たいし強い PaA 拮抗作用をしめす ω -methyl-PaA についても明らかにされている。⁹⁾

A. suboxy. は Pa-Lac 部分のみを必須とする菌である。また β -alanine の存在によっても影響されない。したがって Pa-Lac の構造類似体で *A. suboxy.* にたいする作用が調べられたものも少なくないが Pa-Lac 代替作用をもつ化合物としては α -keto 体が約 3% の活性をしめすことが知られている。¹⁰⁾ Mv-Lac のしめす活性は 1/400 にすぎないが、さらに一例を加えるものであり、Mv-Lac がある種の乳酸菌の細菌ビタミンであることと考えあわせて興味深い。

なお、田村ら¹¹⁾ は *L. heterohiochii* の未知発育因子の追求から火落酸 (=mevalonic acid, Mv-Lac) を発見した。この過程で Pa-Lac など多数のオキシ酸の活性がしらべられたが *L. heterohiochii* にたいしてはいずれも発育因子としての作用は認められなかった。

結 語

Pa-Lac を必須とする *A. suboxy.* にたいして Mv-Lac が 1/400 の活性をもつことがわかった。この作用は Mv- β -A よりも強く、*A. suboxy.* の Pa-Lac と PaA にたいする response の関係と併行している。

9) a) S. Kimura, H. Ariyama, *J. Vitaminology (Kyoto)*, **9**, 243 (1963); b) V.H. Cheldelin, C.A. Schink, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2625 (1947).

10) E.M. Lansford, Jr., W. Shive, *Arch. Biochem. Biophys.*, **38**, 353 (1952).

11) 田村学造, 名倉淳雄, 農化, **32**, 701 (1958); 田村学造, “乳酸菌の研究,” 北原覚雄編著, 東京大学出版会, 東京, 1966, pp. 319—327.

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
91 (3) 406 — 409 (1971)

UDC 547.466.67

N- α -ナフチルアセチルアミノ酸および近似体 N-アシルアミノ酸 (第 3 報¹⁾)

須山 正, 豊田 猛, 金尾清造
味の素中央研究所²⁾

N- α -Naphthylacetyl-amino Acids and Related Compounds N-Acylamino Acids. III¹⁾

TADASHI SUYAMA, TAKESHI TOYODA, and SEIZO KANAO
Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.²⁾

(Received September 14, 1970)

Thirty-one kinds of N-(α -naphthylacetyl)amino acid were prepared by the Schotten-Baumann method. These derivatives were considered to be useful for the growth of plants. These derivatives had smaller specific rotation than phenacetyl-amino acids. N-(α -Naphthylacetyl)-L-homoserine was found to undergo cyclization to its lactone by treatment with hydrochloric acid.

α -ナフチル酢酸はそれ自体が植物の生育上相当に評価されていることは多くの文献によって明かである。しかして発根, 収獲増加,³⁻⁵⁾ 落果防止,^{6,7)} 小麦および大豆種子の発芽ならびに生育,⁸⁾ 柿の単為結実,⁹⁾ 等の面において

1) 第 2 報: 須山 正, 豊田 猛, 金尾清造, 薬誌, **86**, 967 (1966).

2) Location: Kawasaki-shi, Kanagawa.

3) 野口弥吉, 菅原友太, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **17**, 402 (1941).

4) 近藤頼巳, 五十嵐憲蔵, 農業および園芸, **16**, 1467 (1941).

5) 住木諭介, “植物ホルモンの応用,” 全国農業会, 1946; 安間, “大麦, 小麦に対するホルモン,” 全国農業会, 1946.

β -インドール酢酸と比較される所が多い。殊に住木、安間両氏等⁶⁾は小麦等の種子浸漬を行なった圃場試験において α -ナフチル酢酸の 1000 万倍溶液を使ってかなりの成績を得たと報じている。筆者等はさきに一連の N-フェナセチル-アミノ酸を合成して、植物に対する作用傾向を観察した。これと化学的または諸般の比較もあって Schotten-Baumann 法によって一連の N- α -ナフチルアセチル-アミノ酸を合成した。

このものは α -ナフチル酢酸自体よりか幾分の相乗的傾向を示すか興味ある問題と思われる。各種のアミノ酸に対するナフチルアセチル化は、フェニルアセチル化と大差がない。

ここに生成した N- α -ナフチルアセチル-アミノ酸は一般に結晶し易いが、アルギニン誘導体はついに結晶として得られなかった。

物理的恒数、特に比旋光度は大体 N-フェナセチル-アミノ酸より小さいが、イソロイシン、フェニルアラニンのみは大きい。

これらの大部分は水にほとんど溶けないが、6-(α -ナフチルアセチル)-アミノカプロン酸は、かなり溶ける。

N- α -ナフチルアセチル-L-ホモセリンは塩酸により、N- α -ナフチルアセチル-L-ホモセリンラク톤 XXIX に閉環する。

実験の部

α -Naphthylacetylchloride α -Naphthylacetic acid 9.3 g. (0.05 mole) および PCl_3 4.6 g の混合物を水浴中で 1 時間加熱還流すると二層に分れる、上層の α -naphthylacetylchloride を取り、エーテルに溶解して次の反応に供する。

A 法 (苛性アルカリ、炭酸アルカリ使用) N- α -Naphthylacetyl-DL-tryptophan (XXI)——三頸フラスコ中に DL-tryptophan 10.2 g (0.05 mole), 10% NaOH 水溶液 20 ml, Na_2CO_3 15.9 g + H_2O 150 ml を入れ溶解し、室温で攪拌しつつ上述で調製した α -naphthylacetylchloride を滴加し、さらに 3 時間攪拌を継続した。のち希塩酸でコンゴ赤紙酸性となし、析出した結晶を濾過水洗した。希エタノールから再結晶し目的物を得た。

N- α -Naphthyl-L-homoserinelactone (XXIX)——三頸フラスコに L-homoserinelactone 10.1 g (0.1 mole), 10% NaOH 40 ml 溶液を入れ、水浴上約 15 分間温め、 Na_2CO_3 21.2 g + H_2O 170 ml 溶液を加え、氷冷下攪拌しつつ α -naphthylacetylchloride (α -naphthylacetic acid 18.6 g, PCl_3 9.2 g より作り過剰の PCl_3 を追い出したもの) エーテル溶液を滴加した。反応中 10—15° に保った。滴加後室温で 3 時間攪拌し、のち希塩酸を加えてコンゴ赤紙酸性となり、析出した結晶を濾取し、少量の水、過剰のエーテルで洗滌した。

Homoserinelactone はアルカリ水溶液で開環して homoserine になる。しかし酸性水溶液で閉環して元のラクトンに戻る性質を有する。上述の反応では、分析の結果閉環しきれずに両者の混合物であることがわかった。

したがって結晶を希塩酸 50 ml と水浴上 2 時間温め、結晶を濾取し少量の水、エーテルにて洗滌して N- α -naphthylacetyl-L-homoserinelactone 14 g を得た。

B 法 (炭酸アルカリのみ使用) N- α -Naphthylacetyl-L-threonine (XI)——L-Threonine 6.0 g (0.05 mole), を Na_2CO_3 15.9 g + H_2O 100 ml で溶かし α -naphthylacetic acid 9.3 g より得たる。Chloride を攪拌下滴加し、後室温で 3 時間攪拌した。希塩酸にてコンゴ赤紙酸性となし、以下 A 法同様に処理した。希エタノールより再結晶した。C₁₆H₁₇O₄N·H₂O mp 97°, 無水物 mp 115°。

N^ε-Bis-(α -naphthylacetyl)-L-lysine (XXVIII)——L-Lysine·HCl 9.2 g. (0.05 mole), Na_2CO_3 21.2 g/ H_2O 100 ml に α -naphthylacetic acid 18.6 g (0.1 mole) より得た chloride を攪拌滴加し、室温でなお 3 時間攪拌した。希塩酸にてコンゴ赤紙弱酸性となし、晶出した結晶を濾過水洗した。希エタノールより再結晶した。

N- α -Naphthylacetyl-DL-homoleucinol (XXXI)——DL-Homoleucinol 13.1 g (0.1 mole), 無水エーテル 150 ml 溶液中に氷冷攪拌下 α -naphthylacetylchloride (α -naphthylacetic acid 18.6 g より) を滴加し、chloride の約半量を消費せる頃に K₂CO₃ 13.8 g の濃水溶液を添加し、さらに chloride を滴加した。滴加終了後なお 3 時間室温で攪拌した。希塩酸でコンゴ赤紙酸性となし、析出した結晶を濾過水洗した。35% エタノールより再結晶した。

6) 佐藤公一、農業および園芸, 16, 1363 (1941).

7) D. Lewis, J. Prom. Hort. Sci., 22, 175 (1946).

8) W.J. Younder, Contrib. Boyce. Thompson Inst., 11, 207 (1940).

9) 笠原潤次郎, 科学, 9, 138 (1939).

TABLE I

	Name	Crystalform	mp (°C)	$[\alpha]_D^{25}$
I	N- α -naphthylacetyl-glycine	plate (EtOH)	154	—
II	N- α -naphthylacetyl-L-alanine	needle (dil. EtOH)	148	$[\alpha]_D^{27} -22.99^\circ$ ($c=1.7834$ abs. EtOH)
III	N- α -naphthylacetyl- β -alanine	prism (dil. EtOH)	151	—
IV	N- α -naphthylacetyl-DL-2-aminobutyric acid	prism (dil. EtOH)	162	—
V	N- α -naphthylacetyl-4-aminobutyric acid	plate (dil. EtOH)	95	—
VI	N- α -naphthylacetyl-L-valine	prism (dil. EtOH)	131	$[\alpha]_D^{25} -7.54^\circ$ ($c=1.75$ abs. EtOH)
VII	N- α -naphthylacetyl-L-leucine	prism (dil. EtOH)	152	$[\alpha]_D^{25} -22.07^\circ$ ($c=1.675$ abs. EtOH)
VIII	N- α -naphthylacetyl-L-isoleucine	prism (EtOH)	161	$[\alpha]_D^{25} +18.14^\circ$ ($c=1.8191$ tetrahydrofuran)
K	N- α -naphthylacetyl-6-aminocaproic acid	needle (benzene)	98	—
X	N- α -naphthylacetyl-L-serine	plate (dil. EtOH)	130	$[\alpha]_D^{28} +13.58^\circ$ ($c=2.135$ acetone)
XI	N- α -naphthylacetyl- <i>threo</i> -L-threonine	prism (EtOH)	115	$[\alpha]_D^{28} +2.69^\circ$ ($c=1.4816$ abs. EtOH)
XII	N- α -naphthylacetyl-DL-aspartic acid	plate (EtOH)	173	—
XIII	N- α -naphthylacetyl-L-asparagine	needle (EtOH acetic acid)	218	$[\alpha]_D^{24} +18.54^\circ$ ($c=0.9166$ 0.5N NaOH)
XIV	N- α -naphthylacetyl-L-glutamic acid	foil (EtOH)	206	$[\alpha]_D^{28} -6.00^\circ$ ($c=2.0$ abs. EtOH)
XV	N- α -naphthylacetyl-DL-glutamic acid	prism (CHCl ₃)	181	—
XVI	N- α -naphthylacetyl-DL-glutamine	needle (T.H.F.)	209	—
XVII	N- α -naphthylacetyl-DL-phenylglycine	plate (dil. EtOH)	180	—
XVIII	N- α -naphthylacetyl-L-phenylalanine	needle (dil. EtOH)	167	$[\alpha]_D^{29} +32.94^\circ$ ($c=1.153$ abs. EtOH)
XIX	N- α -naphthylacetyl-DL-4-nitrophenylalanine	foil (T.H.F.)	232	—
XX	N- α -naphthylacetyl-L-4-nitrotyrosine	yellow plate (T.H.F.)	185	$[\alpha]_D^{23} +32.79^\circ$ ($c=0.5571$ acetone)
XXI	N- α -naphthylacetyl-DL-tryptophan	needle (dil. EtOH)	198	—
XXII	N- α -naphthylacetyl-L-proline	plate (dil. EtOH)	183	$[\alpha]_D^{26} -34.70^\circ$ ($c=1.786$ T.H.F.)
XXIII	N- α -naphthylacetyl-L-hydroxyproline	prism (dil. EtOH)	195	$[\alpha]_D^{27} -41.66^\circ$ ($c=1.6416$ abs. EtOH)
XXIV	N,N-bis-(α -naphthylacetyl)-L-cystine	plate (EtOH)	141	$[\alpha]_D^{28} -44.29^\circ$ ($c=0.2709$ T.H.F.)
XXV	N- α -naphthylacetyl-L-cysteine	plate (EtOH)	166	$[\alpha]_D^{28} -20.32^\circ$ ($c=1.82$ 1N NaOH)
XXVI	N- α -naphthylacetyl-DL-methionine	needle (dil. EtOH)	154	—
XXVII	N ² ,N ⁶ -bis-(α -naphthylacetyl)-L-ornithine	powder (EtOH)	192	$[\alpha]_D^{25} +12.12^\circ$ ($c=1.4516$ T.H.F.)
XXVIII	N ² ,N ⁶ -bis-(α -naphthylacetyl)-L-lysine	powder (EtOH)	156	$[\alpha]_D^{23} -3.67^\circ$ ($c=1.7966$ T.H.F.)
XXIX	N- α -naphthylacetyl-L-homoserinelactone	needle (dil. EtOH)	161	$[\alpha]_D^{28} +4.32^\circ$ ($c=2.2$ T.H.F.)
XXX	7.8-bis-(α -naphthylacetyl)-DL-aminopelargonic acid	powder (acetic acid)	201	—
XXXI	N- α -naphthylacetyl-DL-homoleucinol	plate (dil. EtOH)	148	—

IR { $\frac{KBr}{cm^{-1}}$ }					Methode	Yield (%)	Formula	Analysis (%)					
ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{C=O}$ (COOH)	$\nu_{C=O}$ (amide I)	ν_{C-N}, δ_{NH} (amide II)				Calcd.			Found		
								C	H	N	C	H	N
	3319	1766	1612	1567	A	82	$C_{14}H_{13}O_3N$	69.12	5.38	5.75	69.37	5.21	5.69
	3378	1732	1612	1530	A	78	$C_{15}H_{15}O_3N$	70.02	5.87	5.44	70.22	5.88	5.49
	3350	1717	1610	1539	A	75	$C_{15}H_{15}O_3N$	70.02	5.87	5.44	69.98	6.14	5.27
	3370	1723	1605	1527	A	78	$C_{16}H_{17}O_3N$	70.84	6.31	5.16	70.96	6.51	5.15
	3400	1695	1653	1555	A	79	$C_{16}H_{17}O_3N$	70.84	6.31	5.16	70.02	6.40	5.06
	3417	1731	1615	1530	A	80	$C_{17}H_{19}O_3N$	71.55	6.71	4.90	71.53	6.77	4.92
	3420	1731	1617	1526	A	78	$C_{18}H_{21}O_3N$	72.21	7.07	4.67	72.29	7.16	4.74
	3410	1730	1620	1533	A	81	$C_{18}H_{21}O_3N$	72.21	7.07	4.67	72.52	7.20	4.67
	3240	1698	1637	1568	A	33	$C_{18}H_{21}O_3N$	72.21	7.07	4.67	71.92	6.85	4.49
3465	3390	1734	1632	1526	B	73	$C_{15}H_{15}O_4N \cdot \frac{1}{2}H_2O$	63.81	5.71	4.96	63.88	5.82	4.97
3360		1719	1651	1536	B	84	$C_{16}H_{17}O_4N$	66.88	5.96	4.87	66.99	5.85	4.91
	3320	1763	1587	1550	B	27	$C_{16}H_{15}O_5N$	63.78	5.01	4.64	63.86	5.13	4.55
	{3410 3340 3285}	1713	{1667 1646}	{1583 1535}	B	66	$C_{16}H_{16}O_4N_2$	63.98	5.37	9.32	64.25	5.66	9.29
	3275	1710	1661	1545	B	33	$C_{17}H_{17}O_5N$	64.75	5.43	4.44	64.76	5.59	4.41
	3265	1711	1665	1536	B	57	$C_{17}H_{17}O_5N$	64.75	5.43	4.44	64.67	5.38	4.49
	{3425 3325 3215}	1720	1645	{1576 1511}	B	73	$C_{17}H_{18}O_4N_2$	64.95	5.77	8.91	64.98	5.91	9.01
	3270	1725	1644	1527	A	81	$C_{20}H_{17}O_3N$	75.21	5.36	4.38	74.88	5.67	4.40
	3312	1711	1648	1533	C	55	$C_{21}H_{19}O_3N$	75.65	5.74	4.20	74.82	6.09	4.21
	3295	1710	1665	1515	A	85	$C_{21}H_{18}O_6N_2$	66.65	4.79	7.48	66.86	4.96	7.44
	3295	1721	1656	1532	C	50	$C_{21}H_{18}O_6N_2$	63.35	4.60	7.10	63.51	4.83	7.43
	{3375 3275}	1723	1637	1561	A	79	$C_{23}H_{20}O_3N_2$	74.17	5.41	7.52	74.09	5.45	7.30
		1733	1604		A	87	$C_{17}H_{17}O_3N$	72.06	6.04	4.94	72.03	6.11	4.97
3300		1742	1640		A	73	$C_{17}H_{17}O_4N$	68.21	5.72	4.68	67.86	5.63	4.69
	3290	1729	1651	1525	A	90	$C_{30}H_{28}O_6N_2S_2$	62.48	4.89	4.85	62.08	5.03	4.89
	3370	1736	1601	1513	C	70	$C_{15}H_{15}O_3NS$	62.26	5.22	4.84	62.30	5.55	4.67
	3275	1706	1640	1543	A	77	$C_{17}H_{19}O_3NS$	64.32	6.03	4.41	64.07	5.90	4.16
	{3350 3255}	1732	1646	1541	A	59	$C_{29}H_{28}O_4N_2$	74.33	6.02	5.97	73.83	5.93	5.58
	{3400 3290}	1732	1642	1578	B	72	$C_{30}H_{30}O_4N_2$	74.66	6.26	5.80	74.51	6.35	6.07
	3315	1787	1650	1537	A	52	$C_{16}H_{15}O_3N$	71.36	5.62	5.20	71.32	5.70	5.10
	3278	1712	1645	1540	A	60	$C_{33}H_{36}O_4N_2$	75.55	6.91	5.37	74.64	7.30	5.23
	3280		1648	1544	A	65	$C_{19}H_{25}O_2N$	76.22	8.42	4.68	76.15	8.24	4.74

C 法 (苛性アルカリのみ使用) N- α -Naphthylacetyl-L-cysteine (XXV)——L-Cysteine·HCl + H₂O 8.8 g (0.05 mole), 10% NaOH 120 ml 溶液に α -naphthylacetic acid 9.3 g よりの chloride を攪拌下滴加し, なお 3 時間攪拌を持続した. のち希塩酸でコンゴ赤紙酸性とし, 晶析物をろ取水洗し, エタノールより再結晶した.

比旋光度は 1N NaOH 溶液では -20.32° を示すが, EtOH 溶液では $[\alpha]_D^{25} = +12.42^\circ$ ($c=1.77$, abs. EtOH) を示した.

謝辞 終わりに IR 測定は, 当所 上村博之, 加納信子氏. また元素分析は, 当所分析部が担当しました.

〔薬学雑誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
91 (3) 410 — 413 (1971)

UDC 576.851.4 : 577.159.06

乳酸菌のフォスフォトランスアセチラーゼに関する研究 (第 4 報¹⁾) 乳酸菌におけるフォスフォトランスアセチラーゼの分布

野尻 務, 田中文彦
武田薬品工業株式会社大阪工場²⁾

Studies on the Phosphotransacetylase of Lactic Acid Bacteria. IV.¹⁾ Distribution of Phosphotransacetylase in Lactic Acid Bacteria

TSUTOMU NOJIRI and FUMIHIKO TANAKA
Osaka Plant, Takeda Chemical Industries, Ltd.²⁾

(Received October 3, 1970)

Distribution of phosphotransacetylase in 48 strains of lactic acid bacteria, including *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Leuconostoc*, and *Pediococcus*, was investigated. *Lactobacillus fermenti* IFO No. 3071 (ATCC No. 9338) was found to contain the highest level of phosphotransacetylase among the lactic acid bacteria tested. Not any correlation was found between fermentation patterns, such as homo and hetero fermentation, and levels of phosphotransacetylase.

著者らは, 前報においてヘテロ乳酸菌の一種でありかつサイアミンの微生物定量用菌株として繁用されている *Lactobacillus fermenti* strain 36 IFO³⁾ No. 3071 (ATCC No. 9338) の無細胞抽出液には, phosphotransacetylase (acetyl-CoA: orthophosphate acetyltransferase, EC 2.3.1.8) が多量に含まれていることを見出し, この部分精製酵素がきわめて比活性が高いために, CoASH の分光光学的定量法における酵素として用いようと,⁴⁾ acetyl-CoA および propionyl-CoA の酵素的合成法に利用しようと,⁵⁾ またこの phosphotransacetylase を無細胞抽出液から約 250 倍精製し, その精製酵素の性質が *Clostridium kluyverii* の phosphotransacetylase のそれにきわめてよく近似していること¹⁾ を報告した.

今回, この酵素の CoASH 定量法への利用ならびに acyl-CoA 誘導体の合成法への利用という実用的見地から各種乳酸菌における phosphotransacetylase の分布を調査したので以下に報告する.

実 験 方 法

菌株 使用した菌株は, 一般に乳酸菌として知られている *Lactobacillus* 27 株, *Streptococcus* 10 株, *Leuconostoc* 6 株および *Pediococcus* 5 株の合計 48 株である. 何れも財団法人醸酵研究所 (大阪) から入手した.

培養基ならびに培養方法 使用した 48 株の乳酸菌のすべてが増殖しうる培養基として, Table I の組成の培

- 1) 第 3 報: T. Nojiri, F. Tanaka, I. Nakayama, *J. Biochem.* (Tokyo), 印刷中.
- 2) Location: 4-54, Juso, Higashi-yodogawaku, Osaka.
- 3) Institute for Fermentation, Osaka, 財団法人醸酵研究所 (大阪).
- 4) T. Nojiri, F. Tanaka, I. Nakayama, *Biochim. Biophys. Acta*, **220**, 606 (1970).
- 5) 野尻 務, 田中文彦, 薬誌, **90**, 1434 (1970).