- (1) 松山 : 農化, 29, 730 (1955).
- (2) WELCH, A. D., et al. : *Ann. Rev. Biochem.*, 21, 633 (1952).
- (3) JUKES, T. H. : *Federation Proc.*, 12, 633 (1953).
- (4) GREENBERG, G. R. : *ibid.*, 13, 745 (1954).
- (5) NICHOL, C. A., et al. : *Science*, 121, 275 (1955).
- (6) 松山 : 農化, 29, 736 (1955).
- (7) 松山 : 農化, 29, 820 (1955).
- (8) LASCELLES, J., et al. : *Nature*, 166, 649 (1950).
- (9) WOODS, D. D. : 2nd. Congr. intern. biochim. (1952) (C. A., 47, 4429 による).
- (10) AHRENS, F. B. *Ber.*, 27, 2090 (1894).
- (11) GREENBERG, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1458 (1954).
- (12) WOODS, D. D. : *Brit. Med. Bull.*, 9, 122 (1953).
- (13) SIEGEL, I., et al. *Proc. Soc. Exper. Biol. & Med.*, 74, 620 (1950).
- (14) GREENBERG, G. R. : *Federation Proc.*, 12, 651 (1953).
- (15) GREENBERG, G. R. : *ibid.*, 10, 192 (1951).
- (16) BERG, P. : *J. Biol. Chem.*, 190, 31 (1951).
- (17) SIEKEVITZ, P., et al. *ibid.*, 186, 275 (1955).

Summary

(1) The enzymatic formation of α -ketopantoic acid from β , β -dimethylpyruvic acid and formic acid by the cell suspension and cell-free extracts of *Escherichia coli* was shown in Table 1 and Table 2, respectively, and further confirmation was made by means of paper chromatography of the enzymatic reaction mixture.

(2) As the cofactors of this reaction leucovorin, V. B₆ (pyridoxal), V. B₁₂ and ATP were effective.

(3) It was presumed that the function of folic derivatives in one-carbon transfer was attributable to their labile formyl group, and the stages requiring both V. B₆ and V. B₁₂ or each individually, differed from those catalyzed by folic acid derivatives.

(4) ATP might be probably necessary in the reaction

(5) As one-carbon source of this reaction formic acid was more effective than formaldehyde or methanol.

微生物によるパントテン酸の生合成に関する研究 (第 4 報)

α -Ketopantolactone の 2,4-dinitrophenylhydrazone

の 分 光 学 的 検 討 (その 1)

松 山 晃 (東京大学農学部農芸化学教室)

昭和 30 年 9 月 7 日 受 理

Studies on the Microbial Biosynthesis of panthenic Acid. Part 4

Spectroscopic Study on 2,4-Nitrophenylhydrazone of

α -Ketopantolactone (No. 1)

By Akira MATSUYAMA (Dept. of Agr. Chem., Fac. of

Agr., University of Tokyo)

さきに α -ketopantolactone の 2,4-dinitrophenylhydrazone (以下 KPL-DNP と略記する) が極性溶媒中でアンモニアの添加により特異的に赤く呈色し, この呈色反応を用いて KPL-DNP の定量を行い得ることを報告⁽¹⁾した際に, この物質の赤外線吸収スペクトルの $\nu_{\text{N-H}}$ 及び $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯が相当複雑であることにふれたが, 本報では呈色機構の究明と関連してこの両吸収帯を検討する. 既報では, KPL-DNP のアンモニア呈色機構はプロトン脱離の結果, 長い π 電子振動軸をもつ conjugated anion の生成にあると推論したが, C=N 結合についての幾何異性体のうち *syn* 型には C=O...H-N 型の水素結合が考えられるので, KPL-DNP の赤外線吸収スペクトルにおいて呈色前後の変化並びに *anti*, *syn* 両幾何異性体間の差異が $\nu_{\text{N-H}}$ 及び $\nu_{\text{C=O}}$ 両吸収帯にあらわれることになる. したがって本報ではこの両吸収帯を key band として検討を行った.

1. 実験方法 本実験に用いた KPL-DNP の A (*anti*), B (*syn*) 両異性体及び α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone は既報⁽¹⁾と同じもので、その他の試料の融点及び分析値を Table 1 に示す。赤外線吸収スペクトルは Perkin-Elmer Spectrophotometer model 21, 紫外線吸収スペクトルは Beckman spectrophotometer model DU により測定した。

2. $\nu\text{N-H}$ 吸収帯について

KPL-DNP の A, B 両異性

体^{*1}の固体スペクトルを Fig. 1 に示す。 $\nu\text{N-H}$ region にはいずれも $\sim 3330\text{cm}^{-1}$, $\sim 3200\text{cm}^{-1}$, $\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の 3 ケ所に吸収がみられる。このうち $\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の吸収は同じく N-H bond をもつ α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone では

認められないので、これが $\nu\text{N-H}$ 吸収帯であるかどうかをしらべた。Fig. 2 に示すように $\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は N-H bond をもたない 2,4-dinitro-1-chlorobenzene, 及び benzaldehyde とアセトンの α -

Fig. 1. Infrared absorption spectra (Nujol mull)

- A, *Anti*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone
- B, *Syn*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone
- C, 4-Nitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone

Table 1

Compound	Formula	M.P. °C	Anal. N%	
			Calcd.	Found
2,4-Dinitrophenylhydrazine	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$	197*	28.28	28.98
α -(2,4-Dinitrophenyl)- α -methylhydrazine	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$	144	26.41	25.84
α -(2,4-Dinitrophenyl)- α -methylhydrazone of acetone	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$	138	22.21	22.03
α -(2,4-Dinitrophenyl)- α -methylhydrazone of benzaldehyde	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$	206	18.66	18.53
2,4-Dinitro-1-chlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$	52	13.34	13.56
Dipicrylamine	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_7$	238~9*	22.32	22.31
Para Red	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$	251	14.33	14.02

* decompn.

Fig. 2. Infrared absorption spectra (Nujol mull)

- A, 2,4-Dinitro-1-chlorobenzene
- B, α -(2,4-Dinitrophenyl)- α -methylhydrazone of benzaldehyde
- C, α -(2,4-Dinitrophenyl)- α -methylhydrazone of acetone
- D, α -(2,4-Dinitrophenyl)- α -methylhydrazine
- E, 2,4-Dinitrophenylhydrazone of levulinic acid
- F, 2,4-Dinitrophenylhydrazone of acetone
- G, 2,4-Dinitrophenylhydrazone

*1 第2報その1 Table 1 参照.

(2,4-dinitrophenyl)- α -methylhydrazine にもみられるので aromatic ν_{C-H} 吸収帯^{*2}と推定され、 α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazine では ν_{C-H} が長波長側にずれて aliphatic ν_{C-H} 吸収帯^{*3}に重つたものとみなされる。 α -(2,4-dinitrophenyl)- α -methylhydrazine では $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ と $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ とに吸収があるので、2,4-dinitrophenylhydrazine もしくは 2,4-dinitrophenylhydrazone の ν_{N-H} 吸収帯は RAMIREZ 等⁽⁴⁾の指摘するように $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$ にあらわれることが確かめられる。2,4-Dinitrophenylhydrazine 及びアセトンと levulinic acid の 2,4-dinitrophenylhydrazone の ν_{N-H} 吸収帯は固体スペクトルにおいて、それぞれ 3315 cm^{-1} , 3315 cm^{-1} , 3325 cm^{-1} にある。

これら ν_{N-H} region の吸収帯はいずれも自由 N—H 吸収帯 ($3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) としては、いくらか長波長側に傾いている。その原因として核に置換した 2 個の NO_2 基の強い +E 及び +I 効果のために N^+-H 構造、即ち C—H に近い電子構造をとることによるか、又は分子内乃至分子間水素結合の形成が考えられる。そこで分子間水素結合の有無をしらべるため KPL-DNP の A 異性体について 0.05% の稀薄 CCl_4 溶液中の吸収帯を測定した。Fig. 3 のようにいずれの吸収帯も固体スペクトルに比べて移動していない。したがってこれらの吸収帯が分子間水素結合により長波長側にずれて $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ にあらわれたものとは考えられず、恐らく N^+-H 構造、もしくは分子内水素結合によるものと考えられる。

次に $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯については RAMIREZ 等⁽⁴⁾の研究があり、2,4-dinitrophenylhydrazone の α -C に酸素原子が結合している時は分子内 N—H $\cdots$ O 型水素結合の形成により *syn* 型の ν_{N-H} 吸収帯が $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ にあらわれることが知られている。山口⁽⁵⁾もエステル の 2,4-dinitrophenylhydrazone について N—H $\cdots$ O=C 型の分子内水素結合の形成により、ほぼ同じ位置に ν_{N-H} 吸収帯が移動し、 $\nu_{C=O}$ も又長波長側に移ることを指摘している。

KPL-DNP の結晶 B には broad でやや強い吸収が $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ にあるので *syn* 型異性体と推定される。結晶 A にも弱い吸収が $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ にあるが、これは次にのべるように別の理由によるものと考えられ且つ一般に *anti* 型にみられる $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$ にやや強い吸収があるので、これは *anti* 型と推定される。なお $\nu_{C=O}$ 吸収帯の知見もこれらの推定と矛盾しない。

Fig. 3. Infrared absorption spectra

- A, *anti*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (0.05% in CCl_4 , unheated; thickness, 10 mm; prism, CaF_2)
- B, *anti*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (in CHCl_3 ; thickness, 0.1 mm; prism, CaF_2)
- C, *syn*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (in CHCl_3 ; thickness, 0.1 mm; prism, CaF_2)
- D, *anti*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (in pyridine; thickness, 0.1 mm; prism, CaF_2)
- E, *syn*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (in pyridine; thickness, 0.1 mm; prism, NaCl)
- F, 4-nitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (in CCl_4 , heated; thickness, 10 mm; prism, NaCl)
- G, *anti*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (0.05% in CCl_4 , heated; thickness, 10 mm; prism, NaCl)
- H, *syn*-isomer of 2,4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone (0.05% in CCl_4 , heated; thickness, 10 mm; prism, NaCl)

*2 =C—H 伸縮振動吸収帯は $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ として知られている⁽²⁾。

*3 CH_2 伸縮振動吸収帯は 2926 cm^{-1} と 2853 cm^{-1} , CH_3 伸縮振動吸収帯は 2962 cm^{-1} と 2872 cm^{-1} ⁽³⁾。

い、但し *syn* 型の 3200 cm^{-1} の吸収帯には CCl_4 溶液中で加熱した時のスペクトルの変化から、 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 以外の結合にもとづく吸収帯が含まれている可能性がある。

Anti-KPL-DNP の $\nu_{\text{N-H}}$ region にみられる $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の broad で weak の吸収帯は CCl_4 溶液 (0.05%) 及び CHCl_3 溶液でも全く吸収帯の位置は移動しないので、これは分子内水素結合系の $\nu_{\text{N-H}}$ 乃至 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸収帯であると考えられる。KPL-DNP ではその化学構造上 NO_2 及び $\text{C}=\text{O}$ 強い I 及び E 効果により $-\text{NH}-$ 結合の両側から電子吸収効果が強く $\text{N}-\text{H}$ のプロトン提供力は増大していると思われるが、KPL-DNP と同様に $\text{N}-\text{H}$ に対し *ortho* 位に NO_2 があり、電子吸引効果の強い dipicrylamine^{*4} の $\nu_{\text{N-H}}$ 吸収帯を測定すると、Fig. 4 に示すように $3210\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に broad で weak の吸収がみられる。この吸収は $\text{N}-\text{H}$ bond のな

Fig. 4. Infrared absorption spectra (Nujol mull)

A, Dipicrylamine
B, Para Red

いとみなされるその Na 塩では消滅しているから、この $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収が $\nu_{\text{N-H}}$ 吸収帯であることは確かである。これは 2- NO_2 をもたない α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone、及び 2- NO_2 があつても $\text{N}-\text{H}$ に対する電子吸引効果が KPL-DNP 程著しくないアセトン、その他の 2, 4-dinitrophenylhydrazone にはあらわれない。したがつて、*anti*-KPL-DNP の $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収はこのような 2- NO_2 をもち、而もかなりプロトン提供力の大きな $\text{N}-\text{H}$ bond をもつ物質の $\nu_{\text{N-H}}$ 吸収帯と考えられる^{*5}。この $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の broad の吸収は Fig. 3 の曲線 H 及び C にみられるように CCl_4 及び CHCl_3 溶液中で *syn*-KPL-DNP にもみられるので、その ~ 3200

cm^{-1} の比較的強い吸収の中には *anti* 型のものと同じ性質のものが含まれている可能性がある。

KPL-DNP の両異性体を CCl_4 溶液 (0.05%) 中で 60° , 30 分間加熱した後の $\nu_{\text{N-H}}$ region の吸収スペクトルは加熱前に比べ著しい差異がある。加熱操作により、*anti* 型では $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$ の吸収が全く消失し、*syn* 型では $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収が弱くなり、これらにかわり新たに両異性体ともに加熱前にみられなかつた $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示す^{*6}。このような現象はクロロホルム溶液中及び α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone を同様 CCl_4 溶液中で加熱処理した際にも認められる。それ故に、この現象は 2- NO_2 の存在は必要条件ではないことが明らかであるが、恐らくこれは次の互変異性にもとづく hydroxyazo 化合物の生成によるものであろう。

このような分子内水素結合系をもつとみなされる化合物に Para Red^{(8)*7} があるが、固体スペクトルにおいて

*4 dipicrylamine では次の互変異性がおけるといわれている⁽⁶⁾。

*5 KPL-DNP では $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に分子内二重結合にもとづく強い吸収があるので $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収はその倍音である可能性があるが、同じく $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収のある他の *anti* 型 2, 4-dinitrophenylhydrazone 類や α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone には $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に吸収がないのでこのような可能性は無視し得るであろう。

*6 EDDY 等⁽⁷⁾も CCl_4 溶液中で myosmine, nornicotine, metan nicotine 等の $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ に存在する $\nu_{\text{N-H}}$ 吸収帯が消滅する現象をプロトンの転移によるものとみなしている。

*7 KENDALL⁽⁸⁾は Para Red に対し次の構造式を提出している。

このものは 3000 cm^{-1} より短波長側に吸収を示さない (Fig. 4). KENDALL⁽⁶⁾ も同様 $\nu_{\text{N-H}}$ 及び $\nu_{\text{O-H}}$ region に吸収を認めていないが、これは O—H bond の水素結合が非常に強く、 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸収帯は $\nu_{\text{C-H}}$ 吸収帯によつてマスクされる可能性をのべている。又 *o*-hydroxyazobenzene*⁸ においては $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 型水素結合の形成により $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ は 760 cm^{-1} ⁽⁹⁾ であることから上記の推測は無理とはいえないであろう。KENDALL は Para Red について報告した際、 3030 cm^{-1} に極めて弱い吸収があるかもしれないとのべているが、これは $\nu_{\text{C-H}}$ (aromatic) 吸収帯かも知れないと推測した。しかし KPL-DNP の加熱後の CCl_4 溶液及び CHCl_3 溶液中でのスペクトルでは、 $3025\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ の吸収の他に $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ と 2930 cm^{-1} 及び 2855 cm^{-1} に吸収があり、 $3030\sim 3025\text{ cm}^{-1}$ の吸収が加熱後にのみみられるのに対し、それらは加熱の前後も存在するので $\nu_{\text{C-H}}$ 吸収帯とみなされる。 $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ の吸収は aromatic C—H, 2930 cm^{-1} と 2855 cm^{-1} とは aliphatic C—H の吸収帯と考えられ、 $3030\sim 3025\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は前述の互変異性により生じた $\nu_{\text{O-H}}$ 吸収帯とするのが妥当であろう。いずれにしても *anti*, *syn* 両型ともに加熱操作により N—H bond が消失したと考えられることは、そのプロトンが分子内転移をおこし易く、従つて KPL-DNP がアンモニアのような弱アルカリの添加によりプロトンを放ち得ることを示唆しているものと解される。なお以上の CCl_4 溶液と同一試料について $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯の消滅を確認しようとしたが、試料容器の thickness が足らぬためその消滅を確認し得なかつた。又 *syn*-KPL-DNP の $\nu_{\text{N-H}}$ region の吸収のうち、 $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ の弱い 2 本の吸収が何にもとづくかは不明である。

3. 要 約 KPL-DNP の $\nu_{\text{N-H}}$ 吸収帯について次のことを明らかにした。

(1) $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の region には $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 及び $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ に各 1 乃至 2 本の吸収帯があり、A 異性体では $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$, B 異性体では $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に比較的強い吸収があり、C=N 結合に関して前者が *anti* 型、後者が *syn* 型の幾何異性体であると推定される。

(2) 稀薄四塩化炭素溶液のスペクトルから、これらの吸収にはいずれも分子間水素結合が影響していないと考えられる。

(3) 両異性体にみられる $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ の吸収は aromatic $\nu_{\text{C-H}}$ 吸収帯である。

(4) 四塩化炭素の稀薄溶液中で加熱することにより $\nu_{\text{C-H}}$ 吸収帯に著しい変動がおり、 $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ の吸収は消滅し、新たに $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ に相当顕著な吸収が出現すること、及びこれがプロトンの転移による $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 型分子内水素結合の生成にもとづくものと推定されることを明かにした。

(5) *anti* 型にみられる $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は dipicrylamine にもみられ、これは $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ 乃至 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ のような強い電子吸引効果をもつ基が置換した $>\text{N}-\text{H}$ 結合によるものと考えられる。

終りに御懇篤な御指導を頂いた住木諭介先生に深く感謝の意を表すると共に、御教示御援助を頂いた三共高峰研究所松居宗俊、水田弘二、専売公社中央研究所大西勲、永沢敏雄、富田英夫、東大理学部宮沢辰雄、東大工学部鎌田仁、田中誠之、三菱化成森田司郎の諸氏に厚く謝意を表する。又赤外線吸収スペクトルの測定を御願いした日本専売公社中央研究所並びに三共株式会社に深謝する。

(1) 松山：農化，29，736 (1955).

(2) L. J. BELLAMY：The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 55 (1954).

(3) L. J. BELLAMY：ibid., 13 (1954).

(4) F. RAMIREZ, et al.：J. Am. Chem. Soc., 76, 1037 (1954).

(5) 山口：赤外ラマンスペクトル (分子分光研

究会), 49 (1954).

(6) F. FEIGL Spot Tests I, 216 (1954).

(7) C. R. EDDY, et al.：Anal. Chem., 26, 1428 (1954).

(8) D. N. KENDALL ibid., 25, 382 (1953).

(9) 坪井：化学の領域, 7, 611 (1953).

Summary

The $\nu_{\text{N-H}}$ bands in the infrared absorption spectra the of 2,4-dinitrophenylhydrazones of α -ketopantolactone (KPL-DNP) have been studied, and the results obtained as follows:

(1) In the region $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ each KPL-DNP isomer has three or four absorption bands at $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$. As the strongest band of isomers A and B

*8

appears at $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$, respectively, isomer A may be assigned as the *anti*-form and isomer B the *syn*-form.

(2) From the spectra in the dilute carbontetrachloride solution, it is indicated that all of these bands are not to be affected by the intermolecular hydrogen bonding.

(3) The band of KPL-DNP at $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ is the aromatic $\nu_{\text{C-H}}$ band.

(4) The absorption by KPL-DNP in the dilute carbontetrachloride solution is observed to be markedly affected by heating (60° , 30 min.); the band at $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ disappeared, and that at $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ appeared. These phenomena are considered the formation of the intramolecular hydrogen bond $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ resulting from the proton transition.

(5) The *anti*-isomer band at $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ may be presumed from the N-H bond substituted with strong electron attracting groups possessing 2-NO_2 , and also from dipicrylamine etc., — organic compounds with this N-H bond.

微生物によるパントテン酸の生合成に関する研究 (第 4 報)

α -Ketopantolactone の 2, 4-dinitrophenylhydrazone

の 分 光 学 的 検 討 (その 2)

松 山 晃 (東京大学農学部農芸化学教室)

昭和 30 年 9 月 7 日 受 理

Studies on the Microbial Biosynthesis of Pantothenic Acid. Part 4.

Spectroscopic Study on 2, 4-Dinitrophenylhydrazone

of α -Ketopantolactone (No. 2)

By Akira MATSUYAMA (Dept. of Agr. Chem., Fac. of
Agr., University of Tokyo)

前報に引続き α -ketopantolactone の 2, 4-dinitrophenylhydrazone (以下 KPL-DNP と記す) の赤外部及び紫外部吸収スペクトルについて検討する。試料及び測定方法は前報にのべたものを用いた。

Fig. 1. Infrared absorption spectra (Nujol mull)

- A, *anti*-isomer of 2, 4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone
- B, *syn*-isomer of 2, 4-dinitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone
- C, 4 nitrophenylhydrazone of α -ketopantolactone
- D, α -ketopantolactone

Wave number, cm^{-1}

1. $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯について α -Ketopantolactone の $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯は 1776 cm^{-1} で γ -lactone ($\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯は $\sim 1770\text{ cm}^{-1}$) の特性をよく示している。KPL-DNP の両幾何異性体の固体スペクトルの $\nu_{\text{C=O}}$ region には何れも各 2 本の吸収があり, *anti* 型では 1763 cm^{-1} と 1736 cm^{-1} , *syn* 型では 1762 cm^{-1} と 1726 cm^{-1} にある。これに対し α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone は 1745 cm^{-1} に唯 1 本の $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯を示す。分子内に唯 1 個の $\text{C}=\text{O}$ bond をもつ KPL-DNP が α -ketopantolactone, その *p*-nitrophenylhydrazone 及びその他の 2, 4-dinitrophenylhydrazone 類と異り $\nu_{\text{C=O}}$ region に何故に 2 本の吸収を示すかは興味ある問題である。このように唯 1 個の $\text{C}=\text{O}$ bond から 2 本の $\text{C}=\text{O}$ 吸収帯を生ずる例は他にも cyclopentanone が知られている

が, これに明確な説明は未だ与えられていない⁽¹⁾。今この 2 本に split した $\text{C}=\text{O}$ 吸収帯の溶液スペクトル中での消長をしらべると若干の傾向が認められる。 α -ketopantolactone の *p*-nitrophenylhydrazone が溶液中でも殆んど吸収帯の位置をかえないのに対し, KPL-DNP では両異性体とも $\nu_{\text{C=O}}$ region の吸収帯が移動し $\sim 1775\text{ cm}^{-1}$ と $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ となる。KPL-DNP の *anti* 型についてはピリジン中で $\sim 1775\text{ cm}^{-1}$ の吸収に比べ $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$