

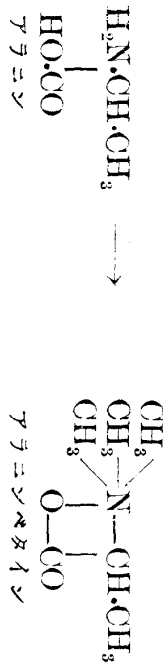
合成「ベタイン」ニ就テ

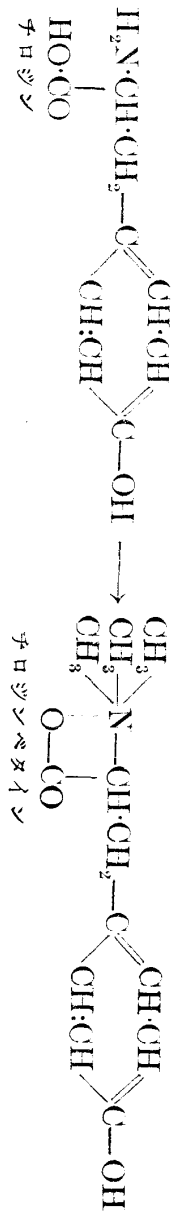
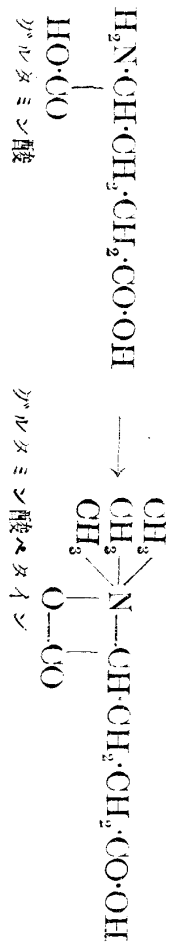
教授 農學博士 吉村清尚

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。

余ハ先ヅ「アラニン」、「グルタミン酸」、「チロジン」及ビ「タウリン」ヨリソレ々「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。





(1) アラニンβタイン (Alanin-Betain)

dアラニンヨリ合成セル「三」メチルβプロピオベタイン (d-Trimethyl-α-propiobetain) ニ就テハ「フィッシャー氏」(E. Fischer: Berichte, 1907, 40, 5000) ノ研究アルノミニシテ各種ノ誘導體ニ對スル詳細ノ記載ヲ缺ケリ。余ハ「メルク」製ニ係ル不旋光性「アラニン」ヲ用ヒ、「グリース氏」(P. Griess) 法ニ從ヒ次ノ如クシテ之ヲ「チメル」化セシメタリ。

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、靜ニ湯浴上ニテ溫ムルトキハ、漸ク「アルカリ性」ヲ減ジ、終ニハ酸性反應ヲ呈スルニ至ル。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、メチルアルコール竝ニ不變ノマ、

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、磷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。

ピクリン酸鹽 光輝アル黄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

リウムヲ除キタル後、燐ウオ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 單斜晶系ノ結晶ニシテ、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ス(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

〇〇二三八瓦 百度ニ熱シタル時ノ消失水分量 〇〇三〇三% 水

○一九七八瓦供試品

〇〇一三五九瓦 窒素 〇〇六八七% 窒素

計算數 (Glutaminsäurebetain: $C_8H_{15}NO_4 + 1.5H_2O$)

一二五〇% 水
六四八% 窒素

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、終ニ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—一一〇度ニテ溶解ス。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

〇〇六八五瓦 金 〇〇三七四一% 金

計算數 (Glutaminsäurebetainchloraurat: $C_8H_{15}NO_4, HCl, AuCl_3$) 三七二七% 金

〇〇度ニ乾燥シ窒素ヲ定量セリ。

〇・一六八一瓦供試品

〇〇一〇五九瓦窒素 〓 六・三〇% 窒素

計算數 (Tyrosinbetain : $C_{12}H_{17}NO_3$)

六・二八% 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、二二〇—二二一度ニ於テ溶解ス。

鹽化金複鹽 褐黄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—一五六度ニ於テ溶解ス。本品ハ水ヲ加ヘテ熱スレバ漸次分解ス。真空内一

〇〇度ニ乾燥シ分析ニ供シタリ。

〇・一八一〇瓦供試品

〇〇六三九瓦金 〓 三五・三〇% 金

〇・一一八八瓦供試品

〇〇四二〇瓦金 〓 三五・三五% 金

計算數 (Tyrosinbetainchlorurat : $C_{12}H_{17}NO_3, HCl, AuCl_3$)

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、アミノ酸同様に「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」ニ就テハ、ブリーガー (I. Brieger : Zeitschr. physiol. Chem. 1882, 7, 36) 及ビ「セー
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。

余ハ烏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」並ニ過剰ノ「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、沃化カリウム蒼鉛並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溶解セズ。

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溶解セズ。真空内一〇〇度ニ乾燥シ分析ニ供シタリ。

- | | | |
|----------------|---------------------------|----------|
| (1) 〇・二六八一瓦供試品 | 〇・〇七一二瓦金 | 四二・三五% 金 |
| (2) 〇・二二一四瓦供試品 | 〇・〇九四一瓦金 | 四二・五〇% 金 |
| (3) 〇・一五二二瓦供試品 | 〇・〇六四四瓦金 | 四二・三六% 金 |
| (4) 〇・二二一四瓦供試品 | 〇・〇六一一瓦室素 | 二・七六% 室素 |
| (5) 〇・一五二二瓦供試品 | 〇・〇六一一瓦 BaSO ₄ | 五・五二% 硫黃 |

計算數 [Taurobetainchloraurat : (C₉H₁₅NSO_{3.33})(HCl, AuCl_{3.4})]

}	四二・三七% 金
	二・二六% 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、結晶水ヲ舍マズ。真空内一〇〇度ニ乾
燥シ分析ニ供シタリ。

○・一七三六瓦供試品

○・〇一四五五瓦室素 〓 八三・八 % 室素

計算數 (Taurobetain: $C_5H_{13}NSO_3$)

八三・八 % 室素