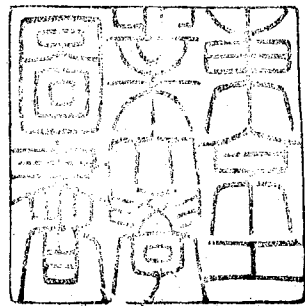


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アセトンと活性オレフィン化合物とのCATHODIC CROSSED HYDROCOUPLINGに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	野中勉
Author(English)	TSUTOMU NONAKA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第286号, 授与年月日:1969年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:杉野喜一郎
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第286号, Conferred date:1969/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

アセトンと活性オレフィン化合物
との Cathodic Crossed Hydrocoupling に関
する研究



野中 勉

東京工業 大学	267093
------------	--------

目次

オ1章 緒論	11
オ1節 研究の目的	11
オ2節 研究の概要	17
オ2章 硫酸性中に於けるアセトンとアクリロ ニトリルとの <i>crossed hydrocoupling</i>	33
オ1節 緒言	33
オ2節 実験	34
(1) 電解装置	34
(2) 試薬	36
(3) 生成物の分離及び定量	37
(4) 生成物の同定	39
オ3節 結果	50
(1) 電流-電位曲線	50
(2) 定電位マクロ電解結果	56
オ4節 考察	62
(1) 電流-電位曲線	62
(2) 定電位マクロ電解	63

	(3) 電極反応機構	64
	(4) アクリロニトリルの重合について	68
	(5) ベンゾフェノン-アクリロニトリル 混合物の電解	70
オ3章	オ4級アンモニウム塩水溶液中に於ける アクリロニトリルとアセトンとの <i>crossed</i> <i>hydrocoupling</i>	72
オ1節	緒言	72
オ2節	実験	73
	(1) 電解装置	73
	(2) 試薬	75
	(3) 生成物の分離, 定量及び固定	75
オ3節	結果	76
	(1) 電流-電位曲線	76
	(2) 定電位マクロ電解結果	78
	(3) ポーラログラフィー	78
オ4節	考察	85
	(1) 電流-電位曲線	85
	(2) 定電位マクロ電解	85

(3) ポーラログラフィー	86
(4) 電極反応機構	92

オ4章 硫酸酸性中に於けるアセトンとマレイン

酸との crossed hydrocoupling	95
---------------------------	----

オ1節 緒言	95
--------	----

オ2節 実験	96
--------	----

(1) 電解装置	96
----------	----

(2) 試薬	96
--------	----

(3) 生成物の分離	96
------------	----

(4) 生成物の定量	98
------------	----

(5) 生成物の同定	103
------------	-----

オ3節 結果	105
--------	-----

(1) 電流-電位曲線	105
-------------	-----

(2) 定電位マクロ電解結果	105
----------------	-----

オ4節 考察	110
--------	-----

(1) 電流-電位曲線	110
-------------	-----

(2) 定電位マクロ電解	111
--------------	-----

(3) 電極反応機構	112
------------	-----

オ5章	硫酸溶液中に於けるアセトンとピリジン との crossed hydrocoupling	116
オ1節	緒言	116
オ2節	実験	119
	(1) 電解装置	119
	(2) 試薬	119
	(3) 生成物の分離	120
	(4) 生成物の定量	122
オ3節	生成物の同定	124
	(1) 2-テトラヒドロピリジル-ジメチ ルカルビニール	125
	(2) 2-ピペリジル-ジメチルカルビ ニール	138
	(3) 2-(テトラヒドロアルキルピリジ ル)-ジアルキルカルビニール類	139
	(4) 重合物状物質	139
	(5) 構造不明の微量生成物	145
	(6) 2-イソプロピルピリジン	148
	(7) 2-イソプロピルピペリジン	150
オ4節	結果	151

	(1) 電流 - 電位曲線	151
	(2) 定電位マクロ電解結果	161
オ5節	考 察	174
	(1) 電流 - 電位曲線	174
	(2) 定電位マクロ電解	174
	(3) 電極反応機構	183
オ6章	アセトンと活性オレフィン化合物との相 互作用の紫外線吸収スペクトルによる検 討	188
オ1節	緒 言	188
オ2節	実 験	190
	(1) 装 置	190
	(2) 試 薬	190
	(3) 測定方法	191
オ3節	結 果	191
オ4節	考 察	195
	(1) アセトン, アクリロニトリル及びビ リジンのスペクトルについて	195
	(2) Beer - Lambert 則	197

(3) 混合物の吸収度に於ける加成性の検討	197
-----------------------	-----

オ7章 アセトン及び活性オレフィン化合物の電極表面に於ける吸着現象の検討	201
オ1節 緒言	201
オ2節 実験	203
(1) 試薬	203
(2) 電流-電位曲線の測定	204
(3) 交流ポ-ラログラフィー	207
(4) 電極の微分容量の測定	207
オ3節 結果	209
(1) 電流-電位曲線	209
(2) 交流ポ-ラログラフィー	214
(3) n-オクタールアルコールのテンサンメトリ-波に及ぼすアセトン, アクリロトリル及びピリジンの影響	214
(4) 電極の微分容量	223
オ4節 考察	225
(1) 電流-電位曲線	225

(2) 交流ポーラログラフィー	233
(3) n-オクタールアルコールのテンサン メトリックに及ぼすアセトン及び活 性オレフィン化合物の影響	234
(4) 電極の微分容量	239
オ5節 総括	241
オ8章 硫酸及び性中に於けるアセトンと活性オレ フィン化合物との <i>crossed hydrocoupling</i> の電極反応機構の総括的検討	243
オ1節 緒言	243
オ2節 <i>crossed hydrocoupling</i> の電極反応機構	244
オ3節 硫酸及び性中に於けるアセトンの電極 反応機構	252
関連研究 オ9章, オ10章及びオ11章	266
オ9章 オ4級アンモニウム塩中に於けるアクリ ル酸エステルとアクリロニトリルとの <i>crossed hydrocoupling</i>	268
オ1節 緒言	268

オ2節	実験	270
(1)	電解装置及び方法	270
(2)	ポーラログラフィー	270
(3)	試薬	270
(4)	生成物の分離及び定量	271
(5)	生成物の同定	273
オ3節	結果	275
(1)	電流-電位曲線	275
(2)	定電位マクロ電解結果	275
(3)	ポーラログラフィー	278
オ4節	考察	278
(1)	電流-電位曲線及びマクロ電解	278
(2)	電極反応機構	283
(3)	ポーラログラフィー	285
オ5節	総括	288
オ10章	硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの 電解還元によるアリルアミンの生成	289
オ1節	緒言	289
オ2節	実験	290

(1)	電解装置及び電解法	290
(2)	試薬	291
(3)	電極材料	291
(4)	生成物の分離	292
(5)	生成物の定量	293
(6)	生成物の同定	296
オ3節	結果	302
(1)	電流-電位曲線	302
(2)	定電位マクロ電解結果	306
オ4節	考察	311
(1)	マクロ電解	311
(2)	電極反応機構	312
オ5節	総括	332
オ11章	スケール・アップ電解による製造試験	325
オ1節	緒言	325
オ2節	実験	327
(1)	電解槽及び附属装置	327
(2)	電解液の調製	330
(3)	生成物の分離及び定量	331

オ3節	結果	332
(1)	γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニ トリル及び γ,γ -ジメチルブチロラ クトンの製造電解結果	332
(2)	δ -シアロバレリアン酸メチルの製 造電解結果	335
(3)	アリルアミンの製造電解結果	337
オ4節	考察	339
(1)	γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニ トリル及び γ,γ -ジメチルブチロラ クトンの製造電解	339
(2)	δ -シアロバレリアン酸エステルの 製造電解	341
(3)	アリルアミンの製造電解	343
(4)	総括	343
オ12章	総括	346
感謝		357
文献		358

第1章 緒論

第1節 研究の目的

有機化合物を適当な条件のもとで電解するとき陽極では電子の喪失によりラジカル又は陽イオンが、陰極では電子の付加によりラジカル又は陰イオンが生成することはよく知られている。これらのラジカル又はイオンの二次的反応を利用すれば興味ある合成反応を行うことが出来るであらうし、又電極反応の機構解明にも資することが出来ると考えられる。電解による酸化的あるいは還元的 coupling 反応の大部分は電極に於いて生成するラジカル又はイオンの二次的反応を含むと考えられていたが、その電極反応の詳細な機構が明らかでないものが多い。また電解条件等の制約もあって目的物の収率や電流効率が低く、合成反応としてはもちろん電極反応の解析にも十分効力を発揮し得ない例も多いが、例外的に二三の高効率な coupling 反応が知られている。例えば陽極反応ではカルボン酸の酸化によるコルバ電解^{*}が著名であり、陰極反応では

*コルバ電解以外にも陽極に於ける二量化反応としてアセト酢酸エステル等のアルカリ金属塩の非水溶媒中での二量化が知られている⁽¹⁻²⁾。

最近 Baizer 等³⁻⁴⁾ によつて開発され既に工業化すら行われて
 いると伝えられる⁵⁾ アクリロニトリルの還元二量化 (hydro-
 coupling) によるアジポニトリルの合成反応がある。こゝ
 らはむしろ収率あるものは電流効率の高い反応であり、そ
 の反応機構は前者では生成ラジカルの coupling とし、後
 者では生成陰イオンの未反応原料への付加として説明され
 ている。特に後者及びその同族体、即ち活性オレフィン
 化合物の陰極反応は近年非常に注目される多くの研究⁶⁻¹⁵⁾ があ
 るが、むしろ目的反応が円滑に進行し、ポラログラ
 フ波を示すオキシアンモニウム塩中に於ける挙動が中心と
 なつてゐる。活性オレフィン化合物の還元二量化は古く
 は桂皮酸あるいはクロトン酸誘導体等によつて酸性溶液あ
 るいは緩衝溶液中でマクロ電解¹⁶⁻¹⁹⁾ 及びポラログラフィー
²⁰⁻²²⁾ によつて取扱われて来たが、二量化の収率も低く、二量
 体の生成は生成ラジカルの coupling によるものと考えられ
 ている。また水溶液中に於けるアクリル酸誘導体の電解
 重合がラジカルの進行するといふ報告²³⁾ がある。

活性オレフィン化合物の外に陰極に於いて hydrocoupling
 反応を行ふことが知られてゐる著名なものとしてケトン及
 びアルデヒドからのピナコール類生成がある。特にケト

シは従来多くの研究がある、芳香族ケトシは hydrocoupling
 によるピナコール生成効率も高くかつ緩衝溶液中でポーラ
 ログラフ波を示すためマクロ電解及びポーラログラフイー
 の両面から検討が加えられその電極反応機構もほぼ明らか
 にされているが、^{24~26)} 脂肪族ケトシは緩衝溶液中ではポーラロ
 グラフ波を示さず、ピナコール生成も僅かであるため hydro-
 coupling の機構については不明の点が多い。脂肪族ケト
 シ中ではアセトンに関する研究が最も多く、そのほとんど
 がマクロ電解によってピナコール、イソプロピルアルコール、
 プロパン及び金属化合物等の生成をみとめているが、
 ピナコールの生成は生成ラジカルの coupling によると考
 え方が支配的であった。^{27~35)} しかし、Stackenberg 等及び Neiman
 等によりアセトンがオ4級アンモニウム塩水溶液中で $-2V$
 vs. SCE 以上の非常に卑な半波電位を有することが見出さ
^{36~37)} れ、近年天村等によりポーラログラフ波の波形解析及び定
 電位マクロ電解結果からピナコールの生成が陰イオン中間
 体の未反応アセトンへの付加^{*}によるものであると報告さ
 れた。³⁸⁾ しかし、アセトンを始め脂肪族ケトシ^{29, 34, 39~42)} の酸性中
 に於ける電極反応、特にピナコール生成機構に関しては依

* アクリロニトリルよりアジホニトリルの生成機構と軌を一にする。

然として不明な部分が多い。

陰極に於ける *hydrocoupling* 反応では上記の活性オレフィン化合物及びケトンの二例が主要なものであるが、これら以外にもアルキルハライドの脱ハロゲンの二量比⁴³⁻⁴⁵⁾、ピロジンよりジピペリジルの生成⁴⁶⁾、*N*-アルキルピロジニウムよりジ-(*N*-アルキルゾトドロ)-ピロジルの生成⁴⁷⁾及び芳香族ニトロ化合物よりアゾベンゼン(及びゾトラゾベンゼン、ベンチジン)類の生成⁴⁸⁾等が知られてゐるが、ニトロ化合物の例を除いては効率の反応である。

以上、陰極反応を中心に電解 *coupling* についても簡単に述べたが、このような *coupling* を異種化合物(同族体)間で行う試み、いわゆる *crossed coupling* を若干知られてゐる。例えば異種脂肪酸間のコルベ電解⁴⁹⁻⁵¹⁾、異種ケトン間の混合ピナコール生成反応などであるが、いずれも目的物の収率は高くはない。また、*crossed coupling* を異種同族体間ではなく、全く異系統に属する化合物間で行う試みもなされてゐる。例えば、Emmert はニトロベンゼンとレブリン酸の混合物を電解還元してγ-アニリノバレリアン酸(無水物、フェニルメチルピロリドンとして取得)⁵²⁾を得、Wawzoneck 等はアセトニトリル及びジメチルホルムアミド中に於ける

芳香族オレフィン類, キノン類, 芳香族ケトン類, 芳香族
 アルデヒド類, ベンゾールハライド類及び不飽和ケトン類の
 ポーラログラフ的還元⁵³⁻⁵⁷⁾の検討にあたり炭酸ガスあるいはア
 ルキルハライドの共存比にマクロ電解を行って中間体陰イオ
 ンを捕捉して⁵³⁻⁵⁷⁾いる。また, 彼等は同様の目的と手段でテ
 トラハロメタン類の還元⁵⁸⁾に於いて生成する可能性のあるジ
 ハロカルベンをテトラメチルエチレンに付加させて1,1-ジ
 ハロ-2,2,3,3-テトラメチルシクロプロパン⁵⁸⁾を, ジハロベ
 ンゼン類の還元⁵⁹⁾で生成する可能性のあるベンザインをフラ
 ンと反応させて1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタレン(加水
 分解物, α -ナフトールとして取得)を得て⁵⁹⁾いるが, "3"
 の極めて低収率であり不安定中間体の生成を立証する手
 段としては有効であるが合成反応としては興味のある対称とな
 らない。

以上のように電極に於ける *crossed coupling* 反応は生成
 する不安定ラジカル, イオンあるいは分子等の中間体を
 適当な化合物を共存させて捕捉し⁶⁰⁻⁶³⁾て不安定中間体の生
 成を立証する⁶⁴⁻⁶⁶⁾ことが出来るので電極反応機構検討の一手段

*陽極に於ける異系統化合物間の *crossed coupling* としては
 アルコキシ化⁶⁰⁻⁶³⁾, アシロキシ化⁶⁴⁻⁶⁶⁾, エステル化⁶⁷⁾等が知られ
 ているが, 大部分非水溶媒中の反応である。

として、特にポログラフィ等による解析が困難な電極反応の検討には極めて有力な方法と言える。しかしながら、crossed coupling によつて得らるる生成物には他法では合成困難あるいは不可能な化合物がしばしばあるにもかゝらず、多くの場合収率、電流効率が高い上、電解条件が特殊（溶媒、電解質、電極材料等に特殊なものを使用）で電解操作も煩雑であるため合成反応としてはみよるべきものがないと見てよい。もちろん工業的に利用し得るような例は皆無に近かった。

このように観察から、電解条件が平易でかつ収率、電流効率の高い新しい crossed coupling 反応の開発は極めて意義深いと考えらるる。このように条件を若干には溶媒（電解反応の常として水が最も望ましい）、電解質、電極材料及び原料等の廉価で入手し易いことが先づ要請せらるる。

これらの条件をある程度満たし、かつその電極反応機構が必ずしも十分に明らかにならなかつたものと考えらるる反応の一つに酸性水溶液中に於ける脂肪族ケトン、特にアセトンの還元がある。この反応は稀硫酸中で水銀、鉛、カドミウム、亜鉛等の陰極材料により円滑に進行し、ピナコール、イソプロピルアルコール、プロパン及び金属化合物を生成

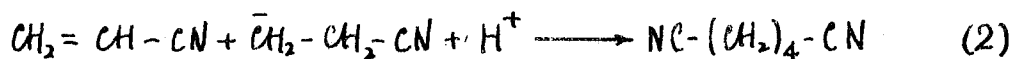
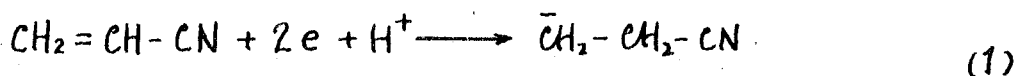
ことばかりでして、この電極反応の本質に直接触れるような研究は少ない^{35,42)}。そこで適当な化合物^{*1}の共存下でアセトンと稀硫酸中で電解した場合に両者の間で *crossed hydrocoupling* が効率よく起るような化合物を見出して電極反応の解析及び合成反応の両面から有用な新しい *crossed hydrocoupling* 反応を開発しようとした。

第2節 研究の概要

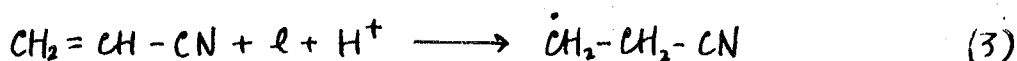
前述したようにアクリロニトリルの還元二量体は電解質としてオキシアンモニウム塩を用いると、あるいは陰極液の pH 制御等合成反応として二三の弱点があるといえ、目的物であるアジホニトリルの収率及び電流効率がほぼ 100% に達するといふ大きな長故に極めて有用な電解反応である。しかし、その電極反応機構については反応の創始者である Baizer によって若干の推測がなされたに過ぎなかった。即ち、彼は電流密度及び原料濃度の影響を検討した結果からアジホニトリルの生成が従来の種の *coupling* 反応に於いて考えられるが如くであつた生成ラジカルの *coupling*^{*2}

*1 なるべく小さな自身の電極反応が十分明らかであり、かつアセトン還元条件下で電極反応を受けやすいものがよい。
*2 例えばユルベ電解に於ける二量体生成。

によるものではなく、中間体として陰イオンを想定し、
が未反応アクリロニトリルに付加すると推定した(1~2式)。

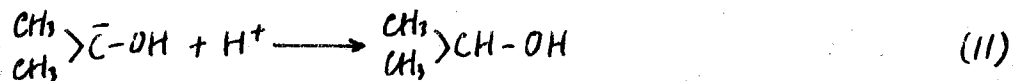
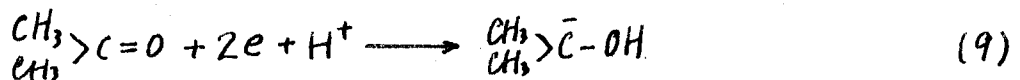
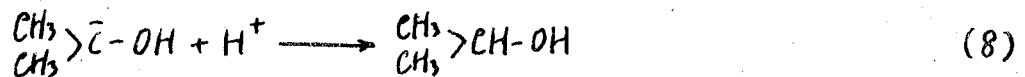
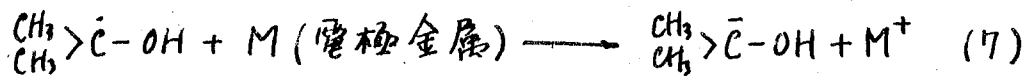
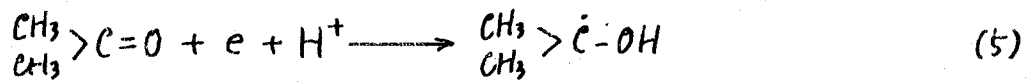


このことはアクリロニトリルが求電子試薬であることを存
慮すれば当然理解されるが、アマルガムによるアクリロニ
トリルの還元ニ量比⁶⁸⁾に於いて Knunyants 等の提案した機構が
生成ラジカルの coupling (3~4式)であったことを想起すべ
ば画期的なものである。もちろん本研究に於いてはこ
のようなアマルガム還元機構の真疑を明らかにしよう
とする意図は全くないが、陰イオン及びラジカルという
異なる二つの中間体が提案されていることは極めて興味深い。



何と云ふば、酸性中に於けるアセトンの電極反応の機
構に不明な点が多々あることは前述したが、Müller²⁹⁾は実
験的根拠からでは無いがアセトンの反応機構について種
々の可能性に言及し、その中で1電子還元によるラジカル
中間体及び2電子還元による陰イオン中間について述べ

てゐる。彼の表現法を若干変更して示せば, (5)~(8)式がラジカル中間体を, (9)~(11)式が陰イオン中間体を想定した機構である。一方, アクリロニトリルの二量結合は

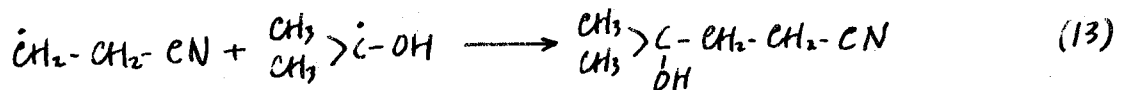


酸性中で水銀, 鉛等の陰極材料ではほとんど還元すゝるので, もしアクリロニトリルに(2)式のように容易に陰イオンを捕捉する性質があつてかつすゝが酸性中でも有効であるならばアセトンとアクリロニトリルの混合物を酸性中で電解還元すゝば, アセトンの還元機構が陰イオンのあゝば(12)式のような crossed hydrocoupling が起る可能性が

あり，ラジカル的であれば期待は薄い。また，アクリロ



ニトリルからのアジホニトリルの生成機構が(3)~(4)式のようなラジカル的 coupling によるものであるならば，アセトンとアクリロニトリルを同時に還元するような条件で電解を行えば，かつアセトンの還元がラジカル的機構(5~6式)である場合にはのみ(13)式に示されるような crossed hydrocoupling が期待される。そのような条件を満すには約4倍アンモニ



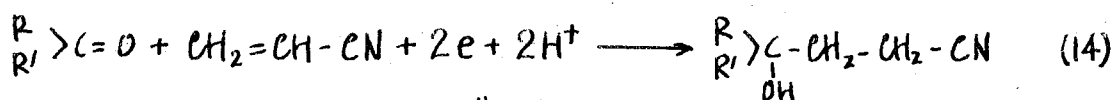
ウム塩中で両者の混合物を電解しなければならぬが，アクリロニトリルが約 -2V vs. SCE 程度の電位で十分還元されるのに対しアセトンは -2.2V vs. SCE 以上³⁸⁾の相当昇電位を要するので，果して両者を同時に還元するとは出来ないであろうの疑問である。

以上のような観察からアセトンの還元中固体を捕捉して crossed hydrocoupling を行わしめる化合物として先ずアクリロニトリルを選んだ。両者の混合物を硫酸酸性中で水銀を陰極として -1.2V vs. SCE としようアセトン自体の還元電位^{*}より

* Selkine 等³⁵⁾ は -1.375V vs. SCE でアセトンを電解した。

若干貴な電位で電解したとすると、予想通り両者の間で crossed hydrocoupling が起り γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル (加水分解物, γ , γ -ジメチルブチロラクトンを含む) を 70% 以上の電流効率及び収率で生成するに成功した。⁶⁹⁾

このことは硫酸酸性中でアセトンとアクリロニトリル (12) 式の挙動をとった証左と考えられアセトンの電極反応機構解明に大なる寄与をする結果と言えらる。また、この種の反応としては電流効率及び収率がよく、電解操作及び電解条件も平易な生成物は他法では合成困難な新規化合物であるので合成化学的興味から反応条件等に若干の検討を加えた⁷⁰⁾。次に、水銀以外の陰極材料を用いて電解した結果をアセトン単独の電解結果と比較して反応の本質を一層明らかにしようとした。また、アセトン以外のニトロケトン及びアルデヒドにも拡張して芳香族ケトンでは全く crossed hydrocoupling 反応が起らなると、脂肪族ケトンでも高級比に伴って電流効率が低下しアクリロニトリルの場合が激しくなることなどがわかった。



R : アルキル基

R' : H 又はアルキル基

次にオキシアンモニウム塩中でアセトンとアクリロニ

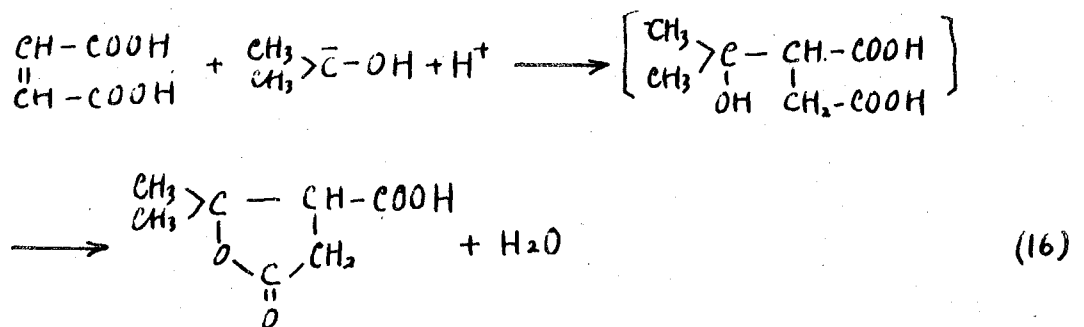
トリルの混合物を電解(-1.9 V vs. SCE)して硫酸酸性中の結果と比較した⁷⁰⁾。オ4級アンモニウム塩中でも硫酸酸性中と同一の crossed hydrocoupling 生成物が得られたが、電流効率率は低く10%程度であった。陰極電位、副生物等を検討してこの反応は硫酸酸性中とは逆にアクリロニトリルの還元による陰イオン中間体がアセトンに求核的に付加するものと推定した(15式)。また、オ4級アンモニウム塩中で



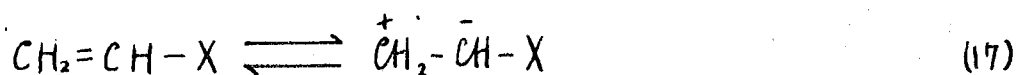
は前述したようにアセトンもアクリロニトリルもポーラログラフ波を示すので両者の混合物のポーラログラフイーにフ¹¹でも簡単な検討を加えた。

アクリロニトリル以外でも電子求引基を二重結合に隣接して持つ活性オレフィン化合物であればアクリロニトリルの場合とほとんど同じ挙動が予想されるが、マレイン酸のように酸性中でもポーラログラフ波を示し⁷¹⁻⁷²⁾、かつ還元生成物として一量体のオ(エハク酸)を与えるものもある。このようにアクリロニトリルとは全く異なる挙動を示す活性オレフィン化合物との crossed hydrocoupling 反応がアクリロニトリルのそれとどこか異なる差異があるか確かめるためにアセトンとマレイン酸の混合物を電解したところ、crossed

hydrocoupling 生成物としてテレピン酸が得られ^(た)がその電流効率は高く10%程度であり、電流-電位曲線の形状等にもアクリロニトリルとの差異が認められた⁽⁷³⁾。しかし、種々検討の結果電極反応機構はアクリロニトリルの場合と同様にアセトン還元による陰イオン中間体がマレイン酸に付加するものと考えられた。

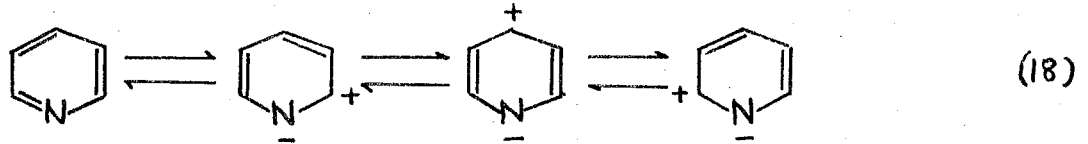


アクリロニトリル、マレイン酸等の活性オレフィン化合物がアセトンと *crossed hydrocoupling* を行う理由の一つは二分子的化合物の二重結合が隣接する電子求引基の効果によって分極しβ位炭素の電子密度が低下するためアセトンの還元によって生じた陰イオン中間体が容易に求核的に付加することであろう。即ち、適当な求電子試薬は全て大なり小なりこの種の *crossed hydrocoupling* の能力を備えておると考えられる。そこで、狭義では活性オレフィン化合物

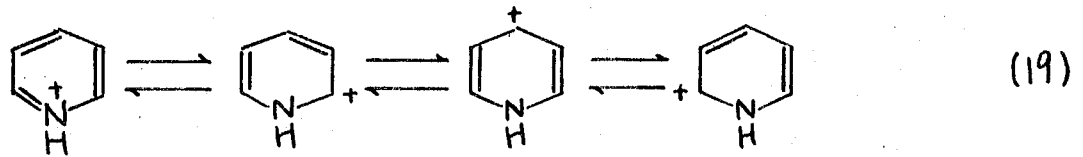


X: 電子求引基

物と呼べないかも知れないが、ピリジン核は窒素原子の電子吸引性により分極し2,4及び6位の電子密度が低下してゐる(18式)⁷⁴⁾。しかも、電解が硫酸酸性中で行われる場合



ピリジンは塩を形成し窒素原子上の形式陽電荷のために分極は一層促進されるはずである(19式)。一方、ピリジン

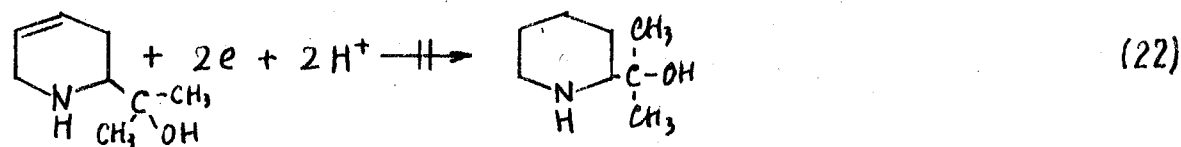
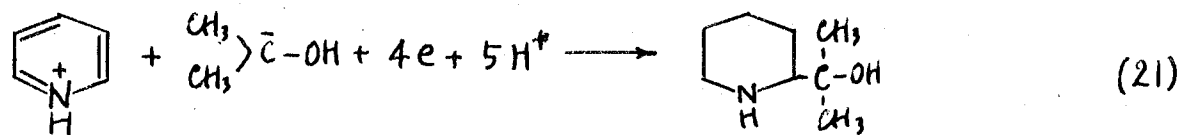
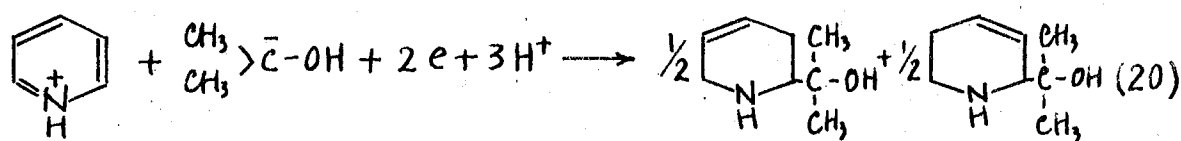


自体は硫酸酸性中で電解還元されてピペリジンと少量のジピペリジルを生成すること古くから知られてゐるが、^{46,75)}還元電位については測定されてゐない^{*}ので予備的に測定したところアセトンよりも若干卑であり *crossed hydrocoupling* にとつて好条件を揃えてゐることばかりだった。アセトンとピリジンの混合物の電解結果は予想通り *crossed hydrocoupling* 反応が非常に円滑に進行して、2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビ)ール(2-[$\Delta^{1,6}$ -テトラヒドロピリジル]-ジメチルカルビ)ールと2-[$\Delta^{2,5}$ -テトラヒドロピリジル]-ジメチルカルビ)ールの略等量混合物)^{*2}及び少量の2-ピ

*1ピリジンは強酸性(pH<3.3)中ではポーラログラフ波を示さず⁷⁶⁾。

*2 新規化合物

ペリゾル-ジメチルカルビニールが生成し、電流効率及び収率は各々85%及び95%に達した。^{72,73)} ピペリジンの副生はほとんどなかった。また、この電解で得られた2-テトラヒドロピペリゾル-ジメチルカルビニールを更に電解還元しても2-ピペリゾル-ジメチルカルビニールを生成した。このことから、この還元がテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体の順に段階的に起るものでありと判断した。



続いて水銀以外の陰極材料及びアセトン以外の脂肪族ケトンにこの反応を各々拡張した結果、陰極材料としては水銀が、ケトンとしてはアセトンが最も適していることがわかった*。そこで水銀陰極-アセトンの条件を固定して

* アクリロニトリルとの crossed hydrocoupling の場合も同様であった。

ピリジンを種々の置換ピリジンに置き替えてみた⁷⁹⁾。まず種々のアルキルピリジンにっりて置換アルキル基の位置、大きさ、数などの影響を検討して陰イオン中間体のピリジン核の2位への求核付加を裏付けた結果を得た。次にアミノピリジンにっりて検討したところ、意外なことに^{*1} *crossed hydrocoupling* がほとんど起らなかった。しかし、この事実はピリジンの電極面での配向を考慮し後述するようにはアクリロニトリルも含めてこれらの陰イオン捕捉物質の電極への吸着を検討する端緒となった。また、ピリジンはアクリロニトリル^{*2}と異りアルカリ性中でも安定であるので苛性アルカリ性中で電解を行ったが、*crossed hydrocoupling* はほとんど起らずピリジンの陰イオン捕捉剤としての挙動が一層明らかになった。

アクリロニトリルとピリジンはアセトンとの *crossed hydrocoupling* に於いてほとんど同様の能力を発揮した。そこで両者の陰イオン捕捉の能力を正確に比較するためにはアクリロニトリル-ピリジン-アセトンの三成分系の電解を行った。しかし、アクリロニトリルとピリジンではア

*1. アミノ基は酸性中で塩を形成して形式陽電荷をもつため強い電子求引基となり、アミノピリジンは未置換ピリジンより円滑な反応が期待された。

*2. シアノエチル化反応(水相ではアルコール類を塩基触媒の存在で行加)^{80~81)}

セトンと *crossed hydrocoupling* を行う電位に若干の差がある
 ため厳密に両者の陰イオン中間体付加に対する活性度を比
 較することは出来なかった。

二点までには取扱ってまたアセトンと活性オレフィン比
 合物(広義にポリジンも含める)との *crossed hydrocoupling*
 反応の検討に当り是非とも何らかの説明づけを要する問題
 点か2つある。一つは硫酸酸性中という極めてプロトン
 に富む溶液中で陰イオン中間体と活性オレフィン化合物と
 の付加がプロトンとの付加^{*1}に優先して高い効率で起る理由
 であり、今一つは電流-電位曲線が活性オレフィン化合物
 の共存によりアセトン自体のそれより若干貴電位側に移行
 する現象の説明である。

アセトンと活性オレフィン化合物は11²よりも相当強
 分極性化合物であるから、二点の相互作用によって形成
 されるかも知れない分子間錯化合物^{*2}を仮定すれば上記二つ
 の問題点にある程度の解答を与えることが出来る。即ち、

*1. 陰イオン中間体にプロトンが付加すれば、(8)ある11は
 (11)式のようにイソプロピルアルコールが生成するはず
 であるが実際は極めて微量しか生成しない。

*2. もちろん平衡成績体であるとは言うまでもないが、
 その構造等については今は問題にしない。また、ア
 セトンが活性オレフィン化合物に付加した形の安定な
 化合物については別に検討して否定的な結果を得た。

この錯化合物が電極に於いてアセトンより若干貴電位で直接還元されるものであれば前記二つの問題は一挙に説明される。しかし、このような錯化合物の存在を実験的に証明することはかなり困難であって簡単に結論を出すことは出来ないので、本研究ではアセトンと活性オレフィン化合物の紫外線吸収スペクトルを測定し各成分の間に加成性があるかどうかを検討することによって錯化合物の存在について一応否定的な結果を得た。

そこで、アセトン及び活性オレフィン化合物の電極面への吸着に基づいて上記問題を説明しようとした。一般に有機化合物の電極反応に於いて原系、中間体及び生成系を構成する化学種の電極への吸着を考慮することは最近では通例となつてゐるといへる。また、電極面での有機化合物の挙動については電気界面現象の面からも多数の研究があり、多く測定法が提案されてゐる。しかし、本研究に於いて取扱う化合物及び電極反応については、従来吸着に着目した研究はほとんど見当らなう。そこで、アセトン、活性オレフィン化合物（アクリロニトリル及びピリジンと対称にした）及びこれらの混合物の電極への吸着に起因すると考えらるる電気化学的挙動を硫酸水溶液中で種々

の方法を用いて検討した。まず、測定結果の再現性の良
 さ及び測定操作の簡易さにより電流-電位曲線をポーラロ
 グラフ装置を用いて測定し、接線電位と濃度の関係を検討
 した。次に、テンサンメトリーによって吸着現象の検討
 を行おうとしたが、上記化合物はいずれもテンサンメトリ
 ー波を示さず、電気毛管極大の濃度との関係を調べるにと
 どめた。そこで、中性溶液中で典型的なテンサンメトリ
 ー波を示すことがよく知られているアルコール類(実験に
 はn-オクタールアルコールを使用)⁸²⁾が硫酸酸性中でもテンサ
 ンメトリー波を示すことが予備的な測定によってわかった
 ので、n-オクタールアルコールのテンサンメトリー波に及ぼ
 す上記化合物の影響を調べるによって間接的に吸着現
 象の検討を行った。最後にインピーダンス・ブリッジ法
 によって直接吸着によって生ずる電極の微分容量を測定し
 た。以上のいくつかの吸着現象についての初步的な検討
 からいずれも電極面でのアセトン及び活性オレフィン化合
 物の吸着を実証する結果が得られた。

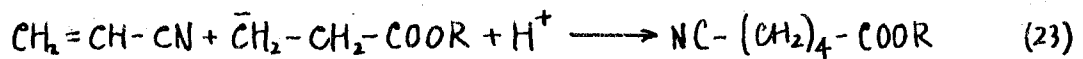
以上のアセトンと活性オレフィン化合物との *crossed*
hydrocoupling 反応に関する本研究の概略であるが、ここで
 得られた種々の知見に基づいてこの反応の詳細な機構をアセ

トン還元による陰イオン中間体の生成，中間体の活性オレフィン化合物への求核的付加及び被反応化合物の電極面への吸着を骨子として総合的に説明するとしても，アセトン自体の電極反応に於いても従来の諸説^{29, 35, 42)}を改良発展させた反応機構を推定した。

なお，本研究の主目的からは多少離れたものであるが，間接的に貴重な示唆を与える二つの研究を“関連研究”として行った。

オ4級アンモニウム塩中に於けるアセトンとアクリロニトリルの *crossed hydrocoupling* は前述したようにアクリロニトリルの還元電位がアセトンのそれより若干相当貴であるためアセトンが陰イオン中間体の捕捉剤として働いて電流効率が極めて低かった。そこで，アクリロニトリルより貴電位で還元される陰イオン中間体を生成する化合物をアクリロニトリルの共存下で電解すれば高効率の *crossed hydrocoupling* 反応が期待される。アクリル酸エステルはオ4級アンモニウム塩中での *hydrocoupling* 反応に於いてアクリロニトリルと同様の挙動を示す⁶⁾とから恐らく陰イオン中間体を生成すると考えられる。一方，その還元電位をポーラログラフィーによる予備的測定ではアクリロニトリ

ルの電位より約 0.2 V 貴であることがわかった。両者の混合物の電解結果は予想通り 60% 程度の比較的高い電流効率及び収率で crossed hydrocoupling 反応が進行し目的物 δ -シアノバレリアン酸エステルが得られた。^{83)*1} (hydrocoupling) この crossed



は同系統化合物間の電位である英でアセトンと活性オレフィン化合物間の場合とは区別されるものである。

前述したようにアクリロニトリルは硫酸酸性中ではこの二重結合はほとんど還元されないがシアノ基に付いては不明であった。一般に脂肪族ニトリルの還元は水銀あるいは鉛の如き陰極材料では困難であるが、アクリロニトリルはシアノ基に隣接して不飽和基を有しているので検討の余地があると考えられる。アクリロニトリルを硫酸酸性中でアセトンとの crossed hydrocoupling の場合より卑電位で電解した結果、シアノ基のみが選択的に還元されてアリルアミンが生成することがわかった。^{88)*2} 電流効率は鉛陰極を

*1. Baizer 等^{3,84-87)} も相前後して多数の同様の試みをしていろいろ電解条件の検討が不十分でアクリル酸エステル-アクリロニトリル混合物の電解では目的物の電流効率は 30% 程度であった。

*2. Varobavskii 等⁸⁹⁾ もほとんど同時に同様の結果を得ているが詳細は不明である。

用いた場合が最もよく約50%であった。 二二で得られた種々の知見のいくつかはアセトンとの crossed hydrocoupling 反応解析の一助となった。

本研究に於いて見出された詳細な検討を加えたアセトンと活性オレフィン化合物との crossed hydrocoupling 反応を始め二二に関連する電解反応の多くは電流効率及び収率が良く、かつ生成物は有用と考えられるにもかかわらず他法による合成が困難なものが多い。 また、原料も工業的に多量に供給された廉価なものが多い。 そこで、二二の電解反応のうちから二三を選んだ規模を少々大きく（約50倍、約3L）して初歩的な製造試験電解を行って実用化の可能性を簡単に吟味した。⁷³⁾ 対象とした電解は γ -ヒドロキシ- γ -ブチロレドニトリル（原料、アセトン及び α -アクリロニトリル）、 δ -シアノバレリアン酸エステル（原料、アクリル酸エステル及び α -アクリロニトリル）及び α -アリルアミン（原料、アクリロニトリル）の三種であり、原料の一部又は全部をアクリロニトリル^{*}に負ったものである。 得られた結果は二二の電解にほぼ匹敵するものであった。

* ソハイ法の開発、実施によつてアクリロニトリルの供給量及び価格は今後ますます増加及び低下すると予想されるので、上記三種の電解を選んだ。

オ2章 硫酸酸性中に於けるアセトンとアクリロニ トリルとの crossed hydrocoupling

オ1節 緒言

前章でも述べたようにアセトンとアクリロニトリルの混合物を電解還元すれば両者の間で crossed hydrocoupling が起り γ -ヒドロキシ- α -メチルバレロニトリルが生成する可能性が大である。その結果によつては従来不明の臭の多いアセトンの酸性中に於ける電極反応の一端を明らかにすることが出るかも知れない。このような考えに基づいて、まずアセトン自体の還元を以てイソプロピルアルコール及びピナールの生成が多くプロパンの生成が少い水銀を陰極として硫酸酸性中でアクリロニトリルとの混合物の電流-電位曲線を測定し、その結果に基づいて定電位マクロ電解を行った。得られた crossed hydrocoupling 生成物は有機化学的手段でその構造を明らかにするとともに、この反応の収率及び電流効率が比較的高いので合成化学的興味もあって電解条件によつても簡単に検討を加えた。

次に水銀以外の陰極材料(鉛, カドミウム, アルミニウム, 亜鉛, 錫, 銅及びニッケル)を用いて同様の電解を

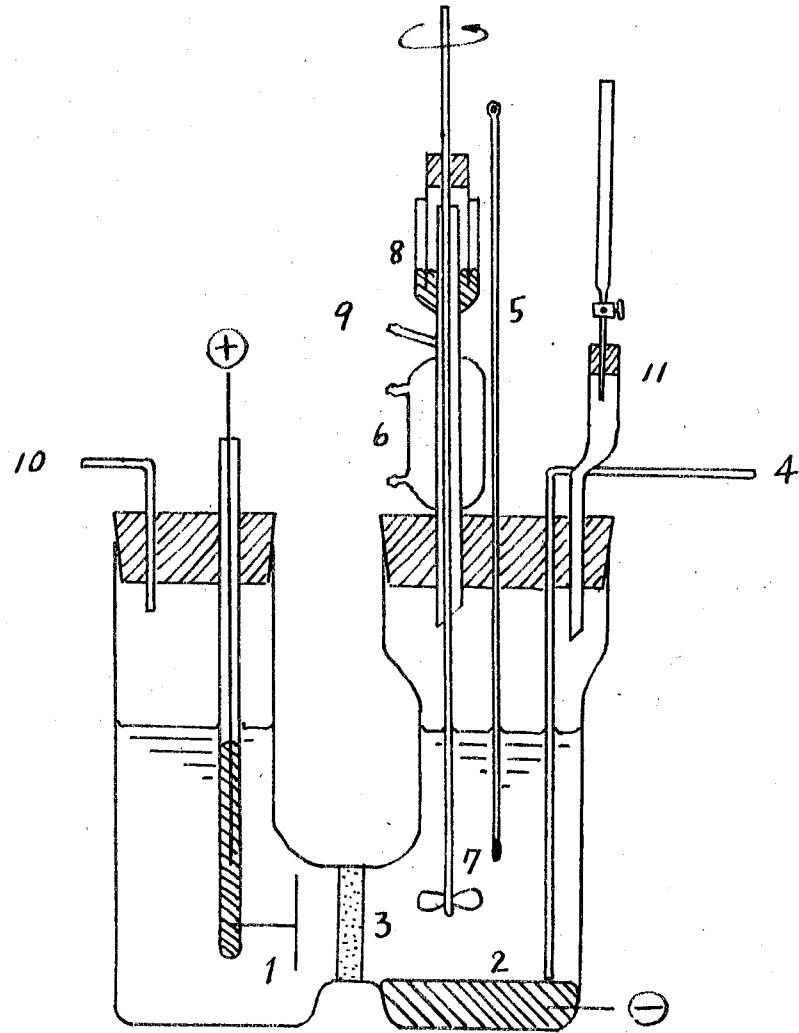
行い、この反応が陰極材料の種類により大きな影響を受けることを明らかにした。更にアセトン以外の脂肪族及び芳香族ケトン、脂肪族アルデヒド等にも拡張しその中のいくつかはそれぞれは各自対応する *crossed hydrocoupling* 生成物を得るとともに、ニホルカルボニル化合物の電極反応に関する知見を得た。また、ある場合にはアクリロニトリルの激しい重合が起ることを見出しその原因を推定した。

オ 2 節 実 験

(1) 電解装置

図1. に構造の概略を示したガラス製H型電解槽を電流-電位曲線の測定及び定電位マクロ電解に用いた。

中央のガラスフィルター製隔膜によって各々有効内容積約100ccの陰陽両極室に分けられ、陽極には白金円板(直径2cm)、陰極には水銀池(水銀量約160g、面積12.6cm²)あるいは種々の固体陰極(巾3cm、長さ(下端より液面まで)約4cm、面積約12cm²)が用いられた。攪拌は陰極液のみ行い、水銀池陰極では図1. のようなガラス製プロペラあるいは水銀池上に浮かべたテフロン製磁気攪拌子により、他の固体電極では全て



- 1 : 白金円板陽極 2 : 水銀池陰極 3 : ガラスフ
 イルター製隔膜 4 : 塩橋 5 : 温度計 6 : 冷
 却管 7 : 攪拌用プロペラ 8 : 水銀シール
 9 : 陰極発生ガス導管 10 : 陽極ガス導管 11 : 陰
 極液投入口

図1. 電解槽

磁気攪拌によつて行つた。陰極液の冷却又は氷浴は外部から氷浴によつて行つた。ガス状生成物は飽和食塩水上でガスビュレットに捕集した。電源は柳本製作所製定電位電源 VE-3 型を使用し、通電量は銅電量計によつて測定した。陰極電位は飽和塩化カリウム橋を経て飽和甘汞電極と照合して測定した。従つて以後特にことわりなく限り電位は全て飽和甘汞電極に対する値 ($V_{vs. SCE}$) ともつて示すことにする*。

(2) 試薬

アセトン：市販の一般試薬に過マンガン酸カリウムを加えて二三日放置後、蒸留精製し冷暗所に保存して使用した。精製後1ヶ月以上を経たものは使用を止めた。

脂肪族ケトン類：市販の一般または特級試薬を蒸留して使用した。

ベンゾフェノン：市販の一般試薬をそのまま使用した。

アクリロニトリル：経反化学工業製純アクリロニトリル（重合防止剤含有）をそのまま用いる場合は蒸留後重合防止の目的でヒドロキノンと約0.1%程度添加したものを使用した。

*本章のオミタズ他章に於いても同様である。

硫酸：市販の一般試薬を蒸留水で所定の濃度に稀釈して使用した。

陰極材料：水銀は常法により稀硝酸中で十分通気後、水洗し乾燥して蒸留精製した。他の固体金属電極は市販の高純度薄板^{*1}（厚さ0.1~0.5mm）を電解前に脱脂しエメリーパー（No.1200）で研磨後稀硫酸^{*2}、フグ¹¹で水で十分洗浄し、稀硫酸中で短時間空電解（5A/dm²，5~10分）後直ちに使用に供した。

(3) 生成物の分離及び定量

所定の通電量（アクリロニトリル基準の理論量あるいはその70~90%）を通じた陰極液は水銀を分離後、アクリロニトリルの重合物が生成している場合はこれを除去したのち冷却しながら注意深く50%苛性ソーダで中和して弱酸性（pH1程度）にする。このとき液は二層と成るので上の有機層をエーテルで数回入念に抽出する。エーテル溶液は脱水後濃縮し残留を減圧蒸留してピナコール、γ,δ-ジメチルブチロラクトン及びγ-ヒドロキシ-γ-メチルバレロニトリルを分離した。図2は分離法の概略である。

生成物中、イソプロピルアルコール、プロピオニトリ

*1. 純度及び不純物にフグ¹¹はニスを除くこと不明である。

*2. 鉛は稀硝酸で洗浄した。

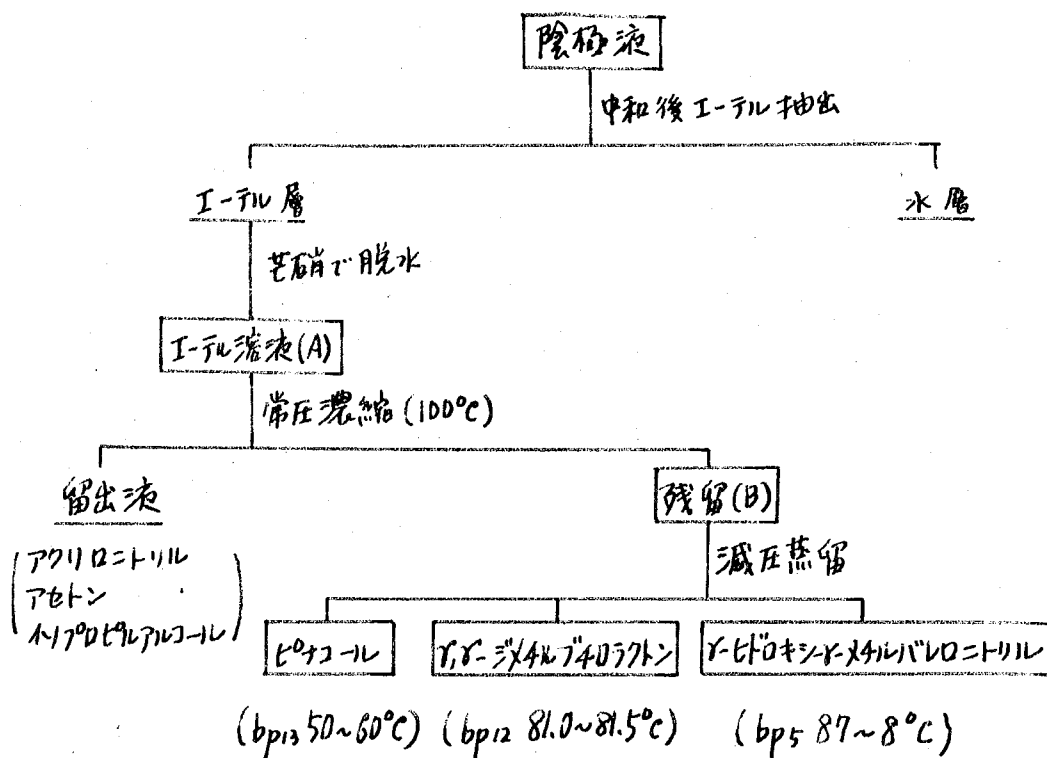


図2. 電解生成物の分離法

ル(ほとんど生成せず), アクリロニトリル及びアセトン等の低沸薬物はエーテル溶液(A)の, ピナコール, γ,γ -ジメチルブタロラクトン及び γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル等の高沸薬物は残留(B)のガスクロマトグラフィー(柳本製作所製ガスクロマトグラフGC-220型)により分析定量した。表1はガスクロマトグラフィーの使用条件である。

また, アセトン以外の脂肪族ケトン及びアルデヒドを用いた場合のcrossed hydrocoupling生成物は分留により定量

表 1. ガスクロマトグラフィー 使用条件

分析対象物	カラム			キャリアー		カラム温度 °C	保持時間 min.
	固定相液体	長さ m	内径 mm	ガス	流速 ml/min		
アクリロニトリル	PEG ^a -4000	2.5	5	H ₂	40	100	9.5
アセトン	"	"	"	"	"	"	6.0
プロピオニトリル	"	"	"	"	"	"	10.8
イソプロピルアルコール	"	"	"	"	"	"	7.5
ピナコール	Tween 80	"	"	"	"	210	1.8
γ-ブチロラクトン	"	"	"	"	"	"	4.5
γ-ブチロラクトン ニトリル	"	"	"	"	"	"	5.7
アミホニトリル	"	"	"	"	"	"	11.5
プロパン	Silica Gel	"	"	"	"	100	6.0
水素	MS ^b -5A	"	"	Ar	"	30	1.2

a: ポリエチレングリコール

b: モレキュラーシーフ

し、ベンゾフェノンの場合のアクリロニトリル添加物の存在は赤外線吸収スペクトルで確認するとともにベンゾピナコールとベンゾヒドロールは含水アルコールに対する溶解度差によって分離し各々のおよきの量を得た。

(4) 生成物の同定

イソプロピルアルコール, プロピオニトリル及びプロパンはそれぞれ従来のアセトン^{29,35)} 及びアクリロニトリル⁴⁾

単独の電解還元で生成が確認されており、標準試料の入手も容易であるのでガスクロマトグラフィーによって同定した。また、ポリアクリロニトリルはジメチルホルムアミド以外のほとんどの有機溶媒に不溶であり、ジメチルホルムアミドに溶解後水を加えて再沈澱して精製した。赤外線吸収スペクトル* (図3) は 2250 cm^{-1} にニトリルに基く吸収を示した。

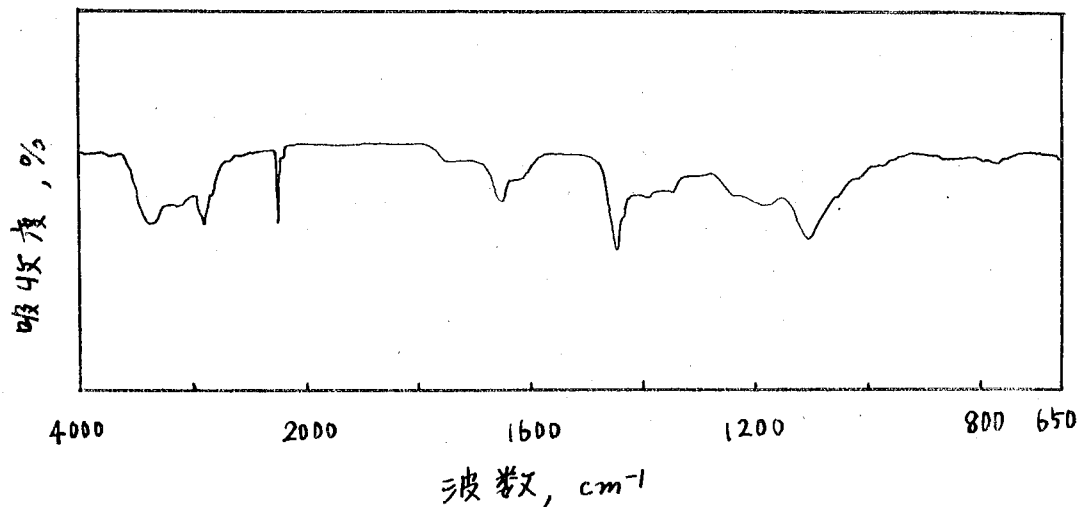


図3. ポリアクリロニトリルの赤外線吸収スペクトル

γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル及び α, γ -ブチロラクトンは前者が新規化合物でもあるので次のように少く入念な方法で同定した。 γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルは数回の蒸留によってピナコール及び α, γ -ジメチルブチロラクトンを除去し、沸度 $87\sim 88^\circ\text{C}/5\text{ mmHg}$, $n_D^{24} 1.4351$,

* 日立製作所製, EPI-S₂型。以下全て同機を使用。

d4²⁴ 0.9512 のほろ純品 (ガスクロマトグラフイー) について次の同定操作をした。

i) 元素分析: C 63.50, H 10.17, N 12.07; $C_6H_{11}NO$ としての計算値: C 63.68, H 9.80, N 12.39.

ii) 分子屈折: 31.05; 計算値: 原子屈折⁹⁰⁾の和として 31.20, 結合屈折の和として 31.26.

iii) 赤外線吸収スペクトル (図4): 水酸基及びシアノ基に基くと思われる吸収が各々約 3400 cm^{-1} 及び 2250 cm^{-1} にみられた。

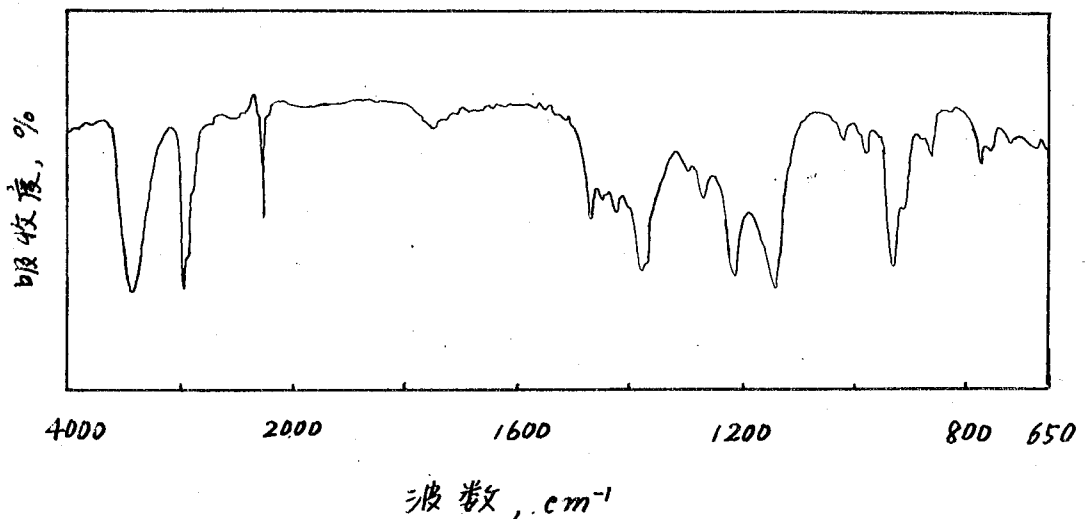
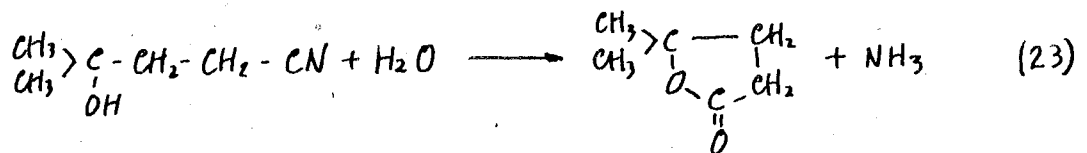


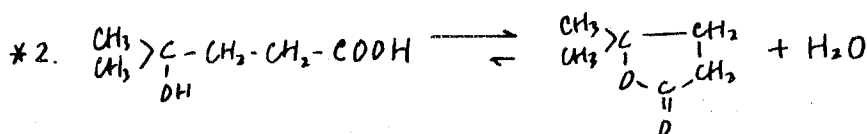
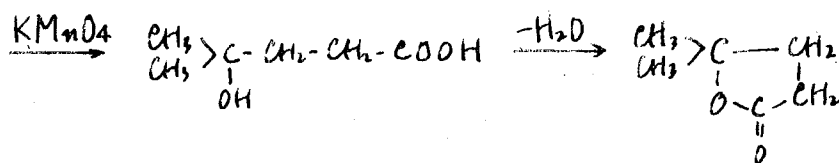
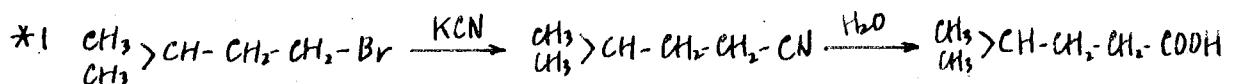
図4. γ -ヒドロキシ- α -メチルバレロニトリルの赤外線吸収スペクトル

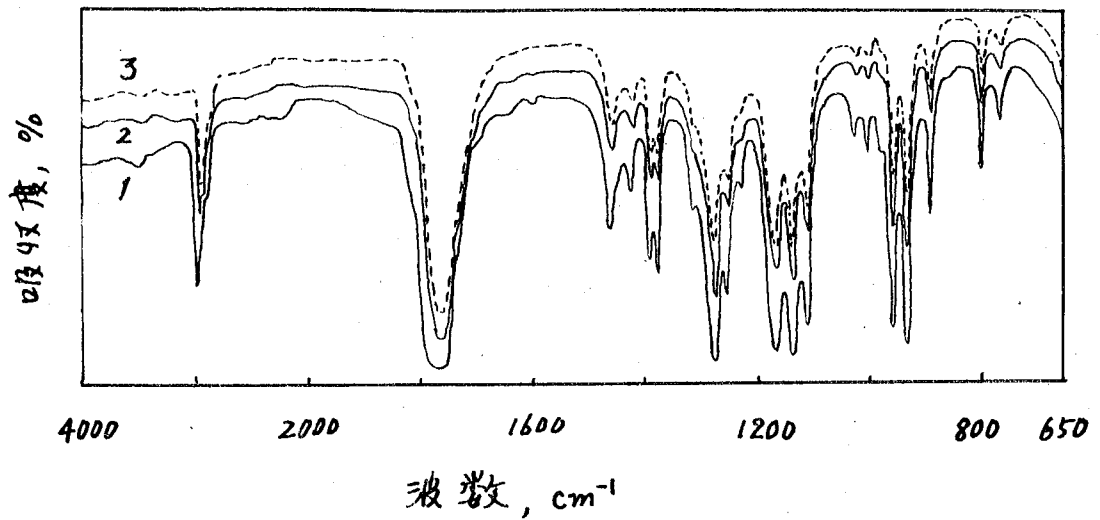
iv) 加水分解: γ -ヒドロキシ- α -メチルバレロニトリル 11g を 20% 硫酸 25cc とともに約 5 時間煮沸した。加熱 5 分位で油状物が浮き反応液は黄褐色に着色した。生成

した油状物をエーテルで抽出し，エーテル溶液はエーテルを留去し，残留を蒸留した。沸點 81.0~81.5°C/12mmHg, 收量 10.1g (收率 92%)。このものは別途合成品^{91)*1}及び文献^{91~92)}記載の物理的性質 (沸點, 屈折率, 赤外線吸収スペクトル, ガスクロマトグラフィーの保持時間) の比較によって γ, γ -ジメチルブチロラクトンと同一であるとされた。また, γ, γ -ジメチルブチロラクトンが電解生成物中にも含まれていることがこの実験によって明らかにされた。このように, γ -



ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルが容易に加水分解されてラクトンになるのは γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレリアン酸と γ, γ -ジメチルブチロラクトンの間の平衡が側鎖の 2 箇のメチル基の立体障害の結果によって著しくラクトン側に向かっているためと考えられる。^{93)*2}





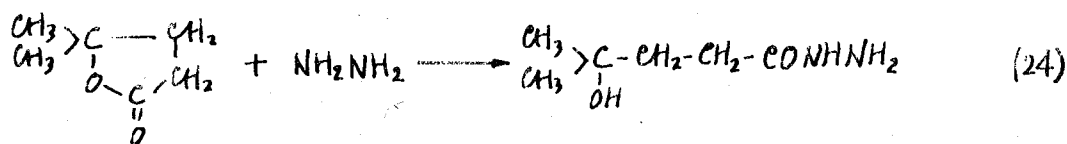
1: γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルの加水分解によって得られたもの。

2: 電解生成物の中から分離されたもの。

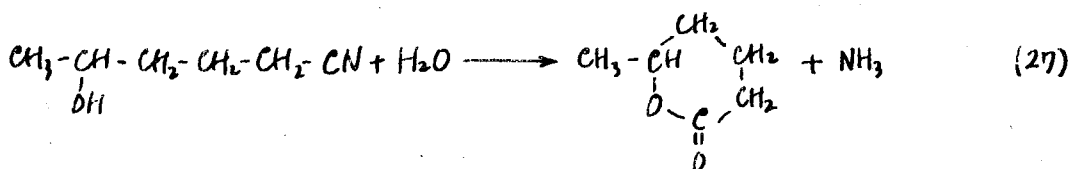
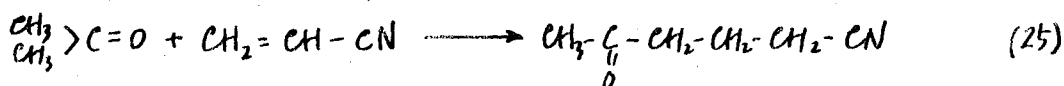
3: 別途合成品。

図5. γ,γ -ジメチルブタロラクトンの赤外線吸収スペクトル

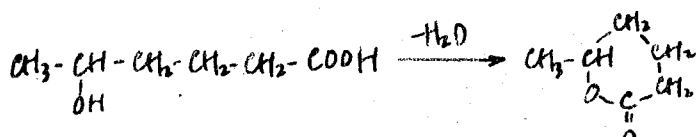
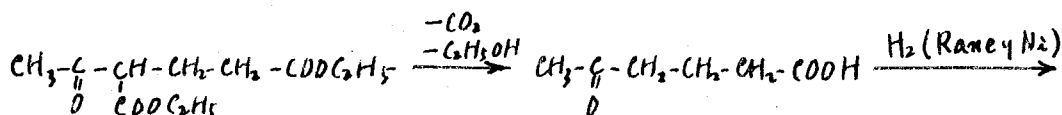
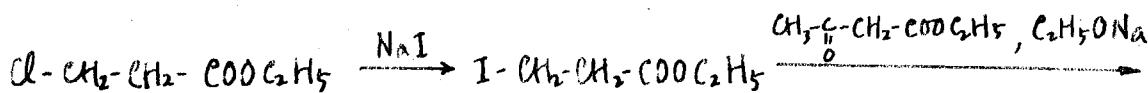
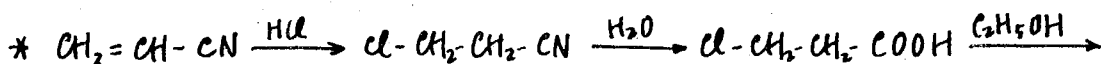
V) ヒドラジッド = 電解生成 γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルの加水分解及び別途合成によって得られた γ,γ -ジメチルブタロラクトンを常法⁹⁴⁾により無水アルコール中でヒドラジン(ヒドレート)と約8時間煮沸し γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレリアン酸ヒドラジッドを得た。ニ分のヒドラジッドはリガホモクセロホルムから再結晶すると融点 $65\sim 66^\circ\text{C}$ となり, 相互の混融によって融点は降下し行っている。



vi) δ-メチルバレロラク톤 = δ-メチルバレロラクトン
 はγ,γ-ジメチルブタロラクトンの異性体であり、かつ電
 解生成物中に混入し得る可能性が皆無では無い。即ち、
 次式のようにアセトンとアクリロニトリルからγ-アセトブ
 タロニトリルが生成すれば、このカルボニル部分の電解還
 元によってδ-ヒドロキシカプロニトリルと成り加水分解
 してδ-メチルバレロラク톤を生成する。よって、δ-メ



チルバレロラク톤を別途合成し、^{95~98)*} 電解生成物中には



が全く混入してはならないことをガスクロマトグラフィーによつて確認した。もちろん、主生成物がこれであることは赤外線吸収スペクトル(図6)及びヒドロジッド等によつても明らかである。

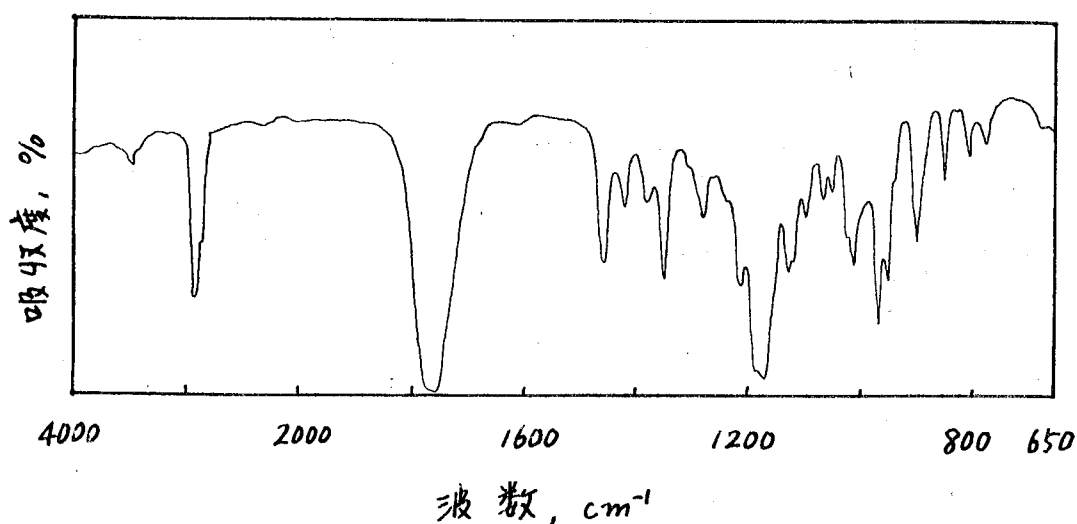


図6. δ -メチルバレロラクトンの赤外線吸収スペクトル

表2. γ,γ -ジメチルブチロラクトン及び δ -メチルバレロラクトンの物理的性質

ラクトン 物理的性質	電解生成 γ,γ -ジメチル ブチロラクトン	別途合成 γ,γ -ジメチル ブチロラクトン	別途合成 δ -メチル バレロラクトン
沸 点	60~64°C/4mm	58~59°C/3mm	65~66°C/2.5mm
n_D^{28}	1.4296	1.4296	1.4350
ガスクロマトグラフィー保持時間 (3m-シリコンDC550, 204°C, H ₂ 40 mL/min)	123秒	122秒	165秒
ヒドロジッドの融点(°C)	65~66	65~66	66~67

vii) 他のヒドロキシニトリル及びそのラクトン：アセトン以外のケトン及びアルデヒドとアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* 生成物についてはアセトンとの場合に十分な同定が行ってあるので、ヒドロキシニトリル^{*}とそのラクトンの赤外線吸収スペクトル(図7~12)によって類推同定した。各生成物の構造及び沸点を表3に示した。また、加水分解によって得られたブチロラクトン類はリゾルも既知化合物であるのでその沸点を文献^{99~101)}から知ることが出来た。

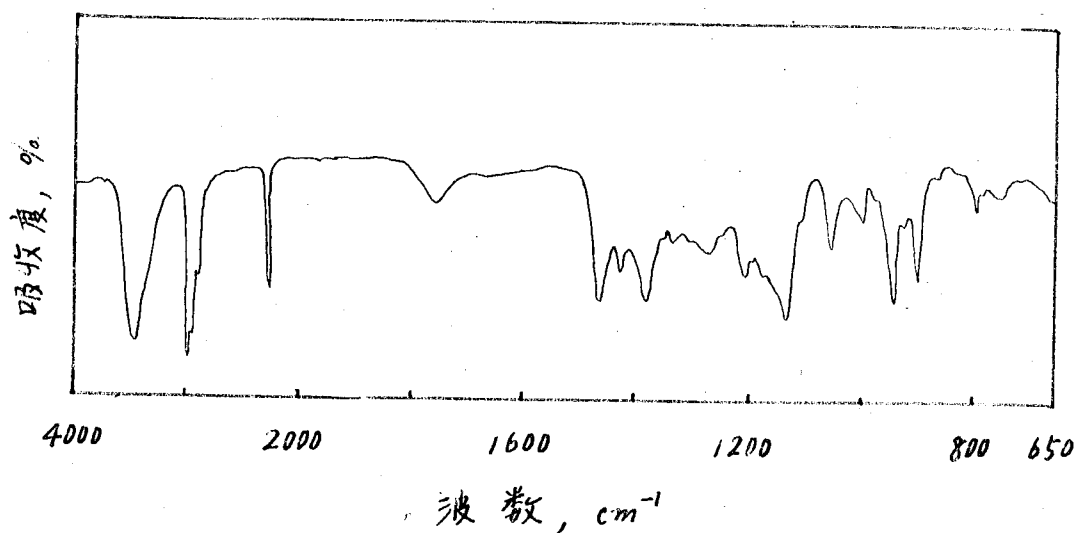


図7. γ -ヒドロキシ- α -メチルアクリロニトリルの赤外線吸収スペクトル

* リゾルも新規化合物である。赤外線吸収スペクトル測定に用いた試料はリゾルも少量のラクトンを含まない。これはニトログラスクロマトグラフィーによって知られた。

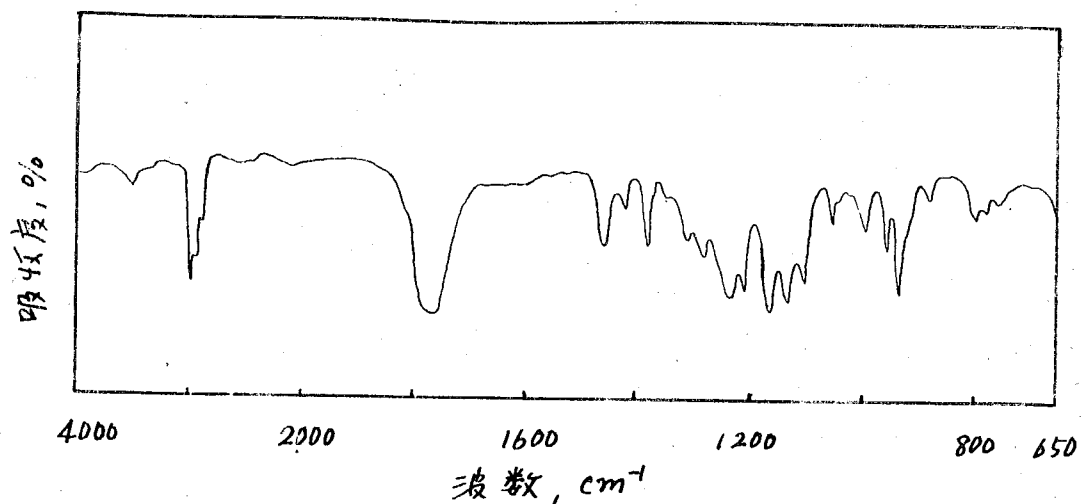


図 8. γ -クロロ- γ -イタリブチロラクトンの赤外線吸収スペクトル

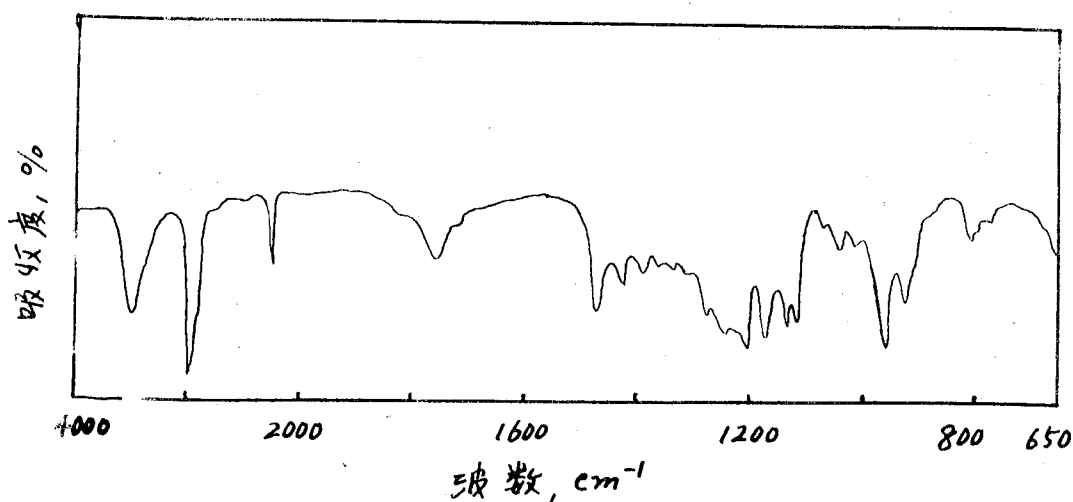


図 9. γ -ヒドロキシ- γ -イタリカプロラクトンの赤外線吸収スペクトル

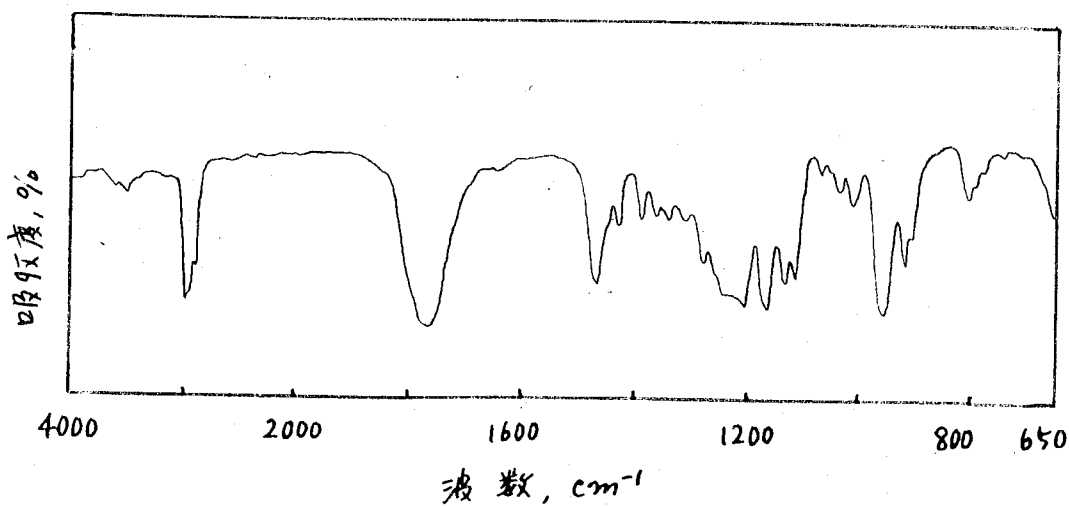


図 10. γ,γ -ジイタリブチロラクトンの赤外線吸収スペクトル

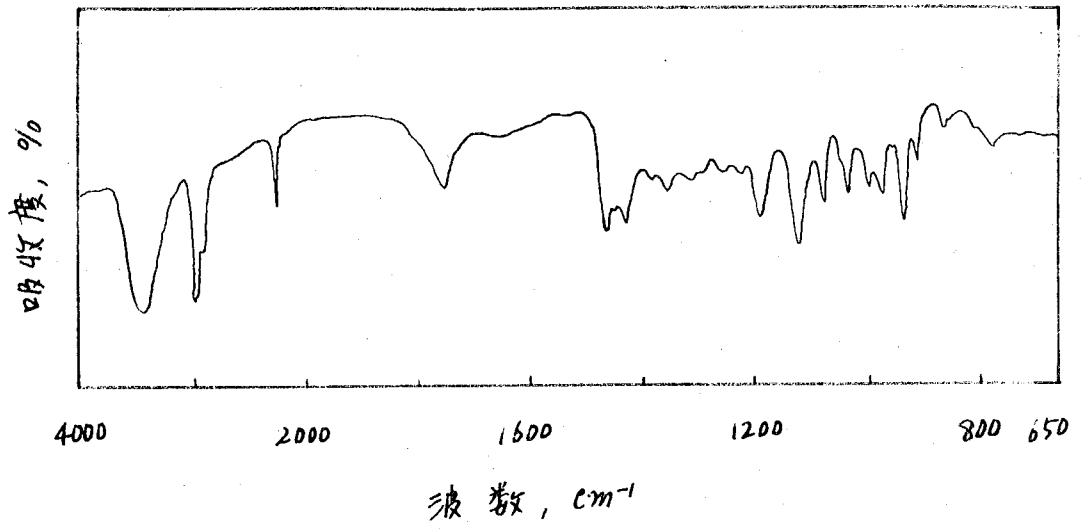


図11. γ -ブチロキシ-カプロニトリルの赤外線吸収スペクトル

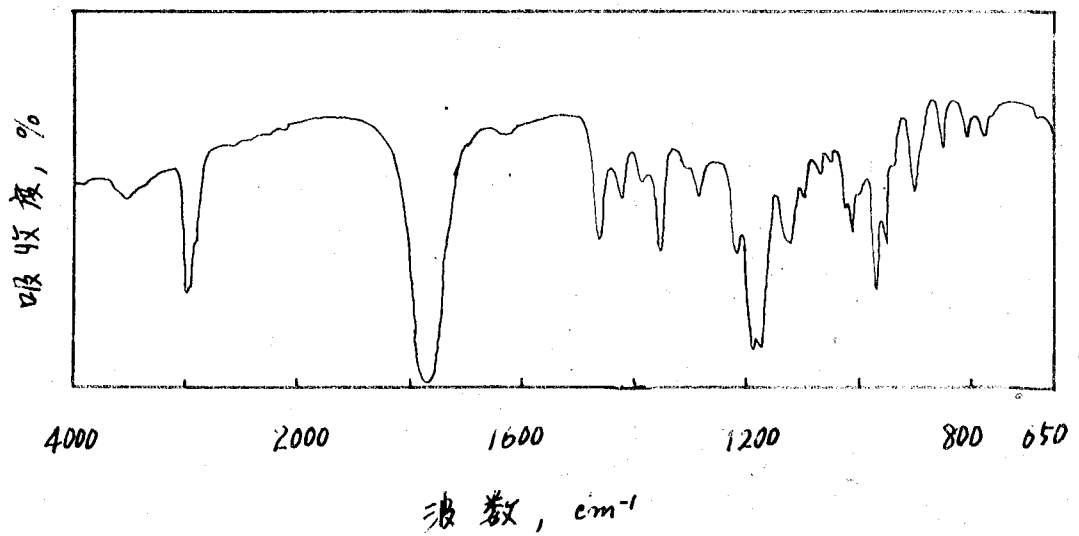


図12. δ -エチル γ -ブチロキシ-カプロニトリルの赤外線吸収スペクトル

表3. 各種β-ヒドロキシ-ニトリル及びそのラク톤の構造及び沸点

原料ケトン	β-ヒドロキシ-ニトリル	γ-ラク톤
メチルエチルケトン	<p>γ-β-ヒドロキシ-γ-イタリル カプロニトリル</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ <p>b.p. 87~88°C/2.5mm</p>	<p>γ-イタリル-γ-ラク톤</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}$ <p>b.p. 72~73°C/4mm (文献⁹⁹⁾ 105~106°C/18mm)</p>
ジエチルケトン	<p>γ-β-ヒドロキシ-γ-イタリル カプロニトリル</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} \\ \\ \text{OH}$ <p>bp. 100~101°C/3mm</p>	<p>γ,γ-ジイタリルγ-ラク톤</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}} \right\} \text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}$ <p>bp. 86~89°C/3mm (文献¹⁰⁰⁾ 220°C)</p>
プロピオンアルデヒド	<p>γ-β-ヒドロキシカプロニトリル</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ <p>bp. 90~95°C/5mm</p>	<p>γ-イタリルγ-ラク톤</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>bp. 79~81°C/5mm (文献¹⁰¹⁾ 228~233°C)</p>

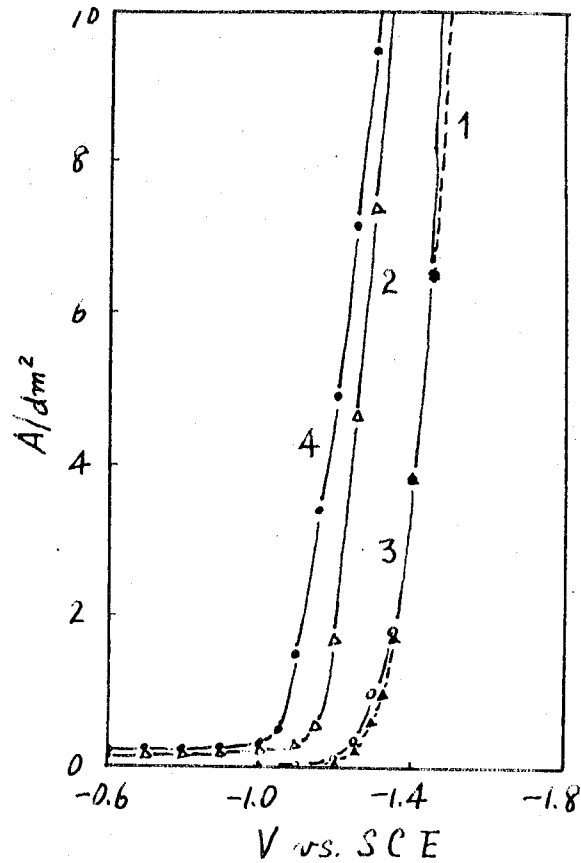
お3節 結果

(1) 電流-電位曲線

主として定電位電解の電位設定の参考にする目的で水銀始め各種陰極材料(鉛, カドミウム, 亜鉛, 錫, アルミニウム, ニッケル及び銅)によるアセトン-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線(図13~14)及び水銀陰極による各種ケトン類-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線(図15~16)を測定した。測定はマクロ電解用装置を使用して一定電位を陰極にかけたのち0.5~1分して電流値がほぼ安定したとき読み取った。電位は貴側から卑側へ0.025~0.1V間隔で順次印加した。以下特に断らぬ限り本研究を通じて電流-電位曲線は全てこの方法で測定したものである。

図13. に示すように水銀陰極によるアセトン-アクリロニトリル混合物の還元電位はアセトン自体のそれより約0.1V貴であり, 定電位電解をアセトンの還元電位より若干貴電位で行うことは示してある。

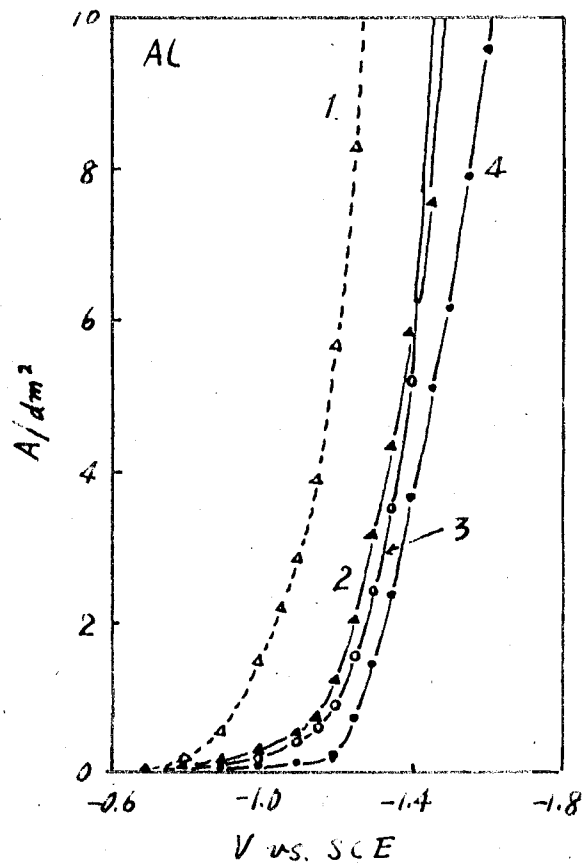
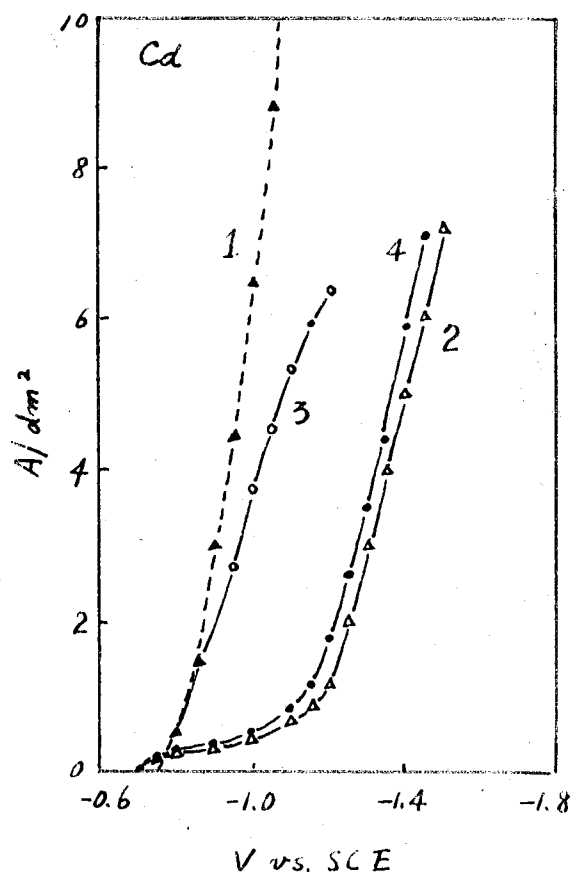
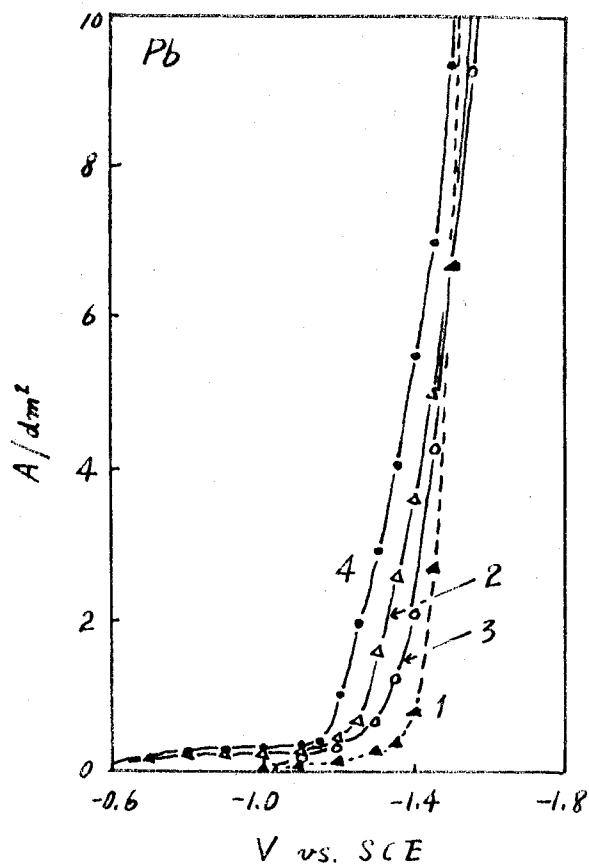
水銀以外の陰極材料を用いた場合は鉛を除いてアセトン自体の電流-電位曲線は稀硫酸のそれよりも卑側に移行して行った。このような現象は若干の差異はあるが, Seikine



- 1 : 20% 硫酸
 2 : 20% 硫酸 27g , アセトン 54g.
 3 : 20% 硫酸 27g , アクリロニトリル 3.4g
 4 : 20% 硫酸 27g , アセトン 54g , アクリロニトリル 3.4g.

図12. アセトン-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線(水銀陰極, 30°C).

等³⁵⁾ によつて見出されたものと同じものであろう。アクリロニトリルの添加によるアセトンの電流-電位曲線の貴電位側への移行は鉛の場合のみ見られ、他の6種の陰極材



1 : 20% H_2SO_4

2 : 20% H_2SO_4 27g, アセト
ン 54g

3 : 20% H_2SO_4 27g, アクリ
ロニトリル 3.4g

4 : 20% H_2SO_4 27g, アセト
ン 54g, アクリロニ
トリル 3.4g

図14. 各種陰極材料による
電流 - 電位曲線 (30°C)

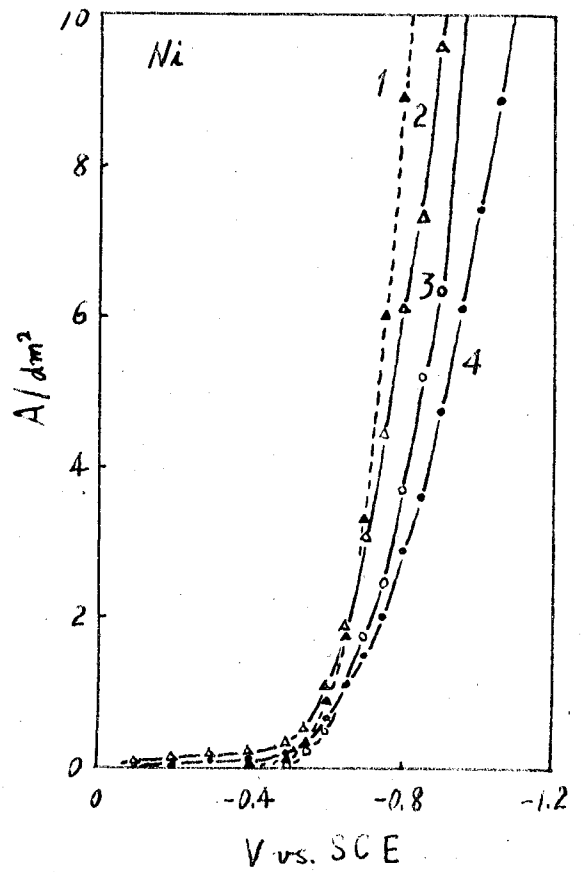
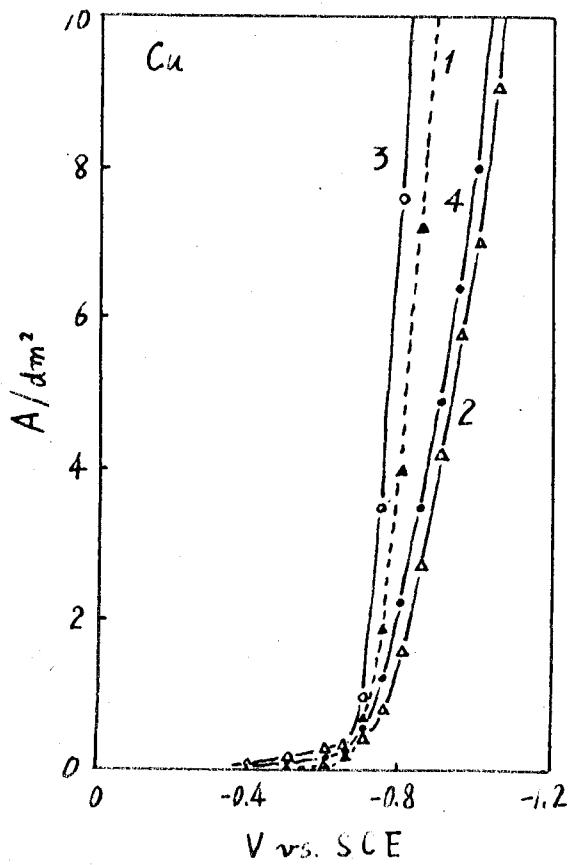
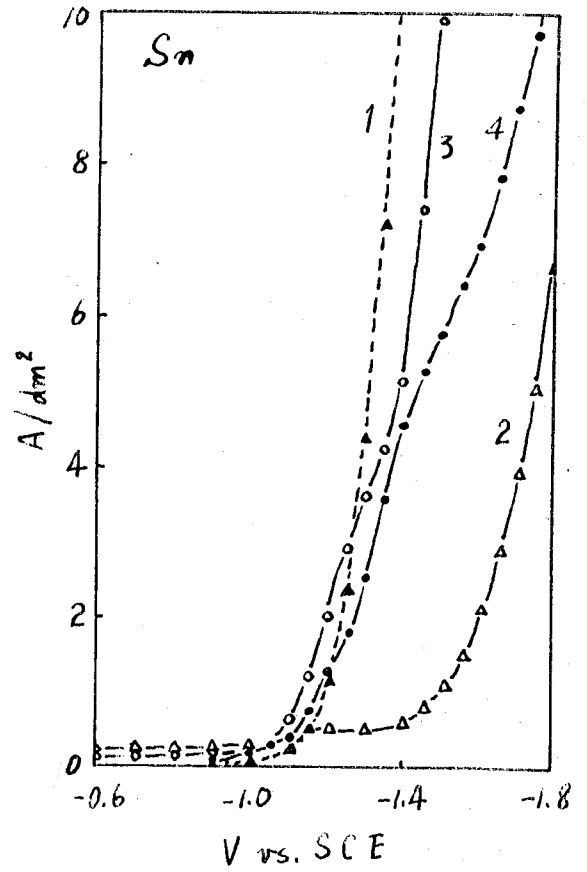
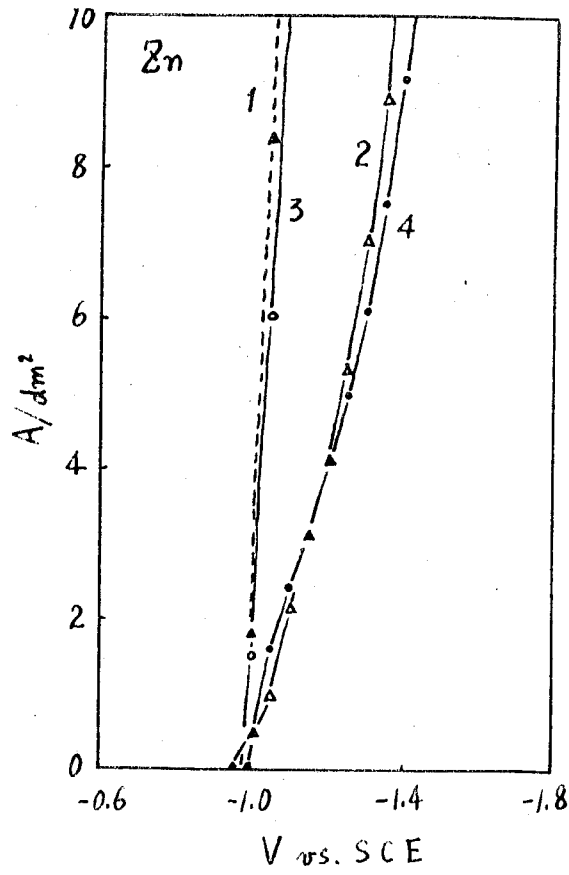
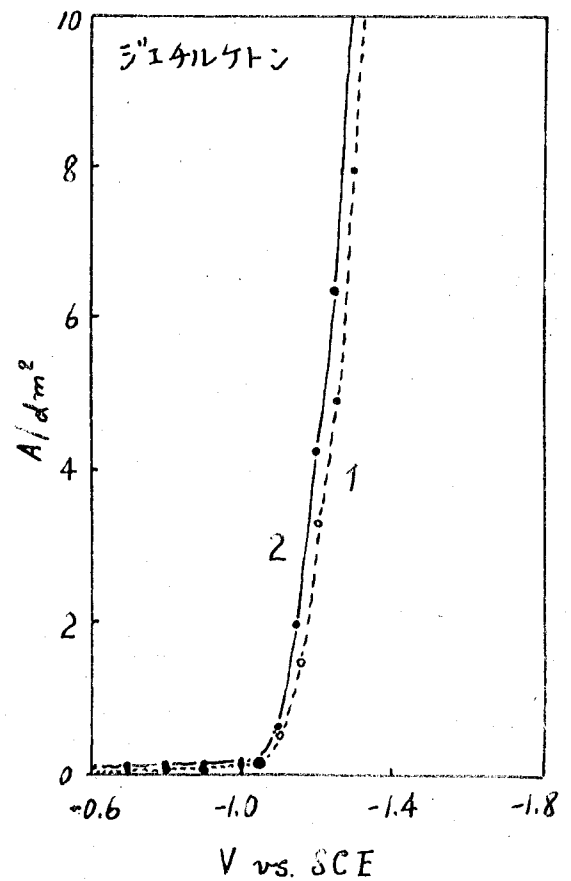
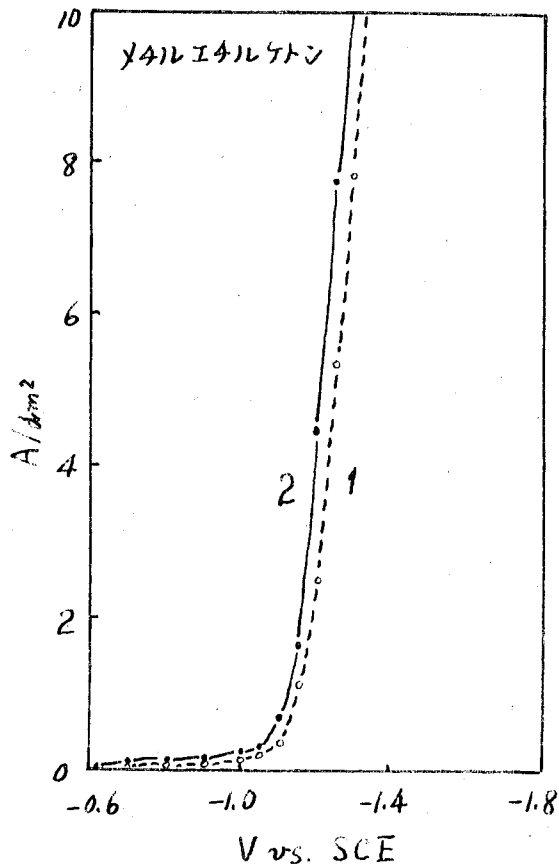


図14. (続々) 各種陰極材料による電流-電位曲線(30°C)



1 : 20% 硫酸 27g , メタノール 15cc , メチルエチルケトン 40g .

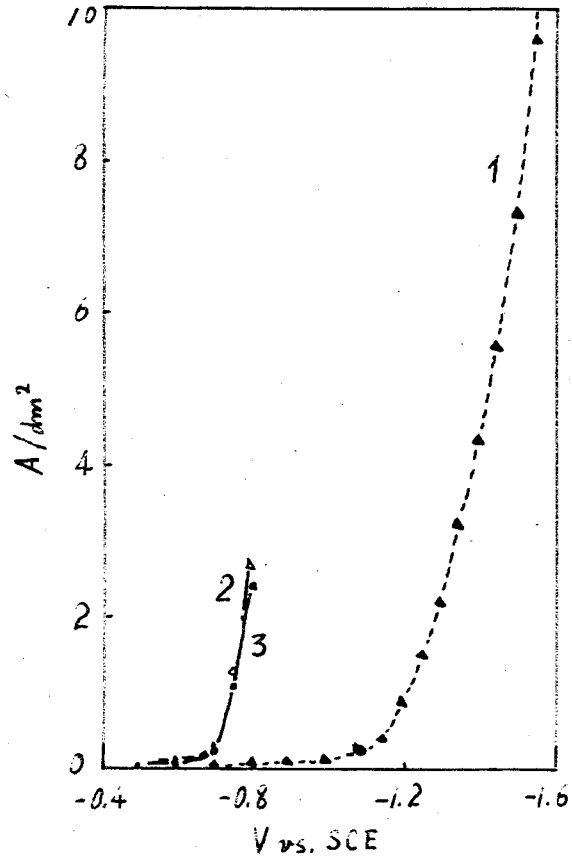
2 : 20% 硫酸 27g , メタノール 15cc , メチルエチルケトン 40g , アクリロニトリル 5.0g .

1 : 20% 硫酸 21g , メタノール 30cc , ジエチルケトン 20g .

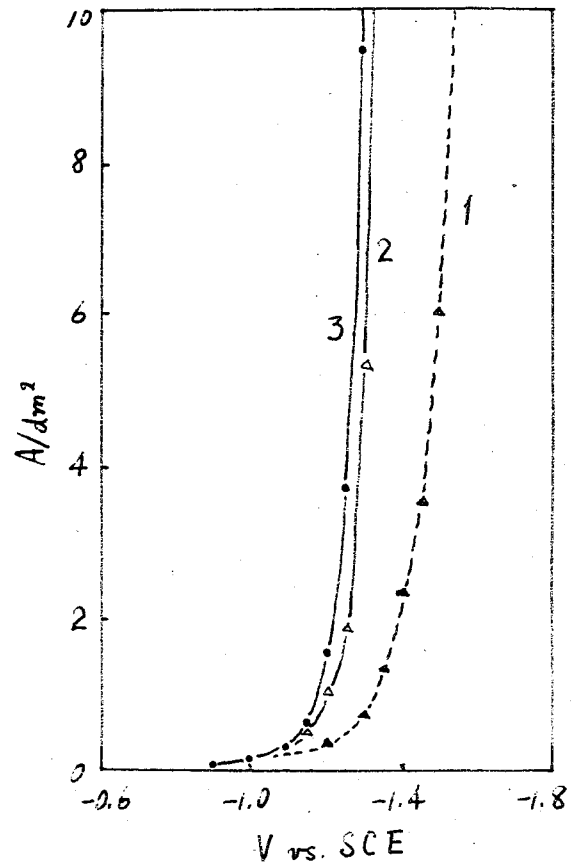
2 : 20% 硫酸 21g , メタノール 30cc , ジエチルケトン 20g , アクリロニトリル 5.0g .

図 15. 脂肪族ケトン-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線 (水銀陰極, 30°C)

④ 16. ベンゾフェノンプロピオンアル
 デヒド-アクリロニトリル混
 合物の電流-電位曲線(水銀陰
 極, 30°C)



- 1 : 20% 硫酸 35g , エタノール 75cc.
- 2 : 20% 硫酸 35g , エタノール 75cc , ベンゾフェ
 ノン 6.0g.
- 3 : 20% 硫酸 35g , エタノール 75cc , ベンゾフェ
 ノン 6.0g , アクリロニトリル 5.0g.



- 1 : 20% 硫酸.
- 2 : 20% 硫酸 58g , プロピオンアルデヒド 12g.
- 3 : 20% 硫酸 58g , プロピオンアルデヒド 12g ,
 アクリロニトリル 17g.

料では逆に卑電位側へ移行してゐる。

水銀陰極によるアセトン以外のケトン類-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線の形状は芳香族ケトン(ベンゾフェノン)の場合を除いてアセトンとほぼ同様の傾向を示してゐるが、ベンゾフェノンの場合は水銀池陰極面上に生成物(ベンゾピナコール等)が析出するため高電流密度域での測定は困難であつた。可測域に関する限りアクリロニトリル添加の影響はほとんど見られなかつた。

(2) 定電位マクロ電解結果

上記電流-電位曲線測定と同一組成の電解液を用いて定電位マクロ電解を行ひ各生成物を精査した。以下、各電解について電解条件と生成物の収量及び電流効率を表4~6.に示す。

表4.は水銀陰極によるアセトン-アクリロニトリル混合物の電解結果である。陰極電位は -1.2 V に設定し、アクリロニトリル基準の理論電気量(2 Fr/モル)に近しい通電を行つた電解例1, 2, 3はアセトン及び α 硫酸に対するアクリロニトリルの量比が増加するに従つて *crossed electrocoupling* 生成物の電流効率が僅かに減少してゐるが、いずれも60~70%程度の比較的高い値であつた。電解例4の如くと

表4. 水銀陰極によるアセトン-アクリロニトリル混合物の電解結果

番号	陰極液組成 (g.)				電解条件				生成物の収量及電流効率 (%)			
	20%硫酸 (a)	アセトン (b)	アクリロニトリル (c)	重量比 a : b : c	陰極電位 Vrs. SCE	電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A.hr	HMVN ^a	DMBL ^b	ビニール	1,7-ジクロール
1	17.5	34.5	2.25	1 : 2 : 0.13	-1.2	10~2	30	2.44	3.31 (70)	0.35	0.008 (0.2)	0.03 (0.6)
2	14.0	27.6	3.60	1 : 2 : 0.26	"	11~3	"	3.72	5.00 (68)	0.37	0.003 (0.1)	0.05 (0.7)
3	12.9	25.5	4.95	1 : 2 : 0.38	"	11~2	"	5.39	6.81 (63)	0.39	0.009 (0.1)	0.04 (0.4)
4	"	"	"	1 : 2 : 0.38	"	8~3	"	1.72	2.25 (71)	0.36	0.008 (0.2)	0 (0)
5	12.0	24.0	17.0	1 : 2 : 1.4	"	5~2	"	10.5	6.30 (38)	1.8		
6	"	"	"	1 : 2 : 1.4	"	4~2	"	1.07	1.10 (71)	0.60	0.003 (0.1)	0 (0)
7 ^c	12.9	25.2	4.95	1 : 2 : 0.38	"	11~3	"	4.40	6.95 (75)	0.83	0.006 (0.1)	0.03 (0.3)
8	14.0	27.6	3.60	1 : 2 : 0.26	"	5~1	20	3.75	4.87 (66)	0.36	0.008 (0.1)	trace
9	"	"	"	1 : 2 : 0.26	"	11~5	40	3.80	5.59 (74)	0.35	0.007 (0.1)	0.02 (0.3)

a : γ-ヒドロキシ-γ-メチルバレロニトリル. b : γ,γ-ジメチルブチロラクトン

c : 電解中に40%硫酸を1 A.hr 通電毎に2 cc, 計6 ccを添加した.

同一の陰極液組成であり、その通電量と理論量の比程度に
 した場合にその電流効率はそのより相当よく1に匹敵するもので
 あった。電解例5及び6はアクリロニトリルの量比を極
 めて大きくし、通電量と各々理論量の60%及び6%とした
 もので、そのうち理論量以下の通電であるが、通電量の絶対
 量が多く従って電解時間の長い5では著しく電流効率が低
 しいのに対し、通電量が少なく従って電解時間の短い6では
 電流効率が高い。しかし、電解例6も4の水準を越える
 とは行かなかった。電解例7は3と同一組成の陰極液を用
 いて、3に電解中に時々硫酸を追加した場合であって、3
 に比べてかなり電流効率が增大した。電解例8及び9は
 2と同一組成の陰極液を用いてほぼ同量の通電量としたもの
 であるが、電解温度を各々20°C及び40°Cと変えたものであ
 る。この温度範囲では温度が高い方が目的反応が円滑な
 ようであった。以上の電解を通じて少量のプロパン及び
 水素が発生したが、アクリロニトリルの場合はほとんど起
 らなかった。

表5はアセトン-アクリロニトリル混合物の同一組成
 の陰極液を水銀以下8種の陰極材料によって電解した結果
 である。この場合電極材料によってプロパンあるいは

表5. 種々の陰極材料による電解結果

陰極液組成: 20% 硫酸 27g, アセトン 54g, アクリロニトリル 3.4g
(重量比: 1:2:0.13)

番号	電解条件					生成物の収量及び電流効率 g(%)					
	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A・hr	HMVN ^a	DMBL ^a	ビナール	1,1,2,2-テトラフルオロエタン	70% 水素	水素
10	Hg	-1.2	10~3	30	2.50	3.51 (74)	0.40	0.007 (0.1)	trace	12 (2)	150 (14)
11	Pd	-1.3	3~2	"	2.57	2.40 (50)	0.30	0.006 (0.1)	trace	112 (21)	168 (16)
12	Cd	-1.3	3~2	"	2.54	1.30 (28)	0.20	0	trace	224 (42)	167 (16)
13	Al	-1.4	3~2	"	2.43	0.53 (10)	trace	0	0	9 (2)	786 (78)
14	Zn	-1.3	6~4	"	2.27	2.46 (10)	trace	0	trace	75 (16)	659 (70)
15	Sn	-1.5	6~5	"	2.75	0.27 (5)	0.02	0	0	18 (3)	1001 (87)
16	Cu	-1.0	7~8	"	2.90	trace	trace	0	0	0	1050 (86)
17	Ni	-1.1	8~5	"	2.71	0 (0)	0	0	0	trace	1067 (94)

a: 表4脚注参照

水素が主生成物と存することもあるので、ニッケルのガス状生成物を捕集定量した。通電量は理論量の70~90%である。水銀、鉛及びカドミウム陰極では順次 *crossed hydrocoupling* 反応の電流効率が低下する一方プロパンの生成が増加した。水素の発生量にはほとんど変化がなかった。アルミニウム、亜鉛及び錫陰極では水素発生が急激に増加し *crossed hydrocoupling* 反応の電流効率は更に低下した。銅及びニッケル陰極では *crossed hydrocoupling* 反応はむしろ、アセトン自体の還元を起すに終わった。ニッケルの電極でもアクリロニトリルの重合は僅かであった。

表6は各種ケトン-アクリロニトリル混合物の水銀陰極^{*}による電解結果である。電解例18及び19はそれぞれエチルケトン及びジエチルケトンの場合であり、ケトンの高濃化に伴って *crossed hydrocoupling* の電流効率が低下する一方、アクリロニトリルの重合が激化した。電解例20及び21はベンゾフェノンの場合であるが、硫酸酸性中及び酢酸酸性中のニッケルに於いても *crossed hydrocoupling* 生成物は得られずベンゾピナコール及びベンゾヒドロールが少量に生成した。電解例22はプロピオンアルデヒドの場合である。

*アセトンの場合は表5に示すように水銀陰極が最も良い結果を与えたので陰極は水銀とした。

表6. 各種ケトン-アクリロニトリル混合物の電解結果

陰極材料: 水銀 温度: 20°C

番号	陰極液組成				電解条件			生成物の収量及び電流効率(%)				
	アクリロニトリル	ケトン	20%硫酸	溶媒 cc	陰極電位 /vs. SCE	電流密度 A/dm ²	通電量 A-hr	ヒドロキシニトリル	γ-ブチロラクトン	ジオール	α,β-不飽和アルコール	ポリアクリロニトリル
18	5.0	メチルイソブチルケトン 4.0	27	メタノール 15	-1.3	10~5	2.95	3.7 (60)	0.5	trace	trace	+
19	"	ジエチルケトン 2.0	21	メタノール 30	-1.3	5~2	1.91	1.5 (30)		trace	trace	++
20	"	ベンゾフェノン 6.0	35	エタノール 75	-0.8	3~1	1.00	0		5.3 (88)	0.6 (9)	±
21	"	ベンゾフェノン 2.0	酢酸ソーダ 10g 酢酸 160cc 水 80cc		-1.0	2~0.1	0.39	0		1.5 (55)	0.5 (38)	-
22	17	γ-ピロオンアルデヒド 12	58	/	-1.3	10~7	5.06	0.7 (25)	2.0			+++ (13g)

低効率であり crossed hydrocoupling が起る 2 つだが、アクリロニトリルの重合が極めて激しかった。この重合は通電停止後も起るばかりでなく、一旦析出した重合物を除去した陰極液に新しくアクリロニトリル（重合防止剤入）を加えても起り重合物は微細な水銀粒を含むため灰色を呈していった。

第4節 考察

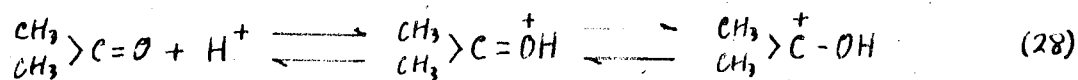
(1) 電流-電位曲線

水銀あるものは鉛と行う crossed hydrocoupling 反応の電流効率が比較的高い。電極材料によるアセトン-アクリロニトリル混合物（他の脂肪族ケトンとの混合物の場合も同様である）の電流-電位曲線がアセトン自体のそれよりも貴電位側へ移行する現象はこの反応の本質に關する問題を含んでいられるかも知れない。一般に電極反応に与らる有機化合物であつても水素発生電位を貴または卑側へ移行（水素還元電圧を変える）現象はしばしば見られ、有機化合物の電極への吸着も一因と考えられる。この場合もアクリロニトリルの電極への吸着によりアセトンの還元電位が貴側へ移行したとも考えられる。また、アセトンもアクリロニト

リルも分極性化合物であるから両者の間で何らかの平衡錯化合物が生成し、この新しい化学種の還元電位がアセトンのそれよりも貴であるとしても説明できる。しかし、電流-電位曲線の測定結果のみからこれらの問題について論断は出来ないので、後章に於いて詳しく検討を比べる。

(2) 定電位マクロ電解

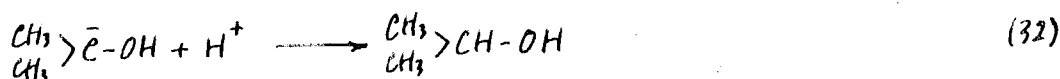
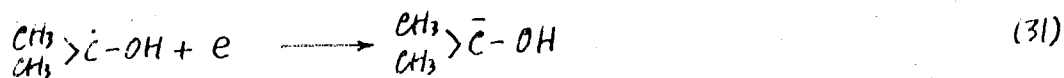
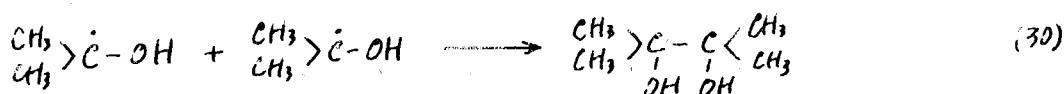
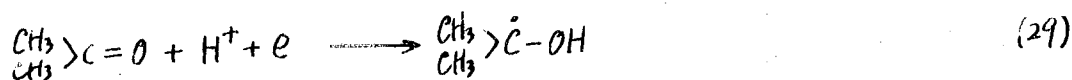
crossed hydrocoupling 反応の電流効率に及ぼす因子は種々あると思われるが、電解結果からすると特に重要なものは電解時間、硫酸濃度、電解温度等であり原料アクリロニトリルの濃度は実験に用いた範囲内では余り大きな影響はなかった。電解時間が重要な因子の一つであるのは初期電流効率が高くなるのに対して電解後半になると副反応（主として水素発生）が増加するためである。この点については理由によるものは必ずしも明らかではないが、アクリロニトリル及び硫酸の濃度低下及び電極表面に於ける有機金属化合物（例えばジイソプロピル³⁵⁾金属）の蓄積なども原因の一部と考えられる。また、硫酸はアセトンとプロトンとの間の平衡に寄与する¹⁰²⁾と考えられるので、アセトンの電極反応がプロトン付加したアセトニウムカチオンの電子授



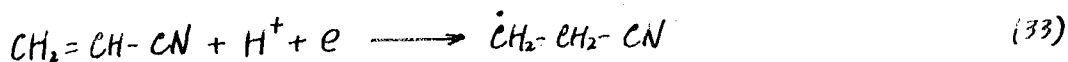
段によつて進行するものであれば、硫酸濃度が電流効率に影響を及ぼすのを肯ける。

(3) 電極反応機構

アセトンからピナコール及びビスプロピルアルコール生成反応については従来次のような機構が提案されて³⁵⁾いた。



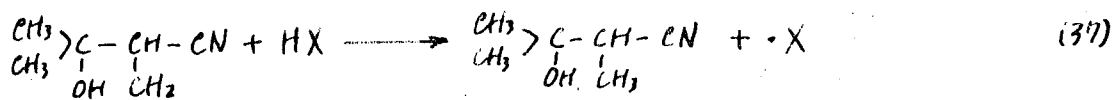
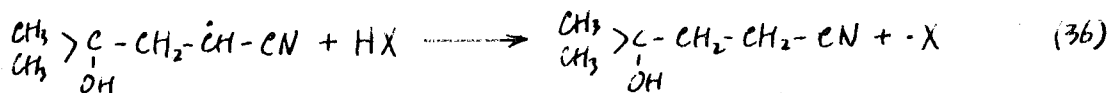
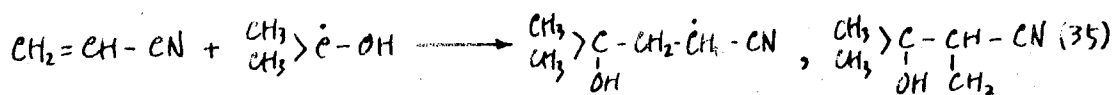
ピナコール生成機構と同様に生成ラジカル中間体の coupling によつてアクリロニトリルとの crossed hydro-coupling 反応が起るものであれば、当然アクリロニトリル自体の電極反応(33式)によるラジカル中間体の生成を考へねばならぬ。しかし、電流-電位曲線の測定結果から



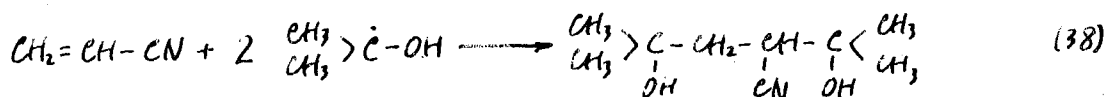
マクロ電解でプロピオニトリルがあるのはアジプロニトリルが副生していることからもアクリロニトリルが直接電子授受

を行つて2位付位ニとは明らかである。従つて crossed hydro-coupling 反応に (33) ~ (34) 式の機構を適用するニとは出来た。

また、アセトン還元によるラジカル中間体のアクリロニトリルへの付加による機構も考えられるが、この場合は (35) 式の右辺ラジカルのおもひ物質からの水素引き抜き (36 及び 37 式)、 α 位付加による異性体^{*} (β -ヒドロキシ- α , β -ジメチルブタジエニトリル) 及び α , β 両位付加体^{*} (38 式) の生成があるであろう。しかし、陰極液の分析からは見えない。



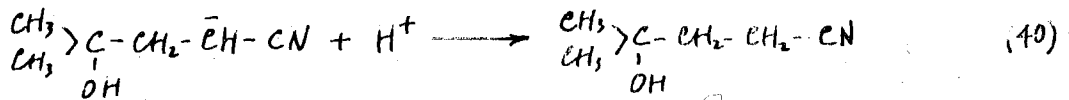
HX: おもひ物質



の生成も確認できなかった。おもひ物質 (HX) は発生水素 (H) で置き替へてもよいわけであるが機構及び予想した生成物に本質的の差異は生じていない。

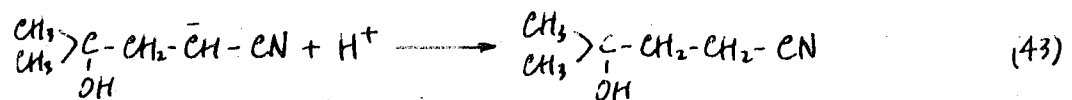
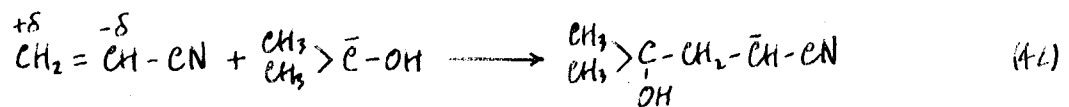
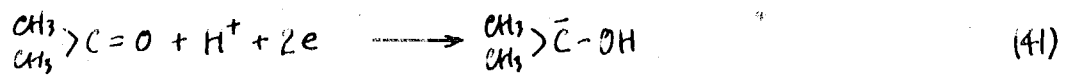
* ラジカル付加はマルコニコフ規則からわかるように付加位置に余り強い選択性は存在しない。

また, (35)式右辺のラジカルの再還元による陰イオン生成も考えられるが, この反応は電極面での反応中心の移動を伴う上には(37)式右辺の異性体 (β -ヒドロキシ- α,β -ジメチルアクリロニトリル)の生成の可能性があるので採用し難い。

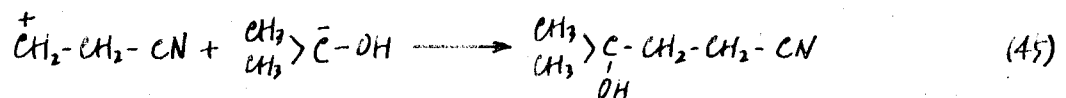
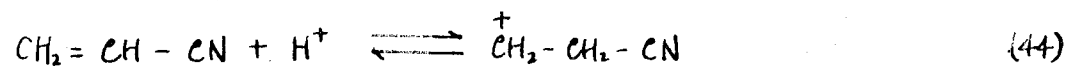


以上のように従来のピナコール生成機構を論拠とした crossed hydrocoupling 反応の機構は多くの点で実験結果の説明が困難である。Sekine 等³⁵⁾によれば硫酸酸性中, 水銀陰極によるアセトンの還元には α,β -ピナコール及び α,β -ピロルアルコールの生成電流効率も各々約 2% 及び 10% である。これを (29) ~ (32) 式で説明できるとすれば, (29) ~ (30) 式に比べて (31) ~ (32) 式の反応が圧倒的であるはずである。従って, アクリロニトリル共存下でもアクリロニトリル自体の直接的な電極反応がほとんどないことは明らかであるから, crossed hydrocoupling をアセトン還元の主反応 (31) による陰イオン中間体起因する反応として考慮する必要がある。即ち, アクリロニトリルは α,β -ピナコールの電

求引性により二重結合が分極し β -位炭素の電子密度が低下してゐるはずであるから、 β -位に陰イオン中間体が求核的に付加する可能性は十分ある。このような機構でも、 α -位の求引性問題は含んでゐるが、前述のラジカル中間体による機構に比べればはるかに合理的であらう。この場合、陰イオン中間体が (29) 及び (32) 式に従つて二段階で生成するが、(41) 式の如く一段階で生成する場合は (29) と (32) 式の相対的な電極反応速度の問題であつて、現段階ではさほど重要ではなからぬが、 β -位ニール生成機構を論ずる際には十分考慮が払われねばならない。また、アクリロニトリルの



α 位に π 電子が付加して β 位に形式陽電荷が生じてゐるとして同様であるといふ言ふまでもない。むしろ、 α 位の



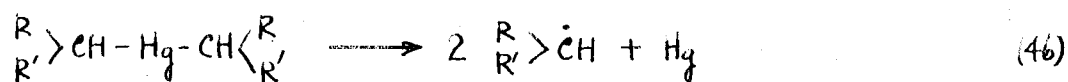
も、二つの反応中(43)及び(44)式のプロトン付加反応を除きプロトンの非常に少く存すると考えられる電極表面あるいは近傍で起る反応でなければ中間体陰イオンのプロトン付加に優先して(42)あるいは(45)式の反応が起るはずがなく、あたかもアセトン単独電解に於けるイソプロピルアルコールの生成がアクリロニトリルの共存によって二つの *crossed hydrocoupling* に置き替って起るかの如き結果を説明するとは出来た。しかし、現段階では電極表面あるいは近傍に於けるプロトン及び有機化合物の挙動に関する実験的知識はほとんど得られず、この問題の核心は後章に於いて詳しく検討する。

また、電極金属による反応の様相の差異、特にカドミウム等の硫酸酸性中ではプロパンのみと与える陰極材料³⁵⁾にあつてもアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* が起る事はアセトンの電極反応機構に重要な示唆を与えてくれるものであつた。これは後章に於いて詳しく論ずる。

(A) アクリロニトリルの重合について

アセトンの場合は極めて僅かであるが他の脂肪族ケトン及びアルデヒドの場合相当激しくアクリロニトリルの重合が起る事があるので、この重合が如何なる原因によるもの

が検討する。まず、(29)式の如きケトンの1電子還元によつて生成したラジカル中間体 $(R)_2\dot{C}-OH$ によつて重合が開始される可能性もあるが、前項の電極反応機構に關する考察から二のようなラジカル中間体の生成は考え難く、また重合の場合によつては通電停止後も継続しかつ重合物中に微細な水銀粒が混入してゐたことを考慮すれば、むしろケトンの単独電解に於いて副生が知らぬところアルキル水銀^{35,39-40)}の分解によつて生じるアルキルラジカル $(R)_2\dot{C}H$ によつて開始されるとした方が合理的であらう*。ケトンの



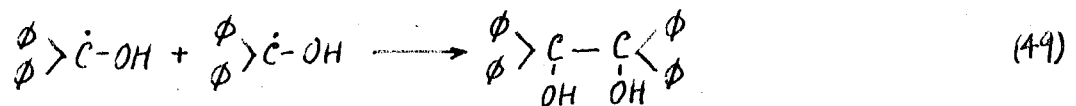
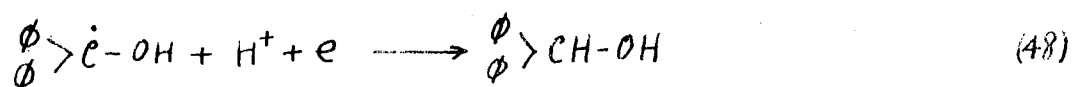
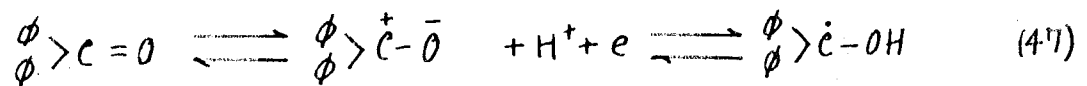
種類によつて重合の激しさが異なるのは恐らく生成した水銀化合物があるいはその分解によるアルキルラジカルの安定性があるいは寿命等の差異によるものと思われれるが、実験の結果からは二以上の詳しい議論は出来なから。脂肪族ケトン及びアルデヒドの場合にはアセトンに比してcrossed hydro-couplingの電流効率が低いのは二のアクリロニトリルの重合も一因であらうけれども、主要な原因はケトンの高級化にともなつてケトン自体の電極反応の効率が著しく低下する³⁹⁻⁴²⁾ためであらう。

* アクリロニトリルの重合はイオン的に起るが、硫酸の性中での重合であるから二の場合には考慮に及ばないと思ふ。

(5) ベンゾフェノン-アクリロニトリル混合物の電解

ベンゾフェノン-アクリロニトリル混合物の硫酸酸性中及び酢酸酸性中における電解でも crossed hydro-coupling 生成物は得られず、ベンゾピナコール及び少量のベンゾヒドロール (酢酸酸性中ではベンゾヒドロールの生成が若干増大した²⁴⁾) を生成したに過ぎなかった。

Pasternak²⁴⁾ によるポーラログラフ還元に関する研究によれば、芳香族ケトンは次式のように2つの1電子還元によって2段階で還元される。(47)式の反応がpHに依存し速い反応でありかつ可逆的であるのに対し、pHに依存せず速い非可逆反応である。一方、(47)式で生成するラジカ



ルの coupling によるベンゾピナコールの生成反応(49式)は(47)式の電極反応に比べれば速い反応であるが、ラジカルの電極面からの拡散があることは二次的の反応に比べて速い反応である(非可逆であるとは言うまでもない)。特に

酸性中では(47)式がむしろに退随する(49)式の反応が圧倒的であり、アルカリ性中ではむしろ(48)式の反応が主反応と存する。

従って、ベンゾフェノンの場合にアクリロニトリルとのcrossed hydrocouplingが起るならば中間体陰イオンの生成(48式の反応中に含まれる)が極めて僅かに存するであろう。また、この場合中間体としてラジカルを考慮してはるにも関わらずアクリロニトリルの重合がほとんど起るならば生成ラジカルのcoupling(49式)が他の二次的反応に比べて速い反応であるというPastrunakの主張から背ける。脂肪族ケトンと芳香族ケトンの酸性中に於ける置換反応の差異の一つは前者では(29)式のオキソ反応に比して(31)式のオキソ反応が速いのに対して、後者では(47)式に比して(48)式の反応が速い点であると考えられる。即ち、脂肪族ケトンでは陰イオン($R_2C=O^-$)の、芳香族ケトンではラジカル($\phi C=O^\cdot$)の生成が主置換反応であろう。

第3章 第4級アンモニウム塩水溶液中に於けるア
クリロニトリルとアセトンとの crossed
hydrocoupling.

第1節 緒言

前章では硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの共存
下でアセトンを電解するときアセトンの還元により生成し
た陰イオン中間体がアクリロニトリルに求核的に付加する
ことにより比較的高い電流効率で crossed hydrocoupling 反応
が進行するが、その際アクリロニトリル自体は直接的な
電極反応をほとんど受けないことを明らかにした。一方、
第4級アンモニウム塩中ではアクリロニトリル⁴⁾もアセトン³⁾
もいずれも電極反応を受け若くアジポニトリル、プロピオ
ニトリル及びピナコール、イソプロピルアルコールを生成
することが知られている。しかし、各々の還元電位には
差がありアクリロニトリルが約 $-1.9V$ であるのに対しアセ
トンは約 $-2.2V$ である。従って、両者の混合物をアクリ
ロニトリルの還元電位附近の電位で電解すれば硫酸酸性中
とは逆にアクリロニトリルの還元による陰イオン中間体（
アジポニトリル生成反応で提案されている⁴⁾）がアセトンに

付加して crossed hydrocoupling が起るのを吟味するこ
 とが出来よう。混合物の電解の結果少量ながら硫酸酸性中
 と同一の crossed hydrocoupling 生成物 (γ -ヒドロキシ- γ -メ
 チルバレロニトリル及び加水分解物 γ, γ -ジメチルブチロラ
 クトン) が得られた。

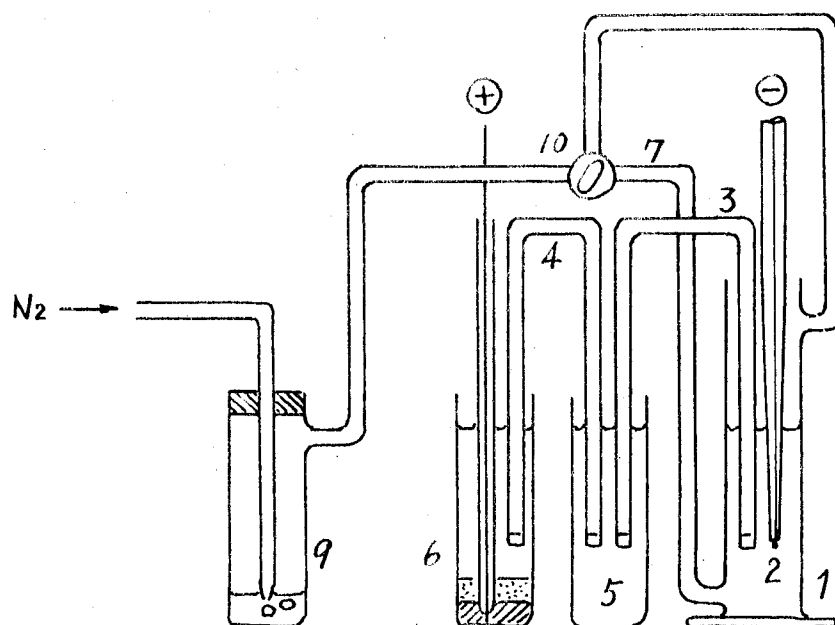
また、アクリロニトリル^{103~106)} 及びアセトン^{36~38)} はリソ
 小もカ4級アンモニウム塩水溶液中でポーログラフ波を
 示すことが知られてるのでこれらの混合物のポーログラ
 フライによる検討も合せ行った。

第2章 実験

(1) 電解装置

定電位マクロ電解には前章図1に示した電解槽に陰極
 液の pH を測定し制御するためにアンチモン電極, 飽和甘汞
 電極及び酸滴下用ビュレットを追加したものを使用した。
 その他の部分及び電源は前章で使用したものと同一である。

ポーログラムの測定は柳本製作所製ポーログラフ
 装置 PA-102 型により, 図17に示した電解ビン (有効内容積
 約 10 cc) 及び附属品を用いて行った。



- 1 : ガラス製電解ビン (内容積約 10 cc) 2 : 滴下水銀陰極
- 3 : 塩橋 (テトラメチルアンモニウムブロミド)
- 4 : 塩橋 (塩化カリウム)
- 5 : トラップ (テトラメチルアンモニウムブロミド)
- 6 : 飽和甘汞電極
- 7 : 脱酸素用窒素導入管
- 8 : 窒素バイパス
- 9 : 洗気ビン (測定用電解液と同一組成溶液)
- 10 : 三オコック

図17. ポーラログラフィー用電解ビン

(2) 試薬

アセトン、アクリロニトリル及び水銀は前章と同じ方法で処理したものを使用した。テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸塩はトリエチルアミンと *p*-トルエンスルホン酸エチルとから常法によって合成したものをアセトンから数回再結晶し、テトラメチルアンモニウムブロミドは市販の特級試薬を水-アルコール混合溶媒から数回再結晶して、いずれもポーラログラフ装置により電流-電位曲線を測定し使用除電位前放電性不純物の混入の程度が実験に差しつかえなければものを使用した。*p*-トルエンスルホン酸は市販の特級試薬をそのまま使用した。

(3) 生成物の分離、定量及び同定

生成物の分離法の大略を図18に示す。生成物の定量はベンゼン溶液(A)及び残留(B)について前章表1に示した使用条件でガスクロマトグラフィーによって行った。テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸塩はほとんど定量的に回収し、精製後再使用された。各生成物はいずれも容易に標準となる試料を入手出来るものであったのでガスクロマトグラフィー及び赤外線吸収スペクトルによって同定した。

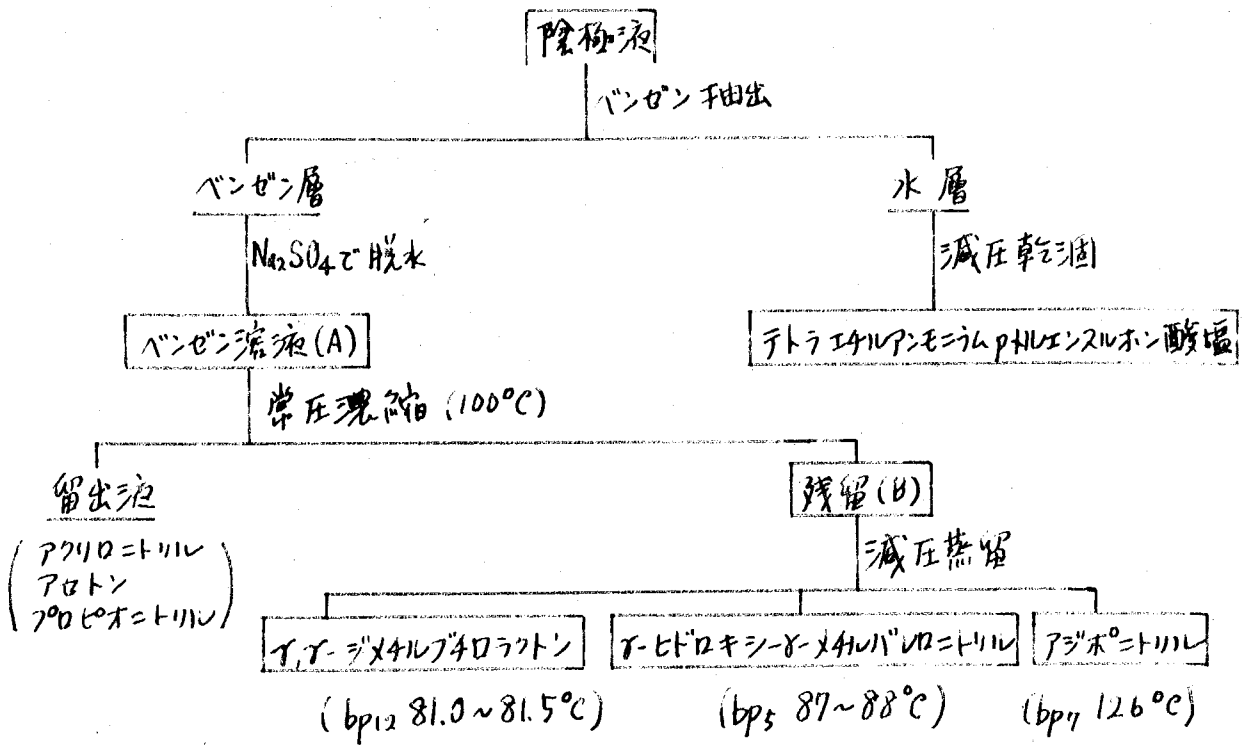
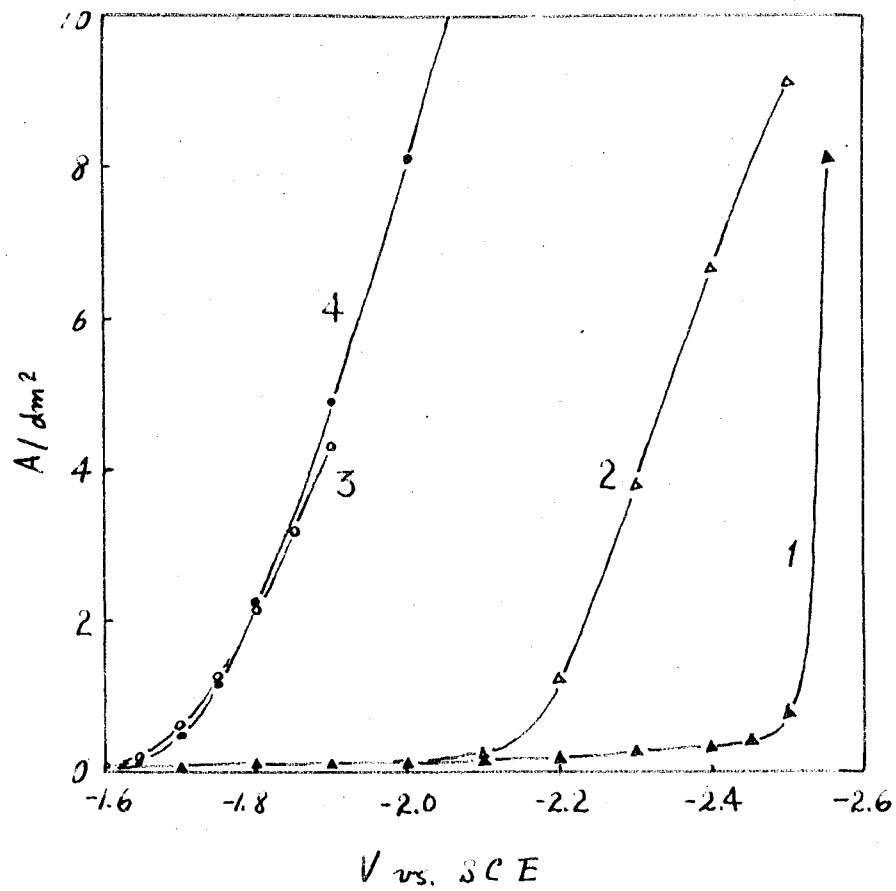


図18. オ4級アンモニウム塩中に於ける電解生成物の分離

お3節 結果

(1) 電流-電位曲線

前章と同様の目的と方法でテトラエチルアンモニウムペルクロレート酸塩水溶液中でアセトン-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線を測定した(図19)。アクリロニトリル及びアセトンは約-1.8V及び-2.2V付近で起ちあがった曲線を示したが、両者の混合物のものはアクリロニトリル単独の場合と大差ないものであった。



1 : 50% テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸塩 (TEA)

2 : 50% TEA 50g , アセトン 30g.

3 : 50% TEA 50g , アクリロニトリル 5.0g.

4 : 50% TEA 50g , アセトン 30g , アクリロニトリル 5.0g.

図19. 4級アンモニウム塩中に於ける電流-電位曲線 (水銀陰極, 25°C)

(2) 定電位マクロ電解結果

上記電流-電位曲線を参考にして設定電位 -1.9V (アセトンの還元はほとんど起らないと考えられる) で行った定電位マクロ電解の結果を表7に示す。少量の crossed hydro-coupling 生成物が得られたが、硫酸酸性中の電解で副生したピナコール及びγプロピルアルコールがほとんど生成せず、硫酸酸性中で生成し残ったアジオニトリル及びγプロピオニトリルが多量に生成した事が注目される。

なおこの電解では通電を行うと陰極液がしばしばアルカリ性を呈してくるので時々アンチモン pH 計で液性を測り適宜 p-トルエンスルホン酸飽和溶液を滴下して大略中性 (微酸性~中性) を保った。

(3) ポーラログラフィー

アクリロニトリルあるいはアセトンの如き揮発性物質はポーラログラム測定に当り溶存酸素除去のために試料溶液に不活性ガス (水素, 窒素) を通じると一部が揮散して正確な濃度を維持出来ない。そこで, 図17に示したように中間トラップを設けこれに測定する揮発性物質と同濃度の溶液 (支持電解質は含持) を入し揮散による試料の濃度低下を出来るだけ小さくするとともに, 溶存酸素の影響が

表7. α -4級アンモニウム塩中に於けるアセトン-アクリロニトリル混合物の電解結果 (水銀陰極)

陽極液: テトラエチルアンモニウム p -トルエンスルホン酸塩 (20%), p -トルエンスルホン酸 (20%) 水溶液

陰極液: 50% テトラエチルアンモニウム p -トルエンスルホン酸塩水溶液 50g, 表記載原料

番号	原料 (g)		電解条件				生成物の収量及 η 電流効率 (%)			
	アセトン	アクリロニトリル	陰極電位 Vs. SCE	電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A·hr	HMVN ^a	DMBL ^b	アジホ ニトリル	アジホ ニトリル
1	30	5.0	-1.9	5~2	30	2.56	0.4 (12)	0.2	2.0 (39)	0.9 (34)

a: γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル

b: γ , γ -ジメチルブチロラクトン

一定無視出来る通気^(時間)(本実験では窒素を用いて約5分)後一定の通気時間の隔でポーラログラムを測定し、各電位に於ける電流値を通気時間に対してプロットして通気時間零に於ける(かつ除酸素した)ポーラログラムを外挿して得るという方法をとった。ポーラログラム測定中に新しい空気中の酸素が溶解するのを防ぐためにコックを操作して液面を窒素で覆うようにした。図20は通気時間と電流の関係の一例である。

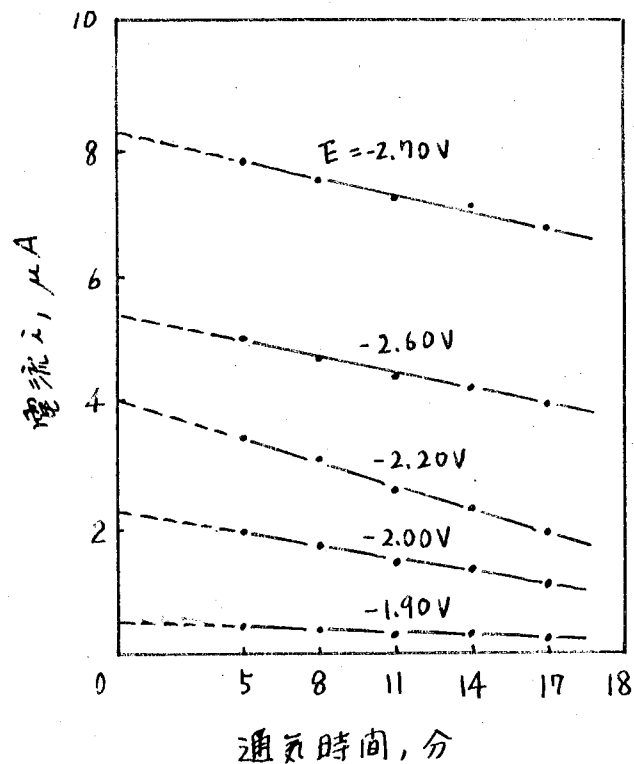
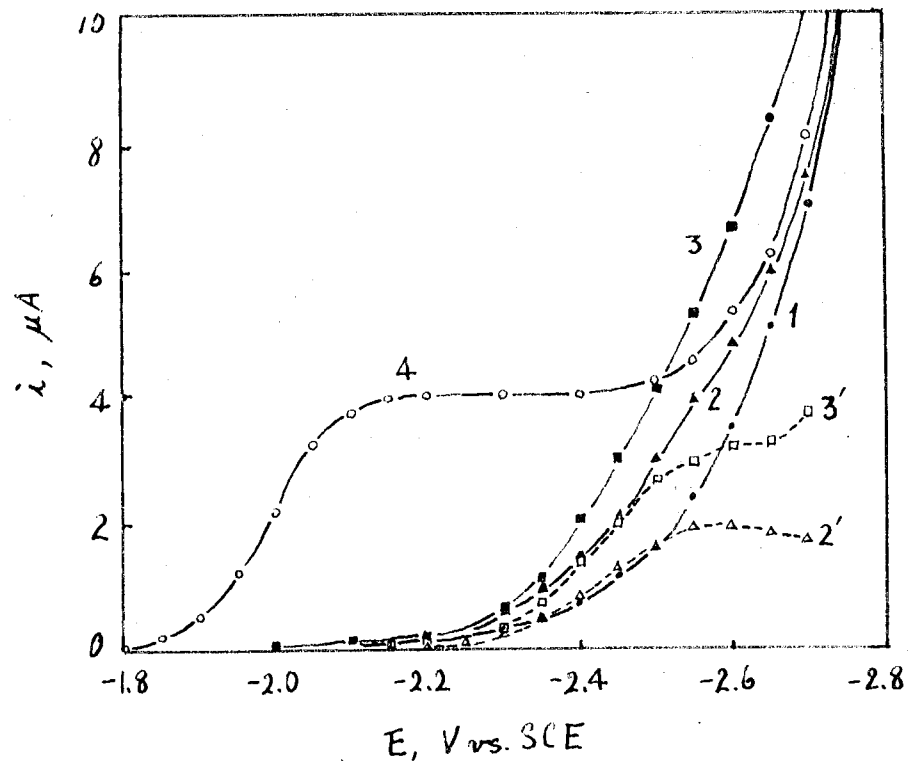


図20. アクリロニトリル(初期濃度 = $1 \times 10^{-3} M$)のポーラログラムに於ける通気時間と各電位に於ける電流値の関係

支持電解質は全て0.1Nテトラメチルアンモニウムブロミドを用いた。落下水銀極の毛管特性は $h = 70 \text{ cm}$, $m = 0.884 \text{ mg/min}$, $t = 3.97 \text{ sec}$, $m^{2/3} t^{1/6} = 1.16$ であった。測定は全て室温で行った。

図21は上記の方法及び条件で測定したアクリロニトリル及びアセトンのポーラログラムの一例である。アクリ



- 1 : 0.1Nテトラメチルアンモニウムブロミド
 2 : $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ アセトン 3 : $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ アセトン
 4 : $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ アクリロニトリル
 2' : (2) - (1) 3' : (3) - (1)

図21. アクリロニトリル及びアセトンのポーラログラム

ロニトリルは半波電位約 -2.0 V の典型的なポーラログラフ波を示したが、アセトンには明瞭な限界電流を示さなかった。そこで矢村等³⁸⁾の方法に従って支持電解質のポーラログラムを図上で差引いて応答限界電流をもつポーラログラムを得た。このポーラログラムの半波電位は約 -2.4 V で矢村等³⁸⁾の結果にほぼ一致した。

次にこのようにして得らせたアセトン及びアクリロニトリルのポーラログラムに於ける限界電流と濃度の関係を調べた。図22に示すようにアクリロニトリルの限界電流

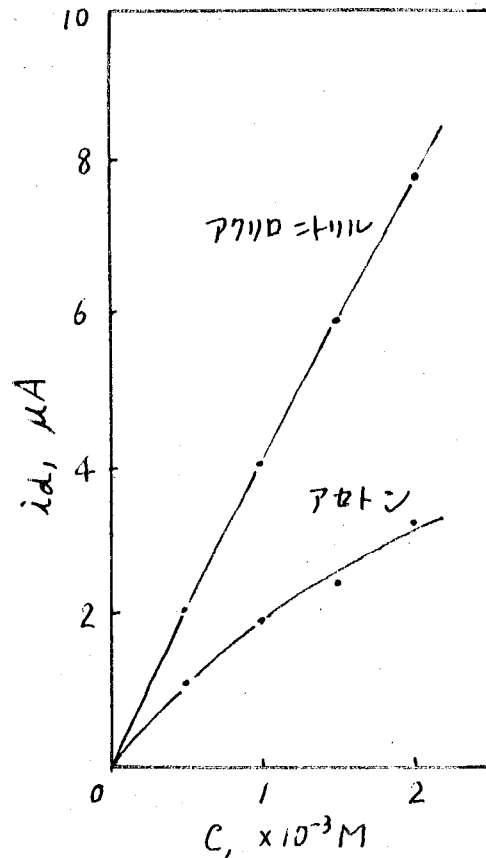


図22. アクリロニトリル及びアセトンの濃度-限界電流関係

-濃度関係にはほぼ直線関係(極めて僅かに上凸の曲線)がみられたのに対し, アセトンではかなり上凸の曲線である。また, アセトンはアクリロニトリルに比べて同一濃度における限界電流値がかなり小さいことも注目される。

図23はアクリロニトリルの限界電流と水銀圧の平方^(根)の関係を示したもので直線関係が認められた。

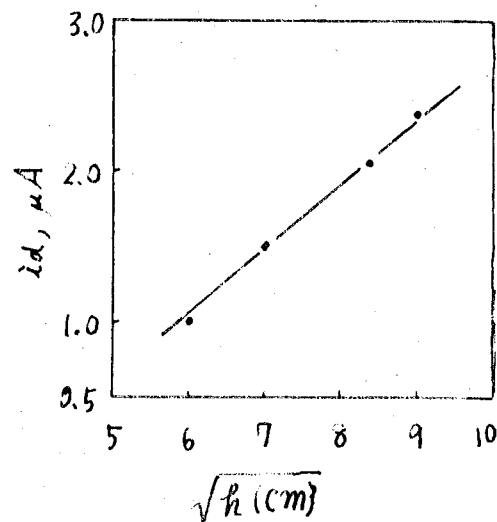
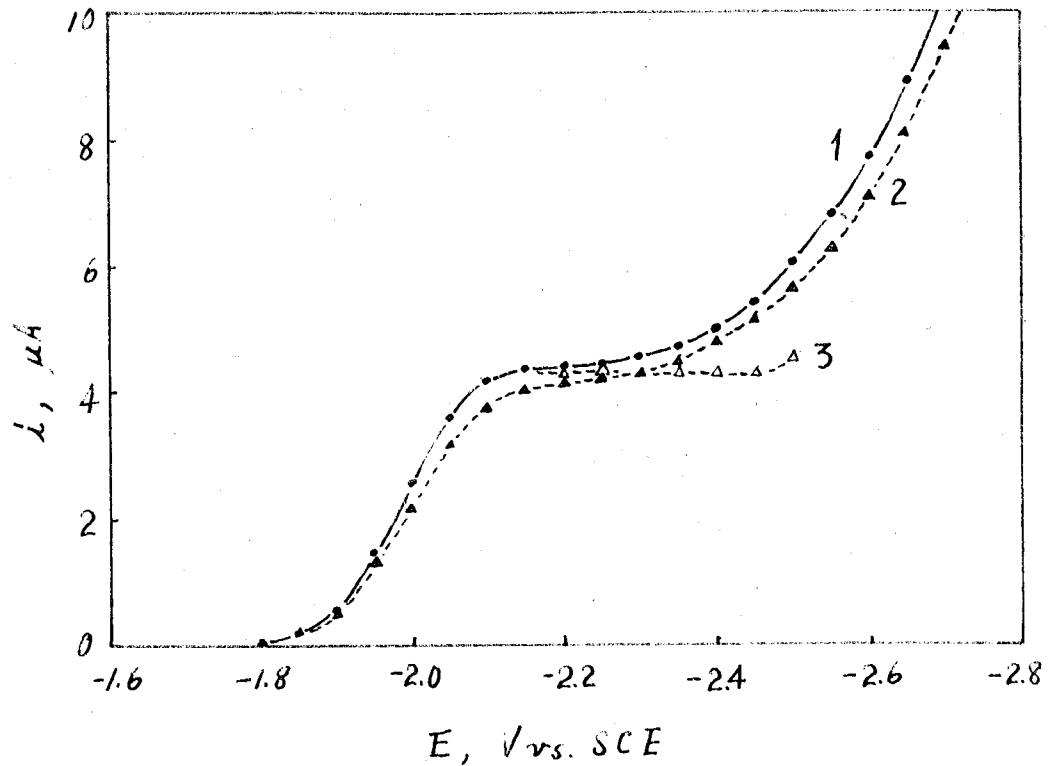


図23. アクリロニトリル ($0.5 \times 10^{-3} M$) の限界電流 - 水銀圧の平方根関係

図24はアクリロニトリルとアセトンの混合物のポラログラムであり, アクリロニトリルに基づく還元波が観測された。しかし, 混合物のポラログラムから支持塩の電位を差引いても図21にみられたようなアセトンに基づく限界電流は現れなかった。



- 1 : $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ アクリロニトリル - $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ アセトン混合物.
- 2 : アクリロニトリル ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) 及びアセトン ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)
 単独のポーラログラムから支持塩のポーラログラム
 を差引く.
- 3 : ポーラログラム 1 (混合物) から支持塩のポーラロ
 グラムを差引く.

図 24. アセトン-アクリロニトリル混合物の
 ポーラログラム

第4節 考察

(1) 電流-電位曲線

硫酸性中ではアクリロニトリル自体は電極反応に直接関与しないうちにも、水がニットの共存によって電流-電位曲線が貴電位側へ若干移行する現象がみられたが、第4級アンモニウム塩中では逆にアセトンの共存によってアクリロニトリルの電流-電位曲線がどのような影響を受けるか興味があった。しかし、予期に反して電流-電位曲線の明瞭な移行現象はみとめられなかった*。これはアクリロニトリルの還元によって生成した陰イオン中間体に対するアセトンの活性度が硫酸性中に於けるアセトンの還元による陰イオン中間体に対するアクリロニトリルの活性度に及ばないことも理由の一部であろう。

(2) 定電位マクロ電解

予想通り *crossed hydrocoupling* は起ったが電流効率が硫酸性中に比べて著しく低く、アジポニトリル及びαプロピオニトリルが主生成物であった。従ってγ-ヒドロキシ-γ-メチルバレロニトリル(及びγ,γ-ジメチルγ-ブチロラクトン)の合成反応としては電流効率及び収率が低いばかりでなく、
*比較的高電流密度域では僅かに貴電位側へ移行してゐる。

オクテニウム塩を使用するに、陰極液を中性に保つ必要があるに依り、硫酸の酸性中の反応は著しく劣る。しかし、本章の研究はこの反応を合成反応として検討しようとしたものではなく、アクリロニトリル及びアセトンのオクテニウム塩中に於ける挙動を調べることを目的としており、この意味では十分な成果を得たと言える。

(3) ポーラログラフィー

オクテニウム塩中に於けるアクリロニトリル及びアセトンのポーラログラフィーは従来からいくつかの研究があり、ある程度その反応は明らかにはなされている。しかし、部分的には未検討の部分もあると考えられるので、従来成果の再吟味を行うとともに両者の *crossed hydro-coupling* 反応という新しい立場から若干の検討を加えた。

アクリロニトリルの濃度-限界電流関係及び水銀圧の平方根-限界電流関係はそれぞれほぼ直線性がある。この反応は拡散支配となることが出来る。しかし、アセトンの場合限界電流の測定が間接的であるため余り確定的なことは言えないが、濃度-限界電流関係に直線性がなく必ずしも拡散支配の反応とは言えない。

ネルンストの式に基づいて $E \sim \log i / (i_d - i)$ プロットをしたところ、図25に一例を示したようにアクリロニトリル及びアセトンの場合にも半波電位付近でほぼ直線性があったのでその勾配から反応電子数を算出した。しかし、この場合にも反応電子数に濃度依存性が見られ、濃度の増加によりほぼ直線的に反応電子数が減少した。

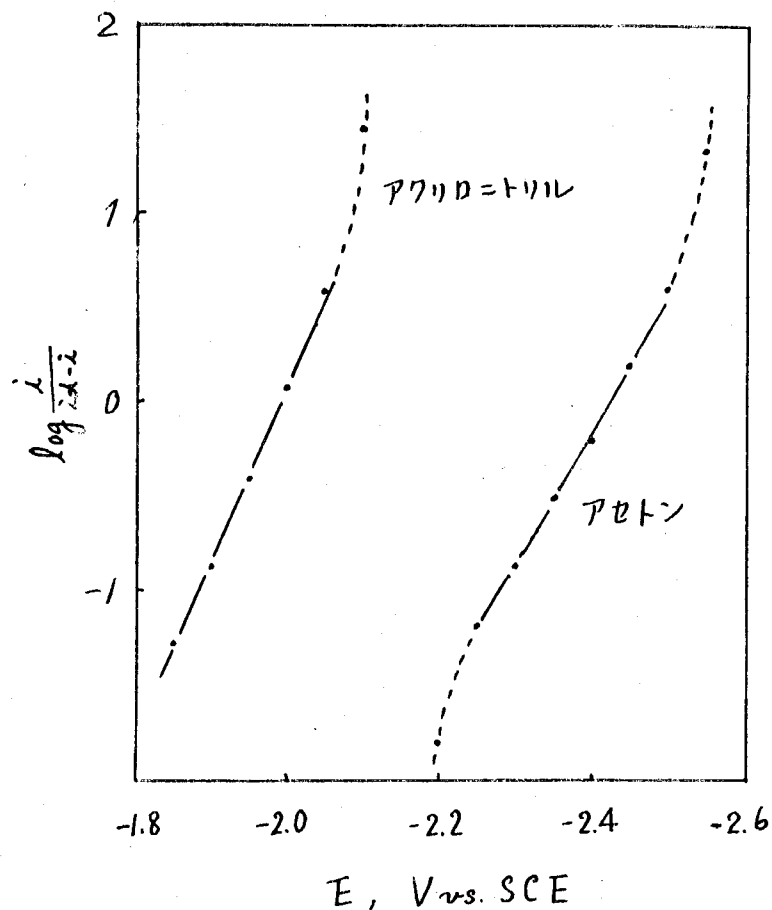


図25. アクリロニトリル及びアセトン(この場合濃度 $1 \times 10^{-3} M$) のポーラログラムの波形解析

よこぎさほどの理由は存りかた濃度零に外挿してアクリロニトリル及び酢酸に於いて反応電子数として各々 0.7^{*1} 及び 0.8^{*2} という値を得た (図26)。こゝらの値は、いずれも陰イオン生成反応 (反応電子数2) に対して余りにも小さい。

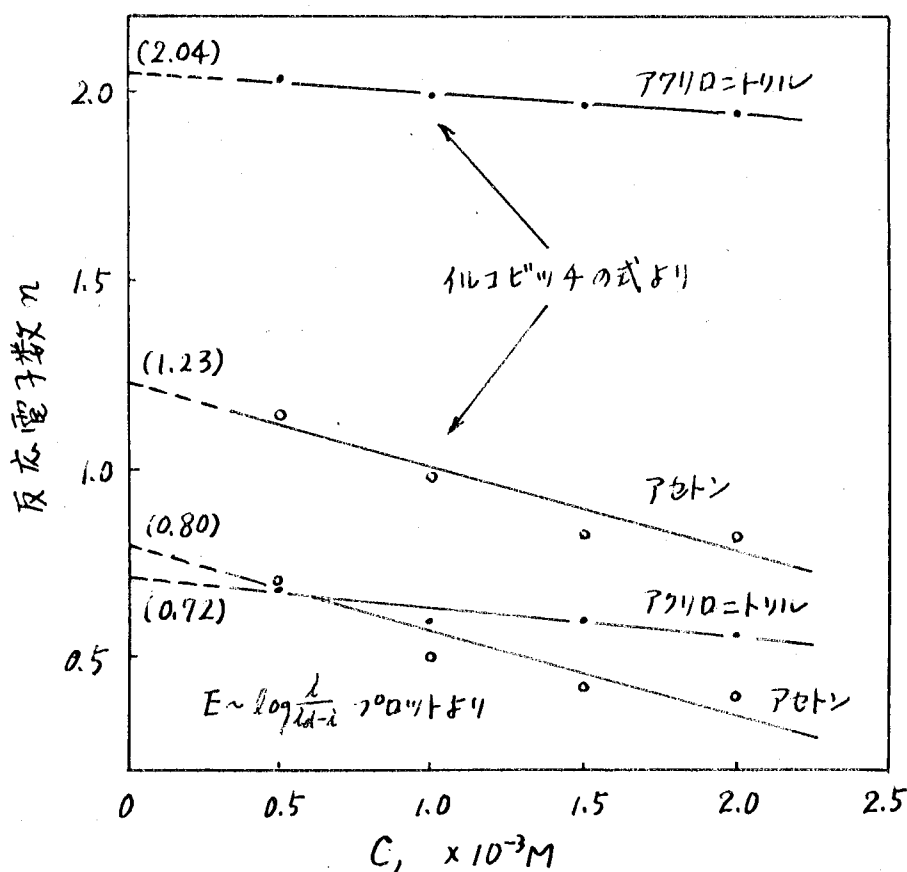
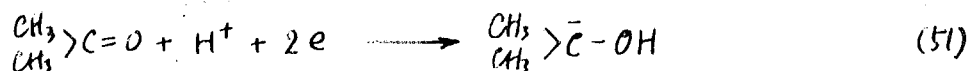
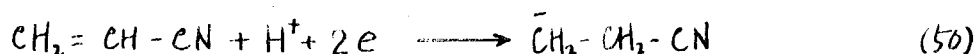


図26. アクリロニトリル及び酢酸の反応電子数の濃度依存性

*1. 浅原等¹⁰⁶⁾ もアクリロニトリルに於いての $E \sim \log 1/(id-2)$ のプロットから 0.78 という値を得ている。

*2. 矢村等³⁷⁾ はアセトンの $10^{-3} \sim 10^{-1} M$ という広い濃度範囲で 2 という値を得ている。



$\gamma = z^2$, Stokes-Einstein の式を用いてアクリロニトリル及 α アセトンの拡散定数を近似的に算出し, ニコエイルゴビツチの式に代入して反応電子数を求めた。アクリロニトリル及 α アセトンの拡散定数を各々 0.83×10^{-5} 及び $0.79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$ として計算した結果, 電子数は先の波形解折から得られたものより若干大きい値ではあったが依然として濃度依存性があった。 $\gamma = z^2$ 再び濃度零に外挿して各々 2.0^{*1} 及び 1.2 という値を得た。ニコエイルの値のうちアクリロニトリルについては2電子反応による陰イオン中間体の生成(50式)と裏付けをうけるが, アセトンについては未だ小さすぎるまらがある。これは拡散定数の見積りにも問題があるばかりでなく, アセトンのホーラログラムがアセトンと支持塩は基く電流値に相成性があるとして作図されたものでありアセトンに基く電流の大きい領域では支持塩に基く電流^{*2}がある程度抑制されるとも考えられ, 二の

^{*1} 浅原等⁽¹⁰⁶⁾ も 1.88 という値を得ている。また, 彼等はク
 ーロキトリ-によっても 2.05 という値を得ている。

^{*2} 支持塩中の前放電性不純物に基く電流。

ような場合にはポロログラムの限界電流値は^(小)逆とほり従
 つてイルコビツチの式から算出される反応電子数が実際よ
 り小さくなることもあり得る。従つて、こゝで得られた
 反応電子数が1.2とゆう1以上の値であること、矢村等³⁸⁾
 も既に2とゆう値を得ていることから反応電子数2の反応
 を示す(51)式の反応による陰イオン中間体の生成が推定
 される。

$E \sim \log i / (i_d - i)$ プロットによる反応電子数が2よりも著
 しく小さいのは恐らくアクリロニトリル及びアセトンの電
 極反応が著しく不可逆なためであろう。ネルンストの式
 は可逆系に於いて成立するものであり、有機化合物の行う
 複雑な電極反応が可逆的でない限り $E \sim \log i / (i_d - i)$ プロッ
 トから算出される反応電子数が真の値からずれるのは必
 ず当然であるかも知れない。

図26にみられるような反応電子数の濃度依存性は理想
 的なポロログラフイーに於いてはあり得ない現象である。
 しかし、こゝで取扱つてゐる複雑な有機化合物の反応では
 拡散、吸着、電子授受、脱着等の過程が必ずしも理想的に
 進行するとは限らない。例えば、電極近傍あるいは吸着
 状態にある被反応物質の活量係数は濃度依存性(濃度増加

に伴って活量濃度が減少する（と仮定する）があるれば、反応電子数をイルコビッチの式から算出する場合には反応電子数に濃度依存性が生じるばかりでなく、限界電流-濃度関係も直線性を失うであろう。このような考え方で現象の一部^{*}は説明できるが本質的方面は不明のまま放置せざるを得ない。

アクリロニトリル-アセトン混合物のポーラログラムとアクリロニトリル及びアセトンの単体のポーラログラムの和から支持塩の電位を差引いて合成したポーラログラムとは図24の如く完全には一致しなかった。また、実験ポーラログラムから支持塩の電位を差引いてもアセトンに基づく限界電流は現れなかった。このような実験ポーラログラムと合成ポーラログラムの不一致は電位のポーラログラムがそれぞれ数度しかたる図上加減の所産であることも原因の一部ではあるうが、電極面上あるのは液中のアセトンが自ら直接電極反応に関与した電位域にあってアクリロニトリルの電極反応に行きわたる影響を及ぼしているためとも考えられる。このような考え方は本章では必

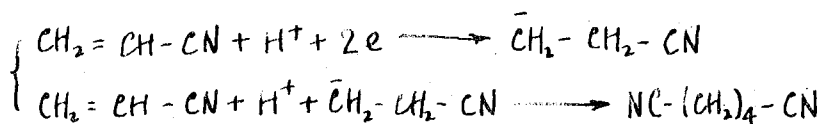
* アセトンの場合の限界電流-濃度関係の非直線性及び反応電子数の濃度依存性がアクリロニトリルの場合に比べて非常に大きいことなど。

すれも十分に実験的根拠を得ることは出来なかったが、本研究を通じて取扱う crossed hydrocoupling 反応に共通して一つの論拠を与えるものである。

(4) 電極反応機構

電流-電位曲線及びポラログラフイ-の結果からみて定電位マクロ電解が行われた -1.9V という電位ではアセトンの直接還元は起らないとみえよ。また、電解生成物中にはイソプロピルアルコール及びピナコールが^(主)含まれることも示唆を裏付ける。従って、電極反応としてはアクリロニトリルの還元のみが起っており、しかもポラログラフイ-の結果⁽¹⁰⁶⁾ 及び Baizer⁽⁴⁾ のアジホニトリル生成反応機構^{*}によれば2電子還元による陰イオン中間体の生成がアクリロニトリルの電極反応でなければならぬ。アセトンとの crossed hydrocoupling 反応は硫酸々性中とは逆にアクリロニトリルの還元によつて生成した陰イオン中間体のアセ

* アクリロニトリルよりアジホニトリル生成反応は見掛上1電子反応であるが、本質的には2電子授受の反応である。



トシへの求核的付加として説明出来る。アセトシのカルボニル基の分極が二の反応に寄与してゐることは言うまでもない。二の第4級アンモニウム塩中に於ける crossed



hydrocoupling の電流効率が高いのはアセトシに比べてアクリロニトリルの陰イオン中間体付加に対する活性度が大きいから (53) 式が主反応となり得ず、(54) 式の如きアクリロニトリルとの付加によるアジホニトリルの生成が主流をなすためであろう。



アセトシとアクリロニトリルの混合物を電解する場合、硫酸酸性中ではアセトシが、第4級アンモニウム塩中 (中性) ではアクリロニトリルが2電子反応を受けて各々対応する陰イオン中間体を生成し、二つがアクリロニトリル及びアセトシに求核的に付加して同一の crossed hydrocoupling 生成物 (γ-ヒドロキシ-γ-メチルバレロニトリル) を与えるがアクリロニトリルとアセトシでは二の陰イオン中間体付

加に對する活性度に著しい差があるため電流効率に大差が生ずるといふのが本章及び前章を通じての最も重要な結論である。

なお、実験は結果の項では触れなかったが、アクリロニトリルをフランの共存下（溶媒として若干量のジメチルホルムアミドを添加）で電解したがアジポニトリルと少量のプロピオニトリルが生成した。そこでラジカル中間体の付加物、 α, α' -ジエチルエチルジヒドロフランを得ることは出来なかった*。このことは直接的に陰イオン中間体の生成を示唆するものである。



電解によつて生成するラジカル性中間体をフランによつて捕捉してゐる例がある。^{59~60)}

第4章 硫酸酸性中に於けるアセトンとマレイン酸 との crossed hydrocoupling

第1節 緒言

ここまで硫酸酸性中に於ける crossed hydrocoupling 反応をアセトン-アクリロニトリルの組合せを中心としてアセトンその他のカルボニル化合物に置き替えた場合にも拡張して検討して来た。そこで本章に於いてはアクリロニトリルの方を他の活性オレフィン化合物に替えた場合に於いて検討することをとした。もちろん、活性オレフィン化合物としてアクリル酸誘導体を選べばアクリロニトリルの場合とほとんど同様の結果が得られるであろうが、合成化学的興味はともかくとして電極反応の解析という立場からは意義が小さい。そこで、酸性中に於いてもポーラログラフ波を示し、かつ還元生成物として一量体であるコハク酸のみを高収率で生成するほどアクリロニトリルと全く挙動を異にすマレイン酸^(91~92)を活性オレフィン化合物として選り、これとアセトンとの crossed hydrocoupling を試みた。その結果、鉛を陰極とした場合には crossed hydrocoupling 反応が最も迅速に進行するが目的物テレピン酸 (β -カルボキシル- α,α -

ジメチルブチロラクトン)の電流効率が10%程度と低いこと、電流-電圧曲線の形状が水銀と鉛で著しく異なることなど興味ある結果が得られたので、以上の結果に従来のマレイン酸のポーラログラフィーによる知見を勘案して電極反応機構にも言及した。推定された反応機構はアクリロニトリルの場合同様アセトンの還元による陰イオン中間体がマレイン酸に求核的に付加するとするものである。

おと節 実 験

(1) 電解装置

おと章と同一の電解槽、電源及び付属装置を用いた。

(2) 試 薬

アセトン及び電極材料の精製及び調整はおと章に述べた通りである。マレイン酸は市販の一般試薬をアセトンから再結晶し真空中で加熱して完全にアセトンを除去したものを使用した。

(3) 生成物の分離

図27は鉛陰極を用いた場合の陰極液からの各生成物の分離法の概略である。水銀陰極の場合もこれと大体同様の方法をとった。浮渣(A)は少量の白粉状の硫酸鉛と赤色

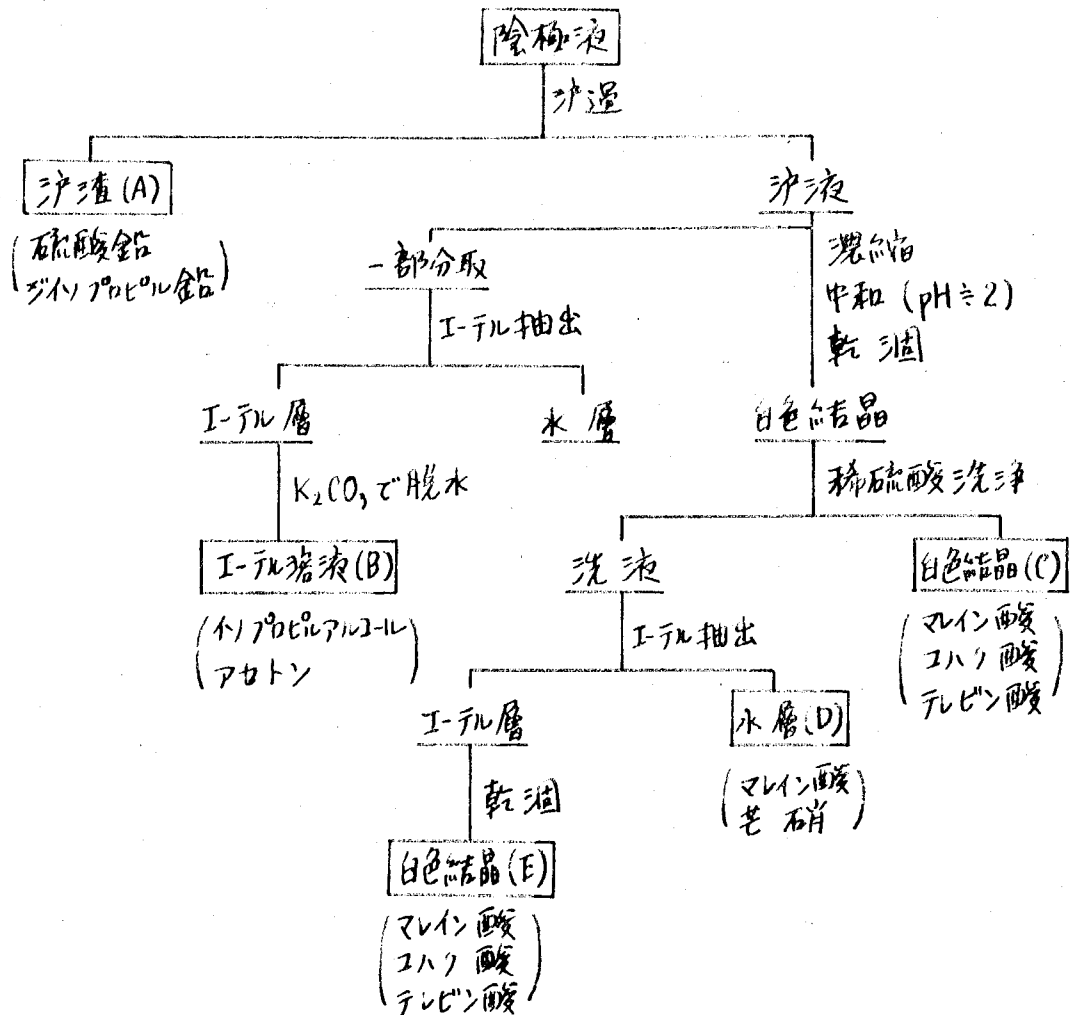


図 27. 電解生成物の分離法 (鉛陰極)

油状のジイソプロピル鉛³⁵⁾から成り、I-テル溶液(B)は未反応アセトンと少量のイソプロピルアルコールが含まれている。白色結晶(C)はほとんど純粋なエハク酸で微量のマレイン酸とテレピン酸を含んでいるのに対し、白色結晶(E)は主体はエハク酸であるが相当量のテレピン酸も含んでおり融点の白色結晶(C)より約 20°C 低い。

テレピン酸はこの白色結晶(E)を次の如く処理して単離

さした。白色結晶(E)と同量の無水硫酸銅とともに5倍量の無水アルコール中で約5時間還流煮沸してエステル化した。冷却後反応液から硫酸銅を除去し、母液を濃縮してアルコールを完全に留去したところ多量のコハク酸ジエチル中にはエステル化さした結晶が少量残っていた。この結晶をエステルから除去し少量のエーテルで洗浄後少量のアルコールから再結晶してテレピン酸を得た。融点 $168 \sim 172^\circ\text{C}$ (文献¹⁰⁷⁾ : 174°C)。

(4) 生成物の定量

硫酸鉛及びジイソプロピル鉛は少量であったので定量しなかった。他の生成物の次のようにして定量した。

イソプロピルアルコール：エーテル溶液(B)のガスクロマトグラフイーによつて定量した。ガスクロマトグラフイーには柳本製作所製GC-550T型装置を用い、表8の使用条件で分析した。

プロパン及び水素：除極発生ガスを付属のガスビュレットへ導きガスクロマトグラフイーによつて分析定量した。

コハク酸：図27の白色結晶(C)及び白色結晶(E)についてマレイン酸及びテレピン酸を定量した重量差をコハク酸とした。

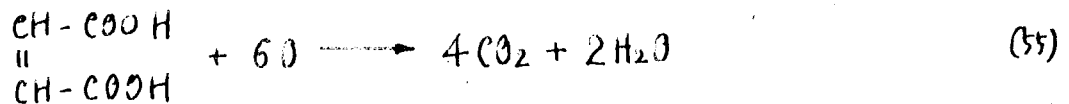
表 8. ガスクロマトグラフィー使用条件

分析対象物	カラム			キャリアー		カラム温度 °C	保持時間 min.
	固定相液体	長さ m	内径 mm	ガス	流速 ml/min		
アセトン	PEG ^a -6000	2.25	3	H ₂	10	60	1.3
イソプロピルアルコール	"	"	"	"	"	"	2.5
プロパン	シカゲル	"	"	Ar	"	100	5.8
水素	MS ^b -5A	"	"	"	"	"	1.0

a: ポリエチレングリコール

b: モレキュラー・シーブ

マレイン酸 = 次式に従う二重結合の酸化反応を利用して過マンガン酸カリウムで滴定した。即ち、多量のエハ



ク酸中に少量のマレイン酸及びマレピン酸が含まれる試料(白色結晶(C)及び白色結晶(E))の一定量を稀硫酸中で過剰の過マンガン酸カリウム溶液で酸化し余った過マンガン酸カリウムをチオ硫酸ナトリウム溶液で逆滴定した。この場合、エハク酸及びマレピン酸の過マンガン酸カリウムによって容易には酸化されないこと及び約10倍量のエハク酸中のマレイン酸がこの方法で約10% (under) 以下の誤差で定量できることとバブレンによって確かめられた。溶液(D)に7.1

てもこの方法でマレイン酸を定量した。

テレピン酸：大還劑のコハク酸中に含まれる少量のテレピン酸を精度よく定量することは極めて困難であった。アルカリ滴定及び沃化水素酸による水酸基の沃化¹⁰⁸⁾を利用する方法を行ってみたが、いずれも精度が不十分の上ばらつきが大きくなり利用に耐えぬものであった。そこで、赤外線吸収スペクトルによる定量を試みた。テレピン酸、コハク酸、マレイン酸及び無水マレイン酸の赤外線吸収スペクトル(図28)を比較検討したところ、テレピン酸が他の三者とほとんど重複した吸収を1122, 1086及び1018 cm⁻¹のいずれも指紋領域に持つこととがわかった。これらの吸収のうち吸収強度が最も大きい1122 cm⁻¹の吸収を選んで

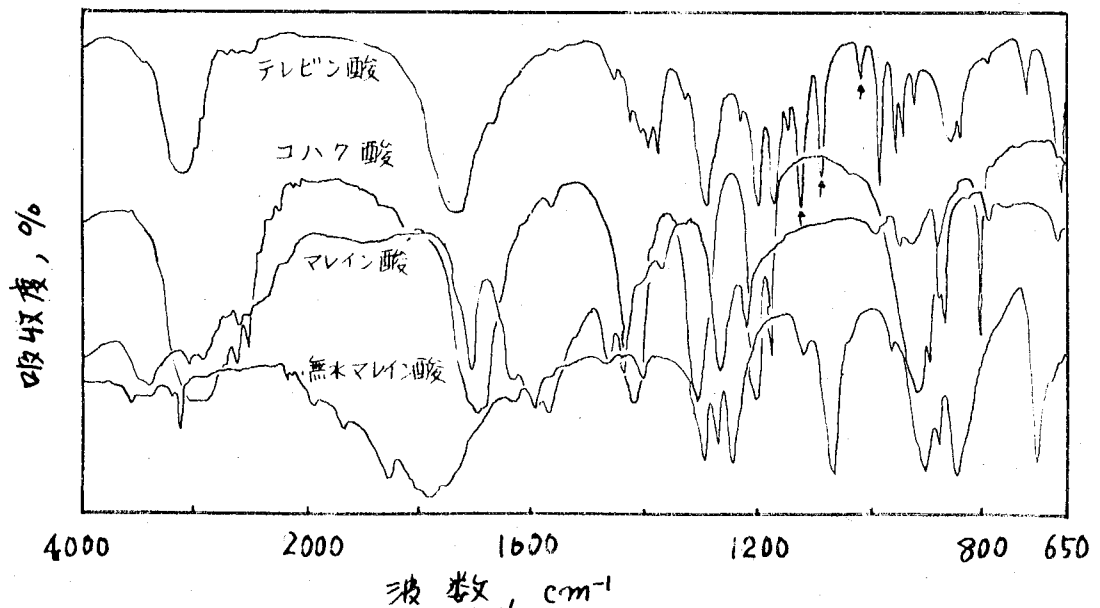


図28. テレピン酸, コハク酸, マレイン酸及び無水マレイン酸の赤外線吸収スペクトル

検量線を作製したと = 3 例 29 のように良い直線性があった*。

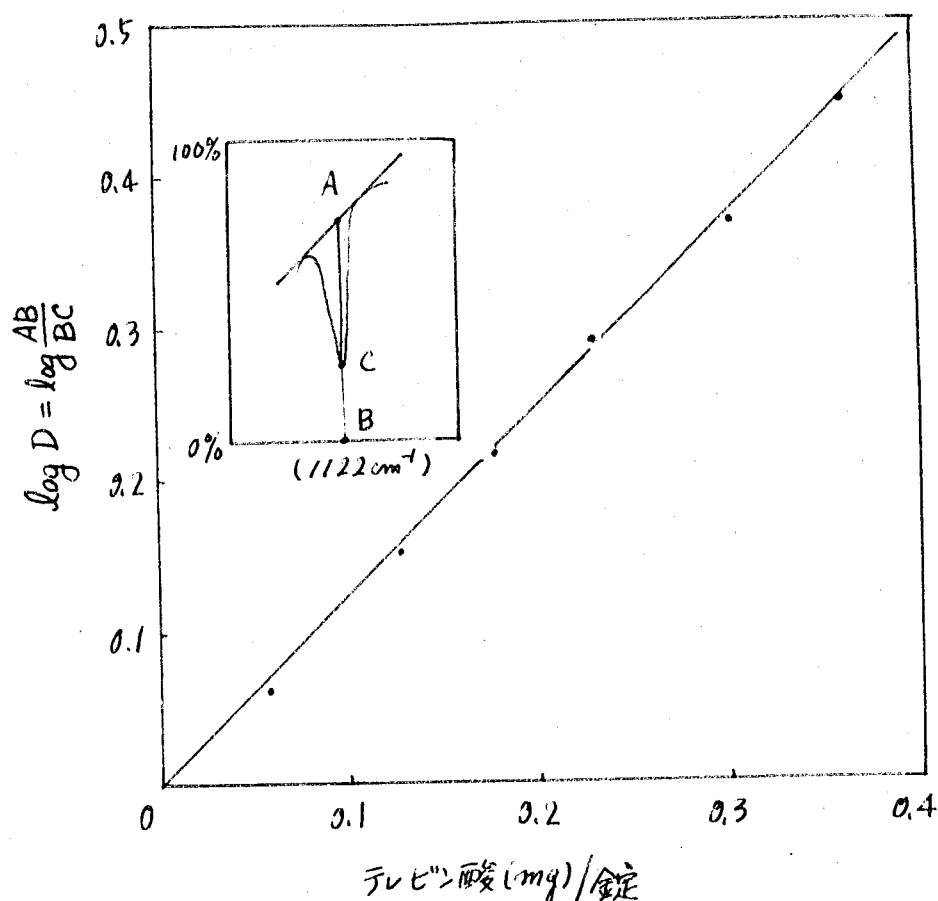


図 29. テレピン酸の赤外線吸収スペクトル (1122cm^{-1}) の検量線

なお、測定は全て臭化カリウム錠剤による絶対検量線法によった。図 30 は実際の電解液を処理して得られた試料 (白色結晶 (E)) の赤外線吸収スペクトルの一例であるが、 1122cm^{-1} の吸収は他の二つの吸収もよく分離されている。

*他の二つの吸収は 1122cm^{-1} の検量線の直線性は良好であり、適宜 1122cm^{-1} の定量に利用した。

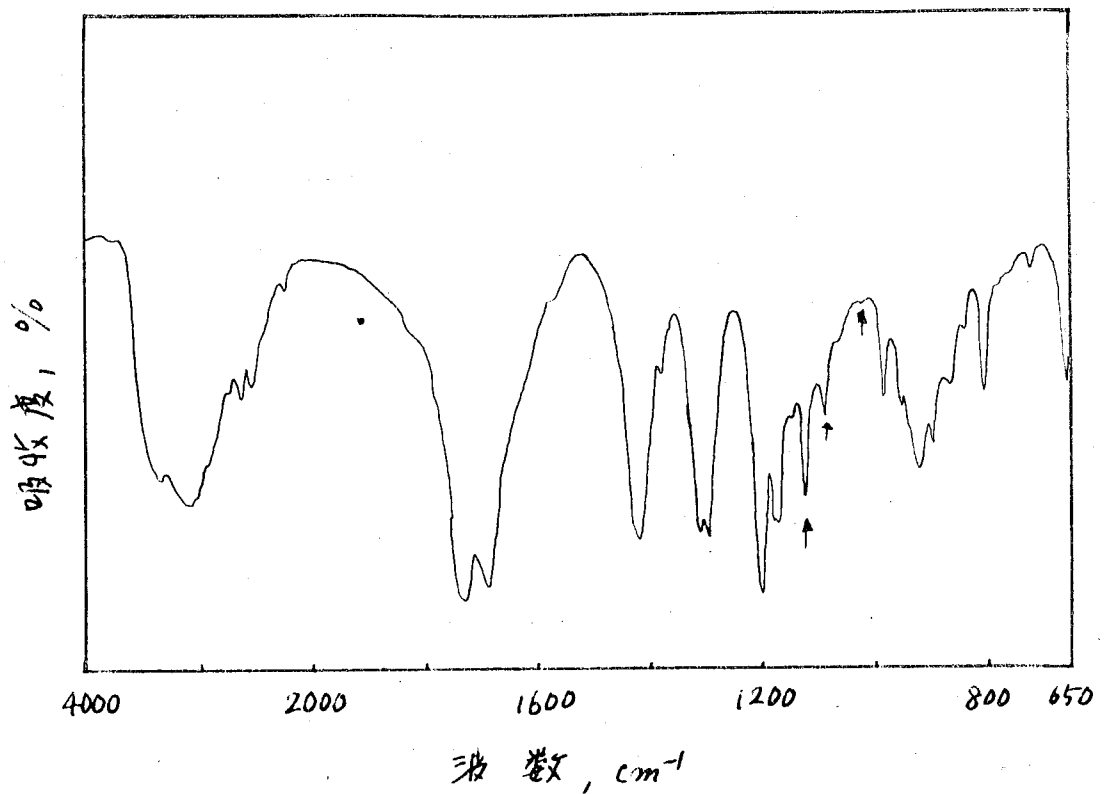


図30. 白色結晶(E)の赤外線吸収スペクトルの一例

この方法によるコハク酸中のテレピン酸定量の誤差は盲験によると、テレピン酸濃度（コハク酸に対する濃度であつて溶剤中の濃度ではない）1%で40%，3%で3%（わずかもunder）であつた。実際の電解生成物の分析試料では特別の場合を除いてテレピン酸濃度は10%内外であるから、これで十分な精度と云えよう。

以上に述べた電解生成物はマレイン酸の定量法を用いて原料マレイン酸基準の物質収率は80*~95%，電流収率は

*マレイン酸の變化率の低い電解槽では陰極液の後処理中にマレイン酸の一部が無水物として昇華揮散するため物質収率が要するに及ばなかつた。

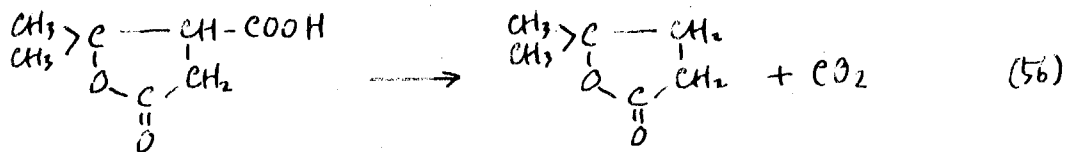
は96~101%であった。

(5) 生成物の同定

テレピン酸以外の各生成物は標準試料が入手し易いので標準試料と混融試験, 赤外線吸収スペクトル, ガスクロマトグラフィー等によって同定した。

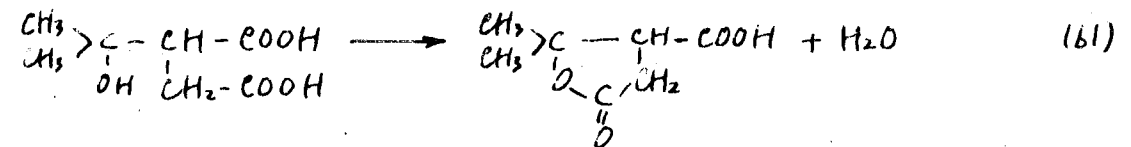
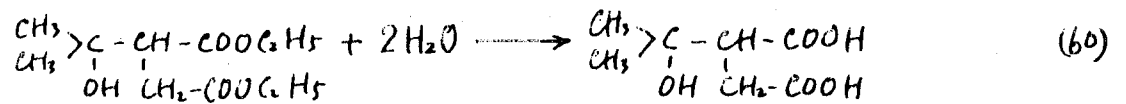
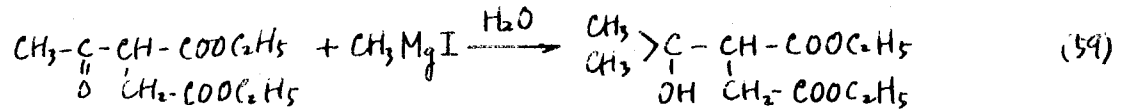
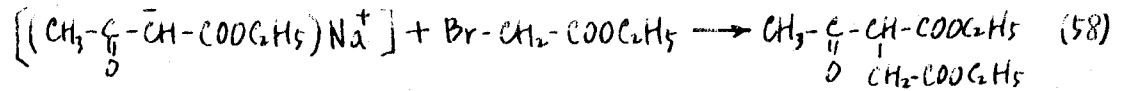
テレピン酸は脱炭酸による α,β -ジメチルブチロラクトンの生成及び別途合成品との混融試験及び赤外線吸収スペクトルによって同定した。

テレピン酸の脱炭酸¹⁰⁹⁾ = 電解生成物中から単離精製したテレピン酸を10倍量の60%硫酸とともに約11時間, 150°Cに加熱後, 反応液を炭酸ナトリウムで中和しエーテルで抽出した。エーテル溶液は無水芒硝で脱水後濃縮し, 残留を減圧蒸留して沸點65~68°C/4.5mmHgの留液を得た。収率約50%。このものは屈折率, 沸點, 赤外線吸収スペクトル, ガスクロマトグラフィー等により第二章で電解及び別途に合成させた α,β -ジメチルブチロラクトンと同定された。



テレピン酸の別途合成^{110~111)} = テレピン酸は松の樹脂からも製造され, 主な合成法も二三知られてはいるがここでは次

の反転経路で合成した。 二ニで得られたテレピン酸はア



ルコールから再結晶して融点 171~172°C であった。 アセト酢酸エチルからの通算収率は約 20% であった。 図3は別途合成したテレピン酸の赤外線吸収スペクトルである。

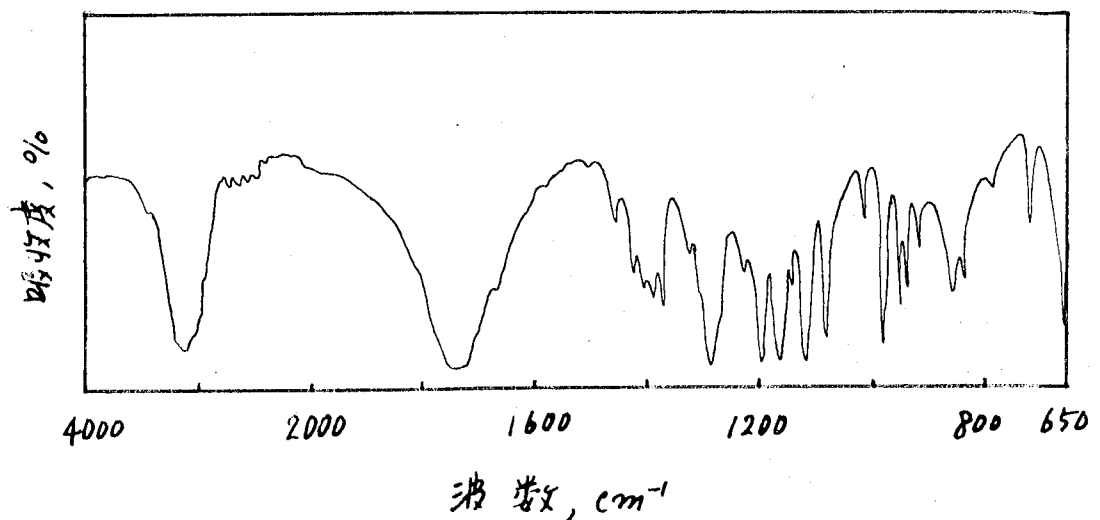


図3. 合成テレピン酸の赤外線吸収スペクトル

おろ節 結果

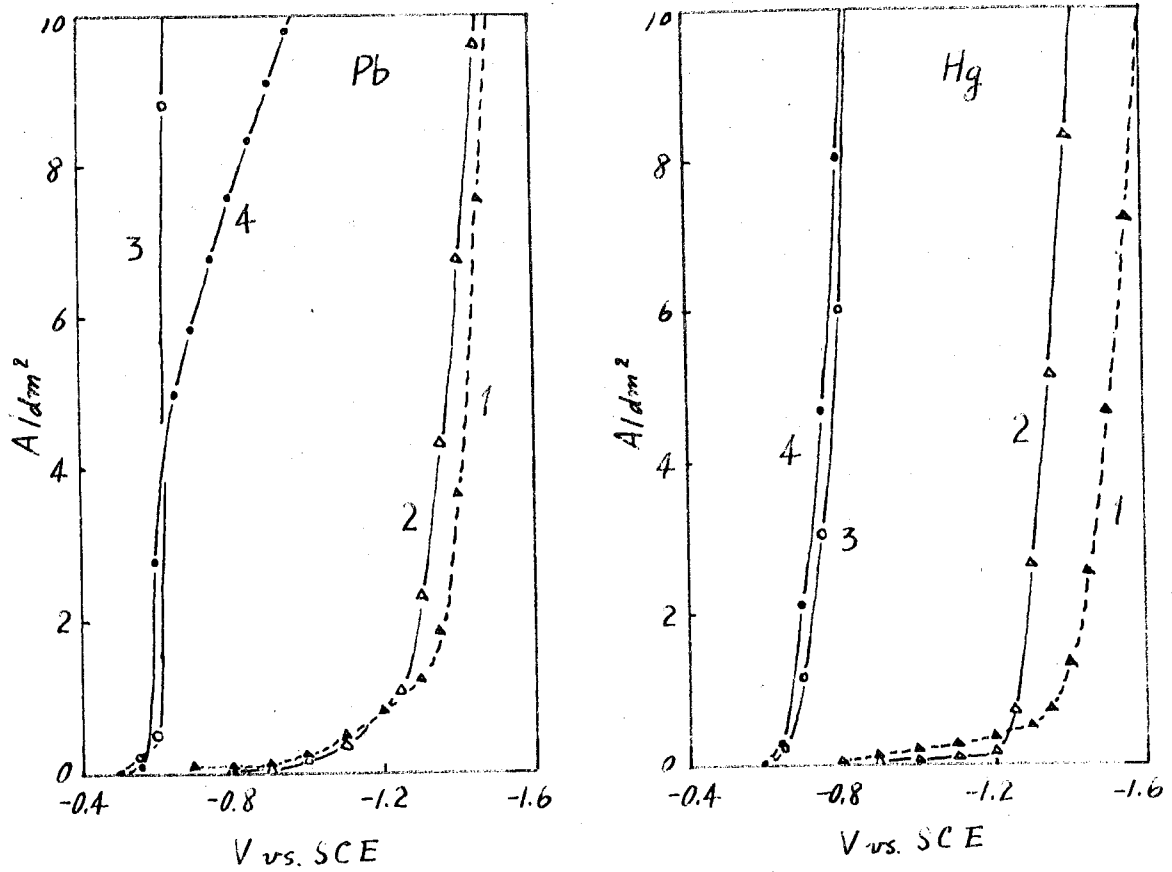
(1) 電流-電位曲線

前章までと同様の方法で測定した硫酸 α 性中に於けるアセトン-マレイン酸混合物の電流-電位曲線を図32に示す。鉛及び水銀陰極による電流-電位曲線の形状は大差は存しないが、鉛の場合に高電流密度域 (4 A/dm^2 以上) に於いて曲線の傾斜が急に緩くなったことが注目される。このため鉛陰極では相当卑電位でのマクロ電解が可能であるのに対し、水銀陰極ではマレイン酸の還元電位より卑電位では電解出来ず。また、アセトンの共存によりマレイン酸の還元電位は僅かに (約 0.02 V) 貴電位側に移行してゐる。

図33はマレイン酸-アクリロニトリル混合物 (アクリロニトリルの溶解度が小さいため溶媒としてメタノールを添加した) の鉛陰極による電流-電位曲線である。形状はアセトン-マレイン酸混合物の場合に似ているがアクリロニトリルの共存によりマレイン酸の還元電位がアセトンの場合と逆に卑電位側へ移行してゐる。

(2) 定電位マクロ電解結果

マレイン酸-アセトン混合物の鉛及び水銀陰極による



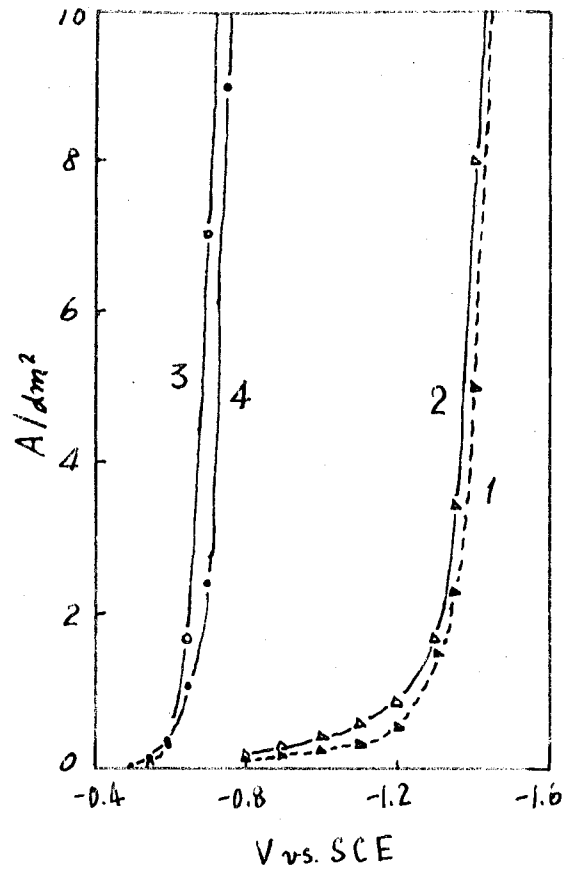
1 : 10 % 硫酸

2 : 10 % 硫酸 40 cc , アセトン 40 cc.

3 : 10 % 硫酸 80 cc , マレイン酸 4.70 g.

4 : 10 % 硫酸 40 cc , アセトン 40 cc , マレイン酸 4.70 g.

図 32. 鉛及び水銀陰極によるアセトン-マレイン酸混合物の電流-電位曲線 (20°C)



1 : 10% 硫酸 36 cc, メタノール 18 cc.

2 : 10% 硫酸 36 cc, メタノール 18 cc, アクリロ
ニトリル 9 cc.

3 : 10% 硫酸 36 cc, メタノール 18 cc, マレイン
酸 4.70 g.

4 : 10% 硫酸 36 cc, メタノール 18 cc, マレイン
酸 4.70 g, アクリロニトリル 9 cc.

図 33. マレイン酸-アクリロニトリル混合物の
電流-電位曲線 (鉛陰極, 20°C)

電解結果を表9に示す。電解例1, 2, 3は鉛陰極により電位Eをそれぞれ-1.50, -1.20, -0.90Vに設定し、マレイン酸からコハク酸生成^{*1}の理論量(2F/EU)に近い電流量を通じた結果であり、crossed hydrocoupling生成物であるテレピン酸、アセトン還元生成物であるイソプロピルアルコール及びプロパン、電極の消耗に由来するジイソプロピル鉛及び硫酸鉛及び水素の各生成物はそれぞれ陰極電位が昇である程電流効率が高いのに対し、マレイン酸還元によるコハク酸はこの逆である。一方、電解例4の本銀陰極では電流-電位曲線からも明らかのように鉛陰極の如く昇電位Eをかけるとは出来ず、マレイン酸の還元電位付近で電解せざるを得なかった。結果はテレピン酸の生成は僅かであってコハク酸が多量に生成した。

表10はマレイン酸とアクリロニトリルの混合物の電解結果であるが、両者のcrossed hydrocouplingから期待される4-シアノブタン-1,2-ジカルボン酸の生成^{*2}は認められず、多量のコハク酸が生成した。

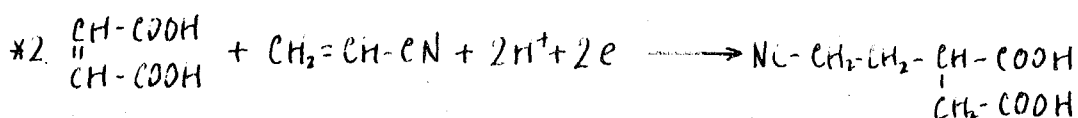
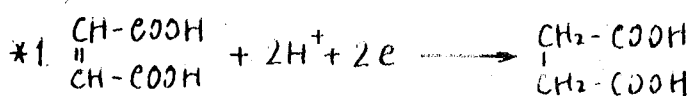


表9. アセトン-マレイン酸混合物の電解結果

陰極液組成: 10% 硫酸 40 cc, アセトン 40 cc, マレイン酸 4.70g.

番号	電解条件					生成物の収量及 μ 電流効率 $\%$						
	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A·hr	テレピン 酸	エハフ酸	1,7,7,8-テトラ フルオロ アルコール	プロパン cc	水素 cc	ジメチル 鉛(水銀)	硫酸鉛 (水銀)
1	Pb	-1.50	20~11	20	2.23	0.71 (11)	3.43 (70)	0.043 (2)	21 (5)	119 (13)	++	++
2	Pb	-1.20	13~1.4	"	2.05	0.48 (8)	3.92 (87)	0.022 (1)	2 (0.5)	17 (2)	+	+
3	Pb	-0.90	9~0.2	"	2.03	0.03 (0.5)	4.37 (98)	0			-	-
4	Hg	-0.85	28~0.5	"	2.13	0.11 (2)	4.39 (94)	trace			-	-

表10 マレイン酸-アクリロニトリル混合物の
電解結果

番号	陰極液組成				電解条件					収量及電流効率 (%)	
	マレイン酸 g	アクリロ ニトリル cc	10%硫酸 cc	メチル cc	陰極 材料	陰極電位 V vs SCE	電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A·hr	Crossed hydrocoupl- ing 生成物	マレイン酸
5	4.70	9	36	18	Pb	-0.90	25~3	20	2.15	—	4.34 (92)

第4節 考察

(1) 電流-電位曲線

マレイン酸の電流-電位曲線がアセトンの共存によつて若干貴電位側へ移行する現象は前2章に於いてアセトンの場合がアクリロニトリルの共存によつて貴電位側へ移行するのと対応してこの方が如く示して興味深い。このよう現象の本質は未だ明らかでないが crossed hydrocoupling 反応にとつて特徴的なものかどうかも明確ではないが, crossed hydrocoupling 反応がほとんど起るものとみられるマレイン酸-アクリロニトリルの組合せでは逆に卑電位側への移行する点が注目される。

今一つの電流-電位曲線の特徴は鉛陰極の場合に高電流密度域に於いて曲線の傾斜が鋭くなることである。二

のため鉛陰極ではマレイン酸の還元電位をはるかに越えてアセトンの還元電位で電解することによることは既に述べた通りである。電流-電位曲線測定後直ちに陰極を取り出してその表面を観察すると赤色の細状物が付着しており、恐らくジイソプロピル鉛であるが、これが直接あるいは分解して生成するラジカルがマレイン酸の電極反応を抑制するためこのような現象がみられると考えられるが、詳細は不明である。

(2) 定電位での電解

この *crossed hydrocoupling* 反応の電流効率は最適条件でも10%程度であり、かつ多量の副生コハク酸中からテレピン酸を分離することが極めて困難であるのでテレピン酸の合成反応としての価値は小さい*。

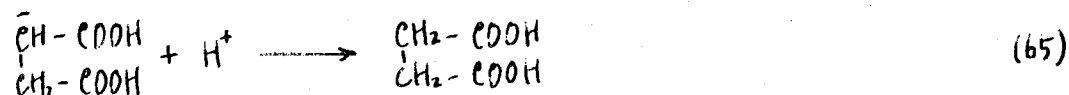
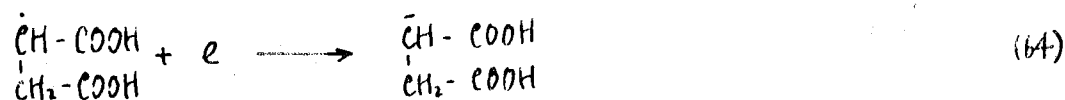
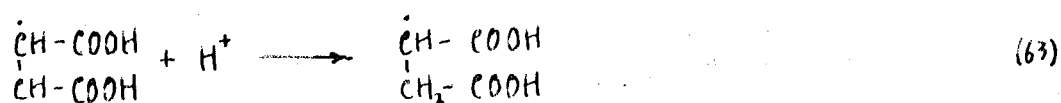
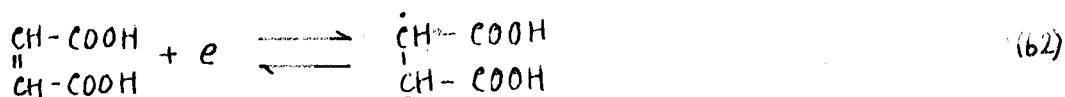
ニホ子での硫酸の性中に於けるアセトンとアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* 反応では電流効率に於いて鉛陰極の水銀に若干劣っていたのに対し、マレイン酸とアセトンの場合は逆に鉛陰極が圧倒的に優っていた。これは既に述べたように鉛ではアセトンの還元が起る程の卑電位で電解出来るためであって、両電極をアセトンの還元が

*テレピン酸は用途の面からみても必ずしも重要なものではない。

ほとんど起るものと考えられる貴電位での結果と比較すれば、 Hg^{2+} も継電流効率から水銀の方がむしろ若干優れているようにある。このことはこの反応の機構を論ずる際には極めて重要なことである。

(3) 電極反応機構

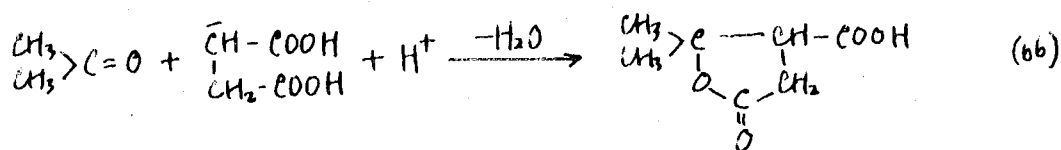
マレイン酸を硫酸酸性中で電解還元（主として鉛陰極が用いられる）すれば収率良くコハク酸が得られることはよく知られている。一方、マレイン酸はポラログラフ法を酸性中에서도示すのでこの方面からの研究も多く、Elving⁷¹⁾はコハク酸の生成機構を次のように考えている。即



ち、(62)は可逆的であり電位決定過程であり、(63)はpH依存過程である。(64)及び(65)は電位及びpHにほとんど無関係な過程である。

従って、(62)は(64)に比べて遅い電極反応と考えられ、

(65)の連立反応によつてはマレイン酸還元による陰イオン中間体(64式右辺)の生成もある程度考えられるので、ニクロアセトンに付加(第4級アンモニウム塩中に在けるアセトンとアクリロニトリルとのcrossed hydrocouplingの機構と軌を一にする)によつてテレピン酸は生成するのである(66式)。しかし、それならばアセトン自体の還元は二の反応に何れも関係ないはずであるにもかかわらず



実際のマクロ電解では電解液1にするようにアセトン自体の還元が二の反応が円滑に進行するための必須条件のようである。また、陰イオン中間体の捕捉剤としての高い能力が既に確認されているアクリロニトリルの共存下でマレイン酸を電解しても期待されるcrossed hydrocoupling生成物が得られなかった^{*}こともこの機構を支持し難い理由の一つである。

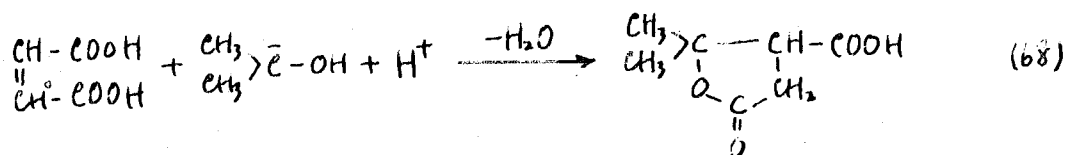


とは言ふ、アセトン還元が起るのと考えられる電位でも僅かだがテレピン酸の生成がみとめられることのみ

* crossed hydrocoupling生成物の検索はその性状が明らかでないためであつて必ずしも十分とは言ふことが出来た。

この機構を完全に否定することは出来ず、恐らくこのよう
な電位では(66)式によるテレピン酸の生成があるにはあ
るが陰イオン中間体側に何んらかの原因^{*}があって電流効率
が極めて低いものと考えられる。

しかしこれによつて、この crossed hydrocoupling 反応はアセ
トンの還元が起る程の電位に於いての比較的円滑に進
行するのであるから、アセトンとアクリロニトリルとの硫
酸及び水中に於ける crossed hydrocoupling と同様アセトン
の還元による陰イオン中間体がマレイン酸に付加する反応
機構を採用すべきであろう。アクリロニトリルの場合は



比べこの反応の電流効率が低い理由の一つはマレイン酸
が電極面で自ら電極反応を受けつつその中の未反応分子に
よつてアセトン還元による陰イオン中間体を捕捉するので
あるから未反応マレイン酸の電極面近傍に於ける
濃度は相当は下せられることであろう。また、今のと
ころ実証は出来ないのでマレイン酸の陰イオン中間体付加に對
する活性度がアクリロニトリルのとより低いことも一因

* 例えば(65)式の反応が非常に速いとも考えられるが、詳
細は不明である。

かま知小存い。

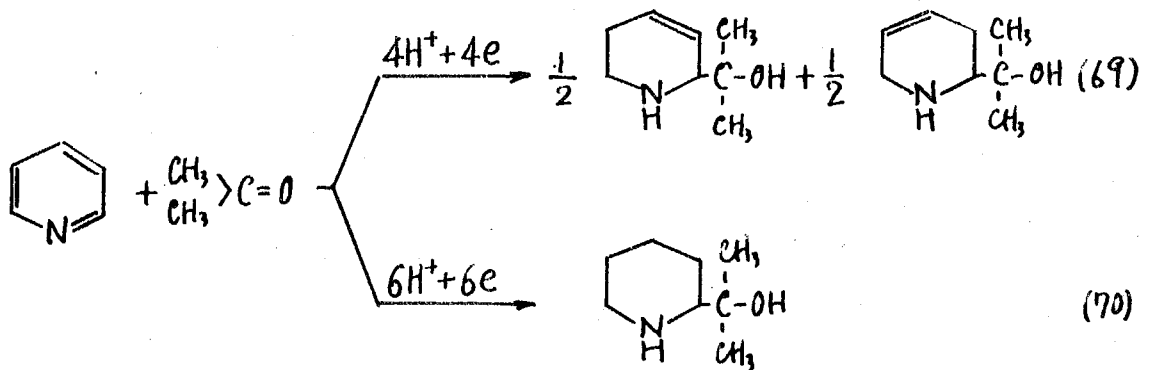
第5章 硫酸酸性中に於けるアセトンとピリジンとの crossed hydrocoupling

第1節 緒言

前章までの結果及び考察から、若干の未解明の問題も存くは存り、アセトンと活性オレフィン化合物との crossed hydrocoupling 反応はアセトンの還元によつて生成した陰イオン中間体が活性オレフィン化合物の陽分極した β 炭素に求核的に付加することによつて進行すると考えに至った。従つて、活性オレフィン化合物自体が電極反応を受けたような場合には電流効率が低下したわけである。

このような観点からアクリロニトリルあるいはマレイン酸の如き α, β -不飽和化合物で存くとも陽分極した炭素をもち、アセトンの還元電位附近で還元される適当な化合物を選ばばアセトンとの crossed hydrocoupling 反応を高効率に行ふことが出来ると予想される。第1章で述べたようにピリジンは^(酸性中では)窒素原子上の形式陽電荷によつて2及び4位の炭素が強く陽分極してあり、また予備的に電流-電位曲線の測定によれば還元電位もアセトンのそれより若干卑であつたので上の条件をかなりよく満たし得ると考えら

れる*1。そこで、アセトンとピリジンの混合物を硫酸酸性
 中で水銀を陰極として -1.3 V の陰極電位で電解したと
 予想通り用滑に両者の間で *crossed hydrocoupling* 反応が進
 行して、2-[テトラヒドロピリジル]-ジメチルカルビニ
 ル (Δ^{15} -及び Δ^{26} -テトラヒドロ体のほぼ等量混合物)*2
 及び少量の2-ピペリジルジメチルカルビニルが生成し、電流
 効率及び収率は各々 85% 及び 95% 以上に達した。



そこで、この反応を水銀以外の陰極材料を用
 いて行い陰極材料としては水銀が最適であることが確めら
 れたので、次に水銀陰極によりアセトン以外の脂肪族ケトン
 に拡張した結果を対応する *crossed hydrocoupling* 生成物*3

*1. ピリジンは硫酸酸性中で電解還元されてピペリジンを生
 成することは古くから知られており^{46,75)}、硫酸酸性中
 はボローログラフ液を示さず、還元電位は測定されてい
 る⁷⁶⁾。

*2. 新規化合物。

*3. テトラヒドロ体は必ずしも新規化合物である。

が得られたが、電流効率ではアセトンに及ばなかった。

そこで次に水銀陰極によつてアセトンと種々の置換ピリジン（5種のモノアルキルピリジン，2種のジアルキルピリジン，1種のトリアルキルピリジン及び3種のアミノピリジン）との混合物を電解し各々対応する *crossed hydrocoupling* 生成物^{*1}を得るとともに，置換基の種類，数，位置等の影響を検討した。

また，ピリジンはアクリロニトリルと異り重合やアルカリ融媒による加水反応を行わないのでアルカリ性中に於ける電解も試みたが，*crossed hydrocoupling* 反応はほとんど起らなかった。

また，電極反応機構の検討に役だつと思はれる二三の関連化合物の単独電解も行った^{*2}。

更にピリジンとアクリロニトリルのアセトン還元による陰イオン中間体に対する活性度を比較するためアセトン-アクリロニトリル-ピリジンの3成分系の電解も行った。

*1. テトラヒドロ体は「ずいも新規化合物である。

*2. 従来のピリジンの電解結果は電位，電流効率等が明確に示してあるものが多いので本章に於いて再吟味した。

オ2節 実験

(1) 電解装置

電解槽，電源及び付属装置はリザンモオ2章の実験で
使用したものと同一である。

(2) 試薬

アセトン，脂肪族ケトン類及び電極材料の精製及び調
製はオ2章で詳しく説明した通りである。

ピリジン：市販の特級試薬を酸比バリウムとともに煮
沸後蒸留精製した。

ピリジン硫酸塩：ピリジンを稀硫酸で中和後濃縮乾燥
して得られた粗結晶を無水アルコールから再結晶シテケ
ーター中に保存した。

アルキルピリジン類：市販の特級及び一級試薬を
蒸留して使用した。

アミノピリジン類：市販の特級試薬をそのまま使用し
た。

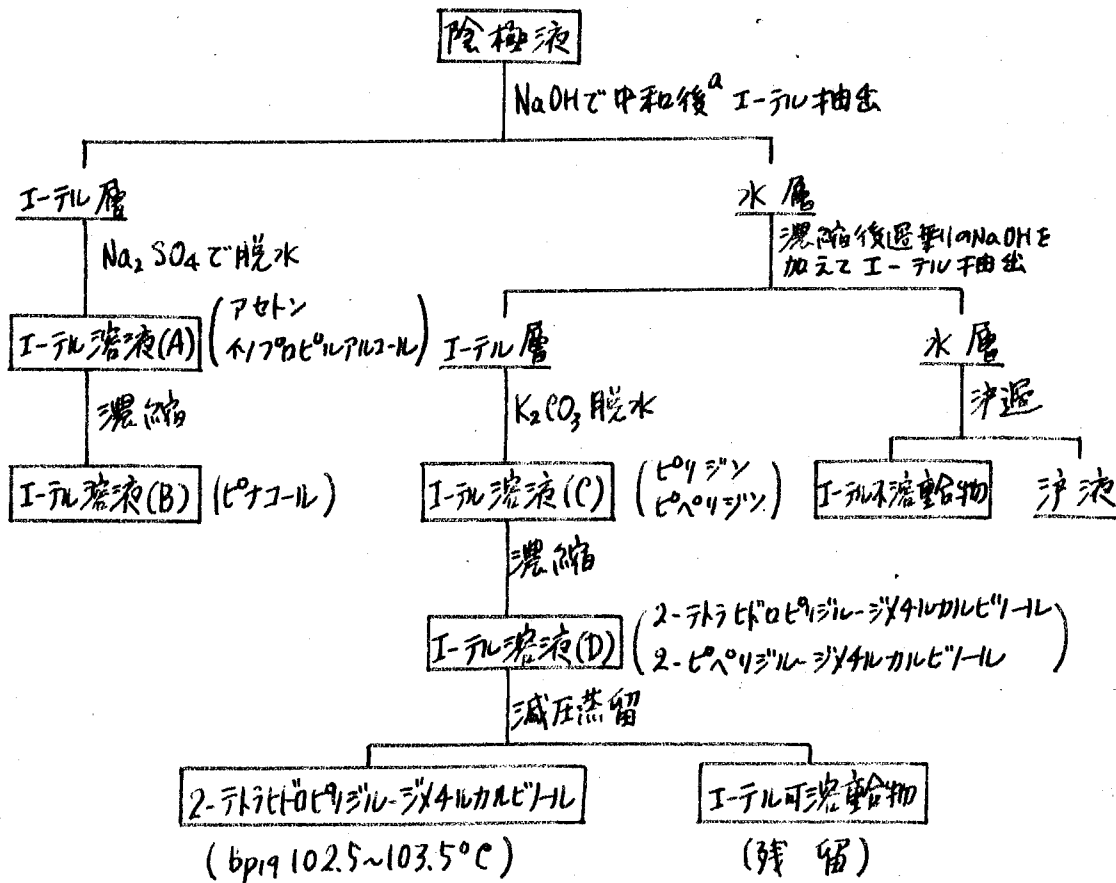
N,N-ジメチルアミン：市販の一級試薬を蒸留して使
用した。

2-ピリジルジメチルカルビノール：ピリジンとアセト
ンをアルミニウム沫及び少量の昇汞と水銀の存在下で反応

とせて合成した¹¹²⁻¹¹³⁾。沸菜 (93 ~ 96 °C / 17 mmHg), 屈折率 (n_D^{18} 1.5108) 及び赤外線吸収スペクトルが別法¹¹⁴⁾ (後述) で合成したものと一致した。

(3) 生成物の分離

図34はアセトン-ピリジン混合物の電解生成物の分離法の大略であるが, 脂肪族ケトン-ピリジン混合物及びアセトン-アルキルピリジン混合物の電解生成物も同様に分離された。アセトン-アミノピリジン混合物の電解生成



a: 塩基成分が遊離した程度 (pH 11以下) = 中和

図34. 電解生成物の分離法

物に712は陰極液をアルカリ性にしたとき析出する結晶及び母液のエーテル抽出液の蒸留残に712のみ crossed hydrocoupling生成物の簡単な検索を行ったが、1154の電解から単離確認できなかった。アセトン-アクリロニトリル-ピリジン3成分混合物の電解生成物は図34の方法に準じ、オ2章図2の方法も試みて分離した。以上に説明した以外の電解の場合も図34の方法に準じて生成物を分離した。

アセトンとピリジンと1154の crossed hydrocoupling生成物の蒸留による分離は主生成物2-テトラヒドロピリジルジメチルカルビノールを数回蒸留して副生2-ピペリジルジメチルカルビノールを完全に除くことは出来たが、2-(Δ^{15} -テトラヒドロピリジル)-ジメチルカルビノールと2-(Δ^{26} -テトラヒドロピリジル)-ジメチルカルビノール間の分離^{*1}が主生成物1154の2-ピペリジルジメチルカルビノールの単離^{*2}は互いに沸点が近接しているため出来なかった。脂肪族ケトン-ピリジン及びアセトン-アルキルピリジンからの crossed hydrocoupling生成物に関しても同様であった。2-

*1. ガスクロマトグラフィー(トリトン305X)によっても分離できなかった。

*2. ガスクロマトグラフィー(トリトン305X)によっても分離。

ポリジル-ジメチルカルビノールの単離分解に於ける生成物である2-イソプロピルピリジン及び2-イソプロピルピペリジンはいずれも蒸留によって単離された。

(4) 生成物の定量

ガス状及び液状生成物の定量は全て表10に示した使用条件でガスクロマトグラフィ- (柳本製作所製GC-550 T型装置) によって行った。即ち、図34のイ-テル溶液(A)はPEG-6000^(カラム) (65°C) によりイソプロピルアルコールE, イ-テル溶液(B)はPEG-6000カラム (150°C) によりピナコールE, イ-テル溶液(C)はトリトン305Xカラム (95°C) によりピペリジンE, イ-テル溶液(D)はトリトン305Xカラム^(160°C) により2-テトラヒドロポリジル-ジメチルカルビノール及び2-ピペリジル-ジメチルカルビノールEをそれぞれ定量した。前三者は絶対検量線法, 後二者はキリリンによる内部標準法によった。アセトン-ピリジン間以外のcrossed hydro-coupling生成物はテトラヒドロ体を絶対検量線法で, 生成量の少くとも1ヶキサヒドロ体はテトラヒドロ体とピーク面積-重量間には比例関係^{*}があると決定して大略量を求めた。

イ-テル可溶及び不溶の重合物は揮発性物と出来た方を除

* 元素組成, 構造, 分子量, 沸點等の似た化合物間では熱伝導度型検出器を用いた場合ある程度比例関係が期待される, 実験も示している。¹⁵⁾

表 10 ガスクロマトグラフ—使用条件

分析対象物	カラム			キャリアー		カラム 温度 °C	保持時間 min.
	固定層液体	長さ m	内径 mm	ガス	流速 ml/min.		
イソプロピルアルコール	PEG ^a -6000	2.25	3	H ₂	10	65	2.5
ピナコール	"	"	"	"	"	150	2.3
プロパン	シリカゲル	"	"	Ar	"	100	5.8
水素	MS ^b -5A	"	"	"	"	"	1.0
トリジン	トリトン 305X	2.0	5	H ₂	40	95	10.3
ピペリジン	"	"	"	"	"	"	5.7
2-テトラヒドロピリジン-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	160	10.5
2-ピペリジン-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	8.8
2-(テトラヒドロ-6(2)-ピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	9.8
2-(6(2)-メチルピペリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	7.3
2-(テトラヒドロ-5(3)-ピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	13.5
2-(5(3)-メチルピペリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	10.5
2-(テトラヒドロ-4-ピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	15.0
2-(4-メチルピペリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	12.0
2-(テトラヒドロ-4-イカルピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	19.5
2-(4-イカルピペリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	16.0
2-(テトラヒドロ-4-イソピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	180	10.3
2-(4-イソピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	8.4
2-(テトラヒドロ-2,6-ピリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	9.7
2-(2,6-ジメチルピペリジン)-ジメチルカルビニール	"	"	"	"	"	"	8.2 ^c (7.9)

表10 (続き) ガスクロマトグラフィー検用条件

分析対象物	カラム			キャリアー		カラム温度 °C	保持時間 min.
	固定相液体	長さ m	内径 mm	ガス	流速 ml/min.		
2-(テトラヒドロピリジル)-メチルカルビトール	トリト 305X	2.0	5	H ₂	40	160	18.0
2-(ピペリジル)-メチルカルビトール	"	"	"	"	"	"	15.1
2-(テトラヒドロピリジル)-ジメチルカルビトール	"	"	"	"	"	"	22.1
2-(ピペリジル)-ジメチルカルビトール	"	"	"	"	"	"	19.1
2-イソプロピルピリジン	"	"	"	"	"	"	4.7
2-イソプロピルピペリジン	"	"	"	"	"	"	4.0
α-ヒドロキシ-メチルバレロニトリル	PEG ^a -6000	2.25	3	"	10	190	3.5
γ,γ-ジメチルγ-ブチロラクトン	"	"	"	"	"	95	6.5

a: ポリエチレングリコール b: モレキュラーシーブ
c: 2成分

11 以下のうち秤量した。

オ3節 生成物の同定

2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビトール, 2-ピペリジル-ジメチルカルビトール, 2-[テトラヒドロアルキルピリジル]-ジアルキルカルビトール類, 重合物状物質, 構造不明微量生成物, 2-イソプロピルピリジン及び2-イソプロピルピペリジンを除く生成物の多くは既に前

本章での電解でも得らなかつた標準試料の入手が容易であるのでガスクロマトグラフィーによつて同定した。

(1) 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビノール

2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビノールは分離困難な2つの異性体から成る上、新規な化合物でもあるので特に入念な方法で同定しニミの誘導体も合成した。以下同定の手順を述べる。

i) 蒸留精製した遊離の塩基(2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビノール, 以下単に塩基と呼び)はユニオン臭のある粘稠な液体で, エーテル, ベンゼン, アルコール等ほとんど有機溶媒及び水に易溶で, 水溶液は強アルカリ性を呈した。

ii) 沸點: $102.5 \sim 103.5^\circ\text{C} / 19\text{mmHg}$.

屈折率: $n_D^{20} 1.4929$.

iii) 遊離塩基及びニミの塩の融點及び元素分析結果は次の通りである。ニミも母体を $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ とした計算値に合っている。

ピクリン酸塩: ベンゼンより再結晶, $\text{mp } 129 \sim 132^\circ\text{C}$.

元素分析: C 45.50, H 5.10, N 15.61; $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ として

* 2-n-プロピルピペリジン。ドクニンジン (*Conium maculatum*) に含有されるアルカロイド¹¹⁶⁾。

の計算値 = C 45.41, H 4.90, N 15.13.

硫酸塩 = n-ブタノールより再結晶, mp(dp) 225~227
°C. 元素分析 = N 7.34; $C_8H_{15}NO \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$ としたの計算値
: N 7.28.

硝酸塩 = 無水アルコールより再結晶, mp 85.5~86.5°C.
元素分析 = C 46.63, H 8.04, N 14.13; $C_8H_{15}NO \cdot HNO_3$ としたの
計算値 = C 42.05, H 7.90, N 13.72.

遊離塩基 = 元素分析 = C 69.02, H 10.86, N 9.95; $C_8H_{15}NO$
としたの計算値 = C 68.04, H 10.71, N 9.92.

iv) 塩基 E の 1% 水溶液として 0.1 N 塩酸で電位差滴定
したところ, pH 6.8 に唯一つの変曲点をもち滴定曲線が得
られた。一塩塩基として分子量を求めると 142.7 となり
 $C_8H_{15}NO$ としたの計算値 142.22 にほぼ一致した。

v) 塩基の赤外線吸収スペクトル (図 35) は約 3350cm^{-1} に
水酸基に基づくと思われる吸収が認められた。

vii) 塩基 E を無水ピリジン中で等モルの塩化ベンゾイルで
ベンゾイル化したところ, ほぼ定量的にベンゾエートが得
られた。ベンゼンより再結晶, mp 101~103°C. 元素分
析 = C 73.25, H 7.81, N 5.60; $C_{15}H_{21}NO_2$ としたの計算値 = C
73.44, H 7.81, N 5.91. このベンゾエートは赤外線吸収

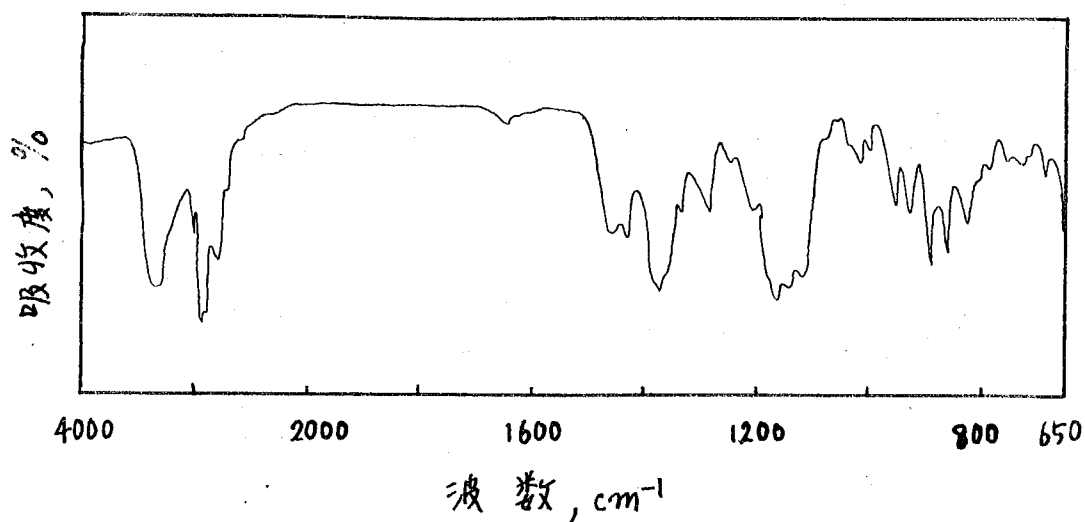


図35. 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニール
の赤外線吸収スペクトル

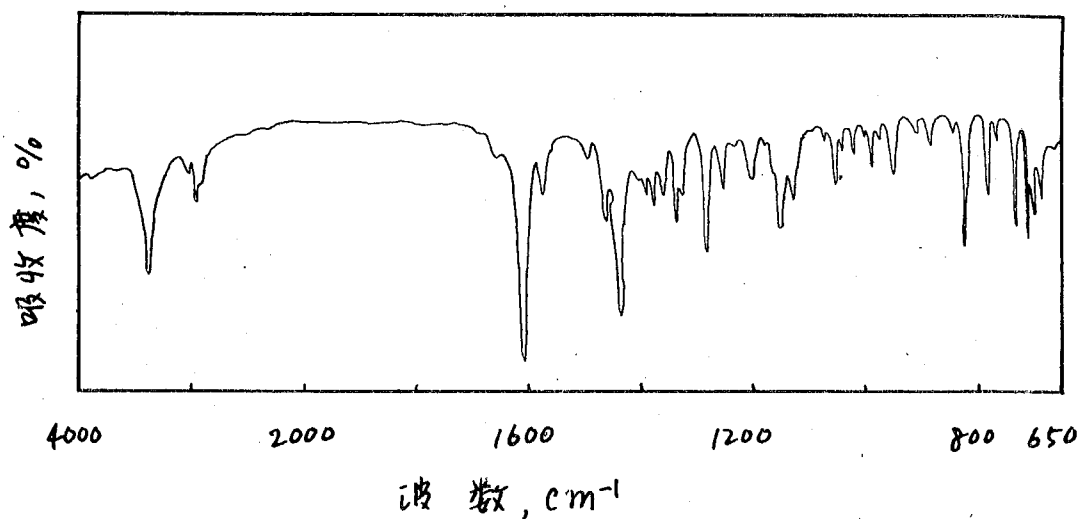


図36. 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニール・*N*-ベンゾエートの赤外線吸収スペクトル

スペクトル(図36)に水酸基に基づくと思われる吸収(3370 cm^{-1})を示し、酸に不溶であるので *N*-ベンゾエートと推定される。従って、窒素はオ1級またはオ2級である。

ベンゾイル化に際して塩基ベンゾイルを2倍モル以上
 使用しても同一のベンゾエートしか得られなことは、
 この塩基中の水酸基はベンゾイル化困難なチ3級と考えら
 れる。

Ⅵ) 脱水酸基を乾燥塩化水素¹¹⁷⁻¹¹⁸⁾、 p -トルエンスルホン酸¹¹⁹⁾、
 沃化水素酸¹²⁰⁾及び沃素¹²¹⁾等を用いて試みたが、どれも成功しな
 かった。この結果もまた水酸基がチ3級であることの証
 拠の一つである。

Ⅶ) 塩基を稀硫酸中で0.5N臭化カリウム-臭素酸カリウ
 ムで臭素滴定したところ、塩基1モルに対し臭素(Br_2 とし
 て)0.93モルを吸収した。従って、塩基はピリジン核中
 に一箇の二重結合を残したテトラヒドロピリジン誘導体と
 考えられる*。しかも、臭素の吸収が速かであることから
 この二重結合の極性は小さいとみられ、恐らく窒素には隣
 接してはいないであろう。

Ⅷ) 次に塩基の不飽和部の還元を試みた。まず、ピリ
 ジン核の還元は一般的に用いられる金属ナトリウムによる
 還元¹²²⁾を行ったが全く還元せず原料塩基が回収された。
 このことは塩基がもはやピリジン核としての性質を失って

* 不飽和アミンへの臭素の付加がほぼ定量的であることは
 第10章のアリルアミンの定量の際に確認して⁸⁸⁾いる。

113 = とを示して113。

$\epsilon = 2$, ニッケル触媒 (ラネーニッケル W-7) により高圧 (76 ~ 61 atm) 水添したと = 3, 常温で速かにほぼ理論量の水素を吸収して 2-ピペリジル-ジメチルカルビニールが得られた。このものは既知の化合物であり, 別途合成品^{114)*1}と同一とされた。

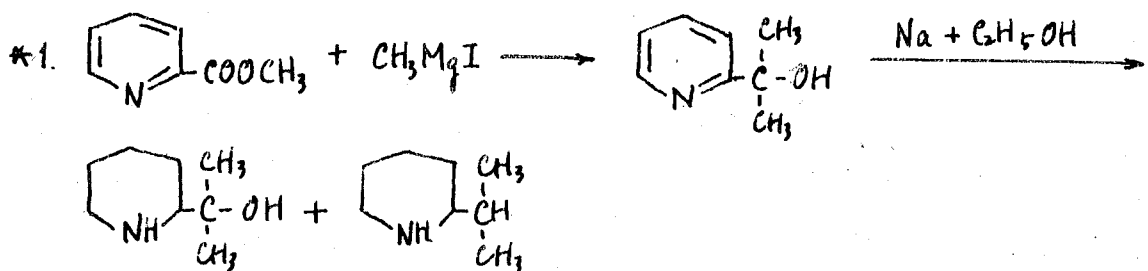
沸点: $107 \sim 107.5^\circ\text{C} / 26 \text{ mm Hg}$ (文献値¹¹⁴⁾: $92.5 \sim 93^\circ\text{C} / 12 \text{ mm Hg}$; 別途合成品: $104.5^\circ\text{C} / 23 \text{ mm Hg}$)

屈折率: $n_D^{28.5} 1.4777$ (別途合成品: $n_D^{28.5} 1.4775$)

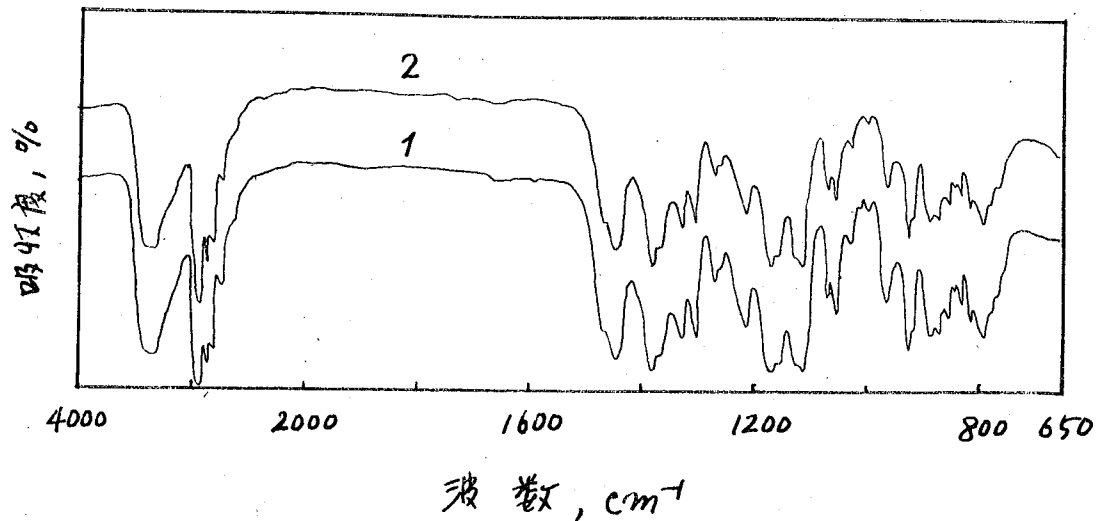
ガスクロマトグラフィ^{*2}: 保持時間 8.8 分 (別途合成品 8.8 分)

ピクリン酸塩: ベンゼンより再結晶, mp $138.5 \sim 139^\circ\text{C}$ (文献値¹¹⁴⁾, 139°C ; 別途合成品, 139°C), 別途合成品との混融によつて融点降下しない。

赤外線吸収スペクトル: 遊離塩基 (図37) 及びピクリン酸塩 (図38) とともにそれぞれ別途合成品に一致した。

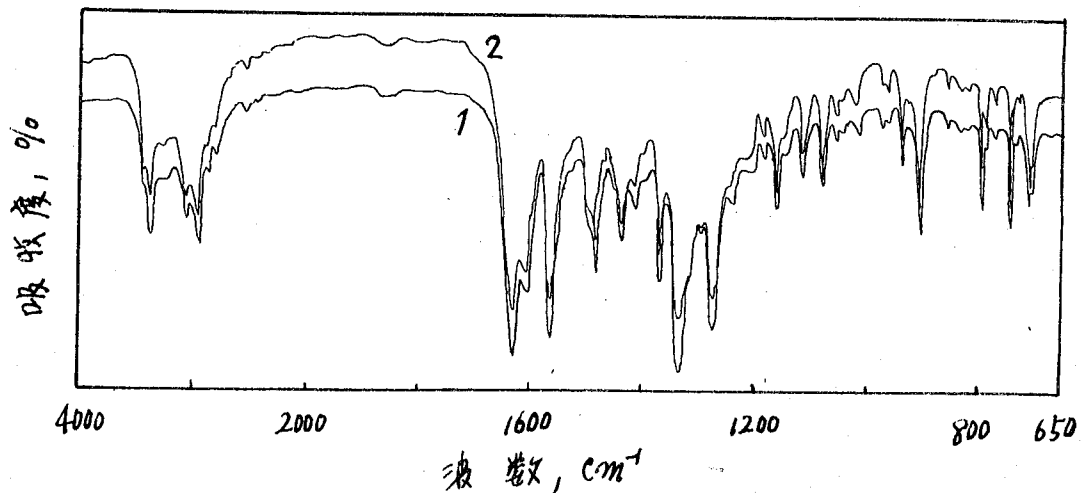


*2. 使用条件は表10に記載してある。



- 1 : 電解生成 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビ
 ノールをニッケル置えたもの。
 2 : 別途合成品

図37. 2-ピペリジル-ジメチルカルビノールの赤外線
 吸収スペクトル



- 1 : 電解生成塩基のニッケル置えたものから誘導
 2 : 別途合成品から誘導
- 図38. 2-ピペリジル-ジメチルカルビノール・ピクリ
 ニ酸塩の赤外線吸収スペクトル

x)以上の結果から、この塩基の構造については二重結合の位置を除いて全て明らかになったわけである。二重結合の位置は7位及び4位の可能性が最も大きく、1及び6位はほとんど可能性がない。2及び5位は二重結合の極性が小さいことから可能性が小さいと考えられる。従って、塩基はテトラヒドロピリジン核の2位に2-ヒドロキシ-イソプロピル基 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ の付いた Δ^{15} または Δ^{36} -テトラヒドロピリジンであろう。即ち、2-[Δ^{15} -テトラヒドロピリジン]-ジメチルカルビトールあるいは2-[Δ^{36} -テトラヒドロピリジン]-ジメチルカルビトールと考えられる。

そこで、二重結合の位置を完全に決定するために塩基を過マンガン酸カリウムで酸化分解し、分解生成物を精査した。一般にこの種のピペリジン核を有するアルカロイド類の構造決定のための酸化分解はアミン部分をアシル化して保護したのち行うのが通例であるので^{123~126)}、まず塩基のN-ベンゾエートを酸化した。しかし、核の開裂が不十分でジオール型と思われる酸化生成物^{*}が得られたに過ぎず、

* mp(dp) 211°C, 元素分析: C 64.32, H 7.28, N 4.97; $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ と12の計算値: C 64.50, H 7.58, N 5.01. 赤外線吸収スペクトル (図39). 2-[5]ヒドロキシ-ピペリジン]-ジメチルカルビトール・N-ベンゾエートと見られる。

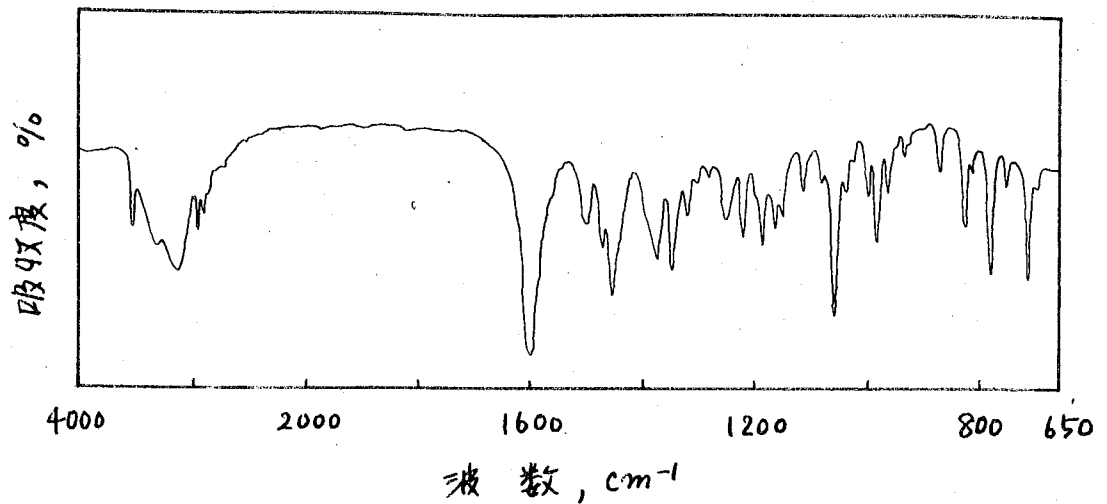


図39. 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニール・N-ベンゾエートの過マンガン酸カリウム酸化生成物の赤外線吸収スペクトル

二重結合の位置を決定するに至ら行わった。そこで、酸化分解の条件を種々検討した結果、遊離塩基をアルカリ性水溶液中、常温で酸化するのが最も適切であることがわかった*。

塩基 25.5 g (0.18 モル) と水酸化カリウム 3 g を約 300 cc の水に溶かし、冷却した後から 0.33 M 過マンガン酸カリウム 2.95 l (0.97 モル) を退色状況を観察しながら滴下した。過マンガン酸カリウムの量と退色時間の関係は図40のようであり、塩基 1 モルに対し酸素約 7 g-原子相当の過マンガン酸カリウムが必要であった。また、塩基に還元剤が混入すると退色速度が遅く

* 水素原子を有するアルカライド類では構造決定のために遊離塩基を酸化しない例がある。^{12b)}

行ったので酸素約 8 g-原子相当量で反応を止めた。反応液は二酸化マンガンを濾去し、濾液(アンモニア臭あり)は減圧濃縮後塩酸を加えて酸性にした。この際に炭酸ガスが発生し、塩化カリウムが析出したので二山を濾去し、濾液(酢酸臭あり)を再び濃縮したと二山留液中から長大な針状結晶として修酸ニ水和物が得られた。mp 102~103°C, 元素分析: C 19.35, H 4.82; $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ としての計算値: C 19.36, H 4.86。一方, 赤褐色粘稠な残留物はメタノールを加えて塩化カリウムを分離後少量の濃硫酸を

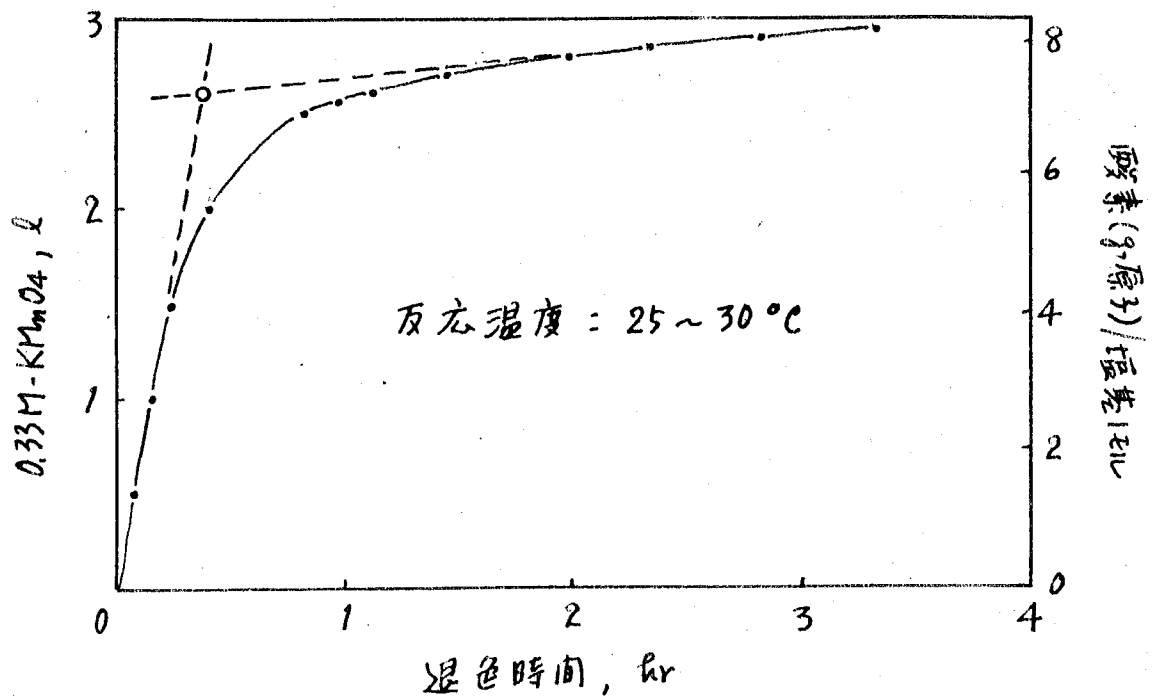
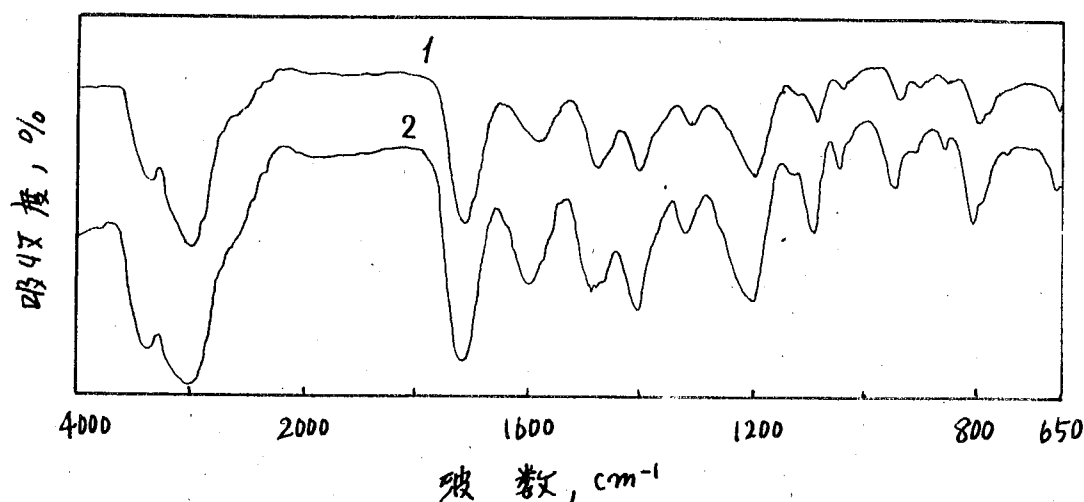


図40. 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルボニールの過マンガン酸カリウム酸化に於ける退色状況

加えて長時間(20時間以上)環流して酸化生成物中の有機酸類をエステル化した。少量の水で粥状にした重炭酸ナトリウムで反応液を中和後メタノールの大部分を留去し、残留をエーテルで抽出した。エーテル溶液を濃縮後減圧蒸留して修酸メタルの外に沸點 $135 \sim 138^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$ のエステル 6.5g を得た。収率約 20% 。このエステルは淡黄色粘稠な液体であったが、数日後固化して融點 $43 \sim 65^\circ\text{C}$ の固体となった。後述のこのエステルの加水分解結果から、このエステルは $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHOC}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$ と $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NHOC}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$ のほぼ等量混合物と考えられる。元素分析: C 49.73, H 8.03, N 7.58; $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$ としての計算値: C 50.78, H 7.99, N 7.40; $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_4$ としての計算値: C 47.99, H 7.48, N 8.00。また、このエステルを常法によりフェニルヒドラジンと加熱してフェニルヒドラジッドを得た。N-ブタノールから再結晶, mp $181 \sim 184^\circ\text{C}$ 。元素分析: C 57.15, H 6.77, N 16.87; $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ としての計算値: C 58.85, H 7.22, N 15.84; $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ としての計算値: C 57.36, H 6.82, N 16.72。

次に == で得られたエステル 2.6g に 6N 塩酸 40cc とアルコール 30cc を加えて均一溶液とし、約 70°C で5時間加熱して加水分解した。反応液を減圧蒸留して白色結晶 2.7g

が得られたので、これをアセトンで処理してアセトン不溶部と可溶部に分けた。不溶部はn-ブタノールから再結晶して融点 $119 \sim 120^\circ\text{C}$ の結晶 0.7g を得た。このものは融点、標品との混融試験及び赤外線吸収スペクトル(図41)等により β -アラニン塩酸塩と特定された。元素分析: C 29.01, H 6.64, N 11.19; $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ としたの計算値: C 28.70, H 6.42, N 11.16。一方、再結晶母液は濃縮し水

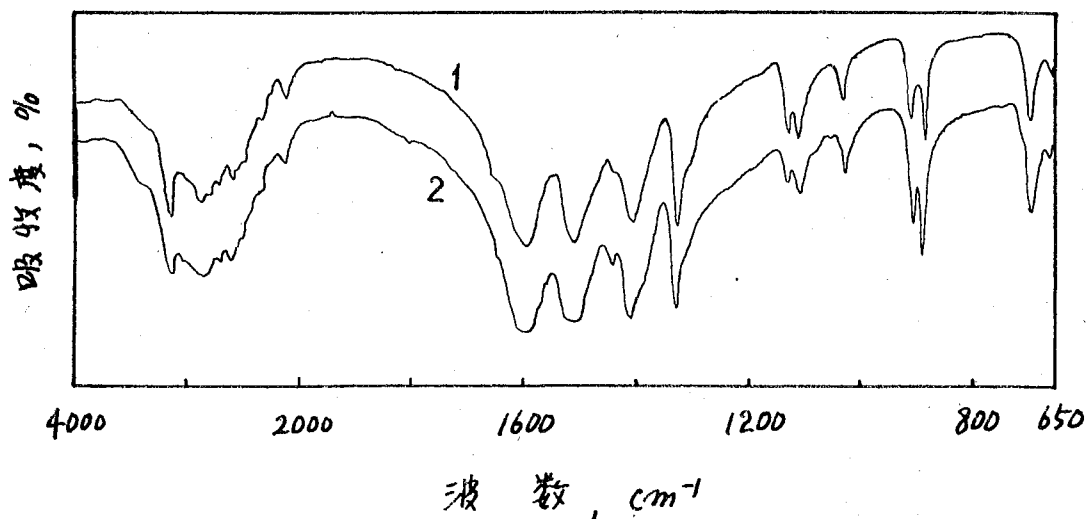


- 1 : 酵化分解生成物
2 : 標品 (mp $120 \sim 122^\circ\text{C}$)

図41. β -アラニン塩酸塩の赤外線吸収スペクトル

を加えて濃縮し完全にn-ブタノールを除去した後、稀薄水溶液として陰イオン交換樹脂 (Amberlite IR4B) で処理した。樹脂の充填塔通過後の水溶液を濃縮乾燥して融点

(分解) 231~233°Cの物質 0.3gを得た。ニのものはニンヒドリン反応が陽性であり、融点(分解)及び赤外線吸収スペクトル(図42)からグリシンと同一であると定めた。元素分析: C 31.77, H 6.42, N 18.66; $C_2H_5NO_2$ としての計算値: C 32.00, H 6.71, N 18.36。

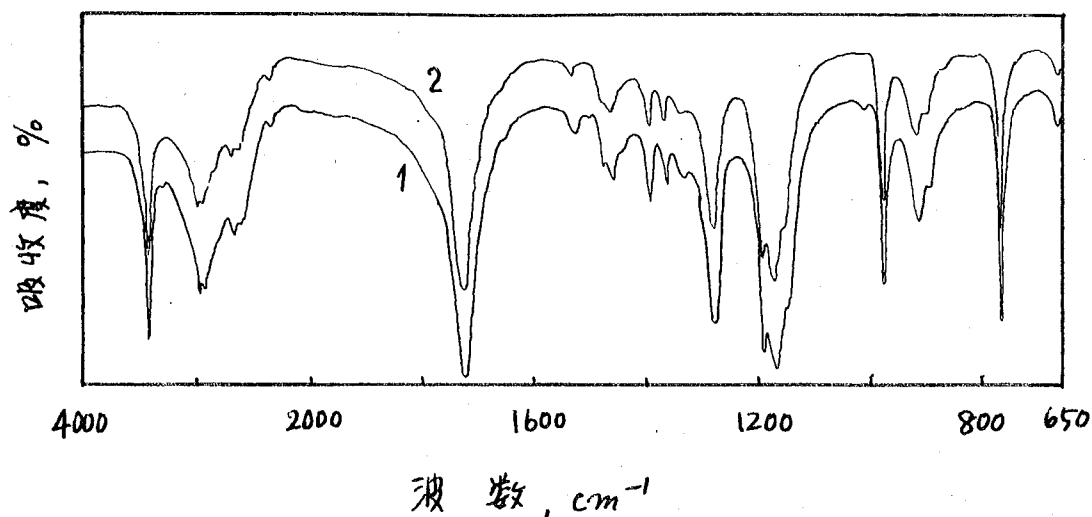


- 1: 酸比分解生成物
2: 標品 (dp 233°C)

図42. グリシンの赤外線吸収スペクトル

一方、アセトン可溶部はアセトンを留去して残った固体を約80°Cで減圧昇華せしめて融点79~80°Cの針状結晶1.2g(収率87%)を得た。ニのものは別途合成品^{(27)*}との混融試験及び赤外線吸収スペクトル(図43)によつてα-ヒ





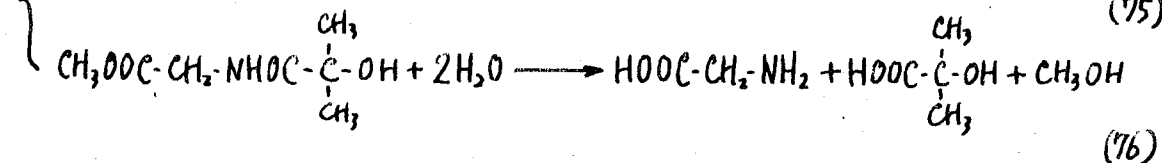
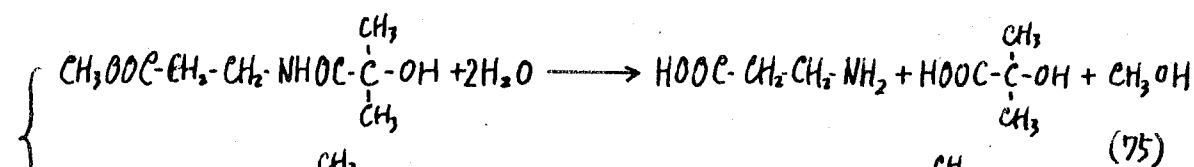
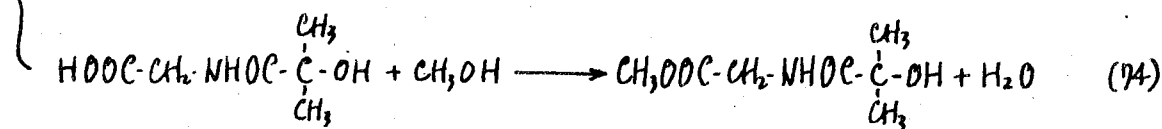
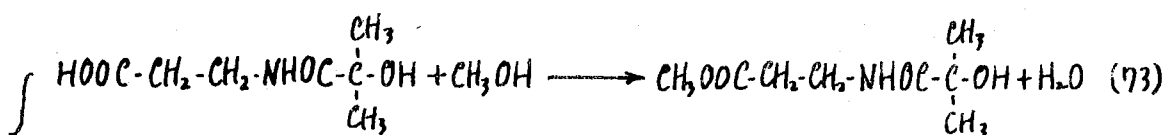
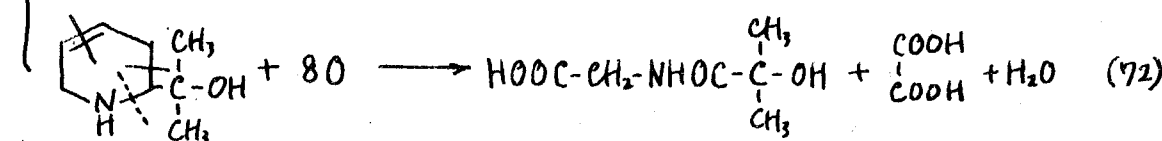
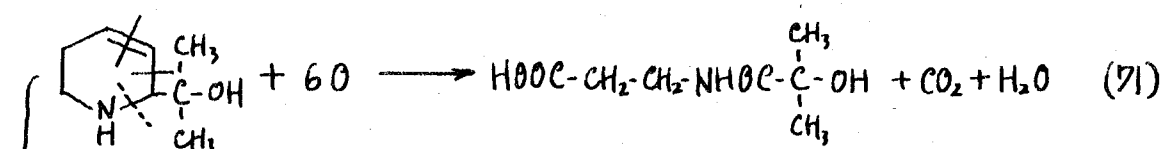
- 1 : 酸比分解生成物
2 : 別途合成品 (mp 79~79.5°C)

図43. α -ヒドロキシ-イソ酪酸の赤外線吸収スペクトル

ヒドロキシ-イソ酪酸と同定された。元素分析: C 45.95, H 7.90; $C_4H_8O_3$ と 12 の計算値: C 46.15, H 7.75。

以上の結果を要約すれば, 塩基(1モル)の酸比分解により β -アラニン(0.08モル), グリシン(0.06モル), α -ヒドロキシ-イソ酪酸(0.16モル), 修酸及び炭酸ガスが得られたこととなる。また, 別の実験によれば β -アラニンは過マンガン酸カリウムによつてグリシンになることにはなかった。従つて, この塩基はテトラヒドロピロリジン核の3位及び4位に二重結合を有する2つの異性体のほぼ等量混合物と考えられる。即ち, 塩基は 2-(Δ^{15} -テトラ

ヒドロピリジルジメチルカルビノールと2- $\Delta^{2,6}$ -テトラヒドロピリジルジメチルカルビノールの略等量混合物と1,2-酸化分解結果はもちろぬ他の同定のために行つた実験結果とも全く矛盾しない。酸化, エステル化及び加水分解反応を以下に示す。



(2) 2-ピロリジルジメチルカルビノール

別途合成品¹¹⁴⁾とガスフロマトグラフィ- (トリトン

305X) によつて同定した。

(3) 2-〔テトラヒドロアルキルピリジン〕-ジアルキルカルビノール類

アセトン-アルキルピリジン及び ω 脂脂族ケトン-ピリジンの組合せによって得られた2-〔テトラヒドロアルキルピリジン〕-ジアルキルカルビノールは、いずれも新規化合物であるが、個々についても酸分解等による構造決定は省略した。表11はこれらのカルビノール類の沸点及び元素分析結果である。図44~52はこれらの赤外線吸収スペクトルである。

(4) 重合物状物質

エーテルに対して可溶及び不溶の二種の重合物状物質が(以下単に重合物と呼ぶ)得られたが、前者は2-アルキルピリジンとの電解で多く生成した。例えば α -ピコリンとアセトンとの混合物の電解で得られたエーテル可溶の重合物は $170^{\circ}\text{C}/2\text{mmHg}$ で留出せず、酸に可溶であった。赤外線吸収スペクトル(図53)は 3350cm^{-1} 付近に水酸基に基くと思われる吸収を示すが、吸収曲線は全体にブロードである。また、エーテル中から沈澱させて得られたピコリン酸塩は 80°C 付近で浸漬し、 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ で融解、 130°C 付近で分解するが、ほとんどの溶媒に難溶のため再結晶することは

表11 2-[テトラヒドロ-アルキルピリジール]-ジアルキルカルビニール類の沸点及び窒素分析値

反応物		主生成物 2-[テトラヒドロ-アルキルピリジール]-ジアルキルカルビニール ($\Delta^{1,5}$ - β と $\Delta^{2,6}$ -テトラヒドロ体の混合物)	沸点 °C/mmHg	窒素分析値(%)	
アルキル ピリジン	脂肪族 ケトン			実測値	計算値
α -ピコリン	アセトン	2-[テトラヒドロ-6(2)-メチルピリジール]-ジメチルカルビニール	104~105/16	9.05	9.02
β -ピコリン	"	2-[テトラヒドロ-5(3)-メチルピリジール]-ジメチルカルビニール	102~103/12	9.21	9.02
γ -ピコリン	"	2-[テトラヒドロ-4-メチルピリジール]-ジメチルカルビニール	108~110/17	9.11	9.02
γ -エチル ピリジン	"	2-[テトラヒドロ-4-エチルピリジール]-ジメチルカルビニール	106~109/11	8.29	8.28
γ -イソプロピル ピリジン	"	2-[テトラヒドロ-4-イソプロピルピリジール]-ジメチルカルビニール	117~118/12	7.86	7.70
2,6-ルチジン	"	2-[テトラヒドロ-2,6-ジメチルピリジール]-ジメチルカルビニール	120~130/15	8.22	8.28
2,4-ルチジン	"	2-[テトラヒドロ-2,4-ジメチルピリジール]-ジメチルカルビニール	100~102/10 ^a 105~107/10	8.37	8.28
2,4,6-コリジン	"	2-[テトラヒドロ-2,4,6-トリメチルピリジール]-ジメチルカルビニール	110~120/6	7.28	7.64
ピリジン	メチルエチル ケトン	2-[テトラヒドロピリジール]-メチルエチルカルビニール	120~120.5/26	9.21	9.23
ピリジン	ジエチル ケトン	2-[テトラヒドロピリジール]-ジエチルカルビニール	115~118/12	8.60	8.28

a: ガスクロマトグラフィーで検出成分.

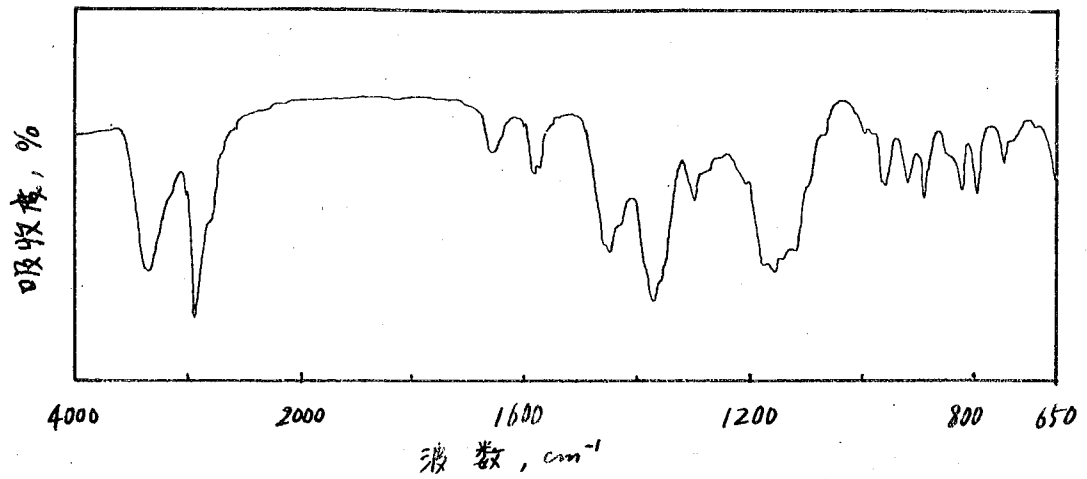


図44. 2-[テトラヒドロ-6(2)-メチルピリジン]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

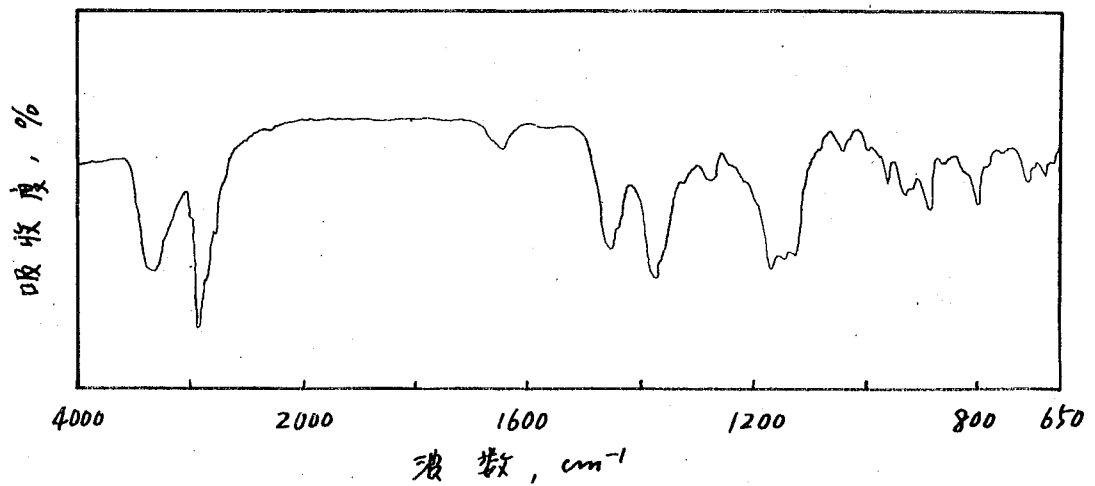


図45. 2-[テトラヒドロ-5(3)-メチルピリジン]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

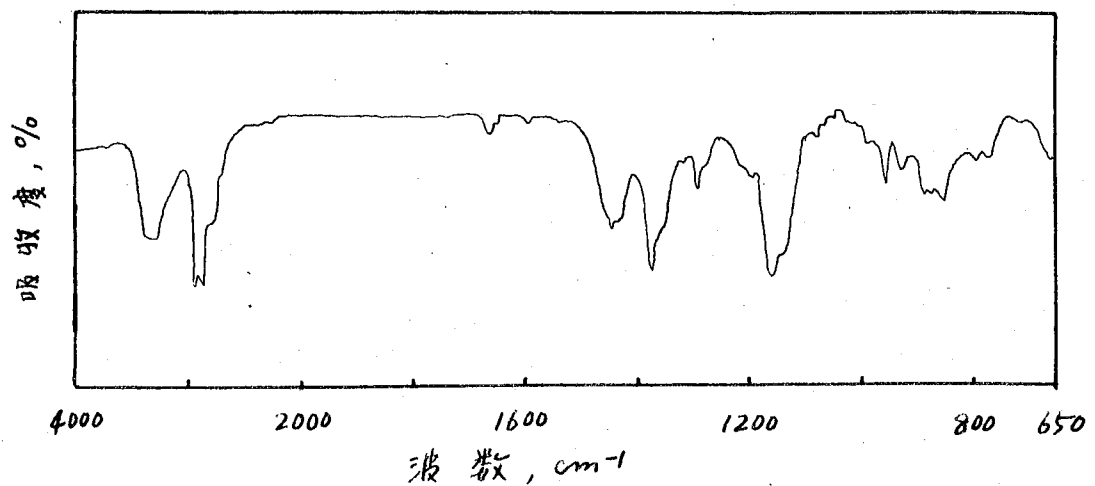


図46. 2-[テトラヒドロ-4-メチルピリジン]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

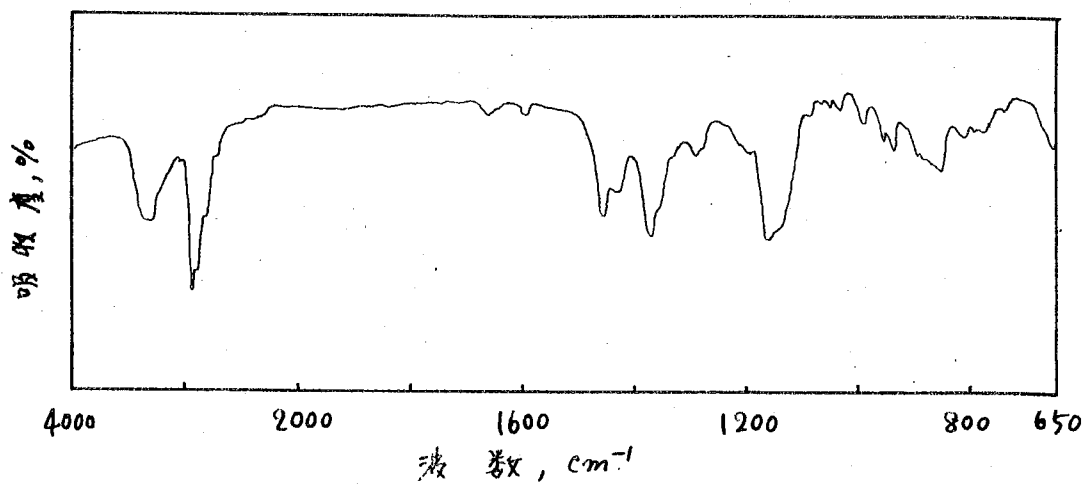


図47. 2-[テトラヒドロ-4-エチルピリジル]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

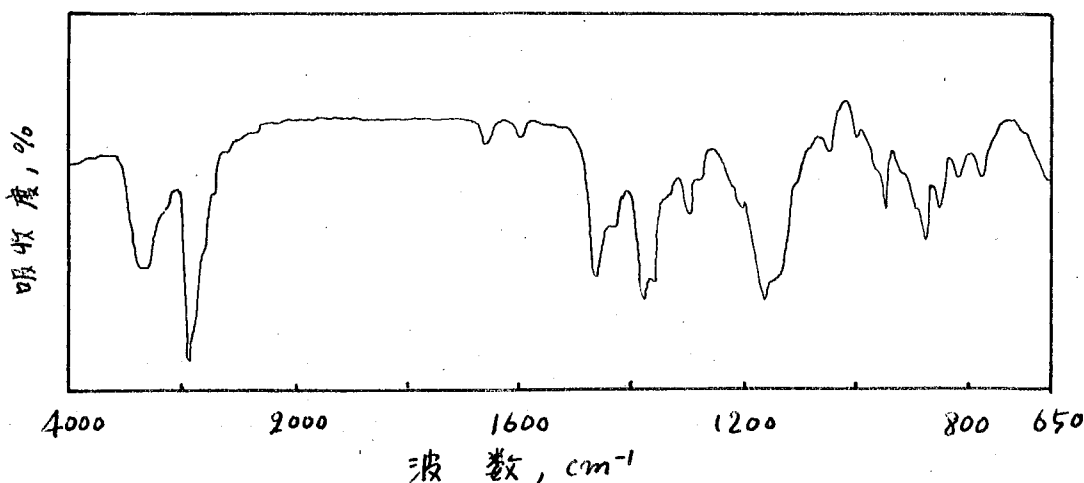


図48. 2-[テトラヒドロ-4-イソプロピルピリジル]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

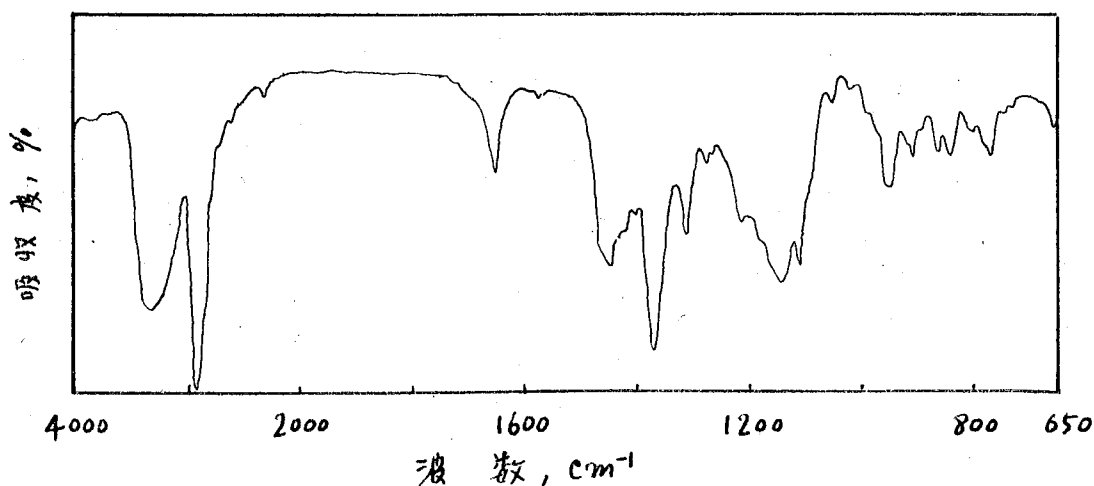


図49. 2-[テトラヒドロ-2,6-ジメチルピリジル]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

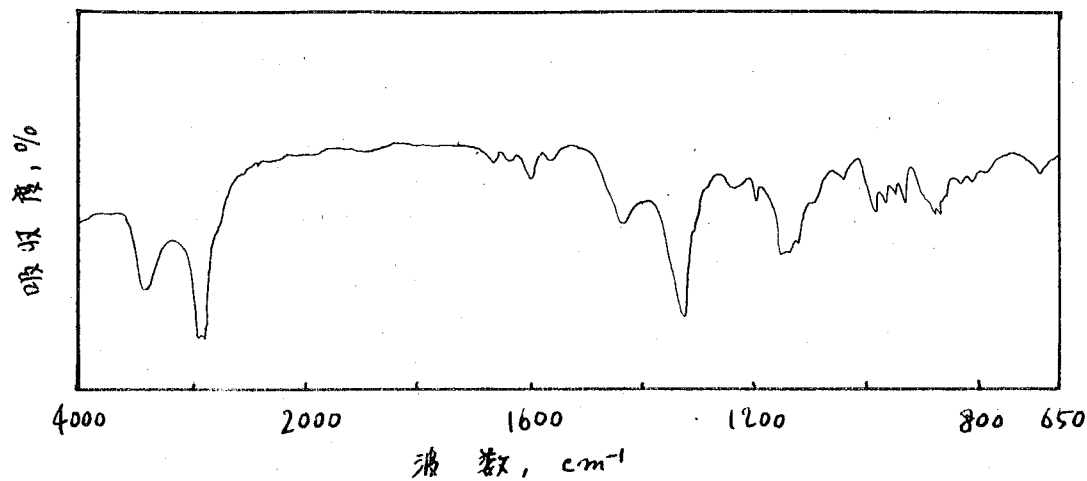


図50. 2-[テトラヒドロ-2,4-ジメチルピリジル]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

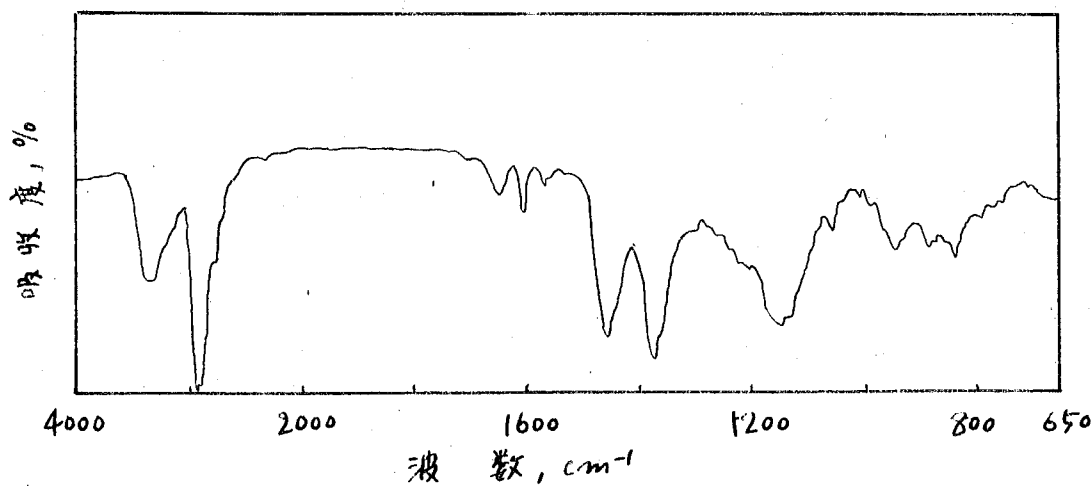


図51. 2-[テトラヒドロ-2,4,6-トリメチルピリジル]-ジメチルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

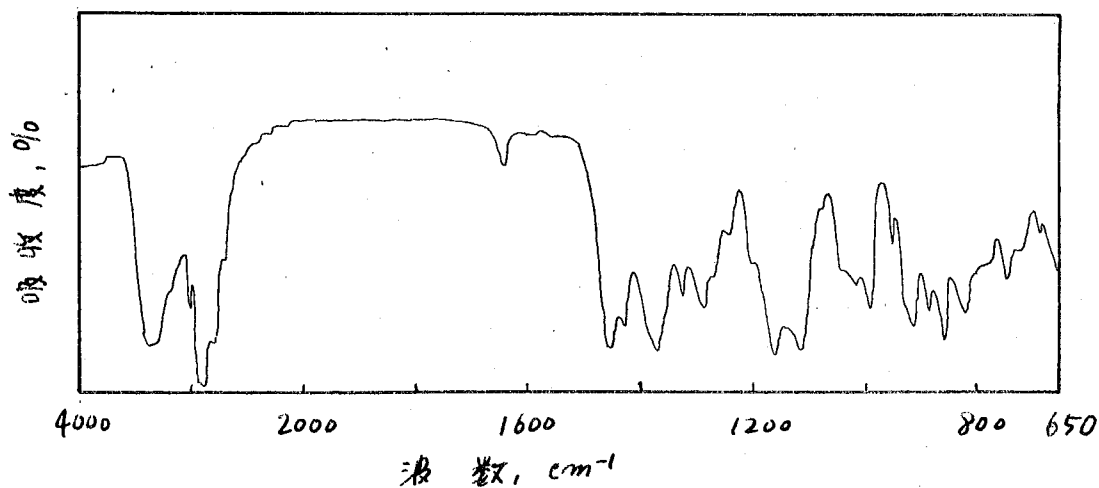


図52. 2-[テトラヒドロピリジル]-メチルイミダゾルカルビニールの赤外線吸収スペクトル

が未発見であった。赤外線吸収スペクトル(図54)は水酸基に基くと思われる吸収が 3350 cm^{-1} 付近に示した。以上のことから、一応この物質は α -ピコリンにアセトンが

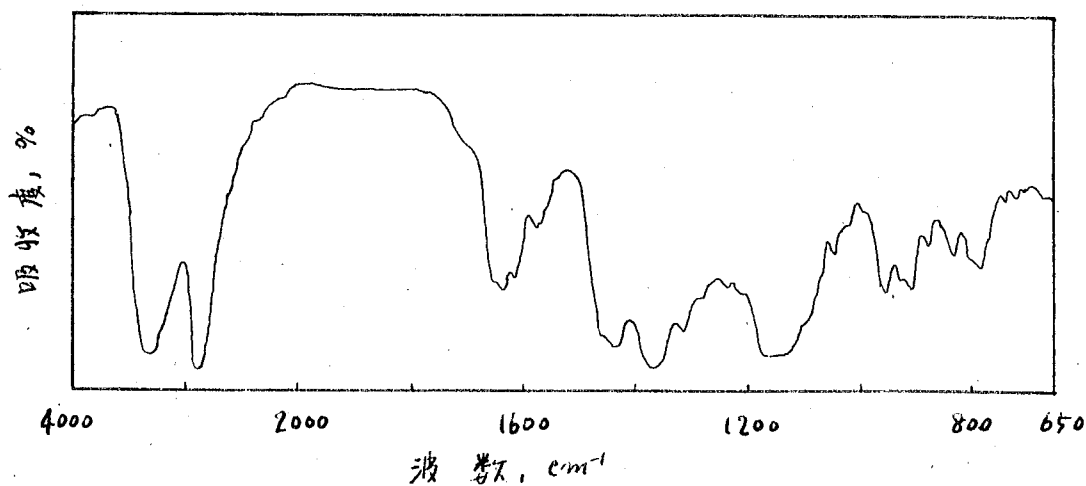


図53. アセトン- α -ピコリン混合物の水解で生成した
エーテル可溶な重合物の赤外線吸収スペクトル

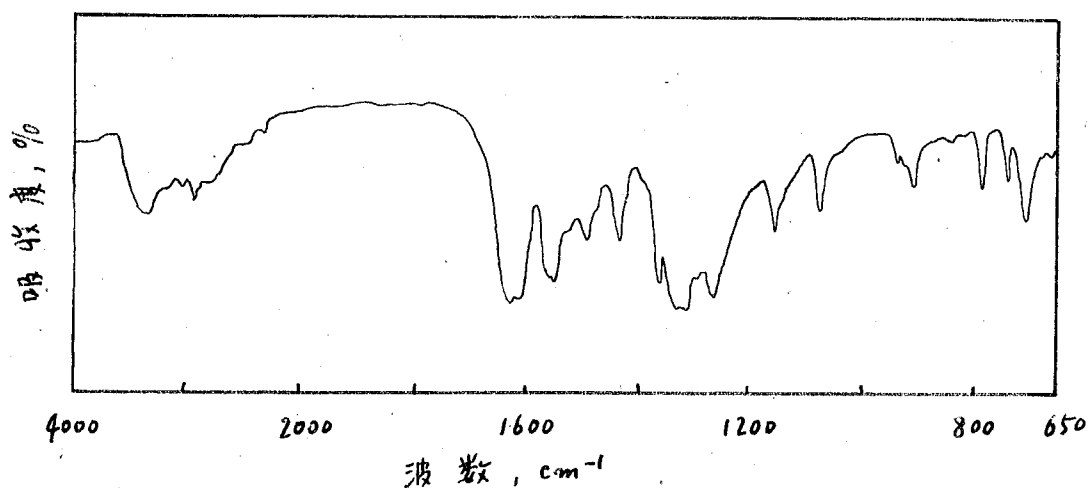


図54. アセトン- α -ピコリン混合物の水解で生成した
エーテル可溶な重合物のピコリン酸塩の赤外線吸
収スペクトル

付加したものの重合物と推測されるが詳細な構造については不明である。ピクリン酸塩の元素分析: C 47.52, H 4.87, N 14.22; 2-[ジヒドロ-2(6)-メチルピリジン]-ジメチルカルビール・ピクリン酸塩の重合物, $(C_{15}H_{18}N_4O_8)_n$ としての計算値: C 47.12, H 4.75, N 14.65. α -ピクリン以外のピリジン誘導体とケトンから生成したエーテル可溶性重合物も大体同様のものと推定される。

一方, エーテル不溶の重合物は苛性アルカリ性中の電解及びカドミウム陰極による電解の際に生成し, 始めはアゲ状であるが長時間空気中に放置すると固化する。ニホに酸を加えると前者の電解で得られたものが多い量の酸不溶物^{*}を残すのに対し, 後者では炭酸ガスを発生して完全に溶解した。しかし, ニホの重合物は十分な取扱いが困難で, 窒素を含有していることのみとめられた以外はその構造等全く不明である。

(5) 構造不明の微量生成物

電解生成物(塩基成分)のガスフローグラフ(トリトン 305X)に於いて主生成物の約1/2の保持時間を有する微小なピークが数個現れる。ニホのピークのうち

*電解直後の陰極液は黄褐色をしており、清澄であった。ニホに水を加えると濁り、酸性になると再び清澄になった。

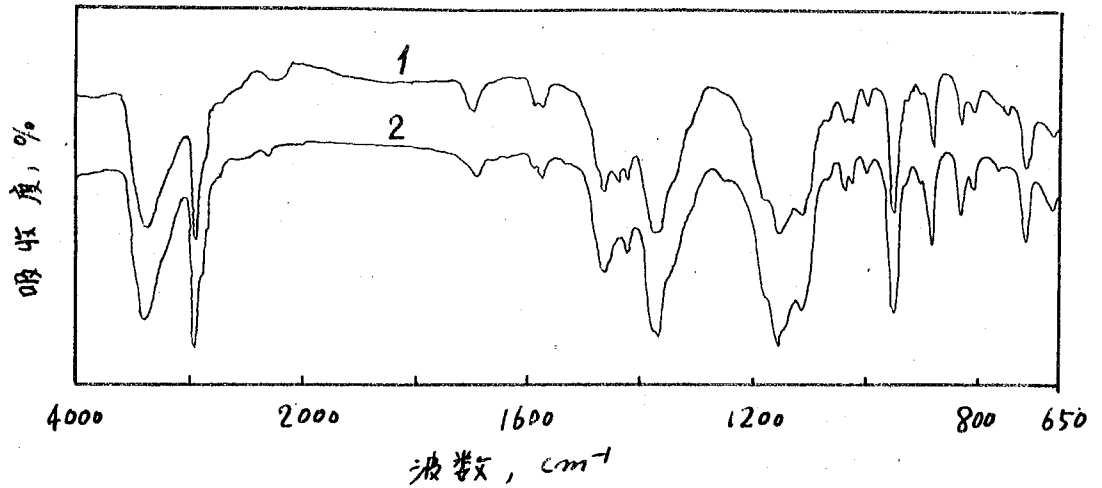
最大のピーク^{*1}に対応する成分を単離しようとして、アセトン-ピロリジン混合物の硫酸酸性中及び苛性アルカリ性中に於ける電解生成物を検索した結果、各々から沸點 $98 \sim 102^\circ\text{C}$ / 20 mm Hg 及び $92 \sim 93^\circ\text{C}$ / 16 mm Hg の物質を少量を得ることが出来た。二つはほぼ同じ純粋ではなかったが、ガスクロマトグラフィーによって各々の主成分が同一であることがわかった。また、この物質は空気中で容易に黄着色し、ラネ-ニッケル融媒によって水添しても変化しなかった(ガスクロマトグラフィー及び赤外線吸収スペクトル(図55)によって確認された)。この物質の赤外線吸収スペクトル(図55)は 3350 cm^{-1} 附近に水酸基に基づくと思われる吸収を示すばかりでなく、吸収曲線全体も主生成物のそれによく似ている。元素分析: C 65.62, H 10.90, N 5.51; この結果から計算した実験式は $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ ^{*2} である。この物質のピクリン酸塩は水から再結晶して融點 $138 \sim 139^\circ\text{C}$ であり、副生成物^{*3}のそれとよく似ているが赤外線吸収スペクトル(図56)^{*4}及び混融試験によって別物であることが認めら

*1. トリトン 305X, 160°C , H_2 40 ml/min で保持時間 4.1分.

*2. $\text{C}_{13.9}\text{H}_{29.8}\text{N}_{1.0}\text{O}_{2.9}$.

*3. 2-ピペリジル-ジメチルカルビニール.

*4. 図38参照.



- 1 : 苛性アルカリ性中に於けるアセトン-ピロリジン
混合物の電解により生成した構造不明の微量
生成物の赤外線吸収スペクトル
- 2 : 同上物をラネーニッケル触媒により水添した
もの

図55. 構造不明の微量生成物の赤外線吸収スペクトル

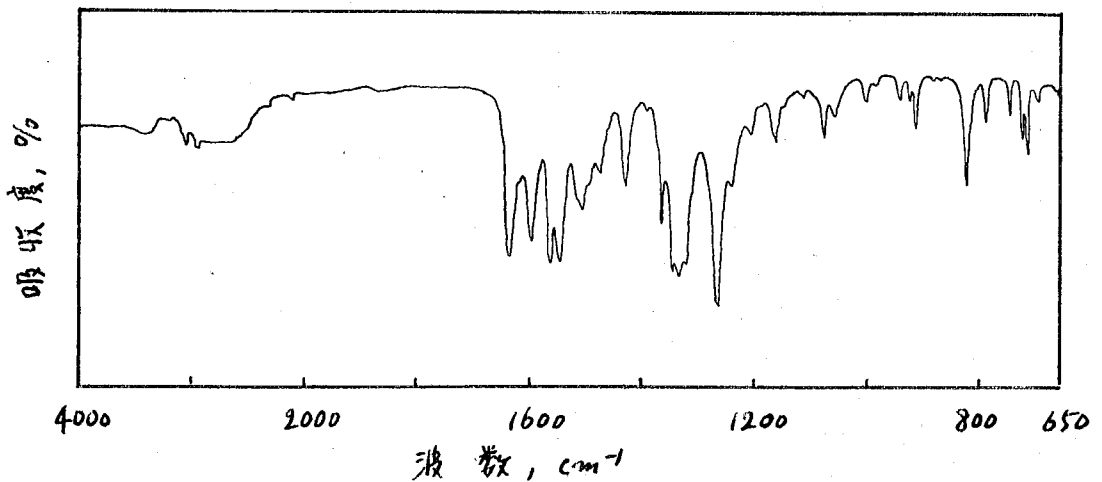


図56. 構造不明微量生成物のピロリン酸塩の赤外線吸収
スペクトル

した。元素分析：C 47.97, H 3.84, N 16.23; この結果から計算せよる実験式は $C_{14}H_{13}N_4O_7^{*1}$ であり、遊離塩基の実験式と矛盾する。

この物質のガスクロマトグラフィーに於ける特徴は沸点が主生成物より僅かに低い程度であるのに保持時間が $\frac{1}{2}$ 以下であることである。このようなことは4-ヒドロピロリジン-カルビノール類にしばしば見られるので、4-ヒドロピロリジン-ジメチルカルビノールを別途に合成^{*2}してガスクロマトグラフィーによって比較したが一致しなかった。

以上のようにこの物質は生成量が極めて僅かな上、かなり不安定とも思われるので構造を明らかにする事は出来なかったが、一応 crossed hydrocoupling 生成物の一種であるとみて差しつかえはないであろう。

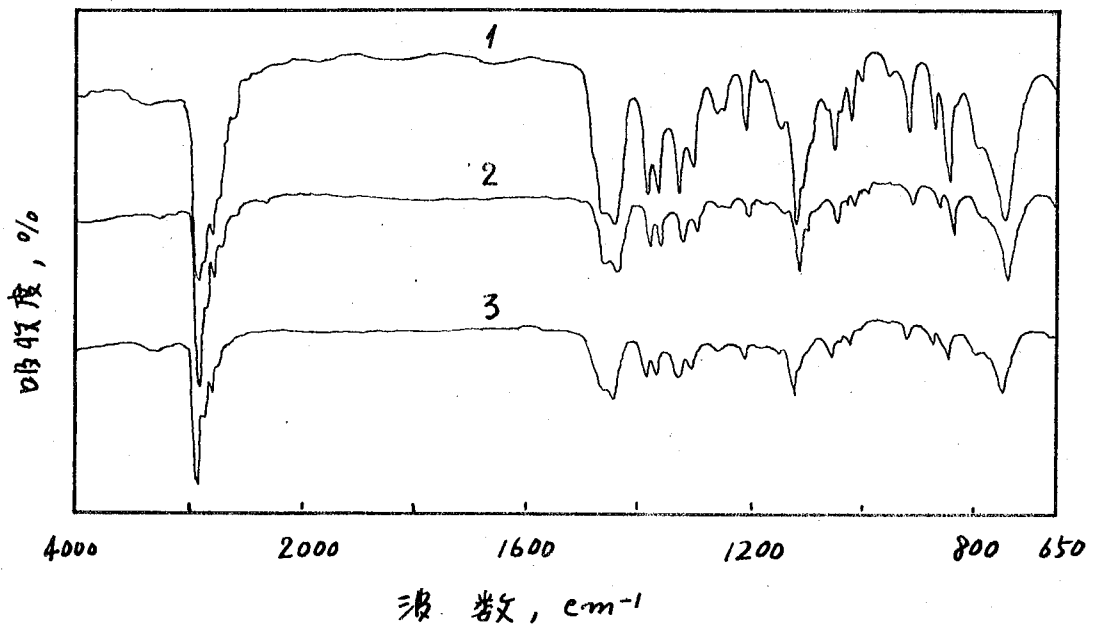
(6) 2-イソプロピルピロリジン

電解生成2-イソプロピルピロリジンの沸点は $56 \sim 57^\circ\text{C}$ / 20mmHg (文献値¹²⁸⁾ $158 \sim 159^\circ\text{C}$) で、ピクリン酸塩の融点は $115 \sim 116^\circ\text{C}$ で文献値¹²⁸⁾ 116°C と一致した。また、無水アルコール中で金属ナトリウムで還元して得られた2-イソプロ

*1. $C_{13.8}H_{13.2}N_{4.0}O_{6.9}$

*2. 2-ヒドロピロリジン-ジメチルカルビノールの別途合成¹¹⁴⁾に於いて、 γ -ピクリン酸メチルを原料とした。

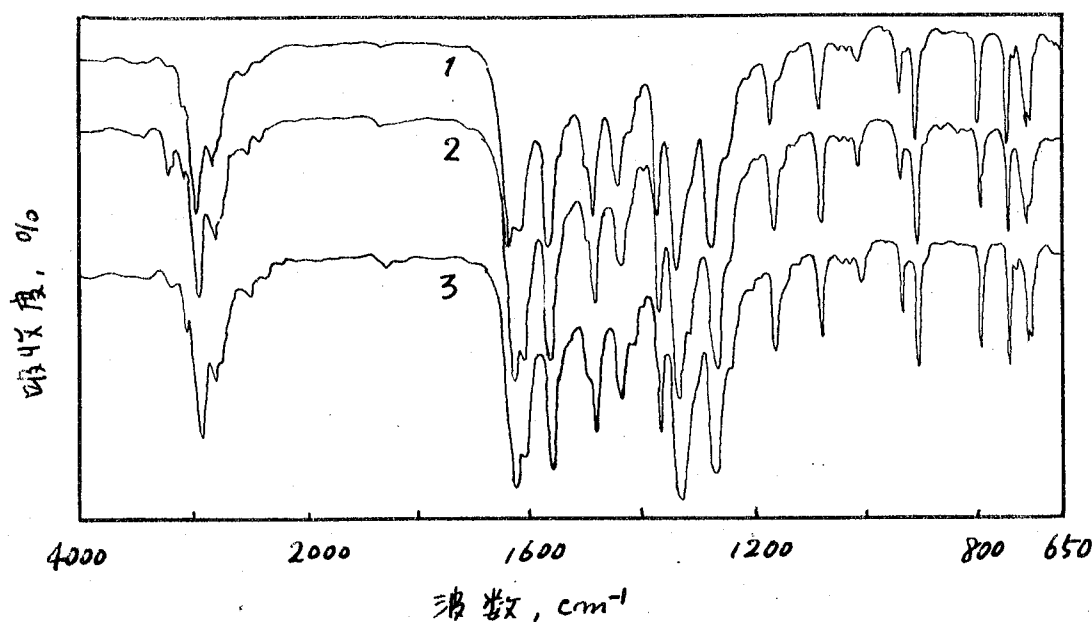
Dピロピペリジンは別途合成品^{114)*}と沸英(60~61°C/19mmHg,
 別途合成品, 61.5°C/21mmHg; 文献値¹¹⁴⁾, 160°C), 屈折率($n_D^{28.5}$
 1.4490; 別途合成品, $n_D^{28.5}$ 1.4492), 赤外線吸収スペクトル
 (図57)及びピコリン酸塩(ベンゼンから再結晶, mp
 137~138°C; 別途合成品, mp 137~138°C; 文献値¹¹⁴⁾, mp 137
 ~138°C; 別途合成品との混融によつても融点降下せず;
 赤外線吸収スペクトル(図58))等によつて同定された。



- 1: 電解生成 2-イソプロピロピロピリジンの還元
 2: 直接電解生成
 3: 別途合成

図57. 2-イソプロピロピロピリジンの赤外線吸収スペクトル

* 2-ピロピリジル-ジメチルカルビ1-ル別途合成¹¹⁴⁾の際の副生成物として得られた。



- 1 : 電解生成 2 - イソプロピルピペリジンの塩。
 2 : 直接電解生成
 3 : 別途合成

図58. 2 - イソプロピルピペリジン・ピクリン酸塩の
赤外線吸収スペクトル

(7) 2 - イソプロピルピペリジン

直接電解生成 2 - イソプロピルピペリジンの沸点は $60 \sim 61^\circ\text{C} / 21\text{mmHg}$, 屈折率は $n_D^{28.5}$ 1.4494 であり, 前項の別途合成品及び文献値に一致する。また, 遊離塩基 (図57) 及びピクリン酸塩 (図58) の赤外線吸収スペクトルも別途合成品のそれと一致した。ピクリン酸塩は融点 137°C であり, 別途合成品との混融によっても融点低下しなかった。

お4節 結果

(1) 電流 - 電位曲線

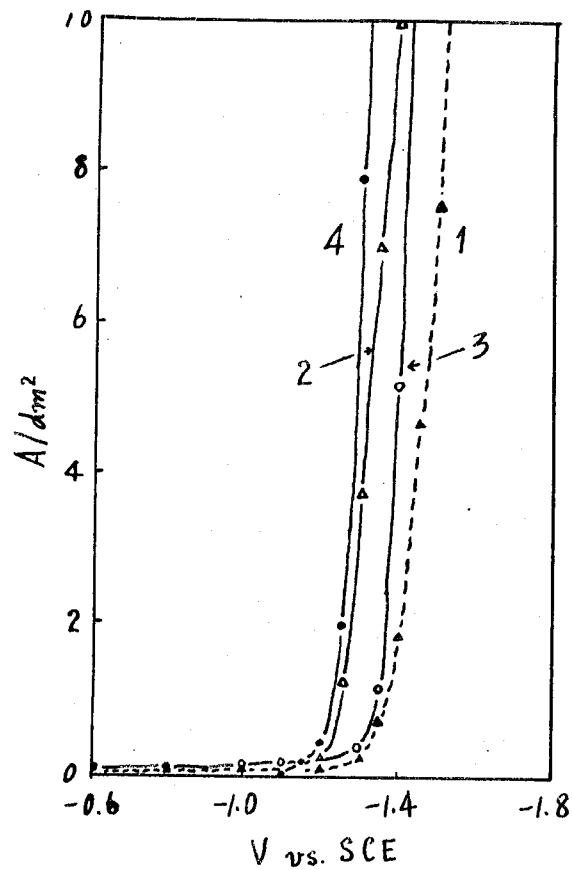
図59は硫酸々性中，水銀陰極によるアセトン - ピリジン混合物の電流 - 電位曲線の一例である。ピリジンの還元電位がアセトンの還元電位より若干卑であること及びピリジンの共存によりアセトンの還元電位が貴電位側へ移行して113の¹が注目される。

図60は苛性アルカリ性中，水銀陰極によるアセトン - ピリジン混合物の電流 - 電位曲線であるが，混合物の電流電位曲線がアセトン及びピリジンの117²の²よりモ卑電位側へ移行して113の¹が注目される。これは硫酸々性中と逆の現象である。

図61は硫酸々性中，鉛及びカドミウム陰極によるアセトン - ピリジン混合物の電流 - 電位曲線である。117²の電極でも本銀と同様にピリジンの存在によりアセトンの還元電位が貴側へ移行して113¹。

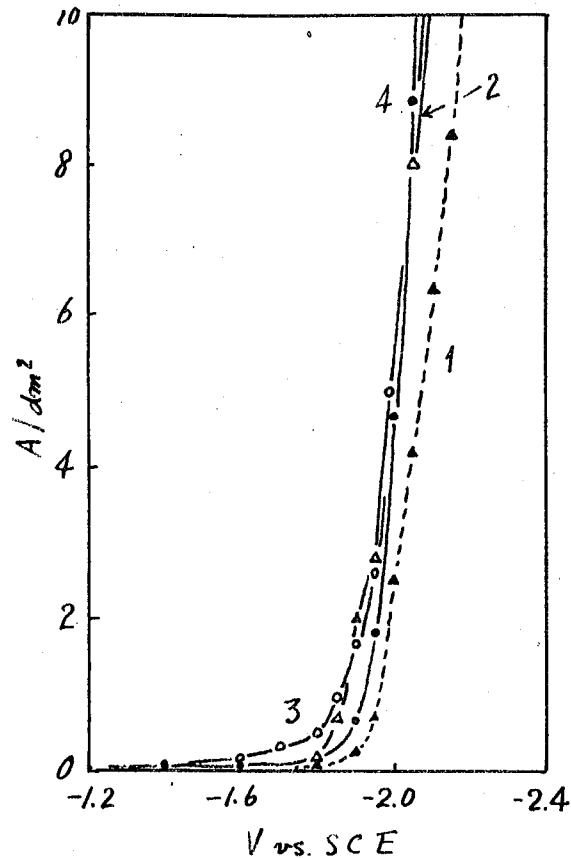
図62は硫酸々性中²，水銀陰極によるアセトン以外の³脂肪族ケトン - ピリジン混合物の電流 - 電位曲線である。

-
- *1. カドミウムではアクリロニトリルの場合と移行の向きが逆である。
 *2. 均一溶液とするための溶媒として少量のメタールを使用した。
 *3. メタールの影響を知るためにメタール添加したアセトンの場合も参考までに記載した。



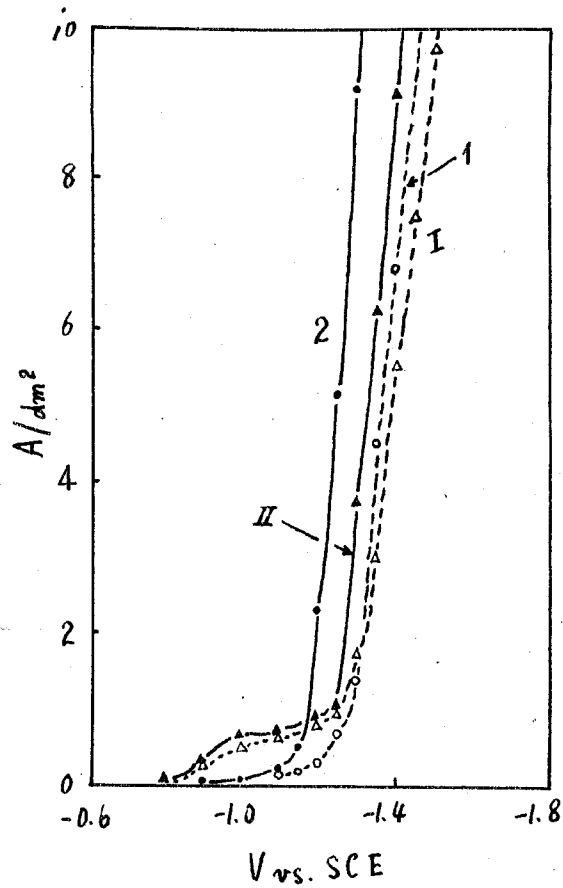
- 1 : 20% 硫酸
- 2 : 20% 硫酸 40g , アセトン 40g.
- 3 : 20% 硫酸 70g , ピリジン硫酸塩 14.18g (0.08モル)
- 4 : 20% 硫酸 40g , アセトン 40g , ピリジン硫酸塩 14.18g (0.08モル).

図59. 硫酸々性中に於けるアセトン-ピリジン混合物の電流-電位曲線 (水銀陰極, 20°C)



- 1 : 1N-水酸化ナトリウム
- 2 : 1N-水酸化ナトリウム 60cc , アセトン 28g
- 3 : 1N-水酸化ナトリウム 60cc , ピリジン 6.32g
(0.08モル).
- 4 : 1N-水酸化ナトリウム 60cc , アセトン 28g,
ピリジン 6.32g (0.08モル).

図 60. 苛性アルカリ性中に於けるアセトン-ピリジン
混合物の電流-電位曲線 (水銀陰極, 20°C)



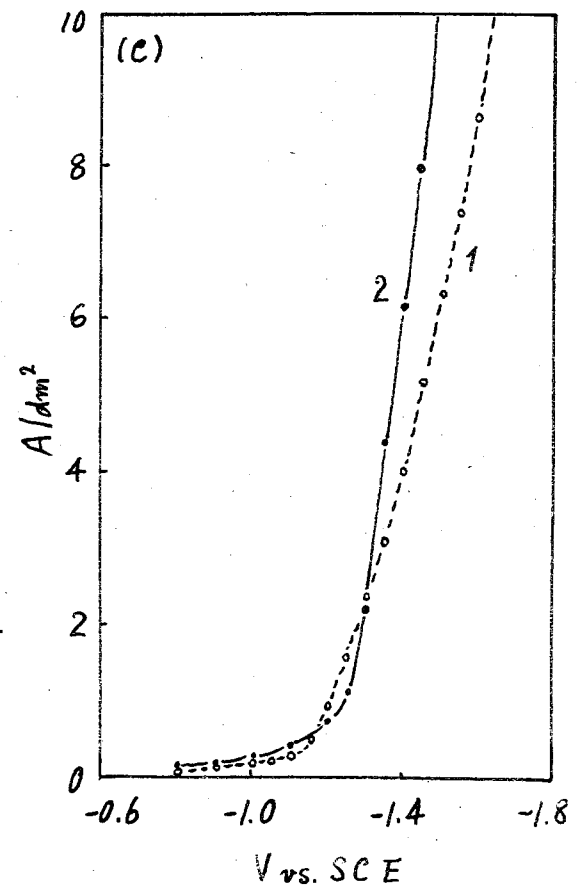
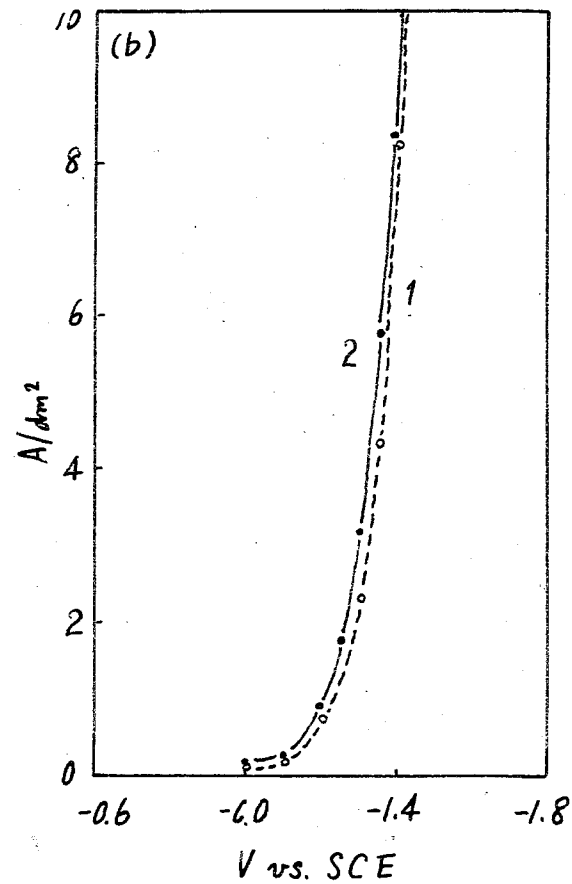
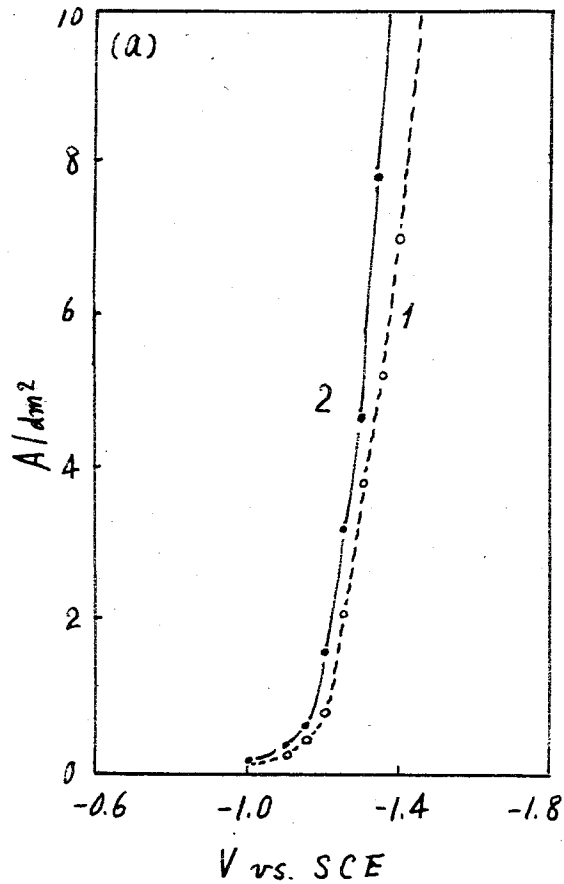
1, I : 20% 硫酸 40g, アセトン 40g.

2, II : 20% 硫酸 40g, アセトン 40g, ピリジン 硫酸
塩 14.18g (0.08モル)

1, 2 : 鉛陰極

I, II : カドミウム陰極

図61. 鉛及びカドミウム陰極によるアセトン-
ピリジン混合物の電流-電位曲線(20℃)



- 1 : 20% 硫酸 40 g , (a) アセトン 40 g , (b) メチルエチルケトン 40 g , (c) エチルケトン 40 g ,
 (a, b) メタノール 17 g , (c) メタノール 32 g .
- 2 : 20% 硫酸 40 g , ポリジン硫酸塩 14.18 g (0.08 M), (a) アセトン 40 g , (b) メチルエチルケトン
 40 g , (c) エチルケトン 40 g , (a, b) メタノール 17 g , (c) メタノール 32 g .

図 62. 脂肪族ケトン-ポリジン混合物の電流-電位曲線(水銀陰極, 20°C)

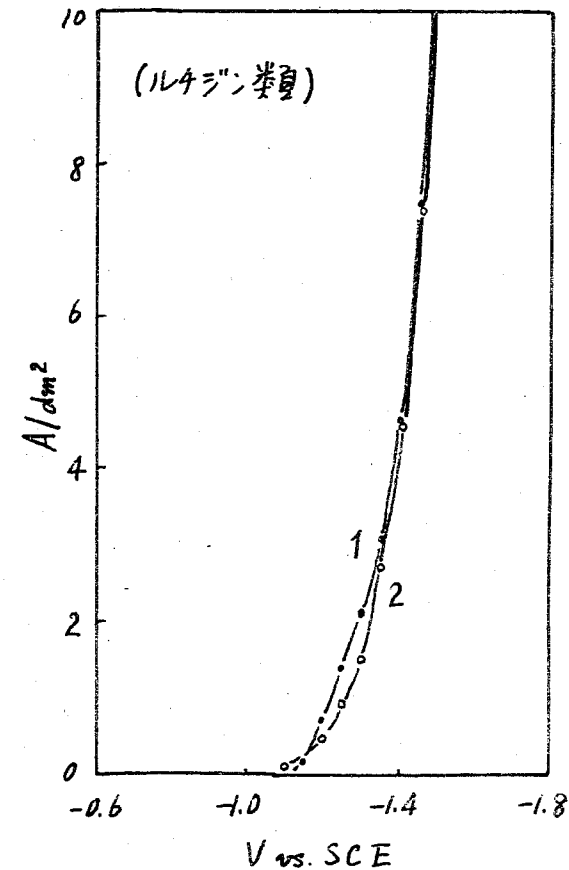
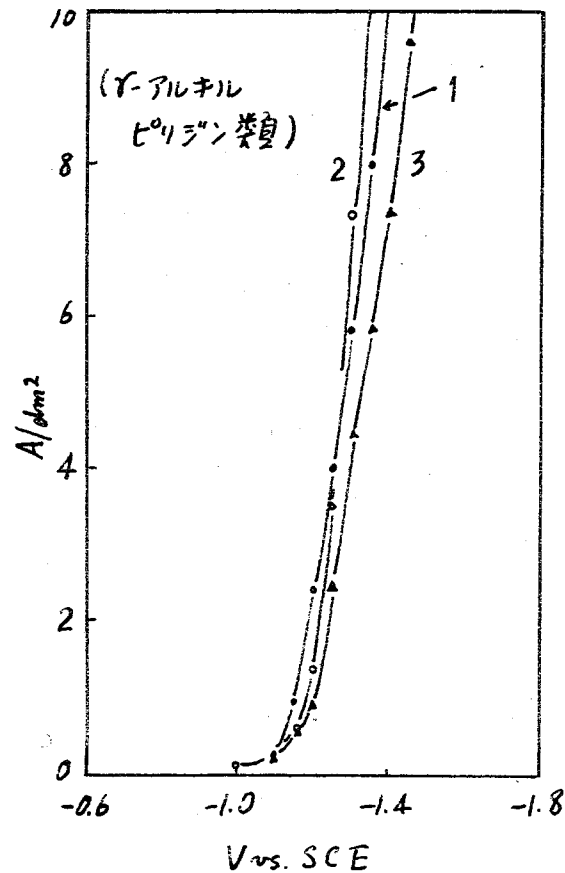
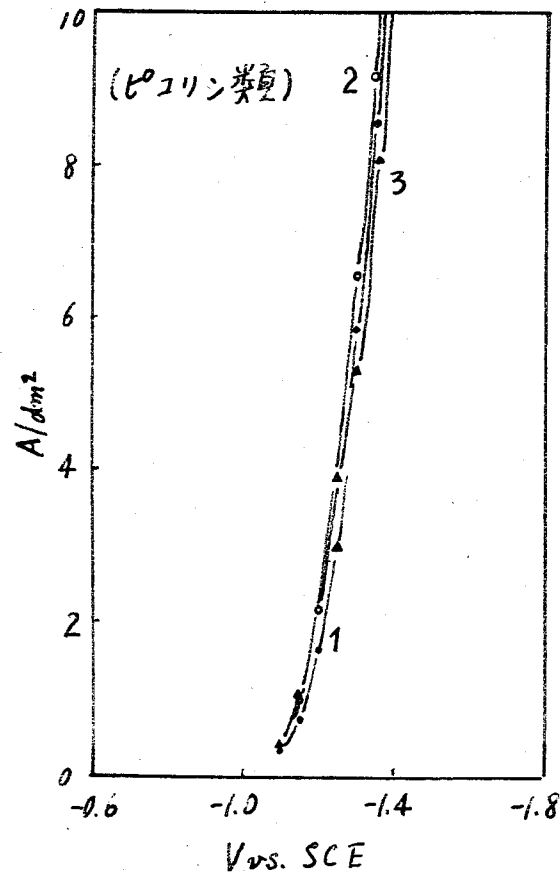
しかし、ピリジンの共存によりアセトンの還元電位が貴側に移行している。

図63は硫酸酸性中、水銀陰極によるアセトン-アルキルピリジン類混合物の電流-電位曲線である。ピエリン類はしかし、アセトンの還元電位を貴側に移行させ、4-アルキルピリジン類も高電流密度域 (5 A/dm^2 以上) に於ける4-イソプロピルピリジンを除きアセトンの還元電位を貴側に移行させている。しかし、ル4ジン類はしかし、低電流密度域 (1 A/dm^2 以下) に於けるアセトンの還元電位を貴側に移行させている。

図64は硫酸酸性中、水銀陰極によるアセトン-アミノピリジン類混合物の電流-電位曲線である。3-アミノピリジン及び4-アミノピリジンはアセトンの還元電位を貴側へ、2-アミノピリジンは卑側へ移行させている。

図65は硫酸酸性中、水銀陰極によるアセトン-N,N-ジメチルアエリン混合物の電流-電位曲線である。N,N-ジメチルアエリンの共存によりアセトンの還元電位は卑側に移行している。

図66は硫酸酸性中、水銀陰極による2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニール及び2-ピリジル-ジメ



陰極液：20%硫酸40g, アセトン40g, アルキルピコリン0.08モル(硫酸0.08モル含)

1: α -ピコリン

2: β -ピコリン

3: γ -ピコリン

1: γ -ピコリン

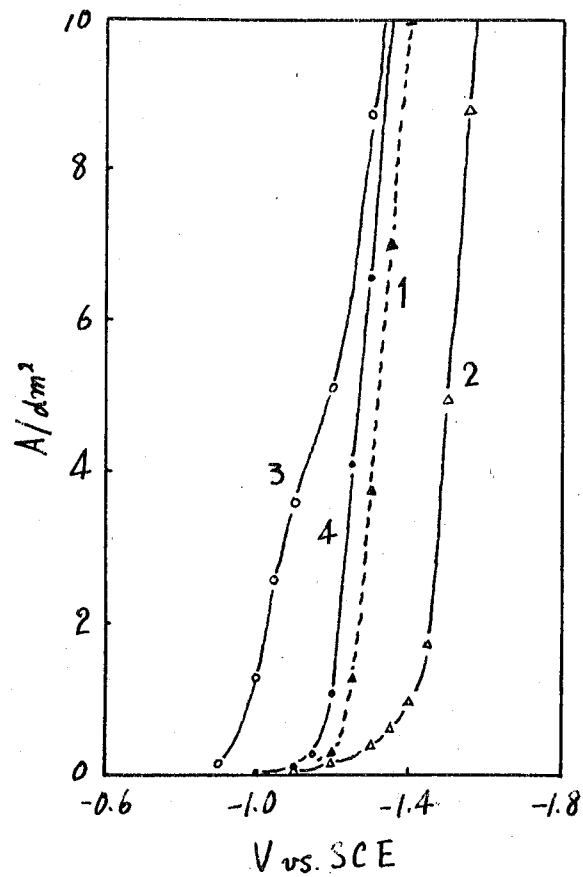
2: γ -イアルピコリン

3: γ -イアルピコリン

1: 2,4-ルチジン

2: 2,6-ルチジン

図 63. アセトン-アルキルピコリン類混合物の電流-電位曲線(水銀陰極, 20°C)



1 : 20% 硫酸 40g, アセトン 40g

2, 3, 4 : 20% 硫酸 40g, アセトン 40g, アミノピリジン

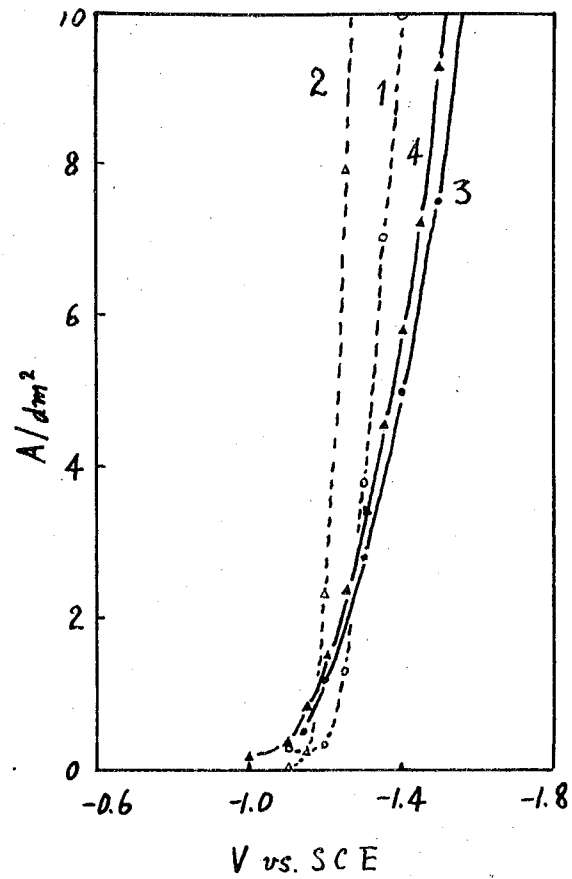
0.08モル (濃硫酸 0.08モル含)

2 : 2-アミノピリジン

3 : 3-アミノピリジン

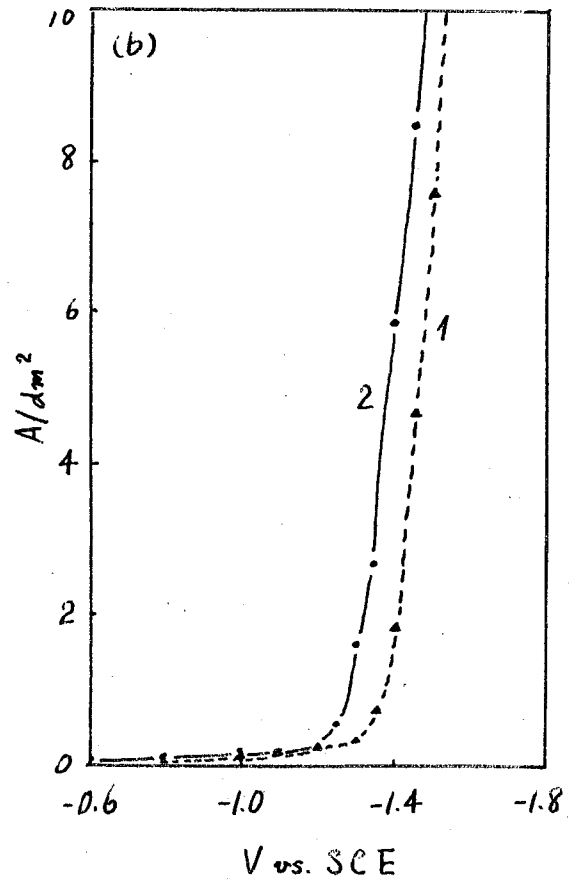
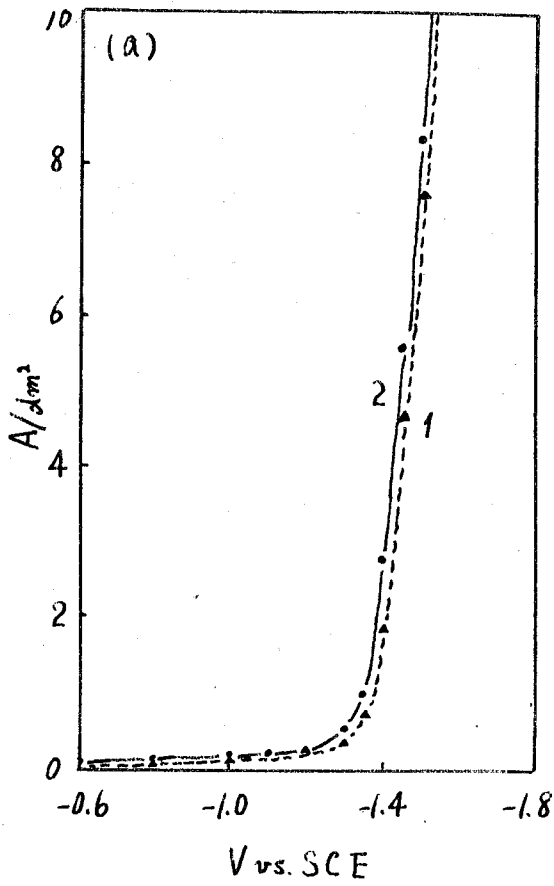
4 : 4-アミノピリジン

図 64. アセトン - アミノピリジン類混合物の電流
- 電位曲線 (水銀陰極, 20°C)



- 1 : 20% 硫酸 40 g , アセトン 40 g
 2 : 20% 硫酸 40 g , アセトン 40 g , ヒロジン硫酸塩
 14.18 g (0.08 モル).
 3 : 20% 硫酸 40 g , アセトン 40 g , *N,N*-ジメチルア
 ニリン 9.68 g (0.08 モル) , 濃硫酸 7.83 g (0.08 モル).
 4 : 20% 硫酸 40 g , アセトン 40 g , ヒロジン硫酸塩
 14.18 g (0.08 モル) , *N,N*-ジメチルアニリン 9.68 g
 (0.08 モル) , 濃硫酸 7.83 g (0.08 モル)

図 65. アセトン - *N,N*-ジメチルアニリン混合物の
 電流 - 電位曲線 (水銀陰極, 20°C).



1 (a, b) : 20% 硫酸

2 (a) : 20% 硫酸 76g , 2-[ヒドロピロピリ
 ジル]-ジメチルカルビニール 11.3g (
 0.08モル)

2 (b) : 20% 硫酸 76g , 2-[ピロピリ
 ジル]-ジメチルカルビニール 11.0g (0.08モル)

図 66. 2-[ヒドロピロピリジル]-ジメチルカルビ
 ニール類の電流 - 電位曲線 (水銀陰極 ,
 20°C)

4ルカルビ)ールの電流-電位曲線である。水素発生電位に対し前者が僅かに量であるのに対し、後者は約0.1V程も貴である。

(2) 定電位マクロ電解結果

表12は硫酸酸性中、水銀陰極によるアセトン-ピリジン混合物の電解結果である。電解例1, 2, 3は原料ピリジン量を順次半に減じ、そのピリジンに対して理論電気量(4F/モル)^{*}の約50%の通電をしたものである。電解例1及び2では *crossed hydrocoupling* の電流効率は大差なく、電解例2で若干イソプロピルアルコール及びピナコールの副生が増加した程度であったが、電解例3では明らかに *crossed hydrocoupling* の電流効率が低下し非 *crossed hydrocoupling* 生成物が増加した。電解例4はピリジンに対する原料収率を検討する目的で理論量の約150%の通電をした場合である。通電量が過剰のため当然ながら非 *crossed hydrocoupling* 生成物は増加したが、原料ピリジンの95%が *crossed hydrocoupling* 生成物として得られ未反応ピリジンはほとんど残存しなかった。また、電解例1, 2, 3にあつてもピリジンの変換率はほとんど消費されたピリジン

* 2-テトラヒドロピリジン-3-アルデヒド/4ルカルビ)ール生成反応基準。

表12. 硫酸酸性中に於けるアセトン-ピリジン混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g (ml)			電解条件					生成物の収量及び電流効率 (%)						
	ピリジン 硫酸塩	アセトン	20% 硫酸	陰極 材料	陰極電位 V vs. SCE	平均電流 密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A·hr	crossed hydrocoupling 生成物		その他			重合物	
									テトラ ヒドロ 本	ヘキサ ヒドロ 本	ピロリジン	イソピロ ピロール	ピコロール	I-不溶解	II-不溶解
1	14.18 (0.080)	40	40	Hg	-1.30	6.7	20	4.23	4.03 (77)	0.42 (11)	0	0.062 (1)	0.008 (0.1)	trace	0
2	4.73 (0.027)	"	"	"	"	4.6	"	1.45	1.49 (78)	0.085 (7)	0	0.037 (2)	0.007 (0.2)	trace	0
3	1.58 (0.009)	"	"	"	"	4.0	"	0.50	0.40 (61)	0.032 (7)	0	0.033 (6)	0.011 (0.9)		0
4	4.73 (0.027)	"	"	"	"	4.0	"	4.50	3.39 (57)	0.18 (5)	0	0.55 (11)	0.008 (0.1)	trace	0

に対する収率は95~98%に達した。リズ山の電解に於いても微量のプロパン及び少量の水素が発生し、微量のエーテル可溶の重合物及び構造不明物の生成がみとられた。

表13は苛性ソーダアルカリ性中に於ける水銀陰極によるアセトン-ピリジン混合物の電解結果である。crossed hydrocoupling生成物は得られず、多量のイソプロピルアルコール及びピナコールが生成した。また、この電解では陰極液が黄着色し多量のエーテル不溶の重合物及び少量の構造不明物も生成した。

表14は硫酸酸性中でアセトン-ピリジン混合物を鉛及びカドミウム陰極によって電解した結果である。crossed hydrocouplingの電流効率の水銀よりリズ山も低く、鉛、カドミウムの順であったがテトラヒドロ体とヘキサヒドロ体の量比に若干の差異があった。即ち、水銀陰極に於けるヘキサヒドロ体の量比は9%であるのに対し、鉛ではほとんど零%、カドミウムでは28%であった。また、カドミウム陰極では陰極液が黄着色しエーテル不溶の重合物が生成した。

表15は硫酸酸性中、水銀陰極による脂肪族ケトン-ピリジン混合物の電解結果である。メチルエチルケトンで

表13 苛性アルカリ性中に於けるアセトン-ピリジン混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g(20ml)			電解条件					生成物の収量及電流効率 g(%)						
	ピリジン	1N-水酸化ナトリウム cc	アセトン	陰極材料	陰極電圧 V vs. SCE	平均電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A.hr	Crossed hydrocoupling 生成物		その他			重合物	
									テトラヒドロピリジン	ピリジン	1,2-エチレンジアミン	ピロリジン	ピナコール	ピナコール	エチル可溶
5	6.32 (0.08)	60	28	Hg	-2.1	4.3	20	3.93	0	0	0	1.24 (28)	0.27 (3.1)	0.7	+

表14 鉛及びカドミウム陰極によるアセトン-ピリジン混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g(20ml)			電解条件					生成物の収量及電流効率 g(%)						
	ピリジン 硫酸塩	アセトン	20% 硫酸	陰極材料	陰極電圧 V vs. SCE	平均電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A.hr	Crossed hydrocoupling 生成物		その他 ^a			重合物	
									テトラヒドロピリジン	ピリジン	1,2-エチレンジアミン	ピロリジン	ピナコール	ピナコール	エチル可溶
6	14.18 (0.08)	40	40	Pb	-1.275	6.5	20	3.97	3.10 (59)	trace	trace	trace	0.008 (0.1)	-	0
7	"	"	"	Cd	-1.375	4.4	"	4.18	1.51 (28)	0.42 (11)	trace	trace	0		+

a: 少量のフホルン及水素の発生

表 15. 脂肪族ケトン-ピリジン混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g(モル)				電解条件					生成物の収量及電流効率 g(%)						
	ピリジン 硫酸塩	ケトン	20% 硫酸	メタノール	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	平均電流密度 A/dm ²	湿度 °C	通電量 A·hr	Crossed hydrocoupling 生成物		その他			重合物	
										ジヒドロピリジン	テトラヒドロピリジン	ピリジン	2級 アルコール	シオール	I-エチル可溶	I-エチル不溶
8	14.18 (0.08)	アセトン 40	40	17	Hg	-1.35	6.2	20	4.32	3.71 (65)	0.34 (9)	0		0.009 (0.1)	trace	0
9	"	メチルイソブチルケトン 40	"	"	"	-1.35	7.3	"	4.59	4.11 ^a (62)	0.45 ^b (9)	trace				0
10	"	ジエチルケトン 40	"	32	"	-1.40	6.9	"	4.98	1.54 ^c (20)	0.04 ^d (1)	trace			1.5	0

a : 2-[テトラヒドロピリジン]-ナチルエチルカルビ) - ル

b : 2-ピペリジン - メチルエチルカルビ) - ル

c : 2-[テトラヒドロピリジン]-ジエチルカルビ) - ル

d : 2-ピペリジン - ジエチルカルビ) - ル

はアセトンとほとんど同様の結果であったが、ジエチルケトンでは crossed hydrocoupling の電流効率が 1/2 以下に低下し多量のエーテル可溶の重合物が生成した。

以上の結果から、この反応は陰極材料として水銀を、ケトンとしてアセトンを用いて硫酸酸性中で電解すると最もよい結果が得られることがわかったので、種々の置換ピリジンに於いて硫酸酸性中に於いて水銀陰極によりアセトンとの crossed hydrocoupling を試みた。

表 16 はアセトンと種々のアルキルピリジンとの混合物の電解結果である。電解例 11, 12, 13 は三種のピコリンの場合であるが、いずれも未置換ピリジンに比べて電流効率が低下した。特に α -ピコリンが最も電流効率が低くエーテル可溶の重合物の生成が多かった。電解例 14, 15 はピコリン中 4 位置換体が最も結果がよかったので、更に 4-エチルピリジン及び 4-イソプロピルピリジンに於いて検討したものである。アルキル基の高級化によって僅かながら電流効率が低下して来るようであるが大異はなかつた。しかし、4-アルキルピリジンでは未置換ピリジンに比べてメキサヒド体の生成比率が小さいのが注目される。電解例 16 及び 17 はジメチルピリジン(ルチジン)

表 16 アセトン-アールキルピリジン類混合物の電解結果

番号	陰極液組成 (wt)					電解条件					生成物の収量及電流効率 (%) a				
	アルキルピリジン	濃硫酸	20% 硫酸	アセトン	除不斗	陰極電位 V vs. SCE	平均電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A·hr	生成物	その他			重合物	
									アセトン		アルキルピリジン	ピコール	ピコール	ピコール	重合
11	α-ピコリン 7.45 (0.08)	7.83 (0.08)	4.0	4.0	Hg	-1.35	7.4	20	4.62	アセトン 0.20 ^b (4)	trace	0.31 (6)	0.008 (0.1)	4.0	0
12	β-ピコリン 7.45 (0.08)	"	"	"	"	-1.325	6.8	"	4.61	アセトン 0.30 (7)	trace	0.11 (2)	0.007 (0.1)	0.8	0
13	δ-ピコリン 7.45 (0.08)	"	"	"	"	-1.35	6.8	"	4.27	アセトン 0.04 (1)	trace	0.52 (11)	0.011 (0.1)	0.2	0
14	ε-ピコリン 8.57 (0.08)	"	"	"	"	-1.325	6.6	"	4.80 (67)	アセトン 0.04 (1)	trace		0.015 (0.2)	0.4	0
15	ζ-ピコリン 9.68 (0.08)	"	"	"	"	-1.44	6.4	"	5.30 (64)	アセトン trace	trace	0.086 (2)	0.033 (0.3)	0.3	0
16	η-ピコリン 8.57 (0.08)	"	"	"	"	-1.45	6.4	"	4.62	アセトン 2.8 ^c (38)	trace	0.74 (14)	0.008 (0.1)	2.5	0
17	θ-ピコリン 8.57 (0.08)	"	"	"	"	-1.45	7.4	"	4.43	アセトン 1.55 (22)	trace	1.30 (26)	0.020 (0.2)		0
18	ι-ピコリン 9.68 (0.08)	"	"	"	"	-1.45	5.0	"	4.50	アセトン 1.7 (14)	trace				0

a: 他に少量の7-ピコリン及び水素を生成; b: 2成分 c: 3成分 d: 2成分

の場合であるが、(1) (2) (3) アルキルピリジンの場合より電流効率が低く、エーテル可溶の重合物の生成量も多かった。2,6-ル4ジンでは特に電流効率が低かった。電解例18はトリメチルピリジン(2,4,6-トリジン)の場合で電流効率は更に低かった。

表17は三種のアミロピリジンとアセトンとの混合物の電解結果である。crossed hydrocoupling生成物の有無については分析の困難さもあって確実なことは言えないうが、イソプロピルアルコール、ピナコール及びビプロロン等の副生成物が多いことは明らかに生成していても確かである。また、(1) (2) (3) 不確実ながらエーテル不溶の重合物の生成があったようである。3-アミロピリジンの場合にはピリジン核の開裂あるいはアミノ基の脱離があったのであろう、アノニアの生成がみとめられた。

表18は硫酸溶液中、水銀陰極によるアセトン-N,N-ジメチルアニリン混合物の電解結果である。電解例22にみられる通りcrossed hydrocoupling生成物は全く得られず、エーテル可溶の重合物^{*}が微量生成したに過ぎなかった。電解例23はN,N-ジメチルアニリンがアセトン-ピリジン画の

*ピリジン類の場合と同様の物質かどうかは不明である。

表 17 アセトン-アミノピリジン類混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g(モル)				電解条件					生成物の収量及電流効率 g(%)						
	アミノピリジン	濃硫酸	20%硫酸	アセトン	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	平均電流 密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A.hr	Crossed hydrocoupling 生成物	1,7%EtL アルコール	Etアルコール	アセトン cc	水素 cc	アセトン	エーテル 不溶 重合物
19	2-アミノピリジン 7.53 (0.08)	7.83 (0.08)	40	40	Hg	-1.375	7.4	20	5.28	?	0.84 (14)	0.062 (0.5)			0	+
20	3-アミノピリジン 7.53 (0.08)	"	"	"	"	-1.30	5.4	"	3.42	?	0.14 (4)	0.017 (0.2)	45 (6)	115 (8)	+	+
21	4-アミノピリジン 7.53 (0.08)	"	"	"	"	-1.325	7.0	"	4.83	?	1.59 (29)	0.20 (1.8)	126 (13)	672 (33)	0	+

表 18 アセトン-N,N-ジメチルアニリン混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g(モル)					電解条件					生成物の収量及電流効率 g(%)					
	ピリジン 硫酸塩	N,N-ジメチル アニリン	濃硫酸	20% 硫酸	アセトン	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	平均電流 密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A.hr	Crossed hydrocoupling 生成物		その他			エーテル 可溶重合物
											アセトン	1,7%EtL アルコール	ピリジン	1,7%EtL アルコール	Etアルコール	
22	9.68 (0.08)	9.83 (0.08)	40	40	Hg	(定電流)	8.0	20	8.00	0	0	0	0	0	0	(trace)
23	14.18 (0.08)	"	"	"	"	-1.45	5.8	"	5.15	4.90 (72)	0.51 (11)	0.013 (0.5)	0.060 (1)	0.008 (0.1)		trace

crossed hydrocoupling 反応には必ず影響を調べるために行った電解であるが、N,N-ジメチルアニリンは妨害も促進もしなかった。

表19, 電解例24はアセトン-ピリジン混合物の電解によって得られた2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニールの再電解であるが、予期に反して2-ピペリジル-ジメチルカルビニールは全く生成せず原料が完全に回収された。電解例25及び26は硫酸々性中、水銀陰極による2-ピリジル-ジメチルカルビニールの電解結果であるが、ここでも予期に反して2-ピペリジル-ジメチルカルビニールは全く生成せず水酸基の脱離した2-イソプロピルピリジンと少量の2-イソプロピルピペリジンが得られた。通電量を増すと2-イソプロピルピペリジンの生成量が増加した。

表20は硫酸々性中、水銀及び鉛陰極によるピリジンの電解結果である。ピペリジンの生成電流効率の水銀陰極で19%、鉛陰極で7%と低く、他に少量のジピペリジルと思われる高沸物が得られた。

表21はアクリロニトリルとピリジンの等モル混合物とアセトンを含む硫酸中で水銀を陰極として電解し、アセト

表 19 2-〔ヒドロキシ〕-ジメチルカルビニール類の電解結果

番号	陰極液組成 g (ml)		電解条件					生成物の収量及電流効率 (%)			
	2-〔ヒドロキシ〕-ジメチルカルビニール	20% 硫酸	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	平均電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A・hr	生成物	水素 cc	副産物	
24	2-〔ヒドロキシ〕-ジメチルカルビニール 11.3 (0.08)	96	Hg	-1.50	7.2	20	4.33	原料の97%を回収 2-〔ヒドロキシ〕 ビニリン	++	0	
25	2-ヒドロキシ-ジメチルカルビニール 11.0 (0.08)	"	"	-1.30	1.3	"	1.64	3.50 (95)	trace	trace	0
26	"	"	"	-1.40	4.5	"	4.50	4.96 (49)	0.51 (19)	+	0

表 20 硫酸酸性中に於けるポリジンの電解結果

番 号	陰極液組成 g (mol)		電 解 条 件					ポリジン 収量及び 電流効率 g (%)
	ポリジン 硫酸塩	10% 硫酸	陰 極 材 料	陰極電位 V vs. SCE	平均電流 密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A·hr	
27	14.18 (0.08)	80	Hg	-1.45	6.8	20	4.29	0.42 (19)
28	"	"	Pb	-1.45	3.2	"	3.34	0.12 (7)

シ-アクリロニトリル間, アセトン-ポリジン間の¹¹がゆ
の crossed hydrocoupling が優先的に進行するかを検討した
結果である。電解例 30 は 29 の約 1/2 の通電量を通いて初期
電流効率を下げたものであるが¹¹, ¹¹がゆの電解例に於いて
アクリロニトリルとの crossed hydrocoupling の方が優勢で
あった。また, ¹¹がゆの電解では少量の未知の塩基性高
沸炭化合物がガスクロマトグラフによる¹¹と認められ
たが単離確認することは出来なかった。なお, ¹¹がゆの
電解の設定電位はアクリロニトリル^{*1}及びポリジン^{*2}との crossed
hydrocoupling の中間, -1.275 V であった。

*1 -1.20 V

*2 -1.30 V

表 21. アセトン-ピリジン-アクリロニトリル混合物の電解結果

番号	陰極液組成 g (モル)				電解条件					生成物の収量及び電流効率 ^a g (%)				
	ピリジン 硫酸塩	アクリロ ニトリル	アセトン	20% 硫酸	陰極 材料	陰極電位 V vs. SCE	平均電 流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 A.hr	ピリジンのcrossed hydrocoupling 生成物			アクリロニトリルのcrossed hydrocoupling 生成物	
										アクリロニ トリル ^b	アセトン ^b	高沸 ^b	MHVN ^c	DMBL ^d
29	7.09 (0.04)	2.12 (0.04)	40	40	Hg	-1.275	5.8	20	4.03	1.17 (22)	0.025 (0.7)	0.08	1.10 (27)	1.16 (27)
30	"	"	"	"	"	-1.275	6.0	"	2.07	0.32 (12)	trace	0.02	1.66 (51)	0.56 (51)

a: 他に 1,7-ジオキサフルoren (0.6~1%), ピナコール (0.1%), フォノン 及び 水素が生成した。

b: ガスクロマトグラフにより検知できるも単離出来ず。

c: γ-メチル-γ-ブチロキシカルボニトリル

d: γ,γ-ジメチルブチロラクトン

オ5節 考察

(1) 電流-電位曲線

少数の例外はあったがピリジンあるいは置換ピリジンの共存によりアセトンあるいは脂肪族ケトンの電流-電位曲線が定電位側へ移行する現象がみられた。これはアクリロニトリルの場合と同様の性質の現象であるうことは想像に難くないが、この現象と *crossed hydrocoupling* 反応との関連については前章までに簡単に検討をしており、本章でもその域を出るものではない。これまでの検討経過からみてこの問題は電流-電位曲線の測定ととくに基く定電位マクロ電解という本章までの方法では詳細を明らかにし難いと考えらるるので後章以下に別に取扱うこととする。

(2) 定電位マクロ電解

1) 硫酸酸性中に於けるアセトン-ピリジン混合物の電解。

水銀を陰極とした場合の *crossed hydrocoupling* 反応の電流効率¹⁾は85%以上、収率は95%以上に達し、アクリロニトリルとの反応に勝るとも劣らぬ結果であり合成化学的興味をも十分満足させるものであった。また、ピリジン濃度及び陰極材料の影響もアクリロニトリルとの反応に非常

に似ており、注目せよ。

ii) 苛性アルカリ性中に於けるアセトン-ピリジン混合物の電解.

アクリロニトリルはアルカリ性中では加水反応を起すためアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* 反応はアルカリ性中で試みることは出来なかった。ピリジンはこのように危険がなくこの種 *crossed hydrocoupling* 反応のアルカリ性中での様相を検討する絶好の機会であったが、エーテル不溶の重合物及び少量の構造不明物が生成したに過ぎなかった。これらの生成物はむしろその構造が明らかでは無いが、全く *crossed hydrocoupling* 反応と無縁のものでは無いであろう。

iii) 脂肪族ケトン-ピリジン混合物の電解.

メチルイソブチルケトンではアセトンに比べて僅かに電流効率が低下したに止ったが、ジイソブチルケトンでは著しく低下した。これはアクリロニトリルの場合と全く同様の傾向であるが、アクリロニトリルの場合は生成金属化合物の分解によるラジカルによって開始されるアクリロニトリルの重合が電流効率低下の一原因と考えられた。しかし、ピリジンの場合にもケトンの高濃度に伴ってエーテル可溶

の重合物の生成がケトンの高級化に伴って増加したとい
え、これを同一視するとは出来ない^{*1}。従って、アク
リロニトリルの場合も含めてケトンの高級化に伴う電流効
率の低下は重合よりむしろケトン自体の電極反応に主因が
あると考えられる。

11) アセトン-アルキルポリリジン混合物の電解

アルキル置換基の影響はその電子供与性と立体障害性
の二面から考慮する必要がある。まず、置換位置につ
いては、2位置換基はポリジン核の窒素原子上の形式陽電
荷^{*2}が陰極に接近する際及びアセトン還元による陰イオン中
間体が付加する際に立体障害となるであろうが、電子供与
性の効果はポリジン核の1, 3, 5位の電子密度増加に寄
与する在外中間体の2位への求核付加反応自体には余り影
響はないであろう。3位置換基は2位置換基に比べて立
体障害は小さいと考えられるが、電子供与性の効果が2,
4, 6位にあるため求核付加反応はある程度抑制さ
れるであろう。また、4位置換基は立体障害はもちろ
ん電子供与性の効果も1, 3, 5位にあるため置換基

*1. 酸性水溶液中でポリジンが容易にラジカル重合するとは
考え難い。

*2. 酸性中では塩形成により窒素上に形式陽電荷が生じる。

効果は最も小さいと考えられる。しかしこれでもアルキル置換基は大きく小さい crossed hydrocoupling 反応に対する妨害効果が期待されるわけである。

三種のピコリンの場合、上の考え方をある程度実証している。即ち、 α -ピコリンで電流効率が最も低く重合物の生成が多いのに対し、 γ -ピコリンは未置換ピリジンに近く電流効率であり重合物の生成も少ない。 β -ピコリンは両者の中間的結果を与えている。特に α -ピコリンの場合に多量に生成したエーテル可溶な重合物は置換基の立体障害、特に電極との立体障害と深い関係があると考えられる。電極反応機構の検討の際には重要な示唆を与えているのである。

置換基の種類の影響は4位に拘束される限り余り大きいものではなく、アルキル基の高限化に伴って電流効率が僅かに低下した。これは置換基効果が最も小さいと考えられる位置であり、電流効率の僅かに低下はアルキル基の電子供与性効果によるピリジン核の共役系全体の電子密度の高まりが置換アルキル基の高限化に伴って増加するためである。

置換基の数はその位置と無関係に考えることは出来ず、

2,4-ルチジンと2,6-ルチジンでは立体障害の大きいと考えられる後者の方が電流効率が低い。また, 2,6-ルチジン及び2,4,6-トリジンの如く陰イオン中間体の付加すべき位置が全てアルキル基で置換されている場合にも *crossed hydro-coupling* 生成物が得られており, 2位置置換基の陰イオン中間体付加に対する立体障害効果は余り大きいものではないと考えられる。

なお, ピリジン核に対して Hammett-Taft 則がある程度適用出来る¹²⁹⁾ことは知られているが, 本実験では実験例も多くなく必ずしも定量精度により実験ではないのでこの面からの検討は行わなかった。

V) アセトン-アミノピリジン混合物の電解

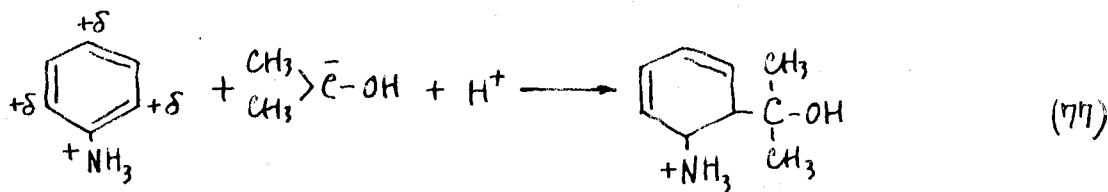
アルキルピリジンに於いてはアルキル置換基の電子供与性がアセトン還元による陰イオン中間体の求核付加を抑制することから明らかになった。従って, 酸性中では塩基形成し形式陽電荷をもつた非常に強い電子求引基となるアミノ基を有するアミノピリジンは陰イオン中間体をより効率的に捕捉すると予想された。しかし, 結果はこの予想に反して¹³⁰⁾がらの置換位置のアミノピリジンからも *crossed*

* 矢利等¹²⁹⁾は硫黄酸性中に於ける各種脂肪族ケトンの電解還元の際の電流効率に対して Hammett-Taft 則を適用し興味ある結果を得ている。

hydrocoupling 生成物を得ることは出来なかった。これは恐らくピリジン核外に突出したアミノ基の形式陽電荷が陰極に接近するため核の還元が円滑に進行しなためと考えられる。

VII) アセトン - N,N-ジメチルアニリン混合物の電解

アミノピリジンとの crossed hydrocoupling がほとんど起らない理由が上記のようになるならば、アミノベンゼン(アニリン)類でも同様のはずである。電解は溶解度の大きい N,N-ジメチルアニリンを用いたが crossed hydrocoupling 生成物(例えば 77 式)は得られなかった。しかし



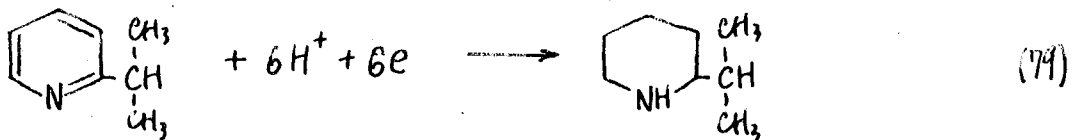
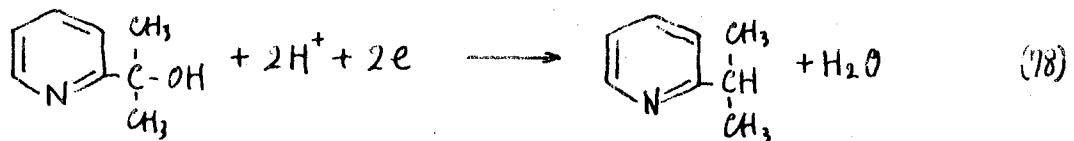
、N,N-ジメチルアニリンの存在がピリジンとの crossed hydrocoupling を妨害することはなかった。

VII) 2-ヒドロピリジル-ジメチルカルビニールの電解

アセトン-ピリジン混合物の電解によつて得られた 2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニールを再電解してもヘキサヒドロ体である 2-ヒドロピリジル-ジメチルカルビニールは全く生成せず、ヘキサヒドロ体とテトラヒドロ体は(69)~(70)式に示したように別の経路によつて生成する

ことが明らかになった。

アセトンとピリジンの付加化合物(2-ピリジル-ジメチルカルビニール)*が電解還元された場合には2-テトラヒドロピリジル-ジメチルカルビニールあるいは2-ピペリジル-ジメチルカルビニールが生成されたことが確かである。このため2-ピリジル-ジメチルカルビニールの電解を行ったが上記化合物は必ずしも生成せずには水酸基を失った2-イソプロピルピリジン及び2-イソプロピルピペリジンが得られた。この反応は定電位マクロ電解の結果からみて、次式のようにまず脱水酸基還元が起り随って核の還元が起ると考えられる。このうちのうち(79)はアルキルピ



リジンからのアルキルピペリジン生成であるが、(78)は水酸基のみの選択還元であり電解条件が適切であればほとんどこの反応のみを行うことが出来る。2-ピリジル-ジ

* 非水溶媒中で適当な触媒を用いるとアセトンとピリジンから合成することも出来る⁽¹²⁾。

メチルカルビニールを金属ナトリウムによって無水アルフ
 ール中で還元すると主として脱水酸其還元が起る2-イソプ
 ロピルピペリジン(主生成物は2-ピペリジン-3-メチル
 カルビニール)が少量生成するが⁽¹⁵⁾2-イソプロピルピペリジ
 ンは生成しない。このようなことからこの電解反応は極めて
 特異なものであるがピペリジンのcrossed hydrocoupling反応
 とは直接関係するものではないので詳しい検討は行われな
 った。

viii) ピペリジンの電解

硫酸酸性中でピペリジンがピペリジンに電解還元される
 ことは古くから知られてゐるが^(46, 75)還元電位, 電流効率等
 については不明であった。電解の結果, 還元電位はアセ
 トンのそれよりもかなり卑であること, 電流効率が余り高
 くはないことがわかった。ピペリジン自体の電極反応はアク
 リロニトリルの場合と同様アセトンとa crossed hydrocoupling
 反応とは直接関係がないものと考えられる。

ix) アセトン-アクリロニトリル-ピペリジン混合物の電 解

アセトン還元による陰イオン中間体に対するアクリロ
 ニトリル及びピペリジンの挙動が非常に興味あることによ

までの結果からわかったので、両者の陰イオン中間体の付加に対する活性度の大きさを直接比較するために両者の等モル混合物をアセトンとともに電解した。その結果、アクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* 生成物とポリジンとの生成物の比は初期電流効率（従って両者とも十分に残存している状態）で約 4:1、モル比で 8:1 とアクリロニトリルとの反応が優勢であったが、通電量を 2 倍にした場合（そのときも若干量のアクリロニトリルが残存していた）はその比は前者 1:1 及び 2:1 と接近した。従って、アセトン還元による陰イオン中間体の生成という電子授受反応と中間体のアクリロニトリル及びポリジンへの付加反応が全く競立に起っているものがあるならば直ちにアクリロニトリルの方が活性であると論断出来るが、ポリジンではテトラヒドロ体及びヘキサヒドロ体への還元という陰イオン中間体の付加後の二次的電子授受反応を伴う上にアセトンとの混合物の電流-電位曲線及び定電位マクロ電解の条件からも明らかのように電解電位が約 0.1 V も卑であり、一概に陰イオン中間体の付加に対する活性度だけをこの結果から論ずることは出来ないと考えられる。しかし、*crossed hydrocoupling* 反応の難易を電位的方面からみればアクリロニトリルとの

反応の方が容易な反応と言うことは出来よう。このようにアクリロニトリルとピリジンで^(ほ)アセトンとの *crossed hydrocoupling* 反応の電位は無視出来な^り程度の差のあることは陰イオン中間体の生成反応と後続する付加反応が全く独立した反応でな^りことの理由の一つであろう。このことは活性オレフィン化合物の共存によるアセトンの還元電位の量側への移行現象とも関連して *crossed hydrocoupling* の反応機構を論ずる際に重要なことなので詳細については後章で再び触れることにする。

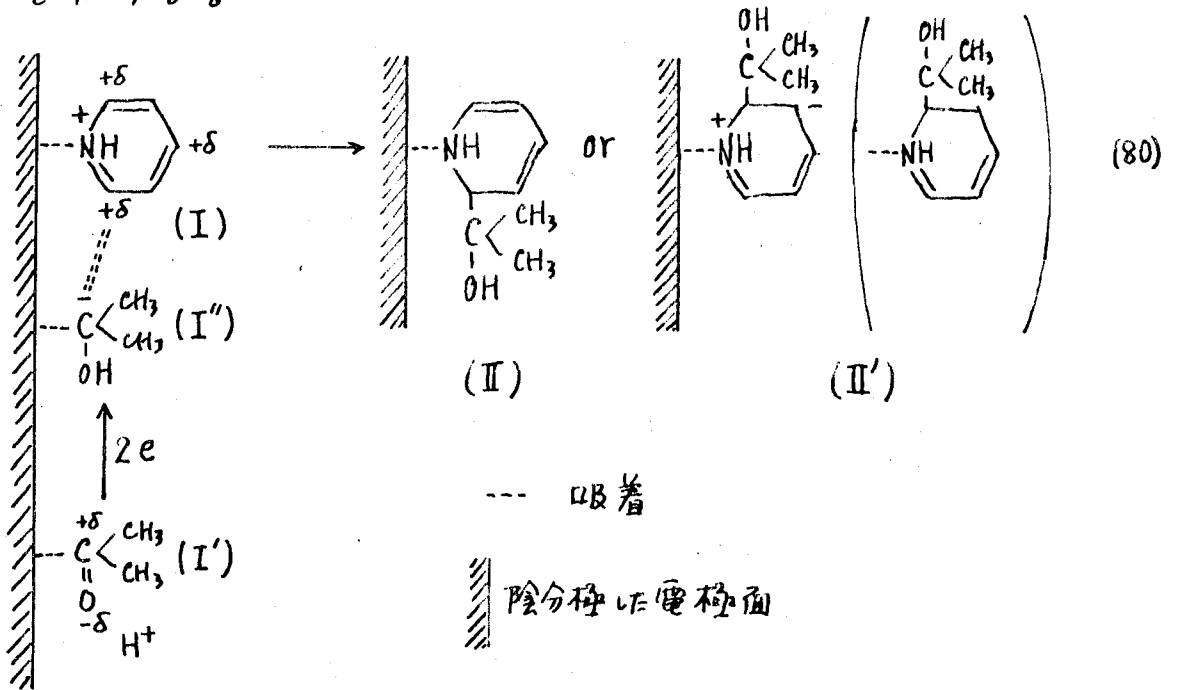
(3) 電極反応機構

電流-電位曲線及びマクロ電解結果が非常にアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* の場合に類似しており、この電極反応もアセトン還元による陰イオン中間体が陽分極したピリジンの2位炭素へ求核的に付加するものであることは想像に難くなく、アルキルピリジンとの^(結果)反応もこのように考え方に矛盾はない。しかし、ピリジンとの *crossed hydrocoupling* 反応の場合、最終生成物に到るまでに更に二次的な電子授受反応が必要で^(注)上少くとも2種の還元度を異にする生成物^{*}が得られる。更にアクリロニトリ

*アクリロニトリルの場合の副生成物は水分解物であり、主生成物と還元度に差はない。

ルの場合とは本質を異にする重合物の生成も関与してあり全く同様には取扱えない面がある。

以上の点を考慮して詳細な電極反応機構を説明するためには、実験的に直接証明することなしにアセトンとポリジンが陰極表面に吸着するという仮定^{*1}のもとに議論を進めることにする。

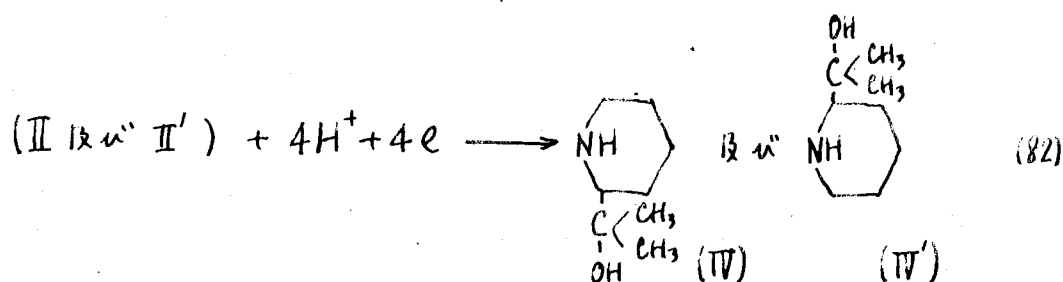
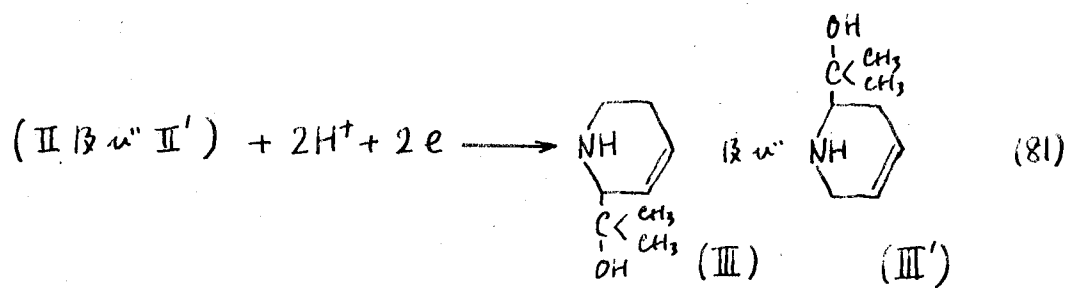


まず、(80)式(I)及び(I'')^{*2}のようにポリジン及びアセトンが陰極した電極に於いて形式陽電荷があるのは双極子の陽極を配向して吸着してゐるとする。電子授受反応が二の

*1. 吸着に關する実験的証明は第7章に於いて行われ、アセトン及びアフリロニトリルが電極に吸着することはいふ疑いがない。

*2. 二のようなアセトンの陰極に於ける配向は矢村等⁴²⁾によつて提案された。

吸着したアセトン(I')に起り陰イオン中間体(I'')を生成する。(I'')は吸着したままであるが吸着したピリジンに求核的に付加するにともない脱着しジヒドロピリジン体(II及びII')となる。(II及びII')は硫黄2窒素原子を通過して2電子還元を受け安定なテトラヒドロピリジン体(III及びIII')となり電極から脱離するが、この際の一部は4電子還元によるヘキサヒドロピリジン(ピペリジン)体(IV及びIV')となる。(IV)と(IV')は同一物である。



以上の如き電極反応機構によつて電流-電位曲線及びマクドナルド電解結果に於ける諸現象は大部分説明出来る。電流-電位曲線の貴電位側への移行はピリジンへの付加によつて陰イオン中間体(I')が電極面から脱離したためアセトンの還元反応が電位的に容易⁽¹⁾なるためと推定される。

4位付加体が生成したりのはポリジン及び陰イオン中間体がともに吸着した状態で付加反応を行うためであろう。

(II及びII')は2位置換ジヒドロポリジン体であるため、置換基の電極との立体障害により一部は後続の電子授受反応を受けずに電極から脱離し、この不安定なジヒドロポリジン体^{*}が重合物生成の源と考えられる。2位置換アルキルポリジンあるりは脂肪族の高級ケトンの場合は重合物の生成が多いのも同じ理由であろう。アミノポリジンがcrossed hydrocoupling 反応をほとんど行わないのは吸着が核外の置換アミノ基で起るため、陰イオン中間体に対し2活性な2位炭素と電極間の距離が大きくなることあるいは吸着したアミノ基の窒素原子と核の炭素系との間には炭素原子が一箇入るため陰イオン中間体の付加あるりは後続の電子授受に内滑を欠くためであると考える。アルカリ性中ではアセトンの還元自体は内滑に起り陰イオン中間体も生成するのであるけれども⁽¹³¹⁾、ポリジンが遊離状態にあるため分極が弱く電極への吸着、陰イオン中間体の付加及び後続の電子授受反応のいずれかあるりは全く内滑でなくcrossed hydrocoupling が起ると考えられる。鉛及びカドミウム陰極

※ジヒドロポリジン核は容易に重合、酸化、不飽和等を起すと言われる⁽¹³⁰⁾。

によるテトラヒドロ体とヘキサヒドロ体との生成量比の大きな差異は後述の電子授受反応(81及び82式)が電極金属の種類の影響を受けるためであろうが、電極金属の影響はアセトン自体の電極反応に於いても大きなものであり、この問題は本章に於いても再び取扱うことはある。

以上、仮定及び推測を含んでいれるが実験結果を出来るだけ合理的に説明するために電極反応機構を推定した。

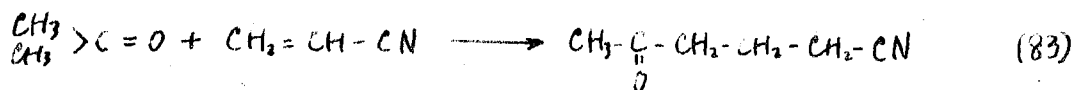
第6章 アセトンと活性オレフィン化合物との相互作用の紫外線吸収スペクトルによる検討

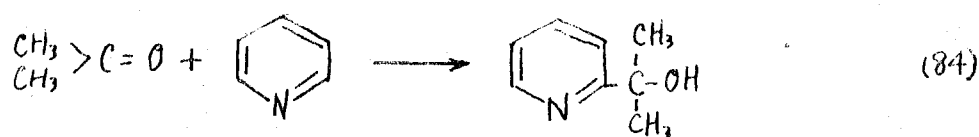
第1節 緒言

前章までに取り扱ってきたアセトンと活性オレフィン化合物との間の *crossed hydrocoupling* 反応に於いて完全な解明がなされていなければならぬ問題が二つある。一つはアセトンと活性オレフィン化合物^(と)の混合物の電流-電位曲線がアセトン自体のそれよりも若干高電位側に移行する現象の説明であり、今一つは硫酸^(と)の酸性中という極めてプロトンに富む電解液中にものかからずアセトン還元による陰イオン中間体がプロトン付加に優先して活性オレフィン化合物に付加する理由である。二つらの問題の解明するには二つまで主張してきた電極反応機構の当否を二つ以上論ずることは出来ないと考えられる。もちろん、前章では反応物雙方が溶液中の電極への吸着を仮定して上の問題も含めてこの種の *crossed hydrocoupling* 反応の特徴的諸現象の説明をした。しかし、このような問題の究明を二つまでに採用してまた電流-電位曲線の測定とそれに基づく定電位マクロ電解を主とした方法で行うことにはあつたがから限度があると考えら

小3。

そこで、本章及び次章ではこの問題を別の方法で取扱うこととする。上記二問題は前述したように電極への反応物質の吸着によっても説明は可能だがこれは次章で検討することとして、本章では紫外線吸収スペクトルによってアセトンと活性オレフィン化合物との間の相互作用及びこれに基づく平衡分子間化合物の存在について検討した。これはこのような分子間化合物あるいは錯体が存在すれば、上記二問題の説明が可能になるからである。即ち、電極反応に与る物質としてこの新しい化学種はアセトンより若干量電位で還元される、その結果アセトンと活性オレフィン化合物の間は共有結合が形成されるという性質を付与することにより、これまで主張して来た陰イオン中間体の未検討如きという機構は根底から再検討されるべきである。もちろん、ここで対称と成る分子間化合物は平衡成績体であって、例えば次式によって生成するよう反応物ではない。このような化合物が *crossed hydrocoupling* 生成物をもたらすことは既に認められている。





アセトン、アクリロニトリル及びピリジンはいずれも紫外領域に不飽和結合に基づく電子スペクトルを有することはよく知られている。一方、ニットの化合物はいずれも強い分極性化合物であるので相互作用が期待される。そこで、アセトンと活性オレフィン化合物の混合物の稀硫酸中に加える紫外線吸収スペクトルを測定し両者の相互作用を検討した。このような目的に紫外線吸収スペクトルを用いた理由は、もし予想通り両者の間には電極反応に重大な影響を及ぼすような相互作用があれば、ニットの化合物のπ電子状態は何らかの変化が生ずると考えられるからである。

第2章 実験

(1) 装置

スペクトルの測定には島津製作所製分光光度計SV-50 A型を使用した。測定セルは石英ガラス製の光路長1cm、内容積2ccのものを用いた。

(2) 試薬

稀硫酸, アセトン, アクリロニトリル及びピリジン硫酸塩の精製及び調製法は既に前章までに述べた通りである。

(3) 測定方法

試料溶液は硫酸(2N), アセトン, アクリロニトリル, ピリジン, アセトン-アクリロニトリル混合物及びアセトン-ピリジン混合物等の濃度が各々所定のものにするよう予め調製してあった濃厚溶液を測定直前に調合してつくった。硫酸は全試料2Nとした。測定波長領域210~340 $m\mu$ を3分間で測定した。測定は全て室温で行った。

オ 3 節 能 果

まず, アセトン, アクリロニトリル及びピリジンを単独で測定した。図67はその一例である。それ以外, 265, 212, 256 $m\mu$ に吸収極大(λ_{max})をもつスペクトルが得られた。測定は吸収強度と濃度の関係^{*}を吟味するため各々の各種濃度で行われた。

次に, アセトン-アクリロニトリル混合物(図68)及びアセトン-ピリジン混合物(図69)のスペクトルを測定した。これらの測定はやはりアクリロニトリル及びピリジンの

* 特殊な場合を除いて Beer-Lambert 則により直線関係が期待された。

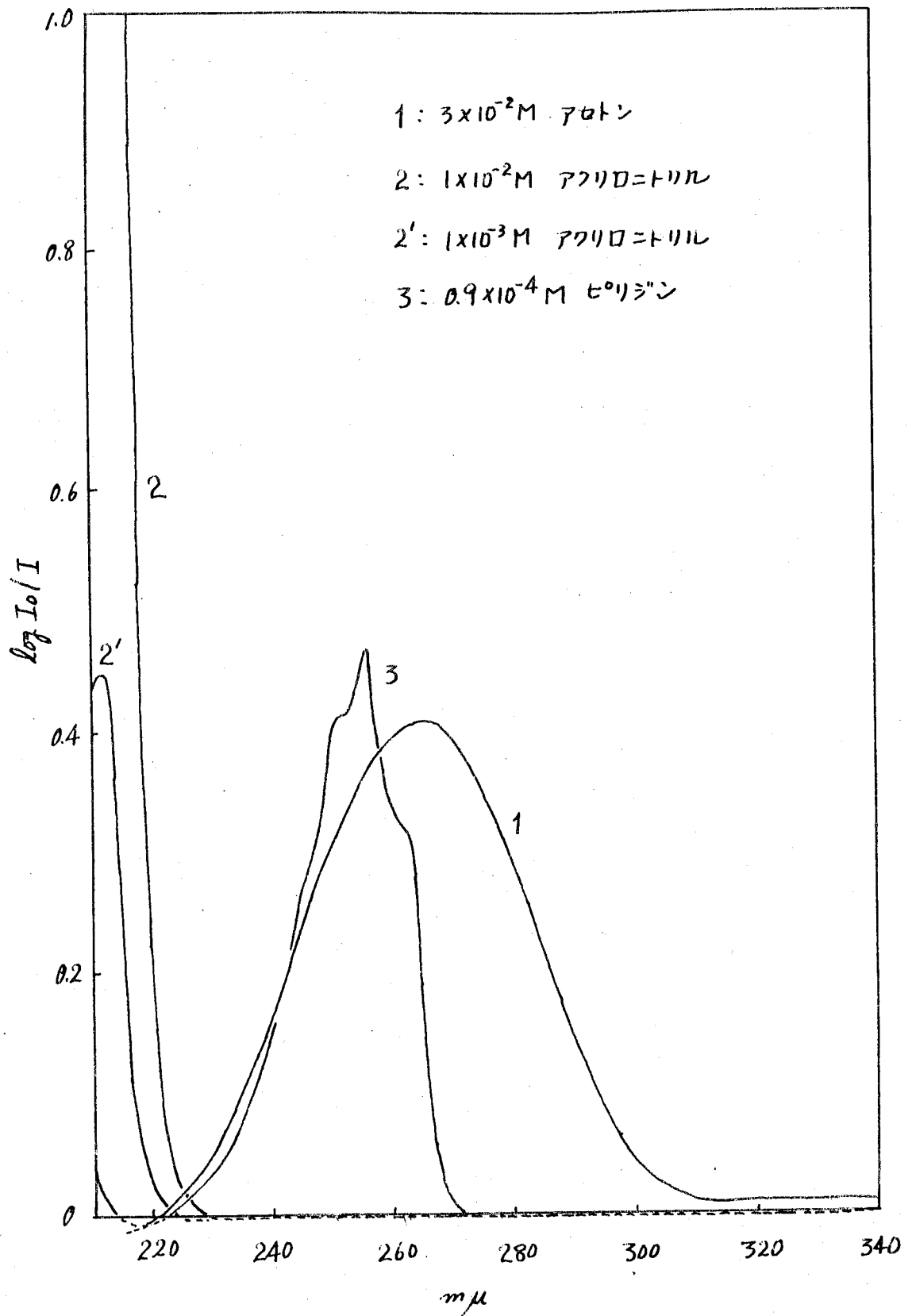


図 67. 2N-硫酸中に於けるアセトン, アクリロニトリル及びピリジンの紫外線吸収スペクトル

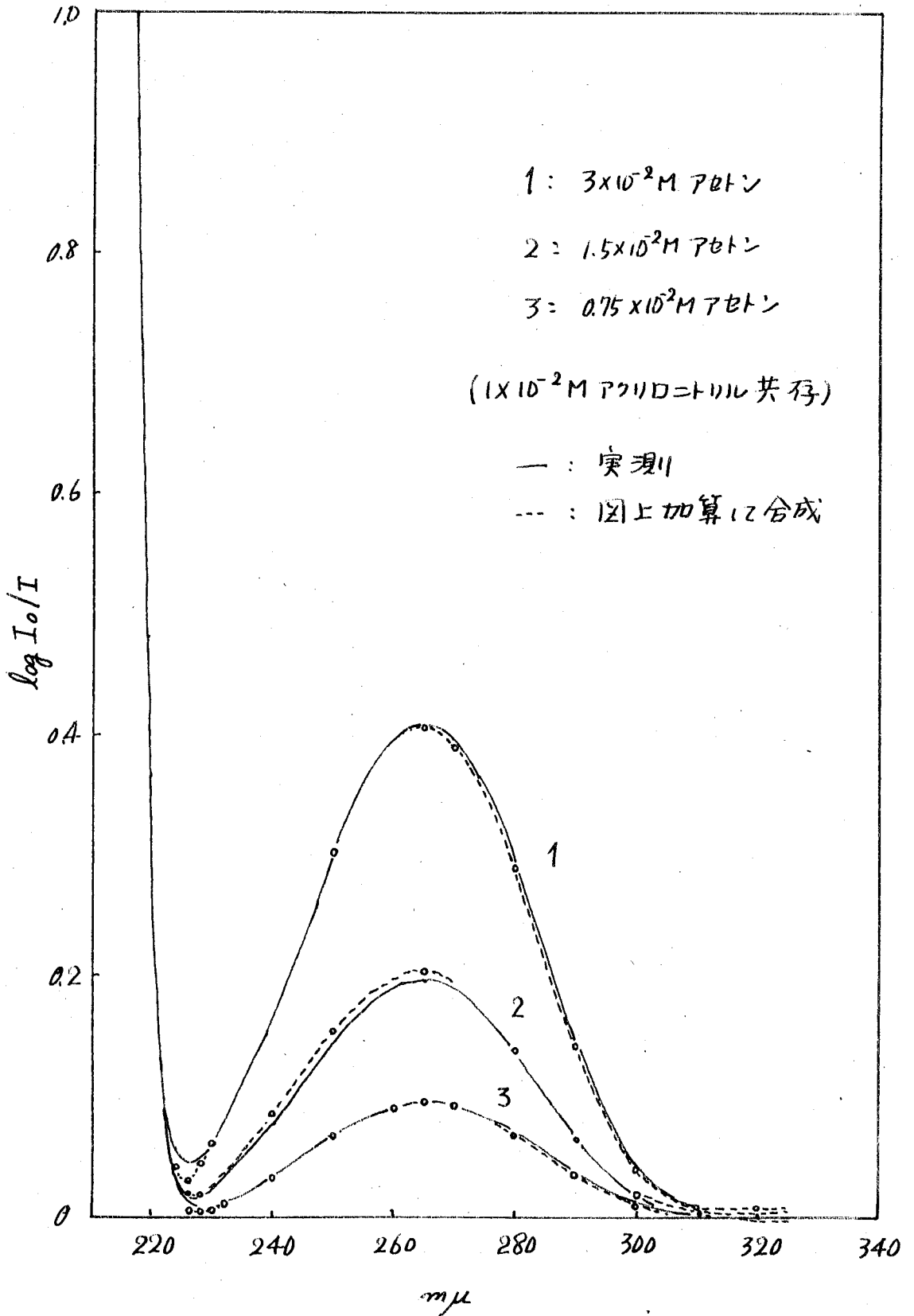


図 68 2N-硫酸中に於けるアセトン-アクリロニトリル混合物の紫外線吸収スペクトル

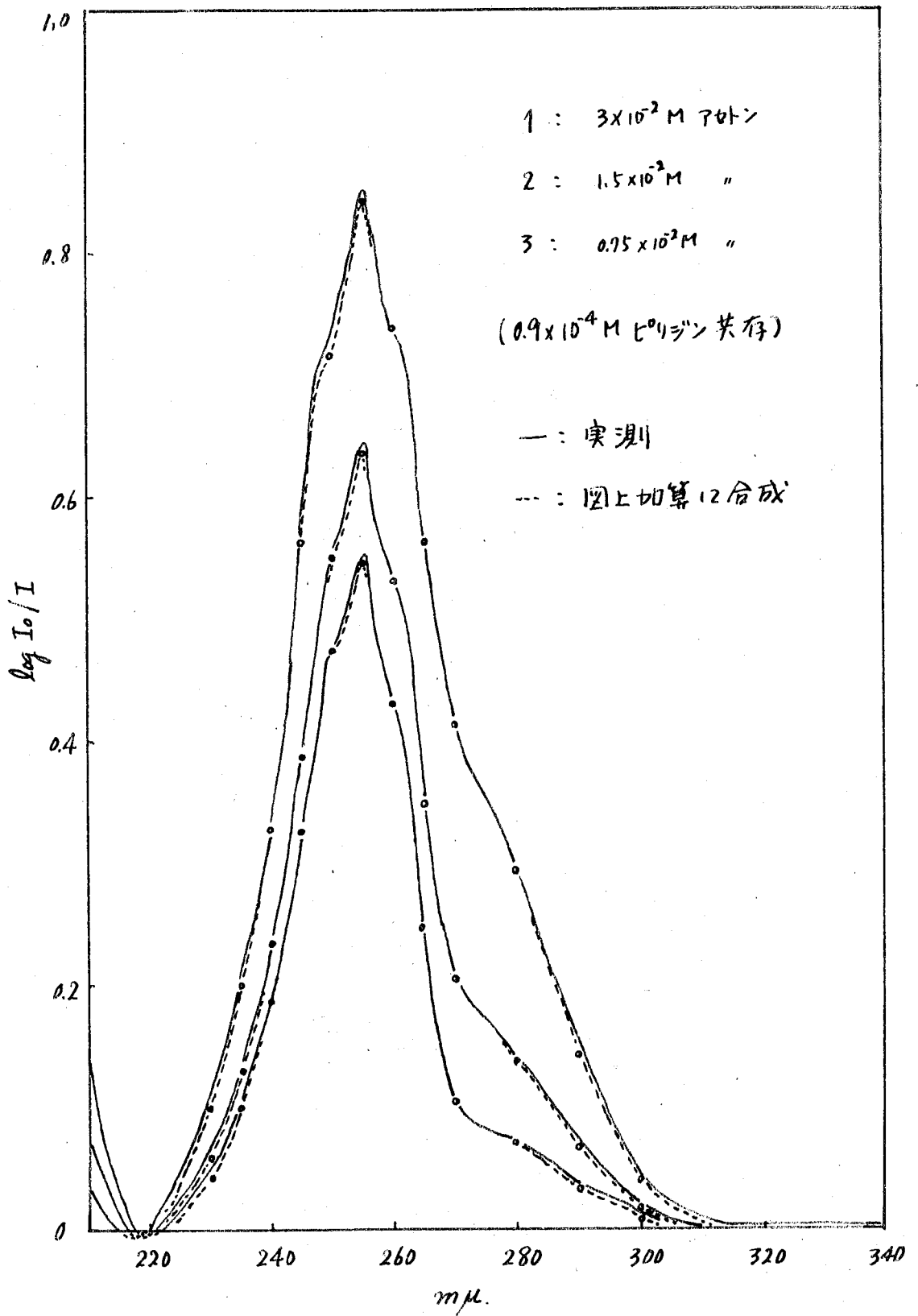


図 69. 2N-硫酸中に於けるアセトン-ピリジン混合物の紫外線吸収スペクトル

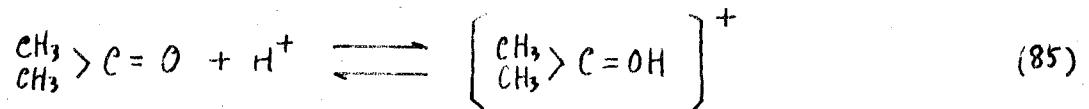
濃度を各々 $1 \times 10^{-2} M^*$ 及び $0.9 \times 10^{-4} M$ に固定してあり、アセトン濃度を $0.15 \sim 3 \times 10^{-2} M$ の間で変えた。

第4節 考察

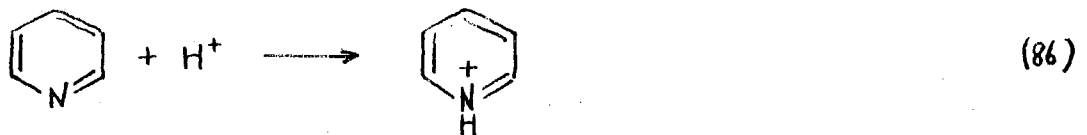
(1) アセトン、アクリロニトリル及びビロジンのスペクトルについて。

アセトンの紫外線吸収スペクトルは有機溶媒及び水溶液中での多数の測定結果が報告されていり、また、Nagaura 等¹⁰²⁾ は $3.96 \sim 14.00 N$ の硫酸中で測定し、 $\lambda_{max} (\log \epsilon)$ $266 m\mu (1.26) \sim 252 m\mu (1.28)$ の間で硫酸濃度の増加により λ_{max} の短波長側へ移行する現象を見出し、この $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の波長変化をアセトンとアクリロニトリルとの平衡によるアセトンニウムカチオンの生成によるものとしていた(85式)。

* アクリロニトリルはこの濃度では吸収極大に於いて $\log I_0/I \gg 1$ となりスペクトルの観察には不適である。しかし、アセトンの吸収が図67に於けるように $220 m\mu$ 以下の波長域(アクリロニトリルの λ_{max} は $212 m\mu$) に於いて大きく負に与えるため、この領域では後述するような吸収曲線の加成性の検討が出来ないので、アセトンの吸収曲線についてのみ $220 m\mu$ 以上の波長域で加成性を検討した。従ってアクリロニトリルの濃度はなるべく大きくとりアセトンへの影響(もしあるとすれば)を大きくしようとした。



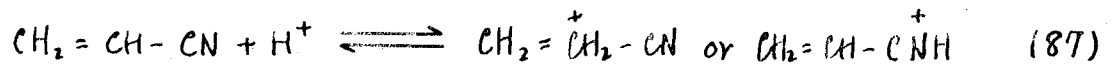
ピリジンもまた有機溶媒及び水溶液(酸性~アルカリ性)中で多数の測定が行われてゐる。例へば Hughes⁽¹³²⁾によれば酸性水溶液中では $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯の振動微細構造が減退し吸収強度が増大することを見出されてゐる。これは酸性中ではピリジンが塩を形成し窒素原子上に形式陽電荷が生じるためと説明されてゐる⁽¹³³⁾。0.1N 硫酸中に於けるピリジンの $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ は $256 \text{ m}\mu (3.76)^{(132)}$ の強い吸収である。



一方、アクリロニトリルはアルコール中で $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ $215.5 (1.69)^{(134)}$ 及び $203 (3.79) \text{ m}\mu^{(135)}$ とする報告の外ほとんど測定例が見当らな。Roger⁽¹³⁴⁾ はこれらのうち長波長の吸収を $N \rightarrow \text{V}$ 遷移に基づくものとしてゐる。

本章で測定した 2N 硫酸中のアセトン、アクリロニトリル及びピリジンの $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ はそれぞれ $265 (1.12)$, $212 (2.65)$ 及び $256 (3.71) \text{ m}\mu$ であつた。アクリロニトリルを除くことはその値はアセトンの $\log \epsilon$ が若干小さい以外上記文

献記載の道に一致してゐる。アクリロニトリルは硫酸性中の測定例がないので吸収強度のちがはず、吸収帯自体上記文献のアルコール中に於ける長短いず山の波長域の吸収帯に対応するのが明確では有り*。しかし、アルコール中のスポットルと硫酸酸性水溶液中のちがいに大きな差異があることは明白であり、これを前記 Nagakura 等がアセトンに於いて考慮したのと同様にアクリロニトリルへのプロトン付加によるカチオンの生成を推測する材料とすることが出来よう。



(2) Beer-Lambert 則

アセトン、アクリロニトリル及びαピリジンに於いて、測定濃度範囲で Beer-Lambert 則が成立してゐるか否かを確かめるために11くつかの波長で吸収度 ($\log I_0/I$) と濃度の関係を調べた。図 70, 71, 72 に示すように11オ山の吸収帯のほぼ全域で吸収度-濃度は直線関係にあり、Beer-Lambert 則の成立が確認された。

(3) 混合物の吸収度に於ける相成性の検討

アセトン、アクリロニトリル及びαピリジンに Beer-Lam-

* 吸収帯の波長及び強度は溶媒（特にその極性）の影響を強く受ける。

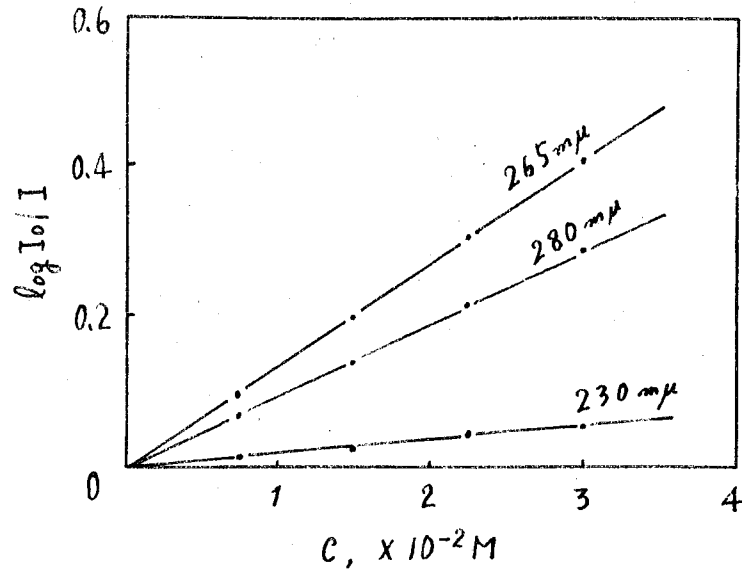


図70. アセトンのスペクトルに於ける濃度-吸収度関係

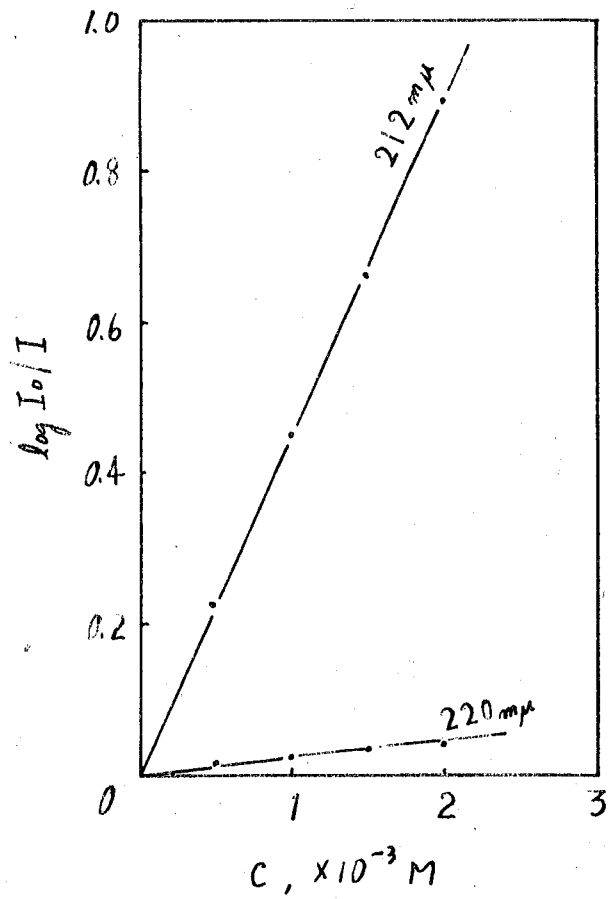


図71. アクリロニトリルのスペクトルに於ける濃度-吸収度関係

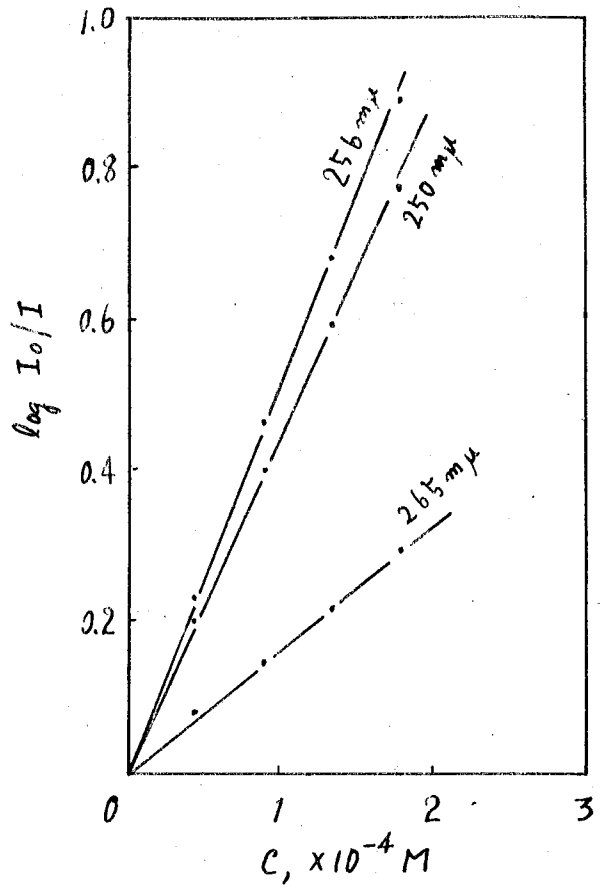


図72. ピリジンのスペクトルに於ける濃度-吸収度関係

Beer's law が成立する事を確認したので、アセトンとアクリロニトリル及びピリジンとの間には相互作用があるかどうかをこれらの混合物のスペクトルと各々単独のスペクトルの間には加減性があるかどうかによって検討した。図68及び69の実際は混合物中の各成分を単独で測定し得たスペクトルを関上で加算したものである。アセトン-アクリロニトリル混合物及びアセトン-ピリジン混合物のスペクトルに於ける吸収極大波長はアセトン^(註)及びピリジンのそれと一致している。また、吸収強度についても実測と大体

一致してゐると考え^{*1}、また明瞭な等吸収度点 (isobestic point) が存在しないことも考え合せれば、アセトンと活性オレフィン化合物との間には相互相互作用があるとは考え難い^{*2}。



*1. 実験の方が僅か(最大で3%程度)に大きくなるが、これは相互作用に起因する本質的現象か、あるいは基線のがれその他のによる測定誤^(差)であるか明らかでない。但し、実験との差異とアセトン濃度の間には明瞭な量的関係は認められない。

*2. 注意を要するのはアセトン及び活性オレフィン化合物の濃度が通常和-ラジグラフィ-に於いて用いられる程度であり、マクロ電解に於ける濃度には比べて極端に小さいことである。

オ7章 アセトン及び活性オレフィン化合物の電極 表面に於ける吸着現象の検討

オ1節 緒言

既に述べたように本研究に於いて取扱つてきた硫酸酸性中に於けるアセトンと活性オレフィン化合物との crossed hydrocoupling 反応には二つの説明を要する問題がある。一つは反応が極めてプロトンに富む陰極液中で内溜に進行する理由であり、今一つは活性オレフィン化合物の存在によつてアセトンの電流-電位曲線が貴電位側へ移行する現象の説明である。

前章ではアセトンと活性オレフィン化合物間の相互作用による分子間平衡化合物あるいは錯体を想定することによつて二つの問題をある程度説明しようことに着目して、両者の相互作用を紫外線吸収スペクトルによつて検討した。しかし、両者の相互作用を示す明瞭な結果は得られなかった。

そこで、次に上記問題の説明のためにアセトンあるいは活性オレフィン化合物の電極への吸着を考慮することにした。オ5章に於いて二のような吸着を決定することに

よって既に知られた結果があげられた。本章ではこのように電極面に於ける吸着現象を実証するとともに、アセトン及び活性オレフィン化合物の電極界面に於ける電気化学的挙動を明らかにして電極反応機構のより詳細な解明に資しようとした。もちろん、電極反応の解析に吸着現象を導入することは目新しい方法ではなく、また測定手段もテンサンメトリー、電気毛管曲線、電極の微分容量の測定等多数開発されている。本研究に於いてもこれらの手段中利用出来るものは出来るだけ利用して、11 μ m²の面積で吸着を実証すると考えられる結果を得た。

実験は *crossed hydrocoupling* 反応が最も円滑に進行し、かつ上記測定法が装置的にも理論的にも確立されている水銀陰極（滴下及び固定陰極）*を用いアセトン、活性オレフィン化合物（アクリロニトリル及びピリジン）及びこれらの混合物について稀硫酸（1N）中で行った。まず、再現

*水銀以外の電極として *crossed hydrocoupling* 反応の電流効率の低いカドミウム及び金と反応しない銅を選んで若干検討したが、再現性が悪く上に理論的根拠が薄弱なこともあり確実な成果をあげることは出来なかった。しかし、ある場合（例えば電極の微分容量の測定）には水銀陰極による結果と類似したものも得られ、吸着現象が類推されるものもあった。

性の良さ及び測定操作の簡易さからポーラログラフ装置によつて電流-電位曲線を測定し、その接線電位と濃度の関係を検討した。次にテンサンメトリーによつて吸着現象の検討を行ふとしたが、上記化合物のリズルも稀硫酸中でテンサンメトリー波を示さないので、電流毛管極大に及ぼす上記化合物の影響を調べるに止めた。そこで、中性溶液中で典型的なテンサンメトリー波を示すアルコール類(実験には *n*-オクチルアルコールを使用)⁸²⁾が稀硫酸中でもテンサンメトリー波を示すことが予備的実験によつて確かめられたので、上記化合物の *n*-オクチルアルコールのテンサンメトリー波に及ぼす影響を調べるによつて間接的に吸着現象を検討した。最後にインピーダンス・ブリッジ法によつて吸着によつて生じる電極の微分容量を測定した。

以上、いくつかの吸着現象に関する初歩的な測定結果から、電極面に於けるアセトン及び活性オレフィン化合物の吸着を実証する事が出来た。

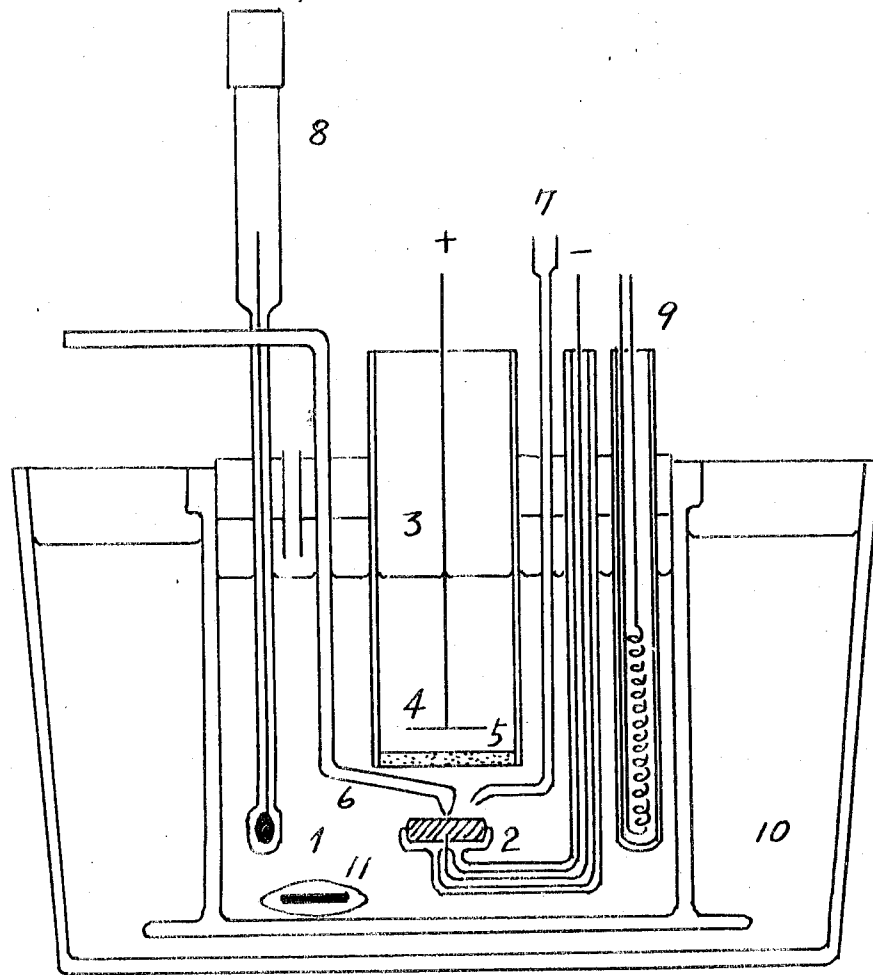
オ2節 実験

(1) 試薬

η -オクタールアルコールは市販の特級試薬を蒸留精製して使用した。他の使用試薬及び水銀の精製は前章までに述べた方法によった。なお、アクリロニトリルは重合防止剤の入ったものを使用した。

(2) 電流-電位曲線の測定

電流-電位曲線をマクロ水銀陰極 (3.1 cm^2)、微小水銀陰極 ($4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) 及び滴下水銀陰極 ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) の三種の電極により測定した。前者は柳本製作所製定電位電源 VE-3 型を電源とし、後二者は柳本製作所製ポーラログラフ装置 PA-102 型を使用した。マクロ水銀陰極による電流-電位曲線の測定は既に前章までに述べた方法によった。測定用電解槽は構造の概略を図 73 に示したような温度制御及び陰極面と電位測定用の塩橋端との接触状態を出来るだけ一定に保つよう工夫がなされたものを使用した。ポーラログラフ装置による電流-電位曲線の測定には図 17 に示したものと同型のセルを使用した。溶存酸素は測定前に窒素を陰極液に通じて除去した。微小水銀陰極は Barradas 等¹³⁶⁾ の考案によるものを若干改良して簡略化したものを用いた。この微小水銀陰極 (図 74) は一般に用いられる吊下げ水銀電極に比べて若干性能が落ちると考



- 1 : 陰極室 (約 500cc) 2 : 水銀プール陰極 (直
 径 1cm) 3 : 陽極室 4 : 白金円板陽極 (直
 径 約 1cm) 5 : ガラスフィルター-隔膜 6 :
 塩橋 7 : 水銀更新用管 8 : 接点付温度計
 9 : 電熱ヒーター (8 と電子管式リレーに結線)
 10 : 水浴 11 : 磁気攪拌子

図 73 電流-電位曲線測定用電解槽

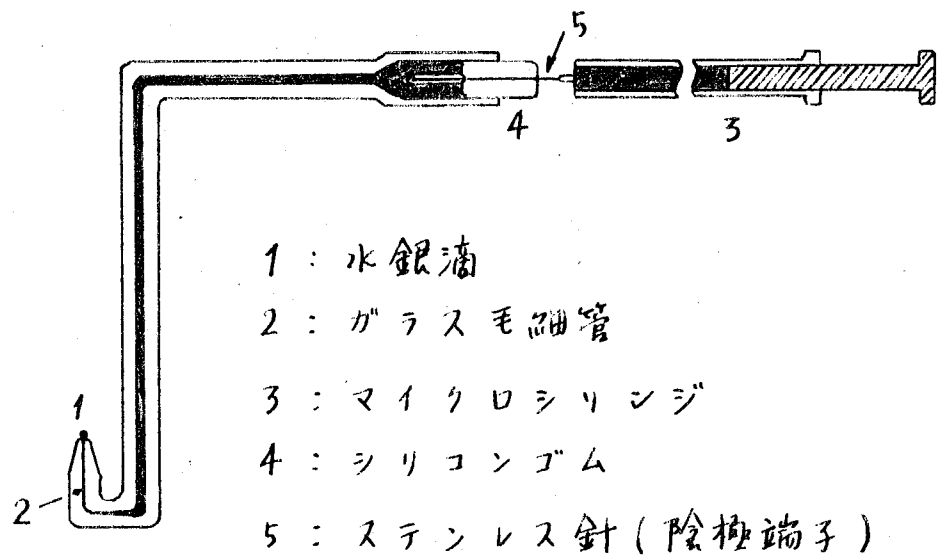


図74 微小水銀陰極の構造

えらゆるが^{*}, 水銀滴の更新などの操作が極めて簡易で多数の測定を繰返す場合には都合がよい。水銀滴の大きさはマイクロシリンジ (ニ丹テルモ製 MS-25 型, $25\mu\text{l}$) の目盛によりその体積を知って算出した。通常の測定は $0.5 \sim 1\mu\text{l}$ の水銀滴を使用した。滴下水銀極の特性は $h=70\text{cm}$, $m=0.884\text{mg/min}$, $t=3.97\text{sec}$, $m^{1/2}t^{1/2}=1.16$ であった。測定温度はマクロ電極によるものが $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 微小電極及び滴下水銀極によるものは室温であった。ポーログラフ装置の電位印加速度は 0.1V/min であった。

* 最も懸念されるのは毛細管の内壁が陰極液で濡れることである。また, 水銀滴の大きさも余り精確に見積るとは困難と考えられる。

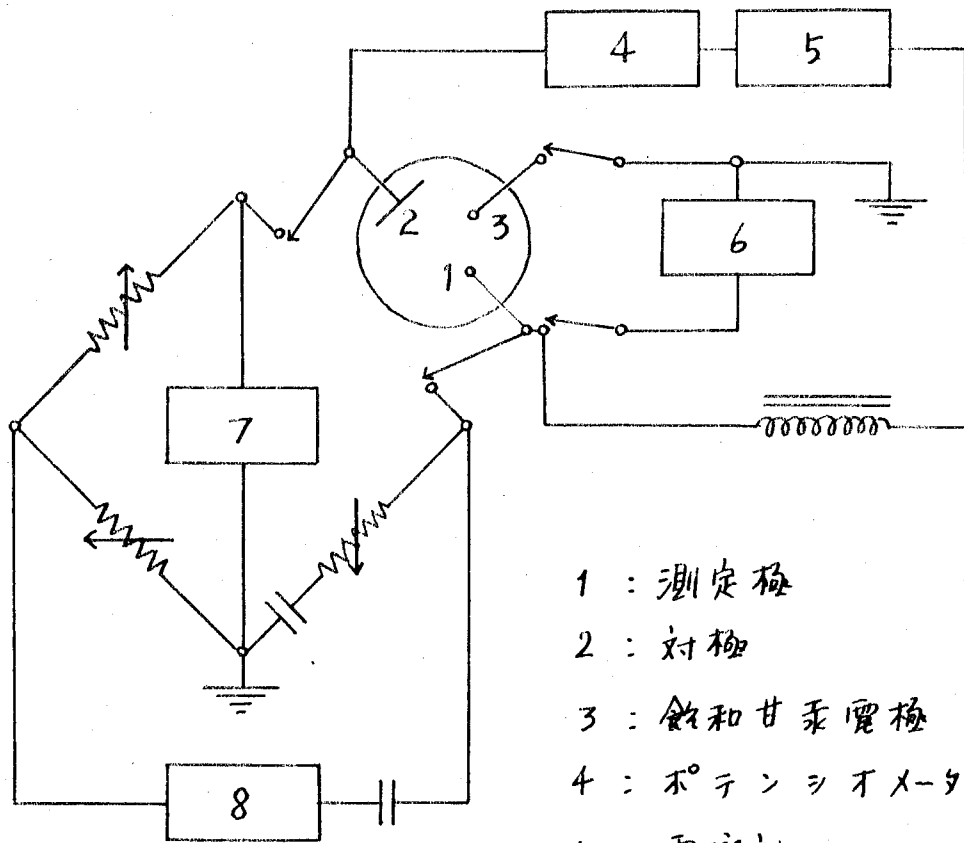
(3) 交流ポラログラフイー

使用した装置は前章に於いて用いたものと同様である。水銀滴下極の特性は前項と同様である。溶液中の酸素は窒素を通過して除いた。測定温度は全て室温であった。

(4) 電極の微分容量の測定

測定極(陰極)は図74に示した微小水銀極を、対極(陽極)は白金網(5×15 cm)を使用した*。電解槽は50 ccのビーカーを用い、陰極液は測定前に窒素を通過して除酸素した。測定温度は室温であった。測定に用いたインピーダンスブリッジ(横河・ヒューレット・パッカー製万能ブリッジ4255型)及び付属回路の概略を図75に示した。測定は周波数1 ke, ブリッジへの入力信号5 mVで行い、ブリッジの平衡電はシンクロスコープ(トリオ製CO-505S型)によって検出した。測定極の直流分極はポテンシオメーター(柳本製作所製加電圧装置AP-1型)により飽和甘汞電極に照合して行い、真空管電圧計(東亜電波製PM-20型)で測定した。貴電位から卑電位へ0.1 V間隔で分極し各電位に於ける微分容量を測定した。なお、この場合約-0.3 Vより貴電位では水銀の析出によると思われる逆向きの電解

* 対極は測定極の約3000倍の表面積を有する。



- 1 : 測定極
 2 : 対極
 3 : 飽和甘汞電極
 4 : ポテンシオメーター
 5 : 電流計
 6 : 真空管電圧計
 7 : オシロスコープ
 8 : オシレーター

図 75 インピーダンス・ブリッジ法による微分容量測定回路

電流が流れる、また -1.4V より卑電位でも試料の還元及び水素発生による電解電流が流れたので、このような電位域に於ける微分容量の測定は無意味である*。

* 電解電流（ファラデー電流）が流れるれば電極界面で物質移動が起るため、界面の状態（電気二重層等）に乱れを生ずる。

オ3節 結果

(1) 電流-電位曲線

得られた電流-電位曲線は、いずれも単純なエクスポネンシャルな曲線であった。一例として上記三種の電極によるアセトンの電流-電位曲線を図76に示した。この

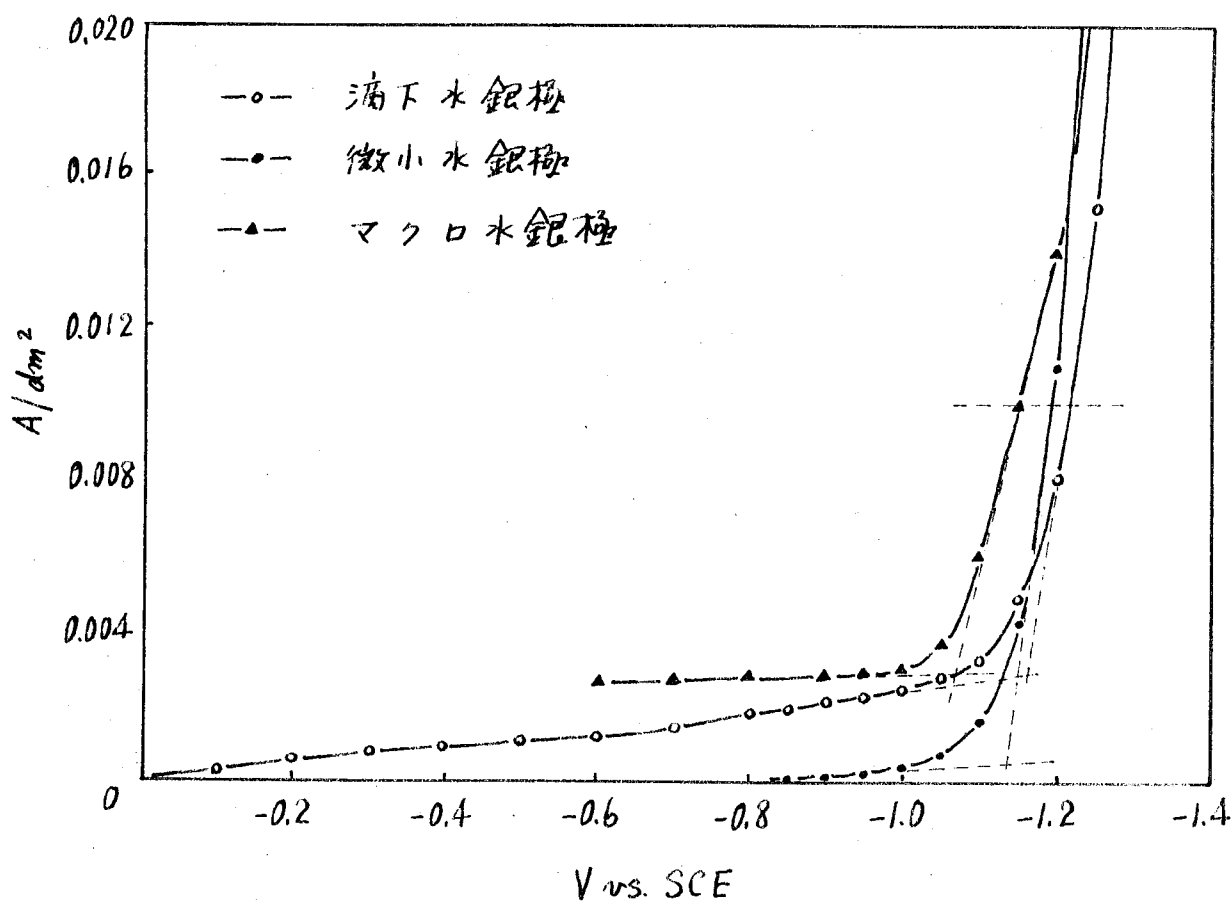


図76 種々の水銀陰極によるアセトンの電流-電位曲線の一例 (濃度 $1 \times 10^{-4} M$, $1 N$ 硫酸中)

ような電流-電位曲線の特徴を定量的に表示するためには電流密度 $0.01 A/dm^2$ に於ける接線電位をアセトン濃度の対数

に対してプロットしたのが図77である。三種の電極に於

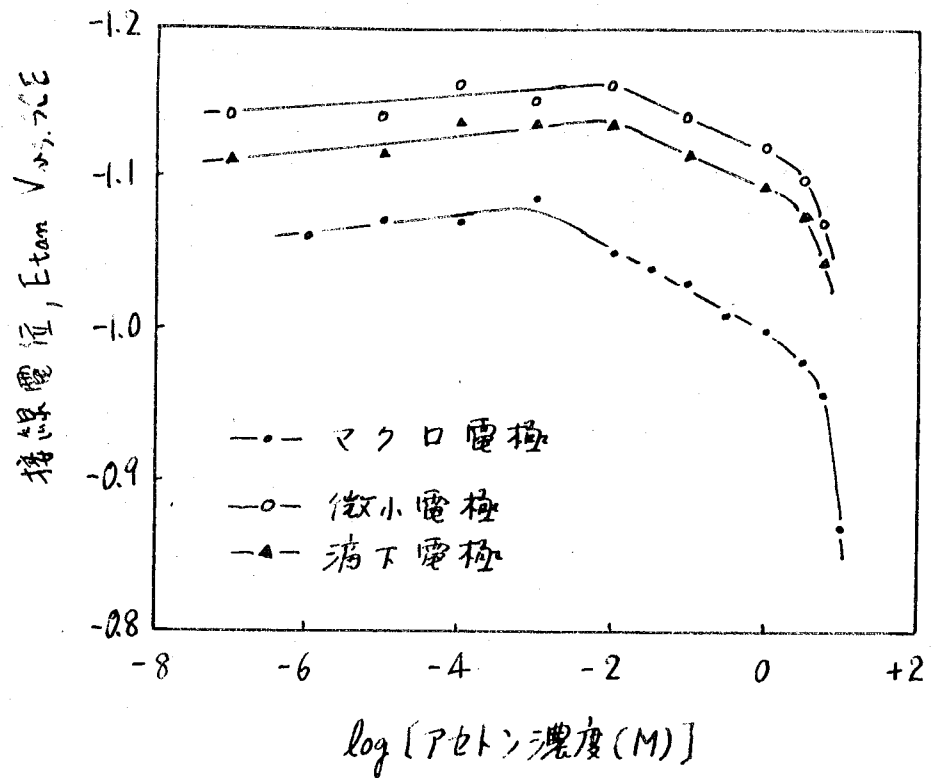


図77 アセトンの濃度 - 接線電位関係 (1N硫酸中)

ける接線電位とアセトン濃度の対数との関係は、概して約 10^{-2} M 以下で負勾配の直線、 $10^{-2} \sim 1 \text{ M}$ で正勾配の直線、 1 M 以上では接線電位の急激な貴測への移行を示しているが、二から三本の折線は互にほぼ平行であり電位の絶対値を問題としなれば、限り同様の傾向を示している。このようなことはアセトン以外の電流 - 電位曲線の接線電位と濃度との間でもみられるが、以下簡略化のために滴下水銀極による結果のみを示すことにする。滴下水銀極を選んだ理由は再

現性がよく測定操作が簡易なためである。

図78は滴下水銀極によるアクリロニトリル及びビロリジンの電流-電圧曲線の電流密度 0.01 A/dm^2 に於ける接線電位と濃度の関係を示したものである。リヂンも 10^{-1} M 附近で勾配が負から正へ転じている。

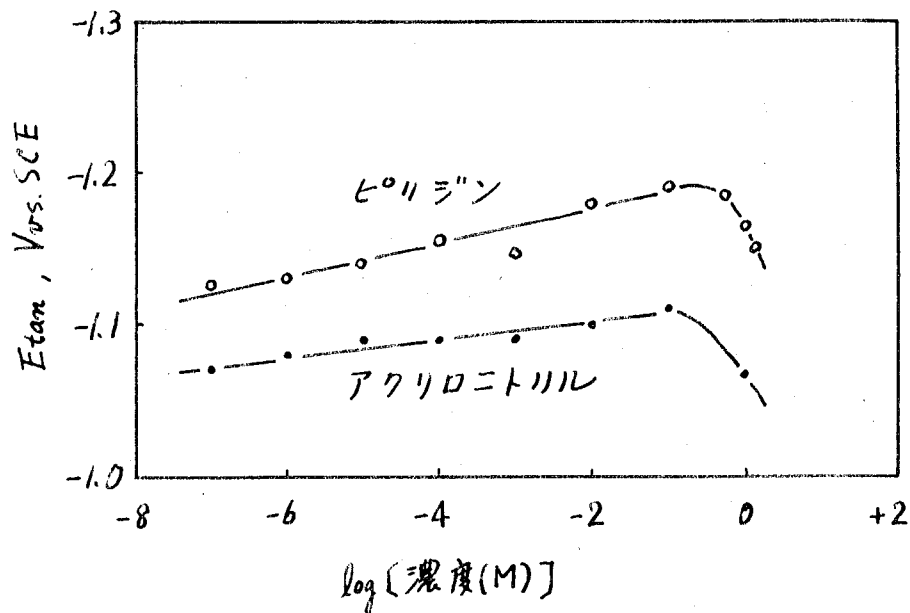


図78 アクリロニトリル及びビロリジンの接線電位-濃度関係 (1N硫酸中)

図79はn-オクテールアルコール添加による水素発生電位(接線電位)と濃度の関係を示したものであり、負勾配の直線である。

図80はアクリロニトリル濃度を一定 (10^{-2} M 及び 0.5 M) にし、アセトン濃度を変えたときのアセトン-アクリロニ

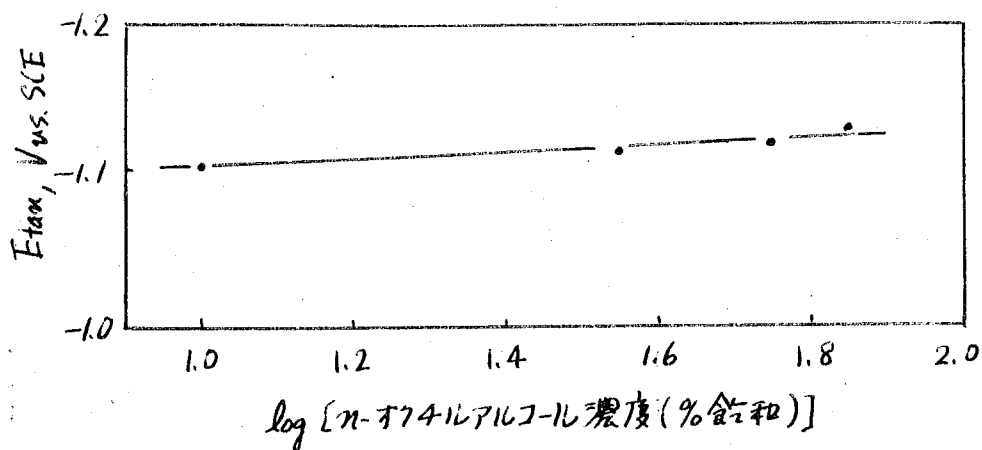


図 79 n -ブチルアルコール添加による 1N 硫酸中の水素発生電位 (接線電位) - 濃度関係

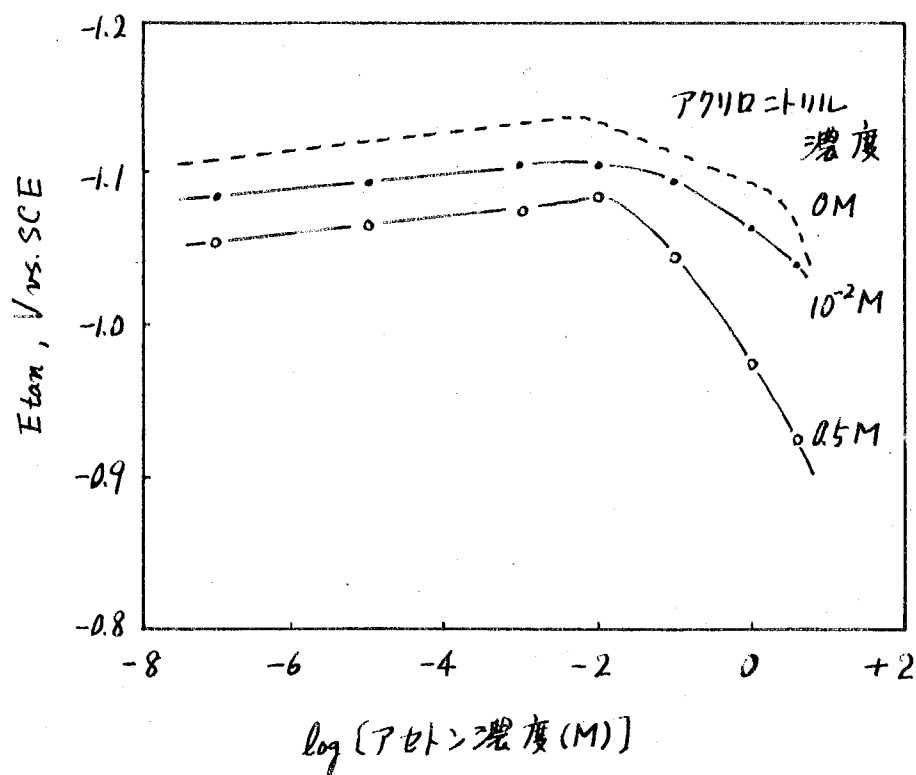


図 80 アセトン-アクリロニトリル混合物の接線電位 - アセトン濃度関係 (1N 硫酸中)

トリル混合物の接線電位とアセトン濃度の関係を示したものである。アクリロニトリル添加量が増加するに従って接線電位がアセトンの広い濃度範囲全体に渡って電位値へ移行するとともに、アセトン濃度 $10^{-2}M$ 以上に於ける正勾配がますます大きくなっていく。 $10^{-2}M$ 以下に於ける負勾配にはほとんど変化がみられない。

図81はアセトン-ピリジン混合物に於ける同様の関係を示したものであり、アセトン濃度 $10^{-2}M$ 附近を境としてアクリロニトリルの場合とほぼ同様の傾向を示している。

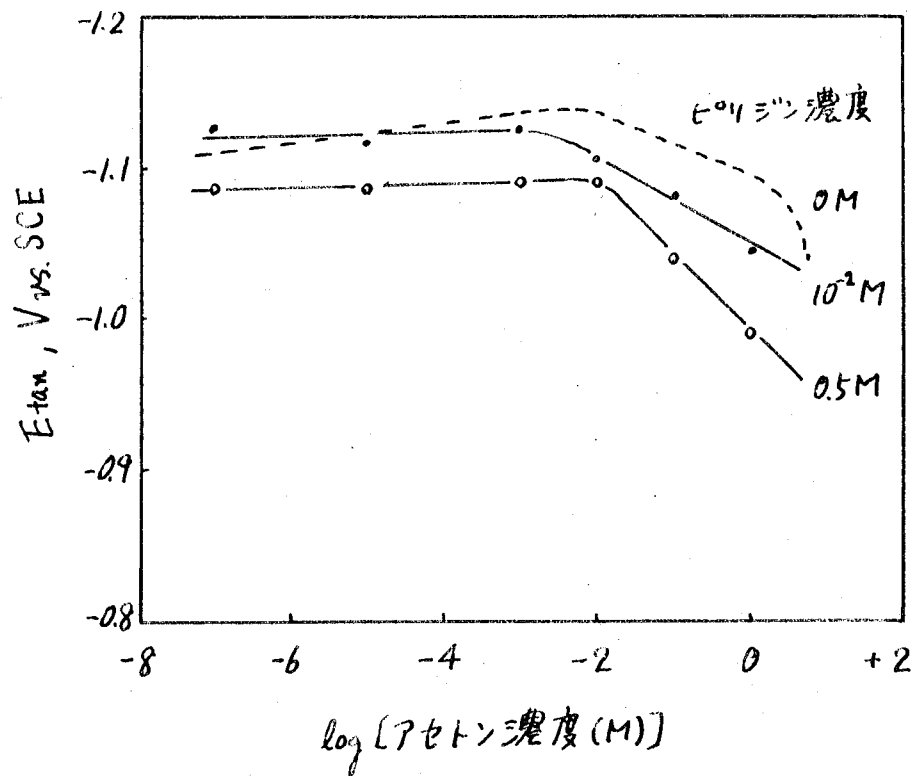


図81 アセトン-ピリジン混合物の接線電位-アセトン濃度関係 (1N硫酸中)

(2) 交流ポーラログラフィー

図82は1N硫酸中に於けるアセトン, アクリロニトリル及びピリジンの交流ポーラログラムの一例である。しかし、この場合のテンサンメトリー波は示さず、電気毛管極大の電位及び波高が^(濃度により)若干変化したのみであった。

図83はこの交流ポーラログラムに於ける電気毛管極大の電位 (E_{ecm}) 及び波高 (i_{ecm}) の濃度との関係を示したものである。しかし、この場合約 $10^{-1} M$ 以上の濃度で電気毛管極大に影響が現れ始めるが、アセトンとアクリロニトリルが同様の傾向を示しているのに対し、ピリジンは逆の傾向を示している。

(3) n-オクタールアルコールのテンサンメトリー波に及ぼすアセトン, アクリロニトリル及びピリジンの影響

図84は1N硫酸中に於けるn-オクタールアルコールのテンサンメトリー波の一例である。電気毛管極大の正負両電位側に一定のピークを示し、濃度の増加に伴ってピーク電位 (E_{p+} 及び E_{p-}) は電気毛管極大から遠ざかり、波高 (i_{p+} 及び i_{p-}) は小さくなる。

図85はこのような濃度によるピーク電位及び波高の変

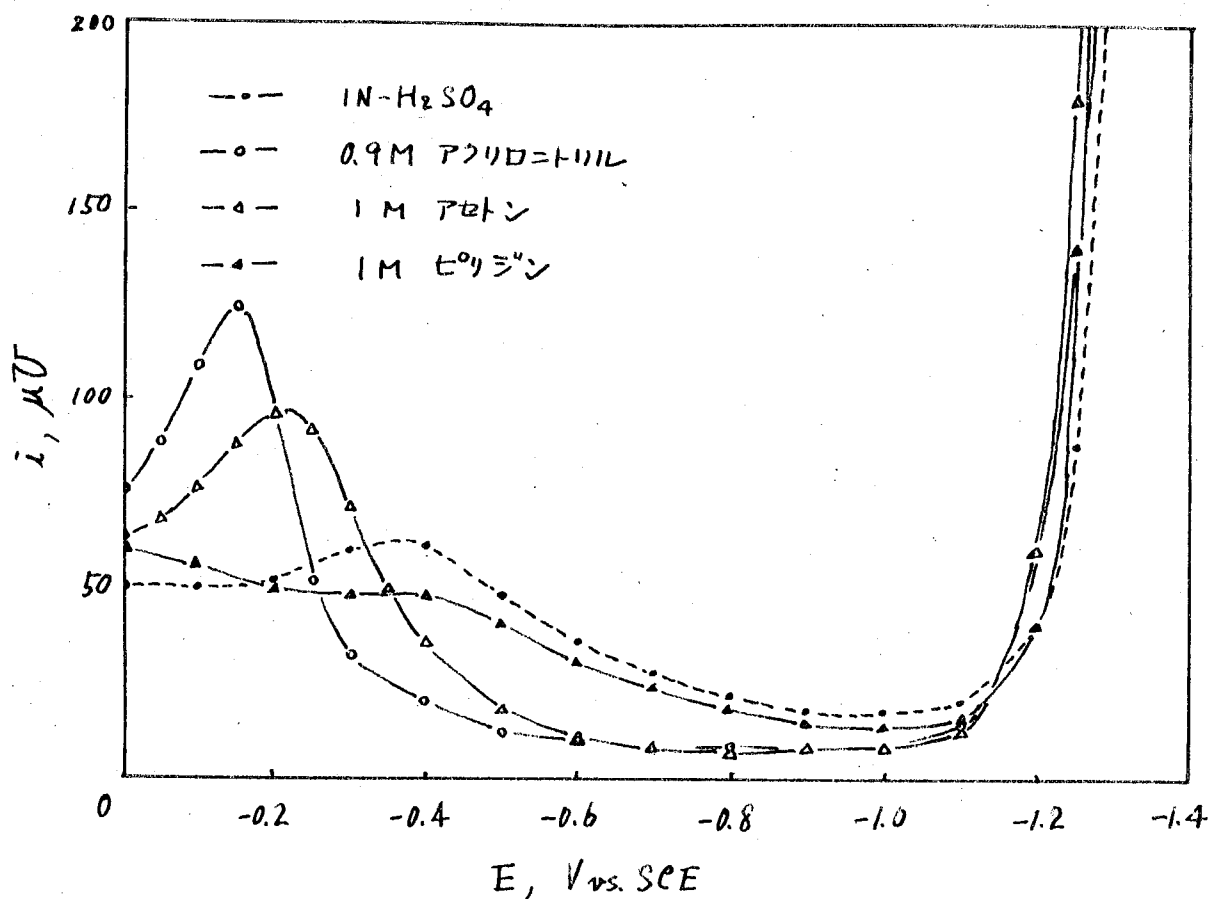


図 82 アセトン、アクリロニトリル及びピロリジンの 1N-硫酸中に於ける交流ポーラログラムの一例

比を濃度の対数に対してプロットしたものである。

図 86 は 30% 飽和 α -オクタルアルコールにアセトン、アクリロニトリル及びピロリジンを加えた場合のテンサンメトリック波の一例である。

図 87 は 30% 飽和 α -オクタルアルコールのテンサンメトリック波に及ぼすアセトン濃度の影響を示したものであり、

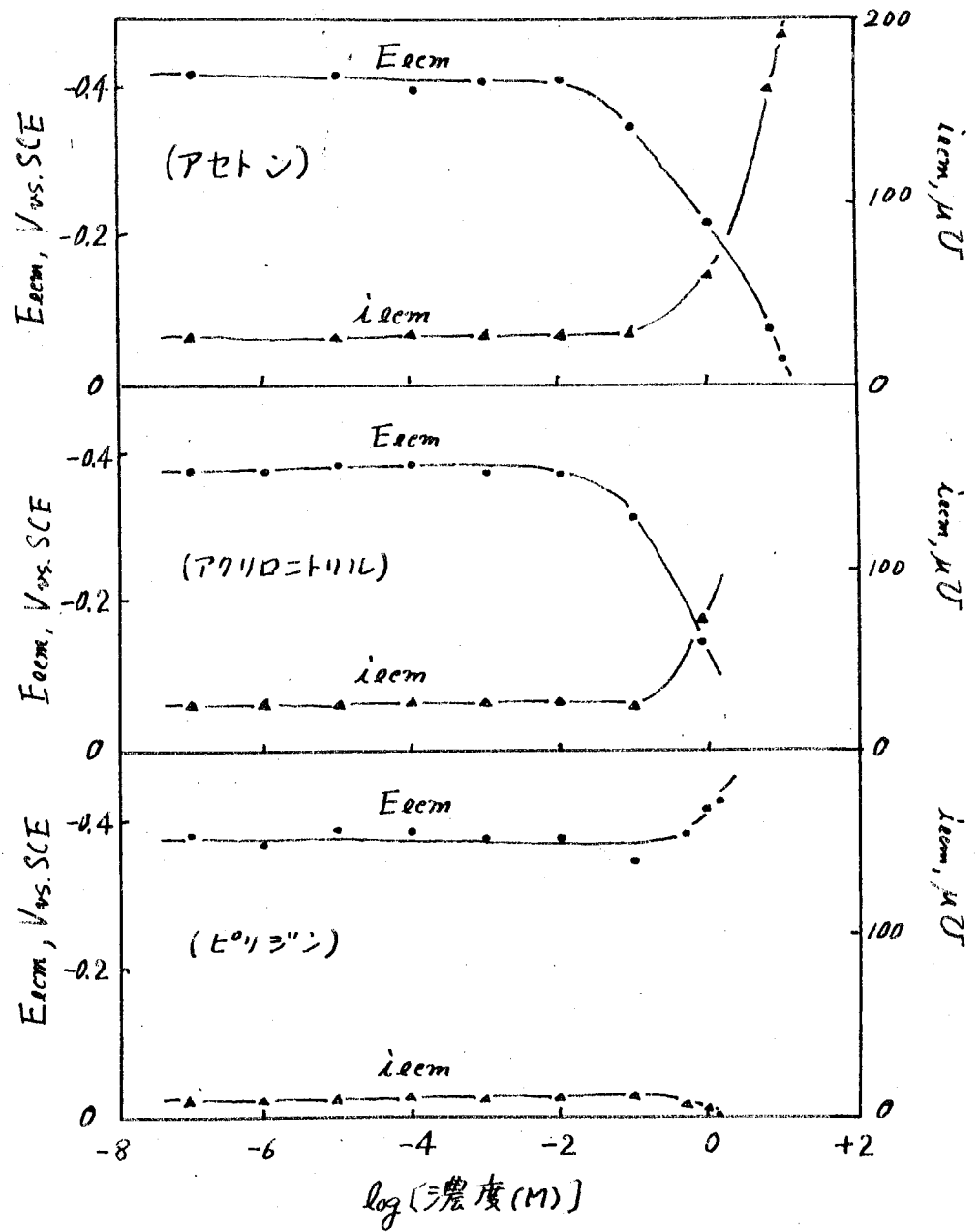


図 83 1N-硫酸中に於けるアセトン、アクリロニトリル及びピリジンの交流ポーラログラムの電気毛管極大の電位 (E_{acm}) 及び波高 (i_{acm}) の濃度依存性

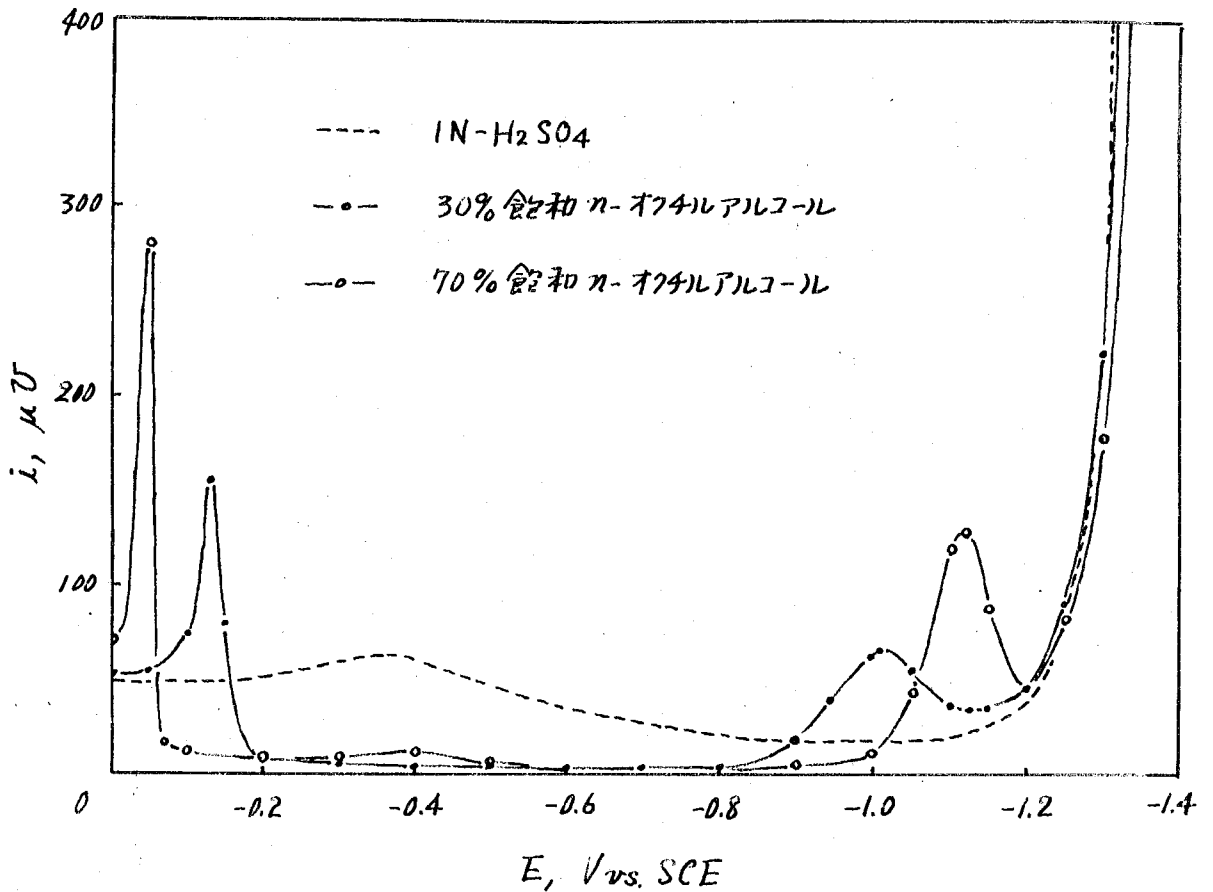


図 84 1N-硫酸中に於ける *n*-オクタールアルコールのテンサンメトリック波の一例

濃度の増加により E_{p-} は僅かに卑電位へ移行し、濃度的 1M で消失するのに対し、 E_{p+} は僅かに貴電位へ移行してゐる。 i_{p-} は濃度的 $10^{-1}M$ 附近から急激に小さくなり、 i_{p+} は同じ濃度附近から急激に大きくなった。

図 88 はアクリロニトリルに於いて同様の影響を示したものであり、 i_{p-} 及び E_{p+} の変化も濃度的 $10^{-1}M$ 附近から急激に

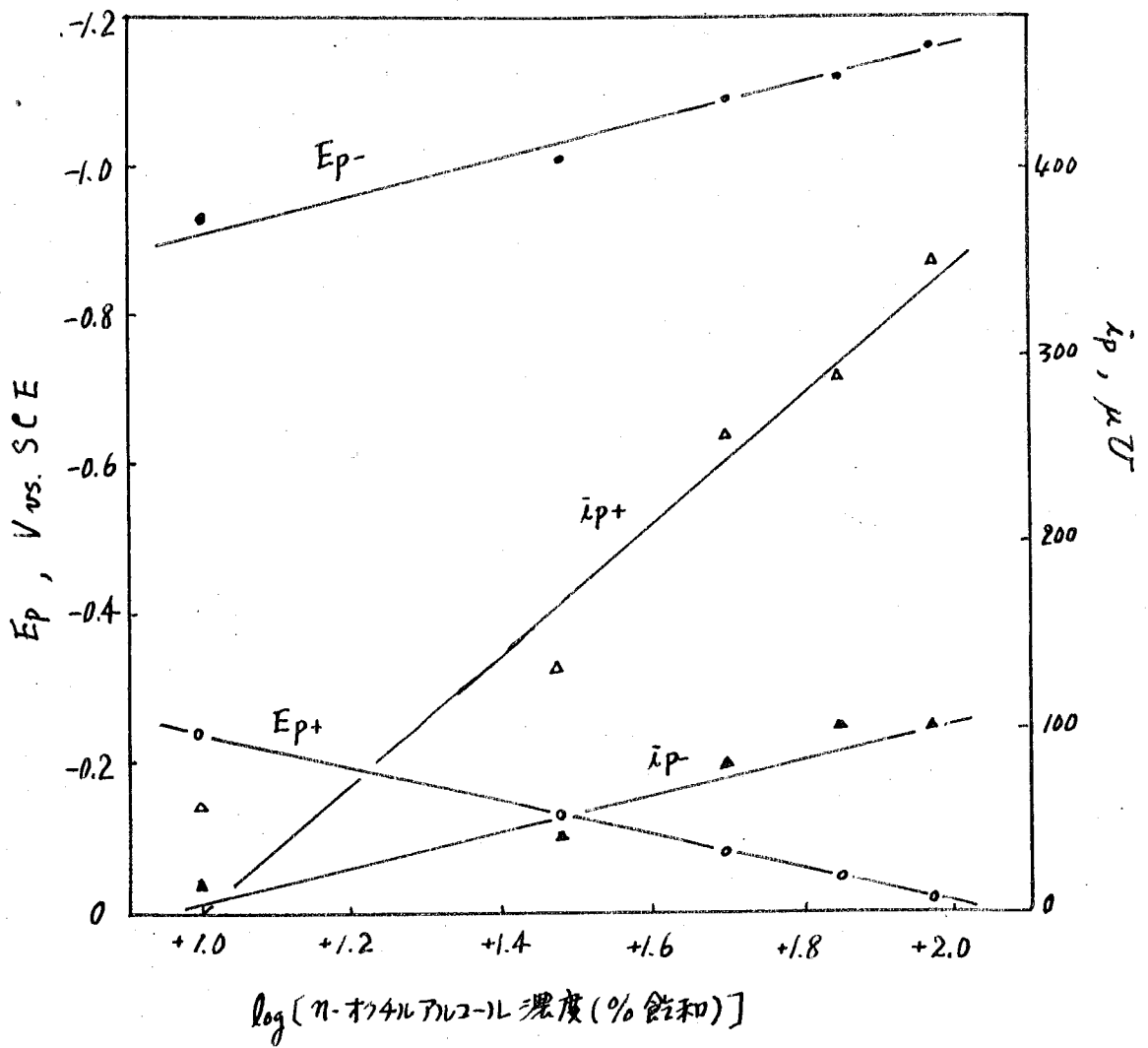


図 85 1N-硫酸中に於ける n-オクタールアルコールの
 テンサンメトリック波のピーク電位 (E_{p+} , E_{p-})
 及びピーク高さ (i_{p+} , i_{p-}) の濃度依存性

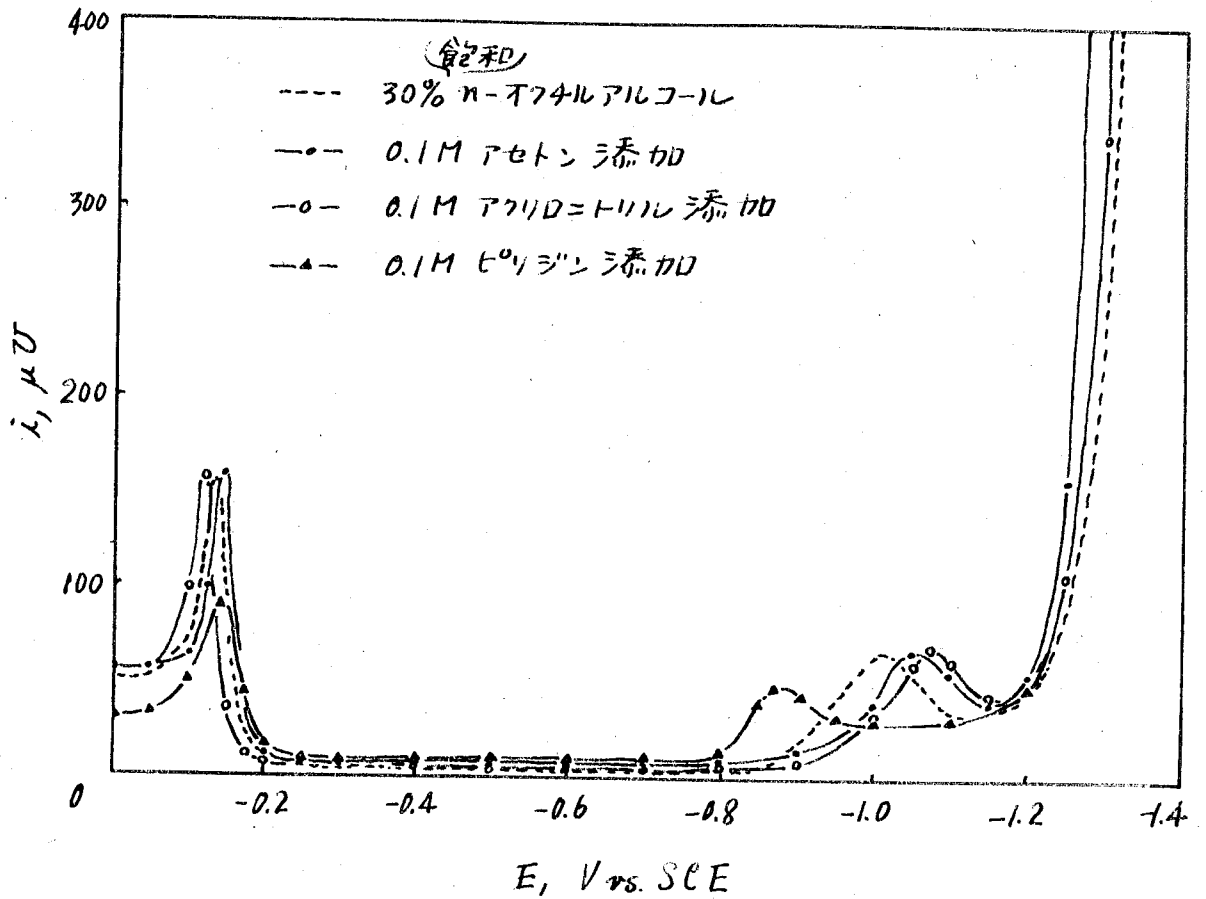


図 86 1N-硫酸中に於いて 30%飽和 n-ブチルアルコールにアセトン、アクリロニトリル及びピリジン（いずれも 0.1M）を添加したときのテンサノメトリー波の一例。

変化を示してあり、 E_p は卑電位へ E_{p+} は貴電位へ移行し、 i_p は減少し i_{p+} は増加してゐる。

図 89 はピリジンについて同様の影響を示したものであり、 E_p の変化は約 $10^{-2}M$ 附近から急になり E_{p-} 及び E_{p+} は各々貴

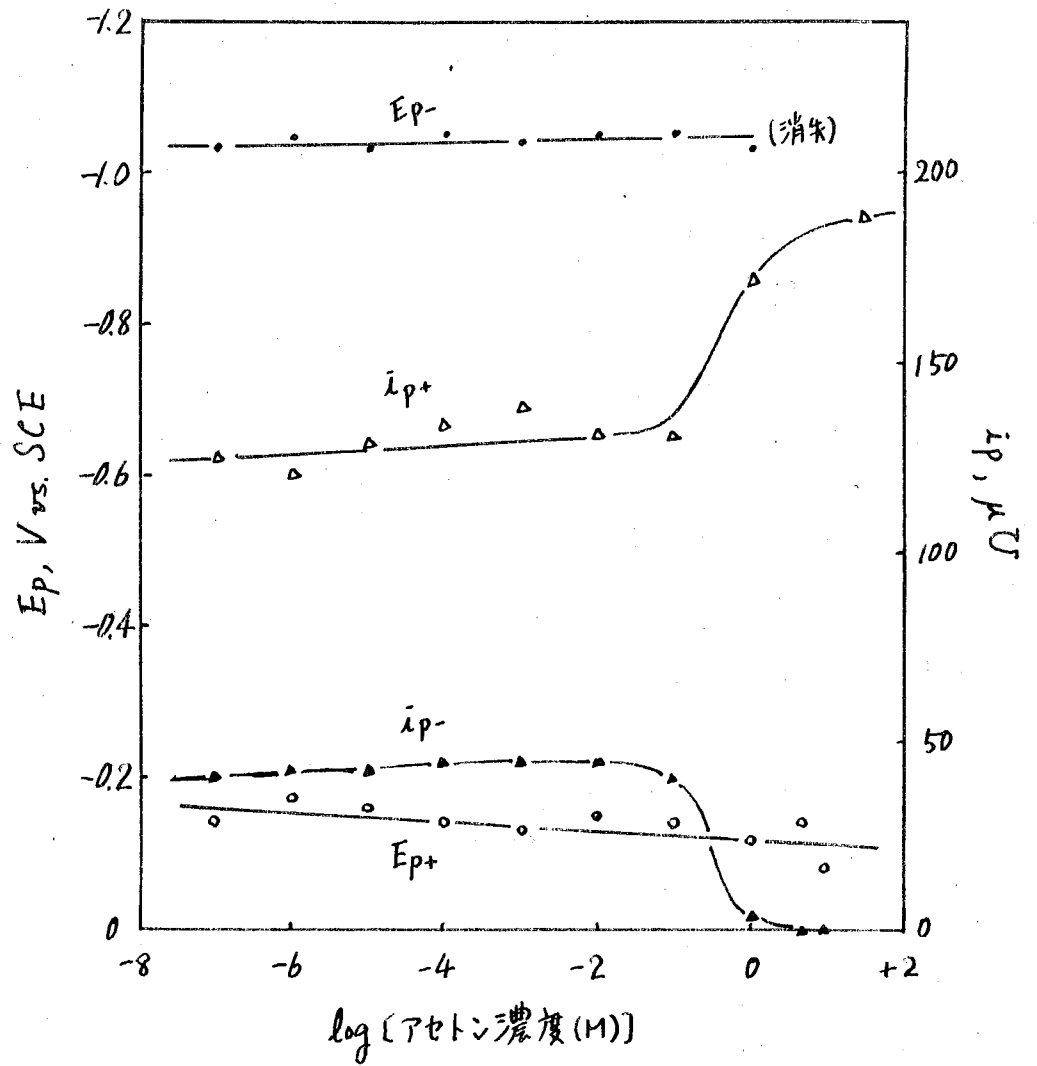


図 87 1N-硫酸中に於ける n -オクタールアルコール (30% 飽和) のテンサンメトリックに及ぼすアセトンの影響

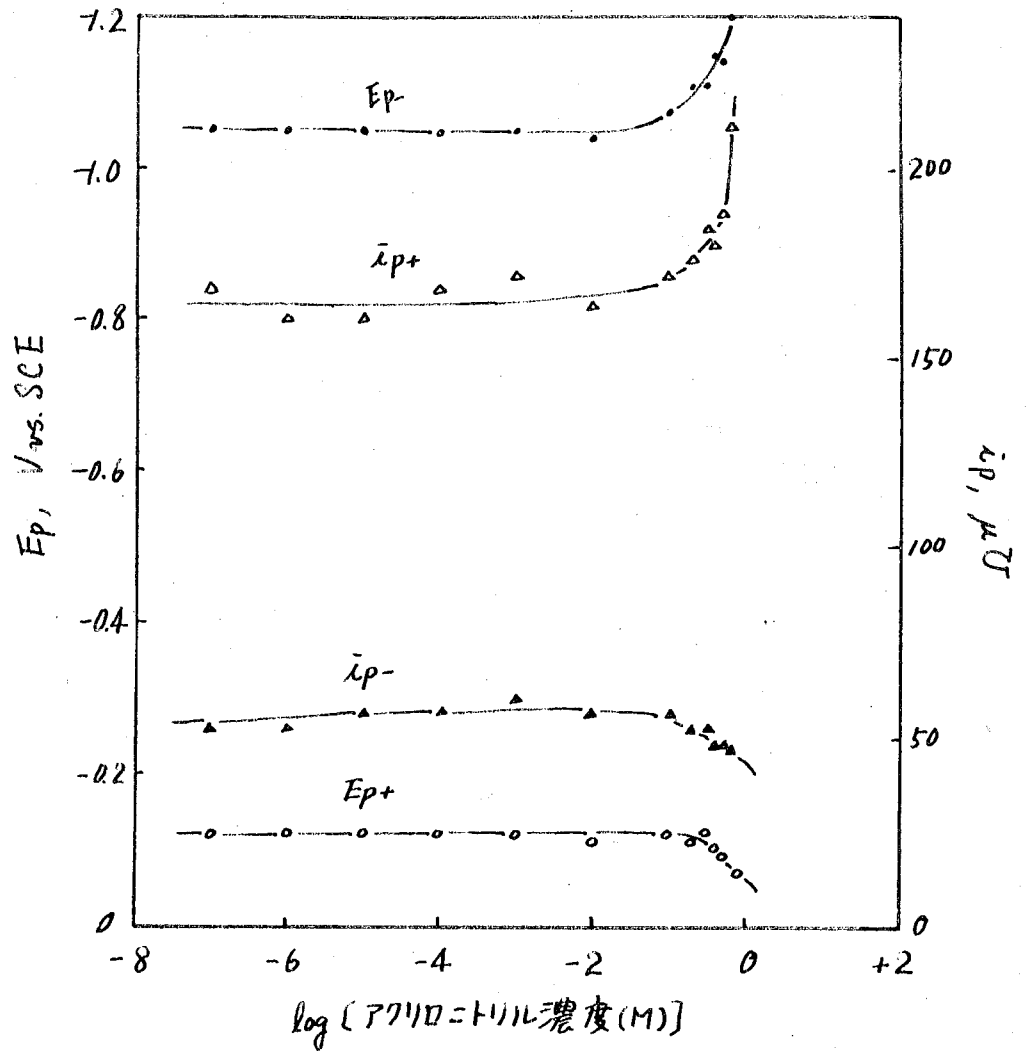


図 88 1N-硫酸中に於ける n -オクタールアルコールの (30% 飽和) テンサンメトリック液に及ぼすアクリロニトリルの影響

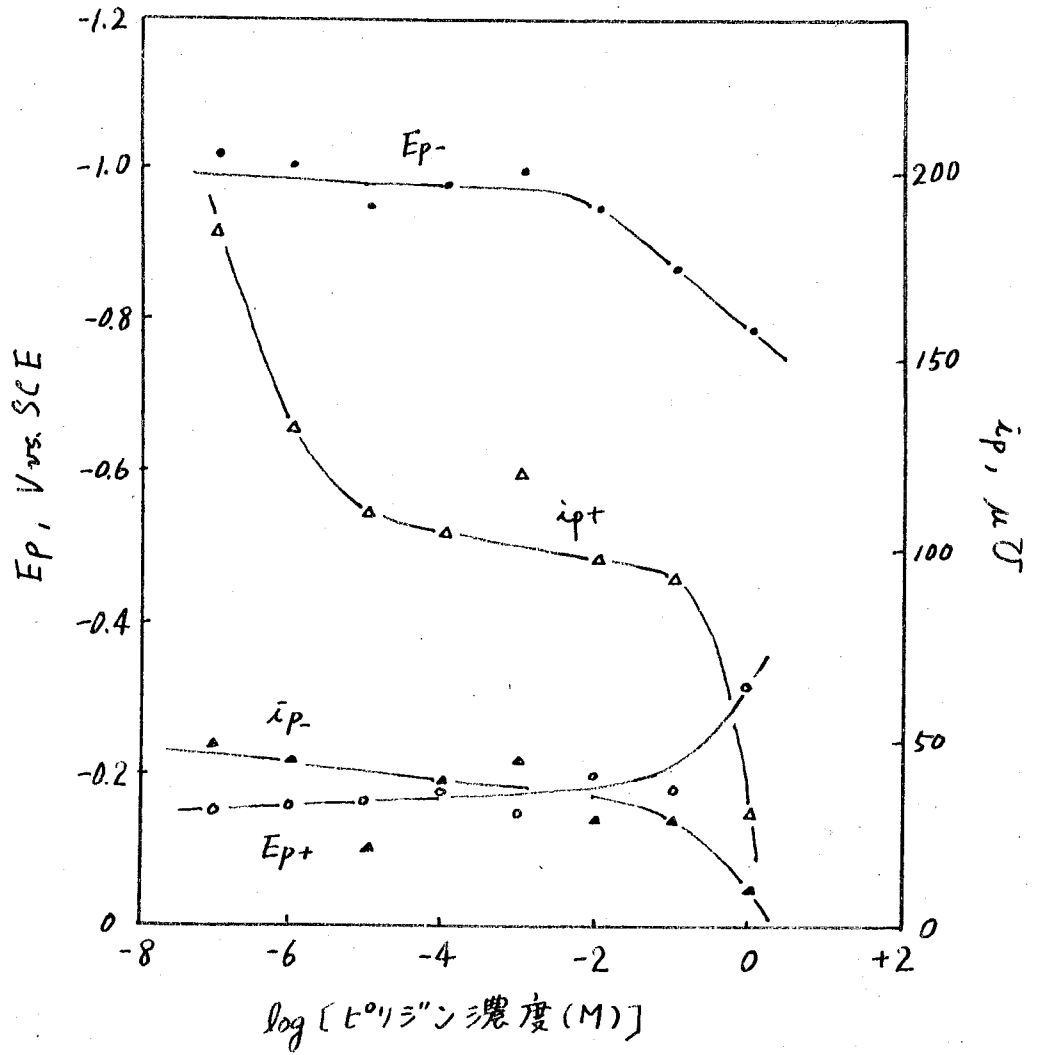


図 89 1N-硫酸中に於けるn-オクタルアルコール(30%飽和)のテンサンメトリー波に及ぼすピリジンの影響

及び昇電位へ移行してゐる。 i_p は 11 ずつも濃度増加に随つて減少してゐるが、 i_p が $10^{-1}M$ 附近で急変してゐるのに対し i_{p+} は $10^{-5}M$ 附近で変化が緩く存つたのを再び $10^{-1}M$ 附近で急変してゐる。

(4) 電極の微分容量

図90はアセトン、アクリロニトリル及びピロジンの1N硫酸溶液中に於ける水銀陰極の微分容量の電位変化を示したものである。約 $-0.3V$ より貴電位では逆の、 $-1.4V$ より卑電位では順の電解電流が $20mA/dm^2$ 以上となり測定値のバラツキが激しくなつた。この程度の電流密度域では図76の電流-電位曲線からも明らかになように電解反応が十分起つてゐると考えられ、本法による電極の微分容量測定は理論的根拠を失つてしまふ。

アセトン及びアクリロニトリルの場合、約 $-0.7V$ より貴電位では硫酸のみの場合より容量が大きいのに対し、 $-0.7V$ より卑電位では容量が小さくなつてゐる。一方、ピロジンでは全電位域を通じて硫酸のみの場合より容量が大きくなつてゐる。また、参考までに測定したメチルアルコールは全電位域で硫酸のみの場合より容量が減少し、特に約 $-0.5V$ 附近で急激し約 $-0.9V$ 附近から徐々に回復する。

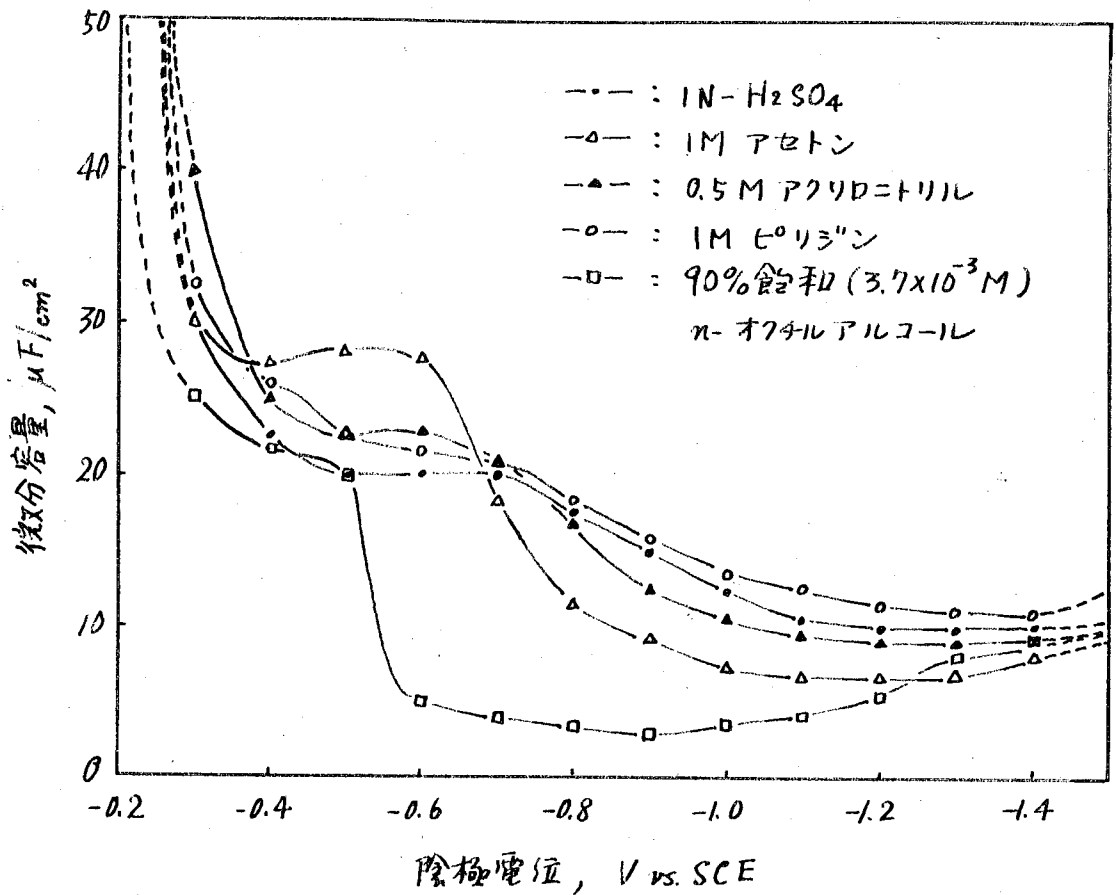


図90 アセトン, アクリロニトリル, ピリジン及び
n-オクチルアルコールの1N-硫酸溶液中に於
ける水銀陰極の微分容量の電位変化

傾向を示している。

図91はアセトンの硫酸溶液にアクリロニトリルあるいはピリジンを添加した場合の電極の微分容量の電位変化を示したものである。-0.6V前後の電位ではアクリロニトリル及びピリジンの添加により相当大に容量が増加し、極大と存しているが、約-0.8Vより卑電位ではアクリロニ

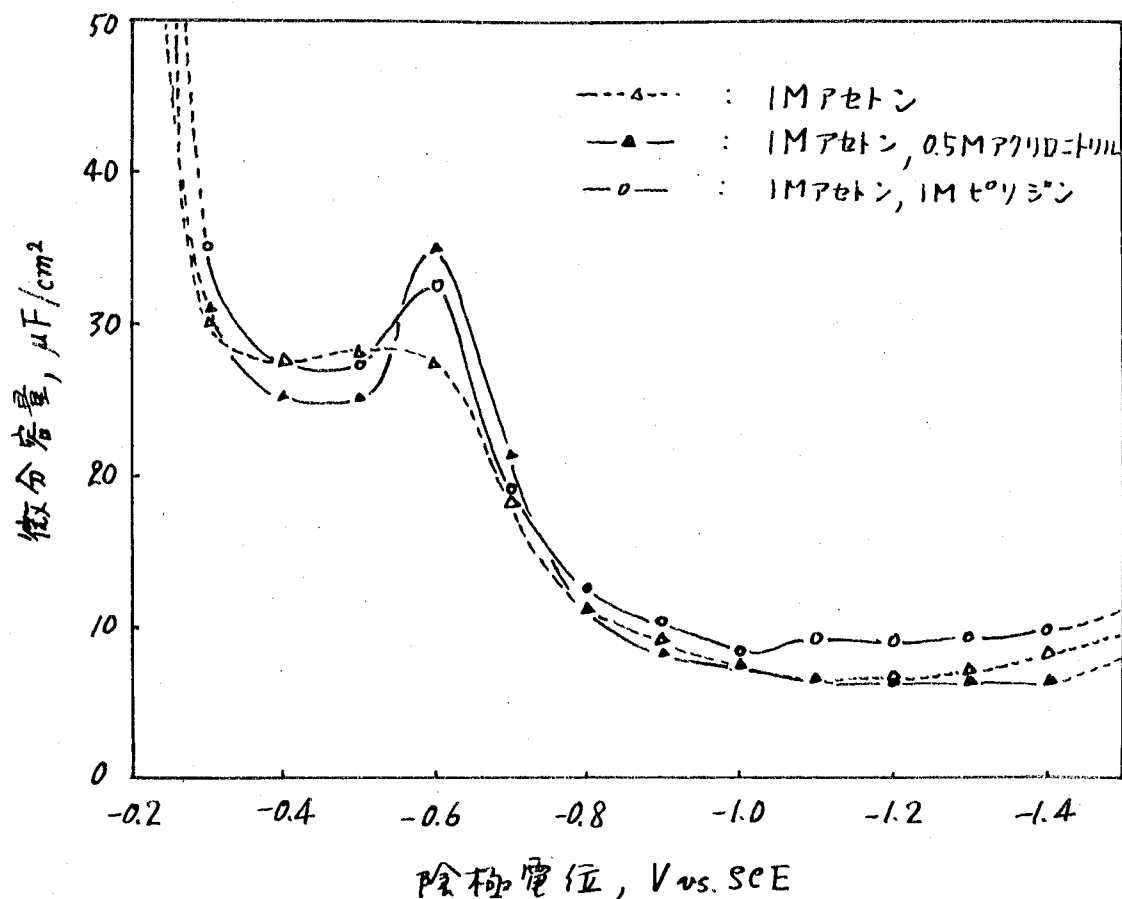


図 91 アセトン-アクリロニトリル及びピリジンの 1N 硫酸溶液中に於ける水銀陰極の微分容量

トリル添加によつては僅かに容量が減少し、ピリジン添加によつては若干容量が増加した。3。

第 4 節 考 察

(1) 電流-電位曲線

前章までに再々測定して来た電流-電位曲線はマクロ電解との関連上数 A/dm^2 程度の比較的高い電流密度域での

測定に主眼を置いたのに対し，本章では電極反応の開路電位を出来るだけ正確に知る目的で 0.02 A/dm^2 以下の極めて低い電流密度域での測定を重視した。

使用した三種の水銀陰極による電流-電位曲線は図76に示すように残余電流及び起ち上り電位に若干の差異があり，従ってこれらの電流-電位曲線から通常分解電圧を求めると図によつて得られた接線電位にも差が生じた。このような差異が生じた理由によるものであるが必ずしも明確ではないが^{*}，図77に示すように接線電位と濃度の対数の関係曲線は三種の電極でほぼ平行であった。従つて，電位の随対適を問題にした限り接線電位と濃度の関係から導かれる結果は図12三種の電極に共通性が期待される。このような理由もあつて滴下水銀極による測定結果を主として取扱つた。以下電流-電位曲線に関する議論は全て他の二種の電極にも適用し得るとする前提の下に滴下水銀

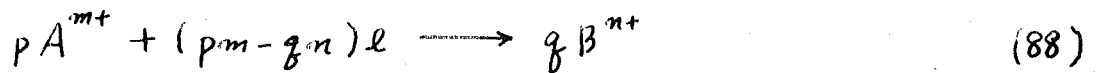
* 滴下水銀極と微小水銀極との僅かの差異は後者での還元体の蓄積が原因の一つであるかも知れない。また，マ

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{酸化体})}{(\text{還元体})}$$

クロ水銀極の他の二電極との比較的大きな差異は測定電極と参照電極との幾何学的関係及び電位の印加方法の違いによると考えられる。

陰極に於けるこの4行う = ととする。本項では接線電位と濃度との関係を取扱うのであるが、接線電位という量は次のような理由から電極反応の平衡電位に近似的に対応する*として議論を進める = とした。

今、次式の電極反応に於ける電流 (I) と電位 (E) の関係を表え。電位は平衡電位 (E_e) と過電圧 (η) の和として、



$E > E_e$ では、

$$E = E_e + \eta = E_e + a + b \ln I \quad (89)$$

$$a = - \frac{RT}{(mp - nq)(1 - \alpha)F} \ln I_0$$

$$= - \frac{RT}{(mp - nq)(1 - \alpha)F} \ln \{ (mp - nq) F R a_A \}$$

$$b = \frac{RT}{(mp - nq)(1 - \alpha)F}$$

I_0 : 交換電流, α : 遷移係数, E_e : 平衡電位に於ける速度定数, a_A : A^{m+} の活量

$E < E_e$ では残余電流として、

$$E = E_e - \frac{1}{c} \cdot I \quad (90)$$

c : 残余電流の勾配

* 電極反応開始電位の一表示法として表えても本項に於ける議論に差を及ぼさず。

(89) 及び (90) 式に基づいて電流-電位曲線を描けば図 92 の如くなる。 $I = I_1$ に於ける接線と残余電流の延長との交点

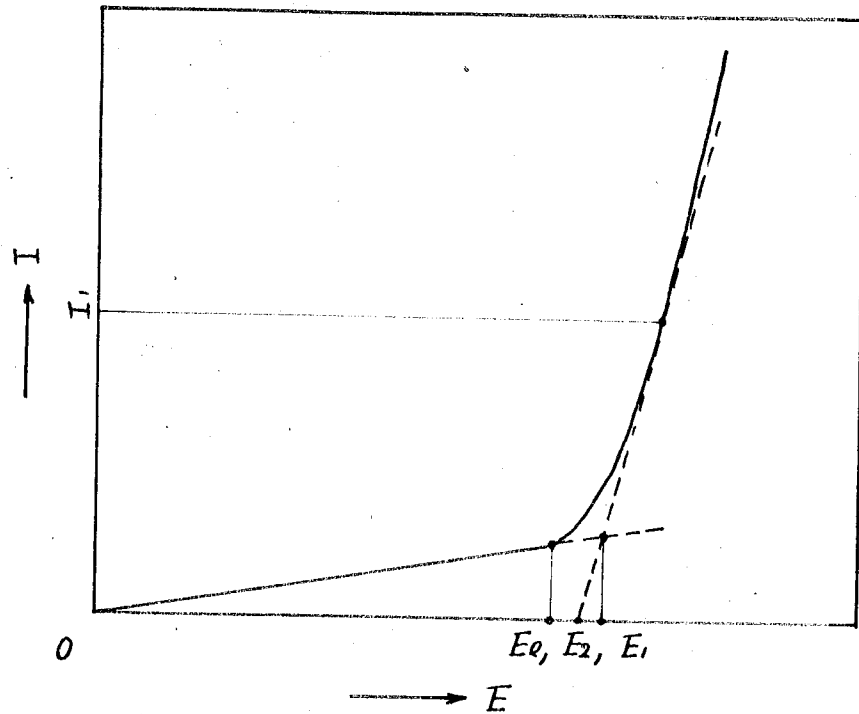


図 92 電流-電位曲線に於ける平衡電位と接線電位の関係

の電位 E_1 が接線電位であり，これは接線の電位軸との交点の電位 E_2 に c が小さいとす，即ち残余電流（の勾配）が小さいとすには近似する。 E_2 を求めると，

$$E_2 = E_0 + a + b \ln I_1 - b \quad (91)$$

b 及び I_1 は一定であるが， a は濃度（活量）の函数である。しかし， a の濃度変化が他の項に比べてかなり小さいとして，即ち濃度変化による過電圧変化が平衡電位に比べて余

り大きくなる¹¹として接線電位は極めて大略的に，

$$E_1 \div E_2 \div E_0 + d \quad (92)$$

d : 定数

と表わさる。もちろん，接線電位を求めた電流密度を小さくとせばとる程，平衡電位に対する近似はよくなるが，電流値の測定誤差が大きくなるので実際問題として余り小さい電流密度に於ける接線電位を求めたも意味がない。

このように決定は極めて厳密性を欠いたものであり，接線電位と濃度の関係にネルンストの式及び吸着等温式^{*}を運用して定量的に扱うことは無理である。しかし，接線電位と平衡電位の間に比較的簡単な対応関係が近似的に成立するとし，接線電位の濃度変化による変動傾向が平衡電位の変動傾向に大略的に対応すると考え定性的な議論をすることはある程度許さるよう。

このように観測から接線電位と濃度の関係を検討する。表には図77~81に示された接線電位と濃度の対数の関係曲線をいくつかの折線とみなした場合の各直線部分のおよその勾配 ($dE_1/d \log C$, C : 濃度) の一覽である。もちろん，ここでは勾配の大小，即ち電位変化の大小を比較検討する

* Langmuir あるいは Freundlich の吸着等温式が電極過程に適用されることもある。⁽¹³⁷⁾

表22 $dE_{\text{tan}}/d \log C$ の略値

	I	II	III
アセトン	$10^{-7} \sim 10^{-2} M$ -0.005 V	$10^{-2} \sim 1 M$ +0.02 V	$1 M \sim$ +0.12 V
アクリロニトリル	$10^{-7} \sim 10^{-1} M$ -0.007 V	$10^{-1} \sim 1 M$ +0.09 V	
ピリジン	$10^{-7} \sim 10^{-1} M$ -0.011 V	$10^{-1} \sim 1 M$ +0.06 V	
n-ブチルアルコール	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} M$ -0.025 V		
アセトン ($10^{-2} M$ アクリロニトリル)	$10^{-7} \sim 10^{-2} M$ -0.005 V	$10^{-2} \sim 0.5 M$ +0.03 V	
アセトン ($0.5 M$ アクリロニトリル)	$10^{-7} \sim 10^{-2} M$ -0.005 V	$10^{-2} \sim 0.5 M$ +0.08 V	
アセトン ($10^{-2} M$ ピリジン)	$10^{-7} \sim 10^{-3} M$ -0.001 V	$10^{-3} \sim 1 M$ +0.03 V	
アセトン ($0.5 M$ ピリジン)	$10^{-7} \sim 10^{-2} M$ -0.001 V	$10^{-2} \sim 1 M$ +0.05 V	

a : 90~10% 飽和

ことを唯一の目的とし、分配の数値自体には関心が有り
 とは言うまでも有り。表に示したように分配は三つの組
 (I, II及びIII)に分けることが出来る。即ち、Iは低
 濃度域(約 10^{-2} M以下)に於ける小さな負分配、IIは中濃
 度域(約 $10^2 \sim 1$ M)に於ける正分配及びIIIは高濃度域(約
 1M以上)に於ける大きな正分配である。

アセトン、アクリロニトリル及びピロリジンはI領域に
 於けるこの順に負分配が大きくなっている。この領域で
 はこれらの化合物の濃度は極めて低く、電極反応は水素発
 生が主反応となっていると考えられる。従って、これらの
 化合物自体の電極反応を想定する限りネルンストの式に
 矛盾するこの領域に於ける負分配もこれらの有機化合物へ
 の吸着が水素発生反応を抑制した結果と解釈することは肯
 定である。このことは電極反応を行う可能性はほとんど有り
 が電極へ吸着することによく知られている α -オクチルアルコ
 ール⁸²⁾でも同様の現象がみられたことから裏付けされる。こ
 の場合の負分配の大小は電極への吸着力あるいは吸着量と
 関係があるかも知れない。これらの化合物のII領域に於
 ける正分配は数10 mVの単位でありネルンストの式からの
 数電子反応には対応しているが、前述したように反応電

子数の算出などの量的取扱いを行わな^{*1}。この領域では濃度も比較的高く，ニホルの化合物の電極反応が主反応と仮定できると考えられる。III領域はアセトンのみにみられるものであり，何らかの異常な吸着及びそれに連伴する電極反応が起ると考えられるが明確な説明は出来な¹¹。なお，この領域に於ける電流-電位曲線の残余電流は異常に大きい。

アセトンとアクリロニトリルの混合物の場合，I領域ではアクリロニトリルの存在の影響はほとんどみられず，II領域でもアクリロニトリル濃度が $10^{-2}M$ 程度ではほとんど影響がないのに対し， $0.5M$ では白濁が約4倍に増えている。ニホルはアセトン及びアクリロニトリルのいずれのI領域に属する程度の濃度である場合には両者の *crossed hydro-coupling* 反応が主電極反応と仮定でき¹¹が，両者の濃度がII領域に属する程度に達すれば *crossed hydrocoupling* 反応が主反応となり，電極に多量に吸着したアクリロニトリルが電極表面でのアセトンとの相互作用^{*2}によりアセトンの電極

*1. アセトン，アクリロニトリル及びピロリジンのイソプロピルアルコール，アリルアミン及びピペリジンを生成する場合，各々2，4及び6電子反応である。

*2. 相互作用の内容は現段階では不明とする。

反応を電位的に容易に12113と推定される。

アセトンとピリジンの混合物の場合もアクリロニトリルの場合とほぼ同様の傾向を示してあり、crossed hydro-coupling 反応との関連に於いても同様の推論がなされる。ただ、この場合I領域に於ける負電位が著しく小さい事がアクリロニトリルの場合と異なり、これはピリジンが酸性中でピリジニウムカチオンとして存在するため陰極との間にクーロン力が働き強かに吸着し、このためアセトンの吸着による水素発生反応抑制の効果がI領域では顕著に現れなから下めと考えられる。アセトン、アクリロニトリル及びピリジン中、ピリジンがI領域で最大の負電位を示すのもこのためかも知れない。

(2) 交流ポラログラフィー

アセトン、アクリロニトリル及びピリジンの交流ポラログラムは図82に例示したように唯一つのピークを示すのみである。このピークは対応する負ピークをもたない*ばかりでなく波高が余りにも小さいことから、テンサンメトリー波と考えられるよりも有機化合物の吸着により電極表面が偏位したものと考えるべきであろう。⁽¹³⁸⁾ この極大に

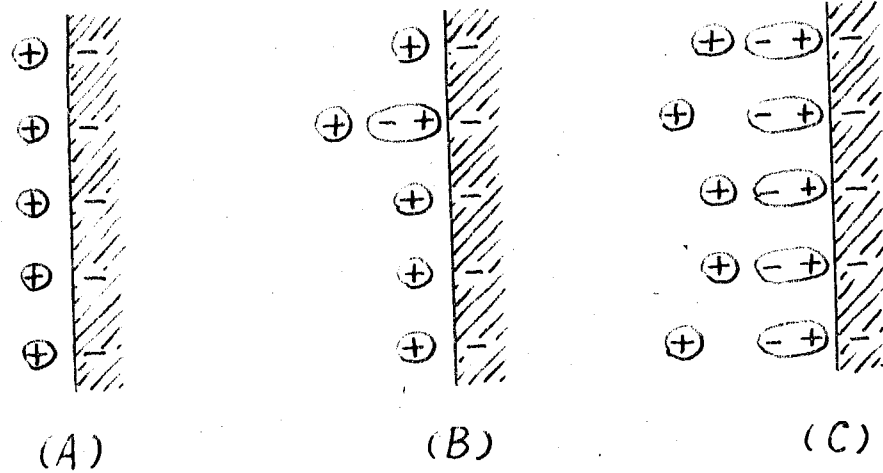
*負ピークが水素発生電位より昇電位に存在する可能性も考えられる。



於ける電位 (E_{ecm}) 及び波高 (i_{ecm}) の濃度による変化は 10^{-2} 附近から急激に大きくなって来るが、非イオン性のアセトンとアクリロニトリルが同じ変化傾向を示しているのに対してイオン性のピリジン (ピリジニウムカチオン) は逆の変化傾向を示している。二つの濃度による急変がほぼ有機化合物の電極への吸着が水素イオンを排斥して水素発生反応を抑制していると考えられる濃度域 (I 領域) と有機化合物の電極反応が主反応となる濃度域 (II 領域) の境目と推定された濃度 (約 $10^{-2} M$) で起る事は興味深い。
 (前項に於て)

(3) m -オクチルアルコールのテンサンメトリ-波に及ぼすアセトン及び活性オレフィン化合物の影響。

1 N 硫酸中に於ける m -オクチルアルコールのテンサンメトリ-波の波形は図 84 に示すように典型的なものであった。また、正負のピーク電位 (E_{p+} 及び E_{p-}) も濃度の対数と直線関係にあり、0.5 N 過塩素酸ナトリウム (中性) 中に於ける結果⁸²⁾ と同様であった。従って、 m -オクチルアルコールは稀硫酸中に於いても典型的なテンサンメトリ-波を示し、その正負のピーク電位に於いて各々吸着及び脱着をよると考えられる。¹³⁹⁾

n -オクタールアルコールのテンサンメトリ-波のピーク電位及び波高に対するアセトン及び活性オレフィン化合物の影響が顕著になるのはこれらの有機化合物の濃度が約 $10^{-2} M$ 以上になってからである⁽³⁾、前項及び前々項と共通性があり興味深い。有機化合物の濃度が約 $10^{-2} M$ 以上に達すると n -オクタールアルコールのテンサンメトリ-波をはじめ交流ポラログラム及び電流電位曲線の掃線電位に顕著な変化が現われる理由は次のように考えられる。即ち、電気毛管極大より貴電位では水銀は正に帯電しており硫酸根 (SO_4^{2-} イオン) が吸着し、卑電位では水銀は負に帯電し水素イオンが吸着して比較的簡単な電気二重層 (いわゆる Helmholtz の二重層) を形成してゐるであろう。ところが上記有機化合物が共存する場合この濃度が低ければ水素イオンあるいは硫酸根の吸着とこれらの有機化合物のとの競争的であり、後前者が主力を占めるため二重層の構造は比較的簡単なものであろうけれども、有機化合物の濃度が高くなりこれらの吸着が支配的となった場合には単純な平行平板コンデンサーとして電極界面を見ることが出来なくなるであろう。この状態は図3のように模式的に表わすことが出来よう。



 : 陰分極した電極 ⊕ : 陽イオン (水素イオン)
 : 有機化合物 (双極子)

- (A) 有機化合物が存在しない場合
- (B) 有機化合物の濃度が小さい場合
- (C) 有機化合物の濃度が大きい場合

図93 有機化合物の吸着による電気二重層の構造変化

電極界面に Helmholtz の二重層, 即ち単純な平行平板コンデンサーと考えると場合, 電極表面の電荷密度 σ は単位面積当りの容量 C とコンデンサーの極板間の電位差 (近似時には電極電位) E との間には次の関係がある。一方, 電極

$$\sigma = CE \tag{93}$$

表面の電荷間には生じる力の大まさは電荷密度の自乗に比例するから, 界面張力 γ も電荷密度の自乗に比例する。と

に存する。従って、界面張力は極板間の電位差に比例する。

$$\gamma \sim \sigma^2 \quad (94)$$

$$\gamma \sim (CE)^2 \sim E^2 \quad (95)$$

これは電氣毛管曲線が力一近似として撥物線を与えらる理由である。今、界面活性物質が存在する場合にはテンサンメトリ-波を生じる状態を電極電位 (E) と界面張力 (γ)、電荷密度 (σ) 及び容量 (C) の関係に於いて図示すれば図94のようである*1。実際は界面活性物質が存在する場合を示してある。

図94からも明らかのように、もしテンサンメトリ-波を与えらる界面活性物質の外に別種のテンサンメトリ-波を与えらる界面活性物質*2が存在し、後者の電極への吸着が支配的である場合*3には電氣二重層の構造は複雑に存するであろう。このような状態では(93)式は成立しなくなり、電氣

*1. 文献(40~41)を参照。

*2. 広電位域でほぼ一様に吸着するためテンサンメトリ-波を与えらる界面活性物質もある。ゼラチンはその典型的なものであるが、アセトン等の有機化合物も本章に於いて既に吸着するものと認めらるるからテンサンメトリ-波を与えらる。

*3. 図93(c)の状態。アセトン等の有機化合物がある濃度以上に達した場合がこの状態に対応しよう。

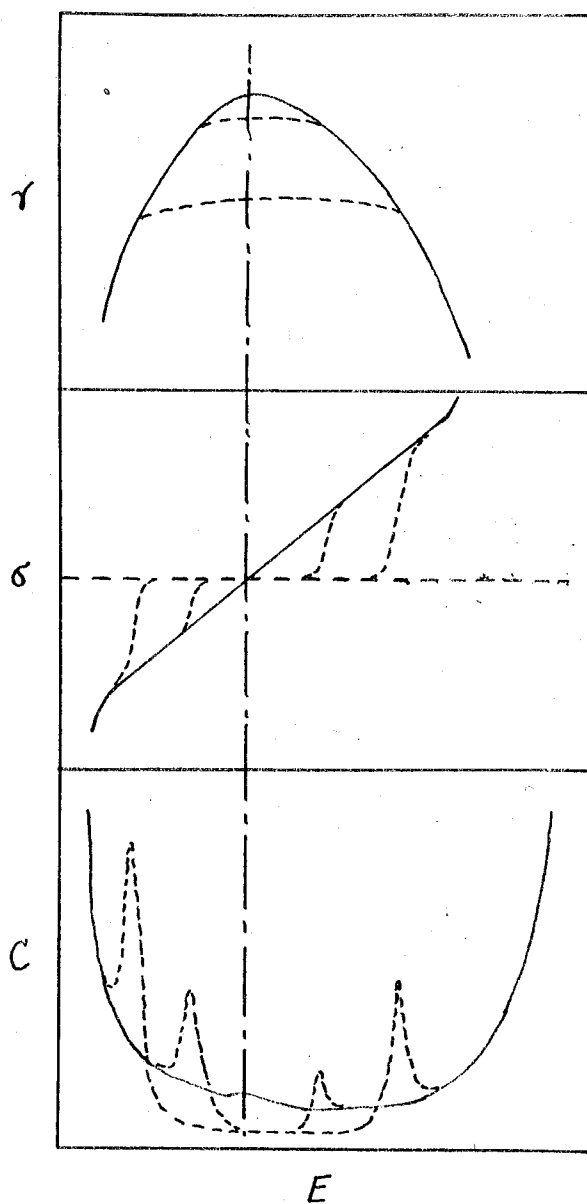


図94 電気毛管曲線及びテンサンメトリ-波

毛管曲線はもはや撥物線に近似し得るであろう。従って、界面活性物質のテンサンメトリ-波の変化はアセトン等の有機化合物の濃度が大きくなり吸着が支配的になる結果電気二重層の構造が一変して単純な平行平板コンデンサーと見られ得るようになった状態として理解せらる。授言

すなわち、二のように有機化合物の吸着が支配的になると状態では電極表面の大部分は二の吸着有機化合物で覆われるため、界面活性物質の存在にもかかわらず電流-電位曲線が広い電位域にわたって変動すると考えられる。前項に於ける交流ポラログラムの変動もまた二のこのような見方によって説明される。

(4) 電極の微分容量

図90に示すように有機化合物の添加による微分容量の変化はアセトン及びシアクリロニトリルの場合は約 $-0.7V$ より貴電位で容量の増加、卑電位で減少として現れるのに対しピリジンは全電位域で容量を増加させている。メチルアルコールは前者に類した。二のように、二二で非イオン性物質とイオン性物質との差異が示された。二は非イオン性物質が電極に吸着して水素イオンを遠ざければ容量が減少するのに対し、イオン性物質(カチオン)は自身の電荷によって遠ざけた水素イオンの分を補うので容量が増加すると考えられる。しかしにせよ、二二で得られた結果もアセトン及び活性オレフィン化合物の電極への吸着を実証するものであることは言うまでもないと考えられる。

存在, 図94からも明らかのようにテンサンメトリ-波
 と微分容量の電位変化曲線の形状は測定電極を異にすると
 は異なる程度の対応性が期待される, 事実中性中に於ける
 高級アルコール⁽¹⁴²⁾ではこのような対応性が認められている。
 しかし, 硫酸酸性中に於ける2-オクタールアルコール(90
 %飽和)は $-0.02 V^*$ 及び $-1.16 V$ に於けるテンサンメトリ-
 波を示したにもかかわらず, 同一濃度に於ける微分容量-
 電位曲線にはこのようなピークが見られなかった。また,
 ピリジンも中性中で一対のピークをもつ微分容量-電位曲
 線を与えたと知られているが⁽¹⁴²⁾, 硫酸酸性中ではみられ
 ない。アセトンの中性中に於ける微分容量測定
 例の存在は不明であるがメチルイソブチル⁽¹⁴³⁾
 果が得られている。このように中性中と硫酸酸性中に於
 ける微分容量-電位曲線及びテンサンメトリ-波の形状が
 大きく異なる理由は必ずしも明確ではないが, 恐らく有機化
 合物の吸着が図93(c)の如き形態をとるため水素イオンが
 完全に電極近傍から排斥されることはその微分容量等に対する
 影響力を多分に残しているためと推測される。

アセトン-活性オレフィン化合物混合物の微分容量に

* $-0.02 V$ のピークは微分容量の不可測電位域にある。

ついても同様であることがよくわかる。

オクシド 総括

アセトン及び活性オレフィン化合物が酸媒酸性中で電極に吸着する二つの事実を述べた。即ち、電流-電位曲線の測定結果から二つの有機化合物が水素イオンの吸着を排除する程に電極に吸着する二つの活性オレフィン化合物の吸着がアセトンの電極反応と電位的に容易に成る二つの事柄を推測した。また、交流ポラログラフィー（テンサンメトリ-を含む）及び電極の微分容量の測定結果からは非イオン性化合物（アセトン及びアクリロトリル）とイオン性化合物（ピリジン）との差異及び酸性中と中性中との差異が明らかになり、有機化合物の吸着によって電極表面から排除された水素イオンが電極近傍にたまって電界二重層の構成に関与してゐるといふ推測がなされた。また、二つの有機化合物の吸着はその濃度と深い関連があり、ある濃度（上記の二つの実験から約 $10^{-2}M$ といふ値が有力である）以下では水素イオンの吸着が支配的であるのに対し、その濃度以上では有機化合物の吸着が支

* 低濃度域（I領域）に於ける現象は Herasymenco 等¹⁴⁴⁾ によつて見出された多価陽イオンによる水素過電圧増加現象に見掛上似てゐる。

配的となりまはや水素発生反応が主反応となり難くなると
考えられた。

以上、本章で得られた結果及び考察は次章のアセトン
と活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* 反応の機
構解明に大いに寄与が期待される。

オ8章 硫酸酸性中に於けるアセトンと活性オレフィン化合物との crossed hydrocoupling の電極反応機構の総括的検討

オ1節 緒言

前章までに硫酸酸性中に於けるアセトンとリクツカの活性オレフィン化合物との間の crossed hydrocoupling 反応を見出し、生成物の構造及び電流効率等電極反応の特徴を明らかにして来た。また、電極反応機構についても個々の反応例毎に概略を明らかにした。しかし、これまでにも度々言及したように、これらの反応が極めてプロトンに富む硫酸酸性中で円滑に進行する理由等必ずしも十分に説明がなされていない面もあった。オ7章では電極への吸着を中心にアセトン及び活性オレフィン化合物の電極面に於ける電気化学的挙動が明らかにし、機構解明に新しい面が⁽¹⁾開かれた。

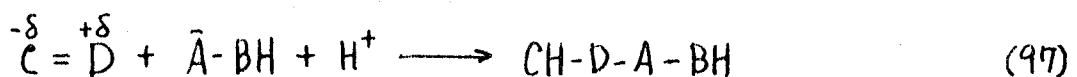
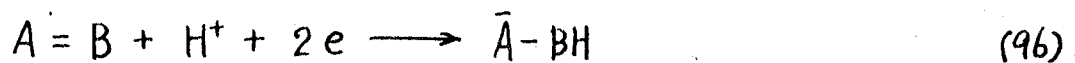
そこで、本章ではこれまでで得られた結果及びそのもとを基く考察を中心にこれに新たな推察を加味して crossed hydrocoupling の電極反応機構を総括的に検討しようとした。

また、オ1章に於いて言及したように硫酸酸性中に於けるアセトンの電極反応は方法的に困難もあって必ずしも明確でない面も多いため、crossed hydrocoupling 反応という新しい観測からこの面のついても検討を加えた。

本章に於ける議論はオ2章及びオ5章に詳述されているアセトンと活性オレフィン化合物（アクリロニトリル及びビリジン）との混合物の電解結果、オ7章で述べられてこの混合物の電極への吸着現象及び Sekine 等³⁵⁾によるアセトン単独の電解結果の引用の三つが主要な立脚点になっている。

オ2節 crossed hydrocoupling の電極反応機構

アセトンと活性オレフィン化合物との crossed hydrocoupling 反応が次式^a如くアセトンの還元によって生じた陰イオン中間体が活性オレフィン化合物の陽分極した炭素に求核的に付加することによって進行することはこのまでの結果及び考察からオ2論をまたなっているであろう。更に、



A = B : アセトン ; C = D : 活性オレフィン化合物

この電極反応はもちろんだ後続の付加反応もまた電極界面で起ると想定することによってプロトンに富む酸態水性中であつてもこれらの反応が円滑に進行し得ると推測された。これらの点に關してはアセトン及び活性オレフィン化合物の電極への吸着が実証された結果、より明確な議論が可能となつた*。もちろん、これらの化合物の吸着に基づく電極界面の構造については必ずしも詳細な検討は加えられておらず、ある程度の推測を混えねばならぬ。また、ケトン、アミン及びニトリル等は有効な防蝕剤であり、この面からこれらの化合物と金属との吸着は分子構造あるいは金属との配向に着目した研究が行はれて^{140~(41)}いる。

電極反応機構を明らかにしようとする目的でアセトン及び活性オレフィン化合物の電極への吸着を考える場合、電極金属が陰分極されていること及びこれらの化合物自体の分極によつて生じた荷電子密度原子あるいはプロトンの付加によつて生じた形式陽電荷の電極への配向を考慮しなければならぬ。また、プロトンは有機化合物の強い吸着によつて電極面から排除されているとはいへ、これらの挙動を無視することは出来ぬ。図95はこのような考え方

* ポリジンとの *crossed hydrocoupling* に於いて吸着を決定して反応機構の説明が行はれた。

に基いてアセトン^{*1}及び活性オレフィン化合物の陰極との吸着配向の状態を示したものである。アセトンは陽分極原

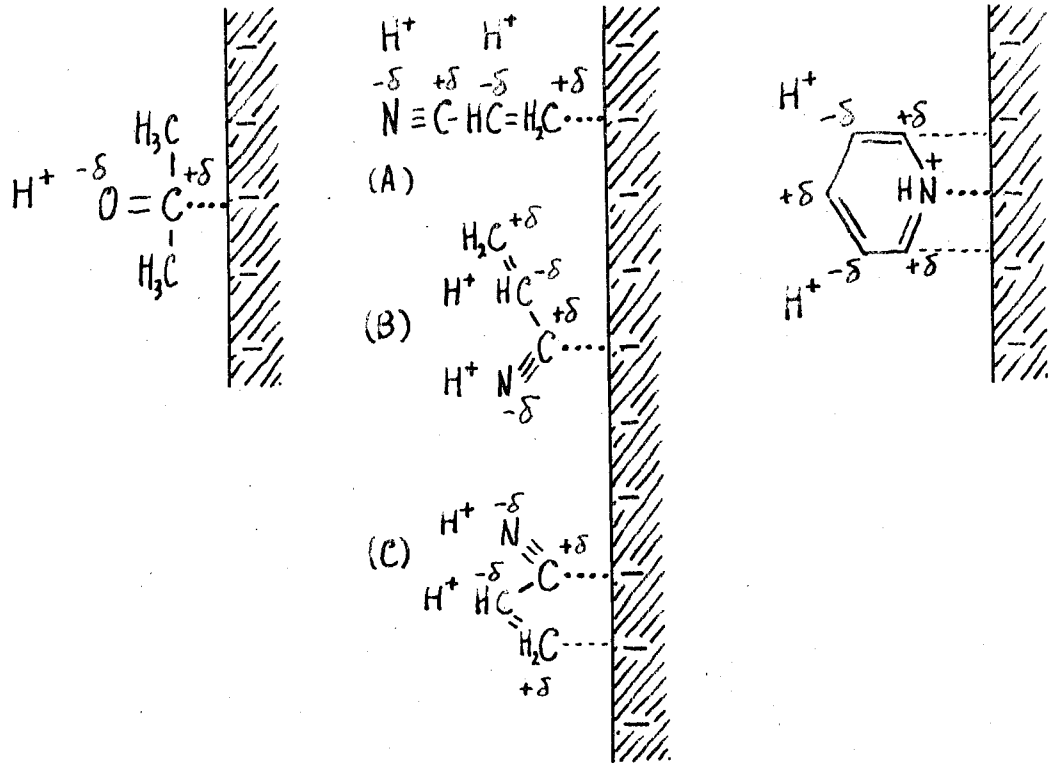


図95 アセトン及び活性オレフィン化合物の陰極への吸着配向

子が一個しかないので問題は無いが、アクリロニトリルはシアノ基及びビニール基のβ位炭素がともに陽分極してゐると考えらるるため図95(A), (B)及び(C)の三種の配向が可能である。しかし、シアノ基の分極は強く^{*2}、ビニール基の

*1. アセトンについては矢村等⁽⁴²⁾も同様の見解をとっている。

*2. 一般にニトリル類の双極子能率は大きく吸着はシアノ基で起るといふ⁽⁴⁵⁾。

分極もニハに誘起せしめるものであること及び酸性中に於けるアクリロニトリルの電解によつてシアノ基の4が選択的に還元せしめてアリルアミンを生成する^{*1}ことを考慮すればシアノ基による吸着が主力をなすと推定せしめる。しかしながら、アセトン還元による陰イオン中間体と反応するビニール基のβ炭素が余り電極面から離れることは不都合でもないので一定図95(c)の配向状態を想定することにする。

即ち、シアノ基(窒素)による強い吸着とビニール基(β炭素)による弱い吸着が併存してゐると考えるわけである。同様の弱い吸着はピリジンのα炭素にも予想せしめるものである。一方、プロトンは前章図93(c)に示したように吸着有機化合物の双極子の負極の外側、即ち電極からある程度の距離をおいて集結してゐると考えらる^{*2}。もちろん、図93及び95に示された吸着状態は静的なものであり、電解電流の流れる直前の電位での状態である^{*3}。電解電流が流

*1. 才10章参照。

*2. 有機防蝕剤の効果は吸着による腐蝕イオンの遮蔽に負うと=3が大まかと考えられてゐるが⁽¹⁴⁵⁾、この真はプロトンの電極面からの排除と関連して興味ある。

*3. 前章に於いて吸着を実証した実験のほとんどが電解電流の流れる電位域で行われたものであるが、電極はある程度(電解電流の流れる直前まで)陰分極せしめておきニハを電解電流の流れる電位まで拡張して議論の対称とすることはさほど無理ではないと考えらる。

水は吸着してゐるアセトン及び活性オレフィン化合物は、
 もろく電極近厚のプロトンも直⁽⁵⁾に消費され、拡散あるは
 は泳動によつて原料が電極面に供給せし生成物が電極面か
 ら脱離せしめるといふ物質移動のため電極界面の状態が著し
 く乱れることは言うまでもない。しかし、整然とした電
 極界面の状態が電極面の広い部分では維持せしめなくとも、
 少数の分子、イオン、電子等を微視的に眺めるならば上述
 したような界面状態を考慮しても差しつかえなうであらう。

以上、電極界面に於けるアセトン及び活性オレフィン
 化合物の配向状態について言及したが、更にこれらの化合
 物の吸着原子と電極間の距離についても簡単に触れる必要
 がある。吸着イオンと電極間の距離は電氣二重層の容
 量から平行平板コンデンサーと見做すの下で次式によつ
 て概値を算出することが出来る*。容量(C)は前章に於て

$$d = \frac{\epsilon}{4\pi C} \quad (98)$$

ϵ : 二重層内の媒質の誘電率

C: 容量

で算出されたが、 ϵ は不可測量である。今、 ϵ を水の

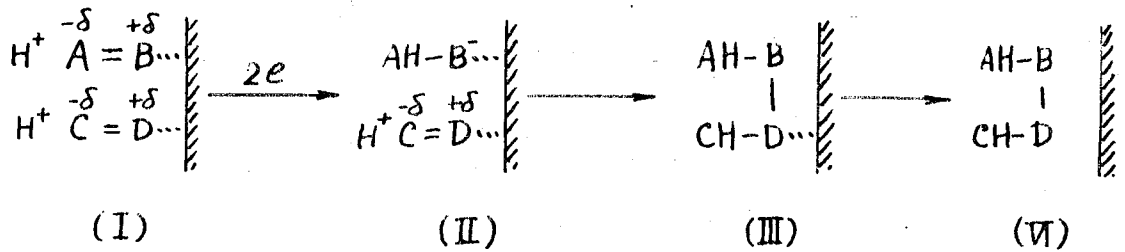
* 例へば Popat 等⁽⁴⁷⁾ 及び関根等⁽⁴⁸⁾ は酢酸塩水溶液中に於て陽
 分極した白金電極の二重層の厚さを各15Å及び1Åと算
 出してゐる。

水で代用して二重層の厚みを算出すると -1.4 V 附近で大概 50 \AA 前後の値が得られる。この値がたとえ二重層の厚みである程度示唆しているとしても、吸着している巨大な有機化合物分子の外側に集積しているプロトンの層で計算されたものとみなければならず、有機分子中の吸着原子と電極間の距離を見積りして余り参考になる値ではないと考えられる*1。そこで、電子授受が吸着原子を通過して行われると考えればこの距離は一般の共有結合間の距離程度、即ち数 \AA 程度とみるべきであろう。この程度の距離であれば電子授受反応はもちろんだ後続の陰イオン中間体の付加反応も電極表面で起るという説明が容易になる。また、吸着したアセトンと活性オレフィン化合物間にある程度の相互作用は予想されるが、両者に著しい吸着力の差がある。一方が他方を、丁度プロトンと電極面から排除するように完全に駆逐してしまうということは考えられず、前章に於ける結果中にはそのようなことを示唆するものは見当たらない。しかし、各々に個々の吸着座があるかは不明である。

*1. 逆に電極面から排除されたプロトンとの距離がこの程度であることを示すものも知られていない。

*2. 前田¹⁴⁹⁾によれば $0.3N$ NaCl 中に於ける外部 Helmholtz 面と水銀電極面との距離は約 3 \AA である。

図96は以上のように電極面は吸着したアセトンと活性オレフィン化合物が共存しその外側にプロトンが集積してゐる構造であるうと推定して、crossed hydrocoupling 反応の全過程を図化したものである。ピリジンの場合は図の



A=B : アセトン

C=D : 活性オレフィン化合物

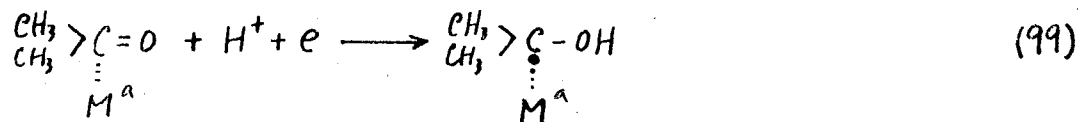
図96 アセトンと活性オレフィン化合物の crossed hydro-coupling の反応機構

(III)と(IV)の間は更に2あるいは4電子による電極反応が挿入されるわけであるが本質的の差異ではない。活性オレフィン化合物の存在によるアセトンの還元電位の量漸入の移行は(II) → (III)による生成陰イオンの陰極面からの取り去りが(I) → (II)の電極過程を電位的に容易にするためと説明される。この実はアセトンからピナコール生成の

*このように表現は上述の他電極反応機構に基いて始めて行われるべきものであるが、ここでは一度は同様の表現を用いて来た。

電極反応機構にも大いに関連するので次節でも再び触れることにする。

オノ節 硫酸酸性中に於けるアセトンの電極反応機構
 アセトンの電極反応は従来多くの研究が行われて^{35, 38, 42, 131)}いるが、特に矢村等による最近の研究は極めて詳細にわたるものであり電極反応機構についても興味ある提案がなされている。彼等は電極反応を電解液の液性及び電極金属の性質^{*1}に主要な因子があるとして説明している。その要旨は



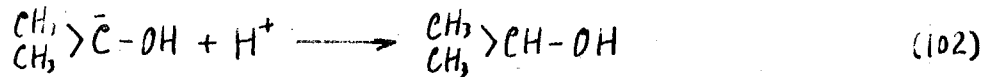
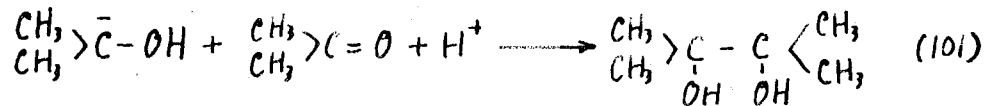
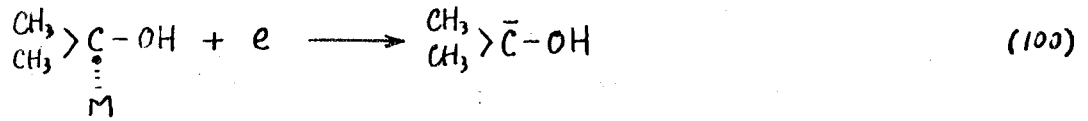
a : 電極金属

電極に吸着したアセトンの1電子還元によるラジカル生成反応(99式)が電解液の液性及び電極金属の¹¹かんにかゝらず起り、続いてアルカリ性の場合あるいは電極金属の標準電位が貴の場合には更に1電子還元が起って陰イオン^{*2}を生成し¹¹こが未反応アセトンに求核付加するば¹¹ピナコールを、

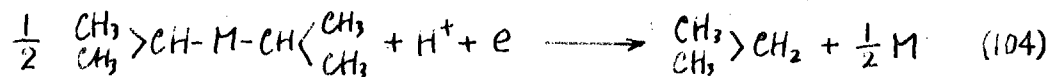
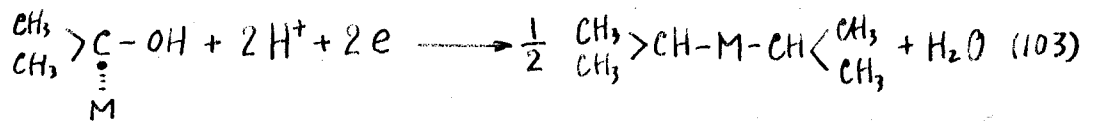
*1. 金属の標準電位をとり、同一電位で電解が行われる場合標準電位が卑な電極金属程還元力が大きいとして¹¹る。

*2. 本研究に於いて crossed hydrocoupling 反応の中間体として想定されたものと同じである。なお、¹¹こらの研究の一部^{38, 42)}は本研究と相前後して行われた。

プロトンがニハに付加すればイソプロピルアルコールを生成すると示している。一方、酸性中あるニハ標準電位が卑



の電極金属の場合にはプロトンによる脱水的作用が起り易いこと、あるニハ電極の還元力が大であることのため更に2電子還元が起りジイソプロピル金属が生成するがニハの大部分は更に1電子還元を以てプロパンを生成する。もち



ろん、ニハの活性及び電極金属による反応の分類は「す」の如く一方的に起るものではなく、多くの場合に両者が併起してあり、反応条件に対する相対的傾向を示しているものである。

以上の電極反応機構は多岐にわたる実験結果をよく説

明¹²¹¹³が、本研究に於ける活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* 反応の結果を完全に説明するとは出来ないと考えらる。よ¹²で、*crossed hydrocoupling* 反応が主として行われた硫酸²性中に於ける反応に議論対称を限定して問題点を明らかにしつアセトンの電極反応機構の再検討を試みた。

この目的のためにアセトンの電解結果を活性オレフィン化合物が存在する場合としない場合に¹¹て比較する¹²に¹³する。幸¹¹前記矢村等の一連の研究中に本研究に於ける電解とは¹⁴同一の条件で行われたアセトン単独の電解結果³⁵⁾が報告¹⁵して¹⁶いる。表23は彼等による各種陰極材料による結果の転載であるが、表示法は比較の便のため多少変更¹⁷してある。活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* の結果は表5 (アクリロニトリル) 及び表12, 14 (ピリジン) に示¹⁸して¹⁹いる。水銀及び鉛陰極による結果は活性オレフィン化合物不存の場合のイソプロピルアルコールが *crossed hydrocoupling* 生成物に対応²⁰して²¹いるかに²²みて、電極表面からプロトン²³を排除した活性オレフィン化合物が (102) 式²⁴に²⁵代²⁶って *crossed hydrocoupling* を行²⁷う²⁸として²⁹支障³⁰を生³¹じ³²ない。しかし、カドミウム以下の標準電位

表23 Sekine 等³⁵⁾による硫酸酸性中に於けるアセトンの電解結果

陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	生成物の電流効率 %			
		1,1,2,2-テトラヒドロエタノール	エタノール	プロパン	水素
Hg ^a	-1.375	57	1	3	27
Pb ^a	-1.375	47	3	36	14
Cd	-1.375	0	0	88	8
Zn	-1.375	1	0	81	2
Al	-1.375	0	0	45	54
Sn	-1.200	0	0	0	104
Cu	-1.000	0	0	3	100
Ni	-1.300	0	0	5	99

a: 3% 1,1,2,2-テトラヒドロエタノール水溶液及び鉛正生成

の昇圧電極の場合に問題が生ずる。即ち、これらの電極はアセトンの電解に於いて水素を除けばプロパンを唯一の生成物として与えるにもかかわらず、活性オレフィン化合物が存在する場合には相当量の *crossed hydrocoupling* 生成物を与えている。このことは単純にイソプロピルアルコールの生成反応を *crossed hydrocoupling* 反応に代替出来たこととを示しており極めて重要である。アセトンの還元生成物中イソプロピルアルコール及びビタコールは含酸素生成物であり、プロパン及びジイソプロピル金属は酸素を含まない生成物である。従って還元度は後者の方が高いことにある。水銀及び鉛陰極はこれらの四種の生成物を全て与えるが、カドミウム以下の陰極はプロパンを唯一の生成物とするためこれらの陰極による反応では陰イオン中間体を考慮する必要がなかった。しかし、カドミウム以下の陰極でも *crossed hydrocoupling* 反応が起り得ることから明らかなので、これらの陰極にあっても何んらかの形で含酸素陰イオン中間体を導入した反応機構が要請されることにある。

カドミウム以下の陰極による *crossed hydrocoupling* 反応も水銀及び鉛陰極の場合と同様に図 8 によって説明される。

即ち、(II)に於いて生成した陰イオン中間体は電極に吸着してあり、随って活性オレフィン化合物に付加して(III)となるか更に脱水的還元^{*}を伴う電子授受反応によってプロパンを生成するかの岐路にあると考えれば、電極金属及び活性オレフィン化合物と陰イオン中間体との相対的な親和力の差によって説明される。カドミウムが陰イオン中間体との親和力が大きい電極であるならば、たとえ含酸素陰イオン中間体が一時的に生成しても電極から脱離出来ずにプロパンまで還元せよてしまうが、活性オレフィン化合物が共存する場合は含酸素陰イオン中間体の一部はこれに付加して更なる還元から逃れることが出来ると考えられる。

ここで当然のことながら陰イオン中間体と電極との親和力の本質の問題にたつてくる。陰分極した電極と陰イオン中間体との間には当然クーロン力が働いてゐるはずであるから、これにうちかつ強い引力がなければならぬ。恐らく、この状態にある陰イオン中間体と電極間の距離は非常に小さく、いわゆる内部Helmholz層に匹敵する程度であろう。このような近距離であれば脱水したイオンによる

* アルカリ性中では、かかる電極材料によつてもプロパンが生成し得ることから矢村⁽¹³⁾もこの還元がプロトンの還元した脱水的還元であろうと言つてゐる。

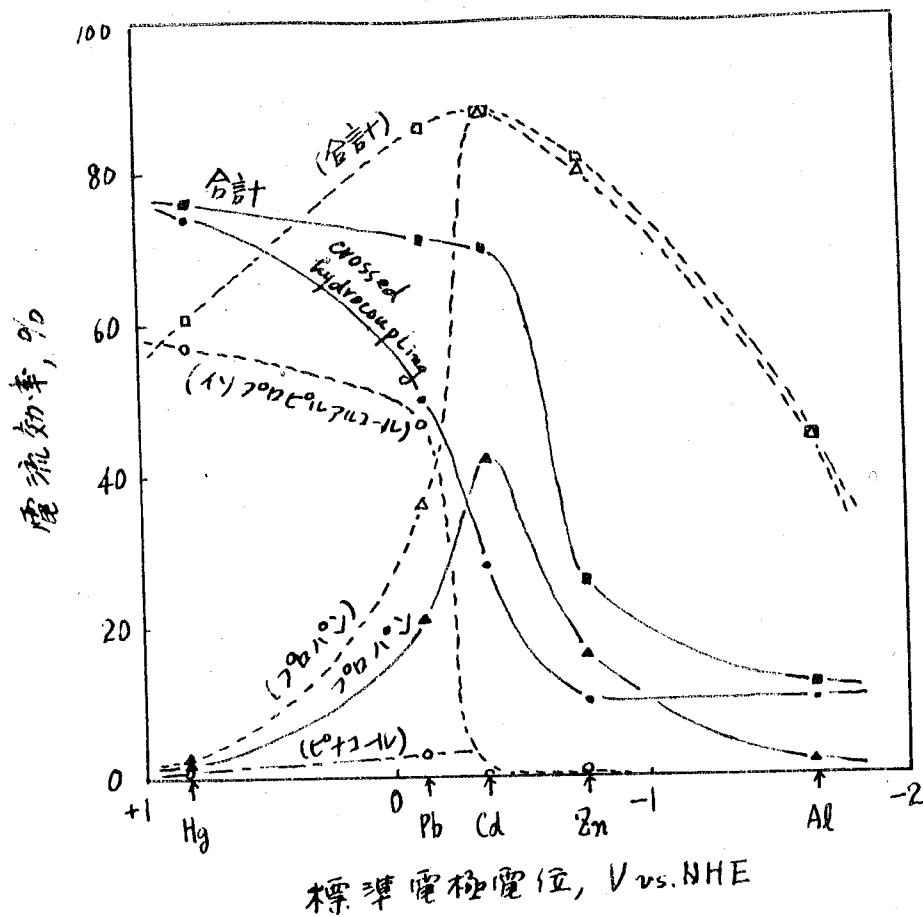
としかんここの特異吸着に似た面もあるうし、また電極と電子とある程度共有した結果として、その共有結合力が強くなるかも知れない。特に電子授受直後の陰イオン中間体と電極金属との間にはこのような相互作用力が期待される。しかし、これにして陰イオン中間体の吸着（あるいは結合と言えどもかも知れない）は電極金属の影響を強く受けると思われる。

電極材料の種類による生成物の質及び量的差異は有機電極反応に於いて一般的にみられる現象ではあるが、多くの場合金属の個性に由来するものとして深くは検討されていない。その理由の一部は複雑で多面にわたる金属の性質を共通の尺度で表現する手段が少ないうことであろう。僅かに金属の電子親和力に基づく仕事函数あるいは標準電位等と表現手段として水素発生反応速度が理論的に取扱われ、実験ともある程度一致することが知られている⁽¹⁵⁰⁾。複雑な有機電極反応への適用の試みは、まずにアセトンの電極反応について前記矢村等^(42,131)が行っている。彼等は前述したアセトンの電極反応機構(99~104式)を推定するに当りイソプロピルアルコール及びピナコールをイオン反応(陰イオン生成反応)、プロパン及び金属化合物をラジカル反応(

ラジカル中間体生成反応)の所産とみなし、電極金属の標準電位と各生成物の電流効率との関係から標準電位が貴金属電極程イオン反応が、卑金属電極ラジカル反応が優勢であるとされている。また、Brigleb⁽⁵⁾は種々のπ電子系化合物の半波電位と電子親和力との間に理論的考察から期待される関係がある程度成立することを実証している。これらの議論の当否は別にしても、電極反応に於いて被電解化合物(中間体を含む)及び電極金属の電子親和力に由来する諸性質が有力な因子の一部であることは疑問の余地がないと考えられる。

このような観察から矢村等の例に於いてアセトンと活性オレフィン化合物(アクリロニトリル)とのcrossed hydrocoupling反応に於ける各生成物の電流効率と電極金属^{*1}の標準電位^{*2}との関係を図97に示した。crossed hydrocoupling反応の電流効率は全ての電極を通じてアセトン単独の電解に於けるイソプロピルアルコールの値より高く、イソプロピルアルコールの生成がアクリロニトリルの共存によつ

-
- *1. 電流効率が低くほとんど水素発生反応のみが起る錫、ニッケル及び銅は除いた。
- *2. 金属の電子親和力の表示としては仕事函数あるいはイオン化傾向でもよい。



— : アクリロニトリルとの混合電解
 - - - : (アセトン単独電解)

図 97 アセトン単独(文献³⁵)及びアクリロニトリルとの混合電解に於ける各生成物の電流効率と電極金属の標準電極電位との関係。

て *crossed hydrocoupling* 反応に代ることはもちろんであるが、アセトン単独ではプロパンと成るべき分(中間体の)まで一部は *crossed hydrocoupling* に消費されてゐると考えられる。一方、プロパンの電流効率も逆に全ての電極を通じてアクリロニトリルの存在によつて低下してゐる。更にカドミウム等のプロパンを唯一の生成物とする電極でも *crossed hydrocoupling* 反応が起つてゐることは前述の通りである。

二水素の二とバイリプロピルアルコール及びプロパンの生成過程にたゞの共通の中間体を想定させる最大の理由である。この共通の中間体としては2電子還元による陰イオン ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3^-$) がこれまでの結果及び議論から一応最適と考えられる。

また、全生成物の合計電流効率はアクリロニトリルの存在により標準電位の貴後、即ち電子親和力の大きい水銀を除いて低下してあり、これは吸着したアクリロニトリルによつて陰イオン中間体が電極面から除去されるため陰イオン中間体の生成過程では電極反応が阻害されたのかも知れないが、陰イオン中間体の後続の電子授受によるプロパン生成過程が何らかの理由によつて抑制され、リズルの電極に於いても大なり小なり競争反応である水素発生反応が

相対的に優勢に在るとして説明しよう*。この吸着アクリロニトリルによる後続電子授受反応の抑制作用の詳細は明らかではなからぬが、標準電位の昇降、即ち電子親和力の小さい電極金属は電子授受力が強く電子授受直後の中間体(図96 II)との親和力が強く後続の電子授受反応には容易に電子を電極から脱離せしむるにもいかに吸着アクリロニトリルが電子を電極面から引き離そうとすため後続の電子授受反応が抑制されて合計の電流効率が低下すると考えよう。また、あるものは既に中間体が図96 IIIのようにアクリロニトリルに付加した状態でこの付加体と電極金属との親和力が大きく容易に脱離しなため電極面の一部が占居せしむることに原因があるかも知れない。このことはアクリロニトリルの場合IIIはもはや後続の電子授受を要しないので明瞭ではなからぬが、ピリジンの場合は更に2、あるいは4電子反応が後続するものである程度の傍証を与える。即ち、例えばカドミウムで還元度の高いヘキサヒドロ体の生成比率が著しく高いのはIIIの電極との親和力が大きいことが主要な理由と考えよう。

* 標準電位が極めて昇降亜鉛、アルミニウムではアクリロニトリルの添加によって電流-電位曲線が昇降位側へ移行して行く(図14)。

しかしこれにいても電極金属の生成物に及ぼす効果は種々の要因を含んでいるので当然であり、少数の因子のみを取りあげて反応の全様を明らかにすることは困難ではあるが、上述の議論に基づいてアセトンの電極反応の概略を推定し、図98に示した。この電極反応機構の矢村等のそれとの最大の差異は陰イオン中間体を唯一の中間体としていえる点であり、それだけ単純化されたものである。なお、酸性中以外の反応については本研究では取り扱わなかったが、プロトンの挙動に今少し重点を置くことにより酸性以外の反応に拡張することが出来ると思われる。

材料と成った陰極材料は生成物の構成の違いによって大略三群に分けることが出来る。即ち、第1群はイソプロピルアルコールを主生成物としピナロール、プロパン及び金属化合物を与える水銀及び鉛であり、第2群はプロパンを唯一の生成物とするカドミウム、亜鉛及びアルミニウムである。第3群は水素還元電圧が低いためあってその電流効率が極めて低い錫、ニッケル及び銅であり、これらはアセトンの電極反応に關する限り考慮外のものである。図98のI→IIの反応、即ち陰イオン中間体生成反応は第3群を除く全ての電極で起る反応ではあるが、II→IIIの反応は

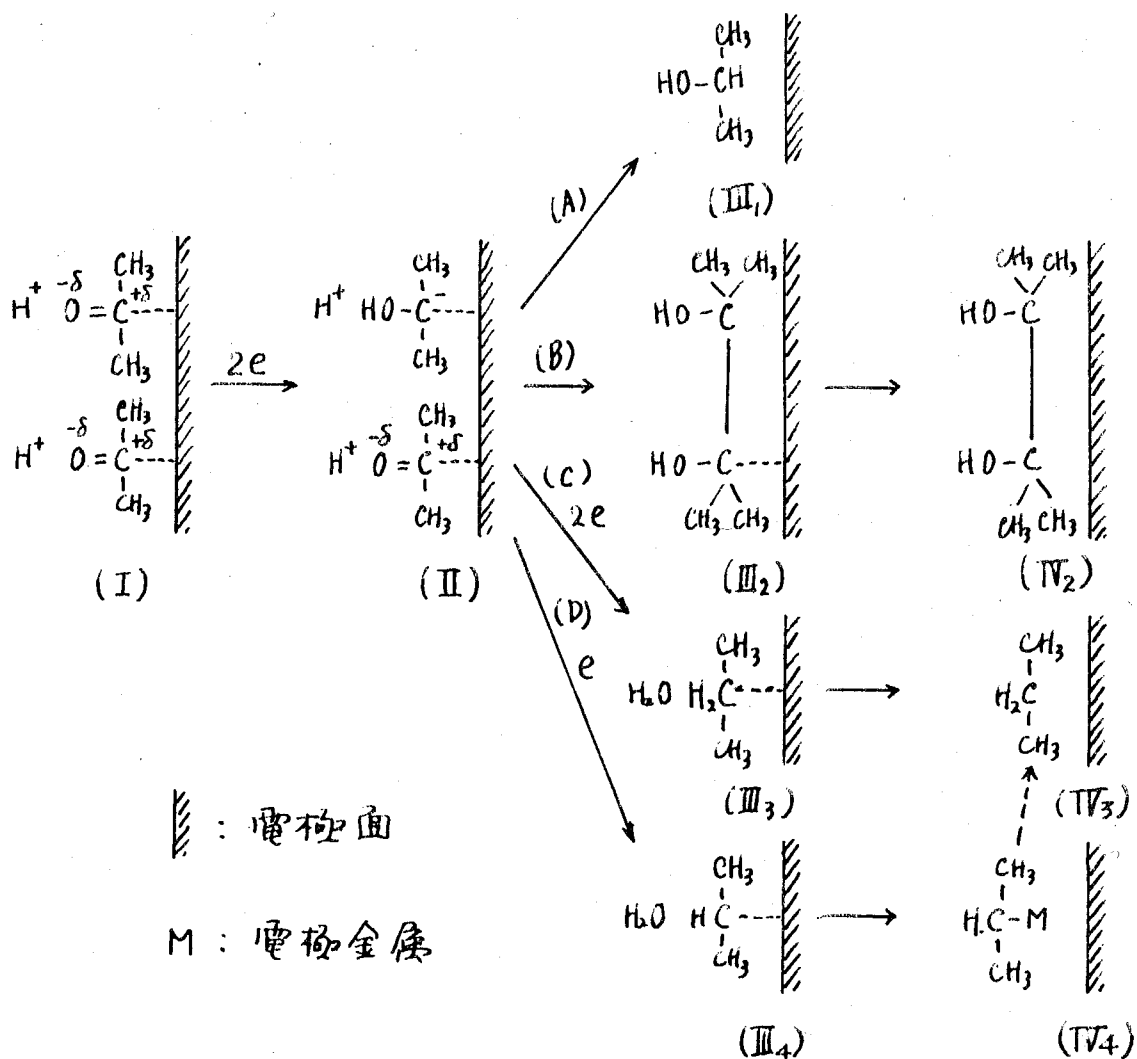


図 98 硫酸酸性中に於けるアセトンの電極反応機構

A, B, c, D の四つの併起する反応から成り電極群による選択性がある。第 1 群の電極は陰イオン中間体との親和力が小さいため反応 (A) が主力を占めるのに対し、第 2 群の電極は親和力が大きいため反応 (C) のみが起こり (D) も起こらぬ。また、反応 (B) によるピナコール生成が余り内滑でないのは第 3 章に於いて有力な傍証を得ているよう

にアセトンの陰イオン中間体¹³¹⁾に対する活性がアクリロニトリル等の活性オレフィン化合物に比べて著しく低いためであろう*。crossed hydrocoupling がピナコール生成と競合したのも同じ理由であろう。

以上、陰イオン中間体と電極金属との親和力という点だけではなくの本質的内容が明確であり考え方を導入したといえ、主としてcrossed hydrocoupling反応との関連に於いてアセトンの酸鹼性中に於ける電極反応機構を検討し矢村等によって提案されていた機構の一部を改ざんし得たことはcrossed hydrocoupling反応が合成反応としてばかりでなく電極反応の解析にも有効であることの証左であろう。

* アルカリ性中では反応(C)及び(D)が抑制されるのでピナコールの生成が多少増進化する。また、酸性中ではピナコール(及びイソプロピルアルコール)を生成した電極であったとしてもアルカリ性中では生成することが知られて¹³¹⁾いる。

関連研究

合成反応及び電極反応解析という二面から興味ある新しい *crossed hydrocoupling* 反応を開発しその詳細を明らかにするというのが本研究に於ける主要な目的は大部分前章までで達成されたと考えらる。

以下は本研究の主目的からは若干離れた内容を含むものもあるが、本研究に間接的には関連があり貴重な示唆を含む二つの研究に関するものである。

第9章では第4級アンモニウム塩中に於けるアクリロニトリルとアクリル酸エステルとの *crossed hydrocoupling* による δ -シアノバレリアン酸エステル生成反応について述べる。

第10章では硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルのシアノ基の選択的還元によるアリルアミン生成反応について述べる。

第11章ではアセトンと活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* 反応及び上記関連研究に於いて取扱った電解反応のいくつかは工業的に有用性がある程度期待されるので、電解規模を若干大きくした初步的な製造電解を行った。

のでその結果について述べる。

以上の章を“関連研究”として本論文中に挿入する。

オ9章 オ4級アンモニウム塩中に於けるアクリル
酸エステルとアクリロニトリルとの *crossed*
hydrocoupling

オ1節 緒言

硫酸酸性中に於けるアセトンと活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* が相当良好な収率及び電流効率で進行したのに対し、オ4級アンモニウム塩中では結果が著しく良くならなかった。この理由の一つはアセトンと活性オレフィン化合物の陰イオン中間体の付加に対する活性度の差にあると考えられた。即ち、アセトンと活性オレフィン化合物（アクリロニトリル）の還元電位の貴卑が硫酸酸性中とオ4級アンモニウム^(塩)中では逆になり、前者では活性度の高い活性オレフィン化合物が陰イオン中間体の受容体となるのに対し、後者では活性度の低いアセトンが受容体となるため反応が円滑に進行したと考えられた。従って、オ4級アンモニウム塩中であつても用いた活性オレフィン化合物より貴電位で還元した陰イオン中間体を生成する適当な化合物を見出せば高い効率の *crossed hydrocoupling* 反応が期待される。

アクリル酸エステルは構造的特徴がアクリロニトリルに類似し還元二量化反応⁶⁾に於いてもアクリロニトリルとほとんど同様の挙動を示すものであるので、アクリロニトリルからアジポニトリル生成反応⁴⁾と同様に陰イオン中間体生成の可能性が強い。一方、ポラログラフィーによる予備的考察によれば還元電位(半波電位)もアクリロニトリルより約0.2V程度高であった。従って、オ4級アンモニウム塩中に於いてアクリル酸エステルが陰イオン中間体源に、アクリロニトリルがその受容体になるように電解条件を選定して両者の混合物を電解すればかなり高効率な *crossed hydrocoupling* 反応が起る可能性がある。

このように考へたに基いて両者の混合物を電解した結果、予想通りの60%という相当良好な収率及び電流効率でオシアロバレリアン酸エステルが得られた。また、アクリロニトリル及びアクリル酸エステルはどちらもオ4級アンモニウム塩中でポラログラフ波を示すのでこれについても簡単な検討を付加した。

なお、この *crossed hydrocoupling* 反応はアクリル酸誘導体という同系統化合物間の反応である真でアセトンと活性オレフィン化合物間の場合と区別されるものである。

オ2節 実験

(1) 電解装置及び方法

電解装置及び方法はオ3章の実験とほとんど同様であり、電解中にはアクリロニトリルの加水反応を防ぐために陰極液をp-トルエンスルホン酸水溶液を滴下して大體中性に保った。陰極液は50%テトラエチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸塩50gに所定量のアクリロニトリル及びアクリル酸メチルを加えた均一溶液を用い、陽極液はテトラエチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸塩(20%)とp-トルエンスルホン酸(20%)の混合溶液を使用した。

(2) ポーラログラフィー

ポーラログラフィーも柳本製薬所製ポーラログラフ装置PA-102型によりオ3章に詳述した方法で測定した。測定温度は全て室温であった。支持電解質は0.1Nテトラメチルアンモニウムブロミドを用い、採用した滴下水銀極の特性は $h = 70 \text{ cm}$, $m = 0.884 \text{ mg/min}$, $t = 3.97 \text{ sec}$, $m^{3/2} \times t^{1/2} = 1.16$ であった。

(3) 試薬

アクリル酸メチルは市販の一般試薬をそのまま取り、蒸留後重合防止剤としてハイドロキノンに約0.1%加える。

たものE使用したがい両者は差異はなかった。他の試薬類の精製及び調製の方法は既に前章までに詳しく述べた通りである。

(4) 生成物の分離及び定量

図99は電解生成物の分離法の概略である。残留(B)の減圧蒸留によって目的物 δ -シアノバレリアン酸メチルが単離された。テトラエチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸塩はほぼ定量的に回収されたが純度が若干低下していた。ガス状生成物は少量であった。

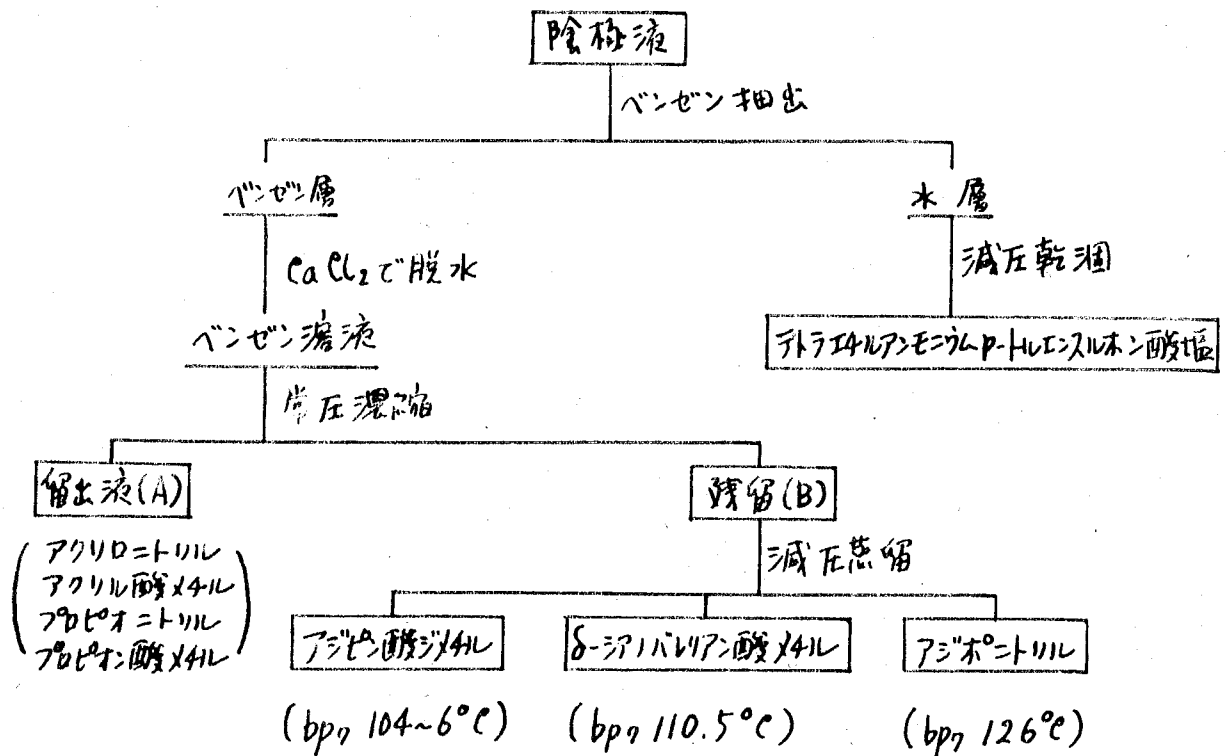


図99 電解生成物の分離法

生成物の定量は全二ガスクロマトグラフィー（柳本製作所製ガスクロマトグラフ装置GC4-220型）によって行った。使用条件を表24に示す。留出液(A)中には低沸臭

表24 ガスクロマトグラフィー使用条件

分析対象物	カラム			キャリアー		カラム温度 °C	保持時間 min
	固定相液体	長さ cm	内径 mm	ガス	流速 ml/min		
アクリロニトリル	D.O.P. ^a	2.5	5	H ₂	40	100	7.8
アクリル酸メチル	"	"	"	"	"	"	9.3
プロピオニトリル	"	"	"	"	"	"	10.5
プロピオン酸メチル	"	"	"	"	"	"	9.3
アジピン酸ジメチル	シリコン DC550	2.0	"	"	"	203	8.5
δ-シアバレン酸メチル	"	"	"	"	"	"	8.9
アジボニトリル	"	"	"	"	"	"	14.0

a ジオクチルフタレート

物アクリロニトリル, アクリル酸メチル, プロピオニトリル及びプロピオン酸メチル^{*}が含まれているので, ニュートリ D.O.P. カラム (100°C) で分析した。残渣(B)には高沸臭物アジピン酸ジメチル, δ-シアバレン酸メチル及びア

^{*}アクリル酸メチルとの分離が不完全であったので定量しなかったが, 生成量は極めて微量である。

ジポニトリルを含むものであり、シリコンDC550カラム(203°C)で分析した。前二者の分離が必ずしも良好ではなかったため、含有分留を併用した。

(5) 生成物の同定

生成物中プロピオニトリル及びプロピオン酸メチルは微量でもあったので単離せずにガスフロマトグラフィーによって同定した。アジピン酸ジメチル及びアジポニトリルは標準試料が容易に入手出来たので、これと物理的性質(沸点, 屈折率, 赤外線吸収スペクトル)を比較して同定した。

δ -シアロバレリアン酸メチルは標準試料の入手が困難であったので次の如く同定した。

i) 沸点: $110.5^{\circ}\text{C}/7\text{mmHg}$ (文献値⁽¹⁵²⁾: $93^{\circ}\text{C}/3\text{mmHg}$)

ii) 元素分析: N 9.95; $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ としての計算値: N 9.92.

iii) 赤外線吸収スペクトル(図100): ニトリル(2250cm^{-1})及びエステル(1725cm^{-1})に基づくと考えられる吸収が認められた。

iv) ϵ -アミノカプロン酸メチルの誘導⁽¹⁵²⁾: 電解で得られた δ -シアロバレリアン酸メチルをオートクレーブ中で接水添(エーテル中, ラニ-ニッケル触媒, 水素圧 130atm ,

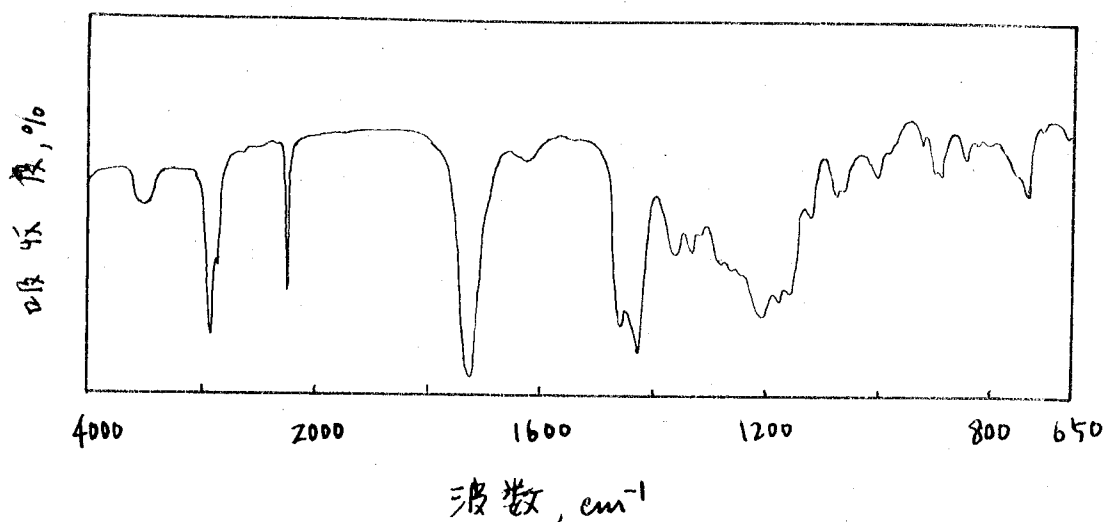


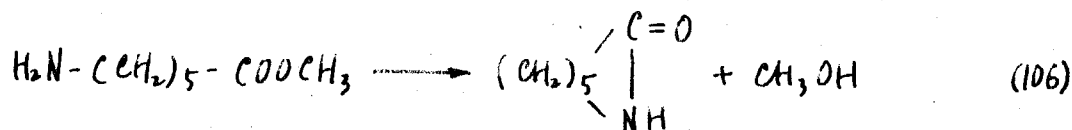
図100 δ -アミノバレリアン酸メチルの赤外線吸収スペクトル

100~120°C)して ϵ -アミノカプロン酸メチルを得た。

沸点: 88~89°C/7mmHg (文献値: 80~85°C/5mmHg)



V) ϵ -カプロラクタムの誘導⁽¹⁵²⁾: 前項で得られた ϵ -アミノカプロン酸メチルをオートクレーブ中で加熱(メタノール中, 水素圧60atm, 220°C)して ϵ -カプロラクタムを得た。沸点: 126°C/8mmHg (文献値: 117~120°C/5mmHg)



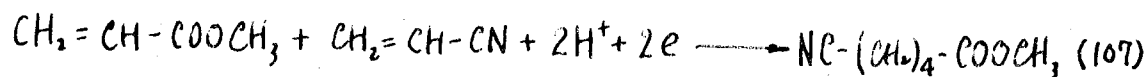
オ3節 結果

(1) 電流-電位曲線

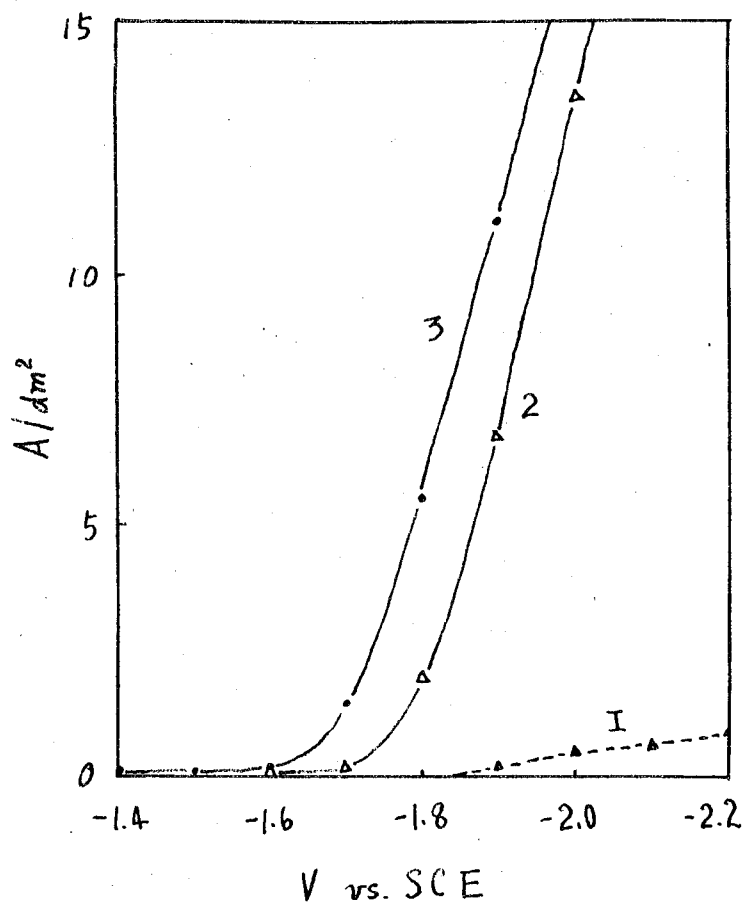
図101 はこれまでと同様の方法で測定したアクリル酸メチル-アクリロニトリル混合物の電流-電位曲線の一例である。アクリロニトリル自体と混合物の電流-電位曲線には約0.1Vの差があるが、曲線の傾斜が緩くアクリロニトリルの還元が全く起らない程の貴電位で実用的な電流密度で電解するのは困難のように思われる。

(2) 定電位マクロ電解結果

表25はアクリル酸メチル-アクリロニトリル混合物の水銀陰極による電解結果である。電解例1, 2, 3は同一組成の陰極液を順次設定電位を昇に変えて電解した結果であり、設定電位が貴である程目的物δ-シアロバレリアン酸メチルの電流効率が増大し副生のアジピン酸ジメチル及びアジホニトリルの量が減少した。なお、これらの電解の通電量はほぼ次式に基くアクリル酸メチル基準の理論的(2F/EIU)に近い値であった。電解例4はア



クリル酸メチルの量を大巾に増加させた場合の結果であり、δ-シアロバレリアン酸メチル及びアジホニトリルの生成



1 : 50% テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸塩 (TEA)

2 : 50% TEA 50g, アクリロニトリル 17.3g.

3 : 50% TEA 50g, アクリロニトリル 17.3g, アクリル酸メチル 5.7g.

図 101 水銀陰極に於ける 4級アンモニウム塩中における アクリル酸メチル - アクリロニトリル混合物の電流 - 電位曲線 (水銀陰極, 30°C)

表 25 アクリル酸メチル-アクリロニトリル混合物の電解結果 (水銀, 20°C)

番号	原料 g ^a		電解条件			生成物の収量及び電流効率 g (%)			
	アクリロニトリル	アクリル酸メチル	陰極電位 V vs. SCE	電流密度 A/dm ²	通電量 A.hr	δ -アミノ酸メチル	アロン酸メチル	アジポニトリル	プロピオニトリル
1	17.3	5.7	-1.80	5~4	3.57	5.8 (61)		1.8 (25)	trace
2	"	"	-1.85	9~5	"	4.4 (47)	0.5 (4)	2.0 (28)	"
3	"	"	-1.90	14~9	"	3.6 (38)	0.7 (6)	2.6 (36)	"
4	"	11.4	-1.85	12~10	"	2.4 (25)	5.4 (47)	1.0 (14)	"
5	/	5.7	-1.80	8~2	1.78	/	3.1 (54)	/	/
6	17.3	/	-1.90	7~5	3.57	/	/	6.0 (83)	0.2 (5)

a: 陰極液, 50% テトラエチルアンモニウム p-トルエンスルホン酸塩 50g

が減少しアジピン酸ジメチルの生成が増加した。こゝらの電解を通じてプロピオンニトリルの生成は微量であり、またプロピオン酸メチルも定量は認められなかったが少量と考えられる。

電解例5及び6は各々アクリル酸メチル及びアクリロニトリル単独での電解結果である。こゝでも主生成物は還元二量体であるアジピン酸ジメチル及びアジボニトリルであったが、アクリル酸メチルの電解ではプロピオン酸メチルの生成がかなり多量と考えられる。

(3) ポーラログラフィー

図102 及び103 はアクリロニトリル、アクリル酸メチル及びこゝらの混合物のポーラログラムの一例である。こゝよりアクリル酸メチルの半波電位(約 $-1.81V$)がアクリロニトリルのそれ(約 $-1.99V$)より約 $0.2V$ 貴であることがわかる。また、両者の混合物のポーラログラムでは不明瞭ながら各々が分離されている。

お4節 考察

(1) 電流-電圧曲線及びマクロ電解

この crossed hydrocoupling 反応に於ける主な副生成物が

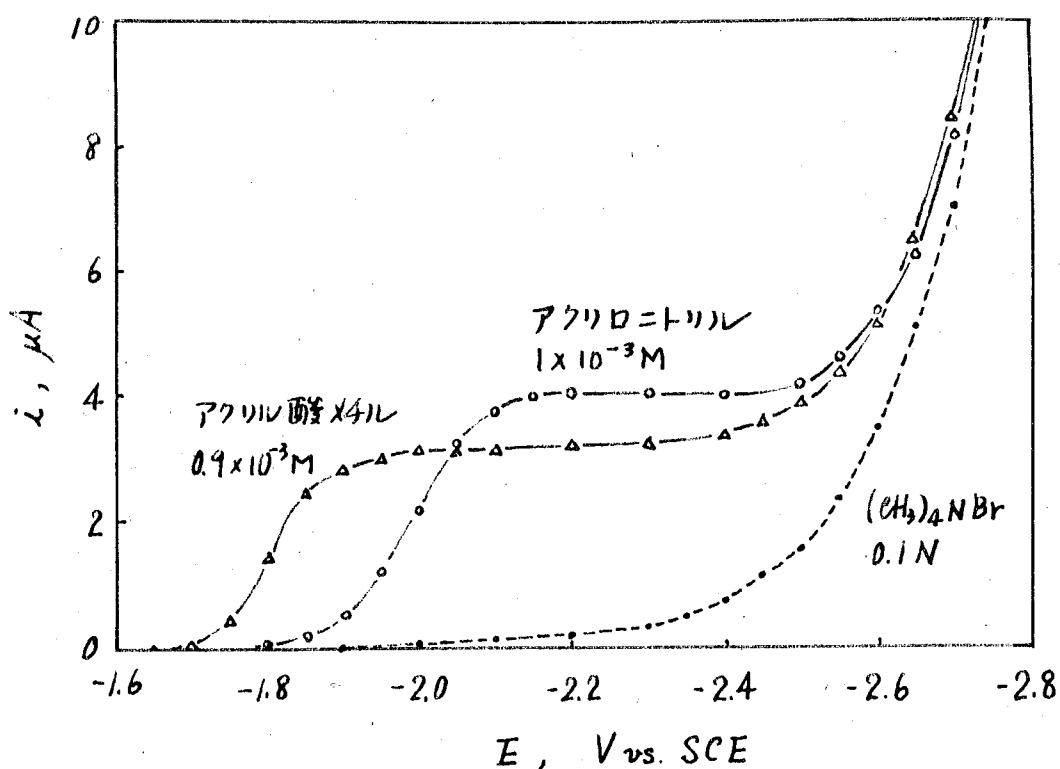


図102 アクリロニトリル及びアクリル酸メチルのポーラログラムの一例

アクリル酸メチル及びアクリロニトリルの各は還元=量体であるアジピン酸ジメチル及びアジポニトリルであることは当初より予想された。また、プロピオン酸メチル及びプロピオニトリルの生成は電解液を中性付近に保持すること及び原料濃度を比較的高く(20%程度)保てばほとんど避けられると考えられた*。一般にアクリル酸誘導体の

* Baizer等⁴⁾によるアクリロニトリルの電解=量体によるアジポニトリル合成電解結果より予想された。この混合物電解では合計濃度を高ければ一量体の生成は少ないと考えられる。

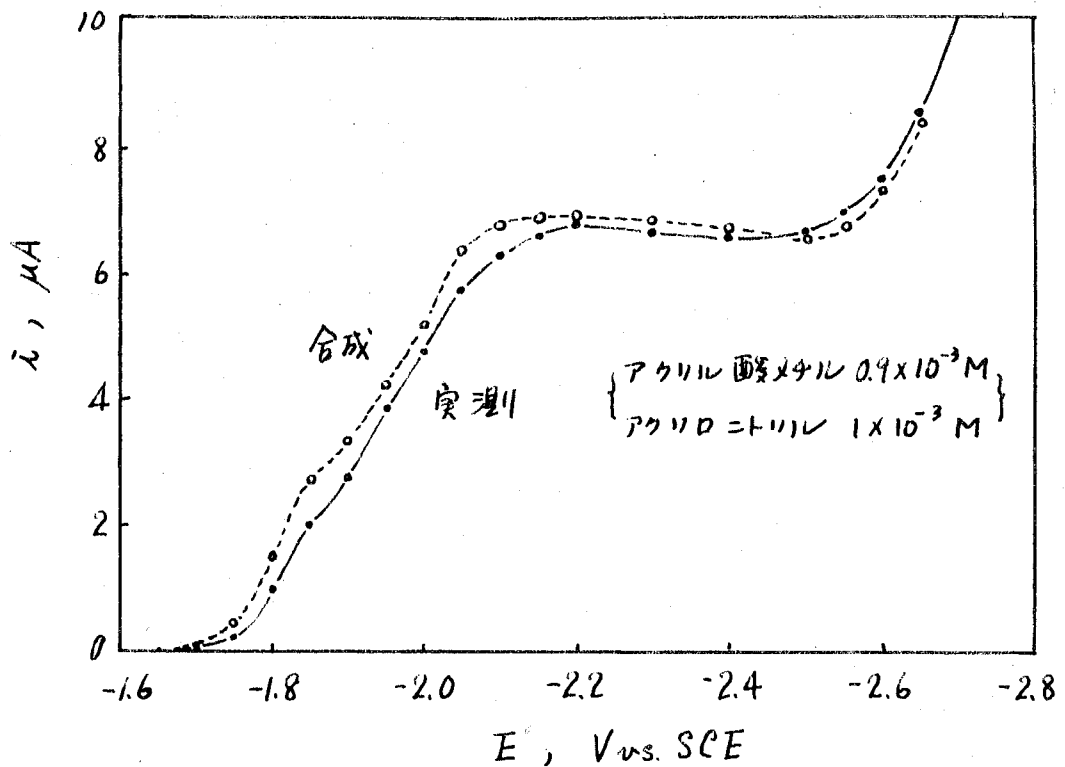
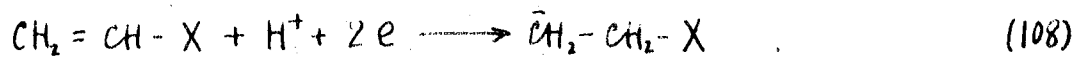


図103 アクリル酸メチル-アクリロニトリル混合物のポ
ーラログラムの一例

還元 = 量比によるアジピン酸誘導体生成反応は次式の如く
生成陰イオン中間体の未反応原料への付加によって進行す
ると考えらるゝるので*、この場合アジポニトリル及びプロ
ピオニトリルの副生はアクリロニトリルの還元電位より
貴で電解すれば完全に防止する事が出来るはずである。



* Baizer⁴⁾ により提案された、本論文の3章に於いて再確認
された。



X: 電子求引基

しかし、電流-電位曲線からも明らかのようにこのような理想的な電位は存在せず、種々の電位に於いてマクロ電解を行なった場合に、その場合もアクリロニトリルの還元による上記副生物を完全に零にするとは出来なかった。このcrossed hydrocouplingの予想による電極反応機構(後項に於いて詳述)から目的物及び主な副生物の電流効率及び収率は設定電位及びアクリル酸メチルとアクリロニトリルの量比及び初濃度と密接な関係があると考えらる。表26はδ-シアロバレン酸メチル、アジピン酸ジメチル及びアジポニトリルの電流効率と設定電位及び原料量比の関係の大概の傾向を示したものである。電解条件と生成

表26 電解条件と電流効率の関係

電流効率 電解条件の変化	δ-シアロバレン酸メチル	アジピン酸ジメチル	アジポニトリル
設定電位を量側に変える	増	(減)	減
アクリル酸メチル アクリロニトリル 量比を減らす	増	減	増

物の電流効率の關係は大体に於いて予想した傾向を示してあり、目的反応を円滑に行うには設定電圧をなるべく高くし、アクリル酸メチルの量比を小さくすればよることとなる。しかし、この二つの条件は必然的に電流密度の低下を招き電解時間が長くなるので合成法としては好ましくない。この点は電解槽設計の際に電極面積を出来るだけ大きくし電流密度を大きく出来るよう留意しなければならぬ。また、混合物の電解では検討したがいかに和濃度の低下が一量体の副生を促すことは Baizer⁴⁾の結果からも電解例5及び6からも十分予想出来るので、和濃度が余り低下しないよう電解中に適宜原料を補給するたとして一定水準以上の濃度を保つ必要があるであろう。

また、この反応の目的物δ-シアロバレリアン酸エステルはε-カプロラクタム、リジン等の原料として、副生物アジピン酸トリルはヘキサミチレンジアミンの原料としてリガムも有用であるのに対しアジピン酸エステルは既に他法により廉価に供給出来る。プロピオン酸トリル及びプロピオン酸メチルに至ってはほとんど無価値に等しい。従って、この反応を経制的方面からみれば、一量体はもちろんでアジピン酸エステルの生成は極力抑制しなければならぬ。

たりのアジポニトリルの副生は目的物の電流効率及び収率を犠牲にしてまで抑える必要はないと考えらる。従って、両原料の和濃度を一定量が生成したる程度に保ちアクリル酸エステルは少量用いよば、設定電位は余り重要な因子でなくたりのかなり高電流密度の定電流電解で十分となり電解条件及び操作が簡易化せらる。

なお、この crossed hydrocoupling 反応は Baizer^{3,84)} によっても相前後して見出された。しかし、彼は上述の如き電解条件についての検討をほとんど行わず、単にアクリル酸エステルとアクリロニトリルの等モル混合物を電解したため δ -シアロバレリアン酸エステルの電流効率は本研究の約半分、30%程度であった。

(2) 電極反応機構

アクリロニトリルからアジポニトリル生成の電極反応機構が生成陰イオン中間体の未反応アクリロニトリルへの付加であることはこの反応の創始者 Baizer⁴⁾ によって提案されている。彼は原料アクリロニトリル濃度、電流密度、液極液の粘性等の検討結果から、アマルガム置えに於ける Knunyants⁶⁸⁾ による生成ラジカルどうしの coupling という説を述べたのである。Baizer の説の妥当性はその後

Arad等¹⁵⁾及び浅原等¹⁰⁶⁾によつてポ-ラログラフによつても裏付けられた。また、本論文第3章の結果もこれを裏付けのものである。一方、アクリル酸エステルもアジポニトリル生成の条件で電解すればほぼ同様の電流効率及び収率でアジピン酸エステルを生成すること及びポ-ラログラフ的挙動(次項に詳述)が非常にアクリロニトリルに類似していることなどから陰イオン中間体($\bar{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}$)を生成することはまちがいないと思ふ。従つて、当



初予想したようには δ -シアノビリリアン酸エステルはこの陰イオン中間体がアクリロニトリルに付加することによつて生成すると推定される。このような反応機構によつて



定電位マクロ電解に於ける設定電位及び原料量比の影響を説明することは出来る。もちろん、逆にアクリロニトリル還元による中間体がアクリル酸エステルと反応する分もあるであろうが、アクリル酸エステルの量比が小さいのでこれは僅かであろう。



(3) ポーログラフイー

アクリル酸メチルのオキ酸アンモニウム塩中には於ける
ポーログラフ波は半波電位を除いてアクリロニトリルと
ほとんど同様の特徴を持つてゐる。

図104 は濃度 - 限界電流関係を示したものであるがア
クリロニトリル同様直線性がある。

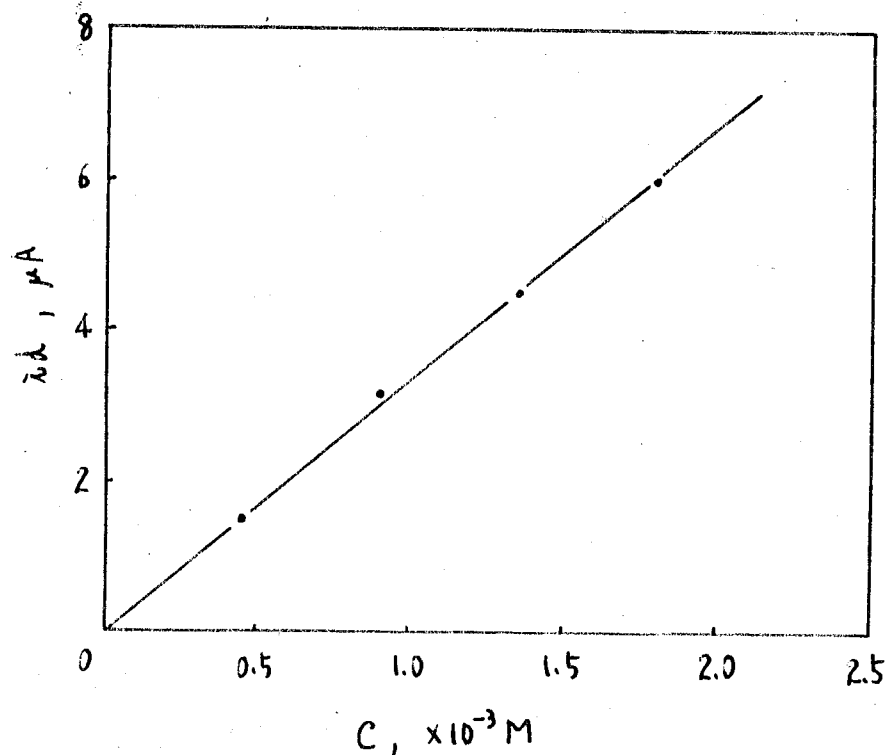


図104 濃度 - 限界電流関係

反応電子数の算出を波形解析 (図105) 及びバイルコビツ
チ式^{*}の両法によつて行つたが、いずれの方法によつても濃

* 拡散定数は Stokes-Einstein の式より $0.74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と
いふ値を近似的に求めて用いた。

度依存性がみられ濃度零に外挿して各々約0.8及び2.0と
いう値を得た。 二つの結果もアクリロニトリルの場合

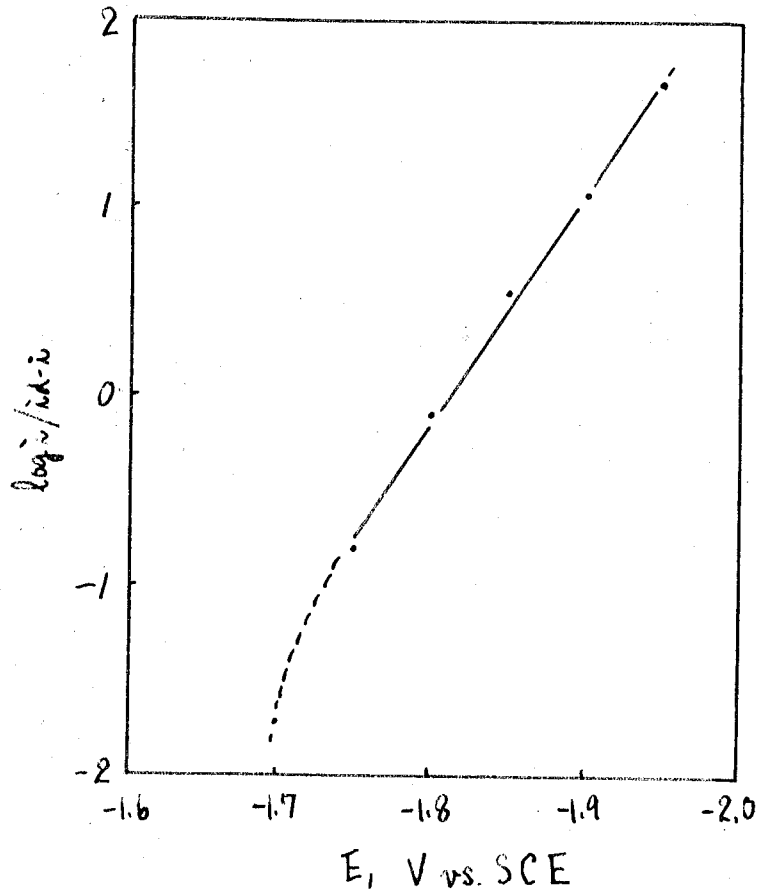


図105 アクリル酸メチル ($0.9 \times 10^{-3} M$) のポ-ラログラム
の波形解析の一例。

と同様でありおろす章に於いて既に議論した。

混合物のポ-ラログラムを各成分単独のポ-ラログラ
ムの和から合成し実測と比較するとはおろす章に於いてア
セトン-アクリロニトリル系について既に行ったが、こ
でもアクリル酸メチル-アクリロニトリル系で同様の試み

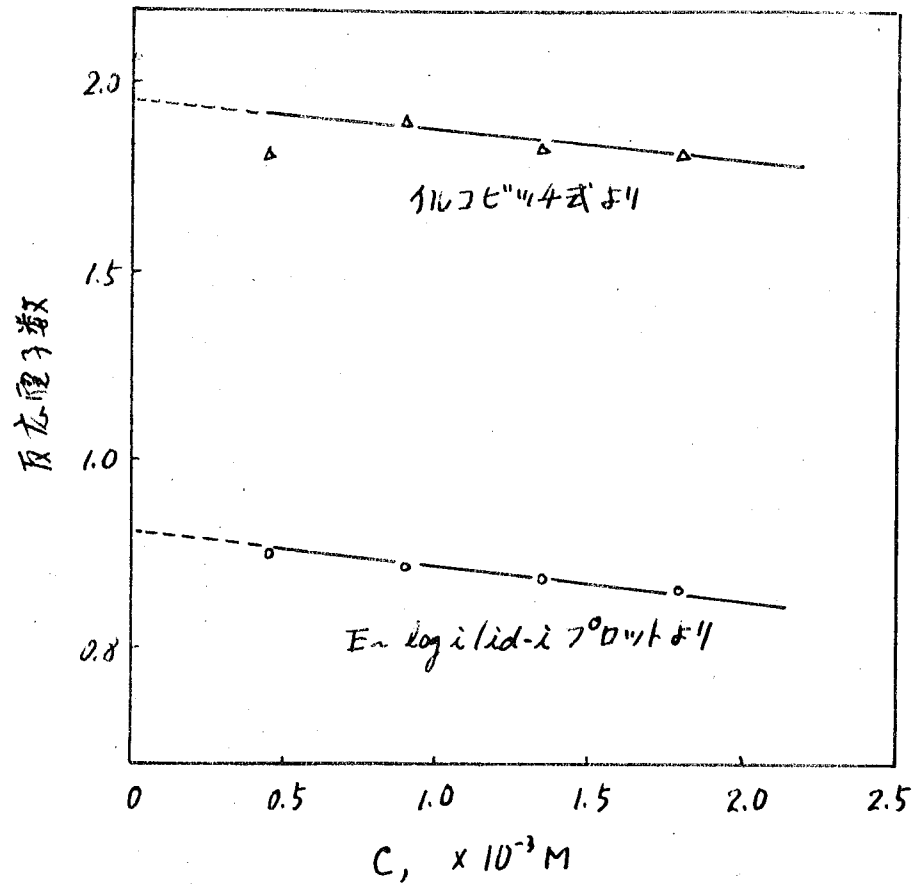


図106 反応電子数の濃度依存性

をした。 図103 の実験が合成ポーラログラムである。この場合はアセトンとは逆に合成ポーラログラムの電流値が実測の値を最大で10%程度上まわっている。このことはアクリル酸メチルとアクリロニトリルとの間に何らかの相互作用があることを示しているとも考えられるが詳細は不明である。

オ5節 総括

オ4節アンモニウム塩中にはおけるアクリル酸系化合物の挙動から出発して、予想された電極反応機構に基づく電解条件の設定によって約60%という良好な電流効率及び収率でアクリル酸エステルとアクリロニトリルとから δ -シアロバレリアン酸エステルを合成した。また、ポーラログラフィーを含む電極反応の検討によってこの *crossed hydro-coupling* 反応が当初予想されたようにアクリル酸エステルの置入により生成する陰イオン中間体のアクリロニトリルへの付加によって進行することを確認した。

第10章 硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの電 解還元によるアリルアミンの生成

第1節 緒言

アクリロニトリルの二重結合部が第4級アンモニウム塩中で水銀あるいは鉛のような水素還元電圧の大きい陰極材料により還元せしめてプロピオニトリル及びアジポニトリルを生成することは既に述べた。⁴⁾ また、この反応がアルカリ金属のアマルガムによってもアジポニトリルの収率が若干低下するが同様に起ることも知られてゐる。⁶⁸⁾ しかし、硫酸酸性中の如き容易に水素が発生し、ポーラログラフ波も示さない溶媒中では上記の如き二重結合部の還元はほとんど起らないとされている。一方、ニトリル部の還元も一般の脂肪族ニトリルの電解還元が用ゐられた活性陰極と呼ばれ、例えばパラジウム黒及び白金黒電極あるいは基体上のスポンジ状銅及びニッケル電極等によつてのみ円滑であることから平滑な水銀あるいは鉛では困難と存せらる。特殊なニトリルでは Odo 等¹⁶²⁻¹⁶⁵⁾ によりシアナミド誘導体の還元が行はれてゐるが、これも一部を除いて活性陰極によるものである。

一方、ニトリルの接触還元によるアミン合成反応は多くの研究が行われており、一般に他は二級及び三級アミンの副生があり、¹⁶⁶⁻¹⁶⁷⁾一級アミンのみを選択的に得る目的で無水酢酸中で還元する方法等が考案されている。¹⁶⁸⁾

本章ではアセトンとの *crossed hydrocoupling* 反応に於いて重要な役割を演じたアクリロニトリルの水銀、鉛等不活性陰極による挙動を検討しようとした。^{*1} 種々検討の結果、平滑な鉛陰極で最も均等に反応が進行しアクリロニトリルのニトリル基のみが選択的に還元されてアリルアミンが50%以上の電流効率で生成することが判った。^{*2} 表面処理を施した鉛及び水銀の他にいくつかの電極材料、あるいは二つの関連化合物についても検討を加えアリルアミン生成の電極反応機構を推定するとともに、アセトンとの *crossed hydrocoupling* 反応の機構解明にも寄与する結果及び知見が得られた。

第2章 実験

(1) 電解装置及び電解法

電解槽及び付属する装置類は全て第2章の実験に採用

- *1. 同様の検討はピリジンについても要求されるが、ピリジンはフリスは第5章で簡単に述べた。
- *2. 少量のポリピルアミンが副生した。

したものと同一である。

陰極液は10%硫酸50cc, メタノール25cc及ビアクリロニトリル10gからなる均一溶液を用い, 陽極液には10%硫酸を用いた。予め電流-電位曲線を測定し通電開始時の電流密度が約 10 A/dm^2 となる電位で定電位電解を行った。通電量はアクリルアミン生成の理論量($4F/\text{モル}$)の約20%とした。

(2) 試薬

メタノールは市販一般試薬を蒸留して用いた。プロピオニトリル及ビアクリルアミンは市販特級試薬を蒸留し, アクリル酸アミドは市販特級試薬をそのまま用いた。アクリロニトリルその他の試薬類はオ2章に述べたと同様の処理をしたものを使用した。

(3) 電極材料

水銀, カドミウム, 亜鉛及ビ錫についてはオ2章に述べた通りである。鉛は表面処理を異にする次の三種を用いた。即ち, メタノールで洗浄して脱脂後稀硝酸中に浸漬して表面に巨大な結晶を析出させたもの(稀硝酸処理電極と呼び最も表面が平滑であると考えらる), 中にはエメリーペーパー No.1200で機械的研磨をほどにしたもの(研

磨電極と呼ぶ)及び稀硫酸中で一定陽極とし($5A/dm^2$, 0.5 時間)表面に二酸化鉛層を形成させた後陰極とし($5A/dm^2$, 2 時間)ニ+を還元してスポンジ状としたもの(陽極処理電極と呼ぶ)実表面積が最も大きいと考えられる)である。これらの鉛電極の実表面積は不明であるので電流密度は全て見掛けの値をとった。パラジウム(99.95%)電極は表面平滑な厚板から製し、電解前に10%硫酸中で電流密度約 $6A/dm^2$, 4時間空電解し定量的に水素が発生するように作ったものを用いて使用に供した。

(4) 生成物の分離

電解終了後の陰極液は場合によっては微量のポリアクリロニトリルを含んでいることがあったのでまずこれを分別した後、水酸化ナトリウム溶液で中和(pH6)した。得られた溶液は図107に示した操作によって三群に分けられた。エーテル溶液(A)は2,4-ジニトロフェニルヒドラジンで処理してプロピオンアルデヒドが2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして単離された。エタール不溶物(B)のアルカリ蒸留によって塩化アンモンとしてアンモニアが単離された。アリルアミンはアミン硫酸塩のアルカリ蒸留によって得られたプロピルアミンを少量含む粗製品を

数回蒸留して純品を単離したが、副生プロピルアミンは蒸留によつては単離さぬが粗アクリルアミンの臭素に残からピクリン酸塩として得られた。プロピオニトリルは生成量が僅かでありガスクロマトグラフイ-により確認した。

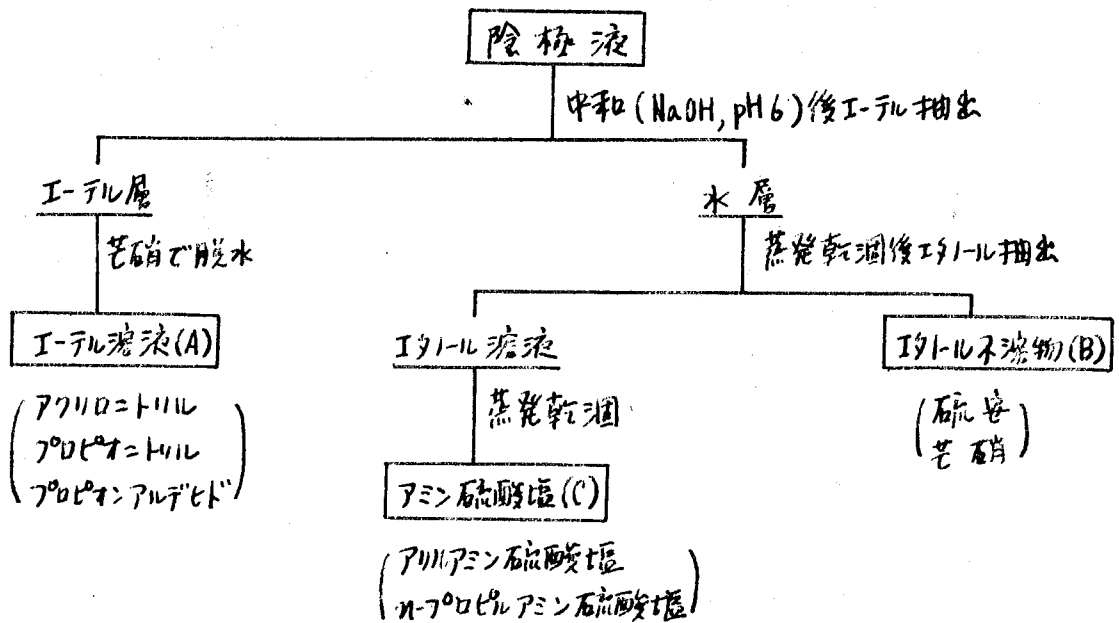


図107 電解生成物の分離法

(5) 生成物の定量

未反応アクリロニトリル及びプロピオニトリルはI-テル溶液(A)を試料としてガスクロマトグラフイ- (柳本製作所製 GC-550T型) により定量した。使用条件を表に示した。

水素は発生ガスをガスピラーレットに導き容積を測った。

表27 ガスクロマトグラフィー使用条件

分析対象物	カラム			キャリアー		カラム温度 °C	保持時間 min
	固定相液体	長さ cm	内径 mm	ガス	流速 ml/min		
アクリロニトリル	PEG ^a 6000	2.25	3	H ₂	40	60	2.9
プロピオニトリル	"	"	"	"	"	"	3.1
水素	MS ^b 5A	2.0	"	Ar	10	30	2.0

a: ポリエチレングリコール

b: モレキュラー・シーブ

アンモニアはエタノール不溶物(B)をアルカリ蒸留し、その留液を過剰の0.1N塩酸中に導き塩酸の残量を0.1N水酸化ナトリウムで滴定した。

アリルアミンはアミン硫酸塩(C)を水に溶して正確に250ccとし、そこから正確に50ccを分取し20%硫酸20ccを加えて強酸性としたものに0.5Nの臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液を理論量^{*1}の約20%増しに作るよう加えて約10分間放置後残余の臭素^{*2}を0.1Nチオ硫酸ナトリウムで滴定して定量

*1 理論量は次式で計算された。



*2 残余臭素の大部分は直接チオ硫酸ナトリウムで滴定されたが、結果低く行ったとき少量の沃化カリウムを加えて沃素を遊離させニヒを澱粉を指示薬として滴定した。

した*。この場合臭素の付加がアリルアミンの二重結合にのみ定量的に起りアミノ基が妨害にたらずに二つの酸性中で遊離臭素によつてアリルアミンから2,3-ジブロムプロピルアミン(塩)が高収率で得られるとこの文献¹⁷⁰⁻¹⁷¹⁾及び次項の追試結果によつて保障されている。また、この方法で約2倍量のプロピルアミンを含むアリルアミンが4% (under)以下の誤差で定量出来ることと別に調製した試料で確認された。

プロピルアミンは適当な直接的な定量法を採用するのが困難であったので、アミン混合物中の全アミン量をアンモニアの定量と同様にアルカリ蒸留によつて求め、こゝからアリルアミン分を差し引いた残りをプロピルアミンとした。

プロピオンアルデヒドは陰極液に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの硫酸々性アルコール溶液を加えてヒドラゾンとして沈澱せしめこゝを濾取して定量したが、生成アンモニア量とほぼ等モル関係にあったので全電解結果に於いては定量しなかつた。例えばアンモニアの生成量1モルに対してプロピオンアルデヒド0.99モルが得られた。

*この方法はオレフィン系炭化水素のハロゲン価を測定するJohnson-Clark法¹⁶⁹⁾を若干改変したものである。

解例があった。

以上の各生成物の定量法によると電解結果の電流収支は約80%，アクリロニトリル基準の物質収支は約90%程度であった。しかし、陽極液を検索したとニ3少量のアリルアミン、プロピルアミン及びアンモニアが逸散してこのニとがわかり、ニを5を加えると上記収支は各々約90%及び100%に改善されたが電解結果の表示はニを5を含めた陰極液中の生成物のみとした。

(6) 生成物の同定

プロピオンニトリルはガスクロマトグラフィーにより、アンモニアはネスラー試薬により同定された。

プロピオンアルデヒドは前記の方法で得た2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとメタノールから数回再結晶して融点 $152\sim 154^{\circ}\text{C}$ の赤橙色長針状結晶を得た。一方、別に合成したプロピオンアルデヒドの2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンは融点 $153\sim 154^{\circ}\text{C}$ (文献値¹⁷²⁾ 155°C)であり、電解生成プロピオンアルデヒドから誘導した2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンはニと混融しても融点が低下しなかった。また、両者の赤外線吸収スペクトル(図108)も一致した。また、粗ヒドラゾンを精査したバアク

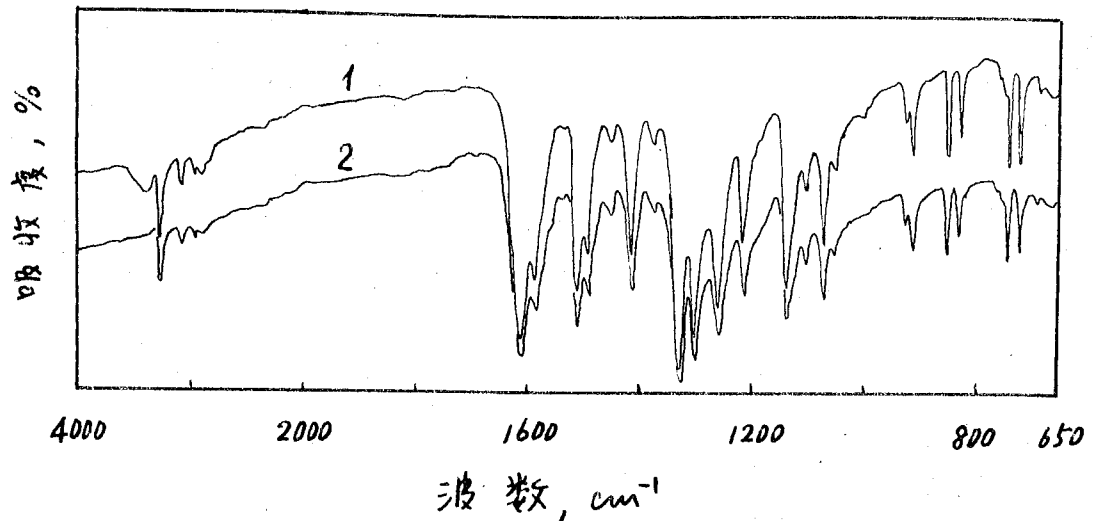


図108 プロピオンアルデヒド・2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (1: 電解生成, 2: 標品) の赤外線吸収スペクトル

ロレインのヒドラゾンを確認することは出来なかった*。

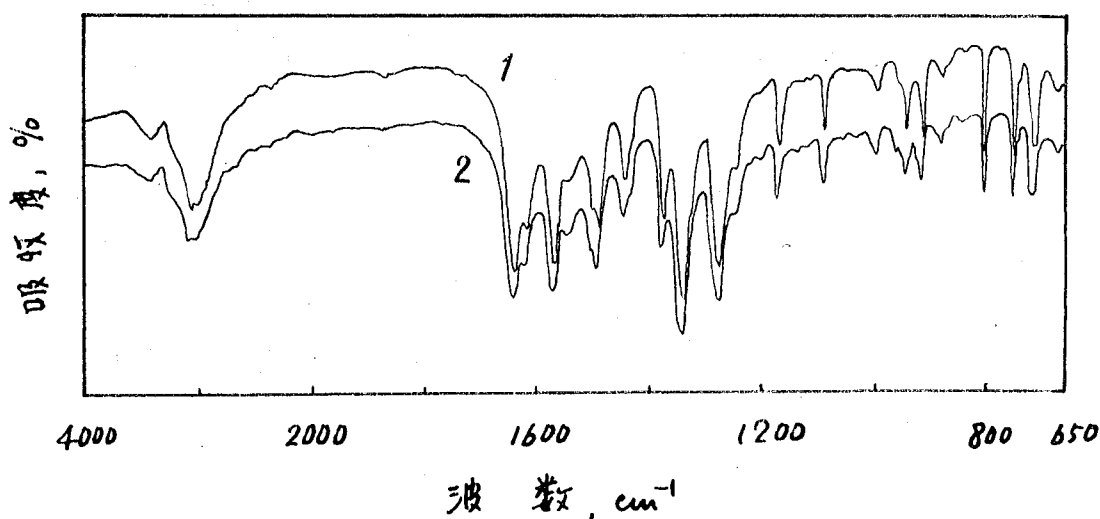
アリルアミンの同定はアルカリ蒸留によって得られた前記粗製品を粉末水酸化ナトリウムで脱水後数回蒸留してプロピルアミンがほとんど混入してはいると考えられる純品にして次の如く行った。

i) 遊離アミン: 沸点 $52 \sim 55^\circ\text{C}$ (標品 $54 \sim 55^\circ\text{C}$; 文献値 $55 \sim 58^\circ\text{C}$) ; n_D^{20} 1.4178 (標品 1.4230)

ii) 塩の誘導: 硫酸塩: エタノールに溶解後エーテルを加えて再沈澱. mp $230 \sim 235^\circ\text{C}$. 元素分析: N 13.4, SO_4 : 45.3 ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ とした計算値: N 13.2, SO_4 45.3.

* エタノールに極めて難溶であり生成してはいるが容易に分離されるはずである。

塩酸塩：無水アルコールから再結晶，mp $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ (文献¹⁷⁴⁾道 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$)。ピクリン酸塩：アルコールから再結晶，mp $140\sim 141^{\circ}\text{C}$ (標品 $140\sim 141^{\circ}\text{C}$; 文献道¹⁷⁵⁾ $140\sim 141^{\circ}\text{C}$)。ニ山の塩類はいずれも標品との混融によっても融点が低下しなかった。また，ピクリン酸塩については標品と赤外線吸収スペクトル(図109)が一致した。

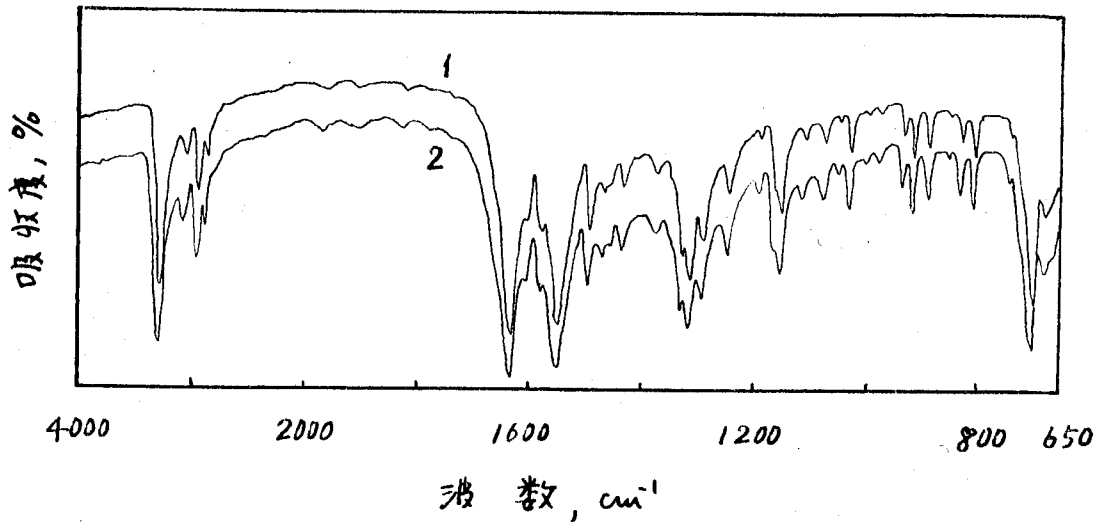


1 : 電解生成 2 : 標品

図109 アリルアミン・ピクリン酸塩の赤外線吸収スペクトル

iii) プロピルアミンへの水添：ニ級及び三級アミンへの転化を防ぐためには無水酢酸でアセチル化したのち，反応液をそのまゝオートクレーブ中でラネーニッケル触媒によって水添した。温度 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，水素圧 100 atm ，1時間。

オートクレーブ内容物は水を加えたのち濃塩酸とともに長時間煮沸して加水分解した。反応液の一部を水酸化ナトリウムでアルカリ性とし、こゝに冷却、攪拌しつつ塩化ベンゾイルを滴下してベンゾエートを得た。アルコールから再結晶, mp 83~84°C (標品 84~85°C; 文献¹⁶⁸⁾ 84~85°C)。標品との混融試験及び赤外線吸収スペクトル(図110)によつてプロピルアミン・ベンゾエートと同定された。

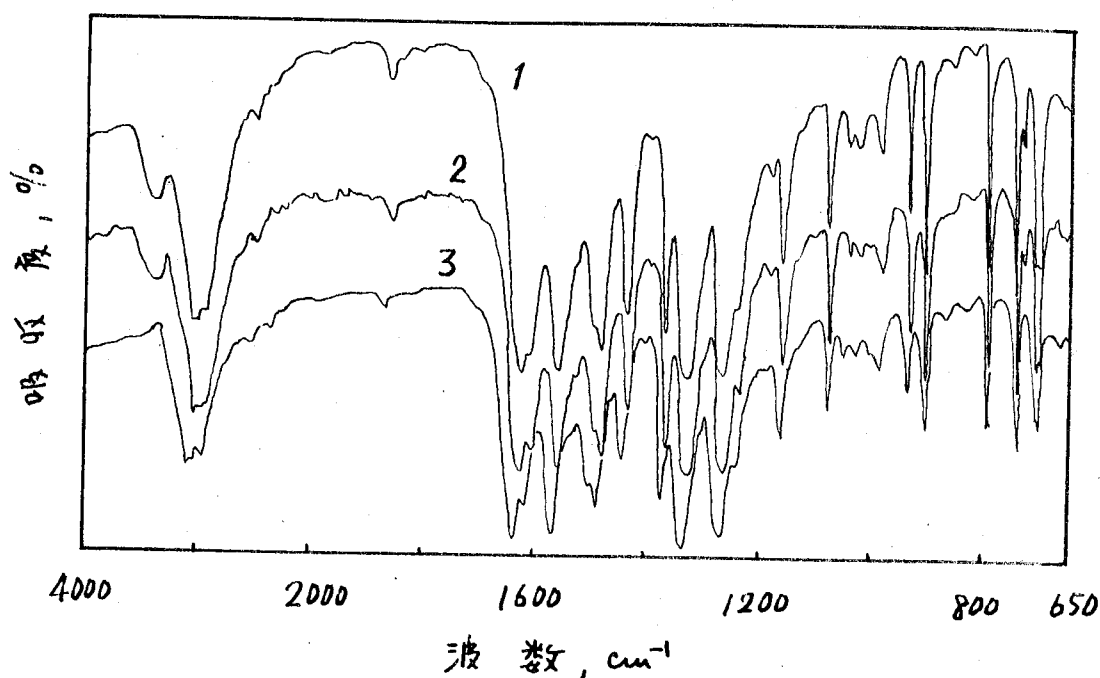


- 1: 電解生成アリルアミンの水添
2: 標品

図110 プロピルアミン・ベンゾエートの赤外線吸収スペクトル

また、加水分解反応液の残部は大量の水酸化ナトリウムを加えてアルカリ蒸留し遊離アミンとしたのちピクリン酸

塩に誘導した。アルコールの再結晶, mp 132~134°C
 (標品 133~135°C; 文献値¹⁶⁸⁾ 134~135°C)。標品との混融試
 験及び赤外線吸収スペクトル(図111)によってプロピルア
 ミン・ピクリン酸塩と同定された。なお, この水添反応



1: 電解生成アリルアミンの水添

2: 電解副生プロピルアミン

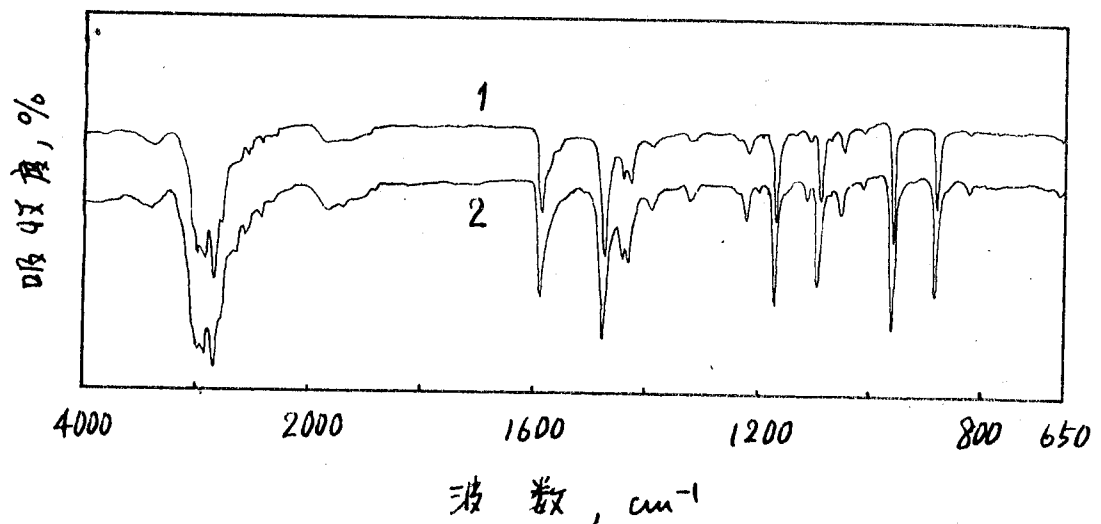
3: 標品

図111 プロピルアミン・ピクリン酸塩の赤外線吸収ス
 ペクトル

はほぼ定量的であった。



iv) 臭素化による 2,3-ジブロムプロピルアミンの生
 成¹⁷¹⁾ : アリルアミンの臭化水素酸塩水溶液に計算量の
 臭素を反応させて 2,3-ジブロムプロピルアミン・臭化水
 素酸塩を約 90% の収率で得た。 アルコールから再結晶,
 mp 164 ~ 165 °C (標品 165 ~ 167 °C ; 文献値¹⁷¹⁾ 164 °C) 。
 標品との混融試験及び赤外線吸収スペクトル (図 112) によ
 って同定された。



- 1 : 電解生成アリルアミンの臭素化
 2 : 標品

図 112 2,3-ジブロムプロピルアミン・臭化水素酸塩
 の赤外線吸収スペクトル

また、同様の臭素化を未精製、従ってプロピルアミン
 を混入しているアリルアミンを原料として行い、生成する

ジブロムプロピルアミン・臭化水素酸塩が比較的水に難溶であることを利用して反応液を濃縮して出まらだけこめを析出させた母液をアルカリ蒸留し、留液中のアミンをピクリン酸塩として取得した。こめをアルコールから数回再結晶して融点 $132\sim 135^\circ\text{C}$ のピクリン酸塩を少量得た。このものは標品との混融試験及び赤外線吸収スペクトル(図111)によつてプロピルアミン・ピクリン酸塩と特定された。

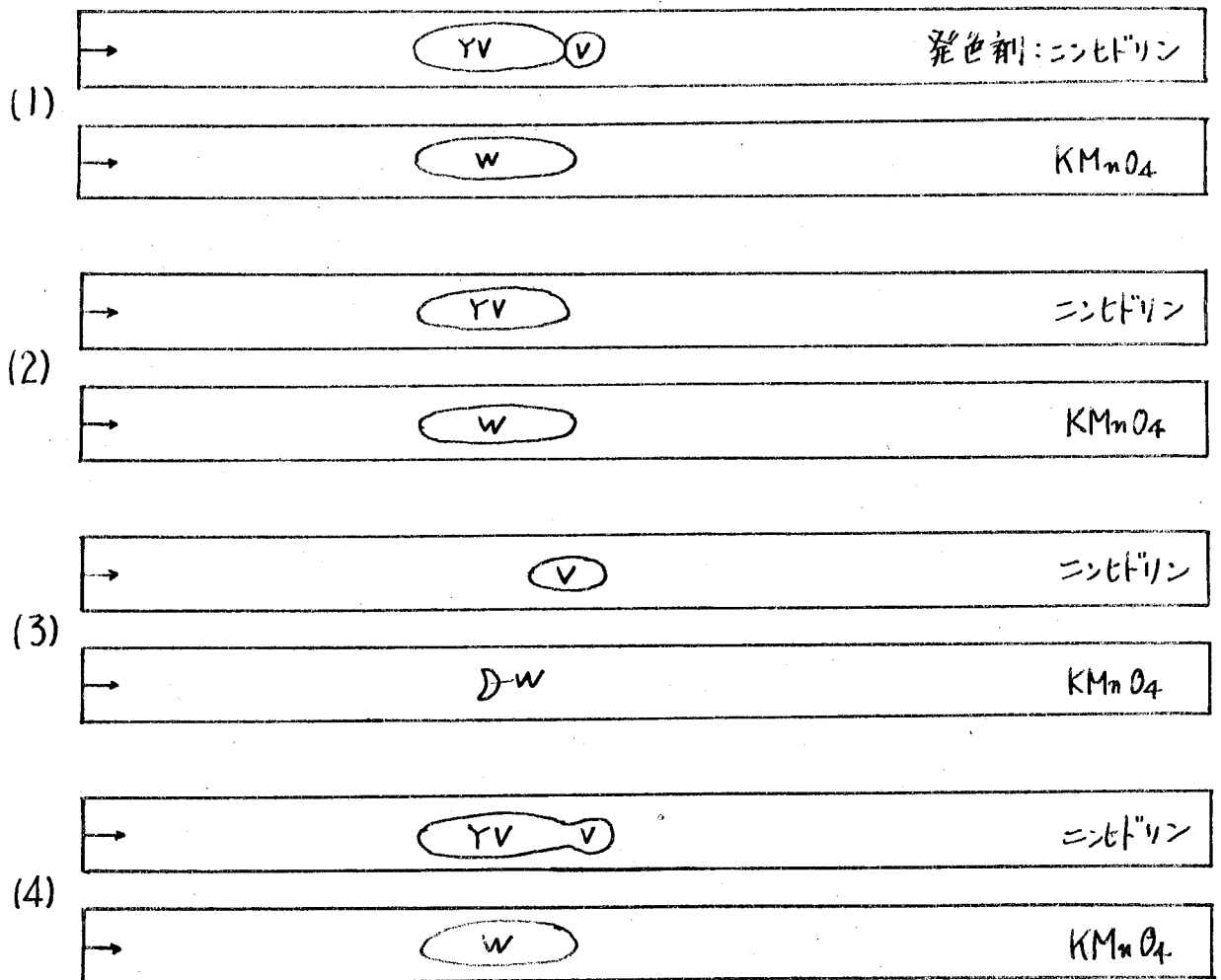
V) ペーパークロマトグラフィ—電解生成アミン硫酸塩を塩酸酸性中で塩化バリウムで処理して塩酸塩^{*}とし、ペーパークロマトグラフィ(図113)により分析したとニ3アリルアミンと少量のプロピルアミンが確認された。

以上によりアリルアミンの特定及び副生プロピルアミンの確認が行われたが、最後にオニ級アミンの存在を簡単に検索した。オニ級アミンとしてはジアリルアミンの副生が最も予想されたが、Hinsberg¹⁹⁶⁾法及びペーパークロマトグラフィのいずれからも生成を確認することは出来なかった。

おさ節 結 果

(1) 電流-電位曲線

* 硫酸塩は展開速度が極度に遅いので塩酸塩に変えた。



(1) 電解生成アミン硫酸塩を塩化バリウムと塩酸で処理して塩酸塩とした試料

(2) 別途合成アリルアミン塩酸塩

(3) 別途合成プロピルアミン塩酸塩

(4) 別途合成アリルアミン塩酸塩と別途合成プロピルアミン塩酸塩混合物

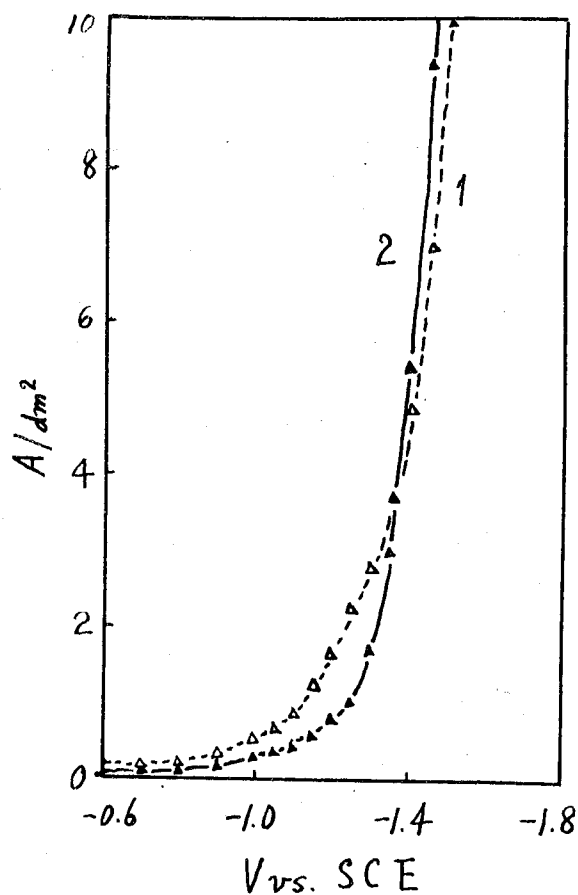
展開溶媒: n-ブタノール + 氷酢酸 (容積比, 2:1)

展開温度: 室温

展開時間: 約 16 時間

呈色: V-紫, YV-黄紫, W-白

図 113 アリルアミン及びプロピルアミンのペーパークロマトグラム



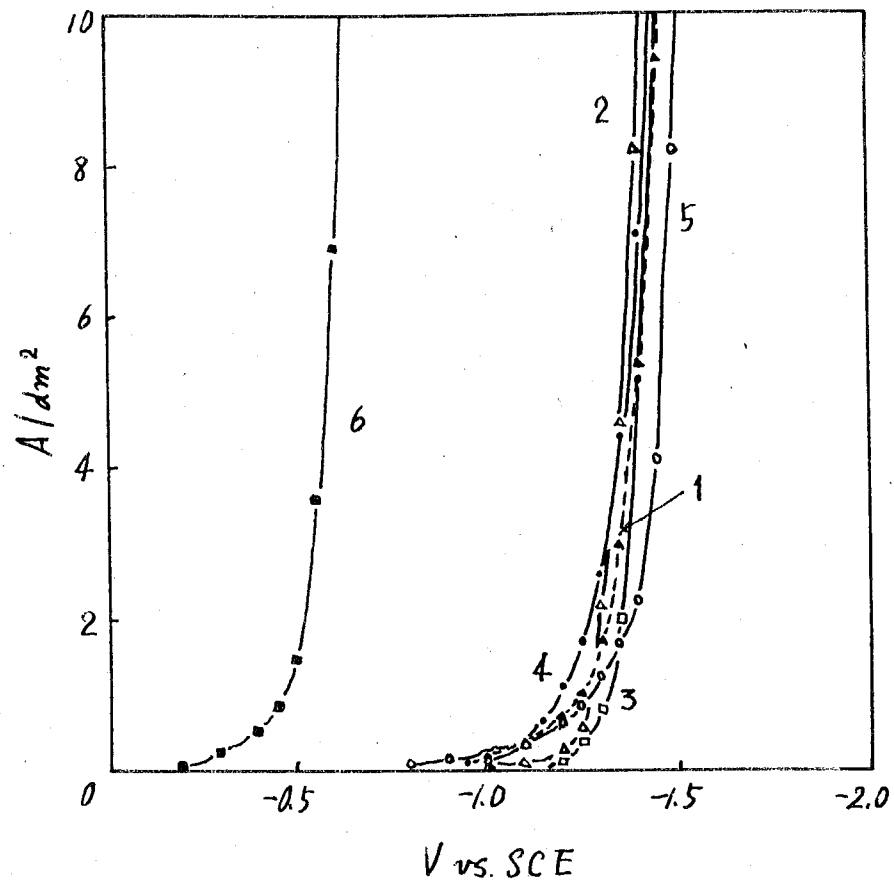
1 : 10% 硫酸 50 cc , X 9) - ル 25 cc.

2 : 10% 硫酸 50 cc , X 9) - ル 25 cc , アクリロニトリル 10g.

図 114 鉛 (稀硝酸処理) 陰極による電流 - 電位曲線
(20°C)

定電位電解の参考に供すためにこの方法と同様の方法で電流 - 電位曲線を測定した。

図 114 は稀硝酸処理をした鉛陰極による電流 - 電位曲



- 1: 鉛(稀硝酸処理) 2: 水銀 3: カドミウム
4: 亜鉛 5: 錫 6: パラジウム

陰極液: 10% 硫酸 50cc, メタノール 25cc,
アクリロニトリル 10g.

図115 種々の陰極材料による電流-電位曲線(20°C)

線である。比較的低い電流密度域(約 4 A/dm^2 以下)ではアクリロニトリルの電流-電位曲線が水素発生電位より卑電位側にあるのに対し, 高電流密度域(約 4 A/dm^2 以上)ではそれが逆転してゐる。図115 は鉛の他に水銀, カドミ

ウム、亜鉛、錫及びパラジウムによる電流-電位曲線である。パラジウムを除く電極材料も鉛とほとんど同様の電流-電位曲線を示しているのに対し、パラジウムの電流-電位曲線は著しく貴電位側に偏している。これはパラジウム陰極による水素発生電位が著しく貴であることによると考えられる。

(2) 定電位マクロ電解結果

表28は鉛陰極によるアクリロニトリルの電解結果である。電解例1, 2及び3は表面処理を異にする鉛陰極を用い理論量(4F/モル)の約20%の電気量を通電した結果である。稀硝酸処理電極の場合が最もアリルアミン生成の電流効率が高くプロピルアミン及び水素の副生が少く、アンモニア及びプロピオニトリルは他に比べて多い。この場合のアリルアミン及びプロピルアミンの消費アクリロニトリル^{*}に対する収率は各々約50%及び7%であった。電解例4は定電流電解により理論電気量の約50%の通電を行い、アクリロニトリルの変化率を増した場合がある。結果はアリルアミンの電流効率が下しプロピオニトリルが増加したがプロピルアミン及びアンモニアはほとんど変

* 原料アクリロニトリルと回収アクリロニトリルとの差。

表28 鉛陰極によるアクリロニトリルの電解結果

陰極液: 10%硫酸50cc, メタノール25cc, アクリロニトリル10g.

番号	電解条件					生成物の収量及び電流効率 ^{mmol} (%)					
	陰極前処理	陰極電位 V vs. SCE	平均電流密度 A/dm ²	温度 °C	通電量 mAh	アミノアミン	ジビニルアミン	アンモニア ^a	ジビニル ニトリル	水素	アクリロ ニトリル
1	稀硝酸処理	-1.45	3.9	20	149	20.4 (55)	3.1 (13)	7.1 (10)	1.3 (2)	2.6 (4)	0
2	研磨	-1.40	7.0	"	148	18.0 (49)	3.1 (13)	3.9 (5)	0.6 (1)	7.0 (10)	0
3	陽極処理	-1.30	4.3	"	137	15.9 (47)	2.1 (9)	4.2 (6)	0.6 (1)	8.3 (12)	0
4 ^b	稀硝酸処理	(定電流)	7.4	"	718	67.6 (38)	14.3 (12)	35.3 (10)	30.5 (9)		0
5 ^c	"	-1.45	7.5	"	148	17.5 (47)	2.1 (9)	6.6 (9)	3.5 (5)		0

a: 電流効率は $-CN + 2H^+ + 2e + H_2O \longrightarrow -CHO + NH_3$ に従って計算した。

b: 電解中に硫酸17gを分割添加した。

c: 溶媒としてジオキサン25ccをメタノールと併用した。

化しなかつた。アリルアミンの収率は約48%で大差なかつた。電解例5は溶媒をジオキサンに代えた場合であり、アリルアミン及びプロピルアミンに関しては電解例3の陽極処理電極に近い結果であつたがプロピオニトリルが若干増加した。こゝらの電解例を通じてアクリロニトリルはほとんど重合しなかつた。

表29は前表の電解と同一組成の陰極液による各種陰極材料(水銀, カドミウム, 亜鉛, 錫及びパラジウム)による電解結果である。通電量はそれぞれ理論量の約20%である。水銀陰極では全般的に電流効率が低いのが注目される。また、鉛以外の陰極ではカドミウムがアミンの電流効率が低いのが鉛の域には違してゐる。この場合、プロピルアミンの占める割合が大なり小なり注目されるが、この傾向は鉛以外の陰極では大なり小なり変わらない。特にパラジウムではプロピルアミンがアリルアミンを凌駕してゐる。また、水銀及び錫ではアクリロニトリルが一部重合した。

表30はアクリロニトリル関連化合物(プロピオニトリル, アリルアミン及びアクリル酸アミド)の鉛陰極による電解結果及びアクリロニトリルの加水分解実験結果である。

表29 種々の陰極材料によるアクリロニトリルの電解結果

陰極液：10%硫酸50cc, メタノール25cc, アクリロニトリル10g.

番号	電解条件					生成物の収量及び電流効率 mmol(%)					
	陰極材料	陰極電位 V vs. SCE	温度 °C	平均電流 密度 A/dm ²	通電量 mAh	アクリルアミン	γ-ピロリン	アセチン	γ-ピロ ニトリル	水素	未反応 ニトリル
1	Pb ^a	-1.45	20	3.9	149	20.4 (55)	3.1 (13)	7.1 (10)	1.3 (2)	2.6 (4)	0
6	Hg	-1.40	"	7.0	159	2.6 (7)	1.2 (5)	1.5 (2)	0.7 (1)		少量
7	Cd	-1.45	"	5.9	143	11.0 (31)	6.7 (28)	7.7 (11)	1.1 (2)		0
8	Zn	-1.40	"	3.7	143	6.6 (18)	1.6 (7)	6.4 (9)	0.8 (1)		0
9	Sn	-1.45	"	8.4	154	2.9 (8)	1.2 (5)	1.8 (2)	0.5 (1)		微量
10	Pd	-0.70	"	5.5	97	0.4 (2)	1.0 (6)	8.8 (18)	3.3 (7)	13.3 (28)	0

a: 稀硝酸処理

表 30 鉛陰極によるアクリロニトリル関連化合物の電解結果

陰極液: 10% 硫酸 50cc, メタノール 25cc, 被還元物表記載量

番号	被還元物 mmol	電解条件					生成物の収量及電流効率 mmol (%)				
		陰極前処理	陰極電位 V vs. SCE	平均電流 密度 A/dm ²	通電量 mF	温度 °C	アクリルアミン	プロピルアミン	アセチン	アクリロニトリル	水素
11	アクリロニトリル 182	研磨	-1.40	8.6	158	20	/	0	0	133 (回収率73%)	+
12	アクリルアミン 35.1	"	-1.20	6.9	163	"	35.5 (回収率101%)	0	0	/	+
13	アクリロニトリル 189	加水分解盲験, 5時間放置				"	/	/	trace	/	+
14	アクリル酸アミド 71	稀硝酸処理	-1.15	5.8	148	"	8.6 (23)	0	21.3 (29)	/	

プロピオニトリル及びブアリルアミンの電解ではリズキもプロピルアミンは全く生成せず老々原料が回収された。温度、濃度、時間等の条件を電解とほぼ同じくした無通電盲験からアクリロニトリルの加水分解が極めて僅かであることがわかり、電解で生成したアンモニアは電極反応の所産と考えらる。アクリル酸アミドは余り高くは、電流効率でアリルアミンを生成したがアンモニアの生成が多かった。アクリル酸アミドは別の無通電盲験によればアクリロニトリルよりほかに加水分解されやすく、アンモニアの一部は加水分解によるものと考えられる。

オ4節 考察

(1) マクロ電解

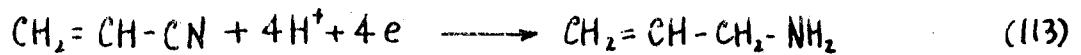
陰極材料中鉛が最もアリルアミン生成に適していることが明⁽⁵⁰⁾になった。これに対し水銀が全く不適であることはむしろ興味深いことである。また、鉛でもその表面処理の違いによって結果に若干の差を生じ、実表面積の最も小さいと考えられる稀硝酸処理電極が最適であった。電極の実表面積の大小は巨視的には電流密度あるいは陰極電位に寄与し、平滑な電極程陰極電位を昇しやすくまた電

流密度を大きくしやすければである。これらのことが直ちにアリルアミン生成に好結果をもたらす理由^{*}かどうかは別として稀硝酸処理によって表面を出来るだけ平滑にした鉛陰極を用いるのが有利であることは事実である。しかし、この場合アンモニア及びプロピオニトリルの副生成が若干増加する事実はある。また、通電量を増加させるとアリルアミンの電流効率^{*}は低下するが収率はほとんど変化しない。しかし、プロピオニトリルの副生成が若干増加する傾向がある。溶媒については多くの事例があるわけでは無いが、例えばジオキサンよりメタールが適しているようである。また、全電解槽を通じて電流効率及び収率が電流及び原料の物質収支から予想されるものより若干低いのは主として陽極室へのアミン類の逸散が原因であると考えられるが、これについては陽極液の検索によってある程度実証されている。従って、目的物の収得量を増加させるためには電解条件を更に検討し電流効率及び収率を向上させることも重要であるが、主として隔膜等の改良によってもある程度目的を達する事が出来るであろう。

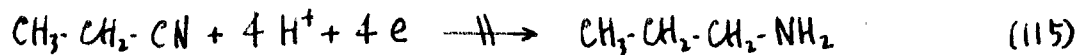
(2) 電極反応機構

* 電流-電位曲線の形状から電流密度が高いのは電位が重要な因子と考えられる。

得られた結果に基づいて各生成物の生成反応を推定する必要がある。アリルアミンの生成がニトリルの4電子還元によることは議論の余地がない。プロピルアミンがア



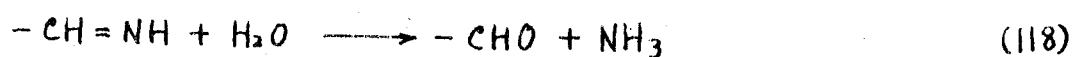
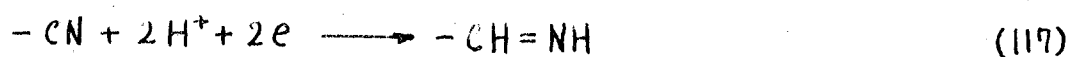
リルアミンあるいはプロピオニトリルを経た形で生成することはアリルアミン及びプロピオニトリルの電解結果から明らかである。従って、プロピルアミンはアクリロニト



リルのニトリルの4電子還元と二重結合の2電子還元が併起する事によつて生成すると考えらる。アンモニア

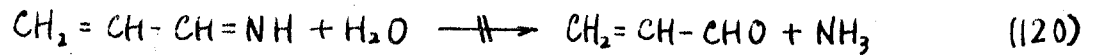


はアクリロニトリルの加水分解によつても生成し得るが、無通電実験でアクリロニトリルの加水分解がほとんど起らないことから電極反応の関与した別の成因を考えねばならぬ。一方、アンモニアとほぼ等モルのプロピオンアルデヒドが生成して居ることからニトリルの2電子還元によるアルジミンの加水分解によりアンモニアとアルデヒドが生成すると考えらる。このような考え方はニトリルの

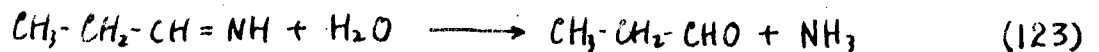
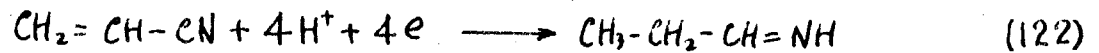


接触水添に於ける副生オキシアミン, アルデヒド及びアミンモニアの生成機構として Paal⁽¹⁷⁷⁾ 等により提案されて以来定説となつてゐる。また, 電解還元に於いても Odo^(162~163) 等はシアニドを還元してホルムアミジンの他に加水分解物としてアミンモニア及び蟻酸を得てゐる。しかしながら, (117~118) 式によればアルデヒドとしてはプロピオンアルデヒドではなくアクロレインが生成しなくてはならない。しかし, 電解生成物中からアクロレインが分離出来なかったばかりでなくプロピオンアルデヒドはアミンモニアとほぼ等モル得られてゐるので, もしもたん生成したアクロレインの二重結合のみが更に還元されてプロピオンアルデヒドとなるものであれば, この二重結合の還元反応は定量的でなくてはならない。生成アミンモニア量に見合うアクロレインを含むモデル溶液を調整し, これを鉛陰極によつて電解したが大部分の原料アクロレインが回収出来プロピオンアルデヒドはほとんど得られなかった。そこで, プロ





ピオンアルデヒドもプロピルアミンの場合と同様にアクリロニトリルの二重結合の2電子還元とニトリルの2電子還元^{*1}の併起による飽和アルジミンの加水分解によって生成するものと一応推定しておく。^{*2} (122-123)式によるアンモニ



ア生成は4電子反応であり表28のアンモニアの電流効率も2倍に推算されることになる。

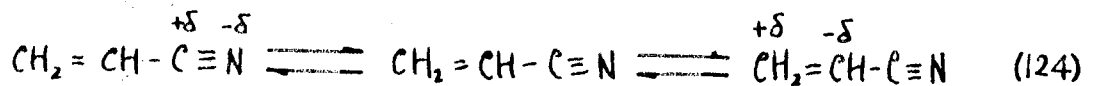
*1 プロピルアミン生成の場合は4電子還元であった。

*2 但し、アクリロレインの生成したりと及びアクリロレインが容易にはプロピオンアルデヒドに電還元されることからは不飽和アルジミン(119)式はほとんど加水分解せずにアリルアミンまで還元されるとしなくてはならない。また、この不飽和アルジミンをアリルアミン、プロピルアミン及びプロピオンアルデヒド(アンモニア)の共通の中間体とする考え方もあり、上記の各生成物の成因との調和を考慮してより詳細な電極反応機構を後に述べる。いずれにせよ、プロピオンアルデヒドが生成してアクリロレインが生成したり事實は電極反応の解析に当り極めて重要な点である。

脂肪族ニトリル，本実験ではプロピオニトリルのニトリルがほとんど還元されたのに対し，アクリロニトリルのニトリルはほとんど二重結合の還元を伴わずに選択的に還元された。このようなことは一般の接触還元では極めてまれであり，アクリロニトリルもプロピオニトリルもいずれもプロピルアミンまで還元される。また， α 2級アミンを副生したことも電解還元の一特徴であろう。これらの接触還元との差異はいずれの還元も金属表面に於ける反応でありながら電解還元が陰極された電極の表面で起ることに起因するところであろう。接触還元は触媒上に吸着した水素がやはり吸着している被還元化合物を還元し，その際吸着が反応の活性化エネルギーを低減するのに寄与していると考えられる。一方，電解還元には種々の型があるとされているが，主なものは活性陰極による上記接触還元に類似したものと一般の高水素還元電圧陰極による被還元化合物との直接的な電子授受によるものの二種であろう。アクリロニトリルの電解還元においてモパラジウム陰極では他の陰極に比べて陰極電位が著しく量であること，生成物の量的構成が異なること及びパラジウムが著名な接触還元用触媒であり水素をよく吸収することなどから接

触選元的な要素を多分に含んでおると考えられる。しかし、他の電極例えば鉛では直接的な電子授受反応が主力をなしておるとみるのが妥当であろう。

更に詳細な電極反応機構を論ずるためには陰分極とした電極金属表面に於けるアクリロニトリルの挙動を知る必要がある。この点に關してはアセトンとの *crossed hydro-coupling* 反応及び吸着に關する種々の測定によって既にある程度の知見が得られており、特にオ8章ではこれらの関連に基づいて総括的な議論がなされた。アクリロニトリルは次の二つの分極が考えられるが、二重結合の分極はニトリルの分極によって惹起されるものである。このような分



極の字子によってアクリロニトリルは陰極にニトリルの炭素によって強く、ビニールのβ炭素によって弱く吸着されると考えられる(オ8章図95(c))。一オ、一般の飽和ニトリルの吸着はニトリルの炭素のみで起り陰分極しては電素及びアルキル基は電極から出まただけ遠ざかろうとする⁽⁴⁵⁾ばかりでなく、アルキル基の電子供与効果によりニトリルの吸着炭素原子の電子密度は小さく分増加しておると考えられる。これらの二つが一般の飽和ニトリルの電解選元を困

難にしている理由の一つであろう。電極に吸着したアクリロニトリルの外側にはプロトン^{*}が集結し、少数のプロトンは直接電極に吸着しているであろうとオ8章に於いて推定された。このようなアクリロニトリルの電極への吸着配向状態で電子授受が主としてニトリルの炭素を、一部はビニル基のβ炭素を通じて行われて各生成物を与えたとこの説明をすることが出来る。図116はこのように推定した電極反応機構の概略である。図のよう

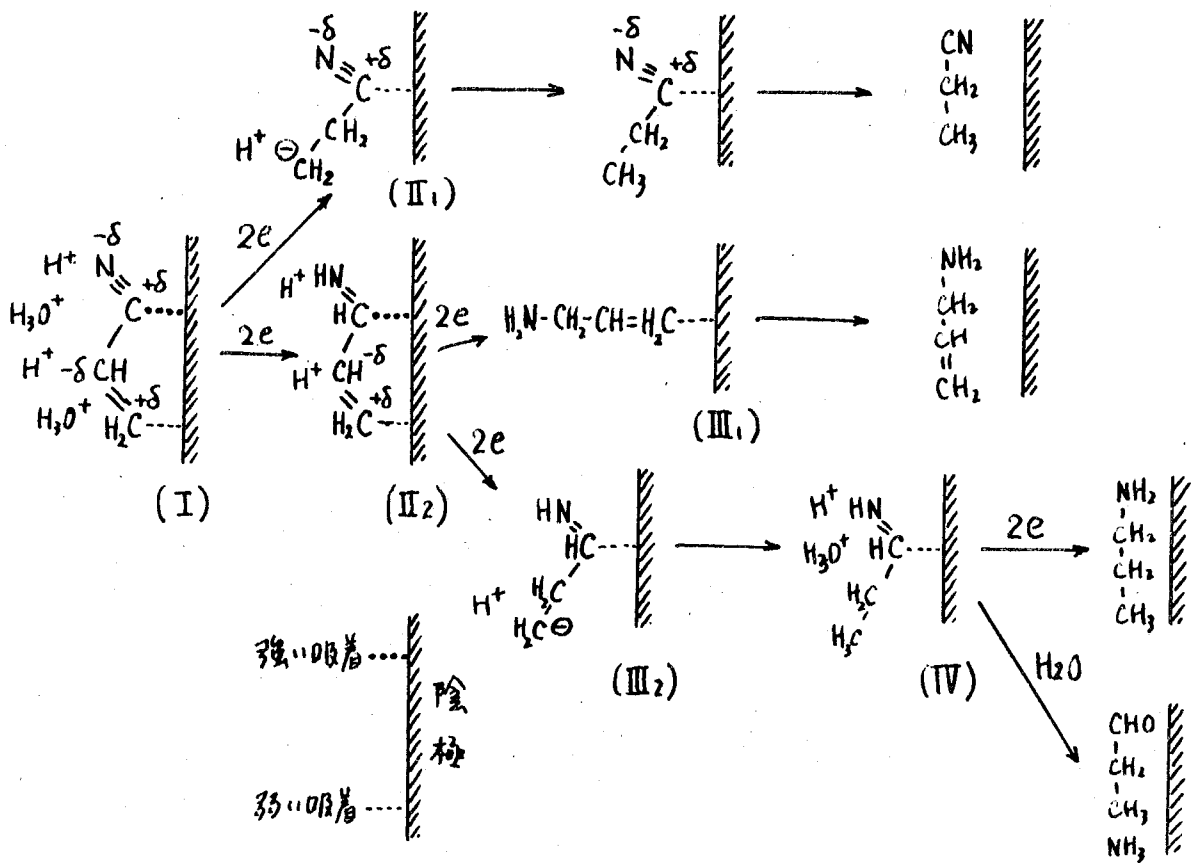


図116 硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの電極反応機構

*あるいは水和したヒドロニウムイオン(H₃O⁺)

にこの電極反応機構はプロピオニトリルの生成反応を除いて電極に吸着した不飽和アルジミン中間体(II₂)を共通の中間体として想定している。

上記機構の当否を実験結果と対比しつつ検討し、その長所短所を明らかにする必要がある。

表面処理を要する鉛電極の表面構造の差異は詳細には不明であるが、硝酸処理電極は表面積が小さいため実際の電解では最も卑電位をかけることが出来るといふ特徴をもつのに対し、陽極処理電極は表面が粗く多数の細孔をもつと予想される。アクリロニトリルが(I)の如き2重吸着をする場合には平滑な表面の方が容易であろう。逆に分子容積の小さいプロトンの吸着は余り表面の粗密に左右されずアクリロニトリルとは相対的には細孔に富む表面でよく吸着されると考えられる。まずこれが硝酸処理電極で電流効率が高く水素発生が少なり理由であろう。次に(II₂)に於けるビニール基のβ炭素の吸着が弱いためこれを還元するにはニトリルあるいはアルジミンの還元より卑電位を要すると考えられる。これがより卑電位をかけることのできる硝酸処理電極に於いてII₂→III₂の反応が起りやすく、従ってプロピルアミン及びバアンモニアの生成が多い理由で

あろう。

溶媒として用いたメタノールも電極に吸着しプロトンの吸着をある程度妨害してゐるかも知れないが、他方アクリロニトリルの吸着も妨害をよると考えねばならぬ。メタノールより分子量の大きいジオキサンを溶媒とした場合には電流効率が低下するのは他にも理由があるかも知れないが、ジオキサンの吸着によるプロトンの排斥能力がメタノールより小さいためと考えられる^{*1}。

図116の電極反応機構は主として鉛陰極での反応を説明しようとしたものであるが、他の電極(パラジウムは前述したように還元機構を全く異にすると考えられるので除く)への適応性を吟味する必要がある。カドミウム等の標準電極電位が卑な、即ち中間体(II)との親和力が強^{*2}電極金属では比較的還元困難と考えられるビニール部分の還元が相対的に円滑^{*3}であるためアリルアミンに対するプロポ

*1. 分子容積の大きいジオキサンは分子容積の極めて小さいプロトンに対してメタノールより排斥能力が小さいが2重吸着するアクリロニトリルに対してはメタノールと同等ないし若干大きい程度であろう。

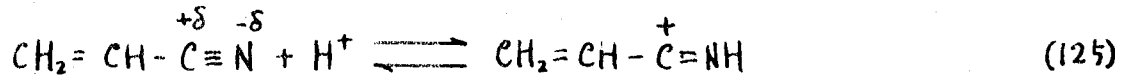
*2. 本章を参照。

*3. 同じ理由で中間体(II)の還元も円滑で鉛に比べてアンモニアに対するプロポルアミンの生成量比が高い傾向を示してゐる。

ルアミンの生成量比が鉛に比べて高い傾向にある。しかしながら、逆に鉛より標準電極電位が貴な水銀に於ける結果の説明にはオ8章で用いたこの論法が全く通用しない。水銀電極の表面は他の固体電極の表面より極度に平滑であると考えられ、アクリロニトリルあるいはメタノールの妨害を避けてプロトンが電極に直接吸着するのが最も困難と考えられるにも関わらず電流効率が極めて低い。もし、アクリロニトリルの還元が完全な電子授受反応のみを伴っているのではなく部分的に接触還元的な要素を含んでいるとすれば、この電極面に於ける発生水素の吸着が重要な因子にたるとあろう。また、水銀は液体であるため固体金属に比べて原子核の格子構造を当然異にするであらうから、これが理由の一部かも知れない。いずれにしても、水銀に關する限り結果の説明は全く不明確のまま放置せざるを得ない。

以上、推定した硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの電極反応機構を電解結果の説明に於いて吟味した。次にアクリロニトリルの電極反応を酸性中とオ4級アンモニウム塩中との差異に關連して検討した。酸性中では図116(I)の如く2葉で電極に吸着してゐるアクリロニトリルの陰

分極した窒素の近傍にはプロトンが存在し、見方をかえれば窒素原子上に形式陽電荷が生じているためニトリル部分



による吸着が強くニが容易に還元されて主としてアリルアミンを生成するのに対し、オ4級アンモニウム塩中では陰分極した窒素原子の近傍にはプロトンよりむしろ巨大なオ4級アンモニウムカチオンが存在しニがニトリルを電極から引き離そうとするため還元はむしろニ重縮合部で起りアジポニトリルあるいはプロピオニトリルを生成するのである。この場合、ニ重縮合部による吸着が弱くニとも一因で相当卑な還元電位を要すると考えられる。

オ5節 総括

酸酵々性中では*アクリロラジカル波を示すことあり従来見逃されてきたアクリロニトリルの陰極反応を詳しく検討しニトリル部分の選択的還元によるアリルアミン生成反応を見出した。この反応は電解条件を適切に選べば相当良好な電流効率及び収率で行うことが出来、合成反

*アクリロニトリルはオ4級アンモニウム塩中には殆どこのポラログラフ波を示す。

なとしこの興味も小さくない。一方、電極反応機構の詳細な検討を行い、得られた知見はアセトンとの crossed electro-coupling 反応の機構解明に大なる寄与があったばかりではなく、オ4級アンモニウム塩中に於けるアクリロニトリルの電極反応との関連に於いても興味深いものであった。

オ11章 スケール・アップ電解による製造試験

オ1節 緒言

本研究に於いて見出された詳細な検討が加えられたアセトンと活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* 反応及びその関連反応の多くは電流効率及び収率がかなり良好なばかりでなく、生成物も他法による合成が困難あるいは不可能と考えられるものが多い。また、硫酸と水中に於ける電解は電解液が比較的平易であることもあって実用化の過程に大きな困難はなると考えられる。一方、オ4級アンモニウム塩中の電解もアクリロニトリルの還元ニ量によるアジポニトリルの電解合成が既に工業化されている⁵⁾現在、技術的な諸問題はほとんど解決済みと考えられる。また、上記反応に用いられる原料は、いずれも工業的製法が確立された多量に供給されているものであるが、特にアクリロニトリルは近年ソハイオ法の開発により製造原価の著しい低減が予想される。

以上の観点から、本研究に於いて開発された電解反応の中から主原料の一部または全部をアクリロニトリルに依存し、かつ生成物の用途が既にあるものあるいは今後開発

が期待されるものニ三を遂いで初歩的のスケール・アップ電解を行つた。ニ以下のスケール・アップ電解の規模は前章までに行つた電解の約5倍で生成物の収量も数百分程度であつて実用化を前提としたものではなから。従つて、経済的方面はもちろん電解槽の構造、電解法、生成物の分離法、未反応原料の回収法等技術的方面について必ずしも十分な検討が加えられたとは言ひ難い。本章の目的は二のように実用化を前提にしたものではなから、初歩的のスケール・アップ電解により目的物の電流効率(収率)及び副反応の状況等小規模実験で知られた電解反応の特徴などの程度維持されるのを検討し実用化の可能性を吟味すると二三にある。

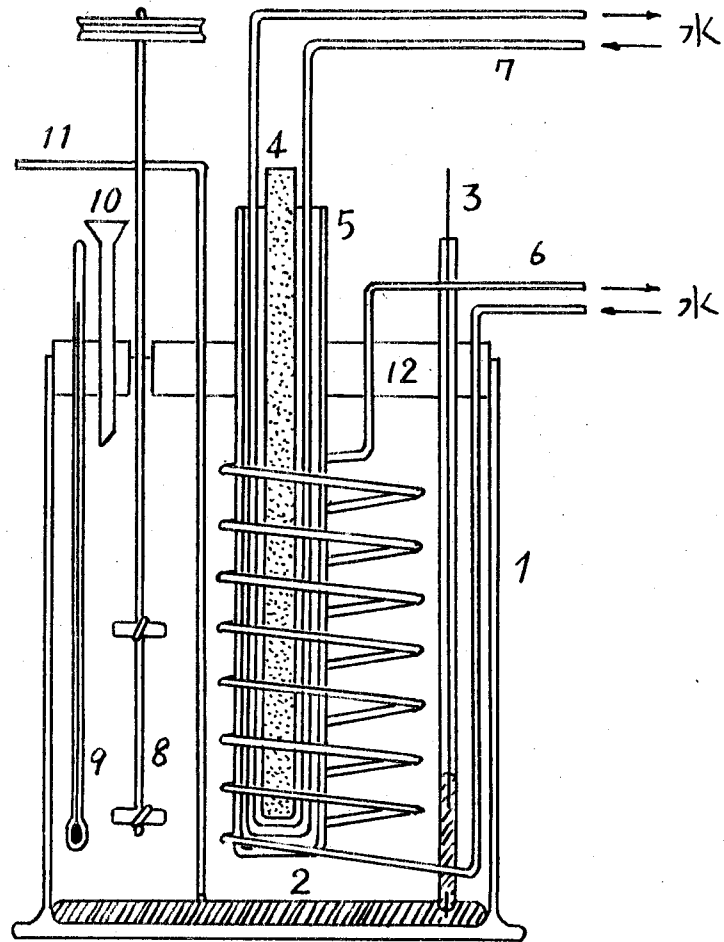
お稱とした電解反応は硫酸酸性中に於けるアセトンとアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* による γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル及び加水分解物 γ , γ -ジメチル- β -クロラクトンの生成反応(オ2章), オ4級アンモニウム塩中に於けるアクリル酸エステルとアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* による δ -シアロバレリアン酸エステルの生成反応(オ9章)及び硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの選択的還元によるアリルアミンの

生成反応の三つである。γ-ヒドロキシ-γ-メチルバレロニトリルは新規化合物であるため現在のところ用途がないのは当然であるが、分子中にはニトリルと水酸基の二つの反応基を有しているので有効な用途が期待される。δ-シアノバレリアン酸エステルはε-カプロラクタムあるいはリジン等の原料として有用であろうし、アシルアミンは既に工業原料としてある程度供給されているものである。また、これらの反応に於いて原料に他の同族体を選べば対応する生成物が得られることは小規模実験では既に確認されている。

お2節 実験

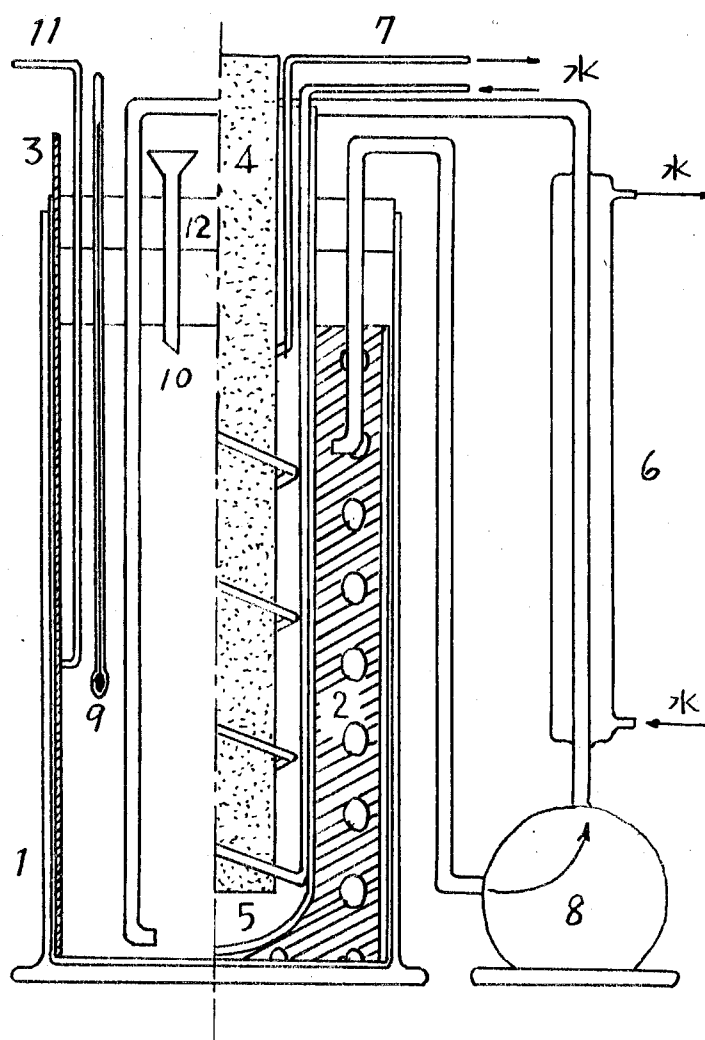
(1) 電解槽及び附属装置

電解槽はガラス製円筒を用い素焼製隔膜によって陰陽両極室に分けられている。陽極には鉛板を適当な形に成形して用いたが、陰極は水銀池及び鉛(鉛アマルガム。有孔、円筒形)を用いた。関係上図117及び図118に構造の概略を示したA、B二つの型の電解槽を用意した。A型槽は箱型隔膜により陰極室(外部、有効内容積約4ℓ)と陽極室(内部、有効内容積約0.5ℓ)に分けられ、陰極室の底



- 1 : ガラス円筒槽 (直径 22 cm, 高さ 30 cm) 2 : 水銀池陰極 (面積約 3 dm²) 3 : 陰極リード (3本)
- 4 : 鉛板陽極 5 : 箱型素焼隔膜 (4×14×30 cm)
- 6 : 陰極液冷却用ガラス蛇管 7 : 陽極液冷却用ガラス蛇管
- 8 : ガラス製プロペラ 8 : 温度計
- 10 : 陰極液投入口兼発生ガス出口 11 : 陰極電位測定用塩橋
- 12 : コルク製フタ

図 117 A型電解槽



- 1 : ガラス円筒槽 (直径 18 cm, 高さ 40 cm) 2 : 有孔,
円筒型鉛 (お 3 11 口鉛アマルガム) 陰極 (表面積約 10 dm²)
- 3 : 陰極リード (3 箇) 4 : 円筒形鉛陽極 5 :
円筒形素焼隔膜 (直径 10 cm) 6 : 陰極液用外部冷却
管 7 : 陽極液冷却用ガラス蛇管 8 : 陰極液循環
ポンプ 9 : 温度計 10 : 陰極液投入口兼ガス排出
口 11 : 陰極電位測定用橋 12 : コルク製フタ

図 118 B型電解槽

部が水銀池陰極と作りなされる。陰極液の攪拌はガラス製プロペラによって行い、電解液の冷却は陰陽両極室に挿入されたガラス蛇管に冷却水を通して行なった。B型槽は円筒形隔膜の外部を陰極室（有効内容積約5ℓ）とし内部を陽極室（有効内容積約1.5ℓ）としたものであり円筒形鉛（アマルガム）陰極は隔膜から約2.5cm離して同心円状に置かれている。陰極液の攪拌は循環ポンプにより行い、冷却は外部の循環路に設けられた冷却器によった。A、B両槽とも塩橋により陰極電位を測定出来るようになっているが、このような大型槽に於ける電位は一般に余り正確でないことは注意する必要がある。特にA型槽は構造上極間距離が不均一*であるため電位測定は精密性を著しく欠けていると考えられる。

電源はアイコーデンキ製シリコン整流器（直流出力50V, 60A）を使用した。

(2) 電解液の調製

陰極液は小規模電解に於いて最も結果の良かった組成に準じて調製した。陽極液は稀硫酸の場合は小規模実験同様稀硫酸を用いて問題はなかったが、オ4級アンモニ

*陰極と隔膜の最短距離は約3cmであるが、最長距離はその数倍に達した。

ウム p -トルエンスルホン酸塩の場合相当量の p -トルエンスルホン酸を添加して酸性にしておいた¹¹と鉛陽極が激しくおかしめた。使用した原料は市販の一般試薬をそのまま用いた。

(3) 生成物の分離及び定量

電解後の陰極液は全量を小規模実験と同様の方法で処理して各生成物を分離した。アセトンとアクリロニトリルの混合物の電解生成物は γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル及び α, γ -ジメチルブチラクトンを蒸留によって分離定量し、他の微量生成物は無視した。アクリル酸メチルとアクリロニトリルの混合物の電解では δ -シアノバレリアン酸メチル、アジポニトリル、アジピン酸ジメチル及びプロピオニトリルを蒸留によって分離定量した。テトラエチルアンモニウム p -トルエンスルホン酸塩は結晶として回収する¹²ことも出来るが、陰極液の抽出残から混入して¹³いる抽出溶媒を留去して再使用に供した例もある。陽極液は褐色に着色した¹⁴が数回の反復使用に耐えた。アリルアミン生成電解ではアリルアミンとプロピルアミンの混合硫酸塩を収得し組成は臭素滴定によって¹⁵きめた。アンモニア及びプロピオニトリルは¹⁶第10章の方法で定量した。

電解槽が開放型であるためガス状生成物はリガソンの電解に於いても捕集しなかった。また、未反応原料の回収及び再使用は行わず、その量のメタンガスクロマトグラフィーによつて知るにとどめた。これは陰極液の後処理法が小規模実験の方法をほとんど踏襲したものであるため未反応原料の回収には全く不連であると考えられたからである。

オ 3 節 結 果

(1) γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル及び γ , γ -ジメチルブチロラクトンの製造電解結果
表3には水銀及び鉛アマルガム陰極によるアセトン-アクリロニトリル混合物のスケール・アップ電解の結果である。通電量はリガソムもアクリロニトリル基準の理論量である。電解例1は小規模電解の条件を出来るだけ維持するために水銀陰極により陰極電位 $-1.2 \sim -1.3$ V で定電位電解したものであるが小規模電解に若干劣る結果であった。また、この場合電解時間が非常に長くなり、主に揮散によると思われ、陰極液の目減りが相当あった。電解例2は電解時間の短縮をはねる目的で電流効率をある程度犠牲にする予定で電解例1の初期電流密度附近で定電流

表31 γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルの製造電解結果

番号		1	2	3	4
陰極液組成	アクリロニリル (g)	142	142	142	142
	アセトン (cc)	2800	2800	2800	2800
	20%硫酸 (cc)	1000	1000	1000	1000 ^b
陽極液		20%硫酸	20%硫酸	20%硫酸	20%硫酸
電解槽	電解槽型式	A	A	B	B
	陰極材料	水銀	水銀	鉛アズロカム	鉛アズロカム
	陰極面積 (dm ²)	3	3	10	10
	陽極材料	鉛	鉛	鉛	鉛
電解条件	陰極電位 (V vs. SCE)	-1.2 ~ -1.3	(定電流)	(定電流)	(定電流) ^c
	電流 (A)	13 ~ 3.0	15	40	40
	陰極電流密度 (A/dm ²)	4.3 ~ 1.0	5	4	4
	浴電圧 (V)	20 ~ 6	17 ~ 15	9 ~ 7	9 ~ 7
	温度 (°C)	30	30	30	30
	通電量 (A·hr)	141	143	141	140
	電解時間 (hr)	21	9.5	3.5	3.5
収率 ^a (%)	γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニリル	177 (59)	137 (46)	183 (61)	163 (55)
	γ -メチルバレロニリル		49 (18)		34 (11)
収率(反応アクリロニリル基準)%		65		71	77

a: 収率及電流効率

b: 電解中には50%硫酸250ccを5回に分けて添加

c: 陰極電位, -1.40 ~ -1.45 V vs. SCE.

電解を行った結果である。これにより電解時間は半分以下に短縮されたが陰極液の目減りはまだ多少あった。しかし、思いのほか電流効率の低下はなく、むしろ前例より僅かだが良好な結果であった。

水銀池陰極を用いる限り電解槽の構造上はこれ以上電流濃度をあげて電解時間を短縮するのは困難と考えられるので、小規模電解に於ける使用例はやはり鉛アマルガム陰極により電極面積を3倍以上にするB型槽を用いて更に電解時間を約 $\frac{1}{3}$ に短縮したのが電解例3である。この結果は表に示すように電流効率では水銀陰極の場合に同等であり僅かに劣ったが収率は改善された。これは電解時間の短いために陰極液の目減りを防止出来たためであろう*。また、鉛アマルガム陰極の場合は極間距離を小さくしかも均一にすることが出来、浴電圧を大巾に低下させることが出来た。電解中に硫酸を補給することにより結果をある程度改善しうることが小規模電解に於いてわかっていたので、電解例4では電解中に50%硫酸250ccを5回に分けて添加した。その際、浴電圧が0.5~0.2V、陰極電位が0.04~0.02V低下した。電解を通じて陰極電位は-1.40~-1.45V

*目減りの原因は原料アセトン及びアクリロニトリルの揮散であって、生成物は沸點が高いため余り揮散しなると考えられる。

程度で水銀及び鉛陰極による小規模電解から予想される値よりかなり早であった。電解結果は電流効率、収率ともに改善して小規模電解の水準に接近した。

(2) δ -シアノバレリアン酸メチルの製造電解結果

表32はテトラエチルアンモニウム p -トルエンスルホン酸塩中に於けるアクリル酸メチル-アクリロニトリル混合物のステール・アップ電解の結果である。通電量はわずかもアクリル酸メチル基準の理論量である。こゝらの電解はアクリロニトリルの加水反応を防ぐためもあって陰極液の液性を弱酸性～中性に保った。pHの測定は時々陰極液の数滴を採取してpH試験紙によるか、あるいは別に小型ポンプによって陰極液を循環させて流路中にアンチモンpH計を組込んで行った。pHの調節は飽和 p -トルエンスルホン酸溶液を適宜添加して行った。

電解例5は小規模電解の条件を出来ただけ維持するために水銀陰極により $-1.7 \sim -1.8$ V の陰極電位で定電位電解したものである。目的物 δ -シアノバレリアン酸メチルの電流効率は小規模電解の約 $\frac{1}{2}$ に低下し、アジポニトリル及びアジピン酸ジメチル等の副生成物については同程度であった。この定電位電解は前項のアセトン-アクリロニトリ

表 32 δ -シアバロリアン酸メルの製造電解結果

番 号		5	6	7	8
陰極液組成	アクリロニリル (g)	623	865	1326	1326
	アクリル酸メチル (g)	205	285	430	430
	テトラエチルアンモニウム p-トルエンスルホン酸塩 (g)	900	1250	1880	回收陰極液 再使用
	水 (cc)	900	1250	1880	
陽極液組成		テトラエチルアンモニウムp-トルエンスルホン酸塩(20%), トルエンスルホン酸(20%)			
電解槽	電解槽型式	A	B	B	B
	陰極材料	水銀	鉛アズロカム	鉛アズロカム	鉛アズロカム
	陰極面積 (dm ²)	3.0	10	11	11
	陽極材料	鉛	鉛	鉛	鉛
電解条件	陰極電位 (V _{vs} SCE)	-1.7 ~ -1.8	(定電流)	(定電流)	(定電流)
	電流 (A)	15 ~ 5	30	30	30
	電流密度 (A/dm ²)	5.0 ~ 1.7	3.0	2.7	2.7
	浴電圧 (V)	30 ~ 16	13 ~ 10	8.7 ~ 8.0	8.0 ~ 7.6
	pH	3.5 ~ 7	4 ~ 7	6.0 ~ 6.6	6.0 ~ 6.6
	温度 (°C)	30	30	30	30
	通電量 (A·hr)	130	180	270	270
	電解時間 (hr)	22	6	9	9
収量及電流効率 (%)	δ -シアバロリアン酸メチル	105 (31)	195 (41)	262 (37)	265 (37)
	アジポニトリル	51 (20)	105 (29)	116 (21)	129 (24)
	アジピン酸ジメチル	23 (6)		36 (4)	33 (4)
	7-オキシニトリル		40 (22)	82 (30)	80 (29)

ル混合物の定電位電解と同様に電解時間が非常に長くなり陰極液の目減も目立った。そこで、鉛アマルガム陰極による定電流電解によって電解時間の短縮をはかったのが電解例6である。鉛アマルガム陰極は小規模電解に於ける使用例が有りものである。この電解では電解時間が大巾に短縮せし、消費電圧も低下したが目的物の電流効率も前例に比べて30%程度上昇したとほいし小規模電解に於ける最高値には及ばなかった。なお、プロピオニトリルの副生が多しとは小規模電解に劣る最大の点であろう。電解例7は陰極液量を50%増加させ通電量もそれに見合せて増加させたものであり、この例で用いた陰極液量はこの電解槽(B型)の容量の限界である。結果は前例とほとんど同様であった。電解例8は前例で生成物及び未反応原料を分離した陰極液を再使用した結果であり、前例とほとんど同様であった。

(3) アリルアミンの製造電解結果

表33は硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルのスケールアップ電解の結果である。定電流電解であること、通電量を50%増して理論量の30%としたこと及び電解中に50%硫酸200ccを分割添加したことを除けば小規模電解と

表 33 アリルアミンの製造電解結果

番 号		9
陰極液組成	アクリロニトリル (g)	400
	10% 硫酸 (cc)	2000 ^a
	メタノール (cc)	1000
陽極液		10% 硫酸
電解槽	電解槽型式	B
	陰極材料	鉛(稀硝酸処理)
	陰極面積 (dm ²)	9.5
	陽極材料	鉛
電解条件	電流 (A)	55
	電流密度 (A/dm ²)	5.8
	浴電圧 (V)	8.5~10
	温度 (°C)	20
	通電量 (A·hr)	247
	電解時間 (hr)	4.5
収量及電流効率 g(%)	アリルアミン(硫酸塩)	137 (56)
	プロピルアミン(硫酸塩)	31 (19)
	アモニア(硫酸)	30 (10)
	プロピオニトリル	2.4 (1)
回収アクリロニトリル (g)		201

a: 電解中に50%硫酸200ccを
分割添加.

ほぼ同様の条件で行われた。なお、定電流電解、通電量の増加及び硫酸添加については小規模電解に於いても簡単な検討は行われり。陰極には最も効率の良かった稀硝酸処理をした鉛を用い、電流密度は小規模な定電位電解の平均より若干高くとった。結果は目的物アリルアミンばかりでなく副生物に到るまで小規模電解とほとんど同様であった。

お4節 考 察

- (1) γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル及び
 γ , γ -ジメチルブチロラクトンの製造電解

使用した電解槽がリズも開放型であったために原料の揮散による損失が電解時間の長い場合には無視出来な程度であり、これは鉛アマルガム陰極(B型電解槽)による定電位電解によって電解時間を大巾に短縮して小規模電解に近い結果にまで改善された。また、水銀陰極を用いるA型電解槽は電極、隔膜等の幾何学的構造の不適さから電流密度が不均一であるばかりでなく浴電圧も高くなるなどいくつかの欠陥をもっているが、これらの点もB型電槽によりある程度改善された。結局、この電解反応を

効率よく行うには水銀陰極による定電位電解という小規模電解に於ける最適条件をそのまま採用するより、鉛アマルガム陰極による定電流電解の方が大型電解槽の設計及び電解操作が容易であり電解時間も短縮できるので実用的見地から有利と考えらる。電解中の硫酸補給は僅かながら効果があり、これも効率向上の一手段として更に検討する必要があろう。

一方、電解後の生成物の分離及び未反応原料の回収法についてはほとんど新たな検討は行われず小規模電解に於いて生成物を出来ただけ正確に定量する目的で用いた方法そのまま踏襲したが、抽出溶媒量は小規模実験に比べて著しく少量であったため若干量の損失は当然予想される*1。電解終了時の未反応アクリロニトリルの残存量は少量であったが、アセトン及び硫酸は多量に用いる原料でもあり回収再使用を考慮しなくてはならない*2。また、加水分解によるα,γ-ジメチルγ-ブチロラクトンへの転比は電解反応とは直接関係はないが、電解時間、温度、後処理法とは密接

*1. 陰極液を分取して小規模実験と同量の抽出溶媒により処理しガスクロマトグラフで分析した場合には若干良い結果が得られた。

*2. ここて用いた後処理法では回収原料の再使用は極めて困難と考えらる。この目的のためには全く新しい方法が必要であらう。

な関係があるはずであり、生成物の用途にもよるが重要な問題であろう。

(2) δ -シアロバレリアン酸エステルの製造電解

結果は、いずれも小規模電解に若干劣るものであったが、特にプロピオニトリルの副生が多くなるとは問題である。この原因としては前項同様生成物の抽出溶媒量が少くなると及び陰極液の液性が不均一であることなどが考えられるが、これはいずれもアクリロニトリルからアジポニトリル製造電解⁴⁻⁵⁾に於いて既に解決されている問題である。従って、この電解に於いても陰極液の液性及び濃度を十分に制御すればプロピオニトリルの副生はほとんど完全に防止する事が出来ると考えられる。小規模電解の結果からみてこの反応は陰極電位による影響を相当受けると予想されたが、定電圧電解に於ける陰極液の目減りが余りにも多いためむしろ電解時間の短い定電流電解の方が良好な結果をもたらした。

(オ9章に於いても述べたように)

この反応は種々の制約からアジポニトリルの副生を減少させるには防止することは困難を伴うと考えられる。

そこで、むしろ用途のあるアジポニトリル^{*}の副生防止は断念

* 還元してヘキサメチレンジアミンを製造することも出来る。

し、価値適なアジピン酸ジエステル、プロピオニトリル及びプロピオン酸エステルの副生を出来るだけ防止して δ -シアノバレリアン酸エステル及びアジポニトリルの両者を目的物とする方針をとれば実用性がより容易になるであろう。この目的のためには除極液の液性制御が欠くことの出まなり条件であることは言うまでもないが、アクリロニトリルの濃度も十分高く維持せしめねばならぬ。しかし、アクリル酸エステルの濃度は余り高いとアジピン酸ジエステルの生成が増加するので注意を要する。また、生成物の收得及び未反応原料の回収を溶媒抽出によって行う関係上溶媒の選定も重要であるが、アジポニトリルの製造工程で採用されているように原料アクリロニトリルの選別によって生成物の抽出を行えばアクリロニトリルの濃度維持も兼ねることになり好都合であろう。むしろにせよ、この反応はアクリロニトリルからアジポニトリル合成が工業化されているので工程上の問題及び装置に関する問題はほとんど解決されていると考えられ、簡単に言えばアジポニトリルの製造工程で原料アクリロニトリルに少量のアクリル酸エステルを混入しておけば δ -シアノバレリアン酸エステルとアジポニトリルの混合物が得られるであろうから

らと分離すべしはより二となる。

(3) アリルアミンの製造電解

定電流電解であったにもかかわらず小規模電解と全く同様の結果が得られた。これは電極反応自体が余り電位の影響を受けたり二にもよるが、生成物の分離定量法が小規模実験とほとんど同一であったためと考えられる。この電解に於ける重要な問題はアンモニア及びプロピルアミンの副生防止とアリルアミンからの副生プロピルアミンの分離であるが、これらについてはほとんど未検討である。また、小規模電解に於いても認められている生成物の陽極室への逸散は隔膜の改良等によって防止し得ると考えられる。

(4) 総括

以上、アクリロニトリルを主原料とする三種の電解反応のスケール・アップ電解に於いて電極、電解槽の構造、電解法等に若干の改良を加えることによりほぼ小規模電解の結果を再現し得る事が明らかにされた。もちろん、オ1節に於いても述べたように本章のスケール・アップ電解は極めて初歩的なものであり、多くの装置及び工程上の諸問題が未検討であるとはいふ、生成物の有効な用途の開

卷と相まってニ山らの電解反応が実用性を帯てくる可能性が示された。また、本章の実験では取扱わなかった crossed hydrocoupling 反応についても同様の期待がなされた。

第12章 総括

電流効率及び収率が高いこと、生成物が有用でありかつ地法による合成が困難であること、電解条件が平易であること、電解操作が簡単であること、原料が安価で入手し易いことなどの特徴をもつ異系統化合物間の新しい *crossed hydrocoupling* 反応を開発し、これを合成反応及び電極反応解析の両面から利用しようとした本研究の主たる目的はアセトンと活性オレフィン化合物との間の *crossed hydrocoupling* 反応の発見とその詳細な検討によって大部分達成せられたと考えられる。同一化合物間の *hydrocoupling*^{*1} より同系統化合物間の *crossed hydrocoupling*^{*2} が、更に本研究に於いて^(注) 取扱ったような異系統化合物間の *crossed hydrocoupling* の方が電極^(注) 反応の内容及び生成物の構造が複雑であるが、一度が詳細な検討が加えられる内容が明らかになった場合には電極反応解析の手段としては極めて有力なものとなる。即ち、本研究に於いても硫酸酸性中に於けるアセトンと活性オレフィン化合物との *crossed hydrocoupling* 反応を見出しこれを各面から詳細に検討した結果、従来ポーラログラフイーの利

*1. 例えはアジホニトリル生成反応。

*2. 例えは δ -シアノバレリアン酸エステル生成反応。

用困難等の理由もあって不明の点が多かった硫酸酸性中に於けるアセトンの電極反応機構に新しい推定を付加する二とが出来たばかりでなく、活性オレフィン化合物特にアクリロニトリルの硫酸酸性中に於ける未知の電極反応が見出された。また、オキニウム塩中に於ける *crossed hydrocoupling* 反応の検討により、アセトン、アクリロニトリル及びアクリル酸エステル等従来ポーラログラフィー及びマクロ電解の両面から検討して来た電極反応機構に関する諸説の裏付けが得られた。

本研究に於いて得られた結果、結論及び推定事項の要旨は次の諸点である。

1) 硫酸酸性中で水銀陰極によりアセトンの還元電位より若干量正約 -1.2 V という電位でアセトン-アクリロニトリル混合物を電解することにより70%以上の電流効率及び収率で *crossed hydrocoupling* 反応が進行し γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリル(新規化合物)及び加水分解物 γ , γ -ジメチルブチラクトンが得られた。種々検討の結果、この反応の機構はアセトンの2電子還元により生成した陰イオン中間体のアクリロニトリルの β 炭素への求核的付加であると推定された。

ii) また, この反応は水銀以外の陰極材料によっても行われ, 水銀が最適で次いで鉛, カドミウムが適していることがわかった。

iii) この反応をアセトン以外の脂肪族ケトン及びアルデヒドに拡張してそれぞれ対応する *crossed hydrocoupling* 生成物が得られたが, ケトンの高級化に伴って電流効率が低下しアクリロニトリルの重合が起った。このアクリロニトリルの重合はケトンの還元によって生成する金属化合物の分解によって生ずるラジカルにより開始される重合であろうと考えられた。また, 芳香族ケトンが *crossed hydrocoupling* 反応をほとんど行わないことから, 従来主としてポーラログラフィーの結果から提案されていた酸性中に於ける芳香族ケトンの電極反応機構が裏付けられた。

iv) 一方, オキソアンモニウム塩中に於いてもアセトンとアクリロニトリルの混合物を約 -1.9 V というアクリロニトリルの還元電位附近で電解することにより低電流効率ながら γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルが得られ, この反応の機構は硫酸酸性中の反応とは逆にアクリロニトリルの2電子還元により生成した陰イオン中間体がアセトンに求核的に付加するとして説明された。

v) 二のような機構はアクリロニトリルからアジポニトリル生成反応とも関連して興味深いものである。また、この反応では多量のアジポニトリルが副生することから陰イオン中間体の付加に対するアクリロニトリルとアセトンの活性度の大小が比較して前者がはるかに大まいと考えられた。二のような活性度の差異が硫酸酸性中にも維持されるとして、硫酸酸性中に於けるアセトンからピナコール生成反応がアセトン還元による陰イオン中間体の未反応アセトンへの付加によると考える方を採用する一つの端緒を得た。

vi) 硫酸酸性中に於けるアセトンとマレイン酸との *crossed hydrocoupling* によってテレピン酸が得られたが電流効率は10%程度と低かった。しかも陰極材料としては水銀は全く不適で、アセトン還元電位まで電位をかけることが出来た鉛の方が好適であり、電極反応機構はアセトン還元による陰イオン中間体のマレイン酸への付加として説明された。これはポーラログラフィーによるマレイン酸の電極反応に関する従来の知見とも相容するものであった。

vii) アクリロニトリルとマレイン酸とリウリヂもアクリル酸誘体である化合物のアセトンとの *crossed hydrocoupling*

反応に大差があることから、アセトンと円滑な *crossed hydrocoupling* 反応を行いうる化合物の持つべき条件がある程度推定された。

viii) この条件を満たす化合物としてピリジン(塩)が選ばれ、これとアセトンとの *crossed hydrocoupling* が試みられた。その結果、予想通り80%以上という高い電流効率及び収率で2- $[\Delta^{1,5}$ -テトラヒドロピリジル]-ジメチルカルビニールと2- $[\Delta^{2,6}$ -テトラヒドロピリジル]-ジメチルカルビニールのほぼ等量混合物及び少量の2-ピペリジル-ジメチルカルビニールが *crossed hydrocoupling* 生成物として得られた。前二者はいずれも新規化合物であり、その構造は種々の有機化学的手法によって決定された。

ix) この反応は初め水銀陰極によって行われたが、続いて水銀以外の陰極材料によっても試みられ水銀が最適で次に鉛、カドミウムの順であった。

x) また、この反応は苛性アルカリ性中に於いても試みられたが、前記 *crossed hydrocoupling* 生成物は全く得られず重合物とみられる物質が生成した。

xi) また、この反応はアセトン以外の脂肪族ケトンに拡張された。この新規な2- $[\Delta^{1,5}$ -テトラヒドロピリジル]-ジア

ルキルカルビニールが得られたが、ケトンの高還元に伴って電流効率が低下した。

XIII) また、この反応は多数のアルキルピリジンに拡張され、対応する新規な2-〔テトラヒドロアルキルピリジン〕-ジメチルカルビニールが得られた。置換アルキル基の位置、種類、数等の影響を検討した結果、位置については2, 3, 4位の順に、種類については高還元に伴い、数については多少程とよむれ反応が円滑を欠いた。特に2位にアルキル基を有する場合には重合物と思わしき物質の生成が多かったが、その構造は明らかに出来なかった。

XIII) また、この反応はアミノピリジン類にも拡張されたが、アミノピリジンが *crossed hydrocoupling* の条件を十分満たしてゐると考えらるゝにもかかわらずほとんど反応が起らなかった。しかし、この結果は被反応物質の電極面での吸着配向を考慮する端緒を与えた。

XIV) 前述したようにこの反応の生成物はピリジン核の水素化程度の異なる二種、即ちテトラヒドロ体(主生成物)とヘキサヒドロ体(副生成物)から成つてゐる。前者がもはや電解還元されないことが確かめられ、これらの生成がピリジン核の段階的還元によるものでなく各々独立した還元

経路をとることをわかった。また、2-ピリジル-ジメチルカルビニールの電解によつては前記2生成物のいずれも生成したことはわかり、これが両生成物共通の中間体でたことは明らかにされた。

XV)更に詳細な電極反応機構がピリジン及びアセトンが電極表面に吸着するという仮定のもとに推定され、これによつてアミノピリジンの予想外の結果、ヘキサヒドロ体とテトラヒドロ体の生成が独立の経路をとることを、アルカリ性中では反応が起らぬこと、重合物の成因などの説明がなされた。

XVI)以上、アセトンと活性オレフィン化合物(広義にピリジンも含める)との *crossed hydrocoupling* 反応の検討は主として電流-電位曲線の測定とそれに基づく定電位マクロ電解という手法によつて行われ、電極反応の概要が明らかにされたが未解決の問題もいくつか残された。例えば、その最も重要なものの一つは硫酸性中という極めてプロトンに富む反応系中に於いてアセトン還元による陰イオン中間体がプロトンと付加せず、優先的に活性オレフィン化合物と反応する理由が明確でたことはである。これを説明する方法は二つ考えられ、一つはアセトンと活性オレフィン

化合物との間に何らかの相互作用があり、例えば平衡錯化合物のようなものが存在し、これが直接電極反応にあたり、
として説明される。今一つはアセトンとピリジンとの反
応で決定したようにアセトンと活性オレフィン化合物が電
極に吸着し、電極反応及び後続の付加反応が電極表面あ
るいは近傍で起るとする考え方である。

XVII)とて、まず前者を確かめるためにアセトンと活性オ
レフィン化合物の硫酸酸性中に於ける紫外線吸収スペクト
ルを測定してπ電子状態の変化を検討したが両者の相互作
用を示す明瞭な結果は得られなかった。

XVIII)次にアセトン及び活性オレフィン化合物の硫酸酸性
中に於ける吸着がプロトンと排斥する程のものであること
をポーラログラフ装置による電流-電位曲線、交流ポーラ
ログラフィー、高級アルコールのテンサンメトリ波に及
ぼす影響及び電極の微分容量の測定等によって実証した。

XIX)これらの測定結果及びマクロ電解結果の検討に従来の
のアセトンの電極反応に関する知見を加味して、crossed
hydrocoupling 反応の詳細な機構が推定され不明確であつた
いくつかの現象の説明も可能となつた。

XX)更にこの crossed hydrocoupling 反応の機構から従来の

硫酸の性中に於けるアセトンの電極反応機構の再検討を行
 い、2電子還元による陰イオン中間体を各生成物共通の中
 間体とする新しい機構を提案した。

XXI) 最後はアセトンと活性オレフィン化合物との *crossed*
hydrocoupling の範囲には入りぬが、非常に密接な関連を
 もつ電極反応を二つ見出し詳細な検討を加えた。

まず、オクシアンモニウム塩中に於けるアクリロニト
 リルからのアジホニトリル生成反応に関する従来の研究結
 果及び本研究のオクシアンモニウム塩中に於けるアセトン
 とアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* 反応の検討結
 果から、アクリル酸エステルとアクリロニトリルとの *crossed*
hydrocoupling が試みられ、予想通り電解条件の適切で選定
 により60%程度という良好な電流効率及び収率で目的物
 -シアノバレン酸エステルが得られた。

XXII) 次に、硫酸の性中に於けるアクリロニトリルの電極
 反応を検討し、前記アセトンとの *crossed hydrocoupling* 反応
 の起る電位より相当卑電位でニトリル基のみが選択的に還
 えよめてアリルアミンを50%以上の電流効率で生成するこ
 とを見出した。

XXIII) この反応は種々の陰極材料によって行われ、表面平

滑り鉛が最適であることがわかった。なお、水銀は全く不適であった。

XXIV) また、この反応の機構を知るためにはニニのアクリロニトリル関連化合物の電解も行われ、得られた結果にニニまでの吸着に関する知見を加味して詳細な反応機構が推定された。この推定はまたアセトンとの *crossed hydrocoupling* 反応の機構にも重要な示唆を与えたものであった。

XXV) 本研究に於いて見出された電解反応のいくつかは生成物が特異であるばかりでなく電流効率及び収率も良好であり実用的な面からも興味深い反応が多い。そこで、これらの反応のうち特に原料をアクリロニトリルに依存するものをニニ選んで初歩的なスケール・アップ電解による製造試験を行い、電解槽の設計、電解条件の設定及び生成物の取得及び未反応原料の回収等が適切に行われれば十分実用化が可能であろうという結論を得た。実験を行った反応は硫酸酸性中に於けるアセトンとアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* による γ -ヒドロキシ- γ -メチルバレロニトリルの生成反応、オキシアンモニウム塩中に於けるアクリル酸エステルとアクリロニトリルとの *crossed hydrocoupling* による δ -シアロバレリアン酸エステルの生成反応

及び硫酸酸性中に於けるアクリロニトリルの選択還元によるアリルアミンの生成反応の三例であった。

感謝

終りに臨み本研究を行ひ、本論文を複製するに当り終始御懇篤なる御指導を賜つた杉野喜一郎教授並びに関根太郎教授に厚く御礼申し上げます。また、御教示、御助言を戴きました向山光昭教授、大戸敬二郎助教授並びに青柳茂助教授に深く感謝致します。

また、研究に御協力戴きました東海大学白井孝三教授並びに昭和電工株式会社吉川公氏に深く感謝致します。御支援戴きました北脇六郎博士、市川英一博士並びに佐藤則雄博士外杉野研究室、大戸研究室並びに関根研究室の皆様へ感謝致します。

文 献

- (1) S. P. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 15, 526 (1893).
- (2) T. Okubo, S. Totsuomi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1794 (1964).
- (3) M. M. Baizer, *Tetrahedron Letters*, 15, 973 (1963).
- (4) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 215 (1964).
- (5) J. H. Percott, *Chem. Eng.*, 8, 238 (1965).
- (6) M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 223 (1964).
- (7) M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 226 (1964).
- (8) J. D. Anderson, M. M. Baizer, E. J. Prill, *J. Org. Chem.*, 30, 1645 (1965).
- (9) M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Org. Chem.*, 30, 1348 (1965).
- (10) M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Org. Chem.*, 30, 1351 (1965).
- (11) M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Org. Chem.*, 30, 1357 (1965).
- (12) H. R. Ort, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 31, 1646 (1966).
- (13) J. D. Anderson, M. M. Baizer, J. P. Petrovich, *J. Org. Chem.*, 31, 3890 (1966).

- (14) I. P. Petrovich, J. V. Anderson, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 31, 3897 (1966).
- (15) Y. Arad, M. Levy, I. R. Miller, D. Vofsi, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 899 (1967).
- (16) C. L. Willson, K. B. Willson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 84, 153 (1943).
- (17) E. P. Goddings, C. L. Willson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 88, 77 (1945).
- (18) C. L. Willson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 369 (1947).
- (19) S. Ono, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 268 (1953).
- (20) 小野慎一, *日化*, 76, 631 (1955).
- (21) 小野慎一, *日化*, 77, 665 (1956).
- (22) 小野慎一, 上原己茅, *日化*, 78, 929 (1957).
- (23) E. Dineen, T. C. Schwan, C. L. Willson, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 226 (1949).
- (24) R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta*, 31, 753 (1948).
- (25) K. Elbs, K. Brand, *Z. Elektrochem.*, 8, 784 (1902).
- (26) M. Suzuki, P. J. Elving, *J. Phys. Chem.*, 65, 391 (1961).
- (27) J. Tafel, *Ber.*, 44, 323 (1911).
- (28) J. Tafel, W. Schapps, *Z. Elektrochem.*, 17, 992 (1911).

- (29) E. Müller, *Z. Elektrochem.*, 33, 253 (1927).
- (30) M. Shikata, I. Tachi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 4, 91 (1928).
- (31) C. L. Willson, K. B. Willson, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 80, 151 (1941).
- (32) O. L. Slotterbeck, *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 377 (1947).
- (33) P. Zuman, *Natur*, 165, 485 (1950).
- (34) S. Swann Jr., *Bull. Central Electrochem. Research Institute (India)*, 2, 6 (1955); *C.A.*, 49, 11545 (1955).
- (35) T. Sekine, A. Yamura, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 439 (1965).
- (36) M. B. Neiman, B. V. Markina, *Zavodskaya Lab.*, 13, 1177 (1947); *C.A.*, 43, 4183 (1949).
- (37) M. Stackenberg, W. Strake, *Z. Elektrochem.*, 53, 118 (1949).
- (38) 矢村昭, 岡根太郎, 杉野喜一郎, *電化*, 34, 110 (1966).
- (39) S. Swann, Jr., J. Feldman, *Trans. Electrochem. Soc.*, 67, 195 (1935).
- (40) S. Swann, Jr., E. I. Onstott, F. H. Baastad, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 113 (1955).
- (41) S. Swann, Jr., D. K. Eads, L. H. Krone, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 113, 274 (1966).

- (42) 矢村昭, 関根太郎, 電化, 34, 115 (1966).
- (43) K. Brand, M. Matsui, Ber., 46, 2942 (1913).
- (44) K. Brand, Ber., 46, 2935 (1913).
- (45) R.E. Plump, L.P. Hammet, Trans. Electrochem. Soc., 72, 523 (1938).
- (46) B. Emmert, Ber., 46, 1716 (1913).
- (47) B. Emmert, Ber., 42, 1997 (1909).
- (48) C. Häussermann, Chem. Bztg., 17, 129 (1893).
- (49) A. Wurtz, Ann., 44, 291 (1855).
- (50) M. Matsui, S. Arakawa, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ., [A] 15, 189 (1932).
- (51) W. Miller, H. Hofer, Ber., 28, 2432 (1895).
- (52) B. Emmert, Ber., 40, 912 (1907).
- (53) S. Wawzonek, E.W. Blaha, R. Berkey, M.E. Runner, J. Electrochem. Soc., 102, 235 (1955).
- (54) S. Wawzonek, R. Berkey, E.W. Blaha, M.E. Runner, J. Electrochem. Soc., 103, 456 (1956).
- (55) S. Wawzonek, A. Gundersen, J. Electrochem. Soc., 107, 537 (1960).
- (56) S. Wawzonek, R.E. Duty, J.H. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., 111, 74 (1964).

- (57) S. Wawzonek, A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 324 (1964).
- (58) S. Wawzonek, R. C. Duty, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1135 (1961).
- (59) S. Wawzonek, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 420 (1963).
- (60) N. Clauson-Kaas, F. Limborg, K. Glens, *Acta Chem. Scand.*, 6, 531 (1952).
- (61) R. P. Linstead, B. R. Shephard, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 2854 (1951).
- (62) 井上忠雄, 小山菊彦, 松岡徹, 堤繁, *工化*, 66, 1659 (1963).
- (63) T. Inoue, K. Koyama, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1597 (1964).
- (64) K. Koyama, Y. Odaira, S. Tsutsumi, *Toch. Repts. Osaka Univ.*, 12, 463 (1962).
- (65) L. F. Fieser, R. C. Clapp, W. H. Dandt, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2052 (1942).
- (66) S. T. Goldschmidt, *Angew. Chem.*, 69, 132 (1957).
- (67) 永森弘之, 関根太郎, *電化*, 投稿中.

- (68) I. L. Kurnyants, N. S. Vyazankin, *Doklady Acad. Nauk S.S.S.R.*, 112, 112 (1957); *C.A.*, 52, 15425 (1958).
- (69) K. Sugino, T. Nonaka, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1241 (1965).
- (70) 野中勉, 杉野喜一郎, *電化*, 34, 105 (1966).
- (71) P. J. Elving, C. Teitelbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3916 (1949).
- (72) P. J. Elving, I. Rosenthal, *Anal. Chem.*, 26, 1454 (1954).
- (73) K. Sugino, T. Nonaka, *Electrochimica Acta*, 13, 613 (1968).
- (74) 大田正樹, "複素環化学(下卷)", 培風館, p.44 (1957).
- (75) F. B. Ahrens, *Z. Elektrochem.*, 2, 577 (1895).
- (76) P. C. Tompkins, C. L. Schmidt, *J. Biol. Chem.*, 143, 643 (1942).
- (77) T. Nonaka, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 投稿中.
- (78) 野中勉, 杉野喜一郎, *日化*, 投稿中.
- (79) 野中勉, 杉野喜一郎, *電化*, 投稿中.
- (80) J. H. MacGregor, C. Pugh, *J. Chem. Soc.*, 535 (1945).
- (81) H. A. Bruson, "Organic Reactions", 5, 79 (1949).
- (82) 丸山正生, 西山正孝, "木-ラロケラフイ-才1集(化学の領域増刊50号)", 南江堂, p.111 (1962).
- (83) K. Sugino, K. Shirai, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1895 (1964).
- (84) M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 29, 1670 (1964).

- (85) M. M. Baizer, J. Anderson, *J. Org. Chem.*, 30, 3138 (1965).
- (86) M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 31, 3847 (1966).
- (87) H. Wagenknecht, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 31, 3885 (1966).
- (88) T. Nonaka, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1255 (1967).
- (89) S. L. Varshavskii, *Obraztzy Tovarnye Znaki*, 43 [10], 31 (1966); *C. A.*, 66, 2679 (1967).
- (90) 小寺明, "物理化学実験法", 朝倉書店, p. 99 (1955).
- (91) W. A. Noyes, *J. Chem. Soc.*, 23, 392 (1901).
- (92) Anderlini, *Gazz. Chim. Ital.*, 25, 165 (1895).
- (93) 有機合成化学協会編, "有機化学ハンドブック", 技報堂, p. 134 (1959).
- (94) A. Darapohy, H. Berger, A. Neuhaus, *J. prah. Chem.*, 147, 145 (1936).
- (95) 山口誠太郎, "実験有機化学", 南江堂, p. 19, 98, 637. (1928).
- (96) Fittig, Wolff, *Ann.*, 216, 127 (1883).
- (97) N. F. Albertson, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 669 (1948).
- (98) H. A. Bruson, T. W. Riener, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 56 (1944).
- (99) V. Grignard, *Compt. rend.*, 135, 627 (1902).
- (100) R. Fittig, E. Hjelat, *Ann.*, 208, 67 (1881).

- (101) A. Emmert, R. Friedrich, Ber., 15, 1851 (1882).
- (102) S. Nagakura, A. Minegishi, K. Stanfield, J. Am. Chem. Soc., 79, 1033 (1957).
- (103) W. L. Bird, C. L. Hale, Anal. Chem., 24, 586 (1952).
- (104) G. C. Claver, M. E. Murphy, Anal. Chem., 31, 1682 (1959).
- (105) M. E. Murphy, M. G. Carangels, M. E. Gimaine, M. E. Markham, J. Polymer Sci., 54, 107 (1961).
- (106) 浅原照三, 早野茂夫, 妹尾学, 金子秀昭, 電化, 35, 882 (1967).
- (107) R. Fittig, Ann., 180, 23 (1876).
- (108) H. K. Mitchell, R. J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 60, 2723 (1938).
- (109) H. Erdmann, Ann., 228, 176 (1885).
- (110) J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., 91, 184 (1907).
- (111) C. H. G. Sprankling, B. Sc. Lond, J. Chem. Soc., 91, 1159 (1897).
- (112) B. Emmert, E. Aseudorf, Ber., 72, 1188 (1939).
- (113) G. B. Bachman, M. Hamer, E. Dunning, R. M. Schisla, J. Org. Chem., 22, 1296 (1957).
- (114) W. Sobechi, Ber., 41, 4103 (1908).
- (115) 武内次夫, 高山雄三, "入門ガスクロマトグラフィー",

南江堂, p. 161 (1958).

- (116) A. Ladenburg, Ber., 19, 439 (1886).
- (117) Borsche, Niemann, Ann., 494, 139 (1932).
- (118) Windaus, Ann., 510, 256 (1934).
- (119) Wuyts, Bull. Soc. Chem. Belg., 26, 304 (1912); C.A., 2, 1006 (1912).
- (120) McCoy, Meyer, Rose, J. Biol. Chem., 112, 283 (1935).
- (121) Hibbert, J. Am. Chem. Soc., 37, 1748 (1915).
- (122) Ladenburg, Ann., 247, 51 (1887).
- (123) C. Schotten, Ber., 17, 2544 (1884).
- (124) C. Schotten, J. Baum, Ber., 17, 2548 (1884).
- (125) J. Baum, Ber., 19, 500 (1886).
- (126) A. Lipp, Ann., 289, 173 (1896).
- (127) A. Pinner, Ber., 15, 586 (1882).
- (128) A. Ladenburg, Ann., 247, 1 (1888).
- (129) H.H. Jaffé, G.O. Doak, J. Am. Chem. Soc., 77, 4441 (1955).
- (130) R.E. Elderfield, "Heterocyclic Compounds, Vol. 1", John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., p. 621 (1950).
- (131) 矢村昭, 学位论文, 东京工业大学, 1966年.
- (132) E.B. Hughes, H.H.G. Jellinek, B.A. Ambrose, J. Phys. Chem.,

53, 410 (1949)

- (133) F. Halverson, R.C. Hirt, J. Chem. Phys., 19, 711 (1951).
- (134) M.T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 69, 2544 (1947).
- (135) R. Heilmann, J.M. Bonnier, G. Guadamaris, Compt. rend.,
244, 1787 (1957).
- (136) R.G. Barradas, E.M.L. Valeriete, J. Electrochem. Soc., 114, 593
(1967).
- (137) 前田正雄, "電極の化学", 技報堂, p. 201 (1961).
- (138) E. Blomgren, J.O.M. Bockeris, C. Jesch, J. Phys. Chem., 65,
2000 (1961).
- (139) H. Schmidt, M. Stadelberg; 神原富民, 長谷部清彦, "新
L "ポ-ラログラフイ-", 化学同人, p. 48 (1966).
- (140) 前田正雄, "電極の化学", 技報堂, p. 144 (1961).
- (141) 館勇, 神原富民, "ポ-ラログラフイ-オ1集(化学
の領域増刊50号)", 南江堂, p. 10 (1962).
- (142) B.B. Damaskin, Electrochimica Acta, 9, 231 (1964).
- (143) W. Lorenz, F. Möchel, Z. Elektrochem., 60, 507 (1956).
- (144) Herasymenco, Šleudyk, Z. phys. Chem., A 149, 123 (1930).
- (145) 藤井晴一, 電化, 25, 156 (1957).
- (146) N. Hackermann, Corrosion, 18, 332 (1962).

- (147) P.V. Popat, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, 65, 1201 (1961).
- (148) 南根功, 南根太郎, *電化*, 36, 286 (1968).
- (149) 前田正雄, "電極の化学", 技報堂, p. 169 (1961).
- (150) 前田正雄, "電極の化学", 技報堂, p. 141 (1961).
- (151) G. Briegleb, *Angew. Chem.*, 3, 611 (1964).
- (152) 日特 218607.
- (153) A.A. Ponomasev, I.A. Markeushin, *Uchenye Zapiski Saratov Univ.*, 71, 135 (1959); *C.A.*, 56, 1287 (1962).
- (154) 大田正樹, *日化*, 63, 1762 (1942).
- (155) 日特公 昭36-5019.
- (156) 杉井, 森, *農化*, 25, 294 (1952).
- (157) P.B. Janardhan, *J. Sci. Ind. Reseach (India)*, 12 B, 183 (1953); *C.A.*, 10378 (1953).
- (158) P.B. Janardhan, *J. Sci. Ind. Reseach (India)*, 11 B, 44, 230 (1952); *C.A.*, 10023 (1952).
- (159) 河村文一, 鈴木繁喬, *工化*, 55, 476 (1952).
- (160) F.B. Ahrens, *Z. Electrochem.*, 3, 99 (1896).
- (161) K. Ogura, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ.*, [A] 12, 339 (1929).
- (162) K. Odo, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 160 (1957).
- (163) K. Odo, E. Ichikawa, K. Shimogai, K. Sugino, *J. Electro-*

chem. Soc., 105, 578 (1958).

- (164) 大戸敬二郎, 市川英一, 麗化, 30, 559 (1962).
- (165) 大戸敬二郎, 市川英一, 麗化, 32, 891 (1964).
- (166) P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend., 135, 226 (1902).
- (167) P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend., 165, 309 (1917).
- (168) F. E. Gould, G. S. Johnson, A. F. Ferris, J. Org. Chem., 25,
1658 (1960).
- (169) H. L. Johnson, R. A. Clark, Anal. Chem., 19, 869 (1947).
- (170) L. Henry, Ber., 8, 398 (1875).
- (171) C. Paal, C. Hermann, Ber., 22, 3076 (1889).
- (172) 船久保英一, "有機化合物の確認法(上巻)", 養賢堂,
P. 369 (1945).
- (173) W. H. Perkin, J. Chem. Soc. London, 55, 680 (1889).
- (174) M. Delépine, Bull. soc. chim., [3] 17, 296 (1897).
- (175) S. Gabriel, G. Eschenbach, Ber., 30, 1125 (1897).
- (176) O. Hinsberg, J. Kessler, Ber., 38, 906 (1905).
- (177) C. Paal, J. Gerum, Ber., 42, 1153 (1909).