

各種高等動物筋肉中の有機鹽基特に スペルミンに就て(第一報)

教授 農學博士 吉 村 清 尙
醫學博士 樋 渡 吉 治
坂 本 鐵 馬

第一章 緒 言

從來高等動物の筋肉成分中、明確に分離せられたる有機鹽基類の主なるものは Kreatin¹⁾²⁾, Kreatinin³⁾, Methylguanidin⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾, Carnitin⁸⁾, Hypoxanthin⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾, Carnosin¹²⁾, Cholin¹³⁾¹⁴⁾, Guanin¹⁵⁾, Histidin¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾, Carnin¹⁹⁾²⁰⁾, Vitiatin²¹⁾²²⁾, Novain²³⁾, Neosin²⁴⁾, Oblitin²⁵⁾, Anserin²⁶⁾, Spermin²⁷⁾, 等なり。

スペルミンに關しては、Wrede²⁷⁾²⁸⁾氏は人の精液の外に、睪丸、筋肉、腦髓、脾臟、肝臟、膵臟、牛の筋肉、睪丸、攝護腺、膵臟、血液より、又酵母より極小許檢出し H. W. Dudley, M. C. Rosenheim²⁹⁾氏等は、牛の筋肉、睪丸、卵巢、膵臟、肝臟、腦髓、脾臟、胸腺、甲状腺より又酵母よりも檢出せるのみならず、著者の一人吉村³⁰⁾は初生雛より、樋渡³¹⁾は牛、馬、豚、鶏の肝臟より夫々スペルミンを分離せり。

Wrede²⁷⁾氏に依れば、人の精液は 0.38%のスペルミンを含有するに對し、他の諸器官中その含量

1) Moulders, Monthana: *Z. Physiol. Chem.*, (1869), 341. 2) Ackermann: "Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden," 2, S. 1052. 3) Engeland: *Z. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.*, **16** (1909), 658. 4) Kutscher: *Z. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.*, **10** (1903), 528. 5) Gulewitch: *Z. physiol. Chem.*; **47** (1906), 471. 6) Kleinberg: *Z. physiol. Chem.*, **48** (1906), 412. 7) Smorodinzew: *Z. physiol. Chem.* **181** (1929), 192. 8) E. Abderhalden: "Biochem. Handlexikon," IV. (1911), 820. 9) Scherer: *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, **73** (1850), 328. 10) Strecker: *Ann.*, **108** (1853), 122. 11) Haiser, Wenzel: *Monatsh.* **29** (1908), 157. 12) Hunter: *Biochem. J.*, **18**, 403. 13) Kinoshita: *Archiv. Ges. physiol.*, **132** (1910), 607. 14) Kutscher, Lehmann: *Z. physiol. Chem.*, **39** (1903) 159. 15) Kossel: *Z. physiol. Chem.*, **17** (1882-3), 19. 16) E. Zunz: *Ann. Soc. roy. des. Sc. méd. et natur. de Bruxelles*, 13 Heft (1904) 3. 17) F. Kutscher: *Zentbl. physiol.*, **21** (1907), 536. 18) R. Engeland: *Z. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.*, **16** (1907), 653-664. 19) Weidel: *Ann. Chem. u. Pharm.*, **153** (1871), 352. 20) Balke: *J. Prak. Chem.*, **47** (1893), 553. 21) Kutscher: *Zentbl. physiol.*, **21** (1907), 33. 22) Engeland: *Z. physiol. Chem.*, **57** (1909), 49. 23) Kutscher: *Z. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.*, **10** (1905), 528. 24) Kutscher, Ackermann: *Z. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.*, **14** (1907), 637. 25) Kutscher: *Z. Unters. d. Nahr.-u. Genussm.*, **10** (1905), 528. 26) Tolkschewskaia: *Z. physiol. Chem.*, **185** (1929), 28; **187** (1929), 1. 27) F. Wrede, E. Starck: *Z. physiol. Chem.*, **153** (1925), 291. 28) F. Wrede: *Z. physiol. Chem.*, **131** (1923), 29; **138** (1924), 119; **153** (1925), 291; **161** (1925), 66; **163** (1927), 219; **173** (1928), 61. 29) H. W. Dudley, M. C. Rosenheim, O. Rosenheim: *Biochem. J.*, **18** (1924), 1263-1272. 30) 吉村, 安武: 日本化學會誌, **54** (昭. 8) 255. 31) 樋渡: 大阪醫學會雜誌, **27** (昭. 3), 1, **29** (昭. 5), 577. 32) 吉村, 西田: 鹿兒島高等農林學校學術報告, **10** (昭. 7), 27.

最も大なる腓腸中には、僅かにその七分の一即ち0.0054%を含有するに過ぎず、此點より觀るも、スペルミンが人體性生理上重大なる關係を有すべきは想像するに難からず。

従來著者³²⁾等の研究に依れば、魚類肝臟中には未だスペルミンを發見せず、然るに高等動物筋肉中のスペルミンに關しては、尙ほ成績少きを以て、余輩は牛、馬、豚、鶏の各筋肉に就き有機鹽基類特にスペルミンの分離檢索を試みたり。

第二章 牛 筋 肉

肉挽にて細切せる新鮮牛肉 5 kg. を採り、適宜の熱湯を加へ、反覆浸出すること三回にして、全浸出液を集め、タンニン、中性及び鹽基性醋酸鉛を以て、水溶性蛋白其他不純物を除き、硫化水素を通じて過剰の鉛を去りたる後、濾液を蒸發濃縮したり。

〔I〕 クレアチンの分離

前記の濃縮液を冷蔵庫に放置せしに、光輝ある柱狀結晶析出し、その量 2.0 g. に上れり、本品は冷水に溶解難く、毛細管にて熱すれば 253°C にて黒變熔解す。

結 晶 水 :	0.1516 g. 供試品	0.0185 g. H ₂ O	12.20% H ₂ O
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ +H ₂ O)		12.08% H ₂ O
窒 素 :	0.1425 g. 供試品	0.0460 g. N	32.28% N
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂)		32.06% N

〔II〕 揮 發 性 鹽 基

クレアチンを分ちたる母液に、硫酸を加へて全容量の約5%に達せしめ、燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめ、沈澱は5%硫酸にてよく洗滌し、粘土板に塗布して乾燥後、苛性バリタにて分解し、炭酸ガスを通じて過剰のバリウムを除去し、濾液を減壓の下に蒸發を行ひ、溜出物を鹽酸に吸收せしめ、全溜出液を蒸發乾涸せしめたるに、唯鹽化アムモニウムより成れる結晶のみを殘留したり。

〔III〕 遊離鹽基濃厚液よりクレアチンの分離

前記遊離鹽基濃厚液は、冷蔵庫内に放置せしに、板狀結晶析出し、その收量 0.1 g. に達せり。本品は冷水には溶解難きも、温水には溶解易し、再結せしむるときは、光輝ある柱狀結晶析出す。毛細管にて熱すれば 259°C にて黒變熔解す。

結 晶 水 :	0.0599 g. 供試品	0.0072 g. H ₂ O	12.0 % H ₂ O
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ +H ₂ O)		12.03% H ₂ O

本品の一部を採り稀鹽酸に溶解し、蒸發乾涸すれば分解してクレアチニンとなる。これを確めんが爲めピクリン酸鹽を作りたり。

ピクリン酸鹽： 水に溶け難き黄色針狀結晶にして 210°C にて熔解する等クレアチンの夫れに一致す。

〔IV〕 硝酸銀沈澱 (プリン=フラクチオン)

クレアチンを分離せる濾液は、注意して硝酸にて微酸性となし、硝酸銀を加へたるに、白色の沈澱を生成したり、該沈澱は鹽酸にて處理し銀を除きたる後、濾液を蒸發したるに 0.3 g. の鹽酸鹽を析出せり。本品は水を加へ温むれば分解して白色沈澱狀となるも、これに鹽酸を加ふれば直ちに溶解す。

ピクリン鹽酸： 黄色菱柱狀結晶にして 200°C 内外にて熔解す。

鹽化金複鹽： 橙黄色柱狀結晶にして 243°C にて熔解す。

0.1083 g. 供試品	0.0448 g. Au	41.40% Au
計算數 (Hypoxanthin chloraurat : $C_5H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		41.42% Au

〔V〕 硝酸銀及びバリタ沈澱 (アルギニン=フラクチオン)

プリン=フラクチオンの濾液に、硝酸銀及びバリタを加へて生成せる沈澱は、これを鹽酸及び硫酸にて分解したる後、更に燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめたり、燐ウオルフラム酸沈澱は、常法に依り、苛性バリタにて分解し、減壓濃縮後直ちに鹽酸鹽となし、眞空エキシカートル内に放置せしに、漸次結晶析出したり。

(A) 結晶の部 收量 2.3 g. あり。本品はアルコールに溶解し難き小菱形結晶にして、鹽化金複鹽を作らず。依つてピクリン酸鹽並びに銅鹽を作りたり。

ピクリン酸鹽： 黄色針狀結晶にして 214°C にて黒變熔解す。

銅鹽： 鹽酸鹽の一部を採り、遊離鹽基態に變じたる後、銅鹽に轉化せしめたり。深青色六角板狀の結晶にして 224°C にて黒變分解す。銅を定量せしにカルノシン銅鹽に該當せり。

0.2173 g. 供試品	0.0457 g. Au	21.03% Au
計算數 (Carnosinkupfer : $C_5H_{11}N_3O_3 \cdot CuO$)		20.81% Au

(B) 濾液の部 濾液に無水アルコールを加へしに、少許の不溶物を沈澱せしも、無機不純物なりしを以てこれを除去し、アルコールを驅逐したる後、ピクリン酸鹽を作りたり。

ピクリン酸鹽： 收量 0.1 g. ありたり、黄色樹枝狀の結晶にして、乾燥すれば黄褐色となる。これを再結すれば黄褐色となり雲母様光澤を呈す。197°C にて熔融す。

鹽化金複鹽： 前記のピクリン酸鹽にて分解したる後、鹽化金複鹽に轉化せしめたり。橙黄色柱狀にして 202°C にて熔解す。金を定量せしにメチルグアニデン金鹽に該當せり。

0.0672 g. 供試品	0.0321 g. Au	47.8 % Au
---------------	--------------	-----------

吉村・樋渡・坂元—各種高等動物筋肉中の有機鹽基特にスペルミンに就て(第一報)

計算數 (Methylguanidin chloraurat : $C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 47.73% Au

〔VI〕 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (リジン=フラクチオン)

硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に、鹽酸及び硫酸を加へて銀及びバリウムを除き、濾液に燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめたり。該沈澱は常法に依り、苛性バリタにて分解し、遊離鹽基濃厚液となし、過剰の鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめたる後、エキシカートル内に放置したるに、鋸齒状の結晶析出せり。本結晶中には加里鹽を混在せるが故に、メチルアルコールを以て處理したるに、鹽化加里 3.0 g. を得たり。その母液は更に蒸發濃縮し、眞空エキシカートル内に放置せしに漸次結晶析出せり。該結晶は、無水アルコールを以て處理し、次の二部に別ちたり。

(A) 無水アルコールに不溶の部 收量 0.8 g. ありたり。

ピクリン酸鹽：黄色針状結晶にして 213°C にて黒變熔解す。

鹽酸鹽：菱柱状にして 249—250°C にて黒變熔解す。

鹽化金複鹽：橙黄色板状結晶にして 170°C にて熔解す。

0.2378 g. 供試品	0.1034 g. Au	43.48% Au
計算數 (Kreatinin chloraurat : $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		43.51% Au

(B) 無水アルコールに可溶の部 無水アルコールに不溶の結晶を分ちたる母液に、昇汞のアルコール飽和液を加へしに油状の沈澱を生じたり。

(1) 昇汞沈澱 硫化水素にて分解し、水銀を除きたる後金鹽に轉化せしめたり。

鹽化金複鹽：溫時油状なるも、放冷するときには橙黄色針状結晶となる。毛細管にて熱すれば 153°C にて熔融す。收量 0.2 g. ありたり。

0.1474 g. 供試品	0.0582 g. Au	39.49% Au
計算數 (Carnitin chloraurat : $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		39.35% Au

(2) 昇汞沈澱の濾液 アルコールを蒸發し去り、硫化水素にて分解後金鹽を作りしも、收量極めて少く精査するを得ざりき。

(VII) Wrede 氏法²⁷⁾ に依るスペルミンの檢索

以上實驗の結果、スペルミンを検出し得ざりしを以て、次の如く Wrede 氏の燐酸鹽法に依り、スペルミンの檢索を試みたり。

新鮮牛肉 5 kg. を採り、前記同様の方法に依り、燐ウオルフラム酸沈澱より遊離鹽基濃厚液を作り、直ちに燐酸にて正確に中和 ($P_H=7.0$) したる後、三分の一容に達する 96% アルコールを加へて、冷蔵庫内に放置したるに、最初クレアチンの結晶 0.8 g. 析出し、次いでカルニチンの燐酸鹽析

27) 91 頁にあり。

出し、最後にスベルミンの磷酸鹽析出せり。

磷酸鹽： 兩端尖れる柱狀結晶にして冷水に溶け難し。

鹽化金複鹽： 橙黄色板狀結晶にして、粘土板にて乾燥すれば雲母様光澤を呈す。毛細管にて熱すれば 216°C にて溶解す。

0.0509 g. 供試品	0.0253 g. Au	50.7 % Au
計算數 (Spermin chloraurat : $C_{11}H_{26}N_4 \cdot 4HCl \cdot 4AuCl_3$)		50.50% Au

ピクリン酸鹽： 黄色針狀結晶にして 244°C にて黒變分解す。

鹽化白金複鹽： 橙黄色兩端尖れる柱狀結晶にして 230°C にて黒變し 236°C にて溶解す。

成績摘要

以上新鮮牛筋肉 5 kg. より分離せる窒素化合物、次の如し。

クレアチン	2.1 g.
ヒポキサンチン (鹽酸鹽)	0.3
カルノシン (鹽酸鹽)	2.3
メテルグアニジン (ピクリン酸鹽)	0.1
カルニチン (金鹽)	0.2
クレアチニン (鹽酸鹽)	0.8
スベルミン (金鹽)	0.1
鹽化アムモニウム	若干

第三章 馬 筋 肉

(I) クレアチンの分離

新鮮馬筋肉 5 kg. を、牛肉同様に處理して、蛋白、其他不純物を除去せる後、浸出液を濃縮し、冷蔵庫内に放置せしに、白色紡錘狀の結晶析出し、その收量 6.2 g. に達したり、本品は 254°C にて黒變溶解す。結晶水及び窒素を定量し、クレアチンなることを確め得たり。

結晶水：	0.1798 g. 供試品	0.0221 g. H ₂ O	12.29% H ₂ O
	計算數 (Kreatin : $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$)		12.08% H ₂ O
窒素：	0.1477 g. 供試品	0.0474 g. N	32.09% N
	計算數 (Kreatin : $C_4H_9N_3O_2$)		32.06% N

(II) 揮發性鹽基の検索

クレアチンを別ちたる母液は、5%硫酸にて稀釋し、燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめ、常法に従ひ、苛性バリタにて分解し、遊離鹽基溶液を作るため減壓濃縮を行ふに際し、溜出物を鹽酸に吸収せしめたる後、溜出液を蒸發乾涸せしめたるに、鹽化アムモニウムのみより成れる殘留物を得たり。

〔III〕 遊離鹽基濃厚液よりクレアチンの分離

前記遊離鹽基濃厚液を冷蔵庫内に放置したるに、光輝ある柱狀結晶析出し、その量 2.6 g. に達せり。本品は結晶水を含み、257°C にて黒變融解する等、クレアチンに一致す。

結晶水：	0.1546 g. 供試品	0.0186 g. H ₂ O	12.03% H ₂ O
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ +H ₂ O)		12.08% H ₂ O
窒素：	0.1354 g. 供試品	0.0442 g. N	32.64% N
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂)		32.06% N

〔IV〕 硝酸銀沈澱 (プリン=フラクチオン)

前項クレアチンを別ちたる母液は、硝酸にて微酸性となしたる後、硝酸銀を加へて生成せる沈澱を、鹽酸にて分解し、0.7 g. の菱形結晶を得たり。本品は水を加へて温むれば、分解して白色の沈澱を生じ、鹽酸を加ふれば忽ち溶解す。

鹽化金複鹽： 橙黄色柱狀結晶にして、247°C にて黒變熔解す。

0.2047 g. 供試品	0.0847 g. Au	41.33% Au
計算數 (Hypoxanthinchloraurat : C ₅ H ₄ N ₄ O · HCl · AuCl ₃)		41.42% Au

〔V〕 硝酸銀及びバリタ沈澱 (アルギニン=フラクチオン)

常法に依り、先づ鹽酸及び硫酸を以て分解を行ひたる後、燐ウオルフラム酸沈澱を作り、次に該沈澱を分解して得たる鹽酸鹽結晶をば無水アルコールにて處理したり。

(A) 無水アルコールに不溶の部 收量 9.5 g. ありたり。吸濕性小針狀結晶より成り、230°C にて熔解す。

ピクリン酸鹽： 黄色針狀にして 220°C にて熔解す。

銅鹽： 鹽酸鹽の一部を採り、遊離鹽基態に變じたる後、更に銅鹽に轉化せしめたり。本品は深青色六角板狀の結晶より成り、毛細管にて熱すれば 220—225°C にて黒變分解す。

0.1691 g. 供試品	0.0345 g. Au	20.40% Au
計算數 (Carnosinkupfer : C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ · CuO)		20.81% Au

(B) 無水アルコールに可溶の部 アルコールを蒸發驅逐したる後、ピクリン酸鹽を作ったり。

ピクリン酸鹽： 黄色針狀結晶にして、毛細管にて熱すれば 203°C にて黒變熔解す。

鹽化金複鹽： 橙黄色柱狀にして 200°C にて熔解し、其他の性狀メチルグアニデンの夫れに一致するを見たり。

〔VI〕 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (リジン=フラクチオン)

アルギニン=フラクチオンの濾液に、鹽酸及び硫酸を加へて銀及びバリウムを除き、燐ウオルフ

ラム酸にて沈澱せしめ、以下常法に則り、遊離鹽基濃厚液となしたる後、過剰の鹽酸を加へて蒸發放冷せしに、最初に鹽化加里の結晶析出し、その量 10.4 g. に達せり。加里鹽を除きたる母液は、蒸發乾涸したる後無水アルコールにて處理したり。

(A) 無水アルコールに不溶の部 全部を水に溶かしてピクリン酸鹽となせしに、收量 1.0 g. ありたり。

ピクリン酸鹽：黄色針狀結晶にして 213°C にて黒變熔解す。

鹽酸鹽：ピクリン酸鹽を分解して鹽酸鹽に轉化せしめたるに菱柱狀結晶を得たり。本品は 253°C にて黒變熔解す。

鹽化金複鹽：橙黄色板狀結晶にして 175°C にて熔解す。

0.1073 g. 供試品	0.0479 g. Au	43.92% Au
計算數 (Kreatinin chloraurat : $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		43.51% Au

(B) 無水アルコールに可溶の部

(1) 昇汞沈澱 前記クレアチンを分離せる母液に、昇汞のアルコール飽和液を加へたるに、灰白色の沈澱を生じたり。該沈澱は硫化水素にて分解し、鹽酸鹽となし、更にピクリン酸鹽に轉化せしめたり。

(a) ピクリン酸鹽 收量 0.1 g. ありたり。

黄色長針狀結晶にして 256°C にて黒變熔解す。ピクリン酸鹽を分解して鹽酸鹽を作り、更に鹽化金複鹽、並びに鹽化白金複鹽に轉化せしめたり。

鹽化金複鹽：橙黄色小板狀結晶より成り、225~6°C にて黒變分解す。

0.0605 g. 供試品	0.0307 g. Au	50.74% Au
計算數 (Putrescinchloraurat : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl_3$)		51.35% Au

鹽化白金複鹽：橙黄色板狀結晶にして冷水に溶け難く、225°C にて黒變す。

尙鹽酸鹽に顯著なるピロール反應を呈するを以て、本品はプトレツシンなること疑を容れず。

(b) ピクリン酸鹽の母液

鹽化金複鹽：ピクリン酸鹽の濾液を鹽酸にて分解したる後、金鹽を作りたるに、橙黄色針狀結晶 2.0 g. を得たり。本品は 145~150°C にて熔解す。

0.2622 g. 供試品	0.1038 g. Au	39.59% Au
計算數 (Carnitinchloraurat : $C_5H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		39.35% Au

(2) 昇汞沈澱の濾液 アルコールを蒸發驅逐したる後硫化水素にて分解し、鹽酸鹽となし更に金鹽を作りたるに 0.8 g. の結晶を得たり。

鹽化金複鹽： 温時油状にして、冷却すれば橙黄色針状の結晶と成り、毛細管にて熱すれば150°Cにて熔解す。

0.2481 g. 供試品	0.0930 g. Au	39.50% Au
計算數 (Carnitinchloraurat : $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		39.35% Au

〔VII〕 Wrede 氏法に依るスペルミンの検索

以上實驗の結果、遂にスペルミンの存在を確め得ざりしを以て Wrede 氏法に依りスペルミンの検索を試みたり。

新鮮馬筋肉 5 kg. を採り、常法に依りて得たる浸出液中の蛋白等を除きたる後、燐ウオルフラム酸の用量を節約すべき目的を以て、加里鹽を除かんが爲に、先づ鹽酸を加へて濃縮し、次にアルコールを加へて、析出せる結晶（主として鹽化加里より成る）を濾別したり。かくして加里鹽の大部分を除去したる母液につき、燐ウオルフラム酸の沈澱を作り、バリタを以て分解を行ひ、遊離鹽基濃厚液となし、直ちに燐酸にて正確に中和し ($P_H=7.0$)、三分の一容の 96 %アルコールを加へたる後、冷蔵庫内に放置せしに最初クレアチン燐酸鹽を析出し、次にスペルミン特有の兩端尖れる燐酸鹽の極少量を析出せり、最後の燐酸鹽に變じ、更に金鹽となせしに板状の結晶を得たり。されどその量極めて少く、精査すること能はざりき。

成 績 摘 要

以上新鮮馬筋肉 5 kg. より實際分離し得たる窒素化合物は次の如し。

ク レ ア チ ン	8.8 g.
ヒボキサンチン (金 鹽)	0.7
カルノシン (鹽酸鹽)	9.5
メチルグアニジン (ピクリン酸鹽)	少量
カルニチン (金 鹽)	2.8
クレアチニン (ピクリン酸鹽)	1.0
プロレツシン (ピクリン酸鹽)	0.1
ス ペ ル ミ ン (金 鹽)	微量
鹽化アムモニウム	若干

第 四 章 豚 筋 肉

〔I〕 クレアチンの分離

新鮮豚筋肉 (赤肉) 5 kg. を採り、常法の如く浸出し、蛋白其他不純物を除き濃縮したる後、冷蔵庫内に放置せしに漸次光輝ある柱状又は紡錘状の結晶析出し、その收量 5.5 g. ありたり。本品を毛細管にて熱すれば 253°C にて黒變熔解するなどクレアチンに一致す。

吉村・樋渡・坂元—各種高等動物筋肉中の有機鹽基特にスベルミンに就て(第一報)

結晶水：	0.1591 g. 供試品	0.0200 g. H ₂ O	12.57% H ₂ O
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ +H ₂ O)		12.08% H ₂ O
窒素：	0.1017 g. 供試品	0.0332 g. N	32.64% N
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂)		32.06% N

〔II〕 揮發性鹽基の檢索

クレアチンを分ちたる濾液は5%硫酸にて稀釋し、燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめ、常法に依り苛性バリタにて分解し、遊離鹽基濃厚液となし、減壓濃縮する際、溜出物を鹽酸に吸収せしめた後、溜出物につき檢索を行ひしに、鹽化アムモニウムの外、何物をも檢出するを得ざりき。

〔III〕 遊離鹽基濃厚液よりクレアチンの分離

遊離鹽基濃厚液を濃縮したる後、冷蔵庫内に放置したるに、漸次結晶を析出し收量 3.7 g. ありたり。本品は長柱狀又は板狀結晶より成り、冷水には溶け難く鹽酸によく溶解す。毛細管にて熱すれば 256°C にて黒變分解す。

結晶水：	0.1946 g. 供試品	0.0241 g. H ₂ O	12.38% H ₂ O
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ +H ₂ O)		12.08% H ₂ O
窒素：	0.1004 供試品	0.0323 g. N	32.17% N
	計算數 (Kreatin : C ₄ H ₉ N ₃ O ₂)		32.06% N

〔IV〕 硝酸銀沈澱 (プリン=フラクチオン)

クレアチンを分ちたる遊離鹽基濃割液は、硝酸にて微酸性となし、硝酸銀を加へて生成せる沈澱を鹽酸にて分解し、蒸發放冷せしに、板狀の結晶 0.6 g. を析出したり。本品は水を加へて温むれば分解する等、ヒポキサンチンの性狀に一致す。

鹽化金複鹽： 橙黄色短柱狀結晶にして毛細管にて熱すれば 246~7°C にて熔解す。

0.1959 g. 供試品	0.0311 g. Au	41.40% Au
計算數 (Hypoxanthinchloraurat . C ₇ H ₇ N ₇ · HCl · AuCl ₃)		41.42% Au

〔V〕 硝酸銀及びバリタ沈澱 (アルギニン=フラクチオン)

プリン=フラクチオンの濾液に硝酸銀及びバリタを加へて生成せる沈澱を、鹽酸及び硫酸にて分解し、燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめ、次に苛性バリタにて分解し、遊離鹽基濃厚液を作り、鹽酸を加へて蒸發濃縮し、析出せる結晶を眞空エキシカートル内にて乾涸せしめたる後、無水アルコールにて處理したり。

(A) 無水アルコールに不溶の部 收量 6.1 g. ありたり、本品は水に溶け易き長柱狀結晶より成り、223°C にて溶解する等諸性質カルノシンに一致す。

ピクリン酸鹽： 黄色柱狀結晶にして 204°C 内外にて熔解す。

銅鹽： 深青色菱形結晶より成り、毛細管にて熱すれば 223°C 内外にて黒變分解す。

0.0218 g. 供試品	0.0046 g. Cu	21.1% Cu
計算數 (Carnosinkupfer . $(C_9H_{14}N_4O_3 \cdot CuO)$)		20.8% Cu

(B) 無水アルコールに可溶の部 湯煎上にてアルコールを蒸發せしに飴狀と成り、容易に結晶せざりしを以て、アルコールを加へてエキシカートル内に放置せしに、吸濕性の結晶析出せり、仍てその全部を鹽化金複鹽に轉化せしめたるに、その收量 1.3 g. に達したり。

鹽化金複鹽： 橙赤色柱狀結晶より成り 199~201°C にて熔解す。

0.2711 g. 供試品	0.1301 g. Au	47.99% Au
計算數 (Methylguanidinchloraurat . $C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		47.73% Au

鹽化白金複鹽： 橙黄色單斜柱狀結晶にして 183°C にて熔解す。

[VI] 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (リジン=フラクチオン)

鹽酸及び硫酸にて分解し、銀及びバリウムを除きたる後燐ウオルフラム酸の沈澱を作り、バリタを以て分解する等、常法の如く處理して得たる遊離鹽基溶液に、鹽酸を加へて蒸發濃縮放冷せしに多量の結晶を析出したり、本結晶中に混在せる鹽化加里を除去せんが爲、メチルアルコールを以て處理し、鹽化加里 11.0 g. を分離し得たり。

鹽化加里を分離せる母液は、蒸發濃縮したるに更に結晶析出せるが故に、乾涸せしめたる後、無水アルコールを以て處理したり。

(A) 無水アルコールに不溶の部

ピクリン酸鹽： 鹽酸鹽を水に溶かしてピクリン酸曹達を加へしに黄色針狀の結晶 0.1 g. を得たり本品は 213°C にて溶解す。

鹽化金複鹽： ピクリン酸鹽を鹽酸にて分解し、更に鹽化金複鹽に轉化せしめたり、黄色板狀の結晶にして 175°C にて熔解す。

0.0620 g. 供試品	0.0270 g. Au	43.55% Au
計算數 (Kreatininchloraurat . $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		43.51% Au

(B) 無水アルコールに可溶の部 收量少かりしを以て精査し得ざりき。

以上實驗の結果スベルミンを検出せざりしを以て、直接供試筋肉に就き、Wrede氏法によりスベルミンの檢索を施行したり。

[VII] スベルミンの檢索

新鮮豚肉 5 kg. を採り、常法の如く温水浸出液を作り、中性及び鹽基性醋酸鉛に依つて蛋白等を除き、濃厚液を冷蔵庫内に放置して析出せるクレアチンを除き、鹽酸を加へて濃縮し、析出せる鹽

化加里を除去したる後、燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめたり。該沈澱は苛性バリタを以つて分解を行ひ遊離鹽基濃厚液となし、燐酸にて正確に中和し冷蔵庫内に放置せしに、初めヒポキサンチン燐酸鹽析出し、次にスペルミン燐酸鹽の結晶少許析出せり。

鹽化金複鹽： 橙黄色板狀結晶にして毛細管にて熱すれば 216°C にて熔解す。

ピクリン酸鹽： 黄色針狀結晶にして 243°C にて黒變熔解す。

鹽化白金複鹽： 橙黄色小板狀結晶にして 238°C にて黒變し 243°C にて熔解す。

成 績 摘 要

供試豚肉 5 kg 中	
ク レ ア チ ン	9.2 g.
ヒポキサンチン (鹽酸鹽)	0.6
カルノシン (鹽酸鹽)	6.1
メチルグワニジン (金 鹽)	1.3
ク レ ア チ ニ ン (ピクリン酸鹽)	0.1
ス ペ ル ミ ン (金 鹽)	0.01
鹽化アムモニウム	若干

第 五 章 鶏 筋 肉

著者の一人吉村³³⁾は、曾て鶏肉中含窒素化合物に就き研究せしことありしが、スペルミンの存否を確むるを得ざりき、仍て今回、更に Wrede 氏法に依りスペルミンの検索を試みたり。

新鮮鶏筋肉 5 kg. を採り、常法の如く處理してクレアチン及び加里を除きたる後、燐ウオルフラム酸沈澱を作り、遊離鹽基濃厚液となし、直ちに燐酸にて正確に中和し冷蔵庫内に放置せしに、最初クレアチン燐鹽析出し、後極少許の兩端尖れる結晶析出せるが故にこれを鹽酸鹽となし更に、鹽化金複鹽に轉化せしめたり。

鹽水金複鹽： 橙黄色板狀結晶より成りスペルミン鹽化金複鹽に相當するも、極めて微量のため精査する能はざりき。

第 六 章 總 括

以上實驗成績に據り、供試筋肉 5 kg. より分離せる窒素水合物を列記すれば次表の如し、但し比較對照のため鶏筋肉の成績を附記す。

	牛筋肉	馬筋肉	豚筋肉	鶏筋肉
ク レ ア チ ン	2.1	8.8	9.2	6.0 g.

33) 吉村 鹿兒島高等農林學校學術報告, 7 (昭. 4), 17.

吉村・樋渡・坂元—各種高等動物筋肉中の有機鹽基特にスペルミンに就て(第一報)

ヒポキサンチン	0.2	0.2	0.5	0.14
カルノシン	1.8	7.2	4.6	3.6
クレアチニン	0.6	0.38	0.04	2.0
メチルグワニジン	0.03	少量	0.23	0.24
カルニチン	0.06	0.87	—	—
プロレツシン	—	0.01	—	—
スペルミン	0.04	痕跡	0.004	痕跡
鹽化アムモニウム	若干	若干	若干	—

上表に據り結論を下せば次の如し。

- (1) 有機鹽基の含有量は馬筋肉最も多く、豚筋肉、鶏筋肉等順次相劣り、牛筋肉最も貧少なり。
- (2) スペルミンの量は牛筋肉に於て最も多く、豚筋肉これに亞ぎ、馬筋肉並びに鶏筋肉にありてはその痕跡を認めたるに過ぎず。
- (3) 馬筋肉中特にプロレツシンの存在を認めたるは、供試品が屠殺後長時間を経過せしものなるがため、蛋白質の分解生成物にあらざるかの懸念あり、記して疑を存す。

(昭和 10 年 1 月)