(日本化学会誌, 1974, (12), p. 2277~2282)

酸性水溶液中におけるニトリル類の電解還元¹⁾²⁾

(1974 年 6 月 21 日 受理)

八田 美夫*・由比 祝生**・野中 勉**・大戸 敬二郎**

多数のアミノニトリル, 芳香族ニトリルおよび脂肪族ニトリルを硫酸酸性水溶液中でパラジウム黒陰極および水銀 (あるいは鉛) 陰極を用いて電解還元した。その結果, 置換基の電子効果の寄与が大きく, パラジウム黒陰極では置換基の電子求引性が小さいほど, 水銀 (あるいは鉛) 陰極では電子求引性が大きいほど還元効率が高くなることがわかった。また, 芳香族および脂肪族ニトリルはいずれの陰極によっても 4H 還元されアミンを生成するのに対し, アミノニトリルはパラジウム黒陰極では 2H 還元, 水銀 (あるいは鉛) 陰極では 4H 還元であった。これらの結果に基づいて還元機構について考察し, パラジウム黒陰極では電析水素による接触還元的要素の大きい機構を, また水銀 (あるいは鉛) 陰極では直接的な電子供与による電気化学的要素の大きい機構を推定した。

1 緒 言

脂肪族および芳香族ニトリルを還元して相当するアミンを合成する反応は古くから実に多くの研究がなされてきた。とくに各種金属触媒による接触還元については実用的意味もあって, 反応機構に関する研究例も多い。ニトリルの接触還元機構の研究は今世紀初頭以来活発に行なわれ, 2H 還元によるアルジミン中間体の生成とアルジミンと生成アミンの縮合による高級アミンの副生を骨子とする機構が今日では一般に認められている^{9)~10)}。なお, 高級アミンの副生は合成化学の見地から一つの問題となっている¹¹⁾。

これに対して, ニトリルの電解還元では高級アミンの副生がほとんどないという利点がある一方, 通常用いられる水銀あるいは鉛などの高水素過電圧陰極では電流効率が低いという欠点がある¹²⁾。Ogura はいろいろの液性の含水エタノール中で鉛陰極によ

ってベンゾニトリルとフェニルアセトニトリルを電解還元し, いずれもアンモニアアルカリ性の場合にもっとも高い電流効率 (前者 10%, 後者 3%) で第一級アミンが生成することを認めている¹³⁾。その後も芳香族ニトリルの還元においては鉛陰極が常套的に用いられているようであるが, 脂肪族ニトリルについては陰極材料に関する検討が若干行なわれてきた。たとえば, 貴金属 (パラジウムあるいは白金) 黒陰極^{14)~16)}, 合金陰極¹⁷⁾, Raney ニッケルを陰極液に添加した銅陰極¹⁸⁾などがその例であり, それぞれある程度の効果が認められている。とくに強酸性含水エタノール中でパラジウム黒陰極を用いる大田の方法¹⁴⁾は実験例が少ない上, 還元結果が電流効率で表示されていないことなど不明確な点があるとはいえ, もっとも有用性の大きい電解法の一つであろう。

一方, 通常のニトリルとは化学的性質を大いに異にするアミノニトリル (RR'N-CN) が電解還元においても特異な挙動を示すことが近年著者らによって見いだされた。すなわち, もっとも単純なアミノニトリルであるシアナミドは強酸性水溶液中, 水銀陰極ではほとんど還元されないが, パラジウム黒陰極では円滑に 2H 還元され 70% 以上の電流効率でホルムアミジンが生成した¹⁹⁾。また, シアナミドの二量体であるジシアンジアミドは水銀および鉛陰極によって 4H 還元されアミノメチレンジアジンを, パラジウム黒陰極では 2H 還元されてグアニルホルムアミジン²⁰⁾をいずれも良好な電流効率で生成した²¹⁾。なお, カドミウム, スズ, ニッケルおよび銅陰極ではほとんど還元されなかった。

1) この報文を“シアナミド誘導体に関する研究 (第 90 報)”とする。

2) 前報 (第 89 報), T. Fuchigami, K. Odo, *Chem. Lett.*, 1974, 247.

* 鐘淵化学工業株式会社東京支社, 107 東京都港区元赤坂赤坂センタービル

** 東京工業大学工学部, 152 東京都目黒区大岡山

3) P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. Rend.*, 135, 226 (1902); 140, 482 (1905); 165, 309 (1917).

4) C. Paal, J. Gerum, *Chem. Ber.*, 42, 1153 (1909).

5) G. Mignonac, *Compt. Rend.*, 171, 114 (1920).

6) H. Rupe, K. Glenz, *Helv. Chim. Acta*, 5, 937 (1922); 6, 865 (1923).

7) J. v. Braun, *Chem. Ber.*, 56, 1988 (1923).

8) K. W. Rosenmund, *ibid.*, 58, 51 (1925).

9) K. Kindler, *Ann. Chem.*, 485, 113 (1931).

10) C. F. Winaus, H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 306 (1932); 77, 4559 (1955).

11) 高級アミンの副生は今日工業的に行なわれているハライドのアミノ化によるアミンの合成においても問題となっている。

12) F. B. Ahrens, *Z. Elektrochem.*, 3, 99 (1896).

13) K. Ogura, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Uni.*, [A] 12, 339 (1929).

14) 大田正樹, 日化, 63, 1762 (1942).

15) 杉井善雄, 森 量夫, 農化, 25, 294 (1952).

16) 河村文一, 鈴木繁喬, 工化, 55, 476 (1952).

17) 日特, 218, 607 (1955).

18) P. B. Janardham, *J. Sci. Ind. Research*, 11 B, 44, 230 (1952); *Chem. Abstr.*, 46, 10378 (1952).

19) K. Odo, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 160 (1957); 105, 598 (1958); 電化, 32, 891 (1964).

20) グアニルホルムアミジンは加水分解されやすく実際に陰極液中から取得されたのはホルミルグアニジンであった。

21) 大戸敬二郎, 市川英一, 電化, 30, 559 (1962).

電解還元法は高級アミンの副生がないこと、高温高压などの過激な反応条件を要しないことなどの利点があり、第一級アミンの合成法として興味ある方法であるにもかかわらず、従来の研究はほとんどが断片的なものであり、還元機構の検討もほとんどなされていない²²⁾。そこで本研究では電解還元法の適用範囲の拡大をはかるとともに、還元機構解明の手掛りを得る目的で多数の芳香族、脂肪族およびアミノニトリルを対象にしてニトリルの分子構造上の因子、とくに炭素-窒素三重結合の分極因子と還元効率の関係に検討を加えた。本研究における電解は従来の例を考慮して硫酸酸性水溶液あるいは含水エタノール中で典型的な活性陰極であるパラジウム黒陰極と典型的な高水素過電圧陰極である水銀および鉛陰極を用いて行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 アミノニトリル [I]

シアナミド [Ia]: 著者らの考案した方法により石灰窒素から浸出し精製して結晶化した²³⁾。ここで得られた結晶シアナミドは原料の石灰窒素の品質によっては微量の硫黄化合物(主としてチオ尿素)を含んでおり、電極を被毒するためシアナミド銀塩で処理して完全に脱硫して用いた¹⁹⁾²⁴⁾。

ジシアンジアミド [Ib]: 市販一級試薬を硝酸銀を加えても硫化銀の沈殿が生じなくなるまで水から再結晶をくり返して用いた。

シアノ尿素 [Ic]: シアナミドとシアン酸とから合成し、水から再結晶して用いた²⁵⁾。mp (分解) 100°C (文献値²⁵⁾, 100°C)。

シアノグアニル尿素 [Id]: シアナミドとメタノールから O-メチルイソ尿素を得、これにシアン酸を反応させて O-メチルイソビウレットとし、さらにこれにシアナミドを反応させて合成し、水から再結晶して用いた²⁶⁾。mp 360°C 以上 (文献値²⁶⁾, 360°C 以上)。

N-シアノホルムアミジン [Ie]: シアナミドとオルトギ酸エチルからエチル-N-シアノホルムイミデートを得、これをアンモニアで処理して合成したものをエタノールから再結晶して用いた²⁴⁾。mp 137~138°C (文献値²⁷⁾, 137~138°C)。

シアノビグアニド [If]: ジシアンジアミド-アセトン付加物を希硫酸で分解して合成した²⁸⁾。mp 360°C 以上 (文献値²⁸⁾, 360°C 以上)。

2.1.2 脂肪族および芳香族ニトリル: いずれも市販試薬を蒸留あるいは再結晶して精製し沸点あるいは融点値が文献値に一致していることを確認の上用いた。

他の補助試薬類は市販品をそのまま用いた。

2.2 電 解

2.2.1 陰 極

パラジウム黒: 塩化パラジウム 0.4 g を含む希硫酸溶液 200 ml を電解液とし、白金板陰極 (3×4 cm) を 2 枚のパラジウム板陽極ではさんで陰極電流密度 3 A/dm² で 1 時間電解して白金板の両面にパラジウム黒を電着したのち十分水洗した。この電極は水中に保存し、使用直前に 5% 硫酸中で 20 分間陽極化処理し、つづいて新しい 5% 硫酸中で 10 分間陰極化処理 (いずれも電流密度 3 A/dm²) した。なお、一度ニトリルの電解還元を使用するこの電極は若干劣化したが、上記の陽極化および陰極化処理によってほとんど完全に活性を回復し、少なくとも数回の電解ではよい再現性を示した¹⁹⁾。

鉛: 市販の鉛板 (純度 99.9% 以上, 3×4 cm) を 5% 硝酸に 1 時間浸漬して表面の酸化物被膜を除去したのち水洗して用いた。

水銀: 希硝酸中で長時間空気を通じて洗浄したのち真空蒸留して精製したものを陰極室下底で水銀池 (直径 4 cm) として使用した。

2.2.2 電解装置: 電解槽は既報²⁹⁾に略図を示した中央にガラスフィルター製隔膜を有する H 型ガラス製セルで、陰陽両極室とも有効内容積は約 100 ml である。陽極には白金板を用いた。

2.2.3 電解液: アミノニトリルの電解では 5% 硫酸、他のニトリルの電解では 20% 硫酸とエタノールの等容混合物を電解液とし、陰極液 (60 ml) 中に 20 mmol のニトリルを溶解した。

2.2.4 電解方法: 陰極液に窒素ガスを通じて溶存酸素を除去したのち、陰極片面对して電流密度 3 A/dm² で電解を開始した。通電量はパラジウム黒陰極によるアミノニトリルの還元においては 2 Fr/mol、他は 4 Fr/mol とした。陰極液の温度はアミノニトリルの還元では原料および生成物が加水分解されやすいことを考慮して 5°C とし、他は 15°C とした。

2.3 陰極液の後処理および生成物の分析

2.3.1 アミノニトリルの電解還元の場合: アミノニトリルおよび還元生成物は加水分解されやすい。そこで図式 1 に示したような加水分解様式を念頭において後処理および分析を行なった。

電解終了後の陰極液は水酸化ナトリウム水溶液で中和したのち水で希釈して正確に 100 ml にした。この液の一定量ずつを検液

Scheme 1

22) ニトリルの電解還元ではほとんど例外なく水素発生をとめない、ポーログラフイーにおいて明瞭な還元波を示さないことも反応機構解析が遅れている一因であろう。

23) 市川英一, 大戸敏二郎, 日化, 65, 490(1962)。

24) 三日市 晋, 大戸敏二郎, 杉野喜一郎 日本化学会および化学関係学会連合秋季大会講演 (1969)。

25) F. Fallwachs, *Ann. Chem.*, 153, 293(1870)。

26) 飯尾 心, 市川英一, 大戸敏二郎, 有合化, 32, 513(1974)。

27) K. Shirai, K. Sugino, *J. Org. Chem.*, 23, 100(1958)。

28) 山田政彦, 大戸敏二郎, 有合化, 21, 946(1963)。

29) K. Sugino, K. Shirai, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37, 1895(1964)。

としてつぎのように生成物の分離定量を行なった。

未反応アミノニトリル：検液に硝酸銀水溶液を加え析出したアミノニトリルの銀塩を濾取秤量した。

2H 体および 4H 体：検液にピクリン酸ナトリウム飽和水溶液を加え〔2〕,〔3〕および〔4〕のビクラートを析出させて濾取したのち、さらに多量のピクリン酸ナトリウム溶液を追加して濃縮してピクリン酸アンモニウムを析出させた。〔2〕,〔3〕および〔4〕のビクラートを相互に分離する方法についてはジシアンジアミド〔1b〕の電解還元に関する既報³⁰⁾と大体同じであるので省略する。

ホルミル体：検液を減圧乾固し、残留物を熱エタノールで抽出してホルミル体〔5〕を収得した。

ホルムアルデヒド：検液にジメドンの含水エタノール溶液を加えて析出したメチレンビスメトンを濾取秤量した。

ギ酸：検液に水酸化ナトリウムを加えて加熱したのち、ふたたび硫酸酸性とし水蒸気蒸留に付し、留出するギ酸をアルカリで滴定した。このようにして得られたギ酸量は電解液中に存在するギ酸のみならず、場合（N-シアノホルムアミジン）によっては未反応ニトリルの R 部分（図式 1 参照）の加水分解によって生成するギ酸をも含めたいわゆる総ギ酸量である。

2.3.2 脂肪酸および芳香族ニトリルの電解還元の場合：電解終了後の陰極液は水酸化ナトリウムを加えて pH 1~2 とし、水で希釈して正確に 100 ml にした。この液の一定量ずつを検液として生成物の分離定量を行なった。

アミン：検液中のエタノールを減圧留去したのち、多量の水酸化ナトリウムを加えてアミンを遊離させエーテルで抽出した。エーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちガスクロマトグラフ（Triton 305 X）により第一級アミンを定量するとともに高級アミンが混在していないことを確かめた。

アルデヒド：本実験で用いたニトリルの 2H 体すなわちイミンはいずれも水溶液中では不安定であり、たとえ生成してもただちにアルデヒドとアンモニアに加水分解されるはずである。そこで 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをを用いて検出した。

2.3.3 生成物の同定

ホルミル尿素〔5c〕：〔5c〕はシアノ尿素〔1c〕の 2H 体〔2c〕が加水分解されて生成したものである。〔5c〕はエタノールから再結晶すると mp 167~168°C（文献値³⁰⁾, 168~169°C）の白色結晶となり、別途合成品³⁰⁾と混融しても融点降下しなかった。

アミノメチレングアニル尿素〔3d〕³¹⁾：〔3d〕はシアノグアニル尿素〔1d〕の 4H 体でありビクラートとして単離された³²⁾。mp 208~211°C。

分析値 C 30.20%, H 3.59%, N 31.01%

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ としての

計算値 C 30.01%, H 3.36%, N 31.12%

このビクラートを水中で煮沸するとホルムアルデヒド（収率 75%）を放ってグアニル尿素〔4d〕のビクラート（収率 96%）になった。〔4d〕は既知化合物であり標品と IR スペクトルが一致した³³⁾。

アミノメチレンホルムアミジン〔3e〕³¹⁾：〔3e〕は N-シアノホルムアミジン〔1e〕の 4H 体でありビクラートとして単離された³²⁾。mp（分解）200~203°C。

分析値 C 30.11%, H 2.92%, N 22.28%

$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 C 29.64%, H 3.02%, N 22.22%

このビクラートを水中で加熱するとホルムアルデヒド（収率 66%）を放ってホルムアミジン〔4e〕のビクラート（収率 89%）になった。〔4e〕は既知化合物であり標品と混融しても融点降下しなかった¹⁹⁾。

アルキルおよび置換ベンジルアミン類：2.3.2 において得られたエーテル溶液にピクリン酸のエーテル溶液を加えてビクラートとし、標品と同定した。詳細は省略する。

3 結果および考察

3.1 アミノニトリルの電解結果

表 1 はパラジウム黒および水銀陰極によるアミノニトリルの電解結果をまとめたものである。なお、鉛陰極による電解はやや還元効率が低い水銀陰極とほぼ同様の結果であった。

シアナミド〔1a〕およびジシアンジアミド〔1b〕の還元については既報において大要が明らかにされている。なお、〔1b〕の還元においてパラジウム黒、水銀のいずれの陰極によってもグアニジン〔4b〕が生成しているが、ホルムアルデヒドおよびギ酸を定量することにより前者では 2H 体〔2b〕の、後者では 4H 体〔3b〕の加水分解によるものであることが確認された（図式 1 参照）。

シアノ尿素〔1c〕は水銀陰極ではほとんど還元されなかったが、パラジウム黒陰極では容易に 2H 還元されシアナミドとよく似た挙動を示した。しかし、2H 体〔2c〕は加水分解されやすく実際にはホルミル尿素〔5c〕として収得された。なお、4H 体が生成しないことはホルムアルデヒドおよびギ酸の定量によっても裏付けられている。

33) 杉野喜一郎, “肥料分析法”, 修教社 (1943) p. 40.

30) Th. v. Gorski, Chem. Ber., 29, 2046 (1896).

31) 新規化合物。

32) 遊離物への誘導は不安定なため成功しなかった。

Table 1 Electrolytic reduction of aminonitriles [1]

Aminonitrile cathode	[1a]		[1b]		[1c]		[1d]		[1e]	
	Pd ^{a)}	Hg	Pd ^{a)}	Hg	Pd ^{a)}	Hg	Pd ^{a)}	Hg	Pd ^{a)}	Hg
2H-Reduction product (mmol)	{ [2] [5] [4]	15.6	0	0	0	0	0	0	0	0
4H-Reduction product (mmol)	{ [3] [4]	0	0	0	6.0	0	0	0	2.0	0.9
HCHO (mmol)		0	trace	0	2.2	0	trace	0	4.2	trace
NH ₃ (mmol)		0	trace	3.1	2.4				12.3	15.1
Total HCOOH ^{b)} (mmol)		14.0	0	3.1	0	16.0	trace	0	0	28.0
Reduced aminonitrile (mmol)		17.9	1.6	10.5	12.0	18.9	1.0		12.6	7.8

a) Palladium black deposited on platinum plate.

b) Amount of formic acid generated when catholyte was steam distilled.

一方、シアノグアニル尿素 [1d] は逆にパラジウム黒陰極ではほとんど還元されないのに対し、水銀陰極では 4H 還元されてアミノメチレングアニル尿素 [3d] および加水分解物であるグアニル尿素 [4d] を生成した。

N-シアノホルムアミジン [1e] は他のアミノニトリルとは若干異なる挙動を示した。すなわち、パラジウム黒陰極では 2H 体 [2e] が得られずに少量の 4H 体 [3e] が生成し、かつ総ギ酸量が還元を用いた [1e] のモル数を上まわっている。一方、水銀陰極では 2H 体、4H 体はともに取得されず、還元によって消費された [1e] のモル数を上まわるホルムアルデヒドが生成した。また、消費された [1e] の量と水素発生分を差し引いた通電量から反応電子数を概算するとパラジウム黒陰極では 2.1、水銀陰極では 5.6 となる。これらの事実は図式 1 の還元・加水分解様式では説明できない。[1e] の還元においては 6H 還元を含む図式 2 のような還元・加水分解様式によって結果をよく説明できる。すなわち、パラジウム黒陰極では少量の 4H 体が生成しているとはいえ、主反応は 2H 還元であり、一方、水銀陰極では 6H 還元が主反応である。

以上の結果からアミノニトリルはパラジウム黒陰極では 2H 体で還元が停止し、水銀陰極では 4H 体まで還元されることがわかった。そこで、つぎに還元効率に影響をおよぼす因子について検討した。これらの因子としては電解条件その他いろいろあるであろうが、本研究では陰極材料とニトリルの種類を変える以外電解条件はなるべく同一にして実験しているので、ニトリルの分子構造、とくに炭素・窒素三重結合の分極状態の影響に注目して考察した。これは還元がどのような機構で進行するものであれ、ニトリル炭素の電子密度の大きさが還元効率を規制する大きな因子の一つであろうと考えたからである。

後で述べるように芳香族あるいは脂肪族化合物においては分極状態の指標としてしばしば Hammett あるいは Taft の極性置換基定数が用いられる。しかし、アミノニトリルの場合、R-NH-基に対して適切な置換基定数が知られていない。そこで、便宜的につぎのようにして R-NH-基の電子効果の尺度を定めることにする。

すなわち、一般に本研究で用いられたアミノニトリルは程度の差こそあれ両性化合物として挙動することが知られている。したがって、強酸性中では塩基としてプロトン化されていると考えられるので、ここでは実際にはプロトン化した R-NH-基の電子効果の大きさを比較しなければならない。そこで、プロトン化した R-NH-基の電子（求引）効果の大小と R-NH₂ の塩基性の大小との間に一定の相関性があることに着目して以下の考察を進めた。

図 1 は水素発生量から算出した還元効率³⁴⁾とそれぞれのアミノニトリル (R-NH-CN) に相応する R-NH₂ の pK_b 値³⁵⁾との関係を示したものである。多少のバラツキはあるがパラジウム黒陰極では pK_b 値が大きいほど、すなわちプロトン化した R-NH-基

Fig. 1 Relation between reduction efficiency of amino nitrile (R-NH-CN) and pK_b value of R-NH₂

○: Palladium black cathode, ●: Mercury cathode

34) [1e] はパラジウム黒陰極では一部 4H 還元され、水銀陰極ではほとんど 6H 還元されることが、またホルムアルデヒドが副生する場合にはこの還元も多少含まれるなど精密な数値ではない。

の電子求引性が小さいほど還元効率が高く、水銀陰極ではこの逆の傾向を示している。なお、シアノグアニル尿素 [Id] のとくにパラジウム黒陰極の場合の還元効率が異常に低い理由は必ずしも明確ではないが、たとえば [Id] の分子骨格が酸性溶液中では直鎖状でなく、環化によるトリアジン環形成の前駆状態にあるためニトリル炭素の電子密度が異常に低下していることなどが考えられる³⁶⁾。

3.2 芳香族および脂肪族ニトリルの電解結果

芳香族および脂肪族ニトリルの還元生成物は 4H 体（第一級アミン）のみであり、2H 体（アルジミン）あるいは加水分解物であるアルデヒドは検知されなかった³⁷⁾。

芳香族あるいは脂肪族化合物における置換基の極性効果の指標としては Hammett の σ 値あるいは Taft の σ^* 値がしばしば用いられる。図 2 および 3 は芳香族および脂肪族ニトリルの還元効

Fig. 2 Relation between reduction efficiency of substituted benzonitrile ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$) and Hammett's substituent (R) constant (σ)

○ : Palladium black cathode, ● : Lead cathode

35) 尿素 : H. Lundén, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 54, 532 (1906).

グアニル尿素 : R. C. Hirt, R. G. Schmitt, *Spectrochim. Acta*, 12, 127 (1958).

アンモニア : T. C. Bissot, R. W. Parry, D. H. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 796 (1957).

ホルムアミジン : 実測 (下段 Hall らの方法).

グアニジン : N. F. Hall, M. R. Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3469 (1932).

36) 一般に長い C-N 交互鎖をもつアミノニトリルは容易に環化してトリアジン環を形成する傾向がある。たとえば、[Id] と同長の C-N 交互鎖をもつシアノビグアニド [If] は結晶状態では鎖状構造であるが、電解液に溶解すると容易に環化して大部分メラミンになるため満足すべき電解結果が得られなかった。

37) アクリロニトリルの電解還元において微量のプロピオンアルデヒドが生成することが認められた³⁸⁾。

38) T. Nonaka, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1255 (1967).

Fig. 3 Relation between reduction efficiency of aliphatic nitrile ($\text{R}-\text{CN}$) and Taft's polar substituent (R) constant (σ^*)

○ : Palladium black cathode, ● : Lead cathode

率と σ 値あるいは σ^* 値との関係を示したものであり、いずれもパラジウム黒陰極では置換基の電子求引性が大きいほど還元効率が低く、鉛陰極ではその逆の傾向を示している。

なお、水銀陰極では還元効率がかなり低く正確な値を得ることができなかった。

3.3 還元機構

パラジウム黒陰極と水銀（あるいは鉛）陰極というそれぞれ典型的な活性陰極と高水素過電圧陰極において極性置換基効果がまったく逆の傾向を示すことは両陰極で還元機構が異なることを示唆するものとして興味深い。

Hata らによれば、芳香族ニトリルの接触還元では電子供与性置換基は還元を妨害しないが電子求引性置換基はいちじるしく妨害するとされている³⁹⁾。パラジウム黒陰極による還元結果はこれと同じ傾向を示しており、かつパラジウムが著名な水素化触媒であることから、同電極による還元は接触還元的な要素の大きい反応と考えられる。すなわち、図式 3 に示すように還元は陰極上に生成し吸着された水素原子によるものであり、ニトリル炭素の電子密度があまり低くない方が水素化が円滑に進行するものと考えられる。なお、水銀（あるいは鉛）陰極の場合も含めてニトリルおよび中間体（イミン）は陰極に強く配位吸着していると考えられ⁴⁰⁾、かつ生成アミンは電解液中では硫酸塩として存在しているので生成アミンと中間体（イミン）との縮合による高級アミンの副生が抑制されるものと思われる。

一方、水銀（あるいは鉛）陰極による還元は水素発生をとま

39) K. Hata, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 861 (1959).

40) 配位吸着にとってはニトリル炭素の電子密度が低い方が有利であるが、通常の接触還元と異なり触媒としての陰極自体が陰分極されているため、ニトリルの分極状態のいかんにかかわらず、配位吸着が十分強く配位吸着の差があまり還元結果に反映されないものと考えている。

Scheme 4

う反応ではあるが、これらの金属には還元触媒としての機能はなく、むしろ場合によっては触媒毒としてさえ作用すること、また電解中の陰極電位を測定すると $-1.3 \sim -1.5$ V vs. SCE というかなり卑な電位 (パラジウム黒陰極では $-0.1 \sim -0.3$ V vs. SCE) であることなどを考え合わせると、この場合は図式 4 に示すように陰極からのニトリル炭素への直接的な電子供与による還元と思われる。とすれば、ニトリル炭素の電子密度が低いほど電子供与が円滑になり、実験結果をよく説明できる。なお、理由は必ずしも明確にしないが、水銀 (あるいは鉛) 陰極では $2H$ 体が得られないのは $2H$ 体から $4H$ 体への電子授受過程が速いためであらう⁴¹⁾。

つぎにパラジウム黒陰極によるアミノニトリルの還元が $2H$

体で停止する理由について考察する。 $2H$ 体のアミノ基 ($-\text{NH}-\text{CH}=\text{NH}$) の塩基性はきわめて強い。そのため、 $2H$ 体へのプロトン化はほとんどこの部分に起こり、炭素の電子密度を非常に低下させるため $4H$ 体への還元が抑制されるのであろう。

以上は置換基の極性効果に関する考察であるが、立体効果の寄与はアミノニトリルおよび芳香族ニトリル (o -置換体は用いていない) に関するかぎり明瞭ではない。しかし、ニトリル炭素に直接置換基が付く脂肪族ニトリルでは立体効果の寄与と思われる現象がみられる。それはイソブチロニトリルのパラジウム黒陰極による還元効率が n -ブチロニトリルのそれよりかなり低いことである。これはおそらく、 $i\text{-C}_4\text{H}_9$ 基の立体障害が $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 基のそれより大きいため電子効果の寄与を減殺した結果と思われる。

終りに元素分析を依頼した東京工業大学工学部技官吉山明子氏に感謝する。

- 41) たとえば、 $2H$ 体から $4H$ 体への還元電位がニトリルから $2H$ 体へのそれよりかなり貴であるなどの理由があげられるが実験的根拠はない。

Electrolytic Reduction of Nitriles in Aqueous Acidic Solution†

Yoshio HATTA, Norio YUI, Tsutomu NONAKA and Keiji Odo

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

The electrolytic reduction of a variety of amino, aliphatic, and aromatic nitriles was investigated by means of constant current electrolysis in aqueous sulfuric acid at palladium black, mercury, and lead cathodes. Amino nitriles were $2H$ -reduced at a palladium black cathode, while those were $4H$ -reduced at mercury and lead cathodes. On the other hand, aliphatic and aromatic nitriles were $4H$ -reduced at all cathodes. For all nitriles, it was also found that the reduction efficiency is increased by electron-releasing substituents at a palladium black cathode and by electron-attracting substituents at mercury and lead cathodes. On the basis of the results, it was supposed that the electrolytic reduction of nitrile proceeds by the catalytic hydrogenation at a palladium black cathode and by the electrochemical electron-transfer at a mercury or lead cathode.

† Cyanamide Derivatives. XC.