

アイランタス及びタイリング蠶絲の全部及び

一部加水分解

エミル、アブデルハルデン

農學士 井 上 柳 梧

第一 アイランタス蠶 (Ailanthusspinner) 繭

研究材料は支那より來れり繭は大にして灰褐色を呈し外面頗る粗雜なり先づ蛹の脱皮及び外部の不純物を出來得る限り除却し一〇〇瓦の繭を乾燥し恒量に至らしめて水分を測定したるに九・六五瓦を得たり灰分は五・四六%にして稀硫酸を以て加水分解を行ひたるに供試繭の七%に當る殘留物を得たり。

(甲) 全部加水分解

一〇〇瓦の繭を一六時間二五%硫酸と共に逆流冷却器を附して煮沸せり但し最初湯煎上に徐々に熱して酸に全く溶解せしめたり而して分解溶液はヌツチェを用ゐて濾過し其殘滓を洗液が全く硫酸の反應を呈せざるに至るまで水にて洗ひ其洗液を濾液と混じバリタを以て硫酸を定量的に除却し此際沈澱したる硫酸バリウムを數回水と煮沸して其煮沸液が全くミロン氏反應を呈せざるに至らしめ斯くして得たる液は盡く合して低壓に於て蒸溜してチロシンを析出せしめ更に濾液を再三蒸發し結晶するチロシンを去りて其

濾液が全くミロン氏反應を呈せざるに至らしめ同時に硫酸バリウムの沈澱も亦ミロン氏反應によりてチロシンを含まざるを確かめ尙其一部を灼熱して有機物の存在せざることを確かめ斯くの如くしてチロシンを全く分離したる母液はエステル法によりて殘留するアミノ酸の分離に供せり。
 處理中に起れる損失量を一見して明があらしめんが爲めに各操作毎に其の窒素の含有量を測定せり其結果左の如し。

鹼一〇〇瓦中の窒素量

全窒素量

一六・九二瓦

加水分解液

一六・一一

不溶解殘滓

〇・〇九

硫酸バリウムの沈澱(バリタにて硫酸を分離せる際)

二・四

沈澱の濾液

二三・二五

結晶せしめて得たるチロシン

〇・二六

チロシンの母液

一一・六三

析出せしめたるグリコ、ル(エステルの鹽酸鹽として)

一・九六

グリコ、ルエステル鹽酸鹽の母液

七・七二

損失あり

遊離アミノ酸エステルのエーテル溶液(苛性曹達及び炭酸カリウムにてエステルの遊離したる後)

三・二一

アミノ酸エステルの蒸溜

第一蒸溜分(一二耗壓に於て湯浴にて一〇〇度まで)

一・九二

第二蒸溜分(〇・一耗壓に於て湯浴にて一〇〇度まで)

〇・二八

第三蒸溜分(〇・一耗壓に於て油浴にて二〇〇度まで)

〇・〇八

蒸溜残滓

〇・六四

エーテル浸出後の残滓(鹽類及びエーテルによりて浸出せられざりしアミノ酸エステル)

四・四四

各アミノ酸の收量を擧ぐれば次の如し。

l チロシン

三・三四%

g リコ、ル

一〇・五

d アラニン

八・五

l ロイチン

一・〇

旋光性プロリン

〇・二五

不旋光性プロリン

〇・四五

セリン

存在

アスバラギン酸

一〇〇

グルタミン酸

〇・八

チロシンの測定を反覆せるに四・五%のチロシンを得たり最初の測定に於ては再結晶の際に其一部を失ひたるものあるべし。

各アミノ酸類の決定は次の如くして之を行へり。

アラニン並にロイチンは銅鹽として分析せり。

〇・一二五二瓦アラニン銅より〇・〇四四五瓦酸化銅を得たり。

理論數($Cu(C_2H_5NO_2)_2 \cdot 2H_2O$)

二六・五四%銅

實驗數

二六・四〇%銅

〇・〇四五〇瓦ロイチン銅より〇・〇一一〇瓦酸化銅を得たり。

理論數($Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 \cdot 2H_2O$)

一九・六六%銅

實驗數

一九・五三%銅

各個のアミノ酸の窒素を測定せる結果は左の如し。

供試品〇・一二七〇瓦は窒素測定に一〇分一規定硫酸一四・五五瓦を要せり。

理論數(アラニン $C_2H_5NO_2$ として)

一五・七三%窒素

實驗數

一五・九三%窒素

供試品〇・一四〇〇瓦は一〇分一規定硫酸一〇・二二瓦を要せり。

理論數(ロイチン $C_6H_{15}NO_2$ とし)

一〇・六九%窒素

實驗數

一〇・二二%窒素

供試品〇・一五一二瓦は一〇分一規定硫酸一・六一瓦を要せり。

理論數(アスバラギン酸 $C_7H_{11}NO_4$ とし)

一〇・五三%窒素

實驗數

一〇・七五%窒素

上記の收量は從來屢々記述せられたるが常々常に最少量を表するものなり就中グリコ、ルを分離するに際し確定すべからざる損失ありし爲め其收量は特に少ありしなるべし而して此等の收量を比するにアイランタス蠶繭の主成分はチロシン、グリコ、ル及びdアラニンにして其他の成分は甚少量ありと云ふべし。

(乙) 一部加水分解

九〇瓦の繭を五〇%硫酸一立と共に一週間三四度に放置して徐々に溶解せしめ其間常に良く振盪して酸の作用を一樣ならしめ成るべく均一なる溶液を作らしめ而して其液に五倍量の水を加へ良く振盪して濾過し殘滓は幾回となく水にて洗滌して洗液が全く硫酸の反應を示さざるに至らしめ之を恒量に達するま

で乾燥して秤量せるに其量五四・九瓦なりき而して濾液はバリタを以て硫酸を定量的に沈澱せしめ其沈澱を濾別し之を冷水にて良く洗滌し洗液が全くミロン氏反應を呈せざるに至らしめ其洗液を悉く集め之を低壓の下に四〇度に於て舍利別状となるまで蒸發し之にエチルアルコールを加へて再び蒸溜し斯の如くして出來得る限り水分を除却したる殘滓を無水メチルアルコールと煮沸し暖き間に濾して濾液をエチルアルコール中に注ぎたるに白色の沈澱を生じ此沈澱を濾過し乾燥したるに一・一瓦の白色の粉末となり此粉末はビウレット反應を與へミロン氏試薬によりて赤色を呈せり而して其濾液は低壓の下に乾燥するまで蒸溜して殘滓を極めて少量の温湯に溶解し一・一瓦の粉末もメチルアルコールに不溶解なりし部分も亦同様に處理し斯くの如くして得たる三種の水溶液を無水エチルアルコール中に注ぎて生じたる沈澱を暫時放置したる後濾過し濾液に更にエチルアルコールを加へて此方法を反覆し斯くの如くして多數の部分に分ち最後に残りたる母液は蒸溜して極少量とかし放置したるに其器壁に沿ひて黄色球状の物質析出せり而して其母液を更に傾瀉し之を約三〇度に於て徐々に蒸發せしめたるも遂に全く結晶體を析出せずして終れり茲に於て總體を合し其水溶液を獸炭を以て脱水し蒸發乾涸し殘滓を暖き五〇%アルコールに溶解し之を熱しつゝ其溶液が少しく濁濁を生ずるまで無水アルコールを滴下して徐々に冷却せしめたるに其器底に結晶を析出し此結晶は速に増加し且發育し肉眼にて見得る大なる角錐狀角壩をなし之を濾收して秤量せるに〇・六九瓦ありたり一八〇度に於て泡沫を發して熔融し二九五度に於て分解す。

本品〇・一〇二二瓦を水に溶解して五・六一七〇瓦の水溶液を得、之を五種管に充て、其旋光力を測定せるに右〇・四五度なり即ち

$$[\alpha]_D^{20} = + 49.5^{\circ}$$

本品〇・〇九七六瓦はケルダール氏法にて窒素〇・〇一一七七瓦を與ふ。

計算數($C_{12}H_{14}N_2O_4$ とす)

一一・七六%窒素

實驗數

一二・〇五%窒素

此物質は尙ミロン氏反應を示し凡ての性質より其がグリシルーチロシンあることを論決し得るなり。

第二 タイリング絹絲 (Tailing-Side)

此絹絲は支那より來り外觀灰白色にして纖維甚しく粗大なり七〇瓦の蠶絲を加水分解に使用せるが重量九・九%の水分を有し灰分は〇・九九%にして六時間發煙鹽酸にて加水分解を行ひたるに一〇〇瓦に換算して〇・一八瓦の殘滓を留めたり。

各のモノアミノ酸の分離は普通の法に依り但エステル化する前にチロシンを分離せり即ち鹽酸の加水分解を低壓に於て蒸溜して出來得る限り遊離鹽酸を除却し殘滓を水に溶解して之にアムモニアを通じ其溶液が明にアルカリ性反應を呈するに至らしめたる後之を蒸發乾涸し其殘滓を温湯に溶解し獸炭と煮沸し濾液を冷却せしめたるにチロシンの結晶少量析出せり更に之を蒸發濃縮してチロシンの全部を析出せ

しめチロシンの母液は普通の方法に依りてエステル化せしめたり。

各操作の間に一々窒素の量を測定せるが其結果次表の如し。

蠶絲一〇〇瓦中の窒素量

全窒素

一八・五〇瓦

加水分解液

一八・三二

不溶解殘滓

〇・〇五

脱色に使用したる獸炭

〇・七六

析出したるチロシン

〇・二一

析出したるグリコ、ル(エステル)の鹽酸鹽として)

三・四七

脱色に使用したる獸炭

〇・一五

グリコ、ルエステル鹽酸鹽の母液

一五・一二

遊離アミノ酸エステルのエーテル溶液

九・〇一

アミノ酸エステルの蒸溜

第一蒸溜分(二〇耗)壓下に湯浴にて一〇〇度まで)

〇・〇五

第二蒸溜分(二耗)壓下に湯浴にて一〇〇度まで)

三・三二

第三蒸溜分(〇・四乃至〇・一耗壓下に油浴にて二〇〇度まで) 一・二一

蒸溜残滓

一・六七

而して斯くの如くして得たるモノアミノ酸の量は次の如し。

蒸溜エーテル

アミノ酸エス
テルの收量(瓦)

アミノ酸の
收量(瓦)

蒸溜時間
(分)

第一蒸溜分(二〇耗壓下に湯浴にて一〇〇度まで)

三六・二

二・五五

三〇

第二蒸溜分(二耗壓下に湯浴にて一〇〇度まで)

一九・三

一・四三

三〇

第三蒸溜分(〇・四乃至〇・一耗壓下に油浴にて二〇〇度まで)

七・〇

一・〇四

四〇

是れより分離したるアミノ酸類は次の如し。

グリコ、ル

一三・%

dアラニン

一一・

lロイチン

一・〇

アスバラギン酸

一・〇

其他少量のセリン及びグルタミン酸並にプロリン(旋光性銅塩〇・八二瓦、不旋光性銅塩〇・六五瓦)を得たり又チロシンは最初の加水分解に於ては二・七%を得たりしが次に二五%硫酸にて加水分解を行ひた

るに三・六%を得たり。

以上の結果を綜合するに此種の蠶絲は主としてグリコ、ル、dアラニン及びβチロシンよりなり但チロシンの量は他の兩者に比するに甚だ少量あり。

グリコ、ルはエステルルの鹽酸鹽として之を證しアラニン並にロイチンは旋光力の測定、窒素の定量及び銅鹽の銅含量の測定によりて之を證しプロリンは銅鹽として分離しグルタミン酸は鹽酸鹽として析出せしめアスパラギン酸は銅鹽を作れり。

檢品〇・二一〇五瓦は窒素定量に一分一規定硫酸二三・八〇珎を要せり。

計算數(アラニン $C_3H_7NO_2$ として) 一五・七三%窒素

實驗數 一五・八三%窒素

銅鹽〇・二〇六二瓦より酸化銅〇・〇六八〇瓦を得たり。

計算數(アラニン銅 $Cu(C_3H_7NO_2)_2 \cdot 2H_2O$) 二六・五四%銅

實驗數 二六・三四%銅

檢品〇・一五五八瓦は窒素定量に一分一規定硫酸二二・〇二珎を要せり。

計算數(ロイチン $C_6H_{13}NO_2 \cdot 2H_2O$) 一〇・六九%窒素

實驗數 一〇・八〇%窒素