

紫雲英の成分に就て

教授 農學博士 吉村清尙

助教授 藤瀬四郎

本研究に使用せし紫雲英(*Astragalus sinicus*, L.)は鹿兒島高等農林學校農場に於て栽培せるものに係り、大正十二年四月十九日に刈取りし際は地上部の草丈平均二尺七寸五分に達し花の満開時なりき。

一般成分分析結果は左の如し。

	生草百分中	乾物百分中
水分	九〇・一七	—
乾物	九・八三	一〇〇・〇〇
粗蛋白質	二・一九	二二・二四
エーテル浸出物	〇・六〇	六・一三
粗脂肪	〇・二五	二・五一
色素類	〇・三五	三・六二

粗 織 維 二・六六 二七・〇四
 可溶無窒素物 三・四一 三四・七二
 粗 灰 分 〇・九七 九・八七
 窒素の各形態につき行へる試験成績は次の如し。

全 窒 素	生草百分中	乾物百分中	全窒素を一〇〇として
〇・三四九		三・五五三	一〇〇・〇〇
蛋白質窒素	〇・二六二	二・六六七	七五・〇六
非蛋白質窒素	〇・〇八七	〇・八八六	二四・九四

水溶性窒素	〇・〇九八	〇・九九六	二八・〇四
内、 アムモニア態窒素	〇・〇一二	〇・一一八	三・三一
機ウホルフラム酸に(アムモニア て沈澱さるゝ窒素(窒素を除く))	〇・〇三六	〇・三六四	一〇・二六
アミノ態窒素	〇・〇四四	〇・四四八	一二・六二
其他の窒素	〇・〇〇六	〇・〇六六	一・八五
無機成分			

珪 砂	生草百分中	乾物百分中	粗灰百分中
〇・〇六		〇・五九	二・〇二
酸			八・七〇

硫	酸	〇・〇三	〇・二九	四・二八
磷	酸	〇・〇七	〇・六七	九・六六
炭	酸			一五・八七
鹽	素	〇・〇五	〇・五二	七・五六
石	灰	〇・一〇	一・〇〇	一四・六四
苦	土	〇・〇五	〇・四七	六・八三
酸	化	〇・〇一	〇・〇四	二・〇三
加	里	〇・一五	一・五一	二二・一五
曹	達	〇・〇四	〇・三六	四・二九
水	分	九〇・一七		三・六八
其	他			一〇一・七一
計				一・七一

鹽素に對する酸素

實驗の部

生草四〇斤を採り直に細判し、之を熱湯に浸出壓搾すること三回にして黄色の濁濁液約八〇立を得たり。之に中性及び鹽基性醋酸鉛液を加へたるに黄色絮狀の沈澱を生じたり、該沈澱を吸引濾別して有機酸の檢出に供用せり。

一、有機酸の分離

前記の沈澱はこれを多量の水に懸吊し硫化水素にて分解し濾液を低壓にて蒸發し約一〇〇
 耗となせしに珪酸の結晶一・五瓦を析出せり。珪酸を別ちたる濾液は暗褐色濃稠の酸性液に
 して長時間氷にて冷却するも結晶を析出せざりしを以てエーテルにて浸出すること六回
 して黄色のエーテル液を得たり。エーテルを去りたるに直に葉片狀の結晶を析出し粘土板
 に塗りたるに純白の結晶二・七瓦ありたり。之を溫湯より再三結晶せしめたるに融點一三〇
 一三一度を示し三斜晶系に屬するマロン酸に良く一致するを以てクレーマン氏反應を試
 みたるにマロン酸に特有の著明の反應を呈せり、即ち結晶の少量に無水醋酸曹達少量と無
 水醋酸とを加へ加温したるに初は黄色次で黄金色、最後に赤色となり螢光を有し特に氷醋酸
 にて稀釋したるに著しき螢光を放てり。尙、次の諸實驗を行ひ該酸はマロン酸なることを確
 め得たり。

一、分子量

試料 〇・一八七七瓦 〇・二〇一二二規定苛性曹達液一七・九耗

同 〇・一六二七瓦 同 一五・四耗

實驗數 二鹽基性酸として 一〇・四二三、一〇・五〇一

計算數 マロン酸($C_3H_4O_4$) \times 1.2 一〇・四〇三

二、カルシウム鹽 白色正立方體の結晶にして水に少しく可溶なり、眞空内百度にて乾が
 しこれを分析したるに

- 試料 〇・二五〇八瓦 〇・〇九九五瓦 CaO 三九・九七% CaO
- マロン酸カルシウム ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ca}$) 三九・四六%
- 三、銅鹽 青色の正立方體の結晶にして水に稍溶け易し、これを分析せるに
- 試料 〇・一一八三瓦 〇・〇四二四瓦 CuO 三五・八四% CuO
- マロン酸銅 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 三六・〇〇%
- 四、バリウム鹽 毛髮狀の白色結晶なり、これを百度にて乾かし分析せるに
- 試料 〇・一三四〇瓦 〇・一一一〇三瓦 BaSO_4 五九・八八% BaO
- マロン酸バリウム ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 五九・五九%
- 五、銀鹽 針狀の白色結晶なり、真空内百度にて乾かし分析せるに
- 試料 〇・一一九二瓦 〇・〇八〇五瓦 Ag 六七・五四% Ag
- マロン酸銀 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$) 六七・九一%

二、有機鹽基の分離

醋酸鉛沈澱の濾液に硫化水素を通じ鉛を除去して得たる無色透明の濾液を低壓に於て蒸發して約五立となしこれに稀硫酸を加へて五%に至らしめ尙低壓にて蒸發濃厚ならしめたる後水にて冷却せるに多量の結晶を析出し其收量四五瓦ありたり。此結晶ば主として硫酸加里より成り少許の硫酸石灰を混す。該結晶の濾液を五%硫酸にて稀釋し一〇立となし燐ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱を法の如く處理し遊離鹽基液となせり。

プリン鹽基

遊離鹽基液を硝酸にて酸性となし硝酸銀液を加へ析出せる沈澱を鹽酸にて分解し鹽化銀の濾液を五%硫酸にて稀釋し更に燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめたり。該沈澱を法の如く處理し遊離鹽基液となし蒸發濃縮したるに無色板狀の結晶を生せるを以て之を粘土板に集めたるに眞珠光澤を有する結晶一・五瓦を得たり。

右の結晶を鹽化物となし多量の水に溶かしピクリン酸曹達の濃溶液を加へたるに多量の黄色毛髮狀の結晶を析出せり。濾液は鹽酸にて處理しピクリン酸を去りアムモニア性となし之にアムモニア性硝酸銀液を加へたるに少量の汚白色の沈澱を生ずるに過ぎざりしを以て更に精査せざりし。

不溶のピクリン酸鹽は鹽酸にて處理しピクリン酸を除去したる後蒸發せしに板柱狀の結晶束より成る多量の結晶を析出し其量一・五五瓦に達したり。該結晶は次の實驗により全くアデニン鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクラーフト 冷水に極めて難溶性の帶綠黄色の毛髮狀の結晶にして二七九—二八〇度にて分解す。

●金鹽 橙黄色の多數の隔壁を有する紡錘狀の結晶にし二五九—二六〇度にて熔解す。

試料 ○・二七八二瓦 ○・一一〇八瓦金 三九・八三%金

試料 ○・二六一四瓦 ○・一〇四〇瓦金 三九・七九%金

計算數 [Adeninchloraurat $C_8H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3 \cdot H_2O$] 四〇・〇八%金

ヘキソン 塩基

プリン塩基の濾液は之に過剰の硝酸銀を加へたる後パリタを飽和せしめ生成せる暗褐色の沈澱をパリタ水にて洗滌したる後硫酸と塩酸にて分解し得たる褐色の濾液を5%硫酸にて稀釋し燐ウオルフラム酸を加へたるに稍多量の白色沈澱を生じたり。該沈澱を法の如く處理し遊離塩基液となし炭酸瓦斯を飽和せしめ、之れに昇汞の飽和水溶液を加へたるに極めて少許の白色沈澱を析出したる。

(a) 昇汞の沈澱(ヒスチジン)

沈澱は洗滌せる後水に懸吊し硫化水素にて分解し脱色し低壓にて濃縮するに粘稠液少許を得。パウリ氏のデアゾ反應は極めて顯著なればヒスチジンの存在は推知せらるるも少量の爲め精査し得ず。

(b) 昇汞の沈澱の濾液(アルギニン)

前記沈澱の濾液は硫化水素にて水銀を去り低壓にて蒸發し硫化水素を驅逐し燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめ以下法の如くにして得たる遊離塩基液を低壓にて濃縮し硝酸にて正しく中和し更に濃縮したる後エキシカートル内に放置せしに全部乳白色小粒狀の結晶塊となり其量〇・三瓦ありたり。

ピクリン酸鹽 黄色針狀の結晶にして融解點二〇五—二〇六度なり。

銅鹽 青色針狀の結晶にして熔融點一一三—一一四度、分解點二三三度なり。

試料 〇・五〇〇二瓦 〇・〇五三五瓦銅 一〇・六八%銅

計算數 [Arginin-kupfernitrat: $(C_6H_{14}O_2N_4)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$]

一〇・七八%銅

以上何れもアルギニンの誘導體に一致す。

リジンニフラクシモン

ヘキソン鹽基を別ちたる濾液は鹽酸と硫酸にて銀とバリウムとを去り、燐ウォルフラム酸にて沈澱を生せしめたり。沈澱を法の如く處理して得たる遊離鹽基液を低壓にて濃縮し、過剰の鹽酸を加へて蒸發したるに多量の結晶を混する粘稠物を得たり、此のものを酒精にて處理し可溶部と不溶部とに別てり。

九五%酒精に不溶の部。溫九五%酒精にて處理するに大部分は不溶に残り、其收量一八瓦に達し、鹽化カリウムの結晶より成る。

九五%酒精に可溶の部。可溶部は之れに昇汞の酒精溶液を加へたるに褐色油狀の沈澱少許を生せり。

(a) 昇汞の沈澱(コリン)

水に分布し、硫化水素にて分解し、濾液を濃縮したるに少許の粘稠物を得たり。之れよりスタネック氏法に據りコリンの分離を試み得たる鹽酸鹽の金鹽は黄色葉片狀の水に難溶の結晶にして、その量一〇瓦ありたり、二四九―二五〇度にて融解す。

試料 〇・二一六九瓦 〇・〇九六五瓦金 四四・四九%金

試料 〇・二三八九瓦 〇・一〇六〇瓦金 四四・三七%金

計算數 (Cholinchloraurat: $C_5H_{14}NOClAuCl_3$) 四四・四九%金

ピクリン酸鹽 濃黄色柱狀の結晶にして熔融點は二四〇—二四一度なり。

コリンを別ちたる濾液よりベタインの分離を試みたるもベタインの存在を認めざりし。
(b) 昇汞沈澱の濾液(コリン、トリゴネリン)

酒精を蒸發し去り硫化水素にて水銀を除き濾液を蒸發せしに少許の結晶を混する粘稠液を得たり、之に九五%酒精を加へ處理したるに微量の不溶性の無機物を殘せり。酒精に可溶部は酒精を去り少量の水に溶かし金鹽を作りたるに冷水に溶け難き黄色矢根狀結晶一〇瓦を得たり、本品を更に硫化水素にて分解し金を去りたる濾液を蒸發し析出せる鹽酸鹽を充分乾涸せしめたる後無水酒精にて處理したり。

(イ) 無水酒精に可溶の部(コリン)

柱狀の吸濕性大なるコリン特有の結晶にして、之を金鹽に轉化せしめたるに冷水に極めて難溶の黄色葉片狀の結晶〇・五瓦を得たり、此のものは二五〇度にて融解す。

試料 〇・一五五九瓦 〇・〇六九三瓦金 四四・三一%金

計算數 (Cholinchloraurat; $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$) 四四・四九%金

ピクリン酸鹽 濃黄色柱狀の結晶にして二四〇—二四一度の熔融點を有す。

(ロ) 無水酒精に不溶の部(トリゴネリン)

無色板狀の結晶にして收量〇・一二瓦あり、二二八—二二九度の融解點を有す。

金鹽 黄色針狀の結晶にして融解度一九六度なり。

試料 〇・二〇四二瓦 〇・〇八四〇瓦金 四一・一四%金

計算數 (Trigonellinchloraurat: $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四一・三三% 金

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして融解點一九八度なり

摘要

紫雲英の生草四〇斤(三斤九三二の乾物に當る)より實際に分離し得たる有機化合物は次の如し。

- マロン酸 二・七瓦
- アデニン(鹽酸鹽) 一・五瓦
- ヒスチヂン 存在
- アルギニン(硝酸鹽) 〇・三瓦
- コリン(金鹽) 一・五瓦
- トリゴネリン(鹽酸鹽) 〇・一二瓦
- ペタイン 存在せず

(大正十二年十二月記)