Table-7 Characteristic of metal complexes.

Sam- ple No.	Metal complexes	Appear- ance
22	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_4CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	Paste
23	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_4CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	"
24	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_9CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	Paste
25	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_9CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	"
26	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_{14}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	46~50°C
27	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_{14}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	53~55°C
28	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_{20}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	52~55°C
29	$[(C_{12}H_{25}O(EO)_{20}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	65~68°C
30	$[(C_{18}H_{37}O(EO)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	Paste
31	$[(C_{18}H_{37}O(EO)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	"
32	$[(C_{18}H_{37}O(EO)_{14}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	58~60°C
33	$[(C_{18}H_{37}O(EO)_{14}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	63~65°C
34	$[(C_{18}H_{37}O(EO)_{19}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ca]2 Cl$	72~75°C
35	$[(C_{18}H_{37}O(EO)_{19}CH_2CH_2N(CH_3)_2)_2Ni]2 Cl$	75~78°C

f) (EO) : (CH_2CH_2O)

たとえば, N,N-ジメチルアミノエチル POE ラウリルエーテル 5 mol 付加物 43.4 g (0.1 mol) と塩化カルシウム 7.3 g (0.05 mol) をベンゼン:エタノール (1:1 vol/vol) 50 ml 中で 3 hr 反応し, 反応後溶媒を留去して油状のものを得た。このようにして得た他の金属錯塩の性状を **Table-7** に示した。

3.2 PVC シートの作成

PVC 樹脂は日本ゼオン (株) 103 EP ($\bar{P}=1050$) を 100 部, 安定剤にカドミウムステアレート (Cd-St) 2 部, バリウムステアレート (Ba-St) 1 部, 可塑剤に

DOP を 30 部用い前報⁵⁾ 同様にして PVC シートを作成した。

3.3 帯電防止性能の測定

摩擦帯電圧, および帯電圧の減衰測定は前報⁵⁾ 同様にして測定した。**Fig.-2** と **Fig.-4** のシンクロスコープの写真の目盛の横幅は, 5 sec/cm である。

表面抵抗の測定は, 表面, 体積抵抗測定装置 Model UE-40 (川口電気製作所製) を用いて測定した。

3.4 熱安定性試験

熱安定性試験の測定は, JIS-K 6723 に準じて行なった。すなわち, 外径 15 mm, 長さ 150 mm の硬質試験管を用い, シートを 1×1 mm になるように切り, その 2 g を試験管に入れコンゴレッド試験紙をグリセリンに潤し試験管の底から 100 mm の位置になるように, 脱脂綿で保持し, $180 \pm 2^\circ C$ の油浴中に入れて, 試験紙の先端が青色になる時間を測定した。また別に PVC シートを $180^\circ C$ の加熱板中に入れて, 加熱着色を観察した。

本実験の 1 部は昭和 46 年 6 月 16 日本館における研究発表会において報告した。

実験を行なうにあたり多大の御協力を願った 本館化学試験課 広原太一郎主査 ならびに 近畿大学生 (当時) 高山安徳君の両氏に厚く御礼申し上げます。

(昭和 47 年 1 月 25 日受理)

文 献

- 1) 丸茂, 高井, 工化, **68** (11), 2186 (1965) ほか
- 2) 丸石, 津田, 油化学, **19** (11), 1033 (1970)
- 3) M. Hayek, *Amer. Dyestuff. Repr.*, **43**, 368 (1954)
- 4) 丸茂, 工化, **68** (11), 2048 (1965)
- 5) Wittoco Chemical Co. たとえば *Soap and Chemical Specialties*, **43** (6), 65 (1967)
- 6) 丸石, 津田, 油化学, **20** (7), 425 (1971)

脱水ヒマシ油脂肪酸と リチウムナフタリンの反応

須賀 恭一・渡辺 昭次・藤 田 力

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町)

The Reaction of a Conjugated Fatty Acid with Lithium Naphthalene

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE and Tsutomu FUJITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University
(Yayoi-cho, Chiba)

The reaction of a conjugated fatty acid from dehydrated castor oil with lithium naphthalene gives a mixture of various adducts of the fatty acid to naphthalene anion radical.

著者らはテトラヒドロフラン中で調製したリチウムナフタリンはイソプレンの二量化によるテルペン化合物の合成¹⁾²⁾、共役ジエン炭化水素の二量化³⁾、その他の有機合成反応⁴⁾に応用できることを報告した。共役脂肪酸の熱二量化反応は Diels-Alder 反応に従ってすすむものと考えられていたが、最近になってラジカル型の機構も報告されている⁵⁾⁶⁾。共役ジエンをリチウムナフタリンで処理すると一般にラジカルアニオンが生成しやすいので²⁾、分子内に共役二重結合を持つ脱水ヒマシ油脂肪酸を過剰のリチウムナフタリンと反応させれば、そのラジカルアニオンが生成しついでカップリングしてその二量体が生成すると考えて本研究を行なった。しかしながら目的物は得られないでナフタリンアニオンラジカルが脱水ヒマシ油脂肪酸の共役二重結合部分に付加したと考えられる新しい脂肪酸誘導体を得たのでここに報告する。なお本実験で遊離脂肪酸を用いたのは、リチウムナフタリンがエステル基と複雑な反応を起こし生成物の解析が困難なためである。

テトラヒドロフラン中で常法によって調製した¹⁾⁴⁾リチウムナフタリンに脱水ヒマシ油脂肪酸を加え室温で反応させ常法通り処理後、反応生成物を分子蒸留して粘りゅうなカルボン酸 (I) を得た。I の分子量、中和価、I のメチルエステル (II) の分子量、ヨウ素価の測定結果、II の UV が 266, 273 mμ に芳香核の吸収を示すことなどから、反応生成物は脂肪酸 1 分子とナフタリン還元物 1 分子の付加物と推定された。I および II の NMR (Fig.-1) はいずれも芳香族プロトン、脂肪族プロトン、オレフィンプロトンのシグナルを示し、また MS は分子イオンピークは認められなかったが、脂肪酸残基 (m/e 280) と $C_{10}H_8$ のフラグメントイオン (m/e 129) を示している。これらの分析結果から I および II は図式のよう化合物のいずれか、または混合物と推定される。

R

I : R' = H II : R' = CH₃ $x+y=12$ $x'+y'=12$

Fig.-1 NMR spectrum of the product (II).

なお 2 コの二重結合が共役していないリノール酸について同様の反応を試みたが、リノール酸とジヒドロナフタリン環の付加物はほとんど得られなかった。

著者らの行なったテトラヒドロフラン中のリチウムナフタリンやナトリウムナフタリンを用いるブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンの二量化反応ではナフタリンラジカルアニオンと共役ジエンとのこのような付加反応は認められなかった。本反応で用いた脱水ヒマシ油脂

肪酸のようにブタジエンなどと比べて分子の大きい共役ジエンのラジカルアニオン同士のカップリングは比較的起こりにくく、ナフタリンラジカルアニオンとカップリングを起こすのではないと思われる。すなわち、脱水ヒマシ油脂肪酸の共役二重結合部へナフタリンアニオンから電子が移動してラジカルアニオンとなり、このラジカルアニオンがナフタリンラジカルアニオンとカップリングして生成物 (I) を与えるものと思われる。

実 験 の 部

脱水ヒマシ油脂肪酸

綜研化学 (株) 製のもので次の組成のものを用いた。不ケン化物 1% 以下、パルミチン酸 1~2%, ステアリン酸 1~2%, オレイン酸 5~7%, リノール酸 47~51% (非共役)、共役酸 A 22~26% (*cis, trans*), B 4~8% (*cis, cis*), C 9~15% (*trans, trans*), 中和価 200.7, ヨウ素価 172.0, 水酸基価 7.0。

脱水ヒマシ油脂肪酸とリチウムナフタリンの反応

窒素気流下 200 ml のテトラヒドロフランに金属リチウム片 1.4 g (0.2 g atom), ナフタリン 12.8 g (0.1 mol) を加え、かきまぜて得た青藍色のリチウムナフタリン溶液に脱水ヒマシ油脂肪酸 28.0 g (0.1 mol) をゆっくり加え、さらに 2 hr 反応させた。反応混合物にメタノールを加えて反応を停止し水を加えたのち不溶性部分をイソプロピルエーテルで抽出して除き (エーテル溶液 A), もとの水溶液を硫酸で酸性にしてから遊離したカルボン酸をイソプロピルエーテルで抽出した (エーテル溶液 B)。A は水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去して残留物 7 g を得た。このものは GC 分析でナフタリンとジヒドロナフタリンの混合物であることを知った。B は水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去して残留油 30 g (C とする) を得

た。この C 15 g をポットスチルで分子蒸留して留分 (a) 8 g (真空度 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg, 浴温 130~140°C で留出) と留分 (b) 4 g (粗カルボン酸 (I)) (真空度 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg, 浴温 180~200°C で留出) を得た。留分 (a) は常法によりメチルエステルにしたのち GC 分析で少量のナフタリンとジヒドロナフタリンを含む未反応の脱水ヒマシ油脂脂肪酸メチルの混合物であった。留分 (b) はさらに分子蒸留して精製したものは次の諸性質を示した。IR (cm^{-1}): 3200, 1700 ($-\text{COOH}$), 1500, 750 (芳香族二置換体), 990 (*trans* 型二重結合), 730 (*cis* 型二重結合); 中和価 125 (計算値 137); 分子量 (ラスト法) 380 ($\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$ としての計算値 410)。

前述の (C) 15 g を常法によりメチルエステルにしたのち分子蒸留して未反応の脱水ヒマシ油脂脂肪酸メチル 8 g (このものはガスクロマトグラフィーで確認) とカルボン酸メチル (II) 3 g (真空度 10^{-3} mmHg, 浴温 150~160°C で留出) を得た。このものは分子蒸留でさらに精製して次の性質を示した。IR (cm^{-1}): 1740 (エステル), 1500, 740 (芳香族二置換体), 988 (*trans* 型二重結合), 725 (*cis* 型二重結合); NMR (τ , CCl_4): 9.1 (3 H, CH_3-), 8.7 (24 H, $-\text{CH}_2-$), 8.0 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$), 7.7 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 7.2 (2 H, 環状メチレン), 6.2 (3 H, $-\text{COOCH}_3$), 4.4 (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.6-4.2 (2 H, 環状 $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2.7 (4 H, 芳香族プロトン); MS (m/e): 129 (C_{10}H_9-), 294 (脂肪酸残基); 分子量 (ラ

スト法) 395 ($\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{COOCH}_3$ としての計算値 424); n_D^{20} 1.5340; UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ I.V. 266 $m\mu$ ϵ 1690, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ 273 $m\mu$ ϵ 1550; ヨウ素価 105.3 ($\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{COOCH}_3$, F_2 としての計算値 120)。分析値 C 84.01%, H 10.32%; $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_2$ としての計算値 C 84.12%, H 10.71%。なお II はガスクロマトグラフィーで未反応の脱水ヒマシ油脂脂肪酸メチル, ナフタリン, ジヒドロナフタリンを含有していないことを確かめた (カラム: polyethyleneglycol succinate (10%) + Celite 545 (70~80 mesh); 温度 230°C; キャリヤーガス He 50 ml/min)。

分析機器

IR は日本分光 (株) IRG 赤外分光光度計, NMR は日本電子 (株) 製高分解能 4 H 100 型核磁気共鳴装置 (100 Mc), MS は (株) 日立製作所製日立二重収れん質量分析計 RMU-2 E を用いた。

(昭和 46 年 8 月 23 日受理)

文 献

- 1) 須賀, 渡辺, 渡辺, 米光, 油化学, **20**, 82 (1971)
- 2) 須賀, 渡辺, 藤田, 渡辺, 油化学, **19**, 1090 (1970)
- 3) 須賀, 渡辺, 藤田, 国吉, 油化学, **18**, 878 (1969)
- 4) K. Suga, S. Watanabe, *Synthesis*, **1971**, 91
- 5) K.W. Landshut, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **70**, 90 (1968)
- 6) A.K. Sen Gupta, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **70**, 153, 265 (1968)