

鰻の成分に就て

(第一報)

農學博士 吉村清尙

藤瀬四郎

著者の一人は曩に(東京化學會誌第三〇巻、九一三—九六七頁)に鰻の成分として著量のタウリン及びペタインと少量のヒボキサントニン・キサントニン・ロイシン・トリメチルアミン・アムモニア等の存在を確めたるが、今回更に多量のカルノシン及びトリメチルアミノオキシドの外にグワニン・コリン・カルニチンを分離するを得たり。從來の研究に依れば烏賊、貝類の有する甘味は主として有機鹽基の一種なるペタインの存在に歸するものゝ如し、然るに今回新に鰻中より分離したるトリメチルアミノオキシドはペタイン同様の一種の甘味を有することを確認得たり。本鹽基はペタインと共に燐ウオルフラム酸によりて沈澱せられリジンプラクシオンに現はるゝも之れ等の鹽酸鹽、ピクラート、金鹽の水に對する溶解度の著しく相違せるにより容易に分別するを得たり。

烏賊中には多量のレシチン(乾物の三—五%)を含有するも鰻中には、これを含むこと極めて少し、これ蓋し鰻製造中レシチンの分解せるがためならん、而してレシチン分解すればコリンを

實驗の部

風乾錫(ヤリイカ)六斤を採り軟骨を去りたる後細切し熱湯にて浸出すること三回、殘渣は更に乳針にて搗き碎き更に一回浸出せり。全浸出液に單寧溶液を加へ更に鹽基性醋酸鉛を加へて蛋白質其他の不純物を沈澱せしめ、次に硫化水素にて過剰の鉛を除去し濾液を低壓にて濃縮し約一立となせしに多量の柱板狀結晶を析出し、その量一五二瓦を得たり。

〔I〕 タウリン

上記の結晶は無機物を除出するため多量の水に溶かし醋酸鉛を加へて硫酸を除去し、濾液に硫化水素を通じ鉛を去り濃縮して舍利別狀となし無水酒精を加へたるに多量の白色結晶を析出せり、一晝夜の後全結晶を集め酒精にて洗滌し温水より再結晶せるにタウリンに固有の柱狀結晶六〇瓦を得たり。本品は曹達石灰と共に熟すにアムモニアを發し又硫酸の反應顯著なり分析の結果タウリンなること確實なり。

試料 〇・一五〇一瓦

〇・二七六二瓦 BaSO_4

二五・二八% 硫黃

計算數 (Taurin: $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\text{SO}_3$)

二五・六三% 硫黃

〔II〕 有機鹽基

前項〔I〕の濾液は多量の五%硫酸にて稀釋し燐ウオルフラム酸を加へたるに多量の絮狀沈澱を生ず。

(一) 揮發性鹽基

沈澱に水を加へて泥狀となし大型フラスコに入れ過剰のバリタを混和し約四〇度の溫浴上

にて低壓の下に揮發性のものを稀鹽酸液中に採集せり。鹽酸液は蒸發乾涸したるに吸濕性の結晶を得たるを以て無水酒精にて處理し不溶の鹽化アムモニウム(他のアミンを含まず)一・五瓦を得たり。可溶の部は酒精を去り冷クロロフォルムにて處理するに殆んど可溶なり溶劑を去りたるに吸濕性結晶一・八瓦を得たり。

●金鹽 黄色葉片狀の結晶にして冷水に溶け難く二三二—三度にて融解す。

試料 ○・四三一四瓦 ○・二一八〇瓦金 四九・三三%金

全 ○・三七八八瓦 ○・一八六七瓦金 四九・八二%金

全 ○・二一二七瓦 ○・一〇四七瓦金 四九・二七%金

計算數 (Trimethylaminchloraurat: $C_3H_9NHCl \cdot AuCl_3$) 四九・四二%金

●白金鹽 橙黄色顆粒狀の結晶にして二四—二度にて融解す。

試料 ○・二三六〇瓦 ○・〇八七五瓦白金 三七・〇八%白金

計算數 [Trimethylaminchlorplatinat: $(C_3H_9NHCl)_2PtCl_4$] 三六・九〇%白金

●ピクラー ト 黄色針狀結晶にして二一六度にて熔融す。

(二) プリン鹽基

前記揮發性鹽基を去りたる殘物は常法の如くして遊離鹽基液となし硝酸にて中和し硝酸銀液を加へたるに多量の白色沈澱を生ぜるを以て、これを集めアムモニアにて處理し銀鹽となし鹽酸にて分解し濾液を脱色濃縮したるに柱狀の結晶一・二瓦を得たり。

上記の結晶を水に溶かし多量の稀薄アムモニア水を加へたるに殆んど大部分は不溶にして白堊様糊状となれり、仍て結晶を集め二%アムモニア水にて洗滌したる後少許の稀薄曹達水に溶かし、これに醋酸を加へたるに白色顆粒状の結晶を多量に析出し、その收量〇・九瓦に達したり。

試料 〇・〇六三二瓦 二四・九吡奎素(一二度七六四・四耗) 四六・三七%奎素

計算數(Guanin: $C_5H_5N_5O$) 四六・三五%奎素

硫酸鹽 柱状の結晶なり。

試料 〇・二一三五瓦 〇・一一五〇瓦 $BaSO_4$ 一八・四五% SO_3

計算數(Guaninsulphat: $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) 一八・四一% SO_3

ピクラー ト 舟形の黄色結晶にして一九〇度にて分解す。

グワニンを去りたるアムモニア性濾液に鹽酸を加へ乾涸し更に水に溶かしピクリン酸曹達液を加へたるも難溶のピクラー トを生ぜざるを以てピクリン酸を去りアムモニア性硝酸銀を加へたるに白色沈澱少許を生ず、これより鹽酸鹽を精製せしに片状結晶〇・〇八瓦を得たるに過ぎず。

(三) 硝酸銀及バリタの沈澱

硝酸銀沈澱の濾液に硝酸銀とバリタを加へて生せる沈澱を鹽酸と硫酸にて分解し、磷ウオルフラム酸にて沈澱せしめ、沈澱は常法の如くして遊離塩基液となし濃縮し舍利別状となし放置せしに漸次白色針状の結晶を生じ全く固化するに至れり。この結晶を粘土板に取りたるに

その量一二瓦に達せり。本品はデアゾ反應及びビユールレット反應を呈し水に可溶にしてアルカリ性を呈し酒精に不溶なり。

試料 〇・一九九九瓦 無水炭酸 〇・三四九一瓦 水 〇・一一八五瓦

全 〇・二一七七瓦 二四四耗窒素(二度七六四・四耗)

實驗數 C 四七・六二% H 六・六五% N 二四・三二%

計算數(Carnosin: $C_9H_{14}N_4O_3$) C 四七・七〇% H 六・二〇% N 二四・七七%

分子量

試料 〇・二八一八瓦 水 一九・八四七七瓦 氷点降下 〇・一一五度

實驗數 二三・四五七八

計算數(Carnosin: $C_9H_{14}N_4O_3$) 二二・六一五二

白金鹽 水に溶解易き濃黄色柱狀結晶にして二一〇度邊より分解す。

試料 〇・四四五二瓦 〇・一三六五瓦白金 三〇・七五%白金

全 〇・三二一三瓦 〇・〇九七二瓦白金 三〇・二五%白金

計算數(Carnosinchlorplatnat: $C_9H_{14}N_4O_3 \cdot 2H_2O \cdot PtCl_4$) 三〇・六一%白金

ビクラート 黄色板狀結晶にして水に極めて難溶なり二一三―四度にて分解す。

(四) 硝酸銀及バリタ沈澱の濾液

(1) 無水酒精不溶の部

(三) の濾液は鹽酸と硫酸にて銀とバリタを除去し、磷ウオルフラム酸にて沈澱せしめ、沈澱は常法

の如く處理して遊離鹽基液となし鹽酸にて中和濃縮し析出する結晶を集め母液は濃縮し無水酒精にて處理し不溶の結晶は水にて分別結晶を反覆し比較的に溶け難きベタイン鹽酸鹽の結晶九五瓦を得たり。

ベタイン

●●鹽酸鹽 板柱狀乃至顆粒狀の結晶にして二二七—八度にて融解す。

●●試料 ○・二一五五瓦 一六・五甎窒素(一二度七六四・四甎) 九・一三%窒素

●●計算數 (Betainchlorhydrat: $C_5H_{11}NO_2HCl$) 九・一八%窒素

●●金鹽 黄色葉片狀の特有の結晶にして冷水に稍溶け易く二四四—五度にて融解す

●●試料 ○・四一八五瓦 ○・一八一—一瓦金 四三・二八%金

●●計算數 (Betainchloraurat: $C_5H_{11}NO_2HCl \cdot AuCl_3$) 四三・二四%金

●●白金鹽 橙黄色柱狀の結晶にして二四五—六度にて融解す無水物に就て分析せるに

●●試料 ○・二五七〇瓦 ○・〇七七六瓦白金 三〇・一〇%白金

●●計算數 [Betainchlorplatinat: ($C_5H_{11}NO_2HCl$)₂PtCl₄] 三〇・二五%白金

●●ビクラート 帶緑黄色柱狀結晶にして一八二—三度にて融解す。

トリメチルアミノオキシード

ベタイン鹽酸鹽を反覆分別せる最後の母液をば濃縮したるに白色の長柱狀の結晶を多量に析出し二五瓦ありたり、潮解性にして試験の結果殆んどベタイン鹽酸鹽を含まざるも、その微量を除くためにトリメチルアミノオキシードのビクラート及び金鹽はベタインのそれより

著しく冷水に難溶性なるを以て初めピクラーイトに化しピクラーイトを分解して金鹽となし更に硫化水素にて分解し鹽酸鹽として精製せり。

●●●●●遊離鹽基 水、酒精に溶け易くエーテルに難溶の六角板柱狀の結晶ベタインに酷似にして微アルカリ性を呈し甘味を有す、二分子の結晶水を有し融点九五度にして一〇〇度に熱すれば結晶水のため融け眞空内にて徐々に乾燥す無水物は一二〇度邊より潤ひ來り一八〇度邊より徐々に分解す。無水物は熱を發して吸水す。

試料 〇・三九四八瓦 水分 〇・一二六三瓦 三一・九六% 結晶水

計算數 (Trimethylaminoxyd: $C_3H_9NO \cdot 2H_2O$) 三二・四二% 結晶水

分子量(結晶水を有するものを用ゆ)

試料 〇・二一九一瓦 水一・八四〇〇三瓦 氷点降下 〇・二一〇度

全 〇・三三七二瓦 水二・二四五六二瓦 全 〇・二六六度

實驗數 一〇七・七三

一〇七・二六

計算數 (Trimethylaminoxyd: $C_3H_9NO \cdot 2H_2O$) 一一一・一一四

分析(無水物を用ゆ)

試料 〇・〇九六〇瓦 無水炭酸 〇・一六六六瓦 水 〇・二一一七瓦

全 〇・〇七八一瓦 一二・〇並窒素(一二度七六八耗)

實驗數 C 四七・二三% H 一三・〇二% N 一八・五〇%

計算數 (Trimethylaminoxid: C_3H_9NO) C 四七・九五% H 一二・〇八% N 一八・六六%
 鹽酸鹽 針狀乃至柱狀の結晶にして冷水に極めて可溶なるも酒精には不溶なり二〇五—
 六度にて融解す。

試料 〇・一〇〇八瓦 一〇・二珩窒素(九度、七六七・〇珩) 一二・二二%窒素

計算數 (Trimethylaminoxidchlorhydrat: $C_3H_9NO \cdot HCl$) 一二・五五%窒素

ピクラート 黄色柱狀の結晶にして酒精より晶出せしむれば菱形となる、冷水に難溶なり
 一八八—九度にて融解す。

試料 〇・一四九三瓦 無水炭酸 〇・一九四四瓦 水 〇・〇五三三瓦

全 〇・〇八三〇瓦 窒素一二・九珩(一〇度七六八珩)

實驗數 C 三五・五一% H 三・九九% N 一八・七二%

計算數 (Trimethylaminoxidpikrat: $C_3H_9NO \cdot C_6H_5N_3O_7$) C 三五・五一% H 三・九八% N 一八・四二%

金鹽 黄色菱形結晶相連なり直角なる樹枝狀を呈す冷水に極めて難溶にして二四五—六
 度にて融解す。

試料 〇・四四九三瓦 〇・二一三二瓦金 四七・四五%金

全 〇・三六五七瓦 〇・二七四一瓦金 四七・六一%金

計算數 (Trimethylaminoxidchloraurat: $C_3H_9NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四七・五一%金

白金鹽 橙黄色菱面体結晶にして冷水に稍溶解易く無水物は二二六—七度にて融解す。

試料 〇・七一七八瓦 水分 〇・〇四九〇瓦 六・八三%結晶水

試料	〇・六七一六瓦	水分	〇・〇四六二瓦	六・四四% 結晶水
計算數	Trimethylaminoxidchlorplatinat: ($C_3H_9NOHCl_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$)			六・〇四% 結晶水
試料	〇・一九〇〇瓦		〇・〇六五〇瓦白金	三四・二一% 白金
全	〇・一六二〇瓦		〇・〇五五四瓦白金	三四・二六% 白金
計算數	[Trimethylaminoxidchlorplatinat: ($C_3H_9NOHCl_2PtCl_4$)			三四・八五% 白金

(2) 無水酒精に可溶の部

無水酒精に可溶の部に酒精性昇汞液を加へたるに白色の沈澱を生ぜり。

(a) 昇汞による沈澱

水に分布し硫化水素にて分解し濃縮せるに針狀結晶を混する粘稠物を得たるを以て無水酒精にて處理し混入のベタイン鹽酸鹽の微量を別ち酒精を去りエキシカートル内に放置せるに針狀の結晶を析出した。

コリン

前記の結晶をスタネック法にてコリンの分離を試みたるに極めて吸濕性の柱狀結晶を得たり。金鹽として五五瓦ありたり。

●● 金鹽 黄色樹枝狀の結晶にして冷水に難溶にして二五〇度にて融解す。

試料	〇・二一二五瓦		〇・〇九四〇瓦金	四四・二四% 金
全	〇・一九八六瓦		〇・〇八八二瓦金	四四・四一% 金
計算數	(Cholinchloraurat: $C_5H_{11}NOHClAuCl_3$)			四四・四九% 金

白金鹽 橙黄色柱状結晶にして二三四—五度にて融解す。

試料 〇・二〇五三瓦 〇・〇六四五瓦白金 三一・四二%白金

全 〇・二二七三瓦 〇・〇七一四瓦白金 三一・四一%白金

計算數 [Cholinchlorplatnat: (C₅H₁₁NOHCl)₂PtCl₄] 三一・六四%白金

ピクライト 黄色柱状結晶にして二四〇度にて融解す。

コリンを別ちたる濾液には毫もペタインの存在を認めざりし。

(b) 昇汞沈澱の濾液

該濾液は硫化水素にて水銀を去り濃縮し金鹽に化し更に硫化水素にて分解し濃縮するに白色柱状結晶一・四瓦を得たり本品は潮解性なく酒精に可溶なり。

金鹽 温時は油状を呈し冷却するに従ひ黄色針状の結晶に化す。一五三—四度にて熔融し真空内一〇〇度にて乾かしたるに二六五度にて分解す。

試料 〇・二八四五瓦 〇・一一二五瓦金 三九・五四%金

全 〇・二五三二瓦 〇・〇九九六瓦金 三九・三四%金

計算數 (Carnitinchloraurat: C₇H₁₅NO₃HClAuCl₃) 三九・三五%金

白金鹽 橙黄色板柱状結晶にして二一三—四度にて分解す。

試料 〇・二四七二瓦 〇・〇六五九瓦白金 二六・六六%白金

計算數 (Carnitinchlorplatnat: (C₇H₁₅NO₃HCl)₂PtCl₄) 二六・六二%白金

摘要

錫六肝より分離し得たる含窒素化合物は次の如し。

タウリン	六〇〇瓦
グワニン	〇・九瓦
カルノシン	一二〇瓦
ペタイン鹽酸鹽	九五〇瓦
コリン金鹽	五五瓦
カルニチン鹽酸鹽	一四瓦
トリメチルアミン鹽酸鹽	一五瓦
トリメチルアミノオキシード鹽酸鹽	二五〇瓦
鹽化アムモニア	一五瓦

(大正十三年三月)