

22.

612.615.12

海狸膽汁ヨリ Glykochenodesoxychol-酸ノ
分離ト Chol-酸ノ存否ニ就テ

岡山醫科大學生化學教室(主任清水教授)

繼 鐵 之 進

現在迄ニ結晶トシテ分離セラレタル Dioxycholan 系統抱合ノ膽汁酸ハ熊膽汁ヨリ Ursodesoxychol-酸¹⁾、家兔膽汁ヨリ Glykcholein-酸²⁾、又ハ Glykodesoxychol-酸³⁾、Taurodesoxycholsäure⁴⁾デアツテ、牛又ハ多クノ鳥類並ニ魚類膽汁成分デアアル Chenodesoxychol-酸ハ家鷄膽汁デハ Taurin ト抱合酸ヲ作ツテキルノデアアルガ未ダ結晶トシテ分離セラレテキナイ、海狸膽汁ノ成分⁵⁾トシテハ Chenodesoxychol-酸、3Oxy-7ketocholelan-酸及ビ Taurinヲ含有シテキルガ膽汁酸生成機序ヲ海狸生體ヲ用ヒテノ實驗ヨリシテ海狸膽汁中ニ殆ド總テノ動物ニ多少ニカカハラズ含有セラレテキル Chol-酸ガ果シテ存在スルヤ否ヤヲ正確ニ知ル必要ガアル。コノタメ 1200 匹ノ海狸膽汁ヲ精査シテ結果、Alkohol 水ヨリ良ク結晶スル六角板狀融點 182°Cノ新 Glyko-chenodesoxychol-酸ヲ分離シ得タリ。其ノ Alkohol 溶液ノ比旋光度 +9.32°、加水分解ニヨリテ Chenodesoxychol-酸ト Glykokollヲ得タガ、前者ハ Diformylester トシテ後者ハ Äthylesterchlorhydrat トシテ夫々確定セリ。前記抱合膽汁酸ヲ除キタル殘餘ノ膽汁ハ之ヲ加水分解シテ先ヅ 3Oxy-7keto-酸ヲ除イタ後、Wieland und Seibert⁶⁾ノ方法ニヨリ先ヅ 15% 鹽酸溶液ニテ Chol-酸 Fraktionヲ次イテ 25% 鹽酸溶液ニヨリ、Dioxycholan-酸 Fraktion ト Lithochol-酸 Fraktionニ別チ各々再結晶ヲ行フモ Chol-酸、Desoxychol-酸イヅレヲモ分離出來ザリシ上ニ各 Fraktion Hammarsten-山崎反應、上代一島田

反應全ク陰性デアツタ點ヨリ明カニカカル酸ノ存在セザル事ヲ確メ得タ。

實驗之部

1) Glykochenodesoxychol-酸ノ分離

1200 匹ノ海狸膽汁約 500 ccニ同量ノ Alkoholヲ加ヘテ蛋白 Mucinヲ除イタ後 Alkoholヲ完全ニ蒸發シテ膽汁ヲ稀鹽酸ヲ用ヒテ Kongo 試驗紙酸性トナシ「エーテル」ヲ用ヒテ充分抽出シ全 Äther 量 1 Lニ及ブ、此 Ätherヲ水洗、芒硝脫水後約半量ニ濃縮シテ溶媒「エーテル」ヲ自然蒸發セシメタ處ガ光澤アル板狀結晶ガ析出シタ。適當ノ時ニ結晶ヲ分離、Ätherガ自然ニ全ク蒸發シテシマツタ後ハ Öl 狀ノ殘渣ガ得ラレルカラ之ヲ再ビ多量ノ Ätherニ溶解シテ放置シタ處ガ徐々ニ結晶ガ析出ス。カカル處置ヲ反覆、Ätherヲ再三加ヘテ自然ニ蒸發シカクシテ多量ノ結晶ヲ得タ、收得量約 0.8 g コノ結晶ヲ集メテ Alkohol-水ヨリ再結晶ヲ反覆シテ融點 182°C 六角板狀結晶 0.5 gヲ得タ、コノ結晶ハ水ニハ難溶、Alkoholニハ易溶ニシテ「エーテル」ニ溶ケ難ク Liebermann 反應ハ赤紫色ヨリ褐色ヲ呈シ Chenodesoxychol-酸ノ反應ト全ク同シ。Hammarsten 反應陰性。

比旋光度： 0.0536 g Subst : 5 cc Alkohol,

1 dm, $\alpha = +0.1^\circ$ [α]_D = +9.32°

分析： 3.370 mg Subst ; 8.563 mg CO₂,

2.790 mg H₂O. 3.260 mg Subst ;

N₂ ... 0.088 cm (11°, 775 mm)

$C_{26}H_{48}O_6N$. 理論値 C69.44% H9.64% N3.11%

實驗値 C69.30% H9.26% N3.32%

Glyko-chenodesoxychol-酸 0.5 g フ 10% ノ
Alkohol 性苛性加里液 50 cc = 溶解シ砂皿上デ30
時間加水分解シコノ水解液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ
テ Äther デ抽出, コノ Äther 溶液ヲ濃縮シテ得
タ殘渣 = 80% 蟻酸溶液 10 cc 加ヘテ蒸湯煎上デ
5 時間煮沸後, 之ヲ多量ノ水中ニ投入シテ得タ沈
澱ヲ Alkohol-水 ヨリ再結晶シ融點 183° 純粹ナル,
Diformyichenodesoxychol-酸 ト混融シテ 融點
ノ降下ヲ示サズト全ク一致シタルモノヲ得タ.

分析: 4.085 mg Subst; 10.410 mg CO_2 ,

3.260 mg H_2O C₂₆

$H_{40}O_6$ 理論値 C. 69.64 H. 8.93

實驗値 C. 69.54 H. 8.93

水解液ヨリ Chenodesoxychol-酸ヲ分離シタ母
液ハ曹達デ中和シテ「弱アルカリ性」トナシ眞空下
ニ乾燥シテ得タ殘渣ヲ少量ノ水ニ溶シテ不溶解部
分ヲ除キ再ビコノ水溶液ヲ乾燥シテ純 Alkohol =
可溶部分ヲ抽出, コノ Alkohol 抽出液 = 乾燥鹽酸
瓦斯ヲ冷却シツツ通ジテ飽和, 其ノ場合冷却部ニ
褐色ナル結晶性ノ塊少量ノ析出ヲ見タリ. 之ヲ純
Alkohol カラ再結晶シ融點 144°C ノ結晶ヲ得タリ,
之ハ Glykokoll-äthylesterchlorhydrat ト混融ス
ルニ全ク融點ノ降下ヲ認メズ, Glykokoll ノ存在
ヲ確定シ得タリ.

2) 膽汁酸ノ検査

Glyko-chenodesoxychol-酸ヲ除イタ殘餘ノ膽
汁ヲ曹達デ中和シテ之ニ 5% ノ鹽化第 2 鐵溶液
ヲ加ヘテ析出スル沈澱ト濾液トニ別ツ, コノ濾液
(イ) ハ曹達デ Fe ヲ除キ全量ヲ 50 cc ニ濃縮シテ
苛性曹達ヲ 10% ノ割合ニ加ヘテ 25 時間加水分解
シ, 得タル水解液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ジタ沈
澱ヲ悉ク Äther デ抽出, 此 Äther 抽出液ヲ濃縮
スルモ何等結晶物ヲ得ズ全量ヲツカ 0.5 g 故膽汁
酸ハ全ク鹽化第 2 鐵デ沈澱スルと思ハル (之ハ後
述ノ處置ヲナス). 前記濾液(イ)カラ出來タ沈澱

(ロ) ハ稀薄曹達溶液ニ溶解シテ鐵ヲ除キ, 食鹽ヲ
飽和鹽析シテ得タ沈澱ヲ再ビ水ニ溶解後濃縮放置
スルニ結晶析出シ來ル, 再三少量ノ水ヲ加ヘテ油
狀部分ヲ水ニ溶解シテハ放置スルニ徐々ニ結晶量
ガ増加シ來ル. コノ結晶ヲ分離 Alkohol-水ヨリ再
結晶スルニ融點 174° ノ Glyko-chenodesoxychol-
酸 0.1 g ヲ得タリ. 結晶ヲ分離シタ母液ニテ鹽析ヲ
反覆更ニコノ母液ニ含有セラレルハツナル 3Oxy-
7keto-cholan-酸ヲ分離セントスレドモ最早結晶
セザルヲ以テ之ヲ 10% Alkohol-性苛性加里溶液
100 cc ニ溶解シテ 20 時間砂皿上デ加水分解ヲ行
フ. コノ水解液ヲ稀鹽酸デ酸性ニシテ得タ沈澱ヲ
Äther デ抽出, コノ Äther 抽出液ヲ水洗乾燥後
自然ニ蒸發セシムルニ結晶析出シ來ル, 絶ヘズ
Äther ヲ追加シテ最早コレ以上結晶ノ増加シナク
ナリタル時濾過シテ結晶ト母液トニ別ツ, コノ結
晶ハ先ヅ「醋酸ニエーテル」ヨリ後 Alkohol ヨリ再結
晶シテ融點 202°C ノ結晶ヲ得タリ之ヲ 3Oxy-
7keto-cholan-酸ト混融シテ融點ノ降下ヲ認メズ.
收得量 0.5 g

分析: 3.180 mg Subst; 8.605 mg CO_2 ;

2.760 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_4$ 理論値 C. 73.79 H. 9.81

實驗値 C. 73.80 H. 9.71

コノ 3Oxy-7keto-cholan-酸ヲ除イタ母液並
ニ始メノ濾液(イ)ヨリ得タル酸性物質ヲ總テ
Äther 500 cc ニ溶解シテ先ヅ 15% 鹽酸溶液ヲ抽
出スルニ 15% 鹽酸溶液ニ溶解スル部分ト「エーテ
ル」ト鹽酸溶液ノ中間ニ油狀ニ析出スル部分トノ
3 部分ニ別ル, 鹽酸溶液ニ可溶部分, 並ニ油狀部
分ハ各別々ニ多量ノ水中ニ投入シテ再ビ Äther =
取リ此 Äther 抽出液ヲ水洗乾燥シテ結晶セシメ
ントシタガ毫モ何等ノ結晶性物質ヲ得ズ兩者合
テ約 3 g ノ油狀物ヲ得タリ. 念ノタメコノ Öl ヲ用
ヒテ Hammarsten 反應ヲ行フタガ全ク陰性ニシ
テコノ油狀物質ハ Chol-酸ヲ全ク含有セザルモノ
ト考ヘテ差支ガナイ. 更ニ最初ノ Äther 溶液ハ之

ヲ再ビ 25% 鹽酸溶液デ抽出シテ, Äther 層ト鹽酸層ニ別ツ, 鹽酸層ハ前回同様多量ノ水中ニ投入シテ再ビ Äther ニ取り, Äther 抽出液ヲ水洗純粋蒸發後得タ油狀物質ハ上代, 島田反應陰性ニシテ Desoxychol-酸ノ存在セザル事ガ豫想出來ルモ, 之ヲ 80% 蟻酸ト重湯煎上デ 5 時間煮沸シテ得タ沈澱ヲ Alcohol-水ヨリ再結晶シテ融點 183°C ノ Diformyl-chenodesoxychol-酸 0.5 g ヲ得タリ.

コノ母液ヨリ何等結晶ノモノヲ分離スルコトガ出來ズ, 又後ニ殘リシ Äther 抽出部分(Lithochol-酸竝ニ脂肪酸類分) ハ現在ノ所何等結晶性ニ得ラレザル状態デアル.

摘筆スルニ當リ御懇篤ナル御指導, 御校閲ヲ賜ハリタル恩師清水教授竝ニ數野専門部教授ニ深甚ノ謝意ヲ表ス.

文 獻

1) Miyazi, Z. physiol. Chem. 250, 34, 1937.
2) Sebato, Ibidem 199, 225, 1931. 3) Wieland, Ibidem 106, 181, 1919. 4) Takahashi, Ibidem

255, 277, 1938. 5) Imai, Ibidem 248, 65, 1937.
6) Wieland u. Seibert, Ibidem 262, 1, 1939.
(特掲 昭和 18 年 9 月 1 日受稿)

Aus dem Biochemischen Institut der Med. Fakultät Okayama.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Shimizu)

Untersuchung über die Meerschweinchengalle.

Von

Tetunosin Tugu.

Eingegangen am 1. September 1943.

Der Verfasser hat aus ca. 500 cc Galle von 1200 Meerschweinchen gut krystallisierte Glykochenodesoxycholsäure 0.6 g und 3-Oxy-7-ketocholansäure 0.5 g gewonnen. Die erstere bei 182°C schmilzt, aus Alkohol in Tafeln krystallisiert und eine spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +9.32^\circ$ hat. Aus dieser Galle wurden ausser obengenannten Säuren weder Cholsäure, Desoxycholsäure noch Lithocholsäure gewonnen.

(Autoreferat)