

involving chemical interaction. (Table 2, Fig 1. 2)
 (9) Adsorption of surface active agent such as polyoxyethylene lauryl ether on mineral carriers would be a physical one and reached rapidly to

the equilibrium. These results have the same tendency at the aromatic adsorption index. (Table 3, Fig 3. 4. 5)

Selection of Non-ionic Surface Active Agents as Stabilizers in Organophosphorus Dust Formulations. Studies on Organophosphorus Insecticides VIII Seizo MOTSUMOTO (Fuji chemical Industrial Co., LTD) Received Oct. 20. 1958 *Botyu-Kagaku* 23, 219, 1958. (with English résumé, 223)

39. 安定剤としての非解離性界面活性剤の選択について 有機燐製剤に関する研究 (第8報)
 松本清蔵 (富士化学工業株式会社) 33. 10. 20 受理

マラソン粉剤, メチルパラチオン粉剤の安定剤として非解離性界面活性物質中に良好なものがあることは既報の基礎的実験に依り確認した処であるが, 最終決定実験として polyoxyethylene lauryl ether 酸化エチレン重合度 $\bar{P}=3.1, 7.1, 10.2, 15.0, 20.1, 30.1$, polyoxyethylene octyl phenyl ether $\bar{P}=4.3, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0$, 等を供試して安定効果を検討した結果 $\bar{P}=7\sim 10$, で使用適量は 0.7% 又は $1.4 \times 10^{-3} M$ で充分であること, 又中間製造試験を実施し長期間の貯蔵試験を行い実用価値充分であることを確認立証することが出来た。同時安定剤化合物の揮発度が重要因子であることも明らかになった。

メチルパラチオン, マラソン粉剤の経時変化防止については, 安定剤試料を増量剤即ちクレー, 酸性白土, カオリン, 珪藻土, ベントナイト等に対して 0.7~1.0% 程度混和処理した場合, それ等の表面酸性を $pK_a \geq 3$ に改良出来た場合には優れた安定効果を有するであろうと推定しても差支えないことは既報の通りである。著者が今迄に安定剤として推賞し得た化合物は, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene phenyl ether, polyoxyethylene dialkyl phenyl ether 系の化合物及びゴマ油, イカ油等の動植物油, 脂肪酸等であるが増量剤との組合せ次第では殺虫力発現に対して影響を及ぼすものもあるのである。今迄の実験結果を基にして, 先づ増量剤をクレーに固定し, 安定剤としては代表的に polyoxyethylene lauryl ether, 及び octyl phenyl ether 系の酸化エチレン各附加モル数のものを選択し安定効果, 使用適量等について最終的の比較試験を実施し略, 満足すべき結果を得たので報告する。尚同時に安定化機構について若干の考察を試みた。

実験材料及び実験方法

(1) 増量剤: 第3報第1表に示したクレー及び次の如き分析値のものを使用した。即ち SiO_2 73.80%, Al_2O_3 19.73%, Fe_2O_3 0.068%, MgO 0.1%, K_2O , Na_2O trace, Ignition residue 4.05% pH=6 である。

(2) 安定剤: 主として polyoxyethylene lauryl ether, octyl phenyl ether 等につき試験した。即ち

次の通りである。

- $C_{11}H_{23}O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=3.1, 7.1, 10.2, 15.0, 20.1, 30.1$ (PAE)
- $C_8H_{17}C_6H_4O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=4.3, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0$ (PAPE)
- $C_9H_{19}C_6H_4O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=10.0$ (PAPE)
- $C_{12}H_{25}C_6H_4O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=10.0$ (PAPE)

尚 PAE, PAPE, の性状は第1表の通りである。

Table 1. Surface active properties of stabilizers.

Surface active agent	Ethylene oxide \bar{P} mol	Surface tension $\times 1000$ at 25° dyne/cm	Contact angle $\times 1000$	Refractive index n_D^{25}
Polyoxyethylene lauryl ether	3.1	30.0	36.33	1.4449
	7.1	32.1	43.77	1.4597
	10.0	36.5	43.12	1.4519
	15.0	41.8	50.57	1.4541
	20.1	46.3	—	1.4565
	30.1	48.3	56.49	1.4597
Polyoxyethylene octyl phenyl ether.	4.3	30.4	33.95	—
	6.0	31.1	35.65	—
	8.0	31.9	36.48	—
	10.0	34.7	39.56	—
	12.0	38.0	43.57	—
	15.0	39.2	43.86	—

(3) 原体: メチルパラチオンの純度 97.5%; マラ

ソンの純度 95.0% のものを使用した。

(4) 粉剤の製造方法, 有効成分の分析方法, 貯蔵方法, 等は既報¹⁾の通りである。又パイロットプラントによる製品については, 調製後混合度*, 繰返し分析精度, 等分散の検定を実施した。

実験結果並びに考察

先づこれ迄に, 安定剤として使用した polyoxy-

ethylene lauryl ether 系の化合物について酸化エチレン附加モル数によってその安定効果に如何なる差異があるかを検討すべくメチルパラチオン, マラソン粉剤を調製し 0.7% (wt) 添加の場合について試験した。その結果は第2表の通りである。20日間, 40° の貯蔵では殆ど論ずべき程の差異は認められず, 無添加の場合に比べ安定効果顕著である。60日の貯蔵においては, メチルパラチオンの場合若干の差異は生じ, 附加モル

Table 2. Stability of malathion dust and methyl parathion dust formulation with clay and stabilizer. Stabilizer: $C_{11}H_{23}O(CH_2CH_2O)_nH$ 0.7% (wt) add

Carrier (Filler)	Polyoxyethylene lauryl ether (Stabilizer) P	Malathion dust formulation		Methyl parathion dust formulation		
		% Malathion initial	% Malathion 20days storage at 40°	% Methyl parathion initial	% Methyl parathion 20days storage at 40°	% Methyl parathion 60days storage at 40°
Clay	3.1	1.58	1.54 (2.6)*	1.58	1.57 (0.63)*	1.51 (4.33)*
〃	7.1	1.61	1.61 (0)	1.58	1.58 (0)	1.56 (1.27)
〃	10.2	1.56	1.55 (0.7)	1.58	1.57 (0.63)	1.50 (5.07)
〃	15.0	1.62	1.55 (4.4)	1.58	1.57 (0.63)	1.50 (5.07)
〃	20.1	1.60	1.56 (2.5)	1.58	1.58 (0)	1.51 (4.33)
〃	30.1	1.66	1.54 (3.8)	1.58	1.57 (0.63)	1.50 (5.07)
〃	none	1.55	1.06 (31.6)	1.58	1.20 (24.0)	—
Clay 0.05M NaCl treated	none	1.55	1.41 (9.0)	1.58	1.43 (9.5)	—

* the value in the brackets show decomposition rate %

Table 3. Stability of methyl parathion dust formulation with clay and stabilizer. Stabilizer: $C_{11}H_{23}(CH_2CH_2O)_nH$ 1.4×10^{-3} mol add.

Carrier (Filler)	Polyoxyethylene lauryl ether (Stabilizer) P	Methyl Parathion dust formulation		
		% Methyl parathion initial	% Methyl parathion 20 days storage at 40°	% Methyl parathion 60 days storage at 40°
Clay	3.1	1.58	1.55 (1.27)*	1.51 (4.33)*
〃	7.1	1.58	1.58 (0)	1.56 (1.27)
〃	10.2	1.58	1.58 (0)	1.53 (3.16)
〃	15.0	1.58	1.57 (0.63)	1.53 (3.16)
〃	20.1	1.58	1.57 (0.63)	1.50 (5.07)
〃	30.1	1.58	1.57 (0.63)	1.50 (5.07)
〃	none	1.58	—	0.86 (45.6)

* the value in the brackets show decomposition rate %.

Table 4. Effect of stabilizer on stability of malathion dust formulation with clay and stabilizer 0.7 % (wt). Stabilizer : C₈H₁₇C₆H₄O (CH₂CH₂O)_n H

Polyoxyethylene octyl phenyl ether. (Stabilizer) \bar{P}	% Malathion initial	20 days storage at 40°		100 days storage at 40°	
		Malathion concentration %	Malathion decomposition %	Malathion concentration %	Malathion decomposition %
4.3	1.51	1.45	4.0	1.24	17.89
6.0	1.49	1.45	2.8	1.27	13.62
8.0	1.52	1.46	4.0	1.30	14.46
10.0	1.51	1.43	5.3	1.22	19.21
12.0	1.50	1.39	7.3	1.25	16.67
15.0	1.53	1.47	3.9	1.33	15.29
none	1.50	1.02	32.0	0.32	78.67

Analytical value in this table is average of three times.

Table 5. Effect of several stabilizers, storage temperature, and storage days on stability of malathion dust formulations.

Exp No	Carriers (Fielcor)	Stabilizer (additive) %	% Malathion initial	30 days storage at 40°		210 days storage at 40°	
				Malathion concentration %	Malathion decomposition %	Malathion concentration %	Malathion decomposition %
1	Talc	none	1.70	1.16	31.8	0.84	50.6
2	∥	PAE 0.5	1.70	1.29	24.1	0.99	41.8
3	Clay	none	1.70	0.93	45.3	0.10	94.1
4	∥	PAE 0.3	1.70	1.08	36.5	0.37	78.2
5	∥	PAE 0.5	1.70	1.60	3.6	1.03	39.5
6	∥	PAE 0.7	1.70	1.68	1.2	1.31	23.0
7	∥	PAPE*0.5	1.70	1.68	1.2	1.17	31.2
8	∥	PAPE**	1.72	1.72	0	1.12	34.9
9	∥	PAPE***	1.70	1.69	1.1	1.24	27.1
10	Clay	none	1.61	50 days storage 1.54	4.35	304 days storage 1.49	7.46
11	∥	PAE 0.7	1.61	1.61	0	1.60	0.63

* PAPE : C₈H₁₇C₆H₄O (CH₂CH₂O)₁₀ H Exp 10. 11. ... room temp storage
 ** PAPE : C₈H₁₀C₆H₄O (CH₂CH₂O)₁₀ H storage term (1957, 8.21~58.6.20)
 *** PAPE : C₁₂H₂₅C₆H₄O (CH₂CH₂O)₁₀ H

数7~10が良好の様に見える。又0.05M NaClにて被毒したクレー**を使用すると無添加のもの比べると分解率が低下する。此の事実は、水箆法によるクレー製造工程中にて稀薄食塩水にて処理し表面酸性を被毒することにより、好適なる増量剤の製造可能なることを暗示しているものと云える。次に前記安定剤を等モル数即ち 1.4×10^{-3} Mol (polyoxyethylene lauryl ether $\bar{P}=7.1$ を0.7% wt 添加した場合に相当する) 添加しメチルパラチオン粉剤につき分解率を測定した結果は第3表の通りである。此の場合 $\bar{P}=$

3.1の場合は0.7% wt よりも添加量が少く $\bar{P}=10.2$ 以上は0.7%の添加量より漸次多くなっているにも拘らず安定効果に大差は認められず60日間、40°の貯蔵結果を見るに於て $\bar{P}=7\sim10$ が若干優れた結果を示している。既報¹⁾に於いて若干その安定機構にふれたが polyoxyethylene lauryl ether 即ち C₁₁H₂₃ÖCH₂CH₂ÖCH₂CH₂Ö... に於いてラウリル基の次ぎの第1の酸素、第2の酸素...は何れも不共有電子対を有し求核的であり H+との結合力は第1の酸素が最も強力である。即ち此等の酸素が H+ を索引して H+ がメチルパラチオン、マラソンを攻撃するのを妨害するものと考えたが、これが正しいとすれば、安定剤の使用適量は本実験の結果から、酸化エチレンの余分の重合度は必要なく $\bar{P}=7\sim10$ のものを0.7%wt 又は 1.4×10^{-3}

* 混合度は分析値の標準偏差 σ で検討し、混合機の回転数を θ とし、混合時間を T とし $\log \sigma - \theta T$ 曲線により最適混合度を求めた。
 ** 被毒率 38%

M 程度添加することにより、充分に分解防止効果を期待することが出来るものと云える。次に polyoxyethylene octyl phenyl ether を夫々 0.7% 宛添加した場合について試験したがその結果は第 4 表の通りである。無添加のものと比較すると安定効果著しく $\bar{P}=4.3, 6.0, 8.0, 12.0, 15.0$, の間に大きな差異は認められないが $\bar{P}=6\sim 8$ の場合、比較的良好な様に思われる。更に又 polyoxyethylene lauryl ether $\bar{P}=6$, 及び octyl phenol, nonyl phenol, dodecyl phenol に対して酸化エチレン $\bar{P}=10$ のものを安定剤としてマラソン粉剤につき長期間の貯蔵試験を行ったがその結果は第 5 表の通りである。此の場合も前記と同様に安定効果良好であり PAE の場合 0.7% の添加で充分であり、alkyl phenol の中では dodecyl 基の場合が一番成績が良好であった。増量剤がタルクとクレーの場合を比較してみるに、安定剤無添加の場合はタルクの方が分解率低く表面酸性の方が、タルク表面の alkalinity より影響が大きいとも云える。そして PAE による安定効果もクレーの場合程顕著には表われない。しかし此の事については再三既報においても説明した如く脂肪酸と夫々半量宛混合したものを 1% 添加することにより安定効果を認めることが出来るのである。そこでこれ迄の実験の総括としてパイロットプラントにより製造したマラソン粉剤* につき普通の工場製品と同様にビニール内引きクラフト二重袋に入れ、8 袋宛木箱に入れて倉庫内に保管し所定の時期に分析を行い分解率を検討した結果は Fig 1 の通りである。即ち前記の条件にて 7 ヶ月経過後、PAE $\bar{P}=7$

を安定剤としたものと安定剤無添加のものとを各 1 袋宛取り出し 40° の恒温器中に貯蔵し 45 日後分解率を測定すると安定加工したものは無添加のものに比べて分解率は極めて低い結果を示した。此の事は貯蔵中に於ける有効成分経時変化に対して温度の影響が極めて大きく最夏期に於ける分解率の大きいことを立証している。又その際使用された安定剤がその効果を発揮するためには貯蔵期間を経過しても、粉剤中から揮散しないことが大切であって安定剤として使用される化合物の volatility は安定剤選択の要点であるということが出来る。Dimethylaminoazobenzene, benzencazodiphenylamine を用いて pKa を検定するに、安定加工したものは貯蔵の前後において殆ど変化なく pKa ≥ 3 であった。水をクレーの表面に吸着させると固体酸の性質が消失して被毒されるがこれを乾燥して水分 0.2~0.3% 程度にすると又表面酸性が回復する。アルコール類、ケトン類等も処理した当初は表面酸性を改良するが、揮散するのが早く、同時に表面酸性が現われる。此の僅かの水分が増量剤の表面酸性に大きな関連を有するものの如く、有機燐粉剤の分解防止研究初期の頃、湿潤状態と乾燥状態における貯蔵中の経時変化が予期に反して前者が低かったことも増量剤の水分による被毒と考えることにより解明の鍵を把握することが出来るのではないかと考える。増量剤の表面は Brönsted 酸或は Lewis 酸としての性質を有し従って proton donor 又は electron acceptor の性質を有し吸着されたマラソン或はパラチオンは増量剤に荷電子を吸引され或はプロトンを与えられて陽イオンに似た状態になり漸次分解が進行するものと推定される。此等の粉剤に polyoxyethylene lauryl ether の如き化合物を安定剤として添加した場合、ともかく H⁺ の攻撃が妨害され、同時に副原因と考えられる lattice bound-metal ion 等に対して、安定剤が増量剤表面に急速に物理吸着されて原体との接触を可避せしめ隔離する結果によるものであり、此等の現象が連合して安定化が達成されるものと推定している次第である。

要 約

(1) 非解離性界面活性剤即ち polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether を主として供試したがその結果酸化エチレン重合度 $\bar{P}=7\sim 10$ のものを 0.7% wt 又は $1.4 \times 10^{-3}M$ 程度使用することにより良好なる安定効果を期待することが出来る。

(2) R. O. $(CH_2CH_2O)_{7-10}H$, $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_{7-10}H$ に於いて R の種類を換えることにより更に良好なる安定剤の発見が可能であると考えられる。

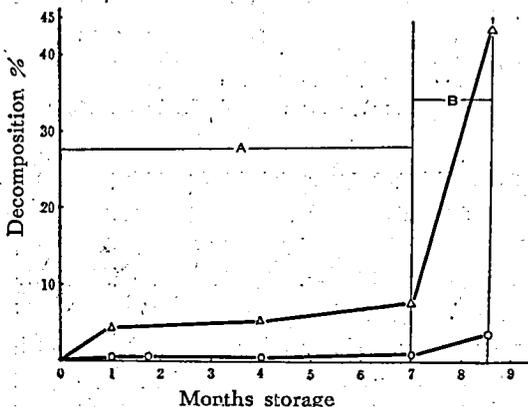


Fig. 1. Effect of storage temperature and stabilizer on the decomposition of malathion dust formulation. A : at room temp. B : at 40°, —○— Clay, —△— Clay+Stabilizer 0.7% ($C_{11}H_{23}O(CH_2CH_2O)_7H$)

* 昭和32年 8 月 31 日調製。

(3) 安定剤として使用される化合物の volatility が低いことが安定効果発現に対して重要である。

(4) 本研究において使用された安定剤は、長期間、40° の貯蔵試験において良結果を示し又長期間の常温貯蔵から 40° 貯蔵に換えても引つゞき安定効果著しく実用価値充分である。

(5) メチルパラチオン、マラソンの分解の支配的因子である H⁺ が増量剤表面に吸着された前記界面活性物質に吸引され、同時に原体がその表面から隔離されることにより安定効果が表れるものと推定した。

文 献

- 1) 松本清蔵：防虫科学 23, 81 (1958)
- 2) 松本清蔵，大久保達雄，本田一郎：防虫科学 23, 74 (1958)
- 3) 松本清蔵，本田一郎，大久保達雄：日本応用動物昆虫学会誌 II, 179 (1958)
- 4) 松本清蔵外：防虫科学 22, 327 (1957)

Résumé

Some organophosphorus insecticides which are stable in the technical form show marked decomposition on the mineral carriers such as acid clay, talc, kieselguhr, bentonite, attaclay, used in the preparation of dust formulations. The author has studied on the stabilization of methyl parathion or malathion dust formulations. The extent and rate of decomposition which are influenced by the acid catalytic activity of mineral carrier can be controlled by chemical treatment of the carrier. In the

previous reports the author had confirmed the non ionic surface active agents were very effective in stabilizing malathion or methyl parathion. In this report, for a more detailed study polyoxyethylene lauryl ether $\bar{P}=3.1, 7.1, 10.2, 15.0, 20.1, 30.1$ and polyoxyethylene alkyl phenyl ether $R=C_8H_{17}, \bar{P}=4.3, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0, R=C_9H_{19}, C_{12}H_{25}, \bar{P}=10$ were tested. Also clay was chosen as representative of mineral carriers. Data obtained are given in Table 2, 3, 4, 5. The results are as follows :

(1) Nonionic surface active agents $\bar{P}=7\sim 10$ as stabilizers are superior to others. The optimum quantity of stabilizers is 0.7% or $1.4 \times 10^{-3}M$.

(2) Nonionic surface active agents were very effective in stabilizing malathion or methyl parathion during storage in long term at 40°

(3) Volatility of stabilizer is an important factor. For example, water or acetone, both of which deactivate carriers satisfactorily, would not prove successful ordinary because of their rapid escape. From this standpoint, nonionic surface active agents are very suitable.

(4) When methyl parathion or malathion and stabilizer are impregnated on the surface of carrier, stabilizer is predominantly adsorbed on the carrier and so, the active ingredient is isolated from its surface. This phenomenon would result in the stability of methyl parathion or malathion dust formulation.

Synthesis of *trans,trans*- and *trans,cis*-Chrysanthemumdicarboxylic Acids. Toshio SUGITA, Yuzo INOUE and Minoru OHNO (Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Oct. 24, 1958. *Botyu-Kagaku*, 23, 223, 1958 (with English résumé, 226)

40. 新合成法による第二菊酸の合成* 杉田利夫・井上雄三・大野稔 (京都大学化学研究所) 33.10.24 受理

trans,trans- 及び *cis,trans*- α -methylmuconic acid esters に dimethyldiazomethane を作用させると、選択的に *rd*-二重結合に附加しそれぞれ *d*²-pyrazoline esters を得た。これらを熱分解及び加水分解して前者からは *trans,trans*-第二菊酸 (mp 206~8°), 即ち天然第二菊酸のラセミ体が、後者からは側鎖二重結合が *cis* 構造を持つ第二菊酸の新異性体 *trans,cis*-第二菊酸 (mp 191°) が得られた。

第二菊酸には理論的に4種の幾何異性体が存在し得る。これらの異性体のうち、側鎖二重結合が *trans* 構

造を持つ2種の異性体即ち *trans,trans*- 及び *cis,trans*-異性体は既に1955年著者らによって合成され¹⁾

* This is a Japanese version of Studies on Synthetic Pyrethroids, Part XII, written in German and submitted to *Ann.*, Bd. 618, which is now in press. A preliminary short communication appeared in *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 22, 269 (1958)