

柞蠶蛹の含窒素化合物に就て

教授 農學博士 吉村清尙

無漏田哲雄

家蠶蛹の含窒素化合物については曩にその研究成績を發表せしが(農藝化學會誌第參卷第十一冊一二〇六—一二一頁)著者等は引續き柞蠶蛹の含窒素化合物につきこれが研究を試みたり本問題に就ては既に加藤二郎氏の研究成績あり(農藝化學會誌第二卷第五冊三五七—三六三頁)同氏は乾燥蛹粉末の溫湯浸出液より有機鹽基としてアデニン、ヒポキサンチン、ヒスチジン、アルギニン、コリン、リジン、ペタイン等を分離したることを報告せり然るに著者等の研究に在りては同水浸出液中よりヒスチジン、プトレッツシン、カダベリン、コリン等を分離したるもアデニン、ヒポキサンチン、アルギニン、ペタイン等は全くその存在を認め得ざりき。

本研究に供用せし材料は南滿洲鐵道株式會社熊岳城農事試驗場湯川養蠶科長の厚意に依り寄贈せられたるものにして繰絲後日乾せしものなり今一般成分につき行ひたる定量分析の結果を示せば次の如し。

水	分	三七・一〇一%	乾	物	六二・八九九%
---	---	---------	---	---	---------

乾物百分中

粗蛋白質	六八七一九	純蛋白質	五六七五〇
粗脂肪	二七五二三	粗灰分	四七九二
全窒素	一〇九九五	蛋白質窒素	九〇八〇
非蛋白質窒素	一九一五	水溶性窒素	三五六三

内

アムモニア態窒素

〇・二五六

中性及び鹽基性醋酸鉛に沈澱さるゝ窒素

一・二七二

燐ウオルフラム酸に沈澱さるゝ窒素

〇・一八七

其他の窒素

一・八四八

實驗の部

供試品五疇を採り鐵製乳鉢にて粉碎したる後温湯を以て數回反覆浸出して濁濁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て不純物を沈澱せしめ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も何等の結晶析出せず仍て硫酸を加へてその約五%に達せしめたる後燐ウオルフラム酸の濃厚液を加へたるに多量の沈澱を生じたり該沈澱は母液と共に一晝夜間放置したる後吸引濾過し五%硫酸を以てよく洗滌し粘土板上に塗布して乾燥せしめたり。

一 揮發性鹽基

前記燐ウオルフラム酸沈澱に水を加へ攪拌して泥状となし大型フラスコに容れこれに過剰の水酸化バリウムを加へ低壓の下に蒸溜を行ひ揮發性鹽基を悉く捕捉するため溜出物を鹽酸液中に導きたり斯くして得たる溜出液を蒸發乾涸せしめ無水酒精にて處理せしに大部分は鹽化アムモニウムにして溶解せずその量二〇瓦に達したり無水酒精に可溶鹽酸鹽はその量極めて少く精査するを得ざりき。

ニ 硝酸銀及び水酸化バリウム沈澱(ヒスチヂン、プトレッツシン)

前項の揮發性鹽基を蒸溜し去りたる殘溜物に更に水酸化バリウムを加へ常法の如く處理して遊離鹽基溶液を作り低壓の下に濃縮したる後硝酸を以て中和し硝酸銀の濃厚溶液を加へたるに極僅少の沈澱を生ずるに過ぎざりしを以てプリン酸基に對する處理法を斷念せり。前記硝酸銀沈澱の母液に更に過剰の硝酸銀と水酸化バリウムとを加へたるに暗褐色の沈澱を多量に析出したるを以て母液と共に一晝夜間放置しヌツチエー上に集め稀薄の水酸化バリウム液にて洗ひ粘土板上に塗布して不純物を除き鹽酸と硫酸とを以て分解し銀とバリウムとを除去したる後再び燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめたり燐ウオルフラム酸沈澱は常法に則り處理して遊離鹽基溶液となし低壓の下に濃縮し炭酸瓦斯を通じて飽和せしめたる後鹽化第二水銀の飽和溶液を加へたるに稍多量の白色沈澱を析出したり該沈澱は硫化水素を以て分解し濾液を低壓の下に濃縮しエキシカートル内に放置せしに漸次結晶を析出しその收量〇・七瓦に達したり。

(a) ヒスチヂン

前記鹽酸鹽の結晶は水に溶け易くビュレット反應及びパウリ氏反應顯著にしてこれを毛細管内に熱すれば二四〇—二四五度にて分解す本品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り。

〇・二五二七瓦供試品 〇・〇二八五瓦窒素 一八・六七%窒素

〇・一〇〇二瓦 " 〇・〇一八五瓦 一八・四六% "

〇・〇八七六瓦 " 〇・〇二七三瓦鹽素 三一・一六%鹽素

〇・〇七七五瓦 " 〇・〇二四一瓦 三一・一〇% "

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

一八・四二%窒素 三一・一四%鹽素

ピクリン酸鹽 同鹽酸鹽の一部分を採りピクリン酸ナトリウムを加へピクリン酸鹽に變せしめたり本鹽は黄色針狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば八五度—八七度にて熔融し一八五度内外にて黑變分解すそ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・一一一八瓦供試品 〇・〇六七三瓦ピクリン酸 六〇・二〇%ピクリン酸

計算數 (Histidinpikrat: $C_6H_9N_3O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$) 五九・六四%ピクリン酸

(b) プトレッシン

前記鹽化第二水銀沈澱を分離せる母液に硫化水素を通じて水銀を除き濾液を蒸發濃縮せしに少量の結晶を析出せしを以てこれを粘土板上に採り更に再結精製せしに〇・五瓦の無色

柱狀の結晶を得たり本品は水に溶解し易きも無水酒精には殆ど溶解せず水溶液に苛性曹達を加へてアルカリ性となしネスラー試薬を加ふれば白色の沈澱を生ず。

ピクリン酸鹽 光輝ある黄色針狀結晶にして冷水には溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二四五—二五〇度にて分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。

○一五六六瓦供試品 ○一三一五瓦ピクリン酸 八三九七%ピクリン酸

計算數(Putrescinpikrat: $C_4H_{12}N_2 \cdot C_6H_3NO_7$) 八三八八%ピクリン酸

鹽化金複鹽 黄色小板狀結晶より成り水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二二五度内外にて熔融し二三五度内外にて黒變分解す本品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。

○一八八〇瓦供試品 ○〇九六八瓦金 五一四九%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 橙黄色小板狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二三〇度内外にて黒變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。

○一一二〇瓦供試品 ○〇四三九瓦白金 三九二〇%白金

計算數(Putrescinchlorplatinat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三九一三%白金

三 硝酸銀及び水酸化バリウム沈澱の濾液(コリン、カダベリン)

前項二硝酸銀及び水酸化バリウム沈澱の母液に鹽酸と硫鹽とを加へて過剰の銀とバリウム

ムとを除き濾液を蒸發濃縮せしに約四〇瓦に達する無機鹽類(主として硫酸加里より成る)を析出したりこの母液は五%硫酸液を加へて適宜に稀釋し磷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。

磷ウオルフラム酸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となしこれに過剰の鹽酸を加へ蒸發濃縮したるに尙少量の無機鹽類を析出せしを以て酒精にて處理して無機鹽の結晶を除き酒精溶液を蒸發乾涸せしめたる後數日間真空エキシカートル内に放置したるに少量の結晶を含む粘稠液となりたり仍てこれを無水酒精に溶解し鹽化第二水銀の無水酒精飽和溶液を加へたるに多量の白色沈澱を析出したるを以てこれ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充分に乾涸せしめたる後無水酒精を以て處理し次の二部分に別ちたり。

(a) 無水酒精に可溶鹽酸鹽(コリン)

無水酒精に可溶鹽酸鹽は吸濕性强き無色針狀結晶にしてその收量鹽化金複鹽として〇・八瓦ありたり。

鹽化金複鹽 黄色葉片狀結晶より成り水に溶け難く毛細管内にこれを熱すれば二五〇度にて熔解すその一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し金を定量したるに次の結果を得たり。

〇・一四七四瓦供試品

〇〇六五五瓦金

四四・四四%金

〇・一一〇四瓦供試品

〇・〇四九一瓦金

四四・四七%金

計算敷 (Cholinchloraurat: $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)

四四・四九%金

鹽化白金複鹽 橙黄色柱狀結晶にして之を毛細管内に熱すれば二三三度にて分解すその
一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し白金を定量したり。

〇・一五二三瓦供試品

〇・〇四八二瓦白金

三一・六五%白金

計算敷 [Cholinchlorplatinat: $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$]

三一・六四%白金

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶より成り毛細管内にてこれを熱すれば二四〇—二四一度
にて熔解す。

(b) 無水酒精に不溶鹽酸鹽(カダベリン)

無水酒精に比較的溶解し難き鹽酸鹽は稍吸濕性を帯びたる結晶にしてその收量鹽化金複
鹽として〇・五瓦ありたり。

鹽化金複鹽 黄色小板狀結晶より成り二四五—二四六度にて分解す本品の一定量を採り
真空内一〇〇度にて乾燥し金を定量したる結果は次の如し。

〇・二一七七瓦供試品

〇・一一〇〇瓦金

五〇・五三%金

計算敷 (Cadaverinchloraurat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五〇・二八%金

ピクリン酸鹽 黄色針狀結晶より成り二二二—二二三度にて分解す。

成績摘要

供試柞蠶蛹より實際に分離し得たる含窒素化合物の量を示せば次表の如し。

ヒスチジン(鹽)	酸 鹽	〇・七 瓦	プトレッツシン(鹽)	酸 鹽	〇・五 瓦	
コ	リン(鹽)	金複鹽	〇・八 瓦	カダベリン(鹽)	金複鹽	〇・五 瓦
アムモニア(鹽)	化 物	二〇・〇 瓦				

(昭和四年三月記)