

絲狀菌の化學的組成

須 原 喬

Bakterien の化學的組成の研究は其自身興味があるばかりでなく治療醫學上極めて必要であるが之を集めることが非常に困難な爲充分な研究がなされて居らない。只結核菌の如き比較的集め易き Bakterien に就き研究せられて居るに過ぎない。

著者は Bakterien の化學的組成に就て研究を行ふ前に生物學的に Bakterien に近き關係に在る菌類特に集め易き *Penicillium glaucum* に就て研究をして居る。

Penicillium glaucum に就ては山口氏の報告がある。同氏に依ると Sterin は *Fun-gisterin* と同一のものであり Phosphatid は *Diaminomonophosphatid* 及び *Triamino-monophosphatid* があり *Lecithin* はないと述べて居る。Mannit を多量に分離して居る。蛋白質の加水分解産物として *Glykokoll*, *Alanin*, *Valin*, *Leucin*, *Isoleucin*, *l- u. dl-Prolin*, *Phenylalanin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Tryptophan*, *Histidin*, *Arginin*, *Lysin* を分離して居り *Cystin* と *Tyrosin* は見出して居らない。*Nucleinsäure* は磷と窒素の含有量が此迄知られて居る *Nucleinsäure* より少く *Nucleinsäure* を酸で加水分解して *Oxalsäure*, *Lävulinsäure*, *Guanin*, *Xanthin*, *Adenin*, *Hypoxanthin* を分離して居る。

以上の内で Sterin と Phosphatid 及び *Nucleinsäure* に就ては疑問の點があり此の三つ並に水溶性物質及び *Fettsäuren* に就て研究して居る。

實 験 の 部

エーテル抽出物

Sterin *Penicillium glaucum* のエーテル浸出物の一部をとり エーテルを除きアルコール性苛性加里液で鹼化して水を加へ稀釋し不鹼化物をエーテルに移行せしめてエーテルを除き析出せる結晶をアルコールから二回再結晶せしに光輝ある白色板狀の結

晶を得た。此の結晶は融點 161° にして Ergosterin の示す色彩反應を呈し椎茸より作りし Ergosterin と混融して融點は降下しない。

次に此處に得た結晶の一部をとり無水醋酸を加へて加熱して得た結晶をアルコールから再結晶すると絹絲様光澤のある板狀結晶を得る。此の結晶は融點 172° で椎茸より作りし Ergosterylacetat と混融して融點は降下しない。

此處に得た結晶は結晶形色彩反應融點等が Windaus 並に篤見氏の酵母及び椎茸より得たる Ergosterin の報告と一致するので Ergosterin の存在を肯定して間違ひないと思ふ。

Lecithin エーテル浸出物につき窒素と磷の定量を行ひしが、含有量が非常に少いのを之を純粹に取出すことが困難な爲エーテル浸出物の一部分を取り直にメチールアルコール性バリット液で鹼化して其の分解産物を検査した。即ちこの際生じたる沈澱は水を以てよく浸出して水に可溶性のものを集めて蒸發濃縮して之にアルコールを加へると白色の沈澱を生ず。之のものは glycerinphosphorsaures Barium と思ふ。

次に Barytseife を濾過したるメチールアルコール溶液は之に炭酸瓦斯を通じ過剰のバリットを除き磷タンゲステン酸を加へ、生じた沈澱をバリットで分解して蒸發濃縮しアルコールで抽出してアルコール性昇汞液を加へ得た沈澱を硫化水素で分解して蒸發濃縮し、アルコールで抽出してアルコール性鹽化白金液を加へると沈澱を生ず。この沈澱を水から再結晶すると融點 235° のものを得る。此處に得たものは Cholin の鹽化白金鹽と思ふ。少量の爲精査せられず。

Fettsäuren Ergosterin を得た時の鹼化物に稀硫酸を加へ酸性にしてエーテルで抽出すると混合脂肪酸を得る。此のものの性質は次の通りである。

中 和 價	196,54
沃 素 價	145,27
アセチル價	5,40
ライヘルト・マイルス價	1,21
ボレンスケ價	0,62

此の混合脂肪酸の内 9,60 g をとり鉛鹽アルコール法にて飽和酸と不飽和酸とに分離した。兩者の收量並に性質は次の通りである。

絲 狀 菌 の 化 學 的 組 成

	飽 和 酸	不 飽 和 酸
收 量	2,13 g (22,19%)	7,30 g (76,04%)
中 和 價	223,91	193,69
沃 素 價	—	180,81

飽和酸 飽和酸はアルコールに解かし骨炭で處理して放置すると融點 71° のものを得る。融點は Stearinsäure に一致するが少量の爲精査することを得ず。此ものの濾液を蒸發濃縮して 70 % のアルコールから再結晶すると融點 61° のものを得る。此ものを 70 % のアルコールに溶解して骨炭で處理して放置すると融點 62° の結晶を得る。

中 和 價	218,74	$C_{16}H_{32}O_2$ として	218,92
平均分子量	256,51	" "	256,25

即ち此處に得た結晶は Palmitinsäure なり。

不飽和酸

不飽和酸の臭素化 不飽和酸のエーテル溶液は水でよく冷却しブロームを滴下してそのまゝ 2 時間放置する。此處に生ぜし沈澱を濾過して冷エーテルで洗滌すると少量の白色のものを得る。このものは融點 183° にして亞麻仁油から作りし Linolensäure-hexabromid と混融せしに融點は降下せず。少量の爲精査することが出来ざりしが此處に得たものは Linolensäurehexabromid と思ふ。

濾液は次亞硫酸曹達液で過剰のブロームを除き蒸發濃縮すると多量の結晶を析出する。此の結晶を沸點 70—80° の石油エーテルから數回再結晶すると融點 114° の光輝ある白色板狀結晶を得る。このものは Linolsäuretetra-bromid である。

ブローム含有量	53,24 % Br.
$C_{18}H_{32}O_2$ Br ₄ として	53,33 % Br.

ハロゲン定量法は木村氏 Semi-micro-method による。

Linolsäuretetra-bromid の濾液は木村氏法により脱臭を行ふ、即ち亞鉛末及びメタノールを加へ、水浴上で温めてメタノールに濃硫酸を加へしものを滴下して 30 分間加熱し冷却して沸點 50° 以下の石油エーテルで抽出して石油エーテルを除きアルコールと 50° %苛性加里液を加へ鹼化して脂肪酸の含有量が 1% になる様に水を加へて 2—3°

に冷却し攪拌しつゝ 2—3° に冷却せる 1% 過マンガン酸加里液を加へて酸化し 5 分後亞硫酸瓦斯を通じて脱色し濃鹽酸を加へる。此處に得た白色の沈澱を濾過して水と石油エーテルで洗滌し乾燥してソクスレット浸出器でエーテルを用ひて抽出する。エーテル抽出液は放置すると結晶を析出する、濾過してアルコールから再結晶すると融點 131° の板狀結晶を得る。オリーブ油から作りし Dioxystearinsäure と混融して融點は降下しないから此處に得た結晶は Dioxystearinsäure と思ふ。

Dioxystearinsäure のエーテル浸出残渣は 30% のアルコールから再結晶すると融點 162° のものを得る。このものをアルコールから再結晶すると融點 174° になる。このものは Sativinsäure と思ふ。

不飽和酸の酸化 不飽和酸に 1% の苛性加里液を加へて温めて溶解し脂肪酸の含有量が 1% になる様に水を加へて稀釋し 2—3° に冷却し攪拌しながら 1% の過マンガン酸加里液を加へて酸化して 5 分後亞硫酸瓦斯を通じて脱色し濃鹽酸を加へ放置する。生ぜし沈澱を濾過して水と石油エーテルで洗滌して乾燥しソクスレット浸出器でエーテルを用ひて抽出する。エーテル抽出液を集めて蒸發濃縮すると結晶を析出する。此の結晶をアルコールから 2 回再結晶すると融點 131° の菱形結晶を得る。このものは Dioxystearinsäure にして混合脂肪酸中に Ölsäure の存在を示す。

中和價	177,45	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ として	177,40
平均分子量	316,19	" "	316,29

不飽和酸の酸化物のエーテル浸出残渣は鹽酸性沸騰水にて抽出して放置すると結晶を析出する。融點 172—173° のものを集めてアルコールから再結晶を行ふと融點 174° の結晶を得る。このものは Sativinsäure なり

中和價	161,17	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ として	161,10
平均分子量	348,19	" "	348,29

酸化の際生ぜし沈澱の濾液を苛性加里液で中和して 1/20 位に蒸發濃縮して析出せし無機物を除き稀硫酸を加へて酸性にして生ぜし少量の沈澱を水とエーテルで洗滌せしに殆んど溶解して残渣を認めず即ち Linusinsäure は得られなかつた。

水溶性物質

Penicillium glaucum のアルコール抽出物中エーテルに可溶性物質を除き蒸發濃縮

して更に一回アルコールで抽出してアルコール抽出物を放置すると針状結晶の Man-
nit を得る。

Inosit アルコール抽出物の残渣は水に溶解して鹽基性醋酸鉛液を加へると沈澱を生ず。此の沈澱を濾過して硫化水素で分解して蒸發濃縮してアルコールを加へると沈澱を生ず。此の沈澱を水に溶解して骨炭で處理して濃縮してアルコールを加へて放置すると結晶を生ず。このものを再結晶すると融點 223—224° の結晶を得る。このものは牛糞丸から得た融點 224° の Inosit と混融して融點は降下せず且甘味を有し Scherer の反應を呈するのでこのものは Inosit と思ふ。

鹽基性醋酸鉛の沈澱の濾液は硫化水素で鉛を除き常法により燐タングステン酸を加へせし沈澱をバリットで分解して硝酸で酸性にして硝酸銀液を加へると少量の沈澱を生ず。このものは少量の爲精査すること能はず。

硝酸銀の沈澱の濾液は硝酸銀とバリット溶液を加へ、此處に得た沈澱を硫酸と硫化水素で分解して硫酸水銀液を加へると沈澱を生ず。此の沈澱を硫化水素で分解して其一部につき Pauly's Diazoreaktion を行ふと陽性であるがピクロ、ン酸鹽を作らうとせしが得られず。

硝酸銀とバリットの沈澱の濾液は硫酸と硫化水素で處理して 燐タングステン酸を加へ、生ぜし沈澱をバリットで分解して鹽酸で酸性にし濃縮し乾燥器中で乾燥して無水アルコールで抽出し、アルコール性昇汞液を加へると沈澱を生ず。濾液は硫化水素で水銀を除きピクリン酸鹽を得ようとせしが得られず。

Betain 昇汞の沈澱は硫化水素で分解して蒸發濃縮して放置すると結晶を生ず。此ものをメタノールから再結晶すると無色板状の融點 230° の結晶を得る。このものの母液に鹽化金液を加へると沈澱を生ず。水から再結晶すると融點 209° の黄色の柱状結晶を得る。

金含有量	43,17 % Au.
$C_5H_{12}O_2NAuCl_4$ として	43,14 % Au.

前者は Betain の鹽酸鹽にして、後者は Betain の金鹽なり。

Stachydrin Betain の鹽酸鹽の結晶の濾液にアルコール性鹽化白金液を加へると沈

澱を生ず。水から再結晶すると融點 242° の橙色の結晶を得る。即ち Stachydrin の白金鹽なり。

白金含有量	28.29 % Pt
(C ₇ H ₁₃ NO ₂ ·HCl) ₂ ·PtCl ₄ として	28.04 % Pt

燐タンゲステン酸の濾液は還元性を有しないが鹽酸にて加水分解を行ふと還元性をあらはし且 210° で熔融する Phenylsazon を生ず。即ちアルコール抽出液には一糖類に非らざる一種の糖しかも Glucose よりなる糖存するものの如きも未だ結晶性に分離せられず。

菌體物質

Glucosamin Chitin に就て研究を行はんと思ひ其第一歩としてアルコール抽出残渣を濃鹽酸で加水分解して不溶解分を除き結晶の析出する迄蒸發濃縮して放置すると多量の結晶を析出する。此れにアルコールを加へて攪拌して濾過してアルコールでよく洗滌し水から再結晶すると白色の結晶を析出する。此の結晶は水に易溶にしてアルコールに難溶エーテルに不溶にして水溶液にアルカリを加へ加熱するとアンモニア瓦斯を發生しアルカリ性銅液及び銀液を強く還元する。即ち此處に得たものは Glucosamin の鹽酸鹽である。

窒素含有量	6.05 % N
C ₆ H ₁₁ (NH ₂)O ₅ ·HCl として	6.50 % N

結 論

1. *Penicillium glaucum* のエーテル可溶性物質の内 Sterin は Ergosterin なり。
2. *Penicillium glaucum* のエーテル可溶性物質中 Glycerinphosphorsäure 及び Cholin の存在は明かなり。
3. 脂肪酸として Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure を分離せり。
4. 水溶性物質として Inosit, Betain, Stachydrin を分離せり、尙一糖類に非らざる Glucose よりなる糖の存在は明かなり。
5. 菌體分解産物として Glucosamin を分離せり。

本研究に當り御懇篤なる御指導を賜りたる前田教授並に脂肪酸の研究に當り種々御助言下されし木村、丸山兩講師に感謝の意を表す。

(第 5 回並に第 6 回京都講演會に於て發表)