



Title	タール塩基の利用. 第二報: -ピコリン溜分の成分分離
Author(s)	伊藤, 光臣; 石川, 昭男
Citation	工学部研究報告, 8, 224-236
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40412
Type	bulletin (article)
File Information	8_224-236.pdf



[Instructions for use](#)

タール塩基の利用 (第二報)

(β -ピコリン溜分の成分分離)

伊藤光臣

石川昭男

(February, 1953)

Utilization of Tar Bases (II)

(Component Separation of β -Picoline Fraction)

Mitsuomi ITO.

Akio ISHIKAWA.

Abstract

It has been known that the β -Picoline fraction of tar bases contained three components— β -picoline, γ -picoline and 2,6-lutidine, and the separation of these components by the fractional distillation was very difficult, because the boiling points of these components fell in the very short range of only 1.5 °C.

So the separation must be done by other physical or chemical method.

Recently these components has become indispensable for the production of new medicines such as isonicotinic acid hydrazide. According to these circumstances, this separation becomes now a matter of importance.

We have tried several methods of this separation and obtained a few interesting results. Yet we could not found a perfect method for the separation of all components. But an economical and quantitative separation of 2,6-lutidine from this fraction could be achieved by a little modification of the well known method, which was a chemical method based on partial precipitation of the salts of hydrogen chloride of these components.

The usual method for the separation of 2,6-lutidine is as follows ;

The alcoholic solution of β -picoline fraction is neutralized with gaseous hydrogen chloride or acid solution using methyl orange as indicator to precipitate the hydrogen chloride salts of the bases.

The precipitate is filtered off and extracted with cold acetone.

The salts of β - and γ -picolines are easily soluble in acetone, while 2,6-lutidine salt

remains insoluble.

In the modified method proposed by the author, the solution of the bases is partially neutralized to precipitate the 2,6-lutidine salt almost exclusively, and β - and γ -picolines remain as free bases.

The amount of hydrogen chloride required may be determined by the total precipitation method preliminarily applied to the test sample.

In this way, we can save time and the amount of chemicals (hydrogen chloride and acetone) required for the separation.

n-Butanol is usually used as solvent. Sec. butyl carbinol is more suitable for this purpose than n-butanol and other alcohols, although it is expensive.

The alcoholic solution of the bases is 94% concentration.

Neutralization with hydrogen chloride is conducted at 15°C.

After cooling of the partially neutralized solution and acetone-extraction of the 2,6-lutidine salt are conducted at 15°C and 0°C.

The 0°C-treatment gives better results.

After the separation of 2,6-lutidine, there remain the mixture of β - and γ -picolines.

Azeotropic distillation with formic acid is applied to separate these two components.

When the mixture of picolines and equivalent amount of formic acid is distilled, three azeotropic mixtures can be fractionated.

The boiling points of these azeotropic mixtures are as follows by literature.

- (1) Picoline-Water azeotrope (b.p. 96-97°C).
- (2) β -picoline-formic acid azeotrope (b.p. 133.5°C).
- (3) γ -picoline-formic acid azeotrope (b.p. 153°C).

By fractional distillation of the mixture, we can obtain only γ -picoline-formic acid azeotrope at 156°C, γ -picoline is easily obtained in pure state by neutralization of the azeotrope with sodium hydroxide followed by dehydration and redistillation,

The amount of addition of formic acid is important.

β -picoline azeotrope cut is not clearly found.

Almost equivalent or slightly excess amount of formic acid to form azeotropes gives best results. Excess of basic oils caused decomposition of formic acid during distillation.

In our experiment, β -picoline fraction from tar bases is successively fractionated to remove higher boiling components, 2,6-lutidine and γ -picoline are amounted to 19% and 44% respectively by this separation.

目 次

I 緒 論	226	実験(II) 溶媒アルコールの影響	230
II β -ピコリン溜分について	226	実験(III) 試料濃度及び温度の影響	230
III 2,6ルチデンの分離	227	実験(IV) 精度試験	231
(1) 試料の作製	227	(4) 実験に対する考察	231
(2) 装置並びに実験方法	227	(5) 3成分分離実験への應用	232
(3) 実験の部	229	IV β -及び γ -ピコリンの分離	233
実験(I) 反應終點の決定	229	V 總 括	236

I. 緒 論

コールタール塩基性油中, b.p. 140~145°C の所謂 β -ピコリン溜分に含まれている 2,6-ルチデン, β -及び γ -ピコリンの分離法としては, 従来より共沸蒸溜法, イオン交換吸着を應用する方法, 附加物又は反應生成物として分離する方法等が種々發表されているが¹⁾, 筆者等は塩酸塩法により 2,6-ルチデンの分離を行い, β -及び γ -ピコリン混合液について蟻酸との共沸蒸溜を試みた結果, 2,6-ルチデンの分離に於いては, 反應終點の決定に有効な結果が得られ, 又 β -及び γ -ピコリンと蟻酸との共沸蒸溜に於いては, 従来未發表の點で特に考慮さるべき結果が得られたのでこれに就いて發表する。

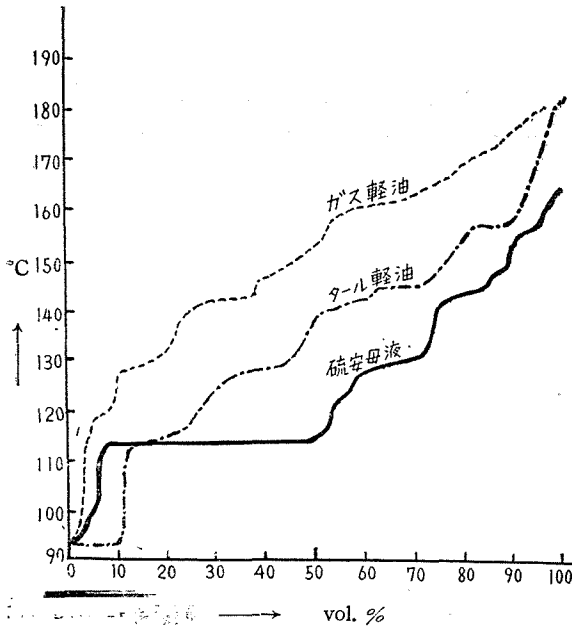
II. β -ピコリン溜分に就いて

β -ピコリン溜分は第 1 報に於いて述べた如く, タール塩基中の 140°C~145°C の溜分で, 硫酸母液その他の塩基回収源より回収された塩基 160°C 以下の溜分を蒸溜した結果は第 1 圖に示されるが, 各種塩基の精溜試験結果並に含量は第 1 報を参照されたい。本研究に用いた試料は現在生産されている硫酸母液より回収された塩基を分溜せるもので, 製品として市販される工業用 β -ピコリン溜分 (d_4^{20} : 0.9460) を蒸溜した結果は第 2 圖に示す。約 50% の該溜分を含有するものと思われる。

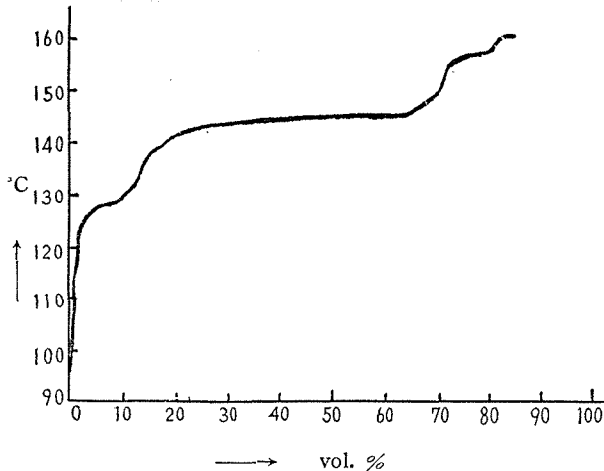
第 1 表 3 成分の性質表

名 稱	組 成	b.p. (°C)	d_4^{15}	ピクラー (°C)
β -ピコリン	C_6H_7N	144	0.96134	149~150
γ -ピコリン	C_6H_7N	145	0.95714	167
2,6-ルチデン	C_7H_9N	143.8	0.9322	161

β -ピコリン溜分の成分と, その性質は第 1 表の如くであるが, β -ピコリンは近時ビタミン B コンプレックスの成分であるニコチン酸アミドの合成原料として, γ -ピコリンは最近問題の結核治療剤イソニコチン酸ヒドラジッドの原料となり, 更に 2,6-ルチデンよりは鎮痙劑ロベリンが合成されており, 之等は又抗菌劑や種々の醫藥原料として夫々重要な用途を有するものであるが^{2) 11)}, その沸點が僅か 2°C 範囲内に近接し精溜のみによる分離は不可能な爲に緒論に述べた種々の分離法が行われ, 多くの報文, 特許等があるが, その收率の點で満足し得るものは稀であり, 蓆酸塩による Lidstone 法³⁾, 並びに木村・勝木兩氏の 2,6-ルチデンを尿素附加物として分離後, β -及び γ -ピコリンを脱水蟻酸との共沸蒸溜して分離する方法⁴⁾ 等が稍満足し得べき收率を示すのみであるが, これ等も未だ定量的段階には達していない状態である。



第1圖 粗蒸溜160°C以下溜分蒸溜曲線



第2圖 原料β-ピコリン溜分の蒸溜曲線

b.p. 148°Cの2-エチルピリジン以外は b.p. 158.5°Cの2,4-ルチデンより高沸点のものであり、之等は蒸溜により分離し得られるので、前記のヘンベル式精溜管で20數回蒸溜を繰返し、測定せる液温により完全に高沸点塩基の存在しないことを認めたものを試料として用いた。

その蒸溜曲線は第4圖の如くである。

(2) 装置並びに実験方法

最初試験的に少量の試料を用いて2,6-ルチデンの分離を行つた装置は第5圖の如くであり、分液ポートの濃硫酸を技付フラスコ中の食塩に滴下し、僅かに加熱して塩化水素を発生せしめ、塩化水素は洗気塔中の硫酸を経て塩化カルシウム管を通り、周囲を水で冷した反応器

III. 2,6-ルチデンの分離

3成分中、2,6-ルチデンは比較的分離し易く、修酸塩³⁾、尿素附加物⁵⁾、塩酸塩⁶⁾⁷⁾⁸⁾等による方法が比較的有効な方法として用いられているが、筆者等は塩化水素吹込による塩酸塩法を検討した。

(1) 試料の作製

試料 I .(d₄²⁵: 0.9440)

筆者等は、最初 C₆H₆-CCl₄ による理論段數 15.2 段の精溜塔で、一度精溜した 140 ~ 146°C 溜分の未だ高沸点溜分を含む試料を用いて2,6-ルチデンの分離試験を行つた。これを内径 2 cm, 高さ 30cmのヘンベル式精溜管を用い、液温と蒸気温度を相互に測定して行つた蒸溜試験結果は第3圖の如くであり、收率は原料の53%であつた。

試料 II .(d₄²⁵: 0.9450)

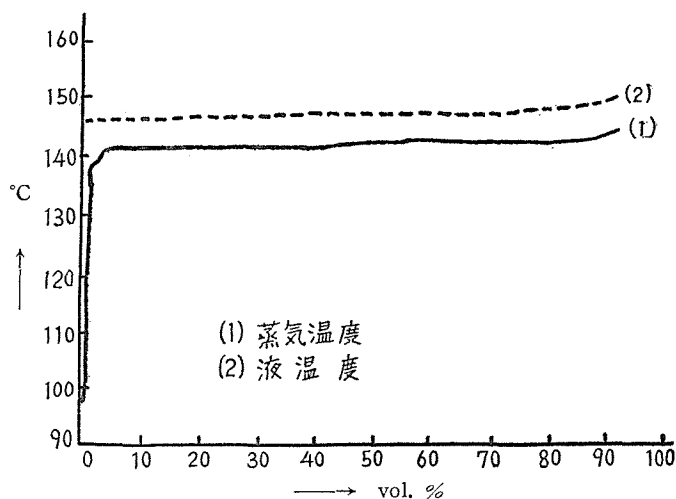
次に3成分の分離に當り試料

I. 中に混入せる高沸点塩基は、

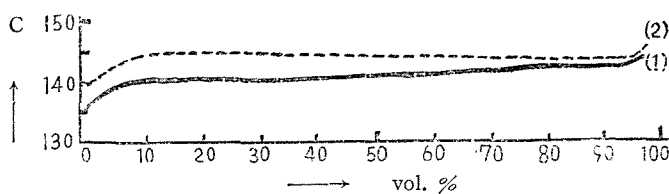
中の β -ピコリン溜分のアルコール溶液中に入り、ここで反応して塩酸塩となるのであるが、試料に通ずるガラス誘導管が初めの中はすぐつまり易いので注意を要する。元來、この分離法は2,6-ルチデンの塩酸塩と β -及び γ -ピコリンの塩酸塩のアルコール類及びアセトンに対する著しい溶解度の差異を利用したものであり、反応器中に生成した塩酸塩はこれを數時間冷却して濾別後、アセトンに冷浸してm.p. 230~1°Cの2,6-ルチデン塩酸塩を得るのであるが、この反応の経過を外部より観察した結果、最初は白色粒状の結晶が顯著に沈降し次第に増加するが、續いて透明な異なる結晶の析出が認められ、其の後指示薬として用いたメチルオレンジが酸性の呈色を示して後は、結晶は次第に減少し、遂には容器中の結晶は全く溶解して粘稠な橙黄色の液體となつた。

故に、筆者等は従來行わ

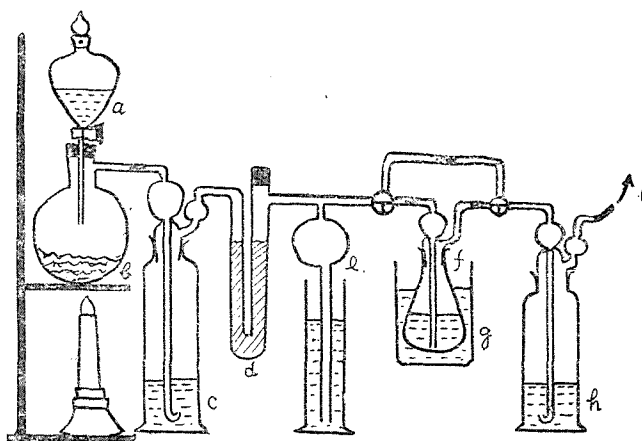
れていた中和點以前に2,6-ルチデンと塩化水素の反應の終點があることを認め、先ず塩化水素の吸収量と2,6-ルチデン塩酸塩の收量との關係より反應の終點を求め、續いて各種溶媒アルコールの影響、試料の濃度及び温度の影響を比較し、更に2,6-ルチデン既知量を含む試料について精度を検討して、最後に定量的分離への應用をも試みた。



第3圖 試料 I 蒸溜試験



第4圖 試料 II 蒸溜試験



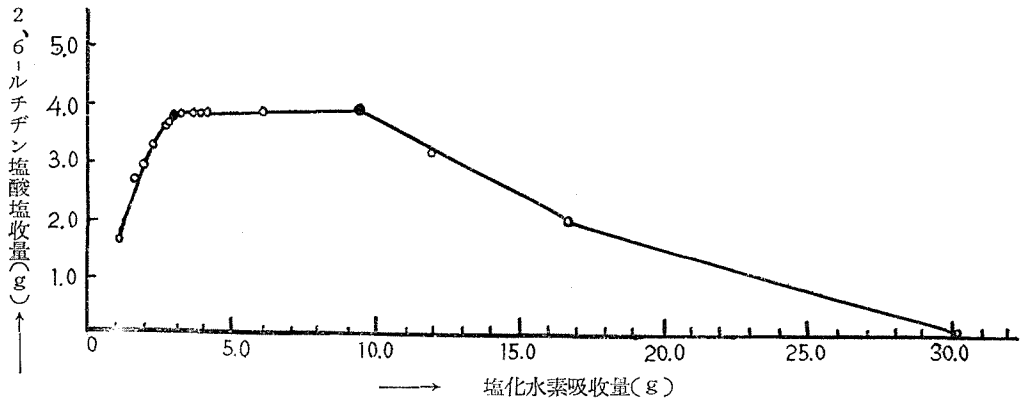
第5圖 實驗裝置

- | | | |
|--------|------------|-------------|
| a. 濃硫酸 | d. 塩化カルシウム | g. 冷却槽 |
| b. 食塩 | e. 安全トラップ | h. 稀苛性ソーダ溶液 |
| c. 濃硫酸 | f. 反応器 | i. 排ガス |

(3) 実験の部

実験(I): 反応終点の決定

先ず, この反応における塩化水素の吸収量と2,6-ルチデン塩酸塩の収量との関係を求めるために次の様な条件で実験を行い, 第2表, 第6圖の如き結果が得られた。



第6圖 反応終点の決定

第2表

No.	増量(g)	2,6-ルチデン塩酸塩収量(g)
1	1.0	1.7
2	1.6	2.8
3	2.0	3.1
4	2.2	3.4
5	2.7	3.7
6	2.8	3.8
7	2.9	3.9
8	3.0	3.9
9	3.2	3.9
10	3.3	3.9
11	3.4	3.8
12	3.9	3.9
13	6.2	3.9
14	9.7	3.9
15	11.8	3.2
16	16.3	2.0
17	30.3	0

- 試料(I) 30 g
- 溶媒用n-ブタノール 15 g
- 冷浸用アセトン 10c.c.
- 冷却温度 15°C

即ち, 2,6-ルチデン塩酸塩の収量は塩化水素の吸収量(増量)と共に漸次増加するが, 増量 2.9g よりこの試料の中和点として認められた増量 9.7g 迄は殆ど一定の収量を示し, それ以後は次第に減少して増量 30.3g に到つて反応器中に生成せる結晶は全く溶解し粘稠な液體となつた。よつて筆者等は増量 2.9g を2,6-ルチデンの反応の終点とし爾後の実験を行つた。

なお, 終点を決定する際試料の濃度の影響は重要であり, 試料:n-ブタノールが 2:1 の場合は, 増量 2.9g より中和点である増量 9.7g 迄は一定の収量を示し第2表の如き結果が得られたが, 15:1 の場合においては, 溶媒アルコールが少い爲に局部的過熱等の影響により, 増量 3.0g では 6.8g 収量を得られたが, 増量 4.0g においては 5.8g に減少し, 増量 13.6g の際生成せる塩酸塩の結晶は全く溶解し粘稠な液體となつた。この爲に 2,6-ルチデンの反応終点を決定する場合の試料濃度に

ついては多くの検討を行わなかつたが、試料：溶媒アルコールの混合比が2：1の場合は概ね適切な結果が得られ、且つ、操作も比較的容易であつたので、筆者等はすべてこの濃度において終點決定の實驗を行つた。

實驗(Ⅱ)： 溶媒アルコールの影響

次にエチルアルコール、n-ブチルアルコール、アミルアルコール(2-メチル・ブタノール1), オクチルアルコールを溶媒として使用した結果は第3表の如くであり、2-メチル・ブタノール-1が最も良い結果を與えた。

第 3 表

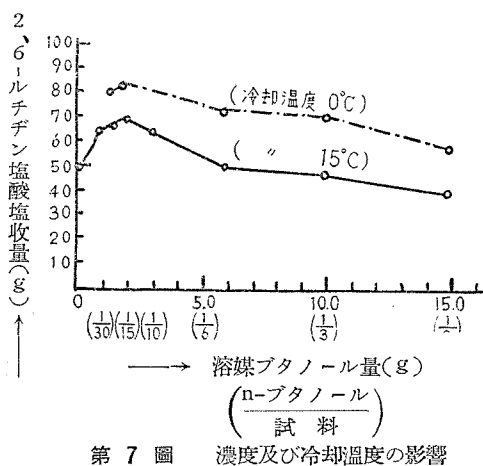
		溶 媒	終點の増量 (g)	2,6-ルチジン 塩酸塩收量 (g)
試 料 (I)	30g	エチルアルコール	3.2	3.2
溶 媒 アルコール	15g	n-ブタノール	3.0	5.5
冷 浸 用 アセトン	10c.c	2-メチル・ブタノール-1 (第二級ブチルカルビノール)	3.2	5.9
冷 却 温 度	0°C	オクチルアルコール	3.2	4.9

實驗(Ⅲ)： 試料濃度及び温度の影響

又、反應の終點を増量2.9~3.2gに保ち、試料30gに對して溶媒n-ブタノールの量を種々に變えて、試料と溶媒の量比及び反應の際と反應終了後アセトン10c.c.により冷浸の際の冷却温度の影響について實驗した結果は第4表、第7圖の如くであり、試料：溶媒が15:1の時に最高收量を示し、冷却温度15°Cの場合6.8g、氷冷の場合に8.0gの精製2,6-ルチジン塩酸塩が得られた。

第 4 表

冷却温度	No	試料： ブタノール	増量 (g)	2,6-ルチジン 鹽酸鹽收量 (g)
15°C	1	2 : 1	2.9	3.9
	21	3 : 1	3.0	4.6
	8	5 : 1	2.9	4.6
	5	10 : 1	3.1	6.1
	11	15 : 1	3.0	6.8
	16	20 : 1	3.0	6.6
	19	30 : 1	2.9	6.3
	18	30 : 0	3.1	4.9
0°C	32	2 : 1	3.0	5.5
	33	3 : 1	3.2	6.8
	34	5 : 1	3.2	7.0
	35	10 : 1	3.1	7.3
	28	15 : 1	3.2	8.0
	30	20 : 1	2.9	7.8



実験(IV): 精度試験

更に、この分離法の精度を検討するために2,6-ルチヂンを含まぬ β -及び γ -ピコリンの混合液127.5gに純2,6-ルチヂン51gを混合した試料(2,6-ルチヂン=28.65%)について実験した結果、95.7~96.5%の収率で2,6-ルチヂン塩酸塩が得られた。

即ち、実験条件及び結果は次の如くである。

試料 30g (故にこれより得らるべき2,6-ルチヂン塩酸塩の理論収量は11.5g)

溶媒 (1) n-ブタノール } 各 2g
(2) 2-メチル・ブタノール-1 }

冷浸用アセトン 10c.c.

冷却温度 0°C

2,6-ルチヂン塩酸塩収量及び収率

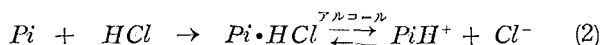
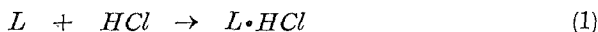
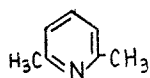
(1) 11.0g (95.7%) 終点 (増量 3.2g)
(2) 11.1g (96.5%) / (/ 3.0g)

(4) 実験に対する考察

筆者等は、実験(I)において、増量2.9gの点を反応の終点と決定したものであるが、これより中和点迄は2,6-ルチヂン塩酸塩の収量は殆ど一定であり、この間にピコリン類の塩酸塩が生成するものと考えられる。即ち、3成分の塩基性の強さは、その電離恒数(第5表)及び構造式についての考察、及びイオン交換吸着による分離試験の結果⁹⁾等より推測すれば、2,6-ルチヂン、 γ -ピコリン、 β -ピコリンの順なる事が考えられ、更に溶媒アルコールに対しても β -及び γ -ピコリンの塩酸塩は易溶であり、2,6-ルチヂンの塩酸塩は難溶であるから、この試料中に塩化水素を通じた時は、先ず下記の反応式においての(1)及び(2)の反応が各々の電離度に比例して行われ、(2)の反応はピコリンの塩酸塩が溶媒アルコールに易溶であるため直ちに(3)式の反応に移行し、(3)の反応は2,6-ルチヂンがピコリン類よりも強塩基なることと、且つ、その塩酸塩がアルコールに難溶の結晶であるため平衡は右邊に移動し、存在する2,6-ルチヂンの反応は中和点に達しない中に先ず完了するものと考えられる。

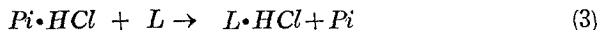
L: 2,6-ルチヂン

Pi: β -及び γ -ピコリン



第5表 ピリジン類の電離恒数

	電離恒数(25°C)
ピリジン	2.3×10^{-7}
α -ピコリン	3×10^{-8}
β -ピコリン	1×10^{-8}
γ -ピコリン	1×10^{-8}
Sym-コリジン	2.05×10^{-6}



(3)式については、 β -及び γ -ピコリンよりも若干強塩基である α -ピコリンの塩酸塩のアセトン溶液に2,6-ルチヂンを加えた際にも直ちに2,6-ルチヂンの塩酸塩が生成することを認めた。

即ち、この実験における増量2.9gの點は、この試料30gに對する2,6-ルチヂンの反應の終點であり、且つ、副生するピコリン類の塩酸塩を最少量に抑制し得られる點である。故に、2,6-ルチヂンのみを單離するためには、この終點において反應を終了すれば、時間的にも、塩化水素消費の經濟にも、又、濾別後の結晶精製の容易さ等においても中和點迄塩化水素を吹込む方法⁶⁾よりは遙かに有利であり、更に重要な事は、引續いて β -及び γ -ピコリンを分離する場合にも、この終點において2,6-ルチヂンを塩酸塩として先ず分離した残りの濾液は蒸溜によつて分離出來、しかも僅か溶存する2,6-ルチヂン塩酸塩は、その際結晶として残るから、溜出液は2,6-ルチヂンを含まぬピコリン類の混合液と考えられ、3成分分離の第一段階として用いるのに適當である。

溶媒アルコールについては、一般に中級アルコールが適當であると既に發表されており⁶⁾筆者等は n-ブタノールを使用したが、2-メチル・ブタノール-1 (活性アミルアルコール) を用いた處、これは更によい收量を與えた。

又、實驗(III)から、この反應を有利に進行せしめるためには、ある程度の極性を示す溶媒が必要であり、冷却温度は可成低温の方が結晶の生成に有利なることが考えられた。

更に精度試験を行つた結果は 96 %の收率が得られ、これより逆算してこの程度の2,6-ルチヂンの定量をもなし得られるものと考えられる。

われわれは、これ等の點を考慮して、3成分の分離にこの方法を應用した。

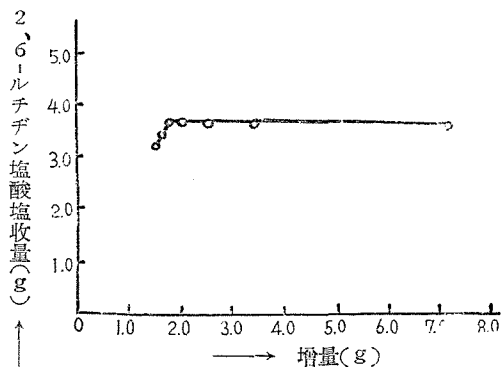
(5) 3成分分離實驗への應用

a). 試料

前記の實驗においては、2,6-ルチヂン塩酸塩の分離に際して、多少の高沸點塩基の存在は特に悪い影響を及ぼすことはなかつたが、われわれは、この方法を3成分分離の第一段階として用い、2,6-ルチヂン分離後の試料について、 β -及び γ -ピコリンを分離するために試料(II)を

第 5 表
(試料20g, n-ブタノール10g, 冷却温度15°C)

No.	増量 (g)	2,6-ルチヂン塩酸塩收量 (g)
1	7.1(中和點)	3.6
2	3.4	3.6
3	2.5	3.6
4	2.0	3.6
5	1.7	3.6
6	1.6	3.3
7	1.5	3.2



第 8 圖 反應終點の決定 (II)

この実験の試料として用いた。

b). 終點の決定

前記の方法により試料 20g, n-ブタノール 10g を用いて実験せる結果は, 第 5 表, 第 8 圖の如くであり, 増量 1.7g を終點とした。

c). 2,6-ルチヂンの分離

續いて, 試料 400g に n-ブタノール 26g (試料 : n-ブタノール = 15:1) を加え, 塩化水素を急速に吸収せしめるので反応器内の試料は發熱反應のために相當高温になるから, 反應器に還流冷却器を付けて, 2,6-ルチヂンの分離を行つた結果は, つぎの如くである。

試料	400g
n-ブタノール	26g
塩化水素吸収量	34g
冷却温度	0°C
冷却時間	3hr.
冷浸用アセトン	200c.c.

2,6-ルチヂン塩酸塩 (m.p. 230~1°C) 收量 105g.

得られた塩酸塩を濃厚な苛性ソーダ溶液で分解し, 遊離せる塩基を固型苛性ソーダで脱水後, 單蒸溜して, 沸點 143°C, d_4^{20} : 0.9320 の純 2,6-ルチヂン 76g (收率 19.0%) を分離した。なお, ピクラートは, m.p. 161°C であつた。

又, 反應終了後冷却して, 濾過の際得られた濾液 318g は, 未反應の β -及び γ -ピコリン, n-ブタノール, 及び溶解せる少量の各塩基の塩酸塩であり, 更にアセトン冷浸の際, アセトンに溶解する部分は, 殆ど β -及び γ -ピコリンの塩酸塩であるので, これを β -及び γ -ピコリンの分離実験の試料とした。

IV. β -及び γ -ピコリンの分離

β -及び γ -ピコリンの分離に関しては, 脂肪酸との共沸蒸溜による方法^{4), 10)}, 砒酸塩法³⁾, を始め, β -位置のメチル基が, α -及び γ -位置に比して化學的に不活性なことを利用して分離しようとする種々の方法や, SeO_2 の如き撰擇的酸化劑によつて分離する方法¹⁾ が發表されているが, 筆者等は蟻酸との共沸蒸溜を行つた。

(1) 試料の作製

前記の実験(5)における濾液を重湯煎上で加熱し, 減壓蒸溜して n-ブタノールと, β -及び γ -ピコリンの混合液である溜出液と 3 成分の塩酸塩混合物なる殘渣を得, 溜出液は, これを精溜により n-ブタノールと分離し, 殘存せる結晶は濃アルカリ液で分解し塩基を回收した。

その結果はつぎの如くである。

濾液

318 g

減壓蒸溜溜出液	290 g
β-及びγ-ピコリン混合液	251 g (62.8%)
n-ブタノール	23 g
中間溜分	14 g
蒸溜損失	2 g
減壓蒸溜残渣	28 g
回収塩基	16.0 g (4.0%)

更に冷浸アセトンより回収したピコリン混合液は23 g (5.75%)であり、回収塩基は単離せる2,6-ルチヂンをも含めて366 g (91.5%), その内残渣よりの回収塩基を除いて350 g (87.5%)であつた。

筆者等は、この内溜出液及びアセトン溶液より回収したピコリン混合液 (d_4^{20} : 0.9430) を試料とした。

(2) γ-ピコリンの分離

脱水蟻酸との共沸蒸溜により、β-及びγ-ピコリンを分離せる報告⁴⁾によれば、脱水蟻酸とピコリン混合液を等容量混合して蒸溜し、β-ピコリンを133.5°C、γ-ピコリンを153°Cの共沸温度で極めて良く分離されているので、筆者等もこの方法により実験した。

試料には、前記のピコリン混合液と市販の77.5%-蟻酸に發煙硫酸で飽和した濃硫酸を少量づつ加え、減壓蒸溜を繰返して得た99.8%の脱水蟻酸とを用いた。

実験並びに考察

実験 (I)

ピコリン混合液 50.c.c. に脱水蟻酸 50c.c. を加え、前記のヘンペル式精溜管で共沸蒸溜した結果は第9圖の如くである。

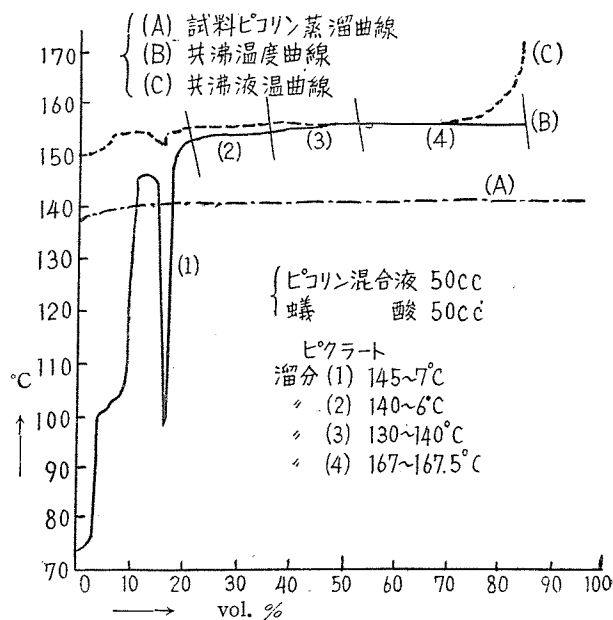
実験 (II)

ピコリン 80c.c., 蟻酸 77c.c. を用いた結果は第10圖の如くである。

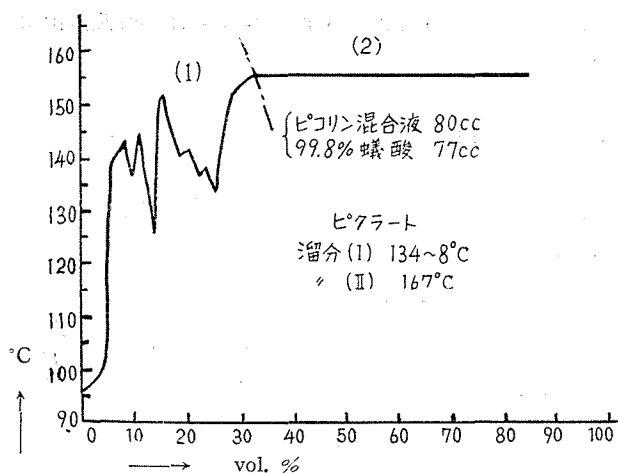
実験 (III)

ピコリン 80c.c., 蟻酸 84c.c. の場合では第11圖の如き結果が得られた。

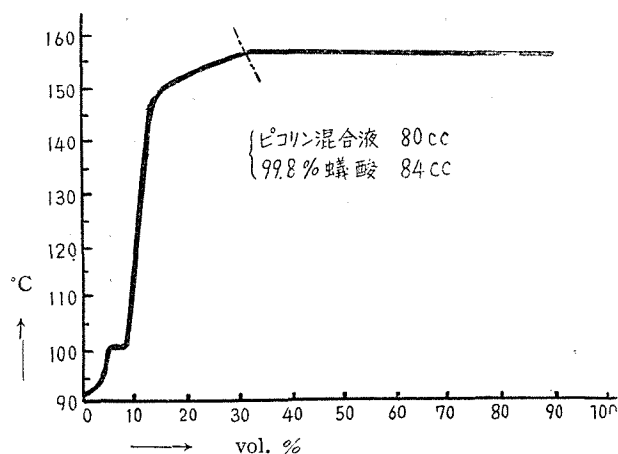
第9圖においては、蒸溜の途中で液温及び氣温が共に降下する點があり、蟻酸が分解して水が生成すること



第9圖 共沸蒸溜 (I)



第10圖 共沸蒸溜 (II)



第11圖 共沸蒸溜 (III)

が考えられ、蒸氣の温度はピコリンと水の共沸温度 97°C 迄降下したが、この後、安定な共沸組成に至る迄は、 β -及び γ -ピコリンを単離し得ず、液温と気温と共に 156°C で一致した点以後の溜分(4)のみが γ -ピコリンの共沸液であり、共沸試料の 31.5% であつた。

第10圖は、ピコリンを僅か過剰に加えた場合であるが、安定な共沸組成に至る迄、蒸溜の途中に温度の變化が甚しく、 γ -ピコリンの共沸溜分は、共沸試料に對して $52.0\text{ vol.}\%$ が得られ、これより回収せる γ -ピコリンは 39.5 g で試料ピコリン混合液の 52.5% であつた。

第11圖は、蟻酸を稍過剰に用いた場合であるが、 100°C で過剰の蟻酸が先ず溜出し、その後、 β -ピコリンの共沸温度は通過し

て直ちに 150°C 迄急上昇し、 γ -ピコリンの共沸温度に達して後は、ずつと一定の沸點を示し、結局、 γ -ピコリンの共沸溜分は共沸試料に對する $68.3\text{ vol.}\%$ を得たが、これよりピクラートが $165.8\sim 166.7^{\circ}\text{C}$ の融點を示す γ -ピコリン 53.5 g 、ピコリン混合液に對して 70.5% の收率を得た。

これ等の實驗により、ピコリン混合液と蟻酸との共沸組成を知る事は極めて重要であるが、未だ容易な方法でピコリンの組成は測定し得ず、又脱水蟻酸中の少量の水分が存在しても、ピコリンと水との共沸が先ず行われるから、その組成は變化し易く、豫め適當量を混合する事は困難であるが、やや、蟻酸を過剰に加えた場合は、順調な蒸溜結果が得られ、且つ、分離も比較的によい結果を示した。

なお、精密な試驗結果ではなかつたが、筆者等が b.p. 156°C の γ -ピコリン共沸溜分 27.4 g (26.0 c.c.)をアルカリで分解し、脱水して得た γ -ピコリンは 12.6 g であり、大體の共沸組成を γ -ピコリン 46% 、蟻酸 54% と推定した。

又、他の報告⁴⁾によれば、b.p. 133.5°C で β -ピコリンの共沸溜分が分離されているが、筆

者等の実験においては、これに相當する溜分が得られず、従つて、 β -ピコリンは共沸蒸溜によつては単離し得なかつた。

V. 總 括

以上、筆者等は、2,6-ルチデンの塩酸塩による分離法と β -及び γ -ピコリンを蟻酸との共沸蒸溜により分離する方法を検討したが、2,6-ルチデンの場合は、2,6-ルチデンの塩酸塩が他のピコリンの塩酸塩よりも先に結晶が生成する事を認め、2,6-ルチデンのみの中和點を反應の終點とし、これを實驗的に決定する方法を考えて多量の試料の成分分離に應用し、相當有効に純2,6-ルチデンを分離することが出来、なお、 β -及び γ -ピコリンが容易に分離し得られる場合には、これを3成分分離の第一段階として用いる事を適當と考へた。

β -及び γ -ピコリンの分離については、蟻酸との共沸蒸溜法を追試したが、蟻酸の分解し易いこと、及び安定な共沸組成に豫め混合し難いこと等、なお検討を要する點を認め、蒸溜に際しては、蟻酸を稍過剰に用いた場合蒸溜中蟻酸は分解せず、比較的によい結果が得られた。

なお、この方法によつて β -ピコリンは得られなかつたが、 γ -ピコリンはその共沸液より容易に純粹に単離し得られ、吾々の用いた試料より19%の純2,6-ルチデン及び44%の純 γ -ピコリンを得ることが出来た。しかし、蟻酸は著しく吸濕性に富み、その脱水は仲々容易でなく、且、脱水蟻酸は高價であり分解し易い等の難點もあるので、工業的利用には未だ研究の余地ありと考へられる。

一後 記一

本研究は、大部分、昭和26年度文部省科研費及び昭和27年度科學研究助成費によつて行われ、その一部は同年9月の日本化學會北海道支部大會及び第五年會において發表したものである。精溜に關しては、なお多くの不備の點があつたが、タール塩基の利用の一助ともなれば幸である。

最後に本研究に際して、試料を提供された富士製鐵輪西工場の種村化成課長、並びに御指導と御援助を賜つた大塚教授に深く感謝致します。

參 考 文 献

- 1) 保田：コールドタル，**1**，367 (1949)
- 2) 落合：コールドタル，**4**，382 (1952)
- 3) Lidstone：J. Chem. Soc., 241 (1940)
- 4) 木村，勝本：コールドタル，**4**，289 (1952)
- 5) Othmer：Ind. Eng. Chem., **40**，168 (1948)
- 6) 安藤：コールドタル，**4**，289 (1952)
- 7) Ahrens：Ber., **29**，2996 (1896)
- 8) Ahrens：Ber., **37**，2063 (1904)
- 9) 津田，松本：藥學，**67**，236 (1947)
- 10) 石川，木島：コールドタル，**2**，402 (1953)
- 11) 日本タール協會調査課：コールドタル，**1**，245 (1949)