HOKKAIDO UNIVERSITY

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

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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 frac tion 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 azeotope 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 distllation.

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
Ⅱ β-ピコリン溜分について…… 226
Ⅲ 2,6ルチヂンの分離……227
(1) 試料の作製…… 227
(2) 裝置並びに實驗方法…… 227
(3) 實驗の部…… 229
實驗(Ⅰ) 反應終點の決定…… 229
實驗(Ⅱ) 溶媒アルコールの影響…… 230
實驗(Ⅲ) 試料濃度及び温度の影響… 230
實驗(Ⅳ) 精度試驗…… 231
(4) 實驗に對する考察…… 231
(5) 3成分分離實驗への應用…… 232
Ⅳ β-及びγ-ピコリンの分離…… 233
Ⅴ 總　括…… 236

I. 緒　　論

コールタール塩基性油中，b.p. 140～145℃の所謂β-ピコリン溜分に含まれている2,6ルチヂン，β-及びγ-ピコリンの分離法としては，從來より共沸蒸溜法，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ルチヂンの分離を行い，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-ルチヂ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，從來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。

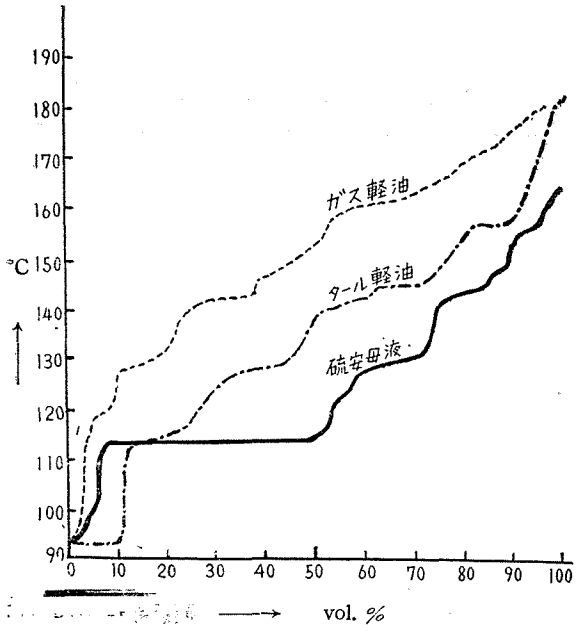
II. β-ピコリン溜分に就いて

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℃～145℃の溜分で，硫安母液その他の塩基回收源より回收された塩基160℃以下の溜分を蒸溜した結果は第1圖に示されるが，各種塩基の精溜試驗結果並に含量は第1報を參照されたい。本研究に用いた試料は現在生產されている硫安母液より回收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。

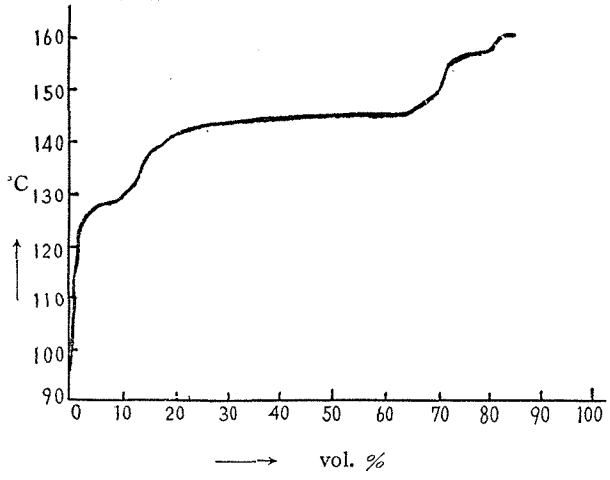
第1表　3成分の性質表

名　　稱	組　成	b.p. (℃)	d_4^{15}	ピクラート (℃)
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-ルチヂン	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 コムプレックスの一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劑イソニコチン酸ヒドラジッドの原料となり，更に2,6-ルチヂンよりは鎭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℃範圍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，その收率の點で滿足し得るものは稀であり，硫酸塩による Lidstone 法[3]，並びに木村・勝木兩氏の2,6-ルチヂンを尿素附加物として分離後，β-及びγ-ピコリンを脫水蟻酸との共沸蒸溜して分離する方法[4]等が稍滿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狀態である。



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

III. 2,6-ルチヂンの分離

3成分中，2,6-ルチヂ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.(d_4^{25}: 0.9440)

筆者等は，最初 C_6H_6-CCl_4 による理論段數15.2段の精溜塔で，一度精溜した140～146°C溜分の未だ高沸點溜分を含む試料を用いて2,6-ルチヂンの分離試験を行つた。これを內徑2cm，高さ30cmのヘンペル式精溜管を用い，液溫と蒸氣溫度を相互に測定して行つた蒸溜試驗結果は第3圖の如くであり，收率は原料の53%であつた。

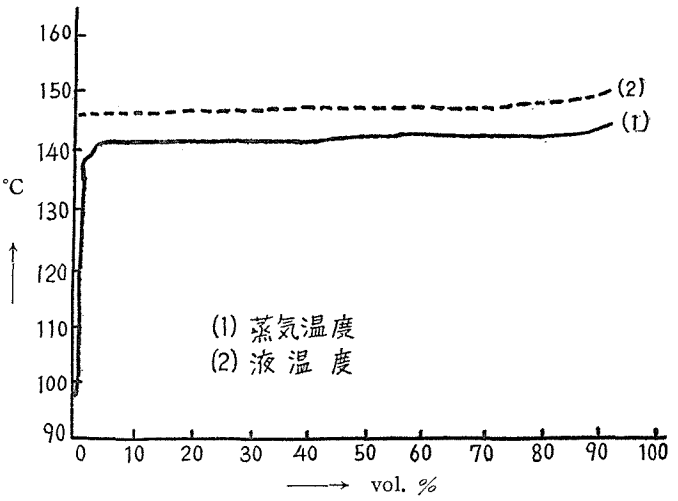
試料Ⅱ.(d_4^{25}: 0.9450)

次に3成分の分離に當り試料Ⅰ．中に混入せる高沸點塩基は，b.p. 148°Cの2-エチルピリジン以外は b.p. 158.5°C の2,4-ルチヂンより高沸點のものであり，之等は蒸溜により分離し得られるので，前記のヘンペル式精溜管で20數回蒸溜を繰返し，測定せる液溫により完全に高沸點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。

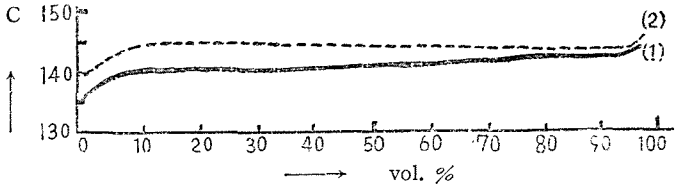
（2）裝置並びに實驗方法

最初試驗的に小量の試料を用いて2,6-ルチヂンの分離を行つた裝置は第5圖の如くであり，分液ロートの濃硫酸を抜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發生せしめ，塩化水素は洗氣壜中の硫酸を經て塩化カルシューム管を通り，周圍を水で冷した反應器

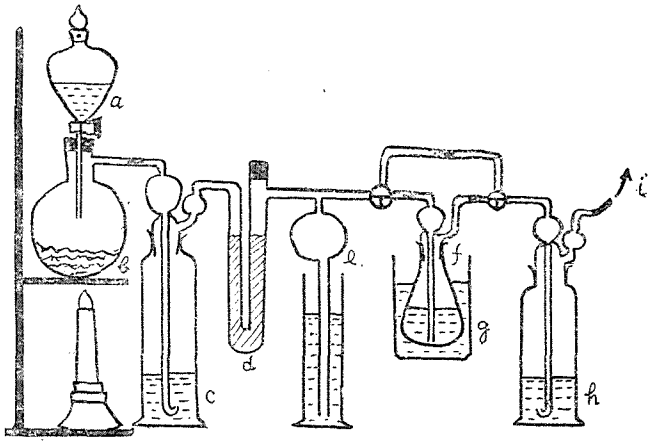
中のβ-ピコリン溜分のアルコール溶液中に入り，ここで反應して塩酸塩となるのであるが，試料に通ずるガラス誘導管が初めの中はすぐつまり易いので注意を要する。元來，この分離法は 2,6-ルチヂンの塩酸塩と β- 及び γ- ピコリンの塩酸塩のアルコール類及びアセトンに對する著しい溶解度の差異を利用したものであり，反應器中に生成した塩酸塩はこれを數時間冷却して濾別後，アセトンに冷浸して m.p. 230～1℃ の2,6-ルチヂン塩酸塩を得るのであるが，この反應の經過を外部より觀察した結果，最初は白色粒狀の結晶が顯著に沈降し次第に增加するが，續いて透明な異る結晶の析出が認められ，其の後指示藥として用いたメチルオレンヂ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。



第3圖　試料 I 蒸溜試驗



第4圖　試料 II 蒸溜試驗



第5圖　實驗裝置

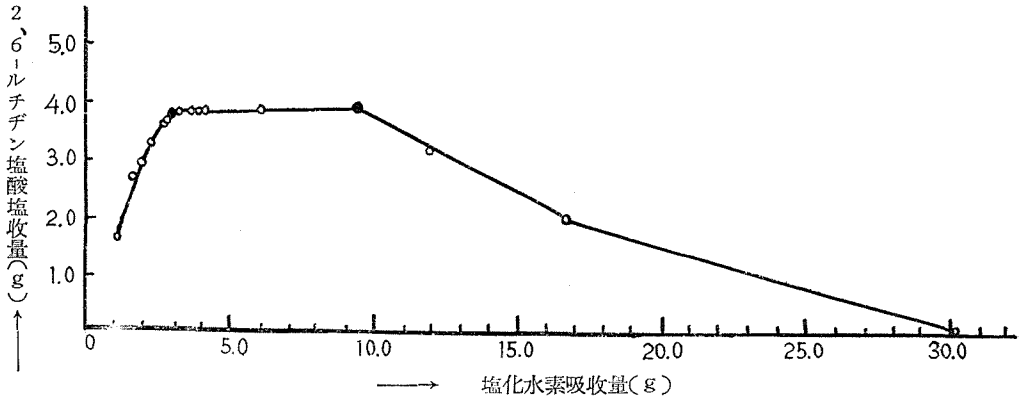
a.濃硫酸　d.塩化カルシウム　g.冷却槽
b.食　塩　e.安全トラップ　h.稀苛性ソーダ溶液
c.濃硫酸　f.反應器　i.排ガス

故に，筆者等は從來行われていた中和點以前に 2,6-ルチヂンと塩化水素の反應の終點があることを認め，先ず塩化水素の吸收量と2,6-ルチヂ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，試料の濃度及び溫度の影響を比較し，更に2,6-ルチヂン既知量を含む試料について精度を檢討して，最後に定量的分離への應用をも試みた。

（3）實驗の部

實驗(Ⅰ)：反應終點の決定

先ず，この反應における塩化水素の吸收量と2,6-ルチヂン塩酸塩の收量との關係を求めるために次の様な條件で實驗を行い，第2表，第6圖の如き結果が得られた。



第 6 圖　反應終點の決定

第 2 表

No.	增量(g)	2,6-ルチヂン塩酸塩收量(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.
冷却溫度	15°C

即ち，2,6-ルチヂン塩酸塩の收量は塩化水素の吸收量（增量）と共に漸次增加するが，增量 2.9g よりこの試料の中和點として認められた增量 9.7g 迄は殆ど一定の收量を示し，それ以後は次第に減少して增量 30.3g に到つて反應器中に生成せる結晶は全く溶解し粘稠な液體となつた。よつて筆者等は增量 2.9g を2,6-ルチヂンの反應の終點とし爾後の實驗を行つた。

なお，終點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，增量 2.9g より中和點である增量 9.7g 迄は一定の收量を示し第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，增量 3.0g では 6.8g 收量を得られたが，增量 4.0g においては 5.8g に減少し，增量 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- ルチヂン の反應終點を決定する場合の試料濃度に

ついては多くの檢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

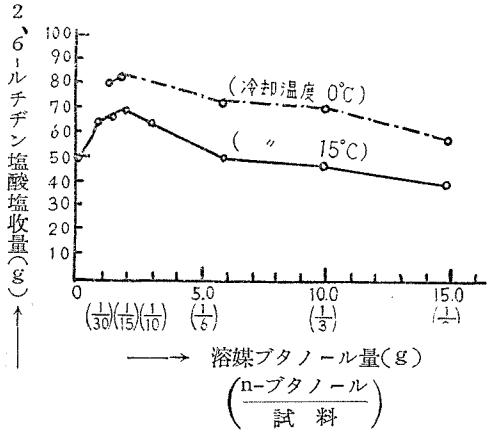
		溶媒	終點の增量（g）	2,6-ルチヂン塩酸塩收量（g）
試料（I）	30g	エチルアルコール	3.2	3.2
溶媒アルコール	15g	n-ブタノール	3.0	5.5
冷浸用アセトン	10.c.c	2-メチル・ブタノール-1（第二級ブチルカルビノール）	3.2	5.9
冷却溫度	0°C	オクチルアルコール	3.2	4.9

實驗(Ⅲ)：試料濃度及び溫度の影響

又，反應の終點を增量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溫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，冷却溫度15°Cの場合6.8g，氷冷の場合に8.0gの精製2,6-ルチヂン塩酸塩が得られた。

第 4 表

冷却溫度	No	試料：ブタノール	增量（g）	2,6-ルチヂン鹽酸鹽收量（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



第 7 圖 濃度及び冷却溫度の影響

實驗(Ⅳ)：精度試驗

更に，この分離法の精度を檢討するために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%) について實驗した結果，95.7～96.5 %の收率で 2,6-ルチヂン塩酸塩が得られた。

即ち，實驗條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收量は 11.5g)

溶媒 (1) n-ブタノール　(2) 2-メチル・ブタノール-1　各 2g

冷浸用アセトン　10c.c.

冷却溫度　0 ℃

2,6-ルチヂン塩酸塩收量及び收率

(1)　11.0g (95.7%)　終點 (增量 3.2g)

(2)　11.1g (96.5%)　〃 (〃 3.0g)

(4) 實驗に對する考察

筆者等は，實驗(Ⅰ)において，增量2.9gの點を反應の終點と決定したものであるが，これより中和點迄は 2,6-ルチヂン塩酸塩の收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成分の塩基性の强さは，その電離恒數（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驗の結果[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對しても 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，先ず下記の反應式においての (1) 及び (2) の反應が各々の電離度に比例して行われ，(2) の反應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) 式の反應に移行し，(3) の反應は 2,6-ルチヂンがピコリン類よりも强塩基なることと，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-ルチヂンの反應は中和點に達しない中に先ず完了するものと考えられる。

第5表　ピリヂン類の電離恒數

	電離恒數(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}

L：2,6-ルチヂン　　Pi：β-及びγ-ピコリン

$$L + HCl \rightarrow L\cdot HCl \qquad (1)$$

$$Pi + HCl \rightarrow Pi\cdot HCl \overset{\text{アルコール}}{\rightleftarrows} PiH^{+} + Cl^{-} \qquad (2)$$

$$Pi\cdot HCl + L \rightarrow L\cdot HCl + Pi \qquad (3)$$

(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，この實驗における增量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殘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，その際結晶として殘るから，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，冷却溫度は可成低溫の方が結晶の生成に有利なることが考えられた。

更に精度試驗を行つた結果は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

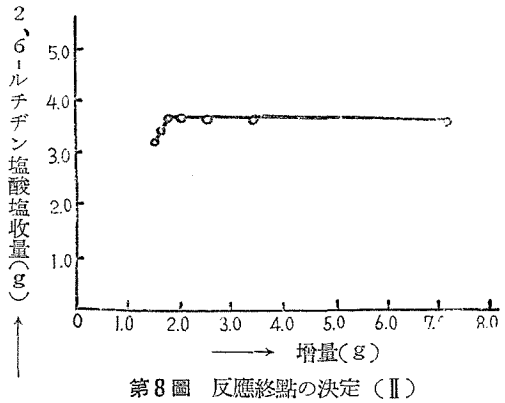
a). 試　料

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, 冷却溫度15°C)

No.	增　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）

この實驗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を用いて實驗せる結果は，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收せしめるので反應器内の試料は發熱反應のために相當高溫になるから，反應器に還流冷却器を附けて，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
塩化水素吸收量	34g
冷却溫度	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脫水後，單蒸溜して，沸點143°C，d_4^{15}：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-ピコリンの分離實驗の試料とした。

IV. β-及びγ-ピコリンの分離

β-及びγ-ピコリンの分離に關しては，脂肪酸との共沸蒸溜による方法[4),10)]，硫酸塩法[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 の如き選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

前記の實驗(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
減壓蒸溜殘渣	28 g
回收塩基	16.0 g (4.0%)

更に冷浸アセトンより回收したピコリン混合液は23 g (5.75%)であり，回收塩基は單離せる2,6-ルチヂンをも含めて366 g (91.5%)，その內殘渣よりの回收塩基を除いて350 g (87.5%)であつた。

筆者等は，この內溜出液及びアセトン溶液より回收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

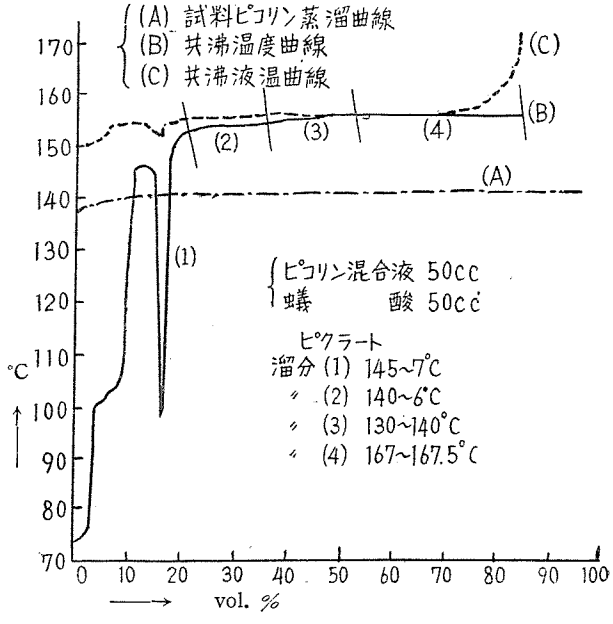
脫水蟻酸との共沸蒸溜により，β-及びγ-ピコリンを分離せる報告[4]によれば，脫水蟻酸とピコリン混合液を等容量混合して蒸溜し，β-ピコリンを133.5℃，γ-にピコリンを153℃の共沸溫度で極めて良く分離されているので，筆者等もこの方法により實驗した。

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%の脫水蟻酸とを用いた。

實驗並びに考察

實　驗 (Ⅰ)

ピコリン混合液 50.c.c に脫水蟻酸 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。



第 9 圖　共沸蒸溜 (Ⅰ)

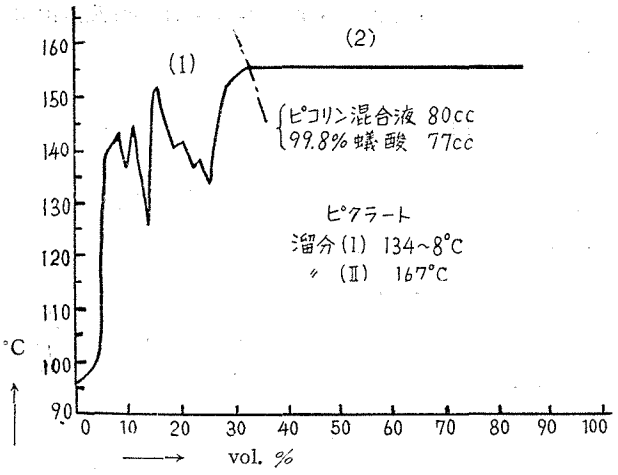
實　驗 (Ⅱ)

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。

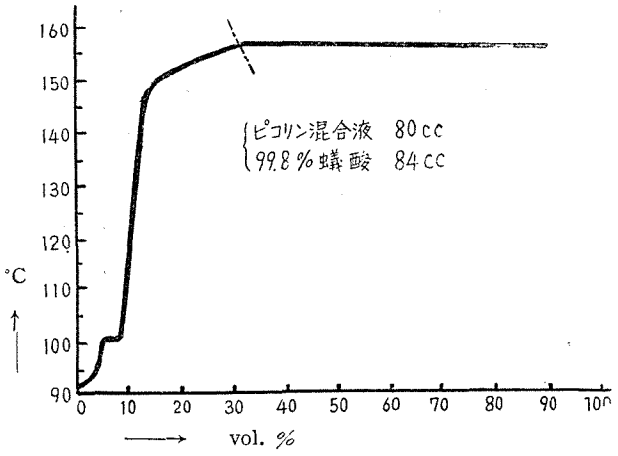
實　驗 (Ⅲ)

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，蒸溜の途中で液溫及び氣溫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 10 圖　共沸蒸溜（Ⅱ）



第 11 圖　共沸蒸溜（Ⅲ）

が考えられ，蒸氣の溫度はピコリンと水の共沸溫度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-ピコリンを單離し得ず，液溫と氣溫が共に 156 °C で一致した點以後の溜分(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，ピコリンを僅か過剩に加えた場合であるが，安定な共沸組成に至る迄，蒸溜の途中に溫度の變化が甚しく，γ-ピコリンの共沸溜分は，共沸試料に對して 52.0 vol.%が得られ，これより回收せる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，蟻酸を稍過剩に用いた場合であるが，100°C で過剩の蟻酸が先ず溜出し，その後，β- ピコリンの共沸溫度は通過して直ちに150°C迄急上昇し，γ-ピコリンの共沸溫度に達して後は，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 vol.%を得たが，これよりピクラートが165.8～166.7°Cの融點を示すγ-ピコリン53.5g，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，又脫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，蟻酸を過剩に加えた場合は，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 27.4g (26.0c.c.) をアルカリで分解し，脫水して得たγ-ピコリンは 12.6g 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

者等の實驗においては，これに相當する溜分が得られず，從つて，β-ピコリンは共沸蒸溜によつては單離し得なかつた。

V. 總　　括

以上，筆者等は，2,6-ルチヂ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檢討したが，2,6-ルチヂンの場合は，2,6-ルチヂ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-ルチヂ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-ルチヂンを分離することが出來，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えた。

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，なお檢討を要する點を認め，蒸溜に際しては，蟻酸を稍過剩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單離し得られ，吾々の用いた試料より19％の純2,6-ルチヂン及び44％の純γ-ピコリンを得ることが出來た。しかし，蟻酸は著しく吸濕性に富み，その脫水は仲々容易でなく，且，脫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えられる。

—後　　記—

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：コールタール，1，367 (1949)
2) 落合：コールタール，4，382 (1952)
3) Lidstone：J. Chem. Soc., 241 (1940)
4) 木村，勝本：コールタール，4，289 (1952)
5) Othmer：Ind. Eng. Chem., 40, 168 (1948)
6) 安藤：コールタール，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：コールタール，2，402 (1950)
11) 日本タール協會調査課：コールタール，1，245 (1949)