141. 榑井雅一郎, 佐用博照 : 定電位電解法の研究 (第 4 報*)

1-Nitro-1-pentene のポーラログラフィー及びその 0.01 M 溶液の定電位電解

Masaichiro Masui and Hiroteru Sayo : Controlled Potential Electrolysis. IV.
Polarographic Behavior of 1-Nitro-1-pentene and Controlled Potential
Electrolytic Reductions in 0.01M Solutions.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka**)

In order to study the mechanism of electrolytic reduction of α -nitroolefins, polarographic examination of 1-nitro-1-pentene and controlled-potential electrolyses at pH 2 and 6, and at various potentials were carried out. Representative polarograms are shown in Figs. 1 and 2, and their data are listed in Table I. The polarograms obtained were different with 10^{-2} and $10^{-3}\sim 10^{-4}$ M solutions. In controlled-potential electrolysis, the potential corresponding to the first wave in 10^{-2} M solution of pH 2 afforded valeraldoxime as the 4-electron reduction product, and at the potential corresponding to the second wave, formation of a substance giving positive reaction to N-alkylhydroxylamine⁵⁾ was observed. It was considered that a 6-electron reduction product, N-pentylhydroxylamine, had been formed in this case. The result was almost the same at pH 6 as at pH 2, but in controlled-potential electrolysis in lower potential corresponding to plateau-A of the first wave, at -0.70 V vs. S.C.E., colorless labile oil of b.p. 68° , with molecular weight of ca. 260 (by Rast method), was obtained besides valeraldoxime. This substance was considered to have been formed by the condensation of an intermediate and the starting material.

(Received May 8, 1957)

α -ニトロオレフィンの化学的還元は, その条件によつてアルドキシムもしくはアミンに還元されることが知られている¹⁾. また最近 complex hydride の使用によりニトロパラフィンに還元されることも報告されている²⁾. 著者等は先に 1-(2-furyl)-2-nitroethylene, ω -nitrostyrene, 1-nitro-3-methyl-1-butene のポーラログラフィー³⁾, 及び ω -nitrostyrene の定電位電解⁴⁾ について報告したが, 更に α -ニトロオレフィンの電解還元機構をくわしく研究するために, その代表的な物質として, 1-nitro-1-pentene を選びそのポーラログラフィー及び定電位電解還元について検討したところ, 結果は予想以上に複雑であつたが目的とする還元過程の一部を明らかにす

Table I. Half-wave Potentials and Diffusion Current Constants of 1-Nitro-1-pentene

pH	Concn. <i>M</i>	First wave						Second wave			Third wave		
		<i>A</i>			<i>B</i>			$\pi_{1/2}$	V_{ps} S.C.E.	i_a/c $\times 10^{-3}$	$\pi_{1/2}$	V_{ps} S.C.E.	i_a/c $\times 10^{-3}$
		$\pi_{1/2}$	V_{ps} S.C.E.	i_a/c $\times 10^{-3}$	$\pi_{1/2}$	V_{ps} S.C.E.	i_a/c $\times 10^{-3}$						
2.0	10^{-3}		-0.34	5.58	/	/		-0.77	1.30		-1.07	2.39	
	10^{-2}		-0.34	5.63	/	/		/	/		-1.19	2.79	
3.0	10^{-3}		-0.40	5.09	/	/		-0.86	1.45		-1.18	2.49	
4.0	10^{-3}		-0.48	4.06	-0.79	1.16		-0.98	0.96		-1.26	2.46	
6.0	10^{-3}		-0.56	3.91	-0.81	1.40		—	—		/	/	
	10^{-2}		-0.56	2.86	-1.20	2.28		/	/		/	/	
9.0	10^{-3}		-0.62	0.77	-0.88	0.87		-1.20	1.59		/	/	

* 第 3 報 : Pharm. Bull. (Tokyo) 4, 337(1956). ** Kitatoneyama, Toyonaka-shi, Osaka.

1) B. Reichert, W. Koch : Arch. Pharm. 273, 265(1935).

2) H. Shechter, D.E. Ley, F.B. Roberson, Jr. : J. Am. Chem. Soc. 78, 4984(1956).

3) M. Masui, H. Sayo : Pharm. Bull. (Tokyo) 4, 332(1956).

4) M. Masui, H. Sayo : Ibid. 4, 337(1956).

ることが出来たのでここに報告する。

(1) 1-nitro-1-pentene のポーログラムは前報³⁾に示した 1-nitro-3-methyl-1-butene と異なり更に複雑な波形を示すが、その波形はかなり明瞭である。各 pH における半波電位及び波高は Table I の如くである。またその代表的ポーログラム波を、Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。pH 2 の場合、第 1 波は前報と比較してその

Fig. 1. Polarogram of $10^{-3} M$ 1-Nitro-1-pentene (curves have been offset for clarity)

Fig. 2. Polarogram of $10^{-2} M$ 1-Nitro-1-pentene

i_a/c より考えて 4 電子還元、第 2 波及び第 3 波はそれぞれ 1 電子還元で計 6 電子還元が起つて N-アルキルヒドロキシルアミンに迄還元されると推定されるが、pH 3, 4, 6 の各場合の各波の i_a/c 及び pH 2 の各波の i_a/c を比較してみると、各波における電極反応が単純なものでなく混合して起つていると考えざるを得ない。そのため各波が何電子還元波であるかを、はつきりきめることは出来ない。pH 3 では第 1 波の波高が少し減少し、その代りに第 2 及び第 3 波の波高が少し増大している。また pH 4 では第 1 波が更に 2 つに分れ 4 段波のようになってはいるが、各波高比は簡単な整数比にならない。また pH 6 でも第 1 波が 2 つに分れ、第 2 波は支持塩の波と重つて明瞭でない。アルカリ性の場合一般の脂肪族ニトロ化合物の場合と同様に偽酸型の生成による波高の低下がみられる。溶液の濃度が $10^{-2} M$ になると、 $10^{-3} M$ の時とは全く異なつた波形を示す。即ち pH 2 の場合には明瞭な 2 段波になりその波高比は 2:1 で、その i_a/c はそれぞれ 4 電子、2 電子還元時の値とよく一致する。また pH 6 の場合は明瞭な 2 段波を示し、その波高はほぼ等しく、 i_a/c は pH 2 の第 1 波の i_a/c の約半分である。濃度の変化による半波電位の値は、第 1 波は、pH 2, 6 の両方共に一定不変であるが、第 2 波の半波電位は濃度の増加につれて負側に移動している。なお $10^{-3} M$ 溶液と $10^{-4} M$ 溶液との間には半波電位及び波形の差はない。

(2) 1-Nitro-1-pentene の $10^{-2} M$ 溶液の定電位電解：(i) pH 2; $10^{-2} M$ 溶液を、 $10^{-2} M$ 溶液のポーログラムの第 1 波の平坦部でかつ $10^{-3} M$ 溶液の第 1 波の平坦部に当る電位で電解し、4 電子還元生成体であるワレリルアルドキシムを得た。ここで得たオキシムのポーログラムは、pH 2 で半波電位 $-1.07 V$ vs. SCE の明瞭な 1 段波を示し、pH 6 では支持塩の波と重つて存在し、pH 9 では還元波を示さないことから、得られたオキシムは $10^{-2} M$ 溶液の第 1 波の還元生成体であることが確認された。

(ii) 上と同じ液を更に高い電位、即ち $10^{-2} M$ 溶液では第 1 波の平坦部であるが、 $10^{-3} M$ 溶液では第 2 波の平坦部に当る電位で電解したところ、上記と同様にワレリルアルドキシムを得た。

(iii) 上と同じ液を $10^{-2} M$ 溶液の第 2 波、 $10^{-3} M$ 溶液では第 3 波の平坦部に当る電位で電解したところ、N-アルキルヒドロキシルアミンの定性反応⁵⁾は陽性であつた。これは多量共存する無機塩と非常によく似た性質を有しているため、結晶として取り出すことは出来なかつた。

(iv) pH 6; $10^{-2} M$ 溶液の第 1 波 B 部の平坦部に当る電位で、 $10^{-2} M$ 溶液を電解し、4 電子還元生成体であるワレリルアルドキシムを得た。

(v) 上と同じ液を $10^{-3} M$ 溶液の第 1 波部 B の平坦部でかつ $10^{-2} M$ 溶液の第 1 波 A 部の平坦部に当る電位で電解しても、上記と同様にワレリルアルドキシムを得た。

(vi) 上と同じ液を $10^{-3} M$ 溶液の第 1 波 A 部の平坦部に当る電位で電解し、少量のワレリルアルドキシムと、bp₃ 68° で分子量約 260 (原料の 1-nitro-1-pentene の分子量 115) の油状物質を得た。この物のポーログラ

5) 梶井、藤岡：分析化学 6, 762(1957)。

ムは pH 2 で半波電位 -0.62 V vs. SCE , pH 6 で -0.74 V vs. SCE の明瞭な 1 段波を示した。

考察 10^{-2} M 溶液 pH 2 のポーラログラムについて考えてみると, $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ M}$ 溶液の場合より波形が簡単に ω -nitrostyrene の波形とよく似ており, 第 1 波と第 2 波の波高比は丁度 2:1 で, その ia/c を ω -nitrostyrene と比較すると第 1 波が 4 電子, 第 2 波が 2 電子還元であると推定される。一方定電位電解によつて得られる物が, それぞれオキシム, 及びヒドロキシルアミン反応⁵⁾ 陽性物質であることからこの推定が正しいと考えられる。 10^{-2} M 溶液の定電位電解では (i) でも (ii) でも同様に 4 電子還元生成体であるオキシムを得ることから, 電解は 10^{-2} M 溶液のポーラログラムに従つて進行することがわかるが, 10^{-3} M 溶液の第 2 波が何を意味するかは, これだけでは推定することが出来ない。

pH 6 の場合, 10^{-2} M 溶液と 10^{-3} M 溶液のポーラログラムの相違は pH 2 の時より遙かに甚しく, その波形は全然異なっているが, その第 1 の原因は溶液が濃厚である時第 1 波 A 部で還元されて出来る中間体が電解液に不溶であることで, これは定電位電解中の溶液の白濁から明らかである。第 2 に中間体との間に縮合が起つて dimer が生成することが考えられ, 実際にそれらしい物質が (vi) で得られている。それ故第 1 波 A 部の波はオキシムの生成に相当する波であるが, 濃度の濃い程この条件では二次反応の進行する度が多く, その方の ia/c 値は減少するが, 対応するだけ第 1 波 B 部の ia/c は増加しているものと考えられる。そして設定する陰極電位の大なる程この中間体の二次反応生成速度に比し, フレリルアルドキシムへの還元への相対的な速度が大となるから得られるオキシムの量が増加する一方二次反応生成物の量が減少し, (iv), (v) では二次反応物が殆んど得られなかつたと考えられる。このように濃度により波形が甚しく変化する物質の場合には, 単純な電極反応の考えのみでは解釈がつけ難く実際に定電位電解により生成物を分離して考察することが必要であるが, 10^{-3} M 以下の非常に薄い溶液を電解して, 生成体を取り出すことは, 生成体が水に溶け易くかつ結晶し難い時には非常に困難である。(vi) で得られた二次反応生成物と考えられる物質は液体で結晶化出来ず予想される化合物を従来の文献中に見出し得なかつたため, また不安定で数時間後着色してくるため何であるか確認出来なかつた。以上のことから第 2 報で予想した如く α, β 不飽和ニトロ化合物の電解経路は, 主として 4 電子還元によつてオキシムを生じ, 場合によつてはこのオキシムが更に 2 電子還元を受けるのであるが, 条件によつては副反応を起して dimer を生ずる場合があることを明らかにした。

終りに臨み, 種々有益な御助言を賜つた滝浦教授に衷心より感謝の意を表する。

実 験 の 部

1-Nitro-1-pentene ニトロメタンとブチルアルデヒドより常法により合成再蒸留。bp₃ 47~49° 微黄色液体。

緩衝溶液 ポーラログラム用は Britton-Robinson の緩衝溶液に KCl を 0.1 M になるように加えて使用, 定電位電解用は, pH 2 の溶液は $0.5\text{ M H}_3\text{PO}_4$ と $0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$ の等量混液を 5% NaOH で pH を調節, pH 6 の溶液は 1 M NaOAc 溶液に氷酢酸を滴下して pH を調節したものを使用, この両者でポーラログラムの変化はない。以上は総て EtOH 10%を含む, pH 値は東亜電波製 pH メーター model HM-5 により測定。

装置 ポーラログラム装置は柳本製 PEL-3 型ガルバ感度 $1.03 \times 10^{-9}\text{ A/mm/m}$ $25 \pm 0.1^\circ$ の恒温槽を使用。定電位電解装置は柳本製 V-E Model-3。電解槽は 1 L 入四頸平底コルベン型, 水銀表面積約 50 cm^2 , 攪拌はマグネチックスターラーを使用, 溶液中の酸素の除去は N_2 ガスを使用, 定電位電解中は適当に外側より冷却して液温を 25° 以下に保つた。

定電位電解 (i) pH 2 の緩衝溶液 540 cc に 1-nitro-1-pentene 0.7 g を 60 cc の EtOH にとかして加える。この液を -0.65 V vs. SCE で 4 時間電解, 電解電流が殆んど残余電流値に迄減少後 Et_2O で抽出して得た油状物を減圧蒸留 bp₁₀ 69°, 無色の油留出, 間もなく結晶化, 石油エーテルより再結晶。mp 52° 無色楕状結晶 (フレリルアルドキシム mp 50°⁶⁾)。又この結晶は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応して黄色の結晶を生成, mp 109° フレリルアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン⁷⁾ (計算値 C 49.62, H 5.30, N 21.04, 実験値 C 49.42, H 5.30, N 20.97)。故にこの結晶はフレリルアルドキシムである。

(ii) 上記と同じ液を -0.95 V で 5 時間電解した所上記と同様にしてフレリルアルドキシムを得た。

(iii) (i) と同じ液を -1.30 V で 5 時間電解, Et_2O で抽出される物なし。N-アルキルヒドロキシルアミンの定性反応⁵⁾ 陽性, 電解液を減圧で濃縮乾固し EtOH で抽出するもほとんど EtOH に移行せず, 無機塩の分離が困難で N-ベンチルヒドロキシルアミンを取り出し得ず。

6) Beilstein I, 676.

7) Heilbron, Bunbury: "Dictionary of Organic Compounds."

(iv) pH 6 の緩衝溶液 540 cc に 1-nitro-1-pentene 0.7 g を 60 cc の EtOH にとかして加えた液を -1.50 V で電解。電解開始後間もなく液が白濁、それと同時に電解電流が急に減少しその後殆んど一定値を保ち電解電流が残余電流値迄減少するのに長時間を要した、液の濁りは徐々に減少する。電解終了後 Et_2O で抽出、得た油状物質を減圧蒸留、ワレリルアルドキシムを得た。

(v) 上記と同じ液を -1.05 V で 7 時間電解し、同様にワレリルアルドキシムを得た。

(vi), (iv) と同じ液を -0.70 V で 5 時間電解。電解終了時液は相当濁っている。この濁りは液を酸性又はアルカリ性になると透明になる。電解液を Et_2O で抽出して得た油状物質を減圧蒸留 $\text{bp}_3 45^\circ$ の少量の油を留出後間もなく結晶化、これはワレリルアルドキシムであつた。次いで $\text{bp}_3 68^\circ$ の無色の油を得。この油は時間が経つと微黄色を帯びてくる。分子量は Rast 法 (カンファー 75.78 mg, この物質 3.047 mg, 融点降下約 6°) により測定結果約 260 であつた。

大阪大学薬学部

UDC 547.576

142. 塚本 赴夫**, 由比 顕之介***: ハロゲンサリチルアルデヒドの研究 (第 1 報*)

一級アミン試薬としてのハロゲンサリチルアルデヒド

Takeo Tsukamoto and Kennosuke Yuhi: Studies on Halogenosalicylaldehyde. I. Halogenosalicylaldehyde as Reagent for Primary Amines.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu,** and Laboratory, Hygienic Institute of Yawata Hospital, Yawata Iron & Steel Works, Ltd.***)

From the fact that 5-bromo-, 3,5-dibromo-, 5-chloro-, and 3,5-dichlorosalicylaldehyde, obtained by bromination or chlorination of salicylaldehyde, are stable and reactive, the possibility of their use as a reagent for primary amines was examined. It was thereby found that these four kinds of halogenosalicylaldehyde would be utilizable as an analytical agent for primary amines since they easily form the Schiff bases which can be separated by simple means. Conditions for these separation and identification were examined using 16 kinds of aromatic amines and two kinds of aliphatic amines. Melting point, crystal form, and elemental analytical values of their Schiff bases were listed in Tables I~IV).

(Received August 12, 1957)

サリチルアルデヒドはアセトン体検出用として実用されており、脂肪族アミンの定量への応用に関する研究が多数報告されている¹⁻³⁾。Brewster 等⁴⁾ はサリチルアルデヒド、5-bromosalicylaldehyde 及び 3,5-dibromosalicylaldehyde とアミンとの Schiff 塩基が光熱に対し安定なる事を報告し、Lawrence, Harvey⁵⁾ は *o*-hydroxybenzaldehyde 類の確認にエチレンジアミンとの Schiff 塩基をあげている。著者等はハロゲンサリチルアルデヒドがそれ自身安定な結晶であり、一級アミンと容易に反応し有色結晶を生成する点に着目し一級アミンの定性試薬として用いるか否かを検討した。5-bromo-, 3,5-dibromo-, 5-chloro-, 3,5-dichloro-salicylaldehyde の 4 種をえらび、その各々について 18 種類のアミン確認の反応条件、結晶形、結晶の融点、元素分析値を確かめた。試薬は Beilstein 記載の方法に従い合成した。それぞれの反応式は Chart 1 に示す。融点、oxime の融点は共に文献記載のものとよく一致する。

一級アミンとの反応は Schiff 塩基形成の縮合反応によるもので反応式は Chart 2 に示す。芳香族アミンとの反応ではアミンと当量の試薬を加えエタノール溶液中 $10\sim 20$ 分加温する事により完結し定量的に反応する。脂肪族アミンとの反応完結には $2\sim 3$ 時間を要し収率 $50\sim 60\%$ である。使用した試薬は反応物を酸性にて加温する事

* 一部を第 76 回日本薬学会年会 (1956) で発表。 ** Katakasu, Fukuoka.

*** Tori-machi, Yahata.

1) J. E. Jackson: Anal. Chem. **25**, 1764(1953).

2) J. Johnson, G. Funk: Ibid. **28**, 1977(1956). 3) J. M. Albert: Ibid. **29**, 1502(1957).

4) C. M. Brewster, L. H. Millam: J. Am. Chem. Soc. **55**, 763(1933).

5) M. L. Lawrence, D. Harvey: Proc. Iowa Acad. Sci. **52**, 191(1945) (C. A. **41**, 110(1947)).