315. 津田恭介, 丸山正生, 池川信夫: コールタール塩基成分の研究 (第 10 報¹⁾)

紫外線吸収スペクトルによるピリジン塩基の定量

Kyosuke Tsuda*, Masao Maruyama**,*** and Nobuo Ikekawa*: Studies on the Coal Tar Bases. X. Quantitative Analysis of Pyridine Bases from Coal Tar by Ultraviolet Absorption Spectroscopy.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu*, Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo**, and Takamine Research Laboratory, Sankyo Co., Ltd.***)

先に著者等はピリジン及び 19 種のメチルピリジンの赤外線吸収スペクトル²⁾ 及び紫外線吸収スペクトル³⁾ を測定し, 前者では夫々の特性吸収により, 後者では最大吸収の位置が異なることから定性定量分析に利用出来ることを報告したが, 本報はコールタールピリジン塩基の紫外線スペクトルによる定量に関するものである。

コールタール中のピリジン塩基は β -, γ -picoline, 2,6-lutidine を含有する β -picoline 留分と 2,4-lutidine を主成分とする lutidine 留分と *sym*-collidine を主成分とする collidine 留分との三つの主な留分に分けられる。この中 β -picoline 留分の定量については二,三の報告⁴⁾ があり, また Coulson 等⁵⁾ は赤外線スペクトルにより lutidine 及び collidine 留分に含有するピリジン塩基の概略の含有量を報告している。著者の一人池川は先に picrate の分別結晶によりこれ等の留分中に含有するメチルピリジン類について報告⁶⁾ したが, 更に赤外線吸収スペクトルによる各成分の確認及び紫外線吸収スペクトルによる定量を試みた。

β -Picoline 留分 (141~145°) の定量: 工業用ピコリン留分 (130~150°) の赤外線吸収スペクトルを測定した結果 (Fig. 1), この留分には α -, β -, γ -picoline, 2,4-, 2,6-lutidine を含有していることを認めた。これを精留して 141~145° の留分を取ると β -, γ -picoline 及び 2,6-lutidine 以外の成分は入つてこないことが赤外

Fig. 1. Infrared Absorption Spectra of β -Picoline Fraction
———— 130~150° Fraction.
----- 141~145° Fraction.

Fig. 2. Ultraviolet Absorption Spectra of β -Picoline ———, γ -Picoline -----, and 2,6-Lutidine -·-·- in Cyclohexane

* Katakasu, Fukuoka.

** Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

*** Nishi-shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo. 1) 第9報: Pharm. Bull. (Japan), 2, 400(1954).

2) 津田, 丸山: Pharm. Bull. (Japan), 1, 146(1953). 3) 池川, 丸山, 佐藤: Ibid. 2, 209(1954).

4) E. F. G. Herigton: Discussions Faraday Soc. 9, 26(1950); A. B. Densham, D. J. Langston, G. Gouge: J. Chem. Soc. 1952, 2433; 木村, 勝本: 日化 73, 87(1952).

5) E. A. Coulson, J. L. Hales, E. C. Holt, J. B. Ditcham: J. Appl. Chem. 2, 71(1952).

6) 池川: Pharm. Bull. (Japan) 1, 149(1953).

線スペクトルにより判る (Fig. 1). 更にこの3成分を cyclohexane 中紫外線スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す. この吸収曲線に於いて常法通り 3つの波長を選び, 得られた 3つの方程式から定量する方法は, セルの汚れ等により不正確になる. 故に6つの波長を取り各々の吸光係数の差から 3つの方程式を得, これにより定量を行った. かくすることによりセルの汚れ等に対する補正が不要になるのみならず一般に適当な波長を選択することによって簡単な近似式を得ることが出来, 比較的簡単に3成分を定量することが出来る. Table I に示す6つの波長を選んだ.

Table I. Wave Lengths and Extinction Coefficients in Cyclohexane (0.01 mg/cc)

λ (Å)	β -Picoline	γ -Picoline	2,6-Lutidine
2450	0.158	0.127	0.077
2485	0.195	0.141	0.099
2550	0.264	0.155	0.174
2600	0.276	0.145	0.230
2650	0.257	0.113	0.280
2750	0.097	0.022	0.157

x, y, z を夫々 β -, γ -picoline, 2,6-lutidine の含有比とし, それ等の混合物の各波長に於ける吸光係数の差を E_1, E_2, E_3 とすれば,

$$\left. \begin{aligned} E_{2450\text{Å}} - E_{2750\text{Å}} & E_1 = 0.061x + 0.105y - 0.080z \\ E_{2600\text{Å}} - E_{2485\text{Å}} & E_2 = 0.081x + 0.004y + 0.131z \\ E_{2650\text{Å}} - E_{2550\text{Å}} & E_3 = -0.007x - 0.042y + 0.106z \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

故に近似的に次式を解くことにより x, y, z を求めることが出来る.

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 0.061x + 0.105y - 0.080z \\ E_2 &= 0.081x \quad \quad \quad + 0.131z \\ E_3 &= \quad \quad \quad - 0.042y + 0.106z \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(2) 式を用いて混合比既知の混合物を定量し Table II のごとくほぼ満足すべき結果が得られた.

Table II. Analysis of a Mixture of β -, γ -Picoline, and 2,6-Lutidine

	Synthetic mixture (w/w%)			Analytical result (w/w%)			Total (w/w%)
	β -Picoline	γ -Picoline	2,6-Lutidine	β -Picoline	γ -Picoline	2,6-Lutidine	
1	30.7	40.1	29.2	30.1	40.3	28.4	98.8
2	64.8	18.8	16.4	63.0	17.6	16.2	96.8
3	37.2	48.6	14.2	36.9	50.7	20.0	107.6
4	55.1	23.9	21.0	56.2	23.8	21.4	101.4
5	16.4	71.2	12.4	15.0	72.2	15.5	102.7
6	15.0	39.2	45.8	15.7	36.6	44.1	96.4

次にコールタールの 141~145° の留分 (β -picoline 留分) の定量結果は Table III の通りである. なお比較のため赤外線吸収スペクトルにより二硫化炭素中 γ -picoline の 12.66 μ , β -picoline の 14.17 μ , 2,6-lutidine の 13.05 μ の吸収を key band として常法により定量したが, 両者の結果は比較的良く一致している.

Table III. Analysis of β -Picoline Fraction

Fraction (C°)	By ultraviolet spectroscopy (%)			Total (%)	By infrared spectroscopy (%)		
	β -Picoline	γ -Picoline	2,6-Lutidine		β -Picoline	γ -Picoline	2,6-Lutidine
143~145	46.5	46.1	10.0	102.6	46.0	40.0	14.0
142~144	34.3	30.2	32.5	97.0	33.5	31.0	35.5
141~144	34.1	24.3	42.4	100.8	29.0	28.5	42.5
142~145	36.4	36.2	27.0	99.6	30.5	39.5	30.0
135~150*	57.3	44.0	27.5	128.8	23.9	39.4	28.7

* 本試料中には赤外線スペクトルから判断すると対照となる成分以外に α -picoline, 2,4-lutidine が含有されているが, これを3成分として計算したため誤差が大きい.

2,4-Lutidine 留分 (156~160°) の定量: コールタール中のこの留分には 2,4-, 2,5-, 2,3-lutidine が含有していることを報告⁶⁾したが, その赤外線吸収スペクトルを測定した結果からそれ以外のものは含有していない

ことを確認した (Fig. 3). 従つてこの留分についてはこれ等の 3 成分系として定量することが出来る. これらの 0.1 *N* 硫酸中に於けるスペクトルは Fig. 4 の通りであり, 前と同様に Table IV に示す 6 つの波長を選んで定量した (Fig. 4).

Fig. 3. Infrared Absorption Spectra of Lutidine (A) and Collidine (B) Fractions

Fig. 4. Ultraviolet Absorption Spectra of 2,4-Lutidine —, 2,5-Lutidine ----, and 2,3-Lutidine - · - · in 0.1 *N* H_2SO_4 ($10^{-3}\%$)

Table IV. Wave Lengths and Extinction Coefficients in 0.1 *N* H_2SO_4 (0.01 mg/cc)

λ (Å)	2,4-Lutidine	2,5-Lutidine	2,3-Lutidine
2510	0.391	0.159	0.225
2590	0.561	0.364	0.483
2645	0.469	0.513	0.622
2670	0.385	0.555	0.650
2695	0.198	0.580	0.621
2785	0.002	0.370	0.219

x, y, z を夫々 2,4-, 2,5-, 2,3-lutidin の含有比として前述の方法に従つて近似式を求めると次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} E_{2670\text{Å}} - E_{2510\text{Å}} & E_1 = 0.396y + 0.425z \\ E_{2645\text{Å}} - E_{2695\text{Å}} & E_2 = 0.271x - 0.067y \\ E_{2590\text{Å}} - E_{2785\text{Å}} & E_3 = 0.559x + 0.264z \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3) 式を用いて混合比既知の混合物を定量し Table V に示すごとく大体満足すべき結果を得た.

Table V. Analysis of a Mixture of 2,4-, 2,5-, and 2,3-Lutidine

	Synthetic mixture (%)			Analytical result (%)			Total (%)
	2,4-	2,5-	2,3-Lutidine	2,4-	2,5-	2,3-Lutidine	
1	80	10	10	78.5	7.5	12.6	98.6
2	60	20	20	59.0	18.0	21.2	98.2
3	50	40	10	49.3	39.6	10.2	99.1
4	50	10	40	51.9	11.2	37.9	101.0
5	40	30	30	37.8	27.2	32.7	97.7
6	70	30	0	69.4	28.6	—	98.0
7	70	0	30	69.2	—	29.9	99.1

コールタールの 156~160° の留分を定量した結果を Table VI に示す。

Table VI. Analysis of 2,4-Lutidine Fraction (%)

Fraction (°C)	2,4-Lutidine	2,5-Lutidine	2,3-Lutidine	Total
156~157	56.7	29.1	11.4	97.2
157~157.5	57.0	21.6	23.7	102.3
157.5~158	51.8	14.2	36.5	102.5
157~160	52.0	10.4	36.9	99.3

sym-Collidine 留分 (169~171°) の定量： この留分中には *sym*-collidine, 2,3,6-collidine, 3,5-lutidine が含有していることを報告⁶⁾ したが赤外線吸収スペクトルによつても成分以外のものは入っていない (Fig. 3). 従つてその 3 成分を前述と同様な方法で定量を行つた (Fig. 5).

Fig. 5. Ultraviolet Absorption Spectra of
2,4,6-Collidine ——— 3,5-Lutidine - - - - -
and 2,3,6-Collidine - · - · -
in 0.1 N H₂SO₄ (10⁻³%)

Table VII. Wave Lengths and Extinction Coefficients in 0.1 N H₂SO₄ (0.01 mg/cc)

λ (Å)	<i>sym</i> -Collidine	3,5-Lutidine	2,3,6-Collidine
2575	0.449	0.350	0.230
2660	0.658	0.555	0.519
2695	0.622	0.558	0.638
2745	0.455	0.432	0.745
2835	0.023	0.026	0.520

x, y, z を夫々 *sym*-collidine, 3,5-lutidine, 2,3,6-collidine の含有比として (4) 式のごとき近似式を得、これによつて既知混合物を定量し Table VIII の結果を得た。

$$\left. \begin{aligned} E_{2745\text{Å}} - E_{2575\text{Å}} & E_1 = 0.82y + 0.515z \\ E_{2660\text{Å}} - E_{2835\text{Å}} & E_2 = 0.635x + 0.529y \\ E_{2660\text{Å}} - E_{2695\text{Å}} & E_3 = 0.036x - 0.119z \end{aligned} \right\} (4)$$

Table VIII. Analysis of a Mixture of *sym*-Collidine, 3,5-Lutidine, and 2,3,6-Collidine

	Synthetic mixture (%)			Analytical result (%)			Total (%)
	<i>sym</i> -Collidine	3,5-Lutidine	2,3,6-Collidine	<i>sym</i> -Collidine	3,5-Lutidine	2,3,6-Collidine	
1	30	0	70	29.3	—	69.1	98.4
2	70	0	30	69.7	—	32.1	101.8
3	0	30	70	—	29.6	68.0	97.6
4	0	70	30	—	69.3	30.2	99.5
5	80	10	10	73.0	17.5	9.4	99.9
6	60	20	20	62.3	15.2	21.3	98.8
7	50	25	25	56.0	18.8	27.0	101.8
8	40	30	30	46.6	23.2	31.7	101.5

Table VIII に示すごとく 3 成分混合の場合 *sym*-collidine 及び 3,5-lutidine の測定値は最大 7~8% の誤差を生じ、これは両者の吸収曲線 (Fig. 5) が重つているためである。コールタールの *sym*-collidine 留分を定量し

Table IX に示す結果を得た。

Table IX. Analysis of *sym*-Collidine Fraction (%)

Fraction (°C)	<i>sym</i> -Collidine	3,5-Lutidine	2,3,6-Collidine	Total
169~169.5	64.5	14.1	22.0	100.6
170~170.5	52.0	22.4	24.2	98.6
170.5~171	47.5	22.0	29.5	99.0

以上 picoline 留分, lutidine 留分, collidine 留分について各成分の紫外線吸収スペクトルによる定量分析を検討したが, 予かじめ精密に蒸留した留分につき夫々の成分を近似的に定量することが出来る。多成分系の場合及び collidine 留分のごとく吸収曲線が重っている場合等では正確には赤外線スペクトルによる定量にまたなければならぬ。しかし紫外線スペクトルの場合は赤外線スペクトルに比べ純品試料が少量で済むことと比較的簡単に出来る利点がある。

終りに本研究のタール塩基を提供せられた八幡製鉄所化工部長吉田 尚氏に深謝する。なお本研究は文部省科学研究費によつて行つたもので併せて感謝の意を表する。

実 験 の 部

試 料 標準に用いたメチルピリジンの純品は凡て前報^{2,3)}に用いたものと同一物であり使用前に蒸留した。タール塩基は八幡製鉄所製工業用ピコリン, 2,4-ルチジン, 工業用コリジンの中性分及び第一, 二級アミンを除き精留して夫々 141~145°, 157~160°, 169~171° の留分を取り定量した。前処理の精製に於いて 2,4-ルチジンには中性分 0.5%, 工業用コリジンには中性分 0.5%, 一級アミン 75% を含有することが判つた。精留塔は高さ約 1.5 m, 内径 1.7 cm 理論段数約 30 段の充填塔 (充填物は径 1.5 mm の single turn herix) を使用した。

定量法 赤外線スペクトルは Baird Double-beam Infrared Recording Spectrophotometer を使用し, 試料を CS₂ に溶解し 0.1 mm 厚きの岩塩の窓をもつたセルを用いて測定した。紫外線スペクトルは Beckman Model DU Spectrophotometer を使用し, 試料は 1/1000% 溶液を厚さ 1 cm の石英セルを用い各波長の吸光係数を測定した。

九州大学医学部薬学科
東京大学工学部工業分析化学科
三共株式会社高峰研究所

Summary

The picoline, lutidine, and collidine fractions from the coal tar bases were quantitatively determined by the ultraviolet absorption spectra and qualitatively estimated by the infrared absorption spectra. Determination of a mixture (β -picoline fraction) of β - and γ -picolines and 2,6-lutidine, and a mixture (2,4-lutidine fraction) of 2,4-, 2,5-, and 2,3-lutidines gave satisfactory results but that of a mixture (*sym*-collidine fraction) of 2,4,6- and 2,3,5-collidine and 3,5-lutidine was somewhat inaccurate.

(Received June 18, 1955)