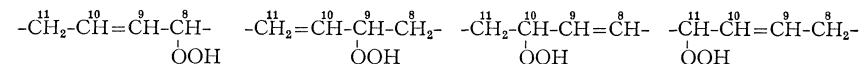
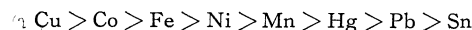


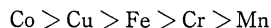
する酸素の付加反応であり、恐らく過酸化物、たとえば  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  あるいは  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  が生成し、連鎖反応によると考えられていたが、最近では最初誘導期間中にヒドロパーオキシド  $\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ | \\ \text{OOH} \end{array}$  が生じ、これが第2段で強力な酸化触媒ともなり、また反応物ともなることを、1943年 Farmer はオレイン酸メチルについて 8-, 9-, 10-, 11- 位置のヒドロパーオキシドを分離して証明した。



この反応には痕跡の金属が触媒作用を呈し<sup>(1)</sup>、特に Cu によることが明らかにされているが<sup>(2)</sup>、F. Wittka<sup>(3)</sup> は酸化に対する種々の金属の影響を系統的に実験して次の順位で、Cu が最も大きいことを示した。



J. E. Better および A. Davidsohn<sup>(4)</sup> は Co が最も強力で、その順位は次のとおりであると述べている。



このような金属は製造装置に用いる耐酸合金にも原因するが、製品の圧搾乾燥、特に型打の際に摩擦によって生じた微粉金属が附着混入することによるもので、今日では特殊鋼にクロム鍍金を施した金属材料を使用しているため、昔のように Cu による影響はほとんどなくなった。しかし石鹼の変質が金属の接触酸化によることは事実であるとしても、賦香剤や染料、あるいは多量に用いられるビルダーおよびその内に含有される不純物の影響を看過することは出来ないし、更に空気中に無数に存在する多種類の細菌、微生物も考慮に入れる必要がある<sup>(5)</sup>。

石鹼貯蔵中のこのような酸化変質を防止抑制する方法も当然多数提案されているが、酸化は専ら金属触媒に原因するという見地から、この触媒作用を阻止しようとする手段と、

(1) J. Schaal; Seifen-sieder Ztg. 1930 57 168

(2) N. Welwart; Seifen-sieder Ztg. 1934 61 346

A. E. King, H. L. Roschen and W. H. Irwin; Oil and Soap. 1933 10 204

(3) Seifen-sieder Ztg. 1927 54 540, 595

(4) Oil and Soap. 1946 22 283

(5) O. Hagen; Seifen-sieder Ztg. 1930 57 655

J. Hallo and J. Gorog; Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1955 57 886; 1956 58 739; Chem. abst. 1955 49 14352

A. T. H. Burness and H. K. King; Biochem. J. 1956. 64 259

酸化の進行を、特に中間の過酸化物を破壊しようとする手段とが考えられ、前者には触媒(金属)の不活性化剤、後者には還元剤に重点を置いて研究が進められた。これらの最も古典的な方法は 1895 年 V. Boulez<sup>(1)</sup> によりチオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を化粧石鹼には 0.05%, 洗剤、核石鹼には 0.25% 添加することが提案されたのを始めとして、その後多数の無機・有機物が提案されているが、多くは還元剤のようである。

亜硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (O. Hagen; Seifen-sieder Ztg. 1930 68 615; Amer. Perfumer Essential Oil Review 1932 26 719

P. I. Smith; Soap and Sanitary Chem. 1937 13 21)

次亜硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  Blankit (J. Schaal; Seifen-sieder Ztg 1930 57 139, 168

P. I. Smith; Soap and Sanitary Chem. 1937 13 21)

塩化第1錫  $\text{SnCl}_2$  (Deutsch Parfum Ztg. 1937 23 319

Colgate Palmolive-Peet Co.; U. S. P. 2162255, 1938

硼酸錫  $\text{SnB}_4\text{O}_7$  (Ind. Patents Corp.; U. S. P. 2411443, 1944

錫酸  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  (Lever Brothers and Unilever Ltd.; B. P. 544863, 1941

水ガラス  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Soap, Perfum, Cosmetic 1940 13 701

P. I. Smith; Amer. Perfumer Essential Oil Review, 1940 41 36

また重金属あるいは重金属化合物と錯化合物を作る多数の有機化合物、たとえば E. D. T. A 等も提案され、樹脂石鹼 (Rosin soap) の少量の配合も有効である。

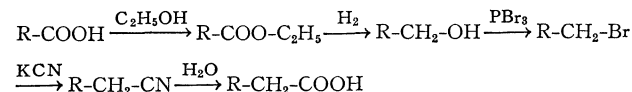
### 7) 合成脂肪酸

石鹼原料を初めとして工業材料として脂肪酸はきわめて重要であるので、実験室的合成法より工業的製造法に至るまできわめて広汎な研究が行なわれた。

実験室的には種々の方法で脂肪酸が合成出来る。

#### A. ニトリル合成法

1870 年 Lieben 等が行なった古典的な脂肪酸の合成法はニトリル (R-CN) を加水分解するニトリル法で、これによってカルボン酸あるいはアルコールから炭素の 1 個多いカルボン酸、特に炭素数が奇数の自然界には存在しないカルボン酸を合成するのに用いられる。



#### B. マロン酸合成法

炭素数を 1 回に 2 個増加せしめる方法としてマロン酸エステル  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{COOR} \\ \text{COOR} \end{array}$  を使用する

(1) Seifen-sieder Ztg. 1931 58 711

O. Hagen; Seifen-sieder Ztg. 1931 58 615

J. Schaad; Perfumerie und Kosmetik 1952 33 360