



Title	タール塩基の利用. 第4報 : 2,2'-ジピリジルの合成に就いて
Author(s)	伊藤, 光臣; Ito, Mitsuomi; 石川, 昭男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 11, 45-54
Issue Date	1954-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40552
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_45-54.pdf



タール塩基の利用 (第4報)

(2,2'-ジピリジルの合成に就いて)

伊藤 光 臣

石川 昭 男

(September 30, 1954)

Utilization of Tar Bases IV

(Preparation of 2,2'-Dipyridyl from 2-Picoline)

Mitsuomi ITO

Akio ISHIKAWA

Abstract

2,2'-Dipyridyl was prepared from 2-picoline by oxidation and thermal decomposition: 2-picoline was oxidized with potassium permanganate in liquid phase and picolinic acid thus formed was converted to its copper salt by treating with copper acetate, and then the copper salt was decomposed in a silica reaction tube at high temperature to obtain 2,2'-dipyridyl.

Based on the experimental results, we decided the optimum conditions for the formation of dipyridyl and at the same time proposed a new colorimetric method for the determination of dipyridyl in the decomposition products.

In the oxidation process, the use of 33% excess of the oxidant was recommendable for obtaining good yield of picolinic acid, and the yield amounted to 70.5% in the form of copper salt. The optimum decomposition temperature of the copper salt lay in the range of 500~600°C. The maximum yield, of 2,2'-dipyridyl which was obtained at 550°C, was 48.8% of theory, and the percentage of dipyridyl contained in the liquid raw product was 68.9%.

The basis of the determination method of dipyridyl was its color reaction with iron ammonium sulfate in the presence of sodium sulfite, and the colorimetry was conducted by means of photoelectric colorimeter.

目 次

緒言	2
I 2-ピコリンの酸化	2
実験例	
II 2,2'-ジピリジルの定量法	3
1) 光電比色計及び試薬	
2) トリジピリジル第一鉄錯塩の安定度	

3) 2,2'-ジピリジルの濃度と吸光度	4
4) 定量法	5
III 2,2'-ジピリジルの合成	6
1) 実験方法	
2) 実験結果並に考察	
3) 2,2'-ジピリジルの分離	
IV 総括	9

緒 言

筆者等は先に 2-ピコリンの気相接触空気酸化によるピリジン合成の副生物として 2,2'-ジピリジンを認めたことを報告した¹⁾。この生成機構について検討を行う目的で 2,2'-ジピリジルの別途合成を行つたが、同時にこの化合物は第一鉄イオンの検出及び定量用の重要な試薬であり^{2),3)}、比較的良好な収量が得られた。

前の 2-ピコリンの接触酸化に於てジピリジルの生成機構としては、生成せるピリジンの脱水素縮合と中間物であるピコリン酸より脱炭酸による遊離基重合とのいづれかによるものと考えられるが既に前者については塩化第二鉄の存在に於ける脱水素縮合が行われ 2,2'-ジピリジルのみならず種々の異性体更に高次縮合物の生成することが知られている^{4),5)}。従つて両者何れによつて生成するかは反応条件の更に詳細な検討を要する。又、筆者等はピリジンのハロゲン化によつて α 位のハロゲン化物を得ているので、之を銅粉による分解で 2,2'-ジピリジルの合成をも試みたが有効な収率を得られなかつた。

諸種の条件を参照し本報に於ては 2-ピコリンの液相酸化及び銅塩分解の方法を選び夫々の場合の条件について検討した所を報告する。

猶、実験の能率を上げると共に生成物の若干の揮発性をも考慮し、生成物の定量を第一鉄塩による比色法で行い便利であつたので併せて之を報告する。

I 2-ピコリンの酸化

2-ピコリンの酸化によつてピコリン酸を合成するには気相接触酸化反応では脱炭酸が起り、不適當である。液相酸化法については、過マンガン酸カリによる方法が既に報告されているが^{7),8),9)}、その収量は充分満足すべきものではなかつた。

2-ピコリンに対して理論量の過マンガン酸カリではピコリン酸の収量は余り良くないが、33% 過剰を用いることにより銅塩として理論量の 70.5% の収量を得た。

実験例

試料にはタール塩基性油の 2-ピコリン溜分を精溜して得た 127 ~ 9°C 溜分でピクラートとして融点 165°C を示すものを 6.2 g 用い、酸化剤は一級規格品の過マンガン酸カリ (純度 98.0

%以上) 28 g を 4% 水溶液として使用し, 80~90°C に 12 hr. 加熱せしめ, 冷後濾過, 濃縮し, 30% 硫酸にてフェノールフタレン指示薬により過剰の生成苛性カリを中和し再び湯煎上で蒸発乾涸せしめ, 残渣を約 200 cc の無水アルコールによりソックスレー抽出器で抽出後, アルコールを溜去してピコリン酸及びピコリン酸カリの混合物 11.0 g を得, 次に氷醋酸約 5 cc を加え醋酸酸性として 70°C に加温し, 之に醋酸銅 10.5 g を含む飽和水溶液 (市販醋酸銅を再結晶精製して用いた) 130 cc を加え, 冷却, 濾過することによりピコリン酸銅の青紫色板状結晶を得, 濾液は濃縮, 冷却, 濾過を繰返し, 結晶が析出せず, 殆ど液が無色になるまで行い結晶を合せて 7.2 g のピコリン酸銅を得た. 収率 70.5% (対理論値).

II 2,2'-ジピリジルの定量法

次にピコリン酸銅塩の乾溜によつて 2,2'-ジピリジルを合成するに当り, 実験能率を増進せしめるために生成油中の 2,2'-ジピリジルを一々分離することなく比色分析により定量し, 2,2'-ジピリジル合成の最適条件を検討した.

2,2'-ジピリジルは, 1931 年 R. Hill⁸⁾ により, 又 1937 年には V. Ignatieff¹⁰⁾ によつて鉄の比色分析試剤として用いられたのであるが, V. Ignatieff 氏の方法はネッスレル管にその 0.0625 g を 0.8 cc の 1N-HCl と共に水に溶解し, 25 cc とした 0.25%-2,2'-ジピリジル溶液 1 cc を入れ, 之に醋酸緩衝液を用いて pH 4.6 に保つた試験液を 5~10 cc 加え, 25 cc に稀釈して生ずる深紅色を別に 1/400 モル (0.098%) の硫酸第一鉄アムモニウムを同様操作によつて呈色せしめたものを標準として比色するのであるが, 筆者等は光電比色計を使用して鉄の分析の場合とは逆に 0.25%-硫酸第一鉄アムモニウム溶液を 2,2'-ジピリジルの比色分析試剤とし (同量の際は 0.2983%-2,2'-ジピリジル溶液と当量), 醋酸緩衝液を加えて pH を 4.3 に保ち, ピコリン酸銅分解の際副生するピリジンが共存する場合も分析値に影響しないことを確認して生成油中に含有する 2,2'-ジピリジルの定量を行つた.

ここに 2,2'-ジピリジル定量の際の各種の条件について得られた結果を報告する.

1) 光電比色計及び試薬

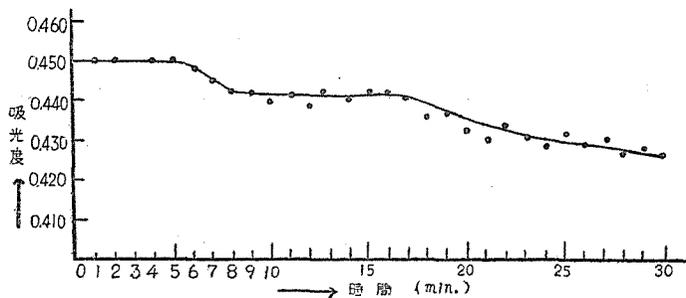
- 光電比色計は伊東超短波製作所製のもので, 吸収用セルの中は 10 mm, 内容は 5 cc であり, そのフィルターの主波長は 480 m μ を選んだ.
- 検量線を得るために用いた 2,2'-ジピリジルは m.p. 69.5°C を示す市販の純品で, その 0.2500 g を 100 cc に稀釈して得た 0.25%-水溶液を順次稀釈して各種濃度の溶液を調製した.
- 0.25%-硫酸第一鉄アムモニウムは分析用の試薬 1.2500 g に 6N-H₂SO₄ 10 cc を加え 500 cc に稀釈したものを用いた.

2) トリジピリジル第一鉄錯塩の安定度

R. Hill によれば、第一鉄塩の M/10,000 溶液の 2,2'-ジピリジルによる呈赤色標準液を密閉管に保存したものは、3年後新しく調製した標準液と比色して少しも変化がなかつた程極めて安定なることを述べられているが、筆者等の実験に於て大氣中に開放の場合稀薄溶液に於ては不安定であり、その安定度を蒸留水をブランクとして吸光度 0.45 の標準液について時間の経過に伴う吸光度の変化について求めた結果は第1表、第1図の如くであり、従つて試験液の比色は標準液を調製後5分以内に行う必要のあることが認められた。

第 1 表

時間 (min)	吸光度	時間 (min)	吸光度	時間 (min)	吸光度
0	0.450	11	0.442	21	0.430
1	"	12	0.437	22	0.434
2	"	13	0.442	23	0.430
3	"	14	0.440	24	0.428
4	"	15	0.442	25	0.431
5	"	16	"	26	0.429
6	0.448	17	0.440	27	0.430
7	0.445	18	0.435	28	0.426
8	0.442	19	0.436	29	0.428
9	"	20	0.432	30	0.426
10	0.440				



第1図 トリジピリジル第一鉄錯塩稀薄溶液の安定度

3) 2,2'-ジピリジルの濃度と吸光度

次に 2,2'-ジピリジルの検量線を求めるために、0.25% 2,2'-ジピリジル溶液を順次稀釈して各種濃度の溶液を得、前記の標準液を用いて吸光度を測定した結果は第2表、第2図の如くであり、その検量線は 0.1% までは直線となりこの間の濃度に試験液を調整し吸光度を測定すれば 2,2'-ジピリジル濃度を偏差 $\pm 0.0015\%$ 、即ち誤差 $\pm 0.7\%$ の精度で定量が可能なることを認めその濃度を次式により計算した。

第 2 表

2,2'-ジピリジル濃度 (%)	吸光度	計算濃度 (%)	誤差 (%)
0.1000	1.20	0.1000	—
0.1250	1.32	0.1257	+0.0007
0.1500	1.44	0.1514	+0.0014
0.2000	1.66	0.1985	-0.0015
0.2500	1.90	0.2500	—

$$C = \left(\frac{0.25 - 0.10}{1.90 - 1.20} \right) \cdot (E - 1.20) + 0.10$$

$$= 0.2143 (E - 1.20) + 0.10$$

$$= 0.2143E - 0.1572$$

但し

C...2,2'-ジピリジル濃度 (%)

E...試験液の吸光度

猶, 0.1% 以下の稀釈溶液に於ては亜硫酸ソーダを数回添加攪拌しても容易に一定の吸光度に達せず, 次第に液は黄色となつて色調が変り, 又 0.25% を超える濃厚溶液では吸光度の指示目盛の最高 2.0 を超えて光電比色

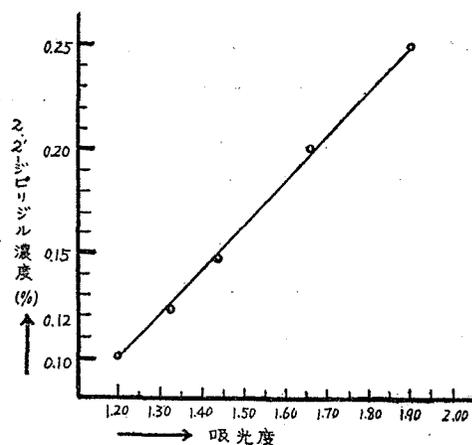
計による測定は困難なため, 筆者等は試験液中の 2,2'-ジピリジルの濃度が 0.1~0.25% の範囲にある様試験液を調製し定量することを適当と認めた。

又, 吸光度を測定後の各液にピリジン約 0.1 cc (約 2 vol. %) を加えて再び吸光度を測定した結果は変化がなくこの程度のピリジンの混入は分析に影響のないことが認められた。

4) 定量法

以上, 種々の条件を検討した結果, 筆者等はピコリン酸銅乾溜生成油中の 2,2'-ジピリジルの定量を次の如く行うことを適当と認め実験した。

即ち, 光電比色計の吸収用セル中に 0.25% 硫酸第一鉄アムモニウム溶液 2 cc と醋酸緩衝液 2 cc を加え, 之にピコリン酸銅を乾溜して得られた生成油を 100 cc 又は 200 cc に稀釈した試験液 1 cc を加えて微紅色を呈した pH 4.30 の混合液に毎回約 0.1 g の亜硫酸ソーダを添加攪拌し, 還元の進行と共に著しく濃厚に呈色する深紅色液を光電比色計により蒸留水をブランクに使用して吸光度が大體 0.45 を示すトリジピリジル第一鉄の呈赤色標準液と比色し, 吸光度が最大値に達し一定となるまで数回亜硫酸ソーダの添加攪拌を繰返し, 一定の吸光度を得てから吸光度の減少している標準液を正確に 0.45 に調整し, 之により得られた吸光度から試験液中の 2,2'-

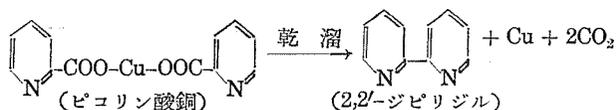


第 2 図 2,2'-ジピリジルの検量線

ジピリジルの含有量を計算した。

III 2,2'-ジピリジルの合成

ピコリン酸銅塩乾溜による 2,2'-ジピリジル合成の主な反応は



であるが、1889年、F. Blau¹¹⁾ はピコリン酸銅 1g 宛を径 1.1 cm, 長さ 11 cm の試験管に入れ、その上部を加工して乾溜レトルト様にした簡単な装置で 200 g を処理し、溜出物 35% を得る。その主成分は殆ど等量のピリジンと 2,2'-ジピリジルであり、更に微量の高級縮合物や青酸等もあり又乾溜の際は多量の CO₂ が発生することを述べ慎重な操作によつて試料に対し収率 17% で 2,2'-ジピリジルを得たと報告されている。

又、R. Hill⁸⁾ は炭酸ガス気流中で乾溜し、ピコリン酸銅 40 g より 2,2'-ジピリジル [m.p. 71°C] 1.4 g (収率 3.5%) を得ているが、未だ収率に影響する諸条件を検討した報告は見当たらないので、筆者等は窒素気流中で乾溜し、主として乾溜温度の影響による 2,2'-ジピリジルの生成量について検討した。

1) 実験方法

〔試料〕 試料には前記の 2-ピコリンを試料として得た青紫色板状晶のピコリン酸銅を用い次に述べる如き装置及び操作により合成実験を行つた。生成油は脱炭酸によるピリジンと 2,2'-ジピリジルが主成分であり、2,2'-ジピリジルの定量は前記の方法で行い、併せて副生ピリジンの概略の生成量をも比較した。

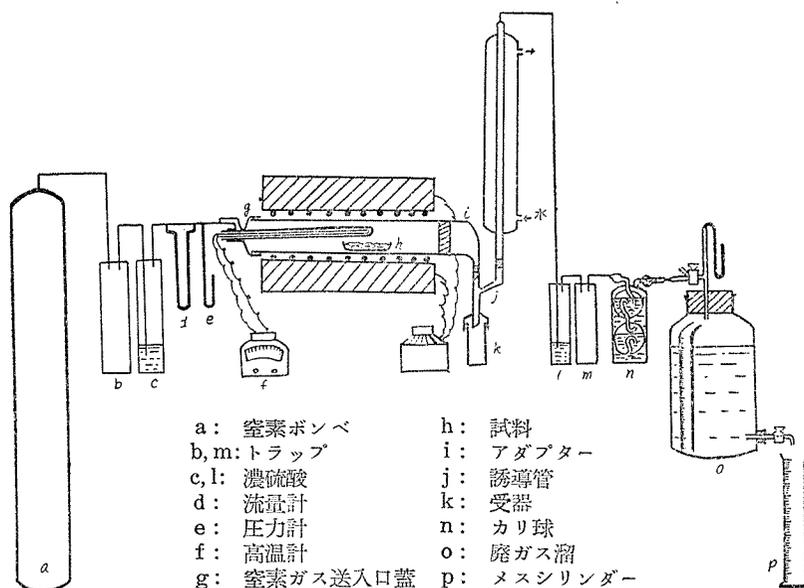
〔装置〕 使用した実験装置は第 3 図の如くであるが、反応管のシリカチューブは内径 2.6 cm, 長さ 38.2 cm で僅かに右方に傾斜させている。

電気炉の長さは 30 cm でこの中央部に試料 1 g を精確に秤量した磁製ポート 1 乃至 2 個を挿入する。

〔操作〕 実験操作は先ず電気炉を加熱して所定の温度に達してから窒素ガスを充分通し、窒素気流中に試料を挿入する。試料の分解温度 285°C 以上では直ちに分解が起り、試料挿入と殆ど同時に夥しい白煙を発生し、反応管内温度の降下、系内の液の逆流等があるので充分注意してアダプターを連結する。

激しい分解は 5 ~ 10 分間に殆ど終了し、以後は微量の分解ガスが窒素気流と共に捕集装置に送られるのであるが、この状態は暫く続くので一応反応を 2 時間継続した。

生成油は受器に溜出した分とアダプター、誘導管、窒素ガス送入口蓋等に附着した分も夫々秤



a: 窒素ボンベ h: 試料
 b, m: トラップ i: アダプター
 c, l: 濃硫酸 j: 誘導管
 d: 流量計 k: 受器
 e: 圧力計 n: カリ球
 f: 高温計 o: 廃ガス溜
 g: 窒素ガス送入口蓋 p: メスシリンダー

第3図 反応装置図

量加算して生成油収量とし、之等を微量の塩酸を加えた蒸留水で洗滌稀釈して 100 cc とし、之を 2,2'-ジピリジル定量の試料とした。

ピリジンの収量は 2,2'-ジピリジル定量後の稀釈液に固型の苛性ソーダを加えてアルカリ性とし水蒸気と共に蒸溜して 98°C までに溜出するピリジンと 2,2'-ジピリジルとを含む透明な水溶液の 10 cc にメチルオレンジを指示薬として N/2-HCl でマイクロビュレットにより滴定し、2,2'-ジピリジル飽和水溶液の pH は 7.2 であるため殆ど分析値に影響ないものと仮定して中和に要した塩酸の量よりピリジンの生成量を算出し比較した。

又、反応後磁製ポートに残る銅と炭素は之をビーカーに移し、硝酸で銅を溶解し不溶の炭素量を測定して炭化率を算出し、生成炭酸ガスも一応カリ球で捕集したが共に満足すべき結果が得られなかった。

猶、実験に際しては試料 1 g を精確に秤量して使用し反応時間 2 hr., 窒素送入量平均 400 cc (200 cc/hr.) とし、乾溜温度 350~900°C の範囲で 2,2'-ジピリジルの生成量と収率を比色分析により求めた。

2) 実験結果並びに考察

実験結果は第3表、第4図の如くであり、500~600°C 間に最適温度がある様で 550°C に於ては試料に対して 23.3%、理論量に対しては 45.8% の収率を示し、生成油中に 68.9% 含有されている。猶、分解によるピリジンの副生は 800°C で最高値に達し、それ以上では急激に生成量が低下しているがこれは熱分解によるものと思われた。

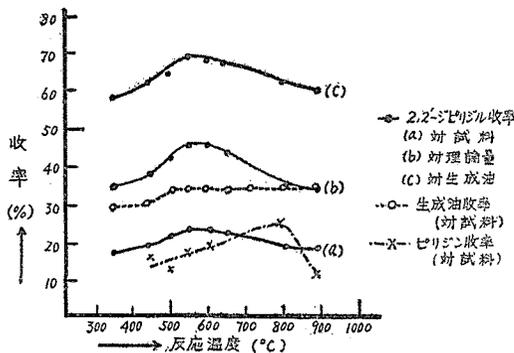
第 3 表

(a) 2,2'-ジピリジル

No.	試料 (g)	反応温度 (°C)	生成油		2,2'-ジピリジル			
			収量 (g)	収率 (対試料%)	生成量 (g)	収率 (%) 対理論量	対試料	対生成油
1	1.0000	350	0.2994	29.9	0.1749	34.5	17.5	58.4
2	"	450	0.3093	30.9	0.1931	38.1	19.3	62.4
3	"	500	0.3372	33.7	0.2152	42.4	21.5	63.8
4	"	550	0.3373	33.7	0.2325	45.8	23.3	68.9
5	"	600	0.3381	33.8	0.2293	45.2	22.9	67.8
6	"	650	0.3308	33.1	0.2226	43.9	22.3	67.3
7	"	800	0.3306	33.1	0.1707	33.7	17.1	51.6
8	"	900	0.3436	34.4	0.1709	33.7	17.1	49.7

(b) ピリジン

No.	反応温度 (°C)	生成油稀釈液 (cc)	溜出液 (cc)	$\frac{N}{2}$ -HCl (F=0.9633) (cc)/(10 cc)	ピリジン	
					収量 (g)	収率 (対試料%)
1	350	97.0	96.5	0.485	0.1836	18.4
2	450	92.8	80.0	0.496	0.1627	16.3
3	550	93.5	87.0	0.467	0.1653	16.5
4	600	95.0	90.0	0.512	0.1846	18.5
5	650	94.2	73.0	0.511	0.1507	15.1
6	800	64.0	62.9	0.650	0.2431	24.3
7	900	49.0	45.3	0.305	0.1073	10.7



第 4 図 2,2'-ジピリジルの合成

3) 2,2'-ジピリジルの分離

乾溜生成油より 2,2'-ジピリジルの分離実験は, F. Blau¹¹⁾, R. Hill⁸⁾ 等が夫々發表されており, 筆者等は前者の方法により, 試料 25 g を 550°C で乾溜して得られた生成油 8.17 g (収率 32.7%) を水蒸気蒸溜してその溜出液を塩酸酸性とし濃縮して濃縮液をアルカリで分解しエーテル抽出を行い, 固型苛性ソーダで乾燥後常圧でエー

テルを溜去し, 主としてピリジンとジピリジルを含む褐色液を得, 之を浴温 70°C の湯煎上で減圧蒸溜 (15 mmHg) して粗ピリジン 3.2 g [12.8% (対試料); 39.2% (対生成油)] を回収し, 残存する 2,2'-ジピリジルの粗結晶約 5 g を得た. 之を 5%-アルコール水溶液で再結晶を繰返し前記比色法により略純粹と思われる m.p. 69.5°C を示す 2,2'-ジピリジルの結晶を得た.

猶, 筆者等は水蒸気蒸溜の際 2,2'-ジピリジルが殆ど完全に溜出したことを確認するため, 硫

酸第一鉄と少量の亜硫酸ソーダとの混合水溶液に濾紙を浸して乾燥したものを試験紙として、溜出液を度々点滴試験しその検出に好結果を得た。

IV 総 括

タール塩基より精溜によつて得られた純粹の 2-ピコリンを過マンガン酸カリによる液相酸化及び醋酸銅によりピコリン酸銅を合成し、之を乾溜してこの反応に於ける乾溜温度の影響、生成油中の 2,2'-ジピリジルの定量法等を検討し次の結果を得た。

(1) 2-ピコリンよりピコリン酸銅を合成する際、過マンガン酸カリ酸化に於て過マンガン酸カリを理論量の 1.33 倍使用してピコリン酸銅を収率 70.5% で得、酸化に際してはこの程度過剰の過マンガン酸カリを使用することを適当と認められた。

(2) 乾溜生成油中の 2,2'-ジピリジルの定量するために 0.25% 硫酸第一鉄アンモニウム溶液を用いて光電比色計により 0.1~0.25% の範囲にある 2,2'-ジピリジルの濃度を比色分析が可能なことを認め、その検量線から得られた数式により分析値を算出して誤差 $\pm 0.7\%$ 以内の精度で定量の可能なことを確認した。

又、2% (vol.) 程度のピリジン溶液は分析に影響しないことも認められた。

(3) ピコリン酸銅乾溜に際し内径 2.6 cm のシリカチューブを反応管とし窒素気流中で乾溜し、乾溜温度の影響を検討した結果 500~600°C を反応の最適温度と認められた。550°C に於て理論量に対して 45.8%、試料に対しては 23.3% の最高収率を得、生成油中に 68.9% 含有することを認められた。

(4) 乾溜の際、副生するピリジンは 800°C に於て 24.3% の最高値を得たがそれ以上に於ては熱分解のため急激に減少しており著量の残留炭素を認められた。

(昭和 29 年 4 月 日本化学会第 7 年會にて講演)

本実験に於て終始御協力下さつた佐藤秀雄助手、又分析に際し御懇篤なる御指導と御援助を与えられた大藏助教授、後藤克巳助手、大竹好美氏に深く感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 伊藤: 北大工学部彙報, 5, 271 (昭和 26 年).
- 2) 高津: 金属分析の有機試剤 (カニヤ書店, 昭和 16 年) 143 頁.
- 3) " : 有機分析試剤 (續文堂, 昭和 25 年) 107 頁.
- 4) F. Hein u. W. Retter: Ber., 61, 1790 (1928).
- 5) G. T. Morgan and F. H. Burstall: J. C. S., 1932, 20.
- 6) 伊藤: 前 報
- 7) H. Weidel: Ber., 12, 1989 (1879).

- 8) R. Hill: Proc. Roy. Soc., **B**, **107**, 205 (1931).
- 9) G. Black: J. Org. Chem., **14**, 14 (1949).
- 10) V. Ignatieff: J. Soc. Chem. Ind., **56**, 407.
- 11) F. Blau: M., **10**, 375 (1889).