

オキシムの生化学的研究：（第3報）二三ケトオキシムの生成速度に就いて

秋田，利彦
九州大学農学部農産製造学教室

<https://doi.org/10.15017/21215>

出版情報：九州大学農学部學藝雑誌. 13 (1/4), pp.164-166, 1951-11. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

オキシムの生化学的研究

(第3報) ニ三ケトオキシムの生成速度に就いて

秋 田 利 彦

Biochemical studies on oximes
III. On the velocity of formation
of several ketoximes

Toshihiko Akita

(I) 緒 言

最近細菌に依る窒素固定の中間産物としてオキシムの出現する事が報ぜられ¹⁾, アミノ酸生成の経路として, ヒドロキシルアミン→オキシム→アミノ酸なる経路が考へられ, その眞偽に対して種々論議されてゐるが, 著者の研究室に於てもヒドロキシルアミン誘導体のベイルス発病効果に関する実験に関連して, オキシム化合物が動植物界に相当広く分布する事が明らかとなり²⁾ 上記仮説の妥当性を認めつつある. 而して此の経路の前半の反応は酵素に依らず純化学反応であつて瞬間的に結合されるものとされてゐるが, 水溶液中に於ける稀薄濃度のオキシム形成に就ては研究されておらず, 唯 N/40 のアセトオキシム形成に関して同濃度附近の塩酸或ひは苛性曹達の存在に於て著しく速度が増加する事が Barrett 氏等により報告されているのみである³⁾. ここに著者は他のケト化合物のオキシム形成の速度を 1/1,000 モル濃度に於て比較し, 且つ之等ケト化合物が同濃度附近の硫酸によつてもオキシム形成の反応速度に同様の影響があるか否かを研究する事とした.

(II) 実 験

使用したケト化合物はアセトン, 焦性葡萄糖, オキサール酸, *d*-ケトグルタル酸の四種である. 反応は何れもヒドロキシルアミン, ケト化合物共に M/1,000 になるように混合し, 各時間毎に残りのヒドロキシルアミンを定量した. 定量方法は他の研究者と同様, E. Rupp 氏等の方法⁴⁾ に従ひ N/100 の沃度溶液に醋酸曹達 0.2 瓦を混じり反応液 10 c.c. を加へて残りの沃度をチオ硫酸ソーダに依り滴定した. 而して, 本定量に於ては醋酸曹達は高純度が要求されるのでメルク製を使用し, 他の試薬は精製して出来るだけ純粋にした. 但し *d*-ケトグルタル酸は純粋に得られなかつたが酸に対する傾向をみる為にあえて実験を行つた. ヒドロキシルアミンは硫酸塩を用ひ反応液中の初濃度は 0.97×10^{-3} Mol/l で全操作を 0°C で行つた.

以下にその結果を示す. 生成度は可能最大オキシム量を 100 として表はす.

アセトンの場合. アセトン初濃度: 1.01×10^{-3} M/l

I. 予め硫酸を苛性曹達にて中和して混合した場合										
時間(分)	1	2	5	10	20	30	60	—		
オキシム生成度	0.6	1.0	3.1	6.2	10.8	14.9	31.2	100	比較速度 2.0	
II. 中和せずに混合した場合										
時間(分)	1	2	5	10	20	30	60	—		
オキシム生成度	1.7	3.9	7.8	14.2	25.4	33.6	44.4	57.8	比較速度 9.5	
焦性葡萄糖の場合. 初濃度: 1.00×10^{-3} M/l										
III. 予め硫酸及び焦性葡萄糖を中和して混合した場合										
時間(分)	1	2	5	10	20	30	60	120		
オキシム生成度	5.5	10.6	26.3	39.8	63.1	74.0	90.2	100	比較速度 21.3	
IV. 中和せずに混合した場合										
時間(分)	1	2	5	10	20	30	120	—		
オキシム生成度	2.2	9.0	23.9	37.4	52.4	61.2	82.3	91.7	比較速度 18.9	
オギザール醋酸の場合. 初濃度: 0.99×10^{-3} M/l										
V. 予め硫酸及びオギザール醋酸を中和して混合した場合										
時間(分)	2	5	10	20	30	60	90	—		
オキシム生成度	8.56	12.6	20.8	27.6	36.8	53.0	64.8	81.5	比較速度 10.6	
VI. オギザール醋酸をそのカルボキシル基の 1/2 相当量中和して混合した場合										
時間(分)	2	5	10	20	30	60	—			
オキシム生成度	3.7	19.5	32.4	49.0	58.2	69.9	87.0		比較速度 17.2	
α -ケトグルタル酸の場合. 初濃度 1.01×10^{-3} M/l										
VII. 予め硫酸及ケト酸を中和して混合した場合										
時間(分)	1	2	6	10	20	30	63	90	—	
オキシム生成度	0.4	0.9	2.6	5.2	10.8	12.9	20.3	25.8	87.8	比較速度 1.6
VIII. 予めケト酸をカルボキシル基の 1/2 相当量のみ中和して混合した場合										
時間(分)	10	20	30	60	90	—				
オキシム生成度	8.9	8.0	11.5	14.1	22.0	38.7			比較速度 2.9	
IX. ケト酸及硫酸共に中和せずに混合した場合										
時間(分)	10	30	60	120	—					
オキシム生成度	1.6	5.9	14.5	18.8	32.1				比較速度 2.7	

上記実験は稀濃度のヒドロキシルアミン定量法の不確実さの爲、数回繰返して数 % 範囲内で常に一致する事を確めたが、最初の少時間に急激に反応し速度の変化が急な為に時間測定にも誤差があり、Barrett 氏等も指摘するように速度恒数を求め得なかつたので概略の比較のため最終オキシム濃度の 1/4 に達する迄の時間をグラフによつて求め、その逆数の 100 倍を以つて比較に資した。

以上の結果から次の事が言はれる。VIII 及び IX からケト酸自体の塩基度は速度に余り影響が無く、硫酸の存在は其の低濃度にも拘はらずオキシム生成速度に大なる影響があり、且つ構成ケト化合物によつて各々異つた影響を受ける。即ちアセトンの場合には 5 倍近くに、オギザール醋酸、 α -ケトグルタル酸の時は中和された場合に比して 2 倍前後に増加するが、焦性葡萄糖の場合は却つて其の速度は減少する。而して酸の中和された状態

ではオキシム生成速度は焦性葡萄糖、オキサール醋酸、アセトンの順に速く、且其の大きさには大きな差があることが見られる。然し乍ら任意酸度の下に於けるオキシムの生成が何れのケト化合物に於て最も早いかは更に各オキシムに就いて詳細な研究を必要とする。

(III) 総 括

(1) アセトン、焦性葡萄糖、オキサール醋酸、 α -ケトグルタル酸の四種のケト化合物に就いて M/1,000 濃度のオキシム生成の速度を測定し、ヒドロキシルアミン硫酸塩を用い、酸を予め中和した時と、しなかつた時とを比較した。

(2) ケト酸自体の酸度はオキシム生成速度に大なる影響がない。

(3) 中和しなかつた時、即ち硫酸の影響は甚だしく予め中和した時に比し上記ケト化合物に就き夫々凡そ 5 倍、0.9 倍、2 倍、2 倍の生成速度を示し其の影響は各構成ケト化合物によつて異なる。

(4) 微量の強酸の存在によつて各特有の影響を受けるため任意酸度の下での比較は出来ないが、酸の存在しない状態の下ではオキシム生成速度は焦性葡萄糖最も大で、オキサール醋酸、アセトンの順となる。

(IV) 引 用 文 献

- 1) J. Blom: Z. Bakt., II, 84, 60 (1931); G. Endres: Naturwiss., 22, 662 (1934); A. Virtanen and B. Laine: Nature, 142, 165 (1938).
- 2) K. Yamafuji und Mitarbeiter: Biochem. Z., 317, 94 (1944); 318, 95 (1947); 318, 101 (1947); Enzymologia, 14, 164 (1950).
- 3) E. Barrett and A. Lapworth: J. 93, 85 (1908); S. F. Acree and J. M. Johnson: Amer. Chem. J., 38, 258 (1907); 39, 300 (1908).
- 4) E. Rupp und H. Maeder: Archiv der Pharmacie, 251, 295 (1913).

S u m m a r y

On the velocity of oxime formation of acetone, pyruvic acid, oxaloacetic acid and α -ketoglutaric acid with hydroxylamine sulfate, the acceleratic effects of sulphuric acid and of the acidity of these carbonyl-compounds were studied. The reactions were carried out at 0°C and at the concentration of 10^{-3} mol. per litre. The effect of the latter is little but that of sulphuric acid is fairly large and characteristic for each oxime. And in presence of no acid, the relative velocity value of oxime formation: 21.3, 10.6, and 2.0 is given for each oxime of pyruvic acid, oxaloacetic acid, and acetone.

(九州大学農学部農産製造学研究室)