アミノ酸および脂肪酸を原料とする新しい 界面活性剤について

吉田良之助*・竹原将博*

New Surfactants Derived from Amino Acids and Fatty Acids.

Ryonosuke YOSHIDA* and Masahiro TAKEHARA*

I. はじめに

化学工業の進歩は多くの化学製品を生み出し、われわれの日常生活を豊かにしている。しかし、その生産の拡大に伴って廃棄物の量が増大し、適切な処理が要求されるようになった。さらに、化学物質による環境の汚染と生体への悪影響が問題となり、その解決を迫られている。

界面活性剤に関しても、その主な用途である洗浄剤の分野で、人体に対する安全性はもとより、環境保全への影響に対して関心が高まっている¹⁾。とくに、野菜、食器用液体洗剤には、主に直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) が用いられているが、洗剤による主婦の手荒れの問題が発端となり、手荒れの少ない脂肪酸系の界面活性剤を主剤とする洗剤が登場した²⁾。このような情勢下においては、より毒性が低く、より生分解性の高い界面活性剤が要望される。

アミノ酸および脂肪酸は生体の構成成分であり、生分解性にすぐれ、かつ生体に対し、ほとんど悪影響のない物質である。したがって、これらの物質を原料にすると、安全性が高くかつ生分解性のよい界面活性剤を合成できると考えられる。アミノ酸から界面活性剤を得るには、アミノ基またはカルボキシル基の反応性を利用して、疎水基を導入する必要がある。すなわち、アミノ基と長鎖脂肪酸を縮合させた *N*-アシルアミノ酸^{*)}、カルボキシル基と高級アルコールとのエステル、または高級

アミンとのアミド、およびアミノ基の *N*-アルキル化物などがある。中性または酸性アミノ酸から得られた *N*-アシルアミノ酸塩はアニオン界面活性剤であり、塩基性アミノ酸のモノアシル化物は両性界面活性剤となり得る。また、アミノ酸エステルはカチオン界面活性剤、*N*-アルキルアミノ酸は両性界面活性剤となる。ここでは、主にアミノ酸および脂肪酸から誘導された *N*-アシルアミノ酸塩の合成法、性質および用途について述べ、同時にアミノ酸から誘導された界面活性剤についても簡単に触れたい。

II. *N*-アシルアミノ酸塩

1. *N*-アシルアミノ酸塩 1909 年、Bondi は組織の壊死の際にみられる細胞の脂肪変性の原因として、アシルアミノ酸が酵素によって分解され脂肪酸とアミノ酸になるためと考え、*N*-ラウロイル-グリシンおよびアラニンを合成したが³⁾、*N*-アシルアミノ酸の研究はこのときから始まった。この研究は進展をみなかったが、その後、Abderhalden ら⁴⁾、Izar⁵⁾、Karrer ら⁶⁾がこれに続いた。界面活性剤としての研究は初期において、Hentrich らが *N*-アシルザルコシン塩、*N*-アシルグリシン塩および *N*-アシルアスパラギン酸塩を洗浄剤、シャンプー、ハミガキに用い得ることを示した^{7,8)}。また Staudinger らは *N*-アシルザルコシン塩の溶解性、粘度を測定した⁹⁾。1950 年、Naudet は *N*-アシルセリン、*N*-アシルロイシンなどを合成し、そのナトリウム塩水溶液の表面張力および界面張力を測定し、良好な界面活性性を有することを認めた¹⁰⁾。局は多くの *N*-アシルアミノ酸を合成し、それらの界面活性性を測定し、アミノ酸部分と界面活性およびアシル基の炭素数と界面活性の関係について考察した¹¹⁾。須山らも多くの *N*-アシルアミノ

* 味の素株式会社中央研究所 ()

* Central Research Laboratories of Ajinomoto Co., Inc. ()

*) ここではすべてのアシル基は長鎖アシル基を意味する。

酸を合成している¹²⁾。近年, Heitmann は *N*-アシル-システイン, -セリン, および-グリシンのナトリウム塩の臨界ミセル濃度 (cmc) を測定し, タンパク質中におけるシステイン残基の異なった反応性を推定している^{13, 14)}。

従来, 多くのアシルアミノ酸の中で *N*-ラウロイルザルコシンナトリウムのほか二三のものがはみがき, シャンプーなどの添加剤として用いられていたが, 最近 *N*-アシル-L-グルタミン酸塩の研究が行なわれ, 実用化された¹⁵⁾。

2. *N*-アシルアミノ酸の合成 *N*-アシルアミノ酸はアミノ酸と脂肪酸ハライド, 脂肪酸無水物または脂肪酸および脱水剤から合成される。通常, アミノ酸の水溶液にアルカリの存在下, 脂肪酸クロリドを反応させるいわゆる Schotten-Baumann 法が用いられる³⁾。

本法はいわゆる中性アミノ酸 (モノアミノモノカルボン酸) のアシル化には操作が簡単で, 収率もよいのでしばしば用いられるが, 水酸基またはチオール基をもつアミノ酸の場合, それらの基も同時にアシル化されることがある。セリン, トレオニンの場合, アルカリ性では *O*-アシル化されにくい, チロシンは *N,O*-ジアシル化される¹²⁾。また, リジンのような塩基性アミノ酸はジアシル化されるので, モノアシル化物を得るには一方のアミノ基を保護する必要がある。

酸性アミノ酸のグルタミン酸のアシル化は Kester により初めて報告されたが¹⁶⁾, この方法では収率が低く¹⁷⁾, 副生する脂肪酸の分離が困難であった。そこでグルタミン酸をジエステル化した後, アシル化し, これをケン化して *N*-アシルグルタミン酸を得る迂回法がとられていた^{18, 19)}。

最近, 著者らはグルタミン酸に脂肪酸クロリドを反応させる際, 溶媒を水と水に可溶性溶媒 (アセトン, ジオキサンなど) の混合溶媒を用い, 反応時の pH を制御することにより, 高収率で, 高純度の *N*-アシルグルタミ

ン酸が得られることを見出し²⁰⁾, その工業的製造を可能にした。

アシル化剤を脂肪酸クロリドに代えて脂肪酸無水物を用いる方法もあるが, 当量の脂肪酸が副生するので, 生成物との分離が必要となる。また, 脂肪酸とクロロ炭酸アルキルをトリエチルアミンの存在下に反応させ, 混合酸無水物を合成し, これをアシル化剤として用いる方法^{11, 12, 21~24)}もあるが, 工業的製法としては不適当である。

アミノ酸と脂肪酸を加熱脱水すると *N*-アシルアミノ酸が得られる²⁵⁾。この方法は中性アミノ酸のアシル化には好都合であるが, グルタミン酸の場合にはアシル化よりピロリドン化の方が進み易く, *N*-アシルグルタミン酸を得るのは困難である。また, リジンのような塩基性アミノ酸の脂肪酸塩を加熱し, 脱水すると, *N*^ε-アシルリジンが優先的に生成する。この方法によれば, 保護基を用いることなく *N*^ε-アシルリジンが合成できるので, 好都合である²⁶⁾。

そのほか, Schotten-Baumann 法の改良^{27, 28)}, 長鎖アルキルアミジンまたはイミノエーテルとアミノ酸との反応²⁹⁾, 脂肪酸とアミノ酸エステルをジシクロヘキシルカルボジイミドで縮合させる方法^{30, 31)}, またはオキシ塩化リンとトリエチルアミンとで縮合させる方法³²⁾などがある。

さらに, ストレッカー法によるアミノ酸合成の中間体の α -アミノニトリル誘導体に脂肪酸クロリドを反応させ, α -アシルアミドニトリル誘導体を合成し, これを加水分解して, *N*-アシルアミノ酸に導く方法^{20, 33)}, または, 高級脂肪酸アミドとアルデヒドをコバルトカルボニルの存在下, 一酸化炭素と反応させることにより, 一挙に *N*-アシルアミノ酸を合成する方法もある^{34, 35)}。

これらのほかに、アシル化剤として脂肪酸イソプロペニルエステルが有用という報告がある³⁶⁾。脂肪酸イソプロペニルエステルは次式のようなエステル交換反応により得られるが、実用的な合成法としては、メチルアセチレンと脂肪酸を亜鉛を触媒として加圧下に反応させる。

この反応は連続化が可能で、精製は流下薄膜式蒸留によって分留できる³⁷⁾。このようにして得られた脂肪酸イ

ソプロペニルは純度が高い。通常の 脂肪酸 クロリドには、製造工程からリンまたはイオウが不純物として混入する可能性があり、かつ、アシル化反応に際して食塩が副生する欠点がある。これに対し、イソプロペニルエステルを用いると、アシル化によりアセトンが副生するのみで反応後の処理も容易と考えられる。

脂肪酸イソプロピルエステルのアシル化剤としての適用範囲にアルコール、アミンなどとの反応が報告されており、*N*-メチルタウリン、イセチオン酸のアシル化の例がみられる³⁸⁾。

3. *N*-アシルアミノ酸塩の界面活性能 中性アミノ酸または酸性アミノ酸のアシル化物の水溶性塩はアニオン界面活性剤となる。*N*-アシルアミノ酸塩とそのアシル基の炭素数と同じ長さの脂肪酸塩を比較したとき、*N*-アシルアミノ酸塩は水溶性、耐硬水性が向上し、水溶液の pH は低下する。

局は *N*-アシルバリン塩を中心として、中性アミノ酸のアシル化物の界面活性を測定した¹¹⁾。その結果、*N*-アシル-L-バリンナトリウムの cmc の対数 (log cmc) とアシル基の炭素数 (*N*) との間に直線関係を認めた。また、アミノ酸部分と界面活性との関係は、二三の例外を除いてアシル基が同じであればおよそ同程度の界面活性をもっていると報告した。また、Heitmann は各種 *N*-アシルアミノ酸の cmc を測定し、*N*-アシルシステインが若干異なった挙動を示すことを認めた^{13, 14)}。*N*-アシルザルコシンナトリウムは水溶性が高いことが古くから知られているが、大木らはその界面活性

を詳細に測定した³⁹⁾。

著者らは、*N*-アシルグルタミン酸塩の光学活性体およびラセミ体について、界面活性能を詳細に測定した。

表 1 *N*-アシル-L-グルタミン酸塩の界面活性能
(10 mmol/L)

試料 ¹⁾	溶解性 ²⁾		cmc ³⁾	起泡力 ⁵⁾ 5分値	表面張力 ⁶⁾	浸透力 ⁸⁾	耐硬水性 CaCO ₃ として ppm
	室温	40℃	mmol/l	mm	dyne/cm	sec	
LGS	G	S	10.6	219	26.4	6.5	414
MGS	SP	SP	7.2 ⁴⁾	212			
PGS	SP	SP	5~6 ⁴⁾	176	35.9		
SGS	SP	SP		139	39.6		
OGS	S	S	3.3 ⁵⁾	169	29.6	12.4	244
LGT	G	S	5.4 ⁵⁾	201	25.6	5.0	531
MGT	SH	SH	5.0 ⁵⁾	228	29.5	9.4	
PGT	SP	SP	4 ⁴⁾ 5)	223	31.8		
SGT	SP	SP	3 ⁴⁾ 5)	180	34.5		
OGT	S	S		162	30.2	8.8	244
MGSS ₂	S	S	21	10	50.0	26.1	32
PGSS ₂	S	S	9.8	42	51.2	35.4	310
SGSS ₂	S	S	4.5	149	48.3	162.2	439
OGSS ₂	S	S	5.2~ 5.9 ⁵⁾	142	46.8	25.7	323
SLS	S	S		186	32.0	7.4	2000
SLSa	S	S		141	40.8	6.7	340

- 1) *N*-アシル-L-グルタミン酸塩の略号 左端はアシル基 (L: ラウロイル, M: ミリスチル, P: パルミチル, S: ステアロイル, O: オレイル), 右端は塩の種類 (S: ナトリウム, S2: ジナトリウム, T: トリエタノールアミン) を示す。例, LGS: *N*-ラウロイル-L-グルタミン酸モノナトリウム, MGS2: *N*-ミリスチル-L-グルタミン酸ジナトリウム, LGT: *N*-ラウロイル-L-グルタミン酸モノトリエタノールアミン塩, SLS: ラウリル硫酸ナトリウム, SLSa: ラウロイルザルコシナトリウム
- 2) S: 溶解, G: ゲル状, SP: 一部溶解, SH: くもり,
- 3) 電導法 4) 60℃で測定 5) 色素法 6) ロスマイル法,
- 7) 液滴法 8) フロートディスク法

N-アシルグルタミン酸塩はジカルボン酸であるため、そのモノナトリウム塩の水溶液の pH は 5.0~6.5 の弱酸性で、すぐれた起泡力、表面張力低下能、耐硬水性を示した⁴⁰⁾。また、L 体と DL 体では溶解度をはじめ界面活性能に差が認められた。とくに *N*-アシルグルタミン酸ジトリエタノールアミン塩の cmc の対数 (log cmc) とアシル基の炭素数 (*N*) の関係は直線関係を示すが、同じ炭素数のアシル基をもつ L 体と DL 体の cmc を比較すると、L 体の方が低い値を示した⁴¹⁾。そのほか、二

表 2 *N*-アシルアミノ酸ナトリウムの臨界ミセル濃度 (mmol/L)

試 料	L-体	DL-体
N-ラウロイルアラニンナトリウム	9.7	11.8
N-ラウロイルフェニルアラニンナトリウム	2.8	3.0
N-ラウロイルパリンナトリウム	5.7	6.5
N-ミリストイルパリンナトリウム	2.6	3.0
N-パルミトイルパリンナトリウム	1.3	1.4

* 色素法で測定

表3 *N*-アシルアミノ酸塩の臨界ミセル濃度の対数とアシル基の炭素数との関係

試料	A	B
<i>N</i> -アシル-L-バリンナトリウム	2.77	0.167
<i>N</i> -アシル-DL-バリンナトリウム	2.82	0.167
<i>N</i> -アシル-L-グルタミン酸ジトリエタノールアミン塩	3.60	0.181
<i>N</i> -アシル-DL-グルタミン酸ジトリエタノールアミン塩	3.65	0.181

ただし, $\log \text{cmc (mmolar)} = A - BN$
 A: B は定数, N はアシル基の炭素数

三の*N*-アシルアミノ酸の場合にも同じ傾向があり^{42,43)}, DL体よりL体のcmcが小さく, したがって, L体の方がミセルを作り易いと考えられる。従来, アミノ酸系界面活性剤の光学異性体について, その界面活性能を比較した例は少なく, 福田ら⁴³⁾がアラニンセチルエステルの単分子膜を形成せしめFA曲線を作成し, DL体とL体との間に差があることを報告しているに過ぎない。したがって, *N*-アシルアミノ酸塩の光学活性とラセミ体の界面活性能の差異についてはさらに詳しい検討が必要である。

4. *N*-アシルアミノ酸塩の生分解性 界面活性剤は種々の目的に使われているが, 前述の如くその主な用途は洗浄剤および表面処理剤である。界面活性剤が洗浄などに使われた後は, 排水に混入して廃棄されることになる。したがって, 環境保全, 水質汚濁防止の見地から, 分解され易い界面活性剤が望まれる。界面活性剤の生分解性については, 1) 第一次的な生分解, 2) 環境に受け入れられる程度までの生分解, 3) 最終的な無機物までの生分解の三つの段階にわけて考えられている⁴⁴⁾。従来からアニオン界面活性剤の生分解は残存界面活性剤をメチレンブルー法などで定量して追跡する方法により求められているが, この場合, 必ずしも無機物まで分解されたことを意味していない。最近の考え方では, 界面活性剤は消費から廃棄を通じて各種水系の泡立ちといった外観上の問題のみならず, 自然環境, 生態系にいかなる影響を与えるかという問題を考えなければならない。したがって, 生分解性については環境に受け入れられる程度までの生分解, 望ましくは最終的な無機質までの生分解が要求される⁴⁵⁾。

このような観点から, *N*-アシルアミノ酸塩を界面活性剤として用いるにはその生分解性について把握する必要がある。すでに, *N*-アシルアミノ酸塩は酵素的作用で分解されることが知られている。すなわち, *N*-ラウ

ロイル-フェニルアラニンまたは-グリシンは *Mycobacterium phlei* によって水解され⁴⁶⁾, また狭間らにより動物の腎臓から*N*-アシルアミノ酸を分解する酵素が精製されている⁴⁷⁾。さらに, ラットの肝臓から分離した酵素的作用により, フェニルアラニンとパルミチン酸またはモノオレインから, *N*-パルミトイル-または*N*-オレオイル-フェニルアラニンが合成されることを認めた⁴⁸⁾。最近, 鈴木らは *Lactobacillus* 属の菌体抽出物により, *N*-アシルアミノ酸を特異的に加水分解する方法を見出した⁴⁹⁾。このような事実から *N*-アシルアミノ酸を合成したり, 分解したりする酵素が自然界に存在するものと考えられ, したがって, *N*-アシルアミノ酸は自然界において容易に生分解されるものと考えられる。

N-アシルグルタミン酸の生分解性については上村らが詳細に検討した⁵⁰⁾。すなわち, 活性汚泥を用いるJIS法に準じて, LASや, ラウリル硫酸ナトリウム(SLS)と比較した。*N*-アシル-L-グルタミン酸ナトリウム(AGS)はLASに比し容易に分解され, SLSと同じ程度であった。しかし, この方法では人為的な活性汚泥による分解であり, 自然状態での分解性を示していない。自然状態での分解性を調べる目的で, 河川の表面水中に存在する微生物を用いて, 静置状態で酸素の消費量から, その分解性が検討された。その結果もAGSは高級アルコール系のSLSと同じ程度によく分解された。その結果を図1に示した。また他の*N*-アシルアミノ酸についても生分解され易いという報告がある⁵⁰⁾。

図1 静置状態で微生物による界面活性剤の生分解性

○—○— *N*-ラウロイル-L-グルタミン酸ナトリウム
 ▲ LAS
 ● SLS
 ◆ ラウリエーテル硫酸ナトリウム

5. 安全性 *N*-アシル-L-グルタミン酸塩を香粧品

*2) 「投稿中」吉田良之助, 竹原博博, 坂本一民, 油化学, アミノ酸系界面活性剤(第1報)光学活性およびラセミ*N*-アシルアミノ酸塩の臨界ミセル濃度

用界面活性剤として利用する目的で、その生体への作用が調べられた。新しい界面活性剤を化粧品、トイレタリーに応用するには、その毒性、皮膚または粘膜に対する作用が、従来から使用されているものに比して小さいことが望ましい。

一般に界面活性剤はタンパク質に付着または吸着し易く、タンパク質を変性させることが知られている⁵¹⁾。また、臨床的にも家婦湿疹をはじめ種々の皮膚炎の原因となる可能性があるといわれている。

タンパク質分子内の SH 基の露出度を指標として、AGS, SLS を主剤とする固型洗剤および石けんのタンパク質変性度が比較された⁵¹⁾。界面活性剤の濃度が高くなると、タンパク質の変性度が大きくなるが、AGS は SLS または石けんに比して変性度が小さいと報告された。また、ヒト皮膚由来の培養細胞株 (XX-male) に対する細胞障害性も比較され、AGS は最も障害が少なく⁵²⁾、したがって皮膚に対して温和な界面活性剤であると報告された。

N-アシル-L-グルタミン酸塩の急性経口毒性、皮膚または眼粘膜に対する一次刺激性を動物を用いて調べたところ、従来から用いられている SLS などに比し、はるかに刺激性が少なく、さらに光毒性、アレルギー性のないことが確かめられた^{15, 53)}。

つぎに人皮膚に対するパッチテスト、使用試験により AGS が固型洗剤として安全に使用できることを認め、さらに、皮膚疾患患者に対する臨床試験が実施され、これらの人々にも使用できることが認められた^{15, 54)}。

6. N-アシルアミノ酸塩の用途 HentrichらはN-アシルアミノ酸塩が界面活性剤として用い得るという報告をし、その後もいくつかの特許が出された。しかし、従来はアミノ酸が比較的高価であったため、実用化されたものは、N-アシルザルコシン塩がハミガキに添加されたり^{55, 56)}、N-アシル-N-メチル-β-アラニン塩がシャンプーの添加剤に用いられた⁵⁷⁾ほか、タンパク質の加水分解により得られたアミノ酸またはペプチドのアシル化物が用いられたに過ぎなかった。しかし、アミノ酸の中で最も多量に生産され、比較的安価な L-グルタミン酸を原料とする N-アシル-L-グルタミン酸の新らしい製造法が確立され、これをきっかけとして、AGS を水と混練して固型化する新しい固型洗剤 (Syndet Bar) が開発され^{58), *3)}、さらに種々の化粧品用界面活性剤としての用途が開けつつある¹⁵⁾。

N-アシルアミノ酸塩の抗菌性についても古くから検討されており、たとえば、亀田らは N-ラウロイルフェニルアラニンが *Staphylococci* に対し抗菌性を有することを確認した⁵⁹⁾。Fosdick らは虫菌予防剤として多くの化合物を検索し、N-ラウロイルザルコシン塩がすぐれていることを認めた⁶⁰⁾。さらに、他の N-アシルアミノ酸塩もこれらの目的に用い得るという特許がある^{56, 60~65)}。

N-アシルアミノ酸がウイルス性疾患の治療薬として有用であるという特許もみられ^{18, 66, 67)}、さらに鹿島らとはくに N-アシル-L-グルタミン酸がグルタミン酸発酵において、バクテリオファージの感染を阻止する作用が強いことを見出した⁶⁸⁾。また、N-アシルアミノ酸が稲のいもち病、キュウリのうどんこ病菌など植物性病原菌の防除する効果があることを見里らが見出した^{69~71)}。また、N-ラウロイルバリンは土壌中の微生物により容易に分解され、残留毒性の心配がないことが確認されている⁷²⁾。

工業用分野では、繊維の柔軟性を保つ洗浄剤^{7, 8)}、N-アシルザルコシン塩を中心とした潤滑油への添加、防錆剤としての特許がある^{73~78)}。その他、工業用乳化剤、プラスチック添加剤としての応用が検討されている^{78, 79)}。さらに、N-アシルザルコシン塩を浮選剤として用いる例もある⁸⁰⁾。また、N-アシルグルタミン酸塩は重金属イオンと難溶性の塩を作るため、金属捕捉剤、イオン浮選剤としての可能性もある^{81~83)}。

7. N-アシルアミノ酸の誘導体 N-アシルアミノ酸をエステル化した N-アシルアミノ酸エステルの中に種々の特性をもつ物質がある。たとえば、N-ラウロイル-L-アルギニンエチルエステル塩は一種のカチオン系界面活性剤であるが、毒性が少なく、しかも抗菌性にすぐれている^{84, 85)}。また、N^{δ, δ}-ジメチル-N^α-ラウロイルオルニチンエステルなども同様の効果がある⁸⁶⁾。ペプチド抗生物質であるポリミキシンのモデルとして研究されたパルミトイル-L-リジール-L-リジンメチルエステル塩酸塩はリジンのジペプチドのアシル化物であるが広範囲の抗菌性を示すことが知られている^{87, 88)}。その他にも、グラム陰性菌に対し抗菌性を示す環状デカペプチドのコリスチンを単純化したアシルペプチドを作り、その抗菌性を調べ、抗菌性の発現には塩基性アミノ酸を含み、α位がアシル化され、ω位に遊離のアミノ基をもつ必要があるという報告もある⁸⁹⁾。

一方、N-ラウロイル-L-グルタミン酸と高級アルコールより得られるエステルは油に対して相溶性のある油状物またはワックス状のものである。また、ポリオキシエ

*3) 「投稿中」吉田良之助、薄羽恭謙、吉村一平、濱江昭夫、*J. Am. Oil Chemists Soc.* Surface Active N-Acylglutamate V. Application of N-Acylglutamate to Detergent Bars.

チレン (10 mol 以下) 高級アルコールエーテルとのエステルは弱い界面活性性能を有する油性物質であり、整髪料などに用いられる^{90,91)}。

III. アミノ酸エステル

アミノ酸エステルの研究はタンパク質分解物からアミノ酸を分離する方法の一つとして進められた。すなわち、タンパク質の分解により得られたアミノ酸混合物を酸触媒の存在下に低級アルコールと反応させ、アミノ酸エステル塩を合成し、アルカリ処理により遊離のエステルとし、これを減圧下に分留して、アミノ酸を分離した。アミノ酸の高級アルコールエステル塩に関する報告は比較的少なく、1941年、Harrisらはグリシンおよびアラニンのラウリルエステル塩酸塩を合成し、それらが抗菌性をもっていることを報告した^{92,93)}。1948年、Banielらはグリシン、アラニンなどの高級アルコールエステルを α -ハロゲン酸高級アルコールエステルとヘキサメチレンテトラミンから合成し、単分子膜を作らしめて重合を試み⁹⁴⁾、Garberらはリジンオクチルエステルをイソシアナートに誘導してポリウレタンを得ている⁹⁵⁾。また、Vriesらはグルタミン酸 γ -ラウリルエステルを N -カルボン酸無水物を経て重合させ^{96,97)}、潤滑油などの添加剤、油脂の乳化剤として検討している。猿野らはこのグルタミン酸エステルの重合物が食品、化粧品用界面活性剤に用いられると述べている⁹⁸⁾。

1953年、野口らはグリシンおよびアラニンのラウリルエステルを合成し、その塩酸塩水溶液が界面活性性能を有し、逆性石けんとして用い得ると報告した⁹⁹⁾。

一般にこれらのアミノ酸エステルはアミノ酸と高級アルコールを溶媒中、塩化水素あるいは β -トルエンスルホン酸などの酸触媒を用いて加熱還流し、生成した水を共沸脱水する方法で合成される^{99,100)}。

IV. N -アルキルアミノ酸

アミノ酸の N -アルキル誘導体に属する界面活性剤としては、グリシン型、 β -アラニン型、アルキルベタイン型などが知られており、アルキルアミンとモノクロロ酢酸などとの反応により合成されたものが多い。

アミノ酸から誘導された N -アルキルアミノ酸型の両性界面活性剤は、1,2-エポキシアルカンとアミノ酸の反応により合成された^{101~103)}。川島らはグルタミン酸と1,2-エポキシアルカンをアルカリの存在下、含水エタノール中で反応させ、 N -(2-ヒドロキシアルキル)グルタミ

ン酸を好収率で得た^{104,105)}。それらのナトリウム塩および酸化エチレン付加物の界面活性性能を報告している¹⁰⁶⁾。

V. おわりに

アミノ酸および脂肪酸を原料とする界面活性剤、すなわち N -アシルアミノ酸塩について述べ、さらにアミノ酸より誘導される界面活性剤にも触れた。 N -アシルアミノ酸は酵素の作用で合成されたり、分解されたりするのみならず、生体中に存在するものもある。すなわち、Cray fish (ザリガニ) または Lobster から N -アシルタウリンおよび N -アシルジペプチド (タウリンとシステイン酸のペプチド) が分離された¹⁰⁷⁾。このように、 N -アシルアミノ酸は天然物中の存在が確認されているほか、前述のように毒性が低く、生分解性の高い界面活性剤であるから、現代の要請にかなったものと考えられ、さらに新しい利用法が開発され、今後発展するものと期待される。 (昭和50年2月27日受理)

文 献

- 1) 日本油化学協会主催第5回洗浄に関するシンポジウム 1973年10月3~4日
- 2) 官報第13902号、厚生省告示第98号 (昭和48年4月28日)
- 3) S. Bondi, *Z. Biochem.* **17** 543, 553 (1909)
- 4) E. Abderhalden, C. Funk, *Z. Physiol. Chem.* **65** 61 (1910)
- 5) G. Izar, *Z. Biochem.* **40** 390 (1912)
- 6) P. Karrer, E. Miyamichi, H.C. Storm, R. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **8** 205 (1925)
- 7) W. Hentrich, H. Keppler, K. Hintzmann, *Ger. P* 546,942 (1930)
- 8) W. Hentrich, H. Keppler, K. Hintzmann, *Ger. P* 635,522 (1936); *BP* 459,039 (1936)
- 9) H. Staudinger, H.V. Becker, *Ber.* **70** 889 (1937)
- 10) M. Naudet, *Bull. Soc. Chim. France* 358
- 11) 局敏郎, 生化学 **35** 67 (1963)
- 12) 須山正, 豊田猛, 金尾清造, 薬誌 **86** 967 (1966)
- 13) P. Heitmann, *Eur. J. Biochem.* **3** 346 (1968)
- 14) P. Heitmann, *Eur. J. Biochem.* **5** 305 (1968)
- 15) 吉田良之助, 有合化 **32** 582 (1974)
- 16) E.B. Kester, *USP* 2,463,779 (1949)
- 17) E. Jungermann, J.F. Gerecht, I.J. Krems, *J. Amer. Chem. Soc.* **78** 172 (1956)
- 18) 上田武雄, 加藤貞武, 豊島滋, 日特公 昭31-9568 (1956)

- 19) B. Weiss, *J. Org. Chem.* **24** 1367 (1959)
- 20) M. Takehara, I. Yoshimura, K. Takizawa, R. Yoshida, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **49** 157 (1972)
- 21) J.R. Vaughan, J.A. Fichler, *J. Amer. Chem. Soc.* **76** 2474 (1954)
- 22) M. Fieser, L.F. Fieser, E. Toromanoff, Y. Hirata, H. Heymann, M. Tefft, S. Bhattacharya, *J. Amer. Chem. Soc.* **78** 2825 (1956)
- 23) 妹尾三郎, 山下武, 野嶋美登里, 矢野信光, 日特公 昭 40-14004 (1965)
- 24) 山村雄一, 永松淳雄, 日特公 昭 42-11925 (1967)
- 25) G. Schroeder, W. Gaenzler, J. Babuliak, P. Uddrich, *Ger. Offen* 2,004,009 (1971)
- 26) 滝沢宏一, 吉田良之助, 日特開 昭 49-1513 (1974)
- 27) 吉田良之助, 吉村一平, 前田聿紀, 竹原将博, 滝沢宏一, 日特公 昭 48-35058 (1973)
- 28) J.J. Singer, *FP* 1,465,959 (1967); *BP* 1,087,696
- 29) 上田武雄, 加藤貞武, 豊島滋, 日特公 昭 32-8410 (1957)
- 30) 斎藤千春, 土岐克之, 鈴木義雄, 小林晃, 日特公 昭 40-9131 (1965)
- 31) 奥村健太郎, 吉川浩, 井上一三, 日特公 昭 38-461 (1973)
- 32) 林正樹, 今西きぬ子, 日特公 昭 43-12330 (1968)
- 33) 白井忠, 成田敏郎, 山口剛一, 荒井慶一, 蔵重修二, 有合化 **30** 68, 76 (1972)
- 34) 若松八郎, 菟田順子, 山上信之, 日特公 昭 48-17259 (1973)
- 35) H. Wakamatsu, J. Uda, N. Yamakami, *Chem. Commun.* **1970** 1540
- 36) E.S. Rothman, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **45** 189 (1968)
- 37) E.S. Rothman, S. Serota, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **48** 373 (1971)
- 38) R.G. Bistline, Jr., E.S. Rothman, S. Serota, A.J. Stirton, A.N. Wrigley, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **48** 657 (1971)
- 39) 大木建司, 常盤文克, 油化学 **19** 897 (1970)
- 40) M. Takehara, H. Moriyuki, I. Yoshimura, R. Yoshida, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **49** 143 (1972); M. Takehara, H. Moriyuki, A. Arakawa, I. Yoshimura, R. Yoshida, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **50** 227 (1973)
- 41) M. Takehara, I. Yoshimura, R. Yoshida, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **51** 419 (1974)
- 42) 吉田良之助, 竹原将博, 坂本一民, 第13回油化学研究発表会講演要旨集 p. 36 (1974)
- 43) 天海孝, 中原弘雄, 柴崎芳夫, 福田清成, 第26回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 p. 54 (1973)
- 44) 浅原照三, 化学総説 **2** 137 (1973)
- 45) 大場健吉, 油化学 **23** 665 (1974)
- 46) 亀田幸雄, 豊浦悦子, 薬誌 **72** 402 (1952)
- 47) H. Hazama, *Kyushu J. Med. Sci.* **12** 135 (1961)
- 48) T. Fukui, B. Axelrod, *J. Biol. Chem.* **236** 811 (1961)
- 49) 鈴木直雄, 下田善也, 日特公 昭 48-25514 (1973)
- 50) 上村晃, 日本農芸化学会 昭和48年度関東支部大会講演要旨集 p. 3 (1973)
- 51) 二宮冬彦, 木下啓, 小倉良平, 皮膚科紀要 **68** 97 (1973)
- 52) 小西宏明, 井上佳子, 渥美隆正, 安藤寛治, 小林正久, 第73回日本皮膚科学会 講演要旨集 (1974)
- 53) 中山秀夫, 原明弘, 吉田良之助, 日本皮膚科学会誌 **82** 565 (1972)
- 54) H. Nakayama, H. Hanaoka, A. Ohckiro, "Allergen Controlled System" p. 4, p. 29 (1974); Kanehara Shuppan Co., Ltd.
- 55) L.S. Fosdick, J.C. Calandra, R.Q. Blackwell, J.H. Burrill, *J. Dental Res.* **32** 486 (1953)
- 56) W.J. King, *USP* 2,689,170 (1954)
- 57) 石井睦雄, 滝沢秀光, 薄羽恭謙, 石川一男, 森本圭佑, 秋葉一, 油化学 **17** 616 (1968)
- 58) 吉田良之助, 竹原将博, 秋葉一, 薄羽恭謙, 日特公 昭 48-11805 (1973)
- 59) 亀田幸雄, 豊浦悦子, 大島正一, 辻美和子, 入江千代子, 薬誌 **67** 3 (1947); **68** 143 (1948)
- 60) 清水晃, 成井喜久子, 桐村二郎, 日特公 昭 46-14357 (1971)
- 61) 清水晃, 成井喜久子, 桐村二郎, 日特公 昭 45-24480 (1970)
- 62) J.V. Morelle, *BP* 1,153,408 (1969)
- 63) J. V. Morelle, *USP* 3,624,114 (1971)
- 64) J.V. Morelle, *FP* 2,154,334 (1973)
- 65) 渡江昭夫, 石川一男, 石井睦雄, 日特公 昭 46-20720 (1971)
- 66) 上田武雄, 加藤貞武, 豊島滋, 日特公 昭 33-1866 (1958)
- 67) 上田武雄, 加藤貞武, 豊島滋, 日特公 昭 32-2247 (1957)
- 68) 鹿島信一, 山中茂, 光木浩司, 広瀬義夫, 日本農芸化学会昭和49年度大会講演要旨集 p. 433 (1974)
- 69) 見里朝正, 黄耿堂, 本間保男, 金尾清造, 豊田猛, 須山正, 日特開 昭 47-16639 (1972)
- 70) 見里朝正, 日特開 昭 48-49922 (1973)
- 71) 本間保男, 志田俊郎, 見里朝正, 日本植物病理学会報 **39** (2) 90 (1973)
- 72) T. Shida, Y. Homma, T. Misato, *Agr. Biol. Chem.* **37** (5) 1027 (1973)
- 73) J.D. Spivack, W.M. Gardner, *Am. Chem. Soc., Div. Petroleum Chem. General Papers*, No. 33, 365 (1955); *C.A.* **50** 13419^c
- 74) J.L. Murray, R.A. Westlund, *USP* 3,046,225 (1962)
- 75) G.W. Eckert, *USP* 3,109,719 (1963)
- 76) R. Davis, 日特公 昭 40-13493 (1965)
- 77) Mobil Oil Co., 日特公 昭 44-17498 (1969)

- 78) H. Witte, W. Seeglinger, H.D. Hesse, W. Kriesten, *Ger. Offen* 2,017,397 (1971)
- 79) M.F. Bruno, *Belg. P* 636,936 (1964)
- 80) P. Young, *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw.* **14** (4) 184 (1961)
- 81) 稲塚新一, 竹原将博, 吉田良之助, 日特公 昭 49-3755, 昭 49-7319 (1974)
- 82) 稲塚新一, 竹原将博, 吉田良之助, 日本化学会第31秋季年会講演要旨集 p. 610 (1974)
- 83) 伊藤公吉, 加藤義重, 鈴木正臣, 鈴木恵子, 日本化学会第26春季年会講演要旨集 p. 216 (1972)
- 84) 竹原将博, 斎藤忠臣, 赤松眺, 吉田良之助, 日特公 昭 47-313 (1972)
- 85) R. Yoshida, T. Saito, M. Takehara, F. Yoshinaga, *BP* 1,352,420 (1974)
- 86) 赤松眺, 竹原将博, 玉川吉雄, 吉田良之助, 日特公 昭 43-64129 (1968)
- 87) K. Vogler, P. Lanz, P. Quitt, R.O. Studer, W. Lergier, E. Böhni, B. Fust, *Helv. Chim. Acta* **47** 526 (1964)
- 88) K. Vogler, 日特公 昭 42-27642 (1967)
- 89) 栗原藤三郎, 武田秀雄, 伊藤秀雄, 薬誌 **94** 1004 (1974)
- 90) 市川智通, 日本化粧品技術者連合会誌 **9** 7 (1974)
- 91) T. Ichikawa, S. Fukami, *Ger. Offen* 2,353,088 (1974)
- 92) B.R. Harris. *USP* 2,317,378 (1941)
- 93) A.R. Epstein, B.R. Harris, *USP* 2,229,174 (1941)
- 94) A. Baniel, M. Frankel, I. Friedrich, *J. Org. Chem.* **13** 791 (1948)
- 95) J.D. Garbel, R.A. Gasser, D. Wasserman, *Neth. Appln.* 6,515,246 (1966)
- 96) L. Vries, J.R. Thomas, *USP* 3,119,794 (1964)
- 97) Merck & Co., Inc., *Neth. Appln.* 6,500,089 (1965)
- 98) 猿野琳太郎, 石田賢吾, 日特公 昭 43-21861 (1968)
- 99) 野口順蔵, 広野達夫, 米谷清正, 谷久也, 結城平明, 吉田道雄, 日化 **74** 894 (1953)
- 100) 荻原通弘, 日特公 昭 46-41286 (1971)
- 101) E. Ulsperger, *Fette Seifen Anstrichmittel.* **68** 964 (1966)
- 102) A. Cahn, T.J. Kaniecki, *Belg. P* 618,901 (1962)
- 103) アトランティック, リッチフィールドカンパニー 日特公 昭 46-19958 (1971)
- 104) 丸茂秀雄, 日特開 昭 48-72118 (1973)
- 105) 川島正毅, 二宮守男, 高井誠, 日本化学会第30春季年会講演要旨集 2 M. 13 (1974)
- 106) 川島正毅, 高田満信, 石川宣次, 二宮守男, 高井誠, 日本化学会第30春季年会講演要旨集 2 M. 14 (1974)
- 107) D.A. Holwerda, H.J. Vonk, *Comp. Biochem. Physiol.* **1973** Vol. 45B 51

次 号 予 定

総 説

有機合成化学工業の未来像……………	山	田	昇
これからの有機合成化学工業原料について……………	平	川	芳彦

報 文

N, N'-二置換チオ尿素と 2-クロロ-4, 6-ジメチルピリミジン, 2, 4-ジクロロピリミジンまたは N-フェニルベンズイミドイルクロリドからのカルボジイミドの合成……………	古	元	貞好
---	---	---	----

資 料

排煙の放射線処理による無公害化……………	重	松	友道
アルドール縮合とその工業技術……………	田	中	敏行

技術発達史

ポリエステル原料—テレフタル酸, ジメチルテレフタレート製造技術の変遷……………	市	川	弥太郎
--	---	---	-----

化合物合成法

シアン化ベンジル……………	福	永	公寿
4-ヒドロキシ-4'-ニトロアゾベンゼン……………	山	本	二郎

その他