植物生長素性物質の合成に関する研究 第3報

N-メチル-N-フエニールグリシン誘導体について

武田 晃・和田 聖・藤本宗弘

N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンのようなベンゼン核に適当な置換基の導入された N-フエニールグリシンは高い植物生長素性を示すことが知られている（武田・千田，1954）．一般に植物生長素性物質の側鎖の化学構造と生理的活性との間には密接な関係があるので，このような化合物の側鎖ことに窒素原子での置換が生理的活性に著しい影響を及ぼすことは容易に予期されるところである．この点に関して著者らの一人（武田・千田，1954）はさきに，N-アセチル化によつて生理的活性が全く消失せしめられるが N-カルボキシメチル化によつてはあまり影響されないことを明かにした．

Pachéco（1952）は N-メチル-N-フエニールグリシンおよび N-エチル-N-フエニールグリシンの植物生長素性が N-フエニールグリシンのそれよりもやや高いことを明かにしている．しかし，これらの N-アルキル-N-フエニールグリシンは室温で油状物であるため，精製が困難であり，かつ，変質しやすいので生理的活性に及ぼす置換基の影響をしらべるための材料としては適当であると思われない．他のフエノキシ酢酸誘導体等の場合と同じく生理的に活性な N-アリルグリシンのアミド，エステル類も元の酸と略同様な活性を示すことが知られているから，この場合にも結晶として得られ易いアミドの効力を比較するのが好都合のようである（武田，1955）．

著者らは本来 N-フエニールグリシンよりも生理的活性の高い N-(4-クロルフエニール)グリシン及び N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンの結晶性 N-アルキル誘導体として夫々 N-メチル-N-(4-クロルフエニール)グリシンアミドおよび N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミドの二つの新化合物を合成し，Went pea test, Aduki test 及び *Avena* cylinder test の三通りの実験室的試験法により効力を比較したので，その結果を報告する．

二つの N-メチル誘導体の各生理試験法に於て示す反応は Fig. 1, 2 及び Tab. 1, 2 に総括

Tab. 1 Aduki test に於る N-フエニールグリシン誘導体の作用力

試料物質	負の屈曲をおこす濃度範囲 (%)	不定根生成の濃度範囲(%)
N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミド	0.05～0.5	0.1以上
N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミド	—**	—
N-(4-クロルフエニール)グリシンアミド	0.5～2.0	1.0以上
N-メチル-N-(4-クロルフエニール)グリシンアミド	—	—

* 当研究室で合成した m. p. 124～125°（分解）のもの（文献値 125～126°, Beilsteins Handb. d. Org. Chem. 4. Aufl., 1929, Bd. XII, S. 616)

**—の項目はみとめられなかつた．

Tab. 2 Went pea test に於る N-フエニールグリシン誘導体の作用力

試料物質	屈曲を生ずる最低濃度	
	mg/L (p. p. m.)	mol/L $10^{-4}\times$
N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミド	0.2～0.6	0.0091～0.0273
N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミド	2.6～7.9	0.111～0.339
N-(4-クロルフエニール)グリシンアミド	2.0～6.1	0.108～0.331
N-メチル-N-(4-クロルフエニール)グリシンアミド	不活性〔398.1〕	—

した通りであるが，対照にとつた夫々の N-アリルグリシンアミドの示す反応よりも微弱でメチル基の導入による活性の低下がみとめられた．Aduki test では N-(4-クロルフエニール)グリシンアミド及び N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミドは濃度に応じて正，負の屈曲を示し，正の屈曲を示す高濃度に於ても夫々 1.0～4.0，0.1～4.0 %の濃度範囲で不定根の生成がみとめられた．之に反して N-メチル誘導体は正の屈曲のみを示し，不定根の生成はみとめられなかつた．従つて両者の反応の性質は本質的に異つているものと考えられる．

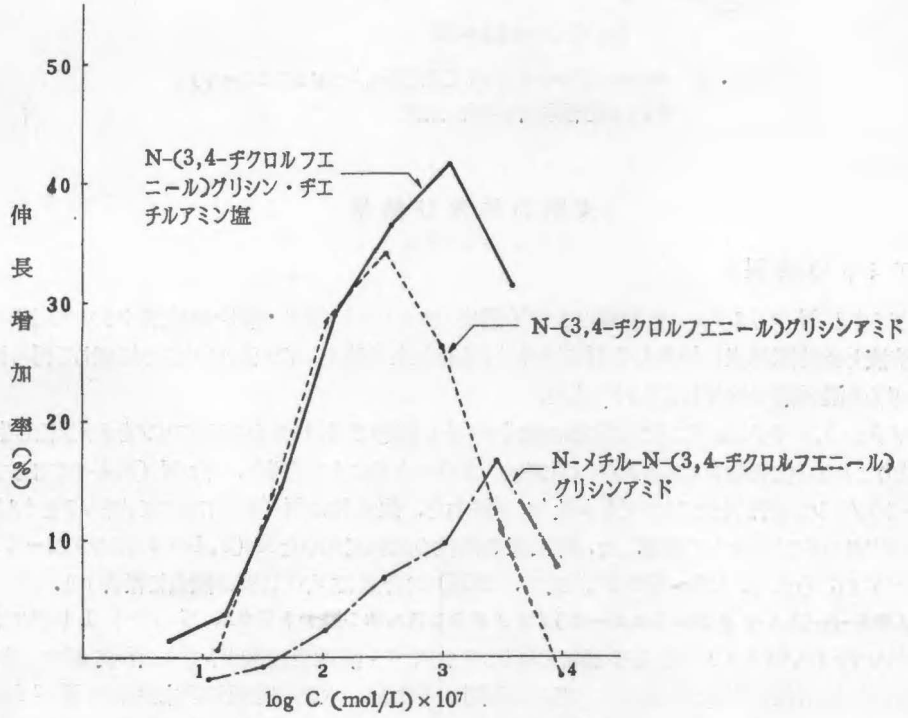


Fig. 1 *Avena* cylinder test に於る N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシン誘導体の作用力の比較

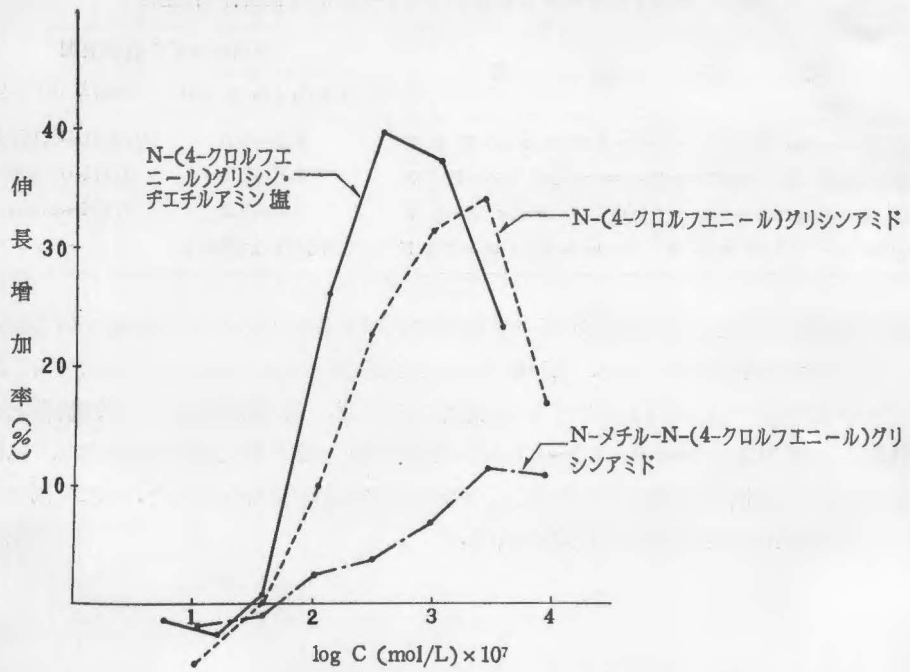


Fig. 2 *Avena* cylinder test に於るN-(4-クロルフエニール)グリシン誘導体の作用力の比較

実験方法及び結果

1. アミドの調製

N-アルキル-N-アリルアミンを過剰の3分子濃度のホルムアルデヒド・酸性亜硫酸ナトリウム附加物水溶液と数時間沸点に加熱して N-スルホメチル化し生成物をシアン化カリウムと処理して得られるニトリルを濃硫酸で鹸化してアミドとした.

N-メチル-3,4-ヂクロルアニリンは常法の如くヂメチル硫酸で 3,4-ヂクロルアニリンをメチル化し生成物よりニトロソ化合物としてモノメチル化物のみを分つ方法によつて得た. 尚 N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンの脱炭酸によつても少量乍ら得られた. 生成物は N-(4-クロルフエノキシアセチル)-3,4-ヂクロルアニリンとして確認した. 尚生理的活性の比較に用いた N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミド (m. p. 139～139.5°, 武田, 1955) の合成については別の機会に報告する.

N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)アミノメタンスルホン酸ナトリウム N-メチル-3,4-ヂクロルアニリン 7g (0.04 モル) を3分子濃度のホルムアルデヒド・酸性亜硫酸ナトリウム溶液 40cc と共に沸騰させ 30 分後に 60cc を追加して更に 5 時間加熱する. 水蒸気を通じて未反応の N-メチル-3,4-ヂクロルアニリン 2.8g を回収する. 反応液を一夜放置後析出して来る白色鱗片状の結晶 1.7g を得る.

	分析値 N	4.6
$C_8H_8Cl_2NNaO_3S$ としての	計算値 N	4.80

N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミド　上記の N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)アミノメタンスルホン酸ナトリウムを水 3cc に溶解し，シアン化カリウム 0.5g (0.072モル)，水 3cc の溶液を注加，30 分間沸点附近に加熱し冷後析出して来る油状のニトリルを水層より分液し，直ちに外部より氷冷・攪拌下に硫酸 10g を注意深く注加，最後に 50～60°C に 30分間加温し，次いで水 10cc，水酸化ナトリウム 8.1g の溶液を加えて硫酸を中和し，少時放置後 N-メチル-N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシンアミドの粗結晶を沪取する．熱水より再結晶し m. p. 164～166° の針状結晶 0.8g を得る．更に二回再結晶を繰返し m. p. 166～168°C (分解).

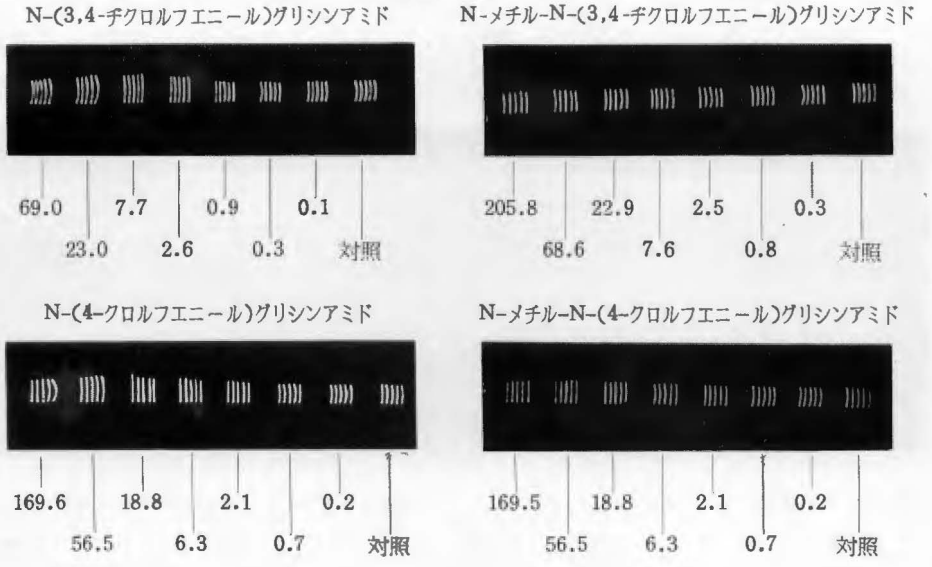
	分析値	N	11.9
$C_9H_{10}Cl_2N_2O$ としての	計算値	N	12.02

N-メチル-N-(4-クロルフエニール)グリシンアミド　N-メチル-4-クロルアニリン 2.0g より同様な方法で粗アミド 2.1g を得る．熱水より再結晶一回後の m. p. 133～135° (分解).

	分析値	N	14.2
$C_9H_{11}ClN_2O$ としての	計算値	N	14.10

N-メチル-3,4-ヂクロルアニリン　(A法) ヂメチル硫酸 30.2g (0.24モル) を 100° に加熱し攪拌しつつ 90～100° に保ち乍ら 3,4-ヂクロルアニリン 32.4g (0.2 モル) を注意深く添加してゆく．30 分間同温度で反応させた後，水酸化ナトリウム 14.4g (0.24モル)，水 300cc の溶液で中和し，水蒸気を通じて油状物を全部溜出せしめる．油状物を冷却，未反応の 3,4-ヂクロルアニリンの一部を析出させて沪取し，2.3g を回収する．油状物を氷冷し塩酸 40cc を加え，次に 10% 亜硝酸ナトリウム 144cc を加えて 3,4-ヂクロルアニリンをヂアゾ化し，橙黄色結晶となつて析出する N-ニトロソ-N-メチル-3,4-ヂクロルアニリンを沪取する．塩化第一錫 136g，塩酸 140cc の溶液中に 60° 以下でニトロソ体を加え，最後に少時加温し 1 時間放置後アルカリ性にした後，水

Fig. 3　*Avena* cylinder test に於ける N-フエニールグリシン誘導体の反応 註



註：数字は濃度 (mg/L) を示す.

蒸気蒸溜により目的物をあつめる．炭酸カリウムで乾燥後 b. p. 147～152°C/27mm の溜分 9.1g（25.8%）を得た．

分析値　N　7.9

$C_7H_7Cl_2N$ としての　計算値　N　7.96

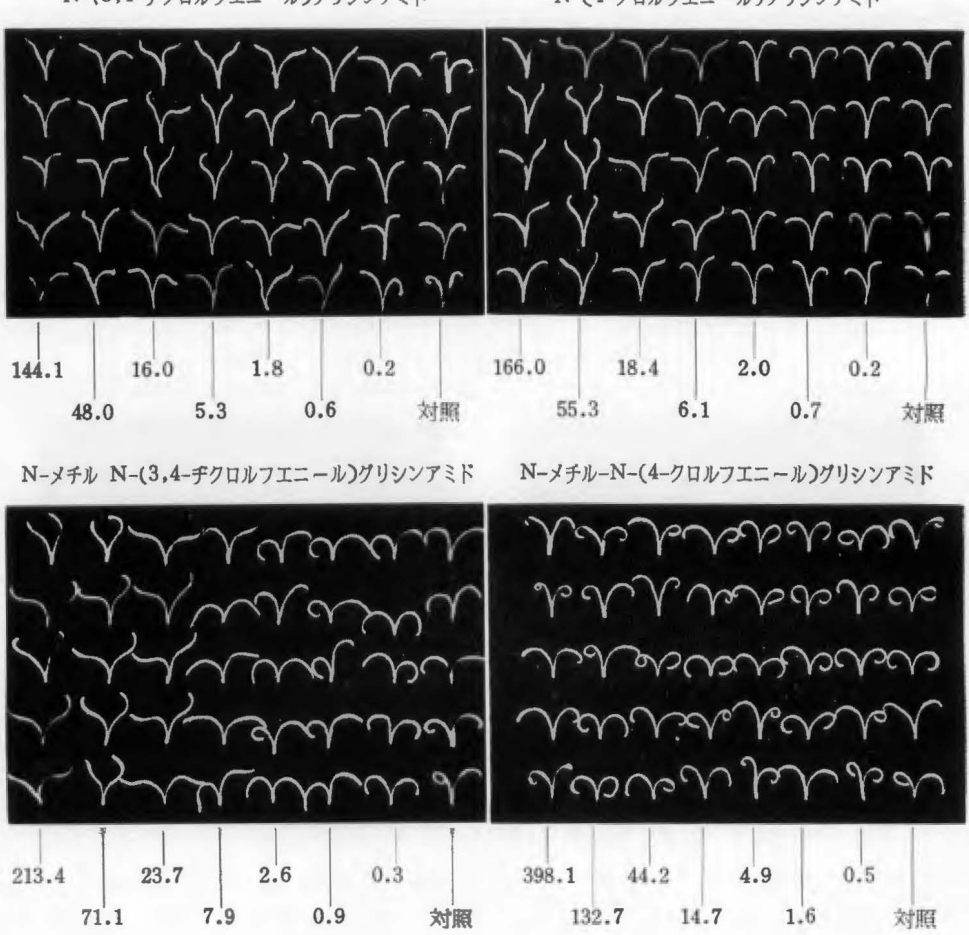
（B法）N-(3,4-ヂクロルフエニール)グリシン（武田・千田，1954）11g（0.05モル）を水400 cc と還流下に8時間沸騰させ水蒸気蒸溜により b. p. 276.5～277°C の油状物 3g（34%）を得た．

分析値　N　7.9

$C_7H_7Cl_2N$ としての　計算値　N　7.96

N-(4-クロルフェノキシアセチル)-N-メチル-3,4-ヂクロルアニリン　A法によつて得た N-メチル-3,4-ヂクロルアニリン 3.6g（0.02モル）をベンゼン 5cc 中に溶解し，4-クロルフエノキシアセチ

Fig. 4　Went pea test に於る N-フエニールグリシン誘導体の反応 註



註：数字は濃度（mg/L）を示す．

ルクロライド 2g (0.01 モル), ベンゼン 5cc の溶液を徐々に注加する. 10 分間沸点に加熱し蒸気を通じて油状物を除き一日放置後析出せしめる. m. p. 94～96° の粗結晶 2.8g (64%) を得た. アルコールより再結晶三回, m. p. 96～99°C.

分析値 N 4.1

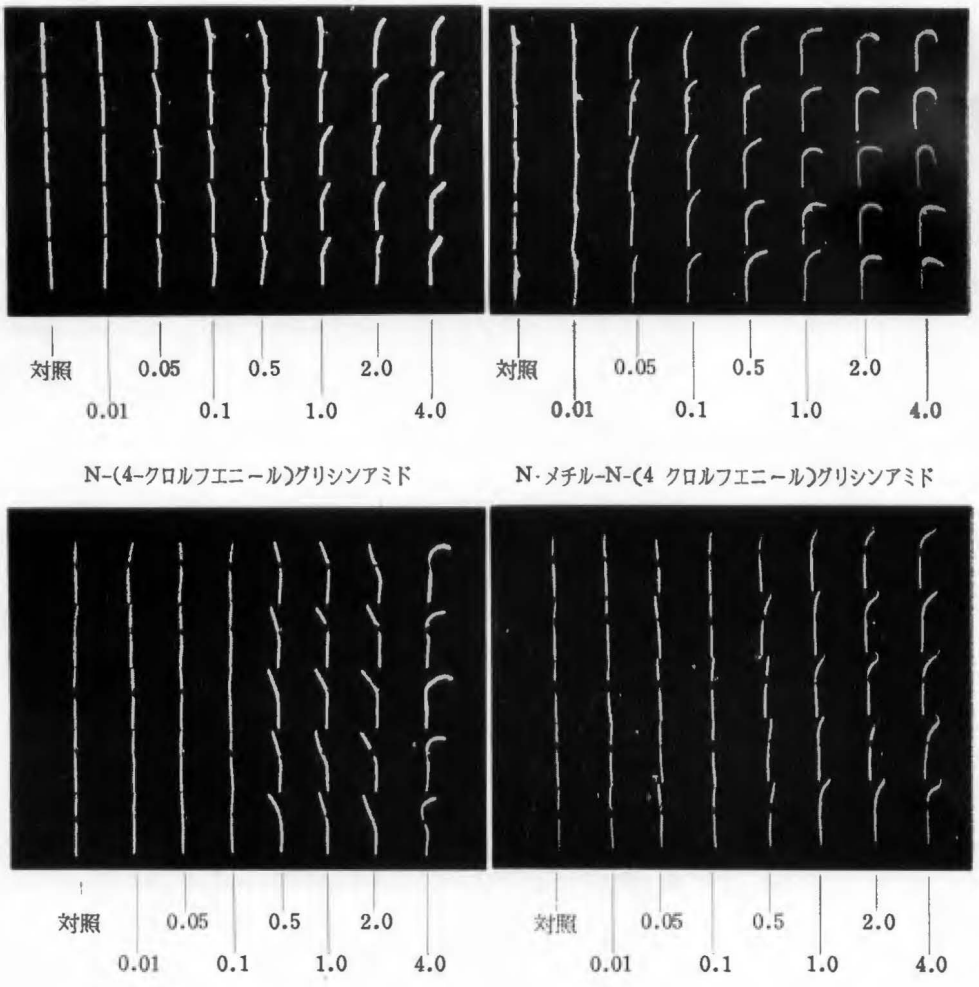
$C_{15}H_{12}Cl_3NO_2$ としての 計算値 N 4.06

B法によつて得た油状物も同じ結晶を与える.

2. 生理試験

Aduki test 及び Went pea test は前報 (武田・千田, 1954) の場合と同じ条件で行つた. *Avena* cylinder test には, 常法のようにして約 3.5cm に生育させた Victory 種燕麦 (市

Fig. 5 Aduki test に於ける N-フエニールグリシン誘導体の反応 (屈曲試験)[註]



註：数字は濃度 (%) を示す.

販品）幼植物から截取した長さ 10mm の子葉鞘切片を試験片として用いた．浸漬方法は Went pea test の場合と同じで内容 50cc のシャーレに試料溶液 30cc を容れ之に試験片 5 ヶ宛を浮游させ暗所にて 25°C に 24 時間保つた後全長を測定し，蒸溜水中で伸長せしめた対照試験片に対する伸長増加率を求めた．

総　　括

1）N-アリルグリシンの側鎖の化学構造と生理的活性との関係，殊に N-メチル化の影響について実験した．

2）N-アリルグリシンアミドの植物生長素性は N-メチル化により低下した．

本実験施行にあたり終始御鞭撻下さいました恩師京都大学宍戸圭一教授並びに野崎一助教授に対して感謝の意を表します．

引　用　文　献

Pachéco, H., 1952, "Theses" par Henri Pachéco : 41.

武田晃・千田治郎，1954，農学研究 42 : 19.

武田晃，1955，6 月，学協会共催有機合成化学講演会にて講演（会場・大阪市立工業研究所）．