研　究　速　報

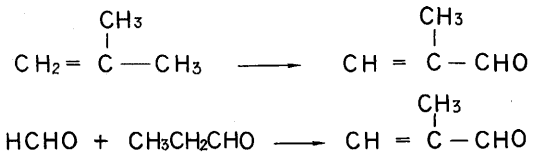
メタクロレインの合成

Preparation of Methacrolein

中島利誠・永井芳男

緒　言

メタクロレインはメタクリル酸メチルその他の中間体として，また，そのまま高分子合成原料としても用いられる可能性のある有用な物質であり，その製法としてはイソブチレンの酸化による方法およびプロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドの縮合による方法が，そのおもなもので，200～600℃と高温での気相接触反応が多く[1]比較的低温での製法としてはデュポン社によるフッ化ホウ素水加物を触媒とする方法[2]があるのみであった．し



かるに，フッ化ホウ素水加物は空気中に放置すると，常温においても，しだいに分解して着色するが，熱時分解すると下式のように，フルオホウ酸とホウ酸になること

$$4BF_3+3H_2O \rightarrow 3HBF_4+H_3BO_3$$

が知られている[3]．ゆえに，筆者らは廉価にしてかつ空気中で安定なフルオホウ酸水溶液を用いてメタクロレインの合成を試み，触媒として作用するのはフルオホウ酸であり，ホウ酸は触媒としての作用は，ほとんど無いことを確認し，フルオホウ酸を用いデュポン特許を上回る好成績を収めるとともに，硫酸を触媒として用いてもかなりの成績を収め得ることを見出したので，その概要を報告する．

実験および考察

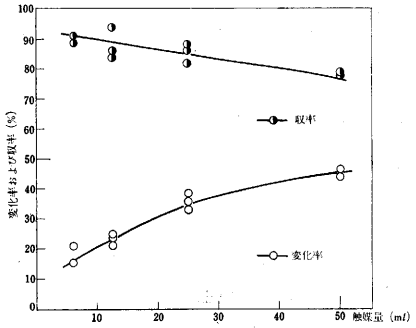
プロピオンアルデヒドは文献[4]に従って，合成し，芒硝で脱水後分留して 49℃ の留分を用いた．

ホルマリンおよびパラホルムアルデヒドは市販試薬一級品をそのまま用いた．

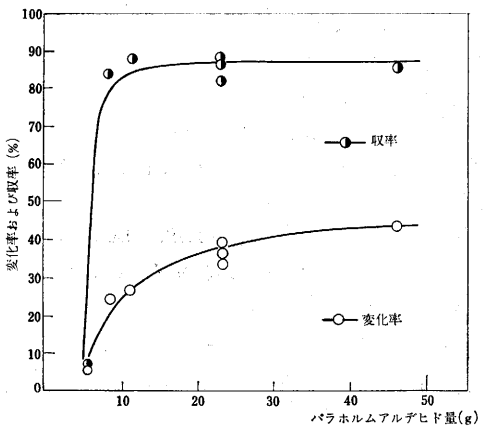
フルオホウ酸は森田化学製（HBF_4 43.2%，H_2SiF_6 0.21%）をそのまま用いた．

パラホルムアルデヒド，フルオホウ酸をそれぞれ一定量および，水 50 m*l* を 300 m*l* 容の四つ口フラスコに取り，攪拌機・温度計・滴下沪斗および連結管を通じて下向冷却器を付け，最後に氷水で冷却した受器に連結し，この受器に少量のハイドロキノンを入れておく．混合物を攪拌下 95℃ に保ちつつ，精留したプロピオンアルデヒド 49 g（61 m*l*，0.8 モル）とホルマリン 50 g（47 m*l*，0.6 モル）の混合物を 1～2 時間かけて滴下する．滴下と同時に留出物が出始め，滴下終了後留出物が止まるまで，さらに加熱攪拌を続ける．留出物を塩化カルシウムで脱水後，湯浴上で蒸留して，留分を秤量し，ガスクロマトグラフィーにより，その成分を分析する．

パラホルムアルデヒド量を 23.2g（HCHO に換算して 0.8 モル）と一定にして触媒量を変化させた場合のプロピオンアルデヒドに対する変化率および収率を第1図に示した．変化率の少ない点では収率が良いが触媒量を



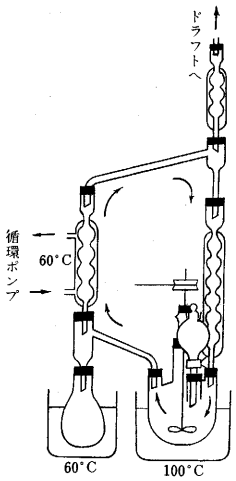
触媒　フルオホウ酸水溶液
第1図　触媒量の影響



フルオホウ酸…25m*l*，プロピオンアルデヒド…61m*l*，ホルマリン…47m*l*，水…50m*l*，反応温度…95°C
第2図　パラホルムアルデヒド量の影響

増し，変化率を上げると収率が低下してくる．これは反応生成物中に高沸点物が増えるためで，生成メタクロレインの重合，プロピオンアルデヒド同志のアルドール縮合，その他の副反応によりメタクロレインおよびプロピオンアルデヒドが消費されるためである．つぎに，触媒量を一定にしパラホルムアルデヒド量を変化させた場合

のプロピオンアルデヒドに対するメタクロレインの変化率および収率を第2図に示した．ホルムアルデヒドの沸点はプロピオンアルデヒドの沸点より 70℃ も低いため反応中にしだいに失われるが，系内のプロピオンアルデヒド濃度が増すと，プロピオンアルデヒド同志のアルドール縮合が起こりやすくなる．したがって，ホルムアルデヒドをプロピオンアルデヒドの当モル以上用いることが望ましく，第2図からも判るように，プロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドが当モルに相当する M-11 の点で急激に収率が落ちている．



第3図　循環式メタクロレイン合成装置

つぎに第3図のような装置を用いてメタクロレインの合成を試みた．この装置は未反応のプロピオンアルデヒドを矢印の方向に循環させるもので，受器中には 60℃ 以上の留分が貯るようになっている．反応は循環液のほぼ止まる時を終点とした．結果を第1表に示した．変化率はかなり増大したが，受器中の半分近くが高沸点物となり，メタクロレイン収率は 60% に満たなかった．

フルオホウ酸以外に代表的な酸塩基触媒の中で，100℃ 付近で留出しないものとして，硫酸・リン酸・フタル酸・苛性ソーダを用いてメタクロレインの合成を試み，その結果を第2表に示した．

M-26 で用いた触媒はフッ化ホウ素水加物が分解した場合の触媒組成であるが，事実，得られた変化率，収率ともにデュポン特許の変化率 24.9%，収率 84.5% とほぼ一致している．しかし，ホウ酸を添加したことによりむしろ変化率は低下しているのである．

さらに注目すべきことは硫酸を触媒とした場合でありこの場合変化率が著しく高いことに特長がある．

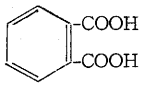
以上，プロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドより酸触媒によるメタクロレインの合成を述べたが，この反応は酸触媒による下記のようなアルドール縮合を経るものと考えている．

第1表　循環装置によるメタクロレインの合成

実験番号	プロピオンアルデヒド量 (ml)	触媒量 (ml)	変化率 (%)	収　率 (%)
M-15*	183	75	31.7	35.7
M-16	122	25	35.4	41.7
M-17	122	25	47.1	58.5
M-18	122	12.5	37.6	56.8
M-19	122	12.5	43.4	56.6
M-20	122	50	48.4	54.5

触媒…フルオホウ酸，ホルマリン…94ml (*141ml)
パラホルムアルデヒド…46.4g(*69.6g)　水…100ml(*150ml)

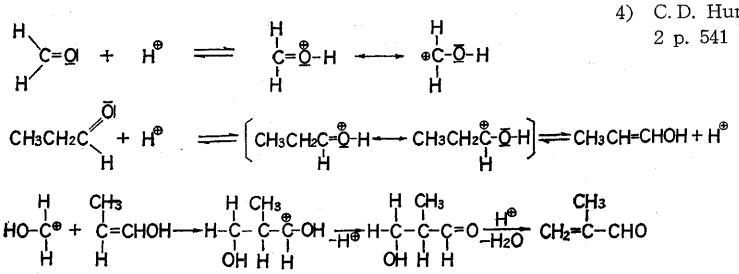
第2表　触媒の種類による影響

実験番号	触　　媒	反応時間 (min)	変化率 (%)	収　率 (%)
M-21	H_2SO_4	79	40.7	83.2
M-22	H_3PO_4	82	5.5	46.6
M-23		90	1.2	12.1
M-24	$AlCl_3$	53	6.6	15.7
M-25	NaOH	74	0.7	11.1
M- 5	HBF_4	46	35.8	85.9
M-26	$HBF_4+\frac{1}{3}H_3BO_3$	61	26.0	85.4

触媒量…0.162モル，プロピオンアルデヒド…49g
パラホルムアルデヒド…23.2g，ホルマリン…50g
水…50g，反応温度…95°C

終わりにご助言をいただいた後藤信行助教授をはじめ実験に協力した小林不二男君に感謝する．

(1964 年2月 29 日受理)

文　　献

1) Battelle Mem. Inst. USP 2, 383, 711 (1942)
Shell Devel. Co. USP 2, 451, 485 (1947), USP 2, 606, 932 (1952)
Stamicarbon N. V. Belg. P. 614, 350 (1962)
Chem. Marketing Co. USP 2, 288, 306 (1941)
Eastman Kodak Co. USP 2, 245, 582 (1941), USP 2, 246, 037 (1941), USP 2, 639, 295 (1953)
Badische Anilin & Soda-Fabrik Akt.-Ges. D. P. 857, 951 (1951)
2) E. I. du Pont de Nemours & Co. USP 2, 549, 457 (1951)
3) 千谷利三　無機化学　上　産業図書 p. 317 (1947)
4) C. D. Hurd, R. N. Meinert Org. Syntheses Col. Vol 2 p. 541 (1948)