— 研 究 —

Mammamine に関する研究 V.

鶴上 三郎・樽谷 和男・大橋 望彦・佐藤 匡美

(科学研究所)

我々が第Ⅲ報に報告した如く、mammamine を塩酸塩として結晶化することに成功したが¹⁾、この結晶状態について委しく述べてみると次の通りである。

Mammamine 塩酸塩は潮解性であつて、湿度の多い室に放置すると吸湿軟化し、遂には溶けてしまう。つまり水に非常に溶け易く、再結晶する場合にも、ほとんど水がつかえず、水性アルコールとエーテル、またはアセトンとの組合せではじめて結晶してくる。また結晶形は顕微鏡で観察すると菱形の長軸の長いもので、針状と言っても中心部のやや大きい両端の尖つた形をしている。色は無色であつて非常に光沢があり、溶媒内では絹糸状の光沢がある。乾燥すると、白色の小さな結晶の集まりとなり、それが集まつて有孔性の容積の大きな非常に軽いものとなる。次に溶解性のことであるが、上述のように、水、水性エタノールには易溶であるが、無水エタノールにはほとんど溶けないし、エーテル、アセトンにはまったく溶けない。また n-ブタノールには一部は溶けるらしいが、非常に難溶である。

これら mammamine 塩酸塩の性質については、簡単に前報で触れて置いたが、本報ではその他の化学的性質のうちこれまでわかつた部分についてまとめておきたいとおもう。

Mammamine 塩酸塩の化学的性質

a) 加水分解の結果

Mammamine はさきにペプチドであろうと推定したのであるが、結晶化したのでこの点を再検討してみた。結晶化する以前には、不純物の影響もあることなので、この推定が間違っている場合もあり得るからである。

加水分解には塩酸およびバリタを用い、次の如くに行つた。

まづ酸による加水分解であるが、6 N-塩酸に mammamine を溶解しガラス管に封じ込み、105°C で 20 時

間熱した。その後蒸発乾固させ蒸留水に再溶解し、再び蒸発乾固させる。この操作を 2, 3 回繰返し過剰の塩酸を除き乾燥させる。この試料の 2 次元ペーパークロマトグラム²⁾により分解しているかどうかを調べてみたところ、予想に反してまったく分解していなかつた。このスポットの Rf は前報¹⁾に記したものと同様であつた。更に同じ条件のもとで時間だけを延長し、40 時間熱してみたが結果は同じであつた。さらに塩酸の濃度をあげて 8 N にし、30 時間加熱してみたところ分解していなかつた。これらの条件のもとでは、これまでわかつているペプチド、蛋白等は分解してしまう。

アルカリによる加水分解の結果は次の通りである。すなわち、mammamine 塩酸塩を 15% バリタ水に溶解し、ガラス管内に封じ込み、105°C、20 時間加水分解してみた。分解後試料は常法通り硫酸によりバリタを除き蒸発乾固する。更に残つている塩類を CONSDEN の脱塩装置³⁾によつて除き、ペーパークロマトグラフを行つた。この結果 mammamine はやはり分解した様子はみられなかつた。

以上の結果を総合してみると、mammamine は当初我々が想像していたようなペプチドであるとは到底考えられず、単一の形態のものとして考えるべきであることがわかつた。この加水分解の結果から、前報迄標題に掲げた“乳腺に特異なペプチド”と言う点を訂正したいとおもう。

それでは次にこの mammamine なるものがどんな構造であるかと言うと、ニンヒドリン反応が陽性である点から考えて、まず考えられるのはアミノ酸または所謂アミン（鎖状部分に 1 級アミンのあるもの）ではないかと言うことである。これらの事柄は、分析および各種反応の結果から考えていきたい。

b) 融点および化学分析の結果

まづ mammamine 塩酸塩の融点は 235~237°C で融解するが、融解後直ちに黒化し、しきりに発泡する。であるから純然たる融点とは言い難く、むしろ分解点に近い。

次に化学分析の結果を記しておく。

Studies on Mammamine. V. UGAMI, S., K. KURETANI, M. OHASHI & M. SATO (Scientific Research Institute) *Jap. J. Animal Reprod.* 2, (1).

まず試料は 56°C/2mmHg 1 時間乾燥後分析した。

試料 4.017 mg より H₂O 2.861 mg,

H は 7.97 %

試料 4.017 mg より CO₂ 4.751 mg,

C は 32.28 %

試料 2.484 mg より気圧 765.8 mm,

温度 21.5°C で N₂ は 0.334 cc,

N は 15.68 %

試料 2.652 mg より AgCl 4.351 mg,

Cl は 40.88 %

分析の結果は以上の通りであるが、ただ灰分が極微量 (試料 2.394 mg で灰分は 0.016 mg, 0.67 %) あつたので、上述の得られた値は補正すると次の如くなる。

C : 32.51 %

H : 8.03 %

N : 15.79 %

Cl : 41.17 %

この結果から、一番興味のある点は mammamine に酸素のないことである。つまりアミノ酸のようにカルボキシル基がなく、また水酸基もないことが明らかとなつた。この事から前述の推定のうちアミノ酸であることは否定出来る。更に分析値より考えられることは N/Cl がほとんど 1 である事。更に H/C の値が大きいことである。このことから考えられることは、窒素はすべて 1 級あるいは 2 級アミンではないかと云うことと、環状部分が或いはなくて鎖状の部分が主要部分になつていてのではないかと言うことである。更に考慮しておくべきことは C/N が整数にならないことである。この点から考えると mammamine はモノアミン類ではないと考えられる。

c) Mammamine の呈する各種反応

前報¹⁾ に報じてあるが、mammamine には次の諸反応は見出されない。すなわち P³² の incorporation, ペン

チジン糖反応, 2600 Å 紫外線の吸収, 螢光は陰性であつた。さらに次の諸反応を行なつてみたところ、すべて陰性であつた。すなわち坂口アルギニン反応, Pauli ヒスチジン反応, Ehrlich インドール反応, Millon 反応はことごとく陰性である。陽性の反応としては、まずニンヒドリン反応があることは前述の通りであるが、さらに芥子油反応, ニトロプルシド反応は陽性であつた。ビウレット反応は擬陽性の程度であつた。

以上の結果を総合してみると、mammamine には環状の部分がないらしく、鎖状の部分が主要な部分となり、それにアミノ基 (イミド結合の部分もあるかも知れない) が結合しているのではないかと考えられる。つまりモノアミン類かジアミン類が考えられるのであるが、モノアミンであることは分析の結果から考えにくいので恐らくジアミン類であろうと考えられる。

しかしながら分析値が既知のジアミン化合物の値と一致していない。この点についてはいろいろと考えられるので現在追究中である。

総 括

1) 我々は mammamine をペプチドであろうと推定していたのであるが、塩酸として結晶化したものについて調べてみたところ、この推定が間違つていたことがわかつた。

2) Mammamine 塩酸塩の化学分析および各種反応を行つて調べてみたが、鎖状アミン類に属するものと考えるのが妥当のようにおもわれる。

恐らくジアミン類に属するものであろう。

文 献

- 1) 鶴上(三)・樽谷(和)・大橋(望)・佐藤(匡) : 本誌 1, 103, 1955.
- 2) CONSDEN, R. *et al.* : *Biochem. J.* 41, 590, 1947.
- 3) 鶴上(三)・樽谷(和)・大橋(望)・佐藤(匡) : 本誌 1, 27, 1955.