



Title	石炭タール中の窒素化合物に関する研究 : 第3報. α -ピコリンの接觸空氣酸化に於ける α -ピリドインの副生に就いて
Author(s)	伊藤, 光臣; Ito, Mitsuomi
Citation	北海道大學工學部彙報, 6, 177-188
Issue Date	1952-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40490
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_177-188.pdf



石炭タール中の窒素化合物に関する研究

(第 3 報)

(α -ピコリンの接觸空氣酸化に於ける α -ピリドインの副生に就いて)

伊 藤 光 臣

(昭和 26 年 2 月 29 日受理)

Studies on the Nitrogen-Compounds in Coal Tar (III)

(Formation of α -Pyridoin as a By-product of
Catalytic Air Oxidation of α -Picoline)

Mitsuomi Ito

Abstract

In the course of production of pyridine by the catalytic air oxidation of α -picoline in vapor phase with vanadium pentoxide as catalyst, an orange yellow crystal could not be avoided to form as a by-product, and undesirable conversions of α -picoline came up to 20-25% in addition to the perfect oxidation to CO_2 .

Therefore, in order to increase the yield of pyridine or make the mechanisms of the reactions clear, it may be necessary to analyse the by-products and to know these formation conditions.

The above-mentioned crystal occupied the largest portion of percentages of detected by-products, and as the results of analysis of this compound its molecular formula was decided to be $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, and its physical and chemical properties were similar to those of α -pyridoin (α -pyridoyl pyridylcarbinol) which was synthesised by condensation of α -pyridyl-aldehyde in our laboratory. So this compound was decided to be α -pyridoin.

For this synthesis, the α -pyridylaldehyde was prepared from α -picoline by chlorination and hydrolysis, but the direct chlorination of α -picoline could hardly introduce less than three halogen atoms in the side chain of α -picoline, so thus formed ω -trichloro- α -picoline must be reduced to dichloro-compound and then hydrolysed.

As the results of the above experiments, it might be concluded that in this process by the side chain oxidation the methyl group of α -picoline was converted not only to carboxyl group, but also to aldehyde group. But this aldehyde might be converted as soon as it formed, so α -pyridyl aldehyde was scarcely found in products.

The formation conditions of α -pyridoin were very close to the optimum conditions for the formation of pyridine, as followed:

Reaction temperature 440-450°C
Space velocity 0.07-0.08 g of sample/cc of cata./hr.
Air ratio 6-7 times of theoretical volume of air.

And the addition of molybdenum trioxide to vanadium pentoxide as the catalyst, to prevent the perfect oxidation of α -picoline to carbon dioxide, promoted the formation of the α -pyridoin, so the use of it more than 1/6 of total quantity of catalyst to may not be recommendable to get the better yield of pyridine.

目次

I. 緒言	178
II. 結晶生成物の構造決定	179
1) 結晶の採取	179
2) 構造決定	179
3) 実験	180
イ) 酸化実験	180
ロ) 元素分析	180
ハ) 分子量測定	180
ニ) 沃素價測定	180
ホ) α -ピリドインの合成	180
III. ピリドインの生成条件	181
1) 觸媒 No. 11 を用いた場合	182
2) 觸媒 No. 13 を用いた場合	182
3) 觸媒 No. 12 を用いた場合	183
4) 実験結果の考察	185
IV. α -ピコリン接觸空酸化反応に対する考察	185
V. 總括	187

I. 緒言

筆者は前報¹⁾に於いて α -ピコリンの氣相接觸空酸化に依るピリヂンの製造に就いて報告したが、生成物に關する考察に於いて若干の構造未決定の化合物があつた。其の中でピリヂン生成の好適条件附近にて著しく副生する橙黄色結晶性化合物に就いて觸れてあるが、構造決定に至らなかつたので、本報にて構造の決定並びに生成条件に關し稍詳細に報告し、反應機構の考察を行はんとするものである。

前報に報告した如く、此の反應は α -ピコリンを輕石を擔体とした五酸化ヴァナジウム—酸化モリブデン系觸媒を充填した反應管中を 400~450°C にて通ずる事に依つて、側鎖メチル基の酸化脱離を行ひピリヂンを製造する反應であつて、次の如く進むものと考えられる。即ち側鎖のメチル基はカルボキシル基に酸化せられ、同時に脱炭酸が起るものである。此の反應に依るピリヂンの收量は理論値の 45~50% であつて、未反應の α -ピコリンは 10% 以下であり、完全酸化燃焼に依り炭酸ガスに迄酸化されたる α -ピコリンの損失が 15% 程度であるから、更に 15% 以上の副反應が生じた結果であつた。此の物質收支を追求すべく分析した結果、前記結晶が最高 15% の他に低級酸化物である α -ピリデルアルデヒド及び α -ピコリン酸が檢出され、又原料及び生成ピリヂンの重合体であるデピリデル及びデピコリルも檢出された。しかしこれ等の量は極く僅少であつて、他の大部分は樹脂状高分子重合物或ひは縮合物で單離することは出来なかつた。従つて前記の結晶が副生物の主成分であつて、これを分析し構造決定することに依つて副反應の機構を明らかに出来ると共に、此の物質の生成条件を探索する事に依つて、ピリヂンの收量を更に増加せしむることが出来ると思は

れる。

II. 結晶生成物の構造決定

1) 結晶の採取

實驗装置の詳細は前報を参照されることとして、ここでは實驗方法の概要を示す。

精製せる空氣に恒溫槽内にて試料 α -ピコリンを適當溫度にて飽和せしめ、更に二次空氣を混合する事により一定の混合比として豫熱した上反應管に送る。反應管は鐵製のガス管を熔接した U 字管で、一方は内徑 10 mm で混合氣體の豫熱並びに導入管とし、他方は内徑 36 mm、管長 480 mm の鐵管をアルミニウム箔にて内張りし、下端の導入孔の上に輕石を充填し豫熱部とし、その上に五酸化ヴァナジウム系の輕石を擔体とした觸媒を 100 cc 充填してある。反應管内で反應せる混合ガスは反應管上部の反應瓦斯排出口より冷却器に送られ、そこで大部分の生成物が凝縮し受器に捕集せられる。尙凝縮せざる輕質鹽基性生成物は、排ガスを硫酸 (30°Bé) 中を通過せしめることによつて捕集する。

目的物は冷却器に依つて凝縮せしめられた反應混合物中に一部赤褐色の結晶として析出し、一部液狀生成物中に溶解して居る。生成せるピリデン、未反應ピコリン及びその他の揮發性鹽基を水蒸氣蒸溜又は減壓蒸溜に依つて追ひ出し、殘渣に純ピリデンを加へて溶解せしめ、更に 40~50°C に加温して約倍量から 3 倍量の水を注加すると橙黄色の針結晶が析出する。之を吸引濾過し、90°C にて乾燥して秤量する。

2. 構造決定

上述の方法にて採取せる結晶は融點が 135~145°C 程度で不純であるので、之を最初リグロインにて再結晶を行ひ融點が 152~156°C となるも結晶の赤味は去らず、數回再結晶を繰返す裡に逆に融點の降下する結果となつた。又含水のアルコールには熱時にて溶解しないが、カーバイト及び無水硫酸銅にて脱水せる無水アルコールにて 7~8 回再結晶を繰返すことに依つて淡黄色の赤味の無い板狀の結晶が得られ、155.5~156°C にて可成り鋭敏に溶融したので純品と考へた。

結晶はピリデン溶液にて過マンガン酸加里で酸化することによつて α -ピコリン酸を銅鹽の形で得たので核に水酸基の置換して居ないことが確認された。

初め副生アルデヒドと α -ピコリンの縮合物と考へたので、二重結合の定量の目的で Wjys 氏法に依つて沃素價を測定した所 96 なる價を得た。二重結合 1 ケとしての理論値は 116 である。

元素分析及び Rast 法による分子量測定の結果 $C_{15}H_{10}N_2O_2$ なる分子式を得、Beilstein に依り α -ピリドイン (α -ピリドイルピリデルカルビノール) に相當することを知つた。

この結晶は稀薄鹽酸にて黄色、酢酸にて赤色に着色し、水には不溶、フェーリング液を還元し、アセトン、ベンゼン、クロロフォルムに易溶であつた。

別に Harries and Lénárt 氏の法²⁾によつて α -ピリデルアルデヒドより合成せる α -ピリドインと共融するも融點降下せず、 α -ピリドインなることを確認した。

尙 α -ピリドイン合成原料としての α -ピリヂルアルデヒドはオゾン化法に依らず、 α -ピコリンの鹽素化を P. Dyson 氏の法³⁾に従つて行ひ、 ω -トリクロロ- α -ピコリンを合成し、この還元及び加水分解に依つて合成した。

3) 實 驗

イ) 酸 化 實 験

粗生成物 2.4 g を純ピリヂン 200 cc に溶解し、更に水を等量加へ湯煎上にて 30~50°C に保ち、攪拌下に粉碎過マンガン酸カリ 5 g を少量宛加へ約 5 時間にて赤色の消失してより、更に 1 時間攪拌を続け 1 晝夜放置後、吸引濾過し、過剰の 20% 鹽酸にて中和酸性とし、蒸發皿にて濃縮無水アルコールに溶解して鹽化加里を除去、アルコールを溜去して水を加へ酢酸銅を加へて不溶性の青紫色銅鹽を約 1.0 g 得た。

ロ) 元 素 分 析

炭素及び水素の定量

試料	分析値	$C_{12}H_{10}O_2N_2$ 計算値
0.0246 g		
CO ₂ : 0.0606 g	C: 67.29%	67.3%
H ₂ O: 0.0103 g	H: 4.67%	4.7%

窒素の定量

試料	室温 9°C	気壓 751.7 mmHg	分析値	計算値
0.0263 g				
N ₂ gas: 1.53 cc			N: 12.9% (分析値)	13.1%

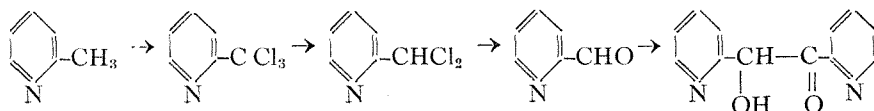
ハ) 分 子 量 測 定 (Rast 法)

試料	23.0 mg		
樟腦	85.3 mg	[175°]	K = 400
融點	124°C	降下度	51°C
		實測値	計算値
分子量		211.5	214

ニ) 沃 素 價 測 定

試料	1/10 N チオ硫酸溶液所要量	沃素價	二重結合 1ヶとして
0.2102 g	23.1 cc	96.3	116
純ピリヂン 1.5950 g	41.1 cc	0.07	0
空實驗	—	41.5 cc	

ホ) α -ピリドインの合成



i) ω -trichloro- α -Picoline の合成

α -ピリデルアルデヒドを目的として α -ピコリンの直接窒素化を行ひ、側鎖窒素二置換体を得る事は α 位のメチル基の活性にて多窒素化合物を主生成するため困難なので、比較的収量の多い三置換体を目的として窒素化を行つた。 α -ピコリンを無溶媒にて窒素と反応せしめる事は、最初 Cl_2 が核の窒素に緩く結合するためどんどん Cl_2 ガスを吸収し、發熱により急激に置換反應を開始するため反應の調節が出来ず炭化するに至る。従つて氷醋酸溶液中にて醋酸曹達を緩衝劑として添加、置換によつて生成する鹽酸を醋酸と置換させながら反應を進めた。生成物は少量の二窒素化合物と三窒素化合物が主として生成、更に多窒素化合物として核置換物も生成する。之等の収量は條件によつて可成り異なり、これに關しては別に報告する積りであるから、ここには 1 例のみを記載することにする。

實驗例 500 cc の還流冷却器、攪拌器、窒素導入管、溫度計を備へた 3 口フラスコに α -ピコリン 46 g (1/2 モル) を入れ、之を氷醋酸 250 g に溶かし温水浴にて加温しつつ、醋酸曹達 130 g (3 モル) を少量宛溶解せしめ、内容物を 75°C に保ちつつ、窒素を通じ約 4 時間にて内容物重量増加が計算値の 109.3 g (0.75 モル) に至れば反應を中斷する。反應物より生成せる NaCl を除去し、母液に多量 (1300 g 位) の水を加へ、分離する油を重曹水にて中和洗滌して後エーテルに抽出し、無水芒硝にて脱水後、エーテルを溜去し、15 mmHg にて減壓蒸溜し 115~125°C の溜分を取る。収量 22.5 g, 理論收率 23%, 全溜出油の 55%。

ii) ω -dichloro- α -picoline の合成

ω -trichloro- α -picoline 5 g をアセトン溶液 (150 cc) とし、鹽化第一錫 15 g と濃鹽酸 10 cc にて 1 時間加温して還元し、水中に注ぎ水蒸氣蒸溜に附す。溜出する無色の油をエーテルに取り、無水芒硝にて乾燥後、エーテルを追ひ出し減壓にて蒸溜す。沸點 90~92°C/15~16 mm, 収量 1.5 g。

iii) ピリデルアルデヒドの合成

ω -dichloro- α -picoline 5 g を 250 cc のアルコールに溶解、水 10 cc と硝酸銀 30 g を加へ 30 分還流する。濃鹽酸 20 g を加へ、アルコールを水蒸氣と共に追出し、消石灰にてアルカリ性とし、濾過後再び水蒸氣蒸溜に附す。再び溜出物を鹽酸で酸性とし結晶鹽の析出するまで濃縮し、これを炭酸加里にてアルカリ性としてエーテルに抽出、無水芒硝にて乾燥後エーテルを追ひ出す。収量 1 g, 沸點 181°C。

iv) α -ピリドインの合成

上記アルデヒドに 5 g の水を加へ 0.2 g の青酸加里を少量の水に溶かして加へ、加温すれば黄赤色の固りになる。無水アルコールより數回再結晶することにより淡黄色の針狀晶を得る。融點 156°C。

III. ピリドインの生成條件

此の反應に於けるピリヂンの生成條件と比較するために、ピリヂン生成の最適反應溫度 440~450°C (觸媒中の最高溫度とす) に於ける空速 (觸媒單位容積當り 1 時間に通過する試料 α -ピコリンの重量を以て示す) 及び空氣比率 (α -ピコリンの酸化に依つてピリヂンを製造するに要する理論空氣量に對する所要空氣量の比率) を變化せしめ、副生ピリドインの收率 (試料ピコリンに對する重量

百分率を求め、生成条件の傾向を探索した。

觸媒 No. 11				觸媒 No. 13			
擔体(軽石)	5~6 mesh	22 g		擔体(軽石)	5~6 mesh	22 g	
V ₂ O ₅		5.5 g		V ₂ O ₅ (主)		6 g	
觸媒 No. 12				M ₂ O ₃ (助)	(1/5)	1.2 g	
擔体(軽石)	5~6 mesh	22 g					
V ₂ O ₅ (主)		5 g					
M ₂ O ₃ (助)	(1/2)	2.5 g					

1) 觸媒 No. 11 を用いた場合

第 1 表

反應溫度 440~450°C

實驗番號	空間速度 (S.V.)	空氣比率 (A.R.)	試料量	生成 ピリヂン	未反應 α-ピコリン	完全燃焼 (P.C.)	α-ピリドイン 收率
Ex.	g/cc/hr	×Theor.	g	%	%	%	%
171	0.06	4.5	12	(20.0)	(negl.)	30.0	1.67
173	0.08	6.02	14	(50.0)	(3.9)	18.7	3.44
174	0.06	12.0	12	(30.6)	(16.5)	37.5	1.67
175	0.07	4.0	14	(21.0)	(negl.)	57.4	3.93
176	0.04	7.0	12.5	(17.9)	(negl.)	30.1	0.84
177	0.09	7.0	18	(52.5)	(6.2)	22.1	2.78

觸媒 No. 11 は助觸媒 M₂O₃ を附加せざるもので、酸化反應としては比較的是げしい作用を有して居る。第 1 表に見らるる如く完全燃焼の割合が比較的大に出て居り、未反應 α-ピコリンの收量も少ないのはその特徴を示して居るが、同時に α-ピリドインの收量も他の觸媒に比して遙かに少なく 4% 以下と云ふ狀況を示して居る。又此の表にて空間速度の 0.07~0.08 の場合最高の收量を示すと共に、その收量は空氣比率の影響があまりなくて空間速度の影響が大きいことが注目される。

尚以下各表とも括弧内の數値はこれと略等しい條件で行はれた別の反應の數値であつて、これらの實驗にて充分に生成ピリヂン及び未反應ピコリンの定量が出来なかつたため、比較のためにここにのせたのである。

2) 觸媒 No. 13 を用いた場合

第 2 表

反應溫度 440~450°C

實驗番號	空間速度 (S.V.)	空氣比率 (A.R.)	試料量	生成 ピリヂン	未反應 α-ピコリン	完全燃焼 (P.C.)	α-ピリドイン 收率
Ex.	g/cc/hr	×Theor.	g	%	%	%	%
178	0.08	6.02	16	(46.5)	(5.0)	13.4	5.0
179	0.075	9.7	15	(30.0)	(10.0)	13.2	6.67
180	0.07	4.0	14	—	—	28.5	7.17
181	0.04	7.0	12	(50.0)	(negl.)	30.3	3.4
182	0.095	6.7	19	(20.0)	(16.8)	21.0	6.4

觸媒 No. 13 は助觸媒として MnO_3 を V_2O_5 に對し 1/5 程度添加してあるので、反應が稍緩和となりピリヂンの收量も良く、未反應 α -ピコリンの回收も稍増加すると共に完全燃焼が押へられる特徴があるが、第 2 表に見らるる如く α -ピリドインの量は觸媒 No. 11 を用いた時より倍加して居る。又概ね空間速度 0.07~0.08 附近が高い收率を示して居る點は共通して居る。

3. 觸媒 No. 12 を用いた場合

第 3 表

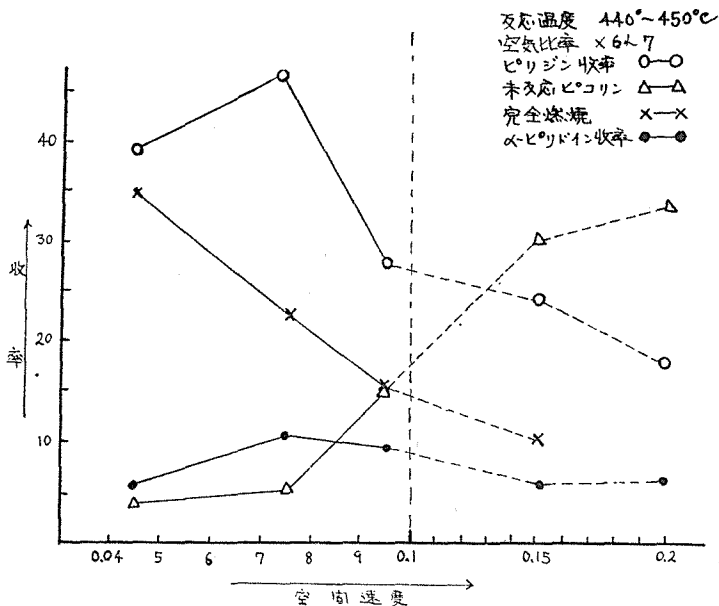
反應溫度 440~450°C

實驗番號	反應溫度 °C	空間速度 (S.V.) g/cc/hr	空氣比率 (A.R.) ×Theor.	試料量 g	生成 ピリヂン %	未反應 α -ピコリン %	完全燃焼 (P.C.) %	α -ピリドイン 收率 %
123	450	0.206	6.6	72	(18.0)	(33.0)	29.1	6.8
124	"	0.23	9.6	69	—	—	17.5	5.22
126	"	0.045	10.9	18	(30.6)	(16.5)	22.0	7.22
128	"	0.075	6.55	30	(46.5)	(5.2)	23.3	10.3
135	"	0.063	4.9	22	(21.0)	(negl.)	53.5	7.23
142	"	0.15	4.0	30	—	—	34.3	7.33
143	"	0.21	3.84	21	—	—	29.0	8.57
145	"	0.035	4.8	17	(30.6)	(16.5)	42.0	2.35
147	"	0.045	6.17	18	(39.0)	(4.0)	35.0	5.56
151	"	0.15	6.9	23	(24.4)	(30.0)	10.0	6.75
152	"	0.08	11.3	24	(36.8)	(6.8)	18.0	8.34
153	"	0.10	7.8	24	(27.0)	(23.4)	15.0	8.07
154	"	0.15	9.9	23	—	—	—	6.1
157	"	0.09	4.0	18	(13.9)	—	16.6	7.28
159	"	0.10	9.0	21	—	—	12.6	6.67
164	420	0.06	8.1	15	(25.0)	(26.5)	20.0	6.16
160	480	0.06	8.0	18	(24.0)	(negl.)	47.5	3.33

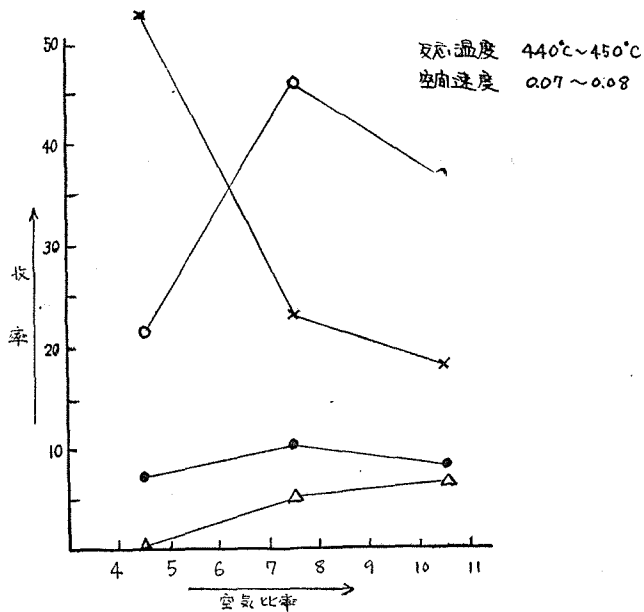
第 4 表

S.V. \ A.R.	4~5	6~7	9~10
0.04~0.05	Ex. 145 2.35%	Ex. 147 5.56%	Ex. 126 7.22%
0.07~0.08	Ex. 135 7.23%	Ex. 128 10.30%	Ex. 152 8.34%
0.09~0.1	Ex. 157 5.56%	Ex. 153 8.07%	Ex. 159 6.67%
0.15	Ex. 142 7.73%	Ex. 151 6.75%	Ex. 154 6.1%
0.2	Ex. 143 8.57%	Ex. 123 6.80%	Ex. 124 5.22%

觸媒 No. 12 は比較的多量の MnO_3 を助觸媒として添加したもので、第 3 表に見らるる如く α -ピリドインの生成量が増大して居る。第 3 表の數値を空氣比率と空間速度との一覽表にして見ると第 4 表の如くなるが、可成り規則的な傾向が表はれて居る。即ち第 1 圖及び第 2 圖に表はれたる如く空間速度の變化に依つて 0.07~0.08 附近、空氣比率の變化に依つて理論空氣量の 6~7 倍の附近に



第1圖 空間速度の影響



第2圖 空氣比率の影響

α-ピリドインの最高収率が現はれ、又第3圖に表はした如く空氣比率の小なる時は空間速度の大になる程収率が大きくなる、空氣比率の大なる時は逆に収率は空間速度の小なる所程大である。然し空間速度 0.07~0.08 の所に若干の山があることは他の觸媒にも見られた所で、空間速度の影響の大なることを現はして居る。又第4圖の如く現はすと空間速度の小なる時は空氣比率の大なる所程 α-ピリドインの収率が大きくなり、空間速度の大なる時は空氣比率の小になる程

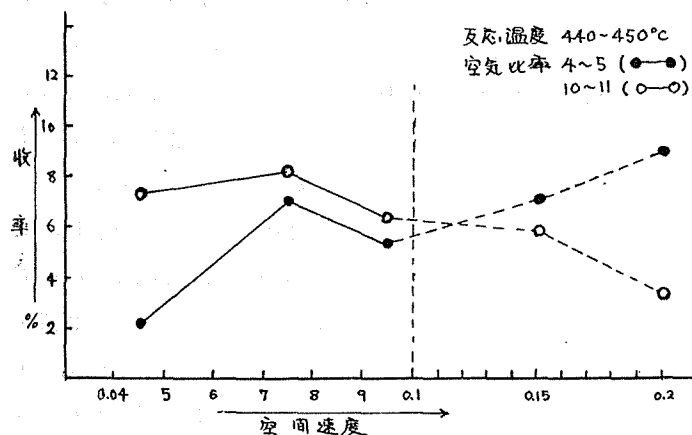
収率が大きとなつて来る。

又反應温度の影響はピリジン生成と同様に 440~450°C に最高収率を示し、420°C, 480°C 共に収率の減少を示して居る。

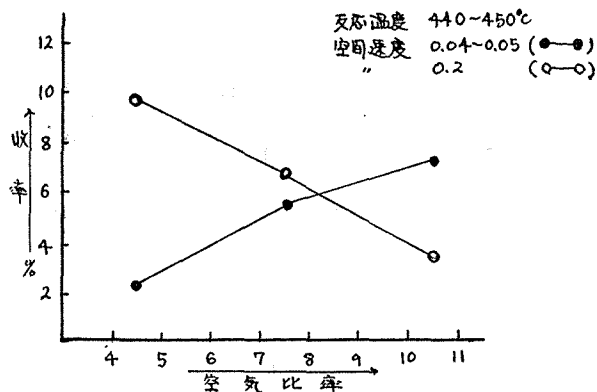
4) 實驗結果の考察

以上の實驗に依つて、α-ピリドインは酸化活性の比較的穏和な觸媒を用ひた場合により多く生成し、助觸媒としての MnO_3 の添加の影響は、主觸媒たる V_2O_5 に對し 1/5 以下なれば α-ピリドインの副生に依るピリジン収率 (反應せる α-ピコリンに對する) を下げずに反應を進めることが出来るものと考えられる。

それ以上の MnO_3 の添加はピリジンの絶對的收量を犠牲とするので思はしくないと考えられる。又 α-ピリドインの生成條件は、觸媒の種類に依る影響を除いては大概ピリジン製造の最適條件と一致し、反應温度 450°C, 空間速度 0.07~0.08, 空氣比率理論量の 6~7 倍の所で最高の收量が得られる様である。



第3圖 空間速度の影響



第4圖 空気比率の影響

IV. α -ピコリン接觸空気酸化反應に對する考察

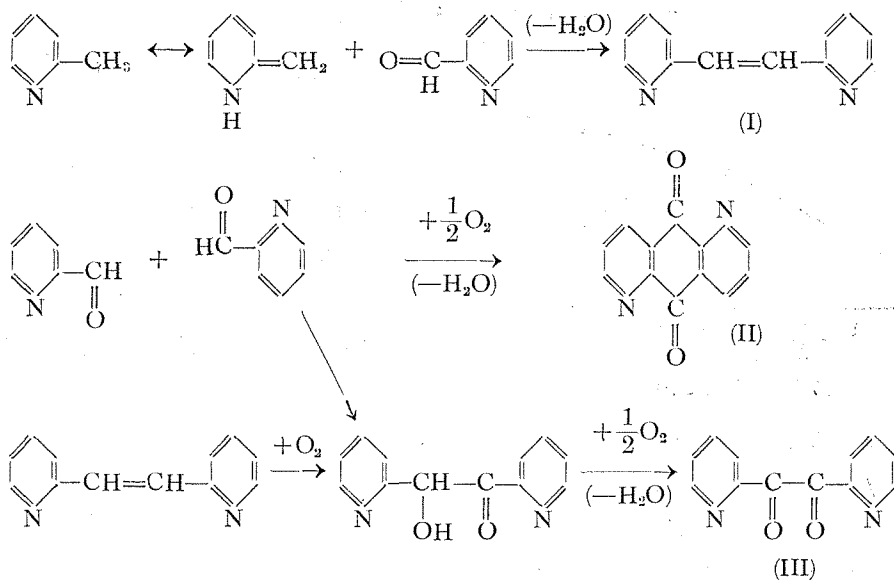
α -ピコリンの氣相に於ける接觸空氣酸化に依るピリジンの製造に關する研究を2報に亘つて報告し、不満足なら一應纏めて見たので、この酸化反應に對する考察を附記して置く。

芳香族炭化水素の氣相接觸酸化は、ベンゼン並びにナフタレン

に於いて既に工業化されて居る現状で比較的研究も進んで居り、 α -ピコリンの側鎖の酸化はトルエンの酸化に比較して考えられる反應である。しかしピリジン核の窒素の影響は前報にも述べた如く α 位のメチル基の酸化並びに脱離を有利にする。トルエンの氣相接觸酸化は、既に1873年 Coquillon 以來⁹⁾ 數多くの研究が發表せられ、ベンツアルデヒド及び安息香酸が製品として企畫されて居るが、收量の不満足と製造操作の

手数のため未だ多くは實用に至つて居ない。酸化ヴァアナデウム觸媒を用ひてトルエンの氣相接觸酸化を始めたのは1892年 Walter⁵⁾で、ベンツアルデヒドと安息香酸を合して5.7%を得て居る。その後 Woog⁶⁾, Lowenthal⁷⁾, Wohl⁸⁾, Jaeger⁹⁾, Monsanto Chemical Works¹⁰⁾, Barret Company¹¹⁾, Maxted¹²⁾, 石川¹³⁾, Downs¹⁴⁾, Bowen 及び Nash⁵⁾ 等數多くの研究發表及び特許が提出され、多くの觸媒の研究がなされたが、ベンツアルデヒドを目的として20~30%、安息香酸を目的として最高53%¹²⁾であり、ヴァアナデウム及モリブデンの酸化物が良好な様である。更にトルエンの場合アンスラキノンの生成¹⁴⁾が報ぜられて居る。之に對し α -ピコリンの酸化に關しては前報に著した二、三の報告に過ぎず、又昨年度日本化學第4年會に二、三の側鎖脱離の報告があつたが、收率は50%を出ない模様である。著者の研究に依つて α -ピリデルアルデヒドの痕跡を検出したが、トルエンの場合にもモリブデンの使用はベンツアルデヒドに酸化を留め、且つ五酸化ヴァアナデウムに依るアンスキノンの生成は、 α -ピコリンの場合のピリドインの生成に共通する所がある。桑田氏¹⁶⁾はモリブデン酸化物はベンツアルデヒドの安息香酸への二次酸化觸媒能に乏しいと著されて居るが、著者の研究にてもその傾向が見られた。唯著者は試料の α -ピコリンが未反應で可成り回收される所から、反

應管中に生成せる α -ピリデルアルデヒドが α -ピコリンの活性メチル基と縮合して、 α, α' -ジピリデルエチレン $C_{15}H_{10}N_2$ (I) が生成するのではないかと豫想して居たが見出されなかつた。更に又ベンツアルデヒドよりアンストラキノンの生成に相當する $C_{12}H_6O_2N_2$ (II) の構造を有する化合物に對しても期待したが、これは恐らく β 位の炭素の不活性故に生成しないものと思はれる。然し α -ピリドインのリグロインによる再結晶によつて融點の上昇しなかつたことは、 α, α' -ジピリデルグリオキサール ($C_{12}H_8O_2N_2$) III の混在せるためではないかと考えて居る。この化合物は α -ピリドインの酸化にて比較的容易に作られる。又 α, α' -ジピリデルエチレンよりも理論的には α -ピリドイン或ひは α, α' -ジピリデルグリオキサールも生ずるわけである。併し残念乍ら粗 α -ピリドインのアルコールの分別結晶に依つては α, α' -ジピリデルグリオキサールは得らなかつた。又 α, α' -ジピリデルエチレンより α -ピリドインが生成したものとすれば、當然今少し酸化が進んでグリオキサールになつて然るべきと考へられるので、 α -ピリドインの生成は α -ピリデルアルデヒドのベンツォイン縮合に依つて生成したものと考へて居る。



次に觸媒の組成について草間氏¹⁷⁾は、ナフタレンの酸化に於いても五酸化ヴァナジウムを主觸媒として、酸化モリブデンを助觸媒として用いることを推賞し、黒川氏¹⁸⁾は同じくナフタレンについて酸化モリブデンを全量の6分の1添加する時は觸媒活性を増し、添加量が3分の1を超える時は有害とされて居るが、 α -ピコリンの酸化に於ける場合にも共通した結論が得られた。

V. 總括

α -ピコリンの氣相接觸空氣酸化反應に於ける副生物の構造決定及び生成條件の探索を行つた結果を得た。

- 1) 反應混合氣の冷却によつて凝縮する生成物中に一部出来る橙赤色の結晶は α -ピリドインな

ることを確認した。

- 2) α -ピリドインの生成条件は觸媒の組成を除いてはピリジンの生成条件と略同様で、空間速度 0.07~0.08 g/cc/hr, 空気比率理論の 6~7 倍, 反応温度 440~450°C に於いて最高の収量を示した。
- 3) 酸化モリブデンは α -ピコリンの側鎖の酸化をアルデヒド基に留め, そのアルデヒドは 2 分子轉移重合を起して α -ピリドインを生成するものと思わせる。
- 4) 五酸化ヴァナヂウムに酸化モリブデンを添加することは反応を圓滑に進めるが, 全量に対し 6 分の 1 以上添加することは α -ピリドインの副生を増大しピリジンの収率を犠牲にする恐れがある。

後 記

α -ピコリンの氣相接觸空氣酸化の研究を一應纏め終つて甚だ不備なることを痛感するも, 現在世界的に不足を告げつつあるピリジン製造に對し, 此の研究が活きるのは, 最近急速に發達しつつあるレップ反応によるピリジン合成の工業化された暁であると考えて居る。著者はタール鹽基の利用と共に更にピリジン合成の研究を續け, この貧弱なる研究を活かす積りである。

本研究を行うに當つて試料を提供して戴いた富士製鐵室蘭製鐵所並びに實驗に協力された助手佐藤秀雄, 石川昭男兩氏に深く感謝の意を表する次第である。

(本研究は科研費の一部に依る研究である)

引 用 文 献

- 1) 北海道大學工學部彙報, 第 5 號, 256 頁 (昭和 26 年 3 月).
- 2) Harries and Lénárt: Ann., 410, 95 (1915).
- 3) P. Dyson and D. Le Hamick: J. Chem. Soc. (1939), p. 781.
- 4) Coquillon: Compt. rend. 77, 444 (1873).
- 5) Walter: J. pr. Chem., 51, 107 (1892).
- 6) Woog: Compt. rend. 145, 124 (1907).
- 7) G. P., 239, 651 (1909).
- 8) Brit. Pat., 156, 244; 136, 245 (1916).
- 9) U. S. Pat., 1, 994, 122 (1928).
- 10) Brit. Pat., 298, 142 (1927).
- 11) Weiss and Down: U. S. Pat., 1,321, 959 (1919).
- 12) Maxted: J. Soc. Chem. Ind., 47, 102T (1928).
- 13) 石川: 特許, 91, 284 號.
- 14) Downs: J. Soc. Chem. Ind., 46, 383T (1927).
- 15) Bowen and Nash: J. Inst. Pet. Tech., 14, 112 (1928).
- 16) 桑田著: 有機酸化製品, 修養社 (昭和 24 年 7 月發行).

- 17) 草間：日化, 44, 605 (大正12年).
- 18) 黒川：工化, 27, 278 (大正13年).