色 材 協 会 誌

第 31 卷 第 9 号 昭和 33 年 9 月

報 文

カセイソーダ触媒石炭酸-ホルムアルデヒド 反 応 生 成 物 の 組 成

678.012
:543.544.42
678.632'32'21

Composition of the caustic soda-catalyzed phenol-formaldehyde reaction product

大 田 登*・大 熊 純 一*
OOTA Noboru OOKUMA Zyun'iti

要 旨

カセイソーダ触媒石炭酸-ホルムアルデヒド反応においてホルムアルデヒドを石炭酸の1倍、2倍および3倍モル用いた場合の生成物中の各種メチロールフェノールの量をペーパークロマトグラフィー法によって測定し、反応生成物の組成およびこれに及ぼす原料使用比の影響を明らかにした。

1. 緒 言

アルカリ触媒石炭酸-ホルムアルデヒド反応は種々のフェノールアルコールの混合物を生成するが、近年 Freeman はフェノールアルコール類のペーパークロマトグラフィーによる定量に成功し¹⁾、これを用いて本反応の機作に多大の知見をあたえた²⁾。Freeman はホルムアルデヒドを石炭酸の3倍モル用いた場合について精細な研究を行っているが、本反応の原料割合と生成物組成の関係をj知することは生成物の工業的利用の面から重要であるのでわれわれはこの目的の研究を行った。

本報では石炭酸とホルムアルデヒドのモル比を 1:1, 1:2, 1:3 とした場合について同様の方法による定量を行い、原料使用比の影響を明らかにした結果を報告する。

2. 試料の調製と試験法

(A) 試料反応生成物の調製

石炭酸 0.1 モル (9.405 g), 37% ホルマリン 0.1 モル (8.1 g), 0.2 モルあるいは 0.3 モルを 40% カセイソーダ液 0.1 モル (10.0 g) の添加下に 25°C に 3 日, 6 日あるいは 10 日間保って反応させた。次にその生成物をメタノール 100 cc でうすめた後、氷酢酸 (7.2 g: 中和に要する 1.2 倍の量) で分解し、過剰の酢酸を重ソウ (1.84 g: 計算量の 1.1 倍) で中和してから固相を吸引口過して除き (口過残分はメタノールで洗って付着する液相を回収した), メタノールで正確に 200cc になるまでうすめた。この溶液は貯蔵中ほとんど変化しない。

(B) メチロールフェノールのペーパークロマトグラフィーによる定量

試料反応生成物と並べて純メチロールフェノールを展開顕色し、その分別帯 (口紙) の重量⁺と展開量の対数の間の直線jの関係をグラフに画き、試料の分別帯の重量からこのグラフにより求めた。

これは Freeman の方法¹⁾に準じたものであるが、幾分の改良を加えた。

純メチロールフェノールをメタノールに溶かして 0.1~0.2 フェノール当量溶液にして用いた。

展開装置 桑田らが考案した下降式装置³⁾で 1 回に

* 日本ベイント株式会社研究所

昭 33.6.12 受理

+ 広さの代りにこれと正比例するため用いた。

後記口紙片 15 枚が展開できるものを用いた。

展開溶液 Freeman 同様 4:1 のブタノール:強アンモニア水 (29% NH_3) 混合液^{1,4)}を用いた。

試料口紙片 口紙は東洋濾紙 No. 7 のすき目の方向に長さをとって $2 \times 48 \text{ cm}$ に切ったものを用い、その一端から 11 cm の位置の中央に、純メチロールフェノールは $0.5 \sim 1.5 \times 10^7$ フェノール当量、反応生成物試料は予備実験で予じめ検べておいて測定目的のメチロールフェノールになるべくこれと同様な量になるような量塗布した。塗布はマイクロピペットにより必要に応じ試料溶液をうすめるかまたはときどき中断して塗布点の径が 3 mm を超えないように行った。塗布した口紙片は展開用溶剤容器に付したつり環から塗布点までの距離が 5 cm になるように展開装置に取付けた。

展開 毎回各 2 枚ずつの 3 反応生成物試料の口紙片と各 3 枚ずつの 3 純メチロールフェノールの口紙片を室温で展開した。展開に先立っては装置内に入れた展開溶剤中に水で飽和した空気を毎時約 9 l の速度で 2 時間、ついで約 6 l の速度で 1 時間吹込み、さらに密閉して 24 時間保って装置内を飽和、平衡させた。毎回溶剤前線が口紙の下端から 2~7 cm のところに達するまで展開したが、要した時間は 15 時間内外であった。

分別帯の顕色と測定 分別帯の顕色は Freeman 同様パラニトロベンゼン、ジアゾニウム、フルオロボレート 1% アセトン溶液と 1/10N カセイカリメタノール溶液⁴⁾を用いてスプレー塗布して行った。しかし順次この両試薬を塗布する方法ではテトラメチロール 2 核体、2-メチロールフェノールおよび 2,4-ジメチロールフェノールの分別帯では顕色は明瞭な輪かくで起らず、カセイカリ溶液をジアゾニウム溶液の前にも使用すればこのような欠点は除きうる事が予備実験で認められた。したがって本測定の場合試薬はカセイカリ溶液、ジアゾニウム溶液、カセイカリ溶液の順序で用いた。

顕色後の分別帯は手早く口紙の裏側に鉛筆で輪かくを描いて風乾後その線に沿って切り取り、デシケーター中で乾燥して計量した。反応生成物の各分別帯の識別は純メチロールフェノールの分別帯との比較によって容易にできた。

測定値の計算 純メチロールフェノールの分別帯の重量 (mg) と展開量 (10^{-7} フェノール当量モル) の対数の間の直接的関係のグラフは得られる 3 つの測定結果から最小 2 乗法によって求めた。得られる 2 つの測定値は平均値として用いた。

誤差 測定値の誤差は純品の展開量測定値の実際の展開量に対する誤差と同様と考えられるが、それは各メチロールフェノールについて $\pm 4\%$ 以下であった。

(C) 石炭酸の定量

試料溶液 (0.5 フェノール当量溶液) 10 cc を飽和食塩水 100 cc で希釈してからエーテルで振って含有する石炭酸をモノメチロールフェノールと共に抽出した。次にその抽出液 (500~800 cc) をホルムアルデヒドを除去するために食塩水で洗い (80 cc で 3 回)、無水硫酸ソーダで乾燥し、エーテルの大部分を留去してから注意しながら水蒸気蒸留して石炭酸を完全に留出液 (300~600 cc) 中に分離した。留出液について石炭酸を Koppeschaar 法によって定量した。

3. 実験結果

実験結果は組成物質の量を石炭酸当量%ならびにホルムアルデヒド当量%で表して示すと第 1~2 表のとおりである。またそれは原料石炭酸に対する重量%では第 3 表のとおりである。

第 1~3 表の実験結果からカセイアルカリ触媒石炭酸ホルムアルデヒド反応生成物の反応終結期における組成と反応は一般につぎのとおりと考えられる。すなわちホルムアルデヒド:石炭酸(モル比)1:1の反応生成物では反応終結期には原料ホルムアルデヒドはすでになく、組成物質は石炭酸当量数として原料石炭酸、4-メチロールフェノール、2,4-ジメチロールフェノール、2-メチロールフェノール、2,4,6-トリメチロールフェノール、2,6-ジメチロールフェノールの順に減少し、3,3',5,5'-テトラメチロール-4,4'-ジオキシジフェニルメタンはみとめられない。

原料比 2:1 の反応生成物では原料の石炭酸とホルムアルデヒドの両者が残留し、組成物質の量は同様石炭酸当量数として、大きいものからトリメチロールフェノールと 2,4-ジメチロールフェノール、4-メチロールフェノールとテトラメチロール 2 核体、石炭酸と 2,6-ジメチロールフェノールの順序になっている。しかし原料比 1:1 の場合と異なり、丁度トリメチロールフェノールのテトラメチロール 2 核体への移行が行われていて組成物質間の割合は緩やかに変化している。

原料比 3:1 の反応生成物の場合、原料石炭酸がすでに消失しているほか両モノメチロールフェノールも早期に消失し、ホルムアルデヒドは相当量残留している。しかして反応は多量に生成したトリメチロールフェノールのテトラメチロール 2 核体への移行とジメチロールフェノールのトリメチロールフェノールへの

第1表 組成物質の石炭酸当量%

反応生成物 f/p 反応 日数		p	2-mp	4-mp	2,4-ジ mp	2,4-ジ mp	2,4,6- トリ mp	テトラ mp 2核体	及び mp 計	モノ mp 計	ジ mp 計	トリ mp 及び 2核 体	mp 計
1/1	3	38.1	12.9	20.5	3.7	16.4	5.8	0.0	97.4	33.4	20.1	5.8	59.3
"	6	36.6	14.7	20.6	4.0	16.6	7.9	0.0	100.4	35.3	20.6	7.9	83.8
"	10	36.3	12.1	19.3	4.6	16.6	9.5	0.0	98.4	31.4	21.2	9.5	62.1
2/1	3	12.8	7.5	18.3	7.1	24.8	26.6	3.6	100.7	25.8	31.9	30.2	87.7
"	6	8.0	8.8	16.2	8.4	24.3	25.3	5.8	96.8	25.0	32.7	31.1	88.8
"	10	7.7	11.9	15.0	8.2	23.0	23.9	10.2	99.9	26.9	31.2	34.1	92.2
3/1	3	0.0	2.3	2.3	9.8	14.4	52.5	17.5	98.8	4.6	24.2	70.0	98.8
"	6	0.0	0.0	2.0	4.2	11.8	49.7	31.2	98.9	2.0	16.0	80.9	98.9
"	10	0.0	0.0	0.0	4.1	8.7	47.3	40.3	100.4	0.0	12.8	87.6	100.4

p=C₆H₅OH, f=CH₂O, m=CH₂OH

第2表 組成物質のホルムアルデヒド当量%

反応生成物 f/p 反応 日数		f 計算値*	2-mp	4-mp	2,6-ジ mp	2,4-ジ mp	2,4,6- トリ mp	テトラ m 2核体	用いた f	モノ mp 計	ジ mp 計	トリ mp 及び 2核 体
1/1	3	9.0	12.9	20.5	7.4	32.8	17.4	0.0	100	33.4	40.2	17.4
"	6	0.1	14.7	20.6	8.0	33.2	23.7	0.0	100	35.3	41.2	23.4
"	10	-2.3	12.1	19.3	9.2	33.2	28.5	0.0	100	31.4	42.4	28.5
2/1	3	21.6	7.5	18.3	14.2	49.6	79.8	9.0	200	25.8	63.8	88.8
"	6	19.2	8.8	16.2	16.8	48.6	75.9	14.5	200	25.0	65.4	90.4
"	10	13.5	11.9	15.0	16.4	46.0	71.7	25.5	200	26.9	62.4	97.2
3/1	3	45.8	2.3	2.3	19.6	28.8	157.5	43.7	300	4.6	48.4	201.2
"	6	38.9	0.0	2.0	8.4	23.6	149.1	78.0	300	2.0	32.0	227.1
"	10	31.8	0.0	0.0	8.2	17.4	141.9	100.7	300	0.0	25.6	242.6

* 用いた f-mp 計 p=C₆H₅OH, f=CH₂O, m=CH₂OH

第3表 組成物質の原料石炭酸に対する重量%

反応生成物 f/p 反応 日数		p	2-mp	4-mp	2,6-ジ mp	2,4-ジ mp	2,4,6- トリ mp	テトラ mp 2核体	及び mp 計	モノ mp 計	ジ mp 計	トリ mp 及び 2核 体	mp 計
1/1	3	40.5	16.9	27.0	5.9	26.7	11.2	0.0	128.2	43.9	32.6	11.2	87.7
"	6	38.9	19.3	27.1	6.4	27.1	15.4	0.0	134.2	46.4	33.5	15.4	95.3
"	10	38.5	15.9	25.4	7.4	27.1	18.4	0.0	132.7	41.3	34.5	18.4	94.2
2/1	3	13.6	9.8	24.0	11.5	40.5	51.9	6.0	157.3	33.8	52.0	57.9	143.7
"	6	8.5	11.5	21.2	13.7	39.7	49.4	9.7	153.7	32.7	53.4	59.1	145.2
"	10	8.1	11.6	19.7	13.3	37.6	46.6	17.3	158.2	35.3	50.9	63.9	150.1
3/1	3	0.0	2.9	2.9	15.9	23.4	102.6	29.7	177.4	5.8	39.3	132.3	177.4
"	6	0.0	0.0	2.5	6.8	19.2	97.1	53.0	178.6	2.5	26.0	150.1	178.6
"	10	0.0	0.0	0.0	6.6	14.1	92.4	68.4	181.5	0.0	20.7	160.8	181.6

p=C₆H₅OH, f=CH₂O, m=CH₂OH

緩やかなメチロール化反応が続けられているが、2,6-ジメチロールフェノールが4-メチロールフェノール消失後も残留することは Freeman らが最近行った同様の原料比の反応生成物についての測定結果²⁾とは一致しないものである。

文 献

- 1) J. H. Freeman, Anal. Chem., 24, 2001 (1952)
- 2) J. H. Freeman, C. W. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 76, 2080 (1954)
- 3) 桑田, 水野, 邦波, ビタミン 3, 84 (1950)
- 4) J. H. Freeman, Anal. Chem., 24, 955 (1952)

(昭和31年11月色材協会研究発表会講演)