電 解 還 元

関 根 太 郎*

Electrolysis Reduction.

Taro SEKINE

I. 緒 言

有機化合物の還元プロセスに電解還元を利用しようとする最初の試みは、歴史的にはきわめて古く約 125 年以前の Kolbe の時代にさかのぼるものと言える。しかしこの分野の研究が大きくとり上げられたのは前世紀末から今世紀始めにかけての Harber らの時代になってからである。彼は特に陰極電位に注目し、これを変えることによって（当時は水素過電圧の異なった金属を使用することによりこの目的を達成しようとした）同一被還元物質から出発しても還元段階の異なった生成物の得られるいくつかの例を示し¹⁾、このことからいわれる水素過電圧の変化の重要性を強調し、この分野の研究における古典的基礎となる思想をうちたてたことはきわめて意義深いものがある。

その後 1910 年頃まで、Tafel, Müller, Elbs, Fichter らの手により、比較的構造の簡単なアルデヒド類、ケトン類、ニトロ化合物、有機酸類の還元反応を中心として極めて多岐にわたる研究が行なわれ、これらの反応の様相がしだいに明らかとなってきた。その後 1930 年頃までの間これらの反応を工業的規模で行なうための開発研究の段階に入り上述の研究に対する改良が熱心に行なわれ、電解条件の再検討と併せて、装置上の工夫改良も多く提案され、きわめて多数にのぼる特許を生むに至った。

このような努力がはらわれたにもかかわらず、後にくわしく述べるような有機化合物の電解プロセスのもつ宿命のともいえる欠陥の故に、これのもつ利点はむしろ蔭のうすいものとなり、一方長足の進歩を示した他の合成法におされて実際に企業化されたものはきわめて限られたものとなった。

実用的有機合成プロセスとしての価値がうすれこの方

面の研究が小康状態となっていた間に、電気化学の分野においては電極反応の解析が大きな関心事となってきた。たとえば、先に触れた Harber の提唱になる水素過電圧の問題にしても、その内容がある程度明らかとなり²⁾、また古くからとり上げられてきた代表的電解反応の起る電位が特定の条件下で正確に測定されるようになった（たとえばポーラログラフィー等のテクニックが多いに役立った）。このような状況のもとで、有機化合物の電解反応についての興味はむしろ電気化学の基礎的な研究対象となり近年に至った。

本項では先づ、現在の諸研究を理解するために必要となる一般的基礎の考え方を簡単に述べ、ついで過去約 10 年間における研究の動向について記し、最後に、現在興味をもたれている問題について述べることにする。

II. 基本的考え方

1. 電解還元反応の型式 電解液中でイオンとして解離していないような有機化合物にあっては、無機イオンのイオン価の変化のような場合は異なり、陰極での水素との二次的反応であろうというのが古くからの考えであった。すなわち

で示されるものと考えられてきた。

しかし近年の研究の結果から、このような考え方では説明のつきかねる事実が確められ、まず陰極上で有機化合物に電子の付加が起ることがあることが明らかになってきた。このプロセスは

で示される。またこの還元型式と関連して、有機電極反応の一特徴である遊離基生成反応が起る場合があり、こ

* 東京工業大学応用電気化学科（東京都目黒区大岡山 1）

れはまたいわゆる遊離基反応としての立場から、あるいは生成遊離基と陰極自体との反応という立場からも考慮されるべきであろう。

また反応によっては陰極材料との化学反応を前提としたいいわゆる溶解陰極による還元方式もあり簡単には、

(ただしMは陰極金属を示す)

で示され、被還元物質と陰極との反応によって生成した金属イオンの再電着に対応して電流が消費されるものもある。

このほか後に実例をあげて示すように水銀極上では還元反応速度がきわめて遅く、ポーラログラフィーでは還元波を示さないが、パラジウム黒陰極のようないわゆる表面接触作用のある陰極を用いることにより還元反応を起し得る場合もある

2. 電解還元の特徴

i. 長所と考えられる点 電解還元法と他の有機化学的還元法とを比較してみると第1の長所は、電解法では(主として電解液中の H^+ と陰極からの電子とが化学法における還元剤に相当するので)、生成物に不純物が混入するのを防止し得ることである。次には還元が段階的に起るような場合に陰極電位を適当に選ぶことによりある特定の還元段階で反応を止めることができる。

また通常の化学法とは異なった機構による反応が起るような場合には電解法による特殊反応も期待し得る。

ii. 短所と考えられる点 電解反応は原則として電極表面だけで起る不均一系表面反応であり、このことから単位容積、単位電極面積、単位時間当りの反応量が限られる。

また有機化合物は有機酸類、アミン類等特別のものを除いては、それ自身でイオンに解離することがないので多くの無機化合物の電解の場合のようにこれをそのまま水を加えて電解液として使用できず、電導性を与えるために反応とは直接関係のない無機塩、酸等を加えねばならぬことが多い、しかもこの場合被還元物の濃厚溶液(勿論電導性をもった)を電解液とすることが望ましいという一般常識にもかかわらず、有機物の中には電解において最も一般的かつ良好な溶液である水に対する溶解度が十分でなかったりあるいは全く不溶であることが多く、水アルコール系その他の有機溶媒を含んだもの、あるいは有機溶媒そのものを使用せねばならないことがしばしばあり、このような場合には電導性を与えるための

電解質の添加がいちぢるしく制限され、なかなか望むような電解液の組成をきめることが困難な場合が多い。

さらにまた有機化合物の還元反応においては電解中pHの変動により、原料、中間生成物または目的とする生成物の分解をはじめとする種々の副反応が起ることも考えられ、特に中性付近で終始しなければならないようなときには一考を要する。

特に実用的観点からすれば生成物が簡単に電解液から単離し得る方法があるということも重要な点の一つである。

III. 近年の研究

1. ニトロ化合物の還元 ニトロ基の還元反応は、歴史的にも、またとり上げられた対象の数からいっても、最もよく研究の行なわれたもので、特に、ニトロベンゼン、および置換基をもった芳香族ニトロ化合物の還元反応が主要な部分をしめてきた。

有機化合物のポーラログラフィーにおいて、最初にニトロベンゼンのポーラログラムが測定されたことから分るように、一般にニトロ化合物は良好なポーラログラフ波を示すことが古くより知られてきた⁹⁾。これと関連して、主として1950年以後急速に発達したいわゆる定電位電解法を導入した研究も行なわれている。その基礎となっている考え方の一つは、ニトロ化合物からアミノ化合物まで順次還元されて行くプロセスが、いわゆる電位支配のものである(程度の異なった各還元段階から次のさらに進んだ還元段階に移る反応の起る陰極電位はある定まった値を有し、したがって陰極電位をある定まった値にとれば定まった生成物が得られと)というHarber以来の考え方である。

さて、ニトロ化合物の還元反応の典型的な例である、ニトロベンゼンの電解還元において、その条件によりいろいろな生成物を与えることは周知の通りである。今このことを、アルコール-アルカリ水溶液中で、の場合について考えてみると、陰極電位が重要な因子となっていることがよく理解される。ポーラログラフィーにおいてはこのような条件下(pH=12.1)でニトロベンゼンは水銀滴下陰により、 $-0.67\text{ V vs. S.C.E.}$ で4電子還元を受けることが知られており、一方ニトロソベンゼンはこれと同じような条件下で $-0.48\text{ V vs. S.C.E.}$ で還元を受けることを考え合わせれば、ニトロベンゼンよりニトロベソソベンゼンの方がはるかに強い複極作用があるから、ニトロベンゼンの還元により一たん生成したニトロソベンゼンはただちにフェニルヒドロキシルアミンにまで還元を受け、次でこれがさらに還元を受けた生成物に変わ

て行くべきである。したがって、かろうじてフェニルヒドロキシルアミン生成反応の起るような陰極電位 (-0.67 V 迄) で電解を行なう (実際には鉄, ニッケルのような水素過電圧の小さい陰極を用いるかあるいは定電位電解のテクニックにより陰極電位を適当に規正して電解すればよい) と最終生成物としてアゾオキシベンゼン ($-0.74\text{ V vs. S.C.E.}$ の還元電位を有する) が高収率で得られることがわかる。かくして得られたアゾオキシベンゼンは, さらに負に分極した陰極上では最終的にはヒドラゾベンゼンにまで還元される⁹⁾。この電解還元反応の経路を図示すれば次の 図 1 の通りである。

図 1

しかしながら, さきに述べたように電解液中にはアルコールのような有機溶媒を多量加えることなしに電解を行なうことが望ましい。ここでニトロベンゼンをはじめとし, 還元中間体, ならびに生成物はいずれもアルカリ水溶液に難溶あるいは不溶である。したがってこれをそのまま還元するためには強いかきまぜを行なって乳化状態にすることを必要とする。特にアゾオキシベンゼン生成段階でのかきまぜが不十分であるとアニリンへの還元が盛に起るようになる。このことから分るように電解液自体の強いかきまぜではアゾオキシベンゼンへの縮合反応の進行を促進するが, 電解反応の特殊性から電極での電子授受をともなうアゾオキシベンゼンからの還元を容易にするためには電極面付近でのエマルジョン粒子の微粒化およびその電極への衝突の良否が大きな因子となる。このようなことからかきまぜの状態という観点からいっても電解槽のデザインに注意を要する。

以上還元電位という観点から検討を加えたのであるがこれは, その電位においてある特定の反応が起り得るということであって, 実際問題としてはその反応が希望する程度の反応速度をもたせるということも大切なことである。そこで, この点に注目して検討を加える。従来ヒドラゾベンゼンの化学法による製造において, アルカリ亜鉛末法が広く行なわれ (現在では亜鉛末の代りにケイ素鉄を用いる方法が開発されているが), この反応が極め

て円滑に進むことがよく知られている。そこでこの反応を電極反応にとり入れ 2.1. [3] 式のような機構による電解方式が提案され電解反応の速度を従来法に比して10倍程度に増大させることに成功した⁹⁾。この方法の骨子となる点は電極表面を被還元物質といわゆる化学的に反応し易い金属で覆っておいてその化学的 (電気化学的) 反応と区別して) 反応に相当する速度で消費された金属をまた金属の形で回収しようとするものであるから, 電解液のアルカリの強さ, 被還元物質の量および微粒化の状態, 温度等の条件が定めればそれに応じて陰極基体単位面積上を覆う反応性表面金属の種数 および 量は定まる。この目的に添う金属としては亜鉛, 錫, カドミウム, 鉛等があげられ, その量は 0.075 mol/dm^2 以上程度とされている。

なおフェニルヒドロキシルアミンは酸性メデイウム中では 図 2 に示すような反応を起すものとされている。

図 2

以上の問題を具体的に説明するため, 筆者等の行なったやや大規模な電解試験における電解条件とその結果をあげておく⁹⁾, すなわち小規模実験により, 電解液組成,

図 3

陰極材料(この場合特に陰極基体を被っている表面材料の種類と量), 電解温度, 陰極電流密度, かきまぜの強さおよびその形式等についての基礎データを取りこれより図3に示すような電解槽を試作使用した。

その結果は表1に示すように小規模実験で得られた結果⁹⁾をほぼ再現することができた。なおこの間の電解液回復使用の要領物質収支, 電力消費等の概要は図4

表 1

第 1 回		第 2 回
電解条件		
陰極(基体-表面)	Pb-Zn(Zn 0.1 mol/dm ²)	Pb-Zn(Zn 0.1 mol/dm ²)
陰 極 液	ニトロベンゼン 1500 g	ニトロベンゼン 1500 g
	カセイソーダ 1.5 kg	第1回終了後のロ液
	水 14 l	
	トルエン 1.5 l	
陽 極 液	カセイソーダ 20% 溶液 10 l	カセイソーダ 20% 溶液 10 l
電 流	256 A	262 A
陰極電流密度	17.2 A/dm ²	17.6 A/dm ²
浴 電 圧	9.7 V	9.0 V
通 電 量	1830 A·hr(113%)	1701 A·hr(104%)
電 解 温 度	90~91°C	90~91°C
かきまぜ (nL ² p/μ)	径 8 cm, 300rpm (2×10 ⁴)	径 8 cm, 300rpm (2×10 ⁴)
電 解 結 果		
生 成 物	902 g	1102 g
{ ヒドラノベンゼン アゾベンゼン アニリン	2004 g	89.5%
	—	98 g 4.4%
	—	53 g 2.3%
電 流 効 率		83%

図 4

に示す通りである。

なおここで浴電圧の大きいのはここで使用している。アルミナを主体にした耐アルカリ隔膜の気孔率, 電槽の撹拌型式と関連して極間距離の大きいことなどが大きな原因となっており, このような点についてもまだ改良すべき余地を多く残していることを付記しておく。

このほか置換基を有する芳香族ニトロ化合物の還元についても, それらの化学的性質あるいは物理的性質の違いにより若干の差はあるが, 本質的にはほぼ同じように考えて間違いはない。そこでこれらを一括して近年行なわれた研究の概要をまとめてみよう。まづニトロベンゼンのアルカリ性電解還元(エマルジョンの状態)によるヒドラノベンゼンの製造については, さきにその内容について一部触れたように, その還元機構を解析しさらに実用化を目標とした筆者らによる一連の研究⁹⁾のほか Atanasiu らによる2段に分けた還元方式(第1段は Fe 極を用いアゾオキシ体まで還元, ついで第2段は電解液中に PbO を添加し強いかきまぜの下で電解を行なう方法)¹⁰⁾, また Fe 基体上に Pb を電着した回転陰極を用いた Udupa の報告がある¹¹⁾。奥田らによる鉄陰極に Pb 塩を添加剤として用いた *o*-クロロニトロベンゼンよりヒドラノ体製造をはじめ⁹⁾, 筆者等の行なったアルカリエマルジョンでいわゆる可溶性陰極(スポンジ状 Zn)を用い, *o*-ジアニシジン, ジクロロベンチジン, *p*-ヒドラゾトルエン等の製造を目的とした報告がある⁹⁾。ジニトロベンゼン類の電解還元につき Halleck ら¹²⁾はアルカリ性下での反応の機構をポーログラフ法, 定電位電解

法とを併用して解析し, *m*-体は先に述べた Haber 型の反応でアゾオキシ体を生成するが, *o*, *p*-体ではヒドロキシアミノ体が安定に得られることから中間体として生成したキノイドイオンの安定性について論じている。Terminasyan¹³⁾ は希アルカリ含水メタノール溶液中で Pb 陰極を用いて *o*-ニトロアニリンを還元し 83% の収率で *o*-フェニレンジアミンを得ているが, 特にこの際陰極材料の選定が重要なことを述べている。またこの種反応における電解槽構成材料についての特許もある¹⁴⁾。

つぎに酸性下の条件で芳香族ニトロ化合物から相当するアミノ体の電解還元について, Izgaryshev らは数種のものについてその反応機構を論じさらにこの場合の陰極材料の問題に言及しこの反応が後に 3.3 で述べるいわゆる陰極金属の接触作用に基づくもので

構を理解することはできない。このような理由から、電極面で生成した遊離基がただちに電極上で中間体である有機金属化合物(場合によっては電極上に配位したような形のときもある)となり、さらに還元、脱水により、ジイソプロピル金属化合物となり最終的には炭化水素(プロパン)になるものと考えられる。このことはたとえば電解中少量得られるジイソプロピル水銀(あるいは鉛)を単離し、これの分解反応によりプロパンを生成すること等から説明出来る。特にこの電解反応が光の照射の強響があることも注意すべきである。しかもここで注意すべきことは通常の光照射(電解を伴わない場合)とはやや異なった生成物を与えることであり、このことから電極反応の特異性を知ることができる²⁵⁾。

このようにこの種反応においては生成遊離基と電極材料との相互関係が重要な意義をもっているのだたとえば Swann, Jr. は種々の脂肪族ケトンの種々の電極材料を用いた電解を行なってきている²⁶⁾。もちろんこの反応についてもさきのニトロ化合物の場合同様電位的な観点から進められた研究も数多く見られる²⁷⁾。特に芳香族ケトン是一般にポーラログラムの測定により得られる2段の還元波に対応する電位で主としてピナコールおよびカルピノールが得られることからその反応の電位的解明を試みているものもある。さらに、このような考え方に立ってたとえば Allen らは 4-メトオキシアセトフェノンと 4-アミノおよび 4-ジメチルアミノアセトフェノンとの還元的縮合反応により混合ピナコール類を得ている²⁸⁾。すなわち Hg 陰極を用い酢酸カリを含む含水アルコール溶液中でそれぞれ -1.80 V , -1.90 V (vs. S.C.E.) の陰極電位で定電位電解を行ない収率 23% および 38% で目的物を得ている。また同様な方法で 4-アミノおよび 4-クロロアセトフェノンより 2-*p*-アミノフェニル-3-*p*-クロロフェニル, 2-*p*-メトキシフェニル-3,3'-ピリジル, 2-*p*-クロロフェニル-3,3'ピリジルおよび 2-フェニル-3,3'-ピリジル-ブタン-2,3 ジオールを得ている。さらに彼らは通常の化学法では合成の困難な 3-アミノアセトフェノン類からこれに相当するピナコール類の電解合成を試み成功している。同じく定電位電解法により脂肪族ケトンと芳香族ケトンとの反応性の差を中心とし、これらの還元機構について検討を加えたものとして新居²⁹⁾の研究をあげることができる。すなわちシクロヘキサノンの還元においては、酸性中では定電位電解法により反応の起る電位を明らかにし、その生成物についても検討を加え、Pb, Sn 陰極では主としてシクロヘキサノール(特定条件下では一部ピナコール) Hg 極ではシクロヘキサン, ジシクロヘキシル水銀, Zn, Sn ではシク

ロヘキサンが、またアルカリ性では Zn, Sn 極でシクロヘキサノールが得られている。イソフロロンについては酸性、アルカリ性いずれの場合も二量体ジケトンが得られることが明らかとなっている。またアセチルベンゾイルについては、そのポーラログラムとマクロ電解との関連につき検討を加え Hg 極を用いた -0.6 V vs. S.C.E. における定電位電解で α -カルボニル基が還元されてピナコールをまた Hg, Cd を用いた定電流電解(この場合には陰極電位は終りに相当負に移っていると考えてよい)も併せ行ない生成物を比較している。さらにフルオレノンについても定電位電解, 定電流電解によりピナコールあるいはフルオレノール生成に対する条件の差を明らかにしている。

またケトンの電解還元機構とアルデヒドのそれとが極めてよく似ていることから、これら相互間の比較も盛に行なわれている。たとえば Wawzonek ら³⁰⁾の非水溶媒中での芳香族ケトン類, アルデヒド類の電解還元についての研究をはじめ Power らの研究をあげることができる。彼らはベンズアルデヒドほか10種にのぼる芳香族アルデヒド類について電解還元を行ないその機構として遊離基生成をあげ、芳香核の置換基の影響, pH の変化等とをそのポーラログラムから論じている³¹⁾。さらに α -メチルデスオキシベンゾインについてエチルアルコールと Na による化学還元と Hg 極による電解還元とを比較し、前者では *erythro*-, *threo*-アルコールを生成するのに対し、電極反応においては *erythro*-だけの生成が主反応であることをたしかめこれより電解還元における中間体の共鳴あるいは立体化学的な面から考察を加えその機構を明らかにしようとしている³²⁾。またやや複雑な化合物を取扱っている例としては, Eloffson による Mechler's Ketone の電解還元による *p,p*-ジメチルアミノジフェニルカービノールの製造を試みた報告³³⁾, Lund によるステロイドケトン類の定電位電解によるこれと対応するピナコール類の合成に関する報告³⁴⁾をはじめ従来から多くの報告がある³⁵⁾。

これらとはややおもむきを異にした研究として大戸等によるケトンのアンモニア付加物の還元による第一アミンの合成の研究がある³⁶⁾。すなわち、一般にカルボニル化合物はアンモニアと反応してアミノ付加体あるいはシツフ塩基を生成し、これを還元することによりアミン類を合成することができるはずであるが、従来この種の還元には専ら接触還元法が行なわれておりその生成物はほとんど第二アミンであることは周知の通りである。彼らは主として1級アミンの合成を目的とし、まず脂肪族ケトン中最も簡単なアセトンを選び、アセトン-アンモニ

ア水溶液の電解還元を行ない特に第一アミン(イソプロピルアミン)の直接合成の可能性を検討している。すなわち次のようなプロセスを推定し、この主反応と並行して起るジイソプロピルアミン生成反応をおさえるため、ポーラログラフ的測定結果を参考にし、イソプロピルアミンとアンモニアの解離恒数を考慮に入れて定電位電解的な考え方と電解液組成を適当に選ぶことにより、目的物を 73% の収率で得ることに成功している。

ケトン、アルデヒドのほかカルボン酸エステル類の電解還元も多くの研究の対象となっている。たとえば、小野らは芳香族カルボン酸たとえばフタノール酸³⁷⁾、およびそのエステル、ケイ皮酸³⁸⁾、芳香族アクリル酸およびそのエステル類について系統的に(ポーラログラフ的手法により)検討を加えカルボキシル基に隣る二重結合に対する水添による飽和化合物の生成等を報じている³⁹⁾。

なおこれらの反応の 合成的興味については Allen の著書の中にかなり詳細に触れられているので参考にされたい³⁵⁾。

3. 不飽和化合物その他の電解還元

ニトロ化合物、カルボニル化合物の電解還元のように系統的な研究とはいいい難いが、不飽和化合物の水添、脱ハロゲン、ニトリルの還元等について近年興味ある報告が多く出されている。これらの化合物の還元を行なうに当って、杉野ら⁴⁰⁾によるアンモニア性下で Cd 陰極を用いて 2-アミノ-4-クロロピリミジンの脱ハロゲンによる 2-アミノピリミジンの製造を目的とした研究、さらにこれに引続いてピリミジン核中に水添を受けた 2-アミノジヒドロ化合物、2-アミノテトラヒドロ化合物生成の機構についての検討のように、電解の起っている電位について(いわゆる電位的に)の観点からその真相を明らかにしようとしたものもあるし、また Shwarz⁴¹⁾らによる N-エチルピリジニウム塩類(4 位に -CN, -COOCH₃, -CONH₂ 基を有する)のアセトニトリルあるいは水溶液中での電解還元機構の解析のように、中間体として(電子還元を受けて生ずる)比較的安定な遊離基生成を前提とするもの等、前述のニトロ化合物、カルボニル化合物の還元の場合にその代表的考え方としてとりあげたのと同じようなタイプに属する考え方により説明されるものも多い。そこでこの項では前述のような機構では説明のつかない反応、すなわち電極の触媒的作用を前提とした反応の例をあげることにする。大戸らはシアナミドおよびジシアンジアミドの還元につき比較を行ないながらこの点を明らかにしようとしている⁴²⁾。ここで興味深い点は、まずジシアンジアミドの電解還元では Hg, Pb, Pd 黒陰極を用いれば還元が起るのに対し他の陰極

材料を用いたのではほとんど還元が起らない。さらに Pd 黒陰極では 2H 還元体に相応するホルミルグアニジン(2H 還元体の加水分解物)が生成するのに対し、水素過電圧の大きな Pb, Hg 陰極では 4H 還元体(アミノメチレングアニジン)が生成する。この模様はシアナミドの還元との場合とよく似た挙動を示すものといえる。すなわちシアナミドの還元(最終的にはメチルアミンとアンモニアまで還元される)においても第 1 段の還元は Pd-黒等いわゆる接触能を有する電極材料の使用によってのみ達成されるもので、これに後続する第 2 段目の反応だけがいわゆる電位支配の反応であると説明されている。すなわちこのように見掛上水素過電圧のほとんどないような電極を使用する場合だけある特定の反応が進行することは、ひきょうその反応には電極電位を負に分極する必要がないということであるから、それ以上負に分極された他の材質の陰極上では全く反応を起さぬことと考え合せれば、このような反応におけるいわゆる接触反応的因子の重要性がよく認識されるものと思う。このことはまた他の方法により間接的に理解することができる。すなわちこのような因子が重要なものであるならば Pd 触媒によるシアナミドの接触還元反応と対比して考え得るはずである。事実、このような触媒の使用によりほとんど定量的にホルムアミジンを生成することが確められている。同じくシアナミドの還元について Trümpler らの研究⁴³⁾によっても Hg 陰極では全く還元が起らず、Ni, Cu などやはり接触作用をもつ陰極の使用により初めて還元が起るという同じような結論に達している。

このほか陰極材料の接触作用に注目しこれと生成物との関係を検討しているものにブチンジオール⁴⁴⁾の還元によるブチンジオールの製造がある。この場合には、いわゆる接触的極材料 Pt 黒, Ni 黒, Ag, Cu では *cis* が、また Pb, Sn, Cd, Hg-Cu (いづれも水素過電圧は大であるが接触作用はない)では *trans* が、スポンジ状 Sn 等では *cis*, *trans* の再者混ったものが生成すること等が知られている⁴⁴⁾。この他 Ponomarev⁴⁵⁾によるフラン誘導体の水添反応、アジポニトリルの還元によるジアミン、アミノニトリルの生成反応の機構についても上記のような考え方によりその内容が明らかにされるものと思われる。

このほかこの項目中に包含されるべき有名な、あるいはきわめて興味深い反応も数多く見られるが紙面の都合もありこれらをここで取り上げることは無理と思われるので省略する。

あとがき

Ⅲ.1 の項以下で近年の研究における動向をある程度まとめるように意図したが項目の分け方を化合物の種類においたため、その内容がやや不明確になったようである。Ⅲ.1 においては研究方法の一つの型である電位的手段についての事項に主体性を おいて記し、次の Ⅲ.2 においては電極反応によるラジカル生成を前提とした事項に重点をおいて記し、Ⅲ.3 ではこれらに属さない、いわゆる陰極材料の接触作用が重要な因子になっているものの例をあげた。これは化合物の種類によりその電解還元を取扱うのに特に注意しなければならない点がある。ケース、パイ、ケースにちがうこと示したにすぎないのであって、どのような反応を取扱うにしてもここに述べたようなタイプそれぞれにあてはめてどれが最も有力なものであるかをたしかめる必要がある。

なおこのほか実用的な意味から重要であるかと考えられるものの実際に採用されている電解方式、電解条件等についてはたとえば電気化学便覧、有機化学ハンドブック等を参照されたい。(昭和39年10月1日受理)

文 献

- 1) Haber, Z. *Elektrochem.* **4** 506 (1898); **5** 77 (1899)
- 2) たとえば Glasstone, "Introduction to Electrochemistry" p. 463 D. Van Nostrand Co. Princeton, New York, London Toronto (1960) (First Published (1942))
- 3) Shika, *Trans. Faraday Soc.* **21** 42 (1925)
- 4) たとえば Elbs, Kopp, Z. *Elektrochem.* **5** 108 (1898)
- 5) 関根, 杉野: 電化 **21** 383 (1953); 関根, 日化 **76** 694 (1955), 関根, 同誌 **77** 67 (1956); 関根, 工化 **60** 918 (1957); K. Sugino, T. Sekine, *J. Electrochem. Soc.* **104** 497; (1957) 関根, 関, 電化 **27** 332 (1959)
- 6) Atanasiu, Dumitru, *Rew. Chim. (Bucharest)* **9** 129 (1958)
- 7) Udupa, Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* **108** 373 (1961)
- 8) 奥田, 砂地, 科学と工業 **28** 318 (1954)
- 9) Sugino, Odo, Sekine, Shirai, Ichikawa, *J. Electrochem. Soc. Japan* **30** E-167 (1962)
- 10) Halleck, Schmidt, Z. *Elektrochem.* **59** 56 (1955)
- 11) Ter-minasyan, *Zhur. Fiz. Khim.* **27** 719 (1953)
- 12) *USP* 2,925,371; *C.A.* **54** 1061 (1960)
- 13) Izgaryshev, Fioshin, *Doklady. Akad. Nauk. SSSR* **90** 581 (1953); *Zhur. Obshli. Khim.* **24** 766 (1954)

- 14) Izgaryshev, Fioshin, *Doklady. Akad. Nauk. SSSR* **104** 744 (1955)
- 15) Izgaryshev, Kruglikov, *ibid.* **94** 913 (1954)
- 16) Berezousku, Varkov, *Zhur. Obshei. Khim.* **23** 100 (1953)
- 17) *BP* 2,925,371
- 18) 梶井, 佐田, *Pharm. Bull. (Tokyo)* **4** 337 (1956)
- 19) Wasilewski, Venkatachalapathy, *Roegniki Chem.* **35** 269 (1961); *C.A.* **55** 17308 (1961)
- 20) Yamashita, Sugino, *J. Electrochem. Soc.* **104** 100 (1957)
- 21) *FP* 1,171,906
- 22) *USP* 2,916,426
- 23) *FP* 1,186,902
- 24) Kolthoff, Liugane, "Polarography" Vol. 2 p. 661, Interscience Publisher, New York, London (1952)
- 25) Sekine, Zamura, Sugino, *Electrochem. Society. New York meeting* (1963); *J. Electrochem. Soc.* 投稿中
- 26) Swann, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **102** 113 (1955)
- 27) Elving, Leone, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1021 (1958)
- 28) Allem, Shiragsa, Pierson, *J. Chem. Soc.* 1045 (1960) 2081 (1961); Allen, Cohen Pierson, Shiragusa, *J. Chem. Soc.* 757 (1961)
- 29) 新居, 電化 **30** 31, 104, 175, 235 (1962)
- 30) Wawzonek, Gunderson, *J. Electrochem. Soc.* **107** 537 (1960)
- 31) Power, Day, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 808 (1958)
- 32) Mandell, Power, Day, Jr., *J. Org. Chem.* **24** 722 (1959)
- 33) Eloffson, *J. Org. Chem.* **25** 305 (1960)
- 34) Lund, *Acta. Chem. Scand.* **11** 283 (1957)
- 35) Allen, "Organic electrode processes" p. 58, Reinhold. Pub. New York (1958)
- 36) 大戸, 市川, 森多, 日化講演 1964年4月; 電化投稿中
- 37) 小野, 日化 **75** 1195 (1954)
- 38) 小野, *ibid.* **76** 631 (1955), **77** 665 (1956)
- 39) 小野, 上原, 電化 **27** 93 (1959)
- 40) Sugino, Sekine, Shirai, Ods, *J. Electrochem. Soc.* **104** 667 (1957)
- 41) Schwarz, Kosower, Schain, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3164 (1961)
- 42) 大戸, 市川, 電化 **30** 559 (1962)
- 43) Shams, Din, Trümpler, *Helv. Chem. Acta.* **44** 48 (1961)
- 44) 佐久間, 電化 **28** 164 (1960)
- 45) Ponomarev Gunderson, *J. Electrochem. Soc.* **107** 537 (1960)