を示すことを認める。化学構造と明度, 純度の関係は一般に置換基の導入によつてこれらの値が減少することは認められたが, 主波長を異にする色の明度, 純度だけを比較することは出来ない。acetophenone 誘導体の DPH の場合 -OH の核導入により主波長に大差ないのに明度が顕著に減少することを認める。主波長の近似する範囲では一般に明度の著しく低いものは純度もまた低いものが多く, これらの反射率スペクトルの傾斜は一見して緩い (第2報 Fig. No. 13, 26, 27, 28, 29)。これら DPH の色調はいずれも暗色 (dk) または灰調 (wk) を帯びている。純度が比較的高く明度の低い例 (No. 18, 21) では反射率スペクトルの傾斜は全体としては緩いが, 前半の立上りが急であり, 逆に純度の特に低い例 (No. 20, 24) ではスペクトルの立上り附近の傾斜が緩やかである。

本研究に当り御教示いただいた東京芝浦電気研究所第五課森 礼於氏, 及び御助言を得た当所加藤三郎技官に深謝する。

国立衛生試験所

Summary

From the data of spectrophotometry, the surface color of 30 kinds of 2,4-dinitrophenylhydrazones was plotted on the C.I.E. color chart. By this operation, x and y values, brightness (Y), dominant wave length, and purity of each color could be determined.

(Received August 10, 1954)

351. 山口一孝, 福島清吾, 太幡利一, 伊藤みよ子: 分光反射率測定の分析的応用
に関する研究 (第4報) 各種 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの
アルカリ性試薬による呈色

Kazutaka Yamaguchi, Seigo Fukushima, Toshikazu Tabata, and Miyoko
Ito: Studies on Analytical Application of Reflectancy Determination.
IV. Colors and Absorption Maxima of 2,4-Dinitrophenylhydrazones
in Solution with Alkaline Reagents.

(National Hygienic Laboratory, Tokyo)

第2報りで各種 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (以下 DPH と略記) の表面色の分光反射率測定について報告したが引き続き同様の試料のアセトン溶液の透過色及びこれに各種のアルカリ性試薬を加えた際の色調の変化に関し得た成績と化学構造との関係について二,三の知見を得た。

終始御指導いただいた刈米所長, 田中, 長沢両部長, 横井博士, 東大一色助教授に深謝する。

実 験 の 部

供試材料 第2報で用いた DPH 32 種を使用し。

透過光及びアルカリ性試薬による呈色 各種 DPH のアセトン溶液 (ca. 100 γ in 10 cc), 及び それに 1% エタノール性水酸化ナトリウム液 1 cc (pH 10.8), ビリジン 1 cc (pH 8.4), 又は 28%アンモニア水 1 cc (pH 12.3) をそれぞれ加えた際の透過光について Beckman spectrophotometer B 型を用い吸収スペクトルを求め極大吸収波長部位 (λ_{max}) を比較した (Table I)。呈色は径 2cm の試験管の背後に白紙を置き昼散光下で直角の方向から検した。

Table I. Coloration of 2,4-Dinitrophenylhydrazones Solutions with Alkaline Reagent

Group	2,4-Dinitrophenylhydrazone of	Acetone sol. (I)+1%alc. NaOH (I)+pyridine 1 cc (I)+28%NH ₄ OH (III) (pH 8.4) 1 cc (IV) (pH 12.3)						Remarks
		Color	λ_{max}	Color	λ_{max}	Color	λ_{max}	
Aliphatic	Acetaldehyde	v lt Y	360	YR	430	r lt Y	360	*Aliphatic aldehydes or ketones without F $\alpha-\beta$
	Acetone	v lt Y	360	YR	440	v lt Y	360	
	Chloral compd.	wk YR	430	P	560	P	540	
Terpene	Camphor	v lt Y	370	YR	440	v lt Y	370	I 360~370
	10-Oxocamphor	v lt Y	360	YR	440	v lt Y	360	II 430~440
	trans-7-Oxocamphor	v lt Y	360	YR	440	v lt Y	360	III, IV not changed
	Citronellal	v lt Y	360	YR	430	v lt Y	360	except*
	Citral A	Y	380	r YR	470	Y	380	Terpene or aromatic aldehydes or ketones such as: -CH=C-C- O
	Citral B	Y	390	r YR	470	Y	390	
	Ionone	Y	380	R	480	Y	380	
	Perillaldehyde	lt Y	380	R	460	Y	380	
O-Hetero cyclic	Furfural A	Y	380	R	470	Y	390	
	5-Nitrofurfural	lt YG	420	B	580	lt YG	420	-NO ₂
Aromatic aldehydes	Benzaldehyde	lt YR	380	R	470	Y	380	380 470
	Salicylaldehyde	lt R	390 490	dk YR	470	Y	390	
	p-Hydroxybenzaldehyde	lt Y	390	RP	480	Y	390	o-OH p-OH
	3,4-Dihydroxybenzaldehyde	lt Y	395	r RP	400 510	lt Y	400	m, p-OH
	Vanillin	Y	400	RP	490	Y	400	p-OH m-OH
	Isovanillin	Y	390	R	460	Y	390	
	Cinnamaldehyde	Y	390	RP	490	Y	390	I 380~400 II 460~500
	Piperonal	Y	390	RP	485	Y	390	
	Piperonylacetolein	Y	400	RP	500	Y	400	III, IV not changed except*
	p-Acetaminobenzaldehyde	lt Y	390	R	480	Y	390	
	p-Dimethylaminobenzaldehyde	YR	425	r YR	470	YR	430	
	Acetophenone	Y	380	R	475	Y	380	
	p-Methylacetophenone	Y	380	R	470	Y	380	
	p-Methyl- α -bromoacetophenone	lt Y	380	R	470	RP	505	
								-Br

Aromatic ketones	<i>p</i> -Hydroxyacetophenone	Y	390	480	RP	400	<i>p</i> -OH
	<i>o</i> -Hydroxyacetophenone	It YR	380	440	R	490	<i>o</i> -OH
	2,4-Dihydroxyacetophenone	It y YR	390	520	RP	490	<i>o</i> , <i>p</i> -OH
	3,4,5-Trihydroxyacetophenone	It YR	390	390	r YR	510	<i>m</i> , <i>m'</i> , <i>p</i> -OH
	Santonin	y YR	390	500	RP		

考 察 1) アセトン溶液の透過色: carbonyl 基に対し α - β 位に二重結合を有しない aliphatic aldehyde, ketone の透過光は微黄色で, λ_{max} は 360~370 $m\mu$ であるが α - β を有する terpene 及び aromatic の carbonyl 化合物 $-\text{CH}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ の DPH

の透過光は黄~黄赤色で, λ_{max} は原則として 380~400 $m\mu$ にあるが, chloral 化合物, 5-nitrofurfural, salicylaldehyde, *p*-dimethylaminobenzaldehyde 等は例外で, 希釈の瞬間は黄色であるが直ちに夫々黄赤 (λ_{max} 430 $m\mu$), 淡黄緑 (420 $m\mu$), 淡赤 (390 及び 490 $m\mu$), 黄赤 (425 $m\mu$) 等に変ずる。

2) エタノール性水酸化ナトリウム液による呈色: 3,4,5-trihydroxyacetophenone 以外の供試 DPH は全て黄赤, 赤, 紫, 青等の顕著な呈色を認めた。原則的に carbonyl 基に対し α - β 位に二重結合を有しない aliphatic または hydroaromatic aldehyde または ketone の場合, λ_{max} 430~440 $m\mu$ の黄赤であり, $-\text{CH}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=$ に概当する terpene または aromatic aldehyde または ketone の DPH では λ_{max} 470~500 $m\mu$ の赤~赤紫であるが, chloral 化合物, 5-nitrofurfural は例外で, 前者は λ_{max} 560 $m\mu$ の紫, 後者は 580 $m\mu$ の青を呈する。更に aromatic 化合物の場合 *p*-以外に $-\text{OH}$ を有する salicylaldehyde, isovanillin, *o*-hydroxyacetophenone 等の DPH の呈色が λ_{max} 440~470 $m\mu$ の赤であるに対し, *p*-に $-\text{OH}$ を有する *p*-hydroxybenzaldehyde, vanillin, *p*-hydroxyacetophenone 等では λ_{max} 480~490 $m\mu$ の赤紫である。 *m*, *p*-dihydroxybenzaldehyde, *o*, *p*-dihydroxyacetophenone 等の DPH は紫系統を示すが, 3,4,5-trihydroxyacetophenone DPH は顕著な呈色を示さない。

3) ピリジンによる呈色: chloral 化合物及び *p*-methyl- ω -bromoacetophenone の DPH が著明な呈色を示す。前者は λ_{max} 560 $m\mu$ の紫, 後者は 505 $m\mu$ の赤紫で, これらは共にハロゲンを含有する。他の化合物では顕著な呈色を認めない。分子中にハロゲンを含有することと呈色の関係について Rearson 等²⁾は α -bromo ketone または α -bromo ester はピリジン等の弱塩基性 nucleophilic 試薬に対し alkyl bromide より容易に反応する事実を指摘している。

4) アンモニア水による呈色: chloral 化合物は λ_{max} 540 $m\mu$ の赤紫, 5-nitrofurfural DPH は同 590 $m\mu$ の青に呈色する。aromatic 化合物の場合注目すべきは *o*-に $-\text{OH}$ を有する salicylaldehyde, *o*-hydroxyacetophenone 等の DPH は著明な赤を示すが, *p*-hydroxybenzaldehyde, *p*-hydroxyacetophenone の DPH は呈色しないことである。しかし *p*-と *m*-とに $-\text{OH}$ を有する 3,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,4,5-trihydroxyacetophenone 等の DPH は *p*-hydroxy 化合物と異なり安定な赤色を呈する故に, *m*-の $-\text{OH}$ もまた呈色に関係があるものと想像される。更にアンモニア水による呈色が水酸化ナトリウム液による呈色に比し興味深い点は後者 (pH 10.8) によって殆んど全部の DPH が顕著な呈色を示すに反し, 前者 (pH 12.3) は上述以外のものは全く呈色しない事である。これら呈色の相違はアルカリ性試薬による DPH 分子の励起状態^{3,4)}

が $>\text{C}=\text{N}-$ に対し α - β に位置する二重結合, aromatic 化合物の場合の *o*-, *p*-の置換基の影響で吸収波長が変化するためと考えられ, 共軛型二重結合が多い程 λ_{max} は長波長

2) R. G. Rearson, et al.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 5130 (1952); C. A. **48**, 116 (1954).

3) Clark, Lappin: Anal. Chem. **23**, 541 (1951).

4) Ramirez, Bellet: J. Am. Chem. Soc. **76**, 492 (1954).

に移行して赤→紫となり、-OH 等の孤電子対が共軛した場合と同様であると思われる。

国立衛生試験所

Summary

Absorption maxima of the 32 kinds of 2,4-dinitrophenylhydrazones in acetone solution were measured. The absorption maxima were also compared on the addition of alkaline reagent, such as 1% ethanolic sodium hydroxide, pyridine, or ammonia water. Some observations were made as to the relationship between characteristic color tone and chemical structure.

(Received August 10, 1954)

352. 村岡三郎, 高田 純: 微生物のアルギニン-uptake に対するカナバニンの影響 (アミノ酸拮抗物質の研究 第7報*)

Saburo Muraoka, and Atushi Takada: Studies on the Antimetabolites of Amino Acids. VII. Effect of Canavanine on Arginine-uptake of *Staphylococcus aureus*.

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

培地中のアミノ酸が細菌によつてその菌体内の遊離アミノ酸プールにとり入れられることは、Gale^{1,2)}らによつて *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis* を用いてグルタミン酸、リジンの場合についてしらべられている。その結果によるとリジンは膜平衡によつて、またグルタミン酸は力源代謝物質の共存によつてその菌体内への uptake は著しく促進され、グルタミン酸の細胞内への透過には力源代謝との共軛がみられる。

著者らはアルギニンの uptake について、*Staph. aureus* 209P を用いて種々検討した。まず培養温度、培地の pH 及び力源代謝物質の共存の影響についてしらべた結果、アルギニンは 0° では全く菌体にとり入れられず、リジンの場合とは異なつて膜平衡によつて uptake されないことがわかつた (Fig. 2)。またアルギニンの場合、ある特殊な培地条件(グリシン緩衝液, pH 9.9)ではブドウ糖または磷酸塩の添加により入りこみは促進されるが (Fig. 4)、他の条件(ペロナル緩衝液, pH 7.4)ではブドウ糖によりかえつて入りこみが抑制されることを見出し、アルギニンの菌体内への入りこみの様式は力源代謝と関連はあるがグルタミン酸と異なるものと推定した。ブドウ糖による上のような現象は既に Melchior³⁾ によつて *Escherichia coli* のメシオニン uptake の場合にも報告されているがその理由は明らかでない。

次にリジン及びカナバニンの共存下でアルギニンの uptake をしらべた結果、リジンは何らの影響も示さなかつたが、カナバニンは明らかに抑制効果を示した。著者らはさきに乳酸菌の増殖試験の結果からカナバニンの増殖抑制作用の中心はアルギニンの生合成の step であることを報告^{4,5,6)}したが、この際アルギニンの利用をも抑制することを認めた⁶⁾。このアルギニンの利用抑制の機作については詳かでないが、*Staph. aureus* でカナバニンがアルギニンの菌体内へのとり入れを妨害した今回の事実は上の問題を考えるに当つて何らかの手掛りを与えるものと考えらる。

なを本研究の費用の一部は文部省科学研究費によつた。こゝに感謝する。

* 鈴木友二: アミノ酸拮抗物質の研究(第7報)(Tomoji Suzuki: Studies on the Antimetabolites of Amino Acids. VII.) ** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) Gale: Biochem. J. 47, Proceedings xxvi (1950).

2) Gale: Ibid. 46, 91 (1950).

3) Melchior: J. Biol. Chem. 174, 81 (1948).

4) 鈴木, 村岡: 本誌, 74, 534 (1954).

5) 鈴木, 村岡, 小延: 本誌, 74, 537 (1954).

6) 鈴木, 村岡, 小延: 本誌, 74, 540 (1954).