(昭和36年4月7日受理)

α -クロルアクリル酸エステルに関する 研究 (第1報)

平 井 浩*

Studies on α -chloroacrylate I.

Hiroshi HIRAI

This report describes on the synthesis of methyl α -chloroacrylate and its reaction process has been clarified. A standard method of its analysis has been formulated and various factors for increasing the yield have been investigated. The maximum yield was obtained by the reaction for 4~5 hrs. and the best temperature was at 90~110°C. Using of 3~4 moles of sulfuric acid against trichloroethylene was found to be suitable. The velocity of adding dropwise of formalin-methanol and methanol was regulated to 5g/min. for the former and that of the latter was made slowly and heating for a short time in the later period for smooth progress of the reaction. For separation of objective product, it was necessary to keep the temperature of content above 110°C before starting of steam distillation and the desirable temperature of distillation was around 160°C. By use of the same procedure for preparation of methyl α -chloroacrylate, syntheses of various esters of aliphatic alcohols and polyhydric alcohols have been made. The results indicated that the esterification of aliphatic alcohol was proceeded nearly in the same way as in the case of methanol but the higher in the carbon number of aliphatic alcohol, easier was the reaction. The reaction of polyhydric alcohols was found to be difficult but that of cyclohexanol was proceeded well.

α -置換アクリル酸エステルのうち、メタアクリル酸エステルに対する関心は古くからもたれ、単量体の製造、性質、重合性、重合体の性質、および応用に関する多数の報文が発表されている。メタアクリル酸エステル以外の α -置換アクリル酸エステルのうち主なものは、 α -ハロゲン、アルコキシ、アシロキシ、シアノ等が知られており、このうちでも α -クロルアクリル酸エステル類はポリメタアクリル酸エステルに比して、硬度、耐熱性、加工性等に改善された性質を有する重合体を与えることが認められており、またグラフト共重合体を与える幹ポリマーの成分としての利用も期待されている。本報文ではこれの合成法に対する研究、重合および重合体に対する

研究および用途開発に関する基礎研究成果について記載する。第1報においては、 α -クロルアクリル酸エステルの合成について述べる。

α -ハロゲンアクリル酸エステルの合成法については α, β -ジハロゲン化プロピオン酸エステルの脱ハロゲン化水素により合成する方法^{1,2)}、アクリロニトリルに塩素を付加させた後メタノールの存在下に硫酸分解し、脱塩酸による方法³⁾、またアクリル酸の塩素化による方法⁴⁾、またエチルオキザルアセタートカリウムエノラートにホルムアルデヒドを付加しこれを塩素化した後に脱炭酸する方法^{5,6)}、三塩化エチレンとホルムアルデヒドとメタノールを硫酸の存在で縮合させて合成する方法^{7~10)}が知られている。特に最後の三塩化エチレンを出発原料とする

* 長瀬産業株式会社 (大阪市西区立売堀南通1の19)

方法は英国の Imperial Chemical Industry Limited において多数の特許が出願されているが反応操作, 条件等の詳細を知ることができない。筆者は三塩化エチレンおよびホルマリンが資源的にもきわめて有利である点に着目し, これを原料とする方法について種々反応条件を検討し収率の向上を計った。以下これらの経過について記載する。

I. α -クロルアクリル酸エステルの合成法

三塩化エチレンとホルマリンとから α -クロルアクリル酸エステルを合成する一般式はつぎの如く示される。

この反応について研究し検討するにあたって筆者は本反応はプリンス反応すなわち不飽和結合にホルマリンが付加する反応を経て進むものと考えた。すなわち,

1. 実験方法 基礎実験として α -クロルアクリル酸メチルエステルの合成を取り上げ上記反応式に従いホルマリンとメタノールを別々に添加する方法(合成法 I), ホルマリンとメタノールを同時に添加する方法(合成法 II)について文献記載の方法について実験を行なった。

2. 合成法 I かくはん機, 温度計, 冷却器および滴下ロ斗を付した 2 l 4口フラスコに 98% 硫酸 920 g, 三塩化エチレン 329 g (2.5 M), および炭酸銅 8 g を入れ, 激しくかくはんしながら油浴で 60°C まで加熱する。37% ホルマリン 200 g を滴下ロ斗より 1/2~1 hr で滴下しその間 65~70°C に保つ。ホルマリン滴下後 90~100°C に 1/2 hr 加熱し, ついでメタノール 160 g を同温度に反応液を保ちながら 1/2~2 hr で滴下する。その後なお 1~2 hr, 100~110°C に保って反応を完結

する。

反応後内容物温度を 110~120°C に上昇してから水蒸気を吹きこみ, 水蒸気蒸留する。水蒸気蒸留中容器温度は 155~160°C, 留出蒸気温度は 110~115°C になるよう調節する。

留出液はヒドロキノン 3 g を入れた受器で受け, 油層を分離し, これを 100 cc の水で洗浄し, Na_2SO_4 で 1 夜乾燥後, 窒素気流中減圧蒸留して bp 52~64°C/55 mm の留分をとる。収率 45~47%。

表 1

留 分 (°C/mm)	量 (g)
35~ 52°C/55 mm (A)	13
52~ 64°C/55 mm (B)	139
64~ 70°C/55 mm (C)	11
80~100°C/55 mm (D)	7
釜 残	14
(供給量 200 g)	184

3. 合成法 II かくはん機, 温度計, 冷却器, 滴下ロ斗を付した 2 l 4口フラスコに 98% 硫酸 850 g, 三塩化エチレン 329 g (2.5 M) および炭酸銅 8 g を入れ, 激しくかくはんしながら油浴で 60°C まで加熱する。37% ホルマリン 200 g とメタノール 80 g の混合溶液を滴下ロ斗より 1 hr で滴下し, その間 65~70°C に保つ。ホルマリン滴下後 90~100°C に 1/2 hr 加熱し, ついで同温度に反応液を保ちながらメタノール 80 g を 1/2~2 hr で滴下する。その後なお 1~1 1/2 hr 100~110°C に保って反応を完結する。

反応後, 合成法 I の場合と同様に水蒸気蒸留したのでち留出液を洗浄乾燥し減圧蒸留して bp 52~64°C/55 mm の留分をとる。収率 47~49%。

表 2

留 分 (°C/mm)	量 (g)
35~ 52°C/55 mm (A)	15
52~ 64°C/55 mm (B)	140
64~ 70°C/55 mm (C)	14
80~100°C/55 mm (D)	7
釜 残	10
(供給量 189 g)	186

4. α -クロルアクリル酸エステルの精製法 52~64°C/55 mmHg の留分 300 g をとり飽和酸性亜硫酸ナトリウム水溶液 100 g ずつで 3 回洗浄し, ついで 5% 炭酸ナトリウム水溶液 200 cc ずつで 4 回, 最後に水 100 cc ずつで 3 回洗浄し, 無水硫酸ナトリウム 150~200 g,

ヒドロキノン 0.1 g を加えて一夜放置乾燥し, 45cm のウィドマー精留管で窒素気流中減圧精密分留する。

bp 57~58°C/55 mmHg, 230~250 g を得る。(文献値 57~59°C/55 mmHg)。

$d_{20}^{25} : 1.199$ (文献値 $d_{20}^{25} 1.189$, $d_{15}^{25} 1.213$)

$n_D^{25} : 1.438$ (文献値 $n_D^{25} 1.4400$, $n_D^{25} 1.4452$)

メチル α -クロルアクリラートは無色の液体で, 特有の不快感臭気有し, 催涙性が強く, 目や鼻の粘膜を強く刺激する。

5. α -クロルアクリル酸メチルエステルの分析法

i. 酸価 200 cc の三角フラスコに試料約 5 g を採取して精秤し, 指示薬としてフェノールフタレインの 1 % アルコール溶液 2~3 滴を加え, $N/10$ アルコールカリ液で滴定し, 最後の 1 滴で微紅色を呈する点を終点とし, 次式により酸価を算出する。

$$\text{酸価} = \frac{5.61 \times A \times f}{\text{試料の採取量}}$$

ただし A : 使用した $N/10$ アルコールカリ液の cc 数

f : $N/10$ アルコールカリ液の力価

ii. 純度 予め酢酸 20~30 cc を秤取した 100 cc メスフラスコに試料 1~3 g を秤取し, 酢酸を加えて全量を 100 cc とし, これを試料溶液とする。次にヨードフラスコに $N/10$ 臭化カリウム, 臭素酸カリウム水溶液 50cc, 試料溶液 10 cc をホールピペットで, 濃硫酸 10 cc をメスシリンダーで, この順序に加えて手早く密センし, さらにヨードフラスコのつばの部分に 20 cc の 10% ヨウ化カリウム水溶液を入れて直接日光をさけた室内に 30 min 静置する。30 min 後センをゆるやかにゆるめ, フラスコの内壁を洗い落すようにして, ヨウ化カリウム水溶液を落し, 十分振とうした後遊離したヨウ素を $N/10$ チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定し, ほとんど終点に達してから指示薬として 1 % 可溶性澱粉水溶液 1 cc を加え, チオ硫酸ナトリウム水溶液の最後の 1 滴で無色となった点を終点とする。同時にブランクテストを行ない, 次式にしたがって純度を算出する。

$$\text{純度 (\%)} = \frac{(B-A) \times E \times f}{\text{試料の秤取量 (g)}}$$

ただし A : 試料溶液に使用した $N/10$ チオ硫酸ナトリウム水溶液の cc 数

B : ブランクテストに使用した $N/10$ チオ硫酸ナトリウム水溶液の cc 数

E : 臭化当量 (分子量の $1/20$ に相当し, α -クロルアクリル酸エステルの場合は 120.54/20)

f : $N/10$ チオ硫酸ナトリウム水溶液の力価

iii. 水分 カールフィッシャー法により測定する。

iv. 確認法 留分 B を常法に従い水添したのち, これにテトラクロルフタルイミドカリウムを反応せしめると文献値に示される mp 165~166°C の α -メチルクロルプロピオナートの誘導体が得られることから, 留分 B は α -クロルアクリル酸メチルであることが確認される。もし留分 B が β -クロル置換体であるならばテトラクロルフタルイミドカリウムと反応しない¹¹⁾。

留分 D はアンモニア水溶液または液体アンモニアと反応することにより α, β -ジクロルプロピオンアミドの結晶体をうるることにより α -クロルアクリル酸メチルに副生した HCl が付加して α, β -ジクロルプロピオン酸メチルが生成していることを示す。

v. 赤外分析 精製した α -クロルアクリル酸メチルの赤外スペクトルは 750 cm^{-1} (C-Cl), 1,110 cm^{-1} (C-O-C), 1,270 cm^{-1} (C-O-C), 1,440 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$), 1,720 cm^{-1} (C=O) に顕著な吸収が見られる。

II. 合成条件の検討

前節によって基本的な α -クロルアクリル酸メチルの合成法を述べた。本反応において収率を上げる方法は, 塩酸ガスの発生を調節し副反応である α, β -ジクロルプロピオン酸メチルの抑制と, エステル化反応を完全に進めて釜残として残る遊離酸の残存を防ぐことに着目しながらホルマリンの付加反応を円滑に進めることにある。本節においては反応時間, 反応温度, 滴下速度, 滴下方式, 触媒等について各種条件下に反応を調べ収率向上を目標に工業化条件決定のための基礎資料を得た経過を述べる。

1. 反応時間の影響 実験は前節合成法 II に従い反応を行なったがホルマリン-メタノール混合溶液の滴下時間を一定時間にし, ホルマリンの付加反応および初期

図1 硫酸量と反応時間, 収率の関係 (本収率は bp 52~64°C/55 mm の粗生成物である)

エステル化の時間も一定にし、温度 100~110°C の間に行なわれるエステル化反応およびホルマリンの付加反応の時間を変化させ、ホルマリン-メタノール滴下開始より反応終結に至る時間と収率の関係を調べた。結果の総括を図 1 に示す。硫酸量は三塩化エチレンの 3~4 モル倍の間において行なった。すなわち硫酸量 3~4 モル倍 (三塩化エチレン) の時、反応時間が 4~5 hr の時に最大収率が得られ、それ以下、それ以上の時は逐次収率は漸減している。

2. 反応温度の影響 全反応を通じ反応時間を 4~5 $\frac{1}{2}$ の間において 40~50°C, 50~60°C, 60~70°C, 70~80°C の間において反応を行なった。50°C 以下ではホルマリンの付加反応は遅く極めて不活発である。

反応生成物を蒸留すれば未反応の三塩化エチレンが回収される。反応温度は 90~110°C までの間に行なうと良収率が得られた。

3. 硫酸量の影響 合成法 II において硫酸量を種々変えて行なった実験結果は次のごとくである。

図 2 硫酸量の影響

すなわち硫酸量としては三塩化エチレン当り 3~4mol が適当であり、それ以下の時にはホルマリンの付加反応は起らず過大なれば生成物の分解が起り収率をきわめて下げる。

4. ホルマリンおよびメタノール量の影響 ホルマリンの量をトリクレンに対し 0.8~1.5 mol 間に変化し

て実験を行なったが収率には同一反応条件において影響は認められず、1 mol 量当量使用が適当であると結論した。またメタノール量については理論値の 1 mol から 3 倍 mol について実験を行なったが大差なく、操作の容易という点において 2 mol 量を全実験において適用した。

5. 滴下方式についての検討 合成法 I, 合成法 II について比較検討してみた。その実験結果の一例は表 3 に示すごとくであるが合成法 II の方に若干収率の向上が認められ、また合成操作も容易である点より、合成法 II の方が若干合成法 I に比し優れているように思われる。

表 3

	合成法(I)		合成法(II)	
硫酸量(g)	850	850	850	850
三塩化エチレン(g)	329	329	329	329
反応時間(hr)	4	5	4	5
収率(%)	41~43	45~48	44~46	47~50

また合成法 I の操作においてホルマリンと硫酸の混合液中に三塩化エチレンを滴下する方法も試みたが収率 10% 以下にて問題にならず工業的価値は全くないものと判定した。

6. ホルマリンおよびメタノールの滴下速度の影響

以上によってこのプリンス反応に必要な諸条件を基礎的に調べたわけであるがホルマリンの付加反応を円滑に行ない、急激な反応を防ぐことが収率を向上するものと考え、ホルマリン-メタノール混合液の滴下速度、およびメタノールの滴下速度について合成法 II の試薬量を用いて実験を行なった。その結果の一例を表 4 に示す。

ホルマリン-メタノール混合溶液の滴下速度は 1min 5g 前後の速さの時が塩酸ガスの発生が円滑に進み、反応も激しすぎない (No.1)。1 min 10g 前後ではかなり反応が激しく収率も若干落ちていく (No.2)。メタノールの滴下速度は遅い方が収率は向上し (No.3)。メタノールは徐々に滴下し (1 min 6.5~7g) 後の加熱を短時間で終る方が滴下速度を早くして後の加熱時間を長くする (No.2) より反応は円滑である。すなわち、メタノール滴下間にエステル化が円滑に行なわれ長く加熱する

表 4

No.	ホルマリン(200g), メタノール(80g) 混合溶液滴下時間(hr)	加熱時間(hr)	メタノール(80g) 滴下時間(hr)	加熱時間(hr)	全反応時間(hr)	収率(%)
1	2 $\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	3	44~46
2	1	$\frac{1}{2}$	1	2	4 $\frac{1}{2}$	46~48
3	1	$\frac{1}{2}$	2	1	4 $\frac{1}{2}$	47~49
4	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	2	4	40~42

とかえて HCl の付加反応を促進して収率を低下する原因になる。

7. 水蒸気蒸留の条件 反応後、反応混合物より目的物を分離するために行なう水蒸気蒸留の開始温度すなわち反応容器に水蒸気を吹きこむ時の容器内容物温度について検討した結果、容器内容物温度が収率にきわめて大きな影響を与えることが判明した。すなわち蒸留開始温度は 110°C 以上に保つ必要があり、また蒸留時温度が 160°C 付近にあるのが好ましく、それ以下の時は収率はいちぢるしく減退する。実験結果の一例を示すと次のごとくなる。

表 5

硫酸量 (g)	反応 時間 (hr)	蒸留開始 温度 (°C)	蒸留時 温度 (°C)	蒸留出 温度 (°C)	収率 (%)	備 考
850	4 $\frac{1}{2}$	110	160	110~115	53	
850	4 $\frac{1}{2}$	30	140	97~100	46~48	
850	4 $\frac{1}{2}$	110	120	95~100	28~30	蒸留開始前に 水 500cc 添加
850	4 $\frac{1}{2}$	30	110	90~93	10~12	蒸留開始前に 水 1 l 添加
850	4 $\frac{1}{2}$	30	100	90~91	6~10	蒸留開始前に 水 1 l 添加

また水蒸気蒸留前に inhibitor として炭酸銅 5 g を追加したが収率向上には効果はない。

III. 各種エステルの合成

前節において α -クロロアクリル酸メチルの合成について各種因子を検討し合成方法についての条件を決定したが、さらに同一操作において各種脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコールについて各種エステルの合成を行なった。脂肪族アルコールについては反応はメチルアルコールの場合と大差なく高級アルコールになる程反応は容易である。多価アルコールは全く反応困

難であり、シクロヘキサノールは反応は激烈であるが収率はメチルアルコールの場合と変わらない。表 6 に各種エステルの収率を示す。合成法は前節に述べた方法と同一にして行なった。

表 6

ROH	収 率 (%)	備 考
CH ₃ OH	54 ~ 56	
C ₂ H ₅ OH	60 ~ 62	
C ₃ H ₇ OH (n)	60 ~ 63	C 数大なる程反
C ₃ H ₇ OH (iso)	60 ~ 63	応は緩和になり
C ₄ H ₉ OH (n)	63 ~ 65	収率も向上して
C ₆ H ₁₁ OH (n)	66 ~ 68	いる。
C ₆ H ₁₃ OH (n)	66 ~ 69	
C ₁₂ H ₂₅ OH (n)	67 ~ 70	
フェノール	15 ~ 18	反 応 激 甚
シクロヘキサノール	52 ~ 56	
エチレングリコール	—	
ヘキサントリオール	—	反 応 困 難
グリセリン	—	

おわりに本研究に対しご指導賜った大阪大学提纂教授、京都工芸繊維大学増尾教授に厚く感謝し、なお本研究実験に協力された白井博氏に感謝します。

文 献

- 1) C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 3156 (1939)
- 2) *USP* 2,434,229
- 3) J. D. D'Lanni, *USP* 2,382,548
- 4) *USP* 2,889,357
- 5) H. Gault, *Ann. Chem.* [12] 6,220,227
- 6) *Chimie et Industrie* **68** 200.
- 7) *BP* 514,619
- 8) *USP* 2,379,104
- 9) *USP* 2,233,835
- 10) *FP* 845,230
- 11) 舟久保, 有機化合物確認法下巻 p. 613.