

北海道工業開発試験所技術資料

第 5 号

タール酸の成分検索ならびに分離

に関する調査

昭和 38 年 10 月

工業技術院
北海道工業開発試験所

目 次

結 言	1
1 クロマトグラフィーによるタール酸の成分検索	3
1-1 ペーパークロマトグラフィー	3
1-1-1 E. Terres およびF. A. Bullの実験	3
1-1-2 J. Macák およびJ. Reháčekの実験	16
1-2 液体クロマトグラフィー	26
1-2-1 穴沢のm-, p-クレゾールの前端分析に関する実験	26
1-2-2 穴沢のm-, p-クレゾールの後端分析に関する実験	29
1-2-3 V. Lakotaによる工業用o-クレゾール中のフェノール定量実験	34
1-3 ガスクロマトグラフィー	37
1-3-1 G. Bergmann およびD. Jentzschによる実験	37
2 抽出法によるタール酸の成分検索	43
2-1 C. Karr, P. A. Estep およびL. L. Hirstによる向流分配抽出法	43
2-1-1 予備蒸留	43
2-1-2 向流分配	43
2-1-3 分配曲線の決定	44
2-2 西独特許による多段抽出法	55
3 化学反応を応用したタール酸の成分検索ならびに分離法	57
3-1 ニトロソ化法による比色定量	57
3-1-1 発色速度と呈色安定度	57
3-1-2 試料濃度の選定	57
3-1-3 検量線の作製	58
3-1-4 検量線図作製とその使用法	59
3-1-5 測定結果の再現性ならびに精度	60
3-2 ホルムアルデヒド樹脂化による分離法	60
3-3 附加化合物による分離法	63
3-3-1 メチルアルコールによる方法	63

3-3-2	尿素による方法	65
3-3-3	オキシリヂンによる方法	66
4	参考文献	67
4 - 1	クロマトグラフィー	67
4 - 2	抽出法	69
4 - 3	化学反応の応用	70
4 - 4	その他	72

タール酸の成分検索ならびに分離に関する調査

技官 尾辻三徳*

緒 言

現在、石炭タールのように成分数が数百にもおよぶ複雑な有機混合物を、分離することなしに同定する方法はない。従つて石炭タールの分析はこれらの成分を如何に有効かつ迅速に分離するかにあるといつてもよい。

1940年以前までのタール成分の分離に関しては専ら蒸留、抽出、再結晶、官能基反応等による物理および化学的方法によつてタールの主要成分が確認されていた。しかしこれらの方法による一成分の確認定量ですら多大の熟練および時間を要し、到底近代化学工業の要求する速度に即応するものではなかつた。

1940年頃からクロマトグラフィー（ペーパーおよび液体クロマトグラフィー）が出現するようになり、従来の方法では困難であつた類似物質の分離が比較的容易となつてきた。ペーパークロマトグラフィーは従来まで全く不可能であつた極微量試料中の成分分析に適用された。しかしこれも万能ではなく展開分離にかなりの時間を要し、また同一の手段として用いられる吸着帯の移動率 R_f の再現性ならびに分離能の点で必ずしも十分でないなどの欠点がある。このためクロマトグラフィーによる分析に先たつて精密蒸留により沸点範囲が数度以内であるような多数の留分に小分けしなければならないし、また物質同定には必ず標準物質を必要とする。

液体クロマトグラフィーも石炭タール成分の分離に適用されたがその例は比較的少い。これは比較的少量の展開用有機溶媒を必要とすること、分離剤として用いられるシリカゲルあるいはアルミナゲルの活性の制御が困難であること、吸着分離過程において物質が変質しやすいことなどの理由によるものと思われるが、反面 m -, p -クレゾールが比較的簡単に分離定量できることは注目に値する。

1952年にガスクロマトグラフィーが出現して分析の迅速化が促進され、分析結果を工程制御に利用できる程度にまで進歩してきた。分離能についてもこの数年間の進歩は目覚ましいものがあり理論段数が一万以上もの高分解能装置も市販されるようになった。このため、従来のクロマトグラフィーによる分析法では精留による長時間の試料前処理を必要としたのに対して、ガスクロマトグラフィーでは広沸点範囲の混合試料を最少限度の前処理（たとえば粗留）に止めて一挙

* 第1部第2課研究員
科学技術庁資源局専門職（現）

に分離分析することが可能となりつゝある。さらに展開ガスと流出成分との分離が容易であり広口径カラムの研究が進歩して、 l 単位の試料を処理できる自動分取装置も市販されるようになってきたので紫外、赤外分光のみならず核磁気共鳴吸収分析法による物質の同定が容易になつてきている。現在ではガスクロマトグラフィーが分離分析に専用されるようになり石炭タールに対する適用結果は最近綜説としてまとめられている。^{1), 2)}

他方ガスクロマトグラフィーにも本質的な欠点がある。それは試料をガス状にして分析しなければならないので、液体および固体試料の分析温度は比較的高温になるため、常温で行われる他のクロマトグラフィーおけるよりも分離過程における物質変化（重合、異性化、分解）が起る可能性が大きい。高沸点タール成分に関するこの点の検討は不充分であり解決をしなければならない課題である。

以上のクロマトグラフィーの方法は今後有効な分離分析法として発展が予想されるが、その共通の本質的な欠点は試料を連続的に処理できないために装置の自動化が進歩しつゝあるとはいえ、この方法が直ちに工業的な規模での物質分離の手段とすることができないことにある。従つてタール成分の工業的利用を目的とする場合にはやはり蒸留、抽出、再結晶、官能基反応等による物理ないし化学的方法が重視されなければならない。

本技術資料第5号はReview of Coal Tar Technologyにあるタール酸の成分分析法ならびに分離精製法に関する研究中より、比較的最近の報告を主体に筆者が入手し得た若干の文献についてその概要の紹介をしたものである。

1) ガスクロマトグラフィー, 第2集, 23頁, 化学の領域増刊, 46号, 南江堂, 昭和36年

2) ガスクロマトグラフィー, 第4集, 17頁, 化学の領域増刊, 53号, 南江堂, 昭和37年

1 クロマトグラフィーによるタール酸の成分検索

1-1 ペーパークロマトグラフィー

1-1-1 E. Terres¹⁾およびF.A. Bullの実験

西ドイツHessen産のWölferheim炭を乾留して得られたタールを試料とし、常圧蒸留を二回繰返して液状SO₂で抽出し、その抽出液(原タールの5.18%)から酸性油を更にアルカリで抽出して得られたフェノール混合物を粗蒸留する。次に各留分を減圧下に精留して酸性油に相当する27留分をペーパークロマトグラフィーによつて分析している。同定用の標準物質としては、沸点とR_f値が既知のフェノール類を用いた。このR_f値は次式で示される。

$$R_f \text{ 値 (移動率)} = \frac{L}{V/S\alpha}$$

S: カラム断面積

α: カラム内で溶媒の滲み込み得る空隙率

V: 各成分を一定距離Lだけ移動させるに要する溶媒の通過量

なおR_{fr}を円形濾紙の場合におけるR_f値、R_{fs}を濾紙片の場合におけるR_f値とすれば

$$R_{fr} = \sqrt{R_{fs}}$$

なる関係が得られる。またSをペーパークロマトグラムにおける吸着帯の巾、Rを円形ペーパークロマトグラムにおける吸着帯の巾とすると、統計的に次式が求められる。

$$S/R = 0.484 + 2.91R_{fr}$$

本法を使用するに際し注意すべきことは、ペーパークロマトグラフィーに必然的に附随する変易性のために第1表に総括して示してあるR_f値は、フェノール類の同定には一つの基準としてのみ利用することである。第2表には前記のフェノール留分に関するクロマトグラフィーの総括的な実験結果を示している。各留分における諸成分の特性と、標準物質のそれとを比較することによつて、未知のフェノール類を第2表から確認することができる。

結論として、円形濾紙を用いたクロマトグラフィーは、かなり簡単な機器を使用して性質の類似した化合物を分離することができるが、その際に、必要な標準物質を自由に使用できない点に問題があるために定性分析に充分活用することができない。石炭タール、特に褐炭の低温タール中にその存在を確信される高級フェノール類の諸性質を完全に解明するには、かゝる同定用の標準フェノール類を合成することによつて一つの系列に整えるべきことが先決問題であるとしている。

1) E. Terres u. F.A. Bull, Die Anwendung der Rundfilterchromatographie als Ergänzungsmittel zur fraktionierenden Destillation bei Zerlegung der Phenolfraction eines Braunkohlenschwelteers, Brennstoff-Chem., 41, 39~46(1960).

第 1 表 標準物質の

番 号	化 合 物	チアゾスルファニール酸との反応	
		色	強 度
1	フェノール	(i)黄色 (ii)黄色	明 る い "
2	o-クレゾール	橙 色	"
3	m-クレゾール	橙 色	"
4	p-クレゾール	深紅色	"
5	o-エチルフェノール	橙 色	"
6	m-エチルフェノール	バラ色	"
7	p-エチルフェノール	深紅色	"
8	2, 3-ジメチルフェノール	橙 色	"
9	2, 4-ジメチルフェノール	バラ色	弱 い
10	2, 5-ジメチルフェノール	橙 色	明 る い
11	2, 6-ジメチルフェノール	バラ色	"
12	3, 4-ジメチルフェノール	帯赤紫色	中 程 度
13	3, 5-ジメチルフェノール	黄 色	明 る い
14	o-正-プロピルフェノール	橙 色	中 程 度
15	o-イソプロピルフェノール	橙 色	"
16	2-メチル-4-エチルフェノール	?	弱 い
17	2-メチル-6-エチルフェノール	?	非常に弱い
17 a	番号 17 中の未精製化合物	?	"
18	3-メチル-4-エチルフェノール	褐 色	中 程 度
18 a	番号 18 中の未精製化合物 1	?	非常に弱い
18 b	" " " 2	?	"
19	3-メチル-5-エチルフェノール	黄 色	中 程 度
20	3-メチル-6-エチルフェノール	橙 色	"
21	4-メチル-2-エチルフェノール	橙 色	弱 い
22	メシトール	$\text{FeCl}_3 \cdot \text{K}_3 / \text{Fe}(\text{CN})_6$ を使用した	
23	ヘメリテノール	黄 色	中 程 度
24	イソブソイドクメノール	橙 色	"

クロマトグラフィー

Rf 値				吸着帯の中値		
R _{fr}	R _{fr} ²	R _{fs}	差 R _{fs} -R _{fr} ²	S mm	R mm	S/R 値
0.35	0.12	0.11	-0.01	12	8	1.5
0.32	0.10	0.08	-0.02	12	7	1.7
0.60	0.36	0.37	0.01	14	7	2.0
0.49	0.24	0.24	0.00	13	8	1.6
0.47	0.22	0.23	0.01	11	6	1.8
0.72	0.52	0.56	0.04	16	7	2.3
0.59	0.35	0.41	0.06	16	8	2.0
0.57	0.33	0.38	0.05	15	7	2.1
0.66	0.44	0.34	-0.10	19	7	2.7
0.66	0.44	0.39	-0.05	15	5	3.0
0.67	0.44	0.42	-0.02	19	7	2.7
0.87	0.75	0.64	-0.11	23	7	3.2
0.52	0.27	0.24	-0.03	12	6	2.0
0.53	0.28	0.29	0.01	15	7	2.1
0.76	0.58	0.60	0.02	22	6	3.7
0.76	0.58	0.58	0.00	22	6	3.7
0.73	0.54	0.57	0.03	12	4	3.0
0.92	0.85	0.81	-0.04	?	?	?
0.74	0.55	0.53	-0.02	?	?	?
0.60	0.36	0.39	0.03	13	6	2.2
0.43	0.19	0.20	0.01	4	?	?
0.75	0.56	0.57	0.01	10	3	3.3
0.62	0.38	0.43	0.05	18	7	2.6
0.75	0.56	0.57	0.01	17	7	2.4
0.74	0.55	0.62	0.07	15	5	3.0
0.85	0.73	0.67	-0.06	19	7	2.7
0.56	0.31	0.41	0.10	16	7	2.3
0.70	0.49	0.57	0.08	16	6	2.7

番号	化 合 物	ジアソスルファニール酸との反応	
		色	強 度
25	3, 5-ジエチルフェノール	黄色	中程度
26	チモール	橙色	"
27	カルバクロール	(i)黄色	弱い
		(ii) $\text{FeCl}_3\text{K}_3/\text{Fe}(\text{CN})_6$ を使用した	
28	ジュレノール	$\text{FeCl}_3\text{K}_3/\text{Fe}(\text{CN})_6$ を使用した	
29	ブレンツカテキン	灰色	一定
30	レゾルシン	黄色	明るい
31	ハイドロキノン	灰色	一定
32	ピロガロール	黄色	明るい
33	フロログルシノール	黄色	"
34	α -ナフトール	深紅色	非常に深い
35	β -ナフトール	赤色	" 明るい
36	4-オキシデフェニール	深紅色	中程度
36a	番号36中の未精製化合物	橙色	弱い
37	1-オキシデフェニール	橙色	強い
38	0, 0'-ジフェニール	黄色	"
39	デフェニレンオキサイド	反応しない	
40	5-オキシヒドリンデン	深紅色	深い
40a	番号40中の未精製化合物	?	弱い
41	グアヤコール	(i)バラ色	明るい
		(ii)バラ色	"
42	III-メトキシフェノール	橙色	"
42a	番号42中の未精製化合物	黄色	中程度

Rf 値				吸着帯の巾値		
R _{fr}	R _{fr} ²	R _{fs}	差 R _{fs} -R _{fr} ²	S mm	R mm	S/R 値
0.69	0.48	0.50	0.02	15	6	2.5
0.79	0.62	0.66	0.04	17	7	2.4
0.82	0.67	0.69	0.02	10	4	2.5
0.79	0.62	0.61	-0.01	15	6	2.5
0.86	0.74	0.74	0.00	12	5	2.4
0.01		0.00				
0.00		0.00				
0.00		0.00				
0.00		0.00				
0.00		0.00				
0.50	0.25	0.23	-0.02	16	8	2.0
0.39	0.15	0.15	0.00	13	7	1.9
0.78	0.61	0.61	0.00	11	4	2.8
0.41	0.17	0.16	-0.01	11	6	1.8
0.81	0.66	0.64	-0.02	16	8	2.0
0.19	0.04	0.04	0.00	(7	15	0.5)
—	—	—	—	—	—	—
0.54	0.29	0.31	0.02	14	8	1.8
0.25	0.06	0.06	0.00			
0.72	0.52	0.54	0.02	14	9	1.6
0.74	0.55	0.50	-0.05	13	7	1.9
0.23	0.05	0.05	0.00	6	6	1.0
0.00		0.00				

R_{fs}-R_{fr}²の平均値は約+0.003

第 2 表 諸精留分の

留分	沸点範囲 ℃ 及び圧力	吸着帯の R _f 値 (小ローマ数字はゾーン番号を示す。)	吸着帯の色
I _a 87g	121~123℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.30 (ii) 0.54	黄色 橙色
I _b 17g	123~127℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.31 (ii) 0.57	黄色 橙色
II _a 19g	132~137℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.29 (ii) 0.41 (iii) 0.56	黄色 ? 橙色
II _b 20g	137~139℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.29 (ii) 0.43 (iii) 0.55 (iv) 0.70	黄色 黄褐色 橙色 橙色
II _c 133g	139~140℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.46 (ii) 0.73	褐色 橙色
II _d 17g	140~143℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.41 - 0.41 (ii) 0.60 - 0.60 (iii) 0.68 - 0.68	褐色 橙色 橙色
II _e 22g	143~149℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.41* - 0.35 (ii) 0.51 - 0.46 (iii) 0.62 - 0.57 (iv) 0.68 ?	褐色 ? 橙色 ?
III _a 16g	141~144℃ (100 mm Hg τ)	(i) 0.27 - 0.27 (ii) 0.39* - 0.39 (iii) 0.49 - 0.49	? 褐色 橙色

クロマトグラフィー

同定した化合物	化合物の R _f - 値	圧力が同一の場合 における化合物の 沸点		化合物の 存在量
		T _c *	S _c *	
フェノール	0.31	121.5	121.3	比較的 多量
o-クレゾール	0.55	129	127.2	極微量
フェノール	0.31	121.5	121.3	比較的 多量
o-クレゾール	0.55	129	127.2	" "
フェノール	0.29	121.5	121.3	" 少量
m-クレゾール/p-クレゾール	0.43/0.41	139.1	138.2	極微量
o-クレゾール	0.55	129	127.2	比較的 多量
フェノール	0.30	121.5	121.3	極微量
m-クレゾール/p-クレゾール	0.43	139.1	138.2	比較的 多量
o-クレゾール	0.55	129	127.2	" "
o-エチルフェノール	0.69	141.6	140	極微量
m-クレゾール(橙色)	0.46	139.1	138.2	比較的 多量
p-クレゾール(深紅色)	0.44	139.1	138.2	" "
o-エチルフェノール	0.71	141.6	140	比較的 "
m-クレゾール(橙色)	0.40	139.1	138.2	" "
p-クレゾール(深紅色)	0.38	139.1	138.2	" "
2, 3-ジメチルフェノール	0.60	144	152.5	比較的 少量
2, 4-ジメチルフェノール	0.60	144.5	143.0	" "
2, 5-ジメチルフェノール	0.59	144.5	143.0	" "
o-エチルフェノール	0.65	141.6	140	" "
m-クレゾール(橙色)	0.40	139.1	138.2	" "
p-クレゾール(深紅色)	0.38	139.1	138.2	" "
?				極微量
2, 3-ジメチルフェノール	0.55	144	152.5	} 比較的 多量
2, 4-ジメチルフェノール	0.55	144.5	143.0	
2, 5-ジメチルフェノール	0.56	144.5	143.0	
?				極微量
? フェノール				"
m-クレゾール(橙色)	0.36	139.1	138.2	} 比較的 多量
p-クレゾール(深紅色)	0.38	139.1	138.2	
o-クレゾール ?				極微量

留分	沸点範囲 ℃	吸着帯の R _f 値 (小ローマ数字はゾーン番号を示す)	吸着帯の色
		(iv) 0.59 -0.59*	橙 色
		(v) 0.67*-0.67	橙 色
III _b 14g	144~149℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.37*-0.38 -0.42 (ii) 0.49 -0.50*-0.55 (iii) 0.60 -0.60 -0.65*	褐 色 深 紅 色 橙 色
III _c 33g	149~153℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.50 -0.51*-0.58 (ii) 0.59 -0.60 -0.66* (iii) 0.74 -0.75 -0.79	深 紅 色 黄 色 橙 色 バ ラ 色
III _d 91g	153~155℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.56*-0.57 (ii) 0.77 -0.78	深 紅 色 黄 色 バ ラ 色
IV _a 28g	152~154℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.57* (ii) 0.80	深 紅 色 黄 色 バ ラ 色
IV _b 33g	154~158℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.48 -0.51*-0.46 (ii) 0.54 -0.55*-0.51§ (iii) 0.70 -0.75*-0.71§ (iv) 0.77 -0.80 -0.78	深 紅 色 黄 色 橙 色 バ ラ 色
IV _c 34g	161~164℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.46 -0.51* (ii) 0.58 -0.61 (iii) 0.71 -0.71* (iv) 0.86 -0.83	赤味がかった紫色 紫色, 黄色 橙 色 バ ラ 色

同定した化合物	化合物の R _f - 値	圧力が同一の場合 における化合物の 沸点		化合物の 存在量
		T _C * °C	S _C * °C	
2, 3-ジメチルフェノール	0.61	144	152.5	} 比較的 少量
2, 4-ジメチルフェノール	0.60	144.5	143.0	
2, 5-ジメチルフェノール	0.59	144.5	143.0	
o-エチルフェノール	0.63	141.6	140	} 比較的 少量
m-クレゾール (橙色)	0.39	139.1	138.2	} " 多量
p-クレゾール (深紅色)	0.39	139.1	138.2	
m-エチルフェノール	0.52	152	151	} " 多量
p-エチルフェノール	0.50	155.5	154.9	
2, 3-ジメチルフェノール	0.61	144	152.5	} " 多量
2, 4-ジメチルフェノール	0.61	144.5	143.0	
2, 5-ジメチルフェノール	0.63	144.5	143.0	
m-エチルフェノール (黄色)	0.52	152	151	} " 多量
p-エチルフェノール (深紅色)	0.50	155.5	154.9	
2, 3-ジメチルフェノール	0.64	144	152.5	} " 多量
2, 4-ジメチルフェノール	0.62	144.5	143.0	
2, 5-ジメチルフェノール	0.64	144.5	143.0	
未知化合物 No.1	—	—	—	極微量
m-エチルフェノール (黄色)	0.57	152	151	} 比較的 多量
p-エチルフェノール (深紅色)	0.52	155.5	154.9	
未知化合物 No.1	—	—	—	" 少量
m-エチルフェノール (黄色)	0.57	152	151	} " 多量
p-エチルフェノール (深紅色)	0.52	155.5	154.9	
未知化合物 No.1	—	—	—	" 少量
p-エチルフェノール	0.53	155.5	154.9	} 比較的 多量
m-エチルフェノール* 又は 3, 5-ジメチルフェノール §	0.58 0.50	152 156.8	151 156.1	
o-正-プロピルフェノール* 又は 3-メチル-6-エチルフェノール §	0.76 0.75	159 156E*)	158	} " 少量
未知化合物 No.1	—	—	—	
3, 4-ジメチルフェノール	0.52	160.9	160.2	} " 多量
m-, 及び p-イソプロピルフェノールの混合物		— m 160.2 163.1 p 163.3		
2-メチル-4-エチルフェノール	0.71	160E		" 少量
未知化合物 No.2	—	—	—	" "

留分	沸点範囲 ℃	吸着帯 R _f 値 (小ローマ数字はゾーン番号を示す)	吸着帯の色
IV _d 53g	164~166℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.58 (ii) 0.65 (iii) 0.83	紫色及黄色 黄色 バラ色
V _a 22g	165~168℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.59 (ii) 0.83	紫色及黄色 バラ色
V _b 17g	170~173℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.01 -0.01* -0.01 (ii) 0.17*-0.18 -0.21 (iii) 0.27 -0.28 -0.33 (iv) 0.57*-0.58 -0.61§ (v) ? ? -0.65 (vi) 0.71 -0.74 -0.75* (vii) 0.83 -0.86 -0.87	灰色 橙色 薄い橙色 橙黄色 紫色 黄色 バラ色
V _c 26g	174~177℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.01*-0.01 -0.01 (ii) 0.06 -0.07 -0.08 (iii) 0.19*-0.20 -0.21 (iv) 0.60 -0.63*-0.62 (v) 0.63 -0.66 -0.66 (vi) 0.73 -0.76 -0.76* (vii) 0.87 -0.88 -0.88	灰色 ? 橙色 黄色 紫色 黄色 バラ色
V _d 20g	178~179℃ (100 mm Hgで)	(i) 0.01 (ii) 0.06 (iii) 0.17 (iv) 0.33 (v) 0.50 (vi) 0.62 (vii) 0.88	灰色 かすかに 色づく程度 橙色 バラ色 紫色 黄色 バラ色
VI _a 25g	162~167℃ (50 mm Hgで)	(i) 0.25 (ii) 0.51 (iii) 0.58 (iv) 0.64	橙色 紫色 かすかに 色づく程度 黄色
VI _b 16g	171~172℃ (50 mm Hgで)	(i) 0.23 (ii) 0.40 (iii) 0.55	橙色 散乱する "

同定した化合物	化合物の R _f 値	圧力が同一の における化合物の 沸点		含有 存在
		T _C * °C	S _C * °C	
3-メチル-5-エチルフェノール	0.56	167.2	—	比較的 多量
イソプソイドクメノール	0.64	164.5	—	" 少量
未知化合物 No.2	—	—	—	" 多量
3-メチル-5-エチルフェノール	0.56	167.2	—	" "
未知化合物 No.2	—	—	—	" "
ブレンツカテキン	0.01	176.2	176	" 少量
III-メトキシフェノール	0.16	175E		" "
未知化合物 No.3	—	—	—	極微量
3-メチル-5-エチルフェノール §	0.57	167.2	—	比較的 多量
3, 5-ジエチルフェノール	0.61	176	—	極微量
カルバクロール	0.79	—	175	比較的 少量
未知化合物 No.2	—	—	—	" "
ブレンツカテキン	0.01	176.2	176	" 多量
未知化合物 No.4	—	—	—	極微量
III-メトキシフェノール	0.20	175E		比較的 多量
3, 5-ジエチルフェノール	0.63	176	—	" "
未知化合物 No.5	—	—	—	" 少量
カルバクロール	0.79	—	175	" 多量
未知化合物 No.2	—	—	—	" "
ブレンツカテキン	0.01	176.2	176	極微量
未知化合物 No.4	—	—	—	"
III-メトキシフェノール		175E		"
未知化合物 No.6	—	—	—	"
5-オキシヒドリンデン	0.49	181	—	比較的 少量
3, 5-ジエチルフェノール	0.60	176	—	" 多量
未知化合物 No.2	—	—	—	" 少量
未知化合物 No.7	—	—	—	" "
5-オキシヒドリンデン	0.52	161.5		" 多量
未知化合物 No.8	—	—	—	極微量
未知化合物 No.9	—	—	—	比較的 多量
未知化合物 No.7	—	—	—	" "
未知化合物 No.10	—	—	—	極微量
未知化合物 No.8	—	—	—	比較的 少量

留分	沸点範囲 ℃	吸着帯の R _f 値 (小ローマ数字はゾーン番号を示す)	吸着帯の色
		(iv) 0.65	散乱する
VI _c 30g	174~180℃ (50 mm Hgで)	(i) 0.00 -0.00 (ii) 0.32 -0.36 (iii) 0.46 -0.48 (iv) 0.55 -0.60 (v) 0.63 -0.69	黄色 橙色 バラ色 深紅色 黄色
VI _d 17g	183~185℃ (50 mm Hgで)	(i) 0.00*-0.00 (ii) 0.32 -0.37 (iii) 0.46 -0.52 (iv) 0.57 -0.62 (v) 0.63 -0.68 (vi) 0.77 -0.79*	黄色 橙色 バラ色 深紅色 黄色 橙色
VI _a 16g	167~171℃ (25 mm Hgで)	(i) 0.00 (ii) 0.27 (iii) 0.39	黄色 うすバラ色 紫色
VI _b 15g	172~175℃ (25 mm Hgで)	(i) 0.00 (ii) 0.36 (iii) 0.47	黄色 赤色 紫色
VI _c 22g	176~180℃ (25 mm Hgで)	(i) 0.00 (ii) 0.39	黄色 赤色
VI _d 40g	185~189℃ (25 mm Hgで)	(i) 0.00 (ii) 0.39 (iii) 0.54	黄色 赤色 赤味がかつた紫色

注意：これらの R_f 値は標準物質の R_f 値にもとづいた同様のクロマトグラムで決定した。従つて、記号を付した R_f 値との比較を行った。

*T=Toepsch の実験による沸点, (H. Toepsch), Brennstoff-Chem., 36, 272, 275 (1955)

同定した化合物	化合物の R _f - 値	圧力が同一の場合 における化合物の 沸点		化合物の 存在量
		T _C *	S _C *	
未知化合物 №.9	—	—	—	比較的 多量
レゾルシン	0.00	190.3	190	" "
未知化合物 №.11	—	—	—	" 少量
未知化合物 №.12	—	—	—	" "
未知化合物 №.8	—	—	—	極微量
未知化合物 №.9	—	—	—	"
レゾルシン	0.00	190.3	190	比較的 多量
未知化合物 №.11	—	—	—	" "
未知化合物 №.12	—	—	—	" "
未知化合物 №.8	—	—	—	極微量
未知化合物 №.9	—	—	—	"
2-オキシデフェニール	0.81	188.1	—	比較的 少量
レゾルシン	0.00	173	173	" 多量
β-ナフトール (?)	0.30	168	168	極微量
α-ナフトール	0.40	164.8	165	比較的 少量
レゾルシン	0.00	173	173	" 多量
β-ナフトール	0.37	168	168	" "
α-ナフトール	0.50	164.8	165	" 少量
レゾルシン	0.00	173	173	" "
β-ナフトール	0.37	168	168	" 多量
レゾルシン	0.00	173	173	alle gleich
β-ナフトール	0.37	168	168	"
未知化合物 №.13	—	—	—	"

S=Stage 等の実験による沸点, Erdöl u. Kohle, 6, 375(1953)
E=Lippincott u. Lyman の方法により推算した沸点, Ind. Eng. Chem.,
38, 322(1946)

1-1-2 J. Macák および J. Reháček¹⁾ の実験

Most-Revier 産の褐炭を乾留したタールからフェノールに富む留分をとり分析の試料とする。

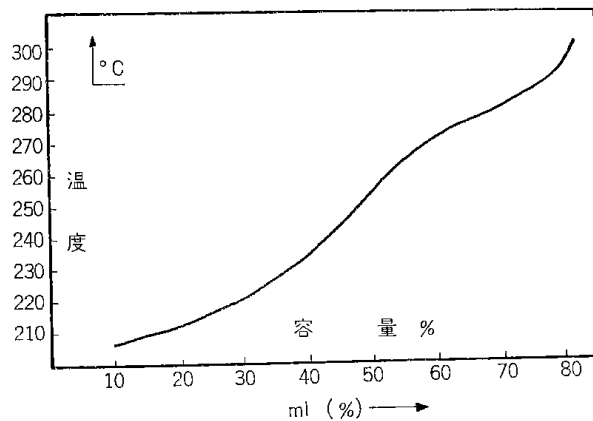
アルカリ抽出によりフェノールとそれ以外の部分に分離し、そのアルカリ抽出物を精製した後、14段の精留塔で蒸留して得られた諸留分中より、その物理及び化学的特性に基づいて炭素数9~10のアルキルフェノール類の異性体を最も多量に含む留分を採取する。この諸留分を更に精製した後、37段の精留塔で再び精留して得られた諸留分を円形ペーパークロマトグラフィーで分析している。

(イ) 重質タールからフェノール分の抽出法

原褐炭をル、ギ式乾留炉で乾留した抽出前の中油の比重は $d_4^{25} = 0.998$ でその46%が酸性油分である。エングラの蒸留試験では、この中油の62%が温度105~300℃で留出しその蒸留曲線は第1図の通りである。

中油約4Kgを同量の石油エーテル(沸点範囲40~80℃)で稀釈し、NaClで飽和させた3%の苛性ソーダ溶液8ℓで3回抽出を行う。

第3表に、以上の操作法で得たフェノール部分の特性を示す。



第1図 中質油の蒸留曲線

第3表 酸性油の諸性質

(ロ) 抽出フェノール類の蒸留による分離

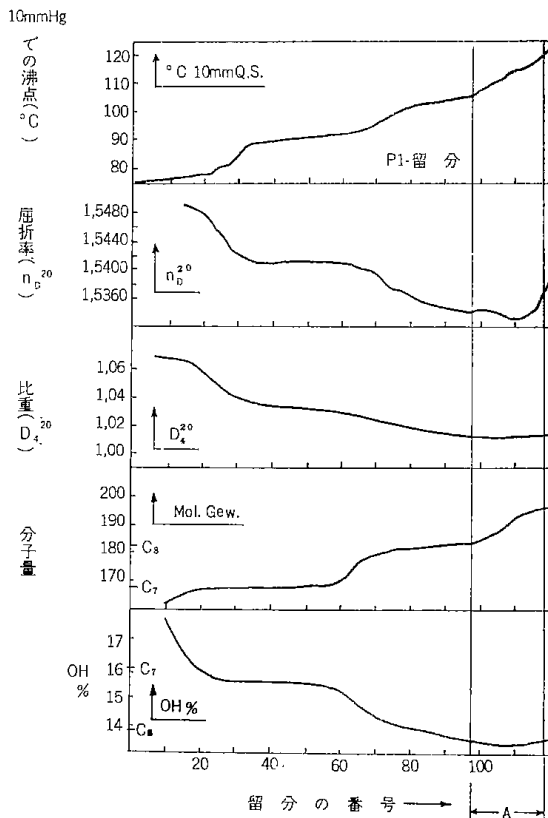
(イ)で得られた抽出フェノール2.440mlを圧力28mmHgで簡単な蒸留を行つて、沸点範囲105~160℃の第1留分、160~240℃の第2留分および蒸留残渣に分別し、第1および第2留分を鞍型充填材を充填した14段の精留塔で分留し、得られた2種の蒸留

比重(20℃)	1.108
水分含有率	0.26%
無機物質	0.075%
エングラ蒸留試験(蒸留速度 2秒間に約3滴)	
初留温度 (約)	195℃
201.1℃ 迄の留分	10 Vol.%
220.0℃ "	50 Vol.%
304.0℃ "	80 Vol.%
熱分解 開始温度 (約)	264℃
中性油	1.05 Vol.%
凝固点	-26.5℃
ベンゾール不溶分	2.0%
キシロール不溶分	1.52%

1) J. Macák u. J. Reháček, Die Analyse der Phenole eines Braunkohlenschwelters, Brennstoff-Chem., 43, 80~86, (1962)

液を、圧力10 mmHg で減圧蒸留し10 ml毎に留分を採取する。かくして第1留分より沸点範囲75~123°Cで120ヶの留分を得る。蒸留残渣は第2留分(圧力28 mmHg で、沸点範囲160~240°C)と合せて別の蒸留装置で圧力10 mmHg で分留する。この場合の沸点範囲は107~166°Cである。かくして得られた全分留液の屈折率、比重、分子量およびOH基数を測定し第2図および第3図にその実験結果を示した。図中のP1は第1留分、P2は第2留分を表わす。

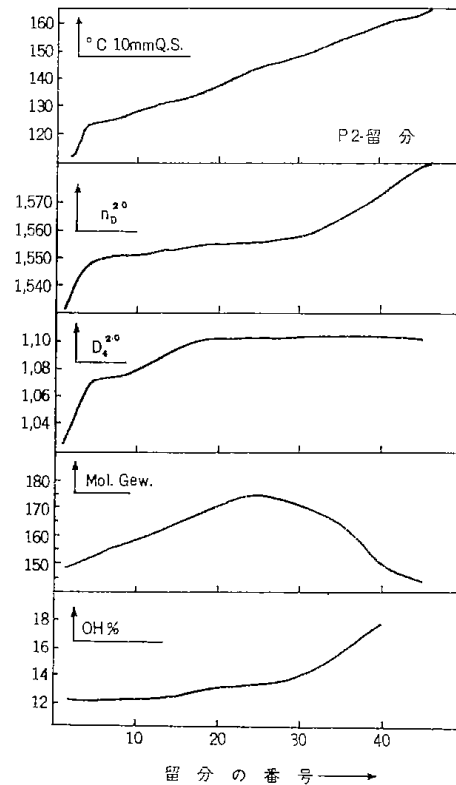
これらの全分留液の物理的特性および組成は、大部分がC₉~C₁₄のアルキルフェノール類に相当する。2価フェノール類は少量しか含まれていない。C₈のフェノール類は主にデメチルフェノール類がその大部分である。



第2図 細分した諸精留液の特性で示した粗留分-P1の蒸留曲線

分子量は、相応の諸精留液から合成したアリルオキシ酸の諸混合物を中和させる方法により求められる。

仮定的なアニオンの平均重量で、カルボン酸の存在量を決定するが、中和当量が問題である。相応のフェノール混合留分の、個々の分子量は、これらの値から(即ち中和当量)、 $-OH-COO-$ 集団の重さを、控除した。



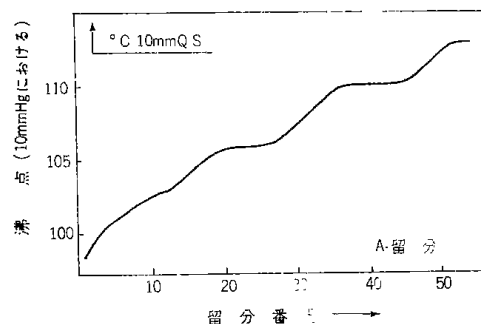
第3図

諸精留液の特性で示したP2留分の蒸留曲線：分子量は凝固点降下法によつて求めた。

次に圧力 10 mmHg で、温度 $106.2 \sim 121.3^\circ\text{C}$ の範囲で留出してくるフェノール留分を理論段数 37 段の精留塔で更に精密分留しその蒸留曲線を第 4 図に示した。

精留塔に充填材を充填するには、螺旋状のガラス環を、塔底より 64 cm の高さまで整然と充填する。

精留液 A を更に精密分留し $0.8 \sim 1 \text{ ml}$ 毎に捕集して 52 ケの留分を得る。圧力 10 mmHg で沸点範囲は $98 \sim 118^\circ\text{C}$ 、蒸留残渣は単一留分として分析したが、この留分はクロマトグラフィーを行う前に減圧蒸留し精製する。



第 4 図 精留分 A の蒸留曲線

(イ) 標準物質のクロマトグラフィー

$\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ の純粋な 22 種類のアルキルフェノールを得るために相応の芳香族ヒドロキシアルデヒドおよびヒドロキシケトンを接触的に水添して合成し、同定用標準物質とした。水添用触媒としては二硫化モリブデンが使われている。上述のアルキルフェノールと合せて更に 18 種類の化学的に純粋なフェノール性化合物をクロマトグラフィーの標準物質として用意し、第 4 表にこれら標準物質の諸性質を示した。濾紙としては英国製ワットマン No. 3 が最もよく、 $18 \sim 20^\circ\text{C}$ で溶剤を展開させてクロマトグラムを作るのに要する時間は 2 ～ 2 時間半である。一般に色調は分子量が大きくなるほど、またアルキル基の長さが長くなるほど強烈になる。濾紙上の色調は数日もすれば褪色してくるので、二三个月後にはクロマトグラムは攪乱したり全く消失したりして使用することはできなくなる。従つて多数の分析を行う場合には、後日に備えてクロマトグラムの写真を撮つておくのがよい。

(ロ) タールフェノール留分のクロマトグラフィー

2.2% メタノール溶液中に浸した円形濾紙の中央に各々のタールフェノール留分 $80 \sim 140 \gamma$ をもたらす。その場合初回は円形濾紙の中央に、第 2 回目は同じ環状のスタートライン上にもたらす。展開剤としてはすべての場合、シクロヘキサンを使用した。タール各留分中における、個々のフェノール諸成分の同定は、種々の吸着帯に関して R_f 値、濾紙上に表われた色調を標準物質のそれと比較することによつて行ひ。標準物質としては、その沸点が同定せんとするフェノールの沸点と等しいか、もしくは極めて近似したものをを用いる。以上のような操作で、P 2 蒸留液ならびに A 蒸留液から得られた総計 70 種の留分を分析した。17 ケの分析試料の結表を第 5 表から第 7 表に総括して示す。

第4表 標準試薬のクロマトグラフィー

番号	化合物	沸点 ℃ (10 mmHgで)	チアソスルファニール酸との反応		R _f a)	R _f b)	R _f c)
			色	強度			
1	フェノール	71.2	黄色	明るい	0.17	0.35	0.38
2	o-クレゾール	77.2	橙色	"	0.34	0.60	0.64
3	m-クレゾール	87.8	橙色	"	0.25	0.49	0.49
4	p-クレゾール	88.5	深紅色	"	0.24	0.47	0.51
5	2, 5-ジメチルフェノール	92.3	橙色	"	0.46	0.67	0.71
6	3, 5-ジメチルフェノール	100.5	黄色	"	0.33	0.53	0.56
7	3, 4-ジメチルフェノール	104.4	深紅色	"	0.32	0.52	0.53
8	2-エチルフェノール	86.6	橙色	"	0.54	0.72	0.74
9	3-エチルフェノール	100.4	橙色	"	0.34	0.59	0.62
10	4-エチルフェノール	96.5	深紅色	"	0.35	0.57	0.60
11	2-プロピルフェノール	108	橙色	"	0.67	0.76	0.79
12	3-プロピルフェノール	113	橙色	"	0.44	—	0.72
13	4-プロピルフェノール	112	赤色	"	0.46	—	0.73
14	2-イソプロピルフェノール	97	橙色	"	0.65	0.76	0.80
15	4-イソプロピルフェノール	107.3	赤色	"	0.48	—	0.72
16	2-メチル-4-エチルフェノール	103.5	深紅色	中程度	0.58	0.73	0.79
17	3-メチル-4-エチルフェノール	112	バラ色	明るい	0.42	0.60	0.65
18	4-メチル-2-エチルフェノール	100	深紅色	中程度	0.63	0.74	0.78
19	5-メチル-2-エチルフェノール	101	橙色	明るい	0.62	0.75	0.80
20	2-ブチルフェノール	110.5	橙色	中程度	0.80	—	0.85
21	3-ブチルフェノール	123	黄色	"	0.59	—	0.77
22	2, 4-ジエチルフェノール	107	赤色	"	0.75	—	0.89
23	2, 5-ジエチルフェノール	115	橙色	"	0.73	—	0.84

番号	化合物	沸点 ℃ (10 mmHgで)	チアソスルファニール酸との反応		R _f a)	R _f b)	R _f c)
			色	強度			
24	3, 4-ジエチルフェノール	125.5	深紅色	明るい	0.55	—	0.82
25	5-メチル-2-イソプロピルフェノール	108	橙色	中程度	0.76	0.79	0.82
26	2-エチル-5-プロピルフェノール	125	橙色	"	0.81	—	0.87
27	2-エチル-5-ブチルフェノール	140	橙色	弱い	0.86	—	0.89
28	4-メチル-2-ベンチルフェノール	178.5	深紅色	"	0.71	—	0.80
29	グアヤコール	87	赤色	明るい	0.52	0.72	0.76
30	2-メトキシ-4-メチルフェノール	99.5	深紅色	"	0.50	—	0.74
31	α-ナフトール	142	紫色	強度に明るい	0.34	0.50	0.53
32	β-ナフトール	144.5	赤色	明るい	0.26	0.39	0.40
33	ブレンツカテキン	118.5	灰色	中程度	0.01	0.01	0.00
34	ヒドロキノン	163.5	灰色	弱い	0.00	0.00	0.00
35	4-メチルブレンツカテキン	123	赤色	"	0.00	0.00	0.00
36	4-エチルブレンツカテキン	144	褐色	"	0.00	—	0.00
37	4-エチルレゾルシン	154	黄緑色	中程度	0.00	—	0.00
38	エチルヒドロキノン	159	灰色	弱い	0.00	—	0.00
39	フロログルシノール	—	黄色	中程度	0.00	—	0.00
40	ピロガロール	168	褐色	"	0.00	—	0.00

- a) 展開剤としてシクロヘキサン, またクロマトグラフィー用濾紙は20%ホルムアミドのエタノール溶液に浸したものを使用。
- b) Teeres u. Bull, Brennstoff-Chem., 41, 39(1960)による。
- c) 展開剤として混合溶剤(シクロヘキサン91.4% ベンゾール7.6%, メタノール1%)を使用。

第5表 A-留分より得られた各精留分のクロマトグラフィー

番号	留分の沸点 ℃ (於10 mm Hg)	吸着帯のR _f 値		吸着帯の色	同定した化合物	純化合物のR _f 値	純化合物の沸点 ℃ (10 mm Hg)	化合物の 存在量		
		番号	R _f							
A 1	98迄	A1.1	0.26	末端が赤色を帯びる橙色 末端が黄色を帯びる赤褐色	m-クレゾール/p-クレゾール	0.25/0.26	87.8/88.5	比較的 多量 極微量		
		A1.2	0.36		4-エチルフェノール/3-エチルフェノール /3.5-ジメチルフェノール	0.36/0.35/0.33				
		A1.3	0.51	橙 色	? 2,3-ジメチルフェノール/? 2,4-ジメチルフェノール /2,5-ジメチルフェノール	?/?/0.50	96.2/92.5/92.3	比較的 多量		
		A1.4	0.64		4-メチル-2-エチルフェノール 5-メチル-2-エチルフェノール	0.63 0.62			100 101	比較的 少量
A 5	100.2~100.7	A5.1	0.36	末端が黄色を帯びる赤褐色 バラ 色	4-エチルフェノール/3-エチルフェノール /3.5-ジメチルフェノール	0.37/0.36/0.34	96.5/100.4/100.5	比較的 多量		
		A5.2	0.64		4-メチル-2-エチルフェノール 5-メチル-2-エチルフェノール	0.65 0.63			100 101	比較的 多量
A10	101.8~102	A10.1	0.34	末端が黄色を帯びる赤褐色	4-エチルフェノール/3-エチルフェノール /3.5-ジメチルフェノール	0.35/0.34/0.32	96.5/100.4/100.5	比較的 多量		
		A10.2	0.63		4-メチル-2-エチルフェノール 5-メチル-2-エチルフェノール	0.62 0.61			100 101	比較的 少量
A15	103.5~104	A15.1	0.34	赤 褐 色 バラ 色	4-エチルフェノール/3-エチルフェノール /3.5-ジメチルフェノール/3.4-ジメチルフェノール	0.35/0.35/0.33 0.33	96.5/100.4/100.5 104.4	比較的 多量 極微量		
		A15.2	0.62		4-メチル-2-エチルフェノール 5-メチル-2-エチルフェノール	0.63 0.61			100 101	
A20	105.2~105.4	A20.1	0.33	深 紅 色 赤 褐 色	3,4-ジメチルフェノール	0.34	104.4	比較的 多量		
		A20.2	0.47		? 3-イソプロピルフェノール/4-イソプロピルフェノール 3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	?/0.47 0.45/0.47			104.1/107.3 113/112	比較的 少量
A25	105.5	A25.1	0.22	明 る い 黄 色 深 紅 色 赤 褐 色 橙 色	未知成分 Ⅱ 1 3,4-ジメチルフェノール	— 0.32	— 104.4	極微量 比較的 少量 比較的 多量		
		A25.2	0.33		? 3-イソプロピルフェノール/4-プロピルフェノール 3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	?/0.48 0.44/0.46			104.1/107.3 113/112	
		A25.3	0.48			未知成分 Ⅱ 2				—
		A25.4	0.57		—	—			比較的 少量	
A30	107~107.3	A30.1	0.20	明 る い 黄 色 深 紅 色 赤 褐 色 橙 色 赤 褐 色	未知成分 Ⅱ 1 3,4-ジメチルフェノール	— 0.31	— 104.4	比較的 少量 極微量 比較的 多量		
		A30.2	0.32		4-イソプロピルフェノール/3-プロピルフェノール 4-プロピルフェノール	0.46/0.44 0.44			107.3/113 112	
		A30.3	0.46			未知成分 Ⅱ 2				—
		A30.4	0.55		2,4-ジエチルフェノール/未知成分 Ⅱ 3	0.73/?			107/?	
		A30.5	0.72		—	—				比較的 少量
A35	109.2~109.5	A35.1	0.22	明 る い 黄 色 深 紅 色 赤 褐 色	未知成分 Ⅱ 1 3,4-ジメチルフェノール	— 0.34	— 104.4	極微量 比較的 多量		
		A35.2	0.34		4-イソプロピルフェノール/3-プロピルフェノール 4-プロピルフェノール	0.49/0.47 0.49			107.3/113 112	
		A35.3	0.49			—				—

番号	留分の沸点 ℃ (於10 mm Hg)	吸着帯のR _f 値		吸着帯の色	同定した化合物	純化合物のR _f 値	純化合物の沸点 ℃ (10 mm Hg)	化合物の 存在量
		番号	R _f					
A40	110	A35.4	0.58	橙 色	未知成分 No. 2	—	—	比較的 多量
		A35.5	0.74	赤 褐色	2,4-ジエチルフェノール/未知成分 No. 3	0.75/?	107/?	比較的 少量
		A40.1	0.0	灰 色	未知成分 No. 4	—	—	極微量
		A40.2	0.17	橙 色	未知成分 No. 5	—	—	比較的 少量
		A40.3	0.51	赤 褐色	3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	0.50/0.51	113/112	比較的 多量
		A40.4	0.60	橙 色	未知成分 No. 2	—	—	比較的 多量
A47	110.6~111	A40.5	0.76	赤 褐色	2,4-ジエチルフェノール/未知成分 No. 3	0.77/?	107/?	比較的 少量
		A47.1	0.0	灰 色	未知成分 No. 4	—	—	極微量
		A47.2	0.17	橙 色	未知成分 No. 5	—	—	極微量
		A47.3	0.56	橙 色	未知成分 No. 6	—	—	極微量
		A47.4	0.48	赤 褐色	3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	0.48/0.49	113/112	比較的 多量
		A47.5	0.59	橙 色	未知成分 No. 2	—	—	極微量
A50	112~112.5	A47.6	0.75	赤 褐色	2,4-ジエチルフェノール/未知成分 No. 3	0.74/?	107/?	極微量
		A50.1	0.0	灰 色	未知成分 No. 4	—	—	極微量
		A50.2	0.17	橙 色	未知成分 No. 5	—	—	極微量
		A50.3	0.34	橙 色	未知成分 No. 6	—	—	極微量
		A50.4	0.42	赤 褐色	3-メチル-4-エチルフェノール	0.42	112	極微量
		A50.5	0.47	赤 褐色	3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	0.46/0.47	113/112	比較的 多量
		A50.6	0.55	橙 色	未知成分 No. 2	—	—	極微量
A52	112.5~112.8	A50.7	0.72	赤 褐色	2,4-ジエチルフェノール/未知成分 No. 3	0.72/?	107/?	比較的 少量
		A52.1	0.0	灰 色	未知成分 No. 4	—	—	極微量
		A52.2	0.18	橙 色	未知成分 No. 5	—	—	極微量
		A52.3	0.36	橙 色	未知成分 No. 6	—	—	極微量
		A52.4	0.44	赤 褐色	3-メチル-4-エチルフェノール	0.42	112	比較的 多量
		A52.5	0.50	赤 褐色	3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	0.50/0.50	113/112	比較的 多量
A53	112.8~118	A52.6	0.75	赤 褐色	2,4-ジエチルフェノール/未知成分 No. 3	0.74/?	107/?	比較的 少量
		A53.1	0.0	灰 色	未知成分 No. 4	—	—	比較的 多量
		A53.2	0.17	橙 色	未知成分 No. 5	—	—	極微量
		A53.3	0.31	紫 色	未知成分 No. 7	—	—	比較的 少量
		A53.4	0.40	橙 色	? 3-メチル-5-エチルフェノール	?	113a)	比較的 多量
		A53.5	0.49	赤 褐色	3-プロピルフェノール/4-プロピルフェノール	0.49/0.50	113/112	極微量
		A53.6	0.53	洋 紅 色	未知成分 No. 8	—	—	比較的 少量
		A53.7	0.57	橙 色	未知成分 No. 9	—	—	比較的 少量
		A53.8	0.73	橙 色	2,5-ジエチルフェノール	0.72	115	比較的 少量

a) Parant の報告より Lippincott が決定した近似的な沸点である。

第6表 P2留分のクロマトグラフィー I

留分 番号	諸留分の沸点 ℃ (10 mmHg)	吸着帯のRf値		Pauly- 試薬との反応		同定した 化合物	純化合 物の R _f -値	純化合 物の沸 点℃	化合物 の 存在量
		ゾーン 番号	R _f	色	強度				
P2.10.	127.5-128.8	P2.10.6	0.54	深紅色	中程度	3,4-ジエチル フェノール	0.55	125.5	比較的 少量
P2.20.	136.4-137.4	P2.20.8	0.53	深紅色	非常に 弱い	3,4-ジエチル フェノール	0.53	125.5	極微量
P2.40.	149.2-161.1	P2.40.4	0.25	バラ色	明るい	β-ナフトール	0.26	144.5	比較的 多量
		P2.40.5	0.33	紫色	明るい	α-ナフトール	0.33	142.0	比較的 多量

第7表 P2留分のクロマトグラフィー II^{a)}

未知成分 番号	タールフェノール 諸留分の沸点℃ (10 mmHg) b)	吸着帯の記号 c)	平均 R _f -値	吸着帯の色
10	123.6-137.4	P2.5.1, P2.10.1, P2.20.1	0.00	バラ色
11	123.6-137.4	P2.5.2, P2.10.2, P2.20.2	0.19	橙色
12	123.6-137.4	P2.5.3, P2.10.3, P2.20.3	0.29	橙色
13	123.6-137.4	P2.5.4, P2.10.4, P2.20.6	0.40	深紅色
14	123.6-137.4	P2.5.5, P2.10.5,	0.46	橙色
15	123.6-137.4	P2.5.6, P2.10.7, P2.20.9	0.64	橙色
16	123.6-173.4	P2.5.7, P2.10.8, P2.20.11	0.77	黄色がかつた橙色
17	136.4-161.1	P2.20.2, P2.30.2, P2.40.2	0.07	灰色
18	136.4-137.4	P2.20.10	0.64	深紅色
19	136.4-148.8	P2.20.7, P2.30.6	0.43	赤色
20	136.4-161.1	P2.20.4, P2.30.3, P2.40.3	0.20	バラ色
21	147.8-164.8	P2.30.1, P2.40.1, P2.45.1	0.00	紫色
22	147.8-161.1	P2.30.4, P2.40.6	0.35	橙色
23	147.8-148.8	P2.30.5	0.40	バラ色
24	147.8-161.1	P2.30.7, P2.40.8	0.47	明るい褐色
25	147.8-161.1	P2.30.8, P2.40.10	0.58	褐色がかつた橙色
26	147.8-148.8	P2.30.9	0.62	明るい黄色
27	147.8-161.1	P2.30.10, P2.40.12	0.72	明るい赤色
28	147.8-161.1	P2.30.11, P2.40.13	0.82	赤色
29	159.2-164.8	P2.40.7, P2.45.5	0.42	洋紅色
30	159.2-164.8	P2.40.9, P2.45.6	0.54	深紅色

未知成分 番 号	タールフェノール 諸留分の沸点 ℃ (10 mmHg) b)	吸 着 帯 の 記 号 c)	平 均 R _f - 値	吸 着 帯 の 色
31	159.2—161.1	P2.40.10	0.67	洋 紅 色
32	163.2—164.8	P2.45.3	0.29	洋 紅 色
33	163.2—164.8	P2.45.7	0.61	赤 褐 色
34	163.2—164.8	P2.45.8	0.67	明 る い 橙 色
35	163.2—164.8	P2.45.9	0.74	紫 色

- a) 本表はP2留分の全精留分中に検出された個々の諸成分の一覧表であるが、標準試薬がないため同定はできなかつた。これらの留分のクロマトグラフィーは、諸精留分のクロマトグラフィーと同様の方法で行つた。
- b) P2留分について実測した値を示す。
- c) 最初の記号は留分番号、第2番目の数字は捕集した留分の順位、最後の数字はクロマトグラム中の吸着帯の順位を表わす。

(ホ) 実験結果および考察

上述のクロマトグラフィーで諸分留液を分析しC₇-C₁₀グループに属する14種のフェノールの存在を確認し、更に4種のアルキルフェノールの存在を推定している。第8表にこれらのフェノール類を示した。

第8表 同定したフェノール類一覧表

番号	化学式	化 合 物	吸 着 帯 の 記 号
1	C ₇ H ₈ O	m-クレゾール	A1.1
2		p-クレゾール	A1.1
3	C ₈ H ₁₀ O	2,5-ジメチルフェノール	A1.3
4		3,5-ジメチルフェノール	A1.2, A5.1, A10.1, A15.1
5		3,4-ジメチルフェノール	A15.1, A20.1, A25.2, A30.2
6		3-エチルフェノール ^{a)}	A1.2, A5.1
7		4-エチルフェノール ^{a)}	A1.2, A5.1
8	C ₉ H ₁₂ O	3-メチル-4-エチルフェノール	A50.4, A52.4
9		4-メチル-2-エチルフェノール ^{a)}	A1.4, A5.2, A10.2, A15.2
10		5-メチル-2-エチルフェノール ^{a)}	A1.4, A5.2, A10.2, A15.2
11		4-イソプロピルフェノール ^{a)}	A20.2, A25.3, A30.3, A35.3
12		3-プロピルフェノール ^{a)}	A20.2, A25.3, A30.3, A35.3 A40.3, A47.4, A50.5, A52.5 A53.5
13		4-プロピルフェノール ^{a)}	A20.2, A25.3, A30.3, A35.3 A40.3, A47.4, A50.5, A52.5 A53.5

番号	化学式	化 合 物	吸 着 帯 の 記 号
14	$C_{10}H_{14}O$	2,4-ジエチルフェノール	A30.5, A35.5, A40.5, A47.6 A50.7, A52.6, A53.6
15		2,5-ジエチルフェノール ^{b)}	A53.8
16		3,4-ジエチルフェノール ^{b)}	P2.10.6, P2.20.6
17	$C_{10}H_8O$	α -ナフトール	P2.40.4, P2.45.2
18		β -ナフトール	P2.40.5, P2.45.3

- a) これは標準試薬をうまく組合せて、吸着帯の色調の差異を再現させてすぐ検索すればよいが、a)の符号をつけた化合物は明白でなくてこのいづれかの化合物であるかも知れない。
b) これらの諸化合物は、石炭の乾留による液状生成物中に、これまで検出されていない。

上述のクロマトグラフィーでは単一成分として同定できないフェノール類が35種類も存在している。従つて更に良いクロマトグラフィーでは、より多くの吸着帯を得ることができるものと考えられる。

本実験で抽出したフェノール類中に、極めて少量の有機カルボン酸、チオフエノール、有機質窒素を含有するタール塩基類および多種類の中性油分が混入してきてこれら諸成分を完全に除去することはできなかつたが、円形濾紙を用いたペーパークロマトグラフィーによる単一諸成分の分離および検索の上では明らかな支障が起らなかつたとしている。しかしながら特殊の研究では上述の諸成分によつて起る複雑性を追究することが望ましい。分析されたフェノール諸留分の沸点範囲は10 mm Hg で98~164℃であり、沸点の低い C_6 ~ C_7 のフェノール類は分析に際して特別には考慮しなかつた。同定する場合に標準物質の選択は困難を伴う問題であり、たとえば留分A.1の分析に際してA.1.3帯中に存在する諸成分を決定するのに、標準物質として可能なデメチルフェノールの異性体が3ケから6ケもあるのでA.1.3帯中に確実に存在するフェノール類を同定することはできなかつた。蒸留による分離の場合に C_9 ~ C_{10} のフェノール異性体が多く、その異性体グループ中に3-プロピルフェノール及び4-プロピルフェノール等の諸成分の R_f 値および沸点の実測値が極めて近似しているため、その同定が非常に困難であり、部分的に個々の吸着帯の示す色調を標準物質およびあらかじめ調製した物質のそれと比較するようにしている。沸点範囲105.5~112.8℃の精留分中の区分番号A30.3, A35.3, A40.3, A47.4, A50.5, A52.5, A53.5には3-イソプロピルフェノールも存在することが明らかである。A53.4はその留分の沸点および斑点の色からそれが3-メチル-5-エチルフェノールであることが分る。これらの異性体は、分離されたタール酸中に存在する10種類のメチルエチルフェノールの重要な部分をなすと云える。標準物質として3種のジエチルフェノールを用い、A留分を更に分留して2.4および2.5異性体の存在することを実証している。その存在は吸着帯の色の変化からだけで推論している。3.4-ジエチルフェノールは、P2留分から得られる留分で同定した。 C_8 異性体のグル

ープ中には3-エチルフェノールおよび4-エチルフェノールを伴つたかなり多量の3,4-ジメチルフェノールと微量のm-およびp-クレゾールも検出されている。しかし確かに存在すると考えられる2-プロピルフェノール, 2-イソプロピルフェノール, 2-ブチルフェノール, 3-ブチルフェノールおよび4-ブチルフェノールの存在は確認できなかつた。高沸点フェノールの分析にペーパークロマトグラフィを適用する場合に相応する標準物質がないため単に文献で与えられた R_f 値でけでは, タール中のフェノールの定性分析は不可能である。

1-2 液体クロマトグラフィー

1-2-1 穴沢¹⁾のm-, p-クレゾールの前端分析に関する実験

吸着型液体クロマトグラフィーを石炭タール成分の分離に応用した報告はこれまで余り多くみられないが, クレゾール異性体の分離精製に本法の応用を検討する目的からm-, p-クレゾール異性体の前端分析を試みている。市販クロマトグラフィー用活性アルミナその他を用い, そのカラムにm-, p-クレゾールのみよりなるクレゾール混合物を流下せしめ, このカラムに硝酸を散布し吸着クレゾールと反応発色せしめ, 明瞭な2つの分離した吸着帯を認めて本法が適合性のあることに着目した。

カラム用ガラス管は表面伸長, コーニング現象をできるだけさけるために十分乾燥させた後, カラムの底に脱脂綿をつめ吸着剤の落下を防ぎ, 吸着剤の充填量をあらかじめ測定しておく。バイブレーターを用いて吸着剤を, $2\sim 3\text{ cm}/\text{min}$ の速度で 10 cm まで充填する。カラムの止端面は乱れを防ぐため濾紙で押える。

(イ) 充填度(S)の測定法

充填度(S)は, 吸着帯前端移動率(R_g)測定の際の重要な因子となるから, 特に慎重に測定しなければならない。方法としては純溶媒をカラムに注入し, カラム上方に間隔 1.0 cm の2本の標線をガラス管上に目盛りし, この面を液面が通過する毎にカラム内に滲透した液の前端の位置を読みその差を測定する。

(ロ) 吸着前端移動率(R_g)の測定法

カラム頭部が乾き切る瞬間に試料溶液の入つたピュレットのコックを開き試料をカラムに注入する。カラム下端よりクレゾールが流出してくるまで, 同じ速度で試料の注入を続ける。カラムの下端よりの流出液を試験管に受け濃硝酸を加え, その呈色反応によりクレゾールの存在を確認し, 要した溶液量 V_{CC} を測定して次式により R_g を求める。

$$R_g = \frac{\pi r^2}{SV} \cdot \frac{l}{10}$$

1) 穴沢, クロマトグラフィーによるm-, p-クレゾールの前端分析, 「コールタール」
12, 539~542, (1960)。

たゞし

r : カラム内径

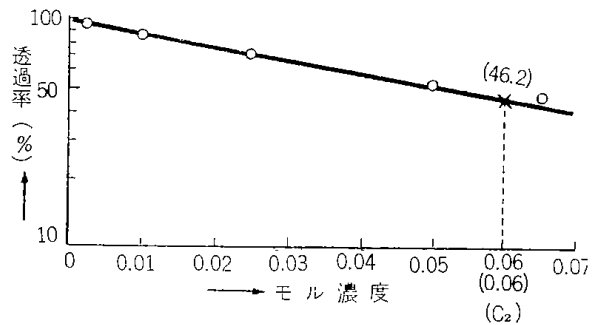
S : 充填度

l : カラムの長さ

なおアルミナの活性度試験は Brockmann-Schodder 法¹⁾によつて測定している。

(イ) 試料の最適添加量の求め方

アルミナ (活性度 II, 200メッシュ) について行い, 吸着管 (内径 0.4 cm, 長さ 10 cm), 試料濃度 10.34 m-mol/l , にて吸着剤-溶媒系の吸着活性度 X (単位吸着剤当りの吸着量) を Batch 法²⁾で求める。即ち Hess²⁾ の方法により, 吸着剤 0.5 g と, 0.1 mol のアゾベンゼンのシクロヘキサン溶液 300 cc を分液漏斗に採取し数回振りまぜ約 1 時間後遠心分離し, シクロヘキサンを標準とし分光光度計を使用して, 溶液の各濃度の透過率 (%) を測定して次の検量線図を作る。



(測定波長は 560 mμ)

第5図 検量線図 (C₂ の決定)

この検量線より, 色素溶液の濃度 (C₂) を決定し次式より吸着された 1 mol/g 毎の吸着量を算出する。

$$X = \frac{a}{m} (C_1 - C_2)$$

a : 色素溶液の体積 (cm³)

m : 吸着剤 (g)

C_1 : 色素溶液の初濃度

単位吸着剤当りの吸着量 X を求めた後

$$\frac{X}{C} \div \frac{f(C)}{C} \div f'(C)$$

$$V_r = \alpha + M f'(C)$$

C : この際の溶存溶質量

M : カラムの見掛比重

α : カラム空隙率

なる関係式より V_r を求める。

(ロ) 実験結果および考察

1) H. Brockmann u. H. Schodder, Ber., 74, 73, (1941).

2) G. Hess, I. Daniel u. G. Wahleben, Angew. Chem., 64, 103, (1952).

7

(i) 各種溶剤の影響

濃度の変化による前端速度への影響

m-クレゾール, p-クレゾールを別個に石油エーテルに溶かし, 10.34, 25.75, 51.70, 77.55, 103.4 m-mol/l の各種濃度溶液を準備し, 前記のカラムで液体クロマトグラフィーを実施した結果を第9表および第6図に示す。

すなわち同濃度では, m-クレゾールの方がp-に比しR_gは大であり, 50 m-mol/l 以下の濃度ではその差は僅少である。

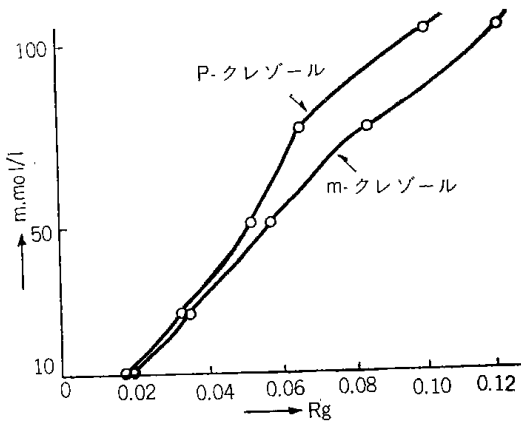
ベンゼンを溶剤にした場合の実験結果を第10表及び第7図に示す。

第9表 石油エーテル-アルミナ系の際のクレゾール濃度によるR_g変化

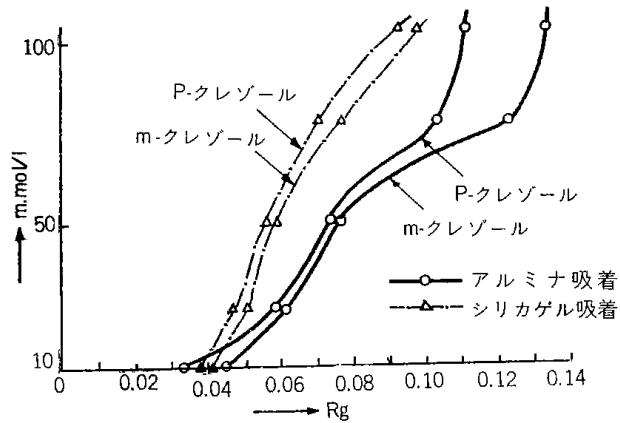
試料濃度(m mol/l)	10.34		25.75		51.70		77.55		103.4	
クレゾール異性体別	m-	p-	m-	p-	m-	p-	m-	p-	m-	p-
S	6	6	6	6	5	5	6	6	6	6
V (cc)	41.0	47.0	19.0	20.0	12.5	14.0	8.0	10.5	7.5	8.0
R _g	0.0242	0.0178	0.0440	0.0419	0.0825	0.0717	0.1005	0.0797	0.1106	0.1005

[注] 溶媒:石油エーテル, 吸着剤:アルミナ, S; 充填度, V; 流下溶液量, R_g; 吸着前端移動率

第6図 石油エーテル-アルミナ系の場合のR_g変化



第7図 ベンゼン-アルミナ系, ベンゼン-シリカゲル系の場合のR_g変化



第10表 ベンゼン-アルミナ系の際のクレゾール濃度によるR_g変化

試料濃度(m-mol/l)	10.34		25.75		51.70		77.55		103.4	
クレゾール異性体別	m-	p-	m-	p-	m-	p-	m-	p-	m-	p-
S	6	6	5	5	6	6	5	5	5	6
V (cc)	18.5	26.0	16.5	17.0	11.0	11.5	8.0	10.0	7.5	7.5
R _g	0.0454	0.0322	0.0608	0.0591	0.0768	0.0728	0.1231	0.1004	0.1340	0.1116

この場合は, 石油エーテル, 石油ベンゼン, n-ヘキサンを溶剤に用いた場合より同濃度にてR_gが大きくなり, 75 m-mol/l 以上の濃度では, R_gの大きな差が見られる。

以上何れの溶媒を用いても m-クレゾール, p-クレゾールの間には R_g の差がみられ, 比較的濃度が高い場合に明瞭となり, 50 m-mol/l 以下の濃度ではその差が僅少であることが認められる。

(ii) 吸着剤をシリカゲルにした場合の試料濃度変化による前端速度への影響

アルミナの代りに吸着剤としてシリカゲルを充填してカラムを調製し, これにベンゼンを溶剤とした各種試料溶液を作り液体クロマトグラフィーを行つた結果を第11表, 第7図に示す。

第11表 ベンゼン-シリカゲル系の際のクレゾール濃度による R_g 変化

試料濃度(m-mol/l)	10.34		25.75		51.70		77.55		103.4	
クレゾール異性体別	m-	p-	m-	p-	m-	p-	m-	p-	m-	p-
R _g	0.0407	0.0375	0.0505	0.0464	0.0584	0.0561	0.0768	0.0704	0.0986	0.0927

アルミナの場合は試料の濃度変化による R_g の変化は大きい, シリカゲルの場合のそれは僅少で, m-, p-クレゾール間の R_g 差が小さいので, アルミナに比べてシリカゲルは劣つてゐるとしている。

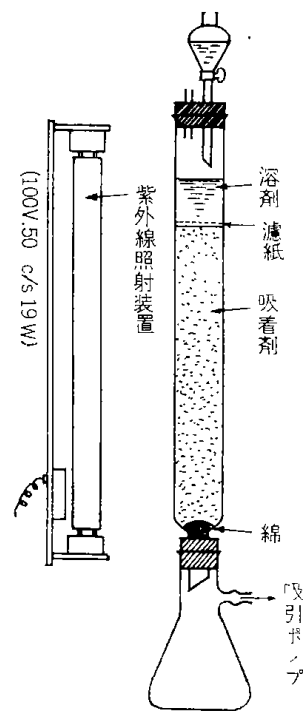
1-2-2 穴沢の m-, p-クレゾールの後端分析に関する実験

液体クロマトグラフィーによる m-, p-クレゾールの前端分析に引続き後端速度も検討して m-, p-クレゾール混合物をある程度分離し得る可能性を認めている。

(イ) 実験装置および操作

装置としては第8図に示したように, カラムには紫外線照射による螢光を観察するため, 石英ガラス製カラム(長さ60cm, 内径3cm)を垂直に固定し, 下部は真空ポンプに連結して必要に応じて吸引。紫外線照射には, 市販の殺菌ランプ(100 volt, 50 c/s, 19W)を, カラムに平行させて固定した。

操作としては均一に吸着剤を充填するため湿式法によつてゐる。垂直に固定したカラムの下端を閉じ, これに試料溶解に用いるのと同じ溶剤を, カラムの1/3程度の高さまで満たし, これにあらかじめそれと同じ溶剤に浸して気泡を除いた脱脂綿を底に押しこみ, この上から吸着剤を少しずつ落し入れる。この際バイブレーターを用いて管に僅かに振動をあたまながら均一に所要の高さまで充填し, その上にカラムの上端を乱さぬようにして



第8図

1) 穴沢, クロマトグラフィーによる m-, p-クレゾールの分離について, 「コーラル」, 13, 29~33(1961).

31

濾紙をのせておさえる。次に試料クレゾール10gを、100CCの溶剤（濃度約1mol/l）に溶解し、これを滴下濾斗よりカラム上に滴下流入し、吸着剤に吸着させる。前記の浸潤溶剤がもしも石油エーテルのような燐光性物質であれば、紫外線照射による燐光帯は試料の流入後その流下の移動とともに燐光を消失し、下端まで完全に燐光が消失すれば、下端より溶離した試料成分の流出が始まるから受器を交換する。試料の流下速度は予備試験で検討した上、下端よりの流出量が毎分約1CCとなるようにする。流出量がこれより多くなるとm-, p-クレゾールの分離が不良となる。

規定量の流出が完了したら流出液を除去し、減圧蒸留により溶剤を回収してクレゾール分を分別し、80~90℃の真空乾燥器中で3~5時間静置して完全に溶剤を除去した後メタ分を分析する。上述の第1回の流出液の流出後は、展開溶剤を毎回200CCづつ前回の流出の完了後に滴下濾斗より流し込み、吸着されているクレゾールの展開分離を続けて行い、これら流出液も初回の流出液と同様に処理する。流出液中にクレゾールの存在が認められなくなるまで上述の操作を繰返し行い。次に極性の更に強い溶剤で展開し、最後に極性の強いメタノールで残存クレゾールを溶出する。タールより分取したm-, p-クレゾール混合液は、蒸留法でメタ分70%まで精製可能であるから、この分離精製を目的とする原試料は工業的見地より、特級品を精製してえられたm-, p-クレゾールの純品を混合してメタ分70%のm-, p-クレゾール混合液としてこれを調製試料とする。

(ロ) 分析法

定量はJ I S K-2403の硝化法及び僅少の試料には赤外吸収スペクトル分析を採用。硝化法では低品位のものは純メタクレゾールを加えて分析し算出する。

(ハ) 実験結果および考察

(イ) 吸着剤の選定

活性アルミナ、シリカゲル、炭酸カルシウム、マグネシヤの各々を対象として、それぞれ径3cm、長さ45cmの、同一条件のカラムを作り、これに試料溶液（溶剤は石油エーテル）を流下させ、展開剤にベンゼンを用い、各吸着剤の分離能を検討した。

その結果は次表よりみられる

各種吸着剤の分離能の比較

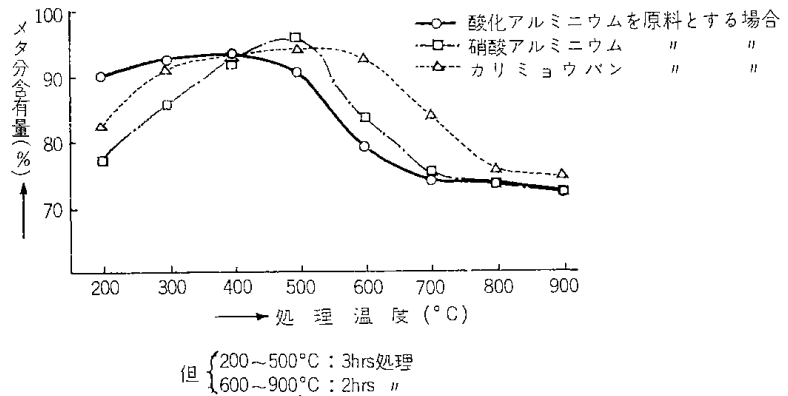
ように、活性アルミナの分離能が最も優れている。同時にアルミナの活性化法の相違によつて分離能が著しく異なってくる事実を認めている。

吸着剤	試料メタ分 (%)	最高品位メタ分 (%)	メタ分の増減 (%)
市販クロマト用活性アルミナ	70	76.8	+ 6.8
自製活性アルミナ	"	93.2	+ 23.2
シリカゲル	"	74.1	+ 4.1
炭酸カルシウム	"	71.0	+ 1.0
マグネシヤ	"	71.1	+ 1.1

(ii) 吸着剤活性アルミナの処理条件

前述の吸着剤の選定においてクレゾール異性体の分離能は活性アルミナの吸着力に必ずしも比例せず、吸着剤の製造法

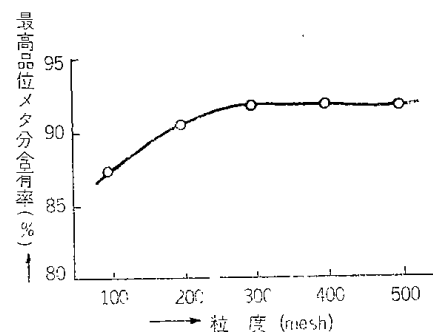
は重要な因子であること
を認め、この分離に適す
る活性アルミナの製造条
件の確立を目的として先
づ原料の選択およびそれ
ぞれの加熱温度による分
離能への影響を検べて
いる。第9図は市販の酸化



第9図 吸着剤製造の際の活性化処理温度による分離能の影響 (最高品位へおよびす影響)

アルミニウム、硝酸アルミ
ニウム、カリミョウバン等を原料とした場合の実験結
果である。分離能は、製品の最高品位の上昇率
により判定した。

活性アルミナの場合は長期保存により老化現象、すなわち分離能の低下する傾向が認められるので、活性化後1週間以内に使用するようになっている。また同一条件下で調製した活性アルミナの粒度の影響面では、第10図に示すように



第10図 活性アルミナの粒度の最高品位へおよびす影響

300メッシュ程度が適当であり、これ以上の細粒化は試料の通過が困難になるとしている。

(iii) 溶剤の選定

吸着剤として酸化アルミニウムを原料とし400°Cで3時間加熱して活性化し、300メッシュの粒状にしたものを使用。試料溶解には極性の小さい石油エーテル、石油ベンゼンを、展開剤としてはこれらの他ベンゼン、クロロホルムを、溶出剤としては極性の大きいメタノールを用い、これらを適当に組合せ、その使用量を種々に変えて検討した結果を第12表に示す。

実験例7では石油エーテルで展開操作を数回続けてクレゾールの流出が殆んどみられなくなつてから、極性の順に従つて石油ベンゼン、ベンゼンと次々に展開を行い、最後にメタノールでp-クレゾールを主とする残存クレゾールを溶出させている。この方法ではメタ分70%のm-、p-クレゾール混合液より第一、第二流下液迄に25%の収率で、メタ分95%前後のm-クレゾールを分離できることを認めている。

第 1 章 溶剤の影響 (試料メタ分 70%)

実験例1 (試料溶剤 石油ベンジン)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール 中の メタ分 (%)
石油ベンジン		1	25	82.9
ベンゼン	200	2	32	73.1
メタノール	200	3	23	39.1
メタノール	200	4	7	—

クレゾール回収率 計87%

実験例2 (試料溶剤 石油ベンジン)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール 中の メタ分 (%)
石油ベンジン	200	1	25	83.5
ベンゼン	200	2	32	77.6
ベンゼン	200	3	12	52.0
メタノール	200	4	15	37.5
メタノール	200	5	9	—

クレゾール回収率 93%

実験例3 (試料溶剤 石油ベンジン)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール 中の メタ分 (%)
石油ベンジン	200	1	27	79.5
クロロホルム	200	2	38	76.7
メタノール	200	3	16	45.6
メタノール	200	4	6	—
メタノール	200	5	2.5	—

クレゾール回収率 89.5%

実験例4 (試料溶剤 石油エーテル)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール 中の メタ分 (%)
石油エーテル	200	1	8	94*
ベンゼン	200	2	33	82.1
ベンゼン	200	3	24	72.2
メタノール	200	4	20	32.6
メタノール	200	5	5	—
メタノール	200	6	3.5	—

クレゾール回収率 93.5%

実験例5 (試料溶剤 石油エーテル)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール中 のメ タ分 (%)
石油エーテル	200	1	7.5	95*
"	200	2	2.6	87.2
石油ベンジン	200	3	2.6	70.8
メタノール	200	4	2.45	36.1
"	200	5	5	—

クレゾール回収率 89%

実験例6 (試料溶剤 石油エーテル)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール中 のメ タ分 (%)
石油エーテル	200	1	9.5	95*
"	200	2	2.45	86.8
石油ベンジン	200	3	2.65	68.2
ベンゼン	200	4	8.5	—
メタノール	200	5	1.7	22.0
"	200	6	5	—

クレゾール回収率 91.0%

実験例7 (試料溶剤 石油エーテル)

展開剤	使用量 (cc)	流下液 番号	流下量 (cc)	クレゾ ール 収率 (%)	クレゾ ール中 のメ タ分 (%)
石油エーテル	200	1	200	10	95*
"	100	2	100	1.6	93
"	100	3	100	1.6	77
"	100	4	95	1.0	60
"	100	5	95	0.7	—
石油ベンジン	200	6	195	0.6	—
"	200	7	195	0	—
ベンゼン	200	8	200	6.5	—
"	200	9	195	2	—
メタノール	200	10	195	16.5	15
"	200	11	200	2.5	—

クレゾール回収率 92.5%

*印は赤外吸収スペクトル法分析値

以上の実験結果より試料の溶剤として石油エーテルを、その溶質の濃度としては1mol/l

35

程度、展開剤には石油エーテル、石油ベンゼン、ベンゼンを、また p-クレゾールを主とする残存クレゾールの溶出にはメタノールを用いる組合せが良好な結果を得ている。この実験においては展開剤は単一溶媒とし混合溶媒を用いていないが、この展開剤を混合溶媒等と適当に組合せるならば、収量を更に向上できる見込があるとしている。

1-2-3 V. Lakota¹⁾による工業用 o-クレゾール中のフェノール定量

デニトロ o-クレゾールの製造に用いられる工業用 o-クレゾールは、微量のフェノールや m-クレゾールを不純物として含有するため、既存のフェノールがニトロ化され一部はピクリン酸になり最終製品中に残留するので、工業用 o-クレゾール中のフェノールの定量について、液体クロマトグラフィーを試みている。

これに関する研究としては赤外線スペクトル分光光度計を併用して、固定液相としては水を、移動液相溶媒としてはシクロヘキサンを用いる分離法がある。溶離されたフェノールはスペクトル分光光度計で波長 $270\text{m}\mu$ で測定されるが、Frank²⁾は工業用トリクレゾール中の o-, m-, p-クレゾール、フェノール、キシレノール異性体、エチルフェノール類の定量に Gibbs 試薬を用いる改良法を行つた。しかしこの Frank の改良法を工業用 o-クレゾールの分析に応用する場合には、微量のフェノールの存在が確認を妨げる。このためにクレゾール異性体中におけるフェノールを分離する場合には、カラムの長さを長くすることが有効であることを明らかにしている。

クロロホルム-水系を用いた液体のクロマトグラフィーでは、固定液相としてクロロホルムを、移動液相として水を用いた方が分離上良好な結果が得られる。フェノールの分配係数はクレゾールの $\frac{1}{6}$ なのでフェノールは溶出液中に最初の成分として得られ、続いてクレゾールが溶出してくる。シクロヘキサン-水系を用いたクロマトグラフィーによるこれらの成分の分離についても詳細な検討を行い、前者の方法が分離効果は良好であるとしている。更に Gibbs 試薬を使用して、フェノールが最大呈色を生ずるに必要な最適時間も認めている。

(1) カラムの調製

精製乾燥した珪藻土 200g を直径 8mm のガラス球とともに容積 2l の蓋付きの容器中でよく振りながら飽和クロロホルム水溶液 150ml を入れ、約半時間程よく振り動かした後、珪藻土が粥状で液中に浮遊するまで多量の水を加えて更に半時間程容器を振り動かした後、ピュッフエルで過剰の水分を除き、乾燥させて珪藻土の表面から気泡を完全に除く。

1) V. Lakota, "Chromatographische Bestimmung von Phenol in Technischem o-Kresol", Collection Czechoslov. Chem. Commun., 24, 1127~31, (1959)

2) J. Frank., Chem. Listy, 48, 1526 (1954); Collection Czechoslov. Chem. Commun., 20, 298 (1955).

長さ110cmのカラム中に水約5mlを注入し、カラムに粥状の珪藻土を入れてガラス棒で上から軽く押えて厚さ約3mmの固い層を作る。カラムを回転しながら更に珪藻土を加え押し固めて、高さ400mmのカラムを調製する。このカラム内を流下する水の流速は水銀柱350mmの圧力下で2.85ml/minなる値を示す。

(ロ) 試薬および原試料

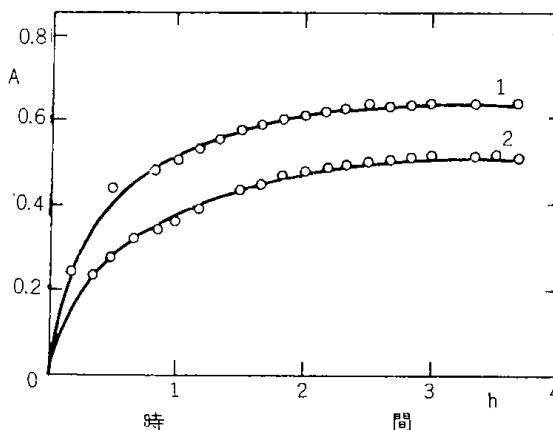
純m-クレゾールおよびo-クレゾール中のフェノール含量を確かめEich曲線および分配係数を決定するためカラム上からo-クレゾール10mgを注入し不純物を除去する。1%エチルアルコール溶液中に2,6-ジブロムキノクロイミドを加え使用する毎に新しく調製する。緩衝液は、蒸留水2ℓに硼酸62g, 塩化カリ70g, 1-N KOH 1,000mlを加えて調製する。そのpH値は9.4~9.6である。被検液の調製は、水1mlにつき、フェノールまたはm-クレゾールの含有量が10μg, o-クレゾールの含有量が1mgとなるようにして行う。

(リ) 定量法の特性試験

最大呈色を示す吸光度と時間の関係を検討している。次図はその実験結果である。この図よりも見られるように、最大呈色を示すまでに要する最小時間は約3時間である。

以上の実験からEich曲線を次のようにして求めている。

内容積50mlのメスフラスコにo-クレゾール0~100μg, m-クレゾールまたはフェノール0~10mgを含む試料を入れ、次に緩衝液20ml, Gibbs試薬0.1mlをそれに添加して目盛まで水を満たして暗所に3日間放置する。次にフラスコ中の試薬を空試するため試薬が最大呈色を示すのに必要な時間を求める比色定量を行う。フェノール及びm-ク



第11図 吸光度と時間の関係

- (1) o-クレゾール50ml中にフェノール3μgが含有されている場合
- (2) 空試験の場合

レゾールは長さ10cmのガラス管中で、o-クレゾールは長さ2cmのガラス管中で定量する。

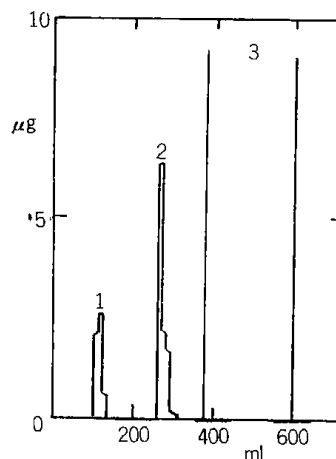
(ニ) 調製した混合試料中のフェノールの定量法

クロマトグラフィーのカラムによる分離能を検討するため、1ml中にフェノール10μg, m-クレゾール10μg, o-クレゾール20μgを含む溶液を調製し、ピペットでこの被検液1mlをカラムの上部に加えて1mlの蒸留水で3回よく洗滌する。次に水銀調整器を使用して流速を2.5ml/minに保ちクロロホルムで飽和させた蒸留水をカラムの上方から流下さ

せる。以上のように操作して捕集した被検液を10ml毎に内容積50mlのメスフラスコ中に移す。かくて溶出液が1,000mlに達した後、前記の操作法に従って比色定量を行う。空試験には最初の溶出液10mlを使用する。

以上の分析法を実用化させるため、*o*-クレゾール中のフェノールおよび*m*-クレゾールの含有量がそれぞれ0.1および0.2%の溶液を調製し次図に示すように極めて多量の*o*-クレゾールが共存している場合でもフェノールの定量が可能であるとしている。

実験結果の再現性を確かめるため更に類似の実験を数回行っている。第13表はそれらの分析結果を示す。



第12図 多量の*o*-クレゾール(3)中におけるフェノール(1)および*m*-クレゾール(2)の定量

第13表 調製混合液中のフェノール、*m*-クレゾール及び*o*-クレゾールの定量

混合値 (μg)			実験値 (μg)			変動値 %																					
フェノール	<i>m</i> -クレゾール	<i>o</i> -クレゾール	フェノール	<i>m</i> -クレゾール	<i>o</i> -クレゾール	フェノール	<i>m</i> -クレゾール	<i>o</i> -クレゾール																			
10	10	20	9.96	9.99	20.02	-0.4	-0.1	+0.1																			
5	10	498.5	5.01	10.02	} 定量不能	+0.2	+0.2	} 定量不能																			
5	10	5000	5.00	} 定量不能		} 定量不能	} 定量不能		} 定量不能																		
3	20	5000	3.02							} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能														
3	50	5000	3.02											} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能										
2	100	5000	1.98															} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能						
1	100	5000	0.97																			} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能	} 定量不能		
1	100	5000	0.99																							} 定量不能	} 定量不能
1	100	5000	0.98		} 定量不能			} 定量不能																			

(外) 工業用試料中のフェノールの定量

工業用*o*-クレゾールの分析に際しても既述の操作法に従ってフェノールの定量を行うことができるが、*o*-クレゾールと*m*-クレゾールの分離には短いカラムを使用してよい。カラムが短い場合には被検液の溶出速度が大きくなり分析に必要な時間が短縮される。カラムから連続的に溶出されてくるフェノールを定量する場合には、採取した溶出液の各留分毎にフェノールの含有率を定量し、カラム中に残留しているクレゾールは蒸留水でよく洗滌する。工業用試料を分析する場合には20mlづつ10ヶの留分を採取する。フェノールは第5番目から第6番目の留分中に含有されている。長さ35cmのカラムを使用し、流速3ml/minで操作して溶出液2.5ml毎に受器を変えて溶出液が350mlに達した後、クロロホルムで飽和した蒸留水750mlで洗滌して定量操作に移る。

以上の結果から珪藻土を充填材として使用したカラムは大量のクレゾール中における微量のフェノールを分離することができるとしている。

1-3 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーは1952年以来行われている分析法で、沸点 350℃までの試料を分析することができる、わが国においても1957年頃より急速な普及をみた。

ガスクロマトグラフィーによつて物質の同定を行う場合に保持時間 (R_t) が物質に特有の数値として常に用いられているが、この R_t は測定条件が同一であつても濃度によつて変動することがある。^{1) 2)} D. H. Desty³⁾はこの欠点を除去するために、ある濃度範囲内において非対称型のピークにつき試料量の零に外挿した点を用いることを提案したが、⁴⁾ 船久保はこの外挿値を用いる同定法を更に詳細に検討するため、コールタール成分および数種のアルデヒド類、エステル類について4種の固定液相を用い、カラムの長さを種々変えて実験を行い、試料量を零に外挿した点すなわち R_0 値は、ある一定条件下ではある濃度範囲内で常に濃度に無関係な一定値を示す事実を認め、更に単一の標準物質について求めた R_0 値は、それを直ちに多成分混合系におけるそれぞれの成分の同定に使用しても差支えない正確度を有することを明らかにしている。

1-3-1 G. Bergmann⁵⁾及びD. Jentzschによる実験

混合物を個々の成分に単離することなく分析する方法として、紫外、赤外、ラマン等の分子スペクトル分光分析法が使用されている。これらの分析法の精度はその混合物中に存在する諸成分に左右される。このように精度の点で多少の欠点はあるが、3成分、4成分混合物の分析は上述の諸法を用いて現在その濃度の全領域にわたり大体達成されるに至っている。多成分系混合物の分析に際しては、これを直接分析するに先立ち適当な操作をすれば、2成分または3成分の混合物に分割することができるので、これらの混合物についてそのスペクトル分光分析を行えばよい。普通用いられる簡単な混合物に分割する方法には、分配クロマトグラフィーとかイオン交換樹脂による分離法がある。

-
- 1) P. E. Potter, G. H. Deal, et al., J. Amer. Chem. Soc., 78, 2999 (1956).
 - 2) F. H. Pollard and G. J. Handy, Vapour Phase Chromatography, P.155. Butter worth Sci. Publication (London).
 - 3) D. H. Desty, et al., The committee recommends Hydrocarbon Research group. (1956).
 - 4) 川西・船久保, 「ガスクロマトグラフ法による成分検索について」ガスクロマトグラフ法による工業的分析法に関する研究(第1報), 「コールタール」, 13, 466~72 (1961).
 - 5) G. Bergmann u. D. Jentzsch, Quantitative Mehrkomponenten-analysen, (I). Gaschromatographische Untersuchungen von Phenolgemischen, Z. Anal. Chem., 164, 10~29 (1958).

本実験ではキャリアガスとしてヘリウムを使用し、流速6~14ℓ/hour の範囲内で流す。カラムの長さは1~2m, その充填材は“Celite”でこれに種々の物質を保持させて実験を行う。固定液相としてカラムA(1m)にはn-フタル酸デシル, カラムC(2m)にはシリコンオイル“DOW Corning”を用いている。試料の粘度が比較的高いため良好な再現性が得られないので、本実験では被検液をシクロヘキサンに溶解させて5~20%溶液を調製している。

ガスクロマトグラフィーによる分離を行う前に、フェノール、クレゾール、キシレノールの極性を低下させるため、ジメチル又はジエチル硫酸を使用して被検液をメチル又はエチル化しておく。第14表は検索したフェノール類とその沸点である。

第14表 検索した化合物と沸点

化合物	沸点℃	化合物	沸点℃	化合物	沸点℃
フェノール	182	アニゾール	154	フェネトール	170
o-クレゾール	191	o-メチルアニゾール	171	o-メチルフェネトール	190
m- "	203	m- "	177	m- "	189
p- "	203	p- "	176	p- "	189-191
2,3-キシレノール	214	2,3-ジメチル	199	2,3-ジメチル-	195
2,4- "	209	アニゾール	-	フェネトール	-
2,5- "	209	2,5- "	194	2,5- "	202-203
2,6- "	203	2,6- "	182	2,6- "	194.5
3,4- "	222	3,4- "	204	-	-
3,5- "	218	3,5- "	193	3,5- "	210
o-エチルフェノール	207.5	o-エチルアニゾール	187	o-エチルフェネトール	189-192
m- "	217	m- "	196.5	m- "	-
p- "	218	p- "	196.5	p- "	211

キャリアガスの流速を一定に保ち被検液の保持時間を調べ、ある成分iの相対保持量を次式から求める。

$$q_i = t_i / t_{st}$$

t_i : ある成分iの保持時間

t_{st} : 標準物質の保持時間

ベンゼン核に置換基を有するフェノール類の分析には標準物質としてフェノールを、メチル及びエチルフェノール類の分析には標準物質としてアニゾールを使用している。

この検索法は極性の大きい吸着剤を充填したカラムAを使用した場合にのみ良好な結果を得るが、極性の小さいカラムCを用いた場合には保持時間およびピーク巾が大きくなり過ぎて分

析不可能となる。

要するに、個々の成分間の分離効果を良くするためには

a) 操作温度を 150℃以上を選ぶこと

b) フェノール類をエーテル化して、その極性を低下させること

が考えられるが、本実験では a) の方法は装置上から不可能なので、b) の方法が採り上げられている。

フェノール類のエーテル化は極性の低下、すなわち沸点の降下をもたらす。たとえばメチルエーテルの沸点はそれに相当するフェノールの沸点より約 20℃低くなるので、分離される個々の成分の沸点とガスクロマトグラフィーの操作温度との温度差が小さくなる。極性の低下は、同時にまたカラム内での被検液と固定液相間の相互作用に変化を及ぼすので、カラムより溶出する個々の成分の溶出順位および諸成分間の分離効果に影響を及ぼしてくる。

次に、フェノールの酸素原子と結合する炭素鎖の長さがカラム中での分離に及ぼす影響に関しては、メチル化と同時にエチル化の場合も検討している。

均一な諸物質の固定液相と移動相間の分配係数は、試料の蒸気圧ならびに固定液相との相互作用によつて決定される。

極性が強く、従つて水素結合を生成し得る固定液相でフェノール混合液を分離する場合は、フェノール各成分の蒸気圧の順序で分離されることが期待出来よう。なぜならばこの場合、凝縮相における同種の分子間の相互作用が蒸気圧に及ぼす影響は、試料と固定液相間の相互作用が分配係数に及ぼす影響と同じようなものであるからである。

フェノールをエーテル化してアニゾール又はフェネトールとすると極性が低下し、同時にまた水素結合への傾向も消失するので、すべてのフェノールエーテルの保持時間は相応するフェノールの保持時間に比べて短くなる。またメチル化したフェノールエーテルとエチル化したフェノールエーテルとの間に測定可能な保持時間の相違が生ずる。

次に極性の弱い固定液相を用いる場合は、特有の構造に基づく蒸気圧の相違を利用して分離することは余り効果的ではなく、分子量の大小に従つて分離されるであろう。

ガスクロマトグラフィーにより分離を行う場合は保持容量と化合物の蒸気圧の関係を解析することは極めて有意義である。

有極性の固定液相を用いカラム A で、フェノールをその沸点順位（操作温度 150℃における蒸気圧の大小）に従つて分離した。2,6-キシレノールは、その OH 基が隣接する 2 つのメチル基で強い影響を受けるため（固定液相との相互作用が比較的少ない）非常に早く溶出するが、2,4-ならびに 2,3-キシレノールは非常に高い保持時間を示す。

これらの影響はメチル化によつて消失する。従つてこれらの化合物も同一の固定液相を使用

61

してその蒸気圧の大小に応じて分離できる。

極性の弱い固定液相を使用しカラムCでフェノールのメチルエーテルを分離する場合、核にメチル置換の起つている化合物では分子量の大きさに従つて分離される。(例えば、o-, m-, p-メチルアニゾールでは、そのq値が等しくなる)が、これと異なる他種の諸成分は蒸気圧の大小に従つてカラムから溶出してくる。2,6-ジメチルアニゾールのq値はかなり小さい。

フェノールの酸素原子にエチル基をつけて、その炭素鎖を長くするとカラムからの溶出順位に変化が表われてくる。2,6-ジメチルフェネトールの場合では分子相互間の影響が更に強く表われてくる。同様に隣り合つた位置が置換された化合物、たとえばo-メチルフェネトールおよびo-エチルフェネトールのような化合物では非常に小さな保持時間を示す。従つてこれらの化合物を分離するには沸点および蒸気圧の大小に依存するだけでは明らかに不利な結果を招く。第15表に、標準物質としてアニゾールを使用した場合の各種フェノール類の相対保持時間を示す。

第15表 フェノール類の相対保持時間q(アニゾールを標準として示した)

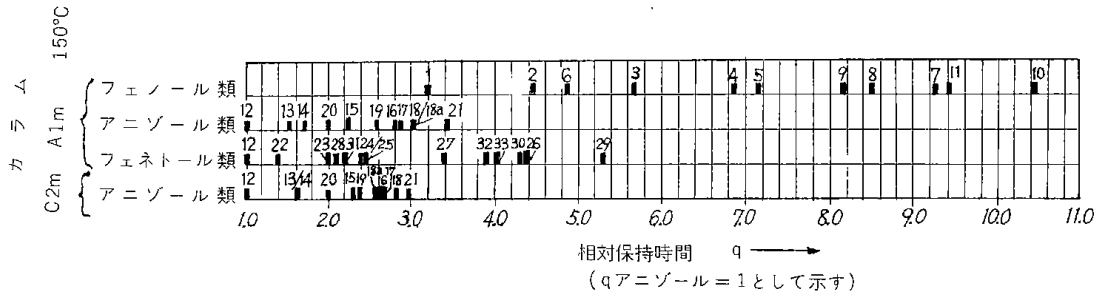
化 合 物	沸 点 $T_s(^{\circ}\text{K})$	カラム A (1m)			カラム C (2m)	
		温 度 $T_A (^{\circ}\text{K})$			温 度 $T_A (^{\circ}\text{K})$	
		383	403	423	383	423
アニゾール	426	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
フェノール	454			3.20		
o-クレゾール	464			4.46		
m- "	476			5.69		
p- "	476			5.69		
o-エチルフェノール	480.5			6.87		
m- "	490			9.25		
p- "	491			9.25		
2,3-キシレノール	486			8.51		
2,4- "	482			8.16		
2,5- "	482			7.16		
2,6- "	481			4.86		
3,4- "	495			10.42		
3,5- "	491			9.41		
o-メチルアニゾール	444	1.73	1.62	1.54	1.95	1.62

化 合 物	沸 点	カラム A (1m)			カラム C (2m)	
		温 度 T _A (°K)			温 度 T _A (°K)	
	T _S (°K)	383	403	423	383	423
m - メチルアニゾール	450		1.84	1.73	1.95	1.62
p - "	449		1.84	1.73	1.95	1.62
o - エチルアニゾール	460			2.26		2.31
m - "	469.5			2.80	3.17	2.60
p - "	469.5			2.89		2.62
2,3 - デメチルアニゾール	472	4.35	3.52	3.03	3.67	2.82
2,4 - "	465					
2,5 - "	467	3.45	2.90	2.57	3.24	2.37
2,6 - "	455	2.52	2.16	2.00	2.48	2.02
3,4 - "	477	4.98	4.05	3.42	4.19	2.98
3,5 - "	466	4.19	3.51	3.03	3.52	2.56
フェネトール	443			1.39		
o - メチルフェネトール	463			2.05		
m - "	462			2.39		
p - "	463			2.43		
o - エチルフェネトール	464			2.23		
m - "				3.89		
p - "	484			4.03		
2,3 - デメチルフェネトール	468			4.35		
2,4 - "	476					
2,5 - "	476			3.38		
2,6 - "	467.5			2.14		
3,4 - "	488			5.30		
3,5 - "	483			4.32		

第13図にフェノール類の相対保持時間を示した。この図からフェノール類とそれに相応するエーテル類との相対保持時間の差異が判明する。

これら2種の物質間の分離効果がガスクロマトグラフィーの操作温度に左右されることは明らかで、分離さるべき物質の沸点がガスクロマトグラフィーの操作温度より高い程、保持時間に大きい差異を生じて分離効果は増大するが、操作温度の低い場合はピーク巾が $1/2$ ないし $1/10$ に縮小されてくるので操作温度の最低限度を調整することによつて分離効果の改善向上を計るべきである。

第13図 フェノール類の相対保持時間の線図



番号

- 1 フェノール
- 2 o-クレゾール
- 3 m-, 及び p-クレゾール
- 4 o-エチルフェノール
- 5 2,5-キシレノール
- 6 2,6-キシレノール
- 7 m-, 及び p-エチルフェノール
- 8 2,3-キシレノール
- 9 2,4-キシレノール
- 10 3,4-キシレノール
- 11 3,5-キシレノール
- 12 アニゾール
- 13 o-エチルアニゾール
- 14 m-, 及び p-メチルアニゾール
- 15 o-エチルアニゾール
- 16 m-エチルアニゾール
- 17 p-エチルアニゾール

番号

- 18 3,5-及び2,3-ジメチルアニゾール
- 19 2,5-及び2,3-ジメチルアニゾール
- 20 2,6-及び2,3-ジメチルアニゾール
- 21 3,4-及び2,3-ジメチルアニゾール
- 22 フェネトール
- 23 o-メチルフェネトール
- 24 m-メチルフェネトール
- 25 p-メチルフェネトール
- 26 2,3-ジメチルフェネトール
- 27 2,5-ジメチルフェネトール
- 28 2,6-ジメチルフェネトール
- 29 3,4-ジメチルフェネトール
- 30 3,5-ジメチルフェネトール
- 31 o-エチルフェネトール
- 32 m-エチルフェネトール
- 33 p-エチルフェネトール

2 抽出法によるタール酸の成分検索

2-1 C. Karr, P.A. Estep¹⁾およびL.L. Hirstによる向流分配抽出法

瀝青炭の低温乾留により得られたタール酸性油の中で沸点231~331°Cの留分を更に精留し、向流分配法によつて分析して84種の化合物を得たが、その中24種は特定のフェノール類の異性体であること、36種については化学構造を確定し、残りのフェノール類についてはその化学構造が未解決であることを報告した。

第16表 Spinning Band 蒸留器で精留した高沸点タール酸の分留

2-1-1 予備蒸留:

瀝青炭低温タールの3.54 wt% に相当するタール酸200gを圧力20 mmHgで、ガラス製らせん状の充填物を入れたカラムで蒸留して118°C（水銀柱760 mmでは232°Cに相当する）までの留分は除き、原タール酸混合物の25wt%に相当する高沸点タール酸50gを得る。この中41.6gを圧力2.9 mmHg、還流比20:1で蒸留し第16表に示す。

2-1-2 向流分配

実験装置は60本の平衡管とフラクションコレクタ

留分番号	沸 点 範 囲		重量グラム
	2.9 mm	760 mm	
1	7.75- 78.0	231	0.71
2	78.0- 79.0	231-232	1.31
3	79.0- 84.0	232-238	1.10
4	84.0- 88.0	238-244	1.35
5	88.0- 91.0	244-247	1.14
6	91.0- 94.0	247-251	1.00
7	94.0- 96.0	251-253	1.40
8	96.0- 98.0	253-255	0.86
9	98.0-102.0	255-258	0.86
10	102.0-103.0	258-260	0.85
11	103.0-106.0	260-264	0.51
12	106.0-110.0	264-270	0.96
13	110.0-116.0	270-278	0.87
14	116.0-117.0	278-280	1.15
15	117.0-124.0	280-290	1.15
16	124.0-129.0	290-297	1.17
17	129.0-132.0	297-300	1.08
18	132.0-139.0	300-308	0.96
19	139.0-152.0	308-325	0.85
20	152.0-157.0	325-331	0.88
21	157.0	331	0.24

一を有する全ガラス製の自動式のものである。上下各相の平衡管の内容積は40mlで、100~105回の移しかえを行うように操作した。試料の平均重量は185mg、上相はシクロヘキサン、下相は0.5MOL/lの Mg_3PO_4 と0.5MOL/lの Mg_2HPO_4 の種々な割合から成る磷酸

1) C. Karr, P.A. Estep and L.L. Hirst, Countercurrent Distribution of High-Boiling Phenols from a Low-Temperature Coal Tar, Anal. Chem., 32, 463~75, (1960).

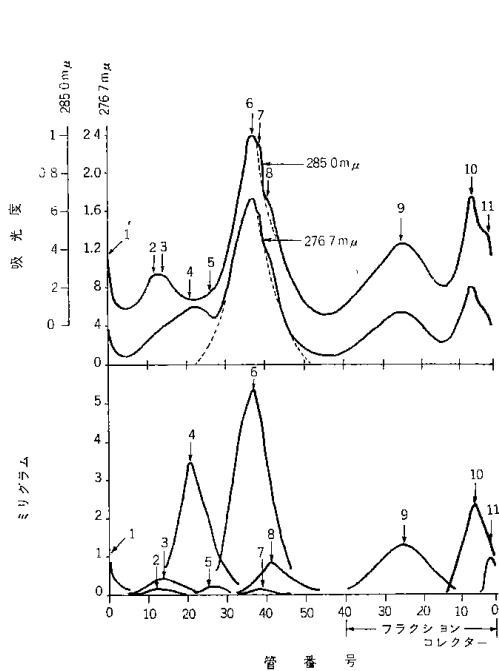
塩の緩衝溶液である。一連の分離は pH 値を 9.94~11.86 の範囲内で変化させて行つた。分配操作の完結後、1:1 の塩酸 8 ml を加え緩衝液を中和しシクロヘキサン中にフェノール類をよく混合溶解させる。シクロヘキサンの各溶液について紫外線吸収スペクトルをとり、既知の 2 波長による吸光度をプロットし第 14 図から第 22 図までの上半に示した。

2-1-3 分配曲線の決定

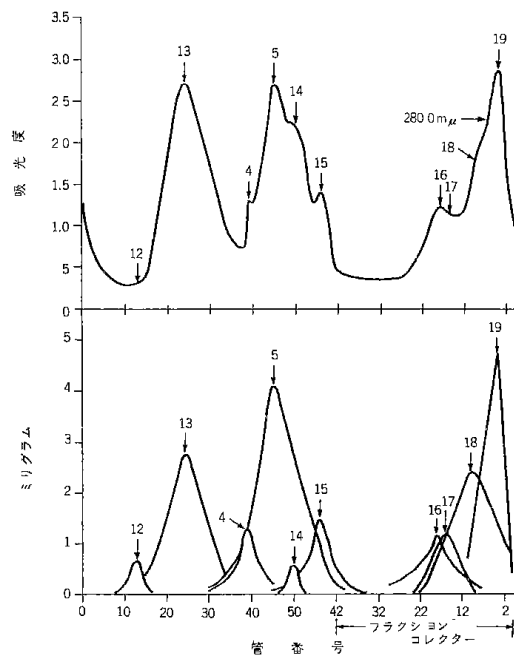
紫外線および赤外線吸収スペクトルを併用した定性的に基づいて向流分配法によつて得られる成分を判定して分類し、第 17 表に示す。

各成分の分配曲線は連続向流分配留分の、スペクトル中における特性吸収帯を追跡すれば容易に描かれる。分配曲線のピークの実測値は管番号と全吸光度をプロットして得たピークと常に一致した。例えば特性吸収によつて同定された成分 6 (3-エチル-5-メチルフェノール) は管番号 22 から 52 までに表われた。管番号 37 におけるピークの計算値は第 14 図におけるピークと一致している。成分 8 (4-n-プロピルフェノール) は 285.4 および 278.9 m μ での吸収で管番号 39 から 43 にピークとして示される。管番号 41 におけるピークは計算値より低い。

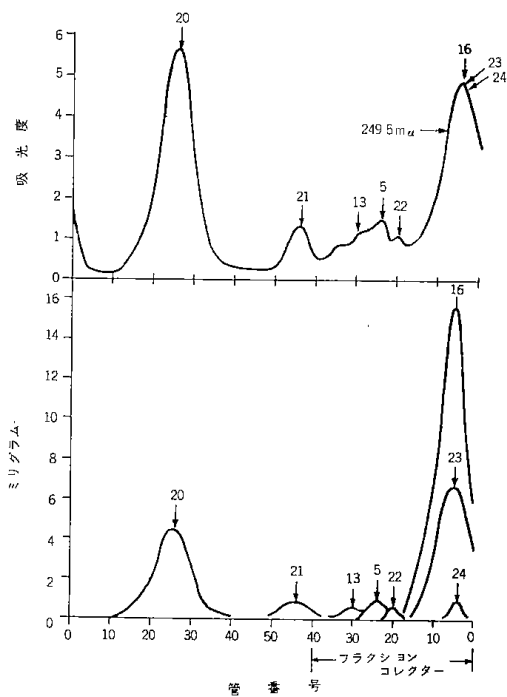
各管中の各フェノールの mg 数は標準試料または文献値から得られる特性波長での吸収能より決定した。その様な吸収能が適用されないような構造未知の成分に対しては、吸収帯および沸点が最も類似したフェノール類から平均吸光度を求めた。管番号と mg 数をプロットした結果を第 14 図から第 22 図の下半に示した。一つの簡便法は第 18 図の上半で成分 40 (2-ナ



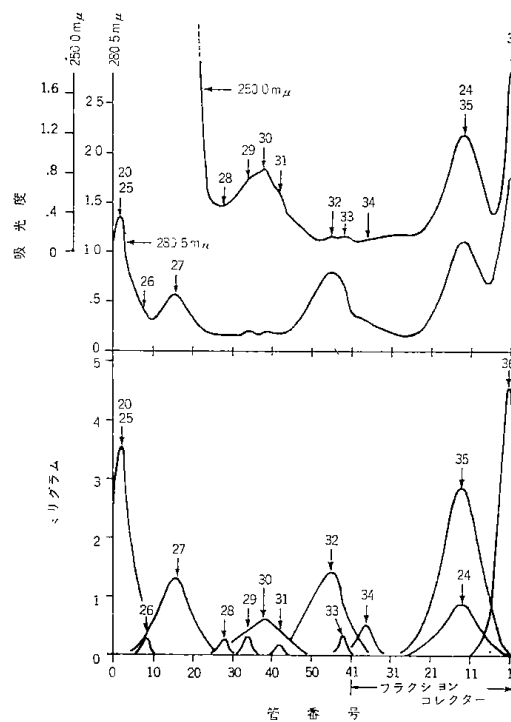
第14図 フェノール類の向流分配(238~251 $^{\circ}$ C留分) 100 Transfers
pH 11.58



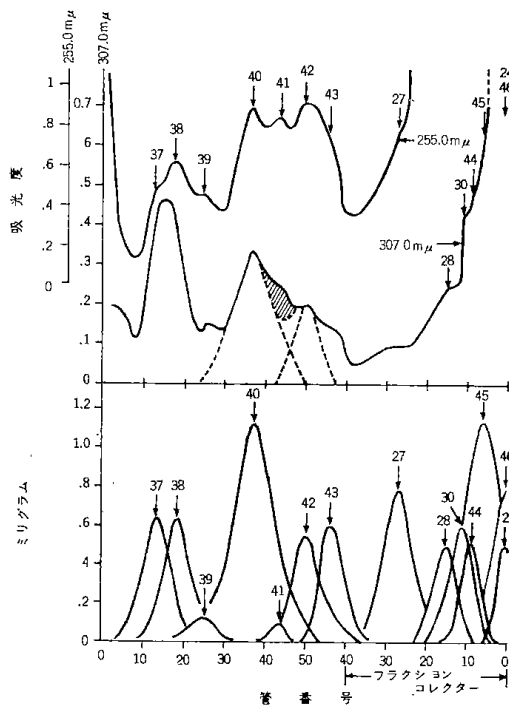
第15図 フェノール類(251~258 $^{\circ}$ C留分)の向流分配 100 Transfers;
pH 11.28



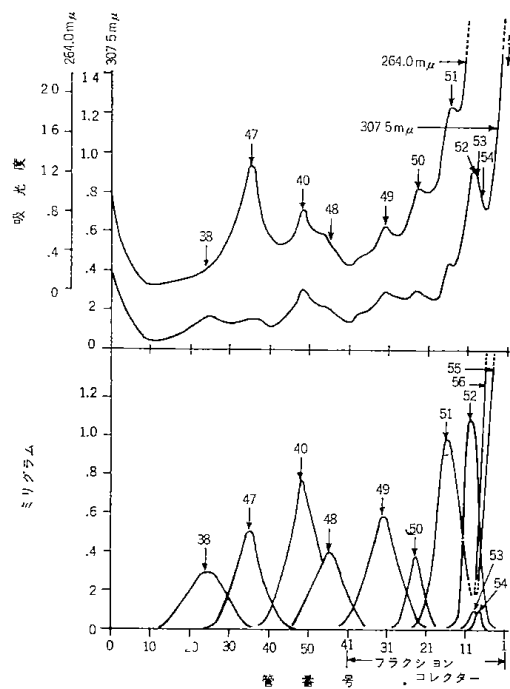
第16図 フェノール類(258~260°C留分)の向流分配 100 Transfers; pH 1.049



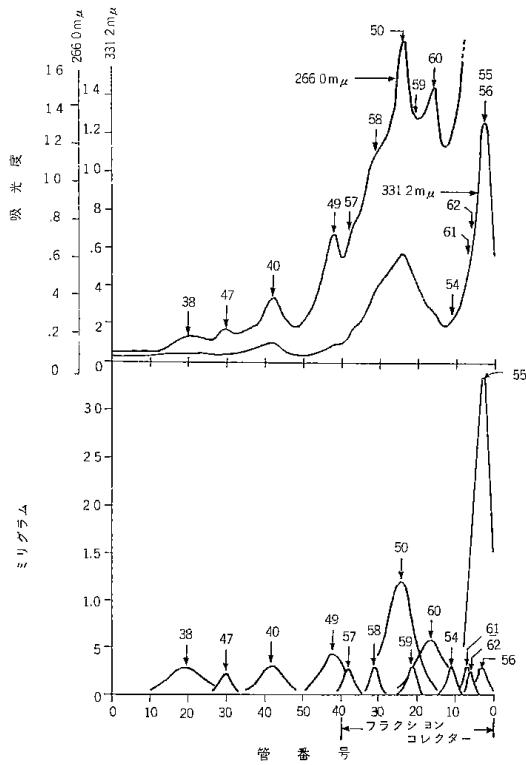
第17図 フェノール類(260~270°C留分)の向流分配 101 Transfers; pH 11.86



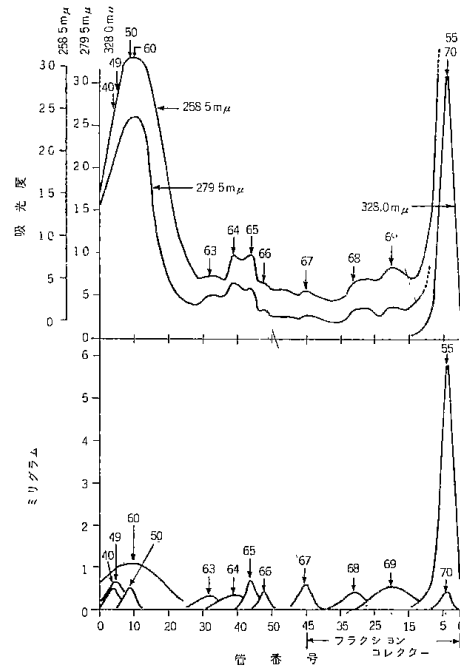
第18図 フェノール類(270~280°C留分)の向流分配 100 Transfers; pH 1.028



第19図 フェノール類(280~297°C留分)の向流分配 101 Transfers; pH 9.94



第20図 フェノール類(297~300°C留分)の向流分配100 Transfers; pH 10.10



第21図 フェノール類(300~325°C留分)の向流分配105 Transfers; pH 11.85

フトール)について示したように、化合物に対する分配曲線を管番号に対する吸収度で描くことで作られる。成分42(ケトン)の分配曲線を同様にして得た。これら2曲線の重なった部分における吸光度を加え合せた後、全吸光度曲線から差し引けば図中斜線を施した部分の面積が与えられる。これによつて各管中の成分41(構造未知のフェノール)による307mμでの吸光度が得られる。

2-1-4 分配係数の使用法

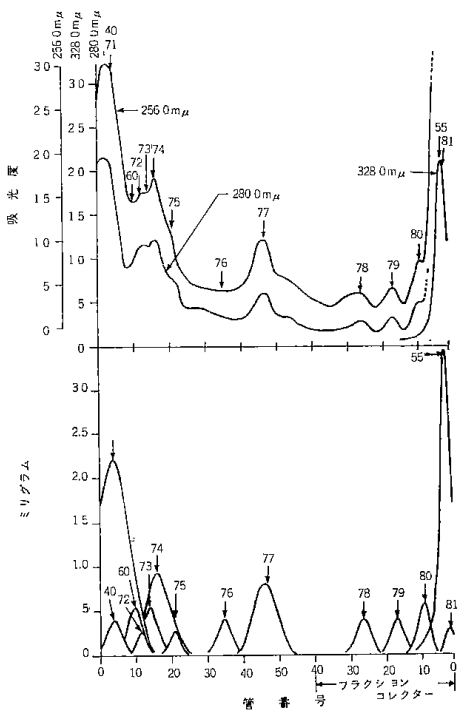
シクロヘキサン-リン酸塩緩衝液系の分配係数を広範囲のpH値での多数のフェノール類の場合に対応して次式により求めた。

$$N = n \frac{k}{k+1} \dots\dots\dots(1)$$

$$N_{Fo} = 59/k \dots\dots\dots(2)$$

ここに N=ピーク管番号

* 53 ページにつづく



第22図 フェノール類(325~331°C留分)の向流分配100 Transfers; pH 11.85

第 17 表 フェノール類の向流分配

No.	成分 同定	分析波長 (UVはM μ) (IRは μ)	スル ベ ク ト 値 献	分 配 係 数	ピークの表わ れる管番号	
					計算値	実験値
238~251°C留分 100 Transfers, pH 11.58						
1	未知成分 I	285.2, 275.2, 252.5, 245.5m μ		0		0
2	3,5キシレノール	281.2, 273.8m μ	a	0.14 ^b	12	12
3	3,4キシレノール	285.0, 278.7m μ , 13.72, 12.52, 11.85, 11.58, 10.57, 9.95, 9.80, 8.97, 8.66, 8.42, 7.90, 7.73 μ	a	0.16 ^b	13	14
4	4-インダノール	276.4, 271.0, 268.7m μ , 14.25, 13.07, 12.98, 10.18, 10.00, 9.52, 8.72, 8.32, 7.85, 7.62 μ	a	0.31 ^b	23	21
5	5-インダノール	289.6, 283.3, 280.2m μ , 14.45, 13.49, 12.52, 12.32, 11.91, 11.65, 10.68, 9.23, 8.82, 8.52, 7.92 μ	a	0.35 ^b	26	26
6	3-エチル-5-メチルフエノール	280.9, 276.5, 273.3, 271.0, 267.0, 264.0m μ , 14.47, 12.02, 11.86, 11.67, 11.07, 10.40, 8.68, 8.58 μ	a	0.59 ^b	37	37
7	3-エチル-4-メチルフエノール	12.40, 11.49, 10.81, 8.61, 8.31, 7.95, 7.70 μ	(7)	0.64		39
8	4-正-プロピルフエノール	285.4, 278.9, 276.0, 273.0, 270.0, 267.0, 264.0, 261.0m μ , 14.20, 13.08, 12.62, 12.20, 9.02, 8.56, 6.19 μ	a	0.87 ^b	46	41
9	2,3,5-トリメチルフエノール	282.4, 277.9, 273.4m μ , 12.06, 11.90, 10.30, 9.27, 8.77, 8.62, 8.17, 7.88, 7.62 μ	a	2.6 ^b	23FC ^c	25FC
10	2,6-ジアルキルフエノール (2-エチル-6-正-プロピ ルフエノール)	285.0, 277.5m μ , 13.83, 13.08 μ	d	9.8		6FC
11	2,3,5,6-テトラメチルフエノール	13.08, 12.95, 12.06, 9.17, 8.46 μ	a	59 ^b	1FC	1FC

251~258°C留分 100 Transfers, pH 11.20

12	4-インダノール	-, 299.5, 287.8, 252.5m μ , 14.45, 13.45, 13.42, 12.20, 11.10, 10.98, 10.60, 10.00, 6.42 μ	a	0.13 ^b	11	13
13	5-インダノール	307.0, 290, 268, 258m μ , 14.60, 14.48, 13.65, 13.00, 10.52, 9.40, 9.00, 8.25, 6.42, 6.29, 6.27, μ	d	0.31		24
4	4-インダノール	276.4, 271.0, 268.7m μ	a	0.68 ^b	41	39
5	5-インダノール	289.6, 283.3, 280.2m μ	a	0.79 ^b	45	45

4P

No.	成分 同定	分析波長 (UVはM μ) (IRは μ)	参照 スペクトル 値	分配 係数	ピークの表わ れる管番号	
					計算値	実験値
14	未知成分 II	(明瞭なバンドを示さない)		0.96		50
15	3,4,5-トリメチルフェノール	284.7, 280.0, 276.0m μ , 1433, 13.52, 12.04, 8.82, 8.44, 8.06 μ	a	1.2 ^b	55	56
16	1-, 2-, 又は3-メチル-5 -インダノール(1-メチル- 5-インダノール?)	288.8, 284.0, 280m μ , 12.54, 12.32, 11.95, 10.68, 9.24, 8.55 μ	d	3.3		18FC ^c
17	1-, 2-, 又は3-メチル-4 -インダノール(3-メチル- 4-インダノール?)	276.5, 271.5, 269.0m μ , 11.27, 13.12, 12.98, 10.21, 8.73, 8.34 μ	d	3.8		16FC
18	3-, 5-チアルキルフェノール (3-メチル-5- β -プロピ ルフェノール)	280.3, 276.6, 273.4m μ , 14.47, 12.04, 11.95, 10.38, 8.72 μ	d	6.0		10FC
19	3-, 4-チアルキルフェノール (4-エチル-3- β -プロピ ルフェノール)	285, 278.3m μ , 14.34, 13.60, 12.45, 12.35, 11.87, 10.53, 10.37, 8.70 μ	d	15		4FC

258~260°C留分 100 Transfers, pH 10.49

20	メチル-1-インダノン(4-メ チル-4-インダノン?)	314.0, 302.5, 296.0, 278.0, 257.4, 253.5, 249.5, 245.6, 242.0m μ , 12.95, 8.65, 5.92 μ	d	0.35		26
21	メチル-1-インダノン(6-メ チル-1-インダノン?)	314.0, 278.0, 271.0, 257.5, 253.5, 249.7, 242.0m μ , 5.93 μ	d	1.0		56
13	5-インデノール	307.0, 290.0, 280.0, 268.0, 258m μ , 14.60, 13.00, 10.52, 10.38, 8.25, 6.27 μ	d	2.0		30FC
5	5-インダノール	289.5, 284.0, 280.0m μ , 14.45, 13.47, 12.55, 12.32, 10.68, 9.25, 8.82, 8.55 μ	a	2.9 ^b	20FC	24FC
22	2,3-又は2,6-alkyl- alken-1-ylphe- nol(3-methyl- 2-propen-1-yl- phenol)	296.4m μ , 14.10, 12.88, 10.20 μ	d	3.0		20FC
16	1-, 2-, 又は3-メチル-5 -インダノール(1-メチル- 5-インダノール?)	288.5, 282.9, 279.4, 274.5m μ , 14.45, 12.07, 12.30, 9.24, 8.55 μ	d	13		5FC
23	3,4-チアルキルフェノール(3 -エチル-4- β -プロピル フェノール)	280.5, 273.5m μ , 14.35, 13.61, 12.37, 11.88, 9.21, 9.02, 8.90, 8.68 μ	d	13		5FC
24	2-フェニールフェノール	14.25, 13.90, 13.70, 13.32, 13.02, 12.04 μ	a	34 ^b	2FC	4FC

No.	成分 同定	分析波長 (UVはM μ) IRは μ)	参照 スペクトル 値	分配 係数	ピークの表わ れる管番号	
					計算値	実験値

260~270°C留分 100 Transfers, pH 11.86

20	メチル-1-インダノン(4-メ チル-1-インダノン)	314.0, 302.0, 257.0, 253.0, 249.0, 246.0m μ	d	0.020		2
25	3,4-Linuclear- phenol	284.8, 280.7, 275.5m μ	d	0.020		2
26	アルケニールフェノール I	292.0m μ		0.086		8
27	1-, 2-, 又は3-メチル-4 -インデノール	309.6, 299.7, 288.6, 265.0, 260.7, 254.5, 249.3m μ , 14.14, 13.15, 13.00, 12.89, 12.77, 12.42, 10.72, 10.51, 9.85, 9.15, 7.25, 6.28, 6.17, 6.14 μ	d	0.19		16
28	未知成分 III	303.0, 240.0m μ		0.38		28
29	シクロアルケニールフェノール	253.0m μ	d	0.51		34
30	メチルインデノール	296.5, 261.0, 254.5, 249.3m μ , 10.42, 8.71, 8.45 μ		0.60		38
31	アルケニールフェノール II	308.0m μ		0.71		42
32	7-メチル-5-インダノール	287.8, 283.0, 279.5m μ , 14.47, 13.10, 12.07, 10.53, 10.20, 9.87, 8.92, 8.47, 8.07, 7.58, 7.52, 7.26, 6.22 μ	a	1.2		55
33	メチル-5-インダノール(6- メチル-5-インダノール)	287.8, 283.0, 279.5m μ , 14.45, 13.60, 12.60, 12.50, 12.10, 11.97, 10.52, 10.05 μ	d	1.4		58
34	2,4-又は3,4-チアルキルフェ ノール?	287.5, 281.5, 277.0, 272.5m μ		1.6		37FC
35	2,4-又は3,4-チアルキルフェ ノール(4-イソプロピル-3 -正-プロピルフェノール)	287.5, 280.5, 273.4m μ	d	4.5		13FC
24	2-フェニールフェノール	283.0, 245.5m μ , 14.25, 13.90, 13.70, 13.32, 13.02, 12.04, 8.49 μ	a	4.5 ^b	13FC	13FC
36	2,4-又は3,4-チアルキルフェ ノール(2,4-チ-正-プロピ ルフェノール)	285.0, 279.0, 273.0m μ , 12.45 μ	d	5.9		1FC

270~280°C留分 100 Transfers, pH 10.28

37	未知成分 IV	248.0m μ		0.15		13
----	---------	--------------	--	------	--	----

No.	成分同定	分析波長 (UVはm μ) (IRは μ)	参照 ベクトル 値	分配 係 数	ピークの表わ れる管番号	
					計算値	実験値
38	未知成分 V	307.5, 301.0, 296.0, 286.0, 265.4, 256.5m μ , 14.57, 13.50, 13.00 12.50, 10.84, 9.24 9.15, 9.07, 9.02, 8.78, 8.52, 8.32, 8.12, 6.34 μ		0.22		18
39	未知成分 VI	243.5m μ , 14.69, 12.74 μ		0.33		25
40	2-ナフトール	328.6, 324.0, 321.0, 314.0, 310.0, 307.0, 301.0, 285.4, 273.8, 263.5, 254.0m μ , 13.47, 12.52, 12.41, 11.97, 10.42, 8.95, 8.75, 8.60, 6.60, 6.22, 6.12 μ	a	0.59 ^b	37	37
41	未知成分 VII	(はつきりしたバンドを示さない)		0.79		44
42	ケトン(アルキルイנדانون)	314, 263.8, 259.0, 255.0, 248.0m μ , 15.92 μ		1.0		50
43	アルケニールフェノール III	301.0m μ		1.2		56
27	1-, 2-, 又は3-メチル-4- -インデノール	309.6, 299.7, 288.6, 265.0, 254.5, 249.3m μ , 14.14, 13.15, 13.00, 12.89, 12.77, 12.42, 10.72, 10.51, 9.85, 9.15, 6.28, 6.17, 6.14 μ	d	2.2		27 FC
28	未知成分 III	303.0, 240.0m μ , 14.55, 10.87, 10.10, 8.54 μ		3.9		15 FC
30	メチルインデノール	296.5, 254.5, 249.0m μ		5.4		11 FC
44	5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナ フトール	287.8, 279.5m μ , 14.45, 13.60, 12.60, 12.50, 12.10, 11.97, 10.52 μ	a	6.7 ^b	9 FC	9 FC
45	未知成分 VIII	256.0m μ , 10.40, 10.25, 8.92, 8.70, 8.50 μ		9.8		6 FC
46	5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナ フトール	279.0, 273.0m μ , 14.10, 13.04, 12.07 μ	(4.5)	25(14)	2 FC	1 FC
24	2-フェニールフェノール	283.5, 245.5m μ , 14.25, 13.90, 13.70, 13.32, 13.02, 12.04, 8.49 μ	a	5.1 ^b	1 FC	1 FC

280~297°C 留分 100 Transfers, pH 9.94

38	未知成分 V	307.5, 296.3, 265.0, 255.8, 243.5m μ		0.31		24
47	シクロアルケニールフェノール II ?	304.5, 292.5, 273.7, 264.5, 256.5m μ , 13.30 μ		0.53		35
40	2-ナフトール	328.6, 324.0, 321.0, 314.0, 310.0, 307.0, 301.0, 285.4, 273.8, 263.5, 254.0m μ , 13.47, 12.52, 12.42, 11.98, 10.42, 8.94, 8.80, 8.60, 6.60, 6.24, 6.12 μ	a	0.91 ^b	48	48

No.	成分 同定	分析波長 (UVはM μ) (IRは μ)	参照 スペクトル 値	分配 係数	ピークの表 わられる管 番号	
					計算値	実験値
48	未知成分 K	(バンドがはつきりあらわれな い)		1.2		55
49	1-, 2-, 又は3-ポリアルキ ル-4-インデノール	312(sh), 307.5, 299.5, 296.3, 265.0, 256.0m μ , 14.65, 13.12, 12.40, 9.13, 6.33, 6.14 μ		1.8		32FC
50	メチル-2-ナフトール(4-メ チル-2-ナフトール?)	331.5, 327.0, 324.2, 317.0, 290.5, 276.0, 267.0, 258.0m μ	d	2.5		24FC
51	ジメチル-1-ナフトール(5,7 -ジメチル-1-ナフトール?)	327.4, 320.0, 312.0, 306.0, 303.0, 265.0m μ		3.7		16FC
52	4-メチル-1-ナフトール	326.0, 319.0, 312.0, 303.0, 290.0m μ , 13.15, 12.40, 6.30 μ	a	5.5 ^b	11FC	10FC
53	メチル-2-ナフトール(3-メ チル-2-ナフトール?)	331.5, 317.0, 290.0, 278.0m μ	d	6.6		9FC
54	1-メチル-2-ナフトール	335.0, 320.0, 304.0, 265.0m μ , 13.48, 13.72, 12.45, 12.34, 10.55, 10.10, 9.83, 9.45, 8.82, 7.45, 6.63, 6.24, 6.15 μ	(11)	7.4		8FC
55	アルキル-1-ナフトール(2- エチル-1-ナフトール?)	328.2, 321.0, 314.0, 300.0, 290.0m μ 12.52 μ	d	3.0		2FC
56	2-シクロヘキシルフェノール	279m μ , 13.30 μ	(4.5)	2400(14)	0-1FC	1FC

297~300℃留分 100 Transfers, pH 10.10

38	未知成分 V	307.5, 296.3, 265.0, 255.8, 243.5m μ		0.25		20
47	シクロアルケニールフェノール II ?	304.5, 292.5, 273.7, 264.5, 256.5m μ , 13.30 μ		0.43		30
40	2-ナフトール	328.6, 324.0, 321.0, 314.0, 410.0, 307.0, 301.0, 285.4, 273.8, 263.5, 254.0m μ , 13.48, 12.52, 12.42, 11.98, 10.42, 8.60 μ	a	0.72 ^b	42	42
49	1-, 2-, 又は3-ポリアルキ ル-4-インデノール	312(sh), 307.5, 299.5, 296.3, 265.0, 256.5m μ , 14.65, 13.12, 12.40, 9.13, 6.33, 6.14 μ		1.4		58
57	未知成分 X	(バンドがはつきりあらわれな い)		1.6		38
58	未知成分 XI	309.0, 303.0, 297.0, 285.0, 276.0m μ		1.9		31FC
50	メチル-2-ナフトール(4-メ チル-2-ナフトール?)	331.5, 327.0, 324.2, 317.0, 290.5, 276.0, 267.0, 258.0m μ , 13.40 μ	d	2.5		24FC
59	未知成分 XII	(バンドがはつきりあらわれな い)		2.9		21FC

No.	成分 同定	分析波長 (UVはM μ) IRは μ)	参照 スペクトル 値	分配 係数	ピークの表わ れる管番号	
					計算値	実験値
60	4-フェニールフェノール	255.6m μ , 14.6 μ , 14.05, 13.20, 12.05 μ	a	3.7 ^b	16 FC	16 FC
54	1-メチル-2-ナフトール	335.0, 320.0, 304.0, 265.0m μ	(11)	5.5		11 FC
61	デメチル-1-ナフトール(2,5- 又は2,7-デメチルナフトール?)	327.0, 311.0, 303.0, 290.0, 280.0m μ		7.9		7 FC
62	デメチル-1-ナフトール(2,6- -デメチル-1-ナフトール?)	331.5m μ		9.3		6 FC
55	アルキル-1-ナフトール(2- エチル-1-ナフトール?)	328.2, 321.0, 314.0, 300.0, 290.0m μ , 12.52 μ	d	2.0		3 FC
56	2-シクロヘキシルフェノール	279m μ , 13.30 μ	(45)	2100(14)	0-1 FC	2 FC

300~325°C留分 100 Transfers, pH 11.85

40	2-ナフトール	328.6, 314.0, 285.0, 273.8m μ , 13.48 μ	a	0.040 ^b	5	4
49	1-, 2-, 又は3-ポリアルキ ル-4-インデノール	307.5, 299.5, 296.3, 256.5m μ		0.050		5
50	メチル-2-ナフトール(4-メ チル-2-ナフトール?)	331.0, 317.0, 290.5, 276.0, 267.0, 258.0m μ , 13.40 μ	d	0.094		9
60	4-フェニールフェノール	255.6m μ , 14.6 μ , 14.05, 13.20, 12.05, 11.02, 9.30, 8.97, 7.95 μ	a	0.11 ^b	10	10
63	未知成分 XIII	303.0, 296.0, 290.0m μ		0.44		32
64	メチル-2-ナフトール(7-メ チル-2-ナフトール?)	331.0, 317.0, 275.0, 266.3m μ		0.59		39
65	未知成分 XIV	258.5m μ		0.72		44
66	未知成分 XV	305.5m μ		0.84		48
67	未知成分 XVI	304.0, 294.0m μ		1.3		45 FC
68	未知成分 XVII	261.5, 255.0m μ		1.9		31 FC
69	未知成分 XVIII	260m μ		3.0		20 FC
55	アルキル-1-ナフトール(2- エチル-1-ナフトール?)	328.2, 321.0, 314.0, 300.0, 290.0m μ , 14.53, 13.48, 12.52, 12.12, 10.07 μ	d	1.5		4 FC
70	2-アルキルシクロアルキルフェ ノール I	287.0m μ , 13.30 μ	d	1.5		4 FC

No.	成分 同定	分析波長 (UVはM μ) IRは μ)	参照 スルベ ク分析 ト値	分配 係数	ピークの表わ れる管番号	
					計算値	実験値
325~331°C留分, 100 Transfers, pH 11.85						
40	2-ナフトール	328.6, 286.0, 279.5, 273.0m μ , 14.00, 13.48, 12.52, 12.42, 11.98, 10.42 μ	a	0.043 ^b	5	4
71	未知成分 XIX	306.0, 299.0, 294.0, 275.2m μ		0.042		4
60	4-フェニールフェノール	256m μ , 14.60, 14.05, 13.20, 12.05, 9.30, 8.97, 7.95 μ	a	0.11 ^b	10	10
72	メチル-2-ナフトール(6-メ チル-2-ナフトール?)	331.0m μ		0.14		12
73	3-フェニールフェノール	281.0, 249.5m μ , 14.40, 13.25, 8.67, 8.56 μ	a	0.16 ^b	15	14
74	メチル-2-, 3-, 又は4-フ ルオレノール	311.0, 298.5, 282.5, 277.0, 258.0m μ	d	0.20		16
75	未知成分 XX	278.5m μ		0.27		21
76	未知成分 XXI	280.0, 260.7, 254.8m μ		0.54		35
77	未知成分 XXII	302.0, 282.0, 268.0, 260.5, 255.0, 249.0m μ		0.89		47
78	8-メチル-2-ナフトール?	14.30, 13.76, 13.16 μ	d	2.3		26FC ^c
79	未知成分 XXIII	(バンドがはつきりあらわれな い)		3.5		17FC
80	未知成分 XXIV	(バンドがはつきりあらわれな い)		6.6		9FC
55	アルキル-1-ナフトール(2- エチル-1-ナフトール?)	328.2, 321.0, 314.0, 300.0, 290.0m μ , 14.53, 13.48, 12.52, 12.12, 10.07 μ	d	29.5		2FC
81	2-アルキルシクロアルキルフェ ノール II	13.27 μ	d	59		1FC

a 本試験による実測値

b 分配係数は、正確な化合物より決定、他の数値は実験値より計算した。

c フラクシオンコレクターにおける、ピークの表われる管番号

d 議論の余地がある。

e Coal Tar Research Association, Leeds, England.

* 46 ページよりつづく

N_{FC} = フラクシオンコレクターにおけるピーク管番号

n = 移しかえの数

k = 分配係数

2-1-5 定量分析

タールの 0.89 wt% 相当の高沸点タール酸全量中における各成分の wt % を、管番号に対して求めた mg の分配曲線と種々の精留分の量から計算した (第 18 表)。完全を期するために他の方法で得たデータが含まれている。沸点 231~238℃ のタール酸は精留ならびに赤外線スペクトル分光分析を併用して分析した。過去の気-液クロマトグラフィーおよび向流分配抽出法では見出されなかつた次の 5 種類のフェノールが同定された。

- 3-エチル-2-メチルフエノール
- 2-メチル-5-イソプロピルフエノール
- 3-正-プロピルフエノール
- 4-イソプロピルフエノール
- 2,3,6-トリメチルフエノール

この中最後の 2 種類のフェノールの存在は他の 3 種類のフェノールの存在ほど完全なものではない。また 5-エチル-2-メチルフエノールは最近の赤外線吸収スペクトル分析によつても、同定されている。これら 6 種類の化合物は第 18 表に含めた。

第 18 表 タール酸 (沸点 231°より 331℃) の定量分析

成 分	wt% ^a	成 分	wt% ^a
3-エチル-2-メチルフエノール	0.05	1-, 2-, 又は 3-メチル-4-インダノール	0.36
3-エチル-4-メチルフエノール	0.05	(3-メチル-4-インダノール?)	
5-エチル-2-メチルフエノール	0.05	1-, 2-, 又は 3-メチル-5-インダノール	1.45
3-正プロピルフエノール	0.05	(1-メチル-5-インダノール?)	
4-正プロピルフエノール	0.51	メチル-5-インダノール (6-メチル-5-イ	0.02
4-イソプロピルフエノール	0.05	ンダノール	
2,3,6-トリメチルフエノール	0.05	7-メチル-5-インダノール	0.41
3,4,5-トリメチルフエノール	0.53	計	6.31
2,3,5,6-テトラメチルフエノール	0.17	4-インデノール	0.10
2-メチル-5-イソプロピルフエノール	0.05	5-インデノール	1.09
3-メチル-5-正-プロピルフエノール	1.14	1-, 2-, 又は 3-メチル-4-インデノール	0.56
2-エチル-6-正-プロピルフエノール	1.03	メチルインデノール	0.33
3-エチル-4-正-プロピルフエノール	0.47	1-, 2-, 又は 3-ポリアルキル-4-インデ	0.53
4-エチル-3-正-プロピルフエノール	0.95	ノール	
4-イソプロピル-3-正-プロピルフエノール	0.54	計	2.58
2,4-ジ-正-プロピルフエノール	0.53	2,3又は2,6-alkylalken-1-	0.01
2,4又は3,4-ジアルキルフエノール?	0.06	ylphenol (3-methyl-2-	
計	6.28	propen-1-ylphenol)	
4-インダノール	2.10	アルケニールフェノール I	0.02
5-インダノール	1.97	アルケニールフェノール II	0.004
		アルケニールフェノール III	0.12

成 分	wt% ^a	成 分	wt% ^a
メチル-1-インダノン(4-メチル-1-イン ダノン?)	0.06	ジメチル-1-ナフトール (5,7-ジメチル-1-ナフトール?)	0.18
メチル-1-インダノン(6-メチル-1-イン ダノン?)	0.05	1-メチル-2-ナフトール	0.06
ケトン(アルキルインダノン)	0.12	メチル-2-ナフトール (3-メチル-2-ナフトール?)	0.03
3,4-Linuclearphenol	0.22	メチル-2-ナフトール (4-メチル-2-ナフトール?)	0.43
シクロアルケニールフェノール I?	0.02	メチル-2-ナフトール (6-メチル-2-ナフトール?)	0.04
シクロアルケニールフェノール II?	0.17	メチル-2-ナフトール (7-メチル-2-ナフトール?)	0.18
2-シクロヘキシルフェノール	0.81	8-メチル-2-ナフトール?	0.07
2-アルキルシクロアルキルフェノール I	0.06	計	1.174
2-アルキルシクロアルキルフェノール II	0.04	脂肪族カルボン	
メチル-2-, 3-, 又は4-フルオレノール	0.25	沸点 238~251°	
計	2.49	" 251~258	
2-フェニールフェノール	0.31	" 258~260	
3-フェニールフェノール	0.11	" 260~270	
4-フェニールフェノール	1.46	" 270~280	
計	1.88	" 280~297	
1-ナフトール	0.80	" 297~300	
2-ナフトール	0.17	" 300~325	
5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフトール	0.09	" 325~331	
5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフトール	0.09	計	2.21
4-メチル-1-ナフトール	0.16	I から XXIV 迄の未知成分	
アルキル-1-ナフトール(2-エチル-1-ナ フトール?)	3.38	計	3.48
ジメチル-1-ナフトール(2,5-又は2,7-ジ メチル-1-ナフトール?)	0.03	a) タールの 0.89 wt % に相当する 高沸点 酸性油 (231~約360°) 残渣 50% による。	
ジメチル-1-ナフトール (2,6-ジメチル-1-ナフトール?)	0.03		

2-2 西独特許による多段抽出法

抽出剤に水もしくは液体有機溶剤を用いて適当な温度、圧力で段階的にフェノール類の抽出を行い、これを個々の諸成分またはフェノール混合液として分留または再結晶法により精製する方法である。タール重油およびガス状タール中に存在するフェノール同族体とフェノールが、水および有機溶剤水溶液中では臨界温度がかなり相違することに着目して、抽出温度を適当に選択して分離する操作法である。

個々の抽出液は冷却すると1~3%程度のフェノールを含む水溶液と、2~10%程度の水分を含む濃度の高いフェノール相に分離されてくるのでこれらを分別し、後者の水分を除去して蒸留または再結晶法により精製してフェノールを個々の成分として採取する。

1) Ger. P. 1,001,279

使用される溶媒の被抽出液に対する割合は50:50程度であるから、抽出するに際しては最少50%の水または溶媒を添加する必要がある。下表は液状のSO₂で褐炭タールの重質油を抽出した結果である。

抽出段階	抽出温度℃	抽出液中に含有される物質の分別蒸留
1	65 ~ 70	純フェノール
2	120 ~ 165	o-クレゾール m-及びp-クレゾール混合物
3	170 ~ 190	o-クレゾール (残部) m-及びp-エチルフェノール 3,4-ジメチルフェノールと少量の3,5-ジメチルフェノール
4	190 ~ 200	3,5-ジメチルフェノール
5	200 ~ 220	o-エチルフェノール 2,3-ジメチルフェノール 3,4,5-トリメチルフェノール
6	220 ~ 240	2,6-ジメチルフェノール o-正, p-正プロピルフェノール
7	250 ~ 300	o-イソプロピルフェノール 2,4,6-トリメチルフェノール 3,5-ジエチルフェノール 及び2,3,5,6-テトラメチルフェノールの混合物 最後の混合物は、分別再結晶により個々の成分に分離した。

水に代る有機溶媒としては、メタノール、脂肪族アルコール、蓆酸、醜酸イソブチル、有機酸のアルカリ塩(たとえば醜酸ソーダ)等があげられる。

水-メタノール混合液を用いて褐炭タール燃料油を抽出した場合の結果を次表に示す。

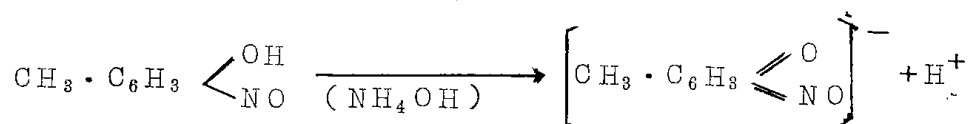
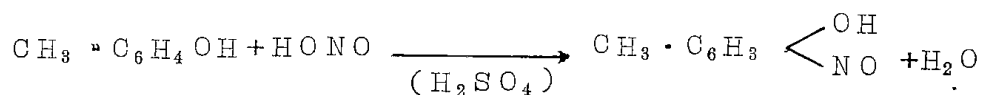
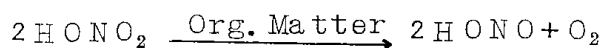
抽出段階℃	抽出剤 (水と)			
	5%メタノール	10%メタノール	20%メタノール	40%メタノール
1	50 ~ 55	40	10	—
2	125 ~ 150	115 ~ 135	85 ~ 110	35
3	180	170	145	65 ~ 80
4	210	200	170	120
5	230	220	200	145
6	235 ~ 245	235	210	160
7	250 ~ 290	250 ~ 280	225 ~ 260	175 ~ 200

3 化学反応を応用したタール酸の成分検索ならびに分離法

3-1 ニトロソ化法による比色定量¹⁾

3-1-1 発色速度と呈色安定度

フェノール類に硝酸，亜硝酸ナトリウムを作用させて生成するニトロソ化合物はアルカリ性溶液において強く呈色するので，この色を比色定量することによりフェノール類の定量を行う方法である。本報告では亜硝酸塩を作用させ，生成するニトロソ化合物がアルカリ性溶液においてキノイド塩を形成し強く呈色する。その反応は次式に示すように考えられている。



m-クレゾールの場合の呈色は緑色がかつた黄色，p-クレゾールの場合には橙色がかつた黄色で，いずれの場合もキノン型として呈色を起す。室温 15~20℃ では約 15 分間に 90~95% 発色するが，最大となるのは 2 時間後でそれより 48 時間程度は呈色安定である。その状態において光電分光光度計による透過率測定の結果を第 19 表に示し，その結果発色操作の放置時間は室温では 2 時間で充分であると認めている。

第 19 表 発色速度と呈色安定度

放置時間 (hr)		0.5	1	1.5	2	2.5	3	6	10	24	48
透過率	(測定波長) 460mμ	54.0	53.0	52.8	52.0	51.8	52.0		52.0	51.9	51.9	52.0
	(") 480mμ	77.0	76.5	76.0	75.8	75.8	75.5		75.8	76.0	75.8	76.0

{ 試料 m-クレゾール 1.6mg/50CC
室温 20℃(恒温)

次に測定波長の決定と，特定波長における最適濃度を決定するために，被検液のスペクトル特性曲線を求め(第 23 図)，本法における測定波長は 460~500mμ の範囲内で選択すべきであることを認めている。

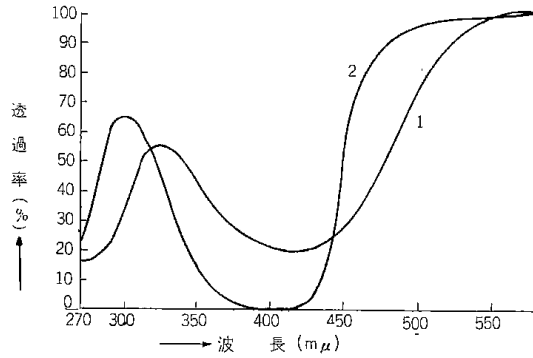
3-1-2 試料濃度の選定

機器よりくる誤差の少ない測定範囲を最適濃度として選ぶべきで，試料濃度が低い場合は呈色

1) 穴沢・植竹，「クレゾール異性体の比色分析法の研究(第 1 報)」，ニトロソ化法による m-, p-クレゾール混合物の比色定量，「コールター」，12, 72~76 (1960)。

59

も弱く、第20表に示された実験値より明らかなように試料濃度—透過率関係は0.7mg/50CCより稀薄であれば、m-, p-クレゾール吸収特性曲線図(第23図)より選択した測定波長範囲は460~500m μ では透過率が高いため、測定誤差が大きくなり不適當である。また濃度が高過ぎる場合は呈色が強く、透過率が低過ぎる結果、機器よりくる誤差が大きくなり測定値にバラツキ多くBeerの法則に適合しなくなる。以上のごとくして濃度選定を検討の結果、1.0~1.6mg/CC程度の範囲が適當であるとしている。



第23図 m-, p-クレゾールの吸収特性曲線
 1) 1.0mg/50CC p-クレゾール
 2) 1.0mg/50CC m-クレゾール

3-1-3 検量線の作製

検量線を作るには透過率より求める方法と、吸光度(透過率の逆対数, $D_\lambda = \log I_0/I$, I_0 はblankの透過率, I は被検液の透過率, 従つて $D_\lambda = 2 - \log I$)より求めるもので、エルマ光電光度計4型の透過率目盛の読みをそのまま直接使用する。先づ0.7~1.6mg/CCの各種濃度の標準試料を準備し、次に0.7mg/CCのp-クレゾール標準液をメスピペットを用いて、0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0CCと、別々の11ケの50CCのメ

第20表 m-, p-クレゾール混合物の各種濃度の透過率測定(その1)

[測定波長480m μ]

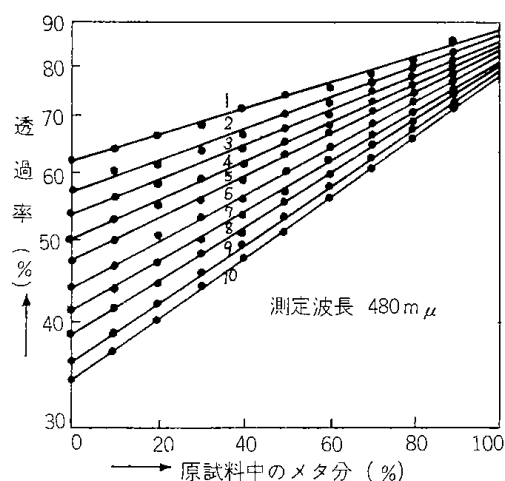
混合試料中のメタ分物	m-クレゾール 0.7mg/50 CC	m-クレゾール 0.8mg/50 CC	m-クレゾール 0.9mg/50 CC	m-クレゾール 1.0mg/50 CC	m-クレゾール 1.1mg/50 CC
	p-クレゾール 0.7mg/50 CC	p-クレゾール 0.8mg/50 CC	p-クレゾール 0.9mg/50 CC	p-クレゾール 1.0mg/50 CC	m-クレゾール 1.1mg/50 CC
	透過率(T%)	透過率(T%)	透過率(T%)	透過率(T%)	透過率(T%)
0	62.5	57.7	54.5	51.1	47.9
10	65.1	60.8	56.5	53.5	50.3
20	66.9	61.9	59.0	55.9	53.8
30	69.1	64.5	62.1	59.2	56.1
40	72.1	67.1	64.5	61.6	59.5
50	74.5	70.8	68.2	65.2	63.2
60	76.0	72.7	70.5	68.5	67.0
70	79.2	77.2	75.0	72.2	70.4
80	81.8	82.1	78.2	74.9	73.0
90	87.2	86.5	81.9	80.1	79.2
100	88.2	87.0	85.5	84.8	83.7

第20表 (続・その2)

	m-クレゾール 1.2mg/50 CC	m-クレゾール 1.3mg/50 CC	m-クレゾール 1.4mg/50 CC	m-クレゾール 1.5mg/50 CC	m-クレゾール 1.6mg/50 CC
	p-クレゾール 1.2mg/50 CC	p-クレゾール 1.3mg/50 CC	p-クレゾール 1.4mg/50 CC	p-クレゾール 1.5mg/50 CC	p-クレゾール 1.6mg/50 CC
混合試料中 のメタ分(%)	透過率(T%)	透過率(T%)	透過率(T%)	透過率(T%)	透過率(T%)
0	44.6	42.0	38.9	36.6	34.5
10	48.0	44.3	42.2	39.1	37.5
20	51.3	47.6	44.5	42.3	40.6
30	53.2	51.0	48.8	45.0	44.3
40	56.0	54.0	52.1	49.5	47.9
50	59.4	58.1	56.0	53.6	52.0
60	64.0	62.2	59.8	57.7	56.2
70	68.0	66.4	64.7	62.9	61.3
80	73.1	70.8	69.5	68.0	66.7
90	77.5	75.5	74.2	72.6	72.0
100	82.5	81.2	80.9	79.0	77.8

スプラスチックに採取し、この各々に0.7mg/CCのm-クレゾール標準液を加えて、正確に全量を1CCとする。これに緩衝液を加え5CCとした後、既述の様に操作して発色させ測定操作に移る。第20表は同様の操作を測定波長480mμにとり、1.6mg/50CCまでの各濃度のものについて検討した結果である。

第24図は第20表の結果を片対数目盛方眼紙の縦軸に透過率を横軸にクレゾール混合物中のメタクレゾール含有量(%)をとつてグラフを画いたものである。



第24図 m-, p-クレゾール混合物の各種濃度検量線

3-1-4 検量線図作製とその使用法

第24図に見られるようにm-, p-クレゾール混合物の透過率曲線は測定全領域にわたり、濃度と透過率(または吸光度の場合も同様)は大体直線性を示し Lambert-Beerの法則に適合する故、第20表、第24図の結果より、即ちm-, p-クレゾール純成分の3, 4の異なつた濃度の試料を調製し既述のように発色させ透過率を測定しグラフ上にこれらのm-, およびp-クレゾールの点を取り、それを結び10等分してそれぞれの等分点を結び直線を描けば第25図のような検量線図が得られる。

この検量線図を求めつくと未知試料の品位を容易にかつ迅速に精度も比較的よく測定し得る。

3-1-5 測定結果の再現性ならびに精度^{1) 2)}

クレゾール異性体のニトロソ化法による比色分析において、その測定結果の再現性ならびに測定精度に関して検討し、操作上の細かい問題で注意すべき事項を次のように示している。

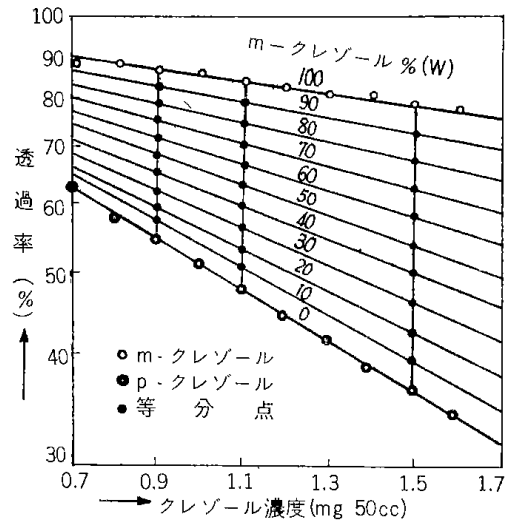
(イ) 発色試薬添加後の放置温度は可及的低温の方が安定性が良いが、低過ぎると結晶の析出のため測定不能となり、即ち1.2~1.6mg/50ccの濃度では15~20℃程度が可。

(ロ) 発色操作の際、アンモニアのアルコール溶液を加えてアルカリ性とする際は水冷して発熱を抑制する必要がある。

(ハ) 透過率(又は吸光度)測定に際しては迅速に測定せぬとpHの変化による測定値の誤差が生じ、従つて測定に熟練し、又測定用セルにふた付して揮発成分の減少を防止するがよい。

(ニ) 光の影響については、特に強い直射日光が当らぬ限り影響は殆ど無く考慮する要はない。

なお工業用粗クレゾール、メタクレゾール酸1号、2号等を定量する場合の影響成分と考えられるフェノール、o-クレゾールおよび2,6-キシレノールの3成分が種々な割合に混入した場合の測定結果に及ぼす影響について、これらが単独に混入する場合に試料クレゾールの2%以下なれば影響は少い。また3成分が同時に混在した場合も2%程度の混入は精度には大した影響はみられないとしている。



第25図 m-, p-クレゾール検量線図

3-2 ホルムアルデヒド樹脂化による分離法³⁾

低沸点クレゾール酸中に存在する各種フェノール異性体の分離精製法に関して、米国のペンシルヴァニア州ピッツバーグにあるConsolidation石炭会社の研究陣は、ホルムアルデヒドを使用しフェノール異性体を選択的に樹脂状化することにより巧みに分離しているのでその概要を簡単に示す。

商品として価値ある低沸点クレゾール酸は160~230℃の留分中に含まれ、その主なものにフェノール、o-, m-, p-クレゾール、2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-キシレノールおよびm-, p-キシレノール等がある。この中、沸点が最も低いフェノールは蒸

1) 穴沢・植竹, 「クレゾール異性体の比色分析法の研究(第2報)」, ニトロソ化法における操作上の二、三の注意, 「コールター」, 12, 115~118, (1960).

2) 穴沢・植竹, 「クレゾール異性体の比色分析法の研究(第3報)」, 光電比色法によるm-, p-クレゾール混合物の定量に及ぼす共存不純物の影響, 「コールター」, 12, 157~59, (1960).

3) U.S.P. 2,931,787

留によつて単離されるが、残留するクレゾール酸の中、o-クレゾールと2,6-キシレノール、m-クレゾールとp-クレゾール、2,4-キシレノールと2,5-キシレノール、m-エチルフェノールとp-エチルフェノールは、それぞれ同沸点留分中に共存し、残りの2,3-, 3,4-および3,5-キシレノールはその沸点がかなり相違しているので蒸留により容易に精製される。第21表は低沸点クレゾール酸中に存在する各種フェノール異性体の沸点である。

これらの留分中、III, IVおよびVIはフェノール異性体が共存していて蒸留、抽出、結晶等の通常の精製法では分離できない。

m-クレゾールの主要な用途の一つとして、ホルムアルデヒド縮合樹脂があげられるが、留分IV中の2,5-キシレノールおよび留分VI中のm-エチルフェノールについても同様で、これら3種のフェノール類を粗クレゾール酸から分離除去できれば問題は簡単になるので、ホルムアルデヒド樹脂混合物として粗クレゾール酸中より採取する方法を考案している。ここに得られたホルムアルデヒド縮合樹脂も工業面の用途が見出されている。

第21表 クレゾール酸類の沸点

留分	主要成分	沸点(°C)
I	フェノール	180
II	o-クレゾール	191
III	{ 2,6-キシレノール	201
	{ m-クレゾール	202
IV	{ p-クレゾール	202
	{ 2,4-キシレノール	212
V	{ 2,5- "	212
	{ 2,3- "	214
VI	{ m-エチルフェノール	218
	{ p- "	218
VII	3,5-キシレノール	220
VIII	3,4- "	225
IX	トリメチルフェノール	230

その分離法は、触媒としての強酸の存在下で粗クレゾール酸中に存在するm-クレゾール、m-エチルフェノールおよび2,3-, 2,5-, 3,4-, 3,5-キシレノール、それぞれ1mO1当りホルムアルデヒド0.8~1.2mO1で処理する。反応が完結するとm-クレゾール、2,5-キシレノールおよびm-エチルフェノールはホルムアルデヒドと重合して透明な熱可塑性樹脂を生成し、未反応のフェノール異性体は粗クレゾール酸中に残留する。

触媒としては比較的廉価で操作が簡便な点で濃硫酸が好適であり、その使用量は粗クレゾール酸の10wt%程度である。また稀硫酸、硫酸等も触媒として使用可能とされる。石灰もしくは苛性ソーダで触媒を中和する。反応温度の適用範囲は50°C~100°Cであるが、反応温度を100°C以下に保つと収量が極めて良いという結果が見出されている。反応を完結するに要する時間はその反応温度に関係があり、100°Cではホルムアルデヒドが完全に消費されるに要する時間は約30分である。粗クレゾール酸中のm-クレゾール、2,5-キシレノールおよびm-エチルフェノール含有率が40%以下の場合には特に有効である。第22表にクレゾール酸中におけるフェノール異性体の分布量を示す。

この表からm-, p-クレゾール留分の50~70%がm-分、2,4-, 2,5-キシレノール留分の35~75%が2,4-キシレノール分、粗クレゾール酸中のエチルフェノール留分の55~85%がm-エチルフェノール分からなることが分る。全クレゾール酸中に存在するp-クレゾール、2,4-キ

第22表 粗クレゾール中におけるフェノール類の分布量

原 料	高温タール	低温タール		石油系酸性油
		I ₁	I ₂	
フェノール (wt%)	28.4	14.2	12.4	14.2
o-クレゾール	13.8	15.6	14.7	17.4
2,6-キシレノール	—	—	—	0.9
m-クレゾール	23.7	14.2	18.7	17.7
p- "	12.5	10.4	15.7	8.0
2,4-キシレノール	4.5	16.7	5.1	9.9.0
2,5- "	2.5	8.8	8.1	7.1
2,3- "	1.3	3.7	2.2	2.4
3,4- "	2.8	1.1	6.3	8.5
3,5- "	6.3	8.8	6.0	5.5
m-エチルフェノール	2.4	4.7	6.2	} 8.5
p- "	1.0	1.0	4.4	
トリメチルフェノール				4.5

1. 回転炉で瀝青炭を乾留して得たもの 2. 流動低温乾留生成物

シレノールおよびp-エチルフェノールの含有率は、フェノールを除いて計算すれば、それぞれ約9~18%, 6~20%, 1~6%である。

次に本法でフェノール異性体を除去する際に、触媒を使用した場合と然らざる場合との実験結果を第23表に示す。B欄の操作時間は30時間で、A欄は30分である。

更に触媒としてアルカリを用いた場合についても検討を試みている。使用量は処理すべきクレ

第23表 クレシル酸の分離

成 分	%	未反応フェノール類の wt%	
		A 触媒として酸を用いた場合	B 触媒を使用しない場合
A-フェノール			
B-o-クレゾール	1.6	1.2	0.9
2,6-キシレノール	2.3	2.4	4.2
C-m-クレゾール	21.9	3.5	16.0
p- "	15.6	25.6	27.8
D-2,4-キシレノール	16.2	37.8	29.3
2,5- "	8.1	0.0	1.4
E-2,3- "	1.5	0.0	0.3
F-m-エチルフェノール	7.0	3.8	4.9
p- "	6.1	13.2	9.1
G-3,5-キシレノール	7.6	1.8	0.6
H-3,4- "	7.0	0.0	2.0
I-トリメチルフェノール	5.0	10.7	3.5

ゾール酸の1 wt %としたが、実験結果の分析は生成された樹脂が熱硬化性のため異常を示したと述べている。第24表は触媒にアルカリを用いた場合(A欄)と然らざる場合(B欄)との実験結果の比較を示す。

第24表

成 分	%	未反応のクレゾール酸	
		A	B
留分(第21表参照)			
C-p-クレゾール純度	41.6	87.9	63.5
D-2,4-キシレンール純度	66.7	100	95.5
F-p-エチルフェノール純度	46.7	77.7	65.0

3-3 附加化合物による分離法

3-3-1 メチルアルコールによる方法¹⁾

メチルアルコールが、デ-またはトリ-メチルフェノール類と附加化合物を生成することを見出し、石炭タールまたは褐炭タール中に含有されているメチルフェノール類の分離にメチルアルコールを使用する方法を提案している。メチルフェノール類とメタノールとから生成される附加化合物の量は、原料タール留分中におけるメチルフェノール類の含有率とメタノール処理液の濃度とに左右される。また附加化合物の生成される温度は下表に示したように、個々の異性体とメタノール処理液の濃度によりそれぞれ特定の範囲がある。

	水-メタノール混合溶液中のメタノール含有量				
	5%	10%	20%	40%	50%およびそれ以上
	附加化合物の生成温度				
2,3-ジメチルフェノール	—	—	—	20℃まで	30℃およびそれ以上
2,5- "	20℃までの温度範囲				40℃ " "
3,4- "	—	15℃までの温度範囲			
3,5- "	—	1~2℃	4~5℃	9~10℃	25℃およびそれ以上

またデ-およびトリ-メチルフェノール類のすべてが必ずしもメタノールと附加化合物を生成するとは限らない。フェノール基に直接隣接する2つの位置が他の基によつて置換されていないもの、およびOH基の隣りの位置とOH基に対してパラ位が置換されていないものは附加化合物を生成する。従つてデ-メチルフェノール類にあつては、2,3-, 2,5-, 3,4-, 3,5-ジメチ

1) Ger. P. 1,043,341

ルフェノールはメタノールと附加化合物を生成するが、2,4-, 2,6-異性体では附加化合物を生成しない。以上の性質を利用すれば蒸留で分離不可能のこれら両異性体を前記4種類のジメチルフェノールから分離することが可能となる。

2,3-, 2,5-, 3,4-, 3,5-ジメチルフェノールは前掲の表の特性を利用して1部分は分離可能であるから、更に沸点の相違より蒸留すれば分離される。

次にトリメチルフェノール類であるが、メタノール溶液と附加化合物を生成するものは3,4,5-および2,3,5-異性体だけであり、2,4,6-, 2,3,4-, 2,3,6-, 2,4,5-トリメチルフェノールはメタノール溶液と附加化合物を生成しない。

石炭タールのフェノール留分中からフェノール、クレゾールおよび不必要な成分を分離してジメチルフェノール類(キシレノール類)に富む留分を部分的に採取し、これを更に細かく分留してその組成をクロマトグラフィーにより分析した。下表にその分析値を示す。

クレゾール	7	wt%
2,4-キシレノール	17	"
2,5-キシレノール	21	"
2,3-キシレノール	14	"
3,4-キシレノール	24	"
3,5-キシレノール	4	"
m-およびp-エチルフェノール	10	"
メントール	3	"
	<hr/>	
	100	"

処理すべきキシレノール留分の分離は次のようにして行われている。

上述の試料100gを約50℃に加熱し、メタノール溶液(メタノール:水=80:20)約25gを加え攪拌しながら徐冷する。

+38℃でメタノールによる2,3-ジメチルフェノールの附加化合物が分離されてくるから、これを皿の中に移し手早く濾別する。

更に冷却して+27℃に達するとメタノールによる2,5-ジメチルフェノールの附加化合物が分離されてくる。これを同様に濾別する。

濾液に水を加えてメタノール:水の割合が70:30となるように稀釈する。

+23℃で3,5-ジメチルフェノールの附加化合物が分離され、その濾液から+9℃で3,4-ジメチルフェノールの附加化合物が分離されてくる。これを同温度の下で濾別する。

2,4-ジメチルフェノールは+27℃以下の温度で得られた濾液中に、クレゾール、メタおよびパラ-エチルフェノールおよびメントールの1部とともに存在する。溶媒を除去した後の混合残留液は約40gで、2,4-ジメチルフェノールはその約50%に相当する。これを蒸留法

で分取する。

100gの原試料液を使つて次のような実験結果が得られている。

2, 3 - デメチルフエノール	12g
2, 5 - デメチルフエノール	18 "
3, 5 - デメチルフエノール	5 "
3, 4 - デメチルフエノール	21 "
2, 4 - デメチルフエノール	20 "

(最後の濾液より)

76g

3-3-2 尿薬による方法¹⁾

フェノール類を不純物として含むm-クレゾールを尿素で処理すればm-クレゾールは尿素と附加化合物を生成するので、これをフェノール類と分かち水もしくは酸で、得られた附加化合物を処理し更に真空蒸留または水蒸気蒸留してそれらの諸成分とする。m-クレゾールと尿素との附加化合物をフェノールから分離するには四塩化炭素が溶剤として使用されている。これは操作上種々の欠陥があつたので、原液を尿素で処理して得られた尿素附加化合物を、ハロゲン化炭化水素—たとえばメチレンクロライド、塩化メチル、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、四塩化エチレン、塩化プロピル、塩化イソプロピル、塩化ブチル、塩化イソアミル等—で分解する。この場合、m-クレゾール、尿素附加化合物が分解する温度より低い温度でフェノール類のみが溶解するハロゲン化炭化水素を選ぶと便利である。また分解温度は尿素が安定な温度に保つことが望ましい。

実験として試料500g(m-クレゾール含有率82wt%)に333gの尿素を加え攪拌しながら、100~120℃に加熱して溶解する。それを冷却し固形状の析出物にハロゲン化炭化水素2gを加えて分解し約2時間攪拌して濾別する。この濾液中よりo-, p-クレゾール、キシレノール分135gおよび尿素6gが得られ、純粋なm-クレゾール尿素附加化合物668gを得る。

m-クレゾール尿素附加化合物を分解するには、メチレンクロライド1~2.5gを加え、2時間半程強く攪拌して後、冷却し未反応の尿素を濾別し、2N硫酸300ccで溶剤(尿素含有率約9%)を処理、乾燥後蒸留する。融点10.5℃の精製m-クレゾール300gが得られる。更に蒸留すれば、融点11.4℃の純度の高いm-クレゾールとなる。収量約62%、尿素回収率約82%である。

メチレンクロライドの代りにトリクロ、エチレンを使用した場合は、分解させるに要する時間および溶剤使用量が増加する。

1) GER. P. 943,886

1)
3-3-3 o-キシリチンによる方法

m-エチルフエノール(3-オキシ-1-エチルベンゾール)は有機化学工業の各種の製品製造上極めて価値の高い原料であり、たとえばこれを使つて尿素、染料、医薬品等が合成されている。従来はm-エチルフエノールは合成により製造されてきたが、タール酸の分留によつて得られるキシレノール留分は、キシレノール異性体の他に、エチルフエノール、多価フェノールおよびフェノールエーテル等を含有している。特に褐炭を乾留して得られる褐炭タールのキシレノール留分は、その大部分がm-およびp-エチルフエノールから成つているので、これらを経済的に分離することは極めて有意義である。

褐炭タール重質油分を蒸留してそのキシレノール留分をとり高性能の精留塔で常圧もしくは減圧蒸留して更に沸点範囲の狭い留分に区切り、m-エチルフエノールの沸点に最も近い216~218℃の留分をとる。次にこの留分中に存在するp-エチルフエノールを無水の稀酸で処理してこの物質を除去する。

こゝに得られる濾液(原留分の60~65%)は40~50%のm-エチルフエノールを含むので、その1kg当り500gのo-キシリチンを添加する。次に石油エーテル約5ℓで稀釈し4~6時間氷浴中に放置すると結晶状化合物約500gが分離されてくるのでこれを濾別し、石油エーテルで洗滌し、必要とあれば石油エーテルから再結晶させる。

精製した分子状化合物(融点41℃)を10%炭酸ソーダ液1ℓで原成分に分解し、水蒸気蒸留してo-キシリチンを除去し10%の塩酸1ℓで処理すると沸点217~218℃の精製m-エチルフエノール約240gが得られる。

上述した反応条件の下では、m-エチルフエノール以外の大部分のフェノール類はo-キシリチンと結晶性の分子状化合物を生成しないけれども1,3,5-キシレノールおよび1,2,4-キシレノールだけは例外なので、これらをあらかじめ除去しておく必要がある。

本技術資料の作成に当り、懇切な御指導を賜つた当試験所第一部の伊集院部長、緒言を担当下された第二部の佐藤課長、原稿の修正を戴いた第一部の田中課長、調査の上でいろいろ御親切な援助をされた科学技術庁研究調整局の館林技官、以上の各位に対し謝意を表します。

4. 参 考 文 献

4-1 クロマトグラフィー

“クロマトグラフィーによるコールタール成分の検索,” 船久保・川崎, 「コールタール」, 1, 193-5 (1949).

Precipitation chromatography in qualitative semimicroanalysis, A. I. Komlev et. al., Zhur. Anal. Khim., 8, 217-19 (1953).

“石油およびタール製品のクロマトグラフィーによる分離,” 佐藤他, 「燃協誌」, 33, 424-32 (1954).

Separation of phenols by partition chromatography, T.R. Sweeney et. al., Anal. Chem., 25, 1358-63 (1953).

Physical-chemical basis for obtaining and separating the phenol fractions of coal-tar and low-temp. brown-coal tar, I. The basis for the chromatographic methods of separation, W. Ruppert, Brennstoff-Chem., 36, 68-78 (1955).

Chemical composition of tar from the low-temp. carbonization of Cheremkhov Basin coal, II. The adsorption series for the components of the low-temp. tar, I. V. Kalechits et. al., Trudy Vostochno-Sibir. Filiala, Akad. Nauk S. S. S. R., Ser. Khim., (1955) No. 3, 5-12, 13-18, V. Application of adsorption analysis to the investigation of phenols and bases, I. V. Kalechits et. al., ibid, 30-4.

Ion-exchange chromatography of coal tar and pitch, J. D. Brooks, Chem. & Ind. (London), 313-7 (1956).

Application of chromatographic analysis to the investigation of primary tars and their hydrogenation products, I. V. Kalechits et. al., Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S. S. S. R., Inst. Geokheim. i Anal. Khim., 6, 97-121 (1955).

Chromatography of aromatic isomers. V. Determination of xylenols and ethylphenols by partition chromatography on silica gel, J. Frank, Chem. Listy, 50, 547-52 (1956).

Phenolic components of tars, II. Chromatographic separation of phenolic components, E. Terres et. al., Brennstoff-Chem., 36, 162-9 (1955).

Theory and practice of liq.-liq. partition chromatography of

- phenols, D. White et. al., Anal. Chim. Acta, 16, 439-49 (1957).
- Analysis of low-temp. tar phenols boiling up to 234°C, G. Karr, Jr., et. al., Fuel, 37, 227-35 (1958).
- Chromatographic identification of phenols in tar acids from low-temp. tar oils, B. Bhushan, A. N. Dharmapuri et. al., J. Sci. Ind. Research (India), 178, 385-6 (1958).
- “タール酸類のペーパークロマトグラフィーについて,” 根来, 「工化誌」, 59, 546-7 (1956).
- Chromatographic analysis of tars, C. F. Cullis et. al., Chem. & Ind. (London), 1212-14 (1957).
- Gas-Liq. Chromatography, I. Retention-volume data of certain tar acids, L. Irvine et. al., J. Appl. Chem. (London), 8, 3-6 (1958).
- Orientation analysis of brown-coal tar by chromatographic decomposition, E. Leibnitz et. al., Brennstoff-Chem., 39, 87-90 (1958).
- Characterization of low-temp. tars by chromatography, M. Vahmann, Chem. & Ind. (London), 1125 (1959).
- Analysis of coal tar oils by means of thin-layer (sillica gel) chromatography, H. J. Petrowitz, Material prüfung, 2, 309-310 (1960).
- Selection of adsorbents for the chromatographic separation of the middle tar fraction obtained from the low-temp. carbonization of bituminous coal, P. S. Makovetskii, Akad. Nauk Ukr. S. S. R. Inst. Tsploenerget. Zbinnik, No. 17 (1959).
- Column chromatography in the analysis of creosote, Richard W. Prisko et. al., Am. Soc. Testing Materials, Spec. Tec. Publ., No. 275, 22-8 (1960).
- Comparison of conventional methods of determining useful carbon compounds with gas-chromatographic and spectroscopic analysis, E. Eckhardt, H. O. Heinze, Brennstoff-Chem., 42, 136-40 (1960).
- Separation of mixtures of phenols by gas/liq. chromatography, C. Bergmann, J. Chromatography, 2, D8. (1959).
- Separation of dihydric phenols by gas/liq. chromatography,

- J. Janak et. al., Collection Czech. Chem. Comm., 24, 1960-6 (1959).
- Separation of the C₉-C₁₄ phenols by paper chromatography, J. Macák et. al., Collection Czech. Chem. Comm., 25, 301-3 (1960).
- Separation of phenols by gas/liq. chromatography, D. S. Payn, Chem. & Ind. (London), 20. 8. 60, 1,090.
- Separation of phenols by absorption chromatography, L. Nebbia et. al., Gazz. Chem. ital., 89, 1397-1401 (1959).
- Chromatographic analysis of phenols on acetylated paper, B. Hočevar, Vestnik sloven. kemi. društva, 6, 1-8 (1959).
- Detection of o-dihydroxy phenols by paper chromatography, L. Jurd, J. Chromatog., 4, 369-75 (1960).

4-2 抽出法

- Fractional extraction process for recovery of pure tar acids, M. B. Neuworth et. al., Ind. Eng. Chem., 43, 1689-94 (1951).
- Identification and determination of low-boiling phenols in low-temp. coal tar, C. Karr, Jr., et. al., Anal. Chem., 30, 1413-16 (1958).
- Recovery of phenols from the tar-fraction semicoking of coal with water solutions of methanol, A.V. Mazov et. al., Khim. i Tekhnol. Topliv i Masel, 3, No. 10, 44-8 (1958).
- Extraction of phenols from phenolic oils, B. P. 815, 754.
- Recovery of phenolics from tar distillation waste liquors via solvent extraction, Pur-due Univ. Eng. Exptl Sta., Eng. Bull, 96, 1-11 (1960).
- Solvent extraction of low-temp. tar, U. S. P. 2,955,079.
- Separation of alkylated phenols by solvent extraction, U. S. P. 2,969,401.
- Extraction of tar acids with monoethanol amine, U.S. Bur. Mines, Rept, Invest. No. 5705. 27pp (1961).
- Counter-current distribution study of phenols, separation of phenol homologs from low-temp. tars, N. C. Saha et. al., J. Science and Research (India), 19A, 379-84 (1960).
- Phenol extraction from tar fractions with caustic soda, Rudolf

Kubička, Czech. P. 90,663.

Analysis of high-temp. coal tars by solvent extraction, G. V.

Blunt et. al., J. Inst. Fuel, 34, 295 (1961).

Extraction of tar acids from low-temp. lignite tar by using aqueous methanol and hexane, H. R. Batchelder et. al., Ind. Eng. Chem., 52, 131-6 (1960).

Removal of thiophenol from tar acids by a double solvent extraction, using methanol and a mixture of paraffin and or cycloparaffin, U. S. P. 2,910,507.

Extraction of pure phenols from crude or from phenolic oils with an alkali metal phenolate lye, B. P. 815,568.

Recovery of phenols from tars by stepwise extraction with water or aqueous solution of solvents, methanol, aliphatic alcohol, Ger. P. 1,001,279.

Separation of alkylphenol by partition between two immiscible solvents, saturated non-aromatic hydrocarbon and a glycol or monoethanolamine, U. S. P. 2,969,401.

4-3 化学反応の応用

“尿素附加によるクレゾール異性体の純粋分離について,” 穴沢, 「工化誌」,

58, 231-3 (1955).

Treatment of the original low-temp. tar with liq. NH_3 .

Ishida et. al., Oil Gas J., 52, No. 44, 86-91, 109-110, 112 (1954).

Dephenolization of pyrogenous liquors with simple vinyl ethers.

A. V. Bogdanova et. al., Zhur. Priklad Khim., 30, 1872-4.

Purification of m-cresol by converting it to its adduct with urea. Ger. P. 943,886.

Separation of the lower phenols from their higher homologues or crude aromatic mixtures by treatment with hexamethylene tetramine. U. S. P. 2,697,122.

Determination of phenol in lignite tar. A. Diericks and G. Heiniker, Freiberg. Forsch., A36, 82-94 (1955).

Dephenolation of tar fraction from low-temp. carbonization by the use of aqueous sodium hydroxide solutions. Czech. P. 90,663.

- Recovery of m-cresol from crude cresols by treating with sodium acetate. Japanese P. 7,075 (1955).
- Separation of m-cresol from a cresol mixture by treating with sodium acetate. Ger. P. 12,822.
- Purification of cresols and other phenols by treating with potassium-cyanide or ferro-cyanide solution. Japanese P. 30-7,075.
- Identification of phenols from primary coal tar by preparation of their aryl glycolic acid. A. I. Khalturin, Izvest. Akad. Nauk Kazakk. S. S. R., Ser. Khim., No. 8, 154-65 (1955).
- Determination of phenol and o-Cresol in their mixtures (by making their additional compounds with formaldehyde). M. Krahl, Kunststoffe, 45, 224-5 (1955).
- Separation of phenolic isomers from crude phenols by selective resinification with formaldehyde. U. S. P. 2,931,787.
- A process for separating 2,4- and 2,5- xylenols by alkylation with di-isobutylene. B. P. 706,107.
- Neue Wege zur einfachen quantitative Bestimmung der Hauptbestandteile von Technischen Phenolgemischen. L. Rappen, Brennstoff-Chem., 39, 65-74 (1958).
- Purification of Di-tert-butyl-p-cresol by treating with polyhydric compounds. B. P. 800,702.
- Separation of m-cresol from commercial cresols by means of its addition compound with o-tolidine. F. Uenaka and T. Schno, Kagaku to Kogyo (Osaka), 35, 175-83 (1961).
- Separation of phenol and p-substituted phenols by diazotization reaction. G. A. Tallon and R. D. Hepner, Abs. of Papers, 132nd Meeting Amer. Chem. Soc., 8V.
- Separation of 2,4- and 2,6- xylenols by selective resinification. U. S. P. 2,917,487.
- Use of ion-exchange resins in the purification of tar acids. B. P. 714,651 ; 718,467.
- Refining of low-temp. tar acids with ion-exchange resins. E. A. Depp and M. B. Neuworth, Ind. Eng. Chem., 49, 182-5 (1957).
- Application of lithium aluminum hydride to the determination

of hydroxyl groups. G. A. Stenmark, *Anal. Chem.*, 28, 1784-7 (1956).

Treatment of phenol by reaction in the liquid or vapour phase with solid iron oxide. Ger. P. 1,026,753.

Purification of phenols by springing with carbon dioxide, dehydrating, distilling and then treating with manganese dioxide. Ger. P. 1,017,619.

“硫酸セリウムによる有機工業分析法(第7報),” 一価および三価フェノールの容量分析, 高橋・木本他, 「工化誌」, 56, 491-3 (1953).

Colorimetric determination of phenols in coal tar. P.L.Arens et. al., *Arch Rubber Cultivation*, 31, 107-12 (1954).

“光電比色計による微量フェノール類の分析,” 尾崎, 「分析化学」, 7, 275-83 (1958).

Bromometric determination of phenols. M. Meissner, *Chem. Tech. (Berlin)*, 5, 381-3 (1953).

Quantitative and qualitative methods for the determination of o-cresol. H. Wehle, *Pharmazie*, 10, 86-99 (1955).

Colorimetric determination of phenols with p-nitrobenzene diazonium fluoborate. E. Leibnitz et. al., *J. Prakt. Chem.*, 11, 125-32 (1960).

Modified 4-aminoantipyrine colorimetric method for phenols.

R. J. Lacoste et. al., *Anal. Chem.*, 31, 1246-9 (1959).

Microphotometric determination of phenol. G. Gorback et. al., *Microchim. Acta*, 882-7 (1955).

Conductometric titration of phenolic and carboxylic acid in non-aqueous solutions. N. van Meurs, E. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, 19, 64-73 (1958).

Conductometric titration of very weak acids. F. Gaslini and L. Z. Nahum, *Anal. Chem.*, 31, 989-92 (1959).

Non-aqueous titration of phenolic hydroxyl. E. J. Greenhow and J. W. Smith, *Analyst*, 84, 457-61 (1959).

4-4 その他

Application of several physical techniques to the study of tars, *Comt. rend. congr. ind. Gaz.*, 68th Congr., Paris, 864-93 (1951).

- “低温タールの研究(第1報),” 低温タール中油の分析法について, 吉川・山田, 「工化誌」,
55, 101-2 (1952).
- Isolation of phenol, U. S. P. 2,618,664.
- “紫外線吸収スペクトルによる石炭タール成分の研究,” 恒富, 「コールタール」, 5, 315-
19 (1953).
- Producing phenols free from neutral oils, B. P. 701,718.
- Recovery of catechol from low-temp. tar, A. Fowler and Williams,
Chem. & Ind. (London), 148 (1955).
- Distillation methods for the determination of tar-forming con-
stituents, V. Charvát, Paliva, 34, 17-21, 62-8 (1954).
- Tar-acid purification, B. P. 718,467.
- Composition of low-temp. brown-coal tar, II. Some o-alkylphenols,
S. Landa et. al., Chem. Listy, 50, 391-3 (1956).
- Quantitative infra-red analysis of allylphenol mixtures, F. V.
Fair et. al., Anal. Chem., 27, 1886-8 (1955).
- Separation of o-ethylphenol, D. W. Milner et. al., B. P. 736,
604.
- Chemical composition of tar from the low-temp. carbonizut-
ion of Cherekhov Basin coal, VI. Group composition of the
wide fraction of the medium-temp. coal tar from Cherekhov
Basin coals, N. I. Popova et. al., Trudy Vostoch-Sibir.
Filiala, Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Khim., 1955, No. 3,
35-9.
- Isolation of pyrocatechol and its 3-and 4-monomethyl homologs
from mixtures of divalent phenols, Czech. P. 84,254.
- Changes induced in low-temp. tar by oxidation and storage, M.
Gomez (U. S. Bur. of Mines, Denver Colo.), U. S. Bur. Mines,
Rept. Invest., 5227, 12pp. (1956).
- Purification of low-boiling tar acids, M. B. Worth, U. S. P.
2,734,925.
- Evaluation of m- and p- cresol mixtures from coking tars for
the preparation of phenol-formaldehyde resins, A. Jäger et.
al., Brennstoff-Chem., 37, 371-2 (1956).
- Separation of p-ethylphenol from tar acids, S. Preiss, Ger. P.
10,818.
- Phenols of coal tar, M. Sy and G. Lejeune, Chim. & Ind.

- (Paris), 78, 619-28 (1957).
- “低乾クレゾール 1 号中の弱酸性油および中性油,” 山田他, 「工化誌」, 60, 1314-19 (1957).
- Determination of acidic groups in coal tars by nonaqueous titrations, T. P. Maher, Illinois State Geol. Survey, Arc. No. 264. 8pp (1959).
- Group composition of the higher phenols of low-temp. tars, M. S. Knyazeva et. al., Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Tekh. Nauk, Met. i Toplivo, No. 2, 161-4 (1959).
- Composition of low-temp. brown-coal tar, II. Some o-alkylphenols, S. Landa et. al., Collection Czech. Chem. Comm., 22, 629-31 (1957).
- Composition of phenols in the primary tar of (bituminous) brown coal of the Ukrainian S. S. R., N. M. Karavaev et. al., Khim, i Tekhnol. Topliva i Masel, No. 3, 19-24 (1957).
- Phenol production from cresols from low-temp. carbonization tar from bituminous coal, V. A. Lanin et. al., Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Tekh. Nauk, No. 10, 128 (1956).
- Some constituents of the high-boiling tar-acid, E. N. White et. al., J. Appl. Chem. (London), 9, 629-41 (1959).
- Separation of thiophenols and tar acids, D. C. John et. al., U. S. P. 2,910,507.
- Thermal refining of low-temp. tar, U. S. Bur. of Mines Rept., Invest. No. 5,534, 43pp (1959).
- Characterization of components in low-temp. lignite tar, E. J. Kahler et. al., J. Chem. Eng. Data, 5, 94-7 (1960).
- Composition of the xylenol fraction of central German brown coal tar phenols, J. prakt. Chem., [4] 1, 157-71 (1955).
- Ethyl phenols, *ibid*, 172-6 (1955).
- Dephenolization of phenol-containing oils and de-oiling of phenol oils containing neutral oil, Ger. P. 18,946.
- Isolation of dimethyl-phenol, B. P. 855,489.
- Phenols from tar acids, N. G. Basak, Indian P. 65,980.
- Purification of crude phenols, Czech. P. 92,833.
- Purification of cresols of disagreeable odor, Ger. P. 19,660.

- Identification of distillable tar acids and bases from low-temp. bituminous coal tar, C. Karr et. al., U. S. Bur. of Mines, Bull. No. 591, 228pp. (1961).
- Refining of sulfur-contaminated tar acid, D. C. Johns and M. B. Neuworth, U. S. P. 2,914,569.
- Recovery of m-ethylphenol from fractions containing p-isomer, Ger. P. 1,003,223.
- Separation of monohydric phenols from polyhydric phenols, L. Barker et. al., Gas Counc. Reserch. Comm., G. C. 70.
- “コールタールの成分に関する研究,” 1, 3, 5-キシレノールの分離確認について, 吉田他, 「コールタール」, 4, 74, 111, (1952).
- “m-, p-クレゾール留分の組成について,” 安東, 「コールタール」, 5, 14 (1953).
- “低乾酸性油に関する研究,” 低乾酸性油中の一価フェノール類, 杉浦, 「コールタール」, 9, 269 (1957).
- “タール酸中の夾雑成分に関する一考察,” 福永, 「コールタール」, 11, 478 (1959).

工業技術院北海道工業開発試験所

札幌市東月寒 41 番地 の 2

電話 (8 6) 0 1 5 1 ~ 5

印刷所 札幌 正文舎印刷所