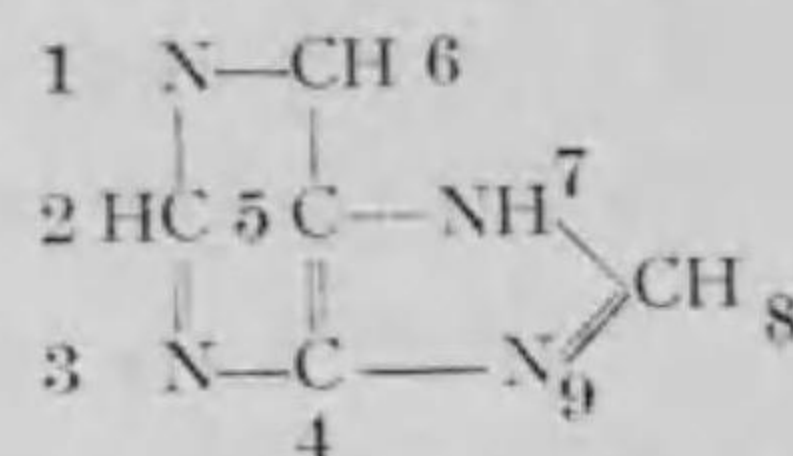






者ハ「オキシプリン (Oxypurine) ト稱セラル。

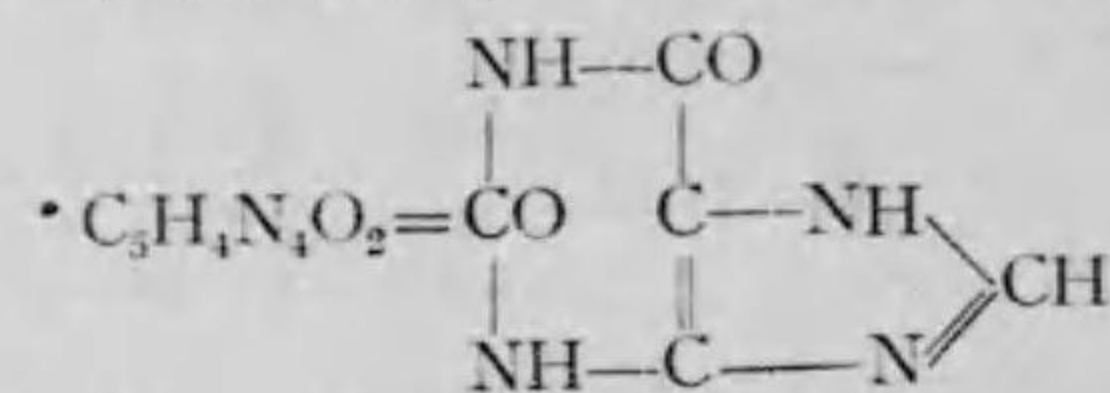
プリン」ハ次ノ構造式ヲ有シ水酸基、アミド基、エチール根等ヲ以テ置換セラルベキ水素ノ位置ハ數字ヲ以テ其順位ヲ定ム。



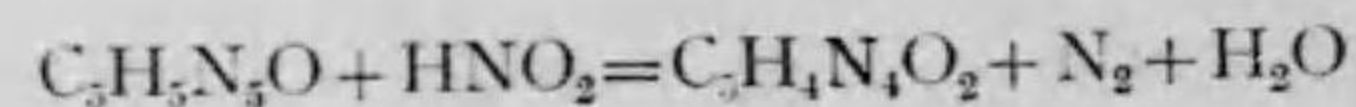
上記4種ノ「プリン鹽基ハ酸ト化合シテ結晶性ノ鹽類ヲ形成シ「アデニン鹽類ヲ除ク外水ニヨリテ分解セラレ其酸性溶液ハ燐ウールフラム酸ヲ加フルニ沈澱ヲ生ジ其溶液ニ「アムモニア及アムモニア性銀液ヲ加フレバ銀化合物 (XAg<sub>2</sub>O, X = 「プリン鹽基) ヲ沈澱シ比重 1.1 ノ硝酸ヲ加ヘテ煮沸スレバ之ニ溶解ス。

プリン鹽基ハ又之ヲ「アルカリ」ニ溶解シ弱醋酸性トナシテ煮沸シ之ニ硫酸銅溶液及酸性亞硫酸ナトリウム」ノ飽和溶液ヲ加フレバ白色ノ銅化合物 (XCu<sub>2</sub>O) ヲ沈澱ス。

#### 1. キサンチン (Xanthin 2,6-Dioxypurin)



キサンチン」ハ「グアニン」ニ亞硝酸ヲ作用セシムルニヨリテ成生シ



無晶形又ハ一分子ノ結晶水ヲ以テ結晶シ熱シテ 125°—130°ニ至レバ之ヲ失フ。又 16°ニ於テ 14151 分, 100°ニ於テ 1300—1400

分ノ水ニ溶解シ「アルコール」ニ溶解シ難ク「アムモニア及アルカリ」ニハ其過剰ニ溶解スレドモ稀酸ニ溶解シ難ク鹽酸ト化合シテ水ニ溶解シ難キ結晶性ノ鹽類ヲ形成シ通常 Weidel 氏反應及キサントニン反應ヲ呈スルニヨリテ證明セラル。

(a) **Weidel 氏反應** 檢體ノ少許ヲ磁製ノ蒸發皿ニ取り新ニ製シタル「クロール」水ヲ加ヘ水浴上ニ加温シテ蒸發シ白色又ハ微ニ黄色ヲ呈セル殘渣ヲ硝子鐘下ニ於テ「アムモニア蒸氣」ニ接觸セシムレバ暗紅色乃至紫紅色ヲ呈ス。

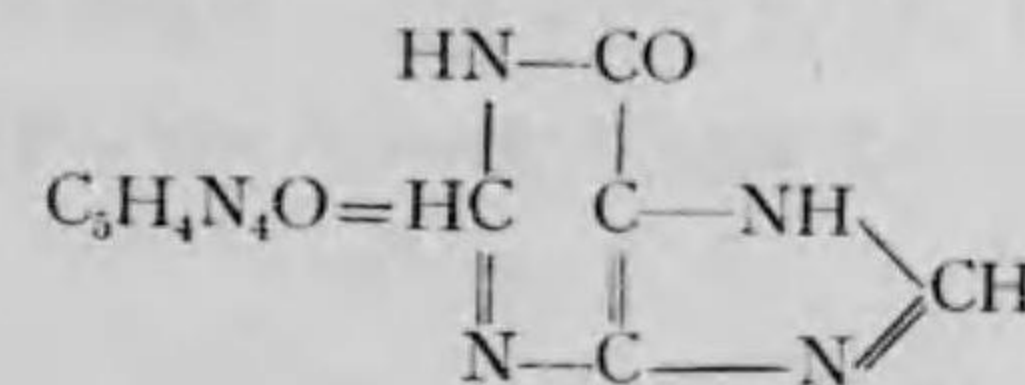
此反應ハ E. Fischer 氏ニヨリ又次ノ如ク施行スベシ。

檢體少許ヲ試験管ニ取り之ニ「クロール水又ハ鹽酸及少許ノ鹽素酸カリウム」ヲ加ヘテ煮沸シ注意シテ蒸發シ其殘渣ニ「アムモニア水ヲ加ヘ濕潤セシムベシ。

(b) **キサントニン反應** 檢體ノ少許ヲ取り之ニ硝酸 (比重 1.12) ヲ加ヘ水浴上ニ加温シテ溶解シ蒸發シテ得タル微黄色ノ殘渣ニ「カリ或ハ「ナトロン滴液ヲ加フレバ暗黄色ヲ呈シ温ムレバ紫紅色ニ變ズ。

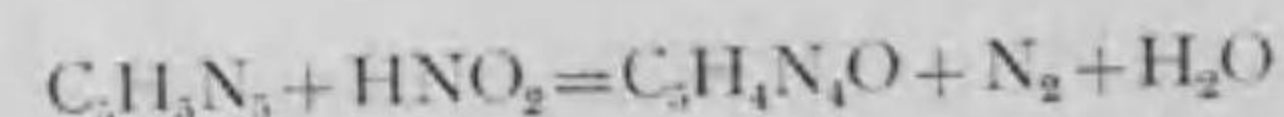
以上ノ兩反應ハ又總稱シテ「ムレキシード反應 (Murexidprobe) ト稱セラル。

#### 2. ヒボキサンチン (Hypoxanthin, 6-Oxypurin)



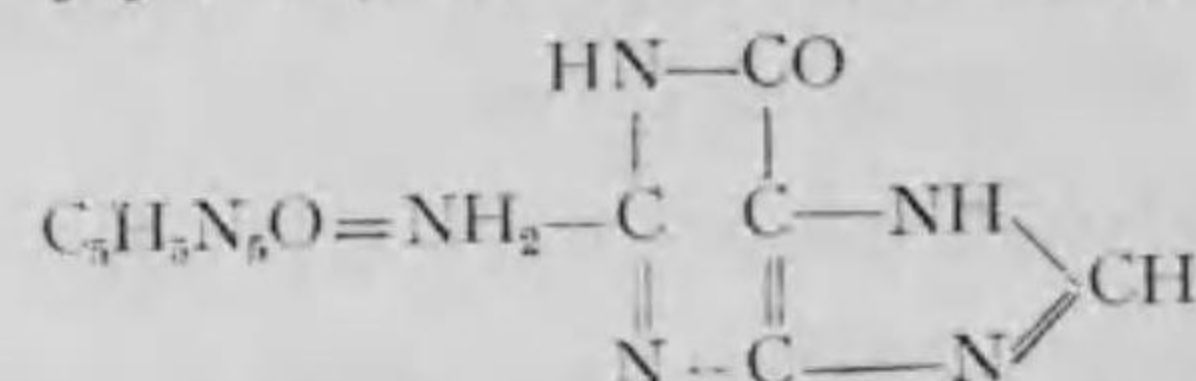
ヒボキサンチン」ハ「アデニン」ニ亞硝酸ヲ作用スルニヨリテ成

生シ



稀薄ノ酸類及「アルカリ」ニ容易ニ溶解シ 19°ニ於テ 1415分、100°ニ於テ 70分ノ水ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ殆ド溶解スルコトナク又サンチント異ナリ Weidel 氏及ビ「キサントニン」反應ヲ呈セズ。

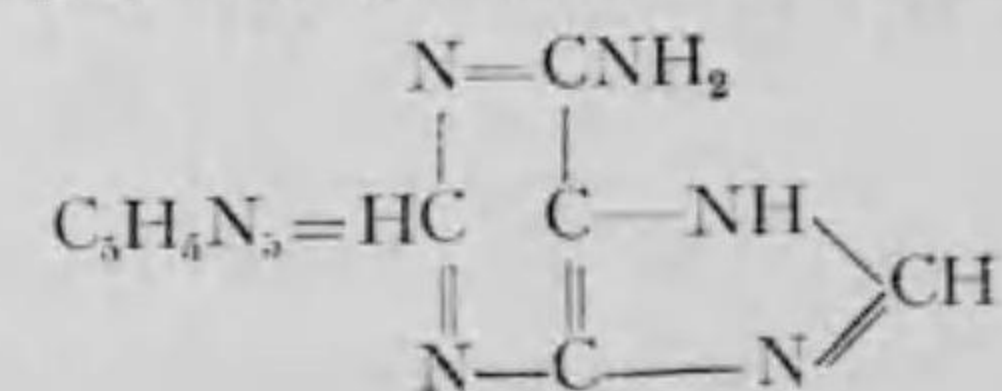
## 3. グアニン (Guanin, 2-Amino-6-Oxypurin)



グアニン」ハ白色無晶形ノ粉末ニシテ強アムモニア」ニ溶解シテ放置スレバ微細ノ結晶ヲ析出シ水、アルコール、エーテル」ニ不溶性ニシテ鹽酸及アルカリ」ニ容易ニ溶解スレドモ「アムモニア」ニ溶解シ難シ。其鹽類中ピクリン酸鹽  $C_5H_5N_6O \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$  ハ水ニ溶解シ難ク 110°ニ於テ結晶水ヲ失ヒ 200°ニ於テ褐色ヲ呈シ 258—260°ニ於テ熔融ス。

グアニン」ハ「キサントニン」反應ヲ呈スレドモ Weidel 氏反應ヲ呈スルコトナク又其溶液ニ新ニ製シタルニアツ、ベンツ、ールスルフ、酸ノ曹達溶液(蛋白質ノ一般反應参照)ヲ加フレバ著シク紅色ヲ呈ス。

## 4. アデニン (Adenin, 6-Aminopurin)



アデニン」ハ 3分子ノ結晶水ヲ有スル長針狀ノ結晶ニシテ空氣中ニ放置スレバ徐々ニ又温ムレバ速ニ不透明ニ變ジ溶解スル程度ニ水ヲ和シテ温ムレバ 53°ニ於テ忽チ潤濁ス。

アデニン」ハ 1086分ノ冷水ニ溶解シ温「アルコール」ニ僅ニ溶解シ「エーテル」ニ不溶性ナリ。又酸並ニ「アルカリ」ニ容易ニ溶解シ「アムモニア」ニ對シ「グアニン」ニ比スレバ容易ニ溶解スレドモ「ヒポキサントニン」ニ比スレバ溶ケ難シ。其鹽類中温湯ヨリ再結晶セシメタル「ピクリン酸鹽  $C_5H_5N_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ 」ハ水ニ殆ド不溶性ニシテ結晶水ヲ含有スルコトナク其 1分ハ室温ニ於テ 3500分ノ水ニ溶解シ 280°ニ於テ熔融ス。

アデニン」ハ曹達アルカリ性溶液ニ於テニアツ、ベンツ、ールスルフ、酸ニ對シ反應ヲ呈スルコトナク又 Weidel 氏及キサントニン反應ハ何レモ陰性ナリトス。

## 5. ヌクレイン酸ヨリ「グアニン及アデニン」ノ製法

酵母菌ヌクレイン酸 50gヲ取り之ニ 10%ノ硫酸 200ccmヲ加ヘ還流冷却器ヲ附シ 2時間水浴中ニ煮沸シタル後温溶液ニ「アムモニア」水ヲ徐々ニ加ヘテ中和スレバ「グアニン」ハ析出シ始ムルヲ以テ尙過剰ノ「アムモニア」水ヲ和シ其含量ヲ 2%トナセバ「アデニン」ハ溶解シ「グアニン」ハ沈澱スベシ。茲ニ於テ之ヲ濾取シ 1%ノ「アムモニア」水ヲ用ヒテ洗滌シ更ニ 20%ノ硫酸(成ルベク少量)中ニ溶解シ動物炭ヲ加ヘテ煮沸シ其濾液ニ「アムモニア」ヲ加ヘテ再ビ沈澱セシム。

斯クシテ得タル「グアニン」ノ沈澱ハ 40°ノ温ニ於テ乾燥シ 5%ノ鹽酸約 20—25分ヲ加ヘ熱シテ溶解シ次デ冷却スレバ針狀ノ結晶

( $C_5H_5N_3OHCl + H_2O$ ) ヲ析出スルヲ以テ著シク稀釋シタル鹽酸ヲ用ヒテ洗滌シ空中ニ於テ(除濕器ヲ用ヒズ)乾燥シ更ニ1%ノ鹽酸ニ溶解シ熱シテ之ニ「アムモニア」ヲ加ヘ再ビ沈澱セシムレバ「アデニン、キサントニン及ヒポキサントニン」ヲ含有セザル純粹ノ「グアニン」ヲ製出シ得ベク又 $\frac{1}{4}$ %ノ鹽酸中ニ於ケル鹽酸鹽ノ稀薄溶液ハ之ニ「ピクリン酸」ヲ加ヘテ放置スレバ暫時ニシテ黃色針狀ノ「ピクリン酸鹽」ヲ析出スベシ。

臓器浸出液等不純ナル材料ヲ用ヒタル場合ニハ「グアニン」中屢々磷酸アムモニウム、マグネシウムヲ夾雜スルコトアルベシ。此場合ニハ通常稀薄ノ溫アルカリニ溶解シテ不溶性磷酸鹽ヲ濾過シ濾液ニ醋酸ヲ加ヘテ「グアニン」ヲ沈澱セシムベシ。

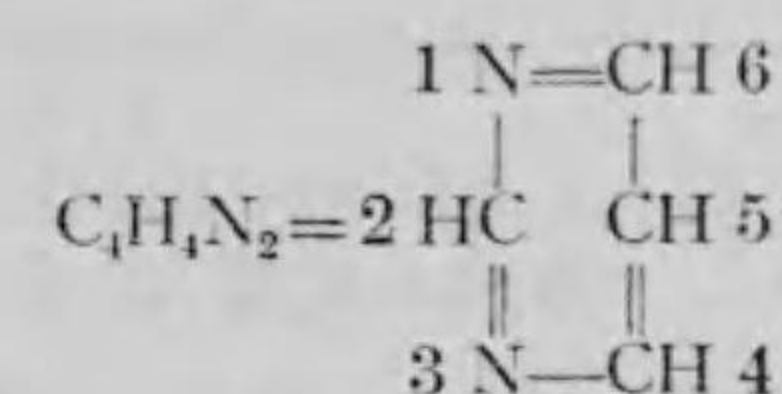
「グアニン」ヲ分離シ又之ヲ精製スル際得ラルベキ「アムモニア性」ノ濾液ハ「アデニン」ヲ溶存スルヲ以テ之ヲ合併シ必要アラバ濾過シテ析出セル「グアニン」ノ痕跡ヲ去リタル後20%ノ硫酸ヲ加ヘ微ニ酸性トナシテ煮沸シ之ニ10%ノ硫酸銅溶液過剰ヲ加ヘ次テ酸性亞硫酸ナトリウムノ飽和溶液ヲ加フレバ白色ノ銅化合物(アデニン)ヲ沈澱シ沸湯ニ溶解セズ。尙之ニ酸性亞硫酸ナトリウムノ飽和溶液ヲ和シ遂ニ亞酸化銅ヲ析出シテ沈澱黃色ヲ呈スルニ至レバ數分間煮沸シ溫ニ乗ジテ濾過シ溫湯ヲ以テ洗滌シタル後溫湯中ニ懸垂シ硫化水素瓦斯ヲ通シテ分解シ硫化銅ヲ除去シタル濾液ヲ蒸發シテ得タル殘渣ニ5%ノ硫酸ヲ加ヘ熱シテ溶解シ少許ノ動物炭ヲ加ヘテ脱色シ冷却スレバ純粹ノ「アデニン」ハ硫酸鹽( $C_5H_5N_3)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ )トシテ析出スベシ。

「アデニン」ノ可溶性ノ鹽類ハ「ピクリン酸」ヲ加フレバ微黃色ノ針

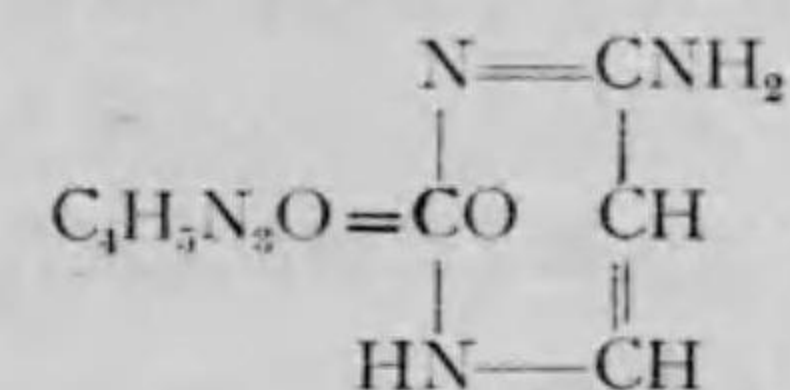
狀結晶ヨリ成ル沈澱ヲ析出シ溫湯ニ溶解シテ再結晶セシムレバ純粹狀態ニ之ヲ製出シ得ベシ。

#### V. ビリミヂン(Pyrimidine)

胸腺及ビ酵母菌「スクレイン酸」ノ分解ニヨリテ生ズル「ビリミヂン」鹽基ハ「ウラチル、チミン及チトジン」ニシテ前二者ハ「オキシビリミヂン(Oxypyrimidin)」ニ、後者ハ「アミノビリミヂン(Aminopyrimidin)」ニ屬ス。而シテ其母體タル「ビリミヂン」ニ於テ置換セルルベキ水素ノ位置ハ「プリン」ニ於ケル如ク數字ヲ以テ其順位ヲ示ス。



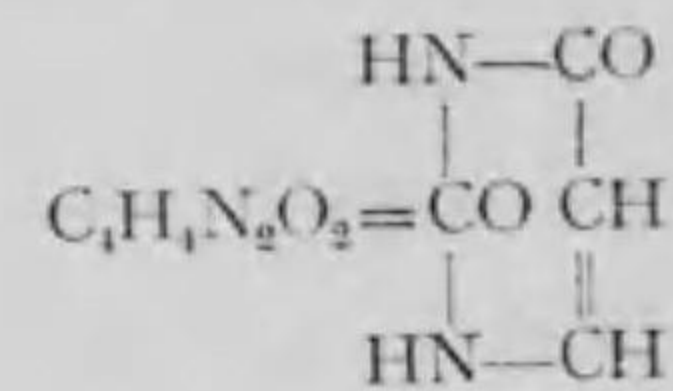
#### 1. チトジン(Cytosin, 6-Amino-2-Oxypyrimidin)



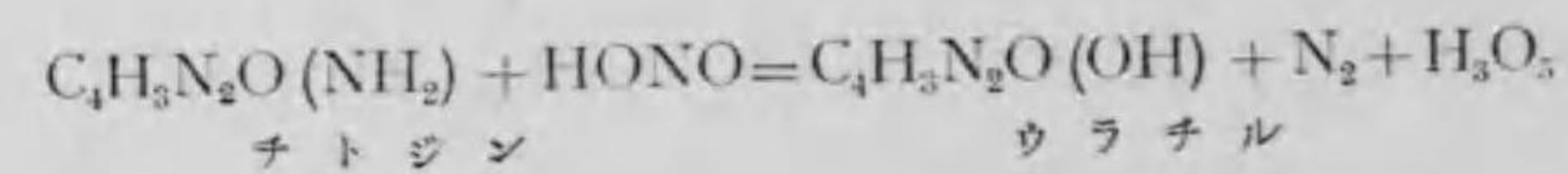
「チトジン」ハ129分ノ水ニ溶解シ光輝アル菲薄ノ小葉狀結晶ヲナシテ析出シ「エーテル」ニ不溶性ニシテ又「アルコール」ニ溶解シ難シ。通常鹽化白金複鹽( $(C_4H_5ON_3)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2HCl$ ) 並ビピクリン酸鹽( $C_4H_5ON_3 \cdot C_5H_3O_7N_3$ )トシテ證明セラレ其溶液ニ磷ウールフラム酸或ハ過剰ノ「バリット水ト共ニ硝酸銀ヲ加フレバ沈澱ヲ生ジ又ヨード蒼鉛ヨードカリウム」ニヨリテ赤色ノ沈澱ヲ生ズ。其他「チトジン」ハ又Weidel氏反應及下記ウラチル中ニ掲グルWheeler

及 Johnson 氏反應ヲ呈ス。

2. **ウラチル** (Uracil, 2-6-Dioxypyrimidin)



ウラチルハ「チトジン」ニ亞硝酸ヲ作用セシムルニヨリテ成生シ

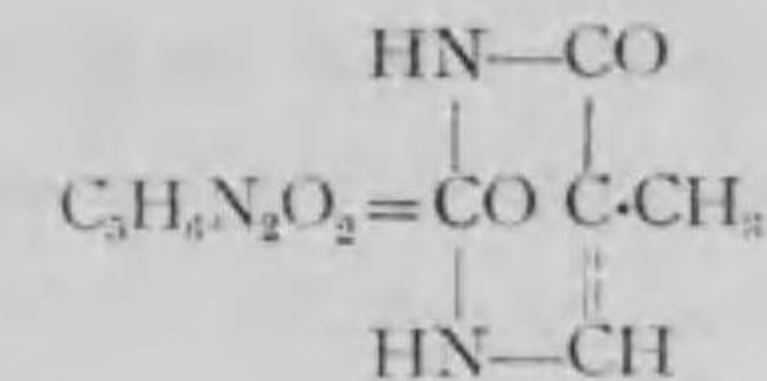


白色結晶性ノ粉末ニシテ球狀ニ聚簇スル針狀結晶ヲナシ温湯及「アムモニア」ニ容易ニ溶解スレドモ冷水ニ溶解シ難ク「アルコール」及「エーテル」ニ殆ド溶解セズ。其溶液ハ硝酸水銀ニヨリテ沈澱ヲ生ズレドモ磷ウオルフラム酸ニヨリテ沈澱スルコトナク又「アムモニア」或ハ「バリット水」ヲ加ヘ次デ硝酸銀溶液ヲ加フルニ沈澱ヲ生ジ過剰ノ「アムモニア」ニ溶解ス。

ウラチルハ Weidel 氏反應及次ノ Wheeler 及 Johnson 氏反應ニ呈ス。

**Wheeler 及 Johnson 氏反應** ウラチル又ハ「チトジン」ノ溶液ヲ取り之ニ「ブローム水」ヲ滴加シ呈色消失セザルニ至リ「バリット水」ノ過剰ヲ加フルバ紫紅色ノ沈澱ヲ生ジ強ク稀釋スレバ溶解シテ紫紅色ヲ呈ス。

3. **チミン** (Thymin, 5-Methyl-2,6-Dioxypyrimidin)



チミンハ星狀又ハ樹枝狀ニ集團セル小葉狀ノ結晶ヲナシ熱シテ 318°ニ至レバ半融シ 321°ニ至リ瓦斯ヲ發生シテ熔融シ次デ昇華ス。350 分ノ冷水ニ溶解シ温湯ニ容易ニ溶解スレドモ「アルコール」ニ稍シ溶解シ難ク硝酸銀及「アムモニア」(又ハ「バリット水」)ニ對シ「ウラチル」ノ如ク作用シ又ブローム水ヲ滴加スルニ「ブロームチミン」ヲ生ジテ脱色ス。

チミンハ通常元素分析ノ成績及上記諸反應ニヨリテ證明セラレ。

4. **ヌクレイン酸ヨリ「プリン塩基」ノ製法**

胸腺ヌクレイン酸又ハ酵母菌ヌクレイン酸 50gヲ取り之ニ 25%ノ硫酸 250ccmヲ加ヘ5時間加壓器内ニ於テ 150—160°ノ温ニ於テ加熱シタル後(此操作ニヨリ「プリン塩基」ハ全ク或ハ殆ド全ク分解ス)水ヲ加ヘ稀釋シテ 1Lトナシ「バリット」ノ温飽和溶液ノ過剰ヲ加ヘテ硫酸及磷酸ヲ沈澱セシメ次デ炭酸瓦斯ヲ通シテ過剰ノ「バリット」ヲ除キタル黄色ノ濾液ヲ蒸發シテ約 400ccmトナシ硝酸ヲ添加シ微酸性トナシテ「プリン塩基」ヲ沈澱セシメ之ヲ濾過シタル後濾液ハ氷ヲ用ヒ冷却シツ、之ニ硝酸銀ヲ加ヘ殘餘ノ「プリン塩基」ヲ不純物ト共ニ沈澱セシメ濾過シテ除去ス。

斯クシテ「プリン塩基」ヲ除去シタル濾液ハ尙冷却シツ、之ニ硝酸銀ヲ徐々ニ加ヘ其少許ヲ時計硝子ニ取り「バリット水」ノ 1 滴ヲ

加フルニ黄色ノ沈澱ヲ生ズルニ至レバ全液ニ冷却セル「バリット水」ヲ加ヘ微ニ「アルカリ性トナシテ」ピリミチン鹽基ヲ銀化合物トシテ沈澱セシム。

(a) **チミン及チトジン**ノ製法 胸腺「スクレイン酸」ヲ加水分解シタル場合ニ在リテハ上記ノ沈澱ハ「チミン及チトジン」ノ銀化合物ヨリ成ルヲ以テ吸引濾過シタル後温湯中ニ懸垂シ鹽酸ヲ用ヒテ分解シ次デ濾過シ其濾液ニ硫化水素ヲ通シテ痕跡ノ鹽化銀ヲ硫化銀トシテ沈澱セシメ然ル後其濾液ヲ 60°ノ温ニ於テ減壓下ニ蒸發スレバ「チミン (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)」ハ冷却スルニ從ヒ結晶トシテ析出スルヲ以テ之ヲ採取シ温湯ニ溶解シ動物炭ヲ加ヘテ脱色シ再結晶ヲ施行シテ精製ス。

チミン」ヲ除去シタル母液ハ之ヲ蒸發乾燥シ鹽酸ノ大部分ヲ驅除シタル後冷水ニ溶解シ必要アラバ濾過シテ「チミン」ノ痕跡ヲ除去シ動物炭ヲ用ヒテ脱色シ然ル後之ニ鹽化白金ヲ加フレバ鹽酸チトジン」ハ其複鹽 (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O, PtCl<sub>4</sub>·2HCl) ヲ析出シ又ピクリン酸ヲ加フレバ「ピクリン酸鹽 (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)」ヲ沈澱ス、又適度ニ濃縮シタル水溶液ニ「アムモニア」ヲ加フレバ遊離ノ鹽基 (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O) ハ結晶ヲナシテ析出スベシ。

(b) **チトジン及「ウラチル」**ノ製法 酵母菌スクレイン酸ノ場合ニアリテハ沈澱ハ「チトジン及ウラチル」ノ銀化合物ヨリ成ルヲ以テ吸引濾過シ温湯中ニ懸垂シ硫化水素ヲ通シテ分解シ硫酸ヲ用ヒテ「バリウム」ヲ定量的ニ除去シ蒸發濃縮シテ之ニ「ピクリン酸」ノ飽和溶液ヲ加フレバ「チトジン」ハ沈澱シ「ウラチル」ハ溶存ス、玆ニ於テ之ヲ濾過シ沈澱(チトジン)ノ「ピクリン酸鹽」ハ之ヲ温湯

ニ溶解シ再結晶ヲ施行シテ精製シタル後 5%ノ鹽酸ニ溶解シ分液漏斗中ニ於テ「エーテル」ヲ用ヒ屢々振盪シテ「ピクリン酸」ヲ之ニ轉溶セシメ次デ鹽酸チトジン」ヲ含有スル水溶液ヲ分離シ上記胸腺スクレイン酸ノ場合ニ述ベタル方法ニ從ヒ「チトジン」ヲ製出スベシ。

チトジン」ヲ「ピクリン酸鹽トシテ沈澱セシメタル濾液」ハ硫酸及エーテル」ヲ加ヘ振盪シ「ピクリン酸」ヲ「エーテル中ニ轉溶セシメタル後」バリット水」ヲ加ヘテ硫酸ノ大部分ヲ除去シ蒸發濃縮シテ放置スレバ「ウラチル」ハ不純ノ状態ニ析出スルヲ以テ之ヲ温湯ニ溶解シ動物炭ヲ用ヒ脱色シテ結晶セシメ更ニ 5%ノ硫酸ニ溶解シテ再結晶セシムレバ遊離鹽基ハ針狀結晶 (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) ヲナシテ析出スベシ。

#### VI. d-リボース (d-Ribose)

酵母菌スクレイン酸ニ於ケル含水炭素ハd-リボース」ニシテ「プリンスクレオシード」ヲ酸ヲ用ヒテ加水分解スレバ其成分ニ分解シテ之ヲ成生スルコトハ前ニ述タル如シ。

d-リボース」ヲ製スルニハ「イノージン 5g」ヲ取り n/10 硫酸 500 ccm」ヲ加ヘ1時間還流冷却器ヲ附シテ煮沸シ之ニ硫酸銀ノ過剰ヲ加ヘテ1夜放置シ「プリン銀」ヲ濾別シ濾液ニ硫化水素ヲ通シテ過剰ノ銀ヲ除去シ炭酸バリウム」ヲ加ヘテ硫酸ヲ沈澱セシム、此際使用スル炭酸バリウム」ハ再結晶シタル水酸化バリウム」ヨリ新ニ製スルヲ可トス蓋シ無機鹽類ノ夾雜ハ微量ト雖モ其結晶ヲ妨グルガ故ナリ、斯クシテ硫酸バリウム」ヲ除去シタル濾液ハ減壓下ニ蒸發シテ含利別稠度トナシ無水アルコール」ヲ用ヒテ浸出シ「アル

コホル浸液ヲ真空除濕器内ニ於テ徐々ニ揮散セシメ殘渣ニd-リボ  
ーゼ」ノ結晶少許ヲ加ヘ接種シテ放置スレバ含利別ハ結晶塊ニ變  
ズルヲ以テ無水アルコールヲ用ヒ加温シテ溶解シ再結晶ヲ施行  
シテ精製スベシ。

d-リボーゼ」ハ87°ニ熔融シ其比旋光ハ  $[\alpha]_{D}^{20} = -19.2^{\circ}$  ニシテ次  
ニ掲グル「ペントーゼ (Pentose) ノ一般反應ヲ呈ス。

(a) フロ、グルチン反應 ペントーゼ又ハ「ペントザン  
(Pentosane) 等其分解ニヨリ「フルフロール」ヲ生ズル物質ノ溶液ハ  
之ニ同容量ノ濃鹽酸及少許ノ「フロ、グルチン (Phlorogluzin) ヲ加  
ヘテ熱スレバ櫻實紅色ヲ呈シ次デ濁濁シ沈澱ヲ析出ス冷後アミ  
ールアルコール」ヲ加ヘテ振盪スレバ沈澱ハ之ニ溶解シテ赤色ヲ呈  
シ分光器ヲ用ヒテ檢スレバD及E線ノ略々中間ニ吸収線ヲ示ス。

(b) オルチン反應 同上溶液ニ同容量ノ濃鹽酸ヲ加ヘタル後少  
許ノ「オルチン (Orzin) ヲ加ヘテ熱スレバ始メ紅色次ニ紫紅色最後  
ニ綠色ヲ呈シテ沈澱ヲ析出ス。此際過クロール鐵ノ1—2滴ヲ加  
フレバ直ニ深綠色ニ變ジ冷後アミールアルコール」ヲ加ヘテ振盪  
スレバ「アミールアルコール」モ亦同様ニ呈色シ分光器ヲ用ヒテ檢  
スレバC及Dノ間Dニ接近シテ吸収線ヲ示ス。

#### VII. 酵素ニヨル「ヌクレイン酸」ノ分解

胸腺、脾臟及酵母等ハ自己消化ノ際毎ニ「ヌクレイン酸」ノ分解  
産物ヲ生ズル事實アルニ由テ觀レバ此種臟器中ニ「ヌクレイン酸」  
ヲ分解スル酵素ノ存在スベキハ疑フノ餘地ナク該酵素ハ通常次ノ  
如ク細別セラル。

##### 1. ヌクレアーゼ (Nuklease)

ヌクレイン酸ヲ「ヌクレオチード」ニ分解スルモノ。

##### 2. ヌクレオチダーゼ (Nukleotidase)

ヌクレオチード」ヲ各成分即チ其礎石ニ分解スルモノニシテ「プ  
リンヌクレオチード」ヲ各成分ニ分解スル「プリンヌクレアーゼ及  
磷酸ヲ分離スル「フォスフォヌクレアーゼ (Phosphonuklease) 等ノ區  
別アリ。

##### 3. ヌクレオジダーゼ (Nukleosidase)

ヌクレオチード」ヲ鹽基及糖分ニ分解スルモノニシテ更ニ「グア  
ノジンヒドロラーゼ (Guanosinhydrolase), アデノジンヒドロラー  
ゼ (Adenosinhydrolase), キサントジンヒドロラーゼ (Xanthosin-  
hydrolase), イノージンヒドロラーゼ (Inosinhydrolase) 等ニ細別セ  
ラル。

##### 4. ヌクレオジンアミダーゼ (Nukleosinamidase)

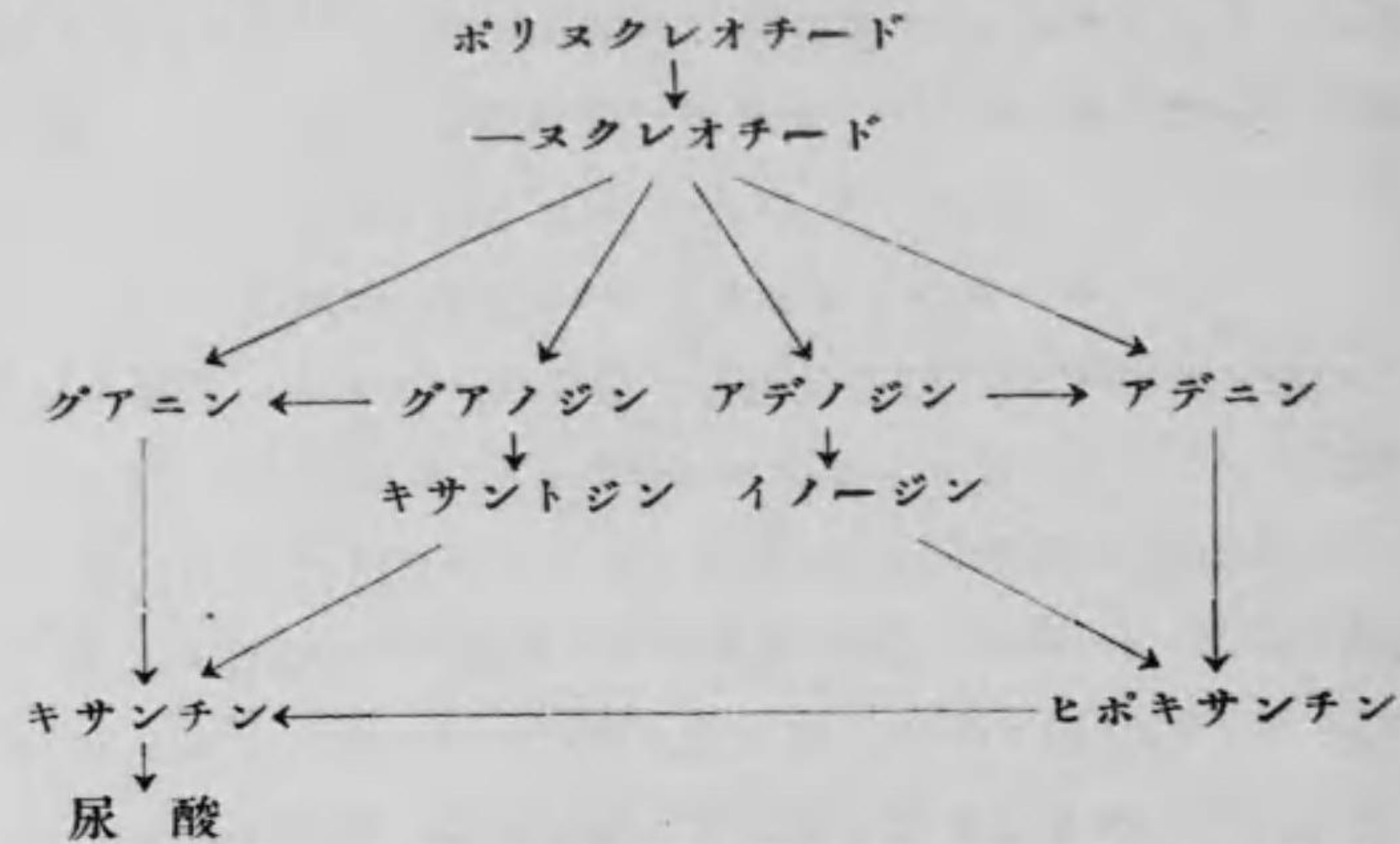
グアノジン」ヲ「キサントジン」ニ又アデノジン」ヲ「イノージン」  
ニ變化スル「グアノジンアミダーゼ (Guanosinamidase) 乃至アデノ  
ジンアミダーゼ Adenosinamidase 等之ニ屬シ之ガ作用ニヨリ「ヌ  
クレイン酸分子内ニ結合状態ヲナセル「グアニン及アデニン」ヲ  
キサントニン乃至ヒポキサントニン簇ニ變化ス。

##### 5. プリンアミダーゼ (Purinamidase)

グアニン」ヲ「キサントニン」ニ又「アデニン」ヲ「ヒポキサントニン」  
ニ變化スル「グアナーゼ (Guanase) 乃至アデナーゼ (Adenase) 等ニ  
細別セラル。

以上ノ外ヒポキサントニン」ヲ「キサントニン」ニ又「キサントニン」ヲ  
尿酸ニ變化スベキ「ヒポキサントニンオキシダーゼ (Hypoxanthinoxy-

dase) 乃至キサントキシダーゼ(Xanthinoxidase)等ノ酵素存在シ「ヌクレイン酸及其分解産物」ハ此等各種酵素ノ作用ニヨリ次ニ示スガ如ク動物體內ニ於テ究極尿酸ニ變化シ體外ニ排出セララル。



飲食物中ニ於ケル「プリン鹽基ノ含量」ハ「ヌクレイン酸ノ新陳代謝障礙」ニ對シ之ガ治療上重要視スベキ問題ニシテ最近 Fellenberg<sup>1)</sup> 氏ハ多數ノ動植物性食品ニ就キ之ガ定量分析ヲ行ヒ其成績ハ下記ノ報文中ニ載セテ詳ナリ。

プリン鹽基ニ關スル變化ハ以上ノ如ク稍々明カナレドモ新陳代謝ニ於ケル「ピリミチン鹽基ノ運命」ニ關シテハ尙ホ全ク不明ニシテ之ヲ用ヒテ動物ヲ飼養スルニ變化セズシテ尿中ニ顯ル。然レドモ「ヌクレイン酸ヲ用ヒテ飼養シタル場合」ニ在リテハ此事實ナキニヨリテ觀レバ結合状態ニ存在スルノ際體內ニ於テ或種ノ變化ヲ遂グルモノト推察セララル。

1) Fellenberg Biochem. Zeitschr. 83. 323 (1918.)

## 第二十四章 グリコプロテイド (Glykoproteide)

動物體ニ於ケル粘液腺並粘膜ノ分泌物、各種ノ漿液及其組織中ニハ加水分解ニヨリテ還元性ヲ有スル含水炭素又ハ其誘導體ヲ生ズル蛋白質ヲ含有シ之ヲ總稱シテ「グリコプロテイド」ト謂フ。

グリコプロテイドハ酸性ノ蛋白質ニシテ「ラクムス試験紙ヲ赤變シ熱スルモ凝固スルコトナク其多數ハ醋酸ヲ加フルニヨリテ沈澱シ「アルカリ、炭酸アルカリ並アムモニア」ニ溶解シテ鹽類ヲ生ジ其性状「フォスフォプロテイン」ニ類スレドモ燐ヲ含有セザルニヨリテ之ト異ナル。唯之ニ屬スル二三ノモノハ燐ヲ含有シ特ニ區別シテ「フォスフォグリコプロテイド (Phosphoglykoproteide)」ト稱セララル。

グリコプロテイドハ「ムチン及ムコイド」等多數ノ所謂ムチン性物質ヲ包含シ此等中ションドロアチン硫酸 (Chondroitinschwefelsäure) ト結合スル數種ノモノハ「ションドロプロテイド (Chondroproteide)」ト稱セララル。而シテ自餘ノ大多數ヲ占ムル「ムチン及ムコイド」類ハ Levene 氏等ノ研究ニヨレバ其一部ハ「ションドロアチン硫酸ト同様ノ構造ヲ有スル「ムコアチン硫酸 (Mukoitinschwefelsäure) ト蛋白質トノ化合物ヨリ成ルコト明ナレドモ氏ノ研究ハ未ダ「ムチン性物質全般」ニ及バズ。

ションドロアチン硫酸及ムコアチン硫酸ニ關シテハ後文ニ詳説スベシト雖モ Levene 氏ニヨレバ前者ハ「ションドロザミン」後者ハ



「グルコザミン」ヲ含有シ何レモ所謂アミノ糖 (Aminozucker) ニ屬ス。

Schmiedeberg 氏ハ全ク Levene 氏ト異ナル見解ヲ有シ「シヨンドロプロテイド以外ノ「ムチン性物質」ハ「グルコーザミン及ヘキノーゼ各2分子、醋酸1分子ヨリ構成セラル、<sup>1)</sup>「ヒアロイヂン Hya-loidin, C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub>」ト蛋白質トノ結合ヨリ成ルト謂フ。然レドモ一部ノ「ムチン性物質」ハ寧ロ Levene 氏ノ所説ニ一致シ「グリコプロテイド」ニ關シテハ今日尙不明ノ點頗ル多ク現時ニ在リテハ「ムチン性物質」ハ加水分解ニヨリ含水炭素又ハ其誘導體ヲ成生スル結合蛋白質ト解スルノ外ナシトス。

ムチン性物質ハ稀薄ノ鹽酸又ハ硫酸 (2.5—3.0%) ヲ加ヘ數時間煮沸スレバ「フーリング氏液」ヲ還元シ通常之ヲ眞性ムチン及ムコイド」ニ大別ス。前者ハ粘著性ニシテ絲ヲ牽ク特性ヲ有シ其溶液ニ醋酸ヲ加フレバ沈澱ヲ生ジ其過剰ニ溶解セザルニ反シ後者ハ其過剰ニ溶解シ上記ノ物理的性質ヲ缺除ス。然レドモ「ムチン性物質」ハ多種多様ニシテ中間ノ性質ヲ帶ルモノ尠カラザルガ故ニ其間截然タル區別存在セス。

#### I. 眞性ムチン類 (Echte Mucine)

##### 1. 顎下腺ムチン (Submaxillarismucin)

之ヲ製スルニハ O. Hammarsten<sup>1)</sup> 氏ニヨリ牛ノ新鮮ナル顎下腺ヲ取り結締織、脂肪及血液等ヲ除去シタル後之ヲ細切シ容易ニ濾過シ得ベキ程度ニ水ヲ加ヘテ浸出シ濾過シ且ツ遠心分離シテ澄明トナシタル浸液ニ徐々ニ鹽酸ヲ加ヘテ其含量ヲ 0.1—0.15% トナ

1) O. Hammarsten, Zeitscher. f. physiol. Chem. 12, 163.

シ始メニ生ズル沈澱再ビ溶解スルニ至ラシム。然ル後之ニ水約4倍容ヲ和スンバ「ムチン」ハ沈澱シ硝子棒ヲ用ヒテ攪拌スレバ粘著性ノ塊ヲナシテ其周圍ニ纏絡スルヲ以テ之ヲ採取シ再ビ 0.15% ノ鹽酸ニ溶解シ更ニ水ヲ加ヘ稀釋シテ析出セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製シ最後ニ水ヲ加ヘ搓捏シテ能ク洗滌シ「アルコール」並「エーテル」ヲ用ヒテ脱水シ研磨シテ細粉トナシ尙アルコール並「エーテル」ヲ以テ洗滌シ無色ノ粉末トナシ製スベシ。

Levene<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ動物ノ死後速ニ顎下腺ヲ「エーテル」中ニ蓄ヘ次デ截肉器ヲ用ヒ細切シテ粥狀トナシ多量ノ「クロ、フォルム」ヲ加ヘ水ヲ和シテ 24 時間浸出シ「ガーゼ」ヲ用ヒテ浸液ヲ濾過シ濾液ニ「エーテル」ヲ加ヘテ能ク振盪シ 24 時間放置スレバ脂肪及組織ノ細片ハ「エーテル」ト共ニ上層ニ析出スルヲ以テ下層ノ水溶液ヲ分離シ之ニ就キ Hammarsten 氏法ヲ施行シテ製出スルヲ可トスト謂フ。

斯クシテ得タル顎下腺ムチン」ハ眞正ムチン」ノ代表的物質ニシテ酸性ノ反應ヲ呈シ水ニ不溶性ナレドモ「アルカリ」ノ痕跡ヲ加フレバ溶解シテ粘稠性ノ溶液ヲ生ジ熱スルモ凝固スルコトナク其溶液ニ著シク稀釋シタル鹽酸又ハ醋酸ヲ加フレバ粘著性ノ沈澱ヲ生ジ 0.2% 以上ノ鹽酸ニ溶解スレドモ醋酸ノ過剰ニ溶解スルコトナク硝子棒ヲ以テ攪拌スレバ之ニ附著シテ絲ヲ牽クノ特性ヲ有ス。然レドモ中性鹽類 (5—10%) ノ存在ニ於テハ酸類ヲ加フルモ沈澱ヲ生ズルコトナク「アルコール」ヲ加フルニヨリテ沈澱シ其溶液ハ食鹽、硫酸マグネシウム、硫酸アムモニウム等ノ中性鹽類、銅、

1) Levene, Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 395.

鐵、水銀、鉛等ノ重金屬鹽類並ニ硝酸ニヨリテ沈澱ヲ生ジ又酸性溶液ハ鹽類ノ存在ニ於テ「アルカロイド試薬ヲ加フレバ沈澱ヲ生ズ。黄色血滴鹽及醋酸ハ「ムチン溶液ヲ一層濃稠ナラシムルモ沈澱ヲ生セズ。

顎下腺ムチン」ハ酸ニ對シ比較的安定ナレドモ「アルカリ」ノ作用ニヨリテ變質シ其アルカリ溶液ヲ放置スレバ「アルカリアルブミナート」ニ變ジテ粘著性ヲ失ヒ酸性トナスモ粘稠性ノ沈澱ヲ生ズルコトナク絮狀ノ沈澱物ヲ析出ス。

顎下腺ムチン」ハ3%ノ鹽酸ヲ加ヘテ3時間煮沸スレバ20%ノ還元性物質(葡萄糖トシテ)及醋酸ヲ生ジ F. Müller 氏ハ「ベンツオイル法 (Benzoylverfahren) ヲ應用シテ「グルコザミン」ヲ檢出セリ(後文グルコザミン参照)。

## 2. 氣管粘膜炎分泌物(喀痰)中ノムチン

Fr. Müller<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ喀痰(Sputum)ヲ採取シ之ニ75—80%ノ「アルコール」ヲ加ヘ強ク振盪スレバ粘著性ノ「ムチン」ハ纖維狀ニ變ジテ器底ニ沈澱シ「ガーゼ」ヲ用ヒテ濾過スレバ細胞及微細ノ沈澱ハ布片ヲ通過シ「ムチン」ノ纖維ハ布片上ニ留マルヲ以テ更ニ75%ノ「アルコール」ヲ加ヘ振盪シテ濾過ス。

斯クシテ「アルコール」ニヨル浸出及濾過ノ操作ヲ反覆スルコト數回ノ後ムチン」ヲ大ナル「コルベ」中ニ取り0.5%ノ鹽酸ヲ加ヘテ振盪スレバ「ムチン」ノ纖維ハ鬆粗トナリ多少膨張シ同時ニ「スクレイン」性物質ノ大部分ヲ除去シ得ベク次ニ之ヲ壓濾シ或ハ濾過シタル後0.1%ノ炭酸曹達溶液ヲ加ヘテ振盪スレバ「ムチン」ハ

1) Fr. Müller, Zeitschr. f. Biol. 42, 468.

膨張シ「サゴ粒(Sagokörner) 狀ニ變ズベシ。茲ニ於テ之ヲ壓濾シ再ビ0.5%ノ鹽酸ヲ加ヘテ振盪シ始メ水次ニ「アルコール」ヲ用ヒ洗滌シテ鹽酸ノ痕跡ヲ除去シ残留物ヲ著シク稀釋シタル「アルカリ液」ニ溶解シ牽絲性ヲ有スル溶液ヲ濾過シ且ツ遠心分離シテ細胞ノ破片ヲ去リ稀薄ノ醋酸ヲ加ヘ酸性トナシテ沈澱セシメ次デ同容ノ「アルコール」ヲ和シテ凝集セシメ白色ノ沈澱ハ始メ流水次ニ稀薄ノ鹽酸最後ニ蒸餾水ニ對シ透析シタル後アルコール」ヲ用ヒテ脱水シ「エーテル」ニテ洗滌シ空氣中ニ於テ乾燥セシム。

斯クシテ得タル「ムチン」ハ真正ムチン」ニ屬スレドモ水ニ溶解シテ蛋白石濁ヲ呈シ「アルカリ」ヲ滴加スルニヨリテ澄明トナシ得ベク其溶液ニ硫酸アムモニウム」ヲ加ヘ飽和スレバ沈澱シ又醋酸ヲ加フレバ沈澱ヲ生ズルモ「アルコール」ヲ混和スルニアラザレバ沈澱ハ定量的ナラズ。喀痰ムチン」モ亦3%ノ鹽酸ヲ用ヒテ3時間煮沸シテ加水分解スレバ還元性物質(葡萄糖トシテ30—35%)及醋酸ヲ成生シ顎下腺ムチン」ニ於ケルガ如ク「ベンツオイル法」ニヨリ「グルコザミン」ヲ證明シ得ベシ。

## 3. 食用蝸牛中ノ「ムチン

食用蝸牛(Helix pomatia, Weinbergschnecke) ニハ2種ノ「ムチン」ヲ含有ス。外套部ムチン(Mantelmucin) 及ビ足部ムチン(Fussmucin) 即チ是レナリ。

外套部ムチン」ハ「ムチノーゲン(Mucinogen) トシテ存在シ水ト永ク接觸シ或ハ「アルカリ」ヲ加フレバ容易ニ「ムチン」ニ變ズ。

ムチノーゲン」ヲ製スルニハ蝸牛約100個ヲ取り20—30°ノ温ヲ有スル水中ニ貯ヘ其全身ヲ伸シタルトキヲ窺ヒ布片ヲ以テ其足

部ヲ握ミ殻中ニ退去スルヲ得ザラシメ外套膜ニ於ケル蛋白質腺 (Eiweissdrüse) ヲ硝子棒ヲ以テ刺戟スレバ炭酸石灰ヲ含有スル白色クリーム様ニシテ著シク粘著性ヲ有シテ膨脹セル粘液塊ヲ分泌スルヲ以テ水ヲ加ヘ研磨シテ均等ノ乳劑トナシ直ニ過剰ノ醋酸ヲ加ヘテ攪拌シ固化スルニ至レバ(醋酸ト接觸シタル爲メ)濾紙上ニ致シ壓シテ細末トナシ始メ醋酸含有ノ水ヲ用ヒテ洗滌シ「モニウム」ニ對シ石灰ノ反應ヲ認メザルニ至レバ水ヲ以テ洗滌シ「ムチン」ヲ直接製出セムトセバ上記ノ分泌物ヲ多量ノ「アルカリ (0.01%) 中ニ捕集シ醋酸ヲ加ヘ沈澱セシムベシ。

「ムチノーゲン」ハ水及醋酸ニ不溶性ナレドモ「アルカリ (0.1%) 中ニ放置スレバ漸次アルカリ鹽ニ變ジ粘著性ヲ帯ビ絲ヲ索ク特性ヲ有スルニ至ル。

「足部ムチン」ハ動物ノ足部ニ存在シ之ヲ製スルニハ上記ムチノーゲン」ノ製法ニ於ケルガ如ク 20—30°ノ溫度ニ於テ蝸牛ノ全身ヲ伸シタルトキヲ窺ヒ剪刀ニテ足部ヲ切り傷面ヨリ滴下スル組織蛋白質 (Gewebepröteine) ノ夾雜ヲ避クル爲メ布片ヲ用ヒテ拭ヒ 0.01—0.02% ノ苛性カリ液ヲ加ヘテ冷浸シ水ヲ加ヘ著シク稀釋シテ (其 70—80 個ニ對シ水 9—12Lヲ加フ) 濾過シ澄明ノ濾液ニ醋酸ヲ和シテ沈澱セシメ水ヲ用ヒテ洗滌シ尙 1 回溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シタル後 0.02% ノ「アルカリ」ニ溶解シ鹽酸ヲ加ヘ其含量ヲ 0.1% トナシテ沈澱セシムベシ。

以上ノ外 Hammarsten 氏等ノ研究ニヨレバ人及ビ犬ノ胆汁中ニハ「ムチン様ノ性状ヲ有スル」フォスフォプロテイン並胆汁ムチ

ン (Gallenmucin) ヲ含有シ (膽囊及輸膽管ノ分泌物ニ由來ス) 其他胃、腸ノ粘膜モ亦ムチン性物質ヲ分泌ス。

## II. ムコイド類 (Mukoide)

ムコイド類中普通ニ知ラル、モノハ次ノ如シ。

- 1) 硝子體ムコイド (Corneamukoid)
- 2) 角膜ムコイド (Hyalomukoid)
- 3) 血清ムコイド (Serummukoid)
- 4) 卵白ムコイド (Ovomukoid)
- 5) 漿液ムチン (Serosamucin)
- 6) 尿ムコイド (Harnmukoid)
- 7) 臍帶ムコイド (Nabelstrangmukoid)
- 8) 卵被包物ムコイド (Eihüllenmukoid)
- 9) パラムチン (Paramucin)
- 10) プソイドムチン (Pseudomucin)

而シテ是等ノ「ムコイド中臍帶、角膜、硝子體、卵白、血清、卵巢囊腫及胃粘膜等ニ於ケル「ムコイド」ノ含水炭素ハ Levene 及 López—Suárez<sup>1)</sup> 氏等ノ研究ニヨレバ「ムコアチン硫酸ノ状態ヲナシテ蛋白質ト結合スト謂フ。

### 1. 硝子體ムコイド

Mörner<sup>2)</sup> 氏ニヨレバ眼球 (牛) ノ硝子體ヲ剪刀ヲ以テ細切シ篩過シタル後更ニ濾紙ヲ用ヒテ濾過シ澄明ナレドモ牽絲性ヲ有セザル液體ニ 2—3 倍ノ水ヲ和シタル後醋酸ヲ加ヘ其含量ヲ約 1% トナシ

1) Levene u. López-Suárez, Journ. biol. Chem. 36, 105 2) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 244.

テ「ムコイド」ヲ沈澱セシメ2日間放置シ尙濁セル液ヲ傾瀉シ器底ニ沈著セル灰白色粘著性ノ沈澱物ヲ稀薄ノ「アルカリ液」ニ溶解シ再ビ醋酸ヲ用ヒテ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ1—2回反覆シ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ處置シテ精製スベシ。

硝子體「ムコイド」ハ稀薄ノ「アルカリ」ニ溶解スレバ粘著性ヲ帶ブレドモ牽絲性ヲ有スルコトナク醋酸及黃色血滴鹽溶液ヲ加フレバ沈澱ヲ生ジ Levene 氏ニヨレバ「ムコアチン硫酸」ヲ證明シ得ベシト謂フ。

## 2. 角膜ムコイド

Mörner<sup>1)</sup>氏ニ從ヒ牛ノ眼球100—300個ヨリ角膜ヲ切り取り角製ノ小刀ヲ用ヒ削リテ上皮層(Epithel)及デスメ氏皮膜(Desmetsche Membran)ヲ除去シタル後截肉器ヲ用ヒテ細切シ角膜一箇ニ對シ0.02%ノ苛性カリ又ハ0.2%ノ「アムモニア水」10ccmヲ加ヘ攪拌シテ2—3日間浸出シ濾過シテ得タル澄明ニシテ牽絲性ヲ有セザル浸液ニ稀薄ノ醋酸又ハ稀薄ノ鹽酸ヲ加フレバ始メ微細ナル白色絮狀ノ沈澱後ニ粗大ナル沈澱ヲ生ジ器底ニ凝集スルヲ以テ一日間放置シテ上澄液ヲ傾斜シ沈澱ハ之ヲ稀薄ノアルカリ液中ニ溶解シ醋酸ヲ用ヒテ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製シ最後ニアルコール及エーテル」ヲ用ヒ處置シテ乾燥ス。

角膜ムコイド」ノ「アルカリ性又ハ中性溶液」ハ醋酸ヲ加フルニヨリテ沈澱スレドモ牽絲性ヲ帶ルコトナク昇汞、醋酸及黃色血滴鹽ニヨリテ沈澱セザルモ其他ノ金屬鹽類ヲ加フレバ沈澱ヲ生ジ又 Levene 氏ニヨレバ「ムコアチン硫酸」ヲ證明シ得ベシト謂フ。

1) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 213.

## 3. 血清ムコイド

Zanetti 氏ニ從ヒ牛ノ血清約1200ccmヲ取り之ニ1.5%ノ食鹽溶液2倍量ヲ和シ適當量ノ醋酸ヲ加ヘ酸性トナシ煮沸シテ凝固性蛋白質ヲ除去シ澄明ノ濾液ヲ45°ヲ超ヘザル温ニ於テ真空内ニ蒸發濃縮シ「アルコール」ヲ加ヘテ「ムコイド」ヲ沈澱セシメ之ヲ濾紙上ニ致シ著色セル沈澱ヲ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒテ能ク洗滌シ無色トナルニ至レバ水ニ溶解シ透析シテ不純物ヲ去リ蒸發濃縮シタル後再ビ「アルコール」ヲ加ヘテ沈澱セシメ濾取シタル沈澱ハ硫酸上ニ乾燥スベシ。

斯クシテ得タルモノハ稍々黃色ヲ呈シ吸濕性ニシテ沈澱劑ニ對スル其反應ハ卵白ムコイド」ニ類シ又酸ヲ加ヘテ煮沸スレバ硫酸及グルコザミン」ヲ生ジ其量ハ葡萄糖トシテ約25%ニ該當シ Levene 氏ニヨレバ「ムコアチン硫酸」ヲ證明シ得ベシト謂フ。

## 4. 卵白ムコイド

Willanen<sup>1)</sup>氏ニ從ヒ卵白ニ4倍量ノ水ヲ加ヘテ能ク振盪シ濾過シテ得タル澄明ノ濾液ニ醋酸ヲ加ヘテ酸性トナシ之ヲ沸騰セル水1.5倍中ニ注加シ攪拌シツ、煮沸シ濾液ノ一部ヲ取り昇汞並硝酸ヲ用ヒテ檢スルニ沈澱ヲ生ゼザルニ至レバ之ヲ濾過シ蒸發濃縮シタル後アルコール5倍容中ニ注加シテ「ムコイド」ヲ沈澱セシメ更ニ之ヲ水ニ溶解シ再ビ「アルコール」ニヨル沈澱操作ヲ反覆シテ精製シ無水アルコール並エーテル」ヲ用ヒテ洗滌シ粉末トナシテ製スベシ。

卵白ムコイド」ハ冷水中ニ於テ膨脹シ温ムレバ之ニ溶解シ濃厚

1) Willanen, Biochem. Zeitschr. 1, 109 1906.

液ハ粘著性ヲ有シ稀薄液ハ著シク泡起スレドモ牽絲性ヲ有スルコトナク又金屬鹽類, アルカロイド試薬(タンニン酸, 燐モリブデン酸, 醋酸鉛及アムモニア等ヲ除ク)ヲ加フルモ沈澱ヲ生ゼズ。

卵白ムコイド<sup>1)</sup>ハ3%ノ鹽酸ヲ加ヘテ1時間煮沸スレバ還元力ノ最高ニ達シ Seemann 氏ニヨレバ葡萄糖トシテ約 35%ヲ示シ(但 Willianen 氏ニヨレバ長ク煮沸スルモ約 22%ニ過ギズト謂フ)又氏ニヨレバ「ベンツオイル法」ヲ應用シテ「グルコザミン」ヲ檢出シ得ベク Oswald<sup>1)</sup>氏モ亦透析シテ之ヲ證明セリト謂フ。

#### 5. 漿液ムチン

腹腔内ニ於ケル滲出液 (Transsudat) 中ノ蛋白質ハ血漿又ハ淋巴ノソレニ異ナラザレドモ腹腔或ハ漿液腔洞ニ於ケル炎症性ノ滲出液 (Exsudat) ハ凝固性蛋白質ノ外ムチン性物質ヲ含有シ蛋白石澱ヲ呈シ粘著性ヲ有ス。

之ヲ製スルニハ Holst<sup>2)</sup>氏ニ從ヒ腹水 (Ascitesflüssigkeit) ヲ取り3倍ノ水ヲ以テ稀釋シ醋酸ヲ和シテ其含量ヲ 1%トナラシムレバ纖維性ノ沈澱ハ攪拌スルニヨリテ硝子棒ノ周圍ニ附著スルヲ以テ之ヲ採取シ少許ノ「アルカリ」ヲ加ヘテ溶解シ醋酸ヲ用ヒテ再ビ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製シ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒテ洗滌シ 110°ニ乾燥スベシ。

斯クシテ得タルモノハ又腹水ムコイド (Ascitesmukoid) ト稱セラレ燐ヲ含有スルコトナク加水分解スレバ「フェーリング氏液」ヲ還元シ「アルカリ」ニ溶解シ醋酸ヲ加フレバ沈澱スル等グリコプロテ

1) Oswald, Zeitschr. f. physiol. Chem. 68, 173. 2) Holst, Zeitschr. f. physiol. Chem. 43, 145.

イド<sup>1)</sup>ノ一般性質ヲ示シ殊ニ Holst 氏ノ得タルモノハ 0.1—0.5%ノ鹽酸ニ溶解スレドモ醋酸ノ過剰ニ溶解セズ。

尙同氏ハ正常ノ關節滑液 (Normal Synoviaflüssigkeit) ヨリ同上ノ方法ヲ應用シテ上記ノ「ムチン」ト略同一性質ヲ有スル滑液ムコイド (Synoviamukoid) ヲ製出セリ。

Oswald<sup>1)</sup>氏ニヨレバ腹水ムコイド<sup>1)</sup>ハ又人ノ腹水 6Lヲ取り硫酸アムモニウムノ飽和液ヲ和シテ蛋白質ヲ「グロブリン及アルブミン」ニ分別スレバ「ムコイド」ハ「アルブミン」ノ分割中ニ顯ハル、ヲ以テ之ヲ少許ノ水ニ溶解シ透析シテ鹽類ヲ除去シ稀薄ノ醋酸ヲ加ヘ煮沸シテ「アルブミン」ヲ除去シタル後黄色ヲ呈スル濾液ヲ水浴上ニ蒸發濃縮シ絮狀ノ沈澱析出スレバ之ヲ濾去シ次デ 96%ノ「アルコール」ヲ加ヘテ「ムコイド」ヲ沈澱セシメ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ洗滌シテ乾燥スレバ微ニ黄色ノ粉末トシテ之ヲ製シ得ベシ。

#### 6. 尿ムコイド

新鮮ナル尿ハ澄明ナレドモ暫ク放置スレバ雲翳 (Nubekula) ヲ析出シテ濁濁シ遂ニ沈澱ヲ生ズルニ至ル。之ヲ製スルニハ Mörner 氏ニ從ヒ尿ニ「クロ、フォルム」ヲ加ヘ放置シテ雲翳ヲ沈澱セシメ濾過シテ得タル濾紙上ノ粘液苔ヲ 95%ノ「アルコール」中ニ致シテ貯藏シ斯クシテ尿 250Lヨリ沈澱ヲ採取シタル後之ヲ水中ニ分布シ「アムモニア」ヲ加ヘテ弱アルカリ性トナシ「ムチン性物質」ノ大部分之ニ溶解スレバ濾過スルコトナク直ニ炭酸瓦斯ヲ通シテ弱酸性トナシ 2日間冷所ニ放置シテ「グロブリン」ヲ析出セシメ(液

1) Oswald, Zeitschr. f. physiol. Chem. 95, 100.

ノ總量 1.5L) 然ル後濾過シテ得タル澄明ノ濾液ニ醋酸ヲ加ヘ其含量ヲ 0.4% トナシ (此際溶液ハ稍々粘稠トナレドモ澄明ニ止マル) 之ニ「クロ、フォルム」ヲ加ヘテ振盪シ絮狀ノ沈澱析出スルニ至レバ之ヲ遠心沈澱セシメ下層ノ「クロ、フォルム」ヲ分離スベシ。

上記ノ如ク操作シテ得タル沈澱ハ之ヲ濾取シタル後「クロ、フォルム」ヲ以テ飽和シタル 0.2—0.4% ノ醋酸ヲ用ヒテ洗滌シ (此場合時トシテ酸ニ溶解スル別種ノ「ムチン性物質溶液中ニ移行ス) 再ビ之ヲ少許ノ稀薄アムモニア水ニ溶解シ醋酸ヲ加ヘテ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製シ尿酸ノ反應ヲ認メザルニ至リアルコール及エーテル」ヲ以テ洗滌シ硫酸上ニ乾燥スベシ。

又上記醋酸ニ溶解セル「ムコイド」ハ之ヲ中和シテ蒸發濃縮シ醋酸含有ノ「アルコール」ヲ加ヘテ沈澱セシメ成生セル沈澱 (其量ハ毎ニ一定セズ) ハ少許ノ水ニ溶解シ透析シテ鹽類ヲ除去シ之ニ「アルコール」ヲ加ヘタル後食鹽溶液ノ少許ヲ加フレバ絮狀ノ沈澱析出スルヲ以テ濾紙上ニ致シ「アルコール並エーテル」ヲ用ヒ洗滌シ硫酸上ニ乾燥スベシ。尿「ムコイド」ハ次ノ平均組成ヲ有シ。

C49.40, N12.74, S2.30 %

稀薄ノ「アムモニア」ニ溶解シ醋酸ヲ加フルニヨリテ沈澱シ其過剰ニ溶解ス。

尿「ムコイド」ハ其性質卵白「ムコイド」ニ類似シ光學的左旋性ニシテ比旋光ハ  $[\alpha]_D = -62$  乃至  $67.1$  ヲ示シ又酸ヲ加ヘ煮沸シテ加水分解スレバ「フェリング氏液」ヲ還元スレドモ硫酸ヲ成生セズ。

#### 7. 臍帶ムコイド

成ルベク新鮮ナル臍帶ヲ取り血管ヲ除去シタル後膠様ノ組織ヲ

細切シ冷水ヲ更新シテ長時間浸出濾過シ濾液ニ醋酸ヲ加フレバ牽絲性ヲ有スル「ムチン性物質」ヲ沈澱シ眞性ムチン」ノ如ク其過剰ニ溶解セズ次デ硝子棒ヲ用ヒテ攪拌スレバ其周圍ニ纏絡スルヲ以テ之ヲ採取シ少許ノ水ニ溶解シ再ビ醋酸ヲ和シテ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製ス。

顎下腺ムチン」ノ製法ハ又本品ノ製造ニ應用シ得ベク Levene 氏ニヨレバ「ムコアチン硫酸」ヲ證明シ得ベシト云フ。

#### 8. 卵被包物 (Eihülle) ムコイド

イカ (Sepia) 等下等動物ニ於ケル卵被包物ハ輸卵管腺分泌物ノ硬化セルモノニシテ「グリコプロテイド」ヲ含有シ「ヤリイカ (Loligo), タコ (Octopus) 等ノソレニ在リテモ亦ムチン性物質ヲ檢出ス。

蛙其他兩棲類ノ卵被包物ハ蛋白腺ノ分泌物ヨリ成リ上記ノソレト均シク「ムチン性物質」ヨリ成ル。

是等ノ被包物ハ其先端ヲ切り輕ク壓スレバ容易ニ卵ヲ分離スルヲ以テアルコール中ニ放置シテ脱水シ次テ粉末トナシ温湯並アルコール, エーテル等ヲ用ヒ浸出シテ精製ス。

此他支那産燕巢ノ基質モ亦鳥類ノ分泌物ニシテ一種ノ「グリコプロテイド」ヨリ成ルト謂フ。

#### 9. ブソイドムチン

卵巢囊腫 (Ovalialzyste) 殊ニ増殖性腺性囊腫 (Proliferierende glanduläre Zyste) 中ノ内容物ハ粘稠ニシテ膠様ノ分泌液ヨリ成リ「ブソイドムチン」ヲ含有ス。

之ヲ製スルニハ O. Hammarsten<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ適當ニ稀釋シ且ツ濾

1) O. Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 194.

過シテ澄明トナシタル囊腫液 (Zystenflüssigkeit) ニ 2—3 倍ノ「アルコール」ヲ加フレバ「ブソイドムチン」ハ沈澱シ硝子棒ヲ以テ攪拌スレバ其周圍ニ纏絡スルヲ以テ絮狀ノ沈澱ヲ析出シテ溷濁セル溶液中ヨリ容易ニ之ヲ採取シ得ベク次デ壓搾シタル後アルコール中ニ於テ細分シ更ニ「エーテル」中ニ 24 時間放置シ強ク壓搾スレバ容易ニ研磨シテ細粉トナスコトヲ得ベシ。

斯クシテ得タル粉末ハ水ニ溶解シテ粘稠ノ溶液ヲ生ジ其性狀稀釋シタル囊腫液ト異ナラズ之ニ「アルコール」ヲ加ヘテ再ビ沈澱セシメ「エーテル」ヲ用ヒ上記ノ如ク處置スレバ之ヲ精製シ得ベシ。

「ブソイドムチン」ハ白色引濕性ノ粉末ニシテ眞性ムチント異ナリ水ニ溶解シ醋酸ヲ加フルモ沈澱ヲ生ズルコトナク「アルコール」ヲ加フルニヨリテ沈澱シ永ク貯藏スレバ水及温湯ニ溶解スル性質ヲ失フニ至ル。其水溶液ハ粘稠ニシテ「ゴム漿様ヲナシ稀薄液ハ絲ヲ牽ク性質ヲ有シ熱スルモ凝固スルコトナク鹽酸、醋酸、硝酸、醋酸及黄色血滴鹽溶液ヲ加フルモ亦沈澱ヲ生セズ。之ニ反シ「タンニン酸」ヲ加フレバ粘著性ノ塊ヲ沈澱シ又醋酸鉛ニヨレバ其過剰ニ溶解スル絮狀ノ沈澱ヲ生ズ。

Zängerle<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ 3%ノ鹽酸ヲ加ヘテ 3 時間煮沸スレバ 30%ノ還元性物質 (葡萄糖トシテ) ヲ生ジ「ベンツォイル法」ニヨリテ「グルコザミン」ヲ檢出シ得ト謂フ。

#### 10. バラムチン

「バラムチン」モ亦腺性囊腫中ニ (多房性ノモノニ在リテハ各囊胞中ニ) 凝膠様ノ微顛スル塊ヲナシテ存在ス。

1) Zängerle, Münch. med. Wochenschr. 1900, 414.

之ヲ製スルニハ血液ノ浸潤セル部分ヲ除去シタル後凝膠様ノ塊ヲ布片ヲ用ヒテ壓漉シ數倍ノ水ヲ加ヘ攪拌シテ細微ノ状態ニ水中ニ分布セシメ之ニ稀薄ノ鹽酸ヲ加ヘ酸性トナシテ放置シ (溶液中ニ於ケル酸ノ含量ハ Kongopapier ヲ藍變スル程度トス) 其全ク萎縮シテ器底ニ沈澱スルヲ俟テ上液ヲ傾瀉シ尙 1 回此操作ヲ反覆シ微ニ鹽酸々性トナシタル「アルコール」中ニ致シ研磨シテ能ク洗滌

洗液無色ヲ呈スルニ至ルベシ然ル後始メ無水アルコール次ニ「エーテル」ヲ用ヒ處理シ硫酸上ニ真空ニ於テ乾燥シ粉末トナシテ製スベシ。

「バラムチン」ハ酸ノ性質ヲ有スル白色ノ粉末ニシテ「ブソイドムチン」ト異ナリ引濕性ヲ有スルコトナク水ニ不溶性ナレドモ之ニ少許ノ「アルカリ」ヲ加フレバ著シク膨脹シテ凝膠様ノ塊ニ變ジ其過剰ニ溶解シテ粘稠ノ液ヲ生ジ絲ヲ牽ク之ニ醋酸並鐵酸ヲ加フレバ絮狀ノ沈澱ヲ析出スレドモ (Panzer 氏ニヨレバ醋酸ヲ加フルニ溷濁スルニ過ギスト謂フ) 其過剰ニ溶解ス。其溶液ハ又熱スルモ凝固スルコトナク「タンニン酸並鹽基性ノ醋酸鉛」ニヨリテ沈澱シ醋酸及黄色血滴鹽溶液ヲ加ヘテ永ク放置スレバ沈澱ヲ析出ス。「バラムチン」ハ又 3%ノ鹽酸或ハ硫酸ヲ加ヘテ 1—2 時間煮沸スレバ 10%ノ還元性物質 (葡萄糖トシテ) ヲ生ジ Stuedel 氏ハ「フェニールイソチアナート」ヲ用ヒテ「グルコザミン」ヲ證明セリ後文グルコザミン參照)。

茲ニ上記各種類ノ「ムチン性物質」ニ付キ其百分組成ヲ掲グレバ次ノ如シ。

	C	H	N	S	
顎下腺 ムチン	48.84	6.80	13.32	0.84	Müller
略痰中ノムチン	48.26	6.91	10.70	1.42	Hammarsten
蝸牛外套部中ノムチン	50.34	6.84	13.67	1.79	..
蝸牛足部 ムチン	50.45	6.79	13.66	1.60	..
ムチノーゲン	50.30	6.84	13.62	1.71	..
角膜 ムコイド	50.16	6.97	12.79	2.07	Mörner
水晶體 ムコイド			12.27	1.19	..
血清 ムコイド	47.60	7.10	12.93	2.38	Zanetti
尿 ムコイド	49.40		12.74	2.30	Mörner
卵白 ムコイド	48.85	6.92	12.46	2.22	Zanetti
滑液 ムコイド	51.05	6.53	13.01	1.34	Holst
漿液 ムチン	51.43	6.65	13.23	1.25	..
ブソイドムチン	49.75	6.98	10.28	1.25	Hammarsten
バラムチン	51.76	7.76	10.70	1.09	Mitjukoff

### III. ションドロプロテイド (Chondroproteide)

「ションドロプロテイド」ハ含水炭素簇ヲ含有スル「ションドロアチン硫酸ト蛋白質トノ結合ヨリ成ル「グリコプロテイド」ニシテ軟骨、骨竝ニ腱等中ニ存在スル軟骨ムコイド、骨ムコイド、腱ムコイド等ハ其代表的ノモノトス。

#### 1. 軟骨ムコイド (Chondromukoid)

之ヲ製スルニハ Mörner 氏ニ従ヒ氣管軟骨 (Trachealknorpel) ヲ採リ之ヲ細切シタル後 Thymol 含有ノ水ヲ用ヒ (100g ニ對シ水約 1/2l.) 40° ノ温ニ於テ數日間浸出シテ濾過シ濃稠ナレドモ絲ヲ牽クコトナキ水浸液ニ鹽酸ヲ加ヘ其含量ヲ 0.2% トナシ水浴上ニ温ム

レバ濁濁シ次デ絮狀ノ沈澱ヲ析出スルヲ以テ之ヲ濾紙上ニ致シ更ニ「アルカリ」ニ溶解シ酸ヲ加ヘテ再ビ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シ水アルコール及エーテルヲ用ヒ洗滌シ真空内ニ乾燥スベシ。

軟骨ムコイドハ又次ノ方法ニヨリテ製セラル。

氣管軟骨ヲ削リテ細屑トナシ先ヅ蒸留水ヲ用ヒテ暫時浸出シ次テ 40° ノ温ニ於テ 0.1—0.2% ノ鹽酸ヲ加ヘ長時間浸出シテ膠 (Glutin) ヲ含有スル浸液ヲ濾去シ殘留物セル軟骨ヲ 40° ノ水ニテ洗滌シタル後更ニ 0.05—0.1% ノ「カリ鹼液ヲ加ヘ浸漬シテ「ムコイド」ヲ溶解セシメ濾過シテ骨梁 (Balkennetz) ノ状態ヲナシテ殘留スル「アルブモイド」ヲ去リ其濾液ニ鹽酸ヲ加ヘテ「ムコイド」ヲ沈澱セシメ前法ノ如ク操作シテ精製ス。

斯クシテ得タル「ムコイド」ハ酸ノ性質ヲ有スル無晶形ノ粉末ニシテ水ニ不溶性ナレドモ稀薄ノ「アルカリ」ニ溶解シテ粘著性ノ溶液ヲ生ジ稀薄ノ鑛酸又ハ過剰ノ醋酸ヲ加フレバ沈澱ヲ生ズ。又アルカリノ作用ニヨレバ容易ニ分解シテ「アルカリ、アルブミナート、ペプトン及ションドロアチン硫酸等ヲ成生ス。

#### 2. 腱ムコイド (Tendomukoid)

Cutter 及 Gies 氏ニヨレバ牛ノ「アヒルリス腱ヲ取り腱コルラーゲン」ノ製法中ニ述ベタル如ク操作シテ細切シ水ヲ用ヒ能ク洗滌シタル後半飽和ノ石灰水 (腱 1g ニ對シ半飽和ノ石灰水 2ccm) ヲ加ヘ時々振盪シテ澄明ノ濾液ヲ得ルニ至リ之ニ稀薄ノ鹽酸ヲ加ヘ其含量ヲ 0.2% トナシテ「ムコイド」ヲ沈澱セシメ絹布又ハ濾紙ヲ用ヒテ濾過シ始メ稀鹽酸次ニ水ヲ用ヒテ洗滌シ「ピウレット及ク



ロール」反應消失スルニ至レバ更ニ之ヲ「アルカリ」ニ溶解シ酸ヲ加ヘテ再ビ沈澱セシメ水ヲ用ヒテ能ク洗滌シ温アルコール及エーテル」ヲ用ヒテ浸出シ「エキス分及脂肪ヲ除去シテ精製シ真空内ニ於テ硫酸上ニ乾燥ス。然レドモ上記ノ方法ニヨリテ得タル「ムコイド」ガ果シテ單獨體ナリヤ否ヤハ疑問ニシテ「腱ムコイド」ハ諸種ムコイド」ノ混合物ヨリ成ルガ如シト謂フ。

### 3. 骨ムコイド (Osseomukoid)

新ニ屠殺シタル動物ノ大腿骨ヲ取り之ニ附着スル組織及骨膜等ヲ除去シ24時間流水中ニ浸漬シテ骨髓ヲ除キ尙注意シテ結締織ノ残留物ヲ削リ取り次デ稀薄ノ鹽酸(0.2—0.5%)中ニ浸漬シ骨ヨリ「コラーゲン」ヲ製スル方法中ニ記載セル如ク操作シテ「オッセイン(Ossein)ヲ製シ次デ流水中ニ浸漬シテ「クロール反應ヲ呈セザルニ至リ之ニ半飽和ノ石灰水(1gニ對シ2—5ccm)ヲ加ヘ48時間浸出シ其浸液ニ鹽酸ヲ和シ其含量ヲ0.2%トナセバ「ムコイド」ハ沈澱スルヲ以テ上記腱ムコイド中ニ述べタル如ク操作シテ精製スベシ。

上記ノ方法ニヨリテ得タル各種類ノ「シンドロプロテイド」ニ就キ其百分組成ヲ掲グレバ次ノ如シ。

	C	H	N	S	
軟骨ムコイド	47.30	6.42	12.58	2.42	Mörner
骨ムコイド	47.43	6.63	12.22	2.32	Hawk u. Gies
腱ムコイド	84.76	6.53	11.75	2.33	Chittenden u. Gies
同	上	6.67	12.47	2.20	Cutter u. Gies

### IV. ファスファグリコプロテイド

此種ニ屬スル「ムチン性物質」ハ食用蝸牛(Helix pomatia)ノ蛋白腺中ニ存在スル「ヘリコプロテイド(Helicoproteid)ニシテ新鮮ナル蛋白腺ヲ切り取り海砂ヲ加ヘテ研磨シ水ヲ用ヒテ浸出シ濾過シテ得タル藍色ニシテ蛋白石濁ヲ呈スル浸液ニ醋酸ヲ加ヘテ沈澱セシメ水ヲ用ヒテ洗滌シ更ニ稀薄ノ「アルカリ」ヲ加ヘ微酸性又ハ中性トナシテ溶解シ再ビ醋酸ヲ加ヘ其含量ヲ1%トナシテ沈澱セシメ溶解及沈澱ノ操作ヲ反覆シテ精製スベシ。

斯クシテ得タルモノハ次ノ百分組成ヲ有シ。

C46.99, H6.78, N6.08, S0.62, P0.47%

水ニ不溶性ナレドモ「アルカリ」ヲ加ヘ中性又ハ微弱酸性トナスニヨリテ溶解シ微ニ蛋白石濁ヲ呈ス其溶液ハ牽絲性ヲ有スルコトナク之ニ醋酸ヲ加フレバ沈澱ヲ生シ其過剰ニ溶解セザレドモ之ニ鹽酸又ハ硝酸ヲ加フレバ溶解ス。

ヘリコプロテイド」ハ又2%ノ硫酸ヲ加ヘテ熱スレバ「フェーリング氏液ヲ還元シ「ペプシン消化ニヨリテ「プソイドヌクレイン」ヲ析出ス。又アルカリ」ヲ加ヘテ煮沸スレバ左旋性ニシテ還元性ヲ有セザル高級含水炭素ジニストリン(Sinistrin)ヲ生ズト謂フ。

### 附

#### アミロイド (Amyloide)

「アミロイド」ハ通常病理的變化ニヨリテ一定ノ組織内ニ沈著スル物質ニシテ2種ノ形態ヲナシテ顯ハル。一ツハ所謂澱粉小體(Corpora amylacea)ニシテ同心性ノ層ヲナス硝子様ノ圓形小體ニシテ腦及其他ノ組織中ニ沈著シ一ツハ脾臟、腎臟、肝臟等ノ臟器ニ

シテ所謂澱粉様變性 (Amyloiddegeneration) ヲ來スノ際光輝ヲ有スル均等ノ小塊ヲナシテ臟器ノ各所ニ顯ハレ其性恰モ「サゴ米ヲ散布セルガ如キノ故ヲ以テ「サゴ粒 (Sagokörner) ト稱セラレ其著ク發達セルモノニ在リテハ臟器ハ肥大スルト共ニ堅ク木質様ニ變化シテ外觀豚脂様 (Speckig) ニシテ且硝子様ヲ呈スルニ至ル。此現象ハ脾臟ニ於テ最モ顯著ニシテ此ノ如ク變性シタルモノハ豚脂脾 (Speckmilz) 等ノ名アリトス。

アミロイド性ノ物質ハ又生理的ニ動脈管壁等ニ顯ハル、コトアリト雖モ「アミロイド」トハ全ク異ナリ寧ロ「シュンドロプロテイド」ニ屬ス。

アミロイドハ「ヨード」ニ對シ呈色反應ヲ示シ切片ヲ製シ之ニ「ヨード溶液ヲ加フルニ澱粉様變性ヲナシタルモノハ他ノ組織微黃色ヲ呈スルニ反シ赤褐色乃至汚紫紅色ヲ呈シ更ニ之ニ硫酸ヲ滴加スレバ紫紅色乃至藍色ニ變ズ。

アミロイドハ又ヨードメチルアニリン (Jodmethylanilin) ニ對シ (特ニ醋酸ヲ加ヘタル後) 紅色ヲ呈シ「アニリン綠 (Anilingrün) ニ對シ同様紅色ニ著色ス。ヨード硫酸反應ハ「アミロイド」ノ物理學的性質ニヨリテ一定セザルガ故ニ「アニリン色素ニ對スル反應ハ之ガ證明上殊ニ重要ナリトス。

Hanssen 氏ニヨレバ臟器中ニ圓形乃至橢圓形ヲシテ存在スル小塊ヲ器械的ニ摘出シ乾燥シタル後研磨スレバ之ヲ黃色乃至褐色ノ粉末トナシ得ベク3種ノ製品ニ就キ分析シタル結果ニヨレバ其百分組成ハ次ノ如クシテ

C48.5—52.8, H7.24—7.58, N14.23—15.62, S1.26 %

C:Nノ比ハ毎ニ3.38—3.42ノ比ヲナス。

上記ノ物質ハ水、稀薄ノ酸、アルカリ並アムモニアニ不溶性ニシテ蛋白質ノ著色反應及ヨード硫酸反應ヲ呈シメチルピオレット反應ハ顯著ナラザルモ「アニリン綠ニヨリテ紅色ヲ呈ス。

又 Hanssen<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ本品ハ硫黃ヲ含有スレドモ硫酸ノ状態ニ存在セザルガ故ニ從ツテ「シュンドロアチン硫酸ヲ含有スルコトナシト謂フ。

#### V. シュンドロアチン硫酸及ムコアチン硫酸

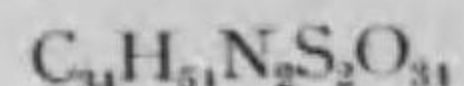
##### 1. シュンドロアチン硫酸 (Chondroitinschwefelsäure)

シュンドロアチン硫酸ハ上文ニ述タルガ如ク「シュンドロプロテイド」ノ成分ニシテ Mörner 氏始メテ之ヲ軟骨ヨリ純粹状態ニ製出シ化學上一種ノ「エーテル硫酸ニ屬ス。通常強酸性ノ舍利別狀ヲナシ容易ニ分解シテ硫酸ヲ生ジ其水溶液ハ適當ナル濃度ニ於テ「ゴム漿様ヲナシ鹽類ノ存在ニ於テ「アルコール」ヲ加フルレバ沈澱ヲ生ジ光學的左旋性ナリ。其アルカリ及アルカリ土類鹽ハ水ニ溶解シ亞鹽化錫、鹽基性醋酸鉛、亞酸化汞等ヲ加フルニヨリテ沈澱スレドモ醋酸、タンニン酸、黃色血滴鹽及醋酸、其他醋酸鉛昇汞並硝酸銀等ニヨリテ沈澱ヲ生セズ。

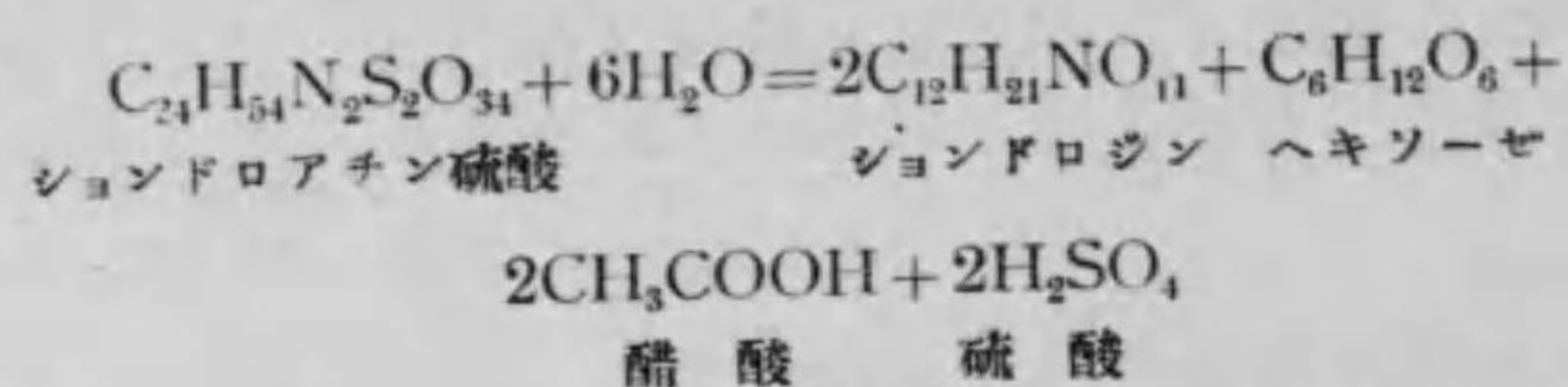
シュンドロアチン硫酸ハ又スクレイン酸ト等シク弱酸性ノ溶液ニ於テ膠或ハ他ノ蛋白質ト化合シテ不溶性ノ沈澱ヲ生シ (第二十三章スクレイン酸參照) 該沈澱ハ鏽酸ノ過剰ヲ加フレバ再ビ溶解ス。

Schmiedeberg 氏ニヨレバ其組成ハ次ノ如クニシテ

1) Hanssen, Biochem. Zeitschr. 13, 185, 1920



之ニ酸ヲ加ヘ煮沸スレバ先ヅ分解シテ硫酸及ションドロアチン (Chondroitin) ヲ生ジ「ションドロアチン」ハ更ニ分解シテ醋酸及ションドロジン (Chondrosin) ヲ生ズ。



ションドロアチン (C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>11</sub>) ハ一鹽基性ノ酸ニシテ白色ノ粉末ヲナシ水ニ「ゴム質様ヲナシテ溶解シ「アルコール」ヲ加フレバ沈澱ヲ生スレドモ還元性ヲ有セス。

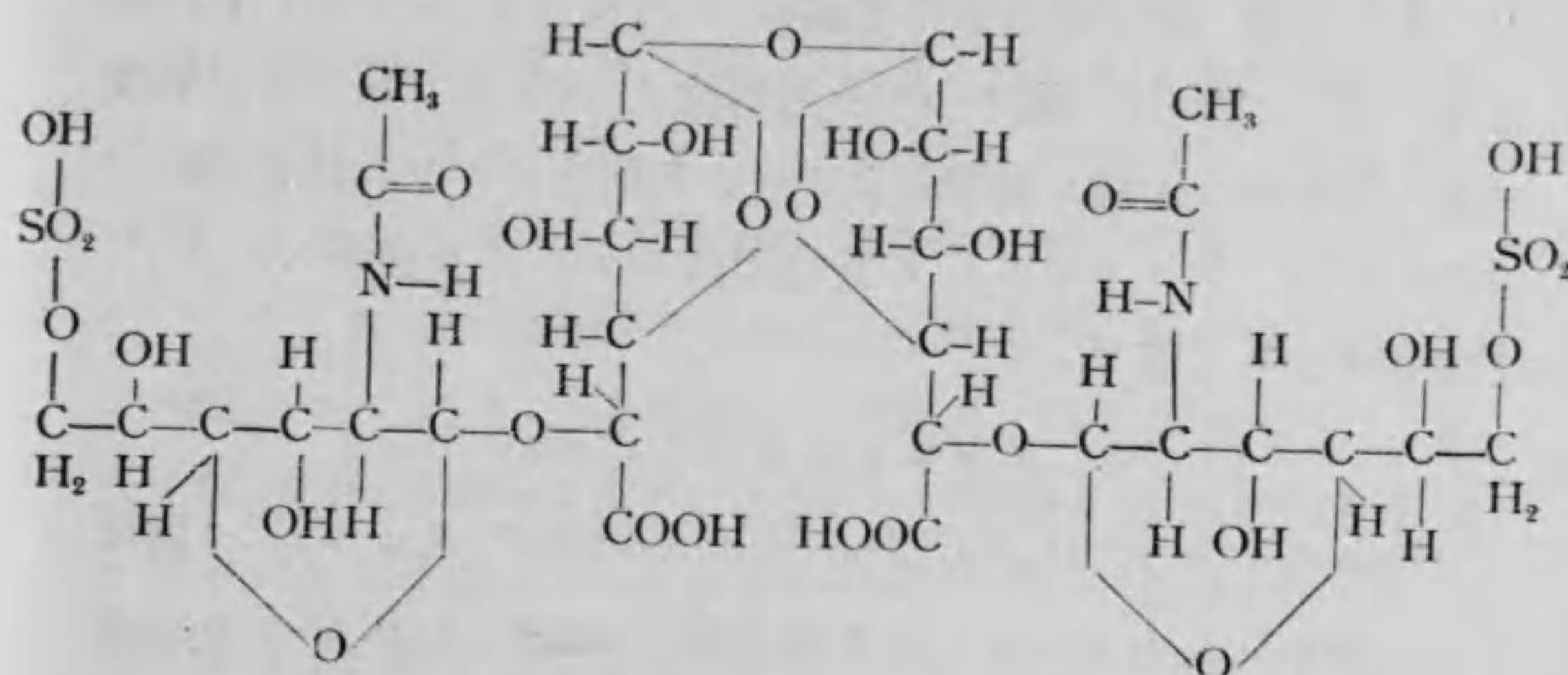
ションドロジン (C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>11</sub>) モ亦ゴム質様ノ物質ニシテ酸及鹽基ノ性質ヲ有シ「フェーリング氏液ヲ還元シ比旋光ハ [α]<sub>D</sub> = +42° ナリ。

Schmiedeberg 氏ニヨレバ「ションドロジン」ハ「グルクロン酸 (Glukuronsäure) 及グルコザミン (Glukosamin) ヨリ成リ從ツテ「ションドロアチン硫酸」ハ次ノ成分ヨリ構成セラル、モノト推測セラル。

グルコザミン	2 分子
グルクロン酸	2 分子
ヘキソース	1 分子
醋酸	2 分子
硫酸	2 分子

然レドモ Levene 氏ハ之ト説ヲ異ニシ「ションドロアチン硫酸」ノ分解ニ當リ「ションドロジン」1 分子ニ對シ醋酸 1 分子ヲ生ズル

コト竝ションドロジン」ノ C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>11</sub> ナル組成ヲ有スルコトハ前者ノ所説ニ一致スト雖モ「アミノ糖ニ關シテハ Schmiedeberg 氏ノ之ヲ認メテ「グルコザミン」トナスニ反シ Levene 氏ハ其異性體ニ屬スル他ノ「アミノ糖ナルコトヲ證明シ (後文参照) ションドロザミン (Chondrosamin) ト命名スルト共ニ「ションドロアチン硫酸」ニ對シ次ノ式ヲ提案セリ。



從テ氏ニヨレバ「ションドロアチン硫酸」ハ C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>29</sub> ナル式ニ該當スルト共ニ次ノ成分ヨリ構成セラル

ションドロザミン	2 分子
グルクロン酸	2 分子
醋酸	2 分子
硫酸	2 分子

Schmiedeberg 氏ノソレニ比スレバ「ヘキソース」1 分子少シトス、然レドモ氏ハ最近其バリウム鹽ニ對シ C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>29</sub>Ba ナル式ヲ與ヘタリト謂フ。

## 2. ムコアチン硫酸 (Mukoitinschwefelsäure)

ムコアチン硫酸ハ Levene 氏等始メ之ヲ臍帶ノ「ムコイドヨリ製出シ「アミノ糖ノ「グルコザミン」ヨリ成ル外總テノ點ニ於テ「シヨンドロアチン硫酸ニ一致ス。然レドモ氏等ニヨレバ「ムコアチン硫酸ハ2種ノ異ナル形態ヲナシテ存在シ一ツハ水ニ不溶性ノ「バリウム鹽ヲ生ジ又醋酸ヲ加フレバ其溶液ヨリ凝膠様ノ沈澱ヲ生ジ專ラ角膜、硝子體及臍帶等組織ヲ形成スル「ムコイド中ニ發見セラル。之ニ反シ他ノ一ツハ可溶性ノ「バリウム鹽ヲ生ジ醋酸ヲ加ヘテ得タル沈澱ハ凝膠様ナラズシテ絮狀ヲナシ胃粘膜(豚)、バラムチン、ブソイドムチン其他卵白ムコイド及血清ムコイド」ノ成分ヲナスト謂フ。

## 3. ヒアロイヂン (Hyaloidin)

ヒアロイヂン (C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub>) ハ Schmiedeberg<sup>1)</sup> 氏ニヨレバ諸種ノ蛋白質中ニ含有セラル、含水炭素團ノ母體ニシテ始メ胞蟲囊 (Echinokokkusblasen) ノ壁ヨリ製出セラレ「ベキソーゼ2分子、グリコザミン2分子及醋酸1分子ヨリ成ルモノト思考セラル。

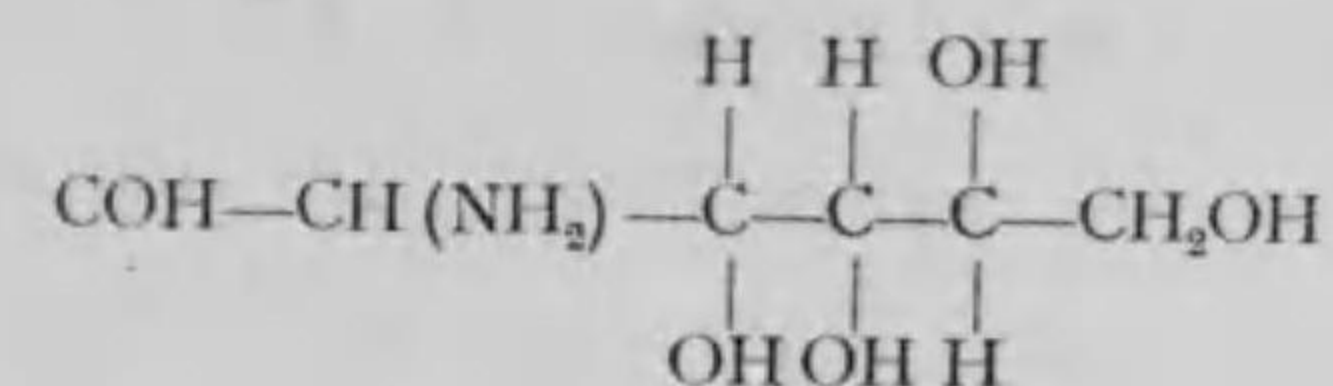
ヒアロイヂンハ還元性極メテ弱シト雖モ酸ヲ加ヘテ加水分解スレバ著シク「フェーリング氏液ヲ還元シ氏ノ説ニヨレバ「頸下腺ムチン中ニハ43.2%、喀痰中ノソレニ在リテハ42%ヲ含有スト謂フ。

## VI. アミノ糖及グルクロン酸

## 1. グルコザミン (Glukosamin, Chitosamin)

1) Schmiedeberg, Arch. exp. Path. u. Pharm. 87, 31.

グルコザミン」ハ E. Fischer 氏ニヨリ d-アラビノーゼ (d-Arabinose) ヨリ合成セラレ「アミノ糖中最モ必要ノモノニシテ次ノ構造式ヲ有シ



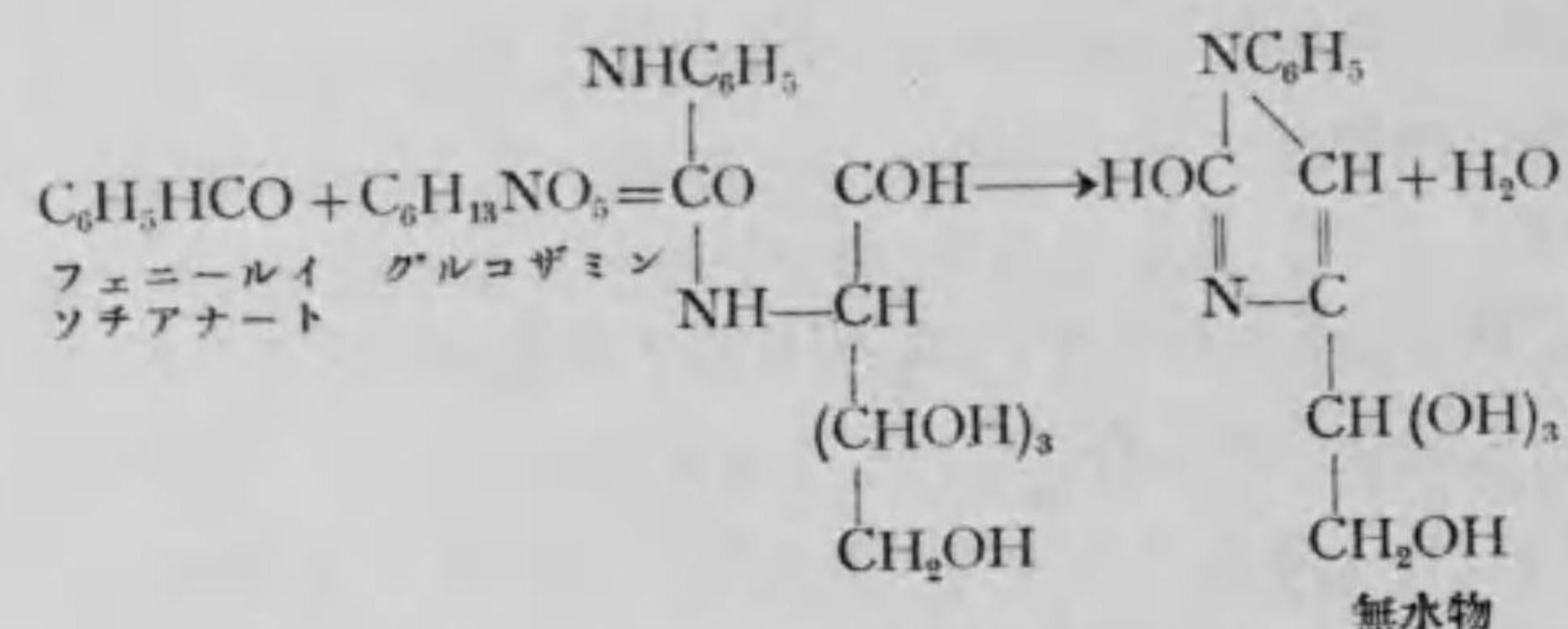
—CH(NH<sub>2</sub>)—基ニ於ケル H 及 NH<sub>2</sub> 根ノ配置未詳ナルヲ以テ d-グルコゼ (d-Glukose) 又ハ d-マンノーゼ (d-Mannose) ノ誘導體ナルヤ明ナラズ。通常カニ及エビ等ニ於ケル皮殻ノ主要成分ヲナス「ヒチン (Chitin) = 濃鹽酸ヲ作用スルニヨリテ成生シ F. Müller<sup>1)</sup> 氏ノ研究ニヨリ「ムチン」ヲ構成スル成分ナルコトヲ知ルニ至レリ。氏ハ「頸下腺及喀痰ムチン」ヲ取り3%ノ鹽酸ヲ加ヘ數時間煮沸シテ得タル分解産物ニ「ベンツォイールクロリド (Benzoylchlorid) 及ナトロン滴液ヲ作用シテ「ベンツォイールエステル」ヲ得然ル後其鹽酸鹽ヲ熔閉管中ニ於テ濃鹽酸ヲ用ヒ鹼化シテ之ヲ證明シ此方法發見セラレテ以來卵白ムコイド其他諸種ノ「ムチン中ニ「グルコザミン」ノ存在ヲ明カニスルヲ得タリ。

遊離ノ鹽基ハ針狀ノ結晶ヲナシ水ニ容易ニ溶解シテ「アルカリ性ノ反應ヲ呈シ分解シ易ク光學的右旋性ニシテ 110°ニ於テ熔融シ「フェーリング氏液ヲ還元シ且 d-グルコゼ」ト同一オザツオン (Glukosazon) 生ズレドモ酸酵セズ。

グリコザミン」ハ「ベンツォイールクロリド及ナトロン滴液ヲ

1) F. Müller, Zeitschr. f. Biol. 42, 468, 1901.

作用スレバ結晶性ノ「エステル」ヲ生ジ又 Steudel<sup>1)</sup> 氏ニ從ヒ「アルカリ性溶液ニ於テ「フェニールイソチアナート (Phenylisocyanat)」ヲ作用スレバ之ト結合シ 20%ノ醋酸ヲ加ヘテ 1時間水浴上ニ熱スレバ無水物ニ變ジテ結晶シ其分離及證明ニ應用セララル。

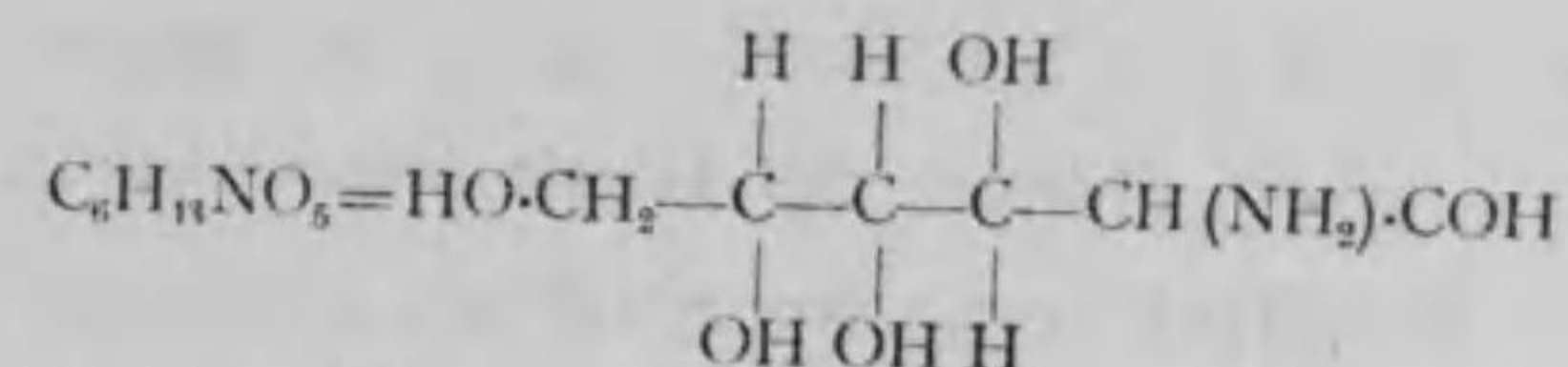


## 2. ションドロザミン (Chondrosamin)

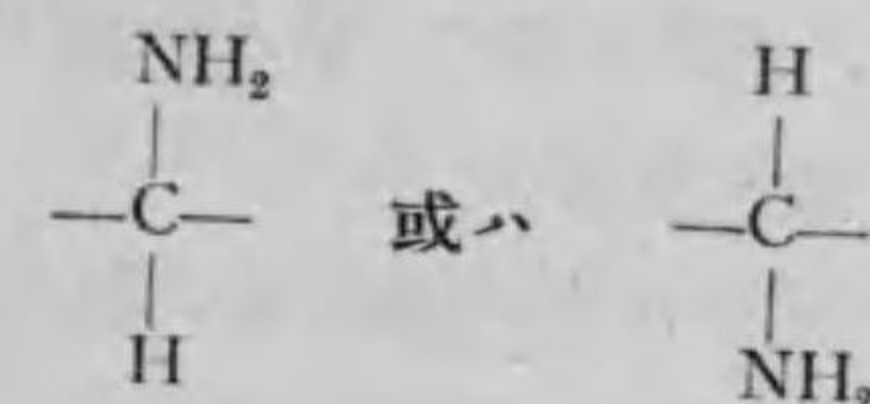
「ションドロザミン」モ亦アミノ糖ニ屬シ「グルコザミン」ノ立體異性體ニシテ Levene<sup>2)</sup> 氏ハ「ションドロアチン硫酸ヲ亞鹽化錫及クロールバリウム」ノ存在ニ於テ 20%ノ鹽酸ヲ用ヒ加水分解シテ之ヲ製出シ (Schmiedeberg 氏ハ之ヲ評シテ不純ナル「グルコザミン」ニ外ナラズト謂ヘリ) 次デ Fischer 氏ガ d-アラビノーゼ」ヨリ「グルコザミン」ヲ製出シタルト同一方法ヲ應用シテ「d-リキソーゼ」(d-Lyxose) ヨリ之ヲ製出シ「ションドロアチン硫酸ヨリ得タルソレト比較シテ同一物ナルコトヲ證明セリ。

其構造ハ次ニ示ス如クシテ

1) Steudel, Zeitschr. f. physio. Chem. 34, 353. 2) Levene, Journ. of biol. Chem. 26, 143 (1916); Ibid. 39, 69 (1920); Biochem. Zeitschr. 124, 60 (1921)



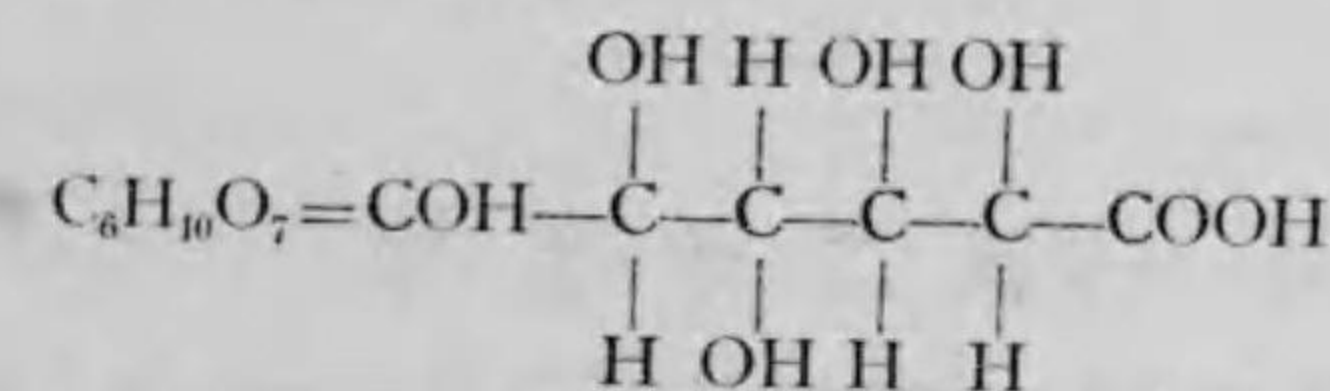
「グルコザミン」ト同様 -CH-NH<sub>2</sub> 根ニ於ケル H 及 NH<sub>2</sub> ノ位置不明ニシテ次ノ何レナルヤ決定セズ。



鹽酸鹽 (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N·HCl) ハ針狀ノ結晶ニシテ水及アルコールニ溶解シ 182°ニ於テ熔融シ且變旋光 (Mutarotation) ヲ示シ。其オザツオンハ「グルコザミン」ノソレト異ナリ「アルコール」ニ溶解シ 201°ニ於テ熔融ス。

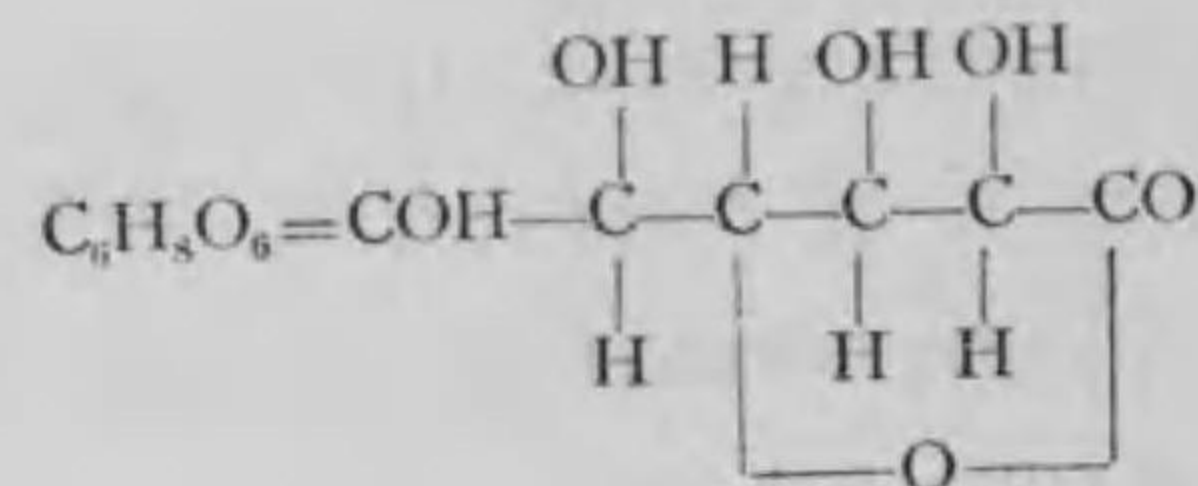
## 3. d-グルクロン酸 (Glukuronsäure)

d-グルクロン酸ハ次ノ構造式ヲ有シ



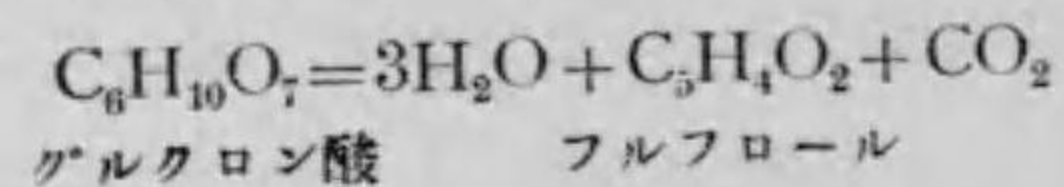
d-グルコーゼ」ノ誘導體ニシテ始メ Schmiedeberg 並 Hans Meyer 氏等ヨリテ發見セラレ次デ E. Fischer 氏ハ Zuckerlaktonsäure ヲ還元シテ之ヲ合成シ又 Levene 氏等ニヨリ「ションドロアチン硫酸並ムコアチン硫酸」ノ成分トシテ證明セララル、ニ至レリ。通常舍利別様ヲナシ水ニ容易ニ溶解シ又アルコールニ溶解ス。上記ノ舍利別ハ之ヲ放置スレバ無水物即グルクロン (Glukuron) ノ結晶

ヲ析出シ



該結晶ハ甘味ヲ有シ 175—178°ニ於テ熔融シ水ヲ加ヘテ煮沸スレバ再ビ「グルクロン酸ニ復歸ス。

グルクロン酸ノ「アルカロイド鹽殊ニ「チンシヨニン (Cinchonin) 鹽ハ容易ニ結晶シ屢々グルクロン酸ノ分離ニ應用セラル。グルクロン酸ハ又光學的右旋性ニシテ還元性ヲ有スレドモ醱酵スルコトナク鹽酸ヲ加ヘテ蒸餾スレバ炭酸及フルフロール」ヲ生ジ



フロ、グルチン及オルチン」ヲ用ヒテ檢スレバ「ペントーゼ」ノ反應ヲ呈ス。

## 第二十五章 クロモプロテイド (Chromoproteide)

「クロモプロテイド」モ亦一種ノ結合蛋白質ニシテ血液中ノ色素ヘモグロビン (Hämoglobin) 竝頭足類 (Kephhalophalopoden) 及甲殻類 (Krustazoen) ノ血液中ニ存在スル色素ヘモチアニン (Haemocyanin) 等之ニ屬ス。

### I. ヘモグロビン (Hämoglobin)

循環セル血液ノ色ハ一部ハ「ヘモグロビン」ニ又一部ハ酸素ト結合セル「オキシヘモグロビン」ニ基因シ動脈血中ニ在リテハ後者多量ヲ占メ静脈血中ニハ兩者共存ス之ニ反シテ窒息血液ハ殆ド全ク前者ヨリ成ル。

ヘモグロビン」ハ赤血球ノ主要成分ニシテ Hoppe-Seyler 氏ニヨレバ乾燥品 100 分中人ニ在リテハ 86.8—94.4 %、犬ニ在リテハ 86.5 %、鵝鳥ニ在リテハ其 62.65 %ハ「ヘモグロビン」ヨリ成ルト謂フ。ヘモグロビン」ハ結合蛋白質ニ屬シ「グロビン及鐵ヲ含有スル血色素ヘモクロモーゲン (Hämochromogen) トノ結合ヨリ成リ稀酸ノ作用ニヨレバ容易ニ分解シ後者ハ酸素ノ存在ニ於テ直ニ「ヘマチン (Hämatin) ニ變ズ。

グロビン及單純蛋白質ハ一般ニ左旋性ナルニ反シ「ヘモグロビン」ハ右旋性ニシテ Cノ平均波長ヲ有スル光線ニ對シ測定セル其比旋光ハ次ノ如シ。

ヘモグロビン	$\alpha_C = +10.4$
グロビン	$\alpha_C = -54.2$

Schulz 氏ニヨレバ「ヘモグロビン」ハ其分解ニヨリ「グロビン 86.5 %、ヘマチン 4.2 %ヲ生ジ又 Lawrow 氏ニヨレバ「グロビン 94.09 %、ヘマチン 4.47 %ヨリ成リ殘餘ノ 1.4 %ハ未詳ニシテ脂肪酸及アムモニア」ヲ檢出スト謂フ。

血球ハ血液ニ水ヲ加ヘテ稀釋スレバ之ヲ吸收シテ膨脹シ「ヘモグロビン」ハ遂ニ礎質 (Stromata) ヨリ分離シテ水中ニ移行シ溶液ハ透明ニシテ鮮紅色ヲ呈ス此現象ヲ名ケテ「ヘモリーゼ (Hämolyse) ト謂フ。

「ヘモリーゼ」ハ上記滲透壓ノ關係以外血液ニ「エーテル、クロ、フォルム、アルカリ、サポニン等ノ化學的物質其他異種動物ノ血清、細菌ノ毒素等ヲ加フルニヨリテ亦惹起セラル。

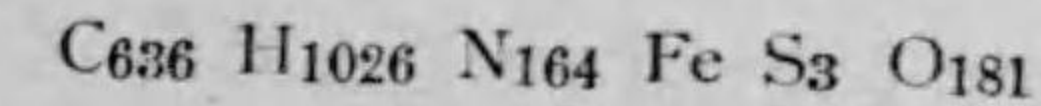
「ヘモグロビン」ハ微酸性ノ蛋白質ニシテ「ナトリウム」ト結合シテ血球中ニ存在シ其水溶液ハ蛋白質ニ對スル沈澱及著色反應ヲ呈シ硝酸、アルカロイド試薬其他ブローム及クロール水並ヨードヨードカリウム等ヲ加フルニヨリテ沈澱スレドモ鹽酸性溶液ハ多クノ重金屬鹽類(鉛醋及鉛糖ヲ除ク)ニヨリテ沈澱ヲ生ゼズ。又「アルブミン」ト均シク其中性溶液ハ食鹽又ハ硫酸マグネシウムヲ加ヘテ飽和スルモ析出スルコトナク硫酸アムモニウムヲ加ヘテ飽和スルニアラザレバ沈澱セズ。Preyer氏ニヨレバ「ヘモグロビン」ハ64°ニ於テ凝固ス然レドモ54°ニ於テ永ク温ムレバ漸次分解シテ「ヘマチン及グロビン」ヲ成生シ又Hoppe-Seyler氏ニヨレバ「オキシヘモグロビン」ハ腐敗ニ對シ抵抗力ヲ有シ此際「ヘモグロビン」ニ還元セラル、ト雖モ此以上ニ變化ヲ受クルコトナク又同氏ニヨレバ「トリプシン」ノ作用ニ抵抗シ生活セル血球中ニ存在スル場合ニ在リテ殊ニ然リトス。

「ヘモグロビン」ハ動物ノ異ナルニ從ヒ結晶水及溶解度等ニ差異アルノミナラズ又百分組成ヲ異ニシ同一種類ノ動物ヨリ得タルモノト雖モ精製困難ナル爲メ各實驗者ノ成績必ズシモ一致セズ。茲ニ數種動物ノ「ヘモグロビン」ニ就キ其百分組成ヲ掲グレバ次ノ如シ。

オキシヘモグロビン	C	H	N	S	Fe	O	P	實驗者
犬	54.57	7.22	16.38	0.57	0.336	20.93		Jaquet
犬	53.85	7.32	16.17	0.59	0.43	21.84		Hoppe-Seyler
牛				0.48	0.36			Hüfner-Jaquet
馬	54.75	6.98	17.35	0.42	0.38	20.12		Abderhalden
馬	54.68	7.07	17.40	0.66	0.46	19.74		Kossel 其他諸氏ノ分析成績平均數
馬					0.335			Zinoffsky
豚	54.17	7.38	16.23	0.66	0.43	21.36		Otto
豚	54.71	7.38	17.43	0.48	0.40	19.60		Hüfner
モルモット	54.12	7.36	16.78	0.58	0.48	20.68		Hoppe-Seyler
鶏	52.47	7.19	16.45	0.86	0.335	22.50	0.197	Jaquet

上記ノ分析ハ「オキシヘモグロビン」ニ就キ施行シタルモノナレドモ「ヘモグロビン及オキシヘモグロビン」ハ共ニ大ナル分子量ヲ有スルガ故ニ其何レヲ以テ顯ハスモ差異ナク「オキシヘモグロビン」ハ容易ニ結晶スルノミナラズ加フルニ「ヘモグロビン」ハ空氣中ノ酸素ヲ吸收シテ直ニ「オキシヘモグロビン」ニ變化スルヲ以テ多數ノ化學的試験ハ之ニ就キ施行セラル、ヲ普通トナス。

Hüfner氏ハ以上ノ分析成績及「ヘモグロビン」ト結合スル酸素ノ量ヨリ犬ノソレニ對シ14129ナル分子量及次ノ式ヲ算出シ



又鐵ノ含量ヲ基礎トシテ牛ノ「ヘモグロビン」ニ對シ16629ナル分子量ヲ算出シ(鐵ノ含量ヲ0.34%トシテ) Hill及Brown氏ハ發熱量ヲ測定シテ略同一結果ヲ得次デHüfner氏ハ滲透壓ヲ測定シ馬ノ「ヘモグロビン」ハ其分子量14630—15840ニシテ四回ノ平均

ハ 15115, 牛ノソレハ 15500—18370 ニシテ 11 回ノ平均數ハ 16321 ナルコトヲ明カニセリ。

「ヘモグロビン」ノ水溶液並血液ハ酸素ヲ吸收シテ「オキシヘモグロビン」ニ變ズルト共ニ更ニ之ヲ放出スル特異ノ性質ヲ有シ此機能ハ成分中鐵ヲ含有スルニ基キ 1 分子ノ「ヘモグロビン」ハ 1 分子ノ酸素ト結合シ 1g ノ「ヘモグロビン」ハ定溫定壓ニ於テ 1.34cm ノ酸素ヲ吸收ス。其他又一酸化炭素, 酸化窒素, 硫化水素等ノ瓦斯ヲ吸收シテ之ト結合ス。

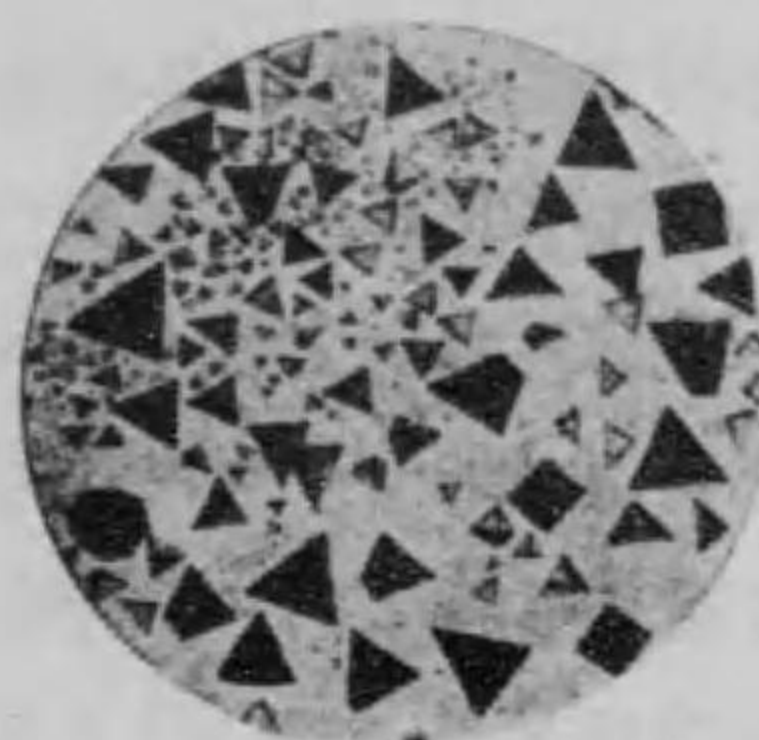
### 1. オキシヘモグロビン (Oxyhämoglobin)

「オキシヘモグロビン」ハ水殊ニ著シク稀釋シタル炭酸アルカリノ溶液ニ容易ニ溶解シ「アルコール, エーテル, ベンツオール等」ニ不溶解性ナリ。又其溶液並血液ハ「グアヤク丁」幾ヲ直接酸化スル効力ナシト雖接觸劑トシテ作用シ「テルペンチン油等過酸化物」ヲ含有スル物質ノ存在ニ於テ之ヲ藍變スル性質ヲ有ス。

「オキシヘモグロビン」ハ之ヲ結晶狀ニ製出スルコトヲ得レドモ溶解度ノ異ナルニ從ヒ難易アリ人, 牛, 豚等ノ「オキシヘモグロビン」ハ結晶シ易カラズ。之ニ反シ馬, 犬, 栗鼠, モルモット, 鼠等ニ在リテハ比較的容易ニ結晶シ絹様ノ光澤ヲ有シ針狀, 柱狀, 四面體乃至板狀等ニ結晶シ多クハ斜方晶系ニ屬スレドモ栗鼠ノソレハ六邊性ノ板狀ヲナシ六方晶系ニ結晶ス。

從來結晶系ハ動物ノ種類ニヨリテ一定スルモノト信ゼラレタレドモ Uhlik 氏ノ研究ニヨレバ再結晶ニヨリテ其結晶系統ヲ變更シ又之ヲ本來ノ結晶系ニ復歸(六方晶系 $\rightleftharpoons$ 斜方晶系)セシムルコトヲ得ト謂フ。

第十二圖



モルモットノ「オキシヘモグロビン」

第十三圖



栗鼠ノ「オキシヘモグロビン」

「オキシヘモグロビン」ハ Hoppe-Seyler 氏ニヨレバ 3—9% ノ結晶水ヲ含有シ低溫ニ於テ硫酸上ニ乾燥シ然ル後熱シテ 110—115°ニ至レバ之ヲ放出シ 160°ニ至リ分解シテ角質物ヲ灼クガ如キ臭氣ヲ發シ全ク燃焼スレバ酸化鐵ヲ含有スル灰分ヲ殘留ス。

以上述タル事實(百分組成, 溶解度及結晶水等ニ於ケル相違)ニ就テ觀レバ「オキシヘモグロビン」ハ動物ノ種類ニヨリテ異ナルガ如シト雖モ此點ニ關シテハ從來議論ノ在ル所ニシテ今日尙決定セズ。然レドモ酸素ノ最高吸收量, 分光試験ノ結果等ヨリ判定スレバ純粹ナル「オキシヘモグロビン」ハ純然タル單一體ニシテ各種ノ動物ニ在リテ化學上同一物ト認ムベキモノナリト謂フ。

(a)「オキシヘモグロビン」ノ製法 諸種ノ方法アレドモ茲ニハ Hoppe-Seyler 氏法ノ改良法ヲ掲グベシ。之ニヨレバ牛又ハ馬ノ「フィブリン」ヲ除去シタル成ルベク新鮮ナル血液ヲ採リ直徑 5cm 高サ 18cm (内容約 200ccm) ノ硝子製容器ヲ用ヒ遠心分離シテ血球ヲ沈澱セシメ血清ヲ傾瀉シ次デ之ト同容量ノ生理的食鹽水ヲ和シ遠心分離シテ血球ヲ洗滌スルコト數回ノ後二倍容ノ水ヲ加ヘ



37°ノ温ニ於テ溶解シ 0°ニ冷却シ同温度ノ「エーテル半容量ヲ加ヘ分液漏斗中ニ於テ時々振盪シ然ル後 24時間零度ノ温ニ於テ静置スベシ。然ルトキハ液ハ三層ニ分離スルヲ以テ透明ナル最下層(中層ハ赤血球ノ礎質ヲ含有シテ凝膠様ヲナシ上層ハ「エーテル」ヨリ成ル)ノ液ヲ分取シタル後零度ニ冷却セル「コルベン中ニ濾入シ之ニ過マンガン酸カリウム及硫酸ヲ通過セシメテ淨化シタル空氣ヲ通ジテ「エーテル」ヲ驅除シ牛其他結晶シ難キ「オキシヘモグロビン」ノ場合ニ在リテハ零度ニ冷却シタル「アルコール $\frac{1}{3}$ 」容、馬ノ場合ニ在リテハ $\frac{1}{4}$ 容ヲ徐々ニ且振盪シツ、注加シ起寒劑ヲ用ヒ零下 20°ニ冷却シツ、放置シ結晶ヲ析出スルニ當リテハ上記ノ溶液ハ凝膠様ノ性質ヲ帶ブルニ至ルヲ以テ時々振盪スベシ。然ルトキハ馬血ニ在リテハ 1—2時間、牛ニ在アリテハ 24時間ニシテ全ク結晶ス。

上法ニヨリテ得タル結晶ハ「アルコール」ヲ加ヘタル爲メ一部變性セルガ故ニ更ニ「アルコール」ヲ用ヒザル結晶法ヲ施行シテ之ヲ精製ス。其法先ヅ母液ヲ傾瀉シ尙遠心分離シテ全ク母液ヲ去リ次デ零度ノ水ヲ以テ洗滌シ成ルベク少許ノ水ヲ用ヒ 37°ノ温ニ於テ再ビ溶解シ零下 3°ニ冷却シ且オキシヘモグロビンノ結晶ヲ接種シテ放置スレバ長時間ノ後結晶ヲ析出スルニ至ルベシ。茲ニ於テ結晶ヲ遠心分離シテ母液ヲ去リ尙 1—2回再結晶ヲ施行シテ精製シ最後ニ結晶粥ヲ水ニ溶解シ透析シテ純粹ノ溶液ヲ製シ或ハ一旦粘土板又ハ濾紙上ニ乾燥シタル後約 36時間真空内ニ於テ硫酸上ニ乾燥シ硝子製乳鉢中ニ於テ粉末トナシタル後乾燥シタル水素瓦斯ヲ通ジツ、沸騰セル「トルオール浴中ニ於テ 105°ヲ超ヘザ

ル温ニ於テ乾燥スベシ。

(b) グロビンノ製法 之ヲ製スルニハ Schulz<sup>1)</sup>氏ニ從ヒ馬ノ「ヘモグロビン溶液ヲ用ヒ著シク稀釋シタル鹽酸少許ヲ加ヘ一旦成生シタル褐色絮狀ノ沈澱再ビ其過剰ニ溶解スルニ至レバ (Gamgee u. Hill 氏ニヨレバ 1.84gノ「ヘモグロビン」ヲ含有スル水溶液 200ccmニ對シ $\frac{1}{10}$ 定規鹽酸 20ccmヲ加フレバ可ナリト謂フ)當初鮮紅色ヲ呈セル「ヘモグロビン溶液ハ褐色ニ變ジ「ヘモグロビン」ハ「グロビン及ヘマチン」ニ分解スベシ。茲ニ於テ弱酸性ヲ呈スル溶液ニ $\frac{2}{10}$ 容ノ「アルコール(80容量%)ヲ和シタル後エーテル半容ヲ加ヘテ振盪スレバ血色素ハ「エーテル中ニ移行シ「グロビン」ハ水溶液中ニ溶存ス。此際若シ鹽類ヲ多量ニ含有スル「ヘモグロビン」ヲ使用スレバ鹽酸ヲ加フルニ當リ一旦沈澱シタル「グロビン」ハ酸ニ溶解セザルノミナラズ「アルコール及エーテル」ヲ加ヘテ振盪スルノ際グロビンハ凝固沈澱スベシ。

斯クシテ振盪シタル後エーテル層ヲ分取シ若シ振盪後エーテル層分離セザレバ少許ヅ、「アルコール」ヲ追加シテ劇シク振盪シ其全ク分離シテ二液層ヲ生ズルニ至ラシメ屢々「エーテル」ヲ更新シテ振盪シ血色素ヲ全ク之ニ轉溶セシムベシ。

以上ノ如ク操作シテ得タル褐色弱酸性ノ水溶液ハ之ニ「アムモニア」ヲ加ヘテ中和スレバ微ニ黄色ヲ呈スル絮狀ノ沈澱ヲ生ズルヲ以テ直ニ(長ク放置スレバ「アルコール」ノ作用ニヨリ凝固スベシ)之ヲ吸引濾過シ水ヲ用ヒテ洗滌シ(沈澱ハ「アムモニア反應消失スレバ多少水ニ溶解ス) 2—3滴ノ醋酸ヲ添加シテ水ニ溶解シ數

1) Schulz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 449.

日間透析シテ醋酸ヲ除去スレバ全ク中性ニシテ微ニ黄色ヲ呈スル「グロビン」溶液ヲ得ベシ。

然レドモ若シ又元素分析ヲ施行スル等固體ニ製出スル必要アル場合ニハ上記ニ得タル褐色微酸性ノ溶液ニ「アムモニア」ヲ加ヘテ直ニ「グロビン」ヲ沈澱セシメ之ヲ濾過シ更ニ稀薄ノ醋酸ニ溶解シ「アムモニア」ヲ用ヒテ再ビ沈澱セシメ絹布ヲ用ヒテ濾過シ始メ無水アルコール、次ニ水、最後ニ「アルコール及エーテル」ヲ用ヒ洗滌シ 100°ニ乾燥スベシ。

「グロビン」ハ Schulz 氏ニヨレバ次ニ示ス百分組成ヲ有シ

C54.97, H7.2, N16.89, S0.42, O20.52%

水ニ不溶性ナレドモ稀薄ノ酸並アルカリニ溶解シ又「アムモニア」ニ溶解スレドモ「アムモニウム」ノ存在ニ於テハ其過剰ニ溶解スルコトナク熱スレバ凝固シ該凝固物ハ酸ニ容易ニ溶解ス。

「グロビン」ハ屢々ヒストン類中ニ列セラルト雖モ之ガ反應ヲ呈スルコトナク「ヘキソン」鹽基ノ成分及分量ハ次ノ如クシテ「ヒストン」ト全ク異ナル。

	胸腺ヒストン	タラノ「ヒストン」	グロビン
ヒスチン	1.21	2.34	10.96
アルギニン	14.36	15.52	5.12
リジン	7.7	8.30	4.28

「オキシヘモグロビン」ハ D (ナトリウム線) 及 E ノ間ニ二個ノ吸收帶ヲ示シ D 線ニ接近スルモノハ  $\alpha$  線ト稱シ甚ダ鮮明ナリ。之ニ反シ E 線ニ接近スルモノハ  $\beta$  線ト稱シ其幅廣シト雖モ前者ニ比

スレバ少シク不鮮明ナリ Lewin, Miethe 及 Stenger 氏並 Schumm 氏等ニヨレバ吸收ノ最高部位即チ中心點 (Zentrum) ニ於ケル其波長ハ次ノ如シ。

$\alpha$ 線	$\beta$ 線	紫線
579	542	415 (Lewin 氏等)
577.5	541.7	414 (Schumm 氏)

上記ノ吸收帶ハ「オキシヘモグロビン」ニ對シ特異ニシテ血液ヲ 100 倍ニ稀釋シテ觀測スレバ最モ明瞭ニシテ 200 倍稀釋ニ在リテ尙明ニ之ヲ鑑識シ得ベシ。

「オキシヘモグロビン」ハ上記ノ外紫色部ニ於テ G 及 h ノ間 h 線ニ接近シテ 1 個ノ吸收帶ヲ示シ Lewin 氏等ニヨレバ中心點ニ於ケル波長ハ  $\lambda=415$  ナリ。然レドモ Schumm 氏ニヨレバ 0.1% ノ曹達溶液ヲ以テ「オキシヘモグロビン」ノ結晶又ハ血液ヲ稀釋シタル場合ニ該線ノ位置ハ一定シ  $\lambda=414$  ヲ示スト謂フ。此紫線ハ血液ノ僅少量ヲ鑑識スルニ應用セラレ Rost, Franz, 及 Heise 氏等ノ分光寫真圖ニ於テ 500 倍稀釋ニ於テ鮮明ニ出現シ 1000—1500 倍ニ在リテモ尙明ニ之ヲ認識シ得ベシ (分光寫真第一圖參照)。

本書ニ掲グル分光寫真圖ハ Rost, Franz 及 Heise<sup>1)</sup> 氏等ノ報文ヨリ拔載セルモノニシテ廻折格子分光寫真装置 (Gitterspektrograph) ヲ應用シ液層 14mm, 細隙 (Spaltbreite) 0.1mm, 曝寫時間三分時ニ於テ撮影シタルモノトス。

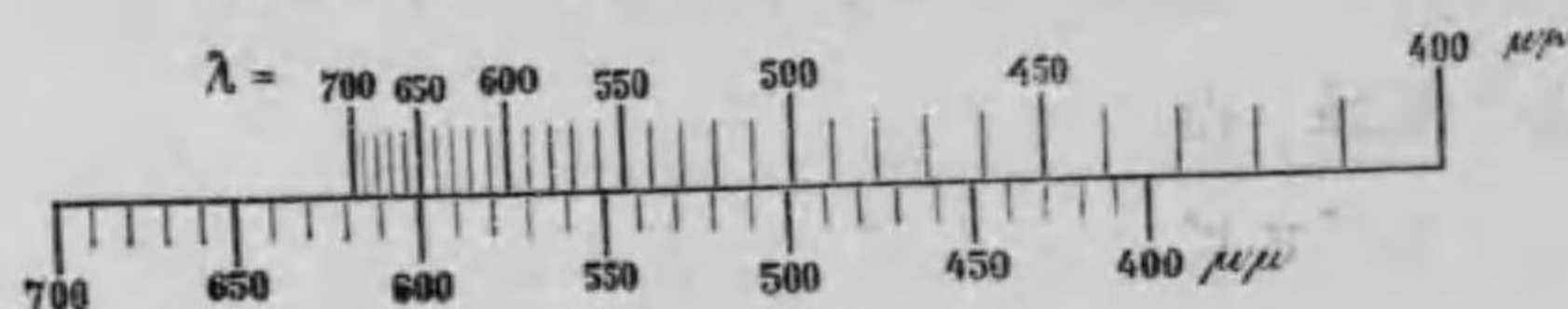
分光試験ニハ通常硝子又ハ石英ヨリ成ルプリズム分光装置應用セラルト雖モ之ニ在リテ光線ノフレ (Ablenkung) ハ波長ノ自乗ニ逆比例スルヲ以テ各スペクトルム區域 (Spektralbezirk) ノ間隔ハ第十四圖ニ見ルガ如ク紫色部ニ進

1) Rost, Franz u. Heise, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, B1 52, 1909.

ムニ從ヒ急劇ニ擴大ス。從ツテ吸收帶ハ紅色部ニ在リテ其幅狭ク鮮明ナレ共紫色部ノ方面ニ在リテハ廣クシテ不鮮明ナリ。加フルニ「プリズム」ノ材料ハ又吸收曲線ニ影響スル所鮮少ナラズ。之ニ反シ廻折格子スペクトルムニ在リテハ光線ノ「フレ」ハ波長ニ正比スベク定メアルヲ以テ装置ノ異同ニ關係ナク類似ノ「スペクトルム」ヲ生ズルガ故ニ相互ニ之ヲ比較スルノ利益アリトス。

第十四圖

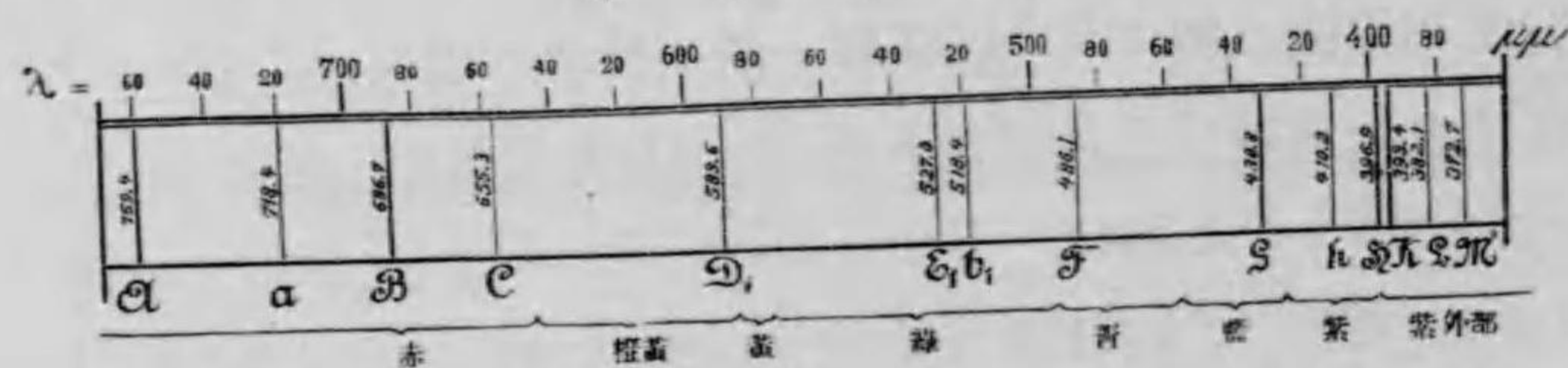
プリズムスペクトルム(上)及廻折格子スペクトルム(下)ニ於ケル波長ノ度目ヲ比較セルモノ



尙廻折格子スペクトルムニ於ケル度目(波長ヲ示ハスモノ)ト Fraunhofer 線ノ位置及色ノ分散ヲ對照シテ示セバ第十五圖ノ如シ。

波長ハ通常 μm ヲ以テ示シルハ 1mm ノ千分ノ一ナレドモ本書ニ於テハ便宜上 μm ナル文字ハ之ヲ省略ス。

第十五圖



2. 還元ヘモグロビン (Reduciertes Hämoglobin)

ヘモグロビンハ又還元ヘモグロビント稱セラレ之ヲ結晶狀ニ製出シ得レドモ其製法頗ル困難ニシテ「オキシヘモグロビン」ニ比スレバ水ニ溶解シ易ク之ト同形 (Isomorph) ナレドモ暗色ヲ帯ビ藍色乃至紫色ニ傾キ多色性 (Pleochromatisch) ニシテ其溶液ハ酸素

ヲ吸收シテ直ニ「オキシヘモグロビン」ニ變化ス。

ヘモグロビンハ血液ニ諸種ノ還元劑就中硫化アムモニウムノ數滴ヲ加フルカ或ハ硫酸亞酸化鐵ノ「アルカリ性溶液 (Stokes 氏溶液<sup>1)</sup>)」2-3 滴ヲ添加シテ還元スレバ之ニ變化シD及E線ノ間ニ一個ノ廣キ吸收帶ヲ顯ハシ「オキシヘモグロビン」ノ如ク境界明確ナラズ。Lewin 氏等ニヨレバ中心點ニ於ケル其波長ハ λ=558 (Schumm 氏ニヨレバ λ=555) ニシテ吸收ノ最高部ハ「オキシヘモグロビン」ノ α 及 β 線ニ於ケル中心點ノ略中央ニ位シ血液ノ 100 倍稀釋ニ於テ明ニ之ヲ認メ得ベシ更ニ尙之ヲ稀釋シテ 1000 倍ニ至レバ紫色部ニ於テノ吸收帶ヲ認メ中心點ニ於ケル其波長ハ λ=429 ニシテ「オキシヘモグロビン」ノ紫線ニ比スレバ少シク左方(紅色部ノ方向)ニ偏ス。

以上ノ吸收帶ハ「ヘモグロビン」ニ特異ニシテ此吸收帶ヲ顯ハス溶液ハ更ニ數分間空氣中ニ於テ振盪スレバ「オキシヘモグロビン」ニ復歸シ再ビ之ニ特有ナル吸收帶ヲ生ズルニ至ル (分光寫眞第一圖參照)。

3. メトヘモグロビン (Methämoglobin)

メトヘモグロビンハ酸素ト「ヘモグロビン」トノ化合物ナレドモ「オキシヘモグロビン」ト異ナリ其結合状態安定ナリトス。

オキシヘモグロビンハ「メトヘモグロビン」ニ變化スル傾向ヲ有

1) Stokes 氏液ノ製法 硫酸亞酸化鐵 2g ヲ冷水ニ溶解シ更ニ酒石酸 3g ヲ少許ノ水ニ溶解シテ之ニ加ヘ全容ヲ 100ccm トナシ用ニ臨ミ其少許ヲ取り之ニ強アムモニア水ヲ加ヘ此際生ズル沈澱ノ再ビ溶解スルニ至ルベシ。本溶液ハ酸素ヲ吸收スルヲ以テ使用ニ際シ新ニ之ヲ製スベシ。

シ特別ノ注意ヲ施スコトナク永ク貯藏スレバ一部或ハ全部メトヘモグロビンニ變ズ。其他血液ノ偶發分解 (Spontane Zersetzung) 並諸種ノ藥劑 (例之ハ鹽素酸鹽類, 過マンガン酸鹽類, 赤色血滴鹽, 亞硝酸鹽類等ノ酸化劑並ニ水素, バラヂウム水素, ビロガロール, ヒドロヒノン等ノ還元劑及亞硝酸アミール其他ニトロベンツオール, アニリン等芳香體屬ノ「ニトロ及アミード化合物」ヲ直接血液ニ作用セシムルニヨリテ成生シ又は是等物質ニ基因スル中毒ニ際シ屢々血液中ニ顯ハル。

以上ノ外メトヘモグロビンハ光線就中  $\gamma=310$  以下ノモノヲ「オキシヘモグロビン」ニ作用スルニヨリテ成生シ純粹ナル「メトヘモグロビン」ノ製法ニ應用セラル。然レドモ不純ノモノハ「オキシヘモグロビン」ノ濃厚溶液ニ赤色血滴鹽 (再結晶シテ精製シタルモノ) ノ新ニ製シタル濃厚溶液ヲ加ヘ溶液褐色ヲ呈シ其全ク「メトヘモグロビン」ニ變化スルヲ俟テ之ヲ零度ニ冷却シ且同溫度ニ冷却シタル「アルコール」 $\frac{1}{4}$ 容ヲ加ヘ起寒劑中ニ放置シテ「メトヘモグロビン」ノ結晶ヲ析出セシメ氷水ヲ以テ洗滌シタル後更ニ水ニ溶解シ上記ノ如ク操作シ1—2回反覆結晶セシメテ之ヲ製出ス。

メトヘモグロビンハ赤褐色ノ針狀, 柱狀乃至六邊性ノ板狀ニ結晶シ水ニ溶解シテ褐色ヲ呈シ「アルカリ」ヲ加フレバ紅色ニ變ズ。

メトヘモグロビンハ中性ナルト「アルカリ性ナルトニヨリテ吸收スペクトルム」ヲ異ニシ中性溶液ニ在リテハ4個ノ吸收帶ヲ生ジ吸收ノ最高部位ニ於ケル其波長ハ次ノ如シ。

$\gamma$ 線	$\alpha$ 線	$\beta$ 線	$\delta$ 線
626	575	533	499 (Lewin 氏等)
633	577.8	540	501.5 (Schumm 氏)

然レドモ濃度ノ關係ニヨリ「メトヘモグロビン」ハ3個, 2個乃至1個ノ吸收帶ヲ生ジD及Eノ間ニ顯ハル、 $\alpha$ 及 $\beta$ 線ハ之ニ夾雜スル「オキシヘモグロビン」ニ由來シ $\gamma$ 線及 $\delta$ 線ハ「メトヘモグロビン」ニ固有ノモノトス。分光寫眞第二圖ハ家兎血液ニ少許ノ赤色血滴鹽ヲ加ヘタルモノニシテ $\gamma$ 線ハ30倍稀釋ニ於テC及Dノ間寧ろCニ接近シテ顯ハレ次デ之ヲ50—60倍ニ稀釋スレバ漸次ニ消失シ $\delta$ 線之ニ代リテ出現シ $\alpha$ 線モ亦同時ニ消失スルヲ認ム。

中性ノ「メトヘモグロビン」ハ之ニ「アムモニア」ヲ加フレバ「アルカリ性メトヘモグロビン」ニ變ジ中心點ニ於ケル各吸收帶ノ波長ハ次ノ如シ。

第一線	$\alpha$ 線	$\beta$ 線	第四線
608	579	540	493 (Lewin 氏等)
604	578	542	(Schumm 氏)

Rost, Franz 及 Heise 氏等ニヨレバ「アムモニア性メトヘモグロビン」ヲ50倍ニ稀釋スレバ第一線ノ外D及Eノ間ニ $\alpha$ 及 $\beta$ ノ二線ヲ認メ得ベク此二線ハ夾雜スル「オキシヘモグロビン」ニ基因シ此場合ニ在リテハ「アムモニア」ヲ加ヘタル爲メ吸收帶ハ鮮明ニシテ $\beta$ 線殊ニ然リトス。第一線ハC及Dノ間就中Dニ密接シテ顯ハレ其吸收帶ハ薄ク且狹小ニシテ $\alpha$ 線ニ密著シ恰モ其影 (Schatten) ノ如キ觀ヲ呈ス (分光寫眞第三圖參照)。

以上ノ「アルカリ性メトヘモグロビン」溶液ハ Stokes 氏溶液ヲ加