

## アミノ酸カナバニン及カナリンに就て

北川, 松之助  
九州帝國大學農學部

<https://doi.org/10.15017/20899>

---

出版情報：九州帝國大學農學部學藝雜誌. 7 (2), pp.165-184, 1936-12. 九州帝國大學農學部  
バージョン：  
権利関係：



# アミノ酸カナバニン及カナリンに就て

北川松之助

(昭和十一年十月二十二日受理)

カナバニンは分子式  $C_5H_{12}O_3N_4$  を有し、其性質アルギニンに似たる一種の鹽基性アミノ酸にして、1929年刀豆中より北川及富山氏(1)の發見分離せるものなり。著者等は肝臓に於る尿素の生成機構を研究中、生成尿素をウレアーゼ法にて定量せんため、供試肝臓浸出液にウレアーゼ剤を以て刀豆浸出液を加へて、常法に依り其尿素量の測定を行へり。其際供試液を豫め加熱せるものに於ては、其測定せる尿素量はウレアーゼ法に依るものも、xanthinohyrol 法に依り dixanthylurea を以て測定せるものもよく一致せる値を與へしも、豫め加熱し置かざる場合にはウレアーゼ法に依る夫は高き値を示すを常とせり。且ウレアーゼ剤を以ての刀豆浸出液を多量に用ふる程、或は供試液と刀豆浸出液を接觸せしむる時間の長き程其値高くなるを認めたり。

茲に於て其原因を検索し、加熱する事に依りて斯る現象の停止する、點等を考へて、異常値を與へる原因は肝臓中に含まるる或酵素の作用に依り、刀豆中に含まるる或物質の分解されて尿素を遊離するに依るものなるを確めたり。依て進みて該物質の刀豆よりの分離を試み、終にフラビアン酸鹽を以て純粹に分離するを得、其新アミノ酸なるを確め、刀豆の學名 *Canavalia ensiformis* に因みてカナバニン (canavanin) と命名せり。

其自然界に於る存在に就ては廣く豆科の種子に就てフラビアン酸或はカナバニンの特異呈色反應を用ゐて検索せしも、之を含有するは刀豆及刀豆と屬を同ふする自然生の濱刀豆 (*Canavalia lineata*) に限らるるを知れり。刀豆中に於ても遊離状態に存在するのみにて、其含有する、蛋白質を構成するアミノ酸中には未だ檢出されざるなり。

刀豆中に於る其含有量はフラビアン酸鹽を以て分離せるものより計算して 2.5% 前後の値を示し、濱刀豆中にも略近き含有量を示せり。抑も植物種子中に遊離状態に斯くも多量のアミノ酸の含有するは實に異例に屬すと謂ふ可きなり。

## 第一節 カナバニンの分離法及其理化學的性質

### (1) カナバニンの分離法

之を刀豆より分離精製せんことを欲すれば北川及山田氏の分離法(2)に従ひて、先づ刀豆の外皮

を除き去り粉状ならしめし後石油エーテル或はエーテルにて脱脂し、之を50%アルコールにて三―四回浸出を繰返せばカナバニンは殆ど完全に浸出さる。然る後アルコール浸出液を合して濃縮シラップ状ならしめし後、之に多量の無水アルコールを加ふればカナバニンは飴状に沈澱す、之を再び水に溶しアルコールにて沈澱する操作を三回繰返す。斯して得たる粗製カナバニンを適量の水に溶し、硫酸を加へてコンゴレッド酸性ならしめし後更に遊離硫酸1―2%存在する迄硫酸を加へ、然る後後述する如き割合にてフラビアン酸を加ふればカナバニンはフラビアン酸鹽として沈澱す。次に該鹽を少くも三回熱水より再結せる後カナバニンを後述する方法に依りて遊離體に變化す。然して濃縮されし遊離體の濃厚溶液に無水アルコールを徐々に加ふればカナバニンは最初飴状に沈澱し冷所に放置すれば徐々に結晶状に變化す。ついで該結晶を濾別し五分一容の水を含む冷アルコールにて數回洗滌す、得たる結晶は坂口反應陰性ならざる可からず。

然るに往々にして遊離體をアルコール溶液より析出せしむる際生ぜる飴状沈澱の結晶状に變化し難く、之を多量の無水アルコールに依りて固化せしむるも、其製品の融點カナバニンの $183^{\circ}$ より著しく低く、幾分吸濕性にして且其窒素含有量理論數より低きを認むる事屢々あり。之は刀豆中に含まるゝ或物質のカナバニンの分離に際し夾雜し來るためにして本夾雜物はカナバニンを異りて坂口反應強陽性なれば上記分離法に依り得らるるカナバニン製品中に該物質の夾雜せるや否やを簡単に檢せんを欲すれば坂口反應の有無を見れば可なり。本夾雜物はカナバニン同様フラビアン酸或はピクリン酸に依りて比較的沈澱し易ければ、不純カナバニンをフラビアン酸鹽として數回再結するも精製の目的は完全に達し難し。只幸にして本夾雜物は酸と共に熱する事に依りて分解されて最早フラビアン酸に依り沈澱せざるに至り、他方カナバニンは此間に殆ど變化を受けざれば本性質を利用する事に依りて精製の目的を達するを得可し。

即上記刀豆浸出液よりアルコールにて沈澱せる粗製カナバニンにフラビアン酸を加ふるに先立ち10%鹽酸溶液に溶し約六時間煮沸し、然る後蒸發乾涸して鹽酸を可及的に追出し、適量の水に溶し、使用刀豆粉末100gに對し15―20gの割合のフラビアン酸の水溶液を加ふればカナバニンはフラビアン酸鹽として析出す。之を少量の冷水にて洗ひ、然る後少くも三回熱水より再結する事前回の如し。

斯くして得たるカナバニンのフラビアン酸鹽より遊離體を得むを欲すれば、バリタを稍過剰に加へて之を分解し硫酸にてバリタを除き、此際常に僅に残るフラビアン酸を骨炭に依りて完全に脱色せる後溶液を真空蒸發す。斯くして得たる遊離カナバニンの濃厚液に多量の無水アルコールを徐々に加ふれば初め飴状に析出するも間も無く容易に結晶状に變化す。之を集めて温

稀アルコールより再結せば柱状結晶として純粹に得らる。

Gulland 及 Morris (3) は粗製カナバニンを直接フラビアン酸鹽に變化せる後更にルフィアン酸鹽として精製し略純粹なるカナバニンを分離し居れり。

斯くして純粹に分離せるカナバニンは坂口反應全く陰性にして融點(分解) 183° 前後ならざる可からず。

## (2) カナバニンの理化學的性質

カナバニンは水に易溶性、アルコール其他の有機溶媒には一般に不溶性にして、稀アルコール溶液より柱状に結晶し結晶水を含まず。其水溶液はアルカリ性にしてフェノールフタレインに對し微赤色を呈し、其鹽基性はアルギニンに比して遙に弱く空氣中に放置するも炭酸ガスと結合する事無し、又アルギニンの銅鹽を生ぜず硫酸銅等と複鹽を作るのみなるに反し、カナバニンは炭酸銅を分解して銅鹽を作り、他方硫酸銅等と複鹽も生成す。富山氏(4)に依れば其解離恒數の測定に依り、カナバニンの guanidoxy 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O}-$  はアルギニンの guanido 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}-$  に比して其鹽基性遙に弱く、ヒステイデインの imidazole 基に比して僅に強きを知る。融點(分解)は 182°—183° (北川及山田), 184° (Gulland 及 Morris) にして其水溶液は右旋性にして  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +8.09$  (北川及山田),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.9$  (Gulland 及 Morris) なり。還元性無くフェーリング溶液或はアムモニア性硝酸銀溶液と煮沸するも之を還元する事無し。

一般鹽基沈澱劑に對する性質は硫酸酸性溶液より燐タングステン酸に依りて沈澱し、硝酸銀に依りてはアルカリ性溶液に於て初めて完全に沈澱す、従て Kossel-Kutscher 法に依る鹽基分離法に於てアルギニン部に來る。硫酸酸性硫酸水銀即 Hopkins 及 Cole の試薬に依りて沈澱すれども試薬の過剰に溶解す。最容易に沈澱するは醋酸曹達及鹽化第二水銀に依る法にして極めて稀薄溶液よりもよく沈澱す。

呈色反應は Pauli 氏 diazo 反應, ビューレット反應, ミロン反應, ピロール反應, Liebermann 氏ニトロソ反應, Jaffe 氏クレアチニン反應, Schiff 氏尿素反應等何れも陰性なり。鹽化鐵に依りて冷時黄色熱すれば赤色となり、ネスラー試薬に依りて綠黄色を呈す。ニンヒドリン反應典型的陽性なるは一種の  $\alpha$ -アミノ酸なるを示す。カナバニンの特異反應としては、其中性溶液に光線照射に依り僅に變色せるニトロプルシッド溶液を加ふる事に依り安定なるルビー紅色を呈する事なり。其呈色の原因のカナバニン分子中に於る guanidoxy 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O}-$  の存在に歸す可きものなるは、合成せる guanidoxy acetic acid  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot$

O·CH<sub>2</sub>·COOH の全く同様に呈色するを以ても知らる。アルギニン或は glycoamine NH<sub>2</sub>·C(NH)·NH·CH<sub>2</sub>·COOH 等の普通の guanido 脂肪酸は中性溶液に於ては全く呈色せず、溶液を微アルカリ性ならしむる事に依りて始めて赤紅色を呈せし極めて不安定なり。吟味せる所に依ればカナバニンに類似の呈色反應を示す物質はシアンアמיד及セミカーバジツドのみなり。因に本反應の鋭敏度は 1:10,000 にして試薬を加へて後温むれば呈色早し。

ニヒドリン反應典型的陽性及炭酸銅を分解して銅鹽を生ずる點等より見て其一種の α-アミノ酸なる事明なり。今 van Slyke 法に依りて其アミノ態窒素を検するにカナバニンの窒素四個の内二個アミノ態窒素として検出され、内一個は五分間にて遊離し他は之を完全に定量するに少くとも二時間亞硝酸を作用せしむるを要し、其アミノ基は guanidoxy 基中に存するものなるを知る。次にフォルモールに對する性質を見るにフェノールフタレイン微赤色なる遊離カナバニン溶液に中性フォルモールを加ふれば溶液は中性となるのみにて酸性發現せず、即斯るアルカリ度に於てフォルモールは α-アミノ基を結合するのみにて鹽基性なる guanidoxy のアミノ基は結合せざるを示すものなり。今カナバニンをリトマス中性迄中和せるものに就てフォルモール滴定を行へば全窒素の四分の一を検出し得。是等カナバニンの亞硝酸及フォルモールに對する性質はアルギニンの夫とよく似るを知る。

## 第二節 カナバニンの鹽及誘導體

カナバニンは鹽基として酸を鹽を作り、他方酸として金屬鹽及エステルを生ず。

### (1) フラビアン酸鹽 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·2C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S

フラビアン酸鹽は不純物の存在に於ても容易に結晶するを以てフラビアン酸はカナバニンの分離に使用さる。加里鹽の存在に於て之を化合して赤褐色の鹽に變化し硫酸に依りて元の鹽に戻るを知る。黄色の針狀結晶にして熱水には極めて溶解易く冷水には溶解難し。融點(分解) 214° 前後にして 190° 前後より半流動體狀となる。Gulland 等に依れば融點 212° なり。

### (2) ピクリン酸鹽 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>

ピクリン酸は二種類の鹽を作り、普通過剰のピクリン酸の存在に於て得らるゝものは黄色針狀融點(分解) 163° の di-picrate にして、ピクリン酸の不足せる際は赤黄色融點 220° の mono-picrate を生ず。

### (3) 硫酸鹽 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

水に易溶性アルコールに難溶性にして、稀アルコールより針狀に結晶す。融點(分解) 172° にして、其水溶液はコンゴレッド酸性、光學的右旋性にして  $[\alpha]_D^{17} = +19.41$  なり。



りこ熱すれば容易にアムモニヤを發生してアミノ酸に變化すれどもカナバニンは後述する如くアルカリに對し比較的安定なり。従てカナバニンの尿素を與ふる化學基の ureido 基に非ざるは明なり。

今カナバニンの酵素に依る水解を酸に依る水解と比較するに例へば濃鹽酸中に二十四時間煮沸するもカナバニンは使用せるもの、約 80% を變化する事なく再び回収するを得、同時に全窒素の約 10% をアムモニヤとして遊離せるのみなるを知る。又 20% 鹽酸中に煮沸するも其水解液中に尿素を検出し得ず、60% 硫酸を熱する場合始めて相當量の尿素の生成するを認めたり。他方 Gulland 等 (3) に依ればカナバニンを 20% 鹽酸で三時間煮沸するも全く變化する事なく回収するを得たりこの事なり。

即カナバニンは酵素に依りて容易に水解されて尿素を與ふれども、酸水解に對しては相當安定なるを認む。然れども酸水解に對し全く安定なるアルギニンに比しては稍不安定なるを知る。

他方兩者のアルカリに依る水解に對する態度を見るに其關係前を全く逆なるを認む。即アルギニンは 50% KOH で六時間煮沸すれば其全窒素の 50% をアムモニヤとして遊離す、本法のアルギニンの定量法として用らるる所以なり。今カナバニンを同様に處理するも僅に全窒素の 15—20% をアムモニヤとして遊離するのみなり。又アルギニン或はクレアチン等のグアニジン誘導體を 5% バリタ溶液中に二時間煮沸すれば殆ど完全に尿素及オルニチン或はザルコシンに變化すれど、カナバニンを同様に然も七時間處理するも痕跡の尿素を生ずるのみなり。他方五時間バリタを煮沸して僅に全窒素の 3%、十二時間煮沸しても 8% をアムモニヤとして検出するに過ぎざるなり。

斯くの如く酸及びアルカリに依る水解に對する性質のカナバニンとアルギニンに於て全く異なるは、其分子中に於る尿素を與ふる化學基の構造の異なるためにして、前者の guanidoxy 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{O} -$  なるに對し後者の guanido 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} -$  なるがためなる可し。

## (2) カナバニンの酸化及還元に對する性質

グアニジン誘導體としてのアルギニン或はクレアチンを過マンガン酸鹽を以て酸化すればグアニジン或はメチールグアニジンを生成するを知る。今カナバニンを同様に處理するも全くグアニジンの生成を認め得ず。

然るに Gulland 等 (3) に依ればカナバニンを 60% HBr 中に 160° 五時間熱すれば其分

解生成物中に相当量のグアニデインの検出さるるを知る。當教室に於ても之を追試せるに理論數の約 30% のグアニデインをピクレートとして検出し得たり。

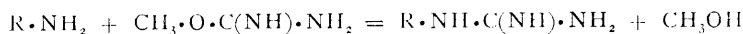
該グアニデインのカナバニン分子中に於て尿素を興ふる化學基に由來するは明にして、カナバニンの一種のグアニデイン誘導體なるを示すものなり。然るに他方グアニデイン誘導體の示す坂口氏反應及デアセチル反應はカナバニンに於て全く陰性なるを認む。即カナバニンに於て尿素を興ふる化學基はアルギニン等に於て認めらるゝ單なる guanido 基に非ずして、後述する如く guanidoxy 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O}-$  なるを知る、其然るは合成等に依りても證明さるる所なり。

なほカナバニンはカナリンと異り白金黒の存在に於て接觸水素添加を試みるも何等變化を受けざるを知る。

#### 第四節 カナバニンの合成及其化學構造

カナバニンは酵素に依り一分子の尿素を遊離して、モノアミノ酸カナリンに變化する一種のグアニデイン誘導體なる事は前述せる如し。又カナリンは後に證明する如く一種の hydroxylamine 誘導體にして  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  なる構造式を有す。今カナバニンは一種の  $\alpha$ -アミノ酸なれば其尿素を興ふる化學基はカナリンの  $\alpha$ -アミノ基を通ぜず hydroxylamino 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{O}-$  を通じて結合せるものと推定さる、即カナバニンはカナリンの  $\gamma$ -炭素に hydroxylamino 基の代りに guanidoxy 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O}-$  の結合せるものと考へらる。

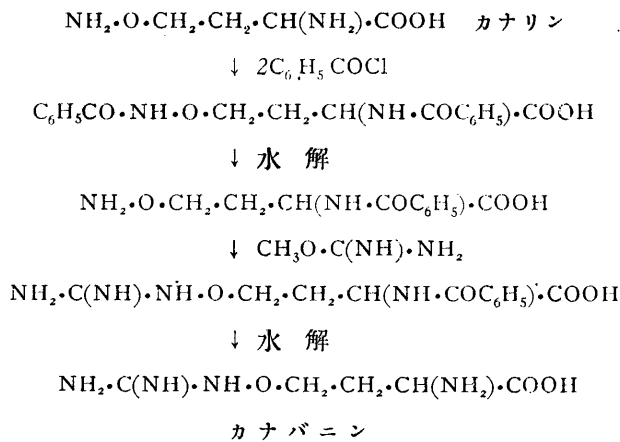
今 Kapfhammer 及 Müller (5) に依れば  $\text{RNH}_2$  なる一般式を有するアミノ化合物にメチルイソ尿素  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$  を作用すれば、次式に従ひて容易にグアニデイン誘導體  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$  に變化す。



同氏等は該法を用ひてアミノ酸より之に對應する一聯のグアニド酸を合成せり。今北川及高荷氏 (6) は該法に従ひて O-hydroxylamino acetic acid  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  にメチルイソ尿素を作用せしめて、グアニデイン誘導體を作りしが、其得られたる物質は其合成機序より考へて guanidoxy acetic acid  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  なる事明なり。今該物質に就て變質ニトロプルシッドに依るカナバニンの特異呈色反應を吟味するにカナバニン同様陽性なるを確めたり。茲に於て該合成法に依り guanidoxy 酸合成の可能なるを知り、續いてカナバニンの合成を試みたり。

先づカナリンにアルカリの存在に於て benzoylchloride を作用せしめて dibenzoyl canalin を作り、之を 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中に  $100^\circ$  に短時間處理して部分的に加水分解して  $\alpha$ -mono benzoyl

canalin に變化し、硫酸をバリタにて除きて遊離體として分離す。次に之をメチールアルコールに溶し、之に計算量の二倍のメチールイソ尿素のメチールアルコール溶液を加へ冷所に長時間放置す。然る後未變化のメチールイソ尿素及  $\alpha$ -benzoyl canalin を除き、殘る生成物を分離して酸に依り加水分解せる後酸を除きフラビアン酸を加ふれば生成物はフラビアン酸鹽として結晶狀に析出す。其融點を検するにカナバニンのフラビアン酸鹽とよく一致するを認む。次に遊離體に變化して其性質を吟味せるにカナバニンの夫とよく一致するを認めたり。今之を式にて示せば次の如し。



茲に於てカナバニンは  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -guanidoxy butyric acid なる事の決定せられたり。抑々 guanidoxy 基  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O}-$  は有機化學上未だ文獻に認められざる新化學基にして其誘導體  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$  は有機化學上一新部門を形成するものなり。自然界にはアルギニン等のグアニド酸に對しカナバニンの如きグアニドオキシ酸の存在する事なる。

一般に guanidoxy 基は guanido 基に比して鹽基性弱く、酸水解に對して前者の方不安定にして、アルカリ水解に對しては後者の方不安定なる事前述せる如し。過マンガン酸鹽に依る酸化に依り guanido 酸は guanidine を與ふれども guanidoxy 酸は然らず、濃厚なる臭化水素酸に處理する事に依りて初めて guanidine を生成す。呈色反應に於ても guanido 酸は坂口反應、デアセチル反應を示せども guanidoxy 酸は全く陰性なり。之に反して光線にて變色せるニトロプルシッドに依り後者は中性溶液に於て安定なるルビー色を示せども前者は然らざるなり。以上の如く同じく guanidine 誘導體なれども其示す性質相當異なるを知る。たゞカナバニン及アルギニンは何れも肝臟中に含まるゝ酵素に依りて容易に尿素を遊離する點よく似るを認む。

## 第五節 カナリンの分離法及其理化學的性質

### (1) カナリンの分離法

カナバニンを長時間鹽酸に熱すれば一部分解せられてカナリンを生ぜむ、更に其一部は分解進みてオキシアミノ酸に變化する恐れあれば、カナリンを調製するには北川及山田氏(7)の酵素法に依るを適當とす。

之に使用す可き肝酵素製劑は肝臟中に含まるゝ水溶性不純分を除くため次の如くして調製す、即肝臟を摺碎き粥状となし、之に倍量の水を加へて浸出せる後遠心分離して浸出液を作る。斯る浸出液に倍容の冷アセトンを加へ酵素を沈澱せしめ、該沈澱を遠心分離せる後三回冷水に懸游せしめて洗滌し、可及的に可溶性不純物を除去す。斯して得たる酵素沈澱を水に懸游せる suspension は其作用力原浸出液と殆ど變らざるを認む。

次に遊離カナバニンの 1.5% 溶液を作り、之に緩衝溶液を添加する事無く、カナバニン 1g に對し上記 suspension 15 cc の割合に加へ、トロール添加の後 37° に約五日間放置せば、反應完結し液中性となるを認む。今反應液の一部を取りて尿素を定量しなほ未反應のカナバニン存在すれば酵素 suspension を追加して反應を完結せしむ。

然る後醋酸を加へて微酸性ならしめ、添加せる酵素をよく凝固せしめて之を濾別し、次いで濾液をシラップ状近く迄濃縮し、之に三倍量の無水アルコールを加へ生ずる沈澱を除き、アルコールを蒸發せしめし後適量の水に溶し、之に計算量より稍過剰のピクリン酸水溶液を加ふればカナリンはピクレートとして針狀に析出す。之を熱水より少くも二回再結すれば殆ど純粹となる。之を常法に依りて遊離體に變化し、其濃水溶液に濃アルコールを加へ冷却すれば光澤ある針狀結晶として析出す。次で之を稀アルコール溶液より再結す。收量使用せるカナバニンに對し其理論数の 75% なり。

### (2) カナリンの理化學的性質

カナリンは水に易溶性、アルコールに不溶性にして、稀アルコール溶液より光澤ある針狀の結晶として析出し結晶水を含まず。其水溶液はリトマスに殆ど中性にして富山氏(4)に依れば其 hydroxylamino 基の鹽基性は  $\alpha$ -amino 基の夫と區別し難き程に弱きものなり。融點(分解) 214° にして、其水溶液はカナバニンの右旋性に對し左旋性にして  $[\alpha]_D^{20} = -8.31$  なり。

フェーリング氏液或はアムモニヤ性硝酸銀溶液と煮沸するも之等を還元せず。抑々カナリンは後述する如く hydroxylamine の一種の誘導體なるが、hydroxylamine の脂肪酸誘導體には二種ありて、其一は hydroxylamine の酸素を通じて結合せる O-hydroxylamino acid  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot$

CH(R)·COOH, 其二是窒素を通じて結合せる N-hydroxylamino acid HO·NH·CH(R)·COOH にして, 前者には還元力無けれども hydroxylamine 自身及後者は強き還元力を有しフェーリング氏液を冷時にても還元す。是等の點より見てもカナリンは hydroxylamine の O- 誘導體を考ふ可きなり。

カナリンは中性のモノアミノ酸なれども其分子中に弱鹽基性基 NH<sub>2</sub>·O<sup>-</sup> を有するため弱き鹽基として作用し, アルカリ性溶液に於て硝酸銀にて沈澱し, 燐タングステン酸に依りては不完全に沈澱す。最良く沈澱するは鹽化第二水銀及醋酸曹達に依るものにして極めて稀薄溶液に於ても殆完全に沈澱す。

呈色反應は Pauli 氏 diazo 反應, 坂口氏反應, ピロール反應, Schiff 氏尿素反應, 變性ニトロプルシッドに依るカナバニン反應等何れも陰性なり。鹽化鐵に依りてカナバニン同様冷時黄色熱すれば赤色を呈し, ネスラー氏試薬に依りて淡黄色を呈し僅に沈澱を生ず。ニンヒドリン反應典型的陽性なるは一種のα-アミノ酸なるを示す。カナリンの示す特異的呈色反應は Jaffe 氏クレアチニン反應にして, ピクリン酸を加へアルカリ性ならしむれば赤色を呈す。他方クレアチニン, ヒダントイン等の無水環の示す Weyl 氏反應の陰性なれば呈色の機構は是等と異なるを知る。吟味せる所に依れば他のアミノ酸は此反應を呈するもの無ければ, アミノ酸としてカナリンの特異反應を考へらる。呈色の原因は吟味せる所に依れば其 NH<sub>2</sub>·O<sup>-</sup> 基の存在に歸す可きものにして hydroxylamine 自身及 O- 誘導體は此反應を強く呈すれども, 窒素に置換基の結合せる N- 誘導體は陰性なる事次表に示す如し。

本反應陽性	本反應陰性
hydroxylamine NH <sub>2</sub> ·OH	benzhydroxamic acid C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(OH):N·OH
O-hydroxylamino acetic acid NH <sub>2</sub> ·O·CH <sub>2</sub> ·COOH	benzhydroxim acetic acid C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO·NH·O·CH <sub>2</sub> ·COOH
O-hydroxylamino propionic acid NH <sub>2</sub> ·O·CH(CH <sub>3</sub> )·COOH	benzhydroxim propionic acid C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO·NH·O·CH(CH <sub>3</sub> )·COOH
canalin NH <sub>2</sub> ·O·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )·COOH	dibenzoyl canalin C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO·NH·O·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH(NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )·COOH
canalinic acid NH <sub>2</sub> ·O·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH(OH)·COOH	γ-ethyliden canalin CH <sub>3</sub> ·CH·N·O·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )·COOH

カナリンの炭酸銅を分解して銅鹽を生じ, アルコールエステルを生ずる點よりカルボキシール基の存在明にして, ニンヒドリン陽性なる點を併せ考へ其のα-アミノ酸なるを知る。今

亜硝酸を五分間作用せしむれば全窒素の二分一をアミノ態窒素として検出し得、より長時間亜硝酸を作用せしむるも變化無し。ホルモール法に依り同じく全窒素の二分一を滴定し得、即カナリンの二個の窒素の内一個は $\alpha$ -アミノ態窒素として存在し、他は非アミノ態窒素即 hydroxylamino 態窒素として存在するを知る。

### 第六節 カナリンの鹽及誘導體

カナリンは鹽基として酸を鹽を作り、同時に酸として金屬鹽及エステルを生成す。

#### (1) フラビアン酸鹽

カナバニンの夫に比して水に溶解易く、融點(分解)  $211^{\circ}$  なり。

#### (2) ピクリン酸鹽 $C_4H_{10}O_3N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$

不純なる溶液よりも容易に針狀に結晶析出す。従てカナリンの分離に用ゐらる。熱水より再結し易く融點(分解)  $193-194^{\circ}$  なり。

#### (3) 鹽酸鹽 $C_4H_{10}O_3N_2 \cdot 1\frac{1}{2}HCl$

水に易溶性、アルコールに難溶性なり。極めて吸濕性にして、アルコールより針狀に結晶す。其水溶液はコンゴレッド酸性にして融點(分解)  $166^{\circ}$  なり。

鹽酸過劑の存在に於て結晶せしむれば其得らるる鹽は  $C_4H_{10}O_3N_2 \cdot 2HCl$  ならんも、之を殆ど鹽酸を含まざるアルコール溶液より結晶せしむれば得らるる鹽の組成は常に  $C_4H_{10}O_3N_2 \cdot 1\frac{1}{2}HCl$  なり。此關係はリヂン、オルニチン等にも認めらるる所にして、鹽酸を過剰含む溶液よりは二分子の鹽酸を含む鹽を作り、之を含まざるアルコール溶液よりはリヂンは一分子、オルニチンは  $1\frac{1}{2}$  分子の鹽酸を含む鹽を生ず。

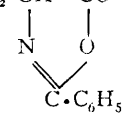
#### (4) 硫酸鹽 $C_4H_{10}O_3N_2 \cdot \frac{3}{4}H_2SO_4$

同じく極めて吸濕性の結晶にして融點(分解)  $97^{\circ}$  なり。一般にカナリンの鹽酸鹽をアルコールより結晶せしむれば組成  $C_4H_{10}O_3N_2 \cdot 1\frac{1}{2}HA$  型の鹽を生ずるを知る。

#### (5) dibenzoyl canalin $C_4H_8O_3N_2(C_6H_5CO)_2$

常法に依りアルカリ性溶液に於てカナリンに benzoylchloride を作用せしむれば dibenzoylcanalin を生ず。水溶液より常に針狀に析出し冷却すれば結晶狀となれど常溫にせば再び針狀となり固化せず。冷水に極めて難溶、熱水には稍溶解、アルコールには易溶性にして、其水溶液はコンゴレッドに酸性なり。結晶水を含まず融點鋭敏ならず  $75^{\circ}-80^{\circ}$  なり。今針狀沈澱を除きし母液を徐々に濃縮すれば往々結晶析出す。其組成  $C_4H_8O_3N_2(C_6H_5CO)_2 \cdot 2H_2O$  にして針狀のものより異り二分子の結晶水を含み融點  $95^{\circ}-98^{\circ}$  なり。

(6) dibenzoylcánalin lactim  $C_6H_5CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH - CO$

上記 dibenzoyl canalin を氷醋酸に溶し之稍過剰の  無水醋酸を加ふれば常温に於て熱を發して反應し、中性の lactim を生 成す。其 lactone に非ざる事は dibenzoyl canalin を鹽酸溶液中に熱するも何等變化せざる點より明なり。水に不溶性、冷アルコールに難溶性、温アルコールに溶けて冷却すれば針狀に結晶す。其溶液はリトマス中性にして融點 163—164° なり。

(7)  $\alpha$ -mono-benzoyl canalin  $C_4H_9O_3N_2 \cdot C_6H_5CO$

dibenzoyl canalin を稀薄なる鹽酸溶液中に部分的に水解すれば hydroxylamino 基に結合せる benzoyl 基先づ水解されて  $\alpha$ -mono-benzoyl canalin 生成す。dibenzoylcánalin を異りて Jaffe 氏反應陽性にして、鹽酸を鹽を作り、其酸性弱し。其 ニンヒドリン反應陰性にして Jaffe 氏反應陽性なるは benzoyl 基の  $\alpha$ -アミノに結合せる證據なり。融點 150° にして、其ピクリン酸鹽は難溶性にして常に針狀に析出するを特長す。

(8) 銅鹽  $(C_4H_9O_3N_2)_2Cu$

炭酸銅を分解して銅鹽を生ず。熔融せず黒變分解す。

(9) エチルエステル鹽酸鹽  $C_6H_{14}O_3N_2 \cdot 2HCl$

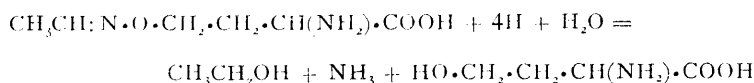
常法に依りアルコールを作用せしむればエステルを生成す。カナリンのメチルエステル鹽酸鹽は結晶せざれど、エチルエステル鹽酸鹽はアルコールよりよく結晶す。融點(分解) 172°—173° にしてカナバニンの夫のコンゴレツド中性なるに對し酸性なり。

(10)  $\gamma$ -ethyliden canalin  $CH_3 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

カナバニンの酵素分解に依りてカナリンを調製する際、往々其製品の窒素含有量理論數より低く、且夫を銅鹽に變化する場合水に極めて難溶性の銅鹽の混入する事あるを屢認むる所なり。其後の研究に依りて之は酵素分解の際生ずるカナリンが一部同じく酵素分解の際肝臟物質より生ずるアセトアルデヒドを縮合して一種の ethylden 化合物を生じ之が混入する事を北川、澤田及細木氏(8)は明にせり。然してカナリン及アセトアルデヒドより該物質の合成に依りて其構造式は  $CH_3 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  に決定せり。

光澤ある針狀結晶にして、カナリンに比して幾分水に溶け難く、アルコールに不溶性にして、其水溶液はリトマスに殆ど中性にして、カナリンと同じく左旋性にして  $[\alpha]_D^{20} = -8.96$  なり。融點(分解) 233°—234° なり。カナリンを異る點は Jaffe 氏反應陰性にして、ピクリン酸を結晶性の鹽を作らず、且最早鹽化第二水銀及醋酸曹達に依りて沈澱せず。其水素添加に際しカ

ナリンの容易に二原子の水素を吸収するに對し、本物質は四原子の水素を吸収してカナリン同様  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid に變化せざる其反應速度極めて遅きを知る。



ニヒドリン反應陽性にして Jaffe 反應陰性なる點より ethylden 基は hydroxylamino 基に結合するを知る。なほカナリンに過剰のアセトアルデヒドを作用せしむるも、分離さるる化合物は常に  $\gamma$ -ethylden canalin にして  $\alpha$ -アミノ基にも結合せる di-ethylden canalin は分離されず、之アセトアルデヒドは hydroxylamino 基は容易に縮合して安定なるオキシム様の化合物を生ぜざる  $\alpha$ -アミノ基は安定なる結合を爲し得ざるものと考へらる。

炭酸銅を分解して光澤ある青白色の鱗片状結晶を生じ、カナリン銅鹽と異りて水に極めて難溶性なり。依て本性質を利用してカナリンより他の除去し難き不純分を除くに用ゐらる。即カナリンを銅鹽に變化し之に稍過剰のアセトアルデヒドを加へ冷せば ethylden canalin の銅鹽を析出す。之を熱水より再結し稀硫酸に溶し硫化水素にて銅を除き數時間熱すれば、又元のカナリンに變化す。斯くして純粹のカナリンを分離し得。因に本物質は稀薄なる鹽酸と熱すれば容易にカナリンとアセトアルデヒドに分解す。

ホルモール法及 van Slyke 氏法に依りて全窒素の半分をアミノ態窒素として検出し得。

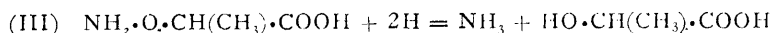
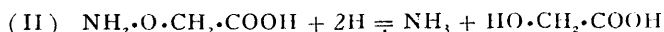
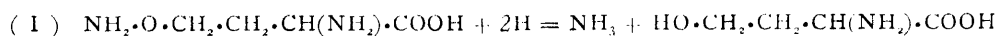
## 第七節 カナリンの化學的變化

### (1) カナリンの水素添加に依る $\alpha$ -amino $\gamma$ -hydroxy butyric acid への變化

北川及物部氏(9)に依ればカナリンをメチールアルコール或は氷醋酸を溶媒として白金黒を觸媒として水素添加を行へば容易に二原子の水素を吸収し、一分子のアムモニヤを遊離して、 $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid に變化するを知る(1)。其收量理論數に近し。

今還元に依りてアムモニヤを遊離しオキシ化合物に變化し得る化合物を文獻上に求むるに、Meyer (10) に依れば O-benzyl hydroxylamine  $\text{NH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  は沃化水素酸に依りて還元されてアムモニヤと benzyl alcohol に變化するを知る。茲に於て一般に O-hydroxylamino acid は接觸還元に依りアムモニヤと hydroxy acid に變化し得るものなりとの想定のもとに、之を實驗的に確めんとすため北川及高荷氏(6)は O-hydroxylamino acetic acid を合成し、北川及山崎氏(11)は O-hydroxylamino propionic acid を合成し、是等の化合物に就て還元に於る變化を吟味せるに、何れも豫想通り二原子の水素を吸収してアムモニヤを發生し、前者は glycollic acid (II) に、後者は乳酸 (III) に變化するを確めたり。なほ是等兩化合物は何れもカナリン同

様 Jaffe 氏反應陽性なり。今以上の反應を式にて示せば次の如し。



是等の事實より考察してカナリンの非アミノ態窒素は hydroxylamino 基として存在するものと考えらる。然して後節に述ぶる如く合成に依りて其然るを確かめられたり。

### (2) $\alpha$ -amino $\gamma$ -hydroxy butyric acid

カナリンの上記還元生成物は  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$  なる分子式を有する一種のモノアミノ酸なり。水に易溶性、アルコールに不溶性にして稀アルコールより絹糸光澤ある結晶として析出し結晶水を含まず。其水溶液はリトマスに僅に酸性にして左旋性  $[\alpha]_D^{20} = -8.20$  なり。カナリンと異りて幾分甘味を有し且 Jaffe 反應陰性、鹽化第二水銀及醋酸曹達に依りて最早沈澱せず。ニンヒドリン反應典型的陽性にして其全窒素は van Slyke 法及ホルモール法に依りて  $\alpha$ -アミノ態窒素として測定さる。

其融點(分解)  $201-202^\circ$  にして Fischer 及 Blumenthal (12) 或は Sørensen 及 Andersen (13) 等の合成的に得たる  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid と多少異なるは、是等が合成的に得られしものにして、従て光學的不活性體なるに對し、カナリンより得たるものは活性なればならん。是等の事實は後 Gulland 等 (3) のカナバニンを濃臭化水素酸と處理して不活性の  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -bromo butyric acid hydrobromide を得、先に Fischer 等 (11) の得たるものとよく一致せるを認め居れるよりも知り得る所なり。

本アミノ酸の  $\gamma$ -hydroxy acid なる事は之を鑛酸と熱する事に依りて容易に lactone に變化する事より明なり。其ラクトン鹽酸鹽は針狀結晶にして、融點(分解)  $223^\circ-224^\circ$  にして結晶水を一分子含み、 $93^\circ$  前後にて之を失ひ、分析値は  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$  と合致す。本アミノ酸夫自身若干酸性なれば其鹽酸鹽は當然コンゴレッド酸性なる可きに、鑛酸との處理に依りて得らるゝ本鹽酸鹽のコンゴレッド中性なるは其ラクトン鹽なる證據なり。

常法に依りアルカリの存在に於て本アミノ酸に benzoyl chloride を作用せしむれば  $\alpha$ -mono-benzoylamino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid に變化す。針狀結晶にして冷水に難溶性、熱水に相當溶け、其水溶液はコンゴレッド酸性、ニンヒドリン反應陰性にして融點  $140^\circ-144^\circ$  なり。今本 benzoyl 誘導體を 1% HCl に溶し 70 $^\circ$ 30 分間熱すれば完全にラクトン  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}$  に變化す。該ラクトンは針狀結晶にして融點  $139^\circ$ 、其水溶液

はリトマスに中性にして、左旋性 $[\alpha]_D^{17} = -27.99^\circ$ なり。

他方本アミノ酸に直接 acetyl chloride を作用せしむれば  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -acetoxy butyric acid hydrochloride ( $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}\cdot\text{HCl}$ ) に變化す。極めて吸濕性にして水、アルコールに易溶性、エーテルに不溶性にして、融點 $95^\circ$ なり。其水溶液はコンゴアレッド酸性にしてエンヒドリン反應陽性なり。

以上の諸性質より推定して本アミノ酸は  $\gamma$  の位置に hydroxy 基を有する事明にして、他方カナリンを鹽酸と熱するもラク톤を生ぜず即カナリンは  $\gamma$ -hydroxy 基を有せざるものにして本 hydroxy 基はカナリンの水素添加に依りアムモニヤを失ひて初めて生ぜるものなり。なほ Gulland 等(3) はカナバニンを直接 HBr にて處理して Fischer 等(11) の得たると同じ  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -bromo butyric acid hydrobromide を得居れば此點より見てもカナリンの還元によりて生ずる物質は  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid なる事明なり。

#### 第八節 カナリンの合成及其化學構造

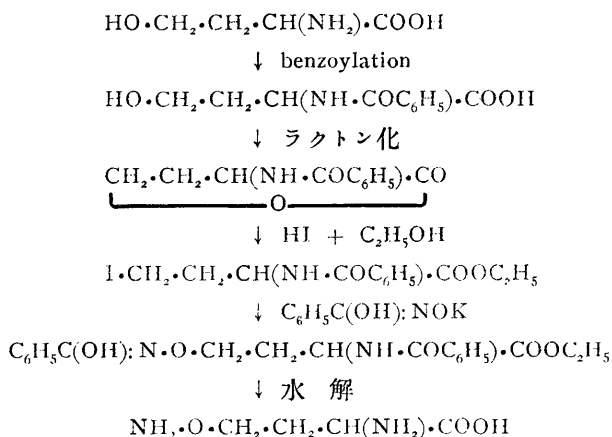
前節に述べたる如く水素添加の結果等より考察してカナリンを一種の O-hydroxylamino acid と推定せしが茲に hydroxylamine の O-誘導體としてのカナリンの合成を試み其然るを證明せり。

順序として北川及高荷氏(6) は  $\alpha$ -bromo acetic acid ethyl ester に計算量の KOH の存在に於て、benzoylchloride 及 hydroxylamine より合成せる benzhydroxamic acid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{:N}\cdot\text{OH}$  をアルコール溶液中に於て常溫に作用せしめ benzhydroxim acetic acid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{:N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  を合成し、之を 5% HCl 中に  $100^\circ$  に 50 分間處理して O-hydroxylamino acetic acid hydrochloride を得たり。其性質融點(分解)  $156^\circ$  にして嘗て Werner (14) の benzenylamidoxim 及  $\alpha$ -bromo acetic acid ester より合成せるものよく一致せるを認めたり。なほ北川及山崎氏(10) は同一の方法を用ゐて  $\alpha$ -bromo propionic acid ethyl ester より融點(分解)  $168^\circ$  なる  $\alpha$ -O-hydroxylamino propionic acid hydrochloride を合成し嘗て Werner 及 Sonnenfeld (15) の得たる夫よく一致するを確めたり。因に是等合成せる O-hydroxylamino acid は豫想せる如く何れも Jaffe 反應カナリン同様陽性にして還元性無きを認めたり。

茲に於て北川(10) は出發材料として前記構造既知の  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid を用ひてカナリンの合成を試みたり。たゞ hydroxylamino 基を導入す可き位置が前二例の如く  $\alpha$  の位置に非ずして  $\gamma$  の位置なれば其導入困難なるを豫想してブロム誘導體の代りに、作用し易き沃素誘導體を用ゐる事とせり。

先づ  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid を  $\alpha$ -benzoylamino  $\gamma$ -butyrolactone に變化し、次いで之を無水エチルアルコールに懸游し冷却しつゝ、沃化水素ガスを飽和せり。沃化水素ガスは豫め濕りたる赤燐にて洗滌し沃化カルシウムに依りて乾燥せるものなり。ラクトンはガスを通ずると同時に烈しく反應してアルコールに溶解す。充分飽和せる後アルコールを減壓蒸發し之に水を加ふれば  $\alpha$ -benzoylamino  $\gamma$ -iodo butyric acid ethyl ester  $I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCOC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$  を針狀結晶として析出す。結晶は融點(分解)  $119-120^\circ$ 、水に殆ど不溶性、アルコール可溶性、其溶液はリトマス中性にして、其含有する沃素は常溫に於て硝酸銀に依り容易に沈澱す。

次に上記エステルのアルコール溶液 1mol に對し 1.5mol の割合の benzhydroxamic acid を 1.5 規定の割合の酒精加里の混合液を加へ  $40^\circ$  に溫度を維持しつゝ、五時間烈しく振盪反應せしむ。然る後反應液を濃縮し、析出せる未變化の benzhydroxamate の結晶を除き濾液に水を加ふれば  $\alpha$ -benzoylamino  $\gamma$ -benzhydroxim butyric acid ethyl ester  $C_6H_5C(OH):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$  を飴狀に沈澱す。之を少量のアルコールに溶し水にて沈澱する操作を數回繰返し最早鹽化鐵に依りて benzhydroxamic 酸の反應を早せざるに到りて止めて、之を 10% HCl 中に三時間加水分解す。冷却後析出せる安息香酸を濾別し、濾液を蒸發乾涸後再び水に溶し計算量のピクリン酸を加ふれば針狀結晶析出す。之を熱水より再結せるものは融點(分解)  $194^\circ$  にてカナリンピクレートの夫とよく一致す。次に常法に依りて之を遊離體に變化しアルコールより再結す。融點(分解)  $214^\circ$  の針狀結晶にして分析値、旋光度其他の諸性質カナリンの夫とよく一致す。之を式にて示せば次の如し。



以上の合成に依りカナリンは推定せる如く  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -O-hydroxylamino butyric acid なる

を證明されたり。hydroxylamine の誘導體の自然界に見出されしはカナリンを以て最初とす。斯くの如く自然界にはアミノ酸に對し hydroxylamine 酸  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{COOH}$  の存在する事となる。

### 第九節 酵素カナバナーゼ

カナバニンを分解する酵素の豚肝臓中に存在する事は既に述べたる所にして、カナバニン發見の動機となりしものなり。本酵素は豚の他牛、兎等の哺乳動物の肝臓に廣く分布するものなり。カナバニンを多量に含む刀豆の種子の發芽せるものに就てカナバナーゼの存否を吟味せるに其存在證明されざりき。

本酵素は肝臓より水に依りて容易に浸出され、其浸出液よりアセトンに依りて沈澱するも作用力害さるる事無し。其最適水素イオン濃度アルギナーゼの pH 8.7 に比してより中性なる pH 7.7 にあり。

本酵素の作用力の強さを見るに 0.6% カナバニン溶液 16 cc に四倍量の水にて浸出せる肝浸出液 4cc 及磷酸鹽緩衝液 (PH 7.7) を加へて 37° 14 時間放置せるに使用せるカナバニンの 58% を分解せるを認めたり。

なほ本酵素の性質極めて近きアルギナーゼの反應系に就ては種々なる補助物質の必要を論じられつゝ、あれど、本酵素は之をアセトンにて沈澱し數回水にて洗滌し、水に可溶性物質を完全に除去せるものも、其作用力原浸出液と殆ど變らざるより考察して特殊の可溶性補助物質を必要とせざる如し。

なほ本酵素の定量法は大型試験管にカナバニンの 1—2% 溶液を適量加へ之に磷酸鹽緩衝液を加へて pH 7.7 ならしめ、酵素供試液を適量加へトロール添加のものに 37° に一晝夜放置す。然る後硫酸を加へて pH 7.0 ならしめし後 90° 10—15 分間熱して酵素を破壊し、之にウレアーゼ溶液を加へて生成尿素をアムモニヤに変化し、若干量のブチールアルコールを加へ泡立を防ぎつゝ、固體炭酸曹達にてアルカリ性にしてアムモニヤを N/10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中に通氣吸收せしめ生成せる尿素量を測定して其作用力を測る。

### 第十節 カナバニンの生理的意義

#### (1) 刀豆に於る生理的意義

カナバニンは既に記せる如く、刀豆種子中に遊離状態に 2.5% 以上含有さるゝものにして、斯く多量アミノ酸の遊離状態に休止の種子中に存在するは極めて異例に屬する事なり。依て北

川及坂本鐵馬氏は刀豆發芽に於るカナバニンの變化を研究し其存在の意義を明にせんこ試みたり。

先づ發芽前に種子中に含まるゝカナバニン含有量を發芽後の含有量と比較せり。

試料採取時期	一個體中に含まるゝカナバニン平均含有量 (g)
(1) 發芽前の種子 .....	0.0631
(2) 播種後十八日目幼植物 45 cm .....	0.0420 { 子葉中 0.0032 根莖葉中 0.0388
(3) 播種後二十八日目幼植物 90 cm .....	0.0108

之に依ればカナバニンは刀豆の發芽と共に殆ど變化する事なく、そのまゝ幼植物體に移行する如く、ついで成長と共に漸次減少するを認む。因に發芽刀豆中にはカナバナーゼは檢出されざりき。なほ 45 cm 迄成長せる幼植物體中には乾燥量の 6.06 % カナバニンを含有せざりき、充分成長せる植物體には痕跡檢出さるゝのみなれども、なほ植物體各部位に廣く其存在を證明さる。

次に結實に際し各熟度の種子に就てカナバニン含有量を吟味せるに次の如し。

熟 度	生體種子一個體の平均重量 (g)	一個體に於るカナバニン平均含有量 (g)
(1) 極めて未熟 (九月)	0.38	痕 跡
(2) 未 熟	1.71	0.0065
(3) 中 熟	2.22	0.0191
(4) 完 熟 (十二月)	5.59	0.0610

カナバニンは發芽と共に植物體に移行し成長と共に漸次減少する所より見て、何等かの生理作用を有するものなるやも知れざれど目下その意義明ならざるなり。

#### (2) カナバニンの榮養價に就て

小川政禧氏 (16) の實驗に依れば體重 40 g の幼白鼠をデキストリン、大豆粕、オリーブ油、肝油、無機鹽よりなる飼料にて飼育せる際、體重一匁に對し一日量カナバニン 0.1g 給與せるものは然らざるものに比し給與後 40 日目に於る平均體重約 50 % 大なるを認め、カナバニンに成長促進の効果あるを報告せり。

其後北川及和田氏 (17) も別個の立場よりカナバニンの成長促進作用を吟味せしも何等の効果も認め得ざりき。即浸出魚蛋白、浸出米粉、硬化油、無機鹽及ビタミン A, B, D よりなるビタミン B<sub>2</sub> 缺乏飼料にて 40 g 前後の白鼠を飼育せるに飼養後 8 日目前後にて成長停止せり。斯る場合飼料にカナバニンを添加するもビタミン B<sub>2</sub> と異りて何等成長促進の効果認め得ざりき。

最近小川洋氏（未發表）の研究に依れば蛋白源としてアミノ酸混合物を以て白鼠を飼育せる際之にカナバニン，或はカナリン或は  $\alpha$ -amino  $\gamma$ -hydroxy butyric acid を添加し，其營養的効果を吟味せるに何等影響を認めざりしこの事なり。

之を要するにカナバニンの動物に對する生理作用に就てはなほ研究を將來に待つ可きものも考ふ。

終りに臨み終始御助言を賜りし奥田讓教授並に本研究に協力されし各位に對し感謝の意を表するものなり。

### 引用文献

- 1) 北川松之助，富山哲夫：日本農化誌. 5, 754 (1929).
- 2) 北川松之助，山田熙：日本農化誌. 8, 1135 (1932).
- 3) GULLAND, J. M., MORRIS, C. J. O. B.: jour. chem. Soc. 1935, 763, (1935).
- 4) 富山哲夫：日本農化誌. 12, 807 (1936).
- 5) KAPFHAMMER, J. MÜLLER, H.: Z. physiol. chem 225, 1 (1934).
- 6) 北川松之助，高荷昭重：日本農化誌. 11, 1077 (1935).
- 7) 北川松之助，山田熙：日本農化誌. 8, 1201 (1932).
- 8) 北川松之助，澤田邦雄，細木義雄：日本農化誌. 11, 539 (1935).
- 9) 北川松之助，物部進一：日本農化誌. 9, 845 (1933).
- 10) MEYER, V.: Ber. 16, 170 (1883).
- 11) 北川松之助：日本農化誌. 12, 871 (1936).
- 12) FISCHER, E. BLUMENTHAL, H.: Ber. 40, 106 (1907).
- 13) SÖRENSEN, S. P. L. ANDERSEN, A. P.: Z. physiol. chem. 56, 273 (1908).
- 14) WERNER, A.: Ber. 26, 1567 (1893).
- 15) WERNER, A. SONNENFELD, E.: Ber. 27, 3350 (1894).
- 16) 小川政禧：日本農化誌. 10, 225 (1934).
- 17) 北川松之助，和田正太：日本農化誌. 11, 1083 (1935).

A DI-AMINO ACID, CANAVANIN, AND A MONO-AMINO  
ACID, CANALIN

(Résumé)

Matsunosuke KITAGAWA

Canavanin is a basic amino acid of the constitutional formula  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , which was found in Jack bean by Kitagawa and Tomiyama.

Canavanin is the first example of the compounds of a new chemical group, guanidoxy group  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O}-$ , which is not yet known in the literature of organic chemistry.

Canalin is a mono-amino acid of the constitutional formula  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , which is produced from canavanin, liberating one molecule of urea, by the action of the liver ferment, canavanase.

Canalin is also the first instance for the derivative of hydroxylamine to be found in nature.