

トリオースレダクトンと二三のアミノ酸との反応生成物

大村, 浩久
九州大学農学部食糧化学教室

井上, 譲
全農飼料中央研究所

江藤, 正義
九州大学農学部食糧化学教室

曾, 耀崑
中国文化学院家政学研究所 : 嘉義農業專科學校 : 訪問研究員

他

<https://doi.org/10.15017/23179>

出版情報 : 九州大學農學部學藝雜誌. 29 (1/2), pp.61-70, 1974-09. 九州大學農學部
バージョン :
権利関係 :

トリオースレダクトンと二三の アミノ酸との反応生成物¹⁾

大村浩久・井上 譲²⁾・江藤正義

曾 耀崑³⁾・篠原和毅

九州大学農学部食糧化学教室

(1974年6月21日受理)

Reaction Products of Triose Reductone with Some Amino Acids

HIROHISA OMURA, YUZURU INOUE,
MASAYOSHI ETO, YAW-KUN TSENG
and KAZUKI SHINOHARA

Food Chemistry Institute, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka

アミノレダクトンは食品の加工、貯蔵ないし調理に際し、褐変や変香過程における中間体として重要なものであるが、さらにその生理作用が注目されているものもある。たとえば、Boyland・Watson (1956) はトリプトファン代謝中間体である3-ヒドロキシキヌレニンおよび3-ヒドロキシアントラニル酸を投与した鼠に膀胱癌を生ずることを確認しており、釜洞 (1965) はこの両者を芳香族アミンとして論じているが、むしろエナミノール化合物すなわちアミノレダクトンとして考察することが望ましい (山藤ら, 1972; 藤井ら, 1972)。このほかの種々のアミノレダクトンについても、生機的機能を有することが推定され、その解明は極めて興味深い。大村ら (1974) は最も簡単な代表的レダクトンであるトリオースレダクトンが数種の含窒素化合物と容易に反応することを報告し、引き続き食品の褐変の立場からトリオースレダクトンとアミノ酸との反応を観察した (篠原ら, 1974)。いずれにしてもアミノレダクトンの生成が示唆されるが、生機的機能の解明を考慮する場合、アミノ酸と縮合したアミノレダクトンがとくに注目される。

徳山ら (1970) および小幡・徳山 (1971) は等モル宛トリオースレダクトンとグリシン、アラニン、バリ

ン、ロイシン、メチオニンないしフェニルアラニンを窒素気流中、塩酸酸性で加温反応させて縮合物を調製し、その生成条件、収率、融点、分子量、結晶形、元素分析値、および紫外、赤外ならびに NMR スペクトルなど物理的および化学的諸性質を明らかにした。アミノレダクトンの生機的機能を解明するためにはまず多量の標品を合成しなければならない。種々のアミノ酸について検討したところ、徳山らと同じくグリシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニンなどが比較的容易に縮合物を形成したので、これらについてまず研究を進めることとし、本報においてはそれらの諸性質を報告する。

実験方法

トリオースレダクトン (TR) 大村ら (1974) 記述の方法によりブドウ糖から調製した。

元素分析 理学部中央元素分析所において測定した。

ペーパークロマトグラフィー 東洋濾紙 No. 51, 上昇法により行ない、0.05% 2,6-ジクロロフェノールインドフェノールナトリウム (DPI) 50% エタノール溶液を噴霧して検出した。展開には (1) 水飽和ブ

- 1) レダクトン類の生機的機能に関する研究第10報
- 2) 全農飼料中央研究所
- 3) 中国文化学院家政学研究所および嘉義農業専科學校, 現在訪問研究員

Table 1. Yield, melting point and elementary analysis of TR-AA.*

TR-AA	Yield (%)	M.P. °C	Elementary Analysis					
			Calculated			Found		
			C	N	H	C	N	H
TR-Gly	39	172	41.39	9.65	4.86	41.21	9.45	4.87
TR-Leu	39	175	53.67	6.96	7.51	53.73	6.76	7.70
TR-Met	44	175	43.82	6.39	5.93	43.89	6.31	5.84
TR-Phe	50	183	61.27	5.96	5.57	60.88	5.76	5.62

* TR-AA means the condensation product of triose reductone and amino acid. Triose reductone was dissolved in 0.2 N HCl to final concentration of 1 M and bubbled for a while with N₂ gas to remove O₂. Amino acid was then added to 1 M and the mixture was kept at 50°C in an oil bath under bubbling N₂ gas to agitate. After a few hours, it was maintained over night in a refrigerator, although the product begins to crystallize after 30 minutes. TR-AA formed was dissolved in ethanol by warming, decolorized with active carbon and recrystallized in a cold.

タノール, (2) ブタノール・酢酸・水(4:1:2), (3) ブタノール・ピリジン・水(4:1:2), (4) エタノール・水(9:1), (5) メタノール・水(9:1), (6) 酢酸ブチル・酢酸・水(4:2:1), (7) 酢酸エチル・酢酸・水(3:1:1), (8) ギ酸エチル・ギ酸・水(3:1:1)の諸溶媒を用いた。

紫外吸収スペクトル 島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50 型で測定した。

赤外吸収スペクトル ベックマン IR-20 型で KBr 錠剤法により測定した。

NMR スペクトル 日立 Perkin Elmer R20 型を用い、重ジメチルスルホキシド (hexadeuterio-dimethylsulfoxide; DMSO-d₆) を溶媒として測定した。内部標準にはテトラメチルシラン (TMS) を使用し、また重水 (D₂O) 置換を行なったものについても測定した。

ポーラログラフィー 柳本ポーラログラフ PB-105 型を用いて測定した。緩衝液として McIlvaine 緩衝液 (pH 2.2), 支持電解質に 1N KNO₃ を使用し、緩衝液に難溶性のものはまずイソプロパノールに溶解し、これに緩衝液および支持電解質を加えた。供試液は 1 mM になるように調製し、過マンガン酸カリウム溶液、ニンヒドリン溶液および緩衝液を通した窒素ガスを約 10 分間通気して酸素を除いたのち測定した。スパン電圧は -0.2 V ~ +0.8 V に調節し、飽和カロメル電極で測定後補正した。なお試薬は金属の混入を防ぐため、2 回蒸溜した水で 2 回再結し、とくに水銀は希硝酸で十分洗浄したのち蒸溜して精製したものを用いた。

結果および考察

1. TR-アミノ酸縮合物¹⁾の調製

0.2 N 塩酸を溶媒とし、グリシン (Gly), L-ロイシン (Leu), L-メチオニン (Met), L-フェニルアラニン (Phe) と TR とを等モル (1 M) に反応させた。はじめ TR を溶解し、窒素ガスを通気して酸素を除いたのちアミノ酸を加える。さらに窒素ガスを通じながら同時に攪拌し約 50°C に油浴で加温しながら反応させた。約 30 分で結晶が析出しはじめるが、数時間反応させたのち 1 夜冷蔵庫に放置する。結晶は活性炭で脱色し、エタノールから再結した。収量、融点および元素分析値を Table 1 に示す。

これらの縮合物は比較的容易に調製することができたが、反応には褐変していない TR を用いることはもちろん、さらに反応中もできる限り褐変しないように注意しなければならない。小幡・徳山 (1971) は、この反応において、酸が存在した方が収率はよいこと、窒素気流中で反応させることによつて好収率が得られること、および高温 (90°C) よりも低温 (40°C) がよく、しかも長時間反応させても収率の低下は比較的少いことを確めた。収率は TR-Phe が 50% で最も高く、ついで TR-Met 44%, TR-Gly および TR-Leu 39% の順であつて、小幡・徳山のものとほとんど同じかまたは若干高かつた。元素分析値も計算値、あるいは小幡・徳山のものと一致した。また融点も TR-Gly, TR-Leu, TR-Phe ではよく一致したが、TR-Met のものは若干高い値が得られた。

2. ペーパークロマトグラフィー

縮合生成物を種々の溶媒で展開し、DPI 溶液を噴

1) TR とアミノ酸との縮合物を TR-AA で表わす。

霧すると、いずれも DPI 還元性の単一スポットとして検出された。その Rf 値を TR のものとともに Table 2 に示す。展開溶媒としては、ブタノール・酢酸・水やエタノール・水が比較的に良好な分離を示した。

Table 2. Paper chromatography of TR-AA.

Solvent	TR	TR-Gly	TR-Leu	TR-Met	TR-Phe
1	0.59	0.26	0.66	0.55	0.41
2	0.68	0.55	0.91	0.78	0.88
3	0.58	0.14	0.48	0.36	0.46
4	0.77	0.40	0.64	0.72	0.47
5	0.76	0.57	0.75	0.75	0.69
6	0.56	0.46	0.93	0.77	0.91
7	0.74	0.63	—	0.90	—
8	0.84	0.85	—	—	—

Solvent;

- 1: Butanol saturated with H₂O
- 2: Butanol: Acetic acid: H₂O (4: 1: 2)
- 3: Butanol: Pyridine: H₂O (4: 1: 2)
- 4: Ethanol: H₂O (9: 1)
- 5: Methanol: H₂O (9: 1)
- 6: Butylacetate: Acetic acid: H₂O
(4: 2: 1)
- 7: Ethylacetate: Acetic acid: H₂O
(3: 1: 1)
- 8: Ethylformate: Formic acid: H₂O
(3: 1: 1)

TR-AA was detected with 0.05% sodium 2,6-dichlorophenolindophenol solution (in 50% ethanol).

3. 紫外吸収スペクトル

小幡・徳山 (1971) によると、縮合物エタノール溶液の紫外吸収は、TR-Gly は 310 nm、他は 312 nm に極大があり、酸およびアルカリによつて移動する。そこで生成物の紫外吸収スペクトルを酸性、中性ならびにアルカリ性において測定するとともに、60 分間室温に放置したのち再び測定しその安定性を求めた (Figs. 1-4)。

この場合 TR-Gly は 0.1 M 塩酸-塩化カリウム緩衝液 (pH 2)、0.1 M 磷酸緩衝液 (pH 7) および 0.1 M 水酸化ナトリウム-塩化カリウム緩衝液 (pH 12) に溶解し終濃度 2×10^{-5} M とした。しかし他の生成物は上記緩衝液に難溶性のためエタノールに溶解し、塩酸または水酸化ナトリウムで pH を調節、同一の終濃度とした。

TR-Gly の吸収極大は酸性および中性では 305 nm 付近にあるが、アルカリ性では 340 nm 付近に移行した。これに対して、TR-Leu および TR-Met の吸収極大は酸性 310 nm、中性 315 nm、アルカリ性 340 nm 付近に認められた。また TR-Phe も酸性および

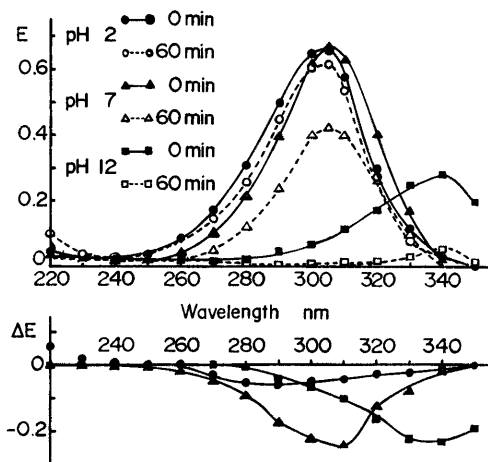


Fig. 1. UV absorption spectrum and its variation of TR-Gly. TR-Gly was dissolved in 0.1 M HCl-KCl (pH 2), 0.1 M phosphate (pH 7) or 0.1 M NaOH-KCl (pH 12) to a final concentration of 2×10^{-5} M. UV absorption spectrum was estimated at once and after standing at room temperature for 60 minutes with a Shimadzu Multipurpose Recording Spectrophotometer, MPS-50.

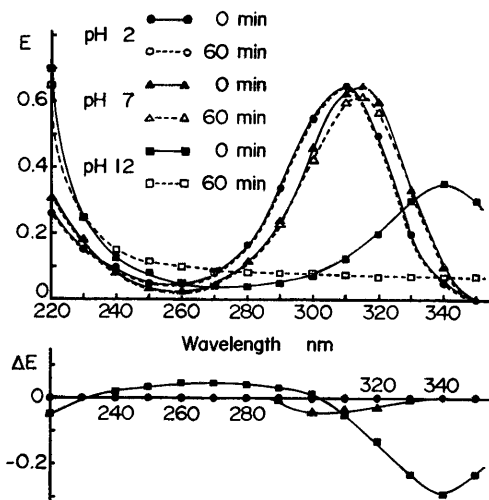


Fig. 2. UV absorption spectrum and its variation of TR-Leu. Assay was carried out as in the case of Fig. 1, except TR-Leu was dissolved in ethanol and pH of the solution was adjusted with HCl or NaOH.

中性では同様に 310 nm あるいは 315 nm 付近に極大を示したが、アルカリ性では 345 nm 付近に移つた。

さらに生成物はアルカリ性においていずれも不安定であつて、それらの吸収極大は直ちに消失した。しか

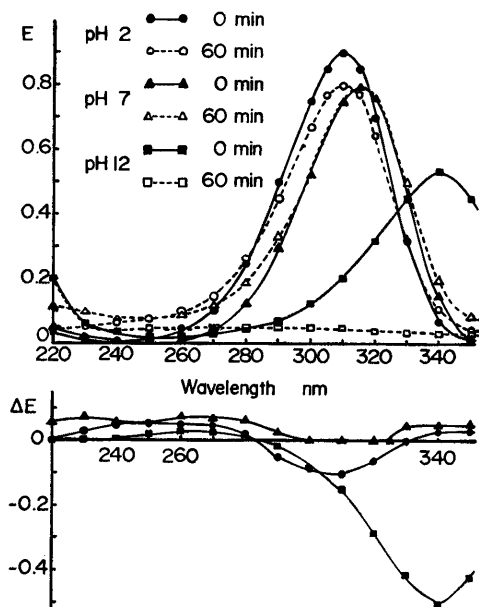


Fig. 3. UV absorption spectrum and its variation of TR-Met. Assay was carried out as in the case of Fig. 2.

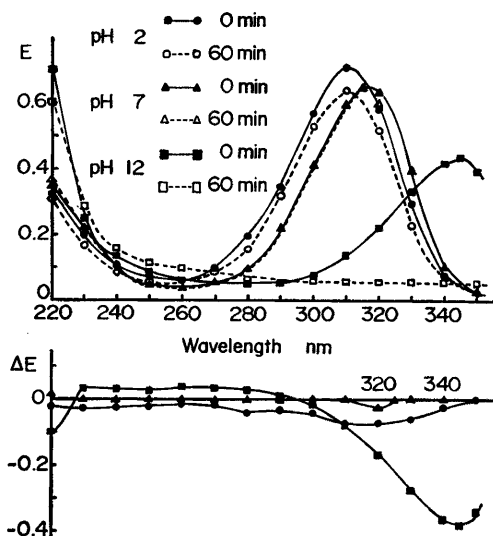


Fig. 4. UV absorption spectrum and its variation of TR-Phe. Assay was carried out as in the case of Fig. 2.

も過剰の酸を加えても吸収は復活せず、不可逆的に分解することが推定される。これに対して酸性および中性では、吸収スペクトルに多少の変動は観察されたがアルカリ性の場合に比べると問題ではなく、比較的安定であった。

4. 赤外吸収スペクトル

小幡・徳山 (1971) は TR とアミノ酸との縮合物の赤外吸収スペクトルに共通してみられる特殊吸収帯として、 3400 cm^{-1} 付近に NH の伸縮振動、 2400 cm^{-1} にエノール性水酸基の伸縮振動、 1720 cm^{-1} 付近にカルボン酸の CO の伸縮振動、 1650 cm^{-1} 付近に鋭いアルデヒド基の CO 伸縮振動があることを指摘した。著者らの標品においても Fig. 5 に示すように、ほぼ類似の位置にこのような吸収が観察された。

5. ポーラログラム

アミノレダクトンも還元性を示すことから、それらのポーラログラムも特性の一つとして示される。小幡ら (1974) は TR-Gly について、そのポーラログラム的挙動を詳細に検討した。著者らも 4 種の縮合物の比較のため、それらのポーラログラムを求め、TR のものとともに示した (Fig. 6)。いずれも $+0.2\text{ V}$ 付近に半波電位を有する TR のものと類似した酸化波が得られ、縮合物の置換基の相異による差は認められなかった。しかし波高には影響があるように思われ、TR-Met の波高は TR のものよりも大きかったが他のものはかえって小さく、TR-Gly, TR-Leu, TR-Phe の順であった。

6. NMR スペクトル

TR は 1 個のアルデヒド基とエンジオール基を有する構造が考えられる。これらの官能基はいずれも還元性を持つと考えられ、しかもアミンとの反応に関与する可能性があるため、TR-AA の構造決定にあたっては、TR のどの炭素とアミノ酸の窒素原子が結合しているかを明らかにすることが必要である。そのような位置異性体の構造決定には、プロトンの存在状態を直接知ることができる NMR スペクトルが有益であると考えられる。小幡・徳山 (1971) は TR-AA 縮合物の NMR スペクトルを測定し、主要なプロトンに対して帰属を行なっているが、すべてのプロトンに対しては行なっていない。しかも測定には DMSO を用いているが、この溶媒は NMR スペクトルにおいて $\delta\ 2.5\text{ ppm}$ 付近にメチル基の非常に大きいピークを与えるので、この付近に現われるピークを与える官能基がある場合、そのプロトンのピークは重なって帰属不能となる欠点がある。そこで溶媒ピークの小さい DMSO- d_6 を用いて NMR スペクトルを測定して検討した。

まず対照としての TR の NMR スペクトルを測定したところ、 $\delta\ 7.80\text{ ppm}$ にシャープなシングレットと $\delta\ 7.9\text{ ppm}$ にブロードなシングレットの重なった

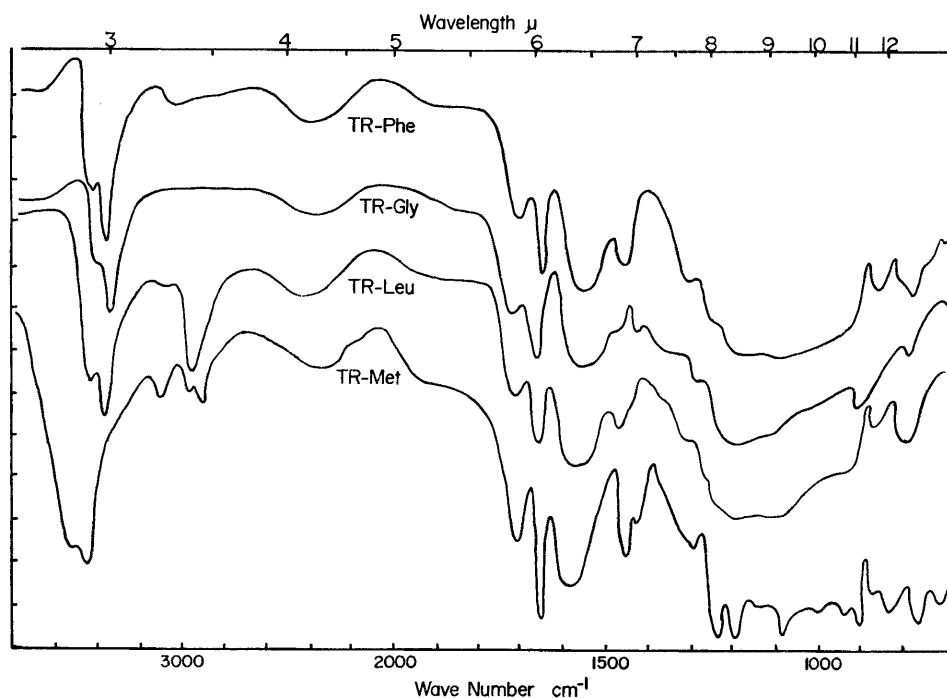


Fig. 5. IR spectra of TR-AA. IR spectra of TR-Gly, TR-Leu, TR-Met and TR-Phe were estimated with a Beckman IR-20.

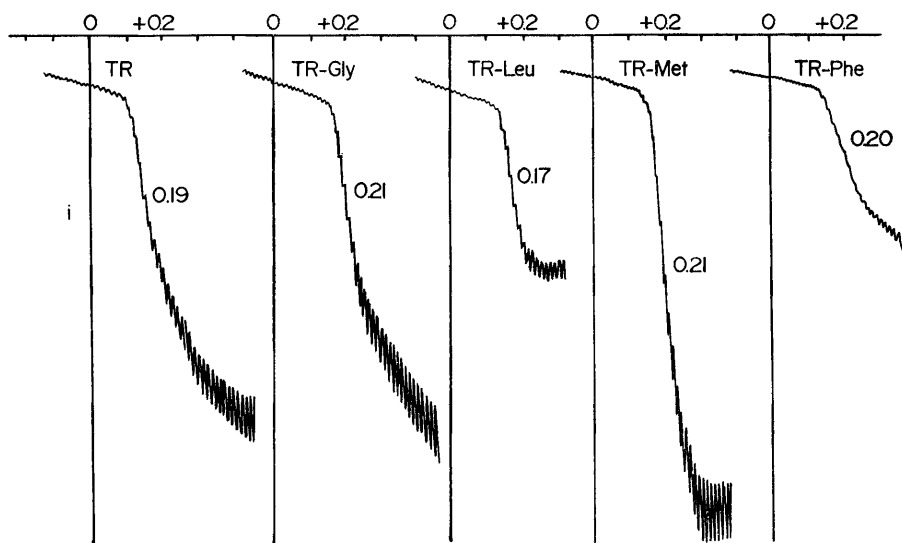


Fig. 6. Polarogram of TR-AA. Polarograms of TR-Gly, TR-Leu, TR-Met and TR-Phe as well as TR were estimated with a Yanagimoto PB-105 using McIlvaine buffer (pH 2.2) and 1 N KNO_3 . Span: $-0.2 \text{ V} \sim +0.8 \text{ V}$. Sample was dissolved to a final concentration of 1 mM and passed with N_2 gas for 10 minutes which had passed through KMnO_4 solution, ninhydrin solution and buffer solution. Reagent used was twice crystallized with twice-distilled H_2O . Hg was purified by distillation after washing with dil. HNO_3 . Wave height: TR 87 mm; TR-Gly 77 mm; TR-Leu 45 mm; TR-Met 116 mm; TR-Phe 35 mm.

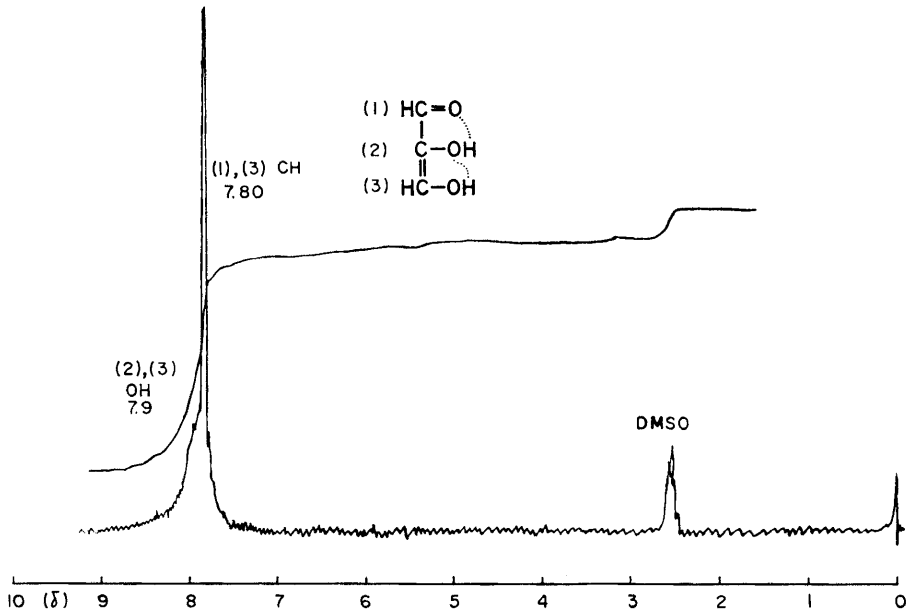


Fig. 7. NMR spectrum of TR. NMR spectrum was estimated with a Hitachi Perkin Elmer R-20, using hexadeuterodimethylsulfoxide (DMSO- d_6) as solvent and tetramethylsilane as internal standard.

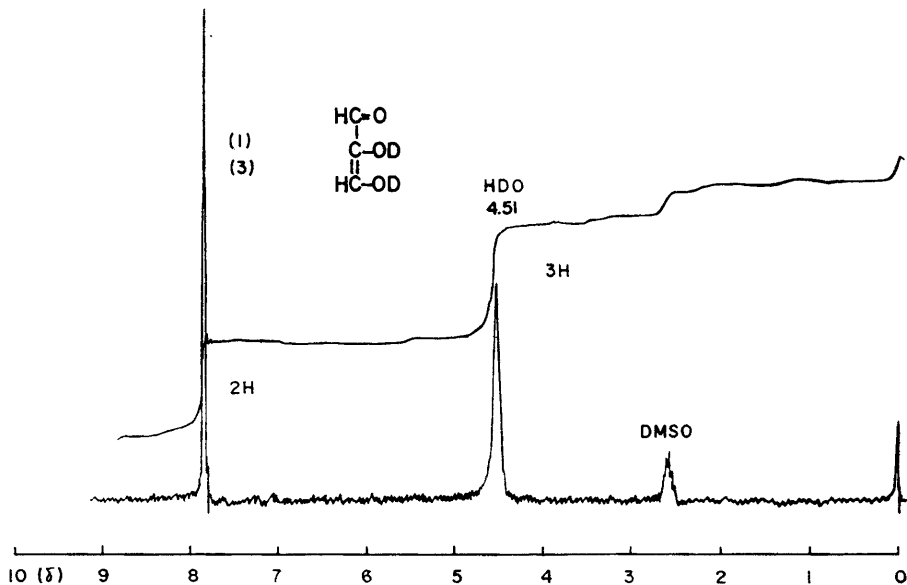


Fig. 8. NMR spectrum of TR after D_2O exchange. NMR spectrum was estimated as in the case of Fig. 7.

ピークとして認められた (Fig. 7). 重水交換を行なったところ, Fig. 8 に示すように, δ 7.82 ppm のするどいシングレット (A) と δ 4.51 ppm のシングレット (B) とが認められた. 前者 (A) は (1) と

(3) の CH のプロトンに, 後者 (B) は重水交換の結果生じたことから, エンジオール の H が D_2O と交換した HDO に帰属できる.

次に TR-Gly の NMR スペクトルを Fig. 9 に

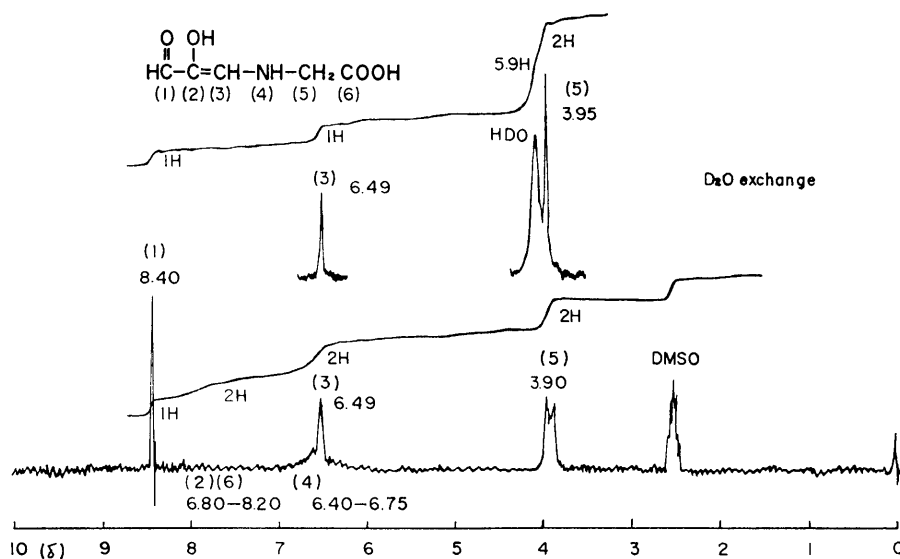


Fig. 9. NMR spectrum of TR-Gly. NMR spectrum was estimated as in the cases of Figs. 7 and 8.

示す。δ 3.90 ppm に 2 プロトンのスピン結合定数 $J=5$ Hz のダブルット (A), δ 6.49 ppm に 1 プロトンのシングレット (B), δ 6.40~6.75 ppm に 1 プロトンのブロードなピーク (C), δ 6.80~8.20 ppm にピークとしては現われないが 2 プロトン分の吸収 (D), δ 8.40 ppm に 1 プロトンのシャープなシングレット (E) を与えた。

(A) は重水交換によつてシャープな 2 プロトンのシングレット δ 3.95 ppm が現われたことから, (5) のメチレンプロトンに帰属できる。すなわち, (4) N のプロトンのシグナル (C) が重水交換によつて消失するため, このプロトンのスピン結合がなくなつてダブルットがシングレットになつたものと考えられる。このことから逆に (4) の N は (3) の C と二重結合しているのではなく一重結合しており, 1 個のプロトンを持つていることが確認される。

(B) は重水交換によつても消失せず, δ 6.49 ppm にシングレットが現われたので, (3) のプロトンに帰属できる。

(C) は重水交換によつて消失するので, (4) のプロトンに帰属できる。

(D) は重水交換によつて消失し, 2 プロトン分の吸収を持つことから, (2) の OH と (6) の COOH のプロトンに帰属できる。(2) の帰属は, レダクトンの OH のピークが δ 7.7~8.2 ppm 付近にあることから推測した。

(E) は重水交換によつても消失せず, 低磁場にあることから (1) のプロトンに帰属される。アルデヒドのプロトンは普通 δ 9.6~10 ppm 付近にピークを持つので, (E) のピークはそれにくらべると 1 ppm ほど高磁場にあるが, これは (2) の OH プロトンを水素結合で引きよせることによる影響であろう。

Fig. 10 は TR-Leu の NMR スペクトルである。δ 0.90 ppm に 6 プロトンのスピン結合定数 $J=5$ Hz のダブルット (A), δ 1.40~1.82 ppm に 3 プロトンのブロードなピーク (B), δ 3.80~4.20 ppm にブロードな 1 プロトンのマルチプレット (C), δ 6.56 ppm のシングレットと δ 6.62 ppm のダブルットと重なつたと思われる 2 プロトンのピーク (D), δ 7.2~8.0 ppm にピークは存在しないが 1 プロトンの吸収 (E), および δ 8.41 ppm に 1 プロトンのシャープなシングレット (F) が認められた。

(A) はメチルプロトンの通常的位置に現われている点と, 6 個というプロトンの数と (8) のプロトンとスピン結合したと考えられるダブルットがみられることから, (9) のプロトンに帰属できる。

(B) は (8) のプロトンと (7) のプロトンのピークの重なつたものと考えられる。

(C) は TR-Gly のプロトンとの対応から (5) のプロトンに帰属できる。

(D) は重水交換によつて, 1 プロトンのシャープな δ 6.58 ppm のシングレットのピークが現われ, 1

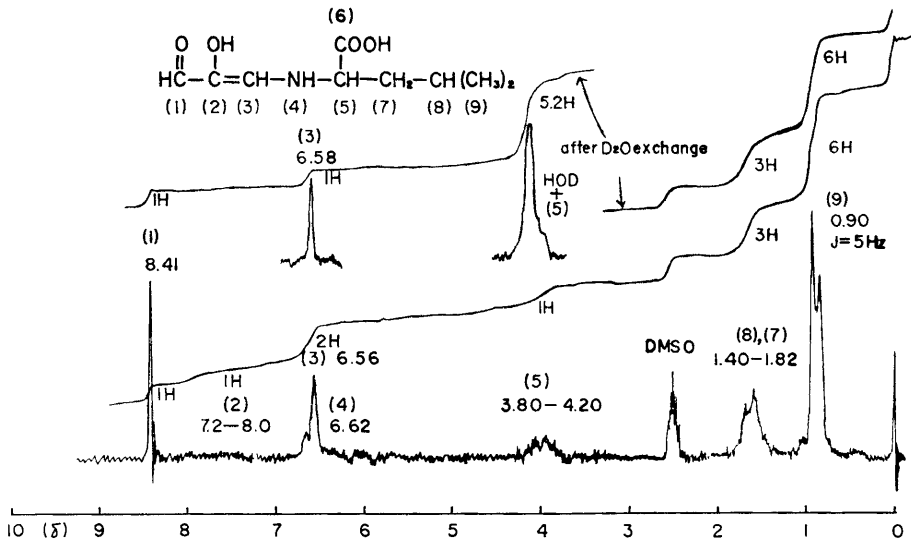


Fig. 10. NMR spectrum of TR-Leu. NMR spectrum was estimated as in the cases of Figs. 7 and 8.

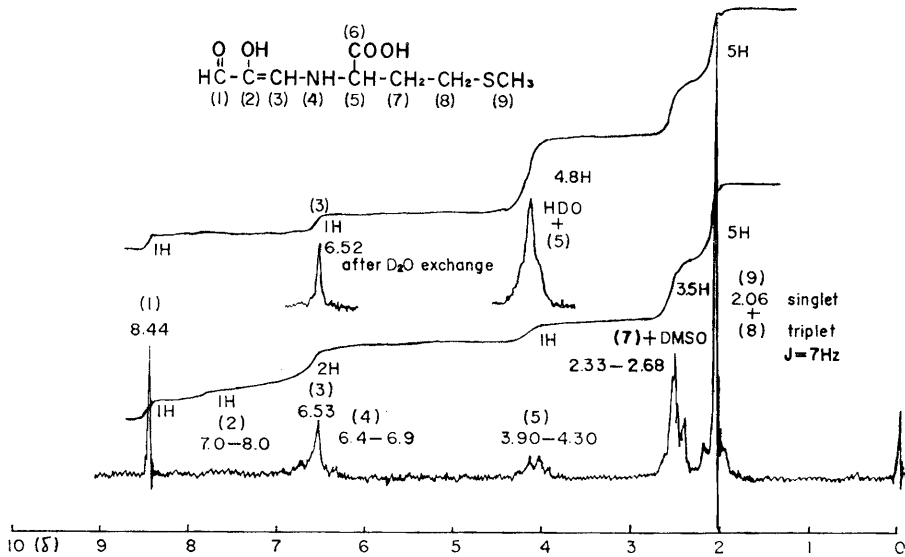


Fig. 11. NMR spectrum of TR-Met. NMR spectrum was estimated as in the cases of Figs. 7 and 8.

プロトン分消失する。δ 6.58 ppm のピークは (3) のプロトンに、消失プロトンは (4) の NH プロトンに帰属される。

(E) は重水交換により消失するので、(2) の OH 基のプロトンに帰属できる。

(F) は (1) のアルデヒドプロトンに帰属される。

一方、TR-Met の NMR スペクトルを Fig. 11 に示す。δ 2.06 ppm にシングレットとスピン結合定

数 $J=7$ Hz のトリプレットの重なったと考えられる 5 プロトンのピーク (A), δ 2.33~2.68 ppm に DMSO- d_6 の不純物のプロトンのピークと重なったプロトンのピーク (B), δ 3.90~4.30 ppm に 1 プロトンのカルテットに近いマルチプレット (C), δ 6.53 ppm にピークを持つシングレットと δ 6.4~6.9 ppm のブロードなピークの重なったもの (D), δ 7.0~8.0 ppm のピークはないが 1 プロトン分の吸収 (E), δ

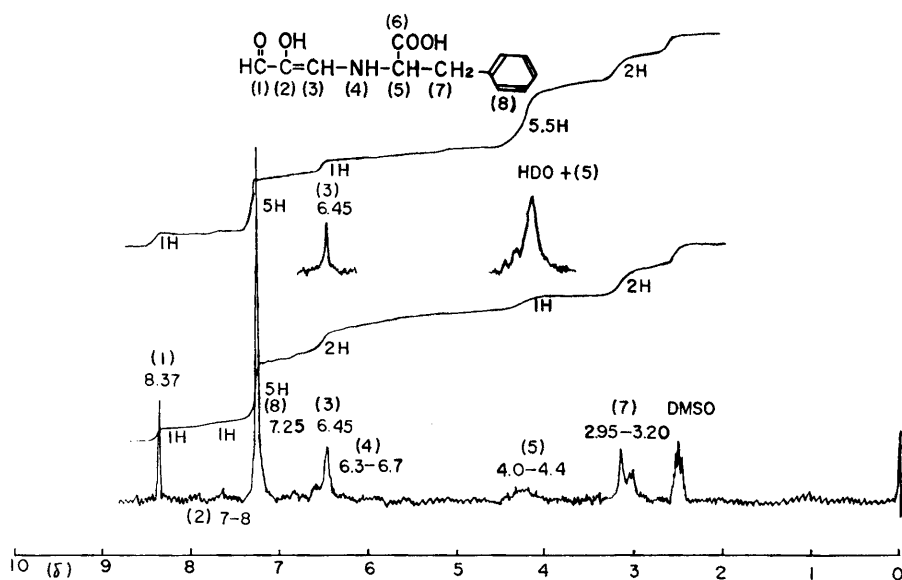


Fig. 12. NMR spectrum of TR-Phe. NMR spectrum was estimated as in the cases of Figs. 7 and 8.

8.44 ppm に 1 プロトンのシャープなシングレット (F) が認められる。

(A) は 5 プロトンからなり、3 個のプロトンからなる (9) のメチルチオ基のシングレットと、(7) とスピン結合 ($J=7$ Hz) した (8) のメチレンプロトンのトリプレットとの重なったピークと解析される。

(B) は DMSO- d_6 中の不純物 DMSO- d_5 のプロトンのピークと、(7) のプロトンのピークが重なったものと考えられる。

(C) は 1 プロトンからなり、TR-Gly との対応から (5) のプロトンに帰属できる。

(D) は重水交換で消失しない δ 6.52 ppm の 1 プロトンのシャープなシングレットと、消失するプロトンとからなり、TR-Gly との対応から δ 6.52 ppm のプロトンは (5) に、消失プロトンは (4) に帰属される。

(E) は重水交換により消失するので、(2) の OH プロトンに帰属できる。

(F) は (1) のアルデヒドプロトンに帰属できる。

最後に TR-Phe の NMR スペクトンを Fig. 12 に示す。 δ 2.95~3.20 ppm に 2 プロトンのスピン結合定数 $J=7$ Hz のダブルレットに近いピーク (A), δ 4.0~4.4 ppm に 1 プロトンのマルチプレットのピーク (B), 2 プロトンからなる δ 6.45 ppm にシングレットのピークを持つ、 δ 6.3~6.7 ppm のブロードな

マルチプレット (C), δ 7.25 ppm に 5 プロトンからなるシャープなシングレット (D), δ 7~8 ppm にブロードな 1 プロトン吸収 (E), δ 8.37 ppm に 1 プロトンからなるシャープなシングレット (F) が認められる。

(A) は (7) のメチレンプロトンに帰属でき、(5) のプロトンとスピン結合してダブルレットに分裂し、(8) の芳香環のプロトンの影響を受けてダブルレットの高磁場側のピークがくずれたためと考えられる。

(B) は TR-Gly との対応から (5) のプロトンに帰属できる。

(C) は重水交換で δ 6.45 ppm のシングレットとみられ、プロトンは消失する。TR-Gly との対応から、 δ 6.45 ppm のプロトンは (3) に、消失するプロトンは (4) に帰属できる。

(D) は 5 個のプロトンからなるシングレットであって (8) のフェニルプロトンに帰属できる。

(E) は重水交換により消失するので、(2) の OH プロトンに帰属される。

(F) は (1) のアルデヒドプロトンに帰属される。

カルボン酸のプロトンは NMR スペクトル上に見出され得なかつたので、 δ 10~20 ppm の低磁場まで掃引したが、TR-Gly の場合を除いて、結局見出すことはできなかつた。このことは、COOH のプロトンが解離して存在せず、カルボキシル基は COO^- の形

で存在し、(4)のNHプロトンと水素結合をして存在することを示すものと考えられる。

NMR データから、アミノ酸とTRとは1:1の縮合物を形成し、しかもTRのアルデヒド基はそのままの形で存在することを確認した。また(3)の炭素にアミノ酸が結合している事実もNMRスペクトルから確認される。すなわち、もし、(2)の炭素にアミノ酸が結合したと考えるならば、(1)と(3)のプロトンはTRのNMRスペクトルにおけるように等価でなければならないが、TR-AAでは(1)と(3)とのプロトンは別々に現われているからである。さらに(4)のNにプロトンが存在することは、TR-Glyの場合、(5)のプロトンが(4)のプロトンの影響でダブルットに分裂することから認められる。

こうしてTR-AAの構造はFigs. 9~12に示すものが妥当であると考えられる。

総 括

トリオースレダクトンとグリシン、ロイシン、メチオニンおよびフェニルアラニンとを等モルに反応させ、反応生成物を結晶状に調製分離した。

さらにこれらについて、元素分析、融点のほかペーパークロマトグラム、紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、ポーラログラムおよびNMRスペクトルを求め、それらの諸性質を検討し、構造を確認した。

文 献

- Boyland, E. and G. Watson 1956 3-Hydroxy-anthranilic acid, a carcinogen produced by endogenous metabolism. *Nature*, **177**: 837-838
- 藤井高任・山藤一雄・大村浩久 1972 3-ヒドロキソキヌレニンおよび3-ヒドロキシアントラニル酸のRNAポリメラーゼに対する影響。栄養と食糧, **25** (3): 309.
- 釜洞醇太郎 1965 ガン物語, p. 50. 岩波書店, 東京
- 小幡 齊・徳山 泰 1971 トリオースレダクトンとアミノ酸との縮合物. 日化, **92** (6): 566-567
- 小幡 齊・鹿田幸治・徳山 泰 1974 グリシンレダクトンのポーラログラフ的挙動. 農化, **48** (2): 119-123
- 大村浩久・藤田明男・佐藤雅子・大槻実・飯尾雅嘉 1974 トリオースレダクトンと数種含窒素化合物との反応. 九大農芸誌, **28** (2): 79-92
- 篠原和毅・曾 耀崑・井上 譲・佐藤雅子・大村浩久 1974 トリオースレダクトンとアミノ酸との反応による褐変. 九大農芸誌, **28** (3): 139-144
- 徳山 泰・小幡 齊・大亦正次郎 1970 トリオースレダクトンとアミノ酸との縮合生成物. 日本農芸化学会昭和45年度大会講演要旨集, p. 371-372
- Yamafuji, K., T. Fujii, Y. Kanegae and Y. Matsuo 1972 Action of carcinogenic tryptophan metabolites on deoxyribonucleic acid and RNA-polymerase. *Enzymologia*, **43** (2): 73-82

Summary

Condensation product of triose reductone with glycine, leucine, methionine and phenylalanine were prepared with yielding of about 40~50%. Their properties were explained by estimating elementary analysis, melting point, paper chromatogram, polarogram and UV-, IR- and NMR-spectra. For paper chromatography, butanol-acetic acid-water and ethanol-water are fairly suitable as solvent. Absorption peak was estimated at 305~315 nm in acid and neutral media and at 340~345 nm in alkaline medium. The peak was maintained in the former, but decreased in the latter, indicating instability of TR-AA in alkaline medium. In IR-spectra, common typical peaks were observed at 3400 cm⁻¹ (NH), 2400 cm⁻¹ (enolic OH), 1720 cm⁻¹ (CO of carbonic acid) and 1650 cm⁻¹ (CO of aldehyde), coinciding with literature. Polarograms of TR and TR-AA was estimated at about +0.2V of half-wave potential, but with different wave-height. By detailed investigation on NMR-spectra, chemical structure of TR-AA was demonstrated.