

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(第七報)

(グリシンとチロシンよりのみなるもの及びグリ
シンとフェニールアラニンよりのみなるもの)

農學博士 鈴木重雄

前報に引き續き今回はグリシンとチロシンよりのみなるもの及びグリシンとフェニールアラニンよりのみなものに就いて報告する。

供試品の合成

絹屑より L-tyrosine の製出



100 瓦の絹屑を 300cc の 30% 鹽酸液にて 8 時間分解したる後鹽酸を除き水を加へ 400cc となし之れに苛性曹達溶液を加へ微酸性となりたる後骨炭を以て脱色し再び苛性曹達溶液を加へ精密に中和したる後冷藏庫中に放置する時は白色針状の結晶を得るを以てこれを水酢酸にて處理し後多量の熱水より再結精製する事 5 回に及ぶものは毛細管にて 310~314°C (不訂正) にて瓦斯を發生し分解する。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 7.68%

理論數 7.73%

L-tyrosine ethylester 鹽酸鹽の合成



5 瓦の L-tyrosine に 35cc の ethyl alcohol を加へ鹽酸瓦斯を通じて飽和せしむる時は L-tyrosine は完全に溶解する。之れに 2 倍量の ethyl alcohol を加へ逆流冷却器を附し湯煎上にて 3 時間沸騰せしめたる後減壓の下に alcohol を除去し更に少量の alcohol を加へ真空蒸溜を行ふ事 2 回反覆する時は針状の結晶が得らる。

これを骨炭を用ひ alcohol より再結、精製、乾燥せしものは熔融點 163~165°C (不訂正) にしてハルブミクロケールダール法及びフォルハルド氏法にて全窒素並に鹽素を定量せしに次の如くである。

全窒素	實驗數	5.63%
	理論數	5.71%
鹽素	實驗數	14.52%
	理論數	14.33%

Chloracetyl-l-tyrosine ethyl ester の製出



10瓦の Tyrosine ethyl ester 鹽酸鹽に 100cc のクロロホルムを加へ 0°C に冷却し 41cc の 1 規定苛性曹達溶液を加へ約 5 分間振蕩する時は l-tyrosine ethyl ester はクロロホルム層に移るを以て之れを分別漏斗にて分ち後 5 瓦の chloracetyl chloride を 50cc のクロロホルムに稀釋せしめたるもの、半量を加へよく冷却しつゝ振蕩する事 5 分間、次に残りの chloracetyl chloride の稀釋液と炭酸曹達 4.7 瓦を交互に少量づゝ加へ充分に振蕩する事常法の如くなし無水硫酸曹達を加へ完全に水分を除去し真空にてクロロホルムを除去する時は白色の美麗なる結晶を得る。これを濾別し少量のクロロホルムを加へ溶解したる後は石油エーテルを過剰に加へ再結、精製、乾燥したものには熔融點 85-86°C (不訂正) にしてニンヒドリン反応及び鹽素イオン反応を呈しない。

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	4.78%
理論數	4.90%

Chloracetyl tyrosine の製出



前記の chloracetyl tyrosine ethyl ester 10瓦を室温にて 70cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し 15 分間放置したる後鹽酸瓦斯を通じ適當に處理したる後真空蒸溜を行ひ液を稍々濃厚にする時は美麗なる結晶析出する。

これを濾過乾燥後約60倍量の熱水より再結精製せしものは細微なるプリズム状の結晶にして熔融點 150-153°C (不訂正) にして顯著なるミロン反応を呈しニンヒドリン反応無く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	4.80%
理論數	4.66%

Glycyl-l-tyrosine の製出



前記 chloracetyl-l-tyrosine に約5倍量の30%アムモニア水を加へ 37°C に3日間放置したる後減圧の下に充分水分を除去し再び少量の alcohol を加へ減圧下に蒸溜する時はシラップ状の残渣を得る。

これを 100cc の alcohol と共に冷却しつゝ處理して大部分の鹽化アムモニウムを除去し乾燥する時は無定形の物質が得られる。これを可及的少量の熱水に溶解し過剰の alcohol を加ふれば glycyl-l-tyrosine の結晶を得る。

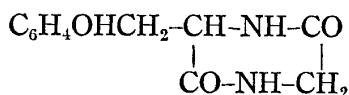
之れを濾別乾燥したるものは極めて強き吸湿性を有しミロン反応、ニンヒドリン反応を呈しアムモニウムイオンの反応を與へない。

毛細管中にて熱すれば 164°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フルモル法にてアミノ態窒素を定量すれば次の如くである。

全 窒 素	實 驗 數	11.84%
	理 論 數	11.76%
アミノ態窒素	實 驗 數	5.97%
	理 論 數	5.88%

Glycyl-l-tyrosine anhydride の製出

(l-tyrosylglycine anhydride)



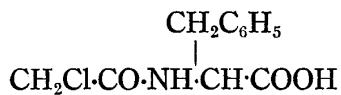
5 瓦の chloracetyl-l-tyrosine ethyl ester を 0°C にてアムモニア瓦斯を飽和せし 50cc の ethyl alcohol に溶解し冷蔵庫中に放置する時は24時間後に於て既に glycyl-l-tyrosine anhydride の球状の結晶が現はれるが尙ほ 5 日間放置する時には約 2.6 瓦の結晶を得る。

これを熱水より骨炭を加へ再結、精製、乾燥せしものは ether 不溶熱 alcohol、冷水に難溶にしてニンヒドリン反応を呈しないがミロン反応ビクリン酸反応を呈し、熔融點は明らかならざれども 293°C 以下にして分解する。

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	12.39%
理 論 數	12.73%

Chloracetyl-dl-phenylalanine の合成



獨逸カールバム製 dl-phenylalanine を温水より alcohol を加へ再結せしもの（熔融點 260–263°C 全窒素 8.26% 理論數 8.48%）6 瓦を 40cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し 5 瓦の chloracetyl chloride と 90cc の 1 規定苛性曹達溶液を常法の如く加へる時は液は黄褐色となり表面に不明の物質浮遊するを以てこれを濾過し 5 倍規定鹽酸液にて酸性とする時は白色の沈澱を生ずるを以てこれを濾過乾燥後熱水より再結、精製、乾燥せるものは板状の結晶にして alcohol, aceton に可溶石油エーテルに不溶、ニンヒドリン反応及びハロゲンイオンの反応を呈せず熔融點は 126°~129°（不訂正）にしてハルプミクロケールダール法にして全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數	6.08%
理論數	5.83%

Glycyl-dl-phenylalanine の製出



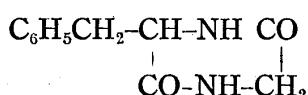
前記 chloracetyl-dl-phenylalanine に約 13 倍量の 30% アムモニア水を加へ密栓を施し 37°C に時々振盪しつゝ 3 曜夜保ち後減壓の下に充分水分を除去し可及的少量の熱水に溶解し約 3 倍量の alcohol を加ふる時は美麗なる白色針状の結晶を得、これを濾過乾燥後再び熱水に溶解し alcohol を加へ再結、精製、乾燥せしものはニンヒドリン反応を呈しアムモニウムイオンの反応なく毛細管中にて熱すれば 252°C（不訂正）にて著色し 268~270°C にて熔融する。

ハルプミクロケールダール法及びフォルモル法にて夫々全窒素及びアミノ態窒素を定量すれば次の如くである。

全 窒 素	實 驗 數	12.37%
	理 論 數	12.16%
アミノ態窒素	實 驗 數	6.54%
	理 論 數	6.31%

Glycyl-dl-phenylalanine anhydride の製出

(dl-phenylalanyl glycine anhydride)



3 瓦の glycyl-dl-phenylalanine に 30cc の乾燥せる methyl alcohol を加へ冷水によく冷却し

つゝ充分乾燥せる鹽酸瓦斯を飽和するまで通する時は全部溶解する。

次に減壓の下に舍利別狀になるまで蒸發し再び methyl alcohol に溶解し鹽酸瓦斯を通じ減壓の下に蒸發する時は glycyl-dl-phenylalanine methyl ester 鹽酸鹽が得られる。

これを 20cc の ethyl alcohol に溶解し 0°C に冷却しつゝアムモニヤ瓦斯を飽和せしめ後更に 30cc の ethyl alcohol を除々に加へ再びアムモニヤ瓦斯を通じ飽和せしむる時は暫時にて浮遊性の物質が生ずるを以てこれを 12 時間冷藏庫中に放置したる後濾過、乾燥後約 40 倍の熱水より再結、精製、乾燥せるものは小針狀の結晶にして 266°C (不訂正) にて熔融しニンヒドリン反應を呈しないがピクリン酸反應を呈する。

全窒素をハルブミクロケールダール法にて定量すれば次の如くである。

實驗數 13.58%

理論數 13.73%

Benzoylglycyl-dl-phenylalanine の合成



Glycyl-dl-phenylalanine 1 瓦を 25cc の水に溶解し重碳酸曹達 2.3 瓦を添加溶解し benzoyl chloride 1.5 瓦を常温にて數回に分ち強く振盪しつゝ加ふる事常法の如くなし後 5 倍規定鹽酸液にて酸性にする時は針狀の結晶が benzoic acid の結晶と共に析出するを以て暫時冷藏庫中に放置し濾過、乾燥後充分石油エーテルにて洗滌し benzoic acid を完全に除き多量の熱水より再結、精製、乾燥したるものはニンヒドリン反應を呈しない。

alcohol, ether, に可溶、石油エーテルに不溶にして毛細管中にて熱すれば 172~175°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 8.37%

理論數 8.59%

Chloracetylglycyl-dl-phenylalanine の合成



2 瓦の glycyl-dl-phenylalanine を 30cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し 0°C 以下の溫度にて 2 瓦の chloracetyl chloride を 15 分間に數回に分ち添加する事常法の如くし 5 倍規定鹽酸液にて酸性にする時は樹脂狀の物質を生ずるを以て液を傾瀉法によつて除去し後分別漏斗を用ひエーテルにて浸出し乾燥後數回熱水より再結、精製、乾燥せるものはニンヒドリン反應、ハロゲンイオン

反応なく、148~150°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 9.62%

理論數 9.38%

Glycylglycyl-dl-phenylalanine の製出



前記 chloracetylglycyl-dl-phenylalanine に約 8 倍量の 30% のアムモニヤ水を加へ 37°C に 3 日間放置したる後減圧の下に蒸発し可及的少量の熱水に溶解し過剰の alcohol を加へる時は暫時にして浮遊性の沈澱を生ずる。それを濾過乾燥後再び熱水より alcohol にて再結、精製、乾燥せるものは針状の結晶にしてニンヒドリン反応を呈し、アンモニウマイオンの反応無し、毛細管中にて熱すれば 232~235°C (不訂正) にて瓦斯を發生して熔融する。全窒素及びアミノ態窒素を夫々ハルブミクロケールダール法、フォルモル法にて定量すれば次の如くである。

全 窒 素	實 驗 數	14.91%
	理 論 數	15.05%
アミノ態窒素	實 驗 數	5.41%
	理 論 數	5.02%

分 解 速 度 の 測 定

ペプチド、アミノ酸無水物の分解速度の測定法、使用せる分解剤、分解速度を表はす數學的式の算出法等總て前章に述べしものと同様に行つた。

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び全窒素に對するアミノ態窒素の百分率等を擧ぐれば次の如くである。

Glycyl-l-tyrosine の分解速度を示せば次の如くである。

1. A. Glycyl-l-tyrosine 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%
12/19	午 前 8.15	5.71	48.55
"	午 後 4.15	6.52	55.44
12/20	午 前 8.05	7.34	62.41
12/21	" 8.25	8.15	69.30
12/22	午 後 2.55	8.97	76.28

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/23	午後 1.35 ^{時 分}	9.51	80.87
12/25	" 9.45	10.33	87.84
12/27	" 2.45	10.87	92.43
12/30	午前 11.20	11.41	97.02
1/3	" 10.10	11.68	99.32

B. Glycyl-l-tyrosine 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%
12/19	午前 8.20 ^{時 分}	5.87	49.91
12/20	" 8.15	6.67	56.72
12/21	" 12/21	7.21	61.31
12/23	午後 1.45	8.01	68.11
12/25	午前 9.55	8.81	74.91
12/27	午後 2.50	9.34	79.42
12/30	午前 11.35	9.88	84.01
1/2	" 11.35	10.14	86.56
1/7	" 11.50	10.67	90.73
1/12	" 11.35	10.94	93.02
1/19	午後 2.50	11.21	95.32

C. Glycyl-l-tyrosine $\frac{1}{2}$ 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%
12/19	午前 8.25 ^{時 分}	5.78	49.15
12/20	" 8.30	6.06	51.53
12/21	午後 12.50	6.35	54.00
12/23	" 1.50	6.64	56.46
12/27	" 3.40	6.22	61.39
12/30	午前 11.30	7.51	63.86
1/5	" 10.15	8.09	68.79
1/12	午後 2.30	8.66	73.64
1/19	" 3.00	9.24	78.57

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
12/19	午前 8.30 ^{時 分}	5.69	48.79
12/21	午後 12.35	6.07	51.62
12/24	午前 11.25	6.07	51.62
12/27	午後 2.55	6.45	54.85

鈴木一 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（第七報）

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/2	午 前 11.40	6.45	54.85
1/10	午 後 12.30	6.83	58.08
1/19	" 3.15	6.83	58.08

E. Glycyl-l-tyrosine $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液に據る。

1 ケ月經過するも全く分解しない。

F. Glycyl-l-tyrosine 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%
12/19	午 前 8.45	5.95	50.60
"	" 11.50	7.07	60.12
"	午 後 4.45	8.56	72.79
12.20	午 前 12.00	9.30	79.08
12/21	午 後 2.35	10.05	85.46
12/22	" 12.45	10.42	88.61
12/25	午 前 8.30	11.16	94.89
12/27	午 後 4.50	11.54	98.13
12/29	" 4.05	11.91	101.27

G. Glycyl-l-tyrosine 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%
12/19	午 前 8.50	6.04	51.36
12/20	" 8.15	6.85	58.25
12/21	" 8.45	7.25	61.65
12/23	午 後 2.05	8.06	68.54
12/27	" 3.10	8.86	75.34
1/2	午 前 11.45	9.67	82.23
1/7	" 11.55	10.07	85.63
1/12	午 後 2.55	10.48	89.12
1/19	" 3.35	10.88	92.52

H. Glycyl-l-tyrosine 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%
12/19	午 前 8.55	5.71	48.55
12/21	午 後 3.05	6.11	51.96
12/23	" 2.10	6.11	51.96
12/27	" 3.20	6.52	55.44
1/2	午 前 11.50	6.52	55.44
1/10	午 後 12.35	6.93	58.93
1/19	" 3.40	7.33	62.33

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數學的式を以て示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 48.55 + 2.4245x^{0.55590}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 49.91 + \frac{x}{0.01760x + 3.2148}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 49.15 + 0.3156x^{0.6860}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

分解速度僅少なる爲め算出しない。

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

全く分解しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 50.60 + 13.136x^{0.24342}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 51.36 + 2.324x^{0.43715}$$

H. N. HCl によるもの

分解度僅少なる爲め算出しない。

これによつて見るに glycyl-l-tyrosine の分解速度は10倍規定鹽酸液、2 倍規定、1 規定各苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定、 $\frac{1}{10}$ 規定各苛性曹達溶液によるものの順となり前章まで述べたる dipeptide の中の glycine の前に結合せるものと比較する時は鹽酸液によるものが著しく増進せられる。

例へば10倍規定鹽酸液によるものは glycylglycine にては第4位、glycyl-d-alanine にては第3位、glycyl-dl-valine, glycyl-l-tyrosine にては共に第2位であるがこの glycyl-l-tyrosine は第1位となり殊に分解初期に於て速度が著しく速い。

然し尙ほ濃度に比しては苛性曹達溶液のものより遅い。即ち同じ濃度である1規定液に於て鹽酸液によるものは殆んど分解せざるに拘らず苛性曹達によるものは約1ヶ月にて分解終了し、2 倍規定苛性曹達溶液に於ては約15日に分解終了するが10倍規定鹽酸液にては濃度は5倍であるが分解終

了までの時間は $\frac{2}{3}$ で約10日間を要するが如きである。次に今まで述べし glycine の前に結合せる dipeptide は概して苛性曹達溶液によるものが初期の分解甚しく後緩徐となるがこの glycyl-l-tyrosine は逆に鹽酸液によるものが初期の分解甚しく後緩徐となる。

従つて分解速度を表はす曲線も亦自ら鹽酸によるものと苛性曹達溶液によるものが前の dipeptide のものと反対になり鹽酸液によるものが分解の初期に於て急彎曲を示してゐる。又分解速度を終了に至るまでの時間數にて各薬品に於けるものゝ平均より見れば glycylglycine, glycyl-d-alanine, glycyl-dl-leucine の次に位し glycyl-dl-valine より稍早い。

曲線型は前記式にて示すが如く1規定苛性曹達溶液によるものが双曲線型を示す他は全部拠物線型を示してゐる。

次に glycyl-l-tyrosine anhydride (l-tyrosylglycine anhydride) の分解速度を示せば次の如くである。

2. A. Glycyl-l-tyrosine anhydride 2倍規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対するアミノ態窒素%
9/7	午 前 7.50	0	0
"	" 9.35	6.24	48.94
"	午 後 1.25	7.28	57.10
"	" 4.50	7.97	62.51
9/8	午 前 8.50	9.36	73.41
9/9	" 7.35	10.05	78.82
9/10	午 後 1.35	11.09	86.98
9/11	" 4.50	11.78	92.39
9/13	午 前 10.00	12.13	95.14
9/15	" 10.50	12.48	97.88
9/20	" 10.40	12.82	100.55

B. Glycyl-l-tyrosine anhydride 1規定苛性曹達溶液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対するアミノ態窒素%
9/7	午 前 7.50	0	0
"	" 9.50	5.93	46.51
"	午 後 1.35	6.63	52.00
"	" 5.00	6.98	54.74
9/8	午 前 8.40	7.67	60.16
9/9	" 9.50	8.37	65.65
9/11	" 8.15	9.07	71.14
9/13	" 10.10	9.77	76.63
9/15	" 11.00	10.47	82.12

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/18	午後 時分 3.10	10.81	84.78
9/25	午前 10.35	11.51	90.27
"	" 9.30	12.21	95.76

C. Glycyl-l-tyrosine anhydride $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/7	午前 7.50	0	0
"	" 10.00	4.88	38.27
"	午後 1.50	5.57	43.69
"	" 5.10	5.92	46.43
9/8	午前 8.50	6.27	49.18
9/9	" 8.00	6.62	51.92
9/11	午後 12.25	7.32	57.41
9/13	午前 10.20	7.66	60.08
9/15	" 8.10	8.01	62.82
9/18	午後 3.20	8.71	68.31
9/25	午前 10.45	9.41	73.80
10/4	" 9.40	10.10	79.21
10/13	午後 1.50	10.45	81.96

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/7	午前 8.00	0	0
"	" 11.55	2.78	21.80
"	午後 4.40	4.17	32.71
9/8	午前 9.00	4.87	38.20
9/9	" 10.10	5.22	40.94
9/12	" 8.10	5.57	43.69
9/15	" 11.20	5.91	46.35
9/20	午後 2.00	6.28	49.10
9/27	午前 9.05	6.61	51.84
10/8	" 9.50	6.96	54.59

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/7	午前 8.00	0	0
"	午後 4.00	2.07	16.24
9/8	午前 9.10	2.76	21.65

鈴木一 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（第七報）

月 日	時		アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/9	午 前	時 分 10.25	3.45	27.06
9/12	"	8.20	3.79	29.73
9/15	"	11.35	4.14	32.47
9/20	午 後	2.10	4.48	35.14
9/27	午 前	8.55	4.83	37.88
10/8	"	10.00	5.17	40.55

F. Glycyl-l-tyrosine 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%
9/7	午 前	時 分 8.10	0	0
"	"	10.20	3.47	27.22
"	午 後	2.00	4.86	38.12
"	"	5.20	5.90	46.27
9/8	午 前	9.35	7.64	59.92
9/9	"	10.35	9.03	70.82
9/10	午 後	1.45	10.07	78.98
9/11	"	5.00	11.11	87.14
9/13	午 前	10.30	11.80	92.55
9/15	"	11.40	12.50	98.04
9/18	午 後	3.30	12.85	100.78

G. Glycyl-l-tyrosine 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%
9/7	午 前	時 分 8.10	0	0
"	"	10.35	1.40	10.98
"	午 後	5.30	3.15	24.71
9/8	午 前	9.45	4.90	38.43
9/9	"	10.45	6.65	52.16
9/10	午 後	1.55	7.70	60.39
9/11	"	5.10	9.40	65.88
9/13	午 前	10.40	9.10	71.37
9/15	"	11.50	9.80	76.86
9/18	午 後	6.40	10.50	82.35
9/25	午 前	11.05	11.20	87.84
10/4	"	10.25	11.60	90.98
10/13	午 後	2.15	11.95	93.73

H. Glycyl-l-tyrosine 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%
9/7	午 前 8.10 ^{時 分}	0	0
9/8	" 9.55	1.39	10.90
9/10	午 後 2.05	2.77	21.70
9/13	午 前 10.50	3.81	29.88
9/17	午 後 3.15	4.85	38.04
9/25	午 前 10.40	6.58	51.61
10/4	" 10.45	7.62	59.76
10/13	午 後 2.25	8.32	65.25

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表第2圖の如くである。

別表第2圖の曲線を基礎として最小自乗法を用ひて算出したる數學的式を示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 44.6766x^{0.15159}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 40.278x^{0.13032}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 35.303x^{0.10954}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 26.209x^{0.11006}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

$$y = 12.886x^{0.17471}$$

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 25.305x^{0.26002}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = \frac{x}{0.010401x + 0.4710}$$

H. N. HCl によるもの

$$y = 2.0518x^{0.52326}$$

之れによつて見るに今まで述べし4個のアミノ酸無水物と全く同じく初め全窒素に對してアミノ態窒素の50%に達するまでは極めて速かに分解する。之れ第1次の分解として diketopiperazine 環

の破れて鎖状の peptide となる爲めである事はピクリン酸反応の消滅する事に據つて證せらる。

又 diketopiperazine 環の破るるゝ速度によりての分解剤の順序は 2 倍規定、1 規定各苛性曹達溶液、10倍規定塩酸液、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液、5 倍規定塩酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定、 $\frac{1}{10}$ 規定各苛性曹達溶液、1 規定塩酸液によるものゝ順序となり大體今迄述べし各種無水物のものと同様である。只少しく塩酸液によるものが増進し特に10倍規定塩酸液によるものが進み他の無水物のものより $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液によるものを越えて第3位となる。即ちこの無水物中の diketopiperazine 環は前述の各種のものより稍々 塩酸液に對して分解され易い傾がある。

以上の如く速度による分解剤の順序には大差なけれども環を開く速度には稍々 大なる差ありて此の無水物のものは glycyl-dl-valine anhydride のものよりは速かなれども glycine anhydride, glycyl-d-alanine anhydride 及び glycyl-dl-leucine anhydride のものに比すれば遙かに遅い。

例へば 2 倍規定苛性曹達溶液に於て三者のものは何れも 1 時間以内の短時間に開環すれども glycyl-l-tyrosine anhydride のものは 2 時間以上を要し更に glycyl-dl-valine anhydride のものは 9 時間を要するが如きである。

然し何れも開環の時間は peptide の鎖状の切斷さるゝに比して極めて速き事は各類似してゐる。又塩酸によるものより苛性曹達によるものが遙かに速き事も同様であるが他の無水物のものに比すれば其の差が稍々 緩されてゐる。

次に開環後如何なる peptide が生ずるやに就いては l-tyrosine glycine の分解速度を測定せざる爲め今迄述べしものゝ如くに l-tyrosylglycine と glycyl-l-tyrosine の兩者の混合物が生ずるものなるや否やは確實に判明せざれども大體に於て兩者とも生ずるものゝ如くである。

即ち開環後の第2次の分解速度を見るに10倍規定塩酸液による分解が2倍規定苛性曹達溶液によるものに比し遙かにして速かにして遂に之れを凌駕し第1位となる。又その他の分解剤による分解状態も比較的 glycyl-l-tyrosine に類似して来るが glycyl-l-tyrosine のものよりはおそい。

而して今まで研究せし總ての dipeptide の分解速度を見るに何れも glycine の後に結合せしものは前に結合せしものよりはおそい。

この事より推定せば開環後に於ける分解速度の glycyl-l-tyrosine よりおそくなりたるは l-tyrosylglycine も共存してゐる爲めであると考ふるが至當である。

要するに glycyl-l-tyrosine anhydride の分解速度は第1次の diketopiperazine の開環分解は非常に速くして第2次の peptide の切斷分解は此れに比して遙かにおそく且つ glycyl-l-tyrosine と l-tyrosylglycine の中間にあるものと見る可きである。此れは總て前各章にて述べしアミノ酸無水物のものと同様である。

従つて分解速度を表はす曲線も全窒素に對しアミノ態窒素の50%に達する點に於て急激なる彎曲を示し曲線型は5倍規定鹽酸液によるものが双曲線を示す他總て拋物線型を表はしてゐる。

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

3. A. Glycyl-dl-phenylalanine 2倍規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
5/24	午 前 7.30	6.28	49.80
"	" 10.55	6.63	52.58
"	午 後 5.45	7.33	58.13
5/25	午 前 7.55	8.38	66.46
5/26	午 後 1.40	9.77	77.48
5/28	午 前 7.45	10.82	85.80
5/29	" 7.45	11.17	88.58
5/31	午 後 2.10	11.87	94.13
6/4	" 7.50	12.57	99.68

B. Glycyl-dl-phenylalanine 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%
5/24	午 前 7.30	6.29	49.88
5/25	" 8.00	7.34	58.21
5/26	午 後 4.50	8.38	66.46
5/28	午 前 7.55	9.08	72.01
5/30	午 後 4.15	9.78	77.56
6/2	" 2.10	10.13	80.33
6/8	" 2.15	10.83	85.88
6/15	" 3.30	11.53	91.44
6/22	" 2.20	11.88	94.21

C. Glycyl-dl-phenylalanine $\frac{1}{2}$ 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%
5/24	午 前 7.30	6.26	49.64
5/25	" 9.50	6.61	52.42
5/26	午 後 2.20	6.95	55.11
5/28	午 前 11.05	7.30	57.89
5/31	午 後 2.35	8.00	63.44
6/4	午 前 7.55	8.70	68.99
6/10	" 10.00	9.39	74.47
6/18	午 後 3.30	10.08	79.94
6/25	" 2.50	10.43	82.71

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

1 ヶ月を経過するもアミノ態窒素が 1.7 % 増加したのみである。

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

1 ヶ月を経過するも殆んど分解しない。

F. Glycyl-dl-phenylalanine 10倍規定塩酸液による。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對するアミノ態窒素%
5/24	午 前 7.30	6.30	49.96
"	" 9.30	6.99	55.43
"	午 後 12.05	7.70	61.06
"	" 5.40	9.10	72.16
5/25	午 前 10.00	10.15	80.49
5/26	午 後 2.40	10.85	86.04
5/28	午 前 11.35	11.55	91.59
5/29	午 後 3.50	11.90	94.37
5/31	" 2.50	12.25	97.14
6/4	午 前 11.55	12.60	99.92

G. Glycyl-dl-phenylalanine 5 倍規定塩酸液に據る。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對するアミノ態窒素%
5/24	午 前 7.40	6.29	49.88
"	午 後 4.50	7.34	58.21
5/25	午 前 10.05	8.03	63.68
5/26	午 後 2.50	8.73	69.23
5/28	午 前 11.40	9.43	74.78
5/29	午 後 3.55	9.78	77.56
6/1	" 2.10	10.13	80.33
6/8	" 2.35	10.83	85.88
6/16	" 3.00	11.18	88.66
6/23	" 3.15	11.53	91.44

H. Glycyl-dl-phenylalanine 1 規定塩酸液に據る。

1 ヶ月を経過するも殆んど分解しない。

上表の分解によりて生じたるアミノ態窒素の全窒素に對する百分率を曲線にて示せば別表第3圖の如くである。

この曲線を基礎として最小自乗法により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

$$y = 49.80 + \frac{x}{0.01611x + 1.09584}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 49.88 + \frac{x}{0.01929x + 2.62291}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 49.64 + \frac{x}{0.018368x + 9.05431}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

分解僅かなる爲め算出しない。

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

殆んど分解しない爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 49.96 + \frac{x}{0.026428x + 0.31931}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 49.88 + \frac{x}{0.02368x + 1.4325}$$

H. N. HCl によるもの

殆んど分解しない爲め算出しない。

これによつて見るに Glycyl-dl-phenylalanine の分解速度は10倍規定鹽酸液、2倍規定、1規定各
苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液の順序となり glycyl-l-tyrosine と全く同
じである。特に 5 倍規定鹽酸液によるものが 1 規定苛性曹達溶液によるものより初めに早く後に遅
くなる點も亦同様である。且つ分解終了に至るまでの時間も略々類似してゐるが稍々苛性曹達溶液
によるものが glycyl-dl-phenylalanine の方が早い。例へば兩者共に10倍規定鹽酸液にては約10晝
夜にて分解終了し 5 倍規定鹽酸液によりては 1 ヶ月後に全窒素に對して 95% までアミノ態窒素が增
加してゐるが 2 倍規定苛性曹達溶液に於ては glycyl-l-tyrosine は分解終了までに晝夜を要するに
glycyl-dl-phenylalanine は 11 晝夜を要し $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液によりては前者は 1 ヶ月後に全窒
素に對してアミノ態窒素の増加が 90% を稍々超過するが後者は少しく 90% より下りおるが如きであ
る。

又前章までに述べし各種 peptide のものに比し苛性曹達溶液によるより鹽酸液によりて分解され
易き事及び苛性曹達溶液殊に濃度強きものによるものは初期に於ける分解が甚しく速かなるに反し
この peptide は却つて鹽酸液によるものか初期の分解の著しき事等も亦よく glycyl-l-tyrosine に

類似してゐる。

然し同じ濃度に於ては鹽酸液よりも遙かに苛性曹達溶液によりて分解され易き事、分解剤の濃度の増加に伴ひて分解速度も著るしく早くなり且つ濃度強きもの程分解初期の分解の甚しき事等は前章まで述べし各 peptide のものと同じである。

然し分解速度を示す曲線型は今まで述べし dipeptide のものと異なり前記式にて示すが如く總て双曲線型を表はしてゐる。

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

4. A. Glycyl-dl-phenylalanine anhydride 2 倍規定苛性曹達溶液によるもの。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對するアミノ態窒素%
2/7	午前 7.50	0	0
"	" 9.40	6.61	48.14
"	午後 1.30	8.01	58.34
"	" 4.55	8.70	63.36
9/8	午前 8.35	10.10	73.56
9/9	" 9.40	11.49	83.59
9/10	午後 1.40	12.19	88.78
9/11	" 4.55	12.88	93.81
9/13	午前 10.05	13.23	96.36
9/15	" 10.55	13.58	98.91
9/20	" 10.45	13.93	101.46

B. Glycyl-dl-phenylalanine anhydride 1 規定苛性曹達溶液によるもの。

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對するアミノ態窒素%
9/7	午前 7.50	0	0
"	" 9.55	6.22	45.30
"	午後 1.40	6.91	50.33
"	" 5.05	7.60	55.35
9/8	午前 8.45	8.29	60.16
9/9	" 9.55	9.33	67.95
9/11	" 8.20	10.36	75.45
9/13	" 10.15	11.05	80.48
9/15	" 8.05	11.40	83.03
9/18	午後 3.15	12.09	88.06
9/25	午前 10.40	12.78	93.08
10/4	" 9.35	13.47	98.11

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/7	午 前 7.00	0	0
"	" 10.05	5.22	38.02
"	午 後 1.55	5.92	43.12
"	" 5.15	6.27	45.67
9/8	午 前 8.55	6.96	50.69
9/9	" 10.05	7.66	55.79
9/11	" 8.30	8.36	60.89
9/13	午 後 6.25	9.05	65.91
9/15	午 前 11.15	9.40	68.46
9/18	午 後 3.15	10.10	73.56
9/25	午 前 10.50	11.14	81.14
10/4	" 9.45	11.84	86.23
10/13	午 後 1.55	12.53	91.26

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/7	午 前 8.00	0	0
"	正 午 12.00	2.77	20.17
"	午 後 4.45	4.50	32.77
9/8	午 前 9.05	5.89	42.90
9/9	" 10.15	6.23	45.37
9/12	" 8.15	6.92	50.40
9/15	" 11.30	7.27	52.95
9/20	午 後 2.05	7.62	55.50
9/27	午 前 9.10	7.96	57.98
10/8	" 9.55	8.31	60.52

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
9/7	午 前 8.00	0	0
"	午 後 4.35	2.78	20.25
9/8	午 前 9.15	3.83	27.90
9/9	" 10.30	4.52	32.92
9/12	" 8.25	5.57	40.57
9/15	" 11.25	5.91	43.04
9/20	午 後 2.15	6.26	45.60
9/27	午 前 9.00	6.61	48.14
10/8	" 10.05	6.96	50.70

F. Glycyl-dl-phenylalanine anhydride 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%
9/7	午 前 8.10	0	0
"	" 10.30	4.14	30.15
"	午 後 2.05	5.86	42.68
"	" 5.25	6.89	50.18
9/8	午 前 9.40	8.62	62.78
9/9	" 10.40	10.00	72.83
9/10	午 後 1.50	11.03	80.33
9/11	" 5.05	11.72	85.36
9/13	午 前 10.35	12.41	90.39
9/15	" 11.45	13.10	95.41
9/18	午 後 3.35	13.44	97.89
9/25	午 前 11.00	13.79	100.44

G. Glycyl-dl-phenylalanine anhydride 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%
9/7	午 後 2.10	0	0
"	" 5.35	3.12	22.72
9/8	午 前 9.50	5.21	37.95
9/9	" 10.05	6.94	50.55
9/10	午 後 2.00	8.33	60.67
9/11	" 5.15	9.02	65.70
9/13	午 前 8.45	9.72	70.79
9/15	正 午 12.00	10.41	75.89
9/18	午 後 3.40	11.11	80.92
9/25	午 前 11.10	11.80	85.94
10/4	" 10.30	12.50	91.04
10/13	午 後 2.20	12.84	98.52

H. Glycyl-dl-phenylalanine anhydride 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%
9/7	午 前 8.10	0	0
9/8	" 10.50	2.08	15.15
9/10	午 後 2.10	3.46	25.20
9/13	午 前 10.55	4.85	35.32
9/17	午 後 3.20	5.89	42.90
9/25	午 前 11.15	6.92	50.40
10/4	" 10.50	8.31	60.52
10/13	午 後 2.30	9.00	65.55

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示せば別表第4圖の如くである。

これを基礎として夫に最小自剩法を用ひて算出したる分解速度を數學的式を以て示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 44.405x^{0.15724}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 40.023x^{0.13845}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 31.786x^{0.15126}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 26.739x^{0.12769}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

$$y = 16.613x^{0.17445}$$

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 30.477x^{0.21752}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = \frac{x}{0.01081x + 0.4016}$$

H. N. HCl によるもの

$$y = 3.9574x^{0.42462}$$

これによつて見るに glycyl-dl-phenylalanine anhydride も前述の各種のアミノ酸無水物と同様に全窒素に對してアミノ態窒素の50%に達するまでは極めて速かに分解する。

これ第1次の分解として diketopiperazine 環の破れて鎖状の peptide に變する爲である事も同じである。

而して此の環の破らるゝ速度による分解剤の順は全く glycyl-l-tyrosine anhydride のものと同様であり、その他の各種の無水物のものにも略々類似してゐるが鹽酸液によるものが稍々増進してゐる。

又環を開く速度も glycyl-l-tyrosine のものと同じく殆んど差を見ない。例へば兩者とも2倍規定苛性曹達溶液に於ては約2時間を要し1規定苛性曹達溶液によりては約5時間を要するが如きである。即ち glycyl-dl-phenylalanine anhydride と glycyl-l-tyrosine anhydride の環の開かるゝ

状態は互にその構造の類似してゐるが如くよく類似してゐるが只其の速度が少しく前者が早いのみである。

而して環の開かるゝ時間が peptide の鎖状の切斷さるゝ時間より遙かに速かなる事及び塩酸液より苛性曹達溶液により早く開かるゝ事等は總てのアミノ酸無水物に同じである。

次に第2次の分解即ち閉環後の peptide の切斷さる分解速度は glycyl-dl-phenylalanine の切斷さるゝものに類似してゐる。即ち10倍規定塩酸液によるものは漸次分解速度を増進し2倍規定苛性曹達溶液によるものに接近し、5倍規定塩酸液によるものも全く1規定苛性曹達溶液及び $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液によるものゝ中間に來り glycyl-dl-phenylalanine のものに類似して来る。

然し閉環後には如何なる peptide を生ずるやは dl-phenylalanylglucine の分解速度を測定しない爲め判明せざれども大體 glycyl-l-tyrosine anhydride 及び其の他の總てのアミノ酸無水物と同様に glycyl-dl-phenylalanine と dl-phenylalanylglucine の兩者が生ずるものと見らる。要するに glycyl-dl-phenylalanine anhydride の分解状態は第1、第2次を通じてよく glycyl-l-tyrosine anhydride のものに類似してゐる。従つて分解速度を示す曲線型も前記式にて示す如く5倍規定塩酸液によるものが双曲線型を示し他は總て抛物線型を表はし兩者全く一致してゐる。

次に Benzoylglycyl-dl-phenylalanine の分解状態を示せば次の如くである。

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對するアミノ態窒素%
2/1	午 前 8.10	0	0
"	" 9.35	1.04	12.11
"	午 後 4.30	2.42	28.17
2/2	午 前 8.35	3.80	44.25
2/3	" 10.35	5.18	60.30
2/4	" 11.25	6.22	72.41
2/5	午 後 2.30	6.91	80.44
2/7	" 12.35	7.60	88.40
2/10	" 2.35	8.29	96.50
2/12	" 2.10	8.63	100.40

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對するアミノ態窒素%
2/1	午 前 8.10	0	0
"	" 10.00	0.35	4.07
"	午 後 4.45	1.05	12.23
2/2	午 前 8.45	1.75	20.37

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/3	午 前 10.45 ^{時 分}	2.80	32.59
2/4	午 後 2.30	3.50	40.74
2/6	" 2.25	4.20	48.90
2/10	" 2.40	5.24	61.00
2/13	" 2.15	5.94	69.15
2/17	" 2.30	6.64	77.30
2/23	" 4.50	7.34	85.44
3/4	" 2.15	8.04	93.59

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/1	午 前 8.20 ^{時 分}	0	0
2/2	" 8.55	1.04	12.11
2/5	午 後 2.45	2.43	28.29
2/7	" 2.45	3.12	36.32
2/11	午 前 10.15	3.82	44.70
2/16	午 後 2.05	4.51	52.50
2/24	" 4.55	5.21	60.65
3/4	" 2.25	5.90	68.68

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/1	午 前 8.10 ^{時 分}	0	0
2/4	午 後 12.10	0.69	8.03
2/9	" 3.00	1.39	16.18
2/16	" 2.10	1.74	20.26
2/25	午 前 9.25	2.08	24.21
3/4	午 後 2.35	2.08	24.21

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

1ヶ月を経過するも殆んど分解しない。

F. Benzoylglycyl-dl-phenylalanine 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%
2/1	午 前 8.30 ^{時 分}	0	0
"	午 後 12.25	1.40	16.30
"	" 4.45	2.70	32.48
2/2	午 前 10.50	4.19	49.79
2/3	" 11.05	5.59	65.07

月 日	時		アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/4	午 後	時 分 12.35	6.60	77.30
2/5	"	3.00	7.34	85.44
2/7	"	3.30	8.03	93.48
2/9	"	3.10	8.38	97.55
1/12	"	2.50	8.73	101.63

G. Benzoylglycyl-dl-phenylalanine 5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%
2/1	午 前	時 分 8.30	0	0
"	午 後	5.15	1.40	16.30
2/2	午 前	11.00	2.45	28.50
2/3	"	11.15	3.14	36.52
2/4	午 後	1.45	3.84	44.66
2/6	午 前	8.35	4.54	52.80
2/8	"	11.05	5.24	60.95
2/11	"	10.30	5.94	69.10
2/16	午 後	2.30	6.64	77.30
2/24	午 前	9.45	7.34	85.44
3/4	午 後	3.20	8.03	93.48

H. Benzoylglycyl-dl-phenylalanine 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%
2/1	午 前	時 分 8.40	0	0
2/2	"	11.10	0.7	8.15
2/3	"	11.20	1.05	12.22
2/6	午 後	2.45	1.40	16.30
2/9	"	3.20	1.74	20.26
2/14	"	2.30	2.09	24.33
2/22	午 前	10.05	2.79	32.48
3/4	午 後	3.30	3.49	40.63

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表第5圖の如くである。

この曲線を基礎として最小自剩法により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

$$y = 12.029x^{0.40784}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 5.310x^{0.45077}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 4.0909x^{0.42896}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

分解僅かなる爲め算出しない。

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

殆んど分解しない爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 14.577x^{0.37832}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 8.3322x^{0.37800}$$

H. N. HCl によるもの

分解僅かなる爲め算出しない。

此れによつて見るに Benzoylglycyl-dl-phenylalanine の分解速度の順序は 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、1 規定鹽酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液によるものゝ順となり全く glycyl-dl-phenylalannie のものと同様である。

殊に 5 倍規定鹽酸液によるものが分解の後期に於て 1 規定苛性曹達溶液によるものと相交代する點も類似してゐる。

又分解終了に至るまでの時間も略々同じである。例へば 2 倍規定苛性曹達溶液及び 10 倍規定鹽酸液によるものは兩者ともに 11 曇夜を要してゐるが如きである。

されど他の dipeptide 例へば glycylglycine, dl-alanylglucine, dl-leucylglucine に benzoyl を結合せしめしものと稍々趣を異にしてゐる。即ちこれらの dipeptide は Benzoyl の結合によりて分解速度による分解剤の順序を亂さるゝ事はないが分解終了に至るまでの時間は原の dipeptide より總て延長されてゐるが Benzoylglycyl-dl-phenylalanine は殆んど原の peptide のものと同じである。

これ前二者の Benzoylpeptide に於ては Benzoyl と peptide の間の—CONH—が peptide の中の—CONH—より分解終了に至る迄の時間を長く要する爲である。

然るに Benzoyl と glycyl 間の—CONH—は glycyl と glycine の間の—CONH—よりは分解され難いが benzoyl を他の amino 酸の間の—CONH—よりは最も分解され易い。

殊に glycyl と dl-phenylalanine の間のものより分解の速き事は前述の benzoylglycylglycine と glycyl-dl-phenylalanine の分解速度を比較すれば容易に判る。

據つて Benzoyldipeptide と異なり Benzoyl と peptide の間の一CONH一の分解速度に左右さるゝ事なくむしろ glycyl と dl-phenylalanine の間の一CONH一の分解速度に左右さるゝ爲め從つて glycyl-dl-phenylalanine のものと同じになる理である。

其他分解剤の濃度と分解速度の關係等は全く前述の各種 Benzoyl peptide のものと同じである。

只分解速度を表はす曲線型は今迄述べし各種の Benzoyl peptide のものは大部分双曲線型を表はすが此のものは全部拠物線型を表はしてゐる。且つ實驗によりて得たる全窒素に對するアミノ態窒素の量が此の式より算出したるものと分解の最後期に於てその差稍々大にして 5 %に達するものがある事は異例である。

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

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/1	午 前 8.10	5.25	32.88
"	" 9.30	6.65	41.64
"	午 後 12.10	8.75	54.79
"	" 4.35	10.85	67.94
2/2	午 前 8.30	11.90	74.52
2/3	" 10.30	12.60	78.90
2/4	" 11.20	13.30	83.28
2/5	" 8.25	13.65	85.48
2/7	午 後 12.30	14.35	89.86
2/11	午 前 10.00	15.40	96.43
2/14	" 11.05	15.75	98.63

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

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/1	午 前 8.10	5.25	32.88
"	" 9.40	6.30	39.45
"	午 後 12.15	7.34	45.96
"	" 4.40	8.39	52.54
2/2	午 前 8.40	9.79	61.30
2/3	" 10.40	10.49	65.69
2/4	" 11.30	11.19	70.07
2/5	午 後 2.35	11.54	72.26
2/7	" 2.55	12.24	76.65

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
2/11	午 前 時 分 10.05	12.94	81.03
2/17	" 11.10	13.64	85.41
2/24	午 後 4.45	14.34	89.80
3/4	" 2.10	15.04	94.18

C. Glycylglycyl-dl-phenylalanine $\frac{1}{2}$ 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%
2/11	午 前 時 分 8.20	5.20	32.56
"	午 後 12.05	5.49	36.88
"	" 4.50	6.58	41.08
2/2	午 前 8.50	7.97	49.91
2/3	" 10.50	9.36	58.61
2/4	正 午 12.00	10.05	62.93
2/5	午 後 2.40	10.74	67.25
2/7	" 2.40	11.09	69.45
2/11	午 前 10.10	11.78	73.77
2/17	" 11.15	12.48	78.15
2/24	午 後 4.50	13.82	80.28
3/4	" 2.20	13.17	82.47

D. Glycylglycyl-dl-phenylalanine $\frac{1}{5}$ 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%
2/1	午 前 時 分 8.20	5.22	32.69
2/2	" 9.10	6.26	39.20
2/3	" 10.55	6.96	43.56
2/5	午 後 2.50	7.65	47.90
2/8	午 前 10.40	8.35	52.29
2/12	午 後 2.20	9.05	56.67
2/17	午 前 11.25	9.74	61.05
2/25	" 9.20	10.44	65.38
3/4	午 後 2.30	11.13	69.70

E. Glycylglycyl-dl-phenylalanine $\frac{1}{10}$ 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%
2/1	午 前 時 分 8.20	5.18	32.44
2/2	" 9.15	5.53	34.63
2/4	午 後 12.05	6.22	38.95
2/8	午 前 10.45	6.91	43.27

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（第七報）

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/12	午 後 2.30	7.60	47.59
2/17	午 前 11.25	7.95	49.78
2/25	" 9.30	8.29	51.91
3/4	午 後 2.40	8.64	54.10

F. Glycylglycyl-dl-phenylalanine 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%
2/1	午 前 8.30	5.24	32.81
"	午 後 12.20	6.29	39.39
"	" 5.00	7.34	45.96
2/2	午 前 10.40	9.44	59.11
2/3	" 11.00	11.89	74.46
2/4	午 後 12.30	12.94	81.03
2/5	" 2.55	13.64	85.41
2/7	" 3.25	14.69	91.89
2/9	" 3.05	15.38	96.31
2/11	" 2.45	15.78	98.50
2/14	" 2.40	16.08	100.69

G. Glycylglycyl-dl-phenylalanine 5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%
2/1	午 前 8.30	5.19	32.50
"	午 後 5.10	6.58	41.20
2/2	午 前 10.55	7.96	49.85
2/3	" 11.10	9.69	60.03
2/4	午 後 1.40	10.73	67.19
2/6	" 2.30	11.77	73.70
2/8	" 4.00	12.46	78.02
2/11	午 前 10.25	13.15	82.35
2/17	午 後 2.25	13.85	86.73
2/25	午 前 9.40	14.54	91.05
3/4	午 後 2.40	14.88	93.18

H. Glycylglycyl-dl-phenylalanine 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%
2/1	午 前 8.40	5.24	32.80
2/2	" 11.05	5.59	34.99
2/4	午 後 1.55	6.29	39.38
2/6	" 2.40	6.64	41.57

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
2/9	午 後 3.15	6.99	43.76
2/14	〃 2.25	7.68	48.08
2/22	午 前 9.50	8.38	52.46
3/4	午 後 3.25	8.73	54.65

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表第6圖の如くである。

此れを基礎とし最小自乗法によりて算出したる分解速度を示す數學的式を表はせば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 32.88 + 23.70x^{0.17610}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 32.88 + 13.2900x^{0.22424}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 32.56 + \frac{x}{0.01965x + 0.9921}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 32.69 + 1.834x^{0.45621}$$

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

$$y = 32.81 + \frac{x}{0.01301x + 0.5752}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 32.50 + \frac{x}{0.01573x + 1.0568}$$

H. N. HCl によるもの

分解度僅かなる爲め算出しない。

これによつて見るに glycylglycyl-dl-phenylalanine の分解速度はその分解の初期に於ては 2 倍規定、1 規定各苛性曹達溶液、10 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液によるものゝ順となり略々 glycylglycine のものに類似すれど分解の後期に至りては 10 倍規定鹽酸液、2 倍規定、1 規定各苛性曹達溶液によるものゝ順に變じ全く Glycyl-dl-phenylalanine のものに同じくなるのみならず 5 倍規定鹽酸液と 1 規定苛性曹達溶液によるものが相交錯せる點ま

でも類似してゐる。而して分解初期即ち全窒素に對してアミノ態窒素の約65%に達するまでは分解が極めて速かなる事より考ふるに、初期の分解は主として最も分解し易き glycyl と glycyl 間の—CONH—の分解によるものにして後期の分解は比較的分解され難き glycyl と phenylalanine の間の—CONH—が前者の既に分解終了したる後も尙残りて分解さるものと解す可きである。

然しながら第1次に glycyl 間のものが分解され次に第2次として glycyl と phenylalanine の間のものが分解さるものにはあらずして前章各 peptide の項にて述べし如く勿論兩者とも同時に分解を初むるものである。

これ分解初期に於て10倍規定鹽酸液によるものが glycylglycine のものに比し遙かにアミノ態窒素を生ずる事大にしてその順位も第3位に上るは此の分解剤によりて最も分解し易き glycyl-dl-phenylalanine が同時に分解しつゝあるものと解せざるを得ない。又分解終了に至るまでの時間を考察するに glycyl-dl-phenylalanine と略々同じである。

例へば10倍規定鹽酸液、2倍規定苛性曹達溶液によるものは兩者とも約11晝夜にて同時に分解終了し、5倍規定鹽酸液、1規定苛性曹達溶液によるものは約1ヶ月後に兩者共全窒素に對しアミノ態窒素が約90%に達するが如き事等にて證せらる、即ち peptide 中に存する分解し得る—CONH—は總て同時に分解を始め而して分解終了に至るまでの時間は最も分解おそき—CONH—に左右されるものであり、又ある peptide の前後に如何なるアミノ酸を結合させても原の peptide の—CONH—の分解速度を亂す事はない云ふ。

前各章に述べし事を更に明らかにするものである。其の他分解剤の濃度と分解速度の關係等も前述の各 peptide のものと同様である。

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、1規定、 $\frac{1}{5}$ 規定各苛性曹達溶液によるものは拋物線型を示し、他は双曲線型を表はしてゐる。

摘 要

1. 前章に引き續き蛋白質構造考察の一助となす爲めに glycine と l-tyrosine 及び glycine と dl-phenylalanine より成る peptide 並に夫等の無水物の酸及び alkali による分解速度に就いて研究した。
2. 供試品として glycyl-l-tyrosine, glycyl-l-tyrosine anhydride (l-tyrosylglycine anhydride), glycyl-dl-phenylalanine, glycyl-dl-phenylalanine anhydride (dl-phenylalaninylglycine anhydride), Benzoylglycyl-dl-phenylalanine, Glycylglycyl-dl-phenylalanine の6種を合成した。
3. 分解剤として用ひた薬品の種類、溫度、分解速度測定法等は前各章に述べしものと同じく且

つ分解によりて生じたるアミノ態窒素を全窒素に對する百分率として曲線に表はし數學的式を算出し適時の分解速度を計算し得る如くし併せて夫れ等の曲線型を研究した事も亦前各章に於て行ひたるものと同様である。

4. 而してこの式より算出したる全窒素に對するアミノ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々 2% 以内に止つたが只 Benzoylglycyl-dl-phenylalanine の分解末期に於けるものが精々その差大にして 5% に達したものである。

5. Glycyl-l-tyrosine は前各章に述べし dipeptide 中 glycine の前にある總てのものに比して比較的鹽酸液によりて分解され易く分解速度による分解剤の順序は 10 倍規定鹽酸液が第 1 位になる。

6. 又 glycyl-l-tyrosine は鹽酸液によるものが分解初期に於て著るしく分解し後緩徐となる。これ今まで述べし dipeptide の總てが苛性曹達溶液によるものが分解初期の分解著るしく後緩徐となる事と全く相反してゐる。

7. 然し尙ほ同じ濃度による分解剤にては鹽酸よりも苛性曹達によりて遙かに分解され易い。

8. 且つ分解剤の濃度の増加に伴ひて著るしく分解速度も速かになり、特に濃度強きものによるものは初期に於て分解の著るしき事は前各章に述べし各種の peptide のものに類似してゐる。

9. glycyl-l-tyrosine の分解速度は glycyl-dl-valine よりは少しく速いが其の他の今迄述べし glycine の前にある dipeptide のものよりおそい。

10. glycyl-l-tyrosine の分解速度を表はす曲線型は大部分拋物線型を示す事は前述各章に述べし dipeptide のものと同様である。

11. glycyl-dl-phenylalanine の分解速度による分解剤の順序及び分解速度は殆んど glycyl-l-tyrosine と同じである。が只苛性曹達溶液によるものが稍々 分解が速い。又分解速度を示す曲線型が大部分双曲線型を示してゐるのが異なる。

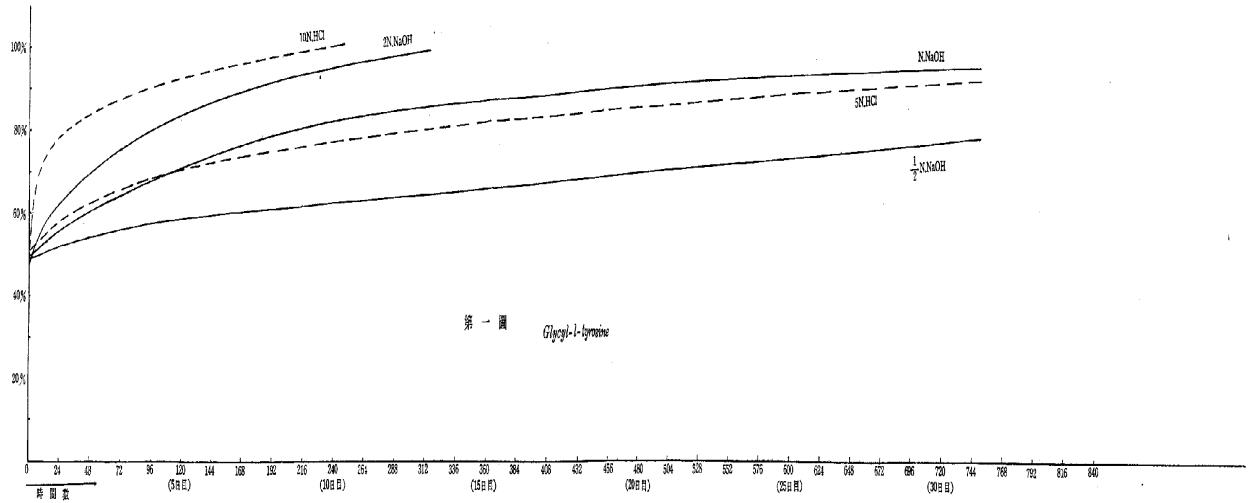
12. Glycylglycyl-dl-phenylalanine の分解速度による分解剤の順序は初期に於ては glycylglycine のものと略々 同様にして後期にては全く glycyl-dl-phenylalanine のものに同じである。

13. 而して初期に於てアミノ態窒素の生ずる量極めて大であるが後期に於ては頗る小となる。

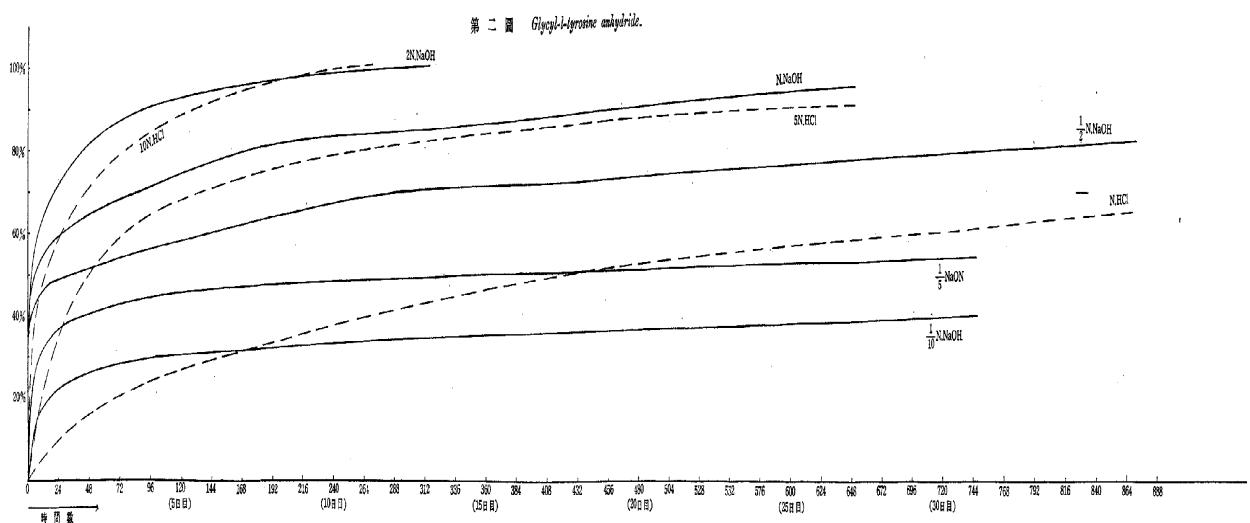
14. これ初期に於ては glycyl 間の—CONH— が glycylglycine 單獨の場合と同様に分解し後期にては分解のおそき glycyl と phenylalanine 間の—CONH— が前者の分解の終りたる後にも尙ほ残りが分解するものである。

15. 又分解終了に至るまでの時間は全く glycyl-dl-phenylalanine のものと同様である。

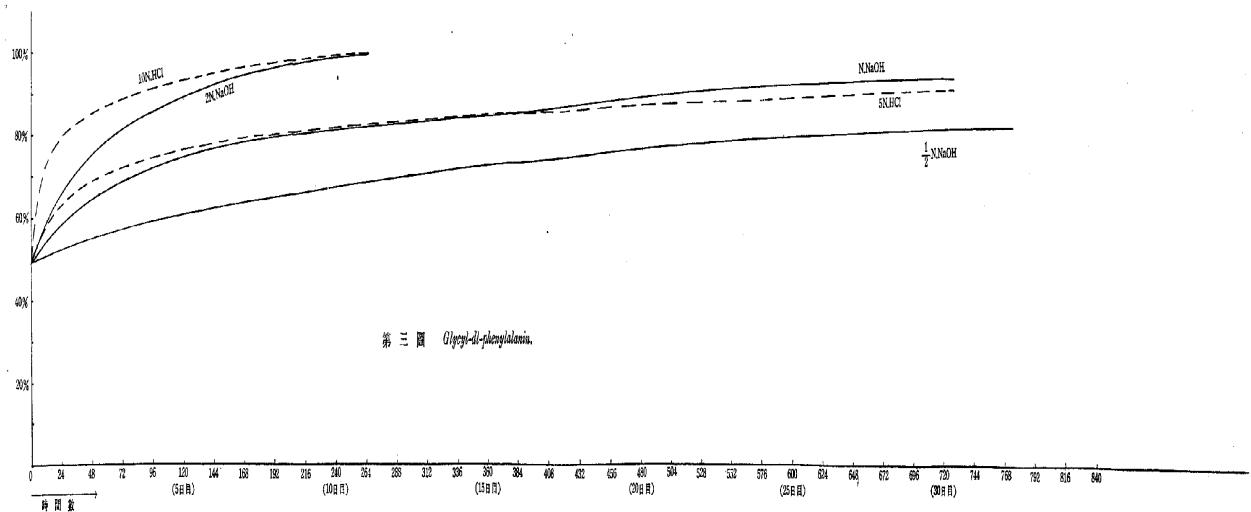
16. 即ち peptide の中の—CONH— はその peptide の前後に他のアミノ酸が結合してもその分解速度には影響を受けない事になる。



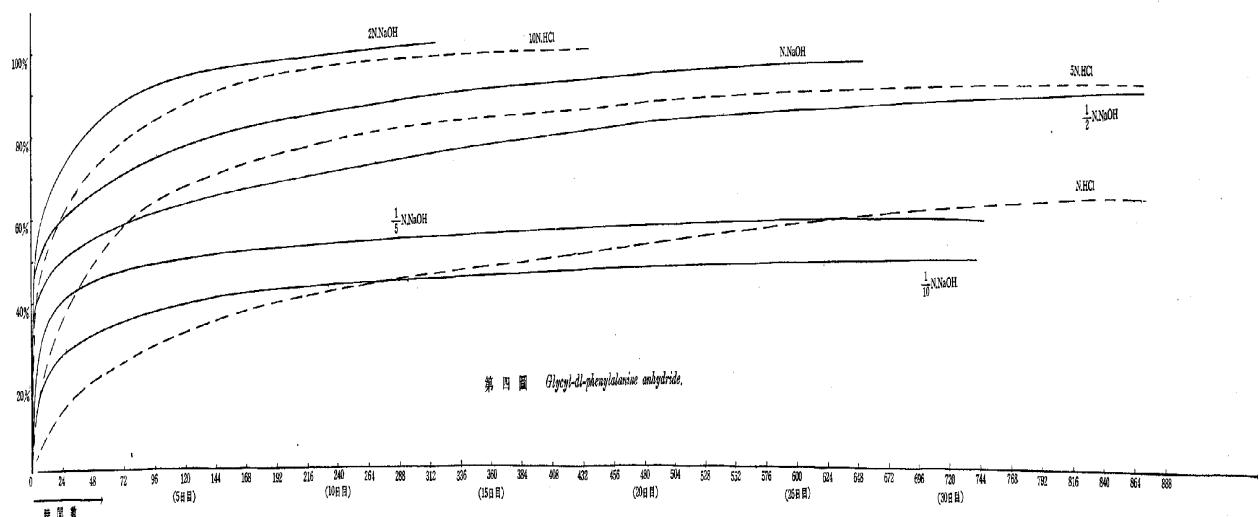
第一圖 Glycyl-L-lysine



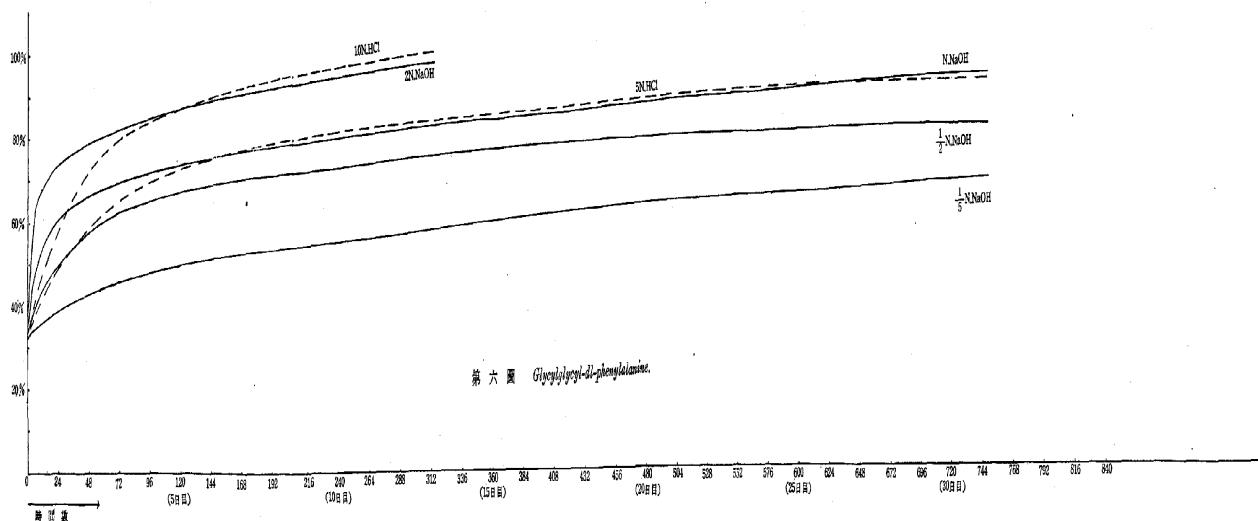
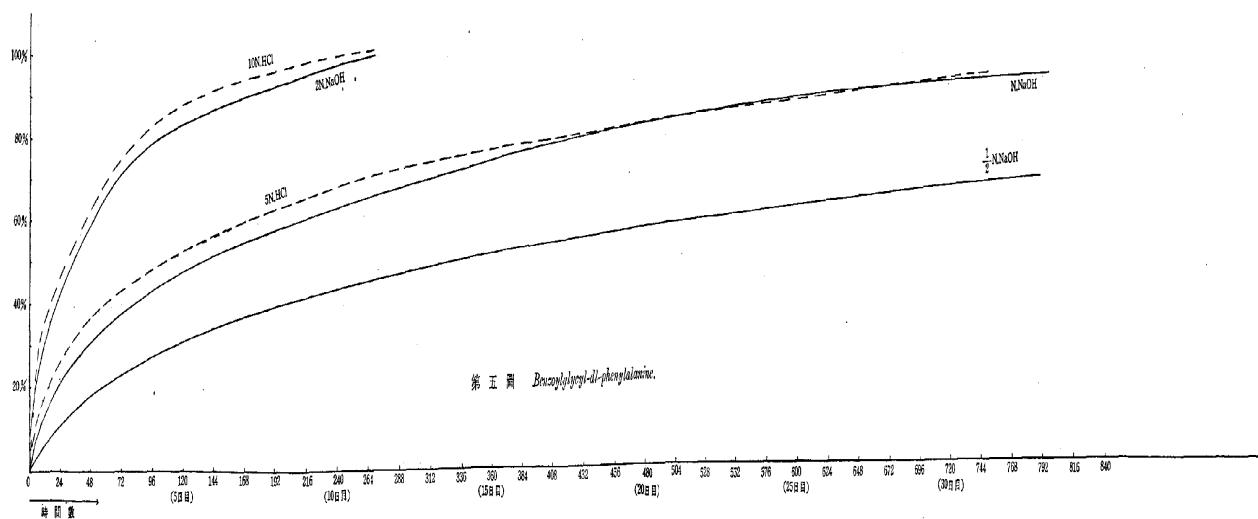
第二圖 Glycyl-L-lysine anhydride.



第三圖 Glycyl-D-phenylalanine.



第四圖 Glycyl-D-phenylalanine anhydride.



17. glycylglycyl-dl-phenylalanine の分解速度を示す曲線型は塩酸液によるものは双曲線型を呈性曹達によるものは略々抛物線型を示してゐる。
18. glycyl-l-tyrosine anhydride の分解速度は全窒素に對するアミノ態窒素の50%に達するまでは極めて速かなる事前各章に述べし anhydride のものと同じである。
19. これ第1次の分解として diketopiperazine 環の開かれて鎖状の peptide となる爲めである。
20. 而してその環を開くまでの速度による分解剤の順序は前述の各種の anhydride のものに類似すれど塩酸液によるものが稍々進んでゐる。
21. 又環の開かるゝ速度は glycyl-dl-valine anhydride のものよりは速かなれども今まで述べし他の anhydride のものよりはおそい。
22. 然しこの環の開かるゝ速度は peptide の鎖状の切斷さるゝものより極めて速き事は亦他の anhydride のものに同じである。
23. 閉環後に生ずる peptide は l-tyrosylglycine の分解速度を測定しない爲め判然としないが第2次の分解速度より考察して l-tyrosylglycine と glycyl-l-tyrosine の兩者を生ずるもの如くである。
24. この glycyl-l-tyrosine anhydride の分解速度を表はす曲線型は略々前述の各無水物と同様に抛物線型を表はしてゐる。
25. Benzoylglycyl-dl-phenylalanine の分解速度による分解剤の順序及び分解終了に至るまでの時間數は略々 glycyl-dl-phenylalanine のものに同じである。
26. 卽ち今迄述べし Benzoildipeptide の總てが原の dipeptide より分解終了に至るまでの時間が延長せるのに比しその趣を異にしてゐる。
27. 此れ Benzoyl と glycyl の間の一CONH一が glycyl と dl-phenylalanine の間のものより分解し易い爲めである。
28. 要するに glycyl-dl-phenylalanine は Benzoyl の結合によりてその分解速度に影響さる事は殆んどなく今迄述べし總ての peptide と Benzoyl peptide との間の關係と同じものを有してゐる。
29. 只今まで述べし總ての Benzoylpeptide は大部分、分解速度を表はす曲線型が双曲線なるに反し Benzoylglycyl-dl-phenylalanine は殆んど抛物線型を呈してゐる事が異なる。