mp 230° (decomp). $C_{13}H_{20}O_8N_5Cl \cdot H_2O$ Anal. Calcd. C 36.50, H 5.18, N 16.37, Cl 8.29, H_2O 4.21. Found C 36.93, H 5.26, N 16.28, Cl 8.32, H_2O 4.89.

この HCl 塩を少量の水に加熱して溶かし, アルカリで中和後放置. 析出の結晶を水から再結晶して seryl-C 物質の柱状結晶を得. $C_{13}H_{19}O_8N_5$ Anal. Calcd. C 41.82, H 5.13, N 18.76, Van Slyke N (1 個) 3.75. Found C 41.95, H 5.44, N 18.79, Van Slyke N 4.47. pK' 2.1, 3.6, 7.3.

Seryl-C 物質 (VI) の 6N HCl による加水分解 seryl-C 物質 500 mg に 6N HCl 50 cc を加え 10 hr 煮沸還流. 反応液をペーパークロマトグラフィーにかけ serine と C 物質のスポットを認める. 反応液を減圧下で濃縮乾固. 残留物を水に溶かし Amberlite IR-45 (OH 型) 20 cc のカラムに通して, 通過液および水洗洗液を濃縮乾固. 残留物を水から再結晶して C 物質の結晶を得る.

武田薬品工業株式会社研究所

UDC 615.779.931-011

227. 岩崎英介: Gougerotin の化学構造の研究 その 3^{*1} C 物質の性状

Hidesuke Iwasaki: Studies on the Structure of
Gougerotin. (3). Properties of C Substance.

(Research Laboratories, Takeda Chemical Industries, Ltd.^{*2})

Physicochemical properties of C substance ($C_{10}H_{14}O_6N_4$), a constituent component of gougerotin, were examined. Its ultraviolet spectrum was very similar to that of cytidine and from its pK' value, this substance was assumed to be a pyrimidine nucleoside closely related to cytidine. The substance was also found to have a primary amino group determined by the Van Slyke method and a carboxyl group, as the functional groups, besides the amino group in the cytosine ring.

(Received February 15, 1962)

前報^{*1}で gougerotin を 6N 塩酸で加水分解して, アンモニア, D-serine, sarcosine のほかに, 未知の C 物質を単離し pyrimidine nucleoside 類似の構造を有することを推定した. 本報ではその理化学的性質から C 物質の構造の 1 部を推定する.

gougerotin の 6N 塩酸による加水分解物から C 物質を単離するには, 前報^{*1}で述べた方法でも得られるが, 反応液を直接弱塩基性イオン交換樹脂 Amberlite IR-45 (OH 型) を通過して脱塩酸したのち, 濃縮して放置することによっても得られる. 水から再結晶すると無色の針状結晶となり, 235° 付近から褐色に変じ徐々に着色度を増すが, 明瞭な融点を示さない. その元素分析値は $C_{10}H_{14}O_6N_4$ によく一致し, Van Slyke 法で測定される 1 個の第一級アミノ基が存在する. $-OCH_3$, $-NCH_3$ は無い. pK' は 2.0, 4.1, 7.5 で 3 個の官能基が推定され,

Fig. 1.
Infrared Absorption Spectrum of
C Substance (Nujol mull)

^{*1} 本報は 立岡末雄: 抗生物質の研究 第 45 報 (S. Tatsuoka: Studies on Antibiotics. XLV.) である. 本報の要旨は第 126 回抗生物質学術協議会研究会 (1961.9.22. 東京), および第 11 回日本薬学会近畿支部総会 (1961.11.22. 神戸) で発表. 第 44 報 その 2: 本誌 82, 1361(1962).

^{*2} Juso-Nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

その 1 つ pK' 2.0 はカルボン酸と思われる。滴定から算出された分子量は 264 で、計算値の 286 に近い値を示す。IR スペクトルは Fig. 1 に示すとおりで、 $-\text{OH}$ または $-\text{NH}_2$ の吸収 ($2.9\sim 3.2\ \mu$)、zwitterion による吸収 ($6.1\ \mu$) などが見られる。UV スペクトルは Fig. 2 に示すように cytidine (Fig. 3) にきわめて類似した吸収を示す (Table I)。

Fig. 2. Ultraviolet Absorption Spectra of C Substance
----- 0.1N HCl
—— pH 7
- - - 0.1N NaOH

Fig. 3. Ultraviolet Absorption Spectra of Cytidine
----- at pH 1
—— at pH 7.2
- - - at pH 14

Table I. U.V. Spectra of C Substance, Seryl-C and Cytidine

Compound	pH	max. 1		min. 1		max. 2		min. 2	
		λ	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ	$\epsilon \times 10^{-3}$
C Substance	0.1N HCl	275	12.6	240	2.2				
	7	268	8.6	251	7.4	226	8.0		
	0.1N NaOH	268	8.7	250	7.3	224	8.2		
Seryl-C	0.1N HCl	275	12.7	240	2.1				
	7	268	8.7	250	7.5	234	8.0		
	0.1N NaOH	268	8.9	250	7.5	230	8.4		
Cytidine	1	280	13.4	242	1.7	213	10.1		
	7.2	271	9.1	251	6.5	230	8.3	226	8.2
	14	273	9.2	252	6.0				

cytidine の cytosine 核の 4 位の一般アミノ基の pK' は 4.2 であるので、C 物質の pK' のうち 4.1 は cytosine 核を推定させる。ニンヒドリン反応は $80\sim 90^\circ$ に加熱すると紫色に呈色する。フェーリング、エルソン-モルガン、モーリッシュ反応は陰性であった。熱水にのみ溶解、冷水には難溶、そのほかの有機溶媒には不溶である。

塩類としてはピクリン酸塩 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ 、塩酸塩 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ (IR スペクトル Fig. 4)、硫酸塩 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 、銅塩 $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_4)_2\text{Cu}$ (IR スペクトル Fig. 5) が結晶状に単離される。また DNP 化すると $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2$ が結晶状に得られる。

以上の諸性質から C 物質は pyrimidine nucleoside とくに cytidine に近縁の化合物と推定される。しかし cytidine の第一級アミノ基は Van Slyke 法の定量によって検出されないことが実験的に確かめられているにもかかわらず、C 物質からは 1 個のアミノ基が検出され、また pK' 4.1 のほかに 7.5 を示すことから、C 物質は

Fig. 4. Infrared Absorption Spectrum of C Substance Hydrochloride (Nujol mull)

Fig. 5. Infrared Absorption Spectrum of Copper Salt of C Substance (Nujol mull)

さらにもう 1 個の第一級アミノ基を有すると推定された。

実験の部

C 物質 (V) gougerotin (I) 40 g に 6N HCl 2 L を加えて 10 hr 煮沸還流後、反応液を減圧下で濃縮乾固。残留物を水 300 cc に溶かし Amberlite IR-45 (OH 型) 300 cc のカラムに通過させ水洗。通過液と洗液をあわせて減圧下で濃縮、約 100 cc として放置。C 物質が針状結晶として析出。水から再結晶。収量 14 g. $C_{10}H_{14}O_6N_4$ Anal. Calcd. C 41.96, H 4.93, N 19.58, Van Slyke N (1 個) 4.89, MW 286.2. Found C 41.80, H 5.05, N 19.71, Van Slyke N 4.88, MW (滴定より) 264. $[\alpha]_D^{25} -3^\circ$ (c=1, 0.1N HCl), $[\alpha]_D^{25} +10^\circ$ (c=1, 0.1N NaOH), $[\alpha]_D^{20} +2^\circ$ (c=1, H_2O).

C 物質の Picrate C 物質 200 mg を水 10 cc に加熱して溶解。これにピクリン酸 400 mg を 50% MeOH 20 cc に加温溶解したものに加えて放置。板状晶。50% MeOH から再結晶。mp $230\sim 235^\circ$ (decomp). $C_{10}H_{14}O_6N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$ Anal. Calcd. C 37.29, H 3.32, N 19.03. Found C 37.08, H 3.09, N 19.15.

C 物質の塩酸塩 C 物質 200 mg を水 10 cc に加熱溶解し、これに HCl を加え pH 2.0 に調整し、EtOH を約 4 倍量加えると結晶が析出。顆粒状結晶。 240° 付近より徐々に褐色に着色し明瞭な融点を示さない。 $C_{10}H_{14}O_6N_4 \cdot HCl$ Anal. Calcd. C 37.22, H 4.69, N 17.36, Cl 10.99. Found C 37.12, H 4.86, N 16.86, Cl 11.37. この HCl 塩を水に溶かし、アルカリで中和するとふたたび C 物質の遊離型が析出。

C 物質の硫酸塩 C 物質を 5 倍量の 10% H_2SO_4 に溶かし、EtOH を同量加えて放置。結晶析出。水から再結晶。無色板状晶。 240° 付近から褐色に着色し明瞭な融点を示さない。 $C_{10}H_{14}O_6N_4 \cdot H_2SO_4$ Anal. Calcd. C 31.25, H 4.20, N 14.58, S 8.34. Found C 31.41, H 4.25, N 14.68, S 8.19. この硫酸塩を水に溶かし、アルカリで中和するとふたたび C 物質の遊離型が析出。

C 物質の銅塩 C 物質 100 mg を熱湯 5 cc に加熱溶解し、新たに造った $Cu(OH)_2$ の沈殿を過剰に加え加熱。かきまぜながら熱時汙過。汙液を放冷し 1 夜放置。析出する結晶を水から再結晶。濃青色の針状結晶。収量 50 mg. 240° 付近から褐色に着色するが融点はない。 $C_{20}H_{26}O_{12}N_8Cu$ Anal. Calcd. C 37.89, H 4.13, N 17.67, Cu 10.02. Found C 37.75, H 4.32, N 17.77, Cu 10.06.

C 物質の DNP 体 C 物質 200 mg を $NaHCO_3$ 400 mg とともに水 5 cc に溶かし、FDNB (1-fluoro-2,4-dinitrobenzene) 400 mg を EtOH 10 cc に溶かしたものを加え室温で 2 hr かきまぜる。減圧下で約 5 cc まで濃縮する。AcOEt で洗浄後、酸性となし 1 夜放置。針状結晶。水、有機溶媒にほとんど不溶で再結晶不可能。 60° で乾燥すると結晶水 1 mol を含み、 110° で乾燥すると無水のものを得。 240° 付近から褐色に変色し明瞭な融点を示さない。 $C_{16}H_{16}O_{10}N_6 \cdot H_2O$ Anal. Calcd. C 40.86, H 3.86, N 17.87, H_2O 3.83. Found C 40.81, H 3.92, N 17.30, H_2O 3.17. $C_{16}H_{16}O_{10}N_6$ Anal. Calcd. C 42.48, H 3.57, N 18.58. Found C 42.39, H 3.72, N 18.45.