Recent Polarographic Studies on the Carbonyl Compounds (Part 1) Aliphatic Compounds.

Yoshinosuke Nagata

(Department of Agricultural Chemistry,
Kyoto University, Kyoto, Japan)

カルボニル化合物につい ての最近の研究 (其の一) 脂肪族化合物

永田美之介

京都大学農学部農芸化学教室

ポーラログラフ的に活性な数多くの有機化合物の内カルボニル化合物はニトロ化合物等と共に広く且つ深く研究され、そのポーラログラフ的挙動、電極反応機構、分析的应用について既に成書の中に集大成されている⁽¹⁻⁶⁾。理論的分野においては、1947年 kinetic current の現象が発見されて以来限界電流に関する研究は著しく進展し⁽⁷⁻¹⁰⁾、それに伴って電極反応機構が一部ではあるが定量的に解明されて来ている。一方半波電位に対する置換基の影響についての研究には Hammett の法則⁽¹¹⁾ 分子軌道法の理論等が適用されてかなりの成功がみられている^(12,13)。更に分析の分野における研究報告は枚挙にいとまない位である。従つて、1950年以降の発展の跡を追つてみたいと思う。

【I】 脂肪族カルボニル化合物

(A) アルデヒド

(1) 飽和アルデヒド

Formaldehyde, Acetaldehyde, Propionaldehyde 等の飽和アルデヒド化合物は一般に中性及びアルカリ性溶液中にて一段の還元波を示しその半波電位 ($E_{1/2}$) は炭素数の増加に従つて陰電位に移行する。水溶液中において、之らの Aldehyde は一部水和し、ポ的活性な Aldehyde 型は不活性な水和型と平衡にあり、Formaldehyde において平衡は最も水和型の方に偏つていて、その結果 Formaldehyde の限界電流は Aldehyde 型の平衡濃度に相当したものではなく、水和型より Aldehyde 型への脱水反応速度に律速された kinetic current である。Acetaldehyde においても水和型の存在のため ki-

netic current を含んでいるが、炭素数の増加に従つて hydration degree は減少し限界電流は拡散支配になる⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

Formaldehyde については最も深く研究され⁽¹⁴⁻¹⁹⁾、その限界電流は pH の増大に伴つて上昇し pH 13 (0.1 n NaOH) にて最大になり、更にアルカリ濃度が増加すると逆に減少する。今 Formaldehyde (I) は水溶液中にて水和して Methylene glycol (II) と平衡にあり(1)式で表わすと

k_1 , k_2 は夫々水和及び脱水の反応速度恒数にして、平衡恒数 K_h は $K_h = k_2/k_1 = 10^{-4}$ にて平衡は殆んど右に偏つている。電極での還元を先行する (II) → (I) の脱水反応は酸塩基触媒反応であつて速度恒数 k_2 は

$$k_2 = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

で表わされ (HA は緩衝溶液の酸成分)、強アルカリ性では

$$k_2 = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (3)$$

にして、 $K_h k_{\text{OH}^-} = 1.18$ なる値がえられたが、pH < 11 にて実験値と一致せず、之は pH < 11 では OH^- イオンよりも Borate イオンが支配的であるため

$$k_2 = k_0 + k_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}[\text{H}_2\text{BO}_3^-] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (4)$$

にし、 $K_h k_0 = 1.5 \times 10^{-5}$, $K_h k_{\text{OH}^-} = 0.58$, $K_h k_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = 13 \times 10^{-4}$ なる値が求められた。

一方 KCl の如き強酸の塩を含む非緩衝溶液

中における Formaldehyde の限界電流は濃度に対して比例性よりづれ、濃度の増すに従って期待されるより大なる値を示す⁽³⁰⁾。之は Formaldehyde の還元の結果生成する OH^- により脱水反応が促進されるためである。

Brdicka によれば⁽¹⁸⁾、限界電流 i_k と k_2 の間には

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0.813 \sqrt{K_h k_2 t_1} \quad (5)$$

の関係があり (i_d : Formaldehyde の分析濃度に相当する拡散電流)。

$$k_2 = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]_0 \quad (6)$$

$[\text{OH}^-]_0$ は Formaldehyde の還元により生ずる OH^- イオンの界面濃度である。反応層の厚さは拡散層の夫に比べて小さく反応層中の $[\text{OH}^-]$ は一定とみなされる。母液中の $[\text{OH}^-]$ を 0 とし $[\text{OH}^-]_0$ に関して Formaldehyde の限界電流より

$$i_k = 0.63F \cdot 10^{-3} m^{3/2} t_1^{1/6} \sqrt{D_{\text{OH}^-}} [\text{OH}^-]_0 \quad (7)$$

又 Formaldehyde の拡散電流はその分析濃度を $[\text{HCHO}]_a$ として

$$i_d = 0.63 \cdot 2F \cdot 10^{-3} \cdot m^{3/2} t_1^{1/6} \sqrt{D_f} [\text{HCHO}]_a \quad (8)$$

従つて

$$[\text{OH}^-]_0 = 2\sqrt{D_f/D_{\text{OH}^-}} [\text{HCHO}]_a \cdot i_k/i_d \quad (9)$$

既知の値及び (9), (6) 式より

$$\left(\frac{i_k}{i_d - i_k} \right)^2 = 2.723 \times 10^{-5} + 1.0543 [\text{HCHO}]_a \frac{i_k}{i_d} \quad (10)$$

又 Koutecky⁽¹⁹⁾ によつて導かれた近似解は

$$\frac{i_k}{i_d} = 1.322 \sqrt{\frac{D_f}{D_{\text{OH}^-}}} \cdot K_h k_{\text{OH}^-} t_1 [\text{HCHO}]_a \quad (11)$$

にして, (10), (11) 式共に実験値によく一致するが, Koutecky の厳密な理論式での解

$$\frac{i_k}{i_d} = 0.966 \sqrt{\frac{D_f}{D_{\text{OH}^-}}} \cdot K_h k_{\text{OH}^-} t_1 [\text{HCHO}]_a \quad (12)$$

は良好な一致がみられず、之は水銀滴の成長中に生ずる OH^- が次の滴においても関与してくるためであり、実験的にこの障害を除けばよい一致を示すであろう。

一方 0.1 n NaOH 以上の領域において限界電流が逆に下降するのは

の如く水和型がアニオンに移行するためである。

Acetaldehyde, Propionaldehyde は LiCl 又は LiOH 溶液にて還元波はみられるが、炭素数 4 以上のアルデヒドは tetraalkylammonium hydroxide 溶液中でのみ還元波が観察される。第 1 表に之らアルデヒドの半波電位 (vs. S.C.E.) を示した。

分析目的としての Formaldehyde の限界電流は上述の如く kinetic current のため pH による変化及び温度係数も大である外に極く揮発性である結果、定量にはかなりの困難はあるが広い範囲で利用され、実験室大気中の Formaldehyde はガスを溶液に吸収させて定量されているが⁽²¹⁾、ガス状 Formaldehyde をアルカリ溶液中に注入する時、Formaldehyde はより陰に更に新しい還元波を示す。之は低重合物の波と解され、その波高は注入速度に関連している⁽²²⁾。Ethanol⁽²³⁾ 及び Butyraldehyde 中の Formaldehyde⁽²⁴⁾ は LiOH 溶液中で定量されている。反応過程、例えば Trimethyleneoxide (III) の pyrolysis により生成する Formaldehyde⁽²⁵⁾、Dioxalane (IV) の分解⁽²⁶⁾、Octene (C_8H_{16}) か

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ らの Formaldehyde 及び Acetaldehyde⁽²⁷⁾、

(III) CH_2-CH_2 Propyleneglycol ($\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$),

$\text{O} \quad \text{O}$ Ethylene Propylene-chlorohydrine ($\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{OH}$)^(28,29) 及び

(IV) C H_2 Vinylacetate ($\text{CH}_3\text{COOCH}:\text{CH}_2$)⁽³⁰⁾ (加水

分解により Acetaldehyde を生ず), Ethylalcohol (H_2SO_4 -bichromate 酸化により Acetaldehyde)⁽³¹⁾ の間接定量に利用され、Vinylchloride ($\text{ClCH}=\text{CH}_2$) 中の Acetaldehyde⁽³²⁾、Glycolysis の尺度としての Acetaldehyde 波が測定され⁽³³⁾、Acetaldehyde の hydration degree が求められた⁽³⁴⁾。Propionaldehyde と Butyraldehyde の分離定量⁽³⁵⁾、2-Methyl-1, 2-propa-

波高が定量に利用された⁽⁴⁶⁾.

Glycolaldehyde($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$) は一段還元波を与え (第3表) pH と限界電流の関係は

第 3 表

	pH	$-E_{1/2}$ v.
Glycolaldehyde	7.0	1.26
	8.9	1.31
	10.7	1.34
	0.1n NaOH	1.45
Glyceraldehyde	0.1n NH_4Cl	1.30

Formaldehyde に似て, 温度係数は 6% に達する. 従つてこの場合にも水と平衡からの脱水反応に基く kinetic current が考えられる⁽⁴⁷⁾. Glyceraldehyde ($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$) は糖のアルカリ分解の一生成物として定量され^(48,49), 更に分解の過程が研究された⁽⁵⁰⁾.

Glyoxal(IX) は $\text{pH} > 7$ で一段還元波 (pH 7.0: $E_{1/2} = -1.42\text{v.}$) にして $E_{1/2} \sim \text{pH}$ の傾斜は 50mV である. Borate Buffer 中では波高は減少する. これは

Glyoxal が Borate と錯化合物を形成するためである. Borate を含まない Buffer では限界電流は pH 10 附近が最大にして kinetic current の性質 (温度係数 9.5%) を有している. 之は

Formaldehyde と同様水和型の脱水反応速度に律速されたものと考えられる. クロメトリーから還元に関与する電子数は 3 であつて, 可能な機構として次の模型が提案された.

Hydrate (X) は Monohydrate 又は脱水型 (IX) に脱水後 Radical へ 1 電子還元され (Pinacol 間に又水和平衡がある), Radical (XI) (XII) に二量化 ((XI), (XII) 間にも水和平衡がある) するか, 更に 1 電子還元されて水和型 Alcohol, Glycolaldehyde (XIII) になり, (XIII) は Radical を経て Ethyleneglycol (XV) にまで還元されるか, Erythritol (XIV) に二量化する. 限界電流の律速段階は (X)→(IX) への脱水反応と考えられる⁽⁵⁰⁾.

(2) Sugars

種々の Aldopentoses, Aldohehexses はポーラログラフ的な濃度では還元波を示さないが, 大濃度にした時 (0.025m 以上) アルカリ性溶液中で一段還元波を与える様になる. 之は Aldose が水溶液中でポーラログラフ的に活性な Aldehyde 型と不活性な Cycloacetal 型が Acetal 型に偏つた平衡状態にあり, 得られる限界電流は Aldehyde 型の平衡濃度に相当した拡散電流であると考えられた⁽⁵¹⁾.

併し, この限界電流は水銀溜の高さとの関係及び温度係数の点から kinetic current の性質を示し, Wiesner によれば⁽⁵²⁾, この kinetic current は

$$\text{Pyranose 型} \xrightleftharpoons[k']{k} \text{Aldehyde 型} \quad (17)$$

の平衡において速度恒数 k, k' が共に大きく左から右への変移速度に律速され, Formaldehyde の場合と同様に解析された.

今 α -d-Glucose を水に溶解した時, 波高は溶解後の時間の経過と共に減少し数十分で平衡値に達する. これは α 型から β 型への変旋光によるもので, Aldose の kinetic current においてもこの変旋光を考慮に入れる必要があり, その機構が本質的に

で与えられるとすれば (τ : Aldehyde 型), α -及び β -d-Glucose による kinetic current は別々に表わされ, 全 kinetic current 即ちポーラ

ログラムでの限界電流はそれらの和によつて与えられる. 即ち

$$\bar{i}_k = \bar{i}_{k\alpha} + \bar{i}_{k\beta} = 493n(m t_d)^{2/3} D^{1/2} \frac{(k_1 c_\alpha + k_2 c_\beta)}{(k_1' + k_2')^{1/2}} \quad (19)$$

式中の t_d, c_α, c_β は滴下時間, α -及び β -d-glucose の平衡濃度である. 変旋光を一次反応とし速度恒数を k とすれば β -型の濃度は

$$x = x_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (20)$$

なる故, $t = \infty$ での kinetic current $\bar{i}_{k\infty}$ は

$$\bar{i}_{k\infty} = 0.0069 [k_1 a + (k_2 - k_1) x_\infty] / (k_1' + k_2')^{1/2} \quad (21)$$

a は glucose の分析濃度である. 又 $k_1, k_2 \ll k_1', k_2'$ の時

$$k = (k_1 k_2' + k_1' k_2) / (k_1' + k_2') \quad (22)$$

全平衡恒数は

$$x_\infty / (a - x_\infty) = k_1 k_2' / k_1' k_2 \quad (23)$$

で与えられ, $\ln \bar{i} - t$ 直線の傾斜から

$$k = 3.17 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \quad (24)$$

又

$$\ln 0.0069 \cdot x_\infty (k_1 - k_2) / (k_1' + k_2')^{1/2} = 0.115 \quad (25)$$

(21)-(25) 式より $k_1 = 5.80 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$, $k_2 = 1.77 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$, $k_1' = 69 \text{sec}^{-1}$, $k_2' = 37 \text{sec}^{-1}$ がえられた⁽⁵³⁾.

更に Aldehyde 型の濃度 c_Y は

$$c_Y = y(t) = \frac{k_1(a - x_\infty) + k_2 x_\infty}{k_1' + k_2'} - \frac{k_2 - k_1}{k_1' + k_2'} x_\infty e^{-kt} \quad (26)$$

なる時間の函数で与えられ, 平衡状態においては

$$y_\infty = \frac{k_1(a - x_\infty) + k_2 x_\infty}{k_1' + k_2'} = \frac{k_1(a - x_\infty)}{k_1'} = \frac{k_2 x_\infty}{k_2'} \quad (27)$$

にして実験値を良好な一致がみられた⁽⁵⁴⁾. 又 Delahay 等によつても全反応としての速度恒数, 活性化エネルギー, エントロピーが検当された⁽⁵⁵⁾.

β -d-Glucose は α -d-Glucose と殆んど類似の挙動を示すことが塚本により初めて認められた. 又一般にアルカリ性では変旋光の速度恒数は旋光度測定とポーラログラフ測定で一致しない. アルカリ性溶液中にては

なる反応があり、(a)(c) は前者、(a)(b) は後者の測定に影響して両者に差が出て来ると考えられた。平衡状態での α - 及び β -d-Glucose の kinetic current は第4表の如く pH によって変り、その変化の仕方は (28) 式の反応を加味して説明されている⁽⁵⁷⁾。

第 4 表

pH	α -d-glucose	β -d-glucose
7.0	0.682 μ A	0.341 μ A
8.0	1.30	0.465
9.2	0.31	0.124
10.0	0.496	0.186
11.1	2.17	0.217
12.4	10.23	4.278

Methyl- α -d-glucopyranoside を酸化した時生ずる Dialdehyde は還元波を生ぜず、紫外部吸収と併せて (I) の構造ではなく Hemiacetal 型の Hydrate (II) であると仮定され⁽⁵⁸⁾、同様

之ら Polyene-aldehyde の第1波の $E_{1/2}$ と構造との間の関係については色々の見地から検討された⁽⁵⁸⁻⁵⁹⁾。

Coulson-Crowell⁽⁶⁰⁾ は

にして 2,5-Anhydro-d-mannitol の酸化での Dialdehyde も Hydrate 又は環状構造なることが決定された⁽⁵⁹⁾。

Glucosazone は酸性溶液中で4電子還元波を示し、限界電流はアルカリ側で減少する。之らのことから Osazone の Chelate 構造が推定され⁽⁶⁰⁾、Aldopentose の Hydrazone は pH 2.3 で定量に利用された⁽⁶¹⁾。又 d-Glucosazone の還元波は Borate により妨害されないが、酸化波は減少し錯形成の平衡恒数が求められた⁽⁶²⁾。

一方 Fructose 等の Ketose の限界電流は、Aldose と異り拡散支配で、果物中の Fructose の定量がなされている⁽⁶³⁾。

(3) 不飽和アルデヒド

Acrolein($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$)、Crotonaldehyde($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$) の如く二重結合がカルボニル基に共軛した不飽和アルデヒド、一般的には $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_j\text{CHO}$ ($j=1, 2, 3, 4, 5$) で表わされる Polyenealdehyde は pH 1~11 の範囲で二段還元波を示し、第二波の出現は二重結合の数の増加に伴って急速に陽電位に移行し、第1波の $E_{1/2}$ も同様より陽電位になる。第1波について $E_{1/2}$ vs. pH の傾斜は 60mv であるが、第2波の $E_{1/2}$ は中性まで一定であり、それから陽に移り、pH 8 で最も陽になり pH >8 で急激に陰電位に移行する。還元機構は、例えば $j=2$ の場合次の様に考えられた⁽⁶⁴⁾。

なる反応系の (I) における共軛 π 電子の挙動を表わすのに調和振動子のモデルを、(II) に対しては自由電子ガスモデルを採用し、その結果 $E_{1/2}$ (pH=0 の $E_{1/2}$) と二重結合の数 j の間に

$$E_{1/2}^{\circ} = k'' - k\sqrt{1/j} \quad (2)$$

なる関係式を得、恒数 k, k'' として夫々 -1.800, 0.406 の値を得た。

Citronellalhydrate	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	—	2.28	—
Myrtenal		1.59	2.28	1.55
Dihydromyrtanal		—	2.30	—
Isohomonopineal		1.60	2.30	1.57
Perillaaldehyde		1.65	2.22	1.66
<i>p</i> -Isopropenyl-cyclohexylidene-acetaldehyde		1.65	2.29	1.63
Phellandral		1.67	2.28	1.68
<i>p</i> -Isopropyl-cyclohexylidene-acetaldehyde		1.65	2.28	1.62

Citral 植物中の Citral 及び Volatile Oil が定量⁽⁷⁴⁾ され, Citral の酸性中での *p*-Cymol への閉環, アルカリ溶液中での Acetaldehyde と Methylheptenone ($\text{CH}_3 - \text{COC}_7\text{H}_{15}$) への分解, 及び Acetone との縮合反応が追跡された⁽⁷⁵⁾.

10 位に Aldehyde 基をもつ Heartglycoside (Cymarín, *k*-Strophanthin- β , *k*-Strophantho-

side, Convallatoxine) はその Aglycone の Strophanthidine (I) と共に二段還元波を示し,

錠剤中の *k*-Strophanthine が加水分解, Chloroform 抽出後, Strophanthidine として定量さ

れた⁽⁷⁶⁾.

(B) ケ ト ン

(I) 飽 和 ケ ト ン

Acetone, Methyl ethyl ketone, Cyclohexanone 等の飽和ケトンは Tetraalkylammonium salt 中以外の普通の電解液中では還元波を示さないが⁽⁷⁷⁾, Primary Amine との反応により, 特に Hydrazone 誘導体として間接的に還元波がえられる. 例えば, Acetone は Hydrazine (又は Phenylhydrazine) 溶液中にて -1.1v. 及び -1.3v. に二段還元波を示し, その限界電流は時間と共に増加し約 30 分で平衡値に達する.

反応生成物は Hydrazine の場合 Azine ($\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{R}$) 又は Hydrazone ($\text{R}-\text{C}=\text{NNHR}'$) が考えられるが, 反応が酸性溶液中で行われるため Hydrazone の Cation ($\text{R}-\text{C}=\text{NNH}_3^+\text{R}'$) の還元と考えられる⁽⁷⁸⁾.

Acetone は又 NH_3 , Glycine Buffer 中에서도一段還元波(-1.5v.)を示し, 之は $>\text{C}=\text{N}-$ の還元に相当する. 反応は 1:1 の割合で進みその限界電流は反応 Amine の濃度に関係する. 平衡恒数は, NH_3 及び Glycine に対して夫々 0.004 及び 0.068 がえられた⁽⁷⁹⁾. Cyclopentanone (I) も同様 NH_3 溶液中で Ketimine の還元波を示す⁽⁸⁰⁾. 又 Cyclopentanone (I), -hexanone (III), α -Methylcyclohexanone は NH_3 , Methylalanine, Ethylalanine, Colamine, Glycine, Alanine と反応し, その平衡恒数が求められ, 生成 Ketimine の安定度は (I), (III) α -Methylcyclohexanone 及び Amine に関しては Methylalanine, Glycin, Alanine, Colamin, NH_3 の順に小さくなる⁽¹⁴³⁾. Menthone (II) の定量には Girard T reagent が用いられた⁽⁸¹⁾. Cyclohexanone (III) の酸化反応 (脱水素して Benzoquinone, Maleic acid を経て CO_2 への酸化) の速度恒数もボ法で求められた⁽⁸²⁾.

第7表にみられる如く, カルボニル炭素に隣る炭素にハロゲン又は OH 基が置換されている時には一段の還元波を示し⁽⁸³⁾, 2-Chlorocyclohexanone (IV) も同様 C-Cl 結合還元的一段波, NH_3 溶液中では Ketimine の第一波と

第 7 表

	-E _{1/2} v. vs. SCE		
	0.1N NH ₄ Cl	Borate pH 10	0.1N KCl
1-Chlorobutanone-2 CH ₃ CH ₂ COCH ₂ Cl	1.066	1.098	—
3-Chlorobutanone-2 CH ₃ CHClCOCH ₃	1.077	1.064	—
Propionylcarbinol CH ₃ CH ₂ COCH ₂ OH	—	—	1.791
Methylacetylcarbinol CH ₃ COCHOHCH ₃	1.743	1.853	—

Chloroketone の第二波を与える⁽⁸⁴⁾. Mesoinositol を硝酸酸化してえられる Pentahydroxy-

cyclohexanone (Inosose) (V) は一段還元波にして, E_{1/2} は pH (4.5~7.4) により変化せず, 限界電流は pH>6 にては (V)→(VI) 反応のため時間と共に減少する⁽¹⁰¹⁾.

(2) Ketonic acid

ピルビン酸 ($\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$) は pH<4 及び pH>8 において一段, 4<pH<8 の領域で二段の還元波を示し, 第一波の限界電流は pH<4 では乳酸への 2 電子還元に対応する一定の値を有するが, pH 4 から次第に減少し pH 8 で消滅する, 之に反して第二波は pH 5 から現われ始め, 第一波の減少する丈増加して pH 8 で 2 電子還元の波高に達する. 二段波高の合計は一定である. Müller-Baumberger⁽⁸⁵⁾ は第一波を Keto 型, 第二波を Enol 型の還元であるとした. 之に対して Brdicka⁽⁸⁶⁾ は第一波を非解離分子, 第二波を解離アニオンの還元であるとし, 酸の解離指数 pK がボーラロから求められた指数 pK' に一致せず (pK'>pK), 二段波の現われる領域での第一波の限界電流は

解離アニオンのプロトンとの再結合反応に支配

されたkinetic currentであるとした。かかる再結合反応を先行反応とする kinetic current に関する理論は Koutecky 等多数の研究者によって検討された⁽⁸⁷⁻⁹¹⁾。〔実験的に求められた pK' ($i/i_a=0.5$ なる時の pH) から再結合反応速度恒数が次式によって計算された。

$$pK' = pK + \frac{1}{2} \log k_a + \frac{1}{2} \log t_1 - \log 1.12 \quad (2)$$

第8表は一連の Pyruvic acid 誘導体について測定された結果である。

第 8 表

	pK	pK'	t_1	$\log k_r$
Trimethylpyruvic acid	2.30	4.10	2.90	6.24
Pyruvic acid	2.50	5.85	2.93	8.33
Phenylpyruvic acid	2.63	6.72	2.93	9.89
Diphenylpyruvic acid	2.78	6.98	3.00	10.30
3,4-Dimethoxypyruvic acid	3.10	7.60	2.90	11.24

α -Ketoglutaric acid(I) は α -Hydroxyglutaric acid への一段還元波を示す⁽⁹²⁾。

Lactic acid 中⁽⁹³⁾ 及び葡萄汁中⁽⁹⁴⁾ の Pyruvic acid が定量されているが、組織中の α -Keto acid はペーパークロマト分離溶出後、2, 4-Dinitrophenylhydrazon の二段還元波により測定されている⁽⁹⁵⁾。この様に Pyruvic acid も Amine と反応するが、Zuman は Glycin, Alanine, Colamine⁽⁹⁶⁾ 及び Imidazol⁽⁹⁷⁾ との反応を追跡し、前三者の平衡恒数を求め夫々 2.47, 0.93, 3.11 なる値を得た。

(3) Diketone

Diacetyl ($\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{COCH}_3$) は一段還元波を与え、限界電流は pH 6~8 で最高にして酸性、アルカリ性領域では減少する。Formaldehyde 同様水和平衡が考えられるが、脱水速度の小なるため限界電流は平衡濃度に相当する拡散電流であり、アルカリ性での減少は Dicetyl の分解に帰因すると考えられた⁽⁹⁸⁾。

鎖状及び環状の 1,2-Diketone 還元の難易性は立体障害の立場から説明されている⁽⁹⁹⁾。Di-acetyl(I), Dibutyl(II), Diisobutyl(III), Dipivaloyl(IV) の鎖状 Diketone においては trans 構造をとり、 $E_{2/1}$ は trans coplanarity に対する Steric resistance を含めた CO 基周辺の立体障害に関係している。即ち、第1図A→Cに示す如く、Diketone は電極に対してAの様に trans 状に配列し、Bの如く分極して電子及びプロトンを受け、C構造の Carbinol Radical を作ると仮定した。従つて (VI) の如く Rの大なるものは CO 基に対する障害が大なるため難還元性であるとした。一方 Comphor-quinone(V) Cyclicdiketone(VI-IX) ($n=6, 7, 8, 18$) においては Cis 構造をとり、第1図

D, Eの如く配列還元され、Eでの二重結合の形成は n の大なる程困難であるため $E_{1/2}$ は n の増大に伴つて陰電位に移行する。第9表は pH 5.6 における一群の $E_{1/2}$ を示した。又 1.1-

第 9 表

	$-E_{1/2}$ v.vs. S.C.E.
(I) $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	0.81
(II) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.83
(III) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COCOCH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.87
(IV) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.27
(V)	0.76
(VI) $n=6$	0.71
(VII) $n=7$	1.12
(VIII) $n=8$	—
(IX) $n=18$	1.12

第 1 図

Diacetyl は果汁⁽¹⁰²⁾, バター⁽¹⁰³⁾, アルコール⁽¹⁰⁴⁾, 酪酸醗酵中のものが分析定量されている⁽¹⁰⁵⁾.

Oxo-camphor: 3-Oxo camphor (Camphorquinone)

は Benzoquinone の挙動に似ており, log plot 53~62mv, $E_{1/2} \sim \text{pH}$ の傾斜 55mv にして電位決定過程は可逆であるが, 還元生成

物であるとみなされた cis- 又は trans- 3-Hydroxycamphor, 2-Hydroxyepi-camphor は 3-Oxycamphor と共には連続酸化還元波を示さない, 従つて還元型は Semequinone から直接生ずるか或いは不飽和 Glycol から変化して生成すると考えられる⁽¹⁰⁶⁾.

其の他種々の Oxocamphor に関しては朝日^(107,108) によつて研究され, 3, 6, 8 及び 10-Oxo-camphor の誘導体は還元されるが, 5-Oxo-camphor, Keto-pinic acid (Camphor の Carboxylic acid) は非還元性である. 還元性は 3 位に CO 又はハロゲンが導入された場合大になるが, 2-CO に共軛しない 6, 8, 10 位に CO, ハロゲンが置換されても $E_{1/2}$ に対して殆んど変化を与えない. 尚 Camphor 類には主波の外に主波より陽と陰の電位に小波 (Camphor 波と呼称している) があり, 交流-ポーログラフではこの電位に僅かのピーク電流が見られる. 還元性の Oxo-camphor を表記すれば第10表の通りである.

第 10 表

	pH	$-E_{1/2}$ vs. NCE	備 考
3-Oxocamphor	6.88	0.750	pH 1~8 $n=2$ pH 8~12 $n=1$
3-Bromcamphor		0.66	$E_{1/2}$ 不変 $n=2$ Br の還元
6-Oxocamphor	6.64	1.626	pH>9 分解, 一次反応
8-Oxocamphor	6.81	1.73	Co-ammine 中で接触液
3-Brom-8-oxocamphor	6.81	0.450 1.68	
3-Chloro-8-oxocamphor	6.78	1.18 1.45 1.64	
10-Oxocamphor	6.55	1.69	アルカリ性で Cannizaro 反応

(4) Triketone

Dehydroascorbic acid(I) (DAA)^(109,110) は普通の濃度では還元波を与えず, Aldose の如く高濃度 (0.025~0.1m) の場合は $\text{pH} < 5$ にて一段波を示す ($\text{pH} > 6$ では DAA は一部分解する). 限界電流は完全な kinetic current の性質を有し, 温度係数は 7~8% である. For-

第 11 表

DAA の $E_{1/2}$ (vs. NCE)				
pH	2.20	2.96	4.22	5.04
$-E_{1/2}$ v.	0.350	0.392	0.450	0.480

maldehyde, Aldose 同様律速段階は水和型からの脱水反応であつて

なる反応様式に従つて Ascorbic acid(II) (AA) に還元される。脱水反応速度恒数 k_1 は

$$k_1 = [\bar{i}_k / (\bar{i}_a - \bar{i}_k)]^2 \cdot 1.31 K_h / t_1 \quad (2)$$

によつて与えられるが (K_h は水和恒数にして $K_h = k_2/k_1$)、 K_h が測定不能のため k_1 は求められていない。

DAA-AA 系の可逆性に関しては、Koutecky

の理論式によると可逆の場合 $\bar{i}_0/\bar{i}_\infty = 10^{-6.9}$ で与えられる ($\bar{i}_0, \bar{i}_\infty$ は夫々同一濃度での DAA 及び AA の限界電流) が⁽¹¹¹⁾、この式に合致しないことから幾分可逆度の悪いことを示している。

DAA と同様の挙動は Alloxan(III) Dehydroreductive acid(IV), Mesoxalaldehyde (V)

にみられ⁽¹¹²⁾、その水和型は中央の CO が水和したものである。之らの還元型 Dialuric acid, Reductive acid 及び Triosereductone⁽¹¹³⁾ の半波電位 ($E_{1/2}$) と標準酸化還元電位 (E°) との差は酸化型の波高及び温度係数に対して一定の関係がある。即ち、限界電流の大きさは(III) > (IV) > (I) > (V)で、それに対して ($E_0 - E_{1/2}$) 及び温度係数は(III) < (IV) > (I) < (V)の順で互いに相関関係が見出された。酸化還元系に対する可逆性は Alloxan の場合のみ Koutecky の理論式が当てはまり可逆であると考えられる。

(5) 不飽和ケトン

Methylvinylketone($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$)⁽¹¹⁴⁾ の如く二重結合が CO 基に共軛している不飽和ケトンは還元され易く、二段還元波を示し第一波の $E_{1/2}$ は pH-dependent であり、第二波の $E_{1/2}$ は pH-independent である。Mesityloxide ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$)⁽¹¹⁵⁾ も同様にして、

第一波の波高は pH の増大と共に減少し、第二波高は増加する。Methylvinylketone の過硫酸カリ存在下

における酸素との反応が追跡されている⁽¹¹⁶⁾。

Santonin(I) は Santavy⁽¹¹⁸⁾ によつて研究され、定量にも利用されている⁽¹¹⁹⁾。(I) も上と同様の挙動を示し、pH 5 における第 1 波の $E_{1/2}$ は -1.45v. vs SCE である。

(6) Terpenketone

第11表⁽¹¹⁹⁾ は 0.1m $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, 80% EtOH 中での $E_{1/2}$ を示したが、(I) ~ (IX) においては二電子一段波にして $\text{R}_2\text{CH}=\text{CHCO}\cdot\text{R}_1$ の R_1R_2 による構造的変化は $E_{1/2}$ に対して余り影響しない。C=C二重結合を 2ヶ有する (X)-(XVII)は一電子二段波にして、二重結合が共軛

第 11 表

			-E _{1/2} v. vs. SCE	
(I)	Pinocarvone		1.69	
(II)	Carvone		1.75	
(III)	Carvotanacetone		1.77	
(IV)	Pulegone		1.78	
(V)	Piperitone		1.80	
(VI)	Carvenone		1.81	
(VII)	Umbellulone		1.81	
(VIII)	Verbenone		1.82	
(IX)	Diosphenol		1.83	
(X)	Pseudoionone	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \end{array} $	1.40	1.81

(XI)	β -Ionone		1.50	1.86	
(XII)	α -Ionone		1.63	2.12	
(XIII)	Irisoel I		1.64	1.83	2.17
(XIV)	Irisoel II		1.63	2.12	
(XV)	Irisoel III		1.67	2.15	2.34
(XVI)	α -Irone (synth.)		1.42	1.74	2.10
(XVII)	Eucavrone		1.41	1.63	
(XVIII)	Isocamphor		1.66	2.08	
(XIX)	3-Isopropylidene- 1-acetylcyclopentene-(5)		1.66	2.10	
(XX)	Isothujone		1.79	2.00	
(XXI)	Camphor		1.81	2.00	
(XXII)	Jasmon		2.00	2.49	
(XXIII)	Isodihydrojasmon		1.87	2.47	
(XXIV)	Tetrahydroisojasmon		2.42		

(XXV) Dihydropinolone

2.48

している時は易還元性になる。(XVIII)-(X XI)では80%中 EtOH にて二段波であり, EtOH が減少すると第二波は減少, 第一波は増加し合波高は一定である。Britton-Robinson buffer (20% EtOH) 中での二段波の第一波は pH<10 において log plot, $E_{1/2} \sim \text{pH}$ の傾斜は夫々 76mv 及び 58mv である。Cernoch等⁽¹²⁰⁾によると β -Jonone(XI), α -Jonone

⁽¹²¹⁾ が定量され, Rotundifolone(XXVII) もポーログラフ法により測定されている⁽¹²²⁾。

Chlor amphenicol 及び Citral から V.A. 合成の中間生成物の内 Pseudojonone(X), β -Jonone(XI), Aldehyde C_{14} (XXVI) が定量され中間物生成の制御にボ法が用いられた⁽¹⁴⁵⁾。

(7) Pyrethroids⁽¹²⁴⁻¹²⁶⁾

ピレトリン類は第 12 表に示す如く, エステル及びアルコール成分は夫々同一の還元波を示し, $E_{2/1}$ は側鎖の長さに関係しないが, 酸成分は I, II 類共に非還元性である。従つて還元はアルコール成分五質環中の互に共軛する二重結合と CO 基によるものである。之らの内 (III) (IX)(XII) は pH 1~3, 6~12 で一段, pH 4~5 で二段波を示して他の化合物がすべて一段波であるのと異つている。機構は明らかにされていないが, 紫外線吸収からは Keto-enol 平衡が pH により変動することが認められている。

(XXVI)

(XXVII)

(XII) 及び Aldehyde C_{14} (XXVI) の二段波の限界電流は解離曲線状に増減する。

Essential oil 中の Carvone (II), Pulegon (IV), Diosphenol (IX)⁽¹²¹⁾ 及び Piperitone (III)

第 12 表

I 類	R	$-E_{1/2}$ v. vs. NCE
(I) Pyrethrin-I	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—
(II) Cinerin-I	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	—
(III) "Pyrethrins"-I	混 合 物	1.25
(IV) Allethrin	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	—
α -dl-trans-isomer	//	1.27
dl-cis-trans-isomer	//	1.27
dl-cis-isomer	//	1.27
dl-trans-isomer	//	1.27
(V) Ethythrin	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1.27
(VI) Methythrin	$-\text{CH}_3$	1.27
II 類		
(VII) Pyrethrin-II	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—
(VIII) Cinerin-II	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	—
(IX) "Pyrethrins"-II	混 合 物	1.23
アルコール成分		
(X) Pyrethrolone	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—
(XI) Cinerolone	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	—
(XII) Allethrolone	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.45
(XIII) Ethythrolone	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1.45
(XIV) Methythrolone	$-\text{CH}_3$	1.45

Pyrethrin I 類

Pyrethrin II 類

テルコール成分

(8) Steroids

-Ketosteroid 及びそれらの Hydroxysteroid が
ポーログラフ法により研究されている。

3-Ketosteroid, 3-Keto- Δ^4 -unsat.-steroid, 17

(a) 3-Ketosteroid

例えば Cholestanone (I) は酸性では不安定にして高 pH で還元波を示すが、定量には適しない⁽¹²⁷⁾。

(b) 3-Keto- Δ^4 -unsat.-steroid

4-5 位に二重結合のある 3-Keto-steroid は最も広く研究されていて、Zuman 等⁽¹²⁸⁾によれば、例えば、 Δ^4 -Cholestenone (II), Methyltestosterone (III), Testosterone (IV), Pregosterone (V), Desoxycorticosterone (VI) はすべて二段還元波を示し、両波高は解離曲線状に変化して kinetic current の性質を含み、夫々の pK' は (II) 7.3, (III) 7.7, (IV) 8.2, (V) 8.9, (VI) 9.4 がえられたが pK 不明のため速

度恒数は求められていない。還元波の外に酸性側では接触水素波、アルカリ性では陽電位に吸着性の Pre-wave が現われる。

Kabaskalian-McGlotten⁽¹²⁹⁾ によれば、Cortisone (VII), Hydroxycortisone (VIII), Prednisone (IX), Prednisolon (X) の内前二者は一段の還元波（拡散支配, pH 5.5 での log-plot の傾斜 59mv, $E_{1/2} \sim \text{pH } 60\text{mv}$) を与えるのに

反し, (IX) は二段波, (X) は半波の点に小さい kink を生ずる, 之らの還元は

Pinacol 形成から更に脱水反応が起る。即ち、
(VII), (VIII) に対しては

(IX), (X) では

の如く進むと考えられた。

Δ^4 -Cholestenone (XI) は Δ^4 -Cholestenon
(XII) より二重結合が立体障害されにくいため*

(XI)

(XII)

(XIII)

* $E_{1/2}$ はより陽であり、拡散電流は分子量に逆比例する⁽¹²⁷⁾。

(c) 17-Ketostenid

C=C 結合がカルボニル基と共軛していないため直接には還元されないが、Girard D reagent (Dimethylglycylhydrazide) と反応 Hydrazone を形成させることにより間接的に還元波をうることが出来古くから利用されている。⁽¹³⁰⁾ 例えば, Androsterone (XIII) では次の

◆ の如くにして Hydrazone を形成する。この縮合反応の速度恒数及び平衡恒数は pH によって影響される。還元波は 4 電子還元で、波高は酸性では加水分解のため時間的に減少し、アルカリ性においては易還元性のカチオンの減少のため低下する⁽¹³¹⁾。

又 Δ^4 -3-Ketosteroid においても同様 Hydrazone 形成が行われ、この時には 17-Ketosteroid の場合より $E_{1/2}$ は約 250mv 陽になる。

(XIV)

(XV)

(XVI)

か、更に Hydrazone 誘導体として還元波をうる方法が利用されている。Cholesterol (XVI) 及び Stigmasterol (XVII) はこの方法によって還元波がえら

れた。

(d) 12-Ketosapogenin

この内 12-CO に共軛した 9, 11 位に二重結合を有する 9, 11-Dehydromanogenine(XVII)

のみが還元波を示す ($E_{1/2} = -1.72\text{v. in } 0.3\text{ n LiCl, Benzene-MeOH (1:1)}$). 他の Hecogenine ($3\beta\text{-OH, 12-keto}$), Manogenine ($2\alpha, 3\beta\text{-OH, 12-keto, 4}^{\beta}$) 等は還元されない⁽¹³⁹⁾.

生体組織中の種々の Steroid は上の直接及び間接法によつて多数の研究者により定量されている⁽¹³⁴⁻¹³⁹⁾. 又 Formaldehydrogenic 及び Ac-

taldehydrogenic steroid は $\text{HIO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 酸化によつて生成される Formaldehyde 及び Acetaldehyde の

還元波測定から定量され、⁽¹⁴⁰⁾Sinomenine(XIX) は Buffer 中での一段波から構造中にカルボニル基に共軛した二重結合のあることがポーログラフ的に確められた⁽¹⁴¹⁾.

(9) Unsaturated Diketone

Ryvolova⁽¹⁴²⁾ の不飽和ジケトンカルボン酸エステル ($\text{ROCO}(\text{CH}_2)_n\text{COCH}=\text{CHCO}(\text{CH}_2)_n\text{OCOR}$) (I-VII) 及び Diacetylene(VIII)

I $n=2$ $\text{R}=\text{CH}_3$

II $n=2$ $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

III $n=3$ $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

IV $n=4$ $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

V $n=5$ $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

VI $n=8$ $\text{R}=\text{CH}_3$

VII $n=8$ $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

VIII $\text{CH}_3\text{COOH}=\text{CHCOCH}_3$

の結果によれば、エステル類は全 pH 領域で一

段波を示し、log-plot の傾斜は酸性で 30mv アルカリ酸で 40mv にして、 $E_{1/2}$ は n の如何に拘らず一定で、限界電流は拡散支配であつた。エステルの加水分解は酸性では無規され、 $\text{pH} > 9$ において限界電流は時間経過に伴つて減少する。(I~V) は $\text{pH } 4\sim 7$ にて約 1v 陰に接触水素波が現われ、光の照射により分解され酸性では約 150mv 陰に新しい還元波を示す。

Diacetylene(VIII) もエステルと同じ挙動を示す。この様に Ethylene bond がその両側でカルボニル基と共軛している場合には、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が易還元性となりカルボニル基よりも先に還元される。

以上脂肪族カルボニル化合物について手前勝手な分類の下に概説したが、文献不足の点、誤解の点御指摘下されば幸甚に存じます。

引用文献

- 1) 館編：「ポーログラフイー」岩波書店
- 2) I.M. Kolthoff, J.J. Lingane : Polarography, Interscience Publisher, New York, (1952)
- 3) R. Brezina P. Zuman, : Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie, Akademische Verlag, Leipzig (1956)
- 4) 館, 永田, 竹盛：「ポーログラフ分析法」分析化学講座 4 B, 共立出版
- 5) K. Schwabe : Polarographie und Konstitution organischer Verbindungen, Akademische Verlag, Berlin (1957)
- 6) S. Wawzonek : Anal. Chem., **21**, 61 (1949), **22**, 20 (1950), **24**, 32 (1952), **26**, 64 (1954), **28**, 638 (1956), **30**, (1958)
- 7) 館, 千田：化学の領域, **9**, 627 (1955)
- 8) R. Brdicka : Proc. I. Inter. Polaro. Congr. in Prague, III, 332 (1951) ; (訳) 永田：本誌 1 No. 4, 1 (1954), **2**, 3 (1955)
- 9) K. Wiesner : Anal. Chem., **27**, 1712 (1955)
- 10) 千田：本誌, **6**, 93 (1958)
- 11) L.P. Hammett : Physical Organic Chemistry, McGraww-Hill Book Company, Inc., (1940)
- 12) 小出：化学の領域, **8**, 287 (1954), **11**, 572 (1957)
- 13) 小出：電化誌, **23**, 484 (1955)
- 14) R. Bieber, G. Trümpler : Helv. chim. Acta.

- 30**, 706, 1109, 1286, 2000 (1947), **31**, 5 (1948)
- 15) K. Vesely, R. Brdicka : Collection, **12**, 313 (1947)
- 16) P. Federlin : Chim. e Ind., **35**, 758 (1953)
- 17) N. Landquist : Acad. Chem. Scand., **9**, 867 (1955)
- 18) R. Brdicka : Z. Elektrochem., **59**, 787 (1955) ; Collection, **20**, 387 (1955)
- 19) J. Koutecky : Collection, **21**, 652 (1956)
- 20) M.A. Loschkarow, A.I. Tschernikov : Zhur. Fis. Khim., **27**, 1718 (1953)
- 21) J. Roubal, J. Zdrazil, F. Picha : Prac. Lekar **4**, 283 (1952)
- 22) L. Serak : Chem. listy, **48**, 272 (1954)
- 23) M.S. Shul'man, O.F. Gavrikova, : Trudy. Vsesoyuz. Nauk, Issledovatel. Inst. Spirt. Prom., **1955**, 176
- 24) A.S. Boyord, S.N. Aleksandrov : Zhur. anal. Khim., **6**, 276 (1951)
- 25) D.A. Briker, W.D. Walters, : J.A.C.S., **77**, 1429 (1955)
- 26) W.B. Guenthers, W.D. Watters, ibid., **73**, 2127 (1951)
- 27) D.G. Hill, et al. : ibid., **74**, 5599 (1952)
- 28) W.A. Cannon : Anal. Chem., **22**, 928 (1950)
- 29) W.A. Canon, L.C. Jackson : ibid., **24**, 1053 (1952)
- 30) 宇佐美 : 分析化学, **4**, 424 (1955)
- 31) O. Schmidt, R. Manz : Klinische Wochenschrift, **33**, 857 (1955)
- 32) J.D. Cotman, Jr., G.C. Claver : Anal. Chem., **23**, 1711 (1951)
- 33) W. Dirscherl, H. Breuer : Biochem. Z., **321**, 508, 515 (1951)
- 34) W. Dirscherl, H.U. Bergmeyer : Ber., **82**, 291 (1949)
- 35) B.E. Gordon, L.C. Jones : Anal. Chem., **22**, 981 (1950)
- 36) J.B. Ley, C.A. Zambon : Chem. & Ind., **1956**, 146
- 37) G.A. Crowe, Jr., C.C. Lynch : J.A.C.S., **70**, 3731, 3795 (1948), **72**, 3622 (1950)
- 38) L.E. Smith : ibid., **75**, 574, 1508 (1953)
- 39) N. Landquist : Acta Chem. Scand., **9**, 1127, 1459, 1471, 1477 (1955)
- 40) M.G. Chasanov, C.C. Lynch : J. phys. Chem., **60**, 1151 (1956)
- 41) K. Zwick : Veterin. Cas. slov. Akad. Vied., **2**, 139 (1953)
- 42) K. Schwabe, E.J. Voigt : Z. phys. Chem., **203**, 283 (1954)
- 43) G. Semerano : Proc. I. Inter. Polaro. Congr. Prague, III, 194 (1951)
- 44) 永田 : 本誌, **3**, 24 (1955), **5**, 8 (1957)
- 45) P.J. Elving, C.E. Bennett : Anal. Chem., **26**, 1572 (1954)
- 46) J. Varlet, C.A. Albisson : Chim. anal., **38**, 313 (1956)
- 47) R. Bieber, G. Trümpler : Helv. chim. Acta, **31**, 5 (1948)
- 48) W. Stoll, et al. : Monatsh., **83**, 988 (1952)
- 49) J. Trnka : Proc. I. Inter. Polaro. Congr. Prague, III, 518 (1951)
- 50) P.J. Elving, C.E. Bennett : J.A.C.S., **79**, 1412 (1954)
- 51) S.M. Cantor, D.P. Peniston : ibid., **61**, 2113 (1940)
- 52) K. Wiesner : Collection, **12**, 64 (1947)
- 53) J.M. Los, K. Wiesner : J.A.C.S., **75**, 6346 (1953)
- 54) J.M. Los, L.B. Simpson, K. Wiesner : ibid., **78**, 1564 (1956)
- 55) P. Delahay, J.E. Strassner : ibid., **74**, 893 (1953)
- 56) W.G. Overend, et al. : Chem. & Ind., **1957**, 133
- 57) 塚本 : 農化, **31**, 884 (1957)
- 58) C.D. Hurd, et al. : J. Org. Chem., **18**, 186 (1953)
- 59) B.C. Bera, A.B. Foster, M. Stacey : J. Chem. Soc., **1956**, 4531
- 60) B. Jambor, L. Mester : Acta chim. Acad. Sci. Hung., **9**, 485 (1956)
- 61) J.W. Haas, Jr., C.C. Lynch : Anal. Chem., **29**, 479 (1956)
- 62) B. Jambor, K. Kisban : Acta chim. Acad. Sci. Hung., **9**, 493 (1956)
- 63) K.T. Williams, E.A. McComb, E.F. Potter : Anal. Chem., **22**, 1031 (1950)
- 64) M. Fields, E.R. Blout : J.A.C.S., **70**, 930 (1948)

- 65) D.M. Coulson, W.R. Crowell : *ibid.*, **74**, 1290, 1294 (1952)
- 66) A. Pacault, R. Pointeau : *Compt. rend.*, **236**, 2060 (1953)
- 67) F. Scrocco, F. Cappilina : *Boll. Sci. chim. ind. Bologna*, **12**, 101 (1954)
- 68) S. Basu : *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1175 (1956)
- 69) D.M. Coulson, W.R. Crowell, S.K. Tendick : *J.A.C.S.*, **79**, 1354 (1957)
- 70) A. Kirillova, I.A. Korshunov : *Zhur. anal. Khim.*, **6**, 107 (1951)
- 71) 矢野, 松本 : *工化*, **55**, 498 (1952)
- 72) M.I. Gerber, M.B. Neiman : *Zhur. Fiz. Khim.*, **29**, 533 (1955)
- 73) K. Schwabe, G. Ohloff, H. Berg : *Z. Elektrochem.*, **57**, 293 (1953)
- 74) J. Holubek : *Pharm. Zentralhlte*, **95**, 129 (1956)
- 75) K. Schwabe, H. Berg : *Z. phys. Chem.*, **203**, 318 (1954)
- 76) P. Zuman, F. Santavy : *Collection*, **18**, 28 (1953)
- 77) M.v. Stackelberg, W. Strecke : *Z. Elektrochem.*, **53**, 118 (1949)
- 78) V. Prelog, O. Hafliger : *Helv. chim. Acta*, **32**, 2088 (1949)
- 79) P. Zuman, M. Brezina : *Collection*, **15**, 839 (1950)
- 80) M.T. Falqui : *Rend. seminar. fac. sci. univ. Cagliari*, **26**, 181 (1956)
- 81) 清水 : *信州大学報*, **4**, 307 (1954)
- 82) M.T. Falqui : *Rend. seminar. fac. sci. univ. Cagliari*, **23**, 194 (1952)
- 83) M.I. Bobrova, N.S. Tichomirova : *Sh. Obsch-tsch. Chim.*, **22**, 2098 (1952)
- 84) P.J. Elving, R.E. Van Atta : *J. Elektrochem. Soc.*, **103**, 676 (1957)
- 85) O.H. Müller, J.P. Baumberger : *J.A.C.S.*, **61**, 590 (1939)
- 86) R. Brdicka : *Collection*, **12**, 212 (1947)
- 87) J. Koutecky, R. Brdicka : *ibid.*, 337
- 88) J. Koutecky : *ibid.*, **18**, 597 (1953)
- 89) J. Cizek, J. Koutecky : *ibid.*, **20**, 980 (1955)
- 90) 松田, 綾部 : *Bull. Chem. Soc., Japan*, **28**, 422 (1955)
- 91) V. Hanus : *Proc. I. Inter. Polaro. Congr.*, Prague, I, 811 (1950)
- 92) J.K. Palmer, C.O. Jensen : *Anal. Chem.*, **26**, 1049 (1954)
- 93) P. Zuman : *Chem. Zvesti*, **6**, 191 (1952)
- 94) A.L. Markman, Ya.I. Turyan, V.M. Algort : *Zhur. prikl. Khim.*, **26**, 500 (1953)
- 95) W.J.P. Neish : *Rev. trav. chim.*, **72**, 105 (1953)
- 96) P. Zuman : *Chem. listy*, **46**, 516 (1952)
- 97) *Ibid.*, **45**, 40 (1951)
- 98) S. Harrison : *Collection*, **15**, 818 (1950)
- 99) N.J. Leonard, H.A. Laitinen, E.H. Mottus : *J.A.C.S.*, **78**, 3300 (1953)
- 100) J. C. Pariand, et al. : *C.R. hebd. Seances. Acad. Sci.*, **239**, 1248 (1954)
- 101) D.H. Couch, W. Pigman : *Anal. Chem.*, **24**, 1364 (1952)
- 102) J.M. Bonnell, J.St. West, Jr. : *Proc. Florida State Hort. Soc.*, **68**, 146 (1955)
- 103) J. Dolezalek : *Akad. Zemedeske*, **24**, 355 (1951)
- 104) 丸田, 松原 : *農化*, **23**, 125 (1954)
- 105) J. Dolezalek : *Sborn. Cs. Akad. Zemedel.*, **5**, 355 (1952)
- 106) K. Schwabe, H. Berg : *Z. Elektrochem.*, **56**, 952 (1952)
- 107) 朝日 : *武田研年報*, **13**, 36 (1954)
- 108) 朝日 : *薬学*, **77**, 128, 132, 136, 140, 145 (1957)
- 109) S. Ono, M. Takagi, T. Wasa : *J.A.C.S.*, **75**, 4369 (1953)
- 110) S. Ono, M. Takagi, T. Wasa : *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 356 (1958)
- 111) J. Koutecky : *Collection*, **20**, 116 (1955)
- 112) S. Ono, M. Takagi, T. Wasa : *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 364 (1958)
- 113) R. Brdicka, P. Zuman : *Collection*, **15**, 766 (1950)
- 114) C.W. Johnson, C.G. Overberger, W.J. Seagers : *J.A.C.S.*, **75**, 1495 (1953)
- 115) S. Cabani, L. Ladiceci : *Gazz. chim. ital.*, **86**, 325 (1956)
- 116) E. Dyer, et al. : *J.A.C.S.*, **78**, 3384 (1956)
- 117) F. Santavy : *Collection*, **12**, 422 (1947)
- 118) G. Dusinsky, Z. Grunfova : *Ces. farm.*, **5**, 189 (1956)
- 119) K. Schwabe, H. Berg : *Z. Elektrochem.*, **56**,

- 961 (1952)
- 120) M. Cernoch, J. Dokoupil, B. Chutny : Chem. listy, **47**, 269 (1953)
- 121) B. Bitter : Collection, **15**, 677 (1950)
- 122) 清水 : 信州大学報, **4**, 313 (1954)
- 123) S. Shimizu : Bull. Agr. Chem. Soc., Japan, **20**, 84, 107 (1956)
- 124) 大岩 : 本誌, **2**, 83 (1954)
- 125) 山田, 等 : 防虫化学, **17**, 31 (1952)
- 126) 大岩, 等 : 同, **17**, 106(1952) **18**, 60, 143(1953)
- 127) V. Prelog, O. Hafliger : Helv. chim. Acta, **32**, 2088 (1949)
- 128) P. Zuman, J. Tenygl, M. Brezina : Collection, **19**, 46 (1954)
- 129) P. Kabaskalian, J. McGlotten : J.A.C.S., **78**, 5032 (1956) ; Anal. Chem., **23**, 1669 (1956) ; J. Electrochem. Soc., **105**, 261 (1958)
- 130) J.K. Walf, E.B. Hershberg, L.F. Fieser : J. Biol. Chem., **136**, 653 (1940)
- 131) M. Brezina, V. Volkova, J. Volke : Collection **19**, 894 (1954)
- 132) R.V. Oppenauer : Rec. trav. Chim., **56**, 137 (1937)
- 133) C. Ricciuti, C.O. Willits, M.E. Wall, M.M. Krider : J.A.C.S., **74**, 4461 (1952)
- 134) D.M. Robertson : Biochem. J., **61**, 681 (1955)
- 135) C.J.O.R. Morris : Rec. trav. Chim., **74**, 476 (1955)
- 136) C.J.O.R. Morris, D.C. Williams : Biochem. J., **54**, 470 (1953)
- 137) E. Demy-Ponsart, R. Vivario, C. Heusghem : Ann. d'endocrinol, **15**, 361 (1954)
- 138) J. Nosek, O. Krestyscova, R. Podivinsky : Proc. I. Inter. Polaro. Congr., Prague, III, 630 (1951)
- 139) W.R. Butt, A.A. Henry, C.J.O.R. Morris : Biochem. J., **42**, 447 (1948)
- 140) L. Strarka : Naturwiss., **44**, 585 (1957)
- 141) M. Maturova, O. Telupilova-Krestynova, F. Santavy : Chem. listy, **49**, 566 (1955)
- 142) A. Ryvolova : Collection, **22**, 1114 (1957)
- 143) M. Brezina, P. Zuman : Chem. listy, **47**, 975 (1953)
- 144) P. Zuman : ibid., **46**, 521 (1952)
- 145) E. Knobloch : Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **9**, 471 (1956)

第2回国際ポーラログラフ学会

1959年8月24日~29日に英国の Cambridge にて第2回国際ポーラログラフ学会が開かれます。学会は英国にある Polarographic Society により主催され、会長 J. Heyrovsky 始め世界各国の指導的なポーラログラフ研究者の主席が予定され、報告集は Heyrovsky 教授の第70回誕生日に捧げられることになっています。

理論、装置、及び応用等ポーラログラフの全部野にわたつての研究報告が受理されます。報文の送り先は次の通りです。

G.F. Reynolds, Esq., M.Sc., F.R.I.C.
Chemical Inspectorate, Ministry of Supply,
C.36. Royal Arsenal,
Woolwich, London, S.E. 18, England.

また学会に際して展示会、見学会、懇親会等も計画されております。