

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 (第六報)
(グリシンと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アラニ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 -Brompropionylglycine の合成



10 瓦の glycine を 134 cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し此れに 34 瓦の dl- α -Brompropionyl-bromide と 20 cc の 1 規定苛性曹達溶液を常法の如く添加し 5 倍規定鹽酸液 40 cc を加へ酸性にしたる後減壓の下に全く乾固するに至るまで蒸發し殘渣を數回溫エーテルを以て浸出し該浸出液を合して過量のエーテルを除去し石油エーテルの過剰を加ふる時は dl- α -Brompropionylglycine の結晶が得らる。

該粗製品を約 10 倍量の熱したるクロ、ホルムより再結精製し硫酸上にて乾燥したるものはニンヒドリン反應、ハロゲンイオンの反應を呈しない。

熔融點は 100~104°C (不訂正) にしてハルブミクロケールゲール法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

實驗數 6.57 %

理論數 6.67 %

dl-Alanylglycine の製法



前記 dl- α -Brompropionylglycine に約 5 倍量の 25% アムモニア水を加へ 37°C に 3 日間放置したる後減壓の下に全く乾固するまで蒸發し更に無水 alcohol を少量加へて再び蒸發し殘渣を熱せる無水 alcohol に處理して臭化アンモニウムを除去し可及的少量の 50% の alcohol に溶解し更に過剰の無水 alcohol を加ふる時は dl-alanylglycine の結晶を得る。

之れを同じ操作を繰り返す事により精製したるものはニンヒドリン反應を呈しアムモニウムイオンの反應なし、溶融點は 226~229°C (不訂正) にしてハルブマイクロケールダール法により全窒素をフォ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	18.92 %
	理論數	19.18 %
アミノ態窒素	實驗數	9.19 %
	理論數	9.59 %

絹屑より α -Alanine の製出



第1章に於て述べし絹屑の分解液より glycine ethyl ester 鹽酸鹽を分ち取りたる母液を低温低壓にて出来る丈け濃厚にしたる後適當の試薬瓶に採りそれに $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 容の水を加へ起寒劑にて十分に冷却したる後適量のエーテルを添加振盪し鹽酸を中和するに足る可き量より稍々多量の33%の苛性曹達溶液を約4回に分ちて加へ後充分乾固せる炭酸加里を振盪しつつ加ふる時はエーテル層は上方に分離し來るを以て之れを他の瓶に移す。數回此の操作を繰返し分ち採りたるエーテルを合し之れを炭酸加里と共に振盪したる後更に無水硫酸曹達を加へて水分を除去し次に常溫にてエーテルを蒸發し去り該液を真空蒸溜器に移し受器を充分寒劑にて冷却しつつ50~70°Cの下に低壓、蒸溜を行ふ時には d-alanine ester を得る。之れに約10倍量の蒸溜水を加へ圓底瓶に入れ逆流冷却器を附し砂皿上にて約3時間煮沸する時はアルカリ性が消失するに至る。次に之れを蒸發皿に移し湯煎上にて蒸發濃厚にする時は柱狀の白色の結晶を得る。

此れを熱水より骨炭を加へ再結、精製、乾燥せしものはアラニン特有の甘味を有しニンヒドリンの反應を呈し 295~297°C (不訂正) にて溶融し全窒素をハルブマイ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	15.51 %
理論數	15.73 %

Chloracetyl-d-alanine の合成



前記 d-alanine 2 瓦を 26 c.c. の1規定苛性曹達溶液を溶解し 3.2 瓦の chloracetyl chloride と 40cc の1規定苛性曹達溶液を充分冷却しながら交互に添加、振盪する事常法の如くしたる後、5倍規定鹽酸液を加へ酸性となし低温の下に充分水分を除する時は舍利別狀のものを得、これにアセトン 30cc を加へ煮沸濾過し、1晝夜冷蔵庫中に放置し常溫の儘低壓にてアセトンを蒸發する時は

初め舍利別状をなせど長く 0°C に放置すれば結晶となるを以て此れを粘土板上にて再結精製乾燥の後充分石油エーテルに洗滌せしものはニンヒドリン反応なく水、アルコール、アセトンに可溶、エーテル、石油エーテルに不溶の物質にして 94°C (不訂正) にて溶融し全窒素をハルブマイクロケールダール法にて定量せしに次の如くである。

實驗數	8.72 %
理論數	8.46 %

Glycyl-d-alanine の製出



chloracetyl-d-alanine に約 7 倍の 30% のアムモニア水を加へ 37°C に 3 日間放置したる後低壓低温の下に蒸發する時は粘質性の物質を得べし之れを少量の水に溶解し硫酸銀及び水酸化バリウムを以て完全に鹽化アムモニウムを除去し後低温低壓の下に水分を全く除き去る時は Glycyl-d-alanine の結晶を得る。

該結晶は極めて吸濕性强くニンヒドリン反応を呈しハロゲンイオン反応を呈しない。

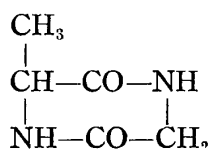
毛細管中にて急に熱すれば 215°C (不訂正) にて褐色になり、230~233°C (不訂正) にて溶融する。

全窒素及びアミノ態窒素を夫々ハルブマイクロケールダール法及び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	19.11 %
	理論數	19.18 %
アミノ態窒素	實驗數	9.14 %
	理論數	9.59 %

Glycyl-d-alanine anhydride の製出

(d-alanylglycine anhydride)



1.5 瓦の前記 Glycyl-d-alanine に 15cc の無水 alcohol を加へ乾燥せる鹽酸瓦斯を飽和するまで導き減壓の下に全く乾固するまで蒸發し、更に 10 瓦の無水 alcohol を加へ同じ操作を繰返す時は Glycyl-d-alanine ethyl ester の鹽酸鹽を得る。

此れを 25 cc の熱せる alcohol に溶解しよく振盪しつつ 0°C にてアムモニアを飽和せしめたる

25cc の alcohol を加へ更に 0°C に冷却しつつアムモニア瓦斯を充分に通じたる後冷蔵庫中に放置する時は無水物の結晶を生ずるを以て此れを濾過し 0°C に冷却せし少量の水にて洗滌し鹽化アムモニウムを除き可及的少量の熱水より再結、精製、乾燥せしめたるものは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毛細管中にて熱すれば判明ならざれども 238~245°C (不訂正) の間にて溶融する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	22.07 %
理論數	21.88 %

dl- α -Brompropionylglycylglycine.



4.5 瓦の glycine anhydride を 45cc の 1 規定苛性曹達溶液に溶解し 30 分間室温にて振盪したる後常法の如く 10 瓦の dl- α -Brompropionyl bromide と 60cc の 1 規定苛性曹達溶液を加へ後 5 倍規定鹽酸液にて酸性となし冷蔵庫中に放置する時には結晶を生ずるを以て此れを濾過、乾燥後熱水より再結、精製、乾燥せしめたるものはニンヒドリン反應、ハロゲンイオン反應なく、熔融點 163~165°C (不訂正) にしてハルブミクロケールダール氏法にて全窒素を定量せしに次の如くである。

實驗數	10.28 %
理論數	10.49 %

dl-Alanyl glycylglycine の製出



前記 dl- α -Brompropionylglycylglycine に約 5 倍量の 25% アムモニア水を加へ 37°C に 3 日間放置し後、蒸發乾燥後少量の熱水を溶解し無水 alcohol によりて結晶を生ぜしむる事常法の如くなるものはニンヒドリン反應を呈し毛細管中にて熱すれば約 200°C (不訂正) にて着色し 208~210°C (不訂正) にて分解する。

全窒素、アミノ態窒素をハルブミクロケールダール氏法及び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	20.47 %
	理論數	20.69 %
アミノ態窒素	實驗數	6.51 %
	理論數	6.93 %

dl- α -Brompropionyl diglycylglycine の合成



3 瓦の diglycylglycine を 2 規定苛性曹達溶液 8 cc に溶解し常法の如く 4.5 瓦の dl- α -Brompropionylbromide と 12cc の 2 規定苛性曹達溶液を加へ後 49% の臭化水素液 4.5 cc を加へ酸性にする時は大部分の dl- α -Brompropionyldiglycylglycine の結晶を得る。此れを濾過し濾液を低壓の下に蒸發すれば尙ほ少量の結晶得らる。

該結晶を可及的少量の熱水より再結、精製、乾燥せしめたるものはニンヒドリン反應及びハロゲン反應なく毛細管中にて熱すれば 176~178°C (不訂正) にて熔解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	12.62 %
理論數	12.97 %

dl-Alanyldiglycylglycine の製出



常法の如く dl- α -Brompropionyldiglycylglycine を 5 倍量のアムモニア水に溶解し 5 日間 37°C に放置したる後臭化アムモニウムを硫酸銀と水酸化バリウムを用ひて完全に除去したる後減壓の下に全く乾固するに至るまで蒸發し残渣を可及的少量の熱水に溶解し過量の無水アルコールを加へ冷蔵庫中に放置する時は dl-alanyldiglycylglycine の結晶を得らる。

該粗製品を再び約 6 倍量の熱水に溶解しアルコールに據り精製乾燥せしめたるものはニンヒドリン反應を呈しアムモニウムイオンの反應なく毛細管中にて熱すれば 218°C (不訂正) にて着色し 239~241°C (不訂正) にて分解する。

ハルブミクロケールダール法及びフォルモル法にて全窒素を定量すれば次の如くである。

全窒素	實驗數	21.79 %
	理論數	21.54 %
アミノ態窒素	實驗數	5.07 %
	理論數	5.39 %

分解速度の測定

peptide, amino acid anhydride 等の供試の分解速度測定法、分解に用ひた藥品等は第 1、第 2 章に述べたるものと同じである。

又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算出し曲線にて表はし此れを基礎として分解速度を算出し得る數學的式を表はすと同時に曲線型を研究したる事も亦前 2 章と同様である。

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. dl-Alanylglycine. 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%
1/18	午 前 8.00 ^{時 分}	9.41	50.11
"	" 9.45	10.76	57.29
"	午 後 12.15	12.19	64.91
"	" 1.55	12.89	68.64
"	" 5.20	13.93	74.17
1/19	午 前 8.45	17.42	92.76
"	午 後 4.45	18.81	100.16
1/20	午 前 10.25	"	"

B. dl-Alanylglycine 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%
1/18	午 前 8.00 ^{時 分}	9.42	50.16
"	" 9.50	10.12	53.89
"	午 後 12.20	10.81	57.56
"	" 5.00	11.86	63.21
1/19	午 前 8.50	14.30	76.20
"	午 後 4.40	15.00	79.87
1/20	午 前 10.30	16.40	87.32
1/21	午 後 12.40	17.79	94.78
1/22	" 2.20	18.49	98.46
1/23	" 4.40	18.84	100.38

C. dl-Alanylglycine $\frac{1}{2}$ 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%
1/18	午 前 8.00 ^{時 分}	9.45	50.32
"	" 10.35	9.80	52.18
"	午 後 5.05	10.50	55.91
1/19	午 前 8.55	11.55	61.50
1/20	午 後 1.35	13.30	70.82
1/21	" 12.50	14.70	78.28
1/22	" 2.35	15.75	83.87
1/23	" 12.45	16.45	87.59
1/24	" 4.55	17.15	91.32
1/26	" 12.05	17.85	95.05
1/29	" 2.50	18.20	96.91
2/ 3	午 前 9.25	18.90	100.64

D. dl-Alanylglycine $\frac{1}{5}$ 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%
1/18	午 前 8.10 ^{時分}	9.41	50.11
"	午 後 5.19	9.76	51.97
1/19	" 4.09	10.11	53.83
1/21	" 12.55	11.15	59.37
1/23	" 4.50	11.85	63.10
1/26	" 12.10	12.55	66.83
2/ 1	午 前 9.40	13.94	74.17
2/ 7	" 10.05	15.34	81.68
2/12	" 11.00	16.38	87.22
2/19	午 後 2.30	17.43	92.81

E. dl-Alanylglycine $\frac{1}{10}$ 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. dl-Alanylglycine 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%
1/18	午 前 8.20 ^{時分}	9.35	49.79
"	" 10.00	10.05	53.51
"	午 後 12.35	10.74	57.19
"	" 5.30	11.77	62.67
1/19	午 前 9.05	13.51	71.94
"	午 後 4.50	14.19	75.56
1/20	午 前 10.35	15.23	81.10
1/21	午 後 1.15	16.28	86.69
1/22	" 3.45	16.97	90.36
1/24	" 5.05	18.36	97.77
1/26	" 2.10	18.70	99.57

G. dl-Alanylglycine 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%
1/18	午 前 8.20 ^{時分}	9.40	50.05
"	午 後 1.30	10.10	53.78
"	" 5.25	10.44	55.59
1/19	午 前 9.00	11.14	59.32
1/20	午 後 1.50	12.53	66.72
1/21	" 6.10	13.58	72.31
1/24	午 前 8.00	14.97	79.71
1/26	午 後 2.00	15.67	83.44

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/28	午 前 11.05 ^{時分}	16.01	85.25
2/ 1	" 10.05	17.06	90.84
2/ 5	午 後 2.30	17.76	94.57
2/12	午 前 11.45	18.45	98.25

H. dl-Alanylglycine 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%
1/18	午 前 8.20 ^{時分}	9.36	49.84
1/19	午 後 4.15	9.70	51.65
1/21	" 1.05	10.05	53.52
1/26	" 2.05	10.40	55.38
2/ 1	午 前 10.20	10.74	57.19
2/ 7	" 10.30	11.09	59.05
2/15	" 10.35	11.44	60.92
2/23	" 9.40	11.78	62.73

上表の分解によりて生じたるアミノ態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。

此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

$$y = 50.11 + 6.5322x^{0.57904}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 50.16 + 4.285x^{0.540767}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 50.32 + \frac{x}{0.012332x + 1.86935}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 50.11 + \frac{x}{0.013468x + 8.3433}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

分解僅かなる爲め算出しない

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 49.79 + 3.514x^{0.53656}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 50.05 + \frac{x}{0.01709x + 2.3948}$$

H. N. HCl によるもの

分解僅かなる爲め算出しない

此れに據つて見るに dl-Alanylglycine の分解速度は 2 倍規定、1 規定苛性曹達溶液、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、 $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液によるものの順にして glycyglycine のものに比較すれば 10 倍規定鹽酸液によるものが 1 位進み全く dl-leucylglycine のものと同じであるが、その分解終了に至るまでの時間は各々異なる、即ち dl-Alanylglycine は glycyglycine に比し多くの時間を要する、殊に苛性曹達溶液によるものが甚しいが dl-leucylglycine に比すれば僅かである。

殊に苛性曹達溶液によるものが少ない。例へば 1 規定苛性曹達溶液に於て glycyglycine は 24 時間に dl-Alanylglycine は約 130 時間に dl-leucylglycine は約 330 時間に分解終了するが、10 倍規定鹽酸液に於ては glycyglycine は約 200 時間、dl-Alanylglycine も亦約 200 時間、dl-leucylglycine は約 430 時間を要するが如きである。

dl-Valylglycine は濃度強き分解剤にのみ僅かに分解さるるに過ぎない故殆んど比較にならぬ。其の他鹽酸と苛性曹達の作用の間に大なる差ありて苛性曹達溶液には同じ濃度の鹽酸液に比して極めて速かに分解さるる事、分解剤として用ひる藥品の濃度の増すに従ひて分解速度も亦加速度的に増加する事、殊に分解の初期に於て分解甚しき事等は總て glycyglycine 及び dl-leucylglycine とよく類似してゐる。

曲線型は前記式にて示すが如く濃度薄き $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液及び 5 倍規定鹽酸液によるものが双曲線を示す他濃度強きものは總て拋物線型を表はしてゐる。

次に glycy-d-Alanine の分解速度を示せば次の如くである。

2. A. Glycy-d-Alanine 2 倍規定苛性曹達溶液による。

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
1/16	午 前	8.10	9.18	49.87
"	"	9.35	10.71	57.02
"	午 後	12.05	12.24	65.17
"	"	2.25	13.39	71.29
"	"	5.30	14.55	77.47
1/17	午 前	10.35	17.98	95.73
"	午 後	4.30	18.74	99.78

B. Glycyl-d-Alanine 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%
1/16	午 前 8.20 ^{時分}	9.34	49.73
"	" 9.40	10.38	55.27
"	午 後 12.10	11.07	58.95
"	" 2.30	11.76	62.62
"	" 5.35	12.45	66.29
1/17	午 前 10.40	14.87	79.18
1/18	" 9.35	16.60	88.39
1/19	" 11.10	17.98	95.74
1/21	" 11.10	18.68	99.47

C. Glycyl-d-Alanine $\frac{1}{2}$ 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%
1/16	午 前 8.20 ^{時分}	9.40	50.05
"	" 9.55	9.77	52.02
"	午 後 2.30	10.49	55.86
"	" 5.40	10.85	57.77
1/17	午 前 8.55	11.94	63.58
1/18	" 9.45	13.75	73.22
1/19	" 11.15	15.20	80.94
1/21	" 11.25	17.01	90.57
1/23	" 11.30	18.08	96.38
1/29	午 後 12.30	18.81	100.16

D. Glycyl-d-Alanine $\frac{1}{5}$ 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%
1/16	午 前 8.20 ^{時分}	9.22	49.09
"	午 後 2.00	9.52	50.69
1/17	午 前 11.05	10.11	53.83
1/18	" 10.00	10.71	57.03
1/21	" 11.30	12.20	64.96
1/23	" 11.25	13.01	69.28
1/29	午 後 4.30	14.58	77.64
2/ 2	" 2.25	15.47	82.37
2/ 7	" 2.30	16.06	85.52
2/16	" 2.20	16.96	90.31

E. Glycyl-d-Alanine $\frac{1}{10}$ 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%
1/16	午 前 8.25 ^{時分}	9.31	49.57
1/17	" 11.15	9.66	51.44
1/18	" 10.05	10.02	53.35
1/21	" 11.35	10.74	57.19
1/23	" 11.40	11.09	59.05
1/29	午 後 4.40	11.45	60.97
2/ 2	" 2.30	11.81	62.89
2/ 8	午 前 10.30	12.17	64.80
2/12	午 後 2.25	12.52	66.66
2/16	" 2.15	12.52	"

F. Glycyl-d-Alanine 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%
1/16	午 前 8.30 ^{時分}	9.26	49.31
"	" 10.00	10.03	53.41
"	午 後 12.20	10.80	57.51
"	" 2.00	11.19	59.58
"	" 5.45	11.96	63.68
1/17	午 前 10.05	13.89	73.96
1/18	" 10.15	15.43	82.16
1/19	" 11.25	16.59	88.34
1/21	" 11.40	18.13	96.54
1/23	" 11.45	18.52	98.62

G. Glycyl-d-Alanine 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%
1/16	午 前 8.30 ^{時分}	9.44	50.27
"	" 10.30	9.82	52.40
"	午 後 5.45	10.58	56.34
1/17	午 前 10.10	11.33	60.33
1/18	" 10.20	12.84	68.37
1/21	" 11.45	14.73	78.43
1/24	" 11.20	15.86	84.45
1/29	午 後 3.10	16.61	88.44
2/ 5	" 2.10	17.37	92.49
2/18	午 前 10.50	18.16	96.59

H. Glycyl-d-Alanine 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%
1/16	午 前 8.30 ^{時分}	9.57	51.01
1/17	" 10.20	9.96	53.03
1/21	午 後 12.10	10.34	55.06
1/23	正 午 12.00	"	"
1/29	午 後 5.05	10.72	57.08
2/ 2	" 2.45	11.11	59.16
2/ 8	午 前 11.10	11.49	61.18
2/18	午 後 2.20	11.87	63.21

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て示せば別紙第2圖の如くである。

此の曲線を基礎として最小自乘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

$$y = 49.87 + 7.663x^{0.54776}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 49.73 + 6.325x^{0.4516}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 50.05 + 2.030x^{0.61575}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 49.09 + 1.072x^{0.56719}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

分解僅かなる爲算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 49.31 + 5.3604x^{0.45877}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = \frac{x}{0.01983x + 1.9172} + 50.27$$

H. N. HCl によるもの

分解僅少なる故算出しない。

之れによつて見るに Glycyl-d-alanine の分解速度は 2 倍規定、1 規定苛性曹達溶液、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、 $\frac{1}{10}$ 規定各苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液によるものの順になり dl-Alanylglycine のものと全く同じであるが glycyl-dl-leucine 及び Glycyl-dl-

Valine のものに比すれば 10 倍規定鹽酸液によるものと 1 規定苛性曹達によるものが相交代してゐる。

又 glycylglycine のものに比すれば 10 倍規定鹽酸液によるものと $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液によるものが交代してゐる。

分解速度今まで述べし各 dipeptide の中比較的速きものにして glycylglycine に次ぎ第 2 位に位してゐる、殊に苛性曹達溶液によるものが速かである。

例へば 2 倍規定苛性曹達溶液に於て分解終了に至るまでの時間は glycyl-dl-Valine は約 300 時間、glycyl-dl-leucine は約 100 時間を要するに反し glycylglycine は約 10 時間、glycyl-d-alanine は約 30 時間要する。又 10 倍規定鹽酸液にては glycyl-dl-Valine は約 340 時間、glycyl-dl-leucine は約 260 時間を要するに glycylglycine は約 210 時間、glycyl-d-Alanine は 170 時間を要するが如きである。

次に異性體である dl-Alanylglycine と比較するに濃度強き分解劑によるものは大なる差無けれども濃度薄きものは稍々大なる差が生ずる。

即ち 2 倍規定、1 規定各苛性曹達溶液に於ては兩者共に前者には 30 時間、後者には約 12 時間にて分解するに拘らず $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液によるものは glycyl-d-Alanine は約 315 時間、dl-Alanylglycine は約 385 時間を要し又前者は $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液によつて分解されるけれども後者は殆んど分解しないと云ふが如きである。

之れ既に dl-leucine と glycine 及び dl-Valine と glycine よりなる peptide の項に於て述べたる如く glycine が他の amino acid と結合したる peptide にては常に glycyl 基の前にあるものが後にあるものよりも分解速度が速いと云ふ事實を證するものである。

其の他分解劑の濃度と分解速度の關係即ち濃度の増すに従ひて速度も増し而して濃度高きもの程初期に於ける分解の速かなる點等は前述の各種 peptide と同様である。

曲線型は前記式にて示すが如く 5 倍規定鹽酸液によるものが双曲線型を示す他は總て拋物線型を表はす事も亦前述の各種 dipeptide とよく類似してゐる。

次に Glycyl-d-Alanine anhydride (d-Alanylglycine anhydride) の分解速度を示せば次の如くである。

3. A. Glycyl-d-Alanine anhydride 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%
1/26	午 前 8.10 ^{時分}	0	0
"	" 9.40	12.23	55.89
"	正 午 12.00	13.98	63.89
"	午 後 2.50	15.37	70.24
"	" 6.20	16.42	75.04
1/27	午 前 8.00	19.92	91.03
"	午 後 5.00	22.01	100.59

B. Glycyl-d-Alanine anhydride 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%
1/26	午 前 8.10 ^{時分}	0	0
"	" 9.45	10.76	49.17
"	午 後 12.15	12.15	55.52
"	" 2.45	12.84	58.68
"	" 6.25	13.54	61.88
1/27	午 前 8.05	16.31	74.54
"	午 後 5.05	17.36	79.34
1/28	午 前 9.20	19.09	87.24
1/29	午 後 4.20	20.83	95.19
1/30	" 4.50	21.52	98.35
1/31	" 4.20	21.87	99.95

C. Glycyl-d-Alanine 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%
1/26	午 前 8.10 ^{時分}	0	0
"	" 10.20	9.39	42.62
"	午 後 12.20	10.43	47.06
"	" 6.30	11.83	54.06
1/27	午 前 8.10	13.22	60.42
1/28	" 9.25	14.96	68.37
1/29	午 後 4.25	16.70	76.32
1/31	" "	18.79	85.87
2/ 2	" 3.50	20.18	92.22
2/ 8	" 2.30	21.22	96.98
2/13	午 前 8.50	21.92	100.17

D. Glycyl-d-alanine 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
1/26	午 前 8.15 ^{時分}	0	0
"	" 10.25	6.30	28.79
"	午 後 12.25	9.80	44.19
"	" 6.35	10.85	49.58
1/27	午 前 8.15	11.55	52.78
1/29	" 8.30	12.95	59.18
1/31	午 後 4.30	14.00	63.98
2/ 2	午 前 8.50	14.70	67.98
2/ 5	午 後 5.50	15.40	70.38
2/ 9	" 4.50	16.10	73.58
2/19	午 前 8.55	17.50	79.98
2/26	午 後 4.25	18.55	84.77

E. Glycyl-d-alanine 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%
1/26	午 前 8.15 ^{時分}	0	0
"	午 後 6.40	6.95	32.15
1/27	午 前 8.20	8.36	38.21
1/28	午 後 2.30	9.41	43.00
1/30	" 4.50	10.11	46.20
2/ 2	" 5.30	10.80	49.36
2/ 6	" 2.35	11.40	52.10
2/12	" 4.55	11.84	54.11
2/21	" 2.15	12.20	55.75
3/ 3	" 8.35	12.55	57.36

F. Glycyl-d-alanine anhydride 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%
1/26	午 前 8.20 ^{時分}	0	0
"	" 10.30	7.27	33.87
"	午 後 12.30	9.35	42.73
"	" 6.10	11.43	52.23
1/27	午 前 8.25	14.20	64.89
1/28	" 9.30	16.28	74.40
1/29	午 後 4.35	18.01	82.31
1/31	" 4.35	20.09	91.81
2/ 3	" 3.25	21.82	99.72

G. Glycyl-d-alanine anhydride 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%
1/26	午 前 8.20 ^{時分}	0	0
"	午 後 12.35	8.03	36.70
"	" 6.05	9.78	44.69
1/27	午 前 8.30	11.17	51.05
1/28	" 9.35	12.92	59.04
1/29	午 後 4.40	14.67	67.04
1/31	" "	16.41	74.99
2/ 3	" 3.30	17.46	79.79
2/ 5	" 2.55	18.16	82.99
2/ 9	午 前 8.50	18.86	86.19
2/14	" 8.25	19.56	89.39
2/20	午 後 4.30	20.25	92.54
2/27	" 5.10	20.95	95.74

H. Glycyl-d-alanine anhydride 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%
1/26	午 前 8.20 ^{時分}	0	0
"	午 後 6.10	4.89	22.35
1/27	午 前 8.35	7.68	35.10
1/28	" 9.40	9.42	43.05
1/29	午 後 4.45	10.82	49.48
1/31	" 4.45	11.52	52.65
2/ 5	" 2.30	12.21	55.80
2/10	午 前 8.20	12.56	57.40
2/17	午 後 4.15	12.91	59.00
2/26	午 前 8.10	13.26	60.60

上表の分解により發生し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。

これを基礎とし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

$$y = 50.121x^{0.18780}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 41.466x^{0.18621}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 34.395x^{0.18382}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 35.6950x^{0.12527}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

$$y = 26.763x^{0.11665}$$

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 31.335x^{0.22276}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 28.476x^{0.19048}$$

H. N. HCl によるもの

$$y = \frac{x}{0.01665x + 0.2960}$$

之によつて見るに初め全窒素に對して約50%までは特に急激にアミノ態窒素の増加を見る事、前述の glycine anhydride, glycyl-dl-leucine anhydride, 及び glycyl-dl-valine anhydride の場合と同じ、殊に濃度強き分解劑によるものが甚しい。之れ前三者の無水物の項に於て述べし如く第1次の分解として diketopiperazine 環の開き鎖状の peptide となる爲めである。

この事實はよくピクリン酸反應の消滅する事によつて知らる。而してこの piperazine 環の開かるる速度は 2 倍規定、1 規定、 $\frac{1}{2}$ 規定各苛性曹達溶液、10 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液、5 倍規定鹽酸液、 $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液、1 規定鹽酸液によるものの順となり略々今まで述べし總てのアミノ酸無水物と同様であるがその速さは皆同一でない。

例へば 1 規定苛性曹達溶液に於て glycine anhydride は約 1 時間に、glycyl-dl-leucine anhydride は約 3 時間、glycyl-dl-valine anhydride は約 25 時間を要するにこの glycyl-d-alanine anhydride は 2 時間弱を要するが如きである。

即ち glycyl-d-alanine anhydride は glycine anhydride に次いで速く無く無水物環が開かる然し鹽酸液によるものが苛性曹達溶液によるものより遙かに速かに開かる事、分解劑の濃度の増加に伴ひて環の開かるる速度が加速度的に増加する事等は何れも他の無水物と同様である。

次に glycyl-d-alanine anhydride の第 2 次の分解即ち開環後の peptide の分解速度は第 1 次の分解速度に對して遙るかに遅い。殊に濃度の薄き分解劑によるものの甚しき事は又前述の 3 つの無水物のものと異ならない。而して開環後の peptide は glycyl-dl-leucine anhydride 及び glycyl-dl-valine anhydride の場合と同様にこの glycyl-d-alanine anhydride にても glycyl-d-alanine と d-alanylglycine の混合物を生ずるが如きもこの二者の分解速度には大差なきため前述の 2 無水物の如く明かでない。殊に濃度強き分解劑によるものは判明しないが濃度薄きものにては稍々認め

らる。

即ち1規定鹽酸液、及び $\frac{1}{10}$ 規定苛性曹達溶液に於て dl-alanylglycine は殆んど分解しないが glycy-d-alanine anhydride の開環によりて生じたるものは glycy-d-alanine の如く多くはなけれども少しく分解される。この事よりして前述の2無水物の如くこのものの開環後の peptide も glycy-d-alanine と d-alanylglycine の混合物なる事が推定される。

要するに glycy-d-alanine anhydride の分解は第1次、第2次の2つに區別する事を得。

第1次の分解は diketopiperazine 環の破壊にして第2次の分解は開環後の peptide の切斷である。而して前者は極めて早く後者は之れに比し遙かに遅き爲め、分解速度を表はす曲線はアミノ窒素の全窒素に對して約50%に達するまでは殆んど直線をなしそれより急激に彎曲する。殊に濃度薄き分解劑によるものがこの點の著しきこと前章に述べし總てのアミノ酸無水物のものによく類似してゐる。

又曲線型も1規定鹽酸液によるものが双曲線型を表はす他全部拋物線型を示す事も同様である。

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

4. A. Benzoyl-dl-alanylglycine 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%
3/26	午 前 8.45 ^{時分}	0	0
"	" 10.40	2.07	17.60
"	午 後 2.05	3.79	32.23
"	" 5.05	4.83	41.07
3/27	午 前 8.35	6.21	52.81
3/28	" 8.15	6.55	55.70
3/29	午 後 1.00	6.90	58.67
3/31	午 前 9.25	7.24	61.56
4/ 7	午 後 4.30	7.59	64.54
4/16	" 5.20	7.59	64.54

B. Benzoyl-dl-alanylglycine 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%
3/26	午 前 8.50 ^{時分}	0	0
"	" 10.45	0.69	5.87
"	午 後 2.10	1.39	11.82
"	" 4.55	2.08	17.69
3/27	午 前 8.50	3.81	32.40
3/28	" 8.30	4.85	41.24
3/29	午 後 1.05	5.54	47.11

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 (第六報)

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
3/30	午 前 9.35 ^{時分}	5.89	50.09
4/ 1	午 後 4.55	6.23	52.98
4/ 4	" 9.40	6.58	55.95
4/ 8	午 前 3.00	6.93	58.98
4/13	午 後 9.50	7.27	61.82
4/26	" 8.15	7.27	61.82

C. Benzoyl-dl-alanylglycine $\frac{1}{2}$ 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%
3/26	午 前 8.50 ^{時分}	0	0
"	午 後 4.45	1.39	11.82
3/27	午 前 9.00	2.44	20.75
3/28	午 後 3.40	3.48	29.59
3/29	" 1.10	4.53	38.52
3/30	午 前 9.45	4.87	41.41
4/ 1	午 後 5.00	5.22	44.39
4/ 4	午 前 10.00	5.57	47.36
4/ 8	午 後 3.10	5.92	50.34
4/13	午 前 10.00	6.27	53.32
4/18	午 後 2.05	6.61	56.21
4/25	" 3.40	6.61	56.21
5/ 1	" 3.00	6.61	56.21

D. Benzoyl-dl-alanylglycine $\frac{1}{5}$ 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%
3/26	午 前 9.00 ^{時分}	0	0
3/27	" 9.15	0.69	5.87
3/29	午 後 1.15	1.74	14.80
4/ 2	午 前 8.55	2.78	23.64
4/ 7	午 後 1.50	3.82	32.48
4/14	午 前 9.50	4.52	38.44
4/22	午 後 3.50	5.21	44.30
5/ 1	" 3.10	5.56	47.28

E. Benzoyl-dl-alanylglycine $\frac{1}{10}$ 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%
3/26	午 前	9.00	0	0
3/29	午 後	1.20	0.69	5.87
4/ 2	午 前	9.05	1.38	11.73
4/ 6	午 後	2.00	2.07	17.60
4/14	午 前	10.05	2.76	23.47
4/22	午 後	3.55	3.45	29.34
5/ 1	"	3.20	3.80	32.31

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

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
3/26	午 前	9.05	0	0
"	午 後	12.05	2.08	17.69
"	"	5.15	3.47	29.51
3/27	午 前	9.35	5.87	50.09
3/28	"	8.55	6.93	58.93
3/30	"	9.50	7.62	64.80
4/ 1	午 後	2.15	8.32	70.75
4/ 4	午 前	10.30	8.67	73.69
4/ 9	午 後	4.15	9.01	76.62
4/17	午 前	9.20	10.05	79.56

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

月 日	時	時分	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
3/26	午 前	9.10	0	0
"	午 後	5.25	2.08	17.69
3/27	午 前	9.45	2.78	23.64
3/28	"	9.05	3.48	29.59
3/30	"	10.00	4.52	38.44
4/ 2	"	9.15	5.56	47.28
4/ 4	午 後	10.45	6.26	53.23
4/ 8	午 前	4.15	6.95	59.10
4/14	午 後	10.20	8.00	68.03
4/22	"	4.00	8.69	73.90
5/ 1	"	3.35	9.39	79.85

H. Benzoyl-dl-alanylglycine 1 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%
3/26	午 前	9.10	0	0
3/27	"	9.55	0.35	2.98
3/29	午 後	1.45	1.04	8.84
4/ 2	午 前	9.25	1.73	14.71
4/ 6	午 後	2.15	2.42	20.58
4/14	午 前	10.30	3.11	26.45
4/22	午 後	4.05	3.80	32.31
5/ 1	"	3.45	4.49	38.18

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表第 圖の如くである。

この曲線を基礎とし夫々最小自乗法を用ひて算出したる分解速度を數學的式にて示せば次の如くである。

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = \frac{x}{0.01571x + 0.08309}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = \frac{x}{0.01558x + 0.3937}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = \frac{x}{0.01649x + 0.8756}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 1.6640x^{0.51295}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

分解速度僅少なる爲め算出しない。

F. 10N. HCl によるもの

$$y = \frac{x}{0.01314x + 0.1771}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 7.5418x^{0.35701}$$

H. N. HCl によるもの

分解速度僅少なる爲め算出しない。

これによつて見るに Benzoyl-dl-alanylglycine の分解速度の状態は苛性曹達溶液によるものは、全窒素に対してアミノ態窒素の50%に達するまでは略々 dl-alanylglycine の分解終了に至るまでの

ものに同じである。即ち何れも2倍規定苛性曹達溶液に於ては約1晝夜、1規定苛性曹達溶液に於ては約5晝夜、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液に於ては約15晝夜を要し、 $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液に於ては1ヶ月後に dl-alanine は全窒素に對して約90%に達し Benzoyl-dl-alanylglycine ではその $\frac{1}{2}$ の45%に達してゐる。

而して Benzoyl-dl-alanylglycine にては全窒素に對して50%以上にアミノ態窒素の増加する事は殆ど無く僅かに濃度強きものが1ヶ月後に約10%増すに過ぎざる事より考へ alanyl と glycine の間の $-\text{CONH}-$ は全く dipeptide の dl-alanylglycine 中にある時と同じ速度に分解し benzoyl と alanyl の間の $-\text{CONH}-$ は殆んど分解せざる事が判る。

然るに鹽酸液によるものはこれと稍々趣を異にし全窒素に對しアミノ態窒素の50%に達するまでの時間は dl-alanylglycine より遙かに速かである。例へば10倍規定鹽酸液に於て dl-alanylglycine は約8晝夜を要するに拘らず Benzoyl-dl-alanylglycine は僅かに1晝夜を要するのみである。而してアミノ態窒素の増加も全窒素に對して遙かに50%を突破して20日以後には80%に達する事よりして鹽酸液にては alanyl と glycine の間の $-\text{CONH}-$ のみならず Benzoyl と alanyl の間の $-\text{CONH}-$ も相當分解さるるものと考へらる。

この事實及び今まで述べし各種の benzoyl peptide の分解速度よりして benzoyl と peptide の間の $-\text{CONH}-$ の分解速度は benzoyl の次に位するアミノ酸の種類によりて非常に異なるものである事が推定される。

例へば benzoyl と glycyll の間のものは比較的早く、benzoyl と leucyl のものはそれより遅く、benzoyl と alanyl の間のものは最も遅い。

特にこの差は苛性曹達溶液によるものに於て著しく現はれる。又 benzoyl とアミノ酸の間の $-\text{CONH}-$ は今まで述べし peptide にてはその中にあるものに比し比較的苛性曹達溶液によるよりも鹽酸液によりて分解され易きものである。

要するに dl-alanylglycine に benzoyl 基を結合せしめても原の peptide の分解速度に大なる影響を與ふる事なく只 benzoyl と peptide 間の $-\text{CONH}-$ 基の分解の難易によりて Benzoyl peptide の分解状態は原の peptide のものより差異を生ずるに至る。

分解速度を示す曲線は peptide 中の $-\text{CONH}-$ は比較的分解容易にして benzoyl と peptide 間の $-\text{CONH}-$ が極めて分解し難きことより全窒素に對するアミノ態窒素の50%に達する點が稍々急な彎曲を示し、殊に濃度の強き分解劑によるものに於て著しく現れる。

曲線型は前記式にて示すが如く $\frac{1}{5}$ 規定苛性曹達溶液及び5倍規定鹽酸液によるものが拋物線型を示す他總て双曲線型を示し略、前述の各種の dipeptide の benzoyl 誘導體のものに類似してゐる。

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

5. A. dl-alanylglycylglycine 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%
3/13	午 前 8.20 ^{時分}	6.88	33.25
"	" 9.50	10.66	51.52
"	午 後 12.30	14.78	70.95
"	" 2.30	16.50	79.74
"	" 5.00	17.53	84.72
3/14	午 前 9.35	19.59	94.68
"	" 4.15	20.97	101.35

B. dl-alanylglycylglycine 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%
3/13	午 前 8.20 ^{時分}	6.95	33.59
"	" 9.55	8.69	42.00
"	午 後 12.35	11.12	53.74
"	" 2.40	12.51	60.46
"	" 5.05	13.56	65.54
3/14	午 前 9.40	17.03	82.31
3/15	午 後 2.20	19.11	92.36
3/16	" 2.20	20.16	97.43
3/17	" 2.30	20.85	100.77

C. dl-alanylglycylglycine $\frac{1}{2}$ 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%
3/13	午 前 8.20 ^{時分}	6.94	33.54
"	午 後 12.15	9.03	43.64
"	" 5.10	10.76	52.00
3/14	午 前 9.45	13.89	67.13
3/15	午 後 2.25	16.32	78.87
3/16	" 2.15	17.36	83.90
3/17	" 12.10	18.05	87.24
3/19	午 前 11.20	19.10	92.31
3/21	" 10.15	19.79	95.65
3/24	" 11.30	20.14	97.34
3/28	" 9.35	20.49	99.03

D. dl-alanylglycylglycine $\frac{1}{5}$ 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%
3/13	午 前 8.20 ^{時 分}	6.94	33.54
3/14	" 9.50	9.71	46.93
3/15	午 後 2.30	11.45	55.34
3/17	午 前 11.50	12.83	62.01
3/19	" 11.25	13.89	67.13
3/21	" 10.20	14.91	72.06
3/24	" 10.30	15.61	75.44
3/28	" 9.40	16.64	80.42
4/ 4	" 11.10	17.36	83.90
4/ 6	" 10.40	18.05	87.24

E. dl-alanylglycylglycine $\frac{1}{10}$ 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%
3/13	午 前 8.20 ^{時 分}	6.97	33.69
3/14	" 9.55	7.66	37.02
3/15	午 後 2.35	8.36	40.40
3/17	午 前 11.55	9.41	45.48
3/19	" 11.30	9.75	47.12
3/21	" 10.25	10.10	48.81
3/28	" 9.45	11.15	53.89
9/ 4	" 11.25	11.84	57.22
4/16	" 10.50	12.54	60.61

F. dl-alanylglycylglycine 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%
3/13	午 前 8.30 ^{時 分}	6.99	33.78
"	" 10.05	9.09	43.93
"	午 後 12.40	10.49	50.69
"	" 2.45	11.19	54.08
"	" 5.15	11.88	57.42
3/14	午 前 10.00	14.68	70.85
3/15	午 後 3.30	17.48	84.48
3/16	" 2.25	18.52	89.51
3/18	" 2.30	19.91	96.27
3/21	午 前 9.05	20.62	99.66

G. dl-alanylglycylglycine 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%
3/13	午 前 8.30 ^{時分}	6.94	33.54
"	午 後 2.25	8.68	41.95
"	" 6.20	9.72	46.98
3/14	" 2.05	12.15	58.72
3/15	午 前 8.25	13.89	67.13
3/16	" 8.30	15.28	73.85
3/17	午 後 12.20	16.32	78.87
3/19	午 前 11.40	17.01	82.21
3/21	" 11.20	17.71	85.59
3/28	" 11.10	18.75	90.62
4/ 4	" 11.45	19.44	93.95

H. dl-alanylglycylglycine 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%
3/13	午 前 8.30 ^{時分}	6.95	33.59
3/14	" 10.10	7.99	38.62
3/15	午 後 3.00	8.69	42.00
3/17	" 12.15	9.73	47.03
3/21	午 前 11.05	11.12	53.74
3/28	" 10.25	12.51	60.46
4/ 4	" 11.55	13.90	67.18
4/ 6	" 11.25	14.60	70.56

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表第5圖の如くである。

この曲線を基礎として夫々最小自乗法を用ひて分解速度を示す數學的式を示せば次の如くである

A. 2N. NaOH によるもの

$$y = 33.25 + \frac{x}{0.014131x + 0.051596}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 33.59 + \frac{x}{0.013654x + 0.15803}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 33.54 + \frac{x}{0.014387x + 0.38200}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 33.54 + \frac{x}{0.016589x + 1.7466}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

$$y = 33.69 + \frac{x}{0.02955x + 6.6339}$$

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 33.78 + 9.2392x^{0.42692}$$

G. 5N. HCl によるもの

$$y = 33.54 + \frac{x}{0.015593x + 0.68078}$$

H. N. HCl によるもの

分解速度僅少なるため算出しない。

これによつて見るに dl-alanylglycylglycine の分解速度は 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、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全く dl-alanylglycine のものと同様である。又分解終了に至るまでの時間もよく一致し兩共に 2 倍規定苛性曹達溶液にては約 1 晝夜半、1 規定苛性曹達溶液にては約 5 晝夜、10 倍規定鹽酸液にては約 8 晝夜、 $\frac{1}{2}$ 規定苛性曹達溶液にては約 15 晝夜、5 倍規定鹽酸液にては約 23 晝夜を要する。

これによつて見れば dl-alanylglycine の後に glycine が結合されても原の dipeptide の分解速度の順序及び分解終了に至るまでの時間數を殆んど亂す事無きものと見るべきである。

只 dl-alanylglycylglycine の分解の初期に於て dl-alanylglycine のものよりアミノ態窒素の増加の甚しい點が異なるのみである。これは glycine が後に結合せし結果最も分解速度の早き glycyll と glycine 間の —CONH— 基が一つ増加しこれが單獨の glycyllglycine の中の時と同じ速度によつて分解され同時に alanyl と glycyll の間の —CONH— も亦 alanylglycine の單獨の時と同じ速度にて分解さるる爲めである。例へば 2 倍規定苛性曹達溶液によるものの約 9 時間後の全窒素に對するアミノ態窒素の百分率を見るに約 85% に達してゐる。而してこの時間後に於ては前述の夫々の peptide の項に於て述べしものより計算するに glycyllglycine は全く分解終了してゐる。故にこれを tripeptide の中にあるものとして換算すれば $33\% + 33\% = 66\%$ となる。

又 dl-alanylglycine にては全窒素の 75% にアミノ態窒素が達してゐる。故に分解せしものは $75\% - 50\% = 25\%$ 即ち分解し得る窒素の 50% に對して $\frac{1}{2}$ となる。これを同じく tripeptide の中にあるものとして算出すれば $33\% \times \frac{1}{2} = 16.5\%$ となり兩者合する時は $66\% + 16.5\% = 82.5\%$ となりて前のとよく一致する。

この事よりして peptide の中の —CONH— は總て個々の dipeptide の中に存在する時と同じ速度を以て分解しその前後に各種のアミノ酸が結合されても殆んど影響を受けずに前章の各 peptide

の項に述べた事實を一層確實に證するものである。

而して peptide の全く分解終了に至るまでの時間は最も分解の遅き或アミノ酸とアミノ酸の間の —CONH— の分解時間に左右されるものである。

又 peptide 中の分解され得べき —CONH— 基は總て同時に分解始まるものである。

其の他分解劑の濃度の増加に伴ひて分解速度も速くなり且つ濃度強きもの程、初期に於て速かに分解さる事及び鹽酸液によるものよりも苛性曹達溶液によりて分解され易き事等は前述の各種の peptide と同様である。

曲線型は前記式にて示すが如く10倍規定鹽酸液によるもの他は總て双曲線型を示し之れ亦前述の各 tripeptide のものに類似してゐる。

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

6. A. dl-alanyldiglycylglycine 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%
5/9	午 前 7.40 ^{時分}	5.23	24.28
"	" 9.40	15.35	71.26
"	正 午 12.00	18.49	85.84
"	午 後 2.15	19.54	90.71
"	" 5.55	20.24	93.96
5/10	午 前 9.20	21.29	98.84
"	午 後 3.35	21.63	100.42

B. dl-alanyldiglycylglycine 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%
5/9	午 前 7.40 ^{時分}	5.23	24.28
"	" 9.50	9.76	45.81
"	午 後 12.05	13.24	61.47
"	" 2.20	15.23	71.17
"	" 4.50	16.73	77.67
5/10	午 前 9.30	19.86	92.20
5/11	" 8.55	20.56	95.45
5/12	" 10.20	21.26	98.70
5/13	午 後 4.50	21.26	98.70

C. dl-alanyldiglycylglycine $\frac{1}{2}$ 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%
5/ 9	午 前 7.50 ^{時分}	5.25	24.37
"	" 10.00	7.00	32.50
"	午 後 1.26	9.09	42.20
"	" 4.45	11.19	51.95
5/10	午 前 9.35	15.74	73.07
5/11	" 9.30	18.87	87.70
5/12	" 9.15	19.59	90.95
5/13	" 10.45	20.29	94.20
5/14	午 後 3.15	20.99	97.45
5/16	午 前 8.55	21.33	99.02
5/18	" 9.20	21.68	100.65

D. dl-alanyldiglycylglycine $\frac{1}{5}$ 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%
5/ 9	午 前 7.50 ^{時分}	5.23	24.28
"	午 後 4.40	7.33	34.03
5/10	午 前 9.40	10.12	46.98
5/11	" 10.50	12.91	59.93
5/12	" 9.20	14.65	68.01
5/13	" 10.50	15.70	72.89
5/15	午 後 2.20	17.44	80.97
5/17	" 2.40	18.14	84.21
5/20	午 前 10.15	19.19	89.09
5/23	午 後 2.05	19.88	92.29
5/26	" 2.30	20.23	93.92
5/30	" 4.15	20.58	95.54
6/ 5	午 前 11.30	20.93	97.17
6/12	午 後 12.30	20.93	97.17

E. dl-alanyldiglycylglycine $\frac{1}{10}$ 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%
5/ 9	午 前 8.00 ^{時分}	5.25	24.37
5/10	" 9.45	7.00	32.50
5/12	" 9.45	9.10	42.25
5/14	午 後 3.20	10.15	47.12
5/16	午 前 9.00	10.85	50.37
5/19	午 後 12.10	11.20	52.00
5/23	" 2.15	11.55	53.62

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に対する アミノ態窒素%
5/28	午 前 11.20 ^{時分}	11.90	55.25
6/ 4	" 11.30	12.25	56.87
6/12	午 後 4.40	12.60	58.50

F. dl-alanyldiglycylglycine 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}	5.22	24.23
"	" 10.05	7.65	35.52
"	午 後 1.50	10.08	46.80
"	" 5.10	11.82	54.87
5/10	午 前 10.20	16.34	75.86
5/11	" 8.15	18.78	87.19
5/12	" 8.30	19.82	92.01
5/13	" 10.55	20.87	96.89
5/14	午 後 5.00	21.56	100.09

G. dl-alanyldiglycylglycine 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}	5.23	24.28
"	正 午 12.00	7.33	34.03
"	午 後 6.15	8.72	40.48
5/10	午 前 10.05	11.52	53.48
5/11	" 11.40	14.31	66.43
5/12	" 10.40	15.70	72.89
5/14	午 後 12.40	17.45	81.01
5/16	午 前 9.15	18.84	87.46
5/18	午 後 2.00	19.54	90.71
5/22	" 2.35	20.24	93.96
5/26	" 2.55	20.94	99.21
6/ 2	" 3.00	21.63	100.42

H. dl-alanyldiglycylglycine 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%
5/11	午 前 7.40 ^{時分}	5.25	24.37
5/12	" 10.15	7.00	32.50
5/13	" 11.00	7.89	36.63
5/15	午 後 2.30	9.29	43.13
5/18	" 2.05	10.68	49.58

月 日	時	アミノ態窒素%	全窒素に對する アミノ態窒素%
5/22	午後 2.40 ^{時分}	11.84	54.97
5/26	" 3.00	13.00	60.35
6/ 1	" 2.15	13.92	64.62
6/ 8	" 2.40	14.86	68.99
6/15	" 2.50	15.55	72.19

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6圖の如くである。

この曲線を基礎とし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

$$y = 24.28 + \frac{x}{0.01282x + 0.01559}$$

B. N. NaOH によるもの

$$y = 24.28 + \frac{x}{0.012658x + 0.06044}$$

C. $\frac{1}{2}$ N. NaOH によるもの

$$y = 24.37 + \frac{x}{0.012032x + 0.22356}$$

D. $\frac{1}{5}$ N. NaOH によるもの

$$y = 24.28 + \frac{x}{0.012530x + 0.78301}$$

E. $\frac{1}{10}$ N. NaOH によるもの

$$y = 24.37 + \frac{x}{0.02742x + 2.27965}$$

F. 10N. HCl によるもの

$$y = 24.23 + \frac{x}{0.0120548x + 0.182555}$$

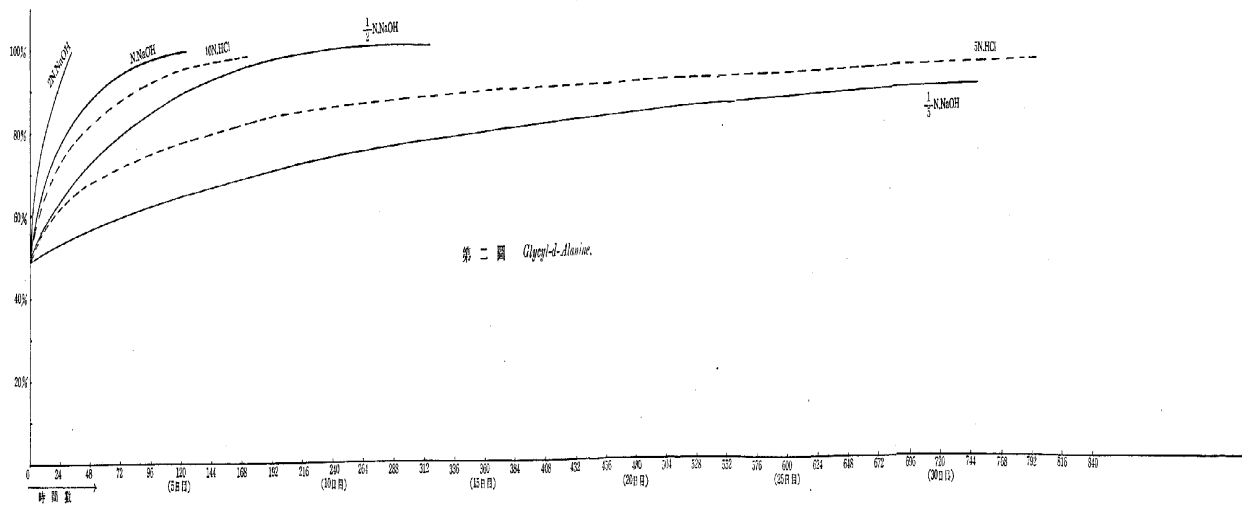
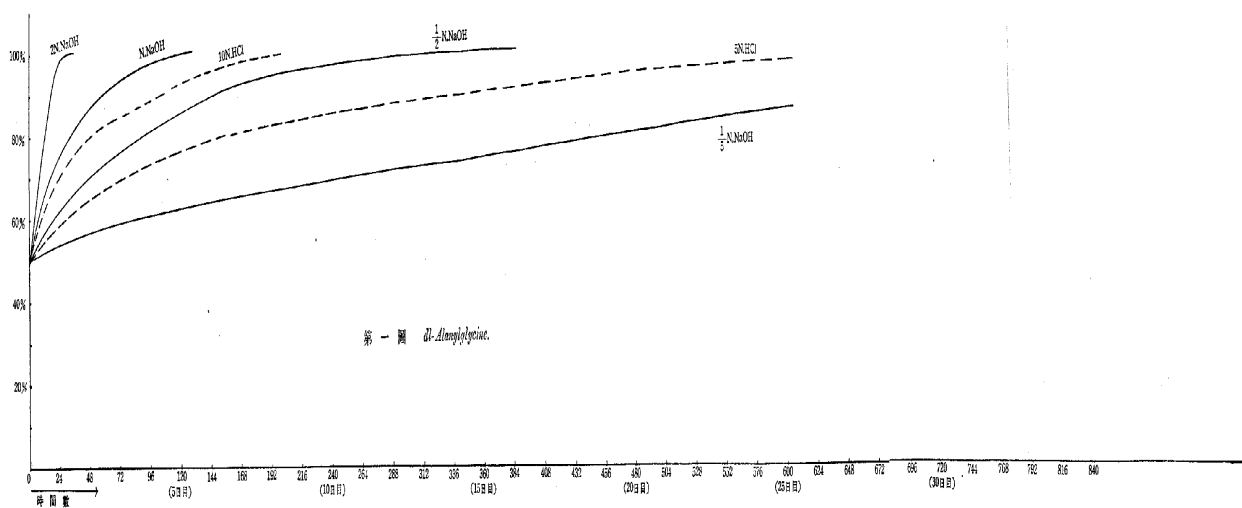
G. 5N. HCl によるもの

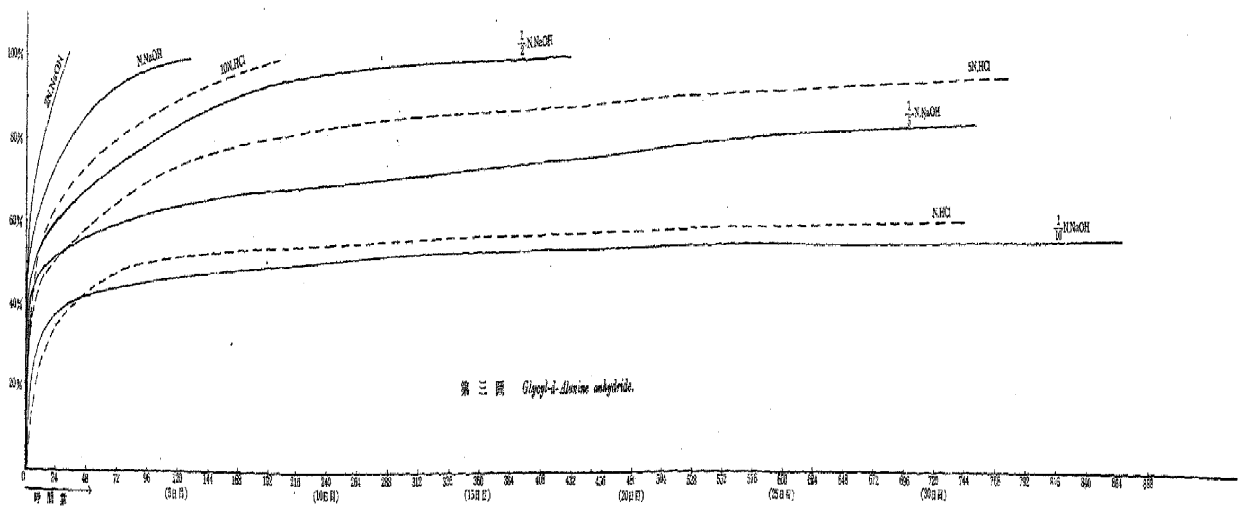
$$y = 24.28 + \frac{x}{0.01221x + 0.62206}$$

H. N. HCl によるもの

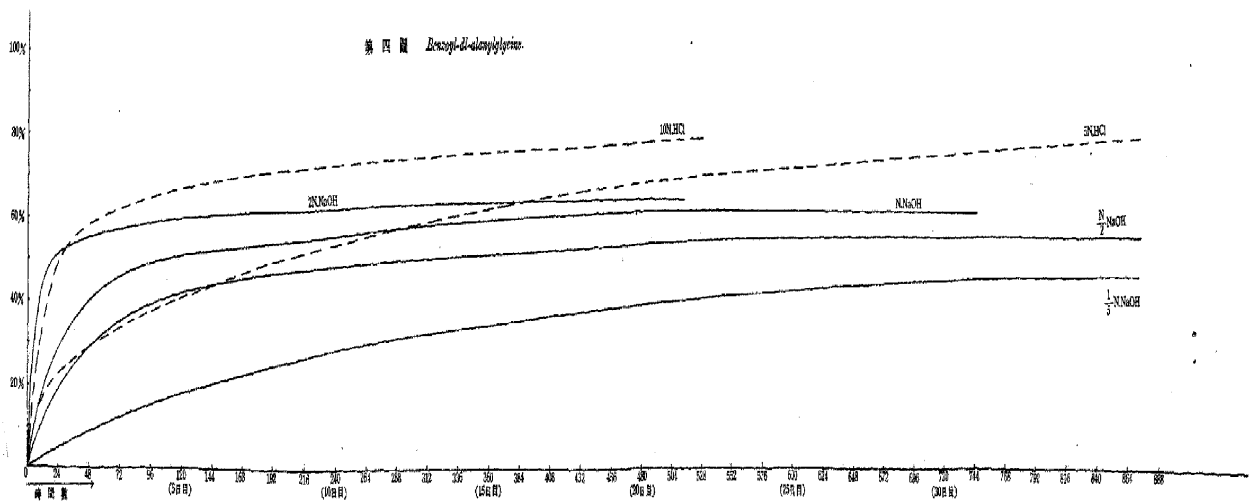
$$y = 24.37 + \frac{x}{0.01794x + 3.4558}$$

これによつて見るに dl-alanyldiglycylglycine の分解速度も 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、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全く dl-alanylglycine 及び dl-alanyldiglycylglycine のものと同じである。又分解終了に至る時間數も略々同様にして例へば 2 倍規定苛性曹達溶液によるものは三者共 1 晝夜半を、1 規定苛性曹達溶液によるものは約 5 晝夜を要するが如きである。

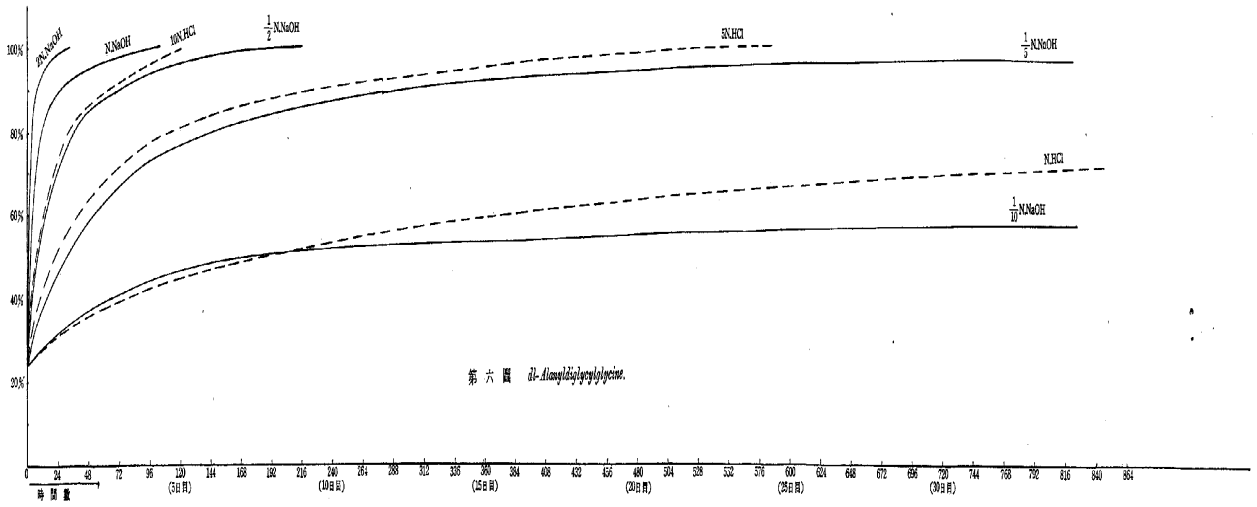
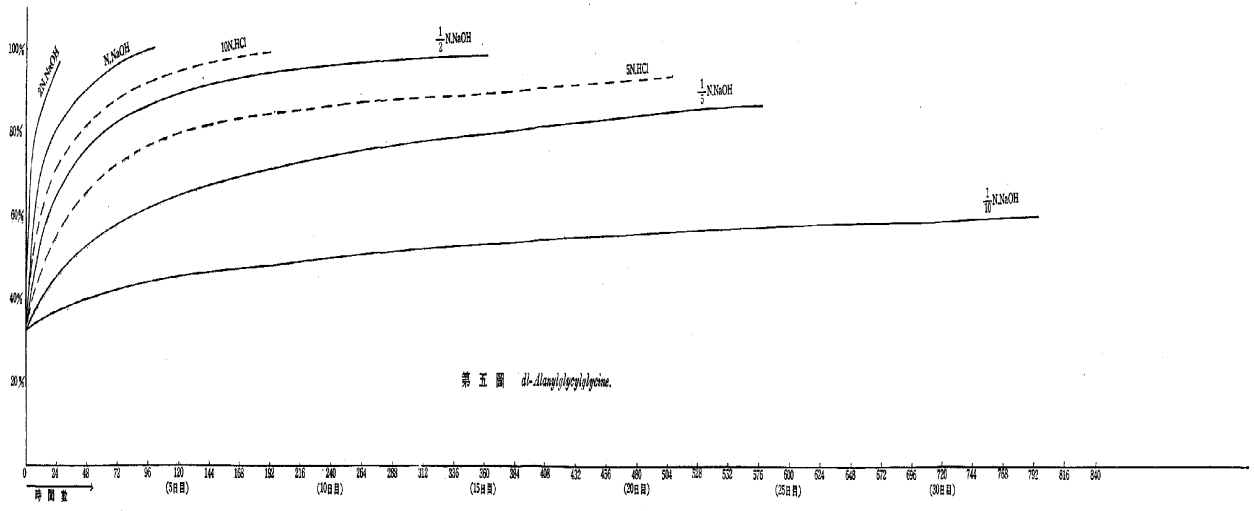




第三圖 Glycyl-L-leucine anhydride.



第四圖 Benzyl-D-phenylglycine.



只10倍規定鹽酸液及び濃度薄き分解劑によるものが少しく増進せるを見るに過ぎない。

即ち dl-alanylglycylglycine の後に更に glycine を結合せしめても少しも分解劑の分解速度による順序を亂す事なく、又分解終了時間數にも大なる影響を與ふる事なく只 tripeptide に比し分解の初期特に濃度強き分解劑によるものが多量のアミノ態窒素を生ずるに過ぎない。

これ分解の最も早き glycyI と glycine の間の —CONH— が更に1個増加した爲である。

以上の如く全く dl-alanylglycylglycine と dl-alanylglycine との間の關係と同じものがこの dl-alanyldiglycylglycine と dl-alanylglycylglycine との間にもある事が判る。

其他分解劑の種類及び濃度と分解速度等の關係等は前述の各種 peptide のものと全く同様である。又分解速度を表はす曲線型は前記式にて示すが如く全部双曲線型を以て表はされる。

摘 要

1. 分解し易き glycine を含む peptide, 及び夫等の benzoyl 誘導體並びにアミノ酸無水物、蛋白質等の分解速度を研究し蛋白質構造を考察せんと欲し既に第1章に於ては glycine よりのみなるもの、第2章に於ては glycine 及 leucine よりのみなるもの、第3章に於ては glycine と Valine よりのみなるものに就いて述べたが此の章にては引續き glycine と alanine よりのみなるものに就いて研究しその結果を述べた。

2. 供試品として dl-alanylglycine, glycyI-d-alanine, glycyI-d-alaninanhidride, (d-alanylglycine anhydride), Benzoyl-dl-alanylglycine, dl-alanylglycylglycine, dl-alanyldiglycylglycine の6種を合成した。

3. 分解劑として用ひたる藥品の種類、溫度、分解速度測定法等は全く前述の各章のものと同じく、且つ分解によりて生じたる全窒素に對するアミノ態窒素の増加の狀況を曲線にて表はしそれより數學的式を算出し適時間後の分解速度を計算し得る如くし併せて曲線型を研究した事も前各章にて行ひたるものと同じである。

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無く大部分のものは2%以内の差に止つた。

5. dl-alanine 又は d-alanine と glycine よりのみなる peptide は總て鹽酸液よりも苛性曹達溶液によりて分解され易く又分解劑の濃度の増加に伴ひて著しく分解速度も早くなり、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ことは前各章に述べたる peptide のものと類似してゐる。

6. dl-alanine 及び d-alanine と glycine よりのみなる peptide の分解速度は glycine よりのも

みなる peptide に比すれば稍々遅いが dl-leucine 及び glycine よりのみなる peptide に比すれば遙かに速かにして dl-valine と glycine よりのみなるものよりは更に一層速かである。

7. glycyld-alanine の分解速度を dl-alanylglycine のものと比較するに濃度強き分解剤によるものは殆んど兩者の間に差がないが濃度薄きものゝ間には稍々差を生じ前者が後者よりも速かである。

8. これ第2及び第3章にて述べし處の常に glycine が他のアミノ酸の前に結合した peptide は後に結合したものよりも分解し易きと云ふ事を重ねて證するものである。

9. dl-alanylglycine, dl-alanylglycyglycine 及び dl-alanyldiglycyglycine の分解速度による分解剤の順序は何れも全く同じである。

10. 又分解終了に至るまでの時間數も略同一である。只高級の peptide 程分解初期に於けるアミノ態窒素の増加率が甚しい。

11. これ分解の最も速かなる glycyly 基の間の $-\text{CONH}-$ が潮次増加し且つ同時に分解する爲めである。

12. 即ち peptide はその前又は後に同一又は他のアミノ酸が結合されて高級の peptide になつても原の peptide の間の $-\text{CONH}-$ の分解速度は變化を受けない。

13. 従つて peptide の分解終了に至るまでの時間數はその peptide 中の最も分解し難き $-\text{CO NH}-$ に據つて左右されるのである。

14. 分解速度を示す曲線型は dipeptide の大部分のものは拋物線型を示し tripeptide 以上の高級のものは大部分双曲線型を表はす事は前の各章に述べた peptide のものに同じである。

15. d-alanylglycine 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も前各章に述べし3つの anhydride のものと同じである。

16. 此れ第1次の分解として diketopiperazine 環が開かれて鎖狀の peptide となる爲めである。

17. 而して此の環を開くまでの速度による分解剤の順序を亦前述の anhydride のものと略同じである。

18. 然しその速度は稍々異なり d-alanylglycine anhydride のものは glycine anhydride のものに次いで速かである。

19. 又 diketopiperazine 環の開かるゝ速度は peptide 鎖狀のものが切斷さるゝものに比し極めて速き事も亦前述の各 anhydride と同様である。

20. 開環後の第2次の分解である peptide の分解状態は前述の dl-valyglycine anhydride 及 dl-leucylglycine anhydride の場合の如く判然としないが、大體 dl-alanylglycine と glycyld-

alanine の中間にあるものと考へらる。

21. 従つて前述の2無水物の場合と同様に dl-alanylglycine と glycyl-d-alanine の兩者共開環によつて生ずるものと考へらる。

22. dl-alanylglycine anhydride の分解速度を表はす曲線型も亦前述各無水物のものと同様に拋物線型を示してゐる。

23. Benzoyl-dl-alanylglycine の分解速度は苛性曹達溶液によるものと鹽酸液によるもの稍とその趣を異にしてゐる。

24. 苛性曹達溶液によるものは全窒素に對してアミノ態窒素の50%に達するまでは全く dl-alanyl glycine と速度による分解劑の順序も亦分解速度も同じである。

25. 而して濃度強き分解劑によるものが僅か増加する他殆んど全窒素に對してアミノ態窒素が50%以上に増加する事がない。

26. 此の事よりして Benzoyl-dl-alanylglycine は苛性曹達溶液によりては alanyl と glycine の間の —CONH— は全く dipeptide の中に存在する時と同様に分解し Benzoyl と alanyl の間の —CONH— は殆んど分解されざる事が判る。

27. 然るに鹽酸液によりては benzoyl と alanyl 間の —CONH— も速かに分解さるゝ如く従つて速度による分解劑の順序として10倍規定鹽酸液によるものは第1位に上り又全窒素に對するアミノ態窒素も50%を遙かに突破する。

28. 要するに benzoyl とアミノ酸の間の —CONH— 基の分解速度はアミノ酸の種類異なる事によりて大なる差異を生ずるものにして peptide 中に存在するものに比し一般に苛性曹達溶液よりも鹽酸液に分解され易い。

29. 又 peptide に benzoyl を結合させても peptide の中の —CONH— の分解速度を亂す事は無いが benzoyl と peptide の間の —CONH— の分解の難易によつて benzoylpeptide は元の peptide と分解状態が異つて來る。

30. Benzoyl-dl-alanylglycine の分解速度を表はす曲線型は大部分双曲線型を示すことは他の Benzoyldipeptide と同様である。