acid, are treated with one mole of bromine and condensed with thiourea by which 2-amino-5-(*p*-nitrophenylmercapto)-thiazole and -sulfonylthiazole are respectively obtained. The former can also be prepared from (IX) by bromination followed by condensation with thiourea. 2-Amino-5-(*p*-tolylmercapto)-thiazole and -sulfonylthiazole can also be prepared by the same method from 1-(*p*-tolylmercapto)- and 1-(*p*-tolylsulfonyl)-2,3-dihydroxypropane.

(Received September 27, 1951)

11. 宇野豊三：L(+)-グルタミン酸ナトリウムのX線的研究

Toyozo Uno: Study on the Crystals of Sodium L(+)-Glutamate by X-Rays.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto*)

アミノ酸の結晶構造については G. Albrecht, R. Corey¹⁾ によるグリシンの研究, H. Levy, R. Corey²⁾ によるアラニンの研究がある。その他 L-シスチン, DL-アラニン, L-アスパラギン酸, L(+)-グルタミン酸等の結晶については J. D. Bernal³⁾ の報告があるが, アミノ酸のナトリウム塩の結晶については現在のところ報告がない。著者は L(+)-グルタミン酸ナトリウムの結晶をX線的に研究し, この様な光学的活性体の結晶中における分子の配列を明かにせんと試みた。先ず恒温蒸発法により単結晶を作成し, これを用いてラウエ写真を撮影し, そのラウエ対称より斜方晶系に属することを知った。又振動写真より格子常数を測定し $a_0=15.22\text{\AA}$ $b_0=18.02\text{\AA}$ $c_0=5.61\text{\AA}$ を得た。振動写真の各反射点の指数配当を行い, その消滅則から L(+)-グルタミン酸ナトリウムの結晶の空間群は $D_2^4-P2_12_1$ と決定した。この空間群は一般の同價の点ではあるが, L(+)-グルタミン酸ナトリウム結晶の単位格子中の分子数を計算すれば8となり, 従つてこの結晶の単位格子中には結晶学的に異つた2種の分子が存在することが明かとなつた。

実 験 の 部

単結晶の作成 X線による結晶構造の研究には単結晶を得ることが極めて重要なことであるが, 市販品はいずれも小さな結晶塊をなし単結晶をなしていない。38°でL(+)-グルタミン酸ナトリウムの飽和水溶液を作り100 ccのビーカに入れ40°に保ちつつ予め作成した微小単結晶1箇を投入し, ガラス板でおおひ, 37°の恒温槽中に約1月静置し $1.0 \times 0.6 \times 9.0 \text{ mm}^3$ の Fig. 1 にスケッチする如き結晶を得た。この結晶を鉱物顕鏡で観察すると直消光がみとめられ, 従つて斜方晶系以上の対称性を有することが考えられ, 又結晶の外観からして D_2-222 の晶族に属することが推定された。

Fig. 1

ラウエ写真による知見 結晶の長軸をC軸に選び Fig. 1 におけるb軸に垂直にc軸に平行にX線を入射してラウエ写真を撮影し Fig. 2 を得た。又同様にa軸に平行, c軸に垂直にX線を入射しラウエ写真を撮影したがいずれも直交する対称面を有し, 従つてこの結晶のラウエ対称は D_{2h} であつて斜方晶系に属することが明かとなつた。 D_{2h} に属する晶族としては C_{2v} -mm, D_2-222 D_{2h} -mmm の3者があるが結晶の外形並びに光学的活性である点を考慮すれば D_2-222 の晶族に属することが推定された。

撮影条件: 対陰極 m_0 , 二次電圧 36 kV, 二次電流 5 mA, 時間 4 時間。

格子常数の決定: L(+)-グルタミン酸ナトリウムの格子常数を測定するために a, b, c 軸を各迴轉軸とし, 振動写真を撮影し, 属間隔から大凡の格子常数 a_0 , b_0 , c_0 を求めこの値を用いて Bernal の表から振動写真に現れた各反射の指数配当を行つた。更に Bragg の式 $2d \sin \theta = n\lambda$ を用い 200, 400, 800, 1000, 1200 の反射から a_0 の平均値と

* Yoshida-Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) G. Albrecht, R. Corey: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1087 (1939).

2) H. A. Levy, R. B. Corey: J. Am. Chem. Soc. **63**, 2095 (1941).

3) J. D. Bernal: Z. f. Krist. **78**, 363 (1931).

Fig. 2 $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウムのラウエ写真

結晶水を有するものとして 205.1 をとれば $Z=7.28$ となる。然るに Z は単位格子中の分子数であるから当然整数であるべきである。従つて Z の値として 7.97 をとるべきで、これは実験誤差の範囲内で $Z=8$ となる。よつて単位格子中には 8 個の $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウムが含まれ、その分子量は $C_5H_8NO_4Na \cdot H_2O = 187.1$ をとるべきで 1 分子の酸結水を有することが明かとなつた。

空間群の決定 各振動写真の反射の指数配当を行つた結果次の如き消滅測を有することが明かとなつた。1. hkl の反射は h, k, l の如何に拘らず現れる。2. hoo, oko, ool の反射は h, k, l が偶数の場合のみ現れる。3. hol, okl, hko の反射は h, k, l の如何に拘らず現れる。(1) よりこの結晶は単純格子である。又ラウエ写真の結果からして、この結晶は C_{2v} -mm, D_2 -222, 又は D_{2h} -mm のいずれかの晶族に属すべきである。更に(2), (3)の結果から International table for the determination of crystal structure を参照して $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウムの結晶は D_2 -222 の晶族に属し空間群は D_2^4 -P- $2_12_12_1$ であることが明かとなつた。 D_2^4 -P- $2_12_12_1$ の空間群の一般の同價点の数は 4 である。しかるに前述の如く $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウム結晶の単位格子中の分子の数は 8 である。従つて単位格子中に結晶学的に異つた 2 種の $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウムが存在することになる。なお $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウムを水を溶媒として沸点上昇法によつて分子量を測定した。溶液中において完全に解離するものとして計算した結果分子量 170 を得た。従つて $L_{(+)}$ グルタミン酸ナトリウムは水溶液中においては重合していないことは明かである。

本研究にあつて種々懇篤なる御指導に与かつた大阪大学教授仁田勇博士、渡邊得之助博士、京都大学教授高木誠司博士に厚く感謝する。なお本研究は大阪大学仁田研究室において行つたもので種々御便宜を戴いた同研究室の方々に厚く感謝する。

京都大学医学部薬学科

Summary

Crystallographic studies by X-rays were made of sodium $L_{(+)}$ -glutamate. These crystals belong to the rhombic system and the size of their unit cell is: $a_0=15.27 \text{ \AA}$, $b_0=18.02 \text{ \AA}$, $c_0=5.61 \text{ \AA}$, $\rho=1.589$. The space group of sodium $L_{(+)}$ -glutamate is D_2^4 -P- $2_12_12_1$, and the equivalent point of these space groups is four. Since the number of molecules in one unit cell is eight, two kinds of crystallographically different sodium $L_{(+)}$ -glutamate are present in one unit cell.

(Received September 27, 1951)