

蛋白質・ペプトン・グリシンを含むポリペプチド 及びアミノ酸無水物等の加水分解速度 より蛋白質構造の研究 (第五報) (グリシンと dl バリンよりのみなるもの)

農學博士 鈴木 重 雄

現今蛋白質の構造に關し最も論議せらるゝはポリペプチド説及びポリペプチン説にして多數の學者が各種の實驗を基礎として互に論争しつゝある事は既に第一報緒論⁽¹⁾に於て述べた如くであるが著者も亦之れが解決の一助となさんと欲し、分解速度の速きグリシンを含むポリペプチド・アミノ酸無水物及び夫等のベンゾエール誘導體を一定溫度にて各種濃度の酸及びアルカリによつて加水分解し夫等の分解速度並びに分解速度を表はしたる曲線型を研究し蛋白質・ペプトン及び夫等のベンゾエール誘導體のものと比較せんと思ひ、第1⁽¹⁾、第2⁽²⁾、第3⁽³⁾、第4⁽⁴⁾報に於てグリシンよりのみなるもの及びグリシンと dl ロイシンよりのみなる Peptide 並びに夫等のベンゾエール誘導體、アミノ酸無水物等に就いて報告したるが今回はグリシンと dl バリンよりのみなるものに就いて報告する。

供試品の合成

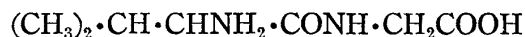
dl- α -Bromisovaleryl-glycine の合成



5 瓦の glycine をよく粉碎したる後 67 cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し之れに 17.2 瓦の dl- α -Bromisovaleryl-bromide と 85 cc の 1 規定苛性曹達溶液を寒劑にて充分冷却し振盪しつゝ交互に加ふる事常法の如くなしたる後 5 倍規定鹽酸液 15 cc を加へ酸性にする時は dl- α -Bromisovaleryl-glycine の一部分は結晶となつて沈澱する。これを濾別後尙濾液を數回エーテルと共に振盪し該エーテルを集め蒸發濃厚としたる後適量の石油エーテルを加ふる時は更に dl- α -Bromisovaleryl-glycine の結晶を得る。これを前に得たるものと合し約 10 倍量の熱湯より再結せしものは Br イオンの反應をしない。又ニヒドリン反應をも表はさず、溶融點 136~138°C (不訂正)である。これをアブデルハルデン及びフォードール氏ハルブミクロケールダール氏法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數	5.67%
理論數	5.88%

Valylglycine の製法



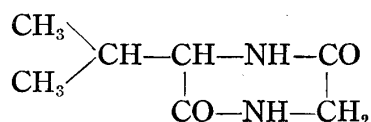
前記の dl- α -Bromisovaleryl-glycine を約 7 倍量の 25 % のアムモニヤ水に溶解し 5 日間 37°C に放置したる後減壓の下に出来得る限り水分を除去したる後少量の無水アルコールを加へ再び減壓の下に蒸發乾固し可及的少量の熱水に溶解したる後適量の無水アルコールを加ふる時は初め沈澱を認めざるもこれを冷蔵庫中に數日間放置する時は白色の小さきプリズム狀の結晶を得る。

これを濾別乾燥したる後再び少量の熱水に溶かしアルコールを加へて再結乾燥せしものはアンモニウムイオンの反應なくニンヒドリン反應を呈し 243~245°C (不訂正) にて熔融しハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數 15.82%

理論數 16.09%

dl-Valylglycine anhydride (or glycyl-dl-valine anhydride) の製法



5 瓦の dl-Valylglycine を蒸發皿に入れ直接火焰にて完全に熔融するまで熱する時は多量の水蒸氣を發し褐色の物質を得る。之れを 350 cc の無水アルコールに液解し骨炭末を加へて脱色したる後冷蔵庫中に放置する時は dl-Valylglycine anhydride の結晶を得る。これをアルコールより再結晶乾燥精製せしものは熔融點 244~246°C (不訂正) にしてニンヒドリン反應を呈しないがピクリン酸反應顯著にしてハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數 20.17%

理論數 17.95%

Chloracetyl-dl-Valine の合成



獨逸カールバウム製のものを熱水に溶解し無水アルコールにて再結晶せしめたる熔融點 305°C (不訂正) 全窒素 11.92% (理論數 11.97%) の dl-Valine 5 瓦を 42.5 cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し 10 瓦の chloracetylchloride と 147.5 cc の 1 規定苛性曹達溶液を以て常法の如く處理したる後 5 倍規定鹽酸液にて充分に酸性にする時はプリズム狀の白色結晶を得る。

これを濾別し熱湯より再結晶せしものはニンヒドリン反應を呈し鹽素イオンの存在を認めない。

毛細管中にて熱する時は $128\sim 130^{\circ}\text{C}$ (不訂正) にて熔融しハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量せしに次の如くである。

實驗數 7.51%

理論數 7.24%

Glycyl-dl-Valine の製法



前記 Chloracetyl-dl-Valine に約10倍量の30%アムモニア水を加へ 37°C に3日間時々振盪しつつ保ちたる後減壓の下に蒸發し少量の熱水に溶解し無水アルコールを加ふる事常法の如くする時は白色の小針狀の結晶を得る。これを同じ操作を繰返して精製したるものはニンヒドリン反應を呈しアンモニウムイオンの反應を呈しない。毛細管中にて熱する時は 239°C (不訂正) にて熔融する。ハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數 15.97%

理論數 16.16%

Benzoylglycyl-dl-Valine の合成



1.74 瓦の glycyl-dl-Valine を粉碎し水 10 cc に溶解したる後重炭酸曹達 5 瓦を加へ 2.8 瓦の benzoylchloride を約40分間によく振盪しつつ室温にて少量づゝ加へたる後5倍規定鹽酸液を加へ強き酸性となす時は初め油狀の物質が沈下する。これをそのまま冷蔵庫中に放置する時は暫時にして固化する。

これを濾別しエーテル・石油エーテル・冷水にて順次洗滌し乾燥したる後熱水より再結精製せしものは熔融點 $138\sim 140^{\circ}\text{C}$ (不訂正) にしてハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數 10.24%

理論數 10.04%

Benzoyl-dl-Valylglycine の合成



2 瓦の dl-Valylglycine を重炭酸曹達の飽和水溶液 60cc に溶解し室温にて 3.3 瓦の Benzoyl-

chlorideを數回に分け振盪しつゝ添加する事常法の如くしたる後5倍規定鹽酸液を加へ強酸性にする時は白色の沈澱を生ずる。

これを濾過し充分乾燥したる後エーテル及石油エーテルにてよく洗滌し可及的少量の熱水より再結したるものは水に難溶の白色結晶にして熔融點は178°C (不訂正) なり、ニンヒドリン反應を呈しない。

ハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數	10.27%
理論數	10.04%

dl- α -Bromisovalerylglycylglycine の合成



5瓦の Glycine anhydride をよく粉碎し1規定苛性曹達溶液 50cc を加へ30分間室温によく振盪し溶解せしめたる後 dl- α -Bromisovaleryl bromide 11.3瓦と1規定苛性曹達溶液 50cc を常法の如く加へたる後5倍規定鹽酸液にて酸性にする時は直ちに小板狀の結晶を生ずる。これを一晝夜冷蔵庫中に放置したる後濾過乾燥したる後熱水より再結晶精製したるものはニンヒドリン反應を呈せず、又臭素イオンの存在を認めず毛細管中にて144~145°C (不訂正)にて熔融しハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數	8.88%
理論數	9.05%

dl-Valylglycylglycine の製出



前記の dl- α -Bromisovalerylglycylglycine に30%のアムモニア水を約10倍量加へ5日間37°Cに放置したる後減壓の下に出來得る限り水分を蒸發除去したる後熱水に溶解し無水アルコールを以て結晶を生ぜしむる事常法の如くなす時は小なる針狀の結晶を得る。

該結晶はニンヒドリン反應明らかにしてアムモニウムイオン反應なく毛細管中にて熱すれば230°Cにて褐色となり。238~240°C (不訂正)にして熔融する。

ハルブミクロケールダール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數	18.42%
理論數	18.18%

分解速度の測定

ペプチド・アミノ酸無水物等の供試品の分解速度測定方法は全く前章のものと同様に行ひ分解用の藥品も亦同じものを用いた。

分解によりて生じたるアミノ態窒素に對する百分率を算出し曲線にて表はし且つこの曲線を基礎とし最小自乘法を用ひて計算し全部數學的式を以て分解速度を示し任意時間後の分解度を容易に知る事が出来る様にせし事も前章と同じである。

以下順次各供試品の分解によりて生じたるアミノ態窒素の百分率及全窒素に對するアミノ態窒素の百分率を擧ぐれば次の如くである。

次に dl-Valylglycine の分解速度を示せば次の如くである。

1. A. dl-Valylglycine 2 倍規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/7	午 前	7.50	7.99	49.66
12/7	午 後	5.20	7.99	49.66
12/8	午 前	8.25	8.34	51.83
12/9	午 後	2.35	"	"
12/12	午 前	10.30	8.69	54.01
12/16	午 後	2.50	"	"
12/24	午 前	11.45	9.04	56.18
12/28	"	11.40	"	"
1/6	"	11.50	9.38	58.30

B. dl-Valylglycine. 1 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/7	午 前	7.50	7.99	49.66
12/8	"	8.40	"	"
12/9	午 後	2.30	"	"
12/12	午 前	10.35	8.37	52.02
12/16	午 後	2.45	"	"
12/24	午 前	11.50	8.72	54.19
6/1	"	11.45	"	54.19

C. dl-Valylglycine $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

D. dl-Valylglycine $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

E. dl-Valylglycine $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達液溶に據る。

以上三者は1ヶ月を経過するも少しもアミノ態窒素の増加を認めず、即ち分解せざる事を證するものである。

F. dl-Valylglycine 10倍規定鹽酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/7	午 前 8.15 ^{時 分}	8.02	49.84
12/7	" 10.15	8.37	52.02
12/7	午 後 5.50	"	"
12/8	午 前 8.50	8.72	54.19
12/9	午 後 3.15	"	"
12/12	午 前 10.45	9.06	56.31
12/16	午 後 3.20	9.41	58.46
12/24	午 前 11.25	9.76	60.66
12/28	午 後 12.15	"	"
1/2	" 1.35	10.11	62.83
1/6	" 12.50	10.46	65.01

G. dl-Valylglycine. 5 倍規定鹽酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/7	午 前 8.20 ^{時 分}	8.01	49.78
12/8	午 後 5.25	"	"
12/9	" 3.20	8.36	51.96
12/16	" 3.25	"	"
12/24	午 前 11.30	"	"
12/28	午 後 12.25	8.71	54.13
1/6	" 12.25	"	"

H. dl-Valylglycine. 1 規定鹽酸液に據る。

1 ヶ月を経過するもアミノ態窒素の増加を認めず、即ち分解せざる事を證してゐる。

上表に示すが如く dl-Valylglycine は10倍規定鹽酸液、2 倍規定苛性曹達溶液、1 規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液によるものが僅かに分解するのみで他は全く分解せざる爲め數學的式を算出する事を行はず。

尙 E. Abderhalden, P. Sah, E. Schwab 氏も亦 dl-Valylglycine は1 規定苛性曹達溶液にては 37°C に於て全く分解せざる事を報告してゐる。

前章に報告せし如く glycylglycine はよく分解し又 dl-leucylglycine も $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液を除いては何れにもよく分解するに反し dl-Valylglycine の各藥品に對し殆ど分解せざる事又僅かでも分解する際には前章に述べし各 peptide の分解速度は何れも2 倍規定苛

性曹達溶液によるものが第1位なるに dl-Valylglycine にては10倍規定鹽酸液によるものが第1位である事は共に興味のあるものと云ふ可きである。

次に Glycyl-dl-Valine の分解速度を示せば次の如くである。

2. A. Glycyl-dl-Valine 2 倍規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/18	午 前 8.10 ^{時分}	8.02	49.84
12/18	" 10.00	8.72	54.19
12/18	午 後 1.40	9.06	56.30
12/18	" 4.35	9.76	60.66
12/19	午 前 9.50	11.16	69.36
12/20	" 11.30	12.55	78.00
12/21	午 後 4.30	13.25	82.35
12/23	" 4.10	14.29	88.81
12/25	午 前 10.40	14.99	93.16
12/28	" 10.20	15.34	95.34
1/2	" 11.35	16.04	99.69
1/6	午 後 12.20	16.04	99.69

B. Glycyl-dl-Valine 1 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/18	午 前 8.10 ^{時分}	8.00	49.72
12/18	" 10.15	8.34	51.51
12/18	午 後 4.50	8.68	53.95
12/19	午 前 10.05	9.39	58.36
12/20	" 8.00	10.43	64.82
12/21	午 後 4.35	11.12	69.11
12/23	" 4.20	12.17	75.64
12/25	午 前 10.45	12.87	79.99
12/28	午 後 4.25	13.56	84.28
1/2	午 前 11.55	14.25	88.56
1/6	午 後 12.55	14.60	90.74
1/13	" 2.00	15.29	95.03
1/20	" 1.45	15.99	99.38

C. Glycyl-dl-Valine $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/18	午 前 8.30 ^{時分}	8.01	49.78
12/19	午 後 1.50	8.71	54.13
12/21	" 4.40	9.41	58.48

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
12/23	午 後 4.15 ^{時 分}	10.10	62.77
12/26	" 2.40	11.15	69.30
12/28	午 前 10.30	11.85	73.65
1/2	正 午 12.00	12.89	80.11
1/8	午 後 1.00	13.59	84.47
1/15	" 2.05	14.28	88.75
1/22	" 2.45	14.98	93.10

D. Glycyl-dl-Valine $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
12/18	午 前 8.30 ^{時 分}	8.00	49.72
12/21	午 後 4.45	8.32	51.71
12/23	" 4.25	8.65	53.76
12/26	" 2.45	9.00	55.93
12/30	午 前 10.35	9.69	60.22
1/4	午 後 12.30	10.38	64.55
1/16	午 前 11.05	11.08	68.86
1/17	" 9.30	11.77	73.15
1/24	午 後 2.50	12.46	77.44

E. Glycyl-dl-Valine $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

1 ケ月を経過するも僅かにアミノ態窒素 1.5%増加するに過ぎない。

F. Glycyl-dl-Valine 10倍規定鹽酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
1/9	午 前 8.40 ^{時 分}	8.01	49.78
"	" 10.35	8.36	51.96
"	午 後 1.55	8.71	54.13
"	" 5.10	9.05	56.25
1/10	午 前 9.45	10.44	64.88
1/11	" 8.20	11.84	73.59
1/12	午 後 3.40	12.88	80.05
1/13	" 1.30	13.58	84.40
1/15	" 3.25	14.62	90.86
1/17	午 前 9.55	14.97	93.04
1/20	午 後 1.55	15.67	97.39
1/23	" 5.10	16.35	99.50

G. Glycyl-dl-Valine 5倍規定鹽酸液に據る。

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/18	午 前	8.30	8.00	49.72
12/18	午 後	5.05	8.70	54.07
12/19	"	2.00	9.39	58.36
12/21	"	5.10	10.78	67.00
12/24	午 前	11.05	12.18	73.52
12/27	"	10.50	12.88	82.20
12/30	"	11.25	13.57	84.34
1/4	午 後	12.45	14.62	90.84
1/8	"	1.50	14.96	92.98
1/15	"	3.10	15.66	97.36
1/22	"	3.35	16.01	99.50

H. Glycyl-dl-Valine 1 規定鹽酸液に據る。

1 ヶ月を経過するも3%のアミノ態窒素を増加するに過ぎざるを以て殆んど分解せずと見てよい。

上表の分解によりて生じたるアミノ態窒素の全窒素に對する百分率を曲線にて示せば別紙第1圖の如くである。

この曲線を基礎として最小自乗法を用ひて算出したる分解速度を表はす數學的式を示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 49.84 + \frac{x}{0.01779x + 0.85101}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 49.72 + \frac{x}{0.018303x + 2.54236}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 49.78 + 0.42833x^{0.70480}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 49.72 + 0.019395x^{1.08748}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

分解速度僅かなる爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 49.78 + \frac{x}{0.016519x + 1.22389}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 49.72 + \frac{x}{0.015873x + 3.55805}$$

H. N. HCl によるもの

分解速度僅かなる爲め算出しない。

之れによつて見るに Glycyl-dl-Valine の分解速度は 2 倍規定苛性曹達溶液、10 倍規定鹽酸液、1 規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{2}$ 規定、 $\frac{1}{5}$ 規定各苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液、 $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達液の順となり之等を dl-Valylglycine の分解速度と比較する時は格段の差がある。

即ち苛性曹達溶液に於て dl-Valylglycine は 2 倍規定によるものは 1 ケ月を經過するも僅かにアミノ態窒素は 1.39% 増加し、1 規定によるものは 0.73% を増加するに過ぎず。

$\frac{1}{2}$ 規定以下の濃度に於ては全く分解せざるに抱はらず、Glycyl-dl-Valine に於ては 2 倍規定によるものは半ヶ月、1 規定によるものは約 1 ケ月にて全く終るし、 $\frac{1}{2}$ 規定によるものは約 1 ケ月にて大半、 $\frac{1}{5}$ 規定によるものは同じく 1 ケ月にて約半ば分解するを見る。

又鹽酸液に於ても同様にして dl-Valylglycine は 10 倍規定によるものは 1 ケ月を經過するも僅かにアミノ態窒素の増加 2.24% にて分解の半ばにも達せず、5 倍規定によるものは僅か 0.7% のアミノ態窒素が増加するに過ぎないが、Glycyl-de-Valine に於ては 10 倍規定によるものは約半ヶ月にて分解終了し 5 倍規定によるものは約 1 ケ月にて分解完了するが如きである。これ第二章に述べたる Glycyl-dl-leucine と dl-leucylglycine との関係によく類似してゐる。即ち dl-leucylglycine は dl-Valylglycine よりは遙かに分解容易なれども Glycyl-dl-leucine よりは分解し難い、殊に分解初期に於て甚しい。

之等の事實より考察するに glycine を含む polypeptide の分解速度は glycine の存在する場處によつて著しく分解速度を異にするものである。即ち glycine と他の amino acid が結合せる場合 glycyl 基の次の—CONH—は分解容易なれども glycyl 基の前の—CONH—は分解し難いものである。

次に Glycyl-dl-Valine と Glycyl-dl-leucine の分解速度を比較するに各分解劑によつて前者は總て後者よりも遅いが其の分解劑の順序は略々同じである。只鹽酸液によるものが少しく増進してゐるに過ぎない。

要するに dl-Valine と Glycine よりなるものは dl-leucine と glycine よりなるものより分解が遅いが相互の結合状態と分解速度の関係はよく類似し只 dl-Valine と glycine の場合に於て特に甚しく表はれるに過ぎない。

以上の他分解劑として用ひたる藥品の濃度と分解速度の関係、濃度高きもの程初期に於ける分解

速かなる點鹽酸液に比し苛性曹達溶液の分解力の強き點等は今まで述べし各種 peptide のものと大體同じである。

分解速度を示す曲線型は前記式にて示すが如く $\frac{1}{2}, \frac{1}{5}$, 規定苛性曹達溶液によるが拋物線型を表はす他は總て双曲線型を示してゐる。

次に dl-Valylglycine anhydride (Glycyl-dl-Valine anhydride) の分解速度を示せば次の如くである。

3. A. dl-Valylglycine anhydride. 2 倍規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.10 ^{時 分}	0	0
"	" 9.35	7.99	44.51
"	午 後 12.10	8.68	48.36
"	" 4.45	9.03	50.31
1/26	午 前 9.05	9.72	54.15
1/27	午 後 4.40	10.42	58.05
1/29	" 2.25	11.11	61.89
2/2	午 前 11.55	11.81	65.79
2/5	午 後 2.25	12.15	67.69
2/12	午 前 10.50	12.85	71.59
2/19	午 後 2.25	13.54	75.43
2/26	" 2.40	13.89	77.88

B. dl-Valylglycine anhydride. 1 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.10 ^{時 分}	0	0
"	" 9.40	5.92	32.98
"	午 後 12.15	7.66	42.67
"	" 4.50	8.01	44.62
1/26	午 前 9.10	9.05	50.42
1/27	午 後 4.45	9.40	52.37
1/30	" 2.20	10.10	56.27
2/1	正 午 12.00	10.45	58.22
2/5	午 後 2.30	11.15	62.12
2/12	午 前 10.40	11.85	66.02
2/19	午 後 2.20	12.53	69.80
2/26	" 2.35	13.23	73.70
3/5	午 前 10.50	13.58	75.65

C. dl-Valylglycine anhydride. $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

鈴木—蛋白質・ペプトン・グリシンを含むポリペプチド及びアミノ酸
無水物等の加水分解速度より蛋白質構造の研究 (第五報)

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.10 ^{時分}	0	0
"	午 後 12.20	6.30	35.10
"	" 4.55	7.35	40.95
1/26	午 前 9.15	8.05	44.85
1/27	午 後 4.50	8.40	46.80
1/29	" 2.30	8.75	48.75
2/1	" 12.05	9.10	50.70
2/5	" 2.45	9.45	52.65
2/13	午 前 9.45	9.80	54.60
2/22	" 9.00	10.15	56.55
3/5	" 10.55	10.50	58.50

D. dl-Valylglycine anhydride. $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.10 ^{時分}	0	0
"	" 11.55	2.79	15.54
"	午 後 5.00	4.54	25.29
1/26	午 前 10.55	7.34	40.89
1/27	午 後 4.55	8.03	44.74
1/29	" 2.35	8.38	46.68
2/5	" 2.50	8.73	48.63
2/14	午 前 9.50	9.08	50.58
2/23	" 9.05	9.43	52.53
3/5	" 11.00	9.78	54.48

E. dl-Valylglycine anhydride. $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.10 ^{時分}	0	0
"	午 後 5.05	2.10	11.70
1/26	午 前 11.00	4.50	25.29
1/27	" 9.35	5.59	31.14
1/29	午 後 2.45	7.35	40.95
2/1	" 12.10	7.68	42.79
2/7	午 前 10.10	8.03	44.74
2/15	" 10.20	8.38	46.68
2/23	" 9.10	8.73	48.63
3/5	" 11.05	8.73	48.63

F. dl-Valylglycine anhydride. 10倍規定鹽酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.20 ^{時 分}	0	0
"	" 9.55	2.78	15.49
"	午 後 12.30	4.51	25.13
"	" 4.55	6.59	36.71
1/26	午 前 9.25	9.01	50.19
1/27	午 後 5.05	10.41	57.99
1/29	" 3.10	11.45	63.79
2/1	" 12.30	12.14	67.63
2/5	" 2.35	12.83	71.48
2/12	午 前 11.55	13.53	75.38
2/19	午 後 2.40	14.22	79.22
2/26	" 3.15	14.57	81.17
3/5	午 前 11.40	14.92	83.12

G. dl-Valylglycine anhydride. 5 倍規定鹽酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.20 ^{時 分}	0	0
"	正 午 12.00	2.44	13.59
"	午 後 5.10	4.18	23.29
1/26	午 前 9.30	8.01	44.62
1/27	午 後 4.50	9.40	52.36
1/29	" 3.00	10.10	56.27
2/1	" 12.20	10.79	60.11
2/5	" 3.20	11.14	62.06
2/12	午 前 11.50	11.84	65.96
2/19	午 後 2.45	12.53	69.80
2/26	" 3.25	12.88	71.75
3/5	正 午 12.00	13.23	73.70

H. dl-Valylglycine anhydride. 1 規定鹽酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/25	午 前 8.20 ^{時 分}	0	0
"	午 後 5.20	1.39	7.74
1/26	午 前 11.05	3.13	17.44
1/27	" 10.00	4.86	27.08
1/29	午 後 2.55	6.95	38.72
2/1	" 12.15	8.34	46.46
2/5	" 3.15	9.04	50.36
2/15	午 前 10.40	9.38	52.26
2/23	" 9.45	10.07	56.10
3/5	午 後 12.05	10.42	58.05

上表の分解によりて生じたるアミノ態窒素の全窒素に對する百分率を曲線にて示せば別紙第2圖の如くである。別紙の曲線第2圖を基礎として算出したる分解速度を算出し得る數學的式を示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y=41.698x^{0.38816}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y=33.933x^{0.11233}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y=32.426x^{0.086994}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y=\frac{x}{0.01980x+0.14913}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

$$y=\frac{x}{0.01998x+0.57608}$$

F. 10N. HCl によるもの

$$y=28.245x^{0.16434}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y=30.186x^{0.13063}$$

H. N. HCl によるもの

$$y=\frac{x}{0.016638x+0.98207}$$

之れに據つて見るに Glycylglycine anhydride 及 Glycyl dl-leucin anhydride (dl-leucyl glycine anhydride) の場合の如く初め全窒素に對して50%まで急激にアミノ態窒素の増加を見る。殊に濃度の強き分解剤によるものが著しい。之れ第1次の分解として diketopeperazine 環が破れ鎖状の peptide となる爲めである。此の事實はピクリン酸の反應の消滅する事によつて證せらる。之れを前述の dl-Valylglycine 及び Glycyl-dl-Valine の切斷する速度と比較する時には格段の差がある。即ち無水物環の鎖状に開かるる時間は peptide の鎖状の切斷する時間に比し極めて僅少であると云ふ第1章、第2章の無水物の分解速度の項に於て述べたる事を確證するものと云ふ可きである。

然し Glycine anhydride も dl-leucylglycine anhydride も dl-Valylglycine anhydride も夫等の環の開かるる時間は總て同一ではない。即ち Glycine anhydride のものが最も早く dl-Valylglycine anhydride のものが最もおそい。此の事實は濃度薄き分解剤によるものほど一層著るしく表

はれてゐる。殊に苛性曹達溶液によるものが甚しい。

かくの如く無水物の環の開かるる速度は夫々異なれども環を開く分解剤の順序は何れも略一定し dl-Valylglycine anhydride のものも亦 2 倍規定、1 規定、 $\frac{1}{2}$ 規定、各苛性曹達溶液、10 倍規定、5 倍規定、各鹽酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定、 $\frac{1}{10}$ 規定、各苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液の順となる。即ち無水物環の開かるる速度は苛性曹達溶液によるものが鹽酸液に比して遙かに速い。

又分解剤の濃度の増加に従ひて無水物環の開かるる速度が加速度的に増進する事も Glycine anhydride 及び dl-leucylglycine anhydride のものと全く同様である。次に dl-Valylglycine anhydride の第 2 次の分解即ち開環後の peptide の分解速度は dl-Valylglycine と Glycyl-dl-Valine との中間に位するものと見らる。

即ち dl-Valylglycine は 10 倍規定鹽酸液は僅かに分解さるるが他の分解剤には殆ど分解されないが Glycyl-dl-Valine は此れに反し濃度薄き $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液及び 1 規定鹽酸液によるもののみが殆ど分解されず他の分解剤には總てよく分解される。而して dl-Valylglycine anhydride の第 2 次の分解速度は dl-Valylglycine の如く全く分解されざるにあらざれども亦 Glycyl-dl-Valine の如く速かにも分解しない。據つて dl-Valylglycine anhydride の環の破壊によつて生ずる peptide は dl-Valylglycine と Glycyl-dl-valine の混合物なりと考へらる。

此れ前章に述べたる dl-leucylglycine anhydride の環の破壊によつて dl-leucylglycine と Glycyl-dl-leucine の混合物が生ずる事と全く類似し殊に今回は殆んど分解性なき dl-Valylglycine と分解性を有する Glycyl-dl-valine の特性によつて明かに異種のアミノ酸よりなる無水物の開環後の peptide は 1 種にあらず 2 種類の混合物よりなる事を證明するものと云ふ可きである。

要するに dl-Valylglycine anhydride の分解速度は第 1 次、第 2 次に分くる事を得、第 1 次の分解は無水物環の開かるる速度にして第 2 次のは開環後に生じた peptide の鎖狀の切斷さるる速度である。従つて peptide を分解する力の無き濃度薄き 1 規定鹽酸液及び $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液によるものは第 2 次の分解を呈しない。

而して一般に第 1 次の分解は速かであるが第 2 次の分解は極めておそき爲め分解速度を示す曲線も亦全窒素に對してアミノ態窒素が 50% に達する點に於て急激なる彎曲を示してゐる。その數學的式は前記の如く濃度の薄き $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ 規定各苛性曹達溶液及び 1 規定鹽酸液によるものの他は總て拋物線型を示してゐる事よく dl-leucylglycine anhydride のものに類似してゐる。

次に Benzoylglycyl-dl-Valine の分解速度を示せば次の如くである。

4. A. Benzoylglycyl-dl-Valine 2 倍規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
12/7	午 前	7.50	0	0
"	"	9.45	1.37	13.55
"	午 後	12.20	2.06	20.38
"	"	5.25	3.09	30.56
12/8	午 前	8.30	4.80	47.48
12/9	"	9.45	6.18	61.07
12/10	"	8.00	7.21	71.26
12/11	午 後	4.05	8.58	84.87
12/13	午 前	11.05	9.26	91.59
12/16	午 後	1.30	9.95	98.42
12/19	"	3.15	10.29	101.78

B. Benzoylglycyl-dl-Valine 1 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
12/7	午 前	7.55	0	0
"	"	10.05	0.69	6.83
"	午 後	5.40	1.40	13.85
12/8	午 前	8.45	2.45	24.23
13/9	"	9.50	3.49	34.52
12/10	"	10.30	4.19	41.44
12/11	午 後	4.15	4.54	44.91
12/13	午 前	11.00	5.24	51.81
12/16	午 後	1.35	6.64	65.68
12/20	"	3.20	7.68	75.97
12/26	午 前	11.15	8.73	86.35
12/30	"	11.05	9.43	93.27
1/2	午 後	12.10	9.78	96.74
1/6	午 前	11.50	10.13	100.20

C. Benzoylglycyl-dl-Valine $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
12/7	午 前	8.00	0	0
12/8	"	9.10	0.70	6.92
12/9	"	8.45	1.40	13.85
12/10	"	10.40	2.10	20.77
12/11	午 後	4.30	2.80	27.70
12/13	午 前	11.15	3.50	34.62
12/16	午 後	1.40	4.55	45.00
12/20	"	3.25	5.60	55.39

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/26	午 前	10.40	6.65	65.78
12/30	"	11.10	7.35	72.70
1/2	午 後	12.15	7.70	76.16
1/6	午 前	11.55	8.05	79.62

D. Benzoylglycyl-dl-Valine $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/7	午 前	8.00	0	0
12/8	午 後	5.05	0.35	3.46
12/10	午 前	11.00	0.70	6.92
12/13	"	11.20	1.35	10.39
12/16	午 後	1.50	1.75	17.31
12/20	"	3.30	2.10	20.77
12/26	午 前	10.45	2.80	27.70
12/30	"	11.15	3.15	31.16
1/4	午 後	12.25	3.50	34.62
1/8	"	1.05	3.80	38.08

E. Benzoylglycyl-dl-Valine $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液による。

1ヶ月を経過するも僅かにアミノ態窒素2%増加するに過ぎない。

F. Benzoylglycyl-dl-Valine 10倍規定鹽酸液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/7	午 前	8.15	0	0
"	"	10.20	1.03	10.19
"	午 後	5.55	2.06	20.38
12/8	午 前	9.00	3.09	30.56
12/9	"	10.20	4.13	40.85
12/10	午 後	4.45	5.16	51.04
12/11	"	4.40	5.84	57.77
12/12	午 前	11.30	6.53	64.59
12/16	午 後	3.30	7.22	71.41
12/20	"	3.40	8.25	81.60
12/26	午 前	11.20	8.25	81.60
1/2	"	8.30	8.60	85.06

G. Benzoylglycyl-dl-Valine 5 倍規定鹽酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
12/7	午 前 8.20 ^{時 分}	0	0
12/8	午 後 5.20	2.13	21.07
12/9	午 前 10.25	2.84	28.09
12/10	午 後 5.50	3.55	35.11
12/11	午 前 8.45	3.90	38.58
12/13	" 11.35	4.61	45.60
12/16	午 後 3.35	5.32	52.62
12/20	" 4.05	6.03	59.64
12/25	午 前 11.45	6.74	66.67
12/30	午 後 12.05	7.10	70.23
1/4	" 12.50	7.45	73.69
1/8	" 1.35	7.81	77.25

H. Benzoylglycyl-dl-Valine 1 規定鹽酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
1/24	午 前 10.40 ^{時 分}	0	0
1/26	午 後 2.15	1.04	10.27
2/1	午 前 10.10	2.42	24.13
2/7	" 10.35	3.80	37.59
2/15	" 10.30	4.83	47.77
2/23	午 後 2.10	5.52	54.60

上表の分解によりて生じたるアミノ態窒素の全窒素に対する百分率を曲線にて示せば別紙第三圖である。此の曲線を基礎として算出せる分解速度を表はす數學的式を示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 12.91x^{0.39433}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 5.5277x^{0.46154}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = \frac{x}{0.008908x + 2.85442}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 0.2613x^{0.752712}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

分解速度僅少なる爲め計算しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 8.8822x^{0.387688}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 6.0895x^{0.390487}$$

H. N. HCl によるもの

分解速度僅かなる爲め計算しない。

之れによりて見るに Benzoylglycyl-dl-Valine の分解速度は 2 倍規定苛性曹達液、10 倍規定鹽酸液、1 規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{2}$ 規定、 $\frac{1}{5}$ 規定各苛性曹達溶液によるものの順にして殆ど全く Glycyl-dl-Valine のものと同じである。

然し分解終了に至るまでの時間は Glycyl-dl-Valine のものより長い。

殊に濃度の薄きもの程甚しい。而してアミノ態窒素の増加は分解の初期に於て甚しいが後期にては遙かに少なくなる。

此れは glycylglycine と Benzoylglycylglycine 及 dl-leucylglycine と Benzoyl-dl-leucylglycine との間の関係と極めて類似してゐる。

此れ即ち Benzoyl 基と結合せし爲め分解さる可き—CONH—基が 1 個増加し此れが Glycyl 基と Valine の間の—CONH—基と同時に分解さる爲めと Benzoyl 基と Glycyl 基の間の—CONH—基が glycyl 基と Valine の間のものに比してその分解速度のおそき爲めと考へらる。

但し Benzoyl 基と Glycyl 基の間の—CONH—基の分解速度は Benzoyl 基と leucyl 基の間のものよりは分解速度早きものの如く従つて dl-leucylglycine に Benzoyl の結合せしものよりも Glycyl-dl-Valine に Benzoyl の結合せしものはその分解速度を延長さす割合に遙かに少ない。

尙苛性曹達溶液と鹽酸液によるものの間に格段の差のある事及び分解剤の濃度と分解速度の関係等は前述の各種の peptide に類似してゐる。

要するに Glycyl-dl-Valine に Benzoyl 基を結合せしめし事より分解剤の分解する速度の順を亂す事もなく又分解速度にも大なる関係を及ぼす事もなし。只僅かに分解終了に至るまでの時間を延長せしめたるに止る事は今まで述べし peptide に Benzol 基を結合せしめし時と全く同じである。

次に分解速度を表はす曲線は前記式にて示すが如く大體拋物線型を以て表さる。

次に Benzoyl-dl-Valylglycine の分解速度を示せば次の如くである。

5. A. Benzoyl-dl-Valylglycine 2 倍規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
5/9	午 前	7.40	0	0
"	"	9.45	1.04	10.29
"	午 後	1.30	1.72	17.01
"	"	5.00	2.07	20.47
5/10	午 前	9.25	2.76	27.30
5/11	午 後	5.10	3.45	34.12
5/14	"	2.10	4.14	40.95
5/17	"	1.45	4.83	47.77
5/21	"	1.30	5.52	54.60
5/29	午 前	11.30	6.56	64.88
6/7	"	11.45	7.24	71.61

B. Benzoyl-dl-Valylglycine. 1 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
5/9	午 前	7.40	0	0
"	午 後	4.25	0.70	6.92
5/10	"	4.30	1.40	13.85
5/15	午 前	9.05	2.10	20.77
5/19	午 後	2.15	2.80	27.69
5/25	午 前	11.55	3.15	31.16
6/1	午 後	2.05	3.85	38.08
6/10	午 前	9.50	3.85	38.08

C. Benzoyl-dl-Valylglycine. $\frac{1}{2}$ 規定鹽酸液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
5/9	午 前	7.50	0	0
5/12	"	9.10	0.70	6.92
5/16	"	9.05	1.39	13.75
5/22	午 後	1.35	2.09	20.67
5/29	午 前	7.50	2.44	24.13
6/6	午 後	2.20	2.79	27.60
6/15	"	2.25	3.14	31.06

D. Benzoyl-dl-Valylglycine. $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液による。

1 ケ月を経過するも僅かにアミノ態窒素 0.9 % 生ずるのみである。

E. Benzoyl-dl-Valylglycine. $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液による。

1 ケ月を経過するも殆んど分解しない。

F. Benzoyl-dl-Valylglycine. 10倍規定鹽酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
5/9	午 前 8.00 ^{時 分}	0	0
"	" 10.10	2.43	24.04
"	午 後 1.55	4.16	41.15
"	" 5.05	5.20	51.43
5/10	" 2.25	6.94	68.64
5/11	午 前 11.25	7.28	72.01
5/12	" 10.35	7.63	75.47
5/15	午 後 3.45	7.98	78.93
5/18	" 1.55	8.32	82.30
5/22	" 2.05	8.32	82.30
5/25	午 前 11.55	8.32	82.30

G. Benzoyl-dl-Valylglycine. 5 倍規定鹽酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
5/9	午 前 8.00 ^{時 分}	0	0
"	午 後 5.20	1.39	13.75
5/10	午 前 10.30	2.43	24.04
5/12	" 10.45	3.47	34.32
5/14	午 後 3.50	4.17	41.25
5/17	" 1.55	4.86	48.07
5/21	" 2.10	5.56	55.00
5/28	正 午 12.00	6.25	61.82
6/5	" 12.00	6.94	68.64
6/15	午 後 2.15	7.29	72.11

H. Benzoyl-dl-Valylglycine. 1 規定鹽酸液による。

1 ヶ月を経過するも僅かに 1.4% のアミノ態窒素を生ずるに過ぎない。

上表の分解によりて生じたるアミノ態窒素の全窒素に対する百分率を曲線にて示せば別紙第圖の如くである。

此の曲線より最小自乗法を用ひて算出したる分解速度の數學的式を示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 10.205x^{0.29749}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = \frac{x}{0.02485x + 1.6550}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = \frac{x}{0.02323x + 8.3888}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

分解僅少なる爲め計算しない。

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

殆ど分解しない爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = \frac{x}{0.011926x + 0.08102}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 8.2274x^{0.33051}$$

H. N. HCl によるもの

分解僅少なる爲め算出しない。

此れに據つて見るに Benzoyl-dl-Valylglycine の分解速度は10倍規定鹽酸液、2 倍規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、1 規定、 $\frac{1}{2}$ 規定各苛性曹達溶液によるものの順となり $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液には殆ど分解しない、而して特に10倍規定鹽酸液の分解速度の速かなる事は今まで述べし各 peptide 及び Benzoyl peptide に見ざる處にして注目し値する。

前述の如く dl-Valylglycine は各分解剤に對する抵抗力極めて強く、10倍規定鹽酸液、2 倍規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、1 規定苛性曹達溶液によるものの順に僅かに分解さるるに過ぎない。

然るに Benzoyl-dl-Valylglycine は此れに比して遙かに多量に分解さるる、殊に前者は $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液にては全く分解されざるに拘らず後者は全窒素に對して30%までアミノ態窒素の増加を見る事より考ふるに Benzoyl-dl-Valylglycine は今まで述べし總ての Benzoyl peptide に反し Benzoyl と peptide の間の—CONH—が peptide の中の—CONH—基よりも分解し易きものと考へらる。

而して苛性曹達溶液によるものより鹽酸液によるもの分解され易し特に分解初期に於て甚しい。

此の點のみは Benzoyl と dl-leucyl 基の間の—CONH—によく類似してゐる。

要するに Benzoyl-dl-Valylglycine の分解は10倍規定鹽酸液によるものの他は殆ど Benzoyl と dl-Valyl 間の—CONH—基の分解によるものと見てよい。

僅かに 2 倍規定苛性曹達溶液、5倍規定鹽酸液によるものが dl-Valyl 及 glycine 間の—CONH—を分解さるるに過ぎない。

故に dl-Valylglycine は Benzoyl 基の結合によつてその分解速度に大なる影響を受けなき事は

今まで述べし總ての peptide と Benzoyl peptide との間の關係も同じである。

而して分解速度を示す曲線型は前記式にて示すが如く 2 倍規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液によるものは拋物線型を示し他のものは總て双曲線型を表はしてゐる。

次に dl-Valylglycylglycine の分解速度を示せば次の如くである。

6. A. dl-Valylglycylglycine 2 倍規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全態窒素に對する アミノ態窒素%
8/21	午 前	8.10	5.93	32.62
"	"	9.45	9.42	51.82
"	正 午	12.00	10.81	59.46
"	午 後	2.25	11.51	63.31
"	"	5.05	12.21	67.16
8/22	午 前	8.00	"	"
8/23	"	8.05	"	"
8/24	"	10.10	"	"
8/27	"	8.50	12.55	69.03
8/30	"	8.50	"	"
9/3	"	8.35	"	"
9/10	"	10.05	12.90	70.96
9/20	"	10.30	"	"

B. dl-Valylglycylglycine 1 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時 分	アミノ態窒素%	全態窒素に對する アミノ態窒素%
8/21	午 前	8.15	5.93	32.62
"	"	10.00	7.67	42.19
"	午 後	1.30	9.42	51.82
"	"	5.15	10.81	59.46
8/22	午 前	8.10	11.86	65.24
8/23	"	8.15	12.21	67.16
8/25	午 後	1.40	"	"
8/27	午 前	9.05	"	"
8/30	"	9.00	"	"
9/3	"	8.50	12.55	69.03
9/10	"	10.25	"	"
9/20	"	10.50	"	"

C. dl-Valylglycylglycine $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
8/21	午 前 8.20 ^{時 分}	5.90	32.45
"	" 11.45	6.94	38.17
"	午 後 4.55	7.98	43.89
8/22	午 前 8.25	9.72	53.47
8/23	" 8.30	10.76	59.19
8/24	" 10.55	11.80	64.91
8/25	午 後 1.50	12.15	66.83
8/27	午 前 9.35	"	"
8/30	" 9.10	"	"
9/3	" 9.00	"	"
9/10	" 10.35	"	"
9/20	" 11.00	"	"

D. dl-Valylglycylglycine $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
8/21	午 前 8.25 ^{時 分}	5.90	32.45
8/22	" 8.35	6.94	38.17
8/24	" 11.05	8.33	45.81
8/25	午 後 2.00	9.02	49.61
8/27	午 前 9.20	9.71	53.41
8/30	" 9.20	10.41	57.26
9/3	" 9.10	11.10	61.06
9/8	午 後 4.05	11.79	64.85
9/20	" 1.40	"	"

E. dl-Valylglycylglycine $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
8/21	午 前 8.25 ^{時 分}	5.88	32.34
8/23	" 8.40	6.22	34.21
8/25	午 後 2.15	6.91	38.01
8/27	午 前 9.55	7.26	39.93
8/30	" 9.35	7.95	43.73
9/3	" 9.45	8.30	45.65
9/8	午 後 4.15	"	"
9/20	" 1.50	8.64	47.52

F. dl-Valylglycylglycine 10倍規定鹽酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
8/21	午 前 8.40 ^{時 分}	5.84	32.12
"	" 10.35	6.87	37.79
"	午 後 1.00	7.90	43.45
"	" 6.30	9.61	52.86
8/22	午 前 8.50	10.99	60.45
8/23	" 8.55	11.67	64.19
8/24	" 11.20	12.02	66.17
8/25	午 後 2.30	12.36	67.99
8/27	午 前 10.10	12.70	69.86
8.30	" 9.45	13.05	71.78
9/3	" 9.55	"	"
9/10	" 10.45	13.39	73.65
9/20	午 後 2.30	"	"

G. dl-Valylglycylglycine 5 倍規定鹽酸液によるもの。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
8/21	午 前 8.35 ^{時 分}	5.91	32.51
"	午 後 5.40	7.65	42.08
8/22	午 前 9.00	9.04	49.72
8/23	" 9.05	10.08	55.45
8/24	" 11.30	10.78	59.30
8/25	午 後 2.35	11.12	61.17
8/27	午 前 10.30	11.47	63.09
8/30	" 9.55	11.82	65.02
9/3	" 9.55	12.17	66.94
9/8	午 後 4.40	"	"
9/20	" 2.45	12.52	68.87

H. dl-Valylglycylglycine 1 規定鹽酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
8/12	午 前 8.30 ^{時 分}	5.86	32.23
8/22	" 10.00	6.55	36.63
8/24	" 11.40	6.90	37.95
8/25	午 後 2.45	7.24	39.82
8/27	午 前 10.45	7.59	41.75
8/30	" 10.05	7.93	43.62
9/3	" 9.15	8.28	45.54
9/8	午 後 4.30	8.62	47.41
9/20	" 2.55	9.31	51.21

上表の分解によりて生じたるアミノ態窒素の全窒素に対する百分率を曲線に示せば別表第5圖の如くである。

此の曲線より最小自乗法を用ひて算出したる分解速度を示す數學的式を表せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 32.62 + \frac{x}{0.02818x + 0.02848}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 32.62 + \frac{x}{0.02619x + 0.1223}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 32.45 + \frac{x}{0.02379x + 0.55844}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 32.45 + \frac{x}{0.02312x + 3.6823}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

分解速度僅かなる爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 32.12 + \frac{x}{0.02492x + 0.2758}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 32.15 + \frac{x}{0.02752x + 0.7331}$$

H. N. HCl によるもの

$$y = 32.23 + \frac{x}{0.04492x + 9.2400}$$

此れによつて見るに dl-Valylglycylglycine の分解速度の順序は全窒素に対するアミノ態窒素の増加が約65%に至るまでの間は2倍規定、1規定苛性曹達溶液、10倍規定鹽酸、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液、5倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液、1規定鹽酸液、 $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液によるものの順となり、10倍規定鹽酸液によるものが $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液の前位に進みたる他は全く glycylglycine のものに同じである。

此れ即ち前述の如く dl-Valylglycine は10倍規定鹽酸液以外の各分解劑に對しては抵抗力強く殆んど分解せざる爲め glycyl と glycine 間の—CONH—が大部分分解する爲めと解せらる。而して只10倍規定鹽酸液は dl-Valyl と glycyl 間の—CONH—を稍々強く分解する爲め順位を1つ進めた事になるのみである。

従つてその分解状態も全く glycylglycine と同様である。例へば2倍規定苛性曹達溶液による分

解は glycylglycine は約 9 時間にて分解終り 1 規定苛性曹達溶液に於ては約 24 時間で分解終了する。

dl-Valylglycylglycine にても全窒素に對するアミノ酸態窒素が 66 % まで達する時間換言すれば glycyl glycine 間の—CONH—基が全く切斷せらるると推定さるまでの時間も亦 2 倍規定苛性曹達溶液にては約 9 時間、1 規定苛性曹達溶液にては約 24 時間にして全く同じである。

且つ鹽酸液に比して苛性曹達溶液に分解され易き事、濃度の増加に伴ふて分解速度が急激に増加する事等總ての點に於て glycylglycine と同じであるが次に全窒素に對するアミノ酸態窒素の増加が 66% に達せし以後の分解は殆んどなし、10 倍規定鹽酸液、2 倍規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、1 規定苛性曹達溶液によるものの順に僅かに分解さるるに過ぎずそれ又全く dl-Valylglycine の分解と同じである。

要するに dl-Valylglycylglycine の分解は glycylglycine 中の—CONH—基も亦 dl-Valyl と glycyl の間の—CONH—基も各々個々の dipeptide の中にある時と全く同様の速度を以て分解せらるるものにして前章の各 peptide の項にて述べし如く peptide はその前若くは後に同種又は他のアミノ酸が結合せられても何等分解速度に影響を受くるものでないと云ふ事を一層明かに證した事になる。

又分解速度を示す曲線型は前記式にて示す如く全部双曲線型を表はし此れ亦第 1、2 章に述べし tripeptide 以上の高級のものは大略双曲線型を表はしてゐる事に類似してゐる。

摘 要

1. 前章に引き續き蛋白質構造研究の一助となさんと欲し Valine と glycine よりのみなる peptide 夫等の Benzoyl 誘導體及び無水物の分解速度に就いて研究した。
2. 供試品として dl-Valylglycine, glycyl-dl-Valine, Benzoyl-dl-Valylglycine Benzoylglycyl-dl-Valine, glycyl-dl-Valine anhydride, (dl-Valyl-glycine-anhydride,) dl-Valylglycylglycine の 6 種を合成した。
3. 分解劑として用ひた藥品、濃度、分解速度、測定方法等は全く第 1、第 2 章に述べたものと同様にした。
4. 全窒素に對するアミノ酸態窒素の増加の狀況を曲線に表はし、且つそれより分解速度を算出し得る數學的式を導き伴せて曲線型を研究した事も亦第 1、第 2 章の如くである。
5. 此の數學的式より算出せし全窒素に對するアミノ酸態窒素の百分率は實驗によりて得たるものと大差なし略 3 % 以内に止つた。
6. dl-Valylglycine は濃度濃き分解劑によるものが僅かに分解さるるのみにして總ての分解劑に對

して極めて抵抗力が強い。

7. 此れに反し glycyl-dl-Valine はよく分解さるるが glycylglycine よりはその速度が遙かにおそく又 glycyl-dl-leucine よりも稍々おそい。

8. 此れ第2章 dl-leucine と glycine よりのみなる peptide に於て glycine が他のアミノ酸の前に結合せる場合は分解し易く後に結合せる場合は分解し難いと述べし事を一層明かに証明する事になる。

9. 又 dl-Valylglycine は今まで述べし總ての peptide より特に鹽酸によりて分解され易い點が異つてゐる。

10. 而して概して鹽酸液によるものよりも苛性曹達によりて分解され易く又分解劑の濃度の増加に伴ひて分解速度も早くなり特に濃度強き分解劑によるものは初期の分解が著るしいと云ふ事は此の dl-Valine と glycine よりなる peptide も亦他の peptide と同様である。

11. tripeptide である dl-Valylglycylglycine の分解速度は全窒素に對するアミノ態窒素の66%に達するまでは極めて速かにして其以後は濃度強き分解劑によるものが僅かに分解さるのみにして他のものには殆んど分解されない。

12. 此れ glycyl と glycine の間の—CONH—は glycylglycine 單獨の場合と全く同様の速度に分解される爲めである。

13. 又 dl-Valyl と glycyl 間の—CONH—も dl-Valylglycine 單獨の場合と同様に分解される事を證してゐるのである。

14. 即ち peptide はその前又はその後他のアミノ酸が結合されてもその分解速度に何等の影響を受けないと第1、第2章に於て述べし事を一層明かにした事になる。

15. 分解速度を示す曲線型は dipeptide の2回を除き他の peptide のものは全部双曲線型を以て表はされる。

16. dl-Valylglycine anhydride の分解速度は全窒素に對するアミノ態窒素の50%までは極めて速かで glycine anhydride 及び dl-leucylglycine anhydride の場合と同じである。此れ第1次の分解として無水物環の開かれる爲めである。

17. 而して此の dl-Valylglycine anhydride の環を開く分解劑の速度の順は略々前述の2つの anhydride の環を開く場合と同様である。

18. 然し環の開かるる速度は前述の2つの anhydride よりおそい。殊に濃度薄き分解劑によるものが甚しい。

19. 環の開かるる速度は peptide の切斷さるる速度に比し極めて早きことも亦前述の2つの an-

hydride のものと同じである。

20. 第2次即ち開環後の peptide の分解状態は dl-Valylglycine にも亦 glycyl-dl-Valine にも類似せず其の中間にある。

據つて dl-Valylglycine anhydride は第1次の分解にて前兩者を生ずるものである事が推定される。

21. dl-Valylglycine anhydride の分解速度を示す曲線型は大部分拋物線型を示す此れ亦前述の2つの anhydride に類似してゐる。

22. glycyl-de-Valine に benzoyl 基を結合せしめても分解剤の分解速度による順序を殆ど亂す事なし。

23. 只 benzol と glycyl の間の—CONH—基は Valyl と glycine の間のものより分解し難き爲め benzoyl glycyl-dl-Valine の分解終了に至るまでの時間は glycyl-dl-Valine のものより長くなる。

24. 此れ第1、第2章に述べたる glycine よりのみなる peptide 及び glycine と dl-leucine よりのみなる peptide に benzoyl 基を結合せし場合の關係と同様である。

25. dl-Valylglycine に benzoyl 基を結合せしめし場合も亦分解剤の分解速度による順序は殆ど亂す事はないが10倍規定鹽酸液によるものが他のものに比し著るしく分解の速き事は異例である。

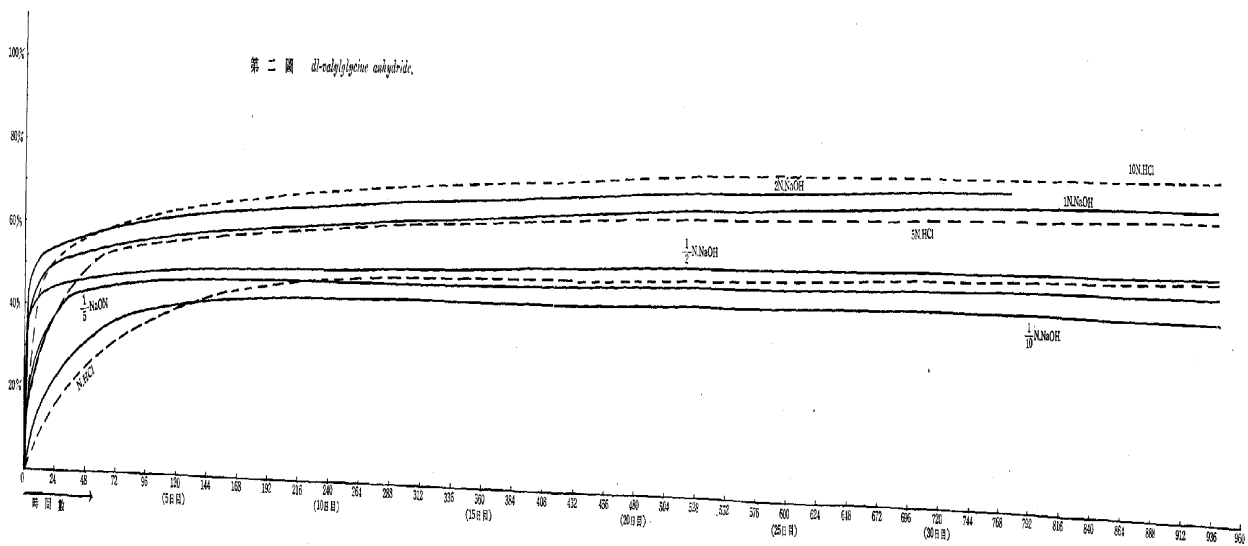
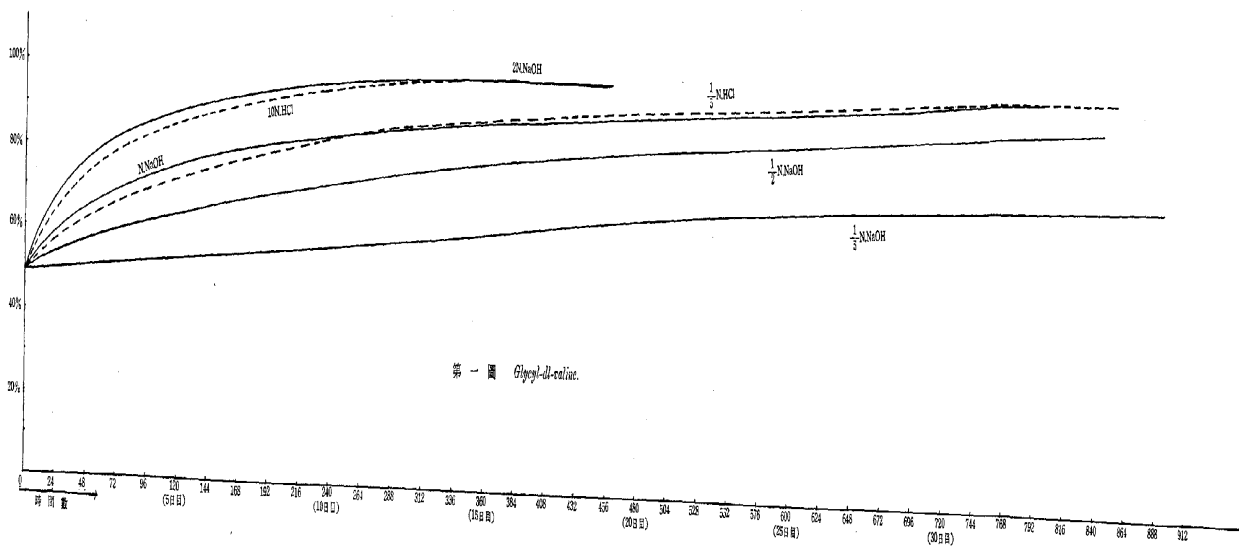
26. 今迄述べし Benzoylpeptide は總て Benzoyl と peptide の間の—CONH—基が peptide 中の—CONH—基に比し分解し難きが通例なりしも此のものは反對にして peptide 中のものより Benzoyl と peptide の間のものが遙かに分解し易い。

27. 即ち dl-Valylglycine は分解剤に對する抵抗力極めて強き爲め Benzoyl-dl-Valylglycine の分解は大略 Benzoyl と peptide の切斷によるものと見てよい。

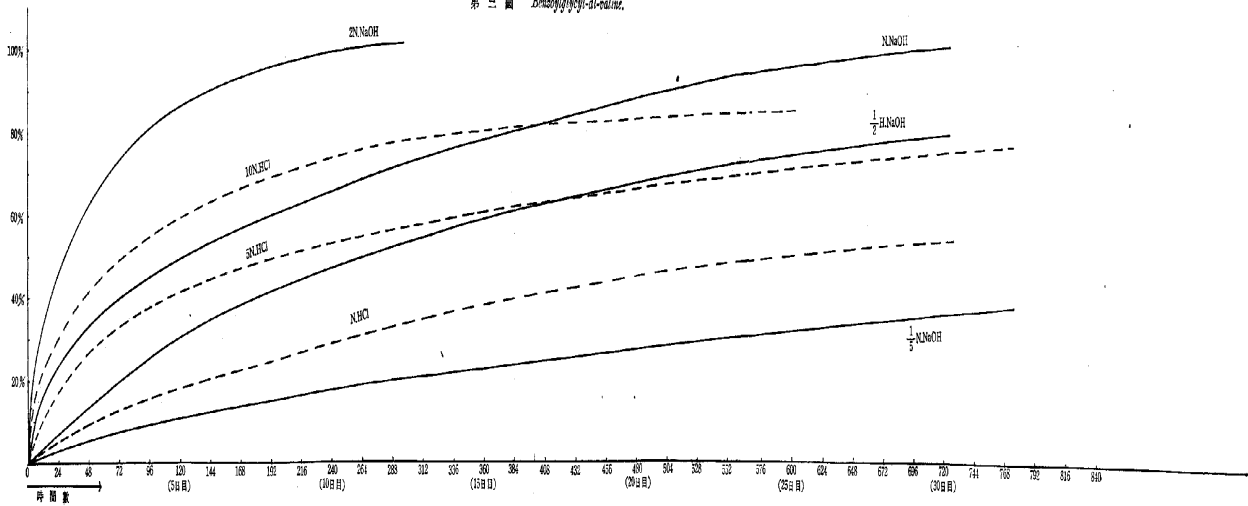
28. Benzoyl-dl-Valylglycine 及び Benzoyl glycyl-dl-Valine の分解速度を表はす曲線型は兩者とも大部分双曲線を以て示さる。

文 獻

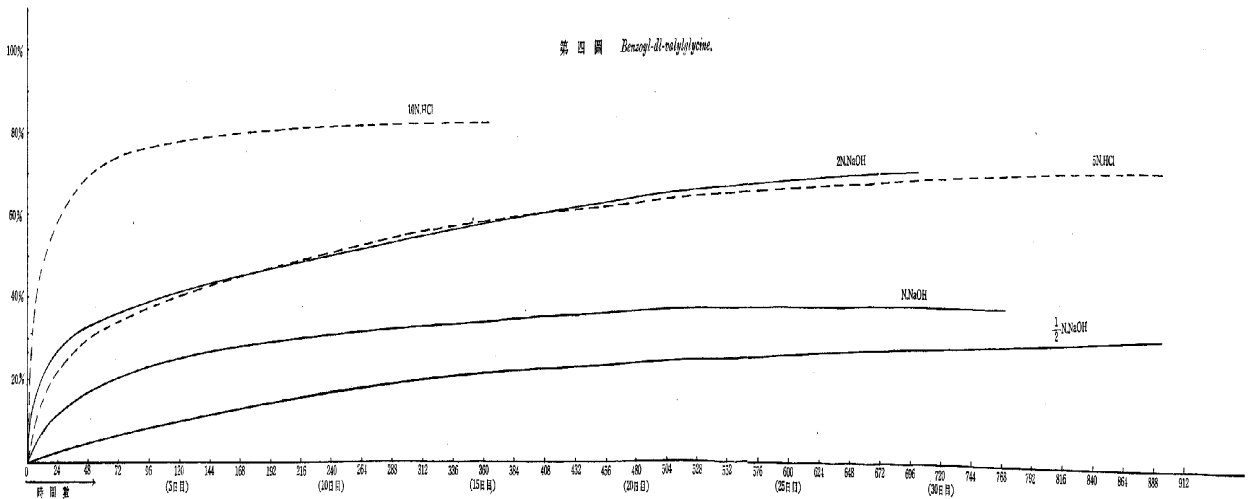
- (1) 鈴木重雄、鹿兒島高等農林學校開校廿五周年記念論文集、後編 671頁
- (2) 鈴木重雄、谷口五郎、仁科清彦、同上 723頁
- (3) 鈴木重雄、鹿兒島高等農林學校學術報告 第十一號、175頁
- (4) 鈴木重雄、同上、193頁



第三圖 Benzylglycyl-L-alanine.



第四圖 Benzyl-DL-valine.



第二圖 *dl-noradrenaline*

