

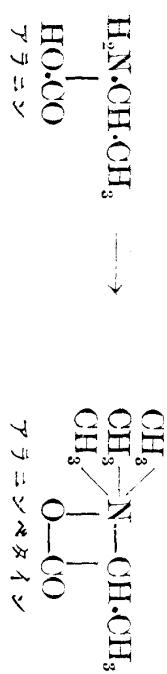
## 合成「ベタイン」ニ就テ

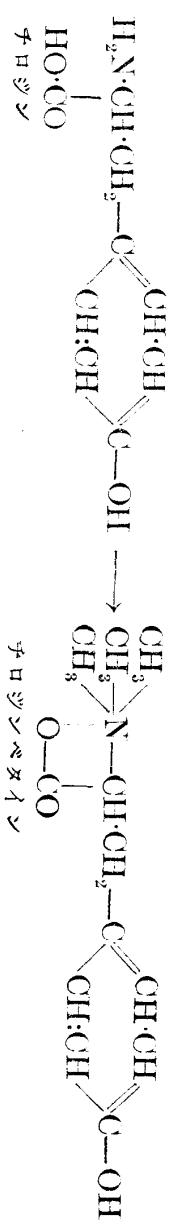
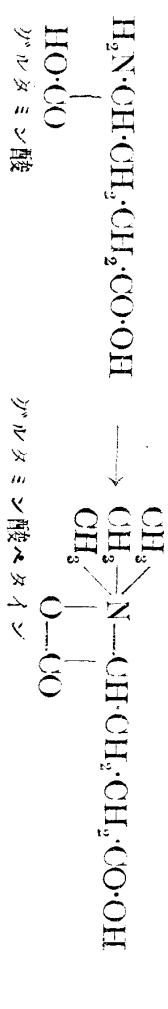
教授 農學博士 吉村清尚

蛋白質ノ加水分解ニ依リテ生成セラル、「アミノ酸」ノ窒素原子ニ「メチル基」ヲ入ル、トキハ、通常多クノ場合ニ於テ「ベタイン」(Betaine) ヲ生ズルモノナルガ、曾テ「エンゲランド氏」(R. Engeland: Berichte, 1909, 42, 2962) ハ「カゼイン」ノ加水分解生成物ヲ「沃化メチル」ト苛性加里ノ「メチルアルコール溶液」トヲ以テ處理シ、「ベタイン」ニ轉化セシメテ各箇「アミノ酸」ノ分離ヲ試ミ、「モノアミノ酸」ニ對シテハ好成績ヲ擧ケ得タリト云ヘリ。

從來植物體中ヨリ分離セラレタル「ベタイン」ノ多クハ「アミノ酸類」ノ「メチル化作用」ニ由リテ生成セラル、モノナルコト既ニ明瞭ナルニ至レリ。然リ而シテ尙將來植物化學上ノ研究愈々進歩スルニ伴ヒ、更ニ幾多ノ新「ベタイン」ノ發見セラルベキヤ豫想スルニ難カラズ。サレバ「アミノ酸類」ヨリ合成的ニ各種ノ「ベタイン」ヲ造リ、其性質ヲ研究シテ豫メ之ヲ明瞭ナラシメ置クコトハ、植物化學研究上決シテ徒爾ナル企圖ニハアラザルベシト信ズ。

余ハ先づ「アラニン」「グルタミン酸」「チロジン」及ビ「タウリーン」ヨリソレヘ「ベタイン」ヲ合成シ、且ツ各種ノ誘導體ヲ製シ、其性質ノ一斑ニツキ聊カ研究スルトコロアリタリ。依ツテ左ニ其成績ノ梗概ヲ報告スルコト、セリ。





(I) アラニンベータイン (Alanin-Betain)

d'アラニンベータイン合成セルビリ「メチルα-プロピオベータイン」(d-Trimethyl- $\alpha$ -propiobetain) = 就テハ「フヤツシキ一氏」(E. Fischer: Berichte, 1907, 40, 5000) ノ研究アルノマニシテ、各種ノ誘導體ニ對スル詳細ノ記載ヲ缺ケリ。余ハ「タルク製ニ係ル不旋光性「アラニン」ヲ用ヒ「グリース氏」(P. Gries) 法ニ從ヒ次ノ如クシテ之ヲ「チメル」化セシタリ。

供試品一〇瓦ヲ苛性加里ノ「メチルアルコール」溶液ニ溶カシ、之ニ稍過剰ノ「沃化メチル」(約七〇瓦)ヲ加ヘ、靜ニ湯浴上ニテ温ムルトキハ、漸ク「アルカリ性」ヲ減ジ、終ニハ酸性反應ヲ呈スルニ至リ。コニ於テ再三苛性加里ノ「メチルアルコール」溶液ヲ加ヘ、殆ド中性反應ヲ呈スルニ至リテ右ノ操作ヲ終リ、直チニ鹽酸ヲ以テ微酸性トナシタル後、「メチルアルコール」並ニ不變ノマ、

殘レル「沃化メチル」ヲ蒸發シ去リ、殘留物ヲ兩三回メチルアルコールヲ以テ處理シ、其都度不溶ノ無機鹽ヲ去リ、最後ニ少量ノ水ニテ取り、沃素ヲ除ク爲メニ還元銅及ビ鹽化銅ヲ加ヘ、湯浴上ニテ處理シ、全ク沃素ノ臭氣ヲ認メザルニ至リ之ヲ少量ノ水ニテ取り、不溶解ノ沃化銅ヲ濾シ去リ、濾液ニ硫化水素ヲ通ジテ銅ヲ除去シ鹽酸鹽トナシタリ。

斯クシテ得タル鹽酸鹽ヲバ、更ニ「メチルアルコール」ヲ以テ處理シテ「カリウム鹽類」ヲ除キタル後、五%硫酸ニテ取り、鱗ウオルフラム酸ヲ加ヘ、生成セル沈澱ヲ常法ノ如ク「苛性バリタ」ヲ以テ分解シ、硫酸ニテ過剩ノ「バリタ」ヲ去リ、次ニ過剩ノ硫酸ヲ除ク爲メニ水酸化鉛ヲ加ヘテ硫酸鉛ヲ沈澱セシメ、濾液ニ硫化水素ヲ通ジテ過剩ノ鉛ヲ除去シ、濾液ヲ徐々ニ蒸發濃厚ナラシメ眞空「エキシカートル」内ニ放置セシニ、漸次遊離「ベタイン」ノ結晶ヲ析出シタリ。

遊離「ベタイン」吸濕性ヲ帶ビタル中性ノ結晶ニシテ、弱キ甘味ヲ有ス。

鹽酸鹽 無色透明ノ斜方晶系ニ屬スル大形ノ結晶ニシテ、多少吸濕性ヲ有シ、無水酒精ニハ較、溶ケ難ク、其ノ酒精溶液ニ鹽化水銀ノ酒精溶液ヲ加フレバ、結晶性ノ白色沈澱ヲ生ズルモ、其水溶液ヨリハ毫モ沈澱ヲ起サズ。毛細管内ニ之レヲ熱スルトキハ、二一九度(訂正セズ以下倣之)ニ於テ熔解ス。鹽酸鹽ノ酸性液ハ「沃化カリウム蒼鉛液」ニ依リテ沈澱セラル。

硝酸鹽 兩端尖レル針狀結晶ニシテ、幾分吸濕性ヲ有ス。毛細管内ニ之レヲ熱スレバ、一一〇度ニ於テ熔融シ、一九五一九六度ニ於テ泡沫ヲ發シテ分解ス。

ビクリン酸鹽 光輝アル黃色机狀ノ結晶ニシテ、冷酒精ニハ溶解シ難キモ、溫酒精「メチルアルコール」「アセトン」等ニハ輒ク溶解シ、「エーテル」ニハ全ク不溶ナリ。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、一

八五十一 八六度ニ於テ熔解ス

●●●●●  
鹽化金複鹽 光澤強キ黃色ノ纖キ針狀結晶ニシテ、酒精、メチルアルコール、アセトン等ニハ輒  
ク溶解スレドモ、冷水ニハ較、溶ケ難ク、エーテル及ビクロ、フルムニハ殆ド不溶ナリ。毛細管  
内ニ之ヲ熱スルトキハ、二四〇度ニ於テ泡沬ヲ發シテ熔解ス。 真空内一〇〇度ニ乾燥シ分析  
ニ供シタリ。

一九二〇瓦供試品

甘氨酸(Alanin)氯化銨： $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AnCl}_3$

四一八五%金

鹽化白金複鹽 橙黃色斜方晶系ニ屬スル結晶ニシテ、一二四一二二五度ニ於テ熔解ス。 真空  
内一〇〇度ニ乾燥シ白金ヲ定量セリ。

○・一〇三八瓦供試品  
○・〇一九八瓦白金ニ二八七一%白金

(II) グルタミン酸=β-タイノ (Glutaminsäure-Betain)

「グルタミン酸」ノ「ベタイン」ニ就テハ、未だ合成的ニ之ヲ製シタル者アルヲ聞カズ。「グルタミン酸」ハ、二塩基酸ナルガ故ニ。其「ベタイン」ハ猶一個ノ「カルボキシル基」ヲ存ジ爲メニ酸性ヲ有ス。

沃素ヲ除去スルニハ、前記ノ還元銅及ビ鹽化銅ノ代リニ、新ニ沈澱セル鹽化銀ヲ用ヒ、沃化銀ノ沈澱ヲ濾別セル濾液ヲバ、舍利別狀ニ煮詰メテチルアルコールヲ以テ處理シ、不溶解ノ「鹽化力

リウムヲ除キタル後「燐ウォルフラム酸」ヲ以テ沈澱シ、以下前記同様ノ方法ニヨリテ處理シタリ。

遊離「ベタイン」單斜品系ノ結晶ニシテ、水ニハ輒ク溶解スルモ、酒精ニハ溶解シ難シ。其ノ水溶液ハ酸性反應ヲ呈ス。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、七〇—八〇度ニ於テ熔融シ、二一八度ニ於テ分解ス。「ピロール」反應ヲ有セズ(グルタミン酸ハ「ピロール反應」ヲ有ス)。真空エキシカートル内ニテ良ク乾燥シタル後分析ニ附セリ。

○・一九七八瓦供試品

○・○二三八瓦<sub>百度ニ熱シタル時ノ消失水分量</sub> 一一〇三%水

○・一九七八瓦供試品

○・○一三五九瓦室素 一一六・八七%室素

計算數 (Glutaminsäurebetain:  $C_8H_{15}NO_4 + 1 \cdot 5H_2O$ )

{ 一二・五〇% 水  
六・四八% 室素

● 酸酸鹽 遊離「ベタイン」ヲ鹽酸ニ溶解シ、徐ニ蒸發濃厚ナラシメ、真空エキシカートル内ニ放置セシモ、結晶ヲ析出セザリキ。又「沃化カリウム蒼鉛溶液」ニ依リテ沈澱ヲ生ゼズ。其酒精溶液ニ鹽化水銀ノ酒精溶液ヲ加フレバ、徐ニ強キ沈澱ヲ生ズ。

● 鹽化金複鹽 前記ノ鹽酸鹽ヲ鹽化金複鹽ニ轉化セシニ、黃色細針狀ノ結晶ヲ得タリ。此結晶ハ、水及ビ酒精ニ輒ク溶解ス。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、一〇九—一〇度ニテ熔解ス。真空内一〇〇度ニ乾燥シ金ヲ定量セリ。

○・一八三一瓦供試品

○・○六八五瓦金=三七・四一%金

計算數 (Glutaminsäurebetainchloraurat:  $C_8H_{15}NO_4HClAuCl_3$ ) 一一七・一七%金

「ビクリン酸鹽」淡黃色四角形机狀結晶ニシテ、冷水ニハ較溶解シ難キモ、酒精・エーテル・アセト  
ン等ニハ輒ク溶解ス。毛細管内ニ於テ之ヲ熱スルトキハ、一二〇度ニテ熔融シ、二四〇—二四  
二度ニ於テ分解ス。

「アスバラギン酸」ハ「グルタミン酸」ト同ジクニ鹽基性ノ「アミノ酸」ナルガ故ニ、余ハ前記ノ方法ニ  
ヨリ「沃化メチル」ヲ以テ「メチル化」セシメント試ミシモ、終ニ成功セザリキ。是レ「アスバラギン  
酸」ハ「沃化メチル」及ビ苛性加里ニヨリテ直チニ「アムモニア」ト「フマール酸」トニ分解スルニ由ル。



### (III) チロジンベタイン (Tyrosin-Betain)

「チロジン」ノ「ベタイン」モ未ダ曾テ製セラレタルコトアラザルガ如シ。余ハ供試品トシテ特ニ  
絹絲ヨリ製シタル「チロジン」ヲ用ヒ、前記ノ方法ニ準ジテ操作シタリ。

沃素ヲバ還元銅及ビ鹽化銅ヲ以テ分離シタル後「燐ウオルフラム酸」ノ代ニ「沃化カリウム蒼鉛液」  
ヲ使用シ、沃化カリウム蒼鉛ノ沈澱ヲ炭酸鉛ヲ以テ分解シ、濾液ニ硫化水素ヲ通ジテ鉛ヲ除キ、  
次ニ濕リタル酸化銀ヲ以テ沃素ヲ沈澱シ去リ、最後ニ硫化水素ニテ過剰ノ銀ヲ除キ、遊離「ベタ  
イン」トナシタリ。

「遊離ベタイン」長針狀結晶ニシテ、酒精ニハ殆ド不溶ナリ。其ノ水溶液ハ中性反應ヲ呈シ、微  
ニ苦味ヲ帶ブ。「チロジン」ノ如クニ顯著ナル「ミロン反應」並ニ「パウリ反應」ヲ有シ、其ノ酸性溶液  
ハ「燐ウオルフラム酸」並ニ「沃化カリウム蒼鉛溶液」ニ依リテ沈澱セラレ、「燐ウオルフラム酸沈澱」ハ「炭  
酸ナトリウム液」ニ輒ク溶解ス。毛細管内ニ之レヲ熱スレバ、二四五度ニテ熔解ス。真空中一

○○度ニ乾燥シ窒素ヲ定量セリ。

○・一六八一瓦供試品

○・〇一〇五九瓦窒素＝六三一〇%窒素

計算數 (Tyrosinbetain : C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>)

六二一八%窒素

●●●  
鹽酸鹽 較無水酒精ニ溶解シ難ク、其ノ酒精溶液ニ鹽化水銀ノ酒精溶液ヲ加フルモ沈澱ヲ生ゼズ。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、一二〇一二二一度ニ於テ溶解ス。

●●●●  
鹽化金複鹽 褐黃色不定形ノ葉片狀結晶ニシテ、水並ニ酒精ニ溶ケ易シ。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、一五一一一五六度ニ於テ熔解ス。本品ハ水ヲ加ヘテ熱スレバ、漸次分解ス。眞空内一〇〇度ニ乾燥シ分析ニ供シタリ。

○・一八一〇瓦供試品

○・〇六三九瓦金＝三五三一〇%金

○・一一八八瓦供試品

○・〇四二一〇瓦金＝三五三五%金

計算數 (Tyrosinbetaincchloraurat : C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>, HCl, AuCl<sub>3</sub>)

三五〇〇%金

(四) タウロベタイン (Taurobetain oder Taurin-Betain)

「タウリン」ハ普通ノ「アミノ酸」ニアラズト雖モ「アミノ酸」同様ニ「ベタイン」ヲ形成スルヲ以テ茲ニ附記スルコトトセリ。

「タウリン」ノ「ベタイン」ニ就テベーブリーガー (L. Brieger: Zeitschr. physiol. Chem. 1882, 7, 36) 及ビ「ゼームス」 (T. W. James: Journ. prakt. Chem., 1885, [2], 31, 418) 兩氏ノ研究報告アレドモ、其ノ誘導體ニツキテハ何等ノ記載ヲ見ズ。

余ハ鳥賊ヨリ分離精製シタル「タウリン」ヲ供試品トナシ、常法ノ如ク「沃化メチル」ヲ以テ「メチル

化」セシメタリ。「メチルアルコール」竝ニ過剰ノ「沃化メチル」ヲ驅逐シタル後、殘留物ヲ少量ノ水ニテ取り、酒精ヲ加ヘテ生成セル白色沈澱ヲ再ビ水ニ溶解シ、還元銅及ビ鹽化銅ヲ以テ沃素ヲ除去シ鹽酸鹽トナシタリ。

●鹽酸鹽 無色針狀若クハ細柱狀ノ結晶ニシテ、水ニハ溶解シ易キモ、酒精ニハ溶解セズ。水溶液ハ中性反應ヲ呈シ、沃化カリウム蒼鉛竝ニ鹽化水銀ニ依リ沈澱セラレズト雖モ、燐ウオルフラム酸ニテハ細微ナル白色沈澱ヲ生ズ。毛細管内ニ之ヲ熱スルトキハ、二九〇度以上ニ至ルモ尙熔解セズ。

●鹽化金複鹽 光輝アル美麗ナル柱狀結晶ヨリ成リ、水ニハ輒ク溶解スルモ、酒精ニハ溶解スルコト難シ。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、二八五度以上ニ及ブモ尙熔解セズ。眞空内一〇〇度ニ乾燥シ分析ニ供シタリ。

- (1) ○・一六八一瓦供試品 ○○七一二瓦金 II 四二・三五%金
- (2) ○・二二一四瓦供試品 ○○九四一瓦金 II 四二・五〇%金
- (3) ○・一五二二瓦供試品 ○○六四四瓦金 II 四二・三六%金
- (4) ○・二二一四瓦供試品 ○○○六一一瓦室素 II 二・七六%室素
- (5) ○・一五二二瓦供試品 ○○六一一瓦  $\text{BaSO}_4$  II 五・五二%硫黃

計算數 [Taurobetainchloraurat :  $(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NSO}_3)_3 \cdot (\text{HCl}, \text{AuCl}_3)_4$ ]

{ 二・一六%室素  
五一七%硫黃

「ビクリン酸鹽」光輝アル針狀結晶ニシテ、水ニハ輒ク溶解スルモ、酒精ニハ溶解シ難ク、エーテル」ニハ全ク不溶解ナリ。毛細管内ニ之ヲ熱スレバ、二九〇—二九三度ニ於テ分解スルモ瓦斯ヲ發生スルコトナシ。

遊離「ベタイン」鹽酸鹽ノ水溶液ニ濕リタル酸化銀ヲ加ヘ、生成セル鹽化銀ヲ濾シ去リ濾液ニ、硫化水素ヲ通ジテ過剰ノ銀ヲ除キ、徐ニ蒸發濃厚ナラシメタル後、酒精ヲ加ヘシニ直ニ遊離「ベタイン」ヲ析出シタリ。本品ハ水ニハ溶解シ易キモ、酒精ニハ溶解セズ。其ノ水溶液ハ「アルカリ性反應」ヲ呈ス。「タウロベタイン」ハ弱キ甘味ヲ有シ、結晶水ヲ含マズ。眞空内一〇〇度ニ乾燥シ分析ニ供シタリ。

○一七三六瓦供試品

計算數(Taurobetain:  $C_5H_{13}NSO_3$ )

○○一四五五瓦室素=八・三八%室素

八・三八%室素