

## 麥酒酵母の腐敗生成物に関する研究 (第二報)

教授 農學士 西田孝太郎

既に古く Müller, Hesse<sup>(1)</sup> 及び Faust 氏等<sup>(2)</sup> は酵母の腐敗物中に Trimethylamin, Isoamylamin, Äthylamin Caprylamin 及び Sepsin 等の存在を證明した。最近著者は第1報<sup>(4)</sup>に於て吉村博士と共に麥酒酵母の腐敗産物中より Hypoxanthin, Histamin, Putrescin, Cadaverin, Tyramin 及び Leucin 等を分離し得た。今回更に略同様の實驗を行つたのであるが前回に比して腐敗期間は著しく長かつたが溫度低き爲め腐敗液の反應は尙酸性を持続して分解度の低いことを示した、かくの如き時期に腐敗を止めて實驗に供した結果前回分離したる化合物以外に Adenin の存在を證明し、且つ前回檢索しなかつた揮發性鹽基の區分中より Phenyläthylamin を分離し得たのである。

### 實 験 の 部

供試酵母は門司市大里櫻麥酒株式會社に於て麥酒釀造用に供したる酵母を乾燥したものである。この乾燥酵母 9kg を甕に入れ、これに蒸溜水 36L を加へて蓋を施し、昭和7年3月18日より同4月15日まで28日間毎日1回攪拌し、溫室内に放置して腐敗せしめた。上記期間中に於ける日々の最高溫度の平均は 28.3°C, 最低溫度の平均は 10.0°C にして兩者の平均は 19.2°C である。又同期間溫室内午前10時の平均溫度は 22.5°C であつた。

以上の如く處理して得たる腐敗液は最後まで相當強い酸性反應を持続した。而して該腐敗液を一度濾過して得たる濾液につき各種形態の窒素を定量したる結果は次の如くである。

	原試料 100 に対し	全窒素を 100 として
全 窒 素	8.277	100.0
蛋 白 態 窒 素	0.625	7.6
非蛋白態窒素	7.652	92.4
内 { アムモニア態窒素	1.192	14.4
{ 有機鹽基態窒素	2.370	28.6
{ 其 他 の 窒 素	4.090	49.4

上記腐敗液に中性及び鹽基性醋酸鉛を加へて生ずる多量の不純物を除去し、濾液に硫酸を加へて過剰の鉛を去り、硫酸鉛の母液は初めは常壓に於て、後低壓下に蒸發濃縮せしめたるに著量の無機鹽(主として(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及びK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>よりなる)を析出した。有機鹽基の分離に際して Ammonia 及び Kali を硫酸鹽として此部分に出來得る丈け多量に析出せしむることは、燐ウオルフラム酸の節約

上極めて必要な操作である。

該無機鹽の母液は 5%  $H_2SO_4$  を以て適宜に稀釋し、これに磷ウオルフラム酸を加へたるに初めは著量の白色凝乳狀の沈澱を生成したのであるが漸次微細なる沈澱となりたるを以て 2 回に分別沈澱を行ひ夫等の沈澱は次の如く各別に處理した。即ち最初に得たる沈澱は常法に倣つて處理し各區分に分ち、第 2 回沈澱より得たる遊離鹽基溶液は直ちに Chlorid となして含窒素化合物の檢索に供した。

## [第 1] 第 1 回 磷ウオルフラム酸沈澱の處理

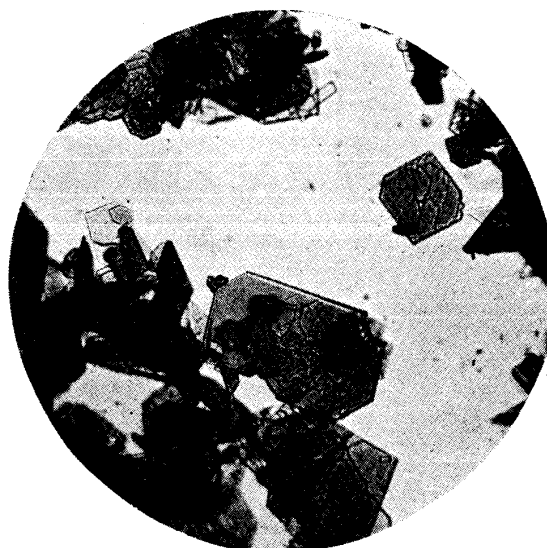
### I. 揮發性鹽基 (Phenyläthylamin)

第 1 回磷ウオルフラム酸の沈澱はバリタを以て分解し、 $CO_2$  を通じて過剰の  $Ba^{++}$  を除去したる後、直ちに低温低壓下に蒸溜し、溜出する揮發性物質を稀 HCl 中に捕集した。其鹽酸溶液は蒸溜乾涸し更に真空乾燥器内に於て乾燥せしめたる後無水酒精を以て處理し、不溶解の  $NH_4Cl$  を除去した。酒精に溶解したる部分は酒精を驅逐したるに鹽酸鹽の結晶 2.90g を得た。該鹽酸鹽及び其誘導體につき精査したる結果は次の如くである。



第 1 圖

Phenyläthylaminchlorid. Leitz 10×16



第 2 圖

Phenyläthylaminchloraurat. Leitz 10×16

**Chlorid** 無色薄片狀の結晶。(第 1 圖) にして絹絲光澤を有し  $215\sim 216^\circ C$  に於て熔融す。

この物質は元素分析の結果  $C_8H_{11}N$  なる組成を有する化合物の鹽酸鹽と一致した。

No.	Subst. mg	$CO_2$ mg	$H_2O$ mg	C %	H %	N %	Cl %
(1)	3.261	7.270	2.350	60.80	8.06	—	—
(2)	3.854	8.620	2.807	61.00	8.15	—	—
(3)	4.545	0.335ccN(22.5°C, 761.8mm)				8.53	—

No.	Subst. mg	CO <sub>2</sub> mg	H <sub>2</sub> O mg	C %	H %	N %	Cl %
(4)	6.245	0.461ccN(22.5°C, 761.2mm)				8.54	—
(5)	4.780	4.245mg AgCl	—	—	—	—	21.98
(6)	6.720	5.907mg AgCl	—	—	—	—	21.98
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N·HCl として計算				60.93	7.68	8.89	22.50

**Chloraurat** 眞珠光澤を有する黄色薄片狀に結晶す (第2圖)。

0.1088g Subst.	0.0468g Au	43.01% Au
0.2470 " "	0.1059 " "	42.87 " "
0.4952 " "	0.2115 " "	42.71 " "

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub>: (Phenyläthylaminchloraurat) として計算 42.76% Au

**Chlorplatinat** 光輝ある黄金色小柱狀の結晶をなし、水に極めて溶け難く 247~248°C に於て黒變分解す。

0.2156g Subst.	0.0645g Pt	29.92% Pt
0.1523 " "	0.0452 " "	29.68 " "
0.0498 " "	0.0148 " "	29.72 " "

(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: (Phenyläthylaminchlorplatinat) として計算 29.94 % Pt

**Pikrat** 黄色柱狀の結晶にして 170°C に於て熔融す。

以上の實驗成績により、この揮發性鹽基は Phenyläthylamin なることを確認し得るのである。

## II. 硝酸鹽として析出したる鹽基 (Adenin)

揮發性鹽基を驅逐したる残りの遊離鹽基の濃厚液に、硝酸を加へて微酸性となしたる溶液を更に濃縮したる後放置したるに 11.50g の結晶を析出した。此結晶は再三脱色精製したる後、その結晶水及び硝酸を定量し、更に誘導體を作り精査したる結果次の如き成績を得てそれが Adeninnitrat なることを知り得た。

**Nitrat** 蒸氣浴内に於て吸濕水分を除去したる後、結晶水並に HNO<sub>3</sub> を定量した。

0.2348g Subst.	0.0111g H <sub>2</sub> O	4.73% H <sub>2</sub> O
0.2491g Subst.	0.4477g Nitronnitrat=0.07521g HNO <sub>3</sub>	30.19% HNO <sub>3</sub>

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>·HNO<sub>3</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O: (Adeninnitrat) として計算 4.35% H<sub>2</sub>O 30.43% HNO<sub>3</sub>

**Pikrat** 帶綠黄色長毛髮狀の結晶、水に難溶、282°C に於て黒變分解。

**Chloraurat** Pikrat を分解して得たる Chlorid より Chloraurat を作りたるに黄色柱狀の結晶羊齒狀に集合す。熔融點=263°C

0.1067g Subst.	0.0505g Au	47.33% Au
----------------	------------	-----------

0.0723g Subst.                      0.0341g Au                      47.16% Au

$C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$ : (Adeninchloraurat) として計算 47.35% Au

### III. 硝酸銀の沈澱 (Hypoxanthin)

Adeninnitrat の結晶を濾別したる母液に  $AgNO_3$  の濃厚溶液を加へたるに灰白色の膨軟なる沈澱を析出した。 $AgNO_3$  の沈澱は  $HCl$  を以て分解し  $AgCl$  の母液を低温低壓の下に蒸發濃縮して 13.70g の結晶を得た。この鹽酸鹽は無色柱狀の結晶をなし、水を加ふれば溶解せずして分解する性質を有す。金鹽及び白金鹽を作りたるに何れも Hypoxanthin 誘導體に一致した。

**Chloraurat** 比較的冷水に溶け難き黄色短柱狀の結晶にして  $246 \sim 247^\circ C$  に於て黑變分解す。

0.3015g Subst.                      0.1246g Au                      41.33% Au

$C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ : (Hypoxanthinchloraurat) として計算 41.42% Au

**Chlorplatinat** 帶黄色の結晶をなす。

0.2309g Subst.                      0.0658g Pt                      28.50% Pt

$(C_5H_4N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$ : (Hypoxanthinchlorplatinat) として計算 28.62% Pt

### IV. 硝酸銀及びバリタ沈澱

硝酸銀沈澱の濾液に更に濃厚硝酸銀液と飽和バリタ液とを加へて生成したる白色膨軟なる沈澱を  $HCl$  と  $H_2SO_4$  とを以て分解し更に磷ウオルフラム酸を加へて沈澱を作り、常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液となし、過剰の  $HCl$  を加へて酸性となしたる後蒸發濃縮し、水分を除きたる後冷無水酒精を以て處理し次の2部に分別した。

#### (A) 無水酒精に不溶解の部分 (Histamin)

此部分の收量 7.80g あり。本品は吸濕性を有する無色柱狀の結晶にして Diazo 反應を呈す、Pikrat 及 Chloraurat を作りたる結果 Histaminchlorid なることを知り得た。

**Pikrat** 光輝ある黄色菱板狀の結晶にして冷水に比較的溶け難し、 $232 \sim 233^\circ C$  に於て黑變分解す。

**Chloraurat** 黄色柱狀の結晶にして  $218^\circ C$  に於て黑變分解す。

0.4131g Subst.                      0.2061g Au                      49.89% Au

$C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ : (Histaminchloraurat) として計算 49.85% Au

#### (B) 無水酒精に溶解したる部分 (Histamin)

此部分に  $HgCl_2$  の飽和酒精溶液を加へて沈澱を作り、其沈澱を  $H_2S$  を以て分解し、鹽基の鹽酸鹽となしたるに其收量 1.30g あり。此結晶も亦其性状 Histaminchlorid に一致した。即ち Chlorid は無色柱狀の結晶にして吸濕性を有し、Diazo 反應は陽性を示し、導誘體に就て精査したる結果は

次の如くである。

**Pikrat** Histaminpikrat に特有なる黄色菱板状の結晶にして冷水に比較的溶け難く 231°C に於て黒變分解す。

**Chloraurat** 多數隔壁を有する黄金色柱状の結晶、黒變分解點=218°C

0.2936g Subst.	0.1464g Au	49.86% Au
0.1876 " "	0.0930 " "	49.57 " "

$C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  : (Histaminchloraurat) として計算 49.85% Au

#### V. 硝酸銀及バリタ沈澱の濾液

此部分は常法の如く處理して磷ウオルフラム酸の沈澱となし、其沈澱より鹽基の鹽酸鹽を作り、充分水分を除きたる後冷無水酒精を以て處理した。

##### (A) 無水酒精に不溶解の部分 (Tyramin)

此部分の結晶 2.30g あり。此結晶は無色板状にして絹絲光澤を有す。顯著なる Millon 氏反應を呈し、又其水溶液に約倍容の Vanillin 試薬を加ふれば赤色を呈す。<sup>(5)</sup>

**Pikrat** 濃黄色柱状の結晶、融解點=203°C

**Chloraurat** 橙黄色長柱状の結晶、黒變分解點=224~225°C 加熱すれば著しく石炭酸臭を放つ。

0.1131g Subst.	0.0323g Pt	28.56% Pt
0.0762 " "	0.0216 " "	28.35 " "

$(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$  : (Tyraminchlorplatinat) として計算 28.48% Pt

##### (B) 無水酒精に溶解したる部分

此部分に  $HgCl_2$  の飽和酒精溶液を加へ烈しく攪拌したる後一晝夜間放置したるに沈澱を生じた。

##### (a) $HgCl_2$ の沈澱 (Putrescin)

$HgCl_2$  の沈澱は  $H_2S$  を以て分解し鹽基の鹽酸鹽となしたるに無色柱状の結晶を生じ其量 1.10g あり。

**Pikrat** 冷水に溶け難き帶綠黄色柱状の結晶、黒變分解點=252~255°C

**Chloraurat** 冷水に難溶、多數隔壁を有する黄色柱状の結晶、黒變分解點=231°C

0.3055g Subst.	0.1564g Au	51.19% Au
----------------	------------	-----------

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  : (Putrescinchloraurat) として計算 51.35% Au

**Chlorplatinat** 光輝ある橙黄色柱状の結晶、黒變分解點=222~223°C

0.1994g Subst.	0.0781g Pt	39.17% Pt
----------------	------------	-----------

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  : (Putrescinchlorplatinat) として計算 39.13% Pt

##### (b) $HgCl_2$ 沈澱の濾液 (Tyramin)

此部分は酒精を蒸發し去りたる後  $H_2S$  を通じて  $Hg^{++}$  を除き Chlorid としたるに其收量 2.40g あり。本品は無色薄片狀の結晶にして絹絲光澤を有す。顯著なる Millon 氏反應を與へ又 Vanillin 試薬に對し赤色を呈す。

**Pikrat** 黄色柱狀の結晶、黑變分解點=203°C

**Chlorplatinat** 橙黄色柱狀の結晶、黑變分解點=223~224°C 加熱すれば著しく石炭酸臭を放つ。

0.1557g Subst.	0.0438g Pt	28.13% Pt
(C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO·HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> : (Tyraminchlorplatinat) として計算 28.48% Pt		

## 〔第2〕 第2回燐ウオルフラム酸沈澱の處理

### I. 揮發性鹽基 (Phenyläthylamin)

分別沈澱により第2回目に生じたる燐ウオルフラム酸の沈澱を處理して得たる遊離鹽基の稀薄溶液より前記の揮發性鹽基分離法と同様にして、酒精に溶解する鹽基の鹽酸鹽を分離したるに其收量 4.30g に達した。此結晶は無色薄片狀にして絹絲光澤を有し 215°C に於て熔融す。

**Pikrat** 光輝ある黄色柱狀の結晶、水に比較的難溶、 熔融點=168~169°C

**Chloraurat** 眞珠光澤を有する黄色雲母片狀の結晶、水及び酒精に易溶。

0.1329g Subst.	0.0564g Au	42.44% Au
0.4889 " "	0.2083 " "	42.61 " "

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub>: (Phenyläthylaminchloraurat) として計算 42.76% Au

**Chlorplatinat** 黄金色小柱狀の結晶、冷水溫水又は酒精の何れにも極めて難溶、分解點=246~247°C (230°C 位にて黑變)。

0.1530g Subst.	0.0459g Pt	30.00% Pt
0.2444 " "	0.0735 " "	30.07 " "

(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: (Phenyläthylaminchlorplatinat) として計算 29.94% Pt

### II. 不揮發性鹽基の分離

揮發性鹽基を蒸溜し去りたる殘液に過剰の HCl を加へて酸性となし、濃縮乾涸したる後無水酒精を以て處理し次の如く分別した。

#### (A) 無水酒精に不溶解の部分 (KCl)

此部分の收量 19.80g あり。無色短柱狀の結晶にして焰色反應紫色を呈し、燃燒せず。金鹽は冷水に溶解し易く、黄色の大なる柱狀結晶束狀に集合す、金鹽を  $H_2S$  を以て分解し Au を定量したるに次の結果を得た。

0.1957g Subst.                      0.1019g Au                      52.07% Au

KCl·AuCl<sub>3</sub> : (Kaliumchloraurat) として計算                      52.15% Au

(B) 無水酒精に溶解したる部分

酒精を以て KCl を分ちたる母液に HgCl<sub>2</sub> の飽和酒精溶液を加へて沈澱を作つた。

(a) HgCl<sub>2</sub> の沈澱 (Cadaverin)

HgCl<sub>2</sub> の沈澱は H<sub>2</sub>S を以て Hg<sup>++</sup> を除き母液を蒸發濃縮したるもシラップ状物となり結晶せず。故に其シラップ状物を酒精に溶解し、更に HgCl<sub>2</sub> を以て沈澱を作り鹽酸鹽に轉化したるに吸濕性の結晶 4.10g を析出した。この結晶は Cadaverin chlorid に一致する結果を得た。

**Pikrat** 光輝ある黄色柱状の結晶、冷水に比較的難溶、黒變分解點=223°C

**Chloraurat** 濃黄色不規則柱状の結晶、黒變分解點=225°C

0.4743g Subst.                      0.2376g Au                      50.09% Au

C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·2HCl·2AuCl<sub>3</sub> : (Cadaveriuchloraurat) として計算                      50.38% Au

**Chlorplatinat** 光輝ある黄金色小板状の結晶。

0.1417g Subst.                      0.0542g Pt                      38.25% Pt

C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·2HCl<sub>2</sub>·PtCl<sub>4</sub> : (Cadaverinchlorplatinat) として計算                      38.06% Pt

(b) HgCl<sub>2</sub> 沈澱の濾液 (Tyramin)

此部分は常法の如く處理して鹽基の鹽酸鹽となしたるに 7.70g の結晶を得た。此結晶は絹絲光澤を有し、顯著なる Millon 氏反應を呈す。

**Pikrat** 黄色柱状の結晶、融解點=203°C

**Chlorplatinat** 眞珠光澤を有する橙黄色長薄片状の結晶、黒變分解點=222°C 加熱すれば顯著に石炭酸臭を放つ。

0.1470g Subst.                      0.0415g Pt                      28.23% Pt

0.1164 " "                      0.0334 " "                      28.69 " "

(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> : (Tyraminchlorplatinat) として計算                      28.48% Pt

[第3] 燐ウオルフラム酸沈澱の濾液の處理  
(Leucin の分離)

第2回目に燐ウオルフラム酸を加へて生じたる沈澱の濾液に飽和バリタ液を加へて過剰の燐ウオルフラム酸と硫酸とを除きたる後母液を蒸發濃縮したるに 324.90g の結晶を析出した。此結晶は光輝ある片状をなし、水を加ふるも容易に濕されず、弱き苦味を有し、Pyrrol 反應を呈す。本品につき窒素を定量し、尙その銅鹽につき銅を定量したる結果この物質が Leucin に一致することを知り

得た。

0.1018g Subst.	0.01107g N	10.87% N	
$C_6H_{13}NO_2$ : (Leucin) として計算		10.69% N	
<b>Kupfersalz</b>			
0.0585g Subst.	0.0142g CuO	0.01135g Cu	19.49% Cu
0.0917 " "	0.0228 " "	0.01822 " "	19.87 " "
$(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ : (Leucinkupfer) として計算		19.64% Cu	

### 成 績 摘 要

以上の實驗に於て乾燥酵母 9kg の腐敗分解液より實際分離し得たる含窒素化合物の量を示せば次の如くである。

Phenyläthylamin (鹽酸鹽として)	7.20g	Adenin (硝酸鹽として)	11.50g
Hypoxanthin ( " )	13.70 "	Histamin (鹽酸鹽として)	9.10 "
Tyramin ( " )	12.40 "	Putrescin ( " )	1.10 "
Cadaverin ( " )	4.10 "	Leucin	324.90 "
Ammoniak (定 量 値)	128.74 "		

### 文 献

- 1) Müller :- J. prakt. Chem., 70, 65, 1859.
- 2) Hesse :- Jahesber. Fortschr. Chem., 403, 1857.
- 3) Faust :- Archiv. experim. Path. Pharm., 51, 248, 1904.
- 4) 吉村及び西田 :- 日本農藝化學會誌, 第 8 卷 309. 1932.
- 5) 西田 :- 醸造學雜誌, 第 9 卷 781. 1931 参照.

(1)(2)及び(3)は原文を見ず、Abderhalden の Biochem. Handlex. 及び biochem. Arbeitmeth. を見た。