4. I. T. T. 値の測定結果からもほぼ同様のことがいい得る。

終りに臨み、終始御懇篤な御指導を賜った東京大学坂口謹一郎教授、朝井勇宜教授、三楽酒造株式会社常務取締役武田義人博士、同研究所次長尾崎浅一郎博士、並びに発表を許可された三楽酒造株式会社鈴木三千代社長に深謝致します。なお九州大学本江元吉助教授の御懇篤なる御助言に対し、又、貴重なる試料を戴いた醸造試験所山田所長、鈴木明治技官に深謝致します。

(本報告は昭和26年春の日本農芸化学会大会、一部は翌27年春の同大会にて講演した)

(1) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 30, 485(1956).	(1935).
(2) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 30, 489(1956).	(7) 塚原寅次 : 醸協, 50, (4), (5), (7),
(3) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 30, 770(1956).	(9), (1955).
(4) 高橋慎造, 鈴木 彰 : 本誌, 8, 1064(1932).	(8) 山田正一 : 醸試報, 128, 35 (1939).
(5) 山崎何恵 : 本誌, 5, 377, 399 (1929).	(9) 山田正一 : 酒類工業, p. 201.
(6) 山田正一, 高岸勝一郎 : 醸試報, 122, 31	(10) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 31, 61(1957).

カルニチン類物質の研究†

DL-γ-Trimethylamino-β-hydroxypropanesulfonic Acid

(DL-Anticarnitine*) の合成

松井正直, 宮野真光, 寺田 豊 (東京大学農学部)

昭和 31 年 10 月 26 日 受 理

Fränkel, Blewett⁽¹⁾ は酵母又は肝臓の抽出物の活性炭吸着部(葉酸であることが後に判明)と非吸着母液とが *Ephestia kuehniella* (スジコナマダラメイガ) 及び *Tenebrio molitor* (茶色コメゴミムシダマシ) の幼生の生育に必須の因子を有していることを発見し、後者を vitamin Br と命名した。Carter等⁽²⁾は Br を結晶状に分離し、更にこれが carnitine (γ-trimethylamino-β-hydroxy-n-butyric acid) (I) であることを証明した。

一方ビタミンを含めて growth factor の functional group を他の物に替えると概して生育阻害因子になることが知られている。著者は carnitine のカルボン酸基をスルホン酸基に置換せる物質(以下 anticarnitine と仮称する)は昆虫の幼生の生長を阻害し且人体には無害の特殊な殺虫剤となる可能性を期待して、その合成を行い純粋な DL-anticarnitine を得たので報告する。

DL-Carnitine の合成経路として最初 scheme (1) を樹てたが、この経路では iodide を sulfonate に置換する時に生成物に出発物が混入し、この両者はアルコールに対する溶解度が非常に異なるにも拘らず分離精製が困難であり、且不純な sulfonate を使用して以下の反応を行った場合にははっきり同定し得ない物しか得られなかったもので此の計画を放棄した。

Scheme (1)

* 此の物質の生理試験は未だ行っていないから果してカルニチンに対する拮抗作用があるか否か不明であるが本名が長すぎるので紙面節約のため本文中 DL-anticarnitine と記載する。

† Studies on Compounds related to Carnitine.

Synthesis of DL-γ-Trimethylamino-β-hydroxypropanesulfonic Acid (DL-Anticarnitine).

By Masanao MATSUI, Masateru MIYANO and Yutaka TERADA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo).

然し乍ら適当な方法で中間物を精製することが出来ればこの経路で目的物に達し得ると考える。

Scheme (2)

次に実際生産の場合も考慮に入れてなるべく安価な合成法として scheme(2) を樹てた。この経路で吾々は容易に DL-anticarnitine を合成することが出来た。但し最終目的物中にかなり多量に混入して来る無機塩を除去するのは通常の単なる再結では不

可能で、無機物を全部臭化曹達に変形してそのアルコール—アセトンに易溶なことを利用して目的物を再結することが出来た。DL-Anticarnitine の純物質は全然吸湿性がないにも拘らず無機塩を含んでいる時には甚だしし潮解性を示し、微粉末を空中に出すと数秒で液化する程であった。

実 験 の 部

N-(γ-Iodo-β-hydroxypropyl)-benzamide の合成

相当する chloride⁽³⁾ 14 g と沃化曹達 16 g を ethoxyethanol 40 ml に溶解して1時間 40 分加熱する。減圧で出来るだけ溶媒を去った後 50 ml 熱アルコールに溶解し水 50 ml を徐々に加え冷却放置する。結晶を吸引濾過しアルコール 40 ml と水 50 ml を用いて再結する。白色鱗片状結晶で融点 138°。収量 19 g (90%) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NI}$ として 分析値 C 39.06, H 3.51, I 40.97. 計算値 C 39.4, H 3.61, halogen 40.46.

Sodium N-Benzoyl-γ-amino-β-hydroxypropanesulfonate の合成の試み

上記 iodide 18 g を 90 ml のアルコールに溶解し、加熱還流烈しく攪拌し乍ら 70 ml の水に溶解せる 6.5 g の亜硫酸曹達を1時間に亘って加える。更に2時間還流攪拌する。1夜放置後極少量の固体(亜硫酸曹達)を濾過して除き、水を加え(この時沈澱を生じなから原料 iodide は殆ど反応したと考えられる)、蒸発皿上で溶媒を除去乾固させ、かくして得た白色の固体を熱アルコールから再結する。

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NSNa}$ (計算値 1) 又は $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NSNa} + \text{H}_2\text{O}$ (計算値 2) として

分析値 C 40.48, H 4.09, N 4.42, S 6.73.

計算値 1 42.8 4.28 4.99 11.4

計算値 2 40.3 4.65 4.65 10.06

分析値から判断すると原料 iodide が混入していると考えられる。

Sodium γ-Bromo-β-hydroxypropanesulfonate の合成

Glycerol-α, γ-dibromohydrin⁽⁴⁾ 100 g を 100 ml アルコールに溶解し、煮沸還流攪拌し乍ら 115 ml の水に 16 g の亜硫酸曹達を溶解せる溶液を4時間に亘って加える。更に2時間還流攪拌し反応を完結する。

減圧下にアルコールを除くと2層に分れる。下層は過剰の dibromohydrin であり、分液蒸溜すると約 30 g を回収する。上層は濃縮乾固し、得られた結晶を 800 ml 熱 95% アルコールから再結する。収量約 40%。白色吸湿性の結晶。融点 225°(未補正) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{SBrNa}$ として 分析値 C 15.46, H 2.93. 計算値 C 14.96, H 2.49.

DL-Anticarnitine の合成

上記ブロムスルフォン酸 22 g (0.091 M), 塩酸トリメチルアミン 26 g (0.27 M), 苛性曹達 10 g (0.25 M) を冷時 50 ml の水に溶解し、封管中で 70° に48時間加熱する。

封管を開け、脱脂綿を加えて減圧濃縮乾固する。脱脂綿を固体抽出機に入れてクロロフォルムで連続抽出して過剰の塩酸トリメチルアミンを除き、残部を水で溶出し(この中に目的物と食塩と臭化曹達がある) 48%臭化水素酸 10 ml を加えて減圧濃縮し、予め bromide 型にせる Amberite IRA-400 の塔を通し、流出液を減圧濃縮し(この中には目的物と臭化曹達がある)得られた舍利別を熱アルコール又は熱メタノールに溶解しアセトンを加えて再結する。収量 7 g。白色結晶。240° 迄で融けず又分解の兆なし。 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$ として 分析値 C 36.5, H 7.1, N 7.1, S 16.2. 理論値 C 36.5, H 7.4, N 6.7, S 15.6.

要 約

Scheme (2) に示した経路で DL- γ -trimethylamino- β -hydroxypropanesulfonic acid (DL-anticarnitine と仮称*) を合成した。

本研究に当り、御鞭撻いただいた山本亮教授、住木諭介教授に謝意を表する。無機塩を含む厄介なマイクロ分析をして下さった東大農芸化学有機微量分析室の諸嬢に深く感謝する。

(1) G. Fränkel, M. Blewett : <i>Biochem. J.</i> , 41, 469 (1944).	P. K. Bhattacharyya, K. R. Weldman, G. Fränkel : <i>Arch. Biochem. Biophys.</i> , 38, 405 (1952); 35, 241 (1952).
G. Fränkel, M. Blewett, M. Coles : <i>Nature</i> , 161, 981 (1948).	(3) M. Bergmann, F. Rodt : <i>Ber.</i> , 54, 1648 (1921).
(2) H. E. Carter, P. K. Bhattacharyya, K. R. Weldman, G. Fränkel : <i>Federation Proceedings</i> , 10, 170 (1953); H. E. Carter,	(4) <i>Org. Syn. Coll. vol. II</i> pp. 405.

酵素のポーラログラフ的研究* (第 3 報)

アクトミオシンの SH 基について

伊藤昌英, 鈴木達雄 (三重県立大学水産学部化学教室)

昭和 31 年 10 月 29 日 受 理

緒 言

Barron⁽¹⁾ がはじめてミオシンが SH 酵素であることを見出して以来, Bailey⁽²⁾, Kuschinsky⁽³⁾, Kielley⁽⁴⁾ 等によって, ミオシン, アクトミオシンの SH 基とアデノシントリホスファターゼ (ATPase) 活性との間には密接な関係があることが明らかにされてきた。一方, 秦⁽⁵⁾ は SH 基と *p*-chloromercuribenzoate (*p*-CMB) との反応をポーラログラフ的に研究し, *p*-CMB の還元波の波高を測定して SH 基を定量する方法を考案したが, さらにパバインを電解還元して増大する SH 基をこの方法を用いて定量し, 電解還元によって出現する酵素の SH 基量と酵素活性との間には比例関係があることを報告している⁽⁶⁾。

著者等は秦の方法⁽⁵⁾を用いて, アクトミオシンの SH 基をポーラログラフ的に定量し, 酵素の SH 基量と酵素活性との関係を検討した結果, 一定の酵素濃度の範囲内では, 酵素の SH 基含量と ATPase 活性との間には比例関係が存在し, また, *p*-CMB の波高の減少量で表わされる SH 基量が "native" な酵素の活性の指標として用いられる可能性を認めた。

実 験 の 部

1. 装 置

柳本製写真記録型ポーラログラフを使用した。用いた滴下電極の毛细管特性は, $m=0.91$ mg, 蒸留水中, 零加電圧において, $t=3.65$ 秒である。また検流計は最大感度 3.67×10^{-9} A/mm/m の検流計を感度 1/2 として使用した。

2. 酵素液の調製

前報⁽⁷⁾のごとく, 酵素は新鮮な家兎筋肉より渡辺の方法⁽⁸⁾に従って抽出し, 精製を 5 回繰り返して, これより 0.6 M KCl 酵素液を調製した。Q_p の値は約 1260 である。酵素濃度はセミマイクロセルダール法によって定量した蛋白態素量をもって表示した。この実験に用いた酵素液の濃度は 0.61 mgN/ml である。

3. 試薬の調製

(a) 10^{-2} M *p*-Chloromercuribenzoate (*p*-CMB) 溶液: 市販の *p*-CMB を Hellerman⁽⁹⁾ の方法に従って 3 回精製を繰り返した。この精製 *p*-CMB 末 1.7855 g を精秤し, 小過剰の 0.1 N KOH に溶解した後, 水を加えて 500 ml とした。

この溶液は基準溶液として使用するために, さらに, Hellerman の方法に従って溶液中の水銀量を分析して

* Polarographic Studies on Enzymes. Part III. The Sulfhydryl Groups of Actomyosin.
By Masahide ITO and Tatuo SUZUKI (Chemical Laboratory, Faculty of Fisheries, Prefectural University of Mie)