ethylendiamin-hydrate を溜出せしめ、これを再溜して $114\sim 118^\circ$ の部分を集め、更に金属ナトリウムにて脱水して蒸溜し、 $116\sim 118^\circ$ の部分を集める。これ即ち ethylenediamine 無水物である。

要 約

1. Aminoacetonitrile 硫酸鹽を還元する事により ethylenediamine を得んとした。
2. 鐵と醋酸、亜鉛と鹽酸、ナトリウムとアルコールにより還元を行い目的と異なる物質を得た。
3. パラジウム墨により水添して目的と異なる物質を得た。
4. 電解還元により目的の ethylenediamine を得た。極板 dm^2 につき 1.7 Amp 前後の電流により、3.30~4.40 前後の時間の還元で目的を達し得る事を認めた。

- (1) A. P. 2113640 vom 5/3 (1936) ; Z., 1939. II. 3060.
- (2) S. GABRIEL u. J. WEINER : B., 21, 2670 (1888).
- (3) 津田, 松木 藥學雜誌, 67, 107 (1947).
- (4) Organic Synthesis., Coll. Vol. I, 292.

Summary

1. We experimented to obtain ethylene-diamine by the reduction of aminoacetonitrile.
2. The reduction by means of iron powder with acetic acid, zinc powder and hydrochloric acid, and sodium metal with alcohol were experimented, and no ethylenediamine was obtained.
3. Also by the reduction by means of catalytic reduction with Pd-carbon, no ethylene-diamine was obtained.
4. We could successfully reduce aminoacetonitrile by the method of the electrolytic reduction. The optimum ampere is 1.7 amp. per dm^2 of electrode and the time used is $3\frac{1}{2}$ — $4\frac{2}{3}$ hours.

多糖類加水分解の動力學

(第5報) グリコーゲンのN-硫酸による加水分解

千 手 諒 一 (九大生産科學研究所)

昭和 26 年 2 月 5 日 受理

Ueber die Kinetik der Hydrolyse von Polysacchariden. V. Mitteil. Ueber Hydrolyse von Glykogen in N-Schwefelsäure.

von Ryoichi SENJU (Institut für Wissenschaft und Industrie der Univ. Kyushu)

I. 緒 言 グリコーゲンはグルコースが $\langle 1.4 \rangle$ 結合(マルトース型)で重合した澱粉類似の分枝構造を有するものとされている。従つて第4報(澱粉の加水分解)に詳述した α -結合と β -結合の加水分解に関する著者の見解に誤りがなければ、グリコーゲンにおいても澱粉の場合と同じように、 K_∞/K_0 は1.5以下であり、賦活エントロピー(ΔS^*)も8以下で澱粉のそれに等しく、 K と α の関係も澱粉のそのように直線的となるべきである。グリコーゲンの加水分解を速度論的に取扱つたものはB. CARLQVIST⁽¹⁾の研究があるが、遺憾ながら詳細を知る事が出来ない。著者は α -結合の分解の機構を更に確める爲にグリコーゲンの加水分解を行つたわけである。

II. 加水分解の方法 市販のグリコーゲンをそのまま使用した。加水分解の方法は前報(澱粉の加水分解)と全く同様である。得られた結果は第1表、第2表の如くである。

III. 實驗結果の考察 表中の K は一分子反應式によつて計算された速度恒数である。表から分るように K は分裂度(α)と共に増大している。この模様を更に明らかにする爲に 90° の K を α に對しプロットすれば第1圖の如くである。誤差の範囲内でよく一直線に乗っている。なお K_∞/K_0 の値も約1.5で澱粉のそれと全く一致している。これは α -結合の加水分解に関する著者の見解の誤りでない事を裏書きするものであろう。

Tablelle 1. Glykogen bei 80°.

Zeit in Min.	Verbrauchte ccm N/20 Na ₂ S ₂ O ₃	Spaltungs- grad (%)	K · 10 ³
0	1.78		(2.00)
20	3.13	3.9	2.18
50	4.85	12.8	1.94
90	7.90	20.7	2.25
150	11.60	31.5	2.31
200	14.60	40.1	2.41
270	18.90	52.7	2.66
350	22.74	63.8	2.68
440	26.16	73.9	2.87
570	28.48	80.6	2.73
∞	35.20		

Table 2. Glykogen bei 90°.

Zeit in Min.	Verbrauchte ccm N/20 Na ₂ S ₂ O ₃	Spaltungs- grad (%)	K · 10 ³
0	1.70		(6.50)
5	2.79	3.23	6.82
13	4.54	11.34	7.00
25	7.10	16.00	7.68
40	10.06	24.88	7.51
60	14.04	36.60	7.98
80	17.48	46.78	8.36
110	22.00	60.20	8.76
150	26.38	73.15	9.04
210	30.40	85.07	9.19
280	32.86	92.32	8.46
394	34.24		
∞	35.44

Fig. 1. Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Spaltungsgrad bei Hydrolyse von Glykogen in N-Schwefelsäure bei 80°.

80° の速度恒数は澱粉のそれに比べ若干小さいようであるが、これはグリコーゲンの溶解性がアミロースのそれに比べ幾分不良であつたためであろう。然し特筆すべき程の差はない。速度恒数の 80°~90° の温度変化からアルレニウスの式により活性化エネルギー (E), 衝突因子 (A) を求め、更に轉移状態法によつて賦活エントロピー (ΔS^*), 賦活遊離エネルギー (ΔF^*) を計算すれば、第 3 表の如くである。比較の爲に澱粉のそれをも再録した。

E に就ては全く同一であり、A についても誤差内で先ず同一と見てよい。 ΔS^* が小さい事は α -結合の證である。K と α が直線的なのは、末端の特異性が澱粉と同じように微弱ながら認められる爲である。即ち分裂の結果生じた切片は、その結合度に應じ

Tablelle 3. Die kinetischen Daten der Hydrolyse von Glykogen und Amylose in N-Schwefelsäure

	K · 10 ³ /Sek.		E (Cal)	A · 10 ¹⁴	ΔS^* (cal)	T ΔS^* (Cal)	ΔF^* (Cal)
	80°	90°					
Glykogen	3.33	10.89	30.00	1.27	6.43	2.24	27.76
Amylose	4.91	16.83	29.70	2.25	5.68	2.00	27.70

てそれぞれ K_2 から K_n まで異なる速度恒数をとるからである。

總括 α -結合と β -結合の分裂に関する見解を更に確める爲にグリコーゲンの加水分解を行い、著者の見解の妥當なる事を確めた。即ちグリコーゲンの K_∞/K_0 -値、 K_p と α の關係は澱粉のそれに等しい。

(1) B. CARLQVIST : *Acta. chem. Scand.*, 2, 759 (1948); *C. A.*, 40, 2723 (1948).

Zusammenfassung

Um meine bisheerigen Ansichten über Spaltungsmechanismen der α -Glucosidbindung zu bestätigen, wurde die Hydrolyse von Glykogen durch N-Schwefelsäure ausgeführt. Sowohl auch bei Glykogen wie bei Stärke kann die Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von Spaltungsgrad mit einer geraden Linie graphisch gezeigt werden, und K_∞/K_0 -Wert ist klein.