

Title	アミンとモノクロロ酢酸の反応に関する考察(第1報)
Sub Title	Considerations of the reaction of amines and monochloroacetic acid I
Author	長田, 正(Osada, Masashi)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1957
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.3 (1957. ) ,p.21- 23
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000003-0021">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000003-0021</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

by the method reported earlier. It was found that a large amount of manganese was present but, since the digest solution of green tee is used for drinking, further experiment will be carried out to determine how much of this manganese dissolves out into the solution.

## アミンとモノクロロ酢酸の反応に関する考察 (第1報)

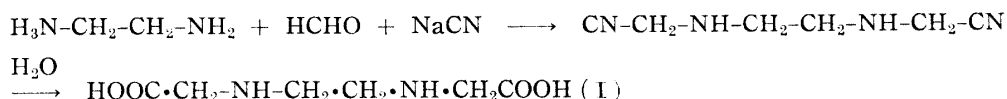
長 田 正

Masashi OSADA: Considerations of the reaction of amines and monochloroacetic acid I

脂肪族及び芳香族 amine に対して, monochloroacetic acid ナトリウム塩を反応させると, 一般には amino 基の水素 1 箇と置換を起して N-glycine 誘導体が得られる. 著者は脂肪族 diamine に対するこの反応を試みたが, 興味ある事実を見出したので, 反応機構を研究することとした. 本報においては, 現在までの報告を兼ねて予報とする.

著者は N,N'-ethylenediamine diacetic acid (I) を得ようと試み, ethylenediamine と monochloroacetic acid の反応を行つた. (I) は N,N,N',N'-ethylenediamine tetraacetic acid (E. D. T. A.)<sup>1)</sup> と同じく, 金属 chelate 試薬として, Martell<sup>2)</sup> 等によつて合成され, その stability constant が研究されている. しかるに, Martell 等<sup>3)</sup> はその合成法に関しては, 未発表の結果として, 今日まで発表していない.

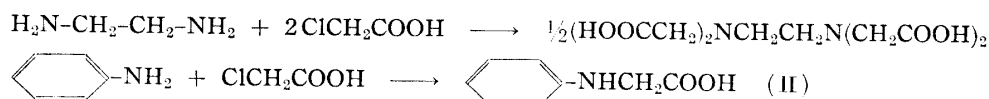
また, I. G. 社,<sup>4)</sup> Bersworth<sup>5)</sup> 等の特許によれば ethylenediamine に formaldehyde と cyanic acid 又はその塩を反応せしめ, N,N'-dicyanomethyl ethylenediamine を生成し, それを加水分解し (I) を得ている.



最近 Daeniker 等<sup>6)</sup> もこの方法によつて, (I) を得. ethylene-bis-sydonone を合成している.

著者は前述の方法によつて (I) を得んと試み, ethylenediamine 1 モルに対し, monochloroacetic acid 2 モルを用いたところ, 数回の実験にもかかわらず, いずれも ethylenediamine tetraacetic acid しか得られなかつた. また, aniline に対して monochloroacetic acid の反応を試みたが, これは一般に知られているように amino 基の 1 箇水素置換を起し, N-phenylglycine (II) が得られることを確かめた.

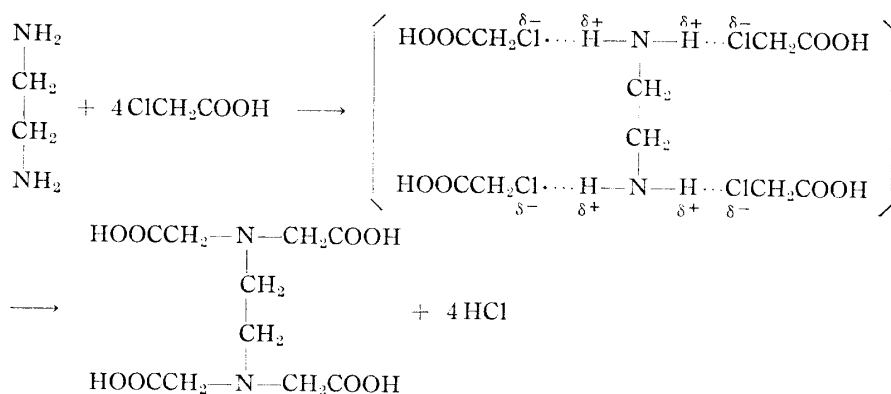
- 1) G. Schwarzenbach, H. Ackermann: *Helv. Chim. Acta.* **31**, 1029(1948).
- 2) S. Chaberek, Jr., A. E. Martell: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6228(1952).
- 3) S. Chaberek, Jr., F. C. Bersworth, A. E. Martell: unpublished results.
- 4) I. G.: *C. A.* **31**, 1044(1937).
- 5) F. C. Bersworth: *C. A.* **46**, 1033 (1952); *U. S. Pat.* 2, 558, 923(1951).
- 6) H. U. Daeniker, J. Druey: *Helv. Chim. Acta.* **40**, 918(1957).



また脂肪族 amine の一つとして methylamine があるが, Volhard<sup>7)</sup> は monochloroacetic acid の ester を反応せしめ, N-methylglycine の ethyl ester を得ており, Delépine<sup>8)</sup> は nitril 法でも得ている.

現在までのところ, 著者の実験結果及び文献から考察すると, ethylenediamine と monochloroacetic acid との反応から (I) を得ることは出来ないと考えられる.

この反応機構についてはその考察が未だ序の段階であるが, ethylenediamine の N 原子についている水素が同時に置換されるか, 或いは引続いて急速に脱塩酸を起すのではないかと考えられる. このことは反応速度の研究が必要であるが, Swain<sup>9)</sup> によつて提案された協奏機構反応 (concerted mechanism) の考えを応用出来るのではないかと考えられる.



またこれらの dipole moment を比較すると,

Table I Dipole moment of Amines<sup>10)</sup> (10<sup>-18</sup> C. G. S. e. s. u.)

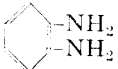

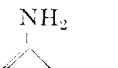

$\text{CH}_3\text{NH}_2$	1.32		1.48
	1.52		1.70
	1.42	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1.94

Table I の如く ethylenediamine の値は他のものよりはるかに大きい. これが反応そのものに直接影響するのかはなお検討の余地があるが, 芳香族 diamine のうち *o* 体, *p* 体はまず一般にいわれる反応が起るであろうと推察される.

終りに臨み, 本研究の実験における御指導を賜つた東京工大教授大田正樹博士, 御激励下さつた本学教授宮本貞一博士, 並びに元素分析を担当された東京工大有機化学教室, 近藤朝士学生に心からの感謝を申し上げます.

- 7) Volhard: Ann. **123**, 261(1862).
- 8) Delépine: Bull. Soc. Chim. France [3] **29**, 1199(1903).
- 9) Swain: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2989(1948).
- 10) 日本化学会: 化学便覧 599(1952).

げます。

### 実 験 の 部

monochloroacetic acid 23.6 g を水にとかし, sodium carbonate 13.25 g を加えて中和させ, ethylenediamine 6 g に滴下, 液温を 80~100° に保ち sodium hydroxide 10 g を含む飽和 NaOH 水を滴下する。約 30 分後, 湯浴上の加熱を止め, 水で冷却し, 吸引濾過する。濾過液を減圧濃縮すれば白色の沈殿を生ずる。

mp 242° (decomp)

#### 元 素 分 析

N, N-ethylenediaminediacetic acid	$C_6H_{12}O_4N_2$	計算値 N 15.90%
N, N, N', N'-ethylenediaminetetraacetic acid	$C_{10}H_{16}O_8N_2$	計算値 N 9.64%
product		実験値 N 9.48%

### Summary

It had been found from past reports and the author(s) experiments that in the reaction of amines and monochloroacetic acid, that of ethylenediamine was not hydrogen substitution in the amino group. Therefore, attempts were made to elucidate this reaction mechanism.

### 吉田肉腫及びエーリヒ癌の組織学的研究

桜井久一, 黒須恵美子, 野田和子

Kyuichi SAKURAI, Emiko KUROSU and Kadsuko NODA: Histologische Untersuchung von Yoshida's Sarcoma und Ehrlich's Carcinoma

従来結節腫として知られたエーリヒ癌が 1930 年に腹水腫に転換されることが発表され次いで 1944 年に吉田肉腫が腹水肉腫として学界に報告されてより腹水腫瘍の研究が頓に隆盛となり癌治療に一大光明を与える機運が到来したかの観を呈するに至つた。

癌の本態を知るには先ず動物に移植を行いその組織的研究を行うのが大切であるので癌の基礎知識を獲得する意味において次の如き実験を行つた。

### 実 験

#### (I) 吉 田 肉 腫

実験に使用した動物は体重 85~90 g のラッテで Stamm は薬理研究所の佐藤博士の御好意により移植を受けたものを使用した。勿論実験に使用するものと Stamm 保存用のものとを区別し保存用のものは常に二代に亘つて維持出来る様にした。移植にはガラス毛細管を使用し移植後は動物の状態と腹水中の細胞増殖の状態にたえず留意し移植第 4 日目の腹水を穿刺しギムサ染色を行い鏡検材料にした。今その経過を一例について記載すれば大体次の通りである。

5 月 13 日 午後 1 時移植