

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 (第八報)
(グルシン・エル・アスパラギン酸に就いて)

農學博士 鈴木重雄

前報に引き続き今回はグルシン・エル・アスパラギン酸に就いて報告する。

供試品の合成

Chloracetyl-l-aspartic acid の合成



3 瓦の獨逸カールバム製 l-aspartic acid (全窒素 10.47%, 理論數 10.52%, 熔融點 269~270°C (不訂正) を 2 倍規定苛性曹達溶液 22.5cc に溶解し更らに 2 倍規定苛性曹達溶液 23cc と 3 瓦の chloracetyl chloride を定法の如く加へ 5 倍規定鹽酸液を以て微酸性となし低温低壓にて全く乾固するまで蒸發し殘渣に醋酸エーテル 20cc を加へ逆流冷却器を附し 10 分間熱したる後濾過する。此の操作を 3 回繰り返したる後各醋酸エーテルの溶液を合し冷却したる後再び濾過し減壓の下に醋酸エーテルを蒸發する時は油狀黄色の物質を得る。

之れに石油エーテルを少量加へ激しく攪拌し硫酸乾燥器中にて充分真空にして乾燥する時は遂に固結するを以て更らに醋酸エーテルに溶解し少量の骨炭を加へ煮沸濾過する。此の操作を反覆する事によつて純粹の chloracetyl-l-aspartic acid を得る。

該結晶はニンヒドリン反應及びハロゲンイオンの反應を呈しない。毛細管中にては 140~143°C (不訂正) に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	6.61%
理論數	6.69%

Glycyl-l-aspartic acid の製法



前記 chloracetyl-l-aspartic acid に約 5 倍量の 30% アムセニア水を加へ 3 日間室温に放置したる後、水酸化バリウム及び硫酸銀を用ひて定法の如くして鹽化アムモニウムを除去し低温低壓の下に蒸發する時は舍利別狀のものを得る。此れに數回無水アルコールを加へ低壓の下に蒸發する時は

遂に固き不定形の物質が得らる。此のものを可及的少量の水に溶解し過剰の無水アルコールを加へ冷蔵庫中に數日間放置する時は glycyl-l-asparatic acid の結晶を得る。

更に此の操作を反覆し再結せしものは極めて吸濕性の物質にして強酸性を呈し殆んどアルコールに溶解しない。ニンヒドリン反應は顯著にして毛細管中にて急に熱すれば 200~202°C (不訂正) にて瓦斯を發生し熔融する。

全窒素及びアミノ態窒素をハルブマイクロケールダール法及びフォルモル法にて夫々定量すれば次の如くである。

全窒素	實驗數	14.59%
	理論數	14.74%
アミノ態窒素	實驗數	7.34%
	理論數	7.37%

分解速度の測定

glycyl-l-asparatic acid の分解速度の測定法、使用せる分解劑、分解速度を表はす數學的式の算出は總て前各章に述べしものと同様に行つた。

次に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を擧ぐれば次の如くである。

1. A. Glycyl-l-asparatic acid 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%
1/23	午 前 8.30 ^{時分}	7.34	49.79
"	" 10.15	8.04	54.54
"	午 後 1.30	8.39	56.92
"	" 5.20	9.90	61.67
1/24	午 前 11.35	10.49	71.16
1/26	" 11.10	12.24	83.04
1/29	" 8.15	13.29	90.16
2/1	" 9.45	13.99	94.91
2/4	" 11.15	14.34	97.28
2/7	午 後 12.20	14.69	99.66

B. Glycyl-l-asparatic acid 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%
1/23	午 前 8.30 ^{時分}	7.29	49.46
"	" 10.20	7.64	51.83
"	午 後 5.25	7.99	54.20
1/24	午 前 11.40	8.68	58.89
1/26	" 11.15	9.72	65.94
1/29	" 12.20	10.76	73.00
2/1	" 9.50	11.46	77.74
2/4	" 11.25	12.15	82.43
2/8	" 10.35	12.50	84.80
2/14	午 後 2.00	12.85	84.17
2/22	午 前 9.10	13.19	89.48

C. Glycyl-l-asparatic acid $\frac{1}{2}$ 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%
1/23	午 前 8.30 ^{時分}	7.31	49.59
"	午 後 5.25	7.65	51.90
1/24	午 前 11.45	8.00	54.27
1/26	" 11.20	8.70	59.02
1/28	午 後 12.25	9.05	61.40
2/2	" 2.15	9.74	66.08
2/8	" 2.25	10.44	76.82
2/14	" 2.05	11.13	75.51
2/22	午 前 9.19	11.83	80.25

D. Glycyl-l-asparatic acid $\frac{1}{5}$ 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%
1/23	午 前 8.30 ^{時分}	7.28	49.39
1/24	" 11.50	7.63	51.76
1/29	午 後 4.25	7.98	54.14
2/4	午 前 11.50	8.33	56.51
2/11	" 10.20	8.67	58.32
2/22	" 9.20	9.02	61.19

E. Glycyl-l-asparatic acid $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液による。

1ヶ月を經過するも全く分解しない。

F. Glycyl-l-asparatic acid 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%
1/23	午 前	8.40	7.28	49.39
"	"	10.30	7.97	54.07
"	午 後	1.35	8.66	58.75
"	"	5.30	9.36	63.50
1/24	午 前	11.55	10.40	70.55
1/26	"	11.35	12.13	82.29
1/29	"	8.50	13.51	91.65
2/1	午 後	12.30	14.21	96.40
2/4	"	12.20	14.89	101.01

G. Glycyl-l-asparatic acid 5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%
1/23	午 前	8.40	7.31	49.59
"	"	10.35	7.66	51.97
"	午 後	4.40	8.36	56.71
1/24	"	12.05	9.05	61.40
1/26	午 前	11.40	10.10	68.52
1/29	午 後	4.55	11.14	75.57
2/1	"	12.40	11.84	80.32
2/3	"	1.35	12.19	82.70
2/8	午 前	10.50	12.88	87.38
2/14	午 後	2.15	13.23	89.75
2/22	午 前	9.40	13.93	94.50

H. Glycyl-l-asparatic acid 1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%
1/23	午 前	8.40	7.30	49.52
1/24	午 後	12.10	7.99	54.20
1/29	"	5.00	8.34	56.59
2/2	"	2.50	8.69	58.95
2/8	午 前	11.15	9.04	61.33
2/14	午 後	2.20	9.38	63.63
2/22	午 前	9.45	9.38	63.63

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の如くである。

此の曲線を基礎として最小自乘法により算出したる數定的式を示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 49.79 + \frac{x}{0.01829x + 0.8451}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 49.46 + \frac{x}{0.02060x + 3.0790}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 49.59 + 0.8381x^{0.54654}$$

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

分解しない爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 49.39 + \frac{x}{0.01856x + 0.6926}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 49.59 + 3.873x^{0.37776}$$

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 glycyL-l-asparatic acid 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、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、前章まで述べし各 dipeptide の中 glycine の前にあるものに比較すれば鹽酸液によりて分解され易い。

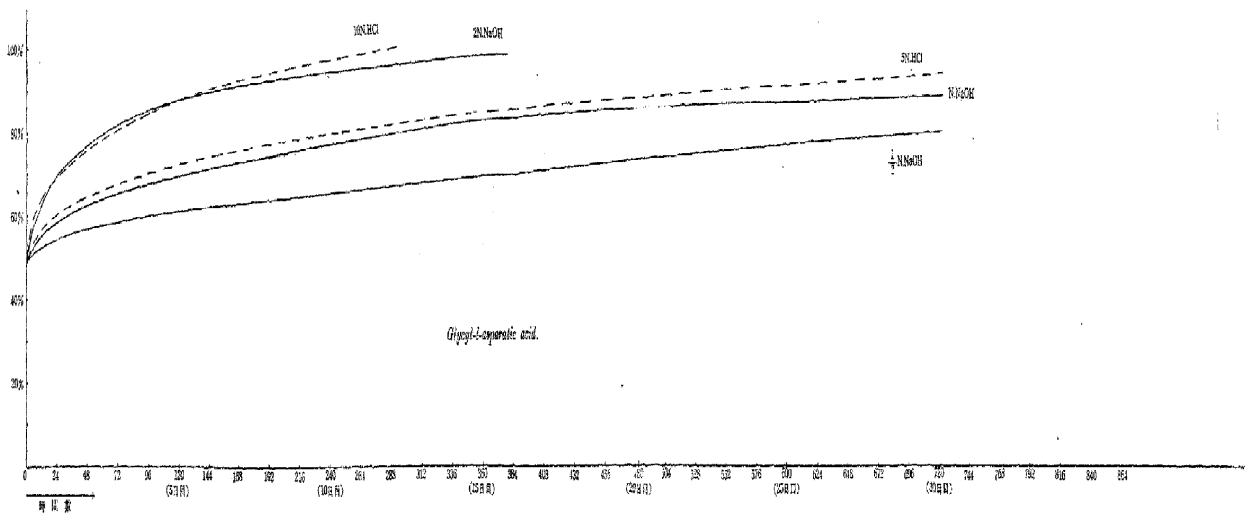
殊に濃度薄きものに比較的分解され易い、例へば10倍規定鹽酸液によるものは glycyL-l-tyrosine 及び glycyL-dl-phenylalanine のものに及ばないから5倍規定鹽酸液によるものは前2者にては何れも第4位であるが glycyL-l-asparatic acid にては第3位に進み又1規定鹽酸液によるものゝ分解度も亦前2者より進んでゐるが如きである。

而して此の2者は今まで述べし dipeptide の中最も鹽酸液によりて分解され易きものなる事よりして glycyL-l-asparatic acid は一層鹽酸液により分液され易き事が判る。

然しそれにては尙同じ濃度の苛性曹達溶液によるものよりは遙るかに分解がおそい。

例へば1規定苛性曹達溶液によるものとその5倍の濃度である。5倍規定鹽酸液によるものゝ分解速度が相類似してゐるが如きである。

要するに glycyL-l-asparatic acid の分解は比較的鹽酸液によりて分解され易く苛性曹達溶液に



よりて分解され難い。殊にこの差は濃度薄きものによく表はれる。これ glycyl-l-asparatic acid は dicarboxylic acid なるを以て今迄述べし monocarboxylic acid のものに比し酸性が強き爲め分解剤の濃度に影響を與へる。

即ち苛性曹達溶液はその alkality を減じ鹽酸液はその acidity を増進する事になる。而してその分解力に及ぼす影響は濃度薄きものほど著るしく表はれるを以て前記の如く他の peptide に比し濃度薄き苛性曹達溶液によりては殆んど分解されぬが鹽酸液によるものは分解増進する事になる。

次に分解終了に至るまでの時間による分解速度は glycyl-dl-valine より稍々速かにしてよく glycyl-l-tyrosine のものに類似してゐる。

分解速度を示す曲線型は前記式にて示すが如く濃度強き 2 倍規定、1 規定、各苛性曹達溶液及び 10 倍規定鹽酸液によるものが双曲線型を表はし他は總て拋物線型を示してゐる。

摘 要

1. 前各章に於て述べし如き目的を以てこの章にては glycyl-l-asparatic acid を合成しその分解速度を研究した。
2. 分解剤の種類、濃度、分解速度の測定法、分解速度を示す曲線及び數學的式の算出法等總て前各章で行ひたるものと同様にした。
3. 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も亦式より算出したるものもよく一致した。
4. glycyl-l-asparatic acid の分解は今まで述べし dipeptide のものに比し比較的苛性曹達溶液よりも鹽酸液によりて分解され易い。特に濃度薄いものに於て著るしくこれを認める事が出来る。
5. これ glycyl-l-asparatic acid は dicarboxylic acid なる爲め酸性強くこれが分解剤の濃度を變更さず爲めである。
6. 而してその分解力に及ぼす影響は濃度薄きものほど著るしく現はれる事は當然である。
7. 分解終了に至るまでの速度はよく glycyl-l-tyrosine のものに類似してゐる。
8. 分解速度を表はす曲線型は濃度強き分解剤によるものは双曲線型を示し薄きもの拋物線型を表はしてゐる。