たばこの煙成分に関する研究 (第14報) ニコチンの熱分解におけるピリジン類の生成について

楠木陽一, 菅原志朗, 小橋浦子, 土肥原利子

(日本専売公社中央研究所)

昭和 44 年 11 月 12 日 受 理

Studies on the Composition of Tobacco Smoke Part XIV. Formation of Pyridines in Pyrolysis of Nicotine

By Yoichi KABURAKI, Shiro SUGAWARA, Urako KOBASHI
and Toshiko DOIHARA

The Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation, Shinagawa-ku, Tokyo

Nicotine and various pyridine homologues were pyrolyzed in the nitrogen and air atmosphere using an unpacked quartz tube as a reactor.

2- And 4-picolines and all kinds of isomers of lutidine were identified in the pyrolytic products of nicotine at 600~800°C besides 3-substituted pyridines and other products reported by earlier workers. Upon pyrolysis at 700~800°C, any kinds of picolines yielded all kinds of picoline isomers, lutidines, pyridine, quinoline, isoquinoline and 2,2'-dipyridyl. Ethylpyridines and vinylpyridines being interconverted at 700~800°C, yielded mainly the corresponding picolines and pyridine. The yield ratio of quinoline to isoquinoline varied according to the substituted position of the ethylpyridines and vinylpyridines pyrolyzed. 3-Acetylpyridine was produced from 3-ethylpyridine in air atmosphere at 700°C. 3-Cyanopyridine was pyrolyzed at 800°C to yield low molecular weight compounds without pyridine nucleus. It seems to suggest that no intermediate pyridine compounds are involved in the pyrolysis.

From these findings, the thermal degradation pathway of nicotine was proposed. It was concluded that the potential source of pyridines including pyridines other than 3-substitution in tobacco smoke is nicotine in tobacco leaf.

(Received November 12, 1969)

緒 言

ニコチンの熱分解については多くの研究⁽¹⁾があり, 比較的近年においては Frank⁽²⁾, Woodward ら⁽³⁾による触媒の存在下における熱分解, van Duuren ら⁽⁴⁾, Jarboe ら⁽⁵⁾, 小橋ら^(6,7)による無触媒下の熱分解等の研究がある。そのさいの分解生成物は反応条件によってことなるが, ミオスミン, ニコチリンなどのニコチン誘導体, キノリンおよびイソキノリン, ピリジンおよびその各種置換体, 低分子ガス体, 含窒素多核炭化水素などが従来報告されたおもなものである。このうち, ピリジンの各種誘導体としては 2-シアニピリジン⁽⁸⁾ および 2,2'-ジピリ

ジル^(9,7)を除いて報告されたものはすべて 3-位の置換体であり, これらはニコチン分子のピロリジン環部分が開裂した結果生成したものとされている^(9,7)。

われわれ⁽⁶⁾はさきに国内産各種葉たばこの煙の中高沸点塩基部の組成を比較したさいに 3-位以外の位置に置換したアルキルピリジン各種の存在を認め, それらの存在比が葉たばこの種類によって多少ことなることを見出した。そこでたばこ煙中のこれら 3-位以外に置換したピリジンの起源を明らかにするため, これらの葉たばこ中の存在につき予備実験を行なった結果, 微量のピリジン以外のピリジン同族体の存在が認められなかったの で, これらはニコチンの熱分解によるものと予想し, ニ

ニコチンの熱分解を行なってそれを確かめ、さらに各種ビリジン誘導体の熱分解を行なってその生成物を検討し、これらビリジン類のニコチンからの生成経路について考察を行なった。

実験方法

1. 試料 試料としたニコチンは市販ニコチンを分留 (bp 112°C/8 mmHg) したもので、ガスクロマトグラフィーにおいて単一ピークを与え、紫外吸収法⁽⁹⁾によって測定した純度は 100.6% であった。また 3-シアンビリジン、2-ビニルビリジンおよび 4-ビニルビリジンは有機合成工業製であって、その他のビリジン類は東京化成工業製の試薬を用いた。

2. 熱分解 水平位置から約 30° の角度に傾斜させた充てん物をつめない石英管 (1.5 cmφ×60 cm) の中央、長さ約 25 cm の部分を電気炉によって所定の温度に加熱し、管の上端には試料滴下用漏斗およびキャリヤガス流入口、下端にはドライアイス・アセトンで冷却した 50 ml 容のコールドトラップを連結した。加熱した石英管に窒素あるいは空気を流速 5 ml/sec で通しながら、滴下用漏斗から試料 4.9 g を 1 滴/min の速度で約 1 hr を要して滴下し、熱分解生成物をコールドトラップに捕集した。このさい石英管の温度分布は中央部約 10 cm はほぼ均一であった。

3. 熱分解生成物の定性定量 コールドトラップに捕集した熱分解生成物は秤量後、その一部をとって内部標準物質として *o*-キシレンを加えガスクロマトグラフィーした。空気気流中の熱分解の場合には多量の水が生成されるため、生成物に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥したのちガスクロマトグラフィーした。ガスクロマトグラフィーは島津製作所製 GC-1 B 型 (熱伝導度型検出器および昇温装置付) を用い、そのさいの条件は Table

I のとおりであった。

ガスクロマトグラム上の各ピークの定性は各カラムにおける *R_f* の比較によったが、ニコチン誘導体についてはさらにペーパークロマトグラフィーを行ない *R_f* を比較した。ペーパークロマトグラフィーにはあらかじめ 0.2 M の酢酸ナトリウム溶液を散布、乾燥した濾紙を用い、0.2 M の酢酸緩衝液 (pH 5.6) で飽和した *tert*-アミルアルコールで展開し、検出剤には *o*-アミノ安息香酸のアルコール溶液とプロムシアンガス⁽¹⁰⁾ を用いた。ピロールの検出は松材反応⁽¹¹⁾ によった。

熱分解生成物の定量は PEG 6000 カラムを用いるガスクロマトグラフィーによって行ない、未知ピークの定量には既知ピークの検電線の傾きの平均値 1.00 を用いた。

実験結果および考察

1. ニコチンの熱分解

1-1. 熱分解生成物の同定: Fig. 1 にニコチンの熱分解生成物のガスクロマトグラムの代表的なものを示す。得られたガスクロマトグラムのすべてを通じてみれば熱分解生成物として 50 以上のピークが見出され、これにはさきに報告⁽⁸⁾ したたばこ煙の中高沸点塩基部のガスクロマトグラム中の塩基性ピークのすべてが含まれている。今回のニコチンの熱分解においても生成物中の塩基を塩酸でふって分離したのち遊離させ、そのガスクロマトグラムを検討した結果、PEG 6000 カラムにおいてビリジン以後に流出するピークのうちではピーク 12, 16, 28 および 32 を除いた残りのすべてのピークが塩基性物質であると認められた。

つぎに反応生成物の同定を行なった結果を Table II に示す。すなわち、ニコチンの熱分解生成物として従来知られていた 3-ビニルビリジン、3-エチルビリジン、3-シアンビリジン、3-ピコリン、3-アセチルビリジンな

Table I. Gas Chromatographic Conditions for the Separation of Pyrolysate

Condition	I	II	III
Column packings	PEG 6000 (20%) + NaOH (0.3%)/Diabase B (60~80 mesh)	Silicone DC 550 (20%) + NaOH (0.3%)/Diabase B (60~80 mesh)	Glycerol (20%) + NaOH (2%)/Diasolid L (60~80 mesh)
Column dimensions	3 mmφ×3 m	3 mmφ×3 m	3 mmφ×3 m
Column temperature	Programmed 100~230°C at 4°C/min then isothermal	Programmed 100~230°C at 4°C/min then isothermal	90°C isothermal
Injection temperature	270°C	270°C	270°C
Detector temperature	250°C	250°C	250°C
Carrier gas	He 60 ml/min	He 60 ml/min	He 30 ml/min

Fig. 1. Gas Chromatograms of Nicotine Pyrolysate

A. Pyrolysate at 650°C in N₂. (PEG 6000, 100~230°C, 4°C/min, Condition I)B. Pyrolysate at 800°C in N₂. (Silicone DC 550, 100~230°C, 4°C/min, Condition II)

C. Pyrolysate at 800°C in air. (Glycerol, 90°C isothermal, Condition III)

Details of the gas chromatographic conditions are given in Table I. Peak numbers are the same as shown in Table II. Hatched peak is an internal standard, *p*-xylene.

Table II. Identification of Pyrolysis Products of Nicotine

Products	GC*1(Peak No.)			PPC*2	Products	GC*1(Peak No.)			PPC*2
	I	II	III			I	II	III	
Pyridine	9	1	4		Naphthalene	32			
2-Picoline	10	5	3		3-Cyanopyridine	33	16		
2,6-Lutidine	11	8	2		3-Acetylpyridine*4	37	22		
3-Picoline	14	8	6		Nicotine	39	31		+
4-Picoline	14	8	7		Quinoline	41	30		
2,5-Lutidine	15	9	5		Isoquinoline	43	29		
2,4-Lutidine	16	9	6		2,2'-Dipyridyl	47	42		
2,3-Lutidine	17	10	6		Nornicotine	—	—		—
3-Ethylpyridine	18	11	6		Myosmine	49	41		+
3,5-Lutidine	19	12			Anabasine	49			
3-Vinylpyridine	21	12	9		Nicotyrine*4	52	44		
3,4-Lutidine	21	14			Nornicotyrine	—	—		+
Pyrrole*3	21	1	5						

*1 Operating conditions of GC are given in Table I.

*2 Paper: Impregnated with 0.2 M sodium acetate and dried. Solvent: *tert*-Amyl alcohol saturated with acetate buffer pH 5.6. Spray reagent: *p*-Aminobenzoic acid+CNBr.*3 Detected also by the red coloring of pine wood impregnated with aq. HCl⁽¹¹⁾.

*4 Found only in the pyrolysate obtained in a stream of air.

どのピリジンの 3-位置換体のほかに、3-位以外の置換体として新たに 2-ピコリン、4-ピコリン、2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5-および 3,4-ルチジンなどの生成を確かめることができた。一方、従来ニコチンの熱分解において生成されるとの報告もあったノルニコチン^(6,7,12) およびノルニコチリン^(6,12)の生成は認められなかった。

Table II にあげた以外の生成物は量的に少ないものが多く、そのなかには PEG 6000 カラムを使用した場合におけるピーク 29 のように、分取後再びガスクロマトグラフィーすればそのピークは消失し、3-ビニルピリジンその他を与える不安定なものもあったが、これらについてはとくに同定を行なわなかった。

1-2. 窒素気流中の熱分解：ニコチンを窒素気流中、各種温度において熱分解し生成物を定量した結果を Table III に示す。この表においてニコチンの熱分解温度と反応生成物の関係をみると、生成量が最大に達する反応温度は各生成物により差があり、たとえば 600°C 付近には 3-エチルピリジン、3-ビニルピリジン、ミオスミン、650~700°C 付近には 3-ピコリン、3-シアンピリジンなど、ニコチンのピコリン環が変化または開裂した

生成物の生成の極大があるが、800°C ではピリジンの生成が増加するとともに、2-ピコリン、4-ピコリン、2,4-, 2,3-, 3,5-ルチジン、ナフタリン、キノリン、イソキノリンなど、ピリジン環の 3-位以外に置換基を有する化合物の生成も多くなる。後者のグループのうちでは 2-ピコリン、ついで 3,5-および 2,3-ルチジンが多い。

1-3. 空気気流中の熱分解：ニコチンを空気気流中、各種温度において熱分解し生成物を定量した結果を Table IV に示す。ニコチンの空気気流中での熱分解によって得られる反応生成物の大部分は窒素気流中における熱分解の場合と定性的には同じであったが、窒素気流中の熱分解では生成しなかった 3-アセチルピリジン、ニコチリンおよびピーク 51 が生成し、そのほかに水が相当量生成した。未反応ニコチンの減少およびミオスミン、3-ビニルピリジン、3-シアンピリジンの生成は窒素気流中よりもやや低温度から始まることが認められたが、ピリジン、その誘導体およびキノリン類の生成が始まる温度は窒素気流中とほとんど変わらなかった。また各生成物についてその生成が極大になる温度もミオスミンの場合に 600°C から 500°C に低下し、3-ビニルピリ

ジンの場合にやや上昇している以外は窒素気流中における熱分解とほぼ同じであった。反応温度 700~800°C では窒素気流中と同ように、ピリジンおよびピリジン環の 3-位以外に置換基を有する化合物の生成が増加した。

以上の窒素気流中および空気気流中のニコチンの熱分解におけるミオスミンおよびピリジンの 3-位置換体の生成開始温度、生成極大温度および生成量は従来の報告⁽⁵⁻⁷⁾とはかならずしも一致しないが、これは温度以外の熱分解条件の差異によるものと思われる。

2. ピリジン類の熱分解

2-1. ピコリン類および 3-シアンピリジンの熱分解 1 の結果により、ピリジン同族体の熱分解は比較的高温においておこることがわかったので、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリンおよび

Table III. Yields of Pyrolysis Products of Nicotine in Nitrogen Atmosphere (% by weight based on original nicotine)

Products	Temperature (°C)						
	400	500	550	600	650	700	800
Pyridine		+	0.2	1.1	1.9	4.8	<u>9.8</u> *1
2-Picoline			+	0.1	0.2	0.2	<u>0.3</u>
2,6-Lutidine						+	+
3-Picoline	+	0.3	1.4	3.6	5.9	<u>6.1</u>	3.6
4-Picoline							+
2,5-Lutidine							+
2,4-Lutidine						+	0.1
2,3-Lutidine					+	0.1	<u>0.1</u>
3-Ethylpyridine		0.1	0.9	<u>4.3</u>	2.9	1.8	0.3
3,5-Lutidine			+	0.2	0.2	0.2	<u>0.3</u>
Pyrrole							
3,4-Lutidine	+	3.5	8.4	<u>19.5</u>	15.1	7.3	2.8
3-Vinylpyridine							
Naphthalene						+	<u>0.1</u>
3-Cyanopyridine		0.2	0.5	3.2	<u>3.4</u>	3.1	1.7
Nicotine	<u>96.9</u>	85.3	43.5	15.4	1.8	0.5	
Quinoline			+	0.8	1.1	2.3	<u>2.5</u>
Isoquinoline			+	0.2	0.4	0.8	<u>1.1</u>
Myosmine	+	2.3	6.7	<u>9.3</u>	1.4		
Crude yield*2	98	96	90	88	86	80	65

*1 Underline means maximum yield of the product.

*2 Weight of crude pyrolysate collected in cold trap.

3-シアニピリジンの熱分解を 700°C および 800°C に

いて行なった. 熱分解温度と生成物の関係を Table V

に示す.

その結果, 2-ピコリン, 3-ピコリン, 4-ピコリンの相

Table IV. Yields of Pyrolysis Products of Nicotine in Air
(% by weight based on original nicotine)

Products	Temperature (°C)					
	300	400	500	600	700	800
Pyridine	0.1	0.2	0.3	2.0	5.8	<u>11.2</u> * ¹
2-Picoline				+	0.2	<u>0.4</u>
2,6-Lutidine						+
3-Picoline	0.1	0.1	0.7	3.1	<u>4.9</u>	2.0
4-Picoline					+	+
2,5-Lutidine						+
2,4-Lutidine						+
2,3-Lutidine					+	<u>0.1</u>
3-Ethylpyridine	+	0.1	0.4	<u>2.3</u>	1.6	0.2
3,5-Lutidine				0.1	0.1	<u>0.2</u>
Pyrrole						
3,4-Lutidine	0.2	2.3	9.8	<u>19.2</u>	18.1	1.3
3-Vinylpyridine						
Naphthalene					+	<u>0.1</u>
3-Cyanopyridine	0.1	0.6	1.3	2.9	<u>5.5</u>	1.3
3-Acetylpyridine	0.2	0.3	0.3	0.3	<u>0.2</u>	
Nicotine	<u>87.1</u>	75.9	46.7	0.8	0.5	
Quinoline			0.2	0.4	1.7	<u>2.0</u>
Isoquinoline			0.1	0.2	0.7	<u>0.8</u>
Myosmine	2.8	5.3	<u>10.3</u>	7.8	1.1	0.5
Nicotyrine	0.9	2.4	<u>2.5</u>	0.9		
Crude yield* ²	98	96	94	86	76	57

*¹ Underline means maximum yield of the product.

*² Weight of crude pyrolysate collected in cold trap.

互にメチル基の転位がおり, 熱分解の試料としたピコリンの位置異性体が生成されることが確かめられた. しかしピコリン異性体の生成量よりもピリジンの生成量の方がつねに多く, また一方, ルチジン類, キノリン, イソキノリン, 2,2-ジピリジルの生成も認められたが, これらの生成量はピコリン異性体の生成量よりも少ない.

ピコリン類の熱安定性はその温度における未反応量から判断して 800°C においては 2-ピコリン > 3-ピコリン > 4-ピコリンの順と考えられるが, 700°C においては 2-ピコリン > 3-ピコリン = 4-ピコリンの順と考えられる. また 700~800°C においてはメチル基の転位が窒素原子に近づく方向の隣接位置に起こりやすく, また少量生成するルチジン類のなかでは原料のピコリンにメチル基のついた形のものが多.

2-ピコリンおよび 3-ピコリンから生成するキノリン類はイソキノリ

Table V. Yields of Pyrolysis Products of Picolines and 3-Cyanopyridine
(% by weight based on original material)

Material	2-Picoline		3-Picoline			4-Picoline		3-CN-Pyridine	
Temperature (°C) Atmosphere	700 N ₂	800 N ₂	700 N ₂	800 N ₂	700 Air	700 N ₂	800 N ₂	700 N ₂	800 N ₂
Pyridine	2.0	8.4	0.4	8.7	3.2	4.2	9.4		+
2-Picoline	83.6	56.2	0.3	2.6	1.7	1.0	1.8		
2,6-Lutidine		0.04		+			+		
3-Picoline	+	0.8	73.4	48.2	57.1	+	2.9		
4-Picoline		0.2		+		74.8	43.3		
2,5-Lutidine		+					+		
2,4-Lutidine		+		+			+		
2,3-Lutidine		+		+	+		+		
3,5-Lutidine		+		0.05	+		+		
3,4-Lutidine		+		0.03		+	0.02		
3-Cyanopyridine								76.9	44.8
Quinoline	+	0.2	+	0.2	0.04		0.3		
Isoquinoline		0.04		0.08	0.01	+	0.2		
2,2'-Dipyridyl		0.1		+			+		

ンよりもキノリンの方がかなり多いが、4-ピコリンから
の場合はキノリンとイソキノリンの生成量が接近する。

2,2'-ジピリジンは 2-ピコリンを熱分解した場合にも
とも生成量が多い。以上は窒素気流中の反応であるが、
空気気流中では反応が促進され生成物量が増加する。

3-シアニピリジンの熱分解においては 700°C において
反応生成物中に未反応原料以外のピリジン類の存在を認
めず、800°C においてわずかにピリジンの生成が認めら
れただけで、熱分解により直接低分子量のガス体を生成
するものと認められた。

2-2. エチルピリジンおよびビニルピリジンの熱分解
3-エチルピリジン、2-エチルピリジン、2-ビニルピリ
ジンおよび 4-ビニルピリジンを窒素気流中 700°C および
800°C、空気気流中 700°C においてそれぞれ熱分解した
結果を Table VI に示す。

その結果、エチルピリジン類の場合には原料と同じ位
置に置換基をもつビニルピリジンとピコリン、およびピ
リジンが主生成物であり、ビニルピリジン類の場合には
それと対応するエチルピリジンとピコリン、およびピリ
ジンが主生成物であった。すなわち、窒素気流中 700°C

ではエチルピリジンの脱水素とビニルピリジンの還元が
おこり、両者の間の相互変換がある程度行なわれるが、
800°C ではこれによる生成物は減少し、対応するピコ
リンの生成量が増加し、またピリジンの生成量が著しく増
加する。また、とくに 800°C において対応するピコリン
をへて生成したと考えられる置換位置の異なるピコ
リン、ルチジン類および 2,2'-ジピリジンが生成する。キ
ノリンおよびイソキノリンも生成し、3-エチル、2-エチ
ルおよび 2-ビニルピリジンからはイソキノリンよりも
キノリンの生成の方が多いが、4-ビニルピリジンからは
イソキノリンの生成の方が多い。これは 4-位置換体か
らの方が構造的にイソキノリンがしやすいためと考え
られる。ピロールは窒素気流中 800°C および空気気流中
700°C においてどの原料からも少量生成する。空気気流
中 700°C において 3-エチルピリジンから 3-アセチルピ
リジンがわずかではあるが生成している。ここでは 3-
ビニルピリジンの熱分解は行なわなかったが、上述のよ
うに、3-ビニルピリジンとエチルピリジンが高温におい
て相互に変換しうるものであることから、3-ビニルピリ
ジンも 3-エチルピリジンと同様な条件下で 3-アセチル

Table VI. Yields of Pyrolysis Products of Ethylpyridines and Vinylpyridines
(% by weight based on original material)

Material Temperature (°C) Atmosphere	3-Et-pyridine			2-Et- pyridine 700 N ₂	2-Vinyl-pyridine			4-Vinyl-pyridine	
	700 N ₂	800 N ₂	700 Air		700 N ₂	800 N ₂	700 Air	700 N ₂	800 N ₂
Pyridine	7.6	16.8	10.6	11.5	1.2	8.4	2.6	2.1	13.7
2-Picoline	0.2	1.0	0.4	5.5	3.8	4.6	4.2	0.06	0.1
2,6-Lutidine		+				0.1			
2-Ethylpyridine				35.5	2.4	0.3	0.5		
3-Picoline	4.4	7.2	6.4	+		+		0.1	0.8
4-Picoline		+	+					2.7	3.0
2,5-Lutidine		+							+
2,4-Lutidine		+		+					0.1
2,3-Lutidine	+	0.08	+						
3-Ethylpyridine	28.0	2.3	15.6						
4-Ethylpyridine								2.3	0.4
3,5-Lutidine	+	0.1	0.05			+			
2-Vinylpyridine				17.0	41.6	18.7	30.8		
Pyrrole		+	+	+		+	+		+
3-Vinylpyridine	12.8	5.6	10.4						
3,4-Lutidine	+	0.2	0.08						0.05
4-Vinylpyridine								32.1	14.6
Naphthalene		0.05	+	+					
3-Acetylpyridine			0.1						
Quinoline	0.5	1.1	0.8	0.03	0.04	0.5	0.5	0.1	0.4
Isoquinoline	0.2	0.5	0.3		+	0.06	+	0.5	2.0
2,2'-Dipyridyl		0.05	+	0.09	+	0.2	+		0.03

ビリジンを生成することは確実と考えられる。なおエチルビリジンおよびビニルビリジン類の熱分解における空気の存在の影響としてはアセチルビリジンが生成すること、また同一の反応が窒素気流中におけるよりもやや低温でおこること以外には認められなかった。

エチルビリジンおよびビニルビリジン類は一般にピコリン類よりも熱安定性が劣り、3-エチルビリジンは2-エチルビリジンよりも、また4-ビニルビリジンは2-ビニルビリジンよりも熱分解されやすい。エチルビリジン類とビニルビリジン類では、2-置換のもので窒素気流中700°Cにおいて比較する限りビニルビリジンの方がやや安定であり、700°C付近におけるエチルビリジンとビニルビリジンの間の平衡はビニルビリジンの生成の方にやや片よっているものと考えられる。

3. ニコチンの熱分解経路

以上の実験結果を主とし、それに従来報告された知見⁽⁶⁻⁷⁾を加えて無触媒下におけるニコチンのビリジン系化合物生成にいたる熱分解経路をえがけば Fig. 2 のようになる。

Fig. 2. Degradation Scheme of Nicotine by Pyrolysis.

すなわち、ニコチン(I)を加熱していくと500~600°Cにおいてまず脱メタンによりミオスミン(II)が生成する。このさい酸素があると300~500°CにおいてIIの生成のほかにIの脱水素がおこり、ニコチリン(III)も少量生成する。500~700°CにおいてIIはピロリジン環が開裂して3-ビニルビリジン(IV)および3-エチルビリジン(V)を生成し、600~800°CにおいてはIVとVは水添あるいは脱水素をうけて相互に変換するが、IVの生成に片よった平衡関係にあると考えられる。IIからはまた600~700°Cにおいて3-シアニルビリジン(VI)が生成され、VIはさらに800°Cにおいてはビリジン系の中間生成物をへることなく直接低分子量の化合物に分解する。

IV-Vの平衡系からはおもに700°C前後において3-ピコリン(VII)が生成されるが、800°Cにおいてはピロール(VIII)、キノリン(IX)およびイソキノリン(X)も生成される。酸素が存在すればIV-V平衡系からは700°C前後において3-アセチルビリジン(XI)も生成する。XIはしかし、空気気流中のIの熱分解において熱分解温度の上昇につれてIIIとほぼ平行して増減しているの、300~500°CにおいてIから直接生成する経路も存在するものと考えられる。

800°C付近においてはVIIからはメチル基の転位がおこり、2-ピコリン(XII)および4-ピコリン(XIII)が生成するが、この温度においてはVII, XII, XIIIの相互の変換が行なわれる。これらピコリン類からはいずれも主としてビリジン(XIV)を生成するが、そのほかにもメチルラジカルを捕獲してルチジン類(XV)やIX, Xを生ずる。XIIからはとくに2,2'-ジビリジル(XVI)が生成するが、XVIのXIVからの生成も報告⁽¹⁸⁾されている。

以上によって、ニコチンの熱分解により3-位以外に置換した各種ビリジン類も生成すること、およびそれらの生成経路が明らかにされたので、さきに報告した⁽⁶⁾たばこ煙中のビリジン類は3-位以外に置換したものも含めて、葉たばこ中の中高沸点塩基の大部分を占めているニコチンをおもな起源とすることは確実と考えられる。

要 約

窒素気流中および空気気流中において、充てん物をつめない石英管を用いてニコチンおよび各種ビリジン誘導体の熱分解を行ない、つぎの結果を得た。

ニコチンを熱分解すると、従来報告されたビリジンの3-位置換体その他以外に、600~800°Cにおいて2-お

よび 4-ピコリンおよびルチジンの全異性体を生成する。各種ピコリン類を 700~800°C において熱分解するとピコリンの全異性体, ルチジン類, ビリジン, キノリン, イソキノリン, 2,2'-ジピリジル等を生ずる。エチルビリジンとビニルビリジンは 700~800°C において熱分解すると相互の変換がおきるとともに, おもに対応するピコリン類, ビリジンを生ずる。この場合エチル基またはビニル基の置換位置によって生成するキノリンとイソキノリンの割合が異なる。空気気流中 700°C で 3-エチルビリジンから 3-アセチルビリジンが生成する。3-シアニルビリジンは 800°C においてビリジン系の中間体をへることなく, 直接低分子化合物にまで分解する。

以上の結果からニコチンの熱分解経路について検討し, また, たばこ煙中のビリジン類は 3-位以外に置換したものも含めて葉たばこ中のニコチンをそのおもな起源としていることを考察した。

おわりに, 同定用のアルカロイド試料およびご助言をたまわった当所の小橋第五部長および木佐木主任研究員に厚く感謝いたします。

本報告の要旨は昭和 41 年度日本農芸化学会大会において講演した。

- (1) H. Kuhn: *Fachl. Mitteil. Österr. Tabakregie*, **5** Heft, 73 (1964).
- (2) R. L. Frank: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2835 (1942).
- (3) C. F. Woodward, A. Eisner and P. G. Haines: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 911 (1944); C. F. Woodward, C. O. Badgett and J. J. Willaman: *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 540 (1944); C. F. Woodward, C. O. Badgett and J. G. Kaufman: *ibid.*, **36**, 544 (1944).
- (4) B. L. van Duuren and J. A. Bilbao: *J. Nat. Cancer Inst.*, **25**, 53 (1960).
- (5) C. H. Jarboe and C. J. Rosen: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2455 (1961).
- (6) 小橋友助, 宝積寿子, 渡辺美穂子: 日化, **84**, 71 (1963).
- (7) 小橋友助, 宝積寿子, 渡辺美穂子: 農化, **37**, 766 (1963).
- (8) 鏡木陽一, 小橋浦子, 土肥原利子, 菅原志朗: 専売中研報, No. **108**, 205 (1966).
- (9) C. O. Willits, M. L. Swain, J. A. Connelly and B. A. Brice: *Anal. Chem.*, **22**, 430 (1950).
- (10) E. Wada, T. Kasaki and M. Ihda: *Arch. Biochem. Biophys.*, **80**, 258 (1959).
- (11) 船久保英一: 有機化合物確認法, (下), 養賢堂, 1954, p. 25.
- (12) R. Truhaut and M. de Clerque: *Bull. assoc. franc. étude cancer*, **44**, 426 (1957).
- (13) R. H. Linnel: *Tobacco Sci.*, **6**, 104 (1962).