

食用植物の化學的研究 (第四報)

教授 農學博士 吉 村 清 尙

(十二) 橙 (*Citrus Aurantium*, L. subsp. *amara*, Engl.) の果汁

英國のフンク氏(Casimir Funk: Biochem. Journ., 1913, 7, 81)は柑橘類の果汁(Lime-juice)が壞血病に特效あることを知り是が化學的研究を行ひ隣ウオルフラム酸に沈澱すべき含窒素有機化合物三種($C_9H_{18}N_2O_6$, $C_6H_7NO_2$, $C_8H_{15}NO_2$)を分離し得たり。而して最後の化合物はリジンⅡフラクション(Lysinfraction)より分離せられたる物にして同氏は鹽化白金複鹽を造り元素分析を行ひたる結果に據り多分メチルピペリヂルアセチックベタイン(Methylpiperidylacetic Betain)ならんと云へり。先年余輩(K. Yoshimura und G. Trier. Zeitschr. physiol. Chem., 1912, 77, 290)は橙皮(*Cortex Citri Fructus*)中にスタヒドリン($C_7H_{13}NO_2$)を含有することを證明したるが今回余は橙の果汁よりスタヒドリン及びグリコ、ルⅡベタインを分離し得たり。仍て按ずるに前記フンク氏が果汁より分離したる窒素化合物中メチルピペリヂルアセチックベタイン($C_8H_{15}NO_2$)ならんと想像せしものは或はスタヒドリンにはあらざるか。蓋し同氏の造りたる鹽化白金複鹽の熔解點(二二〇度)がスタヒドリンの鹽化白金複鹽の其れと全く一致せるのみならず元素分析の結果も亦兩者の間に著しき相違を認めざればなり。

實驗の部

橙果三百顆を採り先づ果皮を去り布袋に入れて壓搾せしに約一〇立の果汁(約八八瓦の窒素を含有す)を得たり。該果汁は多量の枸橼酸を含有するが故に石灰乳を加へて其の大半を除き更に鹽基性醋酸鉛液を加へて沈澱せらるゝ不純物を去り濾液に硫化水素を通して過剰の鉛を除去し濾液を低温に於て蒸發濃厚ならしめたる後硫酸を加へて全液の約五%に達せしめ燐ウオルフラム酸を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり。

斯くして得たる燐ウオルフラム酸沈澱は一晝夜放置後濾別し五%硫酸を以て克く洗滌し次に苛性バリタにて分解を行ひ得たる遊離鹽基溶液をば硝酸を以て中和し硝酸銀液を加へたるに殆ど沈澱を析出せざりき。仍て更に硝酸銀液を加へたる後濃厚なる苛性バリタ液を加へたるも唯僅少の黒褐色の沈澱を生ずるに過ぎざりしを以てヘキソン鹽基の存否に就ては特に精査せざりき。

前記硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて過剰の銀とバリウムを除去し濾液に燐ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱をば常法に則り苛性バリタを以て分解し濃厚なる遊離鹽基溶液となしたる後過剰の鹽酸を加へ蒸發濃厚ならしめ眞空エキシカートル内に放置せしに漸次無色の鹽酸鹽を析出したり。此の鹽酸鹽はエキシカートル内に於て十分乾涸せしめたる後無水酒精を以て處理したるに僅少の不溶解鹽を残し他は輒く溶解せり。

(A) 無水^{△△△△△△}酒精に不溶の鹽酸鹽(ベタイン) 無水酒精に不溶の鹽酸鹽中には多少の無機鹽類(鹽化カリウム)を含有せしにより無水メチルアルコールを以て處理し不溶の無機鹽を除き水溶

液より再結せしめたる後其の熔解點を檢したるに二二八度なりき本品の上部を以て鹽化金

(A) 無水酒精に不溶の鹽酸鹽(ベタイン) 無水酒精に不溶の鹽酸鹽中には多少の無機鹽類(鹽化カリウム)を含有せしにより無水メチルアルコールを以て處理し不溶の無機鹽を除き水溶

液より再結せしめたる後其の熔解點を検したるに二三八度なりき本品の上部を以て鹽化金複鹽を造り他の一部を以てビクリン酸鹽を造りたり。

鹽化金複鹽 黃色柱狀の結晶より成り之れを毛細管内に熱すれば二三二度に於て熔解す。

○一五三一瓦供試品 ○〇六五八瓦金 〓 四二・九八% 金

計算數(Belainchloraurat: $C_6H_5NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四三・一四% 金

ビクリン酸鹽 黃色針狀の結晶にして一八二度にて熔解す。

(B) 無水酒精に可溶鹽酸鹽(スタヒドリン) 無水酒精の溶液に鹽化第二水銀(昇汞)の飽和酒精溶液を加へたるに多量の白色沈澱を得たり。該鹽化水銀複鹽は數日間放置後母液より別ち硫水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめエキシカトル内に放置せしに漸次無色柱狀の鹽酸鹽を析出したり。仍て其の一部を採りて鹽化金複鹽を造り他の一部をビクリン酸鹽に轉化せしめたり。

鹽化金複鹽 黃色菱形の結晶にして顯著なるビロール反應を呈し毛細管内に之れを熱すれば二三二度に於て熔解するを見たり。

○一五一三瓦供試品 ○〇六二〇瓦金 〓 四〇・九七% 金

○〇九〇二瓦供試品 ○〇三七一瓦金 〓 四一・〇一% 金

計算數(Stachydrinchloraurat: $C_7H_5NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四一・八二% 金

ビクリン酸鹽 黃色針狀の結晶より成り毛細管内に之れを熱すれば一九五度に於て熔解し其の他の性狀もスタヒドリンビクラートの其れと全く一致するを確めたり。

成績摘要

以上の實驗に於て橙果三百顆より實際分離し得たる窒素化合物の量は左の如し。

スタヒドリン(金鹽)

〇・三瓦

グリココル||ベタイン

少量

(十三) 大豆 (*Glycine Lisdca, Mac.*)

生大豆(鹿兒島縣產)の粉末にしたるもの四盞を採り溫湯を以て浸出すること前後三回にして全浸出液を集めタンニン及び鹽基性醋酸鉛を以て不純物を除き濾液に硫化水素を通して鉛を去りたる後常法に従ひ燐ウオルフラム酸の沈澱を造り次に苛性バリタを以て分解を行ひ斯くして得たる遊離鹽基溶液を硝酸にて中和し次に硝酸銀液を加へてプリン鹽基を沈澱せしめたり。

(A) プリン鹽基(アデニン) 前記硝酸銀の沈澱をば過剰のアムモニアを以て處理して銀鹽に轉化せしめたる後鹽酸を以て分解して鹽酸鹽となし次に水溶液より再結せしめたるものを二〇〇珎内外の水に溶解し之れにビクリン酸ナトリウムの濃厚液を加へたるにアデニンピクレートなる特有の黃色針狀結晶を析出したり本品を水溶液より再結せしめ其の熔解點を測定せるに二八九度なりき。

鹽化金複鹽 右のビクリン酸鹽を濃鹽酸にて分解して鹽酸鹽となし更に鹽化金複鹽に轉化せしめたり。本品は橙黃色柱狀結晶にして多量の水と共に熱すれば容易く分解する性あり。

〇・一一七〇瓦供試品 〇・〇四九〇瓦金||四一九〇%金

計算數(Adeninchloraurat: $C_5H_5N_5HCl \cdot AuCl_3$) 四一五〇%金

(B) ヘキソン鹽基(ヒスチチン及びアルギニン) 前項硝酸銀の沈澱(プリン鹽基の硝酸銀鹽)を濃

(B)ヘキソン鹽基(ヒスチチン及びアルギニン) 前項硝酸銀の沈澱(プリン鹽基の硝酸銀鹽を濾別せる母液に更に硝酸銀と濃厚の苛性バリタ液とを過剰に加へ析出したる暗褐色の沈澱を吸引濾過し稀薄バリタ水にて洗滌したる後鹽酸と少量の硫酸とを以て處理し濾液に更に燐ウオルフラム酸液を加へたるに白色絮様の沈澱を多量に析出したり。

斯くして得たる燐ウオルフラム酸沈澱は常法に則り苛性バリタを以て分解して遊離鹽基溶液となし之れに炭酸瓦斯を通して飽和せしめたる後鹽化第二水銀の飽和水溶液を加へたるに少量の白色沈澱を析出したり。該鹽化水銀複鹽を硫化水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめたるに極めて少量の鹽酸鹽の結晶を得たり。本品は收量少く十分精査するを得ざりしもデアズベンゾルスルホン酸によりて顯著なるパウリ氏反應を呈するを以て觀れば多分ヒスチチンより成れるものなるべし。

前記鹽化第二水銀沈澱の濾液に硫化水素を通して水銀を去り濾液を蒸發して硫化水素を驅逐したる後硝酸銀を加へて鹽素を沈澱せしめ濾液に硫化水素を通して過剰の銀を去り濾液を蒸發濃厚ならしめ真空エキシカトル内に放置せしに漸次硝酸アルギニンより成る針狀結晶塊を析出し其の收量〇・五瓦に達したり。

酸性硝酸アルギニン ($C_6H_7N_3O_2 \cdot HNO_3$) 水溶液より再結精製したる後熔解點を檢せしに一五〇乃至一五一度なりき。本品の一部を採り常法に従ひアルギニン硝酸銅鹽に轉化せしめたり。アルギニン硝酸銅 濃青色針狀結晶より成り毛細管内に之れを熱すれば二三〇度内外にて分解す。

○一六七〇瓦供試品 ○〇二四五瓦酸化銅Ⅱ ○〇一九六瓦銅Ⅱ 一一七四%銅

計算數(Arginkupfernitrat: $(C_6H_4NO_2)_2Cu(NO_3)_2$) 一一八六%銅

(C)リジンⅡフラクシン(トリゴネリン及びコリン) 前項(B)の硝酸銀及苛性バリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて過剰の銀とバリウムとを沈澱せしめ濾液に磷ウオルフラム酸を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり。

該磷ウオルフラム酸沈澱は常法の如く處理し遊離鹽基溶液となし之れに過剰の鹽酸を加へ蒸發濃厚ならしめ析出せる鹽酸鹽をばエキシカートル内にて十分に乾涸せしめたる後無水酒精を以て處理せしに其の一部分は溶解せずして殘留したり。

無水酒精に不溶鹽酸鹽(トリゴネリン) 此の部分には多少の無機鹽を混在せしによりメチルアルコールを以て處理し不溶の無機鹽を除去し更に水溶液より再結せしめたる後一部分を以て鹽化金複鹽を造り他の一部を以てビクリン酸鹽を造りたり。

鹽化金複鹽 黃色針狀の結晶にして一八九度に於て熔解す。

○一〇三一瓦供試品 ○〇三九〇瓦金Ⅱ 三七九二%金

計算數(Basisches Trigonellinchloraurat: $4C_7H_7NO_2 \cdot 3AuCl_3$) 三七七二%金

ビクリン酸鹽 黃色柱狀の結晶にして一九五度にて熔解したり。

無水酒精に可溶鹽酸鹽(コリン) 無水酒精溶液に鹽化第二水銀の飽和酒精溶液を加へ析出せる鹽化水銀複鹽をば硫化水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめ眞空エキシカートル内に放置せしに漸次コリン鹽酸鹽の無色針狀結晶を析出したり。之れを全部鹽化金複鹽に轉

化せしめたるに其の收量約一二瓦ありたり。

化せしめたるに其の收量約一二瓦ありたり。

鹽化金複鹽 黃色葉片狀の結晶より成り毛細管内に之れを熱すれば二六三度内外にて熔解す。

○一六六一瓦供試品 ○○七三八瓦金 〓 四四四三%金

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

成績摘要 以上の實驗に於て生大豆四盃(約三升)より實際分離し得たる窒素化合物の量は左の如し。

アデニン(金鹽)

〇二瓦

ヒ
ス
チ
ヂ
ン

存在を認む

アルギニン(硝酸鹽)

○五瓦

トリゴネリン(金鹽)

〇二瓦

コリン(金鹽)

一三瓦

右の成績に據れば大豆は頗る有機鹽基に富めるが故に醬油又は味噌の醸造に用ふる大豆蒸
 煮の際に生ずる瀝液(俗にアメと稱す)には多量の可溶性窒素化合物の存在することを推知し
 得べし。

(十四) 胡蘿蔔 (*Daucus Carota, L.*)

供試品は鹿兒島高等農林學校農場に於て生産せる下等品にして其の定量分析の結果は左の如し。

風乾態百分中

水分

八九五四

乾燥物

九一〇四六

乾燥物百分中

粗蛋白質

九八〇六

粗脂肪

三三三四

粗纖維

一三四九八

可溶無窒素物

六五六一九

灰分

七七四三

全窒素

一五六九

蛋白質窒素

一〇九一

非蛋白質窒素

〇四七八

實驗の部

生鮮態の供試品一五斤を細剉し熱湯にて浸出すること三回にして全浸出液に鹽基性醋酸鉛液を加へて不純物を去り濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を除去したる後常法の如く燐ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱をば苛性バリタにて分解して遊離鹽基溶液となし次に硝酸を以てアルカリ性を中和し更に硝酸銀液を加へてプリン鹽基を沈澱せしめたり。

(A) プリン鹽基(アデニン) 前記の硝酸銀の沈澱をばナムモニアにて處理して銀鹽に轉化せしめ次に鹽酸を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめ析出せる鹽酸鹽を水に溶かし之れにビク

フカスリ性中和し更に硝酸銀液を加へてグリーン鹽基を沈澱せしめたり。

(A) **グリーン鹽基(アデニン)** 前記の硝酸銀の沈澱をばアルモニウムにて處理して銀鹽に轉化せしめ次に鹽酸を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめ析出せる鹽酸鹽を水に溶かし之れにピクリン酸ナトリウムの濃厚液を加へしに約〇・二瓦のアデニンピクラート(熔解點二八二度)を析出したり。

(B) **ヘキソン鹽基(ヒスチジン)** 前項硝酸銀沈澱を分離せるを母液に更に硝酸銀と苛性バリタとを加へたるに稍多量の暗褐色の沈澱を得たり。此の沈澱を鹽酸にて分解したる後更に磷ウオルフラム酸を加へて鹽基を沈澱せしめ常法に従ひ遊離鹽基となしたり。此の鹽基はデアゾベンゾールスルホン酸を加ふれば顯著なるパウリ氏反應を呈し又ビウレット反應を呈することによりヒスチジンなること疑を容れず。尙ほ之れを確めんが爲にピクラートを造りしにヒスチジンピクラートに固有なる黃色針狀の結晶(熔解點八五度)を得たり。

(C) **リジン||フラクシン(コリン)** 前項硝酸銀及バリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて過剰の銀とバリウムとを除き磷ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱を常法の如く處理して鹽基の鹽酸鹽となし次に之れを酒精に取り(此際酒精に不溶の無機鹽を分離す)鹽化第二水銀の飽和酒精溶液を加へたるに鹽化水銀複鹽を析出したり。該複鹽をば硫化水素にて分解し濾液を蒸發濃厚ならしめたるに吸濕性に富めるコリン鹽酸鹽の少量を得たり之れを鹽化金複鹽に轉化せしめたり。

鹽化金複鹽 黃色葉片狀の結晶にして毛細管内に之れを熱すれば二六五度に於て熔解す。

○一六一〇瓦供試品 ○〇七一六瓦金||四四四七%金

計算數(Cholinechloraurat: $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)

四四・四九% 金

成績摘要 以上の實際に於て一五軒の生鮮胡蘿蔔より實際分離し得たる窒素化合物の量左の如し。

アデニン(ピクラート)

〇・二瓦

ヒスチジン

少量

コリン

少量

アルギニン

存在を認めず

ペタイン

存在を認めず

(十五) 苦 瓜

(*Momordica charantia* L.)

供試品は本校附近農家の生産に係り其の化學的組成成分左の如し。

風乾物百分中

水分

一一・二八

乾燥物

八八・七二

乾燥物百分中

粗蛋白質

二一・九七六

粗脂肪

一・五四二

粗纖維

二〇・五六八

可溶無窒素物

四三・四二三

粗灰分

一二・五〇一

粗脂肪

粗纖維

可溶無窒素物

粗灰分

二〇・五六八
四三四・一三

一二・五〇一

全窒素

三・五一六

蛋白質窒素

二・六〇〇

非蛋白質窒素

〇・九一六

實驗の部

細判せる風乾態の供試品一盞を溫湯にて浸出すること三回にして全浸出液に醋酸鉛及び鹽基性醋酸鉛液を加へて不純物を除き、濾液に硫化水素を通して過剰の鉛を去り、低壓の下に蒸發濃厚ならしめ、次に硫酸を加へて全溶、夜の約五%に達せしめたる後常法に則り燐ウオルフラム酸を以て有機鹽基の分離を試みたりしに唯だアデニンの一種の外分離するを得ざりき。

プリン鹽基(アデニン) 燐ウオルフラム酸の沈澱を、苛性バリタにて分解して得たる游離鹽基溶液をば硝酸にて中和し、次に硝酸銀液を加へ生ずるところの暗褐色の沈澱を過剰のアムモニアを以て處理して銀鹽に轉化せしめ、更に鹽酸を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめ、析出せる鹽酸鹽を多量の水に溶解しこれにビクリン酸曹達の濃厚液を加へたるに〇・二瓦の黃色針狀の結晶を析出したり。本品は絹糸様の光澤を有し毛細管内にて熱すれば、二八二度にて熔解する等アデニンビクライトに一致するを見たり。尙ほ本品を鹽酸にて分解し更に鹽化金複鹽に轉化せしめ、金を定量せる結果左の如し。

〇・一八〇〇瓦供試品 〇・〇七五〇瓦金 四一・六七%金

計算數(Adeinechlorurat: $C_6H_5N_5HCl \cdot AuCl_3$) 四一・五〇%金

成績摘要 本實驗に於て風乾態苦瓜一盞より實際分離し得たる窒素化合物の量左の如し。

アデニン(ピクリン酸鹽) 〇・二瓦

ペタイン類 存在を認めず

(十六) 松茸 (Armillaria edodes, Berk.)

供試品は廣島縣より取寄せたるものにして其の定量分析の成績左の如し。

風乾態百分中

水分 六三・七八

乾燥物 九三・六二二

乾燥物百分中

粗蛋白質 二〇・一八八

粗脂肪 二・二八二

粗纖維 八・九五三

可溶無窒素物 六三・〇〇五

粗灰分 五・五七二

加里 (K_2O) 一・八六七

磷酸 (P_2O_5) 〇・三四二

全質素

二・〇七五

蛋白質窒素

二・〇七五

非蛋白質窒素

一・一五五

尙は供試品中には多量のマンニットを含有し其の實際分離したる量風乾物の5%以上に達したり。

實驗の部

新鮮態の供試品四盞を採り温湯を以て數回反復浸出し、全浸出液に醋酸鉛竝に鹽基性醋酸鉛液を加へて不純物を去り濾液に硫化水素を通して過剰の鉛を除き低壓の下に蒸發濃厚ならしめ、次に硫酸を加へて全溶液の約5%に達せしめたる後燐ウオルフラム酸を加へたるに多量の白色沈澱を生じたり。

燐ウオルフラム酸沈澱 常法に依り苛性バリタを以て分解し濾液に炭酸瓦斯を通じてバリウムを除き、得たる游離鹽基溶液を低壓の下に濃縮し硝酸にて中和したる後硝酸銀液を加へたるに淡褐色の沈澱を得たり。

(1) 硝酸銀沈澱(アデニン) 本沈澱は先づアムモニアを以て處理して銀鹽に轉化せしめ更に鹽酸を以て分解を行ひ濾液を蒸發乾涸し、殘留せる鹽酸鹽を約五〇蚝の水に溶解しこれにピクリン酸曹達液を加へたる黄色針狀の結晶を析出したり。本品は冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二八〇乃至二八二度にて熔解する等全くアデニンビクラートのそれに一致するを見たり。

(2) 硝酸銀沈澱の濾液(アルギニン) 前記硝酸銀沈澱の濾液に更に過剰の硝酸銀を加へたる後濃厚の苛性バリタ液を加へたりしに暗褐色の沈澱を多量に析出したり。仍てこれを吸引濾過しバリタ水を以てよく洗滌したる後硫酸及び鹽酸を以て處理してバリウムと銀とを除き濾液に燐ウオルフラム酸を加へたるに白色絮様の沈澱を多量に析出したり。該燐ウオルフラム酸沈澱は上敍の方法に依り遊離鹽基溶液となし先づその一少部を採りヒスチヂンに對するパウリー氏反應を試みしも全く消極的結果を認めたりしが故にその溶液の全部をば硝酸を以て正しく中和したる後蒸發濃縮し真空エキシカトル内に放置せしに白堊様の結晶塊を析出しその收量〇・三瓦に達したり。本品は水より再結せしめたる後その熔解點を測定せしに一五〇度なりき。

アルギニン・硝酸銅 前記硝酸鹽の水溶液に水酸化銅を加へ加熱して生成せる濃青色の濾液を蒸發濃厚ならしめ真空エキシカトル内に放置せしに漸次に濃青色針狀の結晶を析出せり。本品はこれを毛細管内に熱するとき二三〇乃至二三二度にて熔解するを認めたり。

〇・一五三〇瓦供試品 〇・〇二二四瓦酸化銅 〇・〇一七九瓦銅 一一・七〇%銅

計算數(Argininkupfernitrat: $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2$)

一一・八六%銅

(3) 前記の硝酸銀及苛性バリウム沈澱の濾液に就きベタインの分離を試みたりしも供試品の量少かりし爲め全然消極的結果に了りたり。

成績摘要 以上の實驗に於て新鮮松茸四疋より實際分離したる窒素化合物の量左の如し。

アデニン

少くも

ヒスチヂン

存在を認めず

少量

ヒスチヂン

存在を認めず

アルギニン(硝酸鹽)

〇三瓦

ベタイン類

存在不明

本研究の實驗上相良農學得業士の助力に俟つもの尠からず茲に謝意を表す。

(大正七年五月)