糖類および糖類の誘導体を親水基とする 界面活性剤

小 森 三 郎*

On the Surface Active Agents Containing Saccharides
in their Molecule.

Saburo KOMORI

天然には糖脂質や配糖体のように、糖類を分子内にもつ界面活性物質があり、合成的にも 1932 年頃から糖類の誘導体が界面活性剤として盛んに研究され、ソルビトールの脂肪酸エステル類ならびにその酸化エチレン付加物が実用に供されるようになった。しかし、糖類自体のエステルは糖類が熱に不安定で経済的にエステル化する方法が見出されなかったために工業生産は遅れた。

しかし、世界的にみて脂肪酸とシヨ糖が過剰生産されるようになったのと、糖類とともに脂肪酸エステル類とともに溶解する溶剤が工業生産されるようになったので、脚光を浴びてきた。わが国が世界に率先して工業化に成功し、新しい用途を開発しながらこの工業を進展させているのは喜ばしいことである。

本稿ではシヨ糖エステルを始め、糖類およびその誘導体を原料とする界面活性剤の合成とその特長および用途を述べることにする。

I. 脂肪酸のシヨ糖エステル

シヨ糖はわが国では、輸入税と消費税のため高価であるが、原産地では 5 セント/lb、米国では 8 セント/lb であり、牛脂の脂肪酸は米国で 4 セント/lb であるから、石油化学製品と十分競争できる原料である上に次記のような種々の特長をもっている。

1. 脂肪酸シヨ糖エステルの特長、性質および用途

i. 脂肪酸シヨ糖エステルの特長

- 最も安全な食用界面活性剤である¹⁾。
- モノグリセリドやソルビトールエステルと違って水溶性のものが得られ、水中油型の食用乳化剤とし

て、他に類似物がない。

c. 薬品類の可溶化剤として適当である²⁾。

特に、V.A および V.D の食品への強化助剤によい。

d. 眼および皮膚への刺激がないので、化粧品乳化剤、または化粧洗剤として適当である。

e. palmitate, stearate, oleate は無味、無臭である。

f. ポリエチレングリコール系非イオン活性剤と違って、高温で水に溶けなくなることはない。

脂肪酸のシヨ糖エステルの毒性について経口投与では無毒と認められるが美間³⁾らは、溶血性は Tween 20 よりも大きく注射、薬には使用できないことを指摘している点に注意を要する。また、脂肪酸のシヨ糖エステル製造に使用する溶媒は毒性をもっているため、溶媒は完全に除去することが大切である。

脂肪酸のシヨ糖エステルは最初、無味無臭であるといわれたが、C₁₂ 以下の短鎖の脂肪酸のシヨ糖エステルは苦味があり、リノール酸およびリノレン酸のエステルは酸化変敗して食用には好まれない臭いを出す。

図 1 に示すように水溶性のすぐれたものが、無味、無臭でないことは残念なことである。

図 1²⁾ シヨ糖モノエステル類水溶液の、濃度と透過度の関係 (25°C)
(溶解度以上の濃度では水が濁るので光の透過度で溶解度を表わしている)

* 大阪大学工学部応用化学科 (大阪市都島区東野田九丁目)

ii. 脂肪酸シヨ糖エステルの性質表

表 1^{3,4)} シヨ糖エステルの物理的性質

シヨ糖エステル	軟化点または融点(°C)	$[\alpha]_D^{20}$	% アシル基
モノラウレート	90~91	+42.5	35.0(35.0)
モノミリステート	67~69	+42.2	39.0(38.2)
モノパルミテート	60~62	+39.8	40.0(41.25)
モノオレエート	50~54	+37.6	39.2(42.0)
モノステアレート	52~53	+39.35*	44.1(42.3)
ジミリステート	73~75	+31.23*	
ジパルミテート	69~71	+29.16*	
ジステアレート	64~67	+25.29*	
ジオレエート	65~70	+27.12**	
ジエルクート	63~72	+29.79**	

* クロロホルム溶媒, ** エタノール溶媒

表 2³⁾ シヨ糖エステル水溶液の表面張力
および界面張力 (dyne/cm)

界面活性剤 Conc %	表面張力				界面張力			
	1.0	0.2	0.1	0.05	1.0	0.2	0.1	0.05
Sucrose laurate	33.4	33.4	33.4	35.6	7.6	7.1	7.9	8.4
Sucrose myristate	33.1	33.1	34.8	34.8	7.3	6.3	7.0	7.4
Sucrose palmitate	33.7	33.7	33.7	35.0	6.3	5.9	6.2	6.2
Sucrose oleate	31.8	30.8	31.5	32.7	5.4	5.0	5.0	6.2
Sucrose stearate	33.5	33.1	34.0	33.7	6.2	6.6	7.7	7.2
Tall-oil polyoxyethylene condensate	40.4	41.0	41.0	42.0	6.7	7.0	7.2	7.7
Polyoxyethylene-Polyoxypropylene condensate	43.0	47.0	48.0	48.0	13.0	15.2	16.5	16.5
Sodium dodecyl benzene sulfonate	31.0	30.9	29.4	29.3	2.3	2.3	2.0	2.6

表 3³⁾ シヨ糖エステルの起ホウ力

水の硬度	アワの高さ (cm)							
	2-grain water				15-grain water			
	0	1	5	10	0	1	5	10
Sucrose laurate	13.0	12.5	12.0	12.0	9.5	9.0	8.5	2.5
Sucrose myristate	14.0	13.5	13.0	12.0	8.0	7.0	7.0	6.0
Sucrose palmitate	1.5	1.0	1.0	1.0	0.5	—	—	—
Sucrose oleate	8.0	8.0	7.5	7.0	2.0	2.0	1.5	1.5
Sucrose stearate	1.0	0.5	—	—	0.5	—	—	—
Sodium dodecyl-benzene sulfonate	20.0	18.0	18.0	18.0	22.0	19.5	19.0	19.0
Tall oil polyoxyethylene condensate	2.0	2.0	1.5	1.5	2.5	2.0	2.0	2.0

表 4³⁾ シヨ糖エステルの乳化力

乳化剤 % Sucrose palmitate	Glycerol-monostearate	10% Silicone oil in H ₂ O		10% Mineral oil in H ₂ O	
		2 hrs	3 days	2 hrs	3 days
1.00	0.00	4	4	3	4
0.75	0.25	1	2	3	4
0.50	0.50	1	2	3	4
0.25	0.75	3	3	1	1
0.00	1.00	3	4	3	4
Sodium dodecyl benzen sulfonate 1.0%		4	4	4	4
Tall oil polyoxyethylene condensate 1.0%		4	4	4	4

*1. 完全乳化

2. クリーム層ができる

3. 一部透明水層ができる

4. 乳化が完全にこわれる

これらの表で目立つことは、シヨ糖エステル類は軟化点または融点が、他の非イオン活性剤に比べて高く、とくにオレイン酸エステルとステアリン酸エステルの融点がほとんど変わらないこと、表面張力低下能が他の非イオン活性剤より強いこと、起ホウ力は小さいこと、乳化力はモノグリセリドとの混用によっていちじるしく増大することなどが挙げられている。実用上もモノグリセリドと併用されることが多い。

iii. シヨ糖エステルの H.L.B. シヨ糖による親水性は同じ重量のエチレンオキシドによる親水性より強力であって、Griffin の式 ($H.L.B. = E/5$, ただし E は活性剤分子の親水基の重量%) で計算される値よりも大きいことが認められている。

Osipow⁵⁾ らはシヨ糖の酸素 1 つが $-(CH_2CH_2O)-$ に相当する親水基をもつと考えており、美間⁶⁾ は V.A および V.D の可溶化能からさらに大きな H.L.B. を与えて

表 5 脂肪酸のシヨ糖エステルおよびラフィノースエステルの H.L.B.

糖類エステルの種類	算出方法		V. a. d. の可溶化能
	Griffin	Osipow	
Sucrose mono coprate	13.8	14.8	17.9
" " laurate	13.1	14.2	16
" " palmitate			
" " linoleate	11.4	12.7	15
" di myristate	8.92	10.68	
" " palmitate	8.31	10.06	
" " stearate	7.78	9.50	
Raffinose mono myristate	14.1	15.0	18
" " palmitate	13.5	14.6	17
" " oleate	13.1	14.2	15(16)

いる。

H.L.B. は乳化力から求めることも行われ、大日本製糖ではこの方法で求めた値を商品に明示しているが、かなり大きな値になっている。

シヨ糖エステル⁹の H.L.B. を推定する方法として中川、中田⁷⁾ はペーパークロマトの R_f 値と H.L.B. との関係⁸⁾ を論じている。最近⁸⁾ ガスクロの固定液相に非イオン活性剤を使用して、メタノールの retention value の変化を測定してシヨ糖エステル類を含めた非イオン活性剤の H.L.B. を測定する方法が提案されている。

iv. シヨ糖エステルの用途⁹⁻¹¹⁾ シヨ糖エステルは現在のところ、量産されておらず、溶剤の価格も高いので、専ら食用の界面活性剤として使用されている。アイスクリーム、パンなどに添加するときはモノグリセリドとの混用が効果的である。値が下がれば、化粧品、化粧洗剤などにも行われると思う。現在実用されているものおよび文献、特許に現われている用途は次のようである。

アイスクリーム、チョコレート、ヨウカン、和菓子一般、パン、カステラ類、粉ミルク、ココア、ビスケッ

ト¹²⁾、マーガリン、サラダドレッシング、コーヒー、マヨネーズ¹³⁾、V.A、V.D およびカロチノイドの可溶化¹⁴⁾ および食品への強化、果物および野菜の洗浄、繊維の柔軟剤、帯電防止剤、防サビ剤、ドライクリーニング¹⁵⁾、燃料添加剤¹⁶⁾、タバコの付香¹⁷⁾ ($C_5 \sim C_8$ の中級脂肪酸エステル)

2. 脂肪酸のシヨ糖エステル製造用溶媒の検討

- 製品が食用に向けられるので、悪臭や味を悪くする溶媒は使えない。
- 活性水素をもたず、シヨ糖と脂肪酸エステルとを溶解するものは、特殊な溶媒であり、一般に高価であるが、他の用途をも持っていて安価であることが望ましい。
- モノエステルを収量よく作るためにはシヨ糖の溶解度が大きくなければならない。
- 溶媒自体の毒性が少ないことが望ましい。
- 沸点は低い方が溶媒回収に都合がよいが高い方がメタノールの分離がよく(シヨ糖エステルは脂肪酸メチルとシヨ糖とのエステル交換反応で製造されメ

表 6 シヨ糖エステル製造用溶媒とその性質^{18,19)}

溶 媒	構 造 式	沸 点	毒 性		シヨ糖溶解度			分解率 (%)	文献
			注 射	経 口	80°C	90°C	100°C		
ジメチルスルホキシド (D.M.S.)	CH_3SOCH_3	100°C 一部份分解	D.M.F., D.M.A. より 毒性が少ない		40~45(%) (室温)			—	18
ジメチルアセトアミド (D.M.A.)	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	165~75°C 84°C/32mm		$L_{D_{50}}$ 5 cc/kg $L_{D_{100}}$ 10 cc/kg	20~30(%) (室温)			—	19
ジメチルホルムアミド (D.M.F.)	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	153°C 76°C/39mm	$L_{D_{50}}$ 7.8g/kg	8.2g/kg	22.1	33.7	42.8	87	1 3 20
ギ酸モルホリド	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCOH}$	232~4°C 85~6°C/4mm			11.6	15.3	20.0	87	21
酢酸モルホリド	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NOCCH}_3$	242~3°C 96~7°C/6mm			10.2	—	18.7	26	21
プロピオン酸モルホリド	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NOCCH}_2\text{CH}_3$	93~4°C/4mm			3.4	—	5.2	—	21
ギ酸ピペリジド	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NOCH}$	222°C 102°C/17mm			—	6.3	8.2	61	21
酢酸ピペリジド	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NOCCH}_3$	226°C				7.5	9.5	5	21
ギ酸ピロリジド	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NOCH}$	213~4°C 95~6°C/15mm				30.4	37.3	44	21
酢酸ピロリジド	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NOCCH}_3$	224~5°C 108°C/15mm				39.9	45.2	13	21
N-メチルピロリドン	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{NCH}_3)$	202°C 81~2°C/10mm				47.2	56.8	1 以下	21

分解率は N/5 酒精性 KOH と 1hr 加熱した場合

タノールの分留除去によって反応が進められるので、反応速度が速くなる。このことはシヨ糖の反覆使用に好都合であり、モノエステルの生成割合を多くしうる。

ジメチルスルホオキシドはシヨ糖の溶解力は大きい、分解して悪臭を出すので実用化される可能性は少ない。D.M.F. が工業的に使用され、決定的のようにいわれている。

現在、米国で D.M.F. (ジメチルホルムアミド) は 36 セント/lb, D.M.A. (ジメチルアセトアミド) は 82 セント/lb で、これをわが国に輸入するとそれぞれ 380 円/lb および 800 円/lb になる。この価格の差が、D.M.F. を支持している最大の理由である。しかし、D.M.F. と D.M.A. の製造原価をしらべると、ギ酸より酢酸の方が安価であり、原料中最も高価なジメチルアミン 1 mol からできる量は、D.M.A. の方が D.M.F. より 19% も多いから、D.M.A. の方が安価なはずである。現在、D.M.F. の方が安いのは他に用途があり、生産量が多いからである。日本ではポリアクリロニトリルの紡糸に D.M.A. を使っている工場もあるからどちらが有利かわからない。米国でも D.M.A. を使用してシヨ糖エステルの工業化研究が進められている。ギ酸ホルホリド酢酸ピロリジドおよび N-メチルピロリドンにシヨ糖の溶解力がよいから安価に得られればすぐれた溶媒である。

最近の特許²²⁾では $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ または D.M.F. とベンゼンまたは、石油エーテルの混合溶媒を使用する方法がある。これでは減圧を使用する必要はなく、遊離されたメタノールは共沸混合物としてベンゾールなどの溶媒とともに留去することができる。

さらに、G. W. Curtis ら²³⁾の特許は炭化水素系のシヨ糖を溶かさぬ溶媒を使用し、シヨ糖を微粉状とし、脂肪酸メチルを溶かした溶媒中に分散させて、反応させる方法である。シヨ糖を分散させる方法として、シヨ糖の濃厚水溶液を沸とう、かくはんしている反応装置中に滴下する方法を取っている。溶剤は isoxylene (b.p. 136~145°C) が適当といわれている。

触媒は、炭酸カリなどの固体のものとアミンとを使っているが、三相の反応では起りにくいから、アミンの方がよいと思われる。実験はなかなか成功しないが少し変化をしようまくゆく。

これらの特許ではモノエステルが主に生成すると書かれているがポリ脂肪酸エステルが主生成物となっている。特に D.M.F. 溶媒ではほとんど問題にならないトリエステルが相当量生成する。

3. シヨ糖エステルの分離 工業的な分離は重要な問題である。ヘキサンで未反応脂肪酸メチルを抽出後、

アセトンで脂肪酸シヨ糖エステルを抽出し、シヨ糖と分離する。

モノエステル、ジエステルを純粋に分離することはなほだ困難である。脂肪酸基が変わると分離条件が変化する。たとえばラウリン酸のシヨ糖エステルはシヨ糖モノラウリン酸エステル (S.M.L.), ジラウリン酸エステル (S.D.L.) とともにアセトンに溶解するが、シヨ糖のモノパルミチン酸エステル (S.M.P.) およびモノオレイン酸エステル (S.M.O.) は冷アセトンに溶けにくい。ジパルミテートは S.M.P. に比べて分子量は大きく、極性は少ないが、アセトンへの溶解度は S.D.P. の方が S.M.P. より大きい。

他方、S.M.L. は S.M.P. に比べて極性が大きくなるが、分子量は少なくなり、アセトンにかなりよく溶解する²⁴⁾。このような具合で脂肪酸のシヨ糖エステル類の溶解性は簡単に推定できない。

最近、美間²⁵⁾や米国の Miss Gee²⁶⁾ らによって薄層クロマト法によって分離が可能なが認められた。合成品中のモノおよびジエステルの含量も、比較的容易に知ることができるようになった。さらに I. I. ii. に示したシヨ糖エステルの性質は試料の純度に疑問の点があるのでクロマト法で分離した試料について再試験する必要がある。

4. 脂肪酸シヨ糖エステルの誘導体

i. ジエステルの酸化エチレン付加物 水溶性のよいモノエステルは食用界面活性剤として類のないものであるから、今後ますます需要は増加すると考えられるが、ジエステルの用途はソルビトールエステルやモノグリセリドと競合する場合が多いので、価格競争となる。ジエステルをモノエステルに変化させることも可能ではあるが、相当コスト高となる。シヨ糖の 6 と 6' の第一水酸基の反応性は類似しており (モノエステルを分析すると 4:1 だが) 製造中にはまずジエステルができて後、モノエステルになるといわれているので、ジエステルの生成は避けられない。また、ジエステルは安価な溶剤を使っても製造することができる。ジエステルの需要を計る一つの方法として酸化エチレンを付加させることが考えられる²⁷⁾。ジエステルに酸化エチレンの付加は加圧下、無溶媒 (100~130°C/hr) でまたはベンゼン、キシレン、トルエンなどの安価な炭化水素系溶媒中で常圧下にも行いうるので容易である。

ジミリスレートおよびジオレエートは酸化エチレン付加 20~25 mol で、ステアレートは 30 mol で透明に水にとけるようになり、Tween 類と同様な用途にその使用特許に触れないで利用できる。

毒性はシヨ糖ジオレイン酸エステルポリオキシエチレン付加物 (40 mol 付加物) を用い, dld 系雄マウスに対する静脈注射では $LD_{50}=7500 \text{ mg/kg}$ で tween 80 の 5800 mg/kg , tween 20 の 3700 mg/kg にくらべてかなり毒性が少ない。また, 溶血指数も 325 (tween 80 は 100 倍) で対照のモモルジン (サポニン粉末) に対してわずか 0.0047% の溶血能を示し, 脂溶性ビタミン類の水溶化などの, 薬用, 動物の飼料配合 (V.A., V.D および脂肪の配合), 化粧品, 化粧洗剤, 野菜洗い, 食器洗いなどに適している他, 繊維の帯電防止などにも適している。米国では特に牛脂があまっているのを, これを再び牛の飼料にしているが乳化状態にして穀類などに混ぜるとよく, その乳化剤にこの種のものがよい。

シヨ糖にあらかじめ酸化エチレンまたは酸化プロピレンを付加させておき, これと脂肪酸メチルとをエステル交換させるときは炭化水素系溶剤中で反応を行うことができるので工業的にはるかに安い製品が得られる²⁷⁾。できたものは脂肪酸とシヨ糖は直接結合しておらずポリエチレングリコールを間に, はさんでいるので前述の化合物とは異なるがほぼ同様な用途に使用できる。

ii. 長鎖モノアルキルシヨ糖ウレタン²⁸⁾ シヨ糖エステルに代るものとしてシヨ糖モノアルキルウレタン^{28, 29)}がある。ウレタン結合は一般的にいて毒性を示さない。筆者の研究室の報告と全く同じ時期にドイツでも研究された。現在ではアミンが高価なので問題にならないが, アミンが大量生産され安価になれば面白い。モノウレタンができ易い点が特長である。図 2 に示すようにモノウレタンができた付近で反応が遅くなる。

図 2 ウレタン化反応におよぼすモル比の影響

シヨ糖モノアルキルウレタンの表面張力は図 3 のようである。この図から解るように炭素鎖の長いものは水溶性が悪く, 常温では十分表面張力を低下させるほど溶解しない。このことから尿素結合は親水基として作用せず疎水基として炭素鎖を増したのと同じような作用をする

図 3 シヨ糖モノアルキルウレタンの表面張力

ことは注目すべきことである。

iii. その他のシヨ糖誘導体 最近の特許³⁰⁾では $C_6 \sim C_{18}$ のアルキル基をもつエポキシド (1 mol) とブチレン, プロピレンオキシド (シヨ糖の 1~2 mol) とを水溶液中で反応させて, 界面活性剤をつくる方法が述べられている。また, 別の特許³¹⁾では, シヨ糖を 2~8 mol のブチレンオキシドまたはプロピレンオキシドと水溶液中で反応させて中間体を作り乾燥後, 脂肪酸クロリドと反応させる方法が提案されている。

II. シヨ糖以外の糖類およびその誘導体を含む界面活性剤

1. ラフィノースエステル 脂肪酸のシヨ糖エステルはモノエステルだけを工業的に製造することは不可能である。ジエステルの用途はソルビトールエステルやモノグリセリドの用途と競合する。シヨ糖の代りに 3 糖類であるラフィノースを使うと面白いということは前掲の表 1 から容易に推定できる。とくに可溶化剤としては, シヨ糖エステルでは, 無味, 無臭のパルミテート, ステアレート, オレエートは, H.L.B. が小さ過ぎるので適当とはいえない。これに比べてラフィノースのパルミテート, オレエートは最適である。ジエステルができて水中油型の乳化剤として使いうる。ラフィノースはテン菜中に含まれていて, 未利用資源の 1 つであるが, 工業的に採取されていないので, 現在の価格は非常に高いのが欠点である。

2. ブドウ糖の誘導体 ブドウ糖は豊富な資源であり, 大量生産が可能なので, これを親水基とする界面活性剤は当然考えられる。その代表的なものはソルビタンエステルであるが, Span および Tween としてあまりにも有名であり, 使用された歴史も古いので本稿から除くことにし, ブドウ糖の誘導体として Span 系に代りうるものの, 工業的合成は可能かどうかを検討してみることとする。しかし, 近く花王セッケン K.K. がアトラスの技術を入れてカロナイト社を作り, ソルビタンエステ

ルを量産する予定であることを付記しておく。

i. メチルグルコシドの脂肪酸エステル Span 系統の最大の欠点は、水中油型の乳化には親水性が不足することだと思う。Span 類は脂肪酸とソルビトールとの直接エステル化であるため反応中に、ソルビトールが分子内脱水を起し、親水性が弱くなっている。ソルビトールを脂肪酸塩化物でエステル化するか、D.M.F. などの溶媒中でソルビトールと脂肪酸メチルとのエステル交換を行うと、ソルビトールエステルが得られる。このものは、化粧品用として商品となっているが、しかし、この方法では、前章のショ糖エステルより安価により良質のものが製造できる見込みは少ない。

脂肪酸塩化物を使用するならば、ブドウ糖を直接エステル化の方がおもしろいと思われる。実際ブドウ糖のエステルは合成せられ、パンの軟化剤としてよいといわれている³²⁾。堀³³⁾らも表面張力を報告している。

ブドウ糖は還元性の糖であるため、脂肪酸エステルとエステル交換反応を行うことができない。

著者の研究室³⁴⁾ではメチル- α -D-グルコシドの脂肪酸エステルを次の方法で合成した。

ブドウ糖1部に対し、3%の塩化水素を含む無水メタノール2部を用い、約5hr 還流加熱し、冷却すると60%以上の収量でメチル- α -D-グルコシドが得られる。工業的には β -D-グルコシドを含んでいてもよいのでほぼ理論収量でメチルグルコシドが得られる。このエステル交換反応では、第一アルコールが一つしかないので、脂肪酸のモノエステルのみができ、精製が簡単である。

図4 メチル- α -D-グルコシドモノエステルの表面張力

図5 メチル- α -D-グルコシドモノエステル酸化エチレン付加物の表面張力

メチルグルコシドの脂肪酸モノエステルの界面活性は図4のようにソルビタンエステルにはなほ類似している。また、メチルグルコシドの脂肪酸エステルにエチレンオキシドを付加させて Tween 類似のものを得ることも容易である。竹下³⁵⁾はグリセリン- d -グルコシドの乾性油脂脂肪酸エステルを作っているが、グリセリン- β -D-グルコシドの飽和およびモノ不飽和脂肪酸のモノエステルは食用界面活性剤としておもしろいと思われる。

堀³⁶⁾は次のような反応で、D-xylose, D-glucose, D-galactose, D-cellobiose のアルキルグルコシドを合成して、その界面活性を判定している。

ii. Glycosyl amine および Glycamine ブドウ糖やソルボース、マルトースおよびラクトースなどは、アミン類とははなはだ容易に反応する³⁷⁻⁴⁰⁾。たとえば、ドデシルアミン 18.5 g (0.1 mol) D-グルコース 90 g (0.052 mol) 酒糖 50 ml, 水 35 ml の混合溶液を室温で15日間放置後、沈でんをろ別すると約93%の収量で glucosyl- n -dodecylamine が得られる。還流加熱すれば反応は約30minで終るが着色しやすい。K. Hyens⁴¹⁾は L-sorbose をブチルアミンに溶解し、70 hr 後、50 cc のエーテルを加えて、sorbosyl- n -buthylamine の結晶を得ている。

glycosylamine を湿潤、分散、乳化剤として使用する特許⁴²⁾やこれをクロルスルホン酸で硫酸化したものを洗淨剤として使用する特許⁴³⁾があるが不安定で着色しやすい

表 7 glycosyl amine の性状

glycosyl amine	mp	$[\alpha]_D$
glucosyl <i>n</i> -butylamine	96~97 ²³⁾ 88~90 ³³⁾ 96~97 ²³⁾	-22° (25°C)
<i>n</i> -amylamine	97~98 ²³⁾	-22° (")
<i>n</i> -heptylamine	93~95 ³³⁾	-13° (")
<i>n</i> -octylamine	102 ³³⁾	—
<i>n</i> -decylamine	103~104 ³³⁾	—
<i>n</i> -dodecylamine	105.5 ³³⁾	—
<i>n</i> -hexadecylamine	106~107 ²³⁾	—
<i>n</i> -octadecylamine	104~105 ²³⁾ 103.5 ³³⁾	—
sorbosyl <i>n</i> -butylamine	98~95 (Dec) ⁶³⁾	—
isoamyl amine	101~102 (") ⁶³⁾	—
<i>n</i> -hexylamine	105 (") ⁶³⁾	—
maltosyl <i>n</i> -dodecylamine H ₂ O	48~84 ³³⁾	—
<i>n</i> -octadecylamine	80~115	—
lactosyl <i>n</i> -dodecylamine	117~119 (Dec)	—

いから、実用性は少ないと思われる。

glycosylamine または還元性糖類とアルキルアミンの混合物をラネーニッケルで還元すると glycamine が得られる。

glycamine 製造の基本特許は、1934 年頃に見られるが、E. L. Pallizer⁴⁴⁾ はアルキルベンジルアミンと還元糖から湿潤剤に適する glycamine などを合成する特許を得ている。

マルトースのような、還元性の二糖類からは親水性の相当強い maltosamine が得られ特殊な用途に実用性のある界面活性剤を作ることができる⁴⁵⁾。

17.1 g のマルトース、25 g の水、12 g のドデシルアミンおよび 1 g の 95% 酒精を水浴上で透明粘稠なゲル状となるまで (15 min) 加熱し、生成したゲルを、19 g のエタノールで薄めて、流動性の溶液とし、0.8 g の酸化白金を加え 10 hr, 1000 lb/in² の水素圧で室温で還元するとドデシルマルトースアミンが得られる。このものはレーヨンの柔軟剤として適している。

iii. グルコースのアミド誘導体 前節で述べたように、グルカミンは比較的容易に製造できるので低級アミンが安価な場合にはまずメチル・プロピル・グルカミンを製造して、そのアミドを作ることも考えられる⁴⁶⁻⁴⁹⁾。

アミド化は脂肪酸よりも、脂肪酸のエステルを使う方がエステルアミドができなくてよい。どちらの方法でも、高価な溶媒が不必要

な点がおもしろい。得られた glycamide は防サビ剤として使用でき、glycamide を硫酸化したものを洗浄剤として使用する特許⁵⁰⁾もある。

Zeck⁵¹⁾ はメチルグルカミンにシュウ酸やコハク酸、マレイン酸、フタル酸のような二塩基性酸を作用させてジアミドとして後、脂肪酸でエステル化している。

iv. 尿素結合をもつ誘導体 尿素は人体内でも生成されるもので尿素誘導体は一般に毒性が少なく、しかも安定な化合物が得られる。

Osipow ら^{52,53)} は尿素とブドウ糖を直接反応させて、N-Urea-glucoside を作りこれをエステル化した。

表 8 ウレアグルコシドモノエステルの性状表

ウレアグルコシドモノエステル	mp (°C)	$[\alpha]_D^{25}$	ウレアグルコシドモノエステル	mp (°C)	$[\alpha]_D^{25}$
laurate	170~1	13.3	oleate	122~8	6.63
myristate	165~8	12.9	cocoate	—	—
palmitate	150~62	7.44	tallowate	—	15.1
stearate	154~60	13.3			

考え方としては非常におもしろいが、これらのものは融点が高く、冷水に難溶なのが欠点である。

L. Osipow ら^{54,55)}はこの水溶性をよくするため diglucose ureide のモノ脂肪酸エステルを合成した。ブドウ糖と尿素から diglucose ureide が高収量で得られれば工業的にもおもしろいが、この反応はうまく進まないようである。そのため次式のようにして合成している。

表 9 diglucose ureide のモノ脂肪酸エステルの性質

	mp (°C)	$[\alpha]_D^{25}$
mono laurate	204~12	17.83
" myristate	190~5	21.2
" palmitate	205~8	17.29
" stearate	190~200	16.61
" oleate	160~170	17.8

J.G. Erickson⁵⁶⁾ は、アルキル尿素をブドウ糖に作用させてアルキル尿素 N-グルコシドを作っている。

アルキル尿素はアルキルアミン塩酸塩と尿素の混合水溶液を加熱するか⁵⁷⁾アルキルアミンにシアン酸カリウムを反応させて⁵⁸⁾容易に合成できる。アルキル尿素 N-グルコシドは水溶性が不十分なので、これを硫酸化して、洗浄剤などに使用することが提案されている。

v. グルコン酸誘導体 Fieser 夫妻⁵⁹⁾は注射に適する脂肪乳化剤を研究し, aldomic acid, arabonic acid および gluconic acid のアルキルアミドを合成している。これらの amide は第一アミン (C₁₀~C₁₈) と methyl arabonate または, glucinolactone の縮合で合成される。

arabonamide は水溶性もわずかで乳化力はほとんどないが, glucon-amide は水に溶け, 乳化力をもっている。とくにコレステリンのような乳化助剤の使用によって, 乳化力が改良される。しかし, N-stearoyl glucohepton amide は N-stearoyl-gluconamide より水溶性がよくないことを認めている。これは, H.L.B. から予想される性質とは逆になっているので注目すべきことである。

さらに, 次式のように N-alkyl glucuron amide についても研究している。これは高収量の反応である。

(I) の反応で塩酸で分解すると pyranose 型となり furanose 型は存在しない。(II) 式のように glucuronolactone の β-methyl glucoside をアルキルアミンに反応させて後, 脱メタノールを行っても同じものが得られる。

表 10 N-alkyl gluconamide および N-alkyl glucuron amide の融点

amide	mp
N-lauryl gluconamide	153.2~155.6
N-cetyl "	150.4~154.6
N-stearyl "	149.4~154.8
N-stearyl glucoheptonamide	149~152
N-decyl glucuron amide	145~148
N-lauryl "	160~161
N-myristyl "	156~157
N-cetyl "	155~157
N-stearyl "	155~154

表 11 N-alkyl glucosacharon amides の融点

	mp
N-lauryl glucosacharon amide	134~137
N-myristyl "	125~127
N-cetyl "	135~138
N-stearyl "	137~139

筆者らはアルキルポリアミンにグルカノラクトンを作

用させてポリアミドおよびアミノ基とアミド基をもつおもしろい活性剤を得た。

これは拔染剤としての用途が考えられる。

付記

本稿の文献調査に尽力された岡原光男氏に深謝する。

(昭和37年9月3日受理)

文 献

- 1) L. Osipow ら, *Ind. Eng. Chem.* **48** 1459 (1956)
- 2) 美間, 薬学 **78** 988 (1958)
- 3) L. Osipow ら, *Ind. Eng. Chem.* **48** 1462 (1956)
- 4) 小森, 岡原, 岡本, 工化 **63** 600 (1960)
- 5) L. Osipow, F.D. Snell, A. Finchler, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **34** 185 (1957)
- 6) 美間, 薬学 **81** 38 (1961)
- 7) 中川, 中田, 工化 **59** 1154 (1956)
- 8) V.R. Huebner, *Anal. Chem.* **34** 488 (1962)
- 9) ニューフッドインダストリー **2** (No. 5) 72~77 (1960)
- 10) 小坂, 食品と化学 56~59 (1961)
- 11) 藤井, 原田, 染料と薬品 271~280 (1960)
- 12) 日特公 36-21474
- 13) 日特公 36-12175
- 14) 日特公 36-21476, 34-8384
- 15) *Ger. P* 1080719
- 16) *USP* 2992082
- 17) *USP* 2766145~2766150
- 18) Tucker, *USP* 2812324
- 19) Tucker, *USP* 2831854
- 20) Snell, *USP* 2893990
- 21) 小森, 岡原, 新杉, 工化 **62** 220~224 (1959)
- 22) *B. P* 859305
- 23) G.W. Curtis, *USP* 2999858
- 24) 三原, 工化 **62** 389 (1959)
- 25) 美間, 北森, 工化 **65** 833 (1962)
- 26) 来日の際の談話
- 27) 小森, 岡原, 岡本, 工化 **63** 600 (日特 298 394)
- 27') 小森, 岡原, 日特 300215
- 28) 小森, 阿河, 殿谷, 野崎, 工化 **61** 1251 (1958)
- 29) E. Ulsperger, M. Bock, A. Gradel, *Fette Seifen*, **819** (1958)
- 30) *USP* 3018281 (1962)
- 31) *USP* 3018282 (1962)
- 32) C.L. Melltretter, *Cereal Chemistry* **35** 142 (1958)
- 33) 堀, 薬学 **79** 343 (1959)
- 34) 岡原, 近藤, 小森, 工化 **64** 177 (1961); 日特公 37-10307
- 35) 竹下, 油化学 **4** 245 (1955)
- 36) 堀, 池上, 薬学 **79** 80 (1959)
- 37) E. Mittes, R.M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 483 (1944)
- 38) W. Pigman, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1946 (1951)
- 39) J. G. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2784 (1953)
- 40) J. G. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 2840 (1955)
- 41) K. Hyens et al., *Chem. Ber* **88** 1551 (1955)
- 42) Henkel, *F P* 791372
- 43) J.G. Erickson, *USP* 2838487
- 44) E.L. Pallizer, *USP* 2976275 (1961)
- 45) J.H. Werntz, *USP* 2181929
- 46) F.E. Boettner, J.L. Rainey, *USP* 2891052 (1959)
- 47) *Ger. P* 1005526 (1957)
- 48) *B. P* 745036 (1956); *C.A.* **50** 16837 h
- 49) A.M. Schwartz, *USP* 2703798 (1955)
- 50) A.M. Schwartz, *USP* 2717894 (1955)
- 51) J.D. Zeck, *USP* 2913452; *C.A.* **54** 8659 (1960)
- 52) L. Osipow et al., *USP* 2903446; *C.A.* **54** 2186i (1960)
- 53) L. Osipow et al., *USP* 2921909; *C.A.* **54** 1053i (1960)
- 54) L. Osipow et al., *USP* 2903445; *C.A.* **54** 2200g (1960)
- 55) L. Osipow et al., *USP* 2919248; *C.A.* **54** 12622 (1960)
- 56) J.G. Erickson, *USP* 2808404
- 57) 小森, 川原, 大塚, 伊藤, 工化 **64** 1594 (1961)
- 58) 石川, 大河原, 井本, 工化 **63** 2152 (1960)
- 59) M. Fieser, L.F. Fieser et al., *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2825 (1956)