

毛髪の部分的水分解生成物に就て

元村, 純二郎
九州帝國大學農學部生物化學教室

<https://doi.org/10.15017/20762>

出版情報：九州帝國大學農學部學藝雜誌. 3 (1), pp.1-9, 1928-05. 九州帝國大學農學部
バージョン：
権利関係：

原 著

毛髮の部分的加水分解生成物に就て¹⁾

元 村 純 二 郎

(昭和三年二月十三日受領)

1. 緒 言

蛋白質の構造に就き FISCHER 氏は諸種のアミノ酸が所謂 Polypeptid 狀に結合せるとなせしが 1923 年 SSADIKOW 及び ZELINSKY (9) 兩氏は鷲鳥の羽毛及び馬毛を 1% 鹽酸を以て加壓蒸氣釜中にて 180° C に數時間加熱し其の分解液を數種の有機溶媒により順次浸出し其の結果先きの所謂 FISCHER 氏の Polypeptidform 以外に Anhydrid form を提唱せり。

後 ABDERHALDEN 氏は酸、アルカリ、酵素によりて蛋白質の部分的加水分解を行ひ得たる分解液を有機溶媒を以て浸出し數個のアミノ酸よりなれる數種の Anhydrid を分離し得たり。然るに氏は之れ等蛋白質の部分的加水分解に際して Peptid より Anhydrid を生ずる可能性の存するにより果して Anhydrid が蛋白分子中に一次的に存在するや否やを疑問とし Peptid, Anhydrid, Pepton を夫々酸化、還元により Seiden pepton 中には Anhydrid の存在を證明し更にピクリン酸と炭酸曹達及びヂニトロ化合物による呈色反應に依り Pepton 及び蛋白質中にも Anhydrid の存在を直接證明し得たる結果氏は蛋白質分子中には Polypeptid 鎖と共に Diketopiperazin 態の Anhydrid 様殘基も存在すると結論せり。

2. 實 驗

蛋白質の部分的加水分解法は種々にして SSADIKOW 及び ZELINSKY (10) 兩氏は 1% 鹽酸を以てアウトクラブ中に 180° C に數時間加熱し ABDERHALDEN 氏は Seidenfibroin (1) は 70% 硫酸を以て 18° C に gliadin (1) は酵素により、蜘蛛絲 (2) は 70% 硫酸にて 37° C に於て分解し Casein (3) は 5% 硫酸を以て二日間煮沸し、豚毛及び血液蛋白 (4) に就ては前者は 2% 鹽酸にして加壓蒸氣釜中に 120° C に 10 時間後者は水にて加壓蒸氣釜中 180° C に 7 時間加熱せり。

1) 九州帝國大學農學部生物化學教室邦文報告第 25 號

有山氏 (6) は絹絲フキプロインに就き 0.5% 鹽酸を以て加壓蒸氣釜中に 170°C に 8.5 時間加熱せり。柴田氏 (8) は Casein につき油浴にて 180-190°C に約 10 時間加熱せり。

余は上記 SSADIKOW 及び ZELINSKY 氏の馬毛に就きて行ひたる方法を應用して部分的加水分解を行ひたり。即ち材料毛髪を水洗して塵埃、土砂其の他の夾雜物を可及的に除去したる後風乾しエーテルにて脱脂し其の一坩に對し 1% 鹽酸 8 倍量を加へ加壓蒸氣釜中にて 180°C に 6 時間加熱せり。分解液は黒褐色にして毛髪は原形を止めざるも多量の不溶解殘滓 (風乾約 183 g.) を含有し此の殘滓を濾別せる濾液は紅褐色にし粘氣を帶びニンヒドリン及びビュレット反應は共に陽性なりき。之を苛性曹達溶液を以て以て中和し減壓の下に水浴にて 40°C 以下にて濃縮せり。

A:— 結晶 A の分離

上記の如く濃縮せる分解液は KUTSCHER 及び STENDEL (7) 氏の液體浸出器を用ひてエーテルを以て低温にて 35 時間浸出し得たる浸出液は減壓の下に蒸發してエーテルを除去して後アルコールに溶解し骨炭にて脱色し再び蒸發してアルコールの大部分を除き水を加へて結晶を析出せり。之れを結晶 A とす。

結晶 A の性質

融點は 226°C (訂正せず) にして苦味を有し水には不溶解なるもアルコールには容易に溶解す。ニンヒドリン反應は陰性にしてピクリン酸と飽和炭酸曹達 (5) による反應は陽性なり。フォルモール法によりて遊離 COOH 基の存在を認めず又 VAN SLYKE 氏法によりて NH₂ 基の遊離せるを認めず。硫酸及びアミールアルコールを加へ蒸溜すれば爽快なる林檎様の香氣を發し又硝子管内にて靜かに加熱すれば昇華して管の冷部に附着す。

アルコールより再結し 100°C に乾燥せるものに就きて行ひたる元素分析の結果は次の如し。

0.0898 g. Subst.,	0.2052 g. CO ₂ 及び	0.0782 g. H ₂ O	
0.086 g. Subst.,	0.0115 g. N		
	C	H	N
實驗數	62.32	9.68	13.35
計算數 (C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂)	62.26	9.50	13.21

結晶 A の加水分解

結晶 1.0775 g. に 25% H₂SO₄ 10 c.c. を加へ逆流冷却器を附して 8 時間砂浴上に煮沸し分解液中の硫酸はバリタにて精密に中和し硫酸バリウムの沈澱を除去せる濾液は蒸發濃縮して分別結晶を行ひたり。

結晶 1. 最初に析出せる結晶を濾し水にて洗滌せる後 100°C に乾燥せり。融點は 284°C (訂正せず) にして窒素定量の結果は次の如し。

0.1032 g. Subst.,	0.01136 g. N
實驗數	10.81 % N
計算數 (C ₆ H ₁₃ O ₂ N)	10.69 % N

即ち leucin と一致す。

結晶 2. 結晶 1. を分離したる液を更に濃縮せるに結晶を析出したり。融點は 297°C (訂正せず) にして窒素定量の結果は次の如し。

0.0857 g. Subst.,	0.00955 g. N 即ち N=11.14 %
-------------------	---------------------------

結晶 3. 結晶 2. を濾別せる液を更に濃縮したるに結晶を得たるを以て 100°C に乾燥せり。融點は 301°C (訂正せず) にして窒素定量の結果は次の如し。

0.1223 g. Subst.,	0.0149 g. N
實驗數	12.18 % N
計算數 (C ₆ H ₁₁ O ₂ N)	11.96 % N

即ち Valin と一致す。

結晶 2. は Leucin 及び Valin の混合なるを以て温湯に溶解して水酸化銅を加へて逆流冷却器を附して煮沸し濾過せる濾液を蒸發し析出せる銅鹽をメチールアルコールにて處理したり。

銅鹽 1. メチールアルコールに不溶解なる銅鹽に就き銅の定量を行ひたるに、次の如し。

0.1002 g. Subst.,	0.0242 g. CuO ∴ 0.01934 g. Cu
實驗數	19.30 % Cu
計算數 (C ₆ H ₁₂ NO ₂) ₂ Cu	19.64 % Cu

即ちロイシン銅鹽と一致す。

銅鹽 2. メチールアルコールに溶解せるものは蒸發して銅鹽を得たり。之につき銅の定量を行ひたり。

0.1204 g. Subst.,	0.032 g. CuO ∴ 0.0256 g. Cu
實驗數	21.24 % Cu
計算數 (C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ Cu)	21.15 % Cu

即ちヴァリン銅鹽と一致す。

以上の結果より見るに結晶 A は Valyl-leucin anhydrid と見做すを得べし。

上記結晶 A を別ちたる殘液はエーテルを去りて後醋酸エーテルにて 35 時間浸出し其の浸出液を蒸發してシラツプを得たり。此のシラツプはエーテル、アセトン、クロロホルム、ブチールアルコールには粘着性强き固塊となり水、アルコール、メチールアルコールには容易に

溶解して結晶を分離する事能はざりき。ニンヒドリン反應及びピクリン酸と炭酸曹達による反應は何れも陽性なるを以て Anhydrid 及びアミノ酸を含有するものなるべし。

B:— 結晶 B の分離

醋酸エーテルにて浸出せる母液はクロロホルムにて振盪機を使用して 35 時間浸出し得たる浸出液は蒸發してクロロホルムを去りアルコールに溶かし骨炭にて脱色し再び蒸發してアルコールの大部分を驅逐したる後水にて稀釋せるに結晶を析出せり。之を結晶 B とす。

結晶 B の性質

結晶 B の性質は結晶 A の夫れと全く等しく融點は 225°C (訂正せず) にして苦味を呈し水には不溶解なるもアルコールには容易に溶解す。ニンヒドリン反應は陰性にしてピクリン酸と炭酸曹達による Anhydrid の反應は陽性にしてフォルモール法及び VAN SLYKE 氏法によりて COOH 基及び NH₂ 基の遊離せるを認めず。硫酸及びアミルアルコールを加へて蒸溜すれば爽快なる林檎様の芳香を發し、硝子管中に注意して加熱すれば昇華して管の冷部に附着す。尙ほ強熱すれば分解して特臭を發す。

結晶 B の元素分析

アルコールより再結し 100°C に乾燥せるものに就きて元素分析の結果は次の如し。

0.1137 g. Subst.,	0.2608 g. CO ₂ 及び	0.0991 g. H ₂ O	
0.1043 g. Subst.,	0.013883 g. N		
	C	H	N
實驗數	62.55	9.69	13.31
計算數 (C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂)	62.26	9.50	13.21

以上の結果より見るに Valyl-leucin anhydrid と一致す。

C:— 結晶 C の分離

クロロホルム層を別ちたる母液は減壓の下に可及的加熱を避け水浴 40°C 以下に蒸發乾潤しメチールアルコールを以て逆流冷却器を附して水浴中に 16 時間煮沸し得たる浸出液は再び低壓にて 40°C 以下に蒸發乾潤しアルコールにて處理したり。此のアルコール液は氷室に放置したるに結晶を析出したり。之を結晶 C とす。

結晶 C の性質

融點は 242°C (訂正せず) にして甘味を有し、アルコール、メチールアルコールには不溶解なるも水には容易に溶解す。ニンヒドリン反應は陽性、ピクリン酸と飽和炭酸曹達による

Anhydrid の反應は陰性にして硝子管中にて熱すれば昇華して冷着し強熱すれば特臭を發生す。

結晶 C の元素分析

水に溶解しアルコールにて再結せるものに就き行ひたる元素分析の結果は次の如し。

0.0964 g. Subst.,	0.179 g. CO ₂ 及び	0.0741 g. H ₂ O		
0.0938 g. Subst.,	0.0143 g N			
	C	H	N	
實驗數	50.64	8.19	14.57	
計算數	(C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃)	51.07	8.51	14.89

尙ほ VAN SLYKE 法によりアミノ態窒素の定量を行ひたる結果は次の如し。

0.0992 g. Subst.,	7.1773 mg. N	∴ 7.24 % N	
實驗數	7.24 %	アミノ態窒素	
計算數	(C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃)	7.45 %	アミノ態窒素

即ち Glycyl-leucin か又は Leucyl-glucin なるべし。

D:— 結晶 D の分離

結晶 C を分離せる母液をブチールアルコールにて 35 時間浸出し其の浸出液を蒸發しアルコールに溶解し氷室に放置せしに結晶を生ぜり。之を結晶 D とす。

結晶 D の性質

微かに苦味を呈しニンヒドリンの反應は陰性、ピクリン酸による Anhydrid の反應は陽性なり。

フォルモール法及び VAN SLYKE 氏法によりて COOH 基及び NH₂ 基の遊離せるを認めず。

硝子管に靜かに加熱すれば昇華して管の冷部に附着し高熱には分解して特臭を有する瓦斯を發生す。又之れに氷醋酸及び亞硝酸加里溶液を加へ煮沸して亞硝酸瓦斯の發生止みたる後硫酸ヒドラジン液を加へ再び煮沸して亞硝酸瓦斯を驅逐し純硫酸を加へて二分し、グアヤコールのアルコール溶液を加ふれば赤色となり又パラクレソールのアルコール溶液には橙黄色を呈す。

結晶 D の元素分析

元素分析の結果は次の如し。

0.1032 g. Subst.,	0.2215 g. CO ₂ 及び	0.0821 g. H ₂ O	
0.0946 g. Subst.,	0.014763 g. N (KJELDAHL 法)		
	C	H	N
實驗數	58.54	8.84	15.61
計算數 (C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂)	58.65	8.76	15.22

即ち Alanyl-leucin anhydrid と一致す。

E:— 結晶 E の分離

クロロホルムにて浸出せる母液をメチールアルコールにて浸出しメチールアルコールに溶解せる部分を再び低壓の下に蒸發乾涸し更にアルコールにて處理しアルコールに不溶解部をメチールアルコールに溶かし氷室に放置せし結晶を得たり。之れを結晶 E とす。

結晶 E の性質

性質全く C に等しく融點は 242°C (訂正せず) にして甘味を有しアルコール、メチールアルコールには不溶解なるも水には容易に溶解す。

ニンヒドリン反應は陽性、ピクリン酸と炭酸曹達による Anhydrid の反應は陰性にして硝子管内にて熱すれば昇華し高熱には分解して特臭を發す。

收量少なくして元素組成を確むる事能はざるも性質より見て恐らくは Glyleyl-leucin か或は Leucyl-glycin なるべし。

F:— 結晶 F の分離

結晶 E を分離せし母液をブチールアルコールによりて浸出し得たる浸出液は蒸發してブチールアルコールを驅逐しアルコールに溶解し氷室に放置せしに結晶を析出せり。之れを結晶 F とす。

結晶 F の性質

結晶 D と等しく微かに苦味を有しニンヒドリン反應は陰性にしてピクリン酸を炭酸曹達による Anhydrid の反應は陽性なり。フォルモール法及び VAN SLYKE 法により遊離 COOH 基, NH₂ 基の存在を認めず。硝子管内にて加熱すれば昇華し又之れに氷醋酸及び亞硝酸加里溶液を加へて煮沸して亞硝酸瓦斯の發生止みたる後硫酸ヒドラヂン液を加へ再び熱して亞硝酸瓦斯を驅逐し純硫酸を加へて之れを二分し、グアヤコールのアルコール溶液にて赤色となり、又パラクレソールのアルコール溶液にて橙黄色を呈す。

結晶 F は收量少なく元素組成を確むることは能はざるも以上の性質より見るに結晶 D と同様 Alanyl-leucin anhydrid なるべし。

G:— 結晶 G の分離

クロロホルムにて浸出後メチールアルコールにて処理せる際の不溶解部をブチールアルコールにて浸出し其の浸出液を蒸發してブチールアルコールを去りアルコールに溶解し氷室に放置して結晶を得たり。之れを結晶 G とす。

結晶 G の性質

結晶 D と等しく僅かに苦味を有し、ニンヒドリン反應は陰性、ピクリン酸と炭酸曹達による Anhydrid の反應は陽性なり。フォルモール法及び VAN SLYKE 氏法にて進離 COOH 基、NH₂ 基の存在を認めず。

硝子管内に加熱すれば昇華して冷着し強熱すれば特臭ある瓦斯を發生す。又氷醋酸及び亜硝酸加里を加へ煮沸し硫酸ヒドラヂン溶液を加へ更に煮沸して亜硝酸瓦斯を驅逐し純硫酸を加へ之れを二分し、グアヤコールのアルコール溶液にて赤色となり又パラクレソールのアルコール溶液にて橙黄色を呈す。

結晶 G の元素分析

元素分析の結果は次の如し。

0.1427 g. Subst.,	0.3057 g. CO ₂ 及び	0.1132 g. H ₂ O	
0.1144 g. Subst.,	0.017544 g. N		
	C	H	N
實驗數	58.42	8.81	15.34
計算數 (C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₂)	58.65	8.76	15.22

即ち Alanyl-leucin anhydrid なるべし。

結晶 G の分解

結晶 0.7276 g. に 7 c.c. の 25% 硫酸を加へ 8 時間煮沸して後硫酸をバリタにて除き蒸發して少量とし銅鹽とせり。

銅鹽は分別結晶によりて二部に分ちたり。銅の定量結果は次の如し。

銅鹽 1. 最初析出せる銅鹽に就き銅の定量を行ひたるに次の如し。

0.1188 g. Subst.,	0.0284 g. CuO ∴	0.02269 g. Cu
實驗數	19.10 % Cu	
計算數 (C ₆ H ₁₂ NO) ₂ Cu	19.64 % Cu	

即ちロイシン銅鹽と略一致す。

銅鹽 2. 銅鹽 1 の濾液を蒸發して得たる結晶は 24.9 % Cu を含有したり。恐らくアラニン銅鹽に少量のロイシン銅鹽が混在したるものなるべきも供試品缺乏して精査することを得ざりき。

以上の結果によりて見るに結晶 G は Alanyl-leucin anhydrid に一致す。

以上の結晶を分離したる母液はニンヒドリン及びピクリン酸と炭酸曹達による Anhydrid の反應は共に陽性にして尙ほ硫黄の反應も頗る顯著なり。故に Anhydrid, アミノ酸等を含有するものなるべし。

3. 總括

毛髮一疋に 1% 鹽酸 8 倍量を加へ加壓蒸氣釜中 180°C に 6 時間加熱分解し得たる分解液を苛性曹達にて中和し減壓の下に可及的加熱を避けて蒸發濃縮しエーテルにて浸出しエーテル液を蒸發して結晶 A を得たり。分析の結果 Valyl-leucin anhydrid なり。

次に醋酸エーテルにて浸出してシラツプを得たり。此のシラツプよりは結晶を分離し能はざりしもニンヒドリン反應及びピクリン酸と炭酸曹達による反應は共に陽性なるより見て Anhydrid 及びアミノ酸を含有すべし。

次にクロロホルムにて浸出して結晶 B を得たり。分析結果は A と等しく Valyl-leucin Anhydrid に一致す。

クロロホルムにて浸出せる母液をメチールアルコール、次にアルコールにて處理してアルコール溶液より結晶 C を得たり。分析の結果 glycyl-leucin か又は Leucyl-glycin に一致するを認めたり。

結晶 C を分離せる母液をブチールアルコールにて浸出し結晶 D を得たり。分析せるに Alanyl-leucin anhydrid に一致せり。

結晶 C の分離の際アルコール不溶解なる部をメチールアルコールに溶解し結晶 E を得たり。微量にて分析するを得ざれども性質全く C に等しきを以て glycyl-leucin なるか或は Leucyl-glucin なるべし。結晶 E を分離せる母液をブチールアルコールにて浸出し結晶 F を得たり。性質全く D と等しきを以て Alanyl-leucin anhydrid なるべし。次にメチールアルコールに不溶解なる部をブチールアルコールにて浸出して結晶 G を得たり。分析結果は Alanyl-leucin anhydrid と一致す。

終りに臨み本實驗に當り始終御懇篤なる御指導を賜りたる奥田教授に深厚なる感謝の意を表す。

(昭和二年三月稿)

文 献

- (1) Abderhalden: Zeitschr. f. physiol. Chem. 123, 119, 1923.
 (2) " " " " 131, 281, 1923.
 (3) " " " " 131, 292, 1923.
 (4) " " " " 134, 113, 1924.
 (5) Abderhalden u. Komm: " " " " 139, 118, 1924.
 (6) 有山: 日本農藝化学會誌, 第一卷, 第十二册, 1925.
 (7) Kutscher w. Stendel: Zeitschr. f. physiol. Chem., 39, 473, 1903.
 (8) 柴田: Acta. phytochemica 2, 39, 1925.
 (9) Ssadikow. u. Zetinsky: Biochem. Zeitschr. 143, 504, 1923.
 (10) " " " " " 147. 30, 1924.

附言。本研究は元村君が卒業論文として行はれたるものにして尙多少補足すべき所あれども同君病重かりしを以て其儘印刷に附する事となしたり、然るに本文の世に公にせらるるに先ち君俄に長逝す、君頭脳頗る明晰、人物真に圓滿、有爲の英才を抱て未だ大に展ぶるに至らず、吾人の痛惜に堪えざる所なり、今初校を検するに及て感慨更に深きものあり、本論文を君の墓前に供へて些其靈を慰めんと欲す (奥田記す)

ON THE PARTIAL HYDROLYSIS OF
HUMAN HAIR

(Résumé)

Junjiro MOTOMURA

The hydrolysis was performed by the method of Sadikow and Zelinsky slightly modifying the conditions. 1 kg. of human hair was heated with 8 times its weight of 1 per cent HCl in an autoclave for 6 hours at 180°. The resulting products were successively extracted with organic solvents such as ether, acetic ether, chloroform, methyl alcohol, ethyl alcohol and butyl alcohol.

From the extracts several crystals were isolated in which valyl-leucin anhydride, alanyl-leucin anhydride and glycyl-leucin were identified by the investigation of their character, by the analysis of the crystals, and by the hydrolysis of them into corresponding amino acids.