- J. Biol. Chem.*, **178**, 677 (1949)
- 3) F. Lynen, E. Reichert, Rueff, *Ann.*, **574**, 1 (1951); F. Lynen, *Fed. Proc.*, **12**, 683 (1953)
- 4) M.E. Jones, F. Lipmann, H. Hilz, F. Lynen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3285 (1953)
- 5) P. Berg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3163 (1955)
P. Berg, *J. Biol. Chem.*, **222**, 1015 (1956)
- 6) I.C. Gunsulus, in Mc Elroy, Glass, "Mechanism of Enzyme Action," p. 545 (1954)
- 7) E.R. Stadtman, H.A. Barker, *J. Biol. Chem.*, **184**, 769 (1950)
- 8) F. Lynen, S. Ochoa, *Biochim. et Biophys. Acta*, **12**, 299 (1953)
- 9) J.R. Stern, A. del Campillo, I. Raw, *J. Biol. Chem.*, **218**, 971 (1956)
- 10) E.H. Newcomb, P.K. Stump, in Mc Elroy, Glass, "Phosphorus Metabolism" II, p.291 (1952)
- 11) N.C. Kaplan, F. Lipmann, *J. Biol. Chem.*, **174**, 37 (1948)
- 12) 舟橋, 瓜谷, 赤沢, 農化, **27**, 684 (1953)

高級脂肪酸およびその誘導体のエポキシ化合物 に関する研究 (第 2 報)*

エポキシステアリン酸より酢酸塩によるエポキシステアリン 酸塩の生成

須 原 康 夫**

Studies on Epoxy Compounds of Higher Fatty Acids and their Derivatives. II.

Preparation of Metal Epoxystearates from Epoxystearic Acid with Metal Acetates.

Yasuo SUHARA

I. 緒 言

エポキシ脂肪酸の金属セッケンは塩化ビニル樹脂の安定剤として有効であることは知られている¹⁾が, その製法などについては明らかでない。そこで 9,10-エポキシステアリン酸に種々の酢酸塩を作用させて第 1 式の反応によってエポキシステアリン酸の種々の金属セッケンを作を試みた。

ただし $\text{R}_1\cdots\cdots\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$, $\text{R}_2\cdots\cdots-(\text{CH}_2)_7\text{COO}$,
 $\text{M}\cdots\cdots$ 金属, $n\cdots\cdots$ 金属の原子価

酢酸塩を用いたのは種々の金属塩のうち酢酸塩がエタノールに可溶のものが多く, しかも入手が容易であるためである。

さらに上記の反応生成物のいくつかのものについては

* 前報¹⁾を第 1 報とする

** 東京工業試験所 (東京都渋谷区幡ヶ谷本町 1-1)
Government Chemical Industrial Research
Institute, Tokyo

塩化ビニル樹脂における安定剤としての効果を調べた。

II. 実 験 の 部

1. 原料および反応試薬

原料のシス-9,10-エポキシステアリン酸 (以下において ESA と略す) は前報²⁾によって合成されたもので mp 58.5~59°C, オキシラン酸素含有率 5.33% (計算値 5.36%), 中和価 187.5 (計算値 187.7) であった。

反応試薬としては酢酸塩 (試薬一級) を用いた。

2. 分 析 法

金属の定量はコバルト, マグネシウム, ナトリウム, 亜鉛, バリウムおよびカルシウムについては ASTM D 811-48³⁾ により, また銅および鉛については ASTM D 810-48⁴⁾ によって行なった。それ以外の金属については ASTM D 811-48 によって有機物を除去した後カドミウム⁵⁾, マンガン⁶⁾, ニッケル⁷⁾およびアルミニウム⁸⁾によって行なった。

オキシラン酸素の定量は塩酸-氷酢酸溶液法⁹⁾によったが, この場合には第 2 式のように金属もまた塩酸と反応する。ESA と酢酸塩との反応が第 1 式のとおりに進み, 未反応物も副反応物も存在しないならば, オキシラン酸素定量の際に反応した塩酸の量の 1/2 がオキシラ

ただし R_1, R_2, M および n は第1式と同じ。また $-\text{OH}$ および $-\text{Cl}$ の位置は上記と逆の場合も考えられるので点線で示した。

ン酸素と反応しているはずである。しかしながら実際には第1式に完全に従って反応するとは限らないので、定量した金属含有率より計算した金属と反応する塩化水素

表-1

酢 酸 塩			処 理 法		
分 子 式	加えた量 (g)	95% EtOH (cc)	かくはん (hr)	濃縮する量 (cc)	冷却 (°C)
(AcO) ₂ Cd·2 H ₂ O	2.9	25	1		-15
(AcO) ₂ Co·4 H ₂ O	2.8	35	4		-15
(AcO) ₂ Cu·H ₂ O	2.2	40	1		-15
(AcO) ₂ Mg·4 H ₂ O	2.4	50	4	40	-15
(AcO) ₂ Mn·4 H ₂ O	2.7	25	1		-15
AcONa	1.8*	40	1		室温
(AcO) ₂ Ni·4 H ₂ O	2.7	30	1	30	-15
(AcO) ₂ Pb·3 H ₂ O	4.2	60	0.5		室温
(AcO) ₂ Zn·2 H ₂ O	2.4	30	0.5		室温
(AcO) ₃ Al	1.5**	不溶	5		-15
(AcO) ₂ Ba·H ₂ O	3.0	不溶	1		室温
(AcO) ₂ Ca·2 H ₂ O	2.1	不溶	0.5		室温

* 0.022 mol, ** 0.0074 mol

その他はすべて 0.011 mol

の量をオキシラン酸素定量の際に反応した塩化水素から減じ、得られた値からオキシラン酸素含有率を計算した。

3. 処 理 法

ESA と酢酸塩との反応および反応生成物の処理はつぎのように行なった。

ESA 5.6 g (0.02 mol) をエタノール 18 cc に溶解し、これに酢酸塩の計算量の 1.1 倍を 95% エタノールに溶解したものを加え、室温 (20~25°C) でかくはんした。酢酸塩が 95% エタノールに溶解しないときは ESA 5.6 g を 95% エタノール 40 cc に溶解し、これに酢酸塩の計算量の 1.1 倍を粉状のまま加えて以下同様に処理した。こうして生じた沈殿 (容易に沈殿を生じないときは冷却、または減圧下で濃縮してから冷却した) を口過した。この沈殿は水をはじくので水のみでは洗浄できないため 5vol% エタノール 50 cc で洗浄し、減圧下で乾燥した。

各金属についての詳細は 表-1 のとおりであった。

なお鉛塩については上記による方法とは別につぎの方法も試みた。ESA 2.8 g (0.01 mol) を水酸化ナトリウム 0.4 g (0.01 mol) を含む水 450 cc に溶解し、これに酢酸鉛 2.8 g (0.06 mol) を水 18 cc に溶解した溶液を加えると直ちに沈殿を生じた。0.5 hr かくはん後上記と同様に処理した。

III. 結果および考察

実験結果を 表-2 に示す。融点は島津微量融点測定装置 MM-2 型によって測定した。ESA とバリウム、カルシウムおよびナトリウムの各酢酸塩との反応生成物は加熱により不透明であったものが一度透明になり、その

表-2

金属	色	融 点 (°C)	収量 (g)	理論収率 (%)	オキシラン酸素含有率 (%)			金属含有率 (%)			備 考
					計算値	分析値	割合*	計算値	分析値	割合*	
Co	紫	173~176	1.9	29	4.89	5.24	107.2	9.01	9.00	99.9	
Mn	淡カッ	85.5~88	6.1	94	4.92	5.02	102.3	8.45	8.50	100.6	
Pb	白	88~89	7.3	91	3.99	3.98	99.8	25.8	25.7	99.6	
Zn	白	101~103.5	6.0	91	4.85	4.42	91.1	9.90	9.07	91.6	
Ba	白	174~177	6.5	89	4.37	4.25	97.3	18.8	19.0	101.0	透明点 150~163°C
Ca	白	125~129	5.5	86	5.04	4.97	98.6	6.31	6.28	99.5	透明点 111~124°C
Pb	白	87.5~88.5	3.6	90	3.99	3.67	92.0	25.8	25.8	100.0	ESA 2.8 g 溶媒……水
Na	白	113~121.5	4.9	77	4.99	5.00	100.2	7.18	3.76	52.4	透明点 80~86°C
Mg	白	75~77	2.8	45	5.17	2.76	53.4	3.93	3.93	100.0	一部 mp 81~84.5°C
Cd	白	91.5~93.5	7.2	101	4.52	0	0	15.9	15.8	99.4	
Cu	青緑	75~83	2.3	35	4.86	0	0	9.65	8.59	89.0	
Ni	草	35~37.5	1.1	17	4.90	0	0	8.98	8.24	91.8	
Al	白	51.5~53	5.3	87	5.22	0	0	2.94	4.75	161.6	

* (分析値/理論値) × 100

後融け始めた。また ESA と酢酸マグネシウムとの反応生成物は大部分 75~77°C で融解したが、一部はそのまま残り 81~85°C で融解した。ESA とバリウム、カルシウム、コバルト、鉛、マンガンおよび亜鉛の各酢酸塩との反応生成物のオキシラン酸素および金属の含有率とともに ESA のこれらの金属セッケンのオキシラン酸素および金属の含有率の計算値とだいたい一致したので、これらの反応生成物は ESA の金属セッケンと考えられる。ESA と酢酸マグネシウムとの反応生成物については金属含有率は金属セッケンとした場合の計算値と一致するが、オキシラン酸素はその場合の約 1/2 であった。これはこの生成物のあるものはオキシラン核が開裂し、またあるものは開裂していないためと思われる。このことは融点が 2 通りあることから考えられるが、これら両者の分離はできなかった。また ESA とアルミニウム、カドミウム、銅およびニッケルの各酢酸塩との反応生成物のオキシラン酸素含有率が 0% であるのはオキシラン核が完全に開裂してしまっているものと考えられる。特に酢酸アルミニウムとの反応生成物のアルミニウム含有率は異常に大であるので、さらに 5% エタノールで洗浄したがその値に変化がなかったことからアルミニウムがオキシラン酸素にも何かの形で結合しているのではないかと思われる。

この実験においてはほとんどエタノールを溶媒として反応を行なったが、鉛塩のようにアルカリ溶液に ESA を溶解し、これに水溶性の金属塩を加えて ESA の金属セッケンを作することは可能である。ただしこの場合には ESA のアルカリ溶液に対する溶解度が小であり**、したがって非常に多量の水を必要とする欠点がある。

反応試薬としてはこの実験においてすべて酢酸塩を用いたが、必ずしも酢酸塩である必要はない。しかしながら塩酸塩***は反応の結果生ずる塩酸が第2式のようにオキシラン核を開裂させるので使用することはできない。

表-3

配 合	PVC 可塑性 安定剤	Geon DOP {ESA の金属セ ッケンなど	100 部 50 部 2 部
加工条件	ロール温度 時間		190°C 3 min
耐熱試験	温度 時間	Geer Oven 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 hr	160°C

* ESA および ESA のバリウム、カルシウム、鉛、マンガンおよび亜鉛の各セッケン

** 加熱すればオキシラン核を開裂される恐れがある。

*** 塩酸塩または硫酸塩を反応させることによって必ずしも金属塩ができるとは考えられないが、たとえ金属塩が得られたとしても

また硫酸塩**も遊離する硫酸がオキシラン核の開裂を促進する場合がある²⁾ ので使用にあたっては注意が必要である。

IV. 耐 熱 試 験

ESA および前記の金属セッケンを安定剤として塩化ビニル樹脂に加えて 表-3 の条件で耐熱試験を行なった¹⁾。この結果は 表-4 に示すように ESA およびそのバリウムセッケンが良い成績を示した。

表-4

時間(hr)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
安定剤						
ESA	色濁 無透明	微黄 透明	淡黄 透明	淡黄カッ 透明	黄カッ 透明	カッ 透明
ESA の バリウム セッケン	色濁 無透明	微黄 透明	微黄 透明	微黄 透明	淡黄カッ 透明	淡黄カッ 透明
ESA の カルシウム セッケン	色濁 無透明	淡カッ 透明	カッ 透明	カッ 透明	カッ 透明	カッ 透明
ESA の 鉛セッケン	色濁 無透明	無 濁	淡黄 濁	淡カッ 濁	淡カッ 濁	淡カッ 濁
ESA の マンガン セッケン	色濁 淡カッ 透明	淡カッ 透明	淡カッ 微濁	淡カッ 微濁	淡カッ 少濁	カッ 少濁
ESA の 亜鉛 セッケン	色濁 無 少濁	黒 濁				

V. 総 括

エタノールを溶媒として ESA とカドミウム、コバルト、銅、マグネシウム、マンガン、ニッケル、鉛、亜鉛、アルミニウム、バリウムおよびカルシウムの各酢酸塩とを反応させた結果、ESA のコバルト、マンガン、亜鉛、バリウムおよびカルシウムの各金属セッケンが得られた。

また ESA および ESA のバリウム、カルシウム、鉛、マンガン、亜鉛の各金属セッケンを塩化ビニル樹脂の安定剤として使用し、耐熱試験を行なった結果 ESA およびそのバリウムセッケンが良い成績を示した。

本研究の大部分は日化第 11 年会において発表したものである。耐熱試験はすべて日本電気化学工業 K K の好意によった。ここに感謝する (昭和34年 1 月22日受理)

文 献

- 1) ジョセフ アール タービーら, 特許公告昭 28-1093; 村田 *ibid.*, 昭 31-293 (日特, 230-491)
- 2) 須原, 東工試, **53**, 221 (1958)
- 3) ASTM Standards, Part 5, 320 (1955)
- 4) *ibid.*, 312
- 5) F.P. Treadwell *et al.*, "Analytical Chemistry", Vol. II, 197 (1935) (English Translation) John Wiley & Sons, Inc.
- 6) *ibid.*, 134 7) *ibid.*, 139 8) *ibid.*, 95