

家蠶蛹の含窒素化合物に就て

農學博士 教授

吉 村 清 尙

無 漏 田 哲 雄

家蠶蛹の含窒素化合物に關する研究成績には既に片山越夫氏蠶業試驗場報告第二卷三二四頁の報告あり。氏は乾燥蛹粉末の溫湯浸出液よりモノアミノ酸及びアデニン、ヒボキサントニン、ヒスチヂン、コリン、プトレッツシン、カダベリン、未知鹽基等を分離せられたり。著者等は今回これと略々同様の研究を試みチロシン、ヒスチヂン、プトレッツシン、アルギニン、コリン、ベタイン等を分離し得たるもアデニン、ヒボキサントニン、カダベリン等は遂に發見し得ざりき。

本研究に使用せし家蠶蛹は鹿兒島高等農林學校製絲工場に於て生産せるものにして繰絲後直ちにポイラーの餘熱によりて充分乾燥して貯藏せられしものとす。今一般成分に就きて行ひたる分析成績を示せば次の如し。

水	分	七・八〇五%
乾	物	九二・一九五%

乾物百分中

粗蛋白質	六五・三三三%
純蛋白質	五九・二一九%
粗脂肪	二七・九八三%
粗灰分	三・一五七%
全窒素	一〇・四五三%
蛋白質態窒素	九・四七五%
非蛋白質態窒素	〇・九七八%
水溶性窒素	二・〇一六%
アムモニア態窒素	〇・〇二九%
中性及び鹽基性醋酸鉛にて沈澱さる窒素	〇・七八三%
内 磷ウオルフラム酸にて沈澱さる窒素	〇・二一四%
其他の窒素	〇・九九〇%

實驗の部

風乾供試品五斤を採り鐵製乳鉢にて粉碎したる後温湯にて浸出すること數回にして黄褐色の浸出液約五〇立を得たり。これに中性醋酸鉛及び鹽基性醋酸鉛を加へ析出せる沈澱を吸引濾過し濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を除去し透明なる濾液を低壓の下に蒸發して約一立となし數日間低温に保ちしに漸次結晶を析出せり。

一、チロシン

前記の結晶をヌツチエー上に集めたるに水には難溶性なるもアムモニアには輒く溶解す。仍てこれをアムモニアに溶かし醋酸を加へて精製せしに五瓦を得たり。本品は絹絲狀の光澤ある針狀結晶にしてミロン反應及びピリア反應を呈する等すべての性状チロシンのそれに一致す。一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥し窒素を定量せしに次の結果を得たり。

〇・一七〇五瓦供試品 一一・一cc窒素(一〇度七六六耗) 〇・一三三八瓦窒素 七八五%窒素

〇・一二〇〇瓦供試品 七・九cc窒素(一三度七七〇耗) 〇・〇九四五瓦窒素 七八八%窒素

計算數 (Tyrosin: $C_9H_{11}NO_3$) 七七四%窒素

二、有機鹽基の分離

前項のチロシンを分離したる母液に硫酸を加へて約五%量に達せしめこれに磷ウオルフラム酸の濃厚液を加へたるに多量の沈澱を析出したり。磷ウオルフラム酸沈澱は一晝夜間放置したる後ヌツチエー上に集め硫酸にてよく洗滌し粘土板上に塗布乾燥せしめ次に水酸化バリウムを以て分解し遊離鹽基溶液を作り低壓の下に濃縮し硝酸を以て中和し硝酸銀の濃厚液を加へたるに僅少の黄白色沈澱を生ずるに過ぎざりしを以てプリン鹽基に對する處理法を斷念せり。

上記硝酸銀沈澱を濾別せる濾液は更に過剰の硝酸銀溶液を加へたる後水酸化バリウムの濃厚溶液を加へたるに暗褐色の沈澱を多量に析出したり。

一、硝酸銀及び水酸化バリウムの沈澱ヒスチチン、プトレッツシン、アルギニン

該沈澱は母液と共に一晝夜間放置後、エッチエー上に集め少量の水酸化バリウム溶液にて洗滌し粘土板上に塗布して不純物を除き、鹽酸と硫酸とを以て銀とバリウムを除去したる後再び、隣ウオルフラム酸にて沈澱せしめたり。此沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基溶液となし、低壓の下に濃縮して小容となし、炭酸ガスを通じて飽和せしめたる後、これに鹽化第二水銀の飽和溶液を加へたるに、稍々多量の白色沈澱を析出したる。

(a) 鹽化第二水銀沈澱(ヒスチヂン、ブトレツシン)

鹽化第二水銀の沈澱はこれを硫化水素を以て分解し、その濾液を低壓の下に濃縮し、數日間真空エキシカートル中に放置せし、も容易に結晶を析出せず。仍てアルコールを加へて暫時加温せしに白色の結晶を得たり。

ヒスチヂン 前記結晶は水に溶解し易く、骨炭にて脱色精製せしに柱狀の結晶となり、その收量三・四瓦あり。本品はピウレット反應及びパウリ氏反應顯著なり。これを毛細管内に熱すれば二四一度―二四三度にて溶解す。その一定量を採り、真空内一〇〇度にて乾燥したる後、窒素及び鹽素を定量したるに次の如き結果を得たり。

○・一〇一八瓦供試品 一五・九_{c.c}窒素(一三度七六六耗) ○・〇一八九瓦窒素 一八・五七%窒素
 ○・一六九一瓦供試品 二六・五_{c.c}窒素(一二度七五六耗) ○・〇三一二瓦窒素 一八・三九%窒素
 計算數(Histidindihydrochlorat: $C_6H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$) 一八・四二%窒素

○・〇八五六瓦供試品 ○・〇二六八瓦鹽素 三一・三一%鹽素
 ○・〇九八六瓦供試品 ○・〇三〇八瓦鹽素 三一・二四%鹽素

計算數 (Histidinhydrochlorat: $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$)

三一・一四% 鹽素

ピクリン酸鹽 鹽酸の一部分を採りピクリン酸ナトリウムを加へピクライトに變じたり黄色針狀の結晶にしてこれを毛細管内に熱すれば八五度—八六度にて熔融し一八四度にて分解黑變す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥しピクリン酸を定量したる結果は次の如し。

〇・一四二五瓦供試品

〇・〇八五六瓦ピクリン酸

六〇・〇七% ピクリン酸

〇・二二二〇瓦供試品

〇・〇七三一瓦ピクリン酸

五九・九二% ピクリン酸

計算數 (Histidinpikrat: $C_6H_9N_3O_2 \cdot C_6H_3NO_7$)

五九・六四% ピクリン酸

ブトレツシン 前記ヒスチデンの鹽酸鹽の結晶を分離したる濾液に更にアルコールを加へしに二・二瓦の無色柱狀の結晶を得たり。本品はアルコールに不溶なるも水には溶け易く苛性曹達にてアルカリ性となしたる後ネスラー試薬を加へたるに白色の沈澱を生じたり。先づ鹽酸鹽の全部をピクリン酸鹽に變じ後分解して鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽を夫々作り。

ピクリン酸鹽 光澤ある黄色短柱狀の結晶にして水に極めて溶け難くこれを毛細管内に熱すれば二四〇度—二四五度にて溶解す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥しピクリン酸を定量したる結果は次の如し。

〇・一八二〇瓦供試品

〇・一五二六瓦ピクリン酸

八三・八五% ピクリン酸

〇・二二〇八瓦供試品

〇・一八五一瓦ピクリン酸

八四・〇一% ピクリン酸

計算數 [Putrescimpikrat: $C_4H_{12}N_2 \cdot (C_6H_8N_3O_7)_2$]

八三・八八%ピクリン酸

鹽化金複鹽 黄色小板狀の結晶より成り毛細管内にて熱すれば二二〇度—二二五度にて熔融し二三五度内外にて分解黑變す。その一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥したる後金を定量したり。

〇・二〇三四瓦供試品

〇・一〇四八瓦金

五一・五一%金

〇・一三二二瓦供試品

〇・〇六八〇瓦金

五一・四四%金

計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五一・三五%金

鹽化白金複鹽 橙黄色小板狀の結晶より成り毛細管内にて熱すれば二二七度—二二八度にて分解す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥したる後白金を定量したり。

〇・一五九五瓦供試品

〇・〇六二六瓦白金

三九・二五%白金

〇・一四四二瓦供試品

〇・〇五六七瓦白金

三九・三二%白金

計算數 (Putrescinchlorplatinat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)

三九・一三%白金

(b) **鹽化第二水銀沈澱の濾液アルギニン**

鹽化第二水銀沈澱の濾液は硫化水素を通して水銀を除去したる後隣ウオルフラム酸溶液を加へたるに少量の沈澱を生じたり。仍て常法によりこの沈澱を水酸化バリウムにて分解し遊離鹽基溶液となし硝酸を以て中和し低壓の下に濃縮し真空エキシカトル内に放置せしに粘液状となりて容易に結晶せず更に精製せしも結晶せざりしを以てピクリン酸ナトリウムを加へてピクリン酸を作りしに黄色長針狀の水に溶解難き結晶〇・二瓦を得たり。本品

はこれを毛細管内に熱すれば二〇八度—二〇九度にて溶解す。不幸材料を失ひしがため更に精査するを得ざりしもアルギニンピクレートによく一致するを認め得たり。

二、硝酸銀及び水酸化バリウム沈澱の濾液コリン、ベタイン

前項(一)硝酸銀及び水酸化バリウムの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濾液を濃縮せしに約五〇瓦に達する無機鹽類(主として硫酸加里より成る)を析出したり。この無機鹽の母液は五%硫酸を加へて適宜に稀釋し磷ウオルフラム酸溶液を加へたるに多量の白色沈澱を生じたり。この沈澱は常法に従ひ水酸化バリウムを以て分解し遊離鹽基溶液を作りこれに鹽酸を加へて強酸性となし蒸發濃縮したるに五瓦無機鹽を析出せり。アルコホルにて處理して無機鹽の結晶を除去し充分によく乾涸せしめたるに少量の結晶を含む粘稠液となりしを以て無水アルコホルに溶かしこれに鹽化第二水銀の無水アルコホル飽和溶液を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり。この鹽化水銀複鹽を硫化水素にて分解し硫化水銀の濾液を蒸發濃縮したる後エキシカートル内に放置せしに吸濕性鹽酸鹽の結晶塊を得たり。該結晶は真空エキシカートル内にてよく乾涸せしめたる後無水アルコホルにて處理し次の二部分に分ちたり。

(a) 無水アルコホルに可溶鹽酸鹽(コリン)

無水アルコホル可溶鹽酸鹽は蒸發してアルコホルを驅逐し水溶液より再結せしめたる後真空エキシカートル内に放置したるに無色針狀の吸濕性强き結晶塊を得たるがその收量金鹽として一九・二瓦に達せり。本品の各一部分を以て鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽、ピクリン

酸鹽を夫々作りたり。

鹽化金複鹽 黄色葉片狀の結晶より成り水に溶け難くこれを毛細管内に熱すれば二五〇度にて熔融す。今その一定量を採り真空内一〇〇度にて乾涸し金を定量したるに次の結果を得たり。

〇・一八六六瓦供試品	〇〇八三一瓦金	四四・五三%金
〇・二〇八六瓦供試品	〇〇九三〇瓦金	四四・五八%金

計算數 (Cholinchloraurat: $C_5H_{11}NOCl \cdot AuCl_3$) 四四・四九%金

鹽化白金複鹽 橙黄色柱狀の結晶にして之を毛細管内に熱すれば二三四度—二三五度にて融解す。一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥し白金を定量せり。

〇・二一五一瓦供試品	〇〇六八三瓦白金	三一・七五%白金
〇・二二一六瓦供試品	〇〇七〇二瓦白金	三一・六八%白金

計算數 [Cholinchlorplatinat: $(C_5H_{11}NOCl)_2PtCl_4$] 三一・六四%白金

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にしてこれを毛細管内に熱すれば二四〇度にて融解す。
(b) **無水アルコールに不溶鹽酸鹽(ベタイン)**

無水アルコールに比較的溶解し難き無色柱狀の結晶より成りその收量〇・七瓦ありこれを毛細管内に熱すれば二二七度—二二八度にて熔融す。先づその全部をピクリン酸鹽に變じ後分解して鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽を夫々作り。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にしてこれを毛細管内に熱すれば一八〇度—一八一度に

にて熔融す。一定量を採りピクリン酸を定量したる結果は次の如し。

○・二五二五瓦供試品 ○・一六八三瓦ピクリン酸 六六・一八%ピクリン酸

○・一三四四瓦供試品 ○・〇八九三瓦ピクリン酸 六六・六五%ピクリン酸

計算數 (Betainpikrat: $C_5H_9NO_2$) 六六・一八%ピクリン酸

鹽化金複鹽 黄色板状の結晶より成りこれを毛細管内に熱すれば二四九度—二五〇度にて熔融す。一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥し金を定量したり。

○・一六六八瓦供試品 ○・〇七二七瓦金 四三・五九%金

○・三三六四瓦供試品 ○・一四六五瓦金 四三・五六%金

計算數 (Betainchloraurat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四三・一四%金

鹽化白金複鹽 橙黄色柱状の結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二四五度—二四六度にて熔融す。一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥し白金を定量せり。

○・一五六二瓦供試品 ○・〇四七六瓦白金 三〇・四七%白金

○・一二二四瓦供試品 ○・〇三七一瓦白金 三〇・三一%白金

計算數 [Betainchlorplatinal: $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2HCl_2$] 三〇・二五%白金

成 績 摘 要

供試家蠶蛹五取より實際に分離し得た含窒素化合物の量次の如し。

チロシン 五・〇〇瓦

ヒスチジン(鹽酸鹽) 三・四〇瓦

プトレッツシン(鹽酸鹽)	二・一〇瓦
アルギニン(ピクリン酸鹽)	〇・二〇瓦
コリン(鹽化金複鹽)	一九・二〇瓦
ペタイン(鹽酸鹽)	〇・七〇瓦

(昭和二年九月記)