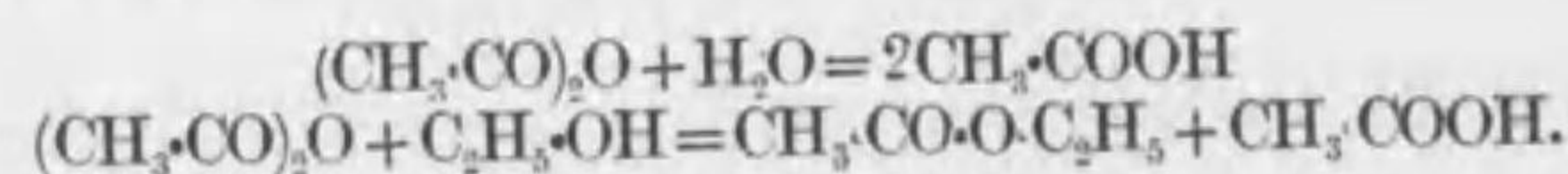




粉末状のアルカリ鹽を冷却器に連結せる蒸溜フラスコ中に入れ酸鹽化物を注意して加へ醋酸無水物を蒸溜するためにフラスコを油浴或は裸火にて熱す；生成物は濕氣を防ぎたる受器中に集む。

醋酸無水物は流動し易き液體にして、137°にて沸騰し、不愉快なる刺激性の臭氣を有す；アルカリ、水及び水酸基を有する總ての物質によりて分解せられてアセチル誘導體を生ず、

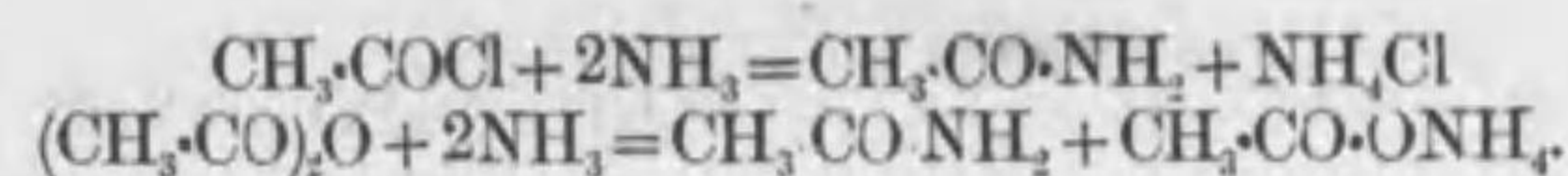


故に醋酸無水物は鹽化アセチルの如く或物質の分子内に存する水酸基を検出するに用ひらる。

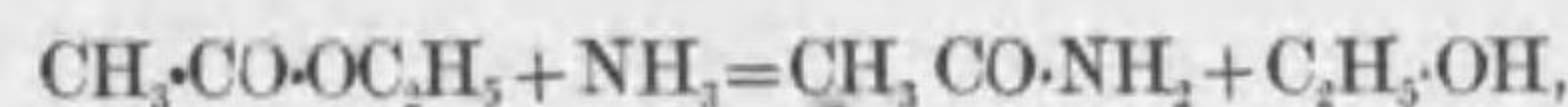
その操作は鹽化アセチルの場合に記載せる如く行はれ、その生成物は既に記したると同様の方法にて試験せらる。醋酸無水物の水酸基を有する物質に対する作用は屢無水の醋酸ナトリウム或は鹽化亞鉛または少量の硫酸を加ふることによりて促進せらる。

蟻酸を除き、總ての脂肪酸は其酸鹽化物を其酸のアルカリ鹽にて處理するか或は其アルカリ鹽の過剰を酸鹽化磷と熱して、無水物に變ずることを得。或酸鹽化物を異れる酸の鹽にて處理するときは、混成エーテルに對應する混成無水物を得べし。總て此等の無水物は其化學的性質に於て醋酸無水物に類似す。

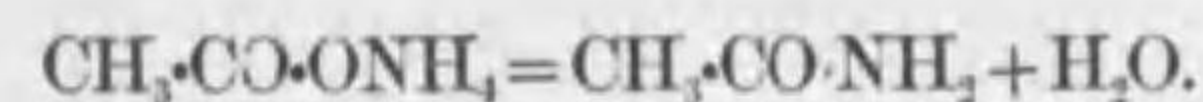
アミド (Amides, Amide) 鹽化アセチル及び醋酸無水物は水酸基を有する物質と化合物を造るのみならず、又無水のアンモニアと化合す；此方法によりて得られたる化合物はアンモニアの水素一原子をアセチル基にて置換して生ずるものと考ふることを得、之をアセト-アミド (Acetamide, Acetamid) と稱す、



アセト-アミド (Acetamide, Acetamid), $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ はまた醋酸エチル (209頁) を濃アンモニア水にて處理して得らる、



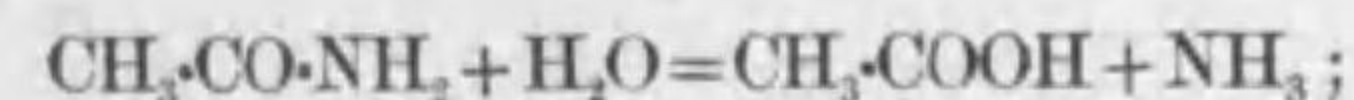
或は醋酸アンモニウムを乾燥せるアンモニア氣流中にて徐に蒸溜しても製せらる、



第一の方法に於ては醋酸エチルを等容のアンモニア水と接觸し遂に溶解するに至らしめ、* 後ち溶液を徐々に蒸溜す；約200°以上にて溜出する部分は冷却すれば凝結す、これを再蒸溜によりて精製す。

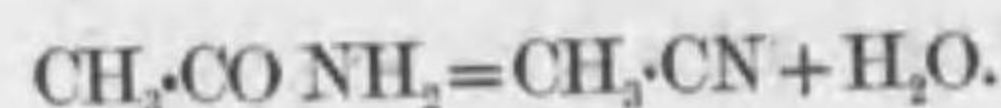
第二の方法にては醋酸アンモニウムの唯少量がアセト-アミドに變化せらるゝのみなり、140°以上にて沸騰する部分の溜出物を別に集め再蒸溜す；この操作を數回反覆し 200°以上にて集めたる分溜物を更に蒸溜するか或はエーテルより再結晶してアセト-アミドを分別す。

アセト-アミドは無色針状の結晶にして、82°にて熔融し、222°にて沸騰す。純粹なるものは唯微臭を有するのみなるも、普通製せらるゝものは鼠の強き臭氣を有す；此物は水及びアルコールに容易に溶解す。無機酸若しくはアルカリと熱するときは醋酸及びアンモニア、或はそれ等の鹽を生ず (161頁脚註参照)



無水磷酸と蒸溜するときは一分子の水を失ひて、シヤン化メチル即ちアセト-ニトリル (Acetonitrile, Acetonitril) に變ず、

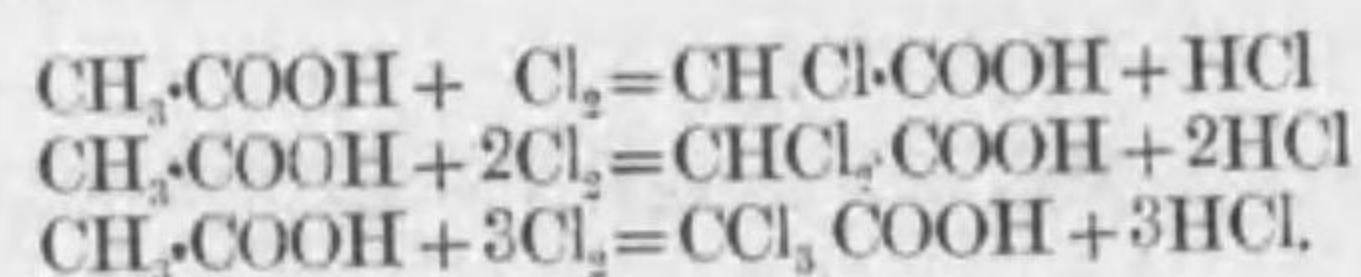
*この操作は數日を要す。



蟻酸及び他の總ての高級脂肪酸は上に記したると同様の方法によりてアミドに變ずることを得；例へば $\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}\overset{\cdot\cdot}{\text{M}}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{M}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}\overset{\cdot\cdot}{\text{D}}$ (Formamide, *Formamid*), $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, は蟻酸アンモニウムを蒸溜して製することを得。總て此等のアミドは其化學的及び物理的性質に於てアセトアミドに酷似す、されど水に對する溶解度は分子量の増加に従ひて急速に減少す。

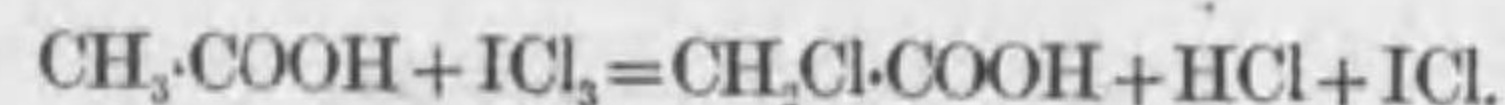
$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ のハロゲン換成體。

醋酸は鹽化メチルの如く沼氣の一換成體にして、炭素原子に結合せる三箇の水素原子を含むを以て鹽化メチルの如くハロゲン換成體を生成し得べきは期待せらるゝ所なり。實際、醋酸は日光の直射する處にて鹽素と共に加熱するときには三種の換成體を生ず、



醋酸及び此等三種の化合物の構造が此等の式にて正當に示さるゝならば、鹽素換成體は尙カルボキシル基を有するを以て、一カルボン酸の如く作用し、恰も醋酸の如く、鹽類、酸鹽化物及び無水物等を生ずべしと推測し得べし。此推測も亦事實なり；此等三種の換成體は何れも一鹽基酸にして、其化學的性質は醋酸に類似し又相互にも相類似するものなり。これ等の物質は發生機の水素によりて醋酸に復すること恰かもメタン或はエタンの換成體が原の炭化水素に變ずるが如し。

三種のクロル醋酸は少量の沃素を加へたる沸騰せる醋酸に鹽素を通じて製せらる。沃素が存在するときには此變化は日光のあらざる處にても行はる、之れ沃素は先づ三鹽化沃素に變じ、此物は暗所に於ても醋酸に作用し得ればなり、



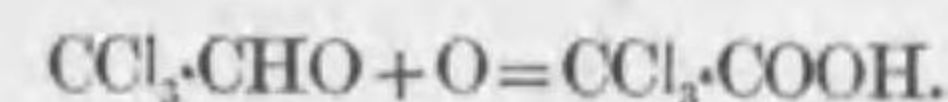
此處に生成せる鹽化沃素 ICl は又直接に鹽素と結合して三鹽化沃素を造り、かくして此反應は連續す。されば極少量の沃素にても鹽化を遂行せしむるに充分なり。此場合の沃素或は寧ろ鹽化沃素を鹽素遞傳體 (Carrier) と稱す (第二編 頁)。

クロル醋酸 (Chloracetic acid, *Monochloressigsäure*), $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$, は結晶狀の物質にして； 62° にて熔融し、 $185\text{--}187^\circ$ にて沸騰す。

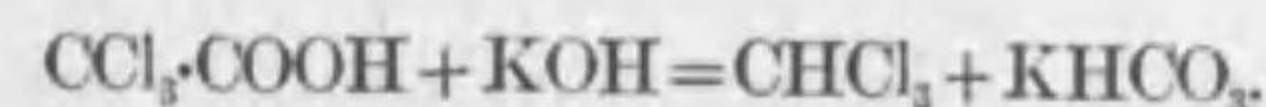
二クロル醋酸 (Dichloracetic acid, *Dichloressigsäure*), $\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH}$, は液體にして、 $190\text{--}191^\circ$ に於て沸騰す；クロール-ヒドラートを水溶液中にてシアン化カリウム(或はフェロシアン化カリウム)と熱して製するを最良法とす、



三クロル醋酸 (Trichloracetic acid, *Trichloressigsäure*), $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$, は相當するアルデヒドなるクロールを濃硝酸を用ひて酸化して製するを最良法とす、



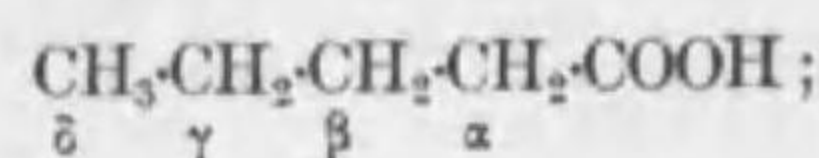
55° にて熔融し、 195° にて沸騰す；温アルカリによりて分解せられてクロ、フォルム及び炭酸鹽を生ず、



$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ は其性質クロル醋酸に類似す。

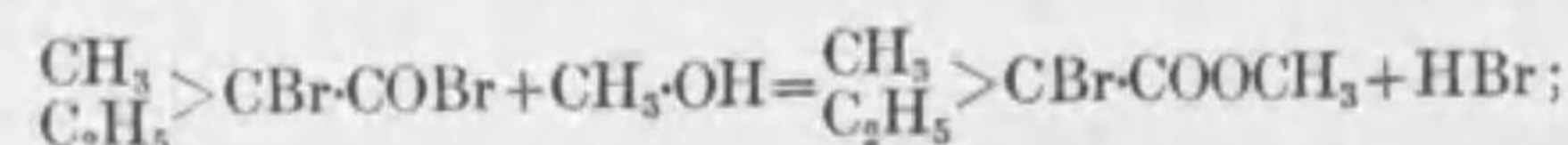
高級脂肪酸のハロゲン換成體の多くは既知に屬す。例へば二種の一クロル-プロピオン酸即ち α -クロル-プロピオン酸 $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{COOH}$ 及び β -クロル-プロピオン酸 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 及び三種の二クロル-プロピオン酸等の如し。此等の

換成體を區別する爲に、カルボキシル基と結合せる炭素原子より始めて各炭素原子に $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, 等の文字を附記す



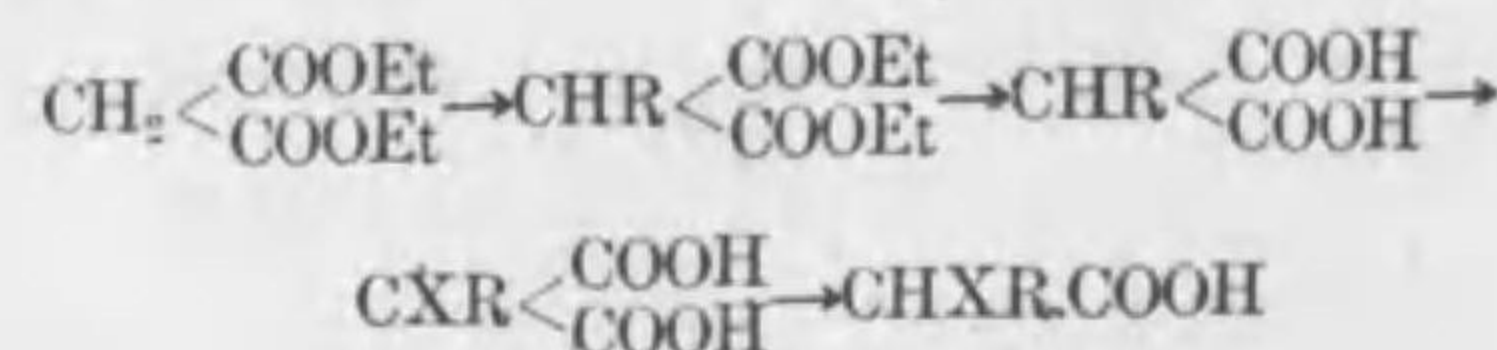
例へば $(\text{CH}_3)_2\text{CBr-CH}_2\text{-COOH}$ なる構造を有する酸は之を β -ブロム-イソプロピル醋酸と稱するが如し。

脂肪酸類(及び他の飽和酸類)はハロゲンの何れによりても(恐く弗素を除き)容易に侵されざるものなり、然るに酸の鹽化物、臭化物及び無水物は比較的容易に一換成體に變ずるものなり。さればハロゲン換成體を製するには酸無水物を少量の赤燐と混じ、乾ける鹽素を其混合物の上若しくは中に通ずるか、或は臭素を徐々に点滴漏斗より滴加し、反應を完成する爲に弱き熱を與ふべし(ヘル Hell 及びフォルハルド Volhard 氏法)。此等の狀況の下に酸の鹽化物若しくは臭化物がハロゲン化燐(PCl_3 或は PBr_3) の作用によりて先づ生成せらる、或は若し二カルボン酸なれば屢無水物に變ぜらる(273頁); 然る後置換反應起り、ハロゲンは α -位置より水素の一原子を置換す、若し其位置に水素原子のあらざること三メチル醋酸の如き場合に於てはハロゲン誘導體は一般に生成せず。反應終結せば其生成物を水にて處理して酸となすか、或はアルコール中に注加して之をエステルに變ず、



若し置換したる酸が液體なるときは一般に第二の方法を使用す、之れ其エステルは分溜法によりて酸自身よりも一層容易に純粹になし得るを以てなり。

多くの脂肪酸の α -ハロゲン換成體は次の方法によりても製することを得:—マロン酸エチルを一アルキル換成體(224頁)に變じ、そのエステルを加水分解し、生ぜるアルキル-マロン酸を鹽素或は臭素(X)にて處理す、然る時は α -水素原子は容易に置換せらる; この生成物を熱して脂肪酸のハロゲン換成體に變ず。この際生起する變化は下の如し。



α -或は他の位置(β, γ 等)にハロゲンを含める誘導體は不飽和酸を取り之をハロゲン酸或はハロゲンと結合せしめて間接に之を得るなり(318頁); 或は水酸基を有する酸の水酸基をハロゲン酸若しくはハロゲン化燐の作用によりてハロゲンにて置換して製す。

脂肪酸のハロゲン換成體内のハロゲン原子は炭化水素類のハロゲン誘導體内のハロゲン原子の如く作用し、酸鹽化物或は酸臭化物内のハロゲン原子の如く作用せず、この性質は後に詳述すべし(202頁)。

概論及び攷説.

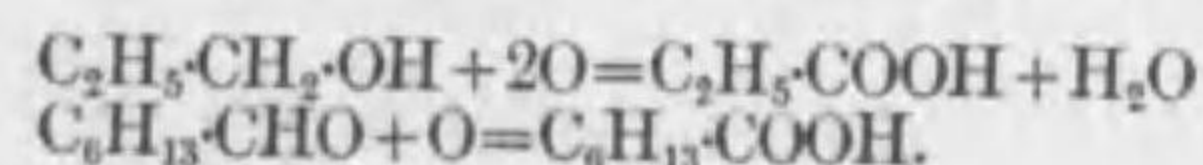
脂肪酸類 R-COOH 或は $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ なる一般式を有するパラフィンのカルボキシ誘導體。—此同族列の重要なものは下の如し

		融點	沸點	比重	
蟻酸	H-COOH	+8.3°	101°	1.241(0°に於て)	
醋酸	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	+16.5°	118°	1.080 "	
プロピオン酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$	-36°	141°	1.013 "	
酪酸	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$	正	-4°	163°	0.978 "
		イソ	-79°	155°	0.965 "
緬草酸	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$	正	-59°	186°	0.957 "
		イソ	-51°	174°	0.947 "
ヘプチル酸	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-COOH}$	正	-10.5°	223°	0.945 "
ラウリン酸	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{-COOH}$	"	+43.6°	—	0.875(融點に於て)
ミリスチン酸	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{-COOH}$	"	+54°	—	0.862 "
バルミチン酸	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-COOH}$	"	+62°	—	0.853 "
ステアリン酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}$	"	+69°	—	0.845 "

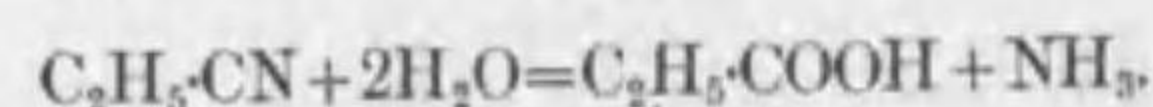
上表に掲げたるラウリン酸(Lauric acid, Laurinsäure)及び高級のものは天然に脂肪及び油の中に存在し炭素原子の偶数を含有す而して皆正酸なることは興味ある事實なり、炭素原子の奇数を含有する高級の正酸は知らるゝも少数の例外を除きては天然には存在せず。

蟻酸は酢酸をグリセロールと共に熱して製せられ、醋酸は木醋酸より或はアルコールの醋酸酸酵によりて、酪酸は乳酸の酪酸酸酵によりて、而してバルミチン酸及びステアリン酸は脂肪及び油に存在するグリセリドの加水分解によりて製せらる。

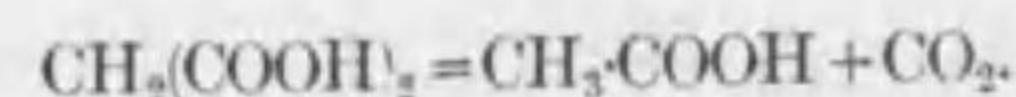
●●●●●
一般製法—(1)第一アルコール及びアルデヒドの酸化によりて



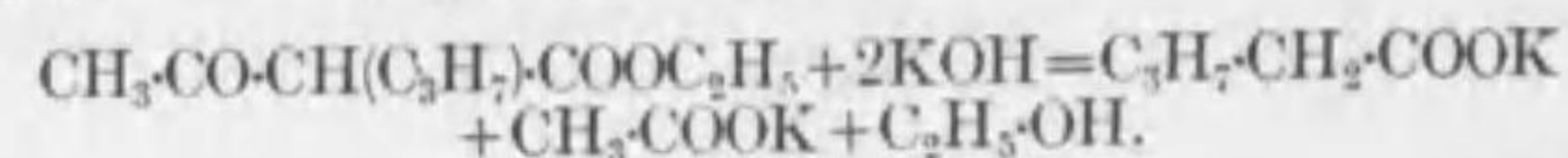
(2) シアン化アルキルをアルカリ或は酸と熱して



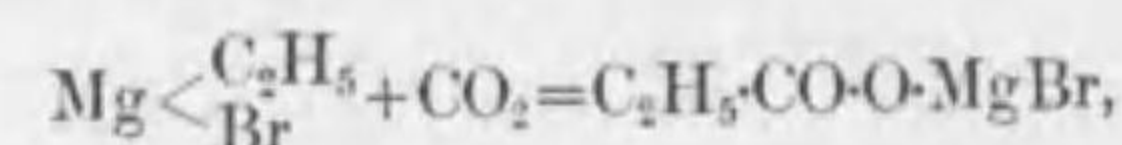
(3) 二個のカルボキシル基が同一の炭素原子と結合せる二カルボン酸を熱によりて分解す (225頁)



(4) アセト酢酸エチルの誘導體を加水分解す (219頁)



(5) 乾燥せる二酸化炭素をグリニヤール化合物のエーテル溶液中に通じ、



生成物を稀酸にて分解す (247頁)

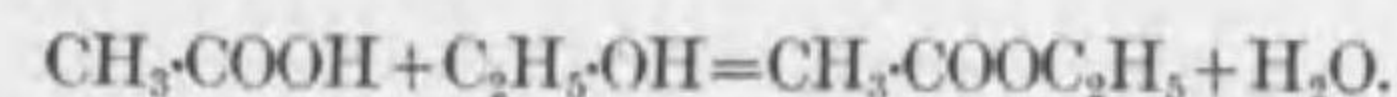
物理的性質 常温に於て下級のものは液体なり (醋酸を除く) 水、アルコール、エーテルと總ての割合に混和す。高級となるに従ひ漸次油状態を増し、徐々に刺戟臭を失ひ水に溶け難くなる。C₁₀H₂₀O₂より高級員は固体の蠟状或は脂肪状の物質にして唯微臭を有し水には不溶なるもアルコール及びエーテルには可溶なり。低級のもの水蒸氣と共に容易に揮發す。されどパルミチン酸の如き高級のものは過熱したる水蒸氣と共に蒸溜せざるべからず。最初の三員は水より重きも比重は高級となるに従ひて減少す (表を見よ)。甚だ高級のものを除けば此等は一氣壓の下にて分解せずして沸騰す。沸點は正酸の場合には分子に -CH₂- を加ふる毎に約 19° 上昇す。融點も亦上る然れども連續的ならず。炭素原子の奇數を含む正酸は偶數を含む一つ前の正酸よりも低温度にて熔融す。

C ₁₂ H ₂₄ O ₂	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
43.6°	40.5°	54°	51°	62°	60°

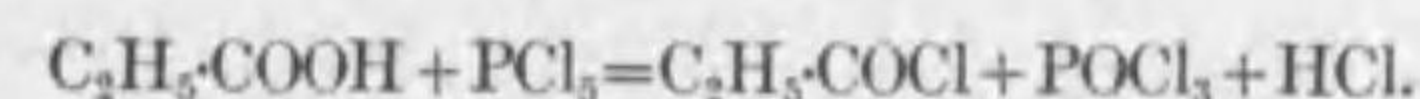
化學的性質 脂肪酸は極めて安定にして蟻酸を除く外酸化及び分解を受くるは困難の事なり。然れどもカルボキシル基の存在するために容易に種々の複分解を受く。此等は總て一鹽基酸なるも酸性は高級となるに従ひ愈微弱となる。蟻酸及び醋酸は容易に炭酸鹽を分解し金屬及び其水酸化物を溶かすもパルミチン酸及びステアリン酸の如き高級のものは通常の檢出法にて酸として認むること困難なる

程なり。下級のもの、金屬鹽は水に可溶性なり然れども高級となるに従ひ溶解度減少し高級の酸にては唯アルカリ鹽 (石鹼) のみ水に溶く。

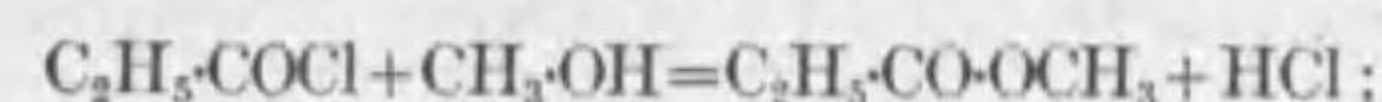
脂肪酸はアルコールと作用し殊に脱水劑の存在に於ては互に作用して水とエステルとを生ず。



五鹽化磷等を以て所理すれば酸鹽化物に變ず



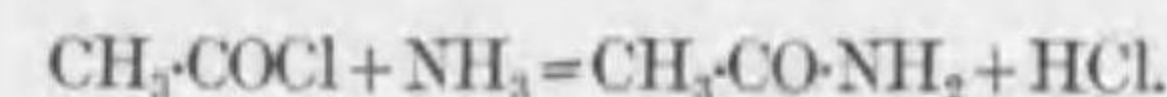
此等の酸鹽化物は容易に水酸化化合物と作用してエステルを生じ



また脂肪酸のアルカリ鹽と共に蒸溜すれば酸の無水物を生ず



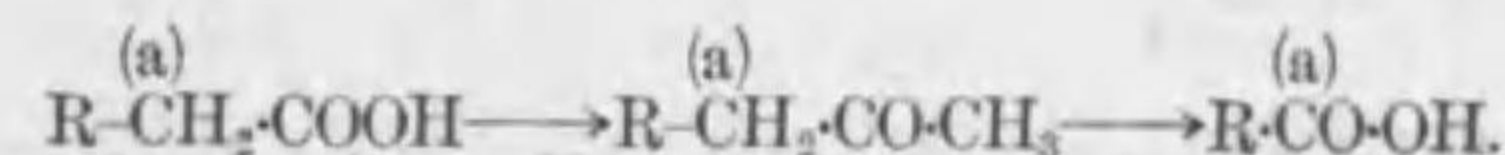
而してアンモニヤを以て所理すればアミドを生ず



脂肪酸は適當の状況の下にハロゲン換成體を生ず (184頁)。脂肪酸の或る鹽よりケトン、アルデヒド、及びパラフィンが得らる而してアルデヒド及びケトンは容易にアルコールに還元せられ、アルコールは又容易にエーテル及びオレフィンに變ぜらるゝを以て總て此等の化合物は脂肪酸より得らる。脂肪酸のエステルはアミド (213頁) 及び第三アルコール (248頁) の製造にも用ひらる。

一の脂肪酸を其より低級或は高級の同族體に變じ得る反應は後に記載すべし (238頁)、然れども茲に既に學べる反應に基く一方法を述べ置かん。

一の脂肪酸のカルシウム鹽を醋酸カルシウムと共に熱する時はケトンを生ず。この過程に於ては二個の酸の炭化水素基 (アルキル基) はカルボニル基によりて結合せらる。このケトンが酸化せらるゝ時には CH₃-CO- 基は醋酸に變じ高級炭化水素基の -CH₂- の一個は -CO.OH となる (157頁)。この二段の操作の結果は高級脂肪酸の次位低級脂肪酸への變遷にして次式にて示さるゝが如し:—



この方法はクラフト (Krafft) 氏によりて用ひられたり、氏はステアリン酸 (C₁₈H₃₆O₂)

を順次に變化せしめて正酸なりとして知らるゝカブリン酸 (C₁₀H₂₀O₂) に到らしめたり。氏は斯くしてステアリン酸、マーガリン酸、パルミチン酸並にこの實驗に於て得たる低級同族體は皆正酸なることを證明せり；CH₃-CHR-CO-OH の如き正酸にあらざる酸より誘導せられたるケトンは酸化により原の酸の次位低級同族體を生ぜざるべきなり。

脂肪、油、石鹼、ステアリン及び牛酪。

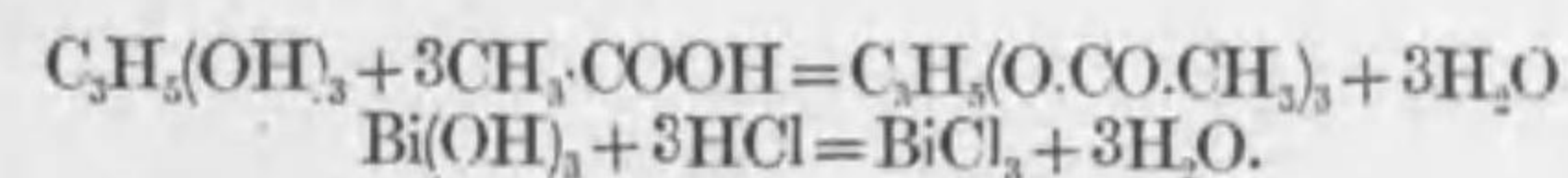
脂肪 (Fats, Fette) 及び油 (Oils, Oele) 類の組成 牛肉或は羊肉の脂をモスリンの囊に入れ温水を盛りたる皿中にて煉る時は、脂肪は融けて絞り出で囊中には膜又は纖維を残す；融けたる脂肪は冷却するときは固結す、之れ獸脂 (Tallow) として知らるゝものなり。同様の方法によりて豚脂より得られたる脂肪は一層柔軟なり、之を豚脂 (Lard) と稱す。

獸脂を密閉器中に入れ約 200° にて加壓下に水と共に熱するときは分解してグリセロール (307頁) と脂肪酸とを生ず；此混合物を強く過熱したる水蒸氣を通じ蒸溜するときは此等の物は溜出す、溜出液はグリセロールの水溶液にて其上層には種々の脂肪酸浮遊す、同様なる分解は低温度にて獸脂を稀硫酸と熱するときにも起る、されど此場合に於ては甚だしく炭化しグリセロールは多少分解す。

豚脂、鷄脂、骨脂、牛酪等の如き總ての動物性脂肪及び或種の植物の種子又は果實を壓搾して得らるゝオリーブ油、亞麻仁油、薔薇油、棕櫚油、棉實油等の脂肪性植物油も同様に作用し、稀硫酸或は水と壓力を加へて熱するときは、分解してグリセロール及び主に C_nH_{2n}O₂ 列 (160頁) の種々の酸の混合物を生ず。天然の脂肪及び油中に此等の酸の存在すること及び此列の高級の酸の物理的性質が脂肪によく類する事實とは

此等の酸に脂肪酸なる名を與へたる理由なり。

此等の脂肪を組成する化合物はシュブリュール氏 (Chevreul) の研究せる處にして、氏は此等は脂肪酸と弱鹽基性水酸化物として作用するアルコールなるグリセロールとの化合によりて水と共に生成せられたるエステル (194頁) なりとなせり。グリセロールは三價アルコールにして、一鹽基性酸或は一カルボン酸の三分子と化合し得ること恰も三酸性水酸化蒼鉛に於けるが如し、



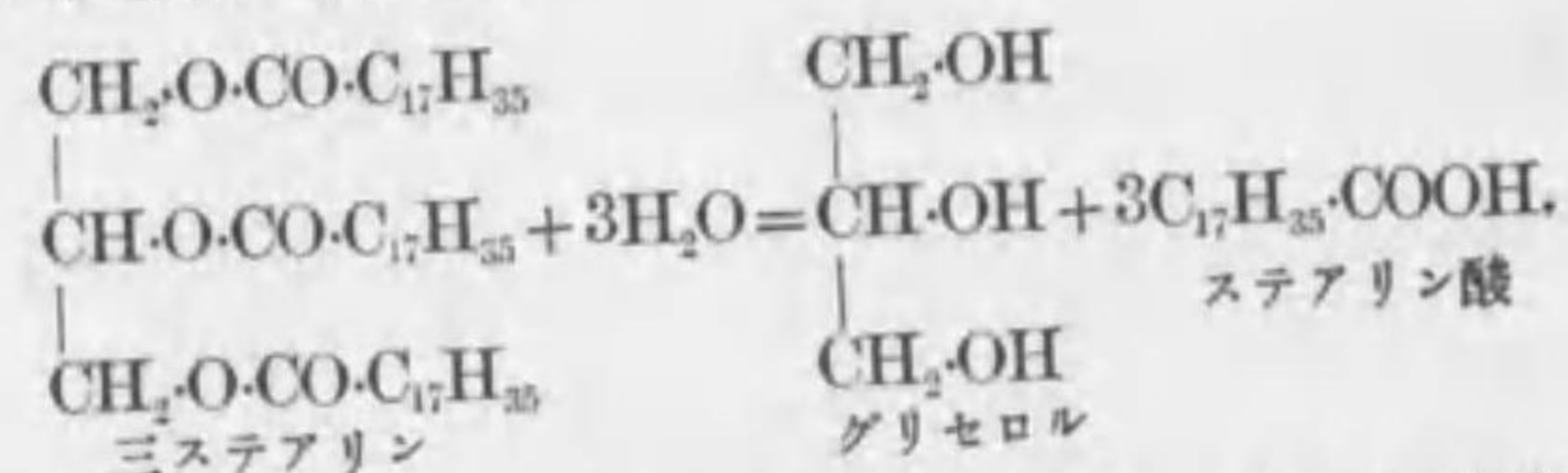
此等のグリセロールのエステルは總てグリセリド (Glycerides, Glyceride) と稱せられ、エステルを造る酸に因んで命名す。醋酸より造りたるグリセリドを三アセチン (Triacetin)；又パルミチン酸より生成せるものを三パルミチン (Tripalmitin)；ステアリン酸より生成せるものを三ステアリン (Tristearin)；等と呼ぶが如し。

脂肪及び油類の主成分は常温に於て固形體なる三ステアリン、三パルミチン及び液狀グリセリドなる三オレイン (Triolein) なり、最後の物はオレイン酸* とグリセロールとの化合によりて生ぜるものなり。

比較的少量の三ステアリン及び三パルミチンを含有する脂肪は常温に於て固體にして比較的堅し (獸脂)；されど比較的少量の三オレインを含有するものは柔軟にして糊狀 (豚脂) 或は液狀 (オリーブ油の如し) をなす。

*オレイン酸 (Oleic acid, Oelsäure) C₁₇H₃₃COOH (319頁) は常温に於て液體なり。ステアリン酸よりも水素二原子少し、故に不飽和化合物にして他の族の酸なり、其鉛鹽はエーテルに溶解す之れ他の鉛鹽には殆んど見るを得ざる特性なり。

此等のグリセリドは他のエステル類の如く、稍高き温度に於て水及び稀薄無機酸によりて分解せられ、グリセロールと酸とに變ず、例へば三ステアリンの場合に於ては、

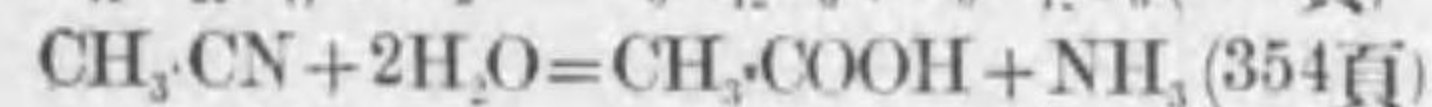
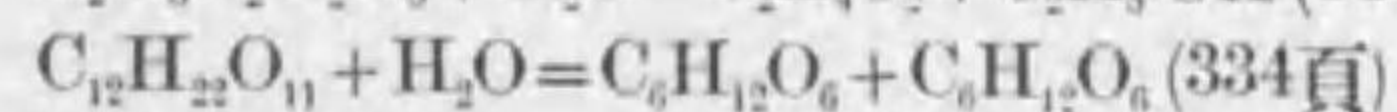


脂肪及び油はグリセリドの混合物なるが故に、種々の脂肪酸の混合物を與ふ。

石鹼 (Soaps, Seifen), グリセリドをアルカリと熱するときは水を用ふるときよりも一層速に分解して脂肪酸のアルカリ鹽及びグリセロールを生ず。石鹼を製造するには、脂肪或は油例へば獸脂或は棕櫚油の如きものを苛性曹達溶液の充分なる量と共に鐵鍋にて熱す、然るときは或る時間の後濃き、均質なる、泡立てる溶液を得べし、此物はグリセロールの外にグリセリド中にありし種々の酸即ちステアリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸等のナトリウム鹽を含有す、之に或量の食鹽を加ふるときは、ナトリウム鹽類はグリセロール及び食鹽の溶液より凝乳状をなして分離す、之れ此等の鹽は食鹽水には不溶性なるを以てなり、之を分取し、水分を流し去り徐に冷却するときは漸次固結す、之れ硬石鹼として知らるゝものにして、單にステアリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸のナトリウム鹽と水及びアルカリとの混合物なり、若し脂肪或は油を、苛性曹達の代りに苛性加里と熱するときは同様の化學變化を生じ、此等酸類のカリウム鹽を生ず；此溶液に食鹽を加ふるときは、カリウム鹽は一部ナトリウム鹽に變じ、遂に堅き石鹼を得べし；され

ど食鹽を加へず、其均質溶液を其儘冷却するときは、膠状の塊なる軟石鹼を生ず、此物は上記酸類のカリウム鹽の混合物にして尙グリセロールと多分の水とを含有す。

石鹼を造るために上記方法によりて脂肪或は油を分解することを以前は鹼化 (Saponification, *Verseifung*) と名づけたり、而して此際脂肪或は油は鹼化されたり (Saponified) と云ふ。其後他のエステルをアルカリにて處理し如上の分解を起すときにも亦此鹼化なる語を使用せり (假令其生成物が石鹼にあらずとも)、されど今や此場合に一般に加水分解 (Hydrolysis, *Hydrolyse*) なる語を代用す。加水分解を簡略に定義すれば一つの化合物が水或は或水酸化物の元素を攝取して、二箇又は二箇以上の物質に分解することに外ならず、グリセリドを水、酸及びアルカリにて分解すること及び次の方程式にて表さるゝ變化は加水分解の例なり。



ステアリン及びグリセロール (Stearin and Glycerol, *Stearin und Glycerol*)
ステアリンは主としてステアリン酸及びパルミチン酸の混合物にして、獸脂及び他の脂肪或は油を水、稀硫酸、或は石灰乳を以て壓力を加へて分解して製するものなり、生成物に過熱水蒸氣を通じて蒸溜したる後一若し石灰を用ひたらば少量の硫酸を加へて先づ酸性となし一其處に生ずる脂肪酸の泥状混合物をグリセロールの水溶液より分ち、之を壓搾して、出来る水液状のオレイン酸を絞り出す、其壓搾塊を徐に熱し暖き板の間に挟みて再び壓すれば多少のパルミチン酸及びステアリン

酸と共にオレイン酸は更に壓出せらる。残れる堅硬なる塊は即ちステアリンと呼ばれるものなり；之に少量のパラフィンを加へて其脆性を幾分減じ多量にステアリン蠟燭の製造に使用す。而してステアリンより分離したるオレイン酸、パルミチン酸及びステアリン酸よりなる液状或は泥状の混合物はオレイン (Olein, Olein) と稱し石鹼の製造に用らる。

グリセロール (307頁) は脂肪酸を分離したる後の溜出水溶液より得らる；此溶液を木炭を通じ濾過して色を去り、過熱水蒸氣を通じて再蒸溜に附し、最後に減壓下に之を蒸發して舍利別状となす。

脂肪及び植物性油の多量は現今リパーゼ (Lipase) と稱する酵素の助けによりて加水分解せらる、この酵素は蓖麻子油及び他の多くの油中に存在するものなり、單に脂肪或は油(100分)を水(35—40分)及びリパーゼ(6—7分)と接觸せしめおくのみにて約二日の後には脂油の90%以上が加水分解せらる、然れどもこの酵素の作用は(他の多くの酵素と同様に)可逆的なるを以て加水分解の完了する前に平衡状態に達す。この際の生成物(脂肪酸、オレイン酸、及びグリセロール)は上述の如く處理す。

トウィツチェル (Twitchell) 氏の方法も亦重要なり；その方法は精製したる脂肪或は油がスルフォベンゼン-ステアリン酸の0.5—1%の助けにより100°に於て完全に加水分解せらるゝに基づく。スルフォベンゼン-ステアリン酸はベンゼン及びオレイン酸の混合物を硫酸と共に熱して得らる。

牛酪 (Butter, Butter). 乳皮 (Cream, Rahm) より製したる牛酪は脂肪(約82.5%)、水(約14.5%)及び少量のカゼイン(Casein)、乳糖及び鹽類よりなる混合物なり、純粹なる牛酪脂肪は三ステアリン、三パルミチン及び三オレインの混合物の約92%と三ブチリン (Tributyrin) の約7.7%と他のグリセリドの痕跡及び香氣を與ふる爲めの物質とを含有するも

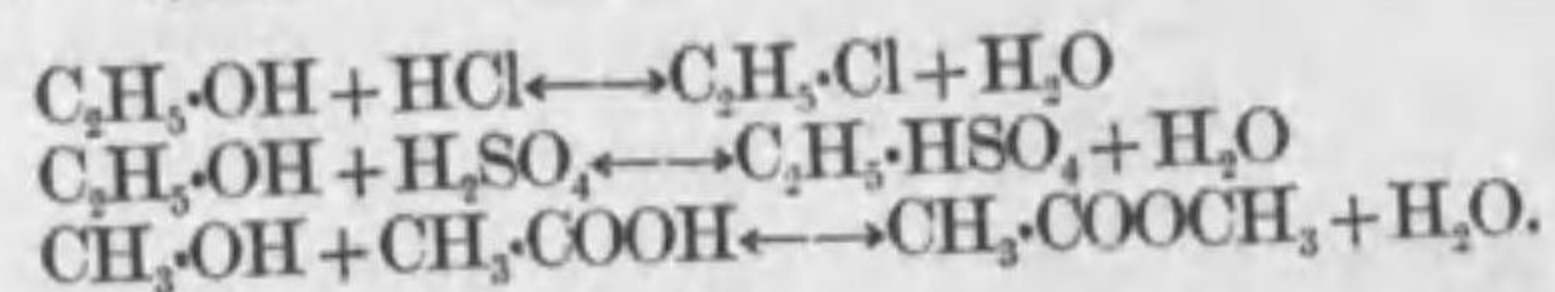
のなり；牛酪の總て他の脂油と異なるは酪酸のグリセリドなる三ブチリンの多分を含有するにあり。

人造牛酪即ちマーガリン (Margarine) 或はオレオマーガリン (Oleomargarine) は牛脂より製せらる、即ち先づ脂肪を融して膜質を除去し24'に放置して結晶せしめ後ち壓搾して固状のステアリンを液状のオレオマーガリンより分つ。後者を常溫に冷却するときは通常の牛酪様の塊となる、されど未だ充分軟ならざるを以て之に少量の落花生油或は胡麻油を混じ尙香氣を附與する爲に最後に牛乳と攪拌す。

第十章

エステル (Esters, Ester)

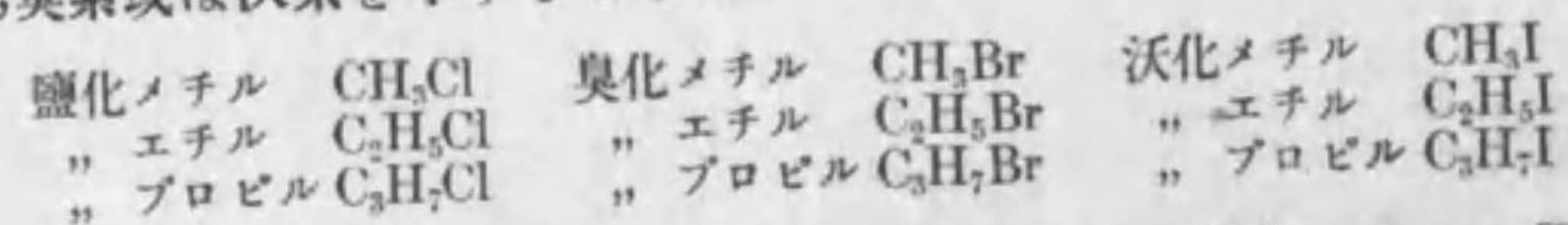
アルコールは或點に於ては水酸化金屬に類し、酸と化合してエステル(或はエーテル狀鹽)と水とを生ずることは已に指示せる所なり、



此等の反應は可逆的なり；エステルは水によりて加水分解しアルコール及び酸を生ず。是を以てエステルの製造に於ては水の存在は避けざるべからず、而して實驗の他の條件もその反應をして出來得る限り欲する方向に進行せしむる如く選定せざるべからず(211頁参照)

ハロゲン-エステル及びパラフィン類の他のハロゲン誘導體。

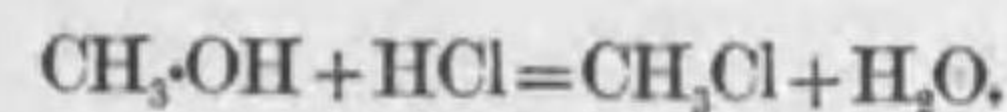
一價アルコールのハロゲン-エステルはパラフィンのハロゲン-換成體と同一のものにして、アルコール或はパラフィンの孰れよりも之を得べし；此等は一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{X}$ なる同族列を造る、此處に X は鹽素、臭素或は沃素を示すものなり。



パラフィンの二、三、等のハロゲン換成體、例へば二鹽化メチレン CH_2Cl_2 ；クロ、フォルム、 CHCl_3 ；沃度フォルム、 CHI_3 ；及び四鹽化炭素、 CCl_4 は通常エステルと思考せず、何となれば此等に相當する二、三及び多價のアルコールは未だ知られざるを以てなり、されどかゝるハロゲン化合物はハロゲン-エステルに能く類するを以て便宜上此章に於て論述せ

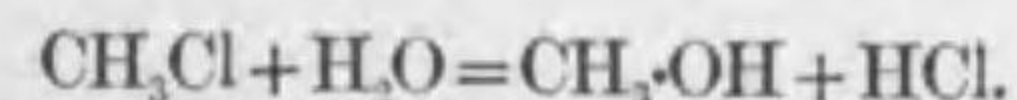
んとす。

鹽化メチル (Methyl chloride, *Methyl-chlorid*) 或はクロル-メタン CH_3Cl は日光の下に鹽素をメタンに作用せしめて得らるゝ四種の換成體の一にして、少量にはメチル-アルコールを濃鹽酸と熱するときに生成す、

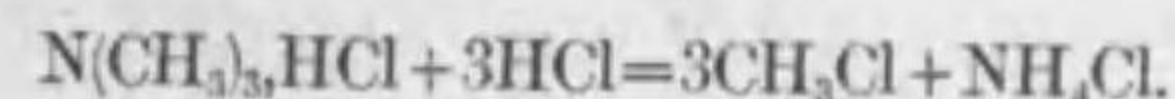


之を製造するには無水の鹽化亞鉛を加へたるメチル-アルコールに鹽化水素を通ず其法鹽化エチルの場合に記載するが如し(199頁)(グローブズ氏 Groves法)；又メチル-アルコールを鹽化ナトリウム及び濃硫酸と共に熱するも可なり。

此物は無色の氣體にして、通常の大氣壓の下に -24° 以下にて液化す；綠色の縁取れる焰をあげて燃ゆ、水には稍容易に溶く、然して水或はアルカリの水溶液と共に壓力を加へて熱するときはメチル-アルコールに變ず、

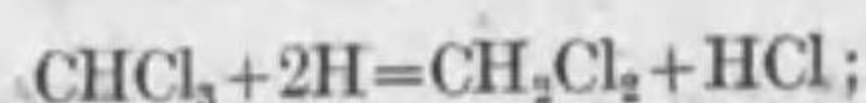


鹽化メチルは有機色素の製造に多量に使用せらる、又此氣體を壓縮したるものは人工的に低溫度をつくるに使用せらる；此等の目的の爲には粗製三メチル-アミン鹽化水素(235頁)を鹽酸と熱して之を製す、



臭化メチル CH_3Br (沸點 4.5°) 及び沃化メチル CH_3I (沸點 42°) 等のハロゲン-エステルは相當するエチル-エステルの際に用ひらるゝと同様の方法によりて製せらる(199—201頁)、此等兩者は化學的性質に於ても亦相酷似す。

二鹽化メチレン (Methylene dichloride, *Methylen-chlorid*)、 CH_2Cl_2 はクロ、フォルムをアルコール溶液中にて亞鉛と鹽酸とにて還元して製す、



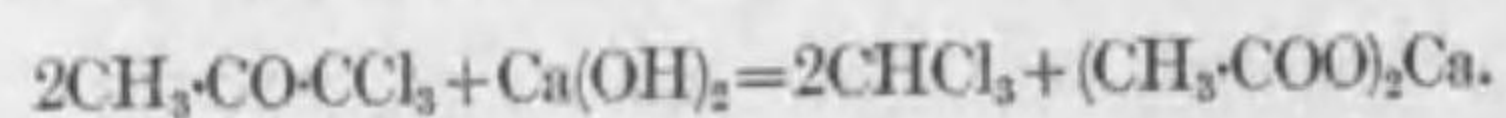
無色の重き液体にして41°にて沸騰す。

クロ、フォルム (Chloroform, *Chloroform*) 或は三クロル-メタン, CHCl_3 はメタン, 鹽化メチル或は二鹽化メチレンを日光の下に鹽素にて處理すれば生ず, 又酸素を有する多くの簡單なる有機物例へばエチル-アルコール, アセトン等を漂白粉と熱して得べし, 此際漂白粉は酸化剤として且同時に鹽化剤として作用するものなり(下を見よ)。

クロ、フォルムを製するにはアルコール或はアセトンを漂白粉と共に蒸溜す。

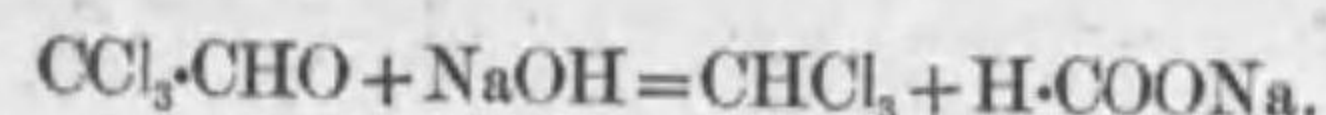
或強き漂白粉(約450瓦)を1½立の水と混じてクリーム状となし冷却器に連結せる大なるフラスコ中に入れる; 之にアルコール, メチル-アルコールにて變性したる酒精, 或はアセトン(約100c.c.)を徐々に添加し, フラスコを注意して湯浴上にて熱すべし; 通常烈しき反應が始まりクロ、フォルム, 水及びアルコール或はアセトンの混合物を溜出す。此操作が都合よく行はるゝ時はクロ、フォルムは重き油となりて受器の底部に集るべし; 然れども若しアルコール或はアセトンの甚だ過剰の存在するときは水を加へてクロ、フォルムを沈澱せしむべし。然る後漏斗を用ひて分離し, 水にて洗ひ少量の濃き硫酸と一二度振盪す, 之によりて水, アルコール等を除去することを得, 然る後湯浴上にて再蒸溜を行ふ。

アルコールよりクロ、フォルムを製する際の變化は複雑なるものなり; 恐くは酸化によりて先づアルデヒドを生じ, 後クロラールに變じ, 此物は漂白粉中に始より存在したる或は反應中に生じたる水酸化カルシウムによりて分解されて, クロ、フォルムと蟻酸カルシウムとを生ずるものなるべし。アセトンを用ふる場合には, 先づ三クロル-アセトンを生じ; 此物が次に水酸化カルシウムによりて分解してクロ、フォルムと醋酸カルシウムとを生ずるものなるべし,

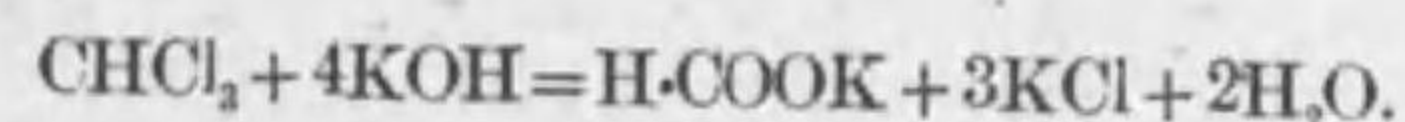


此方法によりて製せられたるクロ、フォルムは不純なり, 純粹なるも

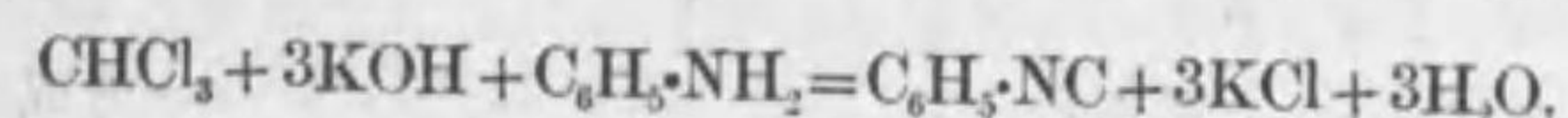
のはクロラール或は抱水クロラール(140頁)を苛性曹達溶液と熱して製するを最良とす然して生成物は上記の方法によりて分離す,



クロ、フォルムは重き, 愉快なる香氣を有する液体にして, 15°に於て1.5の比重を有し, 61°にて沸騰す; 強く熱するときは緑色の縁ある煙を揚げて燃ゆ, されど常温にては燃ゆることなし。此物は温酒精加里により容易に分解して, 蟻酸カリウムと鹽化カリウムとを生ず,



クロ、フォルムの一滴をアニリン(第二編389頁)と酒精加里との混合液の中に加へ少しく暖むれば強き催吐性の臭氣を發す, 之れフェニル-カルビル-アミン或はフェニル-イソチアニド*を生成するに由る,



此反應はクロ、フォルム(及び第一アミン, 227頁)に對して最も鋭敏なる試験法にしてカルビル-アミン反應と稱す(230頁)。

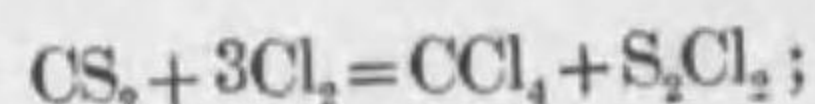
クロ、フォルムは其蒸氣を吸入するときは無感覺を惹起するを以て麻醉剤として外科術に於て広く使用せらる(發明者シムプソン氏 Simpson)。此目的には純粹なるクロ、フォルムを用ひざるべからず, 之れ不純なるものは危険にして, 惡しき副作用を生ずるを以てなり†。純粹

*此實驗は試験管中にてアニリンの唯一滴を用ひて行ふべし, 而して試験管の内容物はなるだけ通氣室中にある排水管に注意して注ぎ捨つべし,

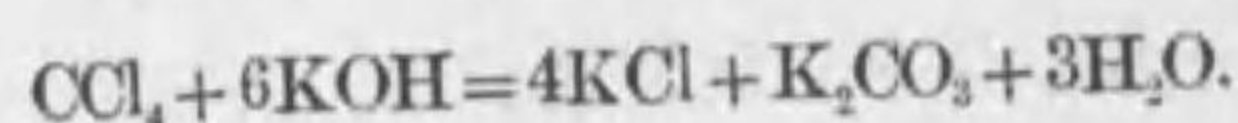
†空氣の存在に於てクロ、フォルムは漸次分解す。光の影響あるときは特に然りとす, 而して鹽化カルボニル(フォスゲン氣, COCl_2)と鹽酸となし, $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$ 。鹽化カルボニルは甚だ有害なるを以て麻醉用のクロ、フォルムは之を密栓瓶に入れ暗所に貯藏せざるべからず; 一般に少量のアルコール(1%まで)を加へ置きて生成の恐あるフォスゲンを分解せしむ, $\text{COCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = 2\text{HCl} + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (炭酸エチル)。

なるクロ、フォルムは硝酸銀液を加ふるも沈澱を生ずることなし、又濃硫酸或は苛性加里の濃溶液と振盪するも黒變せず。

四鹽化炭素 (Carbon tetrachloride, *Tetrachlormethan*), 或は四クロルメタン CCl_4 , は CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , 及び CHCl_3 に鹽素の作用による最終生成物にして、沸騰せるクロ、フォルムに直射日光の下にて鹽素を通じて製せらる、或は沃素の存在に於て鹽素を二硫化炭素中に通じて製す、茲に沃素は鹽素遞傳體として作用す (第二編 381 頁),



最後の場合に於て二鹽化硫黄は、豫備蒸溜の後、生成物を苛性曹達と振盪して除去することを得然して四鹽化炭素は再蒸溜によりて精製せらる。四鹽化炭素は甚だ重き、快香を有する液體にして、76-77°にて沸騰す；發生機の水素にて處理すれば逆置換により順次に、 CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl 及び CH_4 に變化す。又温酒精加里によりて次の如く分解す、



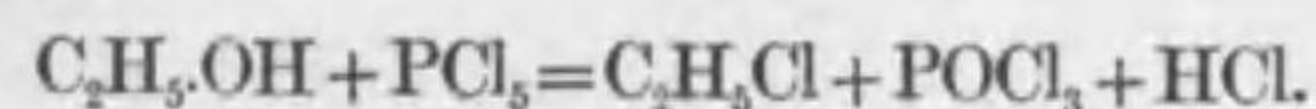
沃度フォルム (*Iodoform*, *Jodoform*) 或は三沃素メタン CHI_3 , はメタンのハロゲン三換成體にして、クロ、フォルムと密接の關係あるを以て今茲に之を述ぶべし。此物はエチル-アルコール (メチル-アルコールは不可なり), アセトン, アルデヒド及び他の $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ 基と結合せる酸素を有する化合物を沃素及び水酸化アルカリ或は炭酸アルカリの水溶液と共に暖むるときに生成す；此際起る變化は疑もなくクロ、フォルムを製する際のものと同様なり。

$\text{CH}_3\text{-CO-}$ 基を有する總てのケトン類は上の状況の下に沃度フォルムを造る、此際 -CO- 基は -COOH 基に變じ、 $\text{CH}_3\text{-}$ 基は沃度フォルムとなる。沃素の代りに臭

素を用ふるときは、同様の變化起り、プロモフォルム CHBr_3 (沸點151°) を分離す；此反應は實際上甚だ重要にしてケトンを原物質よりも炭素の一原子少き酸に變ずる爲に屢應用せらる。

沃度フォルムはアセトン或はアルコール (1分) を混ぜる炭酸ナトリウム (2分) の水溶液に沃素 (2分) を徐々に加へ 60-80° に熱して製せらる；沈澱する沃度フォルムは濾過法によりて分離し、稀酒精より再結晶によりて精製す然るときは光輝ある黄色六邊形の板に結晶し、融點 120°, 甚だ特徴ある異臭を放つ；容易に昇華し、又水蒸氣中に揮發す。防腐劑として醫術及び外科術に於て用らひる。

鹽化エチル (*Ethyl chloride*, *Aethylchlorid*), 或はクロル-エタン, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, はエタンを直射日光の下に鹽素にて處理するとき及びアルコールを濃鹽酸と熱するか或は常温に於て五鹽化磷或は三鹽化磷にて處理するときに生成す、



鹽化エチルはグローブス (Groves) 氏法によりて製せらる——即ち乾ける鹽化水素を無水アルコールを入れたるフラスコ中に通するなり、フラスコ中には豫め無水の鹽化亞鉛をアルコールの半量丈加へ置くべし。

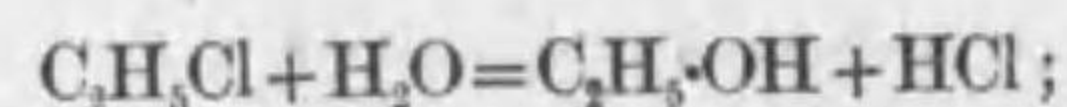


鹽化亞鉛は恐らく生成せる水と結合して反應の可逆ならんとするを妨ぐるものなるべし。フラスコには逆流冷却器を連結し、且つ安全管を附するを要す。溶液が鹽化水素にて飽和するや否や、之を湯浴上にて徐々に暖むるときは鹽化エチルとアルコールとを溜出す；アルコール蒸氣は冷却器を通る際に冷却し、液體となりてフラスコに還る。鹽化エチルは氣狀にして水、稀アルカリ及び濃硫酸を容れたる三個の洗瓶を順次に通りて出づ、之によりて鹽化水素、アルコール及び水分を

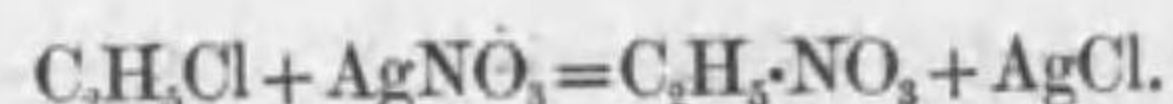
除去することを得；斯くして出づる純粹なる鹽化エチルは起寒剤中に沈めたるU字管に集溜す。

鹽化エチルは又無水アルコール、濃硫酸及び鹽化ナトリウムの混合物を熱しても製せらる；此際硫酸は食鹽と反應して鹽化水素を生ずるのみならず、生成する水によるエステル分解を防ぐものなり。

鹽化エチルは無色の、甚だ揮發し易き液體にして、12.5°にて沸騰す；綠色の煤多き燐を揚げて燃焼す、水には唯僅に溶くるのみなるもアルコール、エーテル等とは任意に混和す。壓力を加へて水或は苛性加里液と熱するときは、エチル-アルコールを生ず、



日光の下に鹽素にて處理するときは、エタンの二、三、等の換成體を生ず。硝酸銀の水溶液によりて直に沈澱を生ぜず、されど硝酸銀のアルコール性溶液と暖むるときは直に鹽化銀を沈澱す、而して溶液中に硝酸エチルを残す、



臭化エチル (Ethyl bromide, *Äthylbromid*) 或はブロム-エタン, C_2H_5Br , はアルコールを濃臭化水素酸と熱するか又は常溫に於て三或は五臭化磷にて處理するときに生成す、

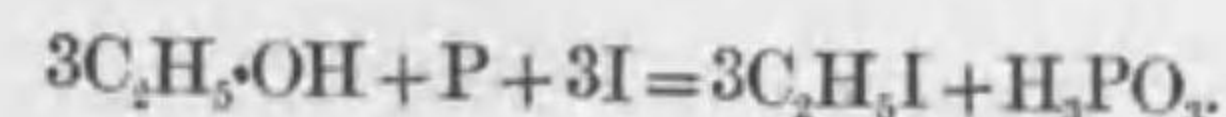


臭化エチルを製するには粗粉狀の無水臭化ナトリウム (50分) をアルコール (23分) 及び濃硫酸 (50分) の冷混合溶液の中に加へ徐々に蒸溜す；生ぜる臭化水素はアルコールと作用し硫酸の過剰は生ぜる水と結合す原料を冷却器を附せる蒸溜フラスコ内に入れ、蒸發によりて臭化エチルの消失

するを防ぐため冷却器の他端は受器の水中に沈めおく。漏斗にて重き油狀液を分離し極く稀き炭酸曹達の溶液と振盪し臭素、臭化水素酸及びアルコールを除去す；然る後水にて洗ひ、鹽化カルシウムにて乾かし、蒸溜によりて精製す。

臭化エチルは無色の、快香を有する、重き液體にして、38°にて沸騰す；水、苛性加里及び硝酸銀に對する作用は鹽化エチルと相似たり。

沃化エチル (Ethyl iodide, *Äthyljodid*)、或はヨード-エタン, C_2H_5I , はアルコールを濃沃化水素酸と熱する時に生ず；之を製するにはアルコール (25瓦) と赤磷 (5瓦) との混合物に、一度に少量づゝ沃素 (65瓦) を漸漸加へ、後ち湯浴上にて蒸溜すべし、生成物は臭化エチルの場合に記載したると全く同様にして精製せらる、



沃化エチルは無色にして快香を有し、光を屈折せしむる性强き、甚だ重き液體にして、72°にて沸騰す；光に當てれば沃素を分離して徐に黄色或は褐色に變ず、此現象は沃素を含む殆んど總ての有機化合物に於て見らるゝ所なり。其化學的性質は鹽化エチル及び臭化エチル等に酷似す。

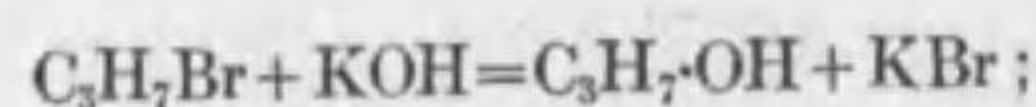
他のハロゲン-エステル即ちパラフィンのハロゲン-換成體、例へば臭化プロピル, C_3H_7Br , 沃化ブチル, C_4H_9I 等は上記と同様なる方法によりて製することを得；

パラフィン類のハロゲン-換成體はすべてアルキル-ハロゲン化合物として分類す；これ等は他の物質の製造に多く使用せらるゝものにして今後屢引照すべし。これ等はすべて無色、中性、快香を有する液體なり、大部分は水より重く水には殆ど不溶なり；然れどもその物理的性質は含有するハロゲンによりて異なること次表の數字が示すが如

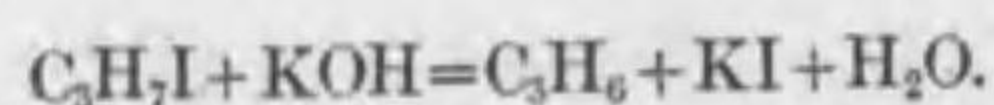
し。

零度に於ける比重		沸點	零度に於ける比重		沸點
鹽化メチル, CH ₃ -Cl	—	-22°	鹽化エチル, C ₂ H ₅ -Cl	0.921	12.5°
臭化 " , CH ₃ -Br	1.73	+4.5°	臭化 " , C ₂ H ₅ -Br	1.47	38°
沃化 " , CH ₃ -I	2.33	42°	沃化 " , C ₂ H ₅ -I	1.975	72°

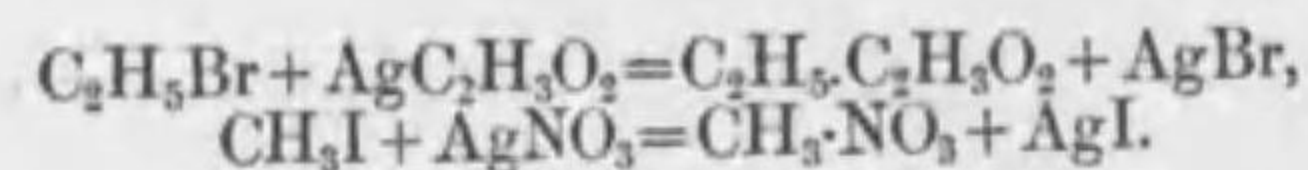
アルキル-ハロゲン化合物は其化學的性質甚だ相酷似す、而して次に述ぶるはアルキル-ハロゲン化合物の重要な反應の二三なり；——發生機の水素により還元せられてパラフィン類を生じ(55頁)、ナトリウムと作用しても亦パラフィン類を生ず(58頁)、又沸騰水或はアルカリ水溶液により徐々に分解或は加水分解(191頁)してアルコールを生ず、



然れども酒精加里と煮沸せば、オレフィン類に變ず；



アルキル-ハロゲン化合物は水溶液にて硝酸銀と容易に作用せず；されどアルコール溶液にて硝酸銀或は他の銀鹽、或はアルカリ鹽と熱すれば複分解をなしエステルを生ず；



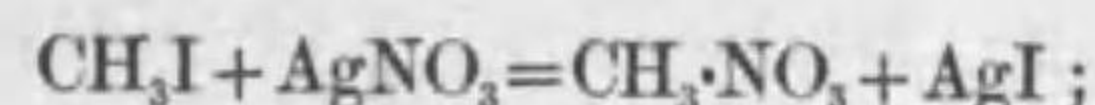
此等はエーテルの存在に於てマグネシウムと直接化合し極めて重要な化合物(グリニヤール試薬)を生ずこれにつきては後に述ぶる所あるべし(246頁)

プロパン及び更に高級のパラフィンのハロゲン一換成體は異性を示す。例へば分子式 C₃H₇I を有する二個の化合物あり、此等は二個のアルコール C₃H₇-OH に相當す即ち正沃化プロピル CH₃-CH₂-CH₂I (沸點102°) 及びイソ沃化プロピル CH₃-CHI-CH₃ (沸點89.5°) 之なり。ブタンの一ハロゲン換成體も亦四箇の異性アルコ

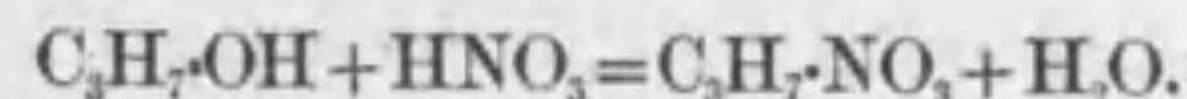
ールに相當す、その二個 CH₃-CH₂-CH₂-CH₂X 及び CH₃-CH₂-CHX-CH₃ は正ブタンより誘導せられ；他の二個 $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CH-CH_2X \end{matrix}$ 及び $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CX-CH_3 \end{matrix}$ はイソブタンより誘導せらる。

硝酸のエステル

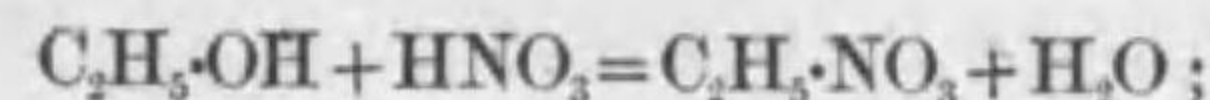
硝酸のエステル (Esters of nitric acid, Ester der Salpetersäure) はアルキル-ハロゲン化合物をアルコール溶液中にて硝酸銀と熱するときを生ず、



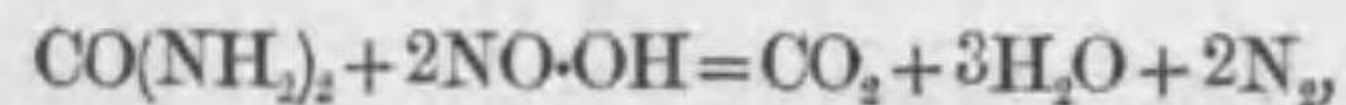
此等は又アルコール類を濃硝酸にて處理する際に、亞硝酸エステル(下を見よ)と共に生成す、



硝酸エチル (Ethyl nitrate, Äthylnitrat), C₂H₅NO₃, はアルコールを普通の濃硝酸にて處理するときを生ず、



然し此際酸化作用も起り、多量の熱を發生す、故に充分注意せざれば反應は非常に激烈となり殆ど爆發性となる；混合物を冷却する時に於ても尙唯割合に少量の硝酸エチルを生ずるのみなり、之れ酸がアルコールの一部分を酸化し、自身は還元して亞硝酸となり、次に此ものがアルコールと反應して亞硝酸エチルを生ずるによる。されど若し硝酸に豫め少量の尿素(365頁)を混するとき、此物は亞硝酸を分解するを以て、

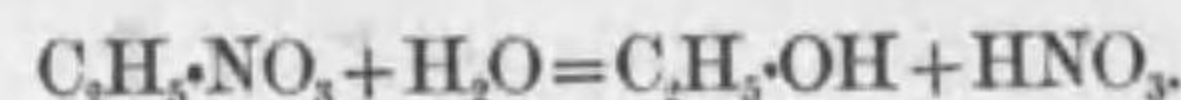


反應は静に進み、主なる生成物として硝酸エチルを得べし、

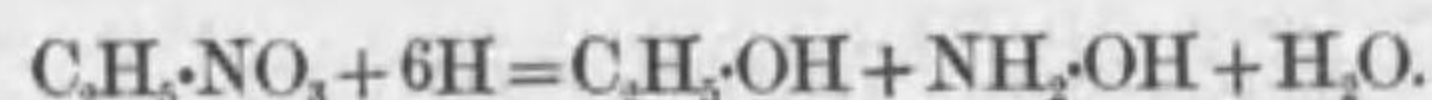
此等の理由に基き硝酸エチルは約5瓦の尿素を加へたる硝酸(比重1.4)に約二倍

容のアルコール(30瓦より多からざる)を徐々に加へて製せらる;此混合物を冷却器を附したる大なるレトルト中にて湯浴上にて極めて徐に熱すべし。然るときは硝酸エチル,アルコール及び酸の混合物は受器に集る,之を分液漏斗に入れ,水と振盪し,重き油を分別し鹽化カルシウムにて乾し,湯浴上にて蒸溜すべし。

硝酸エチルは無色の液體にして20°に於て比重1.11を有し,87°にて沸騰す;愉快なる果實香を有し,水には殆んど不溶なり,されどアルコール等には能く溶解す。光輝ある焰を掲げて燃え又熱き面に滴下するときは時として爆發す。沸騰水によりては徐々に,温きアルカリ類によりては速に加水分解を起して,アルコールと硝酸或は硝酸鹽となる,



錫と鹽酸とを用ひて還元するときはヒドロキシアミンを生ず,

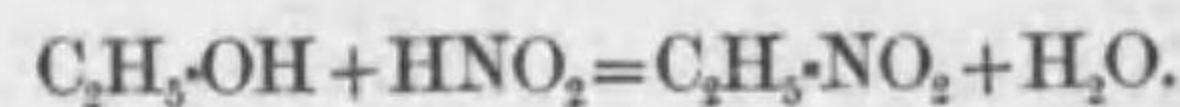


硝酸メチル (Methyl nitrate, *Methyl-nitrat*) $CH_3 \cdot NO_3$ (沸點66°),及び高級の同族體は其性質硝酸エチルに酷似す。

亞硝酸のエステル

(Esters of nitrous acid, *Ester der Salpétrigen Säure*)

亞硝酸のエステルはアルコール類に亞硝酸の作用によりて得らる。



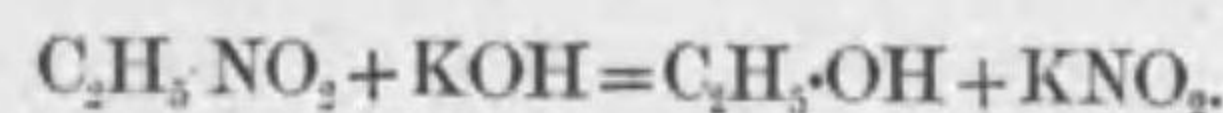
此等は無水亞砒酸と硝酸との作用によりて發生する氣體*にてアルコール類を飽和せしめ,或はアルコールを亞硝酸ナリウムと硫酸,又は銅と硝酸†と共に蒸溜して製せらる。

* $As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_5$
† $2Cu + 6HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2HNO_2$

亞硝酸エチル (Ethyl nitrite, *Äthyl-nitrit*), $C_2H_5 \cdot NO_2$ はアルコールと稀硫酸との混合物を亞硝酸加里の水溶液に加へて製せらる;生成物は分離し,鹽化カルシウムにて乾かし蒸溜す。

アルコール(20c.c.)と濃硫酸(2c.c.)との冷混合液に濃硝酸(3c.c.)を徐々に滴下せしめ,然る後溶液を銅屑(約4瓦)と共に注意して蒸溜すべし。溜出液は亞硝酸エチル,アルコール及び其酸化生成物の混合物より成る;之をアルコールにて稀釋せるものは甘硝糖, (Sweet spirit of nitre) と呼ばれ醫藥に用ひらる。

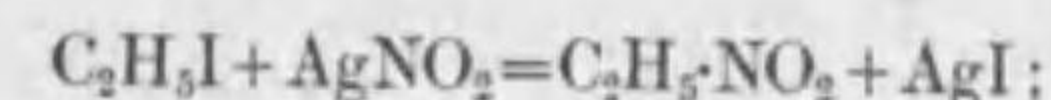
亞硝酸エチルは無色の液體にして15.5°に於て0.947の比重を有し;17°に於て沸騰す,林檎の如き愉快なる果實香を有す;水には不溶にして沸騰水或は稀アルカリ液によりて容易に加水分解す,



亞硝酸メチル (Methyl nitrite, *Methyl-nitrit*), $CH_3 \cdot NO_2$ は氣體なり;高級同族體は亞硝酸エチルに類す。例へば亞硝酸アミル $C_5H_{11} \cdot NO_2$ は市販のアミル-アルコール(115頁)を硝酸と蒸溜して製せらる*,96°に於て沸騰する液體なり;心臓神経痛 (Angina pectoris) の場合に醫藥として用ひらる。

ニトロ-パラフィン (Nitroparaffins, *Nitroparaffine*) 沃化エチルを亞硝酸銀と共に熱すれば沃化銀を沈澱す,この際生ずる液狀生成物を分溜するときは二種の物質を得,その一は17°にて沸騰し亞硝酸エチルと同一物なり;他は114°にて沸騰しニトロ-エタンと稱せらる,

亞硝酸エチルとニトロ-エタンとは異性體なり,されば此等兩者の生成は次式にて表さる,



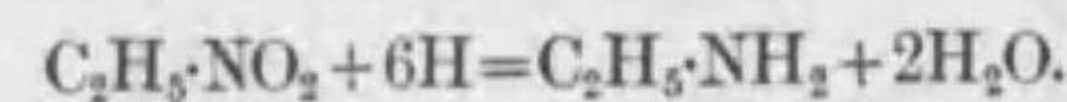
*アルコールの一部は酸化せられ硝酸は亞硝酸に還元せらる。

然るに前者は亞硝酸 HO·N:O のエステルにして C₂H₅·O·N:O なる構造を有するが故にニトロ-エタンの構造は C₂H₅N $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ なる式にて表はさざるべからず。

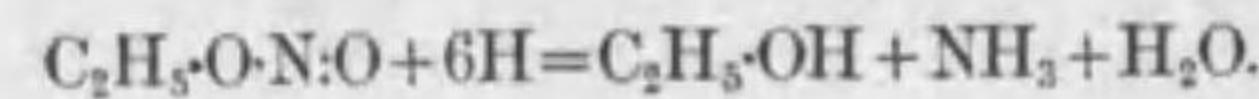
ニトロ-エタンと同様の構造を有し、而して相當する亞硝酸鹽と異性なる化合物は他のハロゲン-エステルより上記の方法によりて製することを得；此等はヴクトル-マイヤー氏 (V. Meyer) によりて發見せられ、 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ と稱せられたり、何となれば此等はパラフィン類より其水素一原子をニトロ基 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ にて置換して誘導せられたるものなればなり。

ニトロ-パラフィンは無色の快香を有する液體にして、分解せずして蒸溜す、されど此等の沸點は相當する亞硝酸鹽の沸點よりも甚高きことは亞硝酸エチル及びニトロ-エタンの場合に説明したるが如し、此等は其化學的行動に於て亞硝酸鹽と全然相違す。ニトロ-パラフィンは苛性アルカリに溶解するも分解せらるゝことなし、然るに亞硝酸鹽は總て他のエステルの如く加水分解をなし、アルコールと亞硝酸鹽とを生ず。

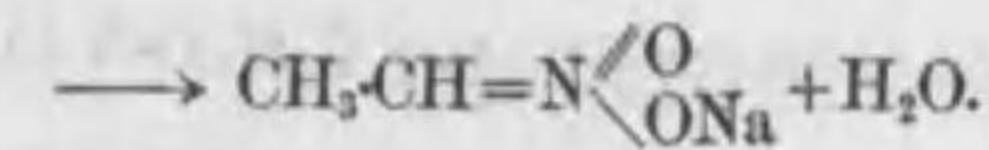
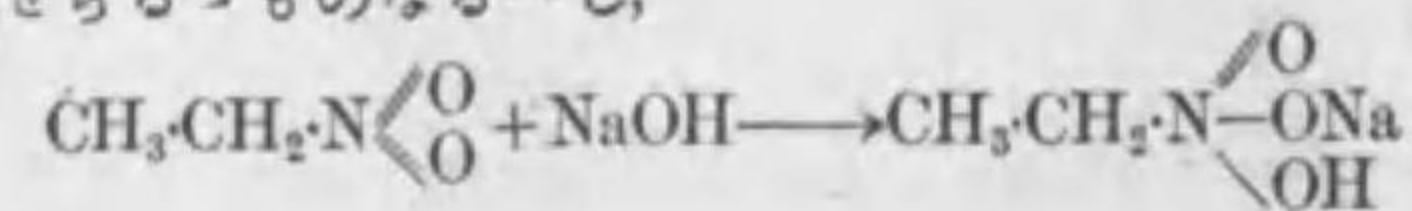
ニトロ-パラフィンは還元すればアミンに變ず、



然るに亞硝酸鹽はヒドロキシラミン (204頁) 或はアンモニア及びアルコールを與

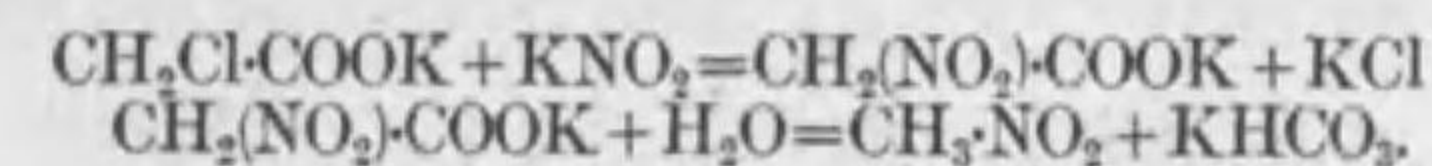


ふ、上に擧げたる構造式は此等の事實に基けるなり；亞硝酸アルキルの反應はアルキル基が酸素に直接結合せることを示す、又ニトロ-パラフィンの反應は同じ程度に明瞭にそのアルキル基が窒素と直接結合せることを示す、然れども如何にしてこの二型の化合物が亞硝酸銀とアルキル-ハロゲン化合物との反應により生ずるかにつきては充分なる説明を得ず (354頁参照)、 $-\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ 基或は $>\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ 基を有するすべてのニトロ-パラフィンは水酸化アルカリの水溶液によりて可溶性鹽類に變ず此等の鹽類はニトロ-パラフィンと異性なる酸より誘導せらる。例へばニトロ-エタン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ は $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ なる酸より誘導せられたる $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ なる構造のナトリウム鹽を生ず、これ恐らく下に示すが如くして生成せらるゝものなるべし、



此等のナトリウム鹽は安定なるも相當する酸は不安定にして一般に遊離せしむることを得ず、これこの酸は分子内變化即ち異性的變化によりてニトロ-パラフィンに變ずればなり；ニトロ-パラフィンの如くそれ自身は酸にあらざるも構造の變化(可逆的)をうけ酸を生じ得る化合物を擬酸 (Pseudo-acids) と稱す。

ニトロ-メタン CH_3NO_2 は沃化メチルを亞硝酸銀にて處理する時に熱を發生して生成す、この際の生成物は異性の亞硝酸鹽を含有せず。此物は又クロル醋酸カリウムを亞硝酸カリウムと共に水溶液中にて熱して製せらる、

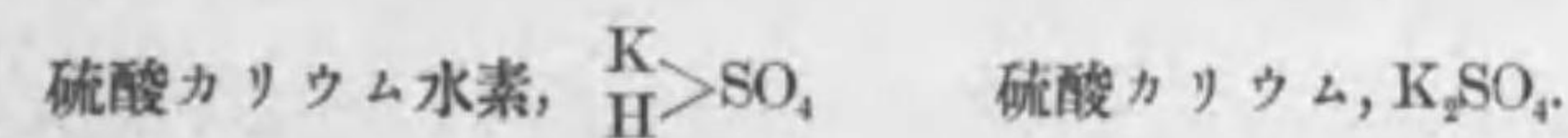
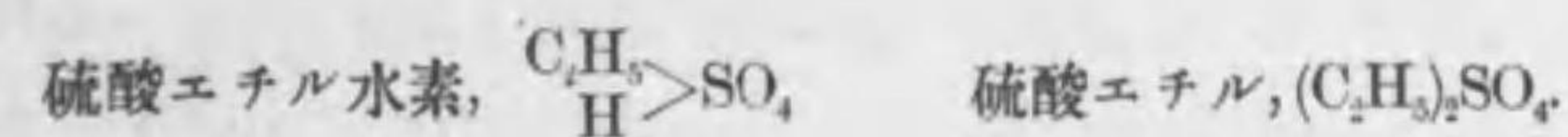


ニトロ-メタンは無色の液體(沸點101°)にして苛性曹達溶液と作用して可溶性のナトリウム鹽 $\text{CH}_2=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ を生ず。

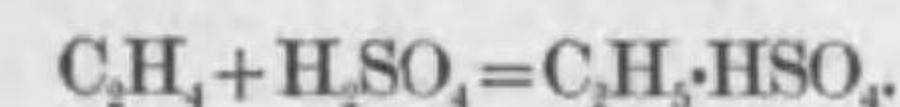
硫酸のエステル

(Esters of sulphuric acid, *Ester der Schwefelsäure*)

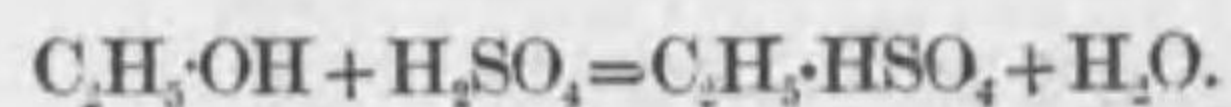
硫酸の如き二鹽基性酸はアルコールと二種のエステルを造る一即ち硫酸金屬水素に相當するアルキル水素エステル及び中性硫酸金屬に相當する正アルキル-エステル之なり。



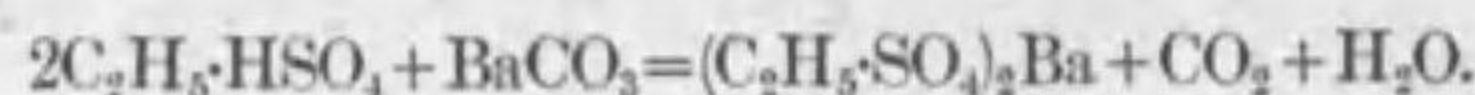
硫酸エチル水素, エチル硫酸 (Ethyl hydrogen sulphate, *Äthyl-schwefelsäure*) 或はサルフォヴァイニツク酸 (Sulphovinic acid) (硫酸と酒精とより製せらるゝ故此名あり) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HSO}_4$ はエチレンを發烟硫酸の中に通ずるか；或は通常硫酸と熱するときに生ず。



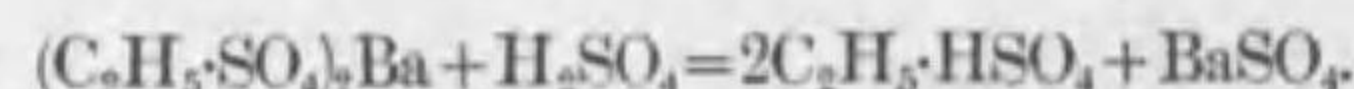
之を製するにはアルコールを濃硫酸と熱す、



① アルコールと濃硫酸との等容混合物を約一時間 100° に熱す、然るときはアルコールの一部は硫酸エチル水素に變ず。次に其溶液を冷却し、水にて稀釋し、炭酸バリウムの少しく過量にて處理するときは、硫酸バリウムとエチル硫酸バリウムとを生ず。



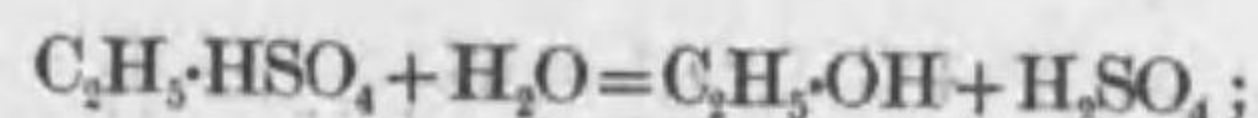
硫酸バリウムと過剰の炭酸バリウムとを濾過したる後、其濾液なるエチル硫酸バリウムの冷溶液を沈澱の生ずる限り稀硫酸にて處理し、然る後再び濾して硫酸バリウムを分つ、



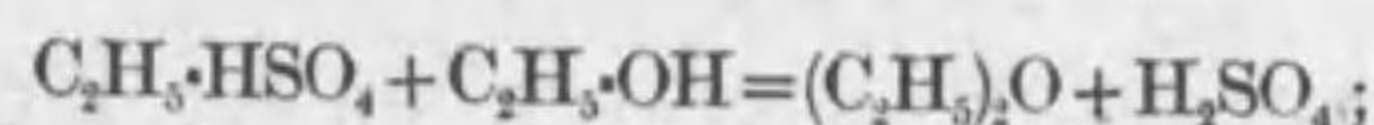
濾液は今硫酸を含まず；常温にて減壓下に蒸發せしむ、然る時はアルコール及び水は逃れ去り硫酸エチル水素は濃稠なる酸き液として殘留す。

硫酸エチル水素は酸性反應を有し炭酸を分解す、而して實際硫酸水素カリウムの如く一鹽基性酸なり、之れ金屬によりて置換し得べき水素の一原子を有するによる。カリウム鹽、 $C_2H_5 \cdot KSO_4$ は酸を炭酸カリウムにて中和するか、又はバリウム鹽の溶液を炭酸カリウムにて處理し濾過したる後蒸發して之を得べし；無色結晶性の、水には容易に溶解する中性鹽なり、バリウム鹽、 $(C_2H_5 \cdot SO_4)_2Ba$ 、も亦容易く水に溶解す、從てエチル硫酸に鹽化バリウムを加ふるも沈澱を生ずることなし。

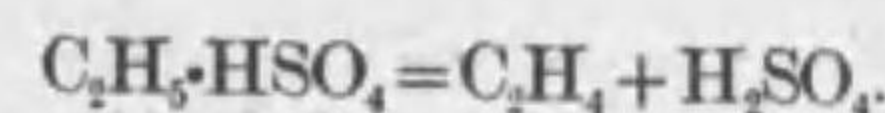
硫酸エチル水素は甚だ重要な物質にして、アルコールのエチレン及びエーテルに變じ又エチレンのアルコールに變ずる中間物なり。水と熱するときはアルコールを生ず、故に其水溶液より 100° にて蒸發して之を得ること能はず、



アルコールと熱するときはエーテルを生ず、

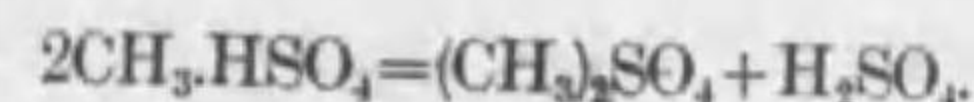


又單獨に或は濃硫酸と熱するときはエチレンを生ず、



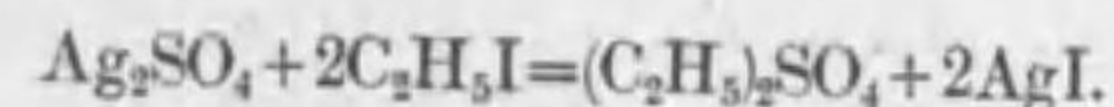
他のアルコール類も硫酸と作用して硫酸エチル水素に相當する硫酸アルキル水素を與ふ；此等の化合物は其性質頗る能く硫酸エチル水素に類し、之と同様の分解を受け、又屢他の物質を製するに用ひらる。

硫酸二メチル $(CH_3)_2SO_4$ はメチル-アルコールを 0° 以下の温度にて無水硫酸にて處理して製せらる；かくして生ぜる硫酸メチル水素を減壓の下にて熱する時は正エステルを溜出す、



このものは無色にして重く、毒性ある液體にして 188° にて沸騰す、冷水にて徐々に加水分解してメチル-アルコール及び硫酸メチル水素を生ず。-OH、-NH₂ 或は >NH 基を有する物質を硫酸二メチル及び水酸化アルカリの水溶液にて處理する時は此等の基の水素原子はメチル基によりて置換せらる；よりて硫酸二メチルは有機化合物をメチル化する際に沃化メチルの代りに用ひらるゝこと屢なり。

硫酸二エチル、 $(C_2H_5)_2SO_4$ は餘り重要ならず、この物は硫酸銀を沃化エチルと熱して製せらる、

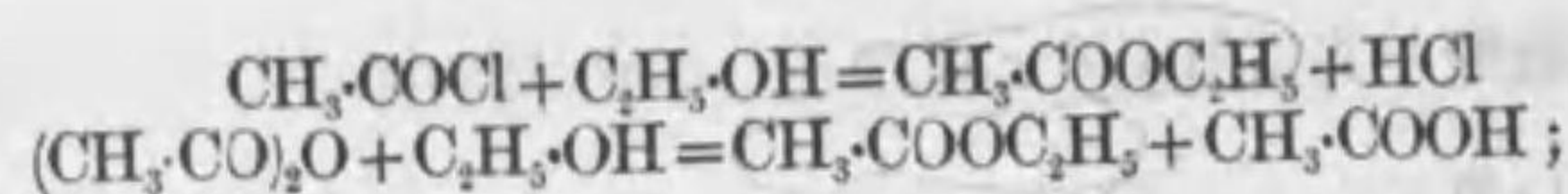


無色の液體にして、208° にて沸騰し同時に僅に分解す。

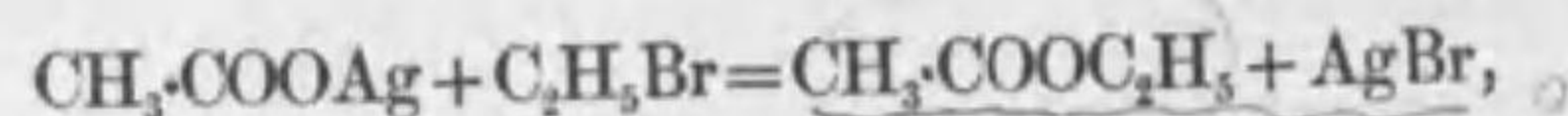
有機酸のエステル

(Esters of organic acids, Ester der organischen Säuren)

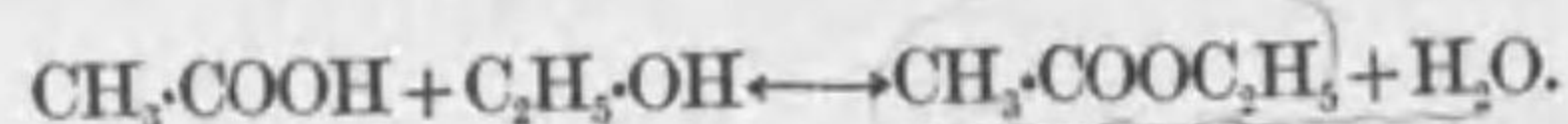
醋酸エチル、(Ethyl acetate, Essigsäuresäthylester), $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$ 或は $CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ は鹽化アセチル或は醋酸無水物をアルコールにて處理して得らる、



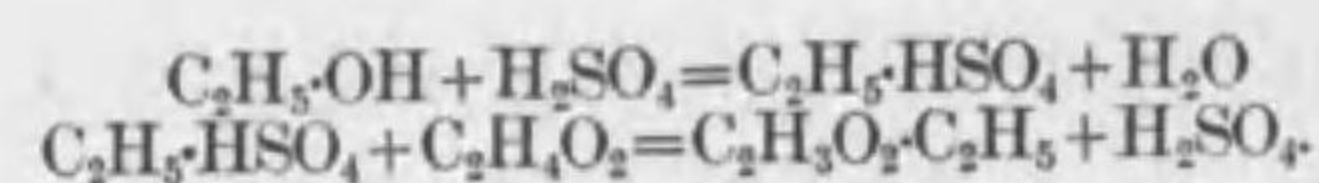
又醋酸の金属鹽をエチル-アルコールのハロゲン-エステルと熱しても得らる、



而してアルコールを氷醋酸と熱するも亦得べし、

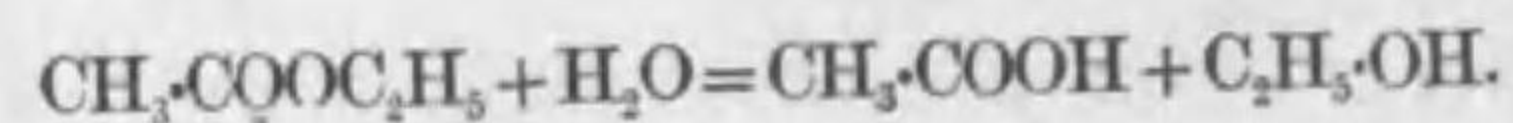


此物を製するには冷却器を連結せるフラスコにアルコールと濃硫酸との等容を入れ約140°に熱したるものゝ表面下にアルコールと醋酸との等容の混合液を漸々加ふるなり; 此工程はエーテルを製するときの如く理論上連続的なり(121頁23圖の装置), 即ちアルコールと硫酸とが化合して硫酸エチル水素を造り、之れが醋酸と作用して醋酸エチルと硫酸とを生ずるなり、

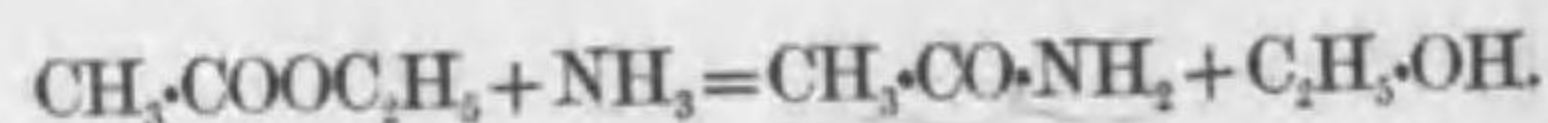


其溜出液を幾分の炭酸ナトリウムを含める鹽化ナトリウムの濃溶液と振盪するときは、アルコール及び醋酸はとけ、醋酸エチルは油状となりて分離す; 此エステルを無水の鹽化カルシウム上にて乾し、分溜法によりて純粹にす。

醋酸エチルは無色の、流動し易き液體にして、愉快なる果實香を有し77°にて沸騰す; 水より軽くして又之に稍容易に溶解す。此物は暖きアルカリ液によりて容易に加水分解す、暖き無機酸類及び水によりては其進行稍緩徐なり、



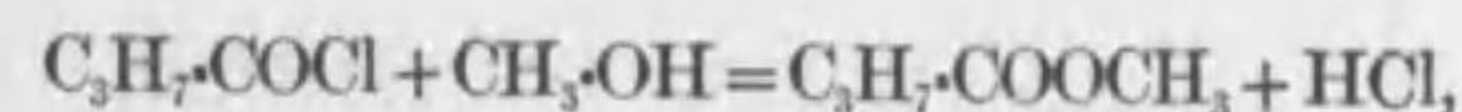
濃アンモニア水にて処理すればアセト-アミドとアルコールとを生ず、



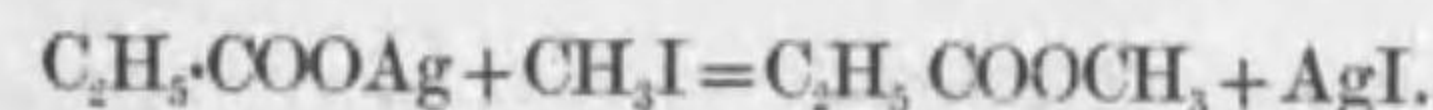
醋酸エチルは特徴ある香を有し、而して醋酸或は其鹽類をアルコー

ル及び濃硫酸と共に熱するときは常に生成せらるゝを以て醋酸及び其鹽類を此反應によりて検出すること容易なり、之れ所謂‘醋酸エーテル’試験法なり。概して無機酸のエステル類は其化學的性質に於て互に相類似すと雖も、此等は著しく異なる特性を有する酸類より導かれたるものなるを以て其行爲に於ける相違は豫め期待せらるゝ所なり。これに反してカルボン酸類のエステルは同様の性質を有する酸より導かれたるものなるを以てその性質は互に酷似し且つ同様な方法によりて製せらる。

有機酸(及び無機酸)のエステルはアルコールを酸の鹽化物或は無水物にて處理して得らる、



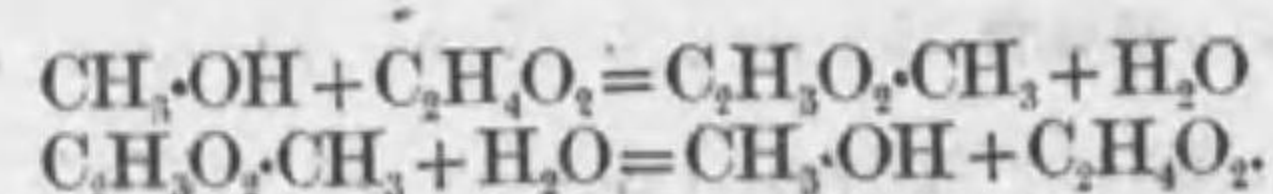
又は酸の金属鹽をアルキル-ハロゲン化合物と熱して得らる、



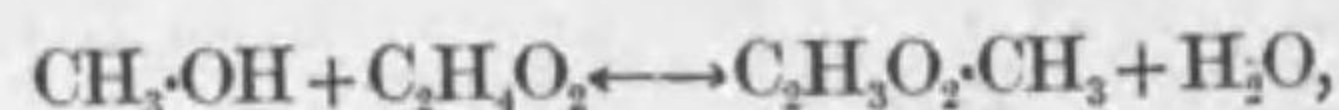
後の方法は主として酸の唯少量が提供せらるゝときに用ひらる; 先づ酸をその銀鹽に變じ、これを逆流冷却器を附せるフラスコ中にてアルキル-ハロゲン化合物と熱す; 生ぜるエステルは濾過法によりてハロゲン化銀と分つ; もし要すればエーテルの如き極めて揮發し易き溶媒を用ひてエステルを抽出すべし。

エステル化 (Esterification, Esterbildung) エステルは一般にアルコールを酸と混ずるときに生成す。されど此變化は徐々に進行し決して完全に行はるゝものにあらず之れ反應が可逆的なるに因るなり。反應が若干時間進行したる後、其所に存在する水によりて分解せらるゝエステルの量は同時間内に酸とアルコールとの作用によりて生成せらるゝ量と等しきに至る; 換言すれば次の方程式にて示す二種の變化が相約

合ひ平衡の状態に達するなり、



此關係は次の方程式にて表すを常とす。



之れによりて反應が何れの方向にも進行し得ることを示すなり。この方程式を左より右に讀みたる反應を通常 エステル化 と稱す (反對の反應は加水分解)。

アルコールのエステルに變ぜらるゝ割合はアルコール及び酸の性質と此等の比較的の量(分子濃度)に關係するものなり；而して溫度には全く關係なし、されど溫度愈高ければ平衡の状態に達すること益速かなり。此等の事實はベルテロー (Berthelot) 氏及びメンシュツキン (Menschutkin) 氏等によりて確定せられたる所なり。

エステル化の際に生ずる水を直にとり去るか或はエステルを分解せしめざる如き或る方法を探るときは望む所の反應は一層完全に進行するものなり、此の考はエステルを製する際に「脱水劑」を使用せしむるに至れり例へば鹽化亞鉛、鹽化水素或は硫酸をアルコール及び酸の混合液に加へ水を「束縛」せしめ以てエステルを分解せざらしむるが如し。實際に此方法によるときは反應は満足に進行するものなり、現今有機酸のエステルを製するに通常用らるゝ方法は二つあり (a) 逆流冷却器を附したるフラスコ中に酸とアルコールとを入れ之を沸騰せしめて之に乾きたる鹽化水素を通す (b) 酸とアルコールとの混合液を濃硫酸と共に熱す。兩法に於て目的が酸の出來得る丈多くの割合をエステルに變ぜ

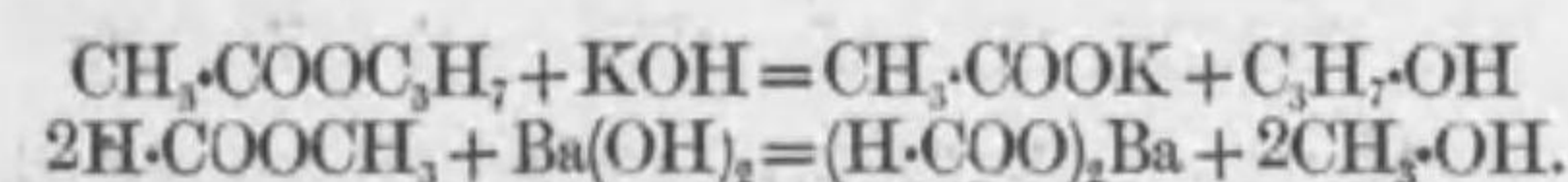
んとするにあればアルコールの極めて過量を使用するを要す。

エステル化に對する無機酸の作用は尙未だ充分に了解せられず；硫酸の場合に於ては隨に中間生成物(208頁参照)として硫酸アルキル水素を生じ、而して硫酸は恐らく生ぜる水と化合して $\text{SO}(\text{OH})_2$ の如き水酸化物を生ずるならん；鹽化水素も亦恐らく水と化合して脱水するならん。

エステルの分離は時として蒸溜法によりて行はる之れ醋酸エステルの場合に於けるが如し；されど一般にはエステル化が終りたる後アルコールの過剰を湯浴上にて蒸溜し去り殘液を水に注加しエステルを分液漏斗にて或は(若し固体ならば)濾過して分離す。このエステルを炭酸曹達の溶液にて洗ひて酸を去り。後ち乾かして蒸溜するか或は再結晶せしむ。

エステルは通常無色中性の快香を有する液體にして水に極僅か溶るか或は全く不溶なり*；一般に此等は常壓の下に變化せずして蒸溜し、且つ水蒸氣中に揮發す。醋酸エチル水素の如き酸性エステルは常壓の下にて不揮發性にして又よく水に溶くるものあり。

總てのエステルは無機酸及びアルカリの水溶液によりて分解す(時としては水のみによりても)此際受くる所の變化は加水分解(191頁)と稱せらる、



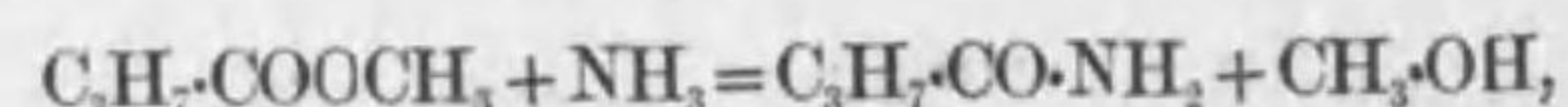
加水分解の起る速さは溫度、溶液の濃度、竝にエステル及び加水分解劑の性質に關係するものなり；一般に苛性加里、苛性曹達及び重土水は最も強き加水分解劑なり。されどエステルは一般に水に溶けざるを以てアルカリ或は無機酸の水溶液には極めて迅速に作用せられざるなり；故に加水分解が唯一の目的なる時はエステルをよく溶かす酒精加里を用ふるを常とす。

エステルを其まゝにて認定することは通常不可能なり、何となれば此等は一般

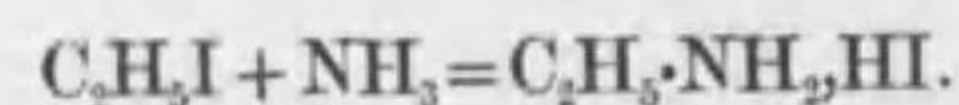
*醋酸メチル(270頁)は注意すべき例外にして、固体にしてまたよく水に溶解す。

に液体にして且つ沸點測定は斯くの如き目的に對しては不充分なり；さればエステルを沸騰せる苛性加里の水溶液にて加水分解せしめ其處に生ずる^{●●●●●}アルコール及び酸を分離し各につきて之を認定するを必要なりとす。

有機酸のエステルはアンモニアの濃き水溶液或はアルコール溶液を以て處理するときにはアミドを生ず、



然るにハロゲン-エステルをアルコール性アンモニアと作用せしむるときはアミンを生ず (228頁)、



有機酸のエステルは異性の好例を與ふるものなり；例へば蟻酸エチル $H\cdot COCCH_2\cdot CH_3$ は醋酸メチル $CH_3\cdot COOCH_3$ と異性にして；蟻酸プロピル $H\cdot COOC_3H_7$ は醋酸エチル $CH_3\cdot COOC_2H_5$ 及びプロピオン酸メチル $C_2H_5\cdot COOCH_3$ と異性なるが如し。

多くのエステは植物の果實、花、及び他の部分に存在す、此等の部分の香氣を有するは概ねエステルの存在によるものなり；多くのエステルは菓子、香料等に芳香を附與するために人工的に製せらる。例へば市販のアミル-アルコールより造りたる醋酸アミル $CH_3\cdot COOC_5H_{11}$ は強き梨子の香氣を有し梨子油 (Pear-oil, *Birnöl*) として知らる；醋酸メチル $C_3H_7\cdot COOCH_3$ は鳳梨油 (Pine-apple oil, *Ananasöl*) として、イソ癸草酸イソアミルは林檎油 (Apple-oil, *Äpfelöl*) として販賣せらる。

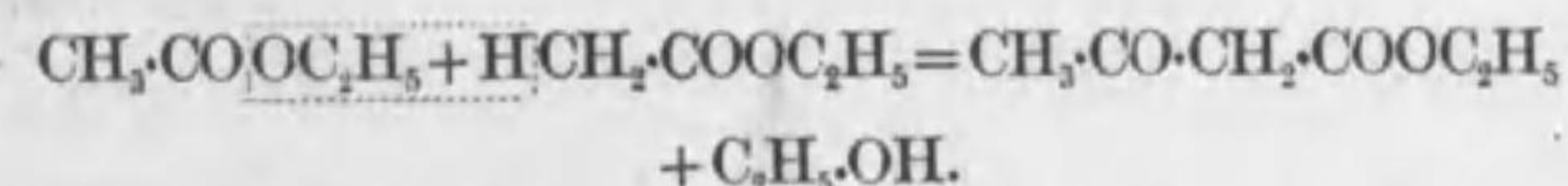
第十一章

アセト醋酸エチルとマロン酸エチルとに依る

脂肪酸及びケトンの合成

有機化學の全體を通じて合成の目的の爲に廣く用ひられたることアセト醋酸エチル及びマロン酸エチルの如き化合物は恐らくあらざるべし；然して此等の化合物の使用せられたる最も重要な用途は多數の脂肪酸及びケトンの合成なりとす、此等の多數を他の方法にて製するには大なる困難を凌がざるべからず。

アセト醋酸エチル, (Ethyl acetoacetate, *Acelessigester*) $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOEt$,* 即ちアセト醋酸のエチル-エステルは醋酸エチルをナトリウムと熱し、其生成物を稀薄なる酸にて分解して得らる。其最後の結果として醋酸エチルの二分子はアルコールの一分子を失うて結合す、此反應を示す最も簡單なる式は下の如し (221頁参照)、



ナトリウム (30瓦) を細き線或は鉋屑の如き形になして、逆流冷却器と連結せるフラスコ中にある乾きたる醋酸エチル (300瓦) に加ふ。此時起る烈しき反應止むや否や、フラスコを湯浴上にて熱し、之を劇しく振盪するも最早光輝あるナトリウムの小片の見えざるに至りて止む。

アセト醋酸エチルのナトリウム誘導體 (及びナトリウム-エトオキシード) より成れる帶褐色の半固形の生成物を冷やし、後稀薄なる (1:4) 鹽酸にて溶液が試験紙に對して明に酸性を呈するまで處理すべし。さて之れに等容の食鹽の飽和溶液を加

*此處に及び以後使用する式には明瞭ならしむる爲に C_2H_5 を表はすために Et を使用する。

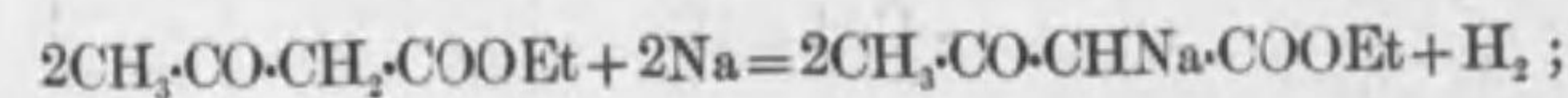
ふ、而して油状の層を水溶液より分離し無水鹽化カルシウム上にて乾し、次に分溜す。先づ變化せざる醋酸エチルが溜出す；後寒暖計は速に約 160° まで昇る、而して殆んど純粹なるアセト醋酸エチルより成る 175-185° の分溜液 (40-50 瓦を生ずべし) は之を別に集收す。アセト醋酸エチルの多量を製する場合には不純生成物を減壓の下にて蒸溜すべし、然らざれば幾分分解す。

アセト醋酸エチルは無色の液にして、181° にて沸騰し、愉快なる果實香を有す；水に溶け難し、されどアルコール及びエーテルには容易に溶く。其アルコール溶液に鹽化第二鐵を加ふるときは美麗なる莖色を呈す。

此物は試験紙に對しては中性なるも、酸の或性質を有す；即ちアルカリの稀薄なる溶液に溶け、酸を加ふるときは再び沈澱す、されど炭酸アルカリの溶液には不溶性なり。

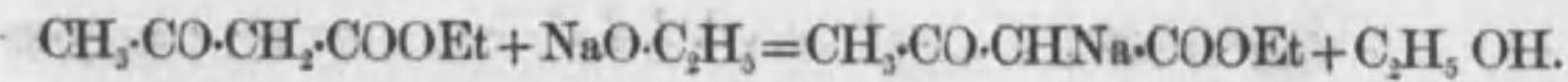
此等の性質はアセト醋酸エチルの分子中には或状況の下に或金屬によりて置換せらるべき水素原子を有する事實に歸すべきものなり。

ナトリウム誘導體、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{COOEt}$ 、* はアセト醋酸エチルのエーテル或はベンゼン溶液にナトリウムを加へて數時間煮沸して製す、



ナトリウム誘導體は無色 (或は帶黄色) の結晶塊となりて徐々に分離す、此物は水及びアルコールには容易に溶く；濕りたる空氣中にては速に潮解す、又その水溶液を煮沸するときは分解す。ナトリウム誘導體の溶液はアセト醋酸エチルをナトリウム-エトオキシードの冷アルコール溶液と混じて容易に之を得べし、

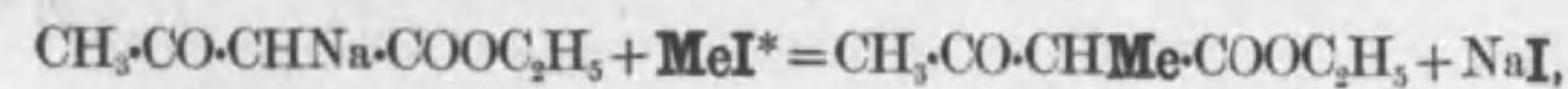
* 簡單の爲に此式を用ふ；この式はナトリウム誘導體の構造を表はさずといへども (221 頁) この化合物の呈する反應は此式によりて一層容易に追究するを得。



アセト醋酸エチルを醋酸銅の飽和溶液と振盪するときは綠色結晶性の銅誘導體 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$)₂Cu を生ず、このものはクロロフォルムによく溶く。

金屬誘導體を造る此性質は分子中に $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ 基の存在に由る；此基或は $-\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{CO}-$ 基を有する總ての物質はナトリウム又屢他の金屬と誘導體を造る。

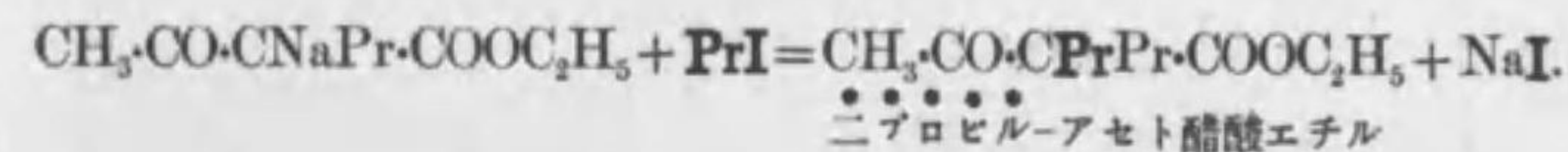
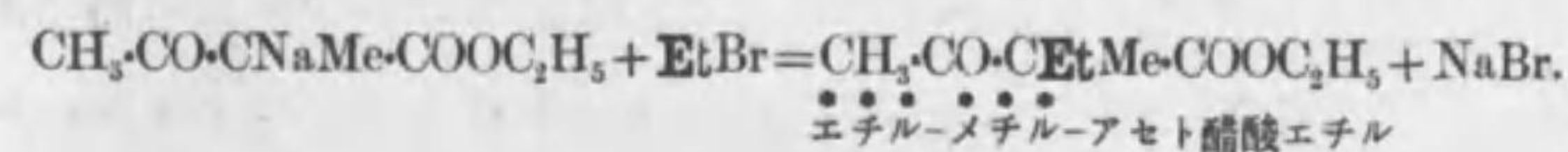
アセト醋酸エチルのナトリウム誘導體はアルキル-ハロゲン誘導體と容易に作用してナトリウム-ハロゲン鹽とアセト醋酸エチルの一アルキル誘導體とを造る、例へば沃化メチルとアセト醋酸エチルのナトリウム誘導體とは相反應してメチル-アセト醋酸エチルを造る、



而して臭化プロピルを用ふるときはプロピル-アセト醋酸エチル $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHPr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ を生ず、其他之に準ず。

アセト醋酸エチルの一アルキル誘導體は總て $-\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{CO}-$ なる基を有す、從てナトリウム或はナトリウム-エトオキシードを以て處理するときは $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CNaMe}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CNaPr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、等の如きナトリウム誘導體を造り得。

此等のナトリウム誘導體よりアルキル-ハロゲン化合物の作用によりてアセト醋酸エチルの二アルキル誘導體を造り得ること次の如し、



* 記號 Me 等は明瞭ならしむる爲に此處に使用す。

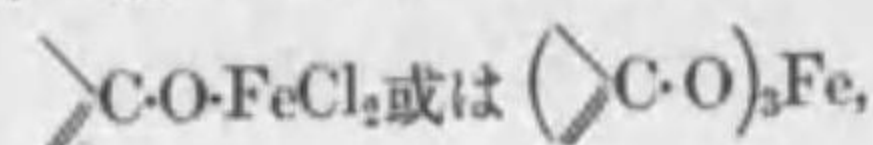
斯くしてアセト醋酸エチルの一或は二アルキル誘導體の多くを作り得れども、先づ最初に一アルキル誘導體を作らざるべからず、即ち一操作によりて同時に二箇のアルキルを導入すること能はず、之れアセト醋酸エチルは二ナトリウム誘導體を生ぜざるを以てなり。

アセト醋酸エチルのアルキル換成體を合成せんには通常次の如く行ふ：ナトリウムの理論的量(1原子)を純アルコールの10-12倍量に溶し其ナトリウム-エトオキシードの溶液を充分冷却す。アセト醋酸エチル或は其一換成體(1モル)及び僅に過量のアルキル-ハロゲン化合物(1モル以上)をナトリウム-エトオキシードの溶液に漸々加へ、其全體を操作中能く冷却せしむ；然る後フラスコを逆流冷却器に連結し、湯浴上にて注意して熱し遂に試験紙に中性となるに至りて止む。生成物を分離する爲に、食鹽を溶せる湯浴上にてアルコールを蒸溜す、而して残渣を水と混じ沈澱せるナトリウム鹽を溶かす、而して全部をエーテルにて抽出す。其エーテル溶液を水にて洗ひ、無水の鹽化カルシウムにて乾し、エーテルを全く溜出せしむ、而して残れる所の油は分溜によりて精製す。

アセト醋酸エチルの一換成體はその化學的性質アセト醋酸エチルに類似し、鹽化第二鐵によりて特有の青紫色を生ず。然しアセト醋酸エチルの二換成體は金屬によりて置換し得べき水素原子を有せず、而して紫色の鹽化第二鐵反應を呈することなし。

これ等の事實は以上の反應を呈するはエノル型(222頁)のもののみに限るといふ意見と一致す。

エノルの場合に鹽化第二鐵によりて生ずる着色は

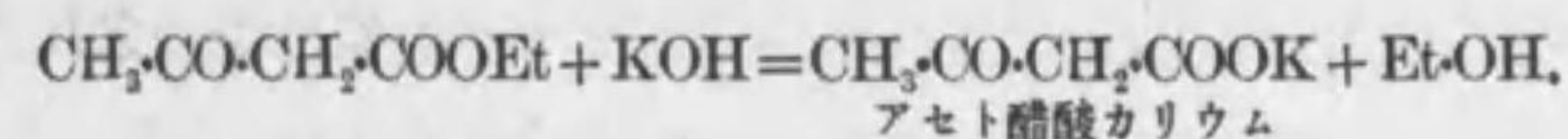


なる誘導體の生成するによる。

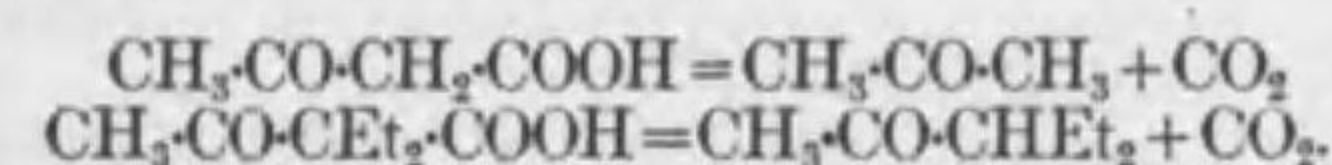
銅誘導體のクロロフォルムに於ける溶解度の差異に基づきてケトン型よりエノル型を分離することを得べし。

アセト醋酸エチル及び其誘導體が受くる最も重要なる變化の一は此等をアルカリ或は無機酸にて處理する時に起る所のものなり。常溫に

於てアルカリは單にエステルを加水分解して相當する酸のアルカリ鹽を造る、

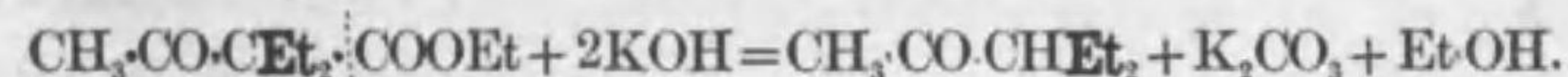
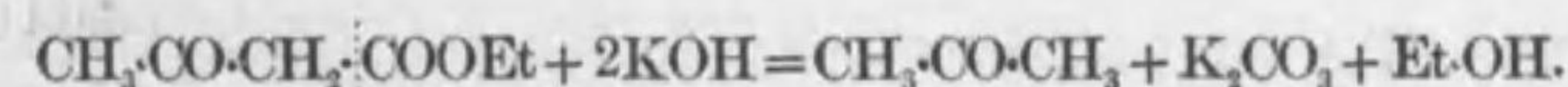


遊離の酸はこの溶液を酸性にしエーテルにて抽出して之を得べし；されど此等のβ-ケトン酸*は甚だ不安定にして、多くの場合に於ては常溫にても分解し、熱するときは常に分解す、此際二酸化炭素とケトンとを與ふ、

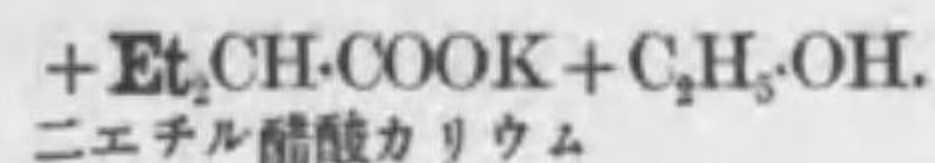
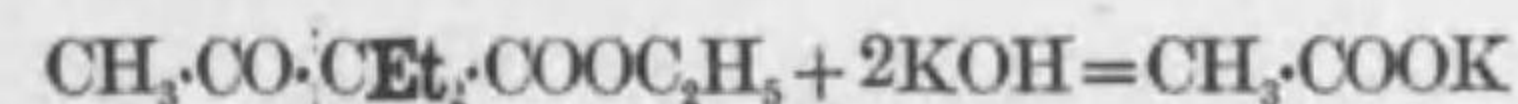
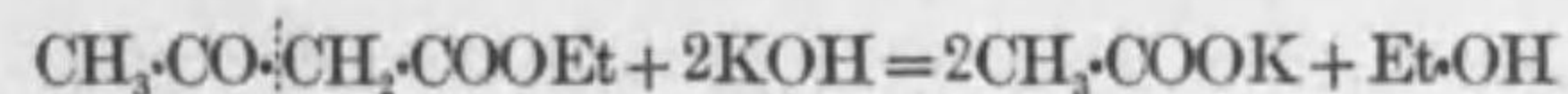


アルカリと熱するときはアセト醋酸エチル及び其誘導體は二様の分解をなす、其分解の進行は用ひたるアルカリの性質と濃度とに著しく關係す。

沸騰する稀酒精加里は此等の物質をケトンに變じ、炭酸カリウムを分離す(ケトン加水分解 *Ketonic hydrolysis, Ketonische Hydrolyse*),



ケトン加水分解は又稀無機酸と煮沸するときにも起る。されど強酒精加里を用ふるときは、分解は全く異なる有様に起り、脂肪酸のカリウム鹽は其主なる生成物なり(酸加水分解 *Acid hydrolysis, Säurehydrolyse*),



故にアセト醋酸エチルは甚だ重要なる化合物にして之を利用すれば

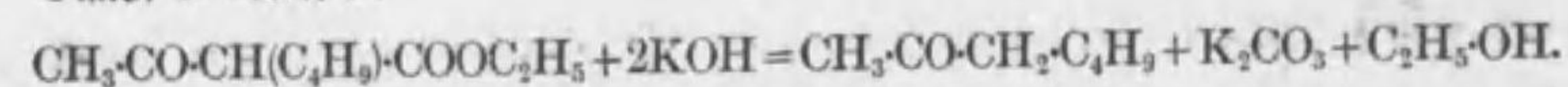
*ケトン基の酸素原子はこゝにてはβ-炭素原子と結合せり(184頁を比較せよ)

多くの脂肪酸及び多くのケトン(CH₃CO-基を有する)を合成的に製し得べし。

例 (C₂H₅)(C₃H₇)CH-COOH なる構造の酸即ちエチル-プロピル醋酸を要するときは先づエチル-アセト醋酸エチル CH₃CO-CH(C₂H₅)-COOC₂H₅ を造り; 其ナリウム誘導體を沃化プロピルにて處理す, 然るときにエチル-プロピル-アセト醋酸エチル CH₃CO-C(C₂H₅)(C₃H₇)-COOC₂H₅ を生ず, 之を強酒精加里と熱するときは, 求むる酸のカリウム鹽を得,



例 CH₃CO-CH₂-C₄H₉ なる構造のケトン即ちブチル-アセトンを得んと欲せば, アセト醋酸エチルのナトリウム化合物を沃化ブチルにて處理してブチル-アセト醋酸エチル, CH₃CO-CH(C₄H₉)-COOC₂H₅ を製し, 然る後稀酒精加里或は稀硫酸と煮沸して分解す,



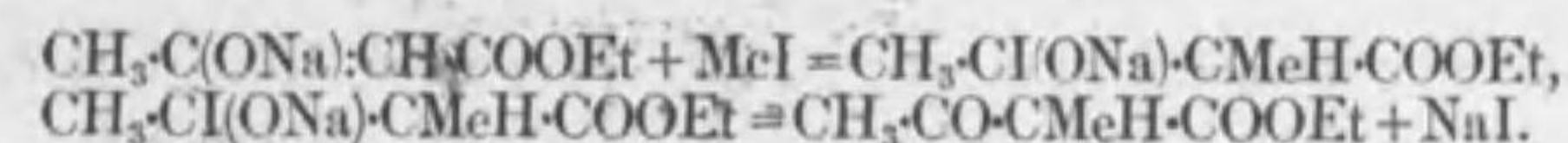
アセト醋酸エチル及び其誘導體の酸及びケトン加水分解はアルカリの強弱に拘らず常に或程度までは同時に行はるゝものなり。例へばアセト醋酸エチルの誘導體を強きアルカリにて分解してケトンの少量をも生ぜざらしむることは不可能なり, 又稀アルカリ液を用ふるときも脂肪酸鹽の幾分を常に生ずるものなり。されど生成物の比較的の量は用ひたるアルカリの強弱に大に關係あるものなり。

アセト醋酸エチルの構造 冷アルカリ液を用ひて加水分解をなすときは, アセト醋酸エチルはアセト醋酸の鹽に變ず, 然して此酸を徐に熱するときは分解してアセトン及び二酸化炭素を生ず; さればアセト醋酸は CH₃CO-CH₂-COOH なる構造を有すと推定するを得, 然して其エステルなるアセト醋酸エチルは CH₃CO-CH₂-COOC₂H₅ なる式にて表すことを得べし。

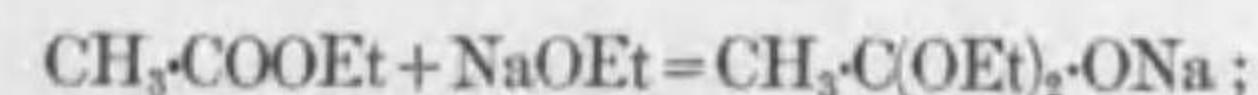
アセト醋酸エチルがケトン基-CO-を有することは多くの事實によりて證明せられたる觀あり; 即ち此のエステルはヒドロキシラミン及びフェニル-ヒドラヂ

ンと作用し, 又重亜硫酸ナトリウム及びシアン化水素と結合す, 然して還元すればβ-ヒドロキシ醋酸 CH₃-CH(OH)-CH₂-COOH 或は其エチル-エステルに變ず, されどアセト醋酸エチルは多くの反應に於て, 恰も水酸基を有し其構造は CH₃-C(OH):CH-COOC₂H₅ なる式にて表し得べきものゝ如く作用す。

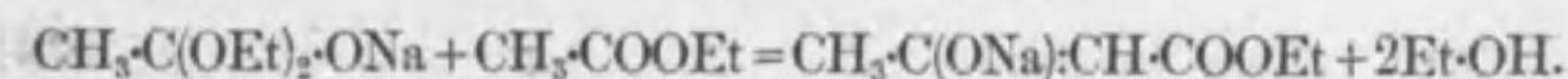
1863年アセト醋酸エチルがゴイテル氏 (Geuther) によりて發見せられし以來化學者は醋酸エチルよりの此物の生成法を説明し且つ其構造は上に與へたる二つのあり得べき式の何れに屬するものなるかを決定せんと試みたり。アセト醋酸エチルはナトリウムによりて置換し得べき水素原子を有す, 然るに醋酸エチルは之を有せず, 此事實は前者はエチル-アルコールの如く水酸基を有することを示すものゝ如し, 此見解は大多數の有機化合物に於て直接に炭素原子に結合しある水素は金屬によりて置換せられざるることによりて確證せらる。一見すればナトリウム誘導體を CH₃-C(ONa):CH-COOEt なる式にて表すは不合理なるが如し, 何となれば此化合物がアルキル-ハロゲン化合物と作用するときはアルキル基は炭素に結合せずして炭素に結合するを以てなり; されど此事實は最初にアルキル-ハロゲン化合物が不飽和のナトリウム化合物に直接附加して不安定なる加成物を生じ, 之が直に分解すると假定して説明するを得べし,



同様なる假定即ち不安定なる中間物を造ることは, 醋酸エチルにナトリウムの作用を説明するに用らるゝ所なり (クライゼン氏 Claisen); 即ち先づエステル中にある或は之より生成せられたるアルコールの痕跡に金屬の作用によりてナトリウム-エトオキシードを生じ; 然る後ナトリウム-エトオキシードと醋酸エチル(嚴格に云へば不飽和化合物なる)との結合起り, オルト醋酸 CH₃-C(OH)₂ の不安定なる誘導體を造る,



然る後此加成物は醋酸エチルと縮合し, アルコール及びアセト醋酸エチルのナトリウム誘導體(ヒドロキシ-クロトン酸エチル)を生ず,



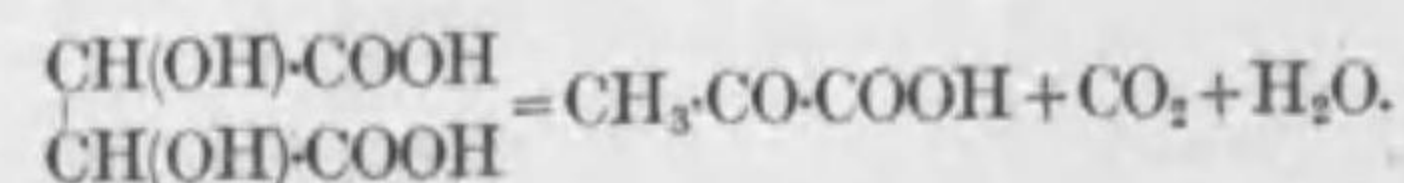
其後の研究はアセト醋酸エチルが二種の異なる物質の混合物にして, その一は

容易に他のものに變ずることを示せり、常溫に於ては殆んど全く $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-OEt}$ なる構造の化合物より成り、 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\text{:CH-COOEt}$ なる異性水酸化化合物の少量を含有す、此等の異性體は互に平衡を保てども、種々の溶媒或は試薬の存在により容易に一より他に變じ、新しき平衡の状態に達す、例へばナトリウム-エトオキシードを加ふれば、 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\text{:CH-COOEt}$ はそのナトリウム誘導體に變じ、平衡は破られケトン型は水酸化異性體に變ず、そのため終にはエステルの上の構造を有するナトリウム誘導體に變ぜらる。このナトリウム誘導體に酸を加ふれば、遊離したる水酸化化合物はケトンに變じ遂に平衡状態に達するに到りて止む。

アセト酢酸エチルの如く、 $\text{R-CO-CH}_2\text{-}$ 、或は R-CO-CH< なる基を有する多くの物質は容易に異性體なる水酸化化合物、 $\text{R-C}(\text{OH})=\text{CH-}$ 、或は $\text{R-C}(\text{OH})=\text{C<}$ に變ず、此等は再びケトン誘導體に復歸せしむることを得るものなり。斯の如き異性體の一般の異性體と異なるは熱或は種々の化學反應剤によりて相互に變移し得ることの容易なるにあり、而して此等を互變異性體 (Tautomeric forms, or Tautomeres; *Tautomer*) と稱す。アセト酢酸エチルの場合の如く二個の異性體が實際存在することが知らるゝときはデスモトロプ (Desmotropic forms, or Isodynamic isomerides) と稱して區別す。水酸化式のもの通常 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 型 (Enol form) と云ひ、其異性體をケトン型 (Keto form) と稱す。此等互變異性體の一が普通の狀況の下に他のものより安定なるときは、後者は屢不安定形 (Labile modification) と稱せらる；されど此等が置かるゝ狀況によりて大に其安定度を異にするを以て何れが安定形なりやを定むることは一般に困難なり。通則としてエノル型は鹽化第二鐵によりて紫色を呈すれども、ケトン型はそれが試薬によりてエノル型に變ずるにあらざれば呈色することなし。

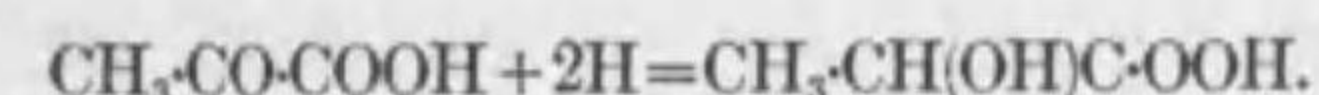
他のケトン酸類

$\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ 或はアセチル 蟻酸 (Pyruvic acid, *Brenztraubensäure*) $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ 、は酒石酸 (279頁) を乾溜する時に生成す、



此物は油状の酸味ある液體にして、 $165\text{-}170^\circ$ に於て蒸溜す、而して水には如何

なる割合にも溶く。此物はヒドロキシラミンと作用す、又フェニル-ヒドラジンと水溶液に於て作用せしむるときは溶解難きフェニル-ヒドラジン $\text{CH}_3\text{-C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{-COOH}$ を生ず。ナトリウム-アマルガムと水とにて處理するときは還元せられて乳酸 (261頁) となる



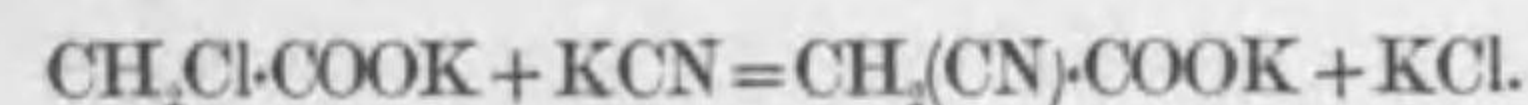
レヴュリン酸 (Levulinic acid, *Levulinsäure*)、或は β -アセチル-プロピオン酸、 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ は果糖、葡萄糖、蔗糖、澱粉及び他の六個或はその倍数の炭素原子を有する炭水化物を稀鹽酸と煮沸する時に生ず。

此酸は 33.5° にて熔融し 239° にて蒸溜す；甚だ水に溶解易く、ヒドロキシラミン及びフェニル-ヒドラジンと容易に反應す、而してナトリウム-アマルガムと水とにて還元するときは γ -ヒドロキシ 蟻草酸 $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ のナトリウム鹽を生ず。レヴュリン酸はメチル-アセト酢酸或は α -アセチル-プロピオン酸 $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ と異性體なり；此酸は最初レヴュロース (果糖) より得られたるを以て此名あり。

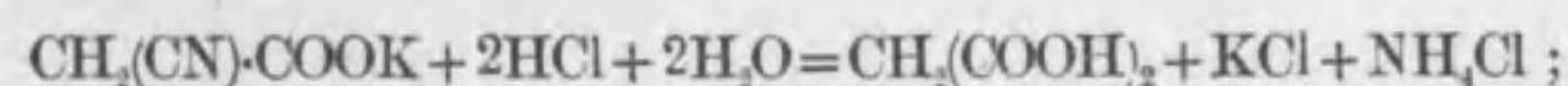
焦性ラセミ酸の如き α -ケトン酸及びレヴュリン酸の如き γ -ケトン酸はアセト酢酸の如き β -ケトン酸とは甚だ異なる行爲をなす；此等は稍強く熱するも分解せず、又其エステルは金屬によりて置換し得べき水素原子を有せず。

マロン酸エチル (Ethyl malonate, *Malonsäuresäthyl*) $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ はアセト酢酸エチルと同階級に屬する物質にあらず；然れども脂肪酸の合成に多く使用せらるゝを以て便宜上此章に於て論ぜんとす。

クロル酢酸カリウムを水溶液に於てシアン化カリウムと煮るときはシアン酢酸カリウムを生ず、

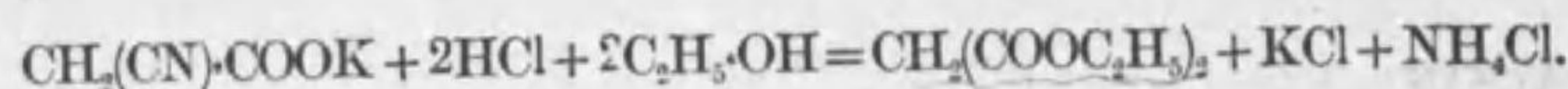


此鹽を鹽酸を用ひて加水分解するときはマロン酸を生ず (271頁)、



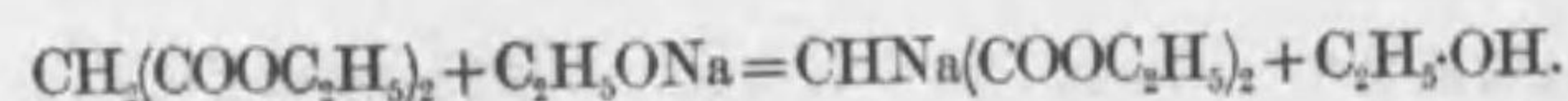
而して乾きたるシアン酢酸カリウムをアルコールと混じ、之に鹽化水

素を飽和せしむるときは先づ生ずる酸はエステル化せられてマロン酸エチルを生ず、



製法 クロル醋酸(100瓦)を水(200c.c.)にとかし炭酸カリウム(76瓦)を以て中和し; 然る後シアン化カリウム(75-80瓦)を加へ烈しき反應の起るまで全體を大なる磁製皿中にて熱す.*反應の全く止むに至るや、溶液を砂浴上にて蒸發せしめ、斯くして得たる濃稠なる半固形の残留物を寒暖計を用て不絶攪拌し温度が135°に達するに至りて止む; 其處に生ずる鹽化カリウム及びシアン醋酸カリウムの固塊を粉にし、フラスコに移し、純アルコールの等量を加へ、沸騰せしめて之に乾きたる鹽化水素を飽和せしむ(212頁参照)。後ち冷ゆるを待ちて氷水の二、三倍容の中に此溶液を注加す; 而して生成物をエーテルにて抽出し、エーテル溶液を水にて洗ひ、無水の鹽化カルシウムを用ひて乾し、後ちエーテルを蒸溜し去る。残る粗製の油を分溜して純粹にす; 195-200°に於て沸騰する部分は實際上純粹なるマロン酸エチル(沸點198°)よりなり愉快なる果實香を有す。

マロン酸エチル $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ はアセト醋酸エチルの如く $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 基を有す之をナトリウム-エトオキシードにて處理するときにはナトリウム誘導體†を生ず。

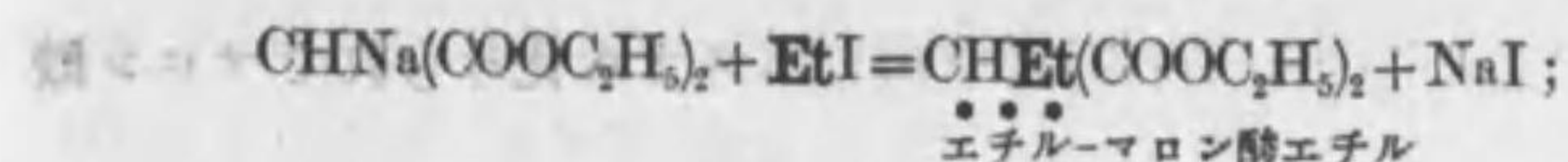


されどアセト醋酸エチルと異りて其アルカリ誘導體は水によりて分解せらるゝを以て此物はアルカリの水溶液に溶けず、又鹽化第二鐵によりて呈色することなし。

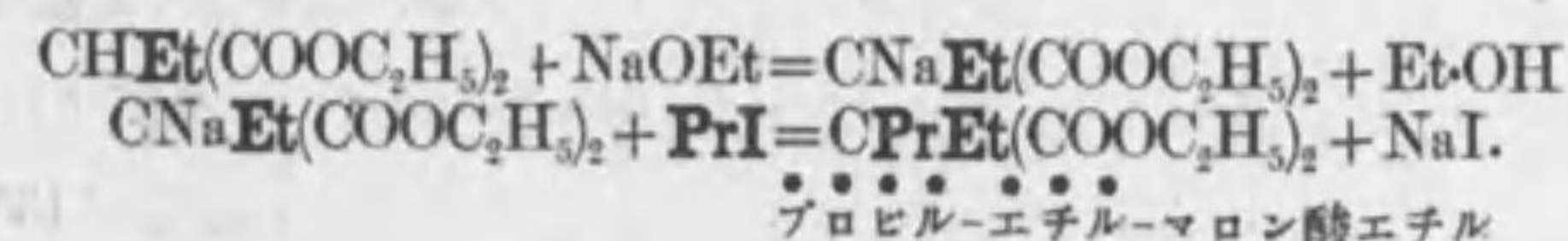
マロン酸エチルのナトリウム誘導體は容易にアルキル-ハロゲン化合物と作用してマロン酸エチルのアルキル誘導體を造る、

*此等の操作は通風棚内にて行ふべし。

†ナトリウム-アセト醋酸エチルより類推せば、この誘導體は $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ なる式にて表はさるべきものなり(221頁)

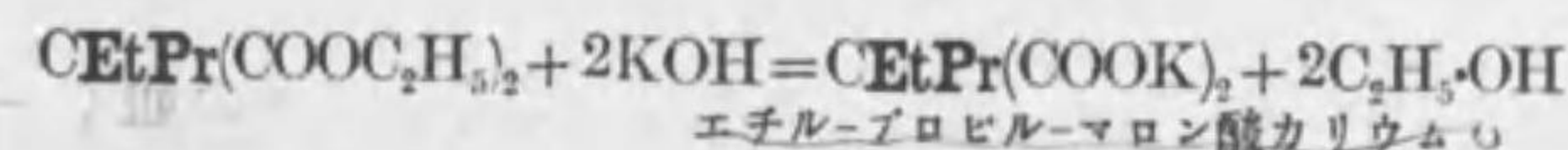
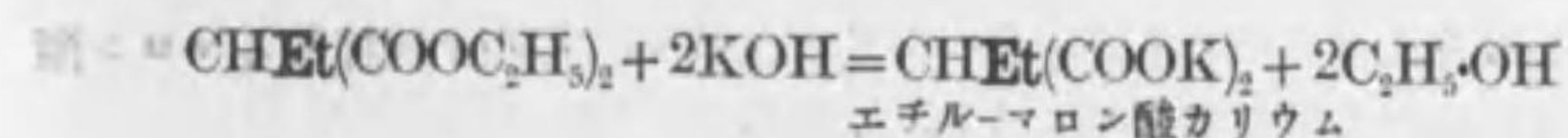


此等の一換成體はアセト醋酸エチルのその如く尙ナトリウム誘導體を造り得るものなり而してそれを又アルキル-ハロゲン化合物にて處理するときはマロン酸エチルの二換成體を得べし、

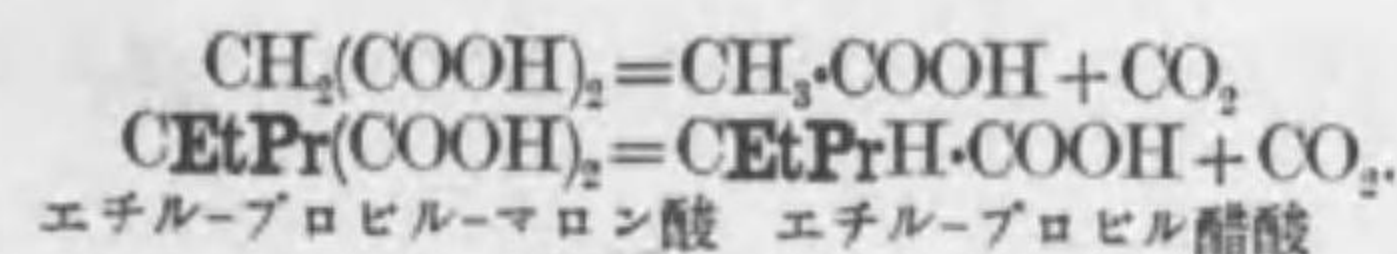


此方法によりて多數の誘導體を造るを得べし、其合成法はアセト醋酸エチルの換成體の場合に記載したると全く同様に行ふことを得。

マロン酸エチル及び其誘導體は酒精加里と煮沸するときは加水分解しそれに相當する酸のカリウム鹽を生ず。

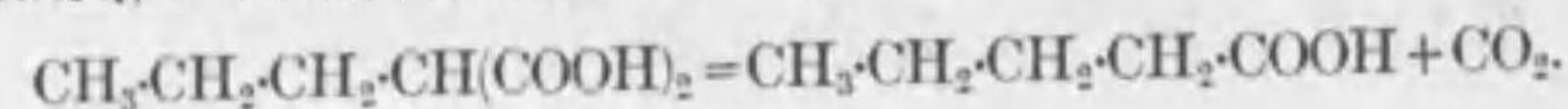


マロン酸及びそれより誘導せられたる二カルボン酸は約200°に於て急速に然かも定量的に分解し二酸化炭素を發生して脂肪酸を生成す。此反應は同一の炭素原子に直接結合せる二箇のカルボキシル基を有する總ての酸に共通なるものなり(272頁)。

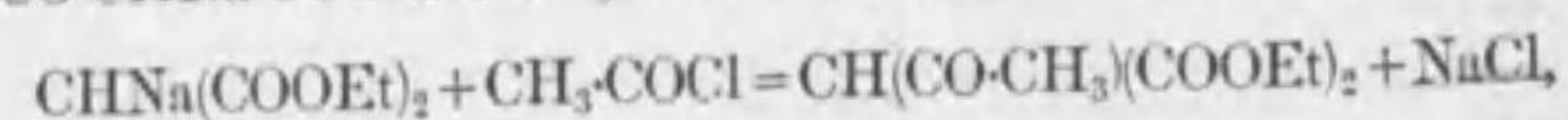
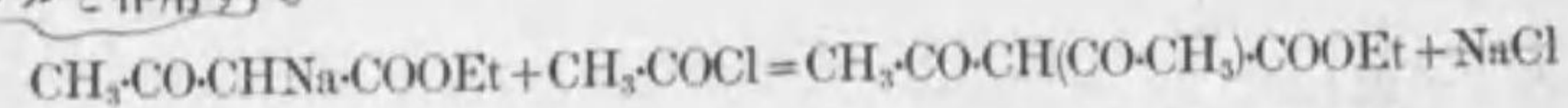


故にマロン酸エチルは脂肪酸の合成に最も必要なるものなり、而して實際此目的に向てアセト醋酸エチルよりも多く使用せらる、之れ後者の場合には加水分解をなす際に副生物として常にケトンを生ずるを以てなり、

● 例. 正纈草酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ を合成せんとす. 先づマロン酸エチルのナトリウム誘導體を沃化プロピルと熱す, 而して生ずるプロピル-マロン酸エチル $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ を沸騰せる酒精加里にて加水分解す. 而して此カリウム鹽より得られたるプロピル-マロン酸を約 200° に熱するか, 或は蒸溜す, 然る時は分解して正纈草酸及び二酸化炭素を生ず,



既に與へたる例は脂肪酸及びケトン合成する上に於てアセト醋酸エチル及びマロン酸エチルの基だ要なることを指示するものなり, されど尙此等の重要なエステルを用ひて行ふ合成法は數多あり. 即ち此等のナトリウム誘導體は唯アルキル-ハロゲン化合物と容易に作用するのみならず又酸鹽化物類例へば鹽化アセチルと作用す,



又クロル醋酸エチルの如きエステルのハロゲン誘導體と作用す(272頁); 斯くして得られたる化合物は以上二つのエステルの單なるアルキル誘導體と概ね同様に加水分解をなすものなり.

シヤン醋酸 (Cyanacetic acid, *Cyanessigsäure*) $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, はマロン酸エチルの製法に於て其カリウム鹽の形にて得らる (224頁), 此鹽を氷冷したる濃鹽酸にて分解し, 鹽化カリウムを濾別し, 後ち濾液を減壓下に蒸發して分離するを得. 69° にて熔融し, 約 165° にて分解してシヤン化メチル及び二酸化炭素を生ず.

シヤン醋酸エチル $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOEt}$ (沸點 207°) はマロン酸エチルの如くナトリウムによりて置換せらるべき水素原子を有す其ナトリウム誘導體 $\text{CN}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{COOEt}$ は合成の目的に屢使用せらる.

オキザル醋酸エチル (Ethyl oxalacetate, *Oxalessigsäureester*) $\text{COOEt}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{OOEt}$ はナトリウムの存在に於て醋酸エチルに醋酸エチルを加へて製せらる; 斯くして生ずる (アセト醋酸エチルの製法に於けると同様の反應によりて, 221頁) ナトリウム誘導體を稀硫酸にて分解しエステルを減壓下に分溜す(沸點 $131-132^\circ$, 24粒), 此物は鹽化第二鐵のアルコール溶液によりて強赤色を呈す而してケトン及び酸の兩加水分解をなすことアセト醋酸エチルに類似す; 斯くして之を10パーセント硫酸と熱すれば焦性エッセニ酸(222頁), アルコール及び二酸化炭素を生ずるも沸騰せる酒精加里によりてはアルコールと醋酸及び醋酸のカリウム鹽とを生ず.

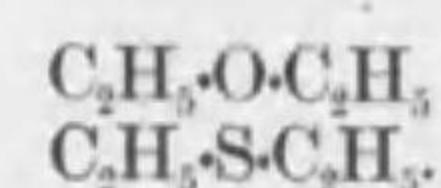
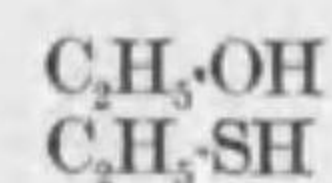
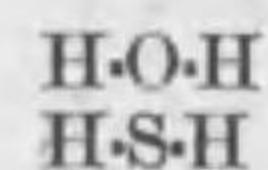
第十二章

窒素, 燐, 砒素, 珪素, マグネシウム, 亞鉛,

水銀及び他の元素のアルキル化合物

アミン類 (Amines, Amine)

前に記載したる化合物の多くは便宜上簡單なる無機化合物より誘導せられたるものと考ふるを得べし; 例へばアルコール及びエーテルは水の誘導體, メルカプタン及び硫化物は硫化水素の誘導體と見做すことを得るが如し,



同様な方法によりて多くの他の元素の水素化合物は水素の當量に一箇或はそれ以上のアルキル基を置換して直接若くは間接に有機化合物に變ずることを得; 例へばアンモニアよりアミン類 (Amines) と呼ばるゝ強き鹽基性の物質の甚だ重要な一族を得べし, アンモニア中の水素原子の一, 二或は三箇をアルキル基にて置換したるに従ひ此等を分類して第一, 第二及び第三アミン類と稱す,

第一 (Primary, *Primäre*)

第二 (Secondary, *Sekundäre*)

メチル-アミン, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$

二メチル-アミン, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$

エチル-アミン, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$

二エチル-アミン, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

プロピル-アミン, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$

二プロピル-アミン, $\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$

第三 (Tertiary, *Terziäre*)

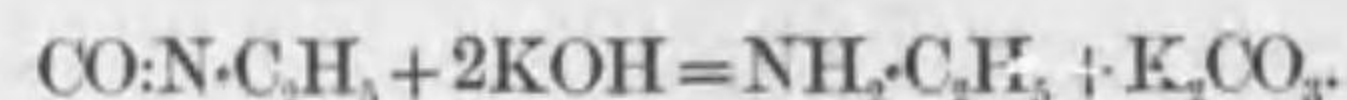
三メチル-アミン, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

三エチル-アミン, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

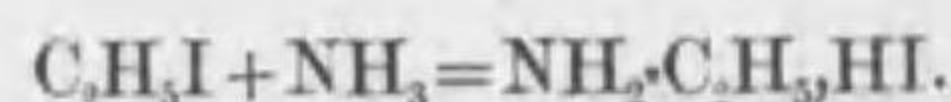
三プロピル-アミン, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$

以上のアミン類の他に、水酸化四エチルアンモニウム $N(C_2H_5)_4 \cdot OH$ の如き水酸化アムモニウムのアルキル誘導體が知られたり。アミン類及び四アルキルアンモニウム誘導體の生成法及び其一般性質はエチル化合物の記載により最も好く理解することを得べし。

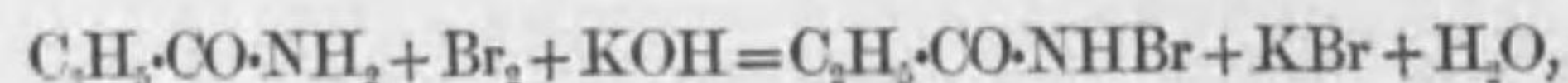
エチルアミン (Ethylamine, Äthylamin), $NH_2 \cdot C_2H_5$, はイソシヤン酸エチル (357頁) を苛性加里と共に蒸溜して始めてウールツ氏 (Wurtz) によりて得られたるものなり、



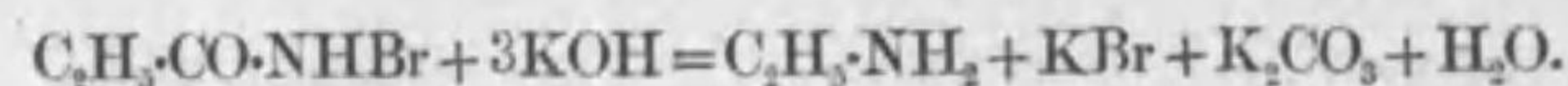
此物は又鹽化、臭化或は沃化エチルをアンモニアにて飽和したるアルコールと共に密閉器中に入れ約100°に熱するとき(二及び三エチルアミン並に四エチルアムモニウム誘導體と共に)生ず(ホフマン氏 Hofmann); 反應の際に生ずるハロゲン酸はアミンと化合して鹽を造る、



エチルアミンはまたプロピオンアミド(1分子)と臭素(1分子)とを注意して混じ之に苛性加里(1モル)の10% 溶液を徐々に加へ遂に臭素の色を失ふに至らしむ、此處に生ずるプロピオ-ブromアミドの溶液を、



苛性加里(3モル)の濃水溶液に徐々に加ふる時はブromアミドはエチルアミンに變ず(ホフマン氏)、



メチルアミン鹽化水素鹽は同様の方法にてアセトアミドより得らる、されどフォルマリンより製するを最も可なりとす(235頁)。

エチルアミンは臭化エチルをアルコール性アンモニアにて處理して

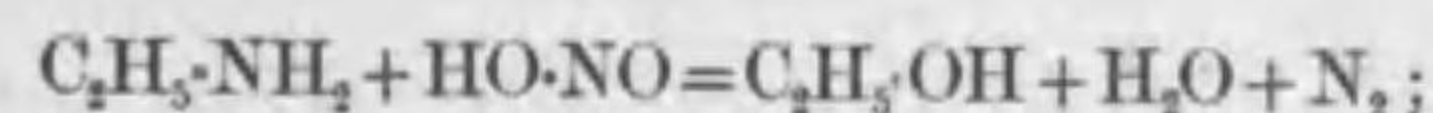
製せらる。

アルコール(90%, 500c.c.)をアンモニアにて飽和し、之に臭化エチル(120瓦)を八回に分けて一回に少量宛二日間に加ふ。約十八日を経過せる後その溶液を濾し、臭化アンモニウムの殘餘が分離するまで濃厚にし再び濾過し、アルコールが全く盡くるまで130°にて熱す。

殘渣中にある二エチルアミン臭化水素及び三エチルアミンの鹽類は冷クロロフォルムにて抽出し去りエチルアミン臭化水素鹽を殘留せしむ。

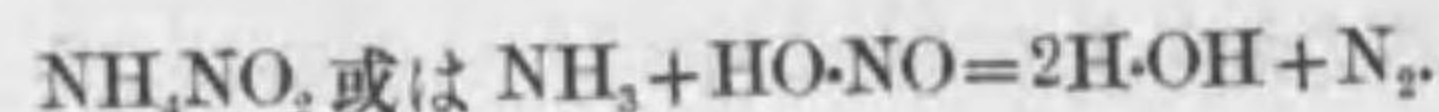
エチルアミンは無色の、流動性の、燃え易き液體にして15°に於て比重0.689を有し、18.7°にて沸騰す; 水には如何なる割合にも混和し、得られたる水溶液は液體自身の如く刺すが如き輕き魚臭を有し、アンモニアの臭と區別すること容易ならず。實際エチルアミンの水溶液はアンモニア水と誤り易きほど其性質に於て酷似せり; 即ち前者は後者の如く強きアルカリ性反應を呈し、特に熱するときには刺戟臭ある氣體を發生し、濃鹽酸を其近邊に持來すときは發烟す; 又金屬鹽類の溶液より水酸化金屬を沈澱し、酸類をも中和して水に容易に溶くる鹽類を造る。さればエチルアミンは有機鹽基にして其鹽基性はアンモニアの夫れよりも一層強きものなり; 吸濕性強く、容易に空氣中より二酸化炭素を吸収して鹽*を造る。

一般に云へばエチルアミンは甚だ安定なるものなれども、水溶液に於て亞硝酸にて處理するときは窒素を發生して容易にエチルアルコールに變ず、



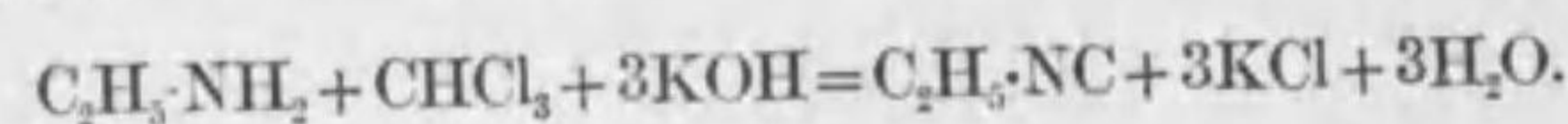
*恐くは炭酸鹽にあらずしてカルバミン酸鹽(364頁) $CO \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \cdot C_2H_5 \\ OH, C_2H_5 \cdot NH_2 \end{array} \right.$ なるべし

此反應はアンモニアと亞硝酸(亞硝酸アンモニウム)とを共に熱するとき起るものと正に相類す、



エチル-アミン鹽化水素の溶液を鹽酸と混じ、之に亞硝酸曹達の溶液を漏斗管より徐々に加ふ、漏斗管の下端は酸溶液の底部にまで達せしむるを要す；然かる時は急速なる泡立を生じ、生ずる氣體は無色にして無水亞硝酸の微量を含むことあり、後ちこの溶液を蒸溜す、溜出物中にエチル-アルコールの存在することは通常の方法によりて證せらる(102頁)。

エチル-アミンは又之をクロ、フォルム及び酒精加里と熱する時は、速に變化し、エチル-カルビル-アミン(Ethylcarbamine)(354頁)を生ず、



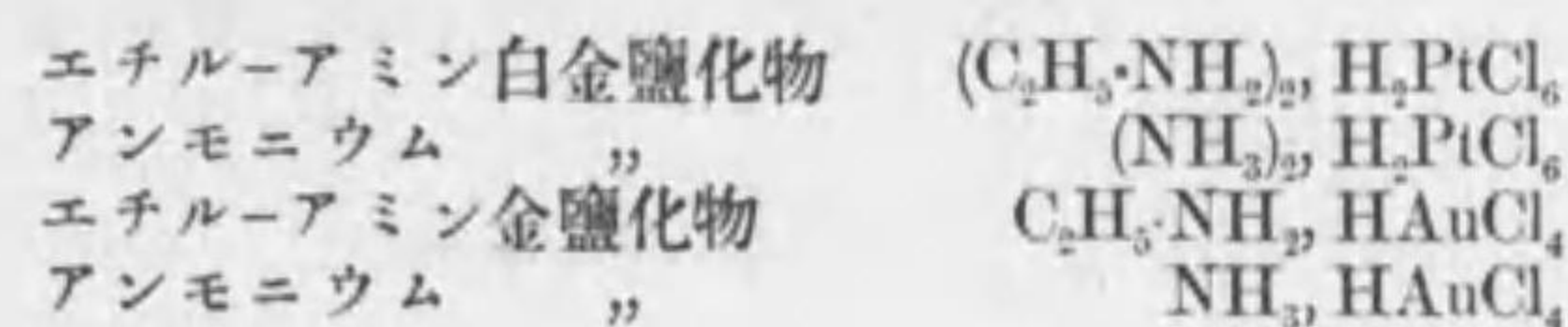
生成物の強き不愉快なる臭氣*は直に認識し得べし、こは第一アミン存在の確證を與ふるものなり(ホフマン氏のカルビル-アミン反應)、以上記載したる二個の反應は總ての第一アミンの特徴にして實際上甚だ重要なものなり；其第一は第一アミンをアルコール類に變ずるに用ひられ、第二は第一アミンの検出に用ひらる。

エチル-アミンは一酸性鹽基にして窒素原子の五價となり得る性質によりアンモニアの如く直接化合によりて鹽類を造る；此等の鹽類は總て水に溶く、又其或物はアンモニアの夫れ等の如く容易に昇華す(常温に於てすら)；此等のアンモニウム鹽と異なるはアルコールに可溶性なるにあり、此性質は屢アミンを分離するに利用せらる。

エチル-アミン鹽化水素 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ 或は通常 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{HCl}$ と書す、

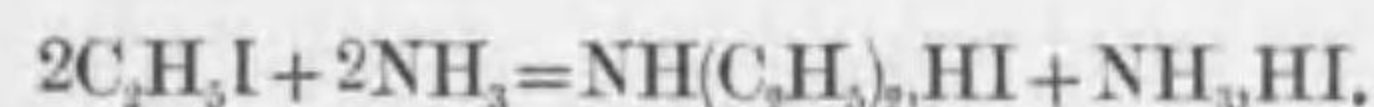
* 182頁の脚註参照

此物は大なる板狀に結晶し、約 80° にて熔融す、潮解性ある物質なり。正硫酸鹽 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ も同様の性質を有す。ハロゲン鹽はアンモニアの夫れ等の如く多くの他の金屬ハロゲン鹽と錯鹽を造る；此等の化合物中白金鹽化物及び金鹽化物は最も重要なものなり；此等は同様な組成を有するアンモニウム錯鹽に相當す、



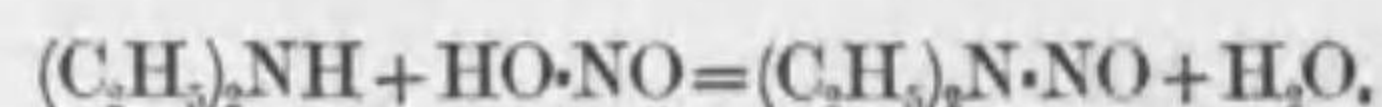
白金鹽化物及び金鹽化物は通常黄色、橙黄色或は赤色にして一般に鹽化水素鹽よりは遙に水に溶解難きものなり；此の理由によりて此等はアミンを検出し又は分離するに利用せらる；此等の錯鹽を灼熱するときは純粹なる金屬を残す。

二エチル-アミン、(Diethylamine, *Diäthylamin*) $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ はエチル-アミンの場合に記載したる如く、沃化エチルをアンモニアのアルコール溶液と熱する際に生成せらるものなり；此際生ずる沃化水素の一分子は此鹽基と化合して鹽を造る、他の一分子は過剰のアンモニアと化合す。



二エチル-アミンは無色の燃え易き液體にして 56° にて沸騰す；エチル-アミンの如く強き鹽基にして其臭氣、溶解度及び鹽或は錯鹽を造ることに於て兩者相酷似す。されどカルビル-アミン反應を呈せざるを以て容易にエチル-アミンと區別することを得べし；又亞硝酸に對する作用は全くエチル-アミンと異なる、即ち之によりてアルコールに變せず

して二エチル-ニトロサミンを生ず、



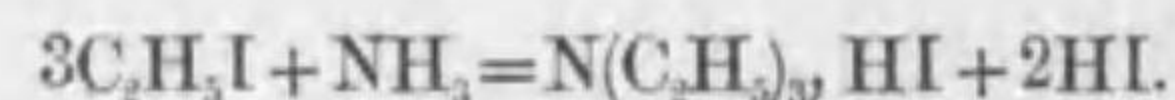
亞硝酸普達の濃水溶液を二エチル-アミン鹽化水素の鹽酸溶液の濃きものに徐々に加ふ；然る時は二エチル-ニトロサミンは油状に分離す、之れこの物質は容易に水に溶けず又酸と鹽類を作らざるに因るなり。

總ての第二アミンは之と同様に作用す；換言すれば、亞硝酸を用ひて處理するときは、直接窒素に結合しある水素の一原子は一價のニトロソ基-NOによりて置換せられニトロサミンに變ず。

ニトロサミンを石炭酸(第二編422頁)及び濃硫酸と混するときは暗綠色の液に變ず、此液は水にて稀釋するときは赤色となり、又アルカリの過剰を加ふときは、美麗なる強き青色或は綠色に變ず；此反應(リーベルマン氏 Liebermann のニトロソ反應)はニトロサミンのみならず容易に之に變ずる所の第二アミンの檢出法として應用せらるゝものなり。

二エチル-アミン鹽化水素, $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ は無色の容易に水にとくるものなり；又其白金鹽化物 $[(C_2H_5)_2NH]_2PtCl_6$ 及び金鹽化物 $(C_2H_5)_2NH \cdot HAuCl_4$ は橙黄色にして遙に水に溶けがたし。

三エチル-アミン, (Triethylamine, *Triäthylamin*), $N(C_2H_5)_3$, 此物は第一及び第二アミンの如く沃化エチルをアルコール性アンモニアと熱するとき生ず、



快香を有する液體にして、89°にて沸騰す、概ね普通なる性質に於ては第一、第二化合物に類するも、唯水には遙に溶け難し。然し此物はカルビル-アミン反應を呈せず、又常溫に於て亞硝酸に作用せらるゝことなし、されば容易に第一及び第二アミンと區別することを得べし；他の

第三アミン類も此等の點に於て三エチル-アミンに類似す。三エチル-アミンの鹽類は他の鹽基の鹽に相當す。

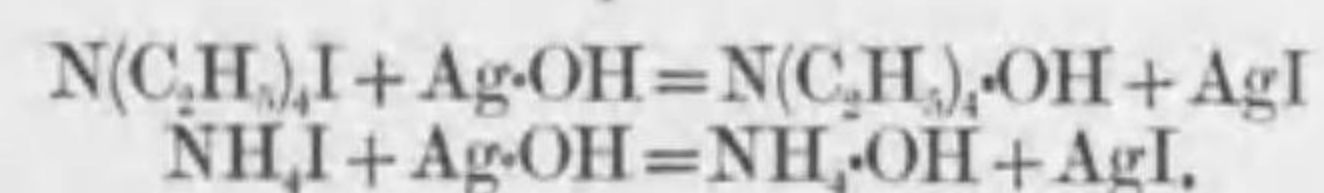
第一、第二及び第三アミンの鹽類はすべてアルカリ及び炭酸アルカリにて分解せらる；アルカリの過剰が用ひられ且つ熱せらるゝ時は遊離したるアミンは揮發す而してアンモニウム鹽に於けると同様にこの(可逆的)反應は完結するまで進行す。

第四アンモニウム誘導體

三エチル-アミン及び他の第三アミンはアルキル-ハロゲン化合物の一分子と直接に結合してアンモニウム鹽に相當する鹽を與ふ、



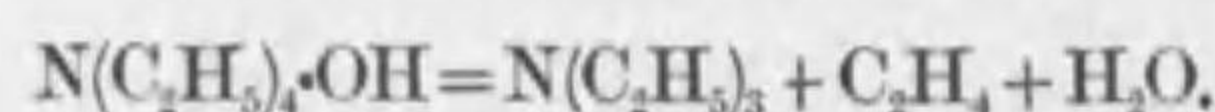
此等の鹽に相當する鹽基は不揮發性なれば苛性加里の水溶液と共に熱するも鹽より追出すこと能はず；然れどもこの鹽の水溶液に新しく沈澱したる水酸化銀を加へ振盪するときはハロゲン化銀を生ず、依て之を濾し去りたる液を蒸發すれば水酸化アンモニウムに相當する水酸化物を分離するを得べし。



此方法によりて得られたる水酸化物は第四アンモニウム鹽基或は四アルキル-アンモニウム水酸化物と稱せらる；其型式に於ては水酸化アンモニウムと同様なるも多くの重要な點に於て夫れと異なる、而して寧ろナトリウム或はカリウムの水酸化物に類す。

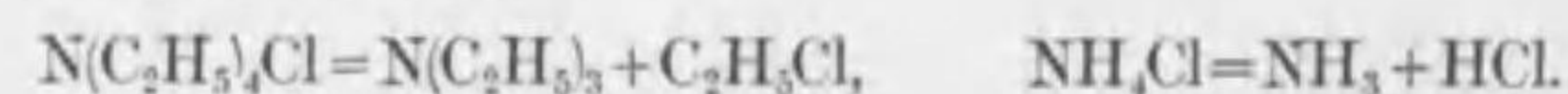
水酸化四エチル-アンモニウム (Tetraethylammonium hydroxide, *Teträthylammonium hydroxyd*), $N(C_2H_5)_4 \cdot OH$, は結晶性の潮解し易き物質なり；

強きアルカリ性の反応を呈し空气中より二酸化炭素を吸収し、アンモニウム鹽よりアンモニアを驅逐す、強く熱するときは三エチル-アミンとエチル-アルコール、或は其分解生成物とに分解す。



水酸化四エチル-アンモニウムの鹽、例へば沃化物の如き(上を見よ)ものは勿論水酸化物を酸にて處理して得らる、此等は結晶性にして水によく溶く。

四アルキル-アンモニウム-ハロゲン鹽は乾溜するときは分解或は解離し、第三アミン及びアルキル-ハロゲン鹽を與ふ之れ恰かも鹽化アンモニウムのアンモニアと鹽化水素とに解離するが如し、



普通の狀況に於てはハロゲン-エステルは第三アミンよりも一層揮發性に富むを以て再結合の起る前に之を後者より分離するを得べし。

同様な方法によりて或種の第三アミンのハロゲン鹽はハロゲン化アルキルを除去して第二アミンに、第二は又第一アミンに變ぜしめ得べし。

此等三種のエチル-アミン及び四エチル-アンモニウム化合物はアンモニアのアルキル誘導體の種々なる階級の典型と考ふるを得；此れ等に相當するメチル鹽基及高級のアルキル基の鹽基はエチル-アミン化合物の場合に記したると同様な方法によりて製することを得、而して其性質も亦能く類似するものなるを以て個々の化合物を記載するを要せず。

ベンチル四メチル-アンモニウム $\text{NMe}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ の如き $\text{NR}_4\text{R}'$ 型の化合物も亦造るを得たり。

メチル-アミン (Methylamine, *Methylamin*) $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, 二メチル-アミン (Dimethylamine, *Dimethylamin*) $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 及び三メチル-アミン (Trimethylamine, *Trimethylamin*) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ は青魚の鹽漬中に存在す而してことに $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ は比較的多量

に存在す。二メチル-アミン及び三メチル-アミンは甜菜糖を精製する際に得らるる廢棄物を蒸溜して大規模に製せらる、而して多量に種々の工業上の目的に使用せらる；三メチル-アミン鹽化水素は鹽化メチルの製造に使用せらる (195頁)。

メチル-アミンは35—40%のフォルマリン(2分)に鹽化アンモニウム(1分)をとかせる溶液を徐々に熱して 104° に至らしめ蒸溜の終るまでこの温度に保ちて製せらる。冷したる溶液を濾過して鹽化アンモニウムを去り、 100° にて蒸發し約半の容積に到らしむ、再び濾過し鹽化アンモニウムを去り、更に蒸發せしめメチル-アミン鹽化水素が析出するまで濃厚にす。この最後の析出物は二メチル-アミン鹽化水素を含み、このものはクロロフォルムに可溶性なる故容易に分離し得、最初の溜出液は蟻酸メチル、メチラール及び少量の蟻酸を含有す。

二メチル-アミンは同様な方法にて製せらる、但し多量のフォルマリン(3 $\frac{1}{2}$ 分)を用ひ 115° に熱するものとす。

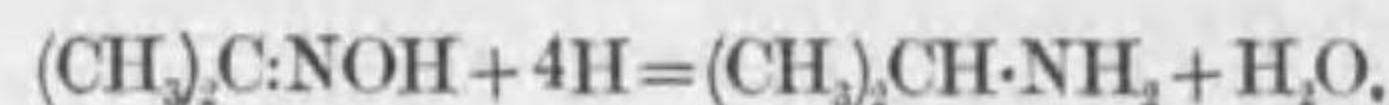
アミン類の物理的性質は他の列に於けると同じく分子量の増すに従て次第に變化す；其例として次に最初の四個の第一アミンの沸點を示すべし：

		沸點
メチル-アミン	$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	-6°
エチル-アミン	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	$+19^\circ$
プロピル-アミン	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$	49°
ブチル-アミン	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2$	76°

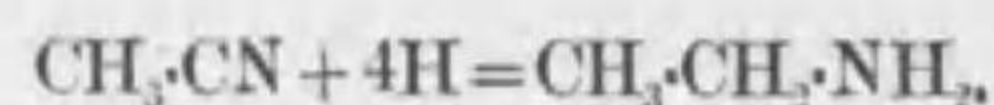
アミン類は他の化合物の如く異性體となりて存在す；例へば分子式 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ (下を見よ)を有する四種の化合物あり。即ち正プロピル-アミン $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, イソプロピル-アミン $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$, メチル-エチル-アミン $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, 及び三メチル-アミン $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ なり、これ等の異性體の各の名稱はその化合物の構造を表はすことを見るべし。

アミン類の製法 アミン類の製造に用ひらるゝ二種の重要な一般方法は既に記載せり即ち此等はホフマン氏(228頁)によりて發見せられたるものなり。第一の方法は第一、第二、及び第三アミン並に四アルキル-アンモニウム誘導體を生ず。第二の方法(アミドを臭素及び苛性アルカリにて分解す)は第一アミンのみを生ず。

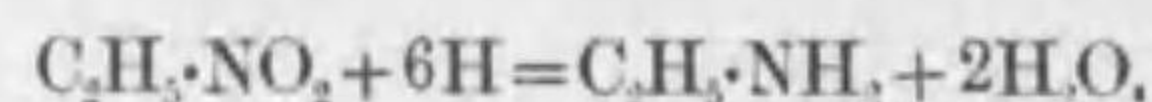
第一アミンは又次の如くして製することを得。オキシム(又はヒドラゾン)を亜鉛末と醋酸とにて、或はナトリウムとアルコールとにて還元す、



シヤン化アルキルを亜鉛及び硫酸、或はナトリウム及びアルコールにて還元す、



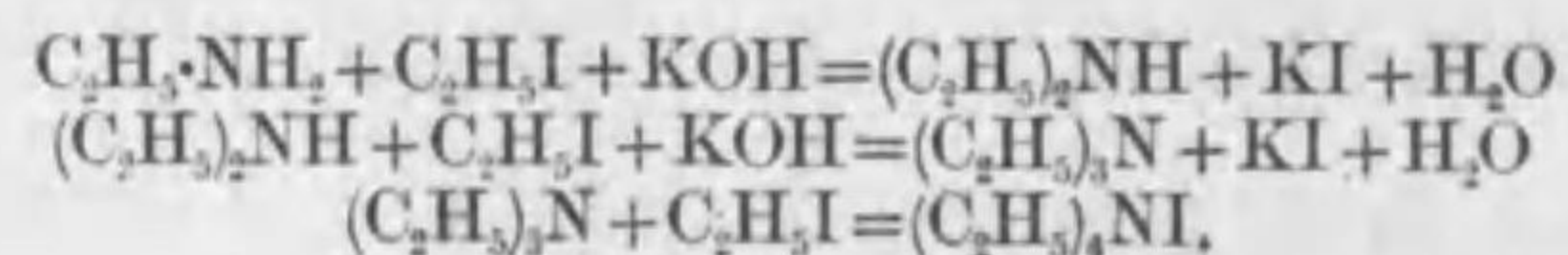
ニトロパラフィンを鹽化第一錫及び鹽酸、或は亜鉛及び酸にて還元す、



此等總ての方法に於て生成物の溶液は若し酸性ならば強アルカリ性となし而して遊離したる鹽基を水蒸氣と共に蒸溜す。其溜出物を鹽酸中に集め、蒸發乾涸し、後鹽化水素化合物を粉末苛性加里と共に蒸溜す。

アルデヒドとアンモニアとの化合によりて生ぜる化合物を亜鉛及び鹽酸にて處理すれば還元せられてアミンに變ず；例へば六メチレン四アミ(131頁)はメチルアミンを生ずるが如し。

第二及び第三アミンは既に述べし如く臭化或は沃化アルキルをアルコール性アンモニアと熱して得らる、されど第一鹽基及び四アルキルアンモニウム化合物も亦生成するを以て此等四種の生成物を分離することは甚だ煩雜なり。されば第一アミンを前に記したる方法の何れかによりて製し然る後之を苛性加里の過剰の存在に於て臭化或は沃化アルキルの理論量と熱するを便とす、此際起る反應は下の如し、

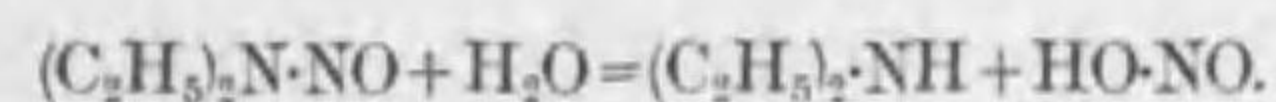


即ち第一鹽基は上の如くして第二に、第二は第三に、第三は遂に四アルキルアンモニウム鹽に變ぜしむることを得るなり。

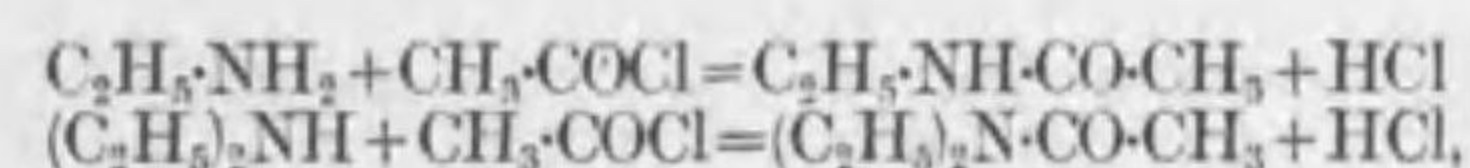
アルキルハロゲン化合物の計算量を用ひたる時に於ても生成物は第二、第三及び第四鹽基の混合物なることあり。上の二種のアミンは水蒸氣を通じ溜出せしむ。溜出液は或酸を用て中和し、而して生ずる鹽の混合物を分別結晶法によりて分つを得べし；白金及び金鹽化物の錯鹽は屢此目的に使用せらる、且又多くの有機鹽基がピクリン酸(第二編422頁)と造る難溶性の化合物を利用することあり、

第四水酸化物を含有する溶液は鹽酸にて中和し蒸發乾涸せしむ；残渣をアルコールにて抽出すれば四アルキル鹽化アムモニウムはカリウム鹽より分離せらる。

第三鹽基を第二鹽基より分離するには一般に後者をニトロソ化合物に變じ(232頁)、然る後此中性生成物をエーテルと振盪して酸性溶液より抽出するに在り；第三鹽基は其後苛性加里を加へて遊離せしめ水蒸氣を通じて蒸溜す、第二鹽基はニトロソ誘導體を沸騰せる鹽酸にて分解して再生せしむることを得べし。



又第三鹽基を第一、或は第二鹽基より分離するには、後の二物は容易に酸鹽化物と作用して中性の置換されたるアミドを生ずるも、



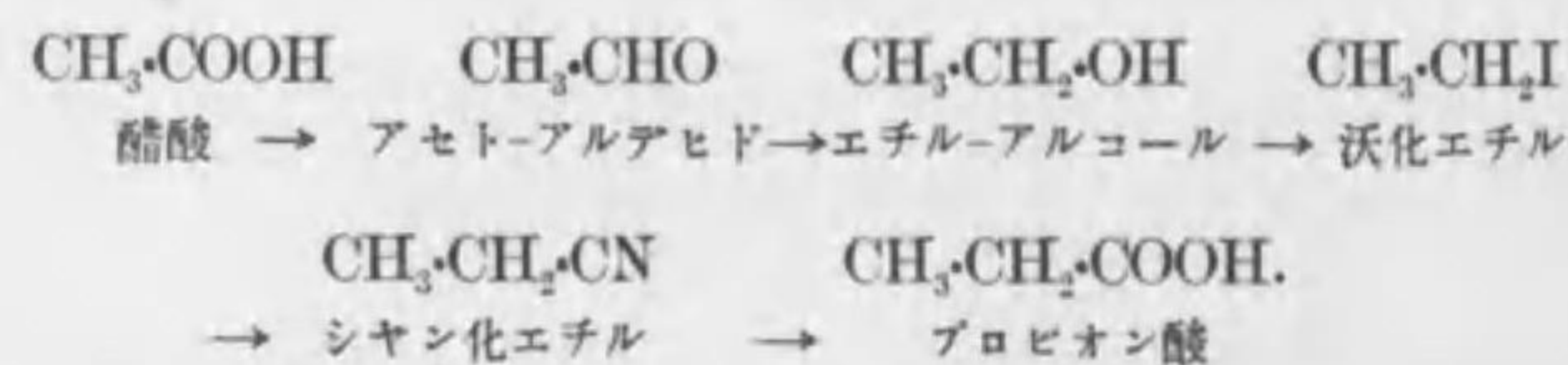
第三鹽基は作用せざることを利用し得べし；其生成物の酸性溶液をエーテルにて抽出すれば中性アミドは取り去られ第三鹽基の鹽が溶液中に残る。

アミン類の認定—與へられたるアミンが第一、第二或は第三アミンなるやを定めんと欲せば先づホフマン氏のカルビルアミン反應を試むべし；此試験に於て何等の結果なきときは、鹽基を鹽酸に溶解し亞硝酸ナトリウムの水溶液を徐に注加すべし；油状のニトロサミン(之れは又リーベルマン氏の反應を以て更に確證し得べし)を分離すれば第二アミンの存在を證明す。第三アミンは此等反應の何れをも示さず、又酸鹽化物を働かしむるも作用なし。

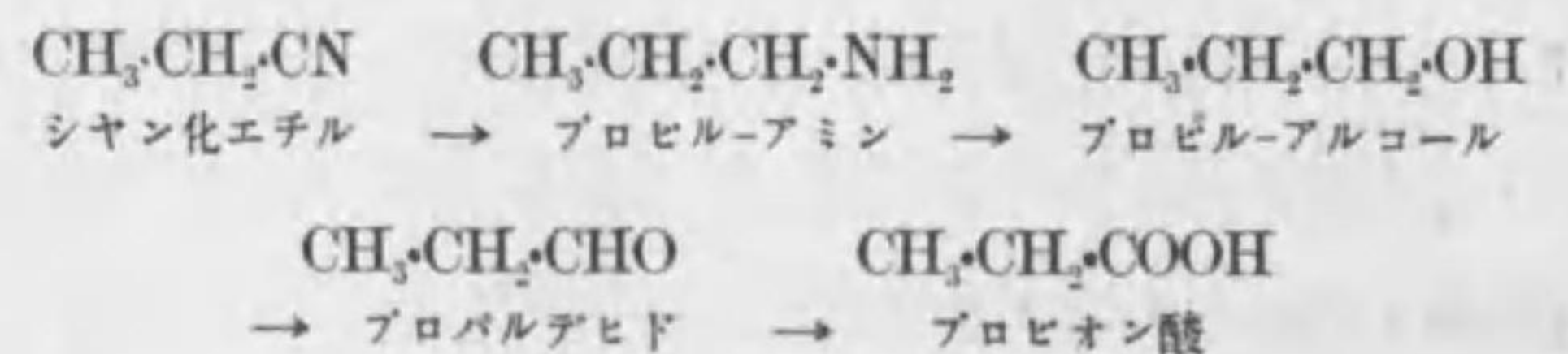
大概のアミンは液体なり、故に直接には沸點の測定によるの外之を認定すること困難なり、故に通常此等を或結晶性の誘導體に變ず、これはその融點によりて認定することを得；この爲には白金鹽化物、金鹽化物、ピクリン酸鹽、(上を見よ)、アセチル誘導體或はベンゾイル誘導體(第二編472頁)を用ふ、尙必要なれば白金鹽化物、金鹽化物中の金屬を定量すべし。(32, 33頁)

同族體の高級化及び低級化

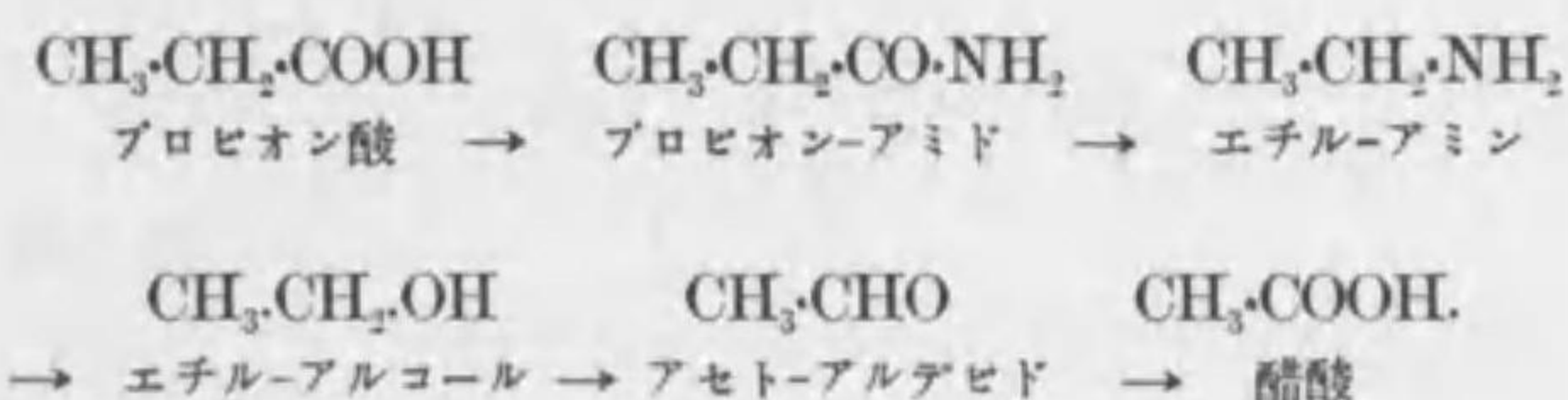
任意の同族列の一員は隣れる高級或は低級の同族列員に移し得べし、その方法はそれぞれ‘上進’(passing up) 或は‘下降’(passing down) と稱せらる。數種の同族列は既に研究せるが故に如何にしてかゝる變化を遂行し得るかを例示すべし、一の脂肪酸は次の方法により次位の高級同族體に移すことを得：— その酸のカルシウム鹽を蟻酸カルシウムと蒸溜し、その結果として生ぜるアルデヒドを還元して相當するアルコールに變ず；そのアルコールを沃化物とし之をシヤン化カリウムにて處理し、生ぜるシヤン化物をアルカリ或は無機酸にて加水分解す、



上のシヤン化物は他の方法にても酸に變ずることを得べし；最初アミンに還元し、アミンをアルコールに變じ、アルコールを酸化してアルデヒド然る後に脂肪酸に到らしむ、



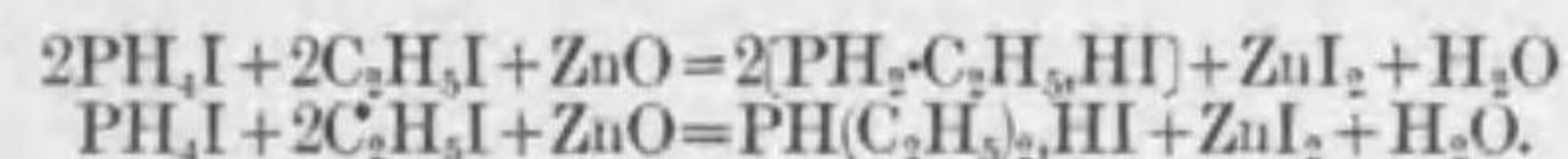
一の脂肪酸は次の方法により次位の低級同族體に移すを得べし：— その酸をアミドに變じ(180頁)、アミドを臭素及び苛性加里の水溶液にて處理す(228頁)；生ぜるアミンをアルコールに變じ、これを酸化してアルデヒド、然る後に脂肪酸に到らしむ、*



上例に於ては脂肪酸を出發點としたれども、如何なる他の化合物も同様に使用するを得、且つ又アルコール、アルデヒド、アミン等の同族體の高級化或は低級化にも同一の方法を適用し得べきことは特に言ふを要せざるなり、上の變移に用ひたる反應はすべて一般反應なれば注意して學修すべきものなり、

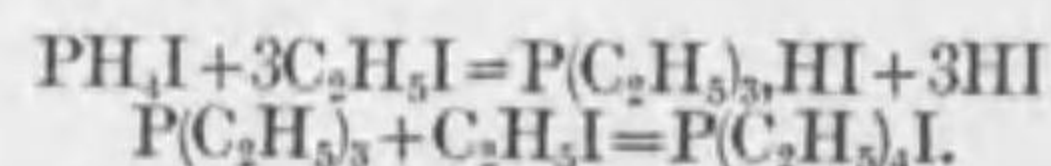
フオスフィン類

磷及び窒素は同一自然族の元素なればフオスフィン(磷化水素) PH_3 はアンモニアの如くアミンに類似せる換成體を生じ得べしと期待し得べし、事實フオスフィン類(Phosphines, *Phosphine*)、即ち磷化水素のアルキル換成體は酸化亜鉛の存在に於て沃化フオスフオニウムを沃化アルキルと熱して造るを得(酸化亜鉛は生成したる沃化水素と結合す)例へば沃化エチルの場合に於てはエチル-フオスフィン及び二エチル-フオスフィンの鹽を生ず；是等は第一及び第二アミンの鹽に相當するものなり、



*脂肪酸を低級化せしむる他の方法はすでに記載したり(187頁)

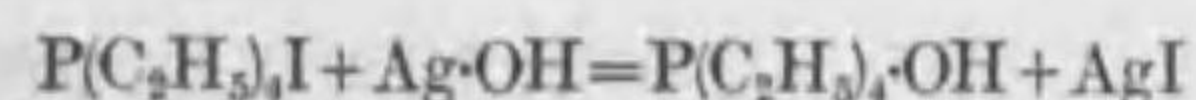
三エチル・フォスフィン^{●●●●●}の如き第三フォスフィン^{●●●●●}は上の状況の下に於て生成せずされど沃化アルキルを沃化フォスフォニウムのみと熱して製することを得；相當するアミンの場合に於ける如く第三フォスフィン^{●●●●●}は沃化アルキルと化合し四エチル・フォスフォニウム沃化物^{●●●●●}の如き第四鹽基の鹽を造る，從て此反應の生成物は二個の有機化合物の混合物なり，



氣體なるメチル・フォスフィン^{●●●●●} PH_2CH_3 を除きては、第一、第二及び第三フォスフィンは無色揮發性の屈折性強き甚だ不快なる臭氣を有する液體なり；此等はアミンとは其臭氣に於て又一般に水に不溶或は難溶なること (PH_3 は NH_3 と異り唯僅に水に溶解す) 及び空氣中に晒すときに容易に酸化すること等に於て異なる；多くの場合に於て此酸化に際し甚だしく熱を發生し遂に發火するに至る，換言すれば多くのフォスフィン^{●●●●●}は自然燃焼をなす。第三フォスフィン^{●●●●●}が空氣中に於て徐々に酸化するときは酸化三エチル・フォスフィン^{●●●●●} $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^*$ の如き安定なる酸化物を生ず。

燐化水素はアンモニアに比して甚だ弱き鹽基にして沃化フォスフォニウムの如く水によりても分解せらるゝ不安定の鹽を造るに過ぎず、然し燐化水素の水素を一原子づつアルキル基にて置換する時は其鹽基性は次第に増加す、之れアミンの場合に見たる所と同一なり。第一フォスフィンの鹽類例へばエチル・フォスフィン沃化水素^{●●●●●} $\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{HI}$ は殆んど燐化水素の鹽の如く不安定にして、水にて處理すれば酸と鹽基に分解す；されば此等は此の如くして一層安定なる第二及び第三フォスフィン鹽例へば二エチル・フォスフィン沃化水素^{●●●●●} $\text{PH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HI}$ 及び三エチル・フォスフィン沃化水素^{●●●●●} $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HI}$ 等より分離することを得べし、之れ後者は一般に水によりて作用せられざるを以てなり、されど水酸化アルカリによりては容易に分解せらる。四アルキル・フォスフォニウム化合物例へば沃化四エチル・フォスフォニウム^{●●●●●} $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ の如きは水的作用を受けず、されど濕りたる水酸化銀にて處理するときは第四水酸化フォスフォニウム^{●●●●●}を生ず、

*第三アミンも過酸化水素にて處理する際に同様な酸化生成物を與ふ之をオキサミン (Oxamines) と稱す。



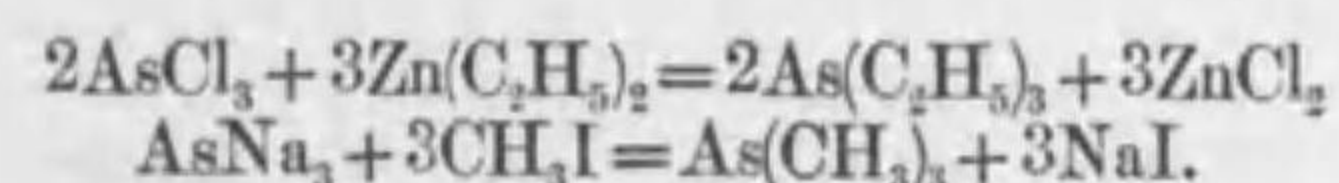
此等の化合物は強きアルカリ性反應を呈し、容易に二酸化炭素を吸収し、水には自由に溶解す；此等は實際無機のアルカリ水酸化物と同様の性質を有す、而して其鹽類はフォスフィン鹽よりは一層安定なり、之れに相當する四アルキル・アンモニウム鹽がアンモニアの鹽よりも一層安定なるに相似たり。

砒素, アンチモン及び蒼鉛の誘導體

砒素及びアンチモンの水素化物の水素原子及び三鹽化蒼鉛の鹽素原子は(間接に)アルキル基によりて置換するを得；此等の元素の主なるアルキル化合物は第三アミンに相當するものにして夫々 AsR_3 , SbR_3 , 及び BiR_3 の構造を有す。然れども第一及び第二アルシン $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ 及び $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ も亦既知に屬す。

第三アルシン及び第三スチビンは第四アルソニウム及び第四スチボニウム誘導體に變ずることを得然れども第三ビスムシンは此型の化合物を生ぜず。

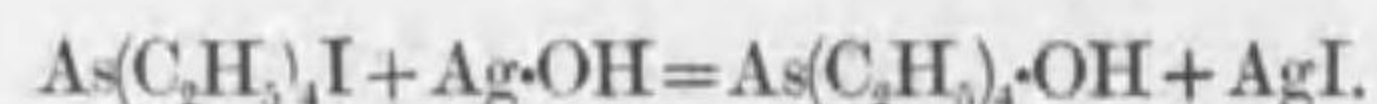
第三アルシンは鹽化第一砒素を亞鉛アルキル化合物(249頁)にて處理するか或は沃化アルキルを砒化ナトリウムと熱して得べし、



三エチル・アルシン, (Triethylarsine, *Triäthylarsin*), $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ は無色の不快臭を有する甚だ有毒なる液體にして、水には唯僅に溶解す；空氣中にて發烟し、熱するときは發火す、されど自然に發火せず。此物はアミン或はフォスフィンと異りて中性の化合物にして砒化水素の如く酸と鹽類を造らず；但し容易に沃化アルキルと化合して第四水酸化アルソニウムの鹽を造る、



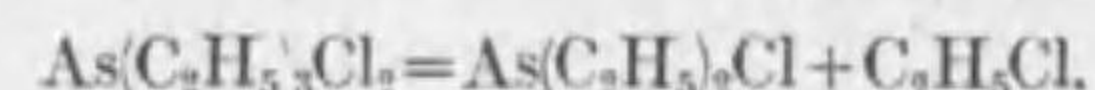
沃化四エチル-アルソニウム (Tetraethylarsonium iodide, *Tetraethylarsonium jodid*) $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$, を一例にとれば之は結晶性の物質にして他の第四有機鹽の如く水酸化銀と作用して水酸化四エチル-アルソニウムを生ず,



此物は強き鹽基性の水酸化物にして窒素及び磷の相當誘導體と同様なり.

第三アルシン及び第三スチビンは第三フォスフィンに類し, 空氣中に放置するときは容易に酸化して三エチル-アルシン酸化物 $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ を造る.

第三アルシンは直接にハロゲンの二原子と結合して三エチル-アルシン二鹽化物 $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ の如き化合物を造る; 此等の物質は熱せらるれば分解してアルキル-ハロゲン化合物と第二アルシンのハロゲン誘導體とを生ず,



此の第二アルシンのハロゲン誘導體は又ハロゲンの一分子と結合す,

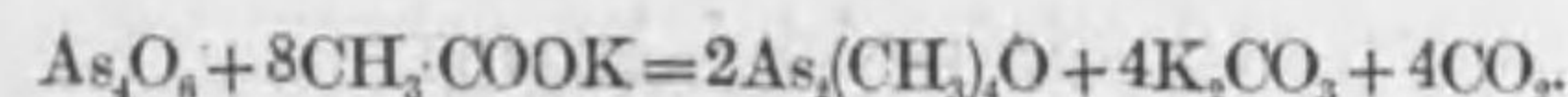


而して此生成物を熱するときは分解して第一アルシンの二ハロゲン誘導體を生ず,



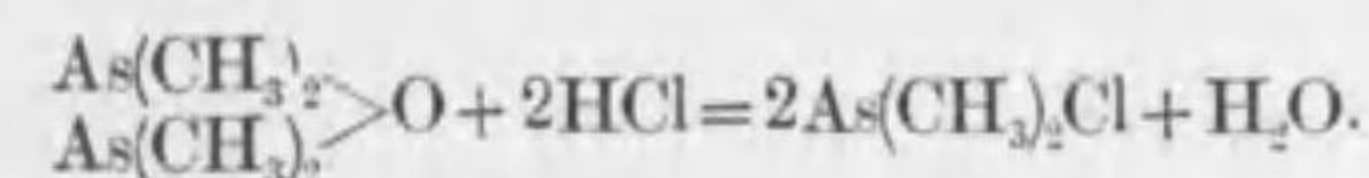
二メチル-アルシンの或誘導體はブンゼン氏 (Bunsen) によりて研究せられたるものにして, 歴史的にも興味あるものなり.

酸化二メチル-アルシン或は酸化カコチル (Dimethylarsine oxide, or cacodyl oxide, *Dimethylarsin- oder Kakodyl-oxyl*) $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, は無水亞砒酸と醋酸カリウムとの等分の混合物を乾溜するときに生成するものなり; 此操作中に甚だ有毒なる氣體を發生し, また油狀の液體は受器に集る.

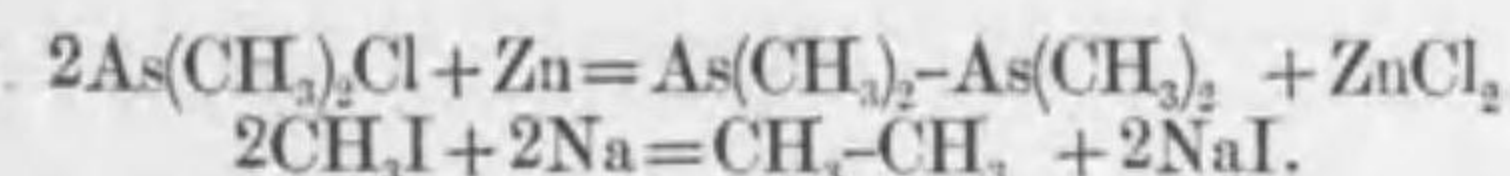


此液體は強き厭ふべき臭氣*を有し, 且非常に有毒なり, 故に微量の外之を製することを試むべからず, されど其生成は相當の注意を拂へば醋酸鹽の檢出に使用することを得, 之れ其特異なる臭氣によりて容易に認識せらるればなり.

酸化カコチルは 120° にて沸騰し, 水に不溶性なり; 上の方法によりて製したる物質はカコチルの混在により自然に發火す, されど純粹なる化合物はかゝることなし. 酸化カコチルの化學的性質は弱鹽基性酸化金屬に類す; 中性反應を呈し然も酸と容易に作用して鹽化カコチル及びシヤン化カコチル $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, 等の鹽類を造る,

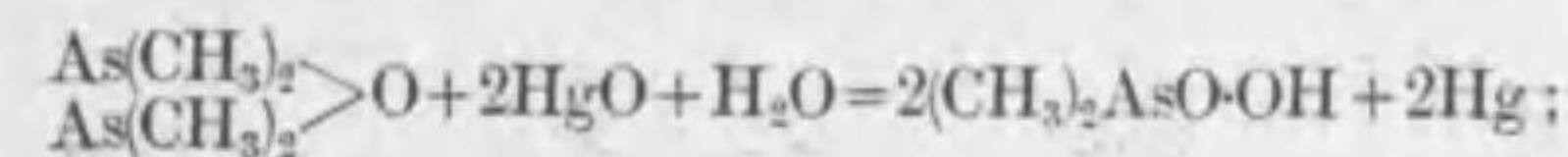


鹽化カコチルを二酸化炭素の氣流中にて亞鉛と共に熱するときはカコチル即ち二砒素四メチルを生ず, 此變化は沃化メチルよりエタンの生成に類似す,



カコチルは其酸化物の如く無色の甚だ有毒なる液體にして, 烈しき不快臭を有し, 空氣に晒すときは發火す.

カコチル酸 (Cacodylic acid, *Kakodylsäure*) $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}\cdot\text{OH}$ は酸化カコチルを酸化第二水銀にて酸化するときに生ずるものなり,



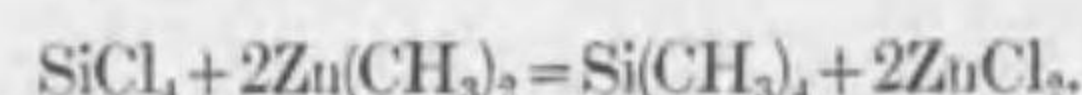
此物は結晶性無臭の物質にして無害なるものゝ如し.

*カコチルなる名は希臘語 κακώδης 惡臭より由來せるものなり.

有機の珪素化合物

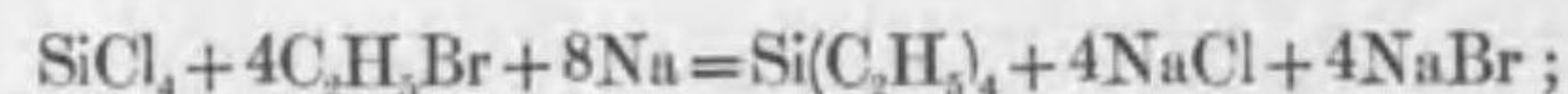
炭素化合物の或比較的重要なる型式の化合物に相當する有機の珪素化合物は既知なり——例へば珪炭化水素 SiR_4 , 鹽化シリシル SiR_3Cl , (第三) シリコル SiR_3OH , 酸化物 $(\text{SiR}_3)_2\text{O}$, 二水酸化物 $\text{SiR}_2(\text{OH})_2$ 等の如し. 珪炭化水素は其一般的行爲に於て炭化水素に酷似す然れども珪素原子がハロゲン或は酸素原子と直接に結合せる化合物の場合にはこの珪素化合物と相當する炭素化合物とは著しく其性質を異にす; その關係恰も四鹽化珪素と四鹽化炭素或は二酸化珪素と二酸化炭素との間に於けるが如し.

珪素四メチル (Silicon tetramethyl, *Silicium tetramethyl*) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ は四鹽化珪素を亞鉛メチルと熱する時に生成す,



無色の流動し易き揮發性の液體にして 30° にて沸騰す, 其性質四メチルメタンに酷似す.

珪素四エチル (Silicon tetrethyl, *Silicium tetraethyl*) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ は四鹽化珪素と亞鉛エチルとより同様にして製することを得, 又エーテルに溶したる四鹽化珪素と臭化エチルとの混合物をナトリウムと熱するも得べし,



此物は 153° にて沸騰し, 其性質著しく正パラフィンなるノナン C_9H_{20} に類似す. 故に時として之れを珪素ノナン (Silicononane) と呼ぶ.

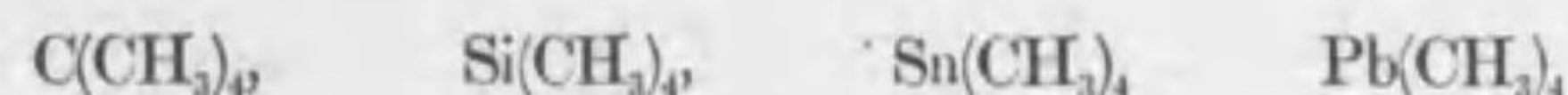
珪素ノナンは硝酸或は苛性アルカリによりて作用せられざるも鹽素にて處理するときは換成體珪素ニル鹽化物 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ なる 185° にて沸騰する無色の液體を生ず; 此鹽化物は其性質鹽化アルキルに酷似す. 然るに鹽化三エチル珪

素 SiEt_3Cl は四鹽化珪素の如く水により速に且つ完全に加水分解し三エチルシリコル SiEt_3OH を生ず.

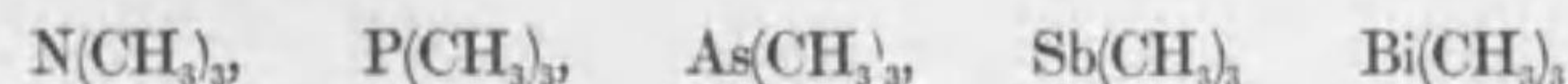
有機金屬化合物

多くの金屬につきて其水素化合物は未知なるもアルキル化合物を造る. 此等のアルキル化合物は '有機金屬' 化合物 (Organometallic compounds) と稱せらる然れども此等と他の元素のアルキル化合物との間に劃然たる區別あるものにあらず, 之れ恰も金屬及非金屬間に明瞭なる區分なきと同様なり. 實際同一自然族に屬する元素のアルキル化合物を考ふるときに其等の性質が漸次變化すること恰かも此等の元素の他の誘導體に於けるが如くなるを見るべし.

例へば第四族の元素の化合物



等は明かに二個の可なり劃然たる組(非金屬と金屬化合物)に分つを得; されど第五族の元素の場合



に於ては此等の中何れを有機金屬化合物に屬せしむべきか之を明言すること困難なり.

フランクランド氏 (Frankland) によりて發見せられたる亞鉛アルキル化合物は過去に於て種々なる型の有機化合物を合成するに大なる貢獻をなしたり其多くの例は已に擧げたる所なり然るに現今に於ては或マグネシウム化合物即ちグリニヤール試薬が之に代つて使用せらるゝに至れり之れ其製法の極めて簡易なると其取扱の極めて煩勞少きとに

由るものなり.*

●●●●●●●●
グリニヤール試薬 (Grignard Reagents)

臭化マグネシウム-エチル $Mg\left\langle\begin{array}{c} C_2H_5 \\ Br \end{array}\right.$ 或は $MgEtBr$ はグリニヤール試薬の一例なり、此物は臭化エチル(一モル)を純エーテルの存在に於てマグネシウム(一原子)に加ふる時に熱を發して生成す；マグネシウムは漸次に消失す而して溶液を蒸發すれば極めて潮解し易き無色結晶狀の物質を生ず、この物は $MgEtBr, (C_2H_5)_2O$ なる組成の臭化マグネシウム-エチルとエーテルとの化合物と見做し得べし。

臭化マグネシウム-エチル(及び他のグリニヤール試薬)を使用するすべての反應に於ては結晶狀化合物を分取することは不必要にしてそのエーテル溶液が用ひらる、而して結合せるエーテルは化學變化に與らざるが如きを以て反應の方程式中には之を表はさず。

グリニヤール試薬の溶液は次の如くして製せらる：— 清淨にして乾けるマグネシウム(一原子)を粉末狀又は鱗屑狀にて逆流冷却器を附せるフラスコ中に入れ五乃至十倍量のエーテルにて蔽ふ；之にアルキル-ハロゲン化合物(一モル)の少量(1—2c.c.)を加ふ、1—5分後に目視すべき反應が始まれば反應の餘りに激しくならざる如き速さにてアルキル-ハロゲン化合物を引き續き加ふれば可なり；操作の間溶液を 0° 乃至 10° に保つこと必要なり、反應若し自然に生起せざる時はフラス

*1899年バルビール氏 (Barbier) はメチル-ヘブテノン, $(CH_3)_2C:CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ をマグネシウム及びエーテルの存在に於て沃化メチルと接觸せしむる時に反應が起り後ち生成物を酸にて處理して二メチル-ヘブテノルを分離し得ることを見たり、此等の觀察は先づ沃化マグネシウム-メチルが生成しそれがメチル-ヘブテノンと作用すること亞鉛メチルのケトンと作用すると同一方法によるものなることを想起せしめたり。

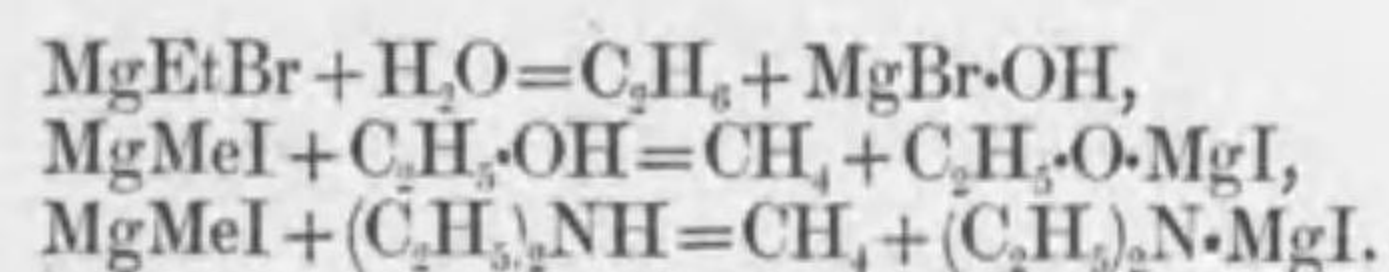
亞鉛メチルが無水のエーテルと結合して $Zn(CH_3)_2, (C_2H_5)_2O$ なる化合物を生ずることも已知なりしを以てバルビール氏の觀察は1903年グリニヤール氏をしてエーテル存在の下に沃化メチル及び類似の化合物上にマグネシウムの作用を研究せしむるに至れり、斯くして發見せられたるハロゲン化マグネシウム-アルキル及び其後に得られたる類似の化合物はグリニヤール氏試薬として知らるゝに至れり。

コを徐々に熱するか或は試験管内にて造れる臭化マグネシウム-エチル溶液の少量をフラスコ内に注ぐべし；反應始まれば上記の如く所要のアルキル-ハロゲン化合物を引き續き加ふべし、實驗に必ず成功せんと欲せば試薬及び装置のすべてを完全に乾かし、エーテルは水及びアルコールを除去するためナトリウム上にて蒸溜し次に五酸化磷と共に蒸溜したるものを用ふべし。

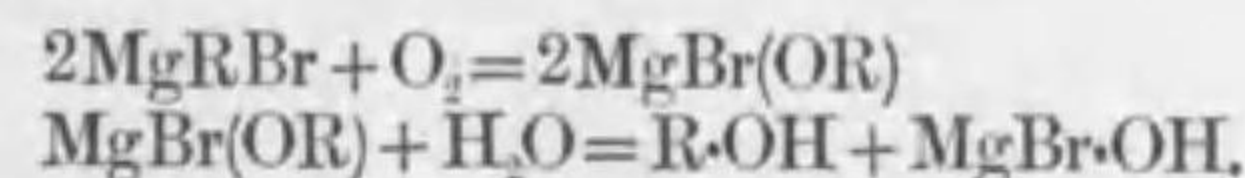
沃化マグネシウム-エチル $MgEtI$ は相當する臭化物に類似す；沃化マグネシウム-メチル $MgMeI$ 及び臭化マグネシウム-プロピル $MgPrBr$ も亦普通のグリニヤール試薬なり、茲に挙げたるものゝ外他の多くのもの、特に芳香族ハロゲン化合物より導かれたるものが使用さる。

グリニヤール試薬の主要なる反應は次の如し：—

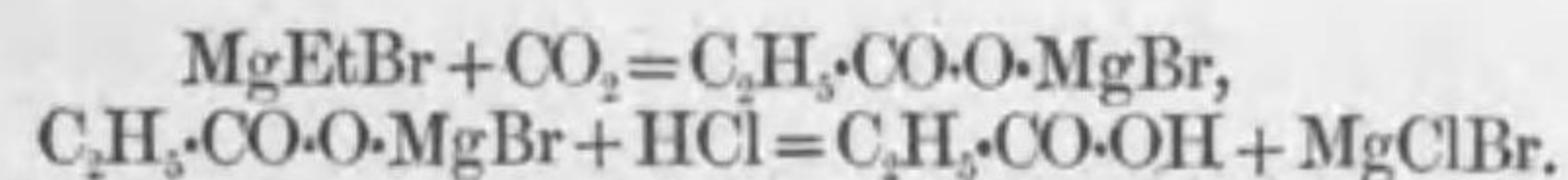
- (1) 水、及びアルコール類、及び第一或は第二アミンに作用せられて炭化水素を生ず、



- (2) 乾燥せる酸素を吸収しその生成物を無機酸にて處理すればアルコール(或はフェノール、第二編 頁)を生ず、



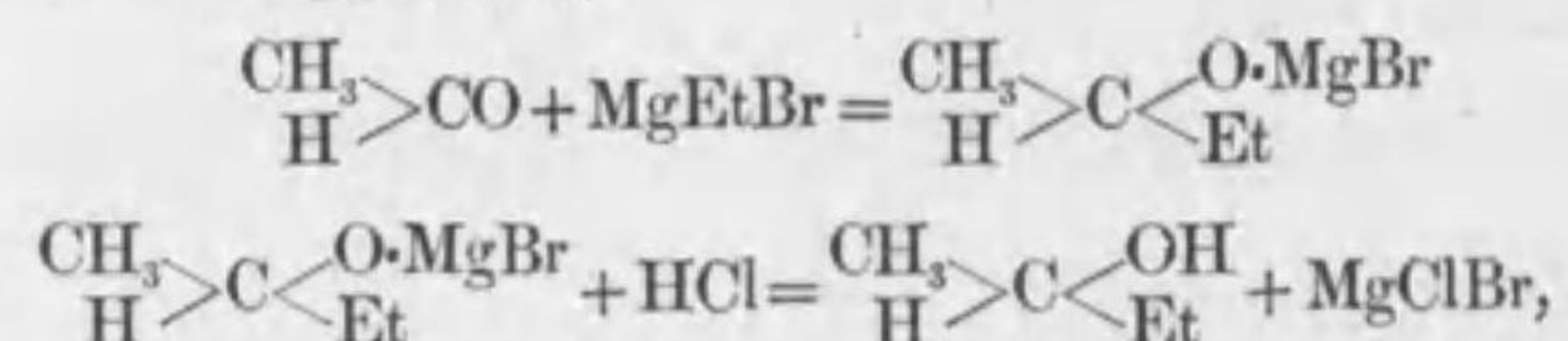
- (3) 二酸化炭素を吸収し、その生成物を無機酸にて處理すればカルボン酸を生ず、



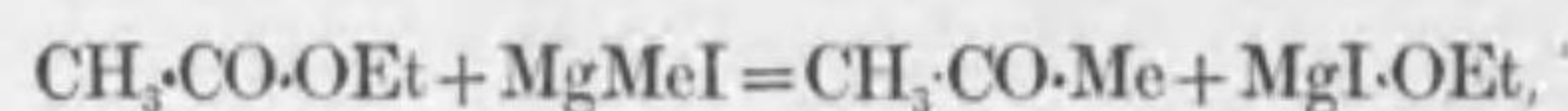
エーテル溶液を純乾燥二酸化炭素にて飽和し、後ちエーテルを蒸溜し去る；生じたるカルボン酸は稀硫酸にて遊離せしめ蒸溜するか或はエーテルにて抽出す。

最初の生成物をグリニヤール試薬の過剰と共に熱すれば第三アルコールを生ず；この際の變化はエステルが第三アルコールに變ずる時の變化と同様なり。

- (4) カルボニル基を有する多くの物質と作用し加成體を作る；後者を無機酸にて處理すれば $\overset{\cdot}{\text{C}}$ アルコールを生ず。アルデヒドは斯くして第三 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ アルコールに變ぜらる、



- 同様にしてケトン $\text{R} > \text{C} < \text{O} > \text{R}$ は第三 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ アルコール $\text{R} > \text{C} < \text{OH} > \text{R}$ を生ず。カルボニル基がエステル中のものなる時は最初の生成物は恐らくケトンなるべし、

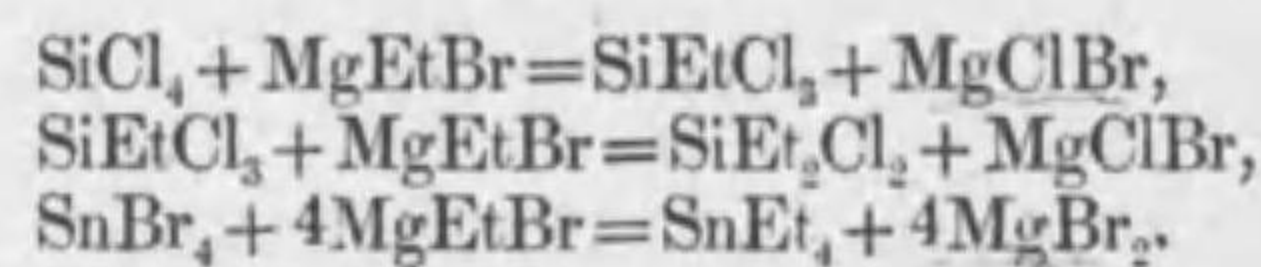


- 此のものは更に上と同様にグリニャール試薬と作用す；よりにエステルは第三 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ アルコールを生ずるなり。

酸鹽化物及び酸アミド類も亦同様にして第三 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ アルコールを生ず、されどオルト $\overset{\cdot}{\text{C}}$ 酸のエステルはアルデヒドを生ず、



- (5) 多くの金屬及び非金屬のハロゲン化物と作用してその元素のアルキル或はアルキル-ハロゲン誘導體を生ず、



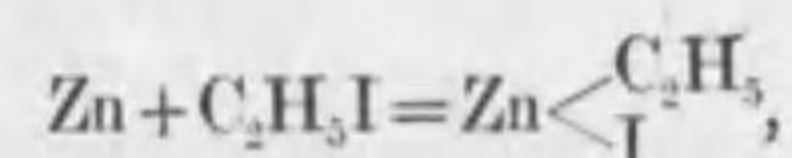
この種類の化合物は磷、砒素、アンチモン、珪素、錫、鉛、水銀、タリウム、及び金のハロゲン化物より得られたり。

上例にて知らるゝ如くグリニャール試薬は甚だ重要なるものなり；この試薬を合成に用ふることによりて近年に於ける有機化學は急速なる進歩をなせり。

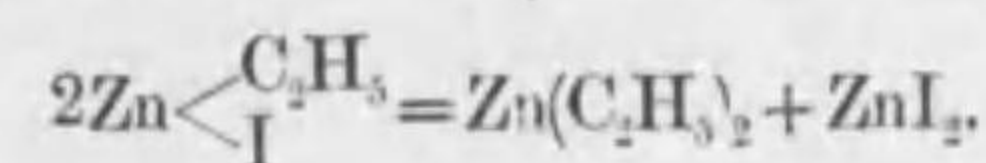
多くの場合グリニャール試薬を實際に製することは必要なし、バルビール氏(246頁脚註)の使用せる方法によりて所期の合成を行ふことを得。多くの場合マグネシウムの代りに亜鉛を用ふるも亦可なり、この方法は久しき以前レフォルマツキイ氏(Reformatsky)の使用したる所なり。

$\overset{\cdot}{\text{C}}$ 亜鉛及び水銀のアルキル化合物

亜鉛エチル (Zinc ethyl, *Zinkäthyl*), $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ は通常亜鉛を二酸化炭素氣流中にて沃化エチルと熱して製せらる；其最初の生成物は無色の固体($\overset{\cdot}{\text{C}}$ エト沃化亜鉛)なり。



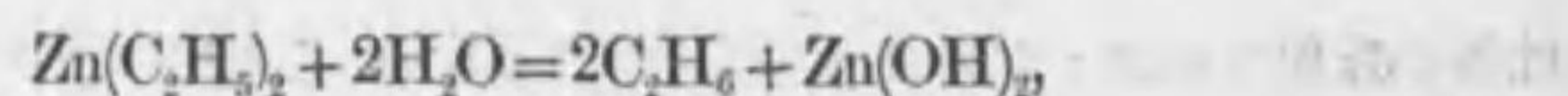
されど尙強く熱するときは第二の變化を起し、 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ 亜鉛エチルを生ず、



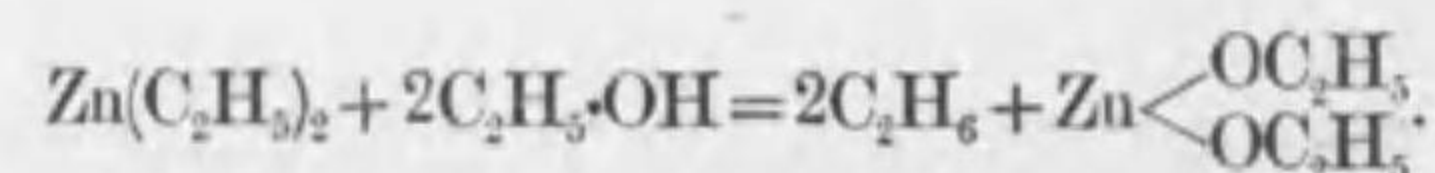
$\overset{\cdot}{\text{C}}$ 亜鉛鱗屑(100瓦)と同量の沃化エチルを逆流冷却器を附せるフラスコ中に入れ、冷却器を通りてフラスコの底に達する細き管より二酸化炭素の氣流を導き空気を全く此装置内より驅逐すべし。然る後冷却器に管のつきたるコルク栓を速に締め、其管端を水銀中に入れ空気の侵入を防ぐ；原料及び装置は完全に乾燥しあらざるべからず。

是に於てフラスコを湯浴上にて熱す然るときは氣體(ブタン)を急速に發生し、白色の中間生成物を漸々生ず；二三時間にして反應は全く終る。冷ゆるを待ちてフラスコに急にコルク及び硝子管を附す(普通の洗滌瓶に附する如き)、硝子管の短小なる方を冷却器と連結し；然る後フラスコを油浴にて熱すれば $\overset{\cdot}{\text{C}}$ 亜鉛エチルは蒸溜す、此全操作中乾きたる二酸化炭素氣を長き方の管を通して装置中に送るべし；溜出液は容易に封じ得る器中に集むべし。

$\overset{\cdot}{\text{C}}$ 亜鉛エチルは無色の液體にして118°にて沸騰す、此物は空氣に觸れば自然に發火し光輝ある綠色の焰を擧げて燃え $\overset{\cdot}{\text{C}}$ 酸化亜鉛の烟を生ず、水に遇へば烈しき勢を以て分解し、エタンと水酸化 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ 亜鉛とを生ず、



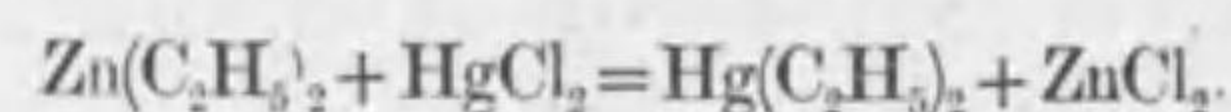
又アルコールによりても分解せらるゝも水によりての如くに急速ならず、



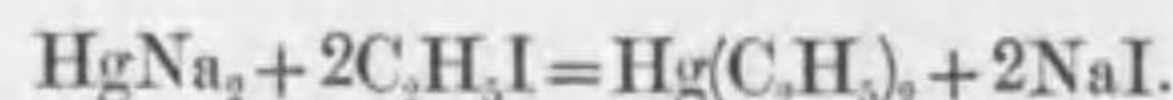
亜鉛エチルは水酸基を有する總ての物質と容易に作用す、又有機無機を問はず殆んど總てのハロゲン化合物と作用す、例へば酸鹽化物(153頁)、アルキル-ハロゲン化合物(69頁)及び鹽化金屬等と作用するが如し；此等の理由に基きパラフィン、ケトン、第三アルコール等の合成並に種々の有機金屬化合物の製造に廣く使用せらる。

亜鉛メチル、(Zinc methyl, *Zinkmethyl*), $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ は多くの點に於て亜鉛エチルに類し 46° にて沸騰す。

第二水銀エチル、(Mercuric ethyl, *Quecksilberäthyl*), $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ は亜鉛エチルを鹽化第二水銀にて處理するとき、

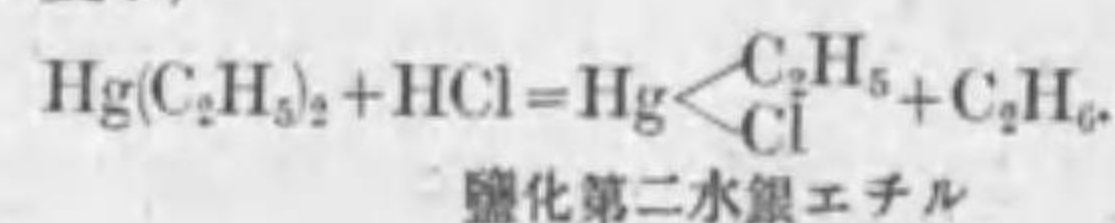


及び沃化エチルをナトリウム-アマルガムと振盪するとき生ず、

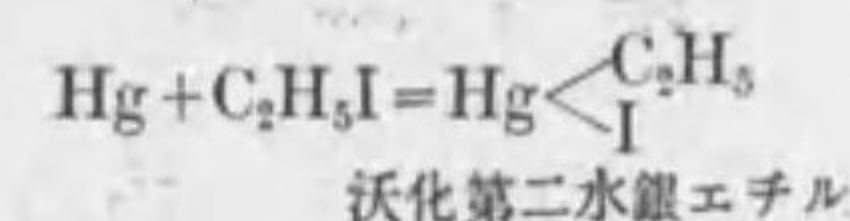


第二水銀エチルは無色の甚だ重き液體にして 2.44 の比重を有し 159° にて沸騰す；常溫にて自然に發火することなし、空氣中に放置するも酸化せず、又水によりて分解せずして僅に之に溶く。此液體及び其蒸氣は共に甚だ有毒なるものなり。

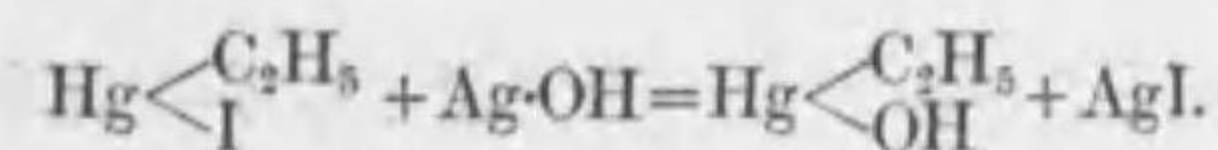
第二水銀エチルはハロゲン酸にて處理すれば或點に於てアルカリ金屬のハロゲン鹽に類似する鹽に變ず、



此等の鹽類は水銀とアルキル-ハロゲン化合物が常溫にて殊に日光によりて直接結合するときに生成す、



此等は濕りたる水酸化銀と作用して水酸化物に變ず、之れ沃化ナトリウムの水酸化ナトリウムを生ずるが如し、



斯くして得たる水酸化物は濃稠なる苛性液にして、水に容易に溶解す；アルカリ性反應を呈し、酸を中和し、アンモニウム鹽よりアンモニアを遊離せしめ、又鹽類より水酸化金屬を沈澱せしむ。窒素、磷、砒素等の場合に於ける如く此際にも水素(或は水酸基)がアルキル基にて置換せられし爲其鹽基性を著しく増せしなり、水酸化或は酸化第二水銀は比較的弱性の鹽基なり。

他の有機金屬化合物中錫、鉛、及びアルミニウムの化合物を記すべし。錫及鉛は $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 及び $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 及び $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ 等の化合物を生ず、此等に於て金屬は四價の作用をなせり。鹽化第一錫に相當する第一錫エチル $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ も亦知らる。アルミニウムは $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 及び $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の如きアルキル化合物のみを與ふるものゝ如し、此等に於て金屬は三價の作用をなす。

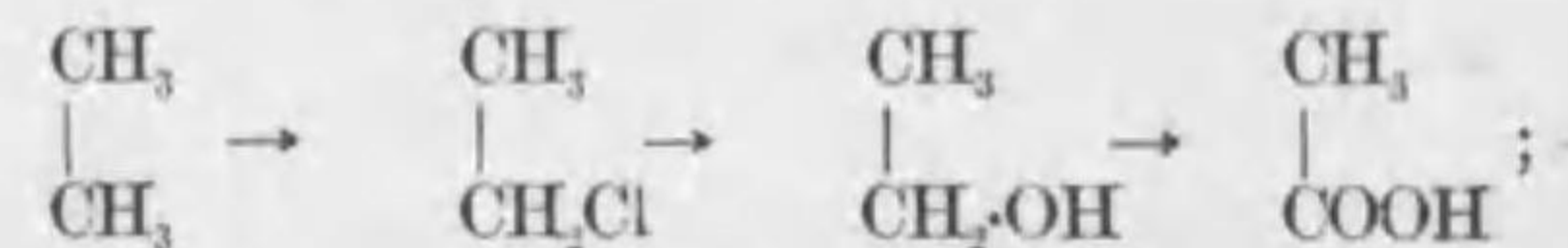
多くの金屬のアルキル誘導體は大多數の金屬化合物と異り揮發性なり、是を以て此等の分子量は蒸氣密度を測定して定むることを得、從つて化合物中に於ける金屬の原子價を定むることを得べし。

第十三章

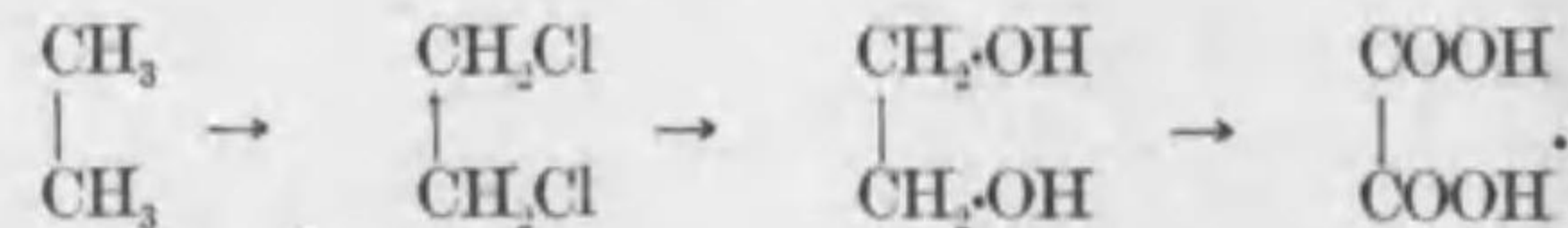
グリコル類及び其酸化生成物

一分子内の或格段なる原子團が受け得べき變化は之れが結合せる基の性質には概ね關係なきことは一般法則として設定することを得べし；されど同時に分子中の各原子或は基の行爲は或程度まで他の原子或は基の行爲によりて影響せらるゝものにして従て分子全體の性質によりて左右せらるゝことを記憶せざるべからず。

一例としてエタン CH_3CH_3 の場合を考ふべし。已に示せる如く此炭化水素は順次に鹽化エチル $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、エチル-アルコール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 及び醋酸 CH_3COOH に變ぜしめ得べし、此際には二箇のメチル基中唯其一箇が變化に與かるものなり、



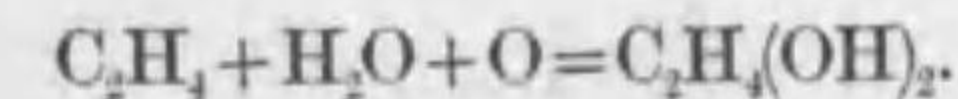
されば他のメチル基も同じ變化を受け $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (二鹽化エチレン)、 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (二ヒドロキシ-エタン) 及び $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ (醋酸) 等の化合物を生成すべしと想像するを得。



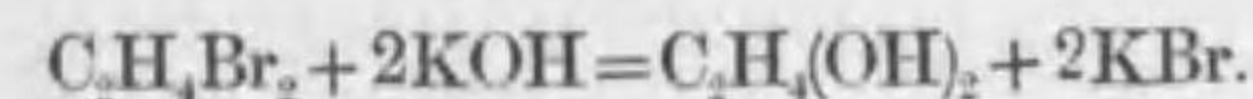
事實斯の如き反應は之を生起せしむることを得、之によりてパラフィンの二換成體の種々の列を得、而して其列員は全體として之に相當する一換成體と密接なる關係を有す。

1856年 ウェルツ氏 (Würtz) によりて發見せられたるパラフィンの二ヒドロキシ誘導體なるグリコル類 (Glycols, Glycole) は二換成體の一例なり；此等は一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ の同族列を形成し、一價アルコールと密接の關係を有す。

エチレン-グリコル (Ethylene glycol, *Aethylenglycol*) 或はエチレン-アルコール $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ は最も簡單なるグリコルにして、エチル-アルコールに相當す而してメチル-アルコールに相當するメチレン-グリコルは未だ知られず。エチレン-グリコルはエチレンを過マンガン酸カリウムの冷稀アルカリ性溶液を用ひて酸化するとき少量に生成す、



此物を製するには二臭化エチレン或は二鹽化エチレンを稀薄なるアルカリ或は炭酸アルカリの溶液と熱すべし、此際起る變化は臭化エチルよりエチル-アルコールの生成する際に起るものと同様なり、

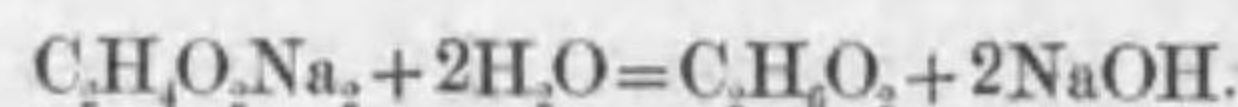


此目的に炭酸カリウム (138瓦) を一立の水にとかし、二臭化エチレン (188瓦) を加へ、此混合物を逆流冷却器を附したるフラスコ中にて煮沸すべし。不溶性の油狀二臭化物は徐々にエチレン-グリコルに變化せられて溶解し去るを以て油球の最早存在せざるを見れば反應の完結せしことを知る。然る後徐に湯浴* 上にて熱し水の大部分を蒸發し去り、半固体の残留物をアルコール性エーテル (此物は臭化カリウムを沈澱し、グリコルを溶解す) にて抽出す、濾液より分溜法によりてグリコルを分離し得べし。

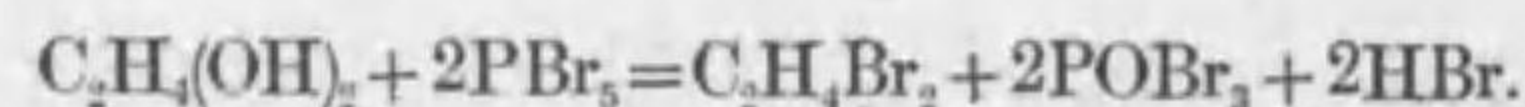
エチレン-グリコルは濃稠なる無色の液體にして稍甘味を有す；197.5° にて沸騰す；水及びアルコールとは如何なる割合にも混和す、さ

* 溶液を激しく煮沸するときはグリコルの多量は水蒸氣と共に逸散す。

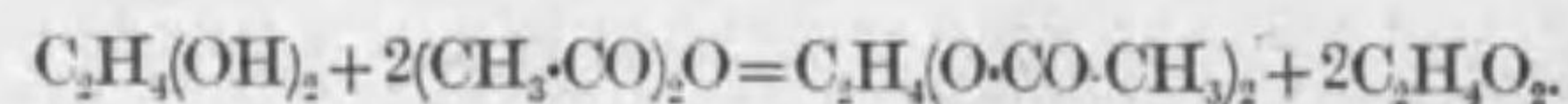
れどエーテルには僅に溶解す。常温に於てナトリウムと作用して水素の一原子を金属にて置換したるナトリウム-グリコール $\overset{\cdot}{\text{C}}_2\overset{\cdot}{\text{H}}_4\overset{\cdot}{\text{O}}_2\overset{\cdot}{\text{Na}}$ を生ず；此物質をナトリウムと更に熱するときは再び水素を発生し置換作用を繰り返して二ナトリウム-グリコール $\overset{\cdot}{\text{C}}_2\overset{\cdot}{\text{H}}_4\overset{\cdot}{\text{O}}_2\overset{\cdot}{\text{Na}}_2$ を生ず。此等のナトリウム誘導體は一價アルコールの其等の如く無色結晶性の物質にして、吸湿性あり容易に水によりて分解せられて再びグリコールに變ず、



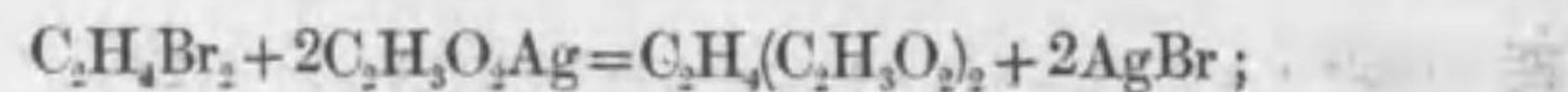
ナトリウムに對する此反應よりグリコールは水酸基を有すること及び二換成體を生ずるを以て二箇の水酸基を有すること（一價アルコールは唯一換成體を生ずるのみ）を推定し得べし。若し果して然らば此物はアルコールの如く燐の鹽化物及び臭化物によりて容易に侵され二ハロゲン化合物を生ずることを期待し得べし；而して之れは事實なり即ちグリコールを五臭化磷にて處理するときは二臭化エチレンに變じ、五鹽化磷を用ふるときは二鹽化エチレンを得、



又エチル-アルコール及び他のヒドロキシ化合物は醋酸無水物或は鹽化アセチルと作用するものなることを見たり、されば若しグリコールが二個の水酸基を有すとせば二アセチル誘導體を生ぜざるべからず；此事も事實にしてグリコールと醋酸無水物とを熱するときは容易に二醋酸グリコールを得べし、



二醋酸グリコールは又二臭化エチレンを醋酸銀と共に熱しても得らる、



此エステルは沸騰せるアルカリによりて加水分解をなしてエチレン-グリコールを生ず、ウールツ氏 (Wurtz) の始めて此グリコールを發見したるは實に此方法によれるなり。

グリコールの構造 上に陳べたる事實は明にグリコールは二箇の水酸基を有することを示すものなり；故に尙注意を拂ふ點は此等二箇の水酸基は共に同一の炭素原子に結合しあるや否やにあり、換言すればグリコールは $\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$ 或は $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ なるかを決定するにあり。

此點は此物の二臭化エチレンより生成せらるゝ事實によりて容易に決定せらる；而して後者は $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ なる構造を有し、之よりグリコールの生成は簡單なる置換によるものと思ふを得べし、されば其構造は $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 或は $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{array}$ なる式にて表はさるべきものなり。

此結論は酸化の際及び他の状況の下にグリコールのなす行爲及び他の化合物との關係を研究して證することを得。

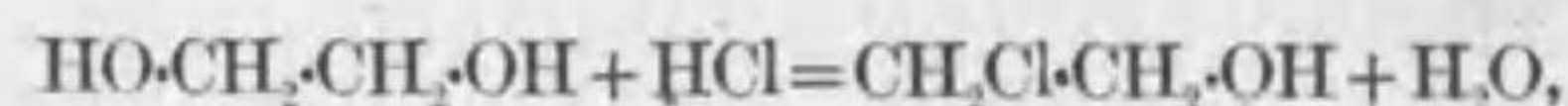
エチレン-グリコールの同族體 高級のグリコール即ちパラフィンの二ヒドロキシ誘導體例へば $\alpha\beta$ プロピレン-グリコール $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 及び $\alpha\gamma$ ブチレン-グリコール $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 等はオレフィン列の不飽和炭化水素の名を附して命名す、之れ此等はオレフィン列のものより誘導せられたるものと思ふを得るを以てなり。此等は異性體を有するを以てヒドロキシル基の位置を示さん爲に最端の炭素原子より始めて α, β, γ , 等の名を附して區別す (184頁参照)。

グリコール類は中性の濃稠なる液體にしてエチレン-グリコールと類似の性質を有す；通常オレフィンを臭素にて處理し之によりて得らるゝ二臭素加成體を炭酸アルカリの沸騰溶液にて分解して製す (155頁のピナコン類を比較せよ)。

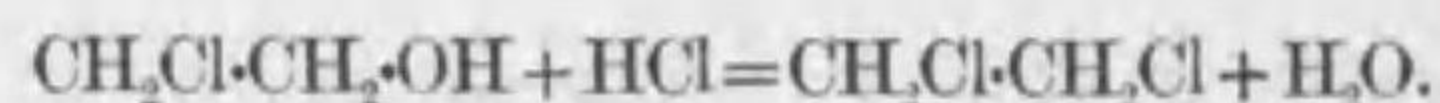
構造式を用ふることの大なる利益はエチレン-グリコールの場合に於て能く例證することを得べし。其生成法及び一二の簡單なる反應を考

ふるときは此グリコルは $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ なる構造式を有することを結論し得べし。此式が眞なりとせば、與へられたる状況の下に於ける此物の行爲はエチル-アルコールの場合に於て得たる事實より稍々確實に推量することを得、如何となれば一化合物の構造式はそれの總ての化學的行爲を總括するものなればなり。エチレン-グリコルは二個の $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基を有す、其各はエチル-アルコールのそれと同様なり；されば此基の存在に因するエチル-アルコールの性質は此グリコルも具備するならんと豫想するを得。例へばアルコールは水酸化金屬の如く働きて一鹽基酸の一分子と鹽類を造る、故に二個の水酸基を有するエチレン-グリコルは二酸性水酸化物の如く働きて一鹽基酸の二分子と鹽類を造らざるべからず。

鹽化水素を約 100° に熱したるグリコルに通ずるときはエチレン-クロロヒドリンを生ず、



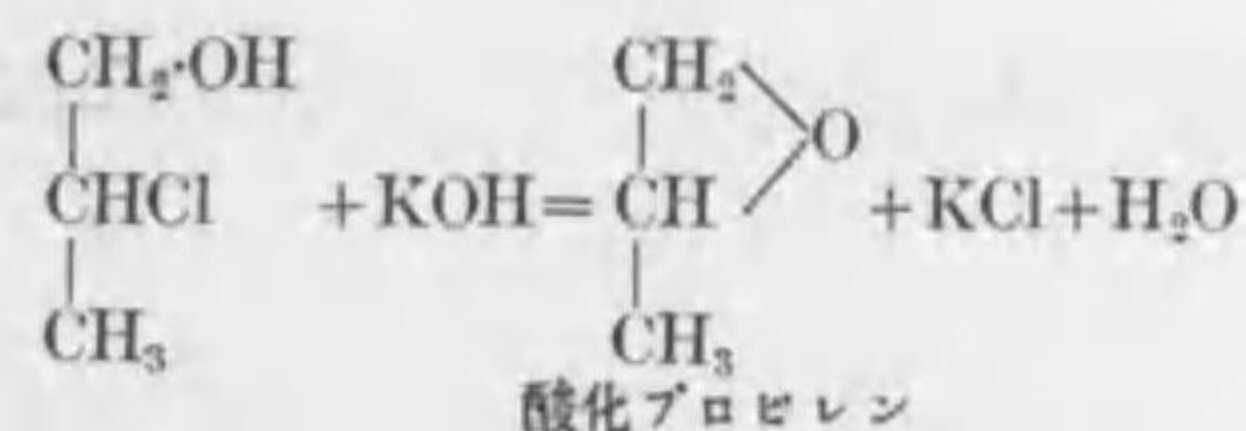
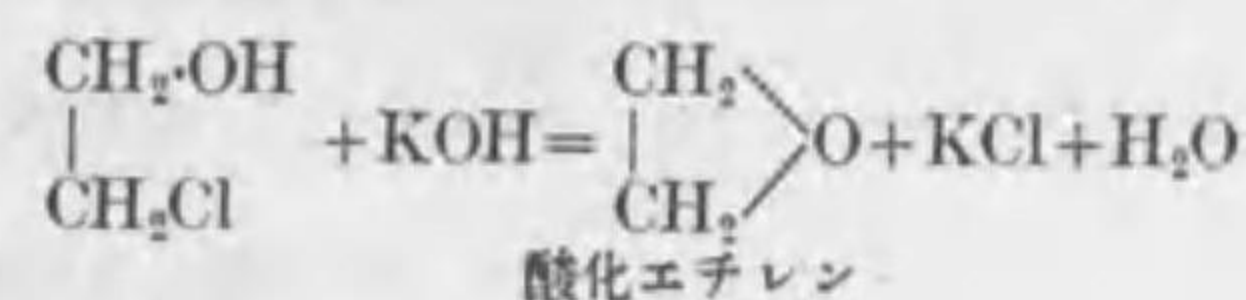
尙此生成物を鹽化水素と一層高温度に熱するときは二鹽化エチレンを生ず、



此等の變化はアルコールを鹽化エチルに變ずるときのものと同く相類似す。

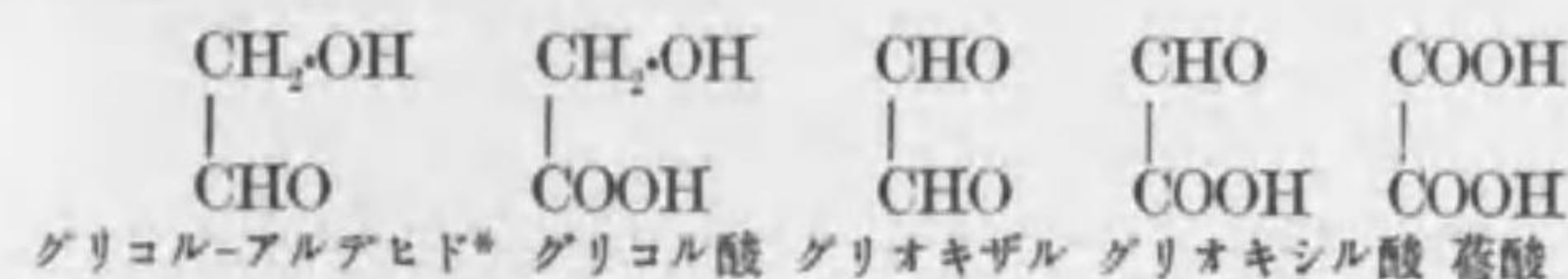
エチレン-クロロヒドリンはエチレンと次亞鹽素酸との直接結合によりて生成する化合物(83頁)と同一物なり、又同様にしてプロピレン-クロロヒドリン $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{HCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ はプロピレン-グリコル或はプロピレンより得らる、是等のクロロヒドリンは通常アルカリによりて容易に作用せられ鹽化水素の一分子を失ひて酸化

物に變ず、



酸化エチレンはアルデヒド $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ と異性體にして 13.5° にて沸騰する液體なり、水に依りて徐々に分解せられてグリコルに變ず。

エチル-アルコールを注意して酸化するときは、最初はアルデヒド、($-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基は $-\text{CHO}$ 基に變ず)次に醋酸($-\text{CHO}$ 基は $-\text{COOH}$ に酸化せらる)に變ず。而してグリコルは二個の $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基を有し、その各は上述の如き變化をなし得るを以て $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基の一個或は二個が酸化せらるゝに従ひて種々の化合物を生ずべしと豫言することを得。之れも事實にして硝酸を用ひてグリコルを酸化するときは次の化合物を生ず、



此等の例は明に或化合物の構造が其物の或反應より決定せらるゝときは與へられたる状況の下に其物の呈する行爲は其式より豫言して殆んど誤らざることを示すものなり；されば或格段なる基の一般反應及び有機化合物の構造式は心に銘すべき最も重要な事項なり。

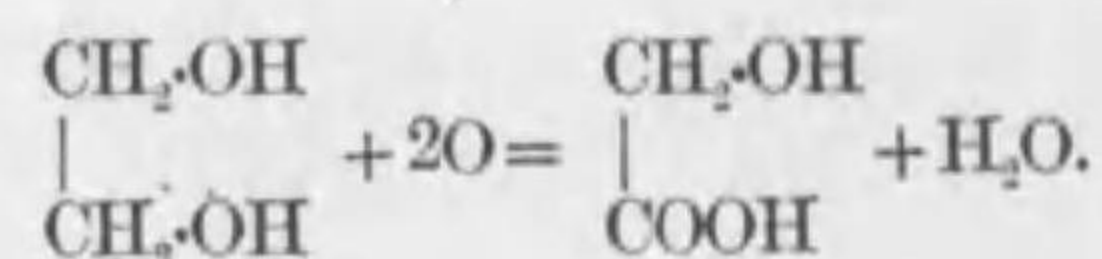
*此グリコルの第一酸化生成物はグリコルを第一鐵鹽の存在に於て過酸化水素にて酸化して得らる；他のグリコル類及び多價アルコール類は同一の状況の下に(309頁)ヒドロキシ-アルデヒドを與ふ。

グリオキサール (Glyoxal, *Glyoxal*) CHO·CHO はグリコール, アルコール, 或はアルデヒドを特別の状況の下に硝酸にて酸化するとき生ず, されど之を製するには 70-80° に於て鹽化第二金の溶液に純粹のアセチレンを通す. 此物は無定形の物質にして容易にアルコール及びエーテルに溶解す; 二アルデヒドの總ての性質を有す.

グリオキサールはアンモニア性酸化銀を還元し, 重亜硫酸ナトリウムと結合して $C_2H_2O_3 \cdot 2NaHSO_3 + H_2O$ なる結晶性化合物を生ず. 又ヒドロキシラミン及びフェニル-ヒドラジンと作用して $HON \cdot CH \cdot CH \cdot NOH$ 及び $C_6H_5NH \cdot N \cdot CH \cdot CH \cdot N \cdot NHC_6H_5$ なる化合物を生ず.

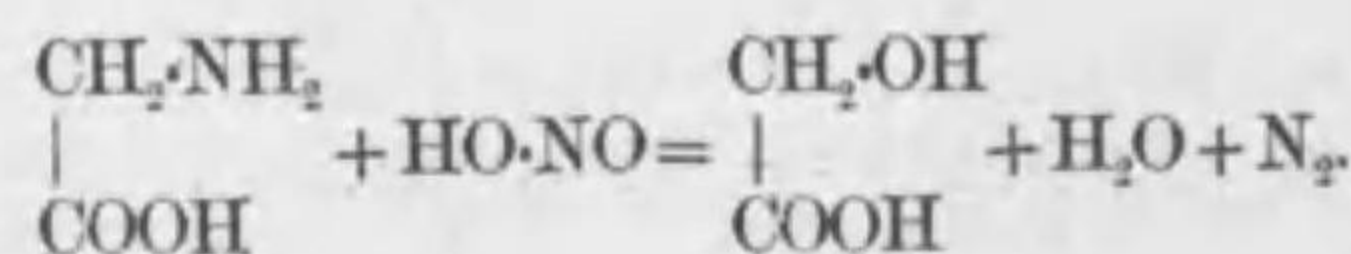
●●●●●●●●●●●●●●●●●●
ヒドロキシ-カルボン酸類

グリコール酸 (Glycollic acid, or Hydroxyacetic acid, *Glycolsäure*) 或は**ヒドロキシ醋酸** $HO \cdot CH_2 \cdot COOH$ はグリコール $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ を酸化して得らる, 之れ恰もアルコール $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ の酸化によりて醋酸を得ると同様なり.

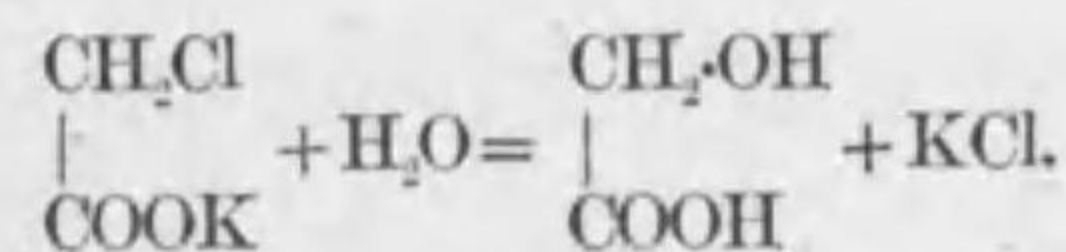


されど種々の他の酸化生成物をも生ずるを以て此酸を分離すること甚だ困難なり.

此物は又アミノ醋酸(グリシン *Glycine*, 363頁)を亞硝酸にて処理するも得べし, 此際の反應はエチル-アミンをエチル-アルコールに變ずるときと全く類似のものなり.



グリコール酸はクロル醋酸のカリウム鹽を水と煮沸して製す, 此際鹽素原子は水酸基によりて置換せらるゝなり之れ恰も鹽化エチルよりアルコールを得ると同様なり,

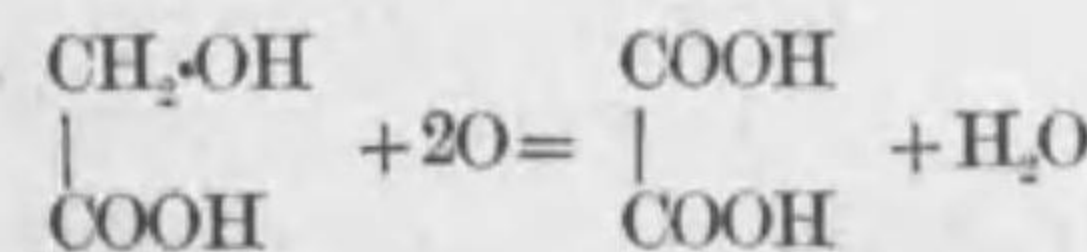
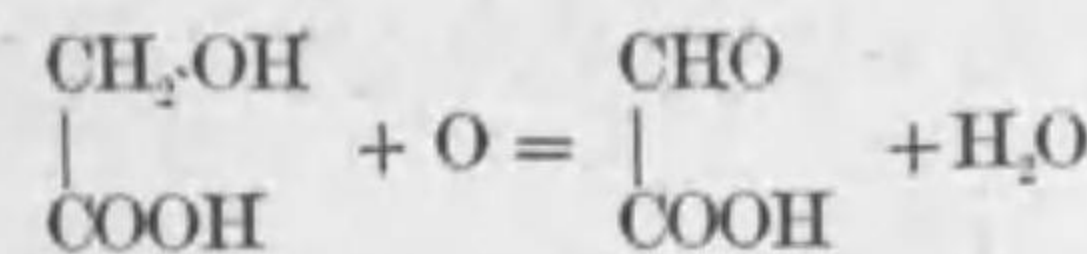


新しく得たる溶液を蒸發乾涸し残渣をアセトンにて抽出すべし然るときはグリコール酸は溶解して鹽化カリウムは残留す.

グリコール酸は結晶状で吸濕性の物質にして 80° にて熔融す; 水, アルコール及びエーテルに容易に溶解す. 其構造は此物の生成法より確定せられ且つその化學的性質は構造式中に包含せらるゝを以て茲に之を詳記するを要せず.

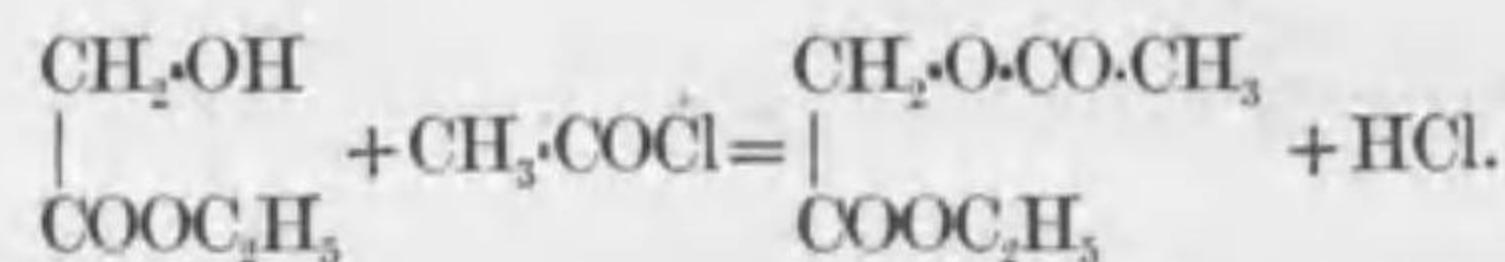
グリコール酸は一のカルボキシル基を有す; 故に脂肪酸の如く一鹽基酸にして水酸化金属及びアルコール類と鹽類を造る.

此酸は又一箇の $-CH_2 \cdot OH$ 基を有す; 故に酸たると同時に第一アルコールの如く作用す. 例へば酸化すればグリオキシル酸及び蔞酸を生ず, 之れ恰もアルコールのアルデヒド及び醋酸に變ずるが如し,



カルボキシル基の水素原子が置換されたる時に於てもグリコール酸は尙アルカリ金属及びアセチル基によりて置換され得べき一個の水素原子を有す之れアルコール中に於けるものゝ如し; 例へばグリコール酸エチ

ルは鹽化アセチルにて處理するときに容易にアセチル誘導體に變するが如し。



グリコル酸の同族體 グリコル酸はヒドロキシ醋酸、即ち醋酸の水素一原子をヒドロキシル基にて置換したるものと考ふるを得；且つ他の脂肪酸類も同様なヒドロキシ誘導體を與ふるを以てヒドロキシカルボン酸の同族列を得べし、*

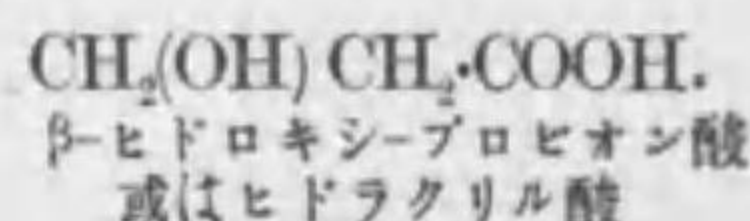
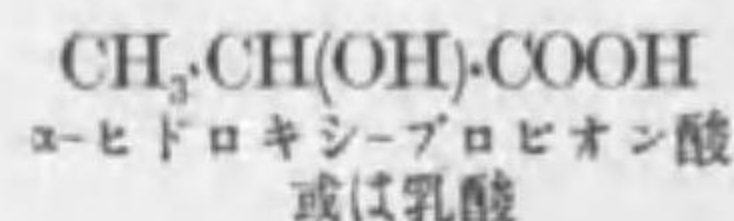
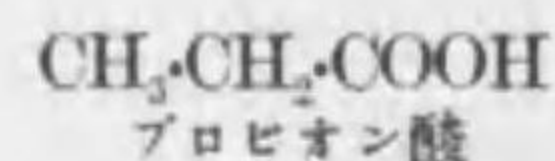
此等の列中重要なものは下の如し：

グリコル酸或はヒドロキシ醋酸， $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 。

乳酸或はヒドロキシプロピオン酸， $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ 。

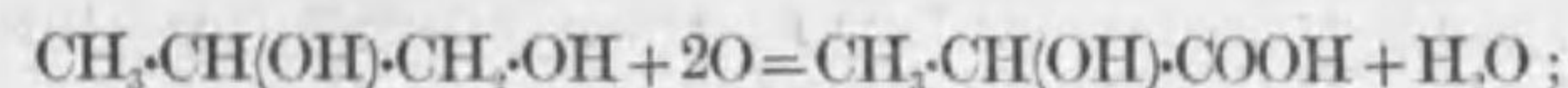
此等の化合物も亦グリコル類の酸化生成物と考ふるを得；グリコル酸はエチレングリコルを酸化して得らるゝ如く、此列の高級員もそれに相當するグリコルを酸化し一個の $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基を $-\text{COOH}$ に變じて得べし。

プロピオン酸のヒドロキシ誘導體に二箇の異性體あり、即ち α -及び β -ヒドロキシプロピオン酸之なり；此等とプロピオン酸との關係は下の式より知ることを得、

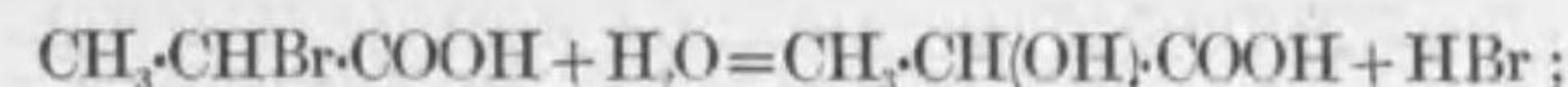


*この族の最下級なる炭酸即ちヒドロキシ蟻酸 $\text{HO}\cdot\text{COOH}$ は水溶液に於てのみ安定なり、この事柄は之に相當するグリコル $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ につきて亦真にしてこのものはホルムアルデヒドの水溶液中に存在するならん、 $\text{H}\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$ 。

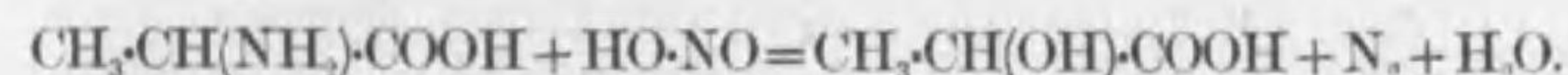
乳酸 (Lactic acid, *Milchsäure*) α -ヒドロキシプロピオン酸， $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ は砂糖類、澱粉、及び他の物質が乳酸醱酵を受くる時に生ず、又酸敗したる牛乳中に存在す。此物は又グリコル酸を造ると同様の方法によりて得らる、即ち $\alpha\beta$ -プロピレングリコルを硝酸にて酸化す、



又 α -クロル或は α -ブロムプロピオン酸を水、稀アルカリ水溶液或は水酸化銀と熱するも得べし、

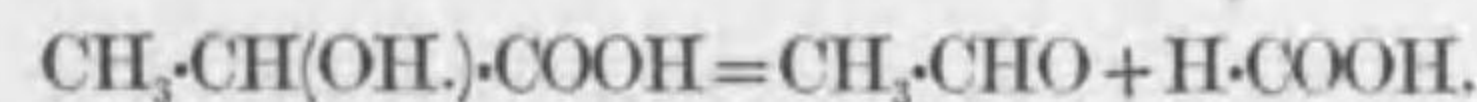


又 α -アミノプロピオン酸を亞硝酸にて處理しても得らる、



此物を製するには砂糖の乳酸醱酵 (174頁、酪酸を見よ) によるか或は蔗糖又は葡萄糖を單にアルカリと熱すべし。

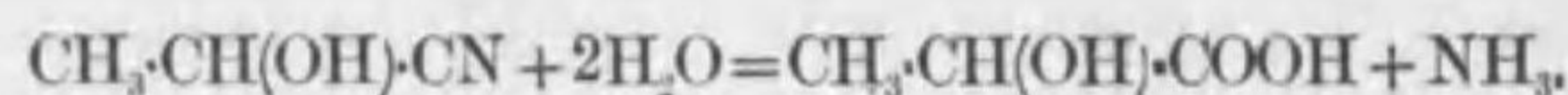
乳酸は濃稠にして酸味ある液體にして水、アルコール及びエーテルと如何なる割合にも混和す；乳酸は蒸溜するを得ず、之れ分解してアルデヒド、水、一酸化炭素及び他の生成物を生ずるを以てなり。稀硫酸と熱するときは分解してアルデヒド及び蟻酸に變ず、此事實は此酸が脂肪酸類と比較して甚だ不安定のものたることを示すものなり、



乳酸は一カルボン酸にして金屬鹽及びエステルを造る。

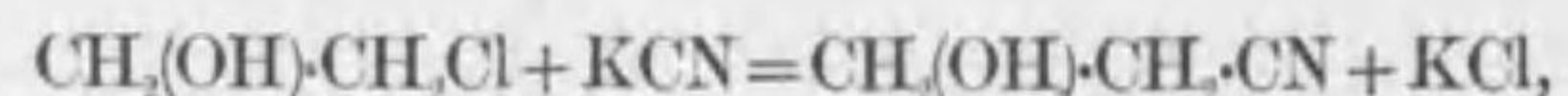
乳酸カルシウム $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}, 5\text{H}_2\text{O}$ 及び乳酸亜鉛 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn}, 3\text{H}_2\text{O}$ は結晶性の温水に甚だ溶解易きものなり。乳酸エチル $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ は中性の液體なれども、 $>\text{CH}(\text{OH})$ 基を有するを以てカリウム及びナトリウムと金屬誘導體を生ず、而して又他の水酸基化合物の如く鹽化アセチルと作用してアセチル乳酸

して其生成物を鹽酸と熱するときは乳酸を生ず、

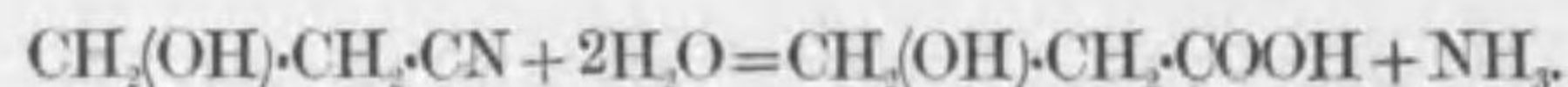


されば乳酸は構造式(I)によりて表はさるべきものと判定するを得、而して多くの他の事實は又之を證明す。

エチレンを次亞鹽素酸の水溶液にて處理するときはエチレン-クロロヒドリン(83頁)を生ず、此化合物は稀アルコール溶液中にてシアン化カリウムと作用してエチレン-シアンヒドリンを造る、



之を無機酸と煮沸するときはヒドラクリル酸に變ず、



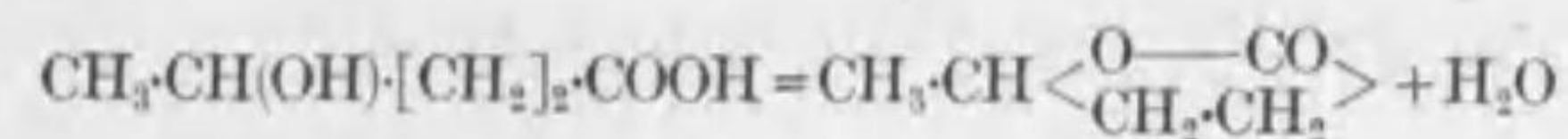
さればヒドラクリル酸は構造式(II)によりて表はさるべきものなり。

且つ又アルデヒド及びエチレンはそれ等の元素より合成するを得るを以て二種のヒドロキシ-プロピオン酸も亦元素より組立て得べきなり。

乳酸は時として $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{エチリデン}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{乳酸}}$ 、ヒドラクリル酸は $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{エチレン}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{乳酸}}$ と稱せらる; 此等の名は乳酸はエチリデン基 $\text{CH}_3\text{CH} <$ を有し、ヒドラクリル酸はエチレン基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を有することを想起せしむるに有效なるものなり。

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{ラクチド}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{類}}$ (Lactides), 乳酸はアルコールにして且つ酸なるが故にその二分子は互に作用して $\text{CH}_3\text{CH} < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO-CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ なる構造のエステル状化合物を作る而してこの生成物は更に同様の方法にて $\text{CH}_3\text{CH} < \begin{matrix} \text{CO-O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO-CH-CH}_3$ なる構造の物質を生ず。これ等の化合物は乳酸を熱する時に生ず; 前者を $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{クラチル}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{乳酸}}$ といひ、後者を $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{ラクチド}}$ といふ。他の α -ヒドロキシ酸も同様の方法にて同様の化合物を生ず而してラクチドに相當する構造を有するものを $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{ラクチド}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{類}}$ といふ; 例へばグリコル酸は $\text{O} < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CO} \\ \text{CO-CH}_2 \end{matrix} > \text{O}$ なるラクチドに變化し、特にグリコリド(Glycolide)と稱して區別す。

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{ラクトン}}$ (Lactones), ヒドロキシ-プロピオン酸の高級同族鹽は相當するケトン酸(その多くはアセト酢酸エチル(215頁)より合成せらる)を還元するか或は他の方法によりて得らる。 α -酸類例へば α -ヒドロキシ酪酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (α -プロム酪酸の水溶液を酸化銀にて處理して得らる)の如きは之を單獨に熱する時は一般にラクチドに變ず。 β -酸類例へば β -ヒドロキシ酪酸(220頁)の如きはヒドラクリル酸の如く行動し單獨に熱する時は $\alpha\beta$ -不飽和酸に變ずクロトン酸(319頁)は其一例なり。 γ -酸類例へば γ -ヒドロキシ $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{纈草酸}}$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (レビユリン酸を還元して製す)の如きはなほ異なる型の變化をなし自然にエステル状の化合物に變ず、これを $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{ラクトン}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{類}}$ と稱す; 例へば γ -ヒドロキシ $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{纈草酸}}$ は $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\gamma}$ - $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{バレロ}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{-ラクトン}}$ を生ず、



δ -ヒドロキシ酸類も同様に行動し δ -ラクトンを生ず。

ラクトンは通常液體にして大氣壓下に蒸溜するを得; 此等は中性の物質にして或點に於てエステルに類似す。水によりては徐々に加水分解するも、(平衡状態に達するまで)水酸化アルカリによりては容易に且つ完全に加水分解してヒドロキシ酸のアルカリ鹽を生ず。

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{二カルボン}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{酸類}}$

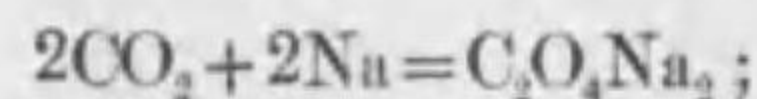
グリコル酸 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ はエチレン-グリコル $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ の $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 基の $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{一}}$ を酸化して誘導せらるゝものなれば他の $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 基も同様の變化を受くることを得るものと考ふるを得; 而して此事も事實にしてグリコル酸を酸化するときは $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{蓚酸}}$ $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ を生ず且つ他のグリコル類例へば $\alpha\gamma$ - $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{プロピレン}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{-グリコル}}$ $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$ は二箇の $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 基を有するを以て、エチレン-グリコルと同様に作用す、されば一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}_2\text{H})_2$ なる二カルボン酸の同族列を製することを得。此等の化合物は又脂肪酸の水素一原子をカルボキシ

ル基にて置換して誘導することを得べし、然るときは二箇のカルボキシル基を有するに至るを以て二鹽基酸なり。此等の中最も重要な列員は下の如し、

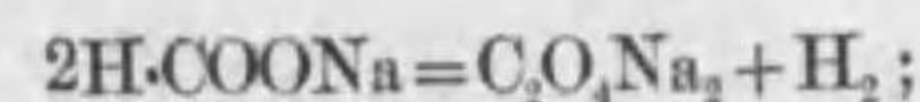
蓚酸	$C_2H_2O_4$ 或は $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
マロン酸	$C_3H_4O_4$,, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
琥珀酸	$C_4H_6O_4$,, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$
イソ琥珀酸	$C_4H_6O_4$,, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
グルタル酸	$C_5H_8O_4$,, $\text{COOH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COOH}$
アデピン酸	$C_6H_{10}O_4$,, $\text{COOH} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{COOH}$

蓚酸 (Oxalic acid, *Oxalsäure*) $C_2H_2O_4$ 或は $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ 此物は大黃 (*rheum*), 酸模 (*rumex*), 酢漿草 (*oxalis acetosella*) 及び他の植物中に通常カリウム水素鹽として、或はカルシウム鹽となりて存在するものなり；酢漿草を水と磨り潰し液に鹽化カルシウムの溶液を加ふるときは蓚酸カルシウムの沈澱を生ず。蓚酸はアルコール、グリコル、蔗糖、脂肪及び他の多くの有機物を硝酸にて酸化するとき生成す、其他又種々の反應によりて生成せらるゝも次に示すものは最も興味ある方法なり。

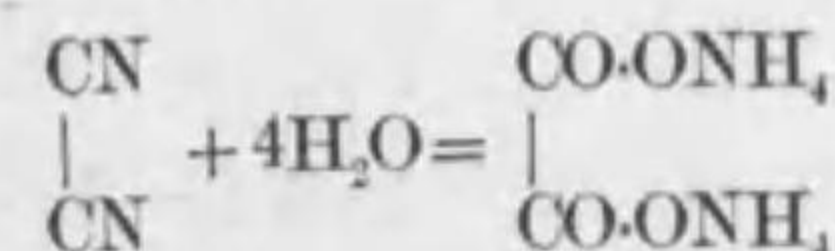
ナトリウムを二酸化炭素の氣中に於て約 350° に熱するとき酸のナトリウム鹽を生ず、



蟻酸ナトリウムを約 250° に急に熱するときにも生ず、



又シアン瓦斯 (344頁) の水溶液を暫く貯藏するときは他の多くの生成物と共に此物 (アモニウム鹽の形にて) を生ず之れシアン化メチルの醋酸に變すると類似の反應なり、



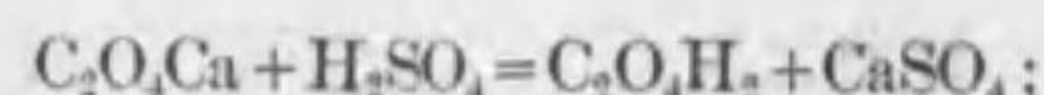
以上三種の反應は何れも其元素より蓚酸を合成するものなり、何となれば二酸化炭素、蟻酸及びシアン瓦斯は何れも其等の元素より合成し得るものなるを以てなり。

蓚酸はスクロース (蔗糖) を約六倍量の濃硝酸と徐に熱して製するを得べし。

此操作はよき通風室に於て行ひ褐色の烟が出づるに至らば暫時熱することを止むべし、しかも尙酸化は甚だ激烈に進行す、暫時の後溶液を蒸發す (若し必要ならば酸化を完全ならしむるため尙少量の硝酸を加へて) 而して最後に冷却するときは蓚酸の結晶は沈降す、之を石綿或は毛狀硝子を通して濾し分ち沸騰水中より結晶せしめて純粹にす；又酸性の母液を蒸發するときは之よりも尙蓚酸を收得するを得べし。

蓚酸を大仕掛に製するには鋸屑を用ふ、此物は纖維素、リグニン (木質) 等の有機化合物より成り、其組成スクロースに類するものなり、之をアルカリと熱するときは深き分解をなす。

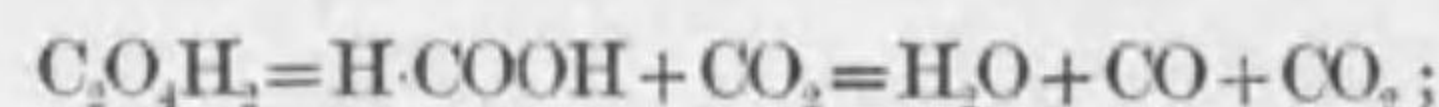
鋸屑を苛性加里と苛性曹達との混合濃溶液と混じて糊状となし、鐵鍋中に於て約 240° に熱す；斯くして得たる塊を水にて處理し、之によりて生ずる蓚酸ナトリウム-カリウムの溶液を石灰を加て煮沸するときは蓚酸カルシウムを沈澱す、之を水にて洗ひ後稀硫酸を以て分解す、



然る後蓚酸の溶液を硫酸カルシウムより分ち蒸發して結晶せしむ。此方法により得たる蓚酸は少量のナトリウム及びカリウム水素鹽を含む而して之を除去すること困難なり、故に焼くときは炭酸アルカリを残すを常とす；純粹なる蓚酸はスクロースより製するを便とす。

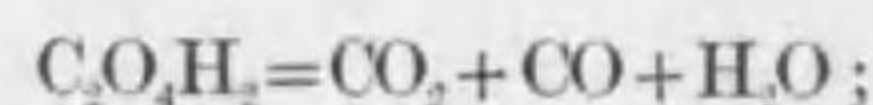
鋸屑及びスクロースより蓚酸の生成は簡單なる方程式によりて之を表すを得ず；此等何れの場合に於ても $-CH(OH)-CH(OH)-$ 基を有する複雑なる分子は同時に分解及び酸化の作用を受くるものなり。

蓚酸は無色柱狀の結晶にして二分子の水を含む；アルコールに容易に溶解し水には可なり溶く、されどエーテルには極めて僅に溶解す。急に熱するときは約 100° にて熔融し結晶水を失ふ；無水酸は約 150° にて昇華す、されど餘り強く熱するときは分解して二酸化炭素及び蟻酸或は其分解生成物に變ず、

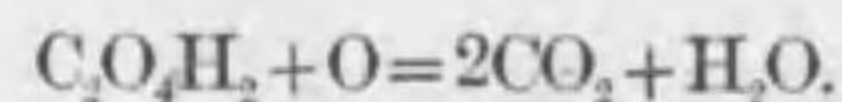


無水酸は甚だ潮解性強く有效なる脱水劑なり。

蓚酸は濃硫酸によりて分解す、されど可なり強く熱せられたるときに限る(蟻酸と異なる點なり)、



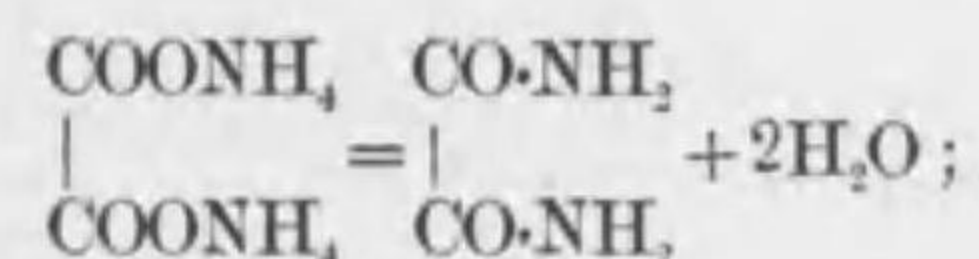
此酸は弱き還元劑にして金を溶液中より沈澱せしむ、又暖き過マンガン酸カリウム溶液(或は鹽素水)によりて容易に酸化せられて二酸化炭素及び水となる、此反應は蓚酸の容量的測定及び過マンガン酸鹽の溶液を規定する等に應用せらる、



蓚酸は二鹽基酸にして、水酸化金屬の二當價量或は一價アルコール

の二分子と鹽を造る；此物は酸性反應を呈し、炭酸鹽を分解し、且つ或金屬の酸化物を溶解す。アルカリ金屬の鹽類は温水に容易に溶解するも他の鹽類の多くは極めて僅溶解するか或は全く不溶性なり。

●●●●●● (Ammonium oxalate, *Oxalsaures ammonium*),
 $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ は注意して熱するときは分解してオキサミドを生ず、之れ恰も醋酸アンモニウムよりアセト-アミドを生ずるが如し、



無水蓚酸と熱するときは此物はシアン瓦斯(344頁)を生ず。

●●●●●● (Potassium oxalate, *Oxalsaures Kalium*) $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$ は容易に水に溶く、されど蓚酸カリウム水素 C_2O_4KH は多くの植物中に存在する鹽にして水に溶解難し；後者は蓚酸と $C_2O_4KH, C_2O_4H_2, 2H_2O$ なる組成を有する結晶性化合物を生ず、之れ酢漿鹽(Salts of Sorrel)、或は四蓚酸カリウム(Potassium quadroxalate)として知らるゝものなり；此鹽は鐵化合物を可溶性の蓚酸鐵カリウムに變ずる性あるを以て、鐵鏽及びインキの汚點等を除くに用ひらる。

●●●●● (Silver oxalate, *Oxalsaures-silber*) $C_2O_4Ag_2$ は硝酸銀溶液を蓚酸鹽の中性溶液に加ふるときに結晶として得らるゝものなり；水に極めて少量に溶く、而して乾燥したるものを急激に熱するときは爆發して銀を残留す。

●●●●●● (Calcium oxalate, *Oxalsaures-calcium*) $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ は種々の植物の細胞中に結晶となりて存在す、此物は蓚酸鹽のアンモニア性或は中性溶液にカルシウム鹽の溶液を加ふるときに白色の沈澱となりて析出す；水及び醋酸に不溶性なり。

蓚酸及び其鹽類は多量に染色術、寫眞術(現像藥として)及び分析化學に使用せらるゝものなり。蓚酸の金屬鹽は總て濃硫酸と熱するときは分解せられ二酸化炭素、一酸化炭素、水及び硫酸鹽を生ず。また單獨に熱するときにも分解す。然し何れの場合にも著しく焦げず。蓚酸及びその可溶性鹽類は甚だ有毒なり。

蓚酸及び蓚酸鹽を検出する方法は主として下の二箇の反應に基く、(a)乾きたる物質を單獨に或は硫酸と熱するときの作用。(b)其中性溶液の鹽化カルシウムに對する作用及び其處に生ずる沈澱の醋酸に不溶性なること。

蓚酸メチル (Methyl oxalate, *Oxalsäures-methyl*) $C_2O_4(CH_3)_2$ は無色結晶性の化合物にして 54° にて熔融す。此物は無水蓚酸をメチル-アルコールと熱して容易に製することを得；アルカリ及び沸騰水によりて容易に加水分解をなす。故に屢純粹なるメチル-アルコール* を製するに使用せらる (95頁)。

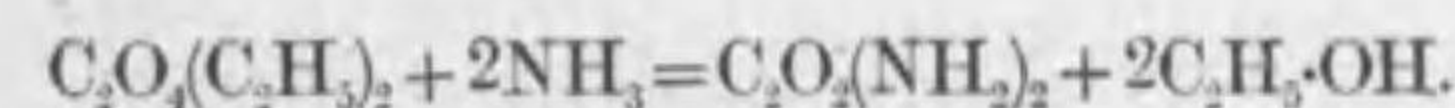
蓚酸エチル (Ethyl oxalate, *Oxalsäures-äthyl*) $C_2O_4(C_2H_5)_2$ は上記のものと同様の方法にて得らる；愉快なる香氣を有する液體にして 186° にて沸騰し、水には溶解難し。有機酸類のメチル-エステルがエチル-、プロピル-、ブチル-等のエステルの常溫に於て液體なる場合に於ても屢結晶性なるは奇なる事實なり。

蓚酸の構造はグリコル、グリコル酸及び蟻酸鹽より此物の生成せらるゝことによりて確定するを得；此酸は二鹽基性酸なり、されば二箇のカルボキシル基を有す。

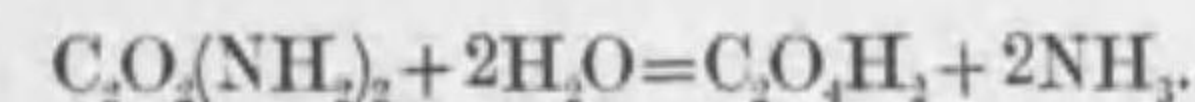
*212頁の脚註をも参照せよ。

蓚酸は酸素に甚だ富める他の化合物と同様に比較的不安定なる化合物なり；その無水物は知られず、然し五鹽化磷にて所理するときは鹽化物 $COCl-COCl$ を生ず。此物は無色の液體 (沸點 64°) にして水により分解して鹽化水素及び炭素の酸化物となる。

オキサミド (Oxamide, *Oxamid*) $\begin{array}{c} CO \cdot NH_2 \\ | \\ CO \cdot NH_2 \end{array}$ はシヤン瓦斯の蓚酸アンモニウムに變ずる際の間生成物なり (345頁)、又蓚酸アンモニウムを熱する時にも生ず。オキサミドを製するには蓚酸メチル或はエチルを濃アンモニアと振盪すべし、此方法はエステル (213頁) よりアミドを製するに一般に使用せらるゝものなり、



此物は無色結晶性にして水に溶解せず；水、アルカリ或は無機酸と熱するときは蓚酸或は蓚酸鹽に變ず、此變化はアセト-アミド (181頁) の受くるものと全く類似のものなり

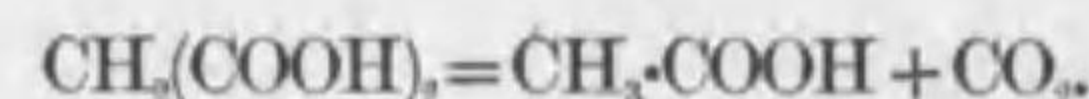


マロン酸 (Malonic acid, *Malonsäure*) $CH_2(COOH)_2$ は蓚酸の次の同族體にして已に記載せり、又クロル醋酸よりそのエチル-エステルを製することも已に記したり (223頁)。

エチル-エステルの代りに遊離の酸を得んと欲せば、クロル醋酸カリウムにシヤン化カリウムの作用によりて生ぜる生成物に二倍容の濃鹽酸を加へ、其溶液を鹽化水素にて飽和すべし；後ち清澄液を沈澱せる鹽化カリウムより傾瀉法によりて分ち、湯浴上にて蒸發乾涸し、残渣につきてマロン酸をエーテルにて抽出すべし。

マロン酸は最初林檎酸 (Malic acid, 277頁) を酸化して製せられたり；故に此名あり。マロン酸は無色結晶性の物質にして容易に水に

溶く；132°にて熔融し、之より高温度にては分解して醋酸及び二酸化炭素となる、

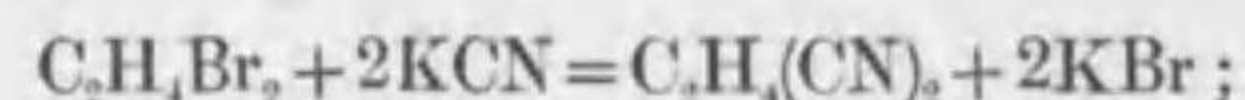


總ての他の二カルボン酸も其二個のカルボキシル基が同一の炭素原子に結合しある場合には單獨にて或は水溶液にて(100-200°に)熱するときに同様の分解をなすものなり。

マロン酸(或はマロン酸エチル)を五酸化燐と熱する時は次酸化炭素(Carbon suboxide) $\text{CO}:\text{C}:\text{CO}$ を生ず、このものは無色の氣體にして水と結合してマロン酸を生ず。

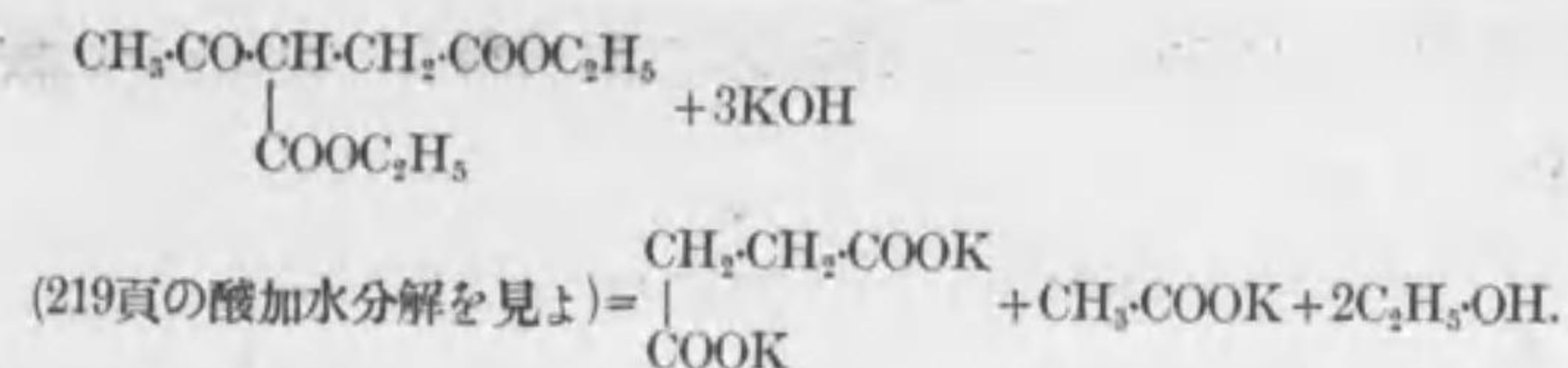
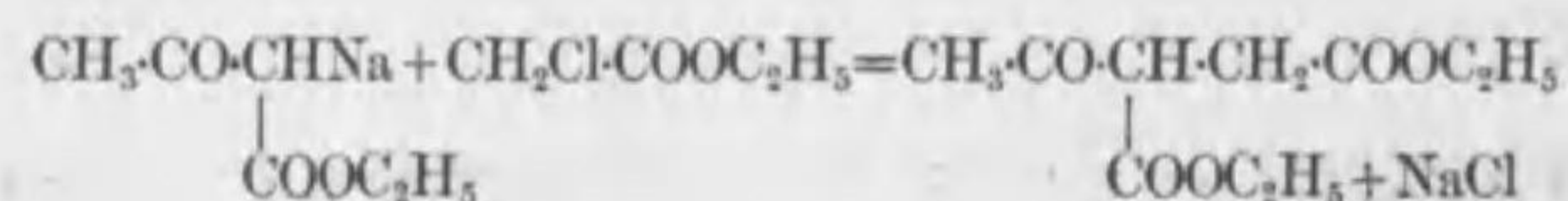
琥珀酸(Succinic acid, *Bernsteinsäure*) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ 或は $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ は琥珀中に存在す又少量には褐炭(化石した木質)、多くの植物、及び動物の或分泌物中にも存在す。此酸は砂糖のアルコール醱酵の際及び多くの他の醱酵の際に生成す；又脂肪を硝酸にて酸化する時にも生ず。

次の方法によりてその元素より合成することを得：炭素と水素とよりアセチレンを製し、之を還元してエチレンとなし、之を臭素中に通じ其處に生ずる二臭化エチレンをアルコール水溶液中にてシアン化カリウムと共に煮沸するときは二シアン化エチレンを生ず、



此化合物をアルカリ或は無機酸と煮沸するときは分解して琥珀酸及びアンモニアを生ず(161頁の脚註参照)。

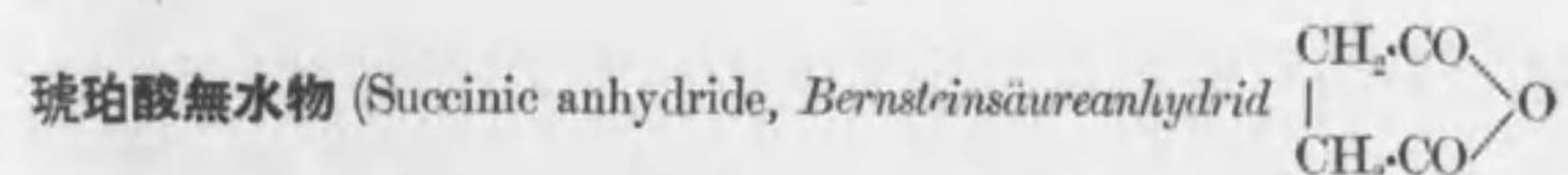
此酸は又合成的にアセト醋酸エチル(或はマロン酸エチル)とクロル醋酸エチルとより製するを得、



琥珀酸は通常琥珀を鐵製レトルト中に入れ蒸溜して製す；暗褐色油状の溜出液を蒸發し、而して汚褐色結晶性の琥珀酸残渣を温稀硝酸中より再結晶せしめて純粹にす。

琥珀酸は無色柱状に結晶し、185°にて熔融し、容易に昇華するものなり；此物は酸性の不快なる味を有し、冷水、アルコール及びエーテル中には極めて少量溶解す。此酸は二鹽基酸にして、アルカリ鹽を除きたる他の鹽類即ち琥珀酸鹽(Succinates)は水に少量に溶くるか或は全く不溶性なり。

琥珀酸の構造は此物の二臭化エチレンより生成すること、及び分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ を有する二カルボン酸の考へ得べき唯一の他の構造はイソ琥珀酸(下を見よ)に與へざる可らざる事實によりて決定することを得べし。

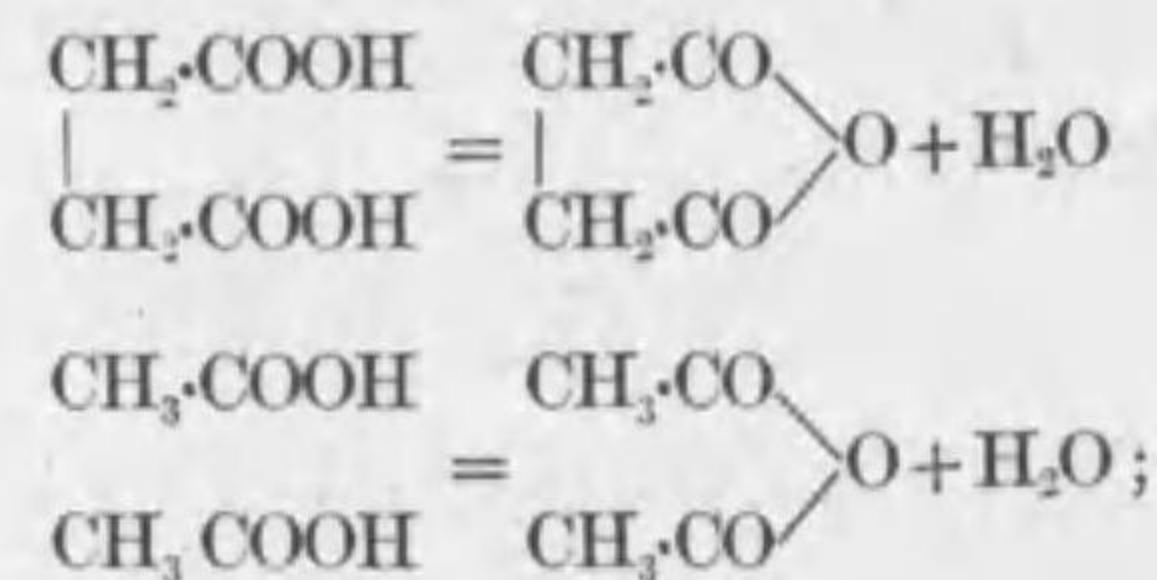


は琥珀酸を蒸溜するときに生ず、然れども酸の大部は變化せず溜出す。此物を製するには酸を酸鹽化燐と暫く熱し後ち蒸溜す。此際生ずる水は酸鹽化燐と化合す、之によりて無水物の再び酸に還らんとするを防ぐを得；酸鹽化燐の代りに五酸化燐、鹽化アセチル或は他の脱水劑を使用するも差支なし。

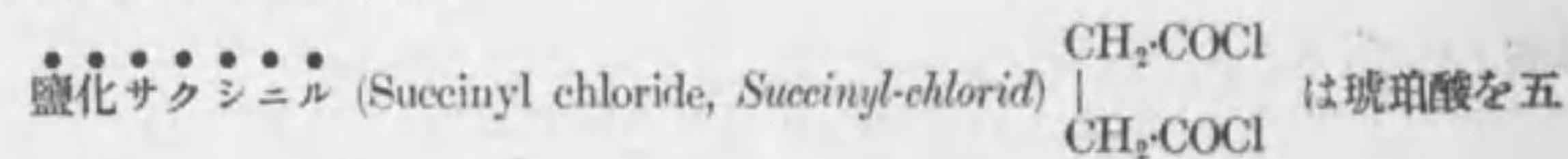
琥珀酸無水物は無色結晶性の物質にして120°にて熔融す；其化學的

性質は脂肪酸の無水物に類す、而して水或はアルカリと煮沸するときは再び琥珀酸、或は琥珀酸鹽となる。

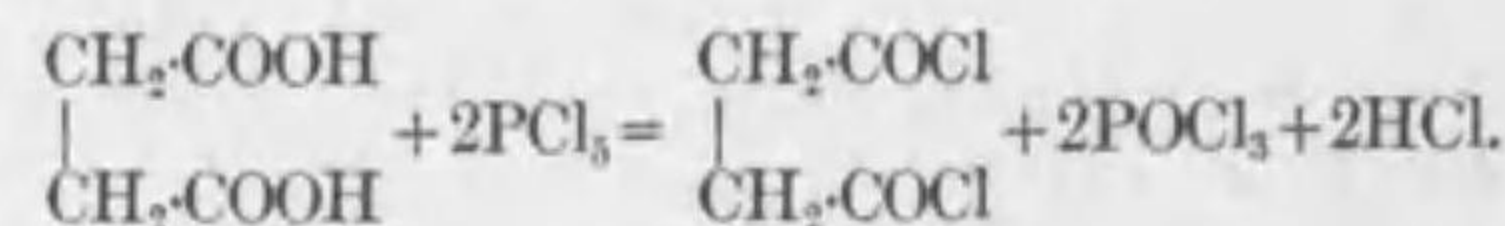
琥珀酸無水物の脂肪酸のそれと異なるは前者は其一分子中より水の一分子を失ひて無水物となるも、後者は二分子より同様の法によりて得らるゝにあり、



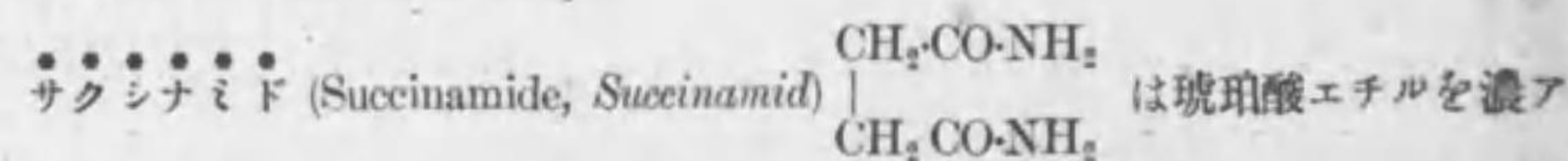
多くの他の二カルボン酸も琥珀酸無水物と同型の無水物を生ず；之を分子内無水物と稱す。



鹽化磷*の二分子を以て處理する時に生ず、其間の作用は鹽化アセチルの生成の變化を想起せしむるものなり、



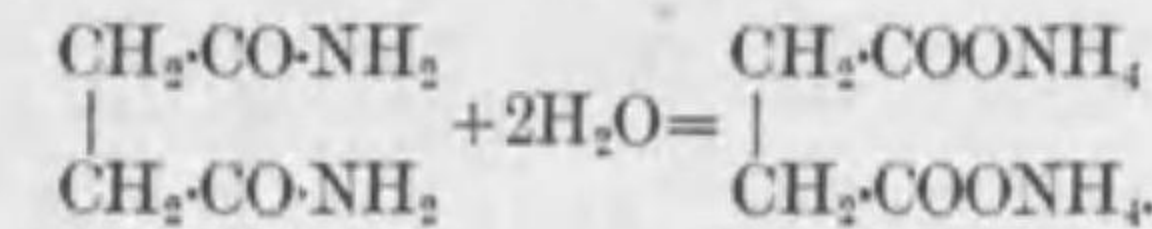
鹽化サクシニルは無色の液體にして190°にて沸騰す、其化學的性質は鹽化アセチルに類似す；後者の如く水、アルカリ及びヒドロキシ化合物によりて分解せられて琥珀酸或は琥珀酸鹽を生ず。



ンモニアと振盪して製す；結晶性の物質にして242-243°にて熔融す、冷水には極

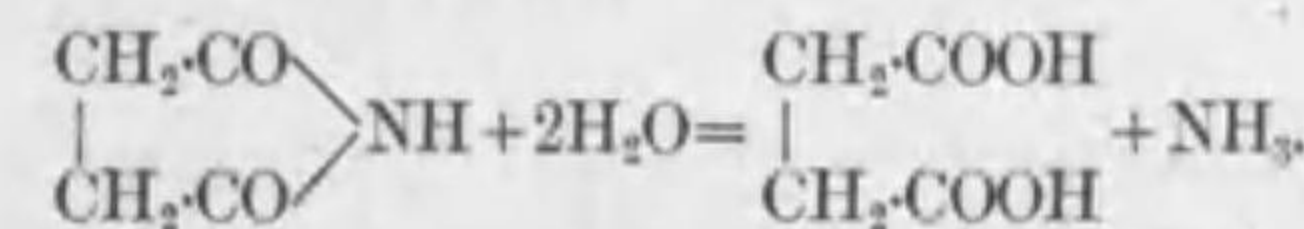
*生成物は恐らく鹽化サクシニルと $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CCl}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{O}$ なる構造式を有する、琥珀酸無水物の二鹽素換成體との混合物なるべし。

めて少量に溶解す。水と熱するときは徐々に琥珀酸アンモニウムに變ず、之れ恰もオキサミドの舊酸アンモニウムに變ずるが如し、



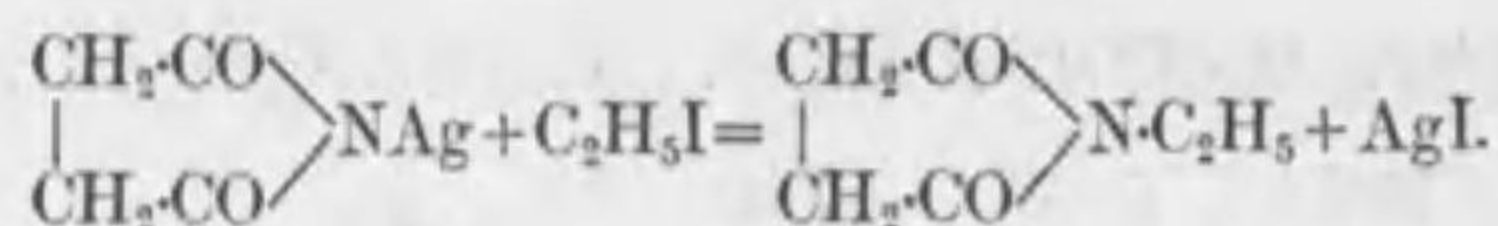
サクシナミドは琥珀酸アンモニウムを蒸溜して得ること能はず、之れオキサミド及びアセト-アミド等がそれ等に相當するアンモニウム鹽を蒸溜して得らるゝと同じからず；此事實は其構造頗る能く類似するも或點に於て甚だ異なる作用を呈することあるを以て類推法によりて未知物質の性質を判斷するは常に安全なりと云ふを得ざることを示すものなり。實際琥珀酸アンモニウム或はサクシナミドを熱するときはサクシニミドに變ずるものなり。

●●●●● (Succinimide, *Succinimid*) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{NH}$ は又琥珀酸無水物を乾燥せるアンモニアの氣流中にて熱する際に生成す；容易に水に溶解、其溶液より一分子の水を取りて結晶す、無水の物質は126°にて熔融す。水、アルカリ、或は無機酸と煮沸するときは琥珀酸に變ず、



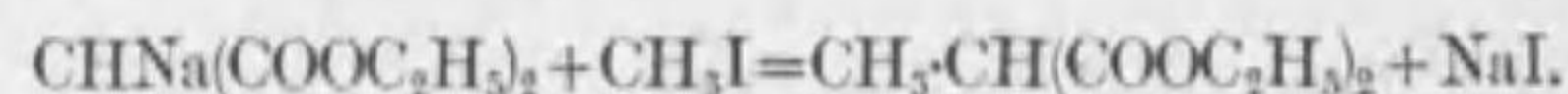
上の式にて表されたるサクシニミドの構造は主として其生成法によりて決定せらる；此物はアンモニアの二換成體と考ふるを得、換言すれば水素二原子を二價の●●●●● $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO-} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO-} \end{array}$ にて置換したるアンモニアと見るを得、さればアミドはアンモニアの一換成體なり。多くの他の二カルボン酸類も其構造サクシニミドと同様なイミド類を生ずるものなり。

サクシニミドは通常の意味に於ての酸にあらずして中性の反應を呈し、又炭酸鹽を分解せず。然れども金屬にて置換し得べき水素の一原子を有す。例へば苛性加里のアルコール溶液をサクシニミドのアルコール溶液中に加ふるときは結晶性の誘導體カリウム-サクシニミド $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{NK}$ を生ず；此化合物は硝酸銀と作用して銀サクシニミドを生ず、之を更に沃化エチルにて處理するときはエチル-サクシニミドとなる、



-CO-CH₂-CO-基内の水素原子はアセト酢酸エチル及びマロン酸エチルに於ける如く金属にて置換され得べきものなることは已に記載したる所なり。サクシニミド及び他のイミドの行爲よりイミド基 >NH の水素原子もイミド基が直接に二箇の >CO 基と結合しある場合には金属によりて置換され得べきものなることを知るを得。化合物の兩種の型に於て金属誘導體は互變異性的エノル型 (それぞれ C(OH):CH- 及び C(OH):N-) (222頁) の置換生成物と見做し得。

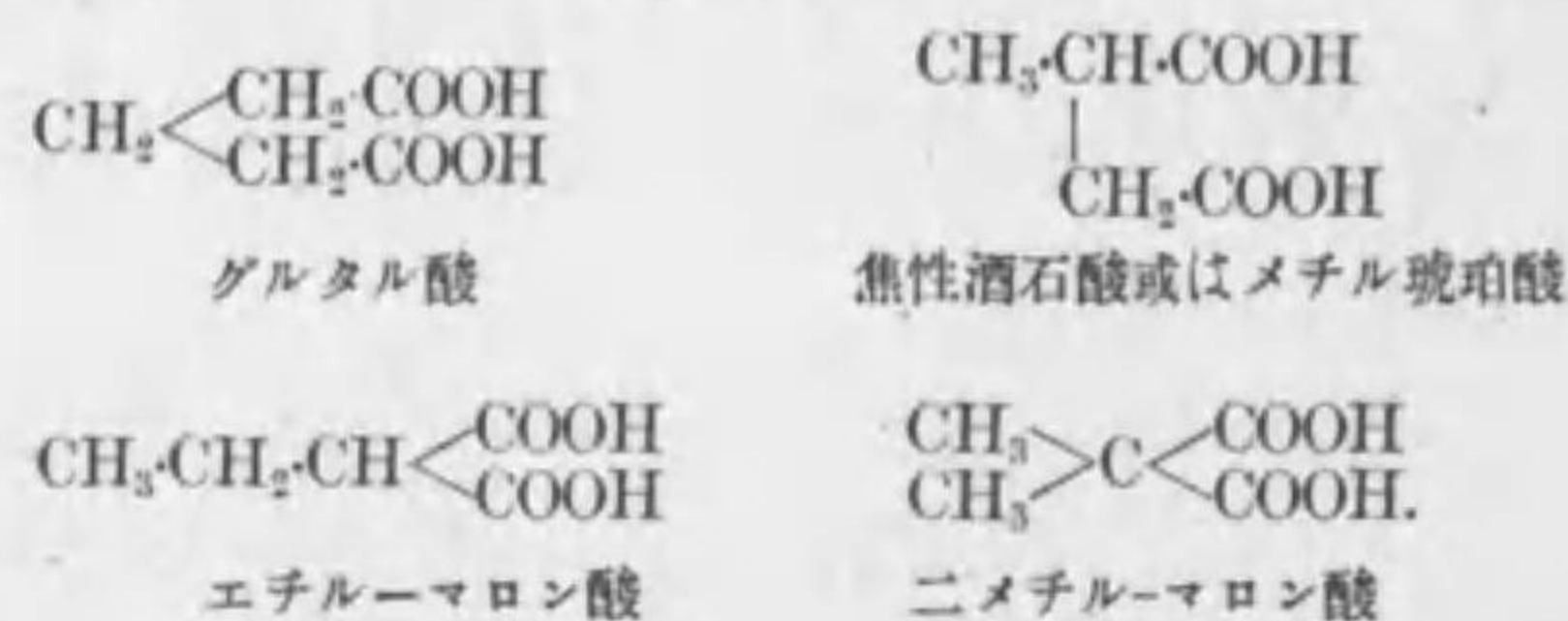
イソ琥珀酸 (Isosuccinic acid, *Isobornsteinsäure*) CH₃-CH(CO₂H)₂ は琥珀酸の異性體なり；此物はマロン酸エチルのナトリウム誘導體のアルコール溶液を沃化メチルにて處理し、生成物を加水分解して得らる、此反應はイソ琥珀酸はメチルマロン酸なることを示すものなり、



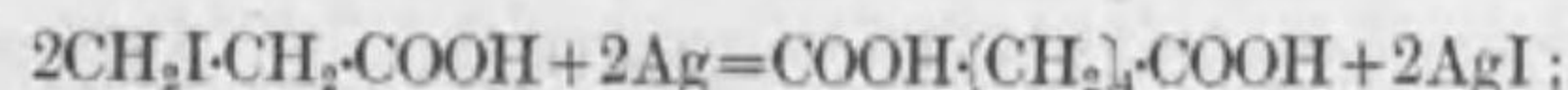
此物は結晶性の物質にして、容易に昇華し、130°にて熔融す；無水物を造らず、單獨に或は水と共に熱するときは分解してプロピオン酸及び二酸化炭素を生ず、之れ恰もマロン酸の醋酸と二酸化炭素とを生ずるが如し、



二カルボン酸類の此列の高級員は種々の異性體を有す；例へば組成 C₅H₈O₄ のものは理論上四箇あるべくして實際悉く知られあり即ち、



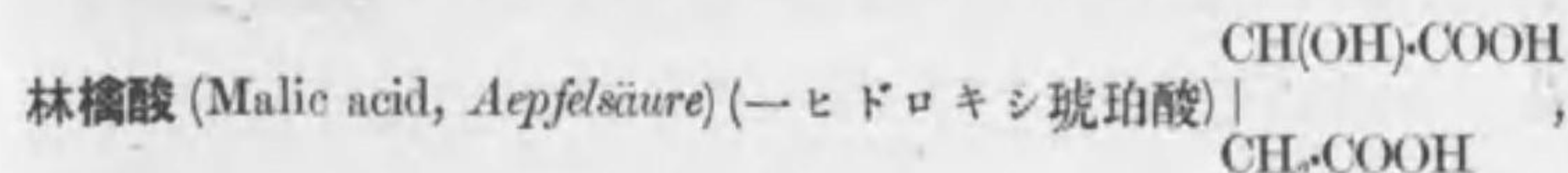
アヂピン酸 (Adipic acid, *Adipinsäure*) C₆H₁₀O₄ は稍重要なるものにして、屢脂肪を硝酸にて酸化して得らる；此物は合成的に β-沃素プロピオン酸を細末狀銀と熱して得べし、此際の反應は沃化メチルにナトリウム或は亞鉛を作用せしめてエタンを造る場合に類似す、



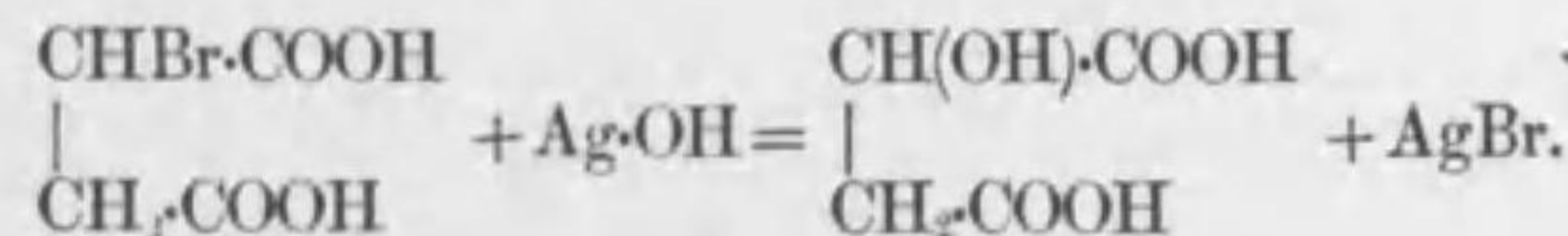
此物は結晶性の物質にして 148°にて熔融す。

●●●●●●●●●●
ヒドロキシ二カルボン酸

蔞酸を除き、今まで記載したる二カルボン酸類は脂肪酸と全く同一の方法によりて置換生成物を造るを得；例へばマロン酸はクロルマロン酸 CHCl(COOH)₂、ヒドロキシマロン酸 HO-CH(COOH)₂ 等に變するを得；琥珀酸はブロム琥珀酸 COOH-CHBr-CH₂-COOH、二ブロム琥珀酸 COOH-CHBr-CHBr-COOH、ヒドロキシ琥珀酸 COOH-CH(OH)-CH₂-COOH、二ヒドロキシ琥珀酸 COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH 等に變することを得るが如し。此等の化合物の或物即ちヒドロキシ誘導體は自然界に存在す、之れ及び其他の理由によりて甚だ重要なものなり。

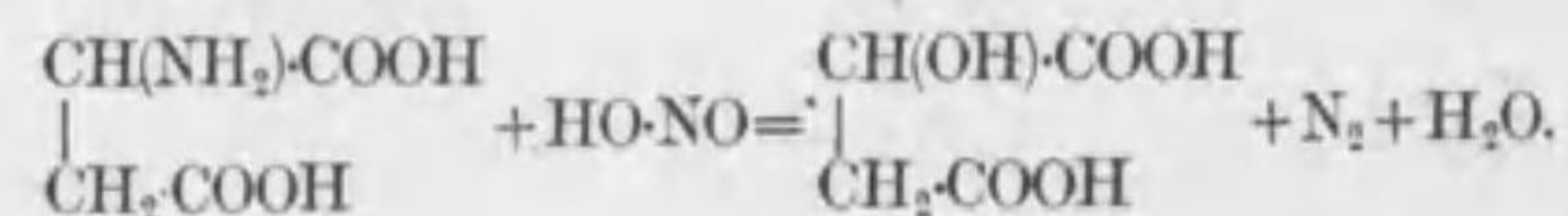


遊離の状態に於てのみならず鹽類の形にても多くの植物特に未熟の林檎 (故に林檎酸の名を得たり) 葡萄及び「ナ・カマド」の子實中に存在す、此酸はブロム琥珀酸を水及び水酸化銀と共に煮沸して得らる、此際の反應は α-ブロムプロピオン酸より乳酸を生ずる時と同様なり。



而してブロム琥珀酸は琥珀酸を臭素化して容易に製するを得 (184頁)。而して琥珀酸は已に記載したる法 (272頁) によりて合成せらるゝを以て林檎酸も亦其組成元素より合成することを得るなり。

林檎酸はアミド琥珀酸即ちアスパラギン酸[石刀柏[アスパラガス]*より間接に得らる化合物]を亜硝酸にて処理し恰も α-アミノ-プロピオン酸より乳酸を製する如くして造るを得べし。

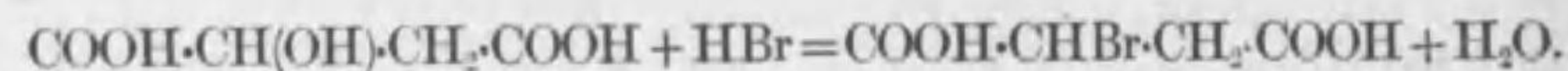
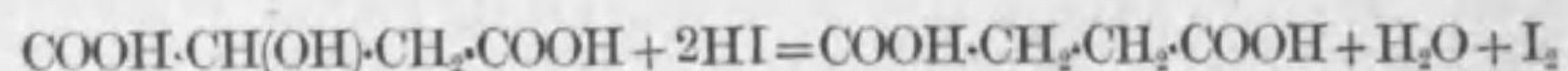


されど此酸は通常未熟なる「ナ、カマド」の子實の汁液より製造せらる。

此汁液を石灰乳と煮沸するときは結晶性の溶解難きカルシウム鹽 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$, H_2O を沈澱す、此沈澱を温き稀硝酸に溶解す；然る後結晶となりて析出する林檎酸カルシウム水素 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)₂Ca, $6\text{H}_2\text{O}$ を理論上必要なる蓚酸を加へて分解し、濾液を蒸發して得べし。

林檎酸は結晶性の潮解し易き物質にして 100° にて熔融す、水及びアルコールには容易に溶解す、されどエーテルには極めて少量溶くるのみ；その金屬鹽及びエステルは餘り重要なものにあらず。

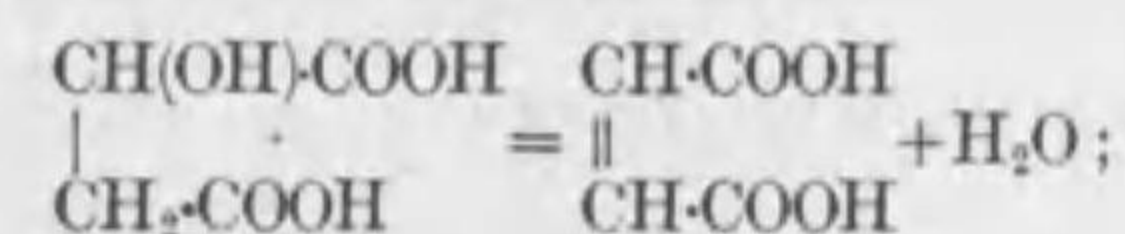
林檎酸の多くの反應は其構造式より豫言することを得（其構造は此物の生成法より決定することを得）、例へば此酸は琥珀酸のヒドロキシ誘導體なるが故に高温に於て沃化水素を用ひて還元するときは乳酸のプロピオン酸に變ずるが如く琥珀酸に變じ；又臭化水素と熱するときは乳酸のブロム-プロピオン酸に變ずると類似の變化をなしてブロム琥珀酸を生ずべしと豫期するを得。此等二つの變化は實際起る所のものなり、



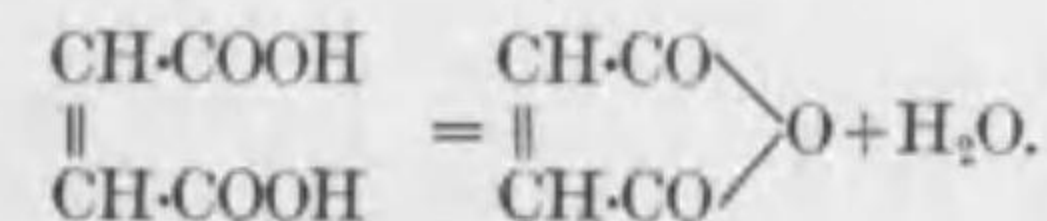
*アスパラギン (Asparagin) $\text{COOH}\cdot\text{CH(NH}_2\text{)}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ はアスパラギン酸アミドにしてアスパラガス中に存在す；而して酸或はアルカリと煮沸するときはアスパラギン酸 $\text{COOH}\cdot\text{CH(NH}_2\text{)}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ に變ず。

植物より得たる林檎酸はブロム琥珀酸より製したるものと精確に同一なる化學的變化をなすと雖も、此等二つの酸は總ての點に於て相一致するものにあらず、而して主として偏光に對する行爲に於て異なる、即ち自然界に存在するものは光學的活性を有す (291 頁)。

林檎酸を永く 130° に熱するときは琥珀酸の場合より豫期し得る如く林檎酸無水物を生ぜずして徐々にフマール酸及び水に變ず、



フマール酸を蒸溜するときは一部は變化せず溜出し、殘部はマレイン酸無水物及び水に變ず、

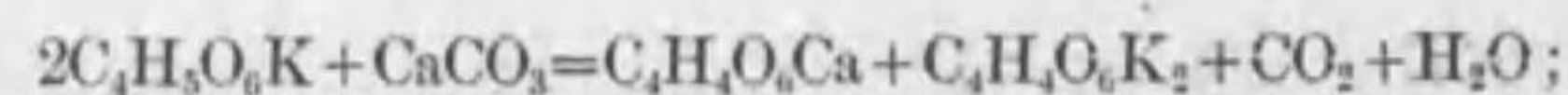


マレイン酸無水物は沸騰水によりて分解してフマール酸と同一の構造を有するマレイン酸を生ず、換言すれば此等二箇の酸は構造式 $\text{COOH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ なる不飽和の二カルボン酸なり；此等二箇の異性體の存在及同様な種類の異性の他の場合はフアントッフ氏 (van't Hoff) 及びウイスリチェヌス氏 (Wislicenus) によりて提出せられたる立體化學異性體の説によりて説明せらるる所のものなり (305 頁)。

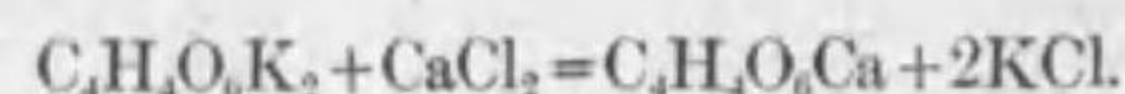
酒石酸 (Tartaric acid, Weinsäure) (二ヒドロキシ琥珀酸) $\begin{array}{c} \text{CH(OH)-COOH} \\ | \\ \text{CH(OH)-COOH} \end{array}$

は最も普通に存在する植物酸の一にして葡萄、「ナ、カマド」の子實、及び他の果實中に含有せらる；葡萄汁の酸酵の後期に於て酒石 (Argol) 即ち不純なる酒石酸カルシウム水素の多量を沈降す、市販の酒石酸は此鹽より得るものなり。

此粗製の有色沈降物は先づ温水より再結晶せしめ然る後その水溶液を炭酸カルシウムと煮沸するときは不溶性の酒石酸カルシウムは沈澱し、中性酒石酸カルシウムは溶液中に残る。

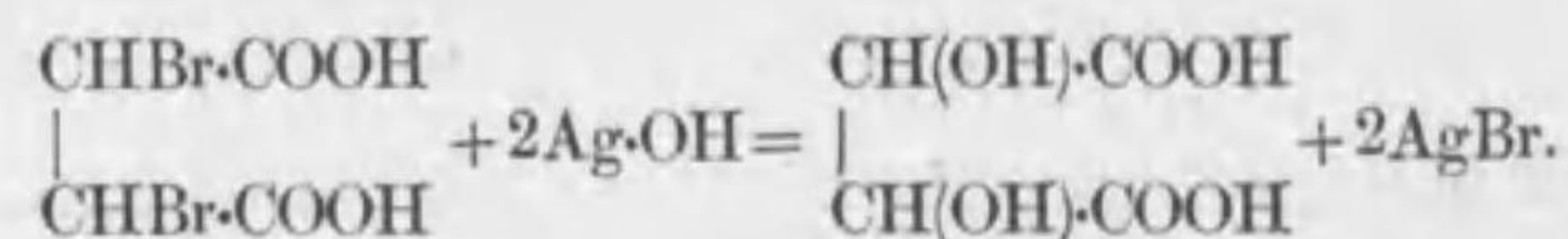


カルシウム鹽を分離し、溶液を鹽化カルシウムにて處理するときは酒石酸カルシウムの第二回の沈澱を得、

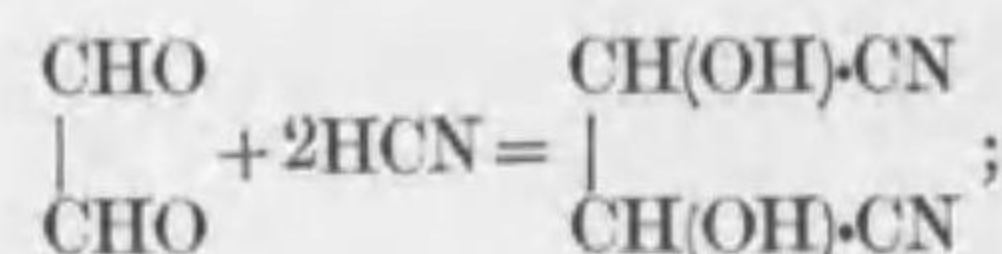


此等二回の操作によりて得たる酒石酸カルシウムを水にて洗ひ、稀硫酸の計算量を加へて分解す；最後に濾過したる酒石酸の溶液を蒸發し結晶せしむ。

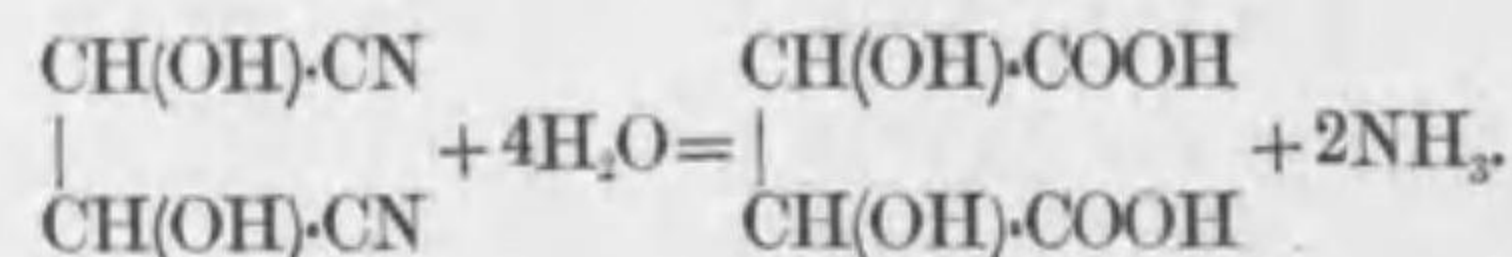
酒石酸は琥珀酸より林檎酸の合成に用ひたると同様の反應によりて合成することを得、従つて其組成元素より得らる；即ち先づ琥珀酸を臭素及び赤磷(184頁)を以て處理して二ブロム琥珀酸を造り、此二箇の臭素原子を通常の法によりて二箇の水酸基にて置換すべし、即ち二ブロム誘導體を水及び酸化銀と熱するなり、*



酒石酸は又合成的にグリオキザル(258頁)より造るを得、之れ後者は他のアルデヒド類の如くシヤン化水素と直接に結合するによる、



斯くして得たる二シヤンヒドリンは無機酸によりて分解して酒石酸†を生ずること恰も二シヤン化エチレンが琥珀酸を與ふるが如し、



*此方法によりて得たる酒石酸は光學的に不活性にして、ラセミ酸とメソ酒石酸との混合物なり(301頁)。

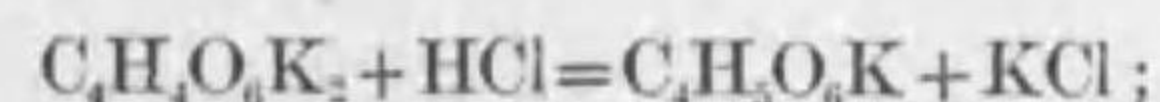
†此酸も亦光學的に不活性にして、此所に用ふる酒石酸なる名は二ヒドロキシ琥珀酸の意なり。

酒石酸(酒石より得たる)は大なる透明の結晶にして容易に水及びアルコールに溶解す、されどエーテルには不溶性なり；約167°にて熔融す。されど同時に分解が起るために其限界劃然たらず。

永き間約150°に熱するときは酒石酸無水物 $C_4H_4O_6$ 及び他の種々の化合物に變ず、乾溜するときは焦げて種々の生成物を生ず、焦性ラセミ酸(222頁)及び焦性酒石酸(276頁)も其中にあり。

酒石酸は他の二カルボン酸類の如く正鹽及び水素鹽を造る、而して其或物は甚だ重要なものなり。

正酒石酸カリウム (Normal potassium tartrate) $C_4H_4O_6K_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ；此物は冷水に容易に溶解す、之れ唯少量に溶解する酒石酸カリウム水素 $C_4H_5O_6K$ と異なる所なり、後者はカリウム鹽の濃厚なる中性溶液に酒石酸の過剰を加ふるときに沈澱*す(カリウムの檢出に用ふ)、又正酒石酸カリウムの水溶液を無機酸にて處理するも亦然り、



此沈澱は市場に酒石或は酒石英 (Cream of tartar) と呼ばるゝものなり。

酒石酸カリウム-ナトリウム (Potassium sodium tartrate, Rochelle salt) $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ ロッセル鹽或はセーニエツト鹽 (Seignettesalz) は酒石酸カリウム水素を炭酸ナトリウムにて中和し後ち之を濃厚にして得らる；此物は大なる透明の結晶を造る、而してフェーリング氏液 (Fehling's solution) を造るに用ひらる (324頁)。

酒石酸カルシウム (Calcium tartrate, Weinsaures-calcium) $C_4H_4O_6Ca \cdot 4H_2O$ は可溶性のカルシウム鹽を酒石酸鹽の中性溶液に加ふるとき沈澱

*硝子棒にて攪拌するときは沈澱を促進す。

として生ず；此物は苛性加里溶液には容易に溶解す，されど煮沸するときは再び沈澱す，此反應は酒石酸を検出するに用ひらるゝものなり。

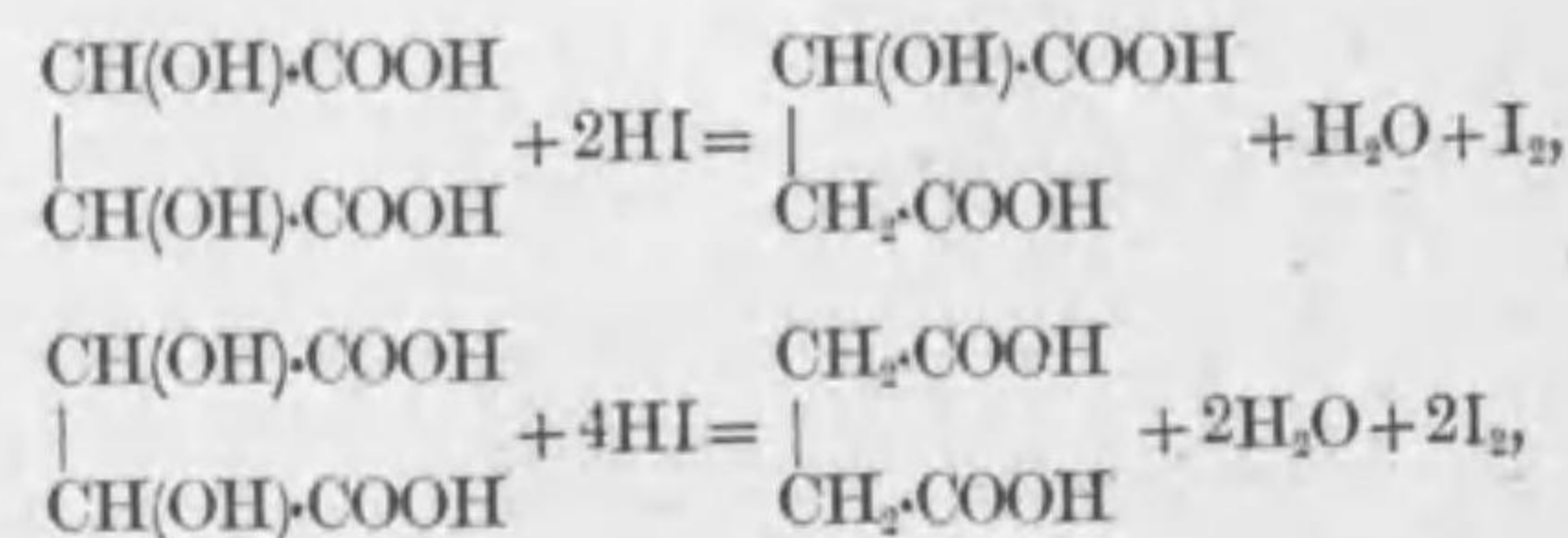
吐酒石或は酒石酸カリウム-アンチモニル (Tartar emetic, *Brechweinstein* 或は Potassium antimonyl tartrate, *Weinsaures-kalium-antimonyl*) $C_4H_4O_6K(SbO)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ は酒石酸カリウム水素を酸化第一アンチモン及び水と煮沸して得らる；容易に水に溶く，此物は吐劑として醫藥に，又媒染劑として染色術に使用せらる。

酒石酸或は酒石酸鹽の檢出法は次の理由に基く，

(a) 固狀化合物を單に熱するときは急に炭化して砂糖を燃したるとき臭氣を發する事，また此物を濃硫酸と共に熱するときも炭化して二酸化硫黄及び炭素の酸化物を生ずる事。(b) 中性溶液が酸化銀のアンモニア性溶液と共に銀鏡を生ずること。(c) 其中性溶液が冷鹽化カルシウム溶液に對する作用及び苛性加里液中に於ける此沈澱の溶解度。

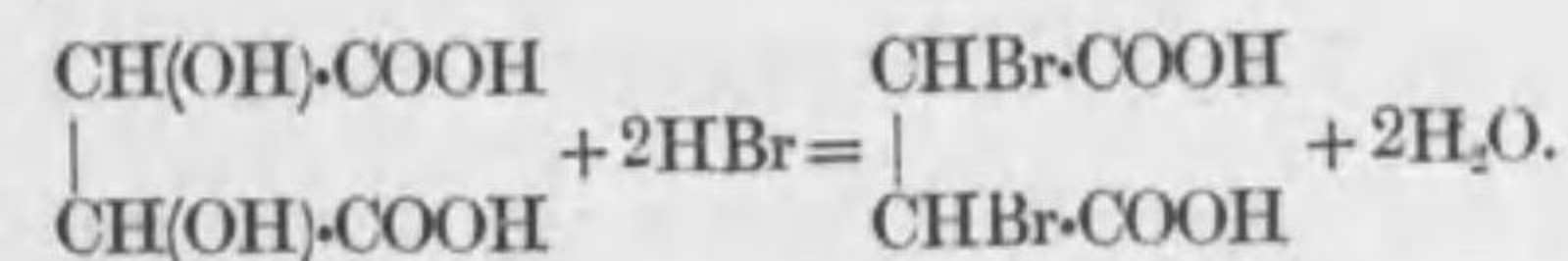
酒石酸の構造を上記したる式にて表し得ることは此物の生成法より知り得べし；即ち此酸は琥珀酸の二ヒドロキシ誘導體にして恰も林檎酸が同一化合物の一ヒドロキシ誘導體なるが如し。

酒石酸を沃化水素酸にて還元するときは最初林檎酸に，次に琥珀酸に變ず，

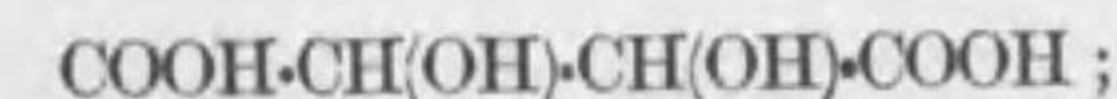


されど濃き臭化水素酸と熱するときは期待する如く二ブrom琥珀酸を

生ず，



酒石酸に四種の劃然區別し得べき異性體の知られあることは注意すべきことなり—即ち右旋性酒石酸(酒石より得る化合物)，左旋性酒石酸，ラセミ酸，及びメゾ酒石酸之なり。此等四種の化合物は同一の構造を有す—換言すれば此等は總て琥珀酸の二ヒドロキシ誘導體にして次の式にて表さるべきものなり，



されど此等は或物理的性質を異にす例へば結晶形，溶解度等の如し，されど其最も格段なるは偏光に對する行爲なり；此等の物理的に異なる異性體間の關係は次章に論ずべし。

ヒドロキシ三カルボン酸

枸橼酸 (Citric acid, *Citronensäure*) $C_6H_8O_7$ は酒石酸の如く遊離狀にて多くの果實の汁液中に存在す；即ち比較的少量にレモン中に，又少量には未熟のスグリ，莓類及び他の果實中に存在す。

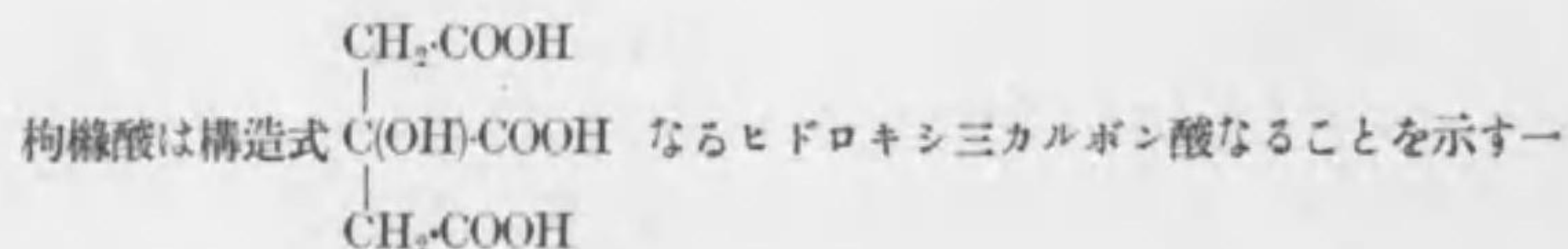
レモン汁から少量に此物を製するにはレモン汁を最初煮沸して蛋白質を凝固沈澱せしめ，然る後炭酸カルシウムを加へて溶液を中和す；温溶液より沈澱するカルシウム鹽を水にて洗ひ，稀硫酸の理論上必要な量にて分解し，硫酸カルシウムを除去したる濾液を蒸發結晶せしむ。

又葡萄糖溶液を酵母シトロミセテス (*Citromycetes*) を以て醗酵せしめて製するを得。

枸橼酸は水の一分子を含んで大なる透明の結晶となる。100°にて熔融す，されど約130°に至るまで結晶水を失はず；水には容易に溶け又

アルコールにも可なり溶くるもエーテルには溶解せず。酒石酸及び多くの他の有機酸の如く、或金属の水酸化物がその鹽類の溶液中より沈澱するを妨ぐる性質を有す。例へば鹽化第二鐵、及び硫酸亞鉛の溶液は枸橼酸の存在する場合に於ては苛性加里或はアンモニアによりて沈澱を生ずることなし；此性質を有する爲めに枸橼酸及び酒石酸は分析術及び捺染術に使用せらる。

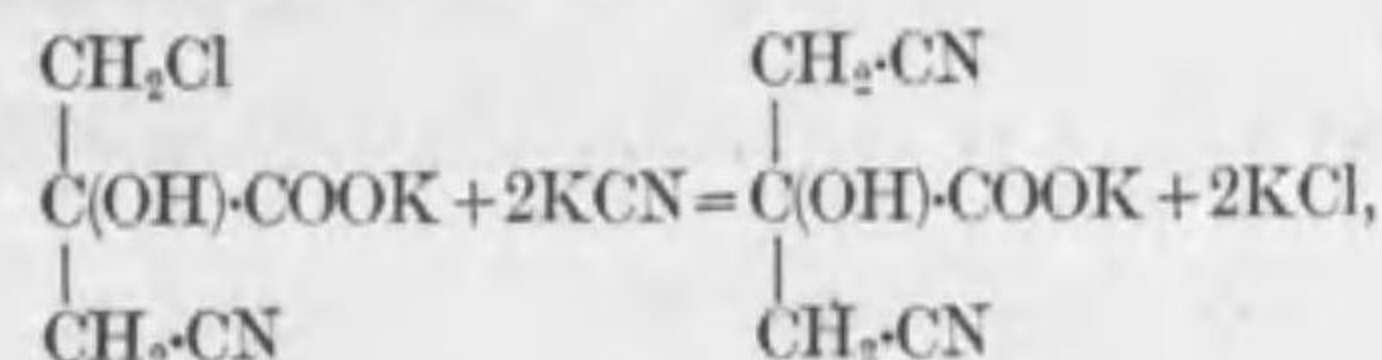
枸橼酸は三カルボン酸なるを以て、磷酸の如く三種の鹽を造る、例へば三種のカルウム鹽 $C_6H_5O_7K_3$, $C_6H_5O_7K_2$, $C_6H_5O_7K$ 等を造る、此等は悉く水に容易に溶解す。枸橼酸カルシウム $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 \cdot 4H_2O$ は冷水に容易に溶くるを以て、枸橼酸鹽の中性稀薄溶液にカルシウム鹽の溶液を加ふるも沈澱を生ぜず；されど熱すれば結晶性の沈澱を生ず、之れ此鹽は冷水よりも温水に溶解難きに由るなり。此の行爲及び沈澱の苛性加里液に不溶性なる事實は酒石酸と區別し得る點なり。單獨に熱すれば枸橼酸は炭化し、刺戟性の蒸氣を發す、されど砂糖を焼きたる如き臭氣を放つことなし；枸橼酸は濃硫酸と徐に熱するも直ちに炭化せず、之れ又酒石酸と異なる所なり。



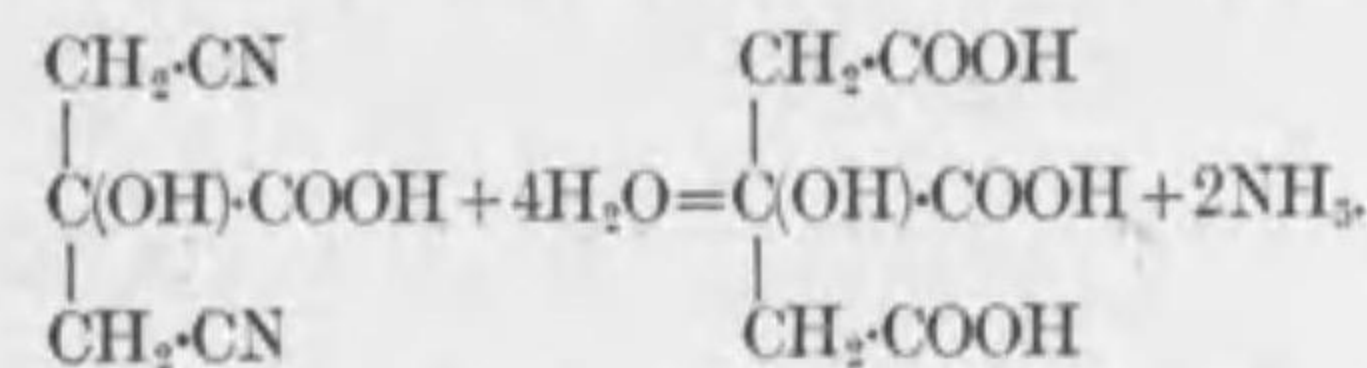
連の反應によりて合成的に得らる。

對稱二鹽素アセトン $CH_2Cl-CO-CH_2Cl$ はグリセリル $\alpha\alpha$ -ニクロ、ヒドリン(311頁)をクロム酸にて酸化して得らるゝものにして、他のケトン類の如くシアン化水素と結合してシアンヒドリン $(CH_2Cl)_2C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array}$ を造る；此物は多くの他の-CN基を有する化合物の如く沸騰せる無機酸類によりてカルボン酸 $(CH_2Cl)_2C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$

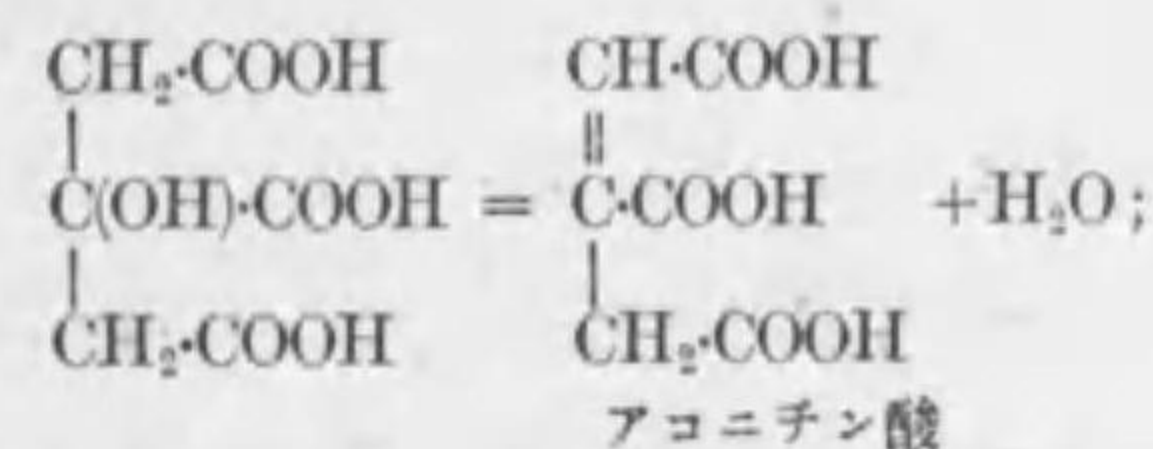
に變ず。此酸中にある二個の鹽素原子は酸のカルウム鹽をシアン化カルウムと熱して-CN基にて置換することを、



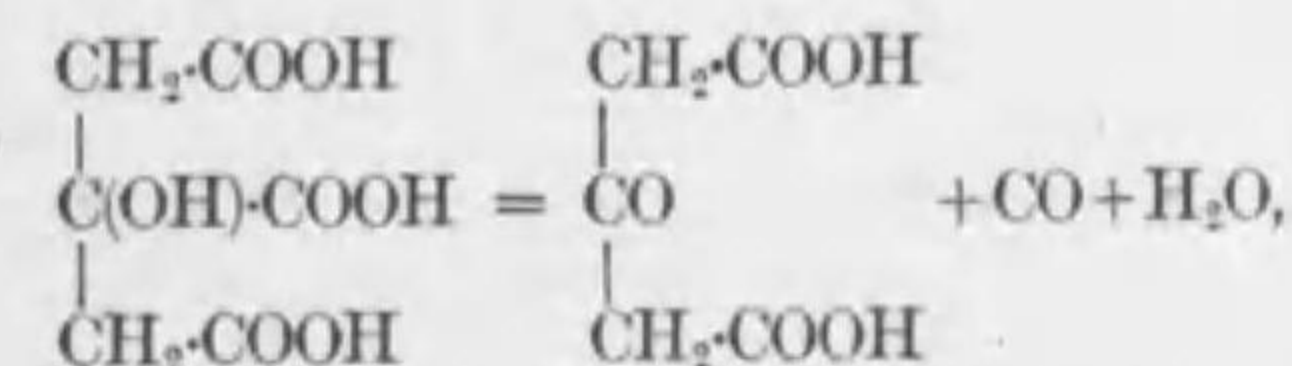
而して此ニシアン誘導體は之を鹽酸と煮沸するときは枸橼酸に變ず、



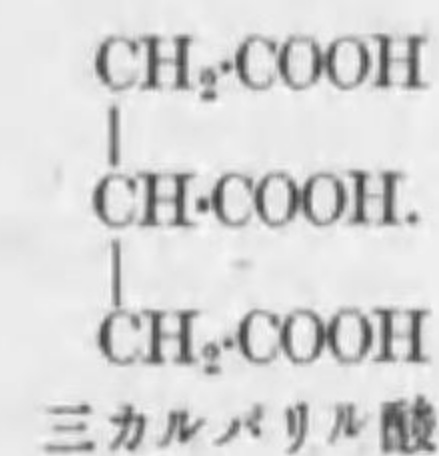
枸橼酸の構造につきての此見解は此化合物の總ての反應によりて證明せらるゝものなり；水酸基一個を有することは枸橼酸エチル $C_6H_4(OH)(COOC_2H_5)_3$ が鹽化アセチルと作用して一アセチル誘導體を生ずる事實により證明せらる。枸橼酸を單獨に175°に熱するときはアコニチン酸に變ず之れ 恰も林檎酸のフマル酸に變ずるが如し、



此物を注意して硫酸と熱するときは一酸化炭素を發生してアセトン二カルボン酸を生ず、



又沃化水素にて還元するときは三カルバリル酸 (Tricarballic acid) に變ず、



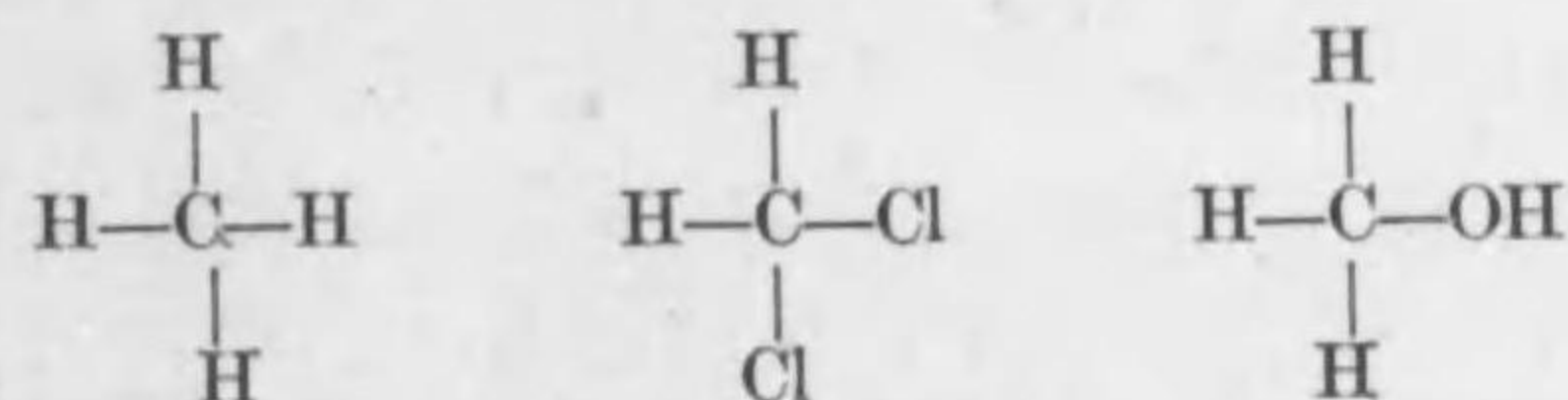
アセトンニカルボン酸エチルはナトリウム誘導體を造り、それはアセト醋酸エチルのその如く有機合成に非常に多く用ひらる。

第十四章

立體異性

炭素化合物の研究に當り構造式を常用すべきことは前章に於て大に愆憑したる所なり之れ斯種の式はそれが表はす物質の化學的行動に基きて造られたるものにして従つて其等の物質の化學的性質の縮圖なればなり、然るに普通の分子式は此等を表示する所なく且つ甚だ記憶し難し、構造式の或る制限されたる意義を有することも又已に説述したる所なり；斯くして任意二個の記號間に引かれたる線は實驗上確め能ふ範圍に於て此等の記號が表はす格段なる原子が直接相結合すとの結論を表明するものたるに過ぎず。

されば次の如き式を使用するも、



分子の實際の形は如何なりやとの或觀念を與へ或は分子中の總ての原子が同一平面上にあることを示さんと欲するものなりと想像すべからず；斯の如き假想は事實により支持せられざるのみならず且つ後に記する如き多くの考察より不正なることが證せらるゝものなり。

有機化合物の研究進歩し構造につき多くの注意を拂ふに至りたるとき通常の構造式にては解説することを得ざる異性體が発見せらるゝに至れり；此等の一例として模範的なる酒石酸を思考すべし。

葡萄汁より得たる酒石酸 $C_4H_6O_6$ は光學的活性を有す—換言すれば其溶液は偏光の偏光面を回轉する性質を有す。此酒石酸の精製の際に得らるゝ母液は一種の酸を含有し、もとはバラ酒石酸と稱せられしが今日はラセミ酸と名けらる；此酸は化學的性質に於て酒石酸と全く同一なるを以て同一の構造式を有すべきこと明かなり；されどラセミ酸は其物理的性質に於て酒石酸と異り其溶液は偏光に對して作用なし。

偏光の性質及び光學的活性の化合物の試験に用ひらるゝ機械即ち偏光計 (Polarimeter) は物理學教科書に記載せらるゝも偏光計の使用法を熟知せざるものゝために次に記述せん。

熔融せる鹽化ナトリウムをブンゼン燈にて熱して得らるゝ單色光を偏光計にて檢し器械の目盛を零位におくときは垂直線にて兩分せらるゝ輝ける圓板を觀察すべし、而してこの圓板の兩半面は等しき明るさを有すべし；若しも垂直線が明瞭ならざる時は接眼鏡によりて焦點を調節すべし。偏光計管を光學的活性を有する物質の溶液にて充し機械中に裝置し焦點を調節する時は輝ける圓板の半面は他の半面より暗くなるべし。邊緣にギザギザのある螺子頭(水平に置かるゝを常とす)により接眼鏡を固定せる可動性目盛板を物質が右旋性なるか或は左旋性なるかに従ひ右或は左に廻轉し圓板の兩半面が等しき明るさを有するに至らしむべし。度盛圓板が零位より廻轉せる角度は廻轉角(+或は $-\alpha_D$)なり。溶液が完全に清澄にして光線が良好ならざれば満足なる觀測は行ふことを得ず；5—10回の觀測を行ひその平均をとる；器械の零位は同様に補正せざるべからず。

物質の比旋光度とは物質の長さ—デシメートルなる層によりて生ずる廻轉角度 α を物質の比重にて除したもにして $[\alpha]_D$ にて表はさる、*従つて $[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{l \times \text{比重}}$ 、 l は偏光計管(通常2デシメートル)中の液層の長さをデシメートルにて表はしたるものなり。

固体の場合に於て比旋光度は物質を溶液となして測定するを普通とす；既知の

*Dなる文字はナトリウムのスペクトルの輝線を示す(キッピン及びパーキン著新説無機化學(丸善發行)スペクトル表参照)。

濃度の溶液につき測定し溶液1c.c.中に試料の1瓦を含有する溶液によりて生ずべき回轉度を算出す。この目的には固体の一定量(通常約0.5瓦)を20—25c.c.入のフラスコ中に溶媒にて流し込み、フラスコの刻度線迄液を充し全體をよく混和し偏光計管中に充たす。比旋光度は $[\alpha]_D = \frac{\alpha_D \times 100}{l \times p}$ なる式にて計算せらる、茲に p は溶液100c.c.中に於ける物質の重量なり。比旋光度は溶媒及び温度によりて變更す。分子旋光度 $[M]_D$ は $\frac{[\alpha]_D \times \text{分子量}}{100}$ なり。

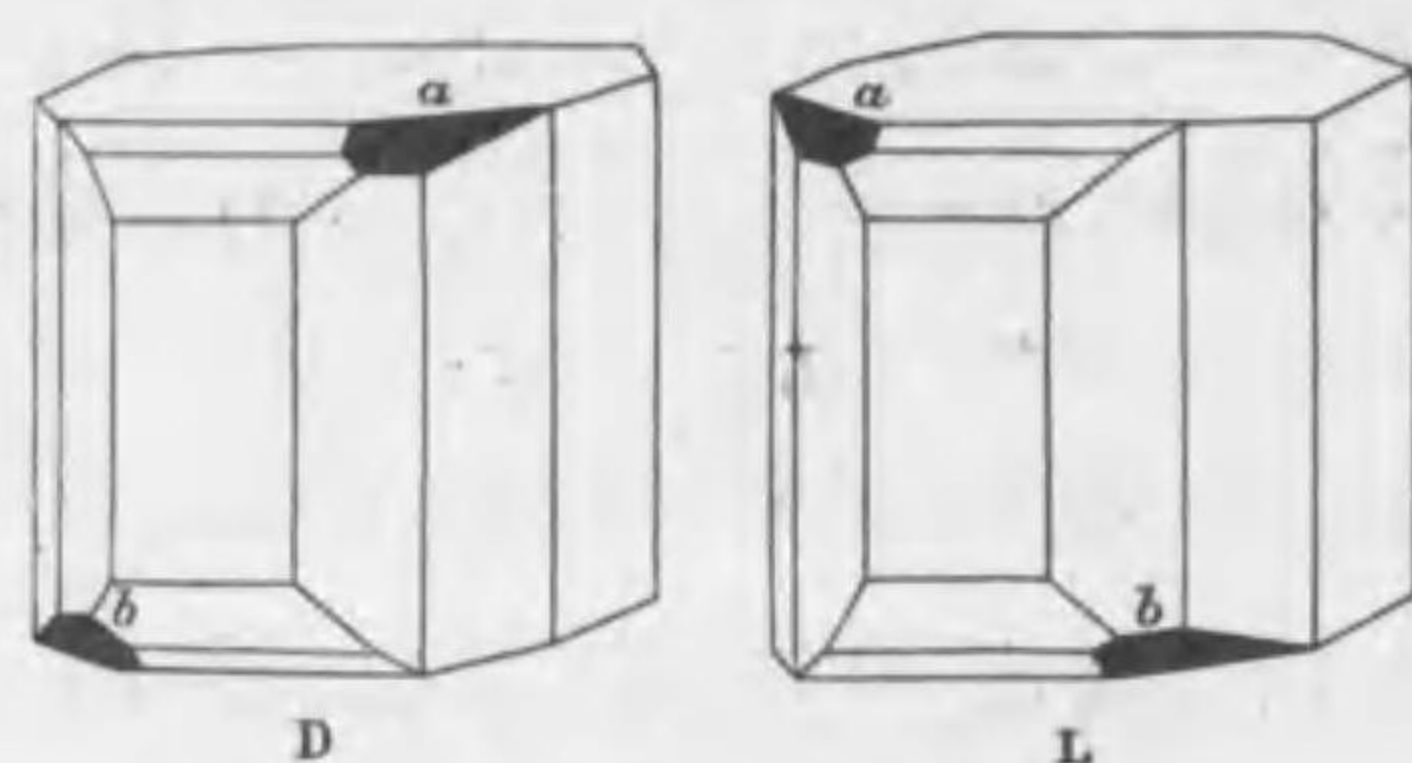
此等二種の酸より組成 $C_4H_6O_6NaNH_4 \cdot 4H_2O$ のナトリウム—アンモニウム鹽を得べし；此等の鹽は酸類自身の如く偏光に對して其作用を異にす即ち水溶液に於て酒石酸の鹽は右旋性(dextro-rotatory)にしてラセミ酸のそれは光學的に不活性なり。

一時は此性質は此等二鹽類間の唯一の差異と思考せられたりしも1848年に至りバストール氏(Pasteur)は此等二鹽は尙其結晶形を異にする事實を發見せり；彼は酒石酸より得たる鹽の完全なる結晶は總て結晶D(第25圖)に示す如く或格段なる有様に排置せられたる或小なる面(a, b)を有するを見たり(圖中此等の格段なる面は暗色となせり)；之に反しラセミ酸より得たる鹽の結晶は二種ありて一は酒石酸鹽のそれと同一にして他は結晶L(第25圖)に示す如く排置したる格段なる面(a, b)を有す。

セラミ酸より得たる此等二種の結晶は實際相互に物體とそが鏡に映する像との關係を有するを見たり；左手を鏡の前面に置けば其映像は右手なり、又右手の影は左手なり；同様にD結晶(第25圖)を鏡面前に置けば其映像は直接見たるL結晶と全く同一なり。

バストール氏は此等二種の結晶の存在を觀察したる後混合物中より其各を摘取し二部に區分したり；然る後二部を別々に水に溶解し偏光

計を用ひて此等溶液を試験せり。其一溶液は右旋性にして一即ち偏光の偏光面を右方に回轉せり—他は左旋性なりき。



第二十五圖

バストール氏は此非常に重要な発見を注意して追究し次に下の事實を見出せり、ナトリウム-アンモニウム鹽の一(右旋性なるもの)は總ての點に於て通常の酒石酸と全く同一なる酸を與へ、他の鹽(左旋性なるもの)は其化學的性質は通常の酒石酸と全く同一なるも偏光の偏光面を左に回轉すること同一濃度の酒石酸溶液の右に回轉する度と精確に同一なる酸を與へたり、彼は尙又酒石酸のシンヨニン鹽を熱し他の變形酒石酸(メゾ酒石酸)*を得たり、此酸はラセミ酸の如く光學的に不活性なり、されど此酸よりは唯一種のみにして然かも此鹽は已に得たる鹽類と相異す。斯くして四種の異性酒石酸は知らるゝに至れり而してそれ等の化學的行動より判すれば總て同一の構造式 $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ にて表はさるべきものなり。

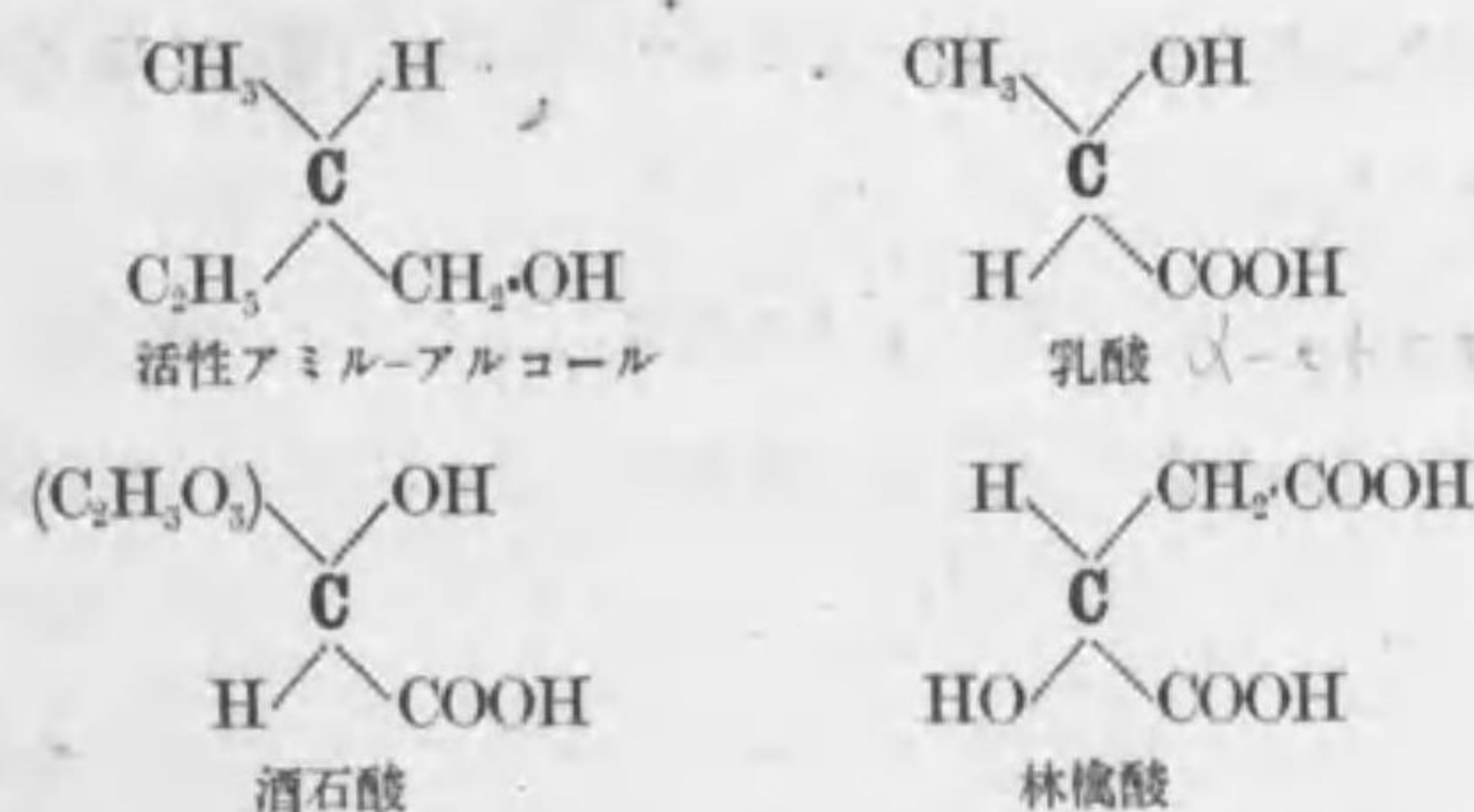
之れ及び之に類似の異性の簡單なる説明は1874年殆んど同時にされ

*爾後此酸は右旋性酒石酸を少量の水と共に 165° に熱して最も便利に得らるゝことを発見するに至れり(301頁)。

ど別々にルベル氏 (Le Bel) 及びファンツフ氏 (Van't Hoff) によりて提出せられたり。

此等の化學者は次の結論に達したり：溶解したる物質の場合に於て光學的活性は分子構造に關係するものにして一物質が光學的活性を有するは其分子中少くも一箇の炭素原子が四箇の異なる原子或は基と直接に結合しあるときに限る。

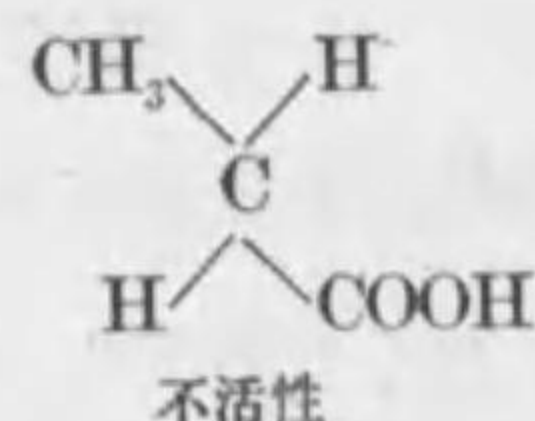
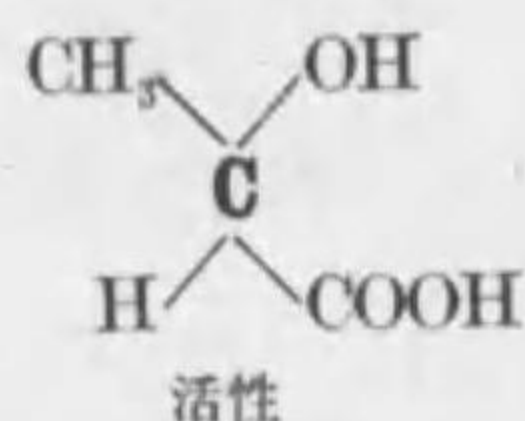
光學的活性を有する種々なる化合物につきてその構造式を検するときは各の場合に於て分子中少くも一箇の炭素原子——即ち太く印刷せる——は異なる四箇の原子或は基と直接結合するを見る；斯の如き炭素原子を不齊炭素原子 (Asymmetric carbon atom) と稱し、かゝる原子を含む分子を不齊分子と稱す。



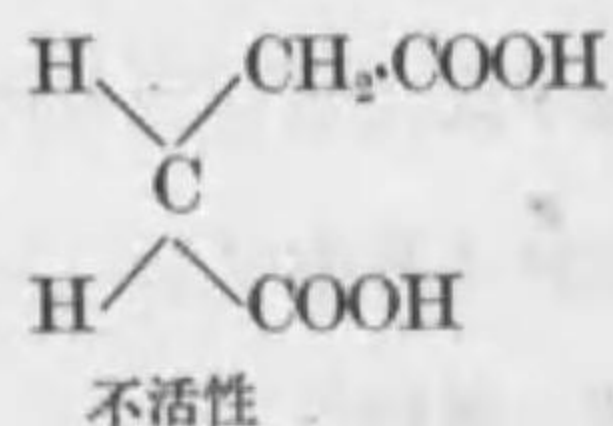
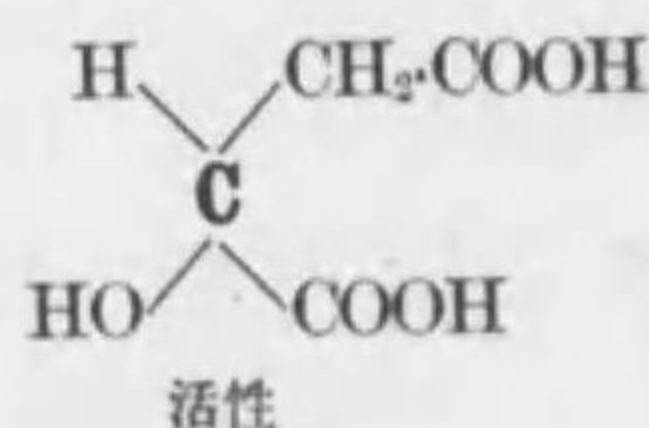
偏光の偏光面を回轉する此性質は分子の不齊に歸すべきものなることは既知構造の光學的活性を有する總ての化合物の不齊炭素原子を有する事實及び若し任意の方法によりて分子の不齊を滅却するときは偏光面を回轉する能力も亦消滅する事實によりて實驗的に證明せらる。

例へば肉乳酸 (Sarcocactic acid, *Fleischmilchsäure*) (262頁) は光學的活性を有す、されど沃化水素を用ひて之を還元する時はプロピオン酸に

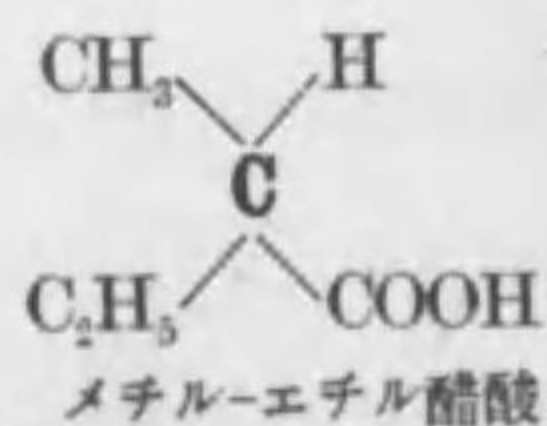
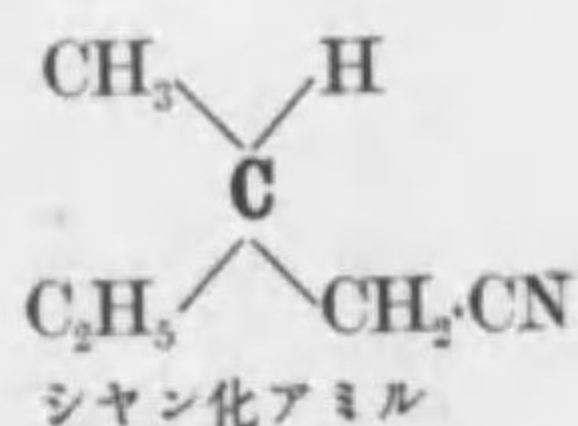
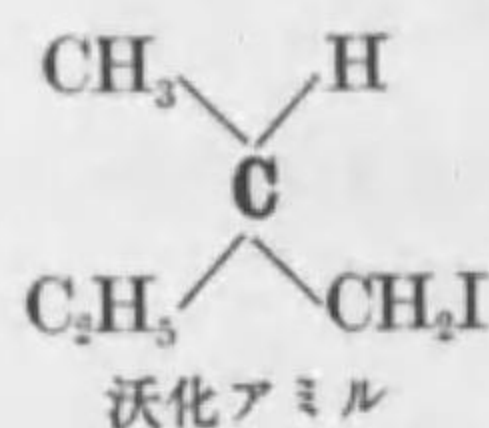
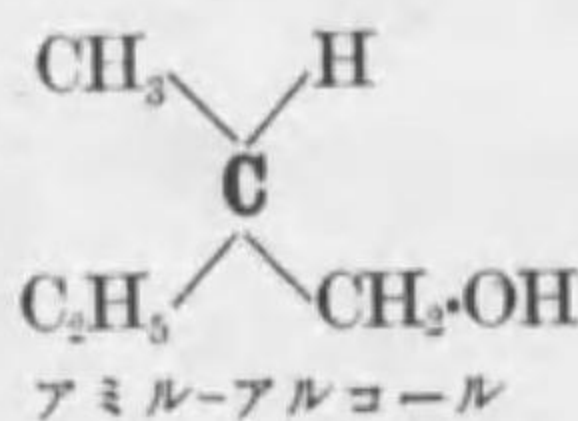
變じ不活性となる之れ四箇の異なる原子若しくは基と結合せる炭素原子を有せざるに至るを以てなり。



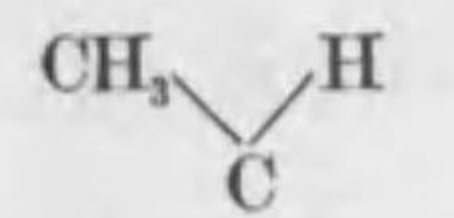
又林檎酸も光學的活性を有す、されど還元するときは不活性なる琥珀酸に變ず、



尙一層教訓的の場合には旋光性アミル-アルコール (115頁) 及び下記の誘導體によりて與へらる、



旋光性アミル-アルコールより普通の反應によりて製せられたる此等の物質は光學的活性を有す、何となれば此等は尙不齊團を有するを以てなり；されど沃化物を還元して炭化水素に變ずるときは、



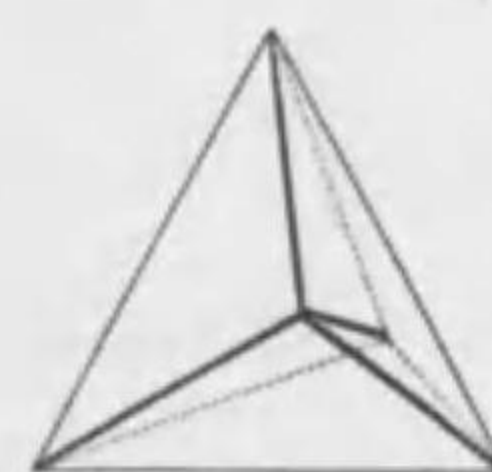
二メチル-エチル-メタン

炭素原子の不齊性は消失するを以て光學的に不活性なる物質となる。

分子の不齊と偏光の偏光面を回轉する性質との間の關係は茲に記述せし如く充分の證據を有するを以て今日は確定したるものと考ふることを得。

ルベル及びフアントツフ説の第二の點は四價の炭素原子に結合したる四箇の原子或は基の空間的排置に關す。

此説によれば炭素原子と結合せる種々なる原子或は基は炭素原子の周圍の空間に對稱的に排置されたる四箇の異なる直線の各一線上の或點に占位すと假定せらる。故に炭素原子は假想的正四面體の中心に位置して其四箇の親和力 (其力によりて炭素原子が四箇の原子或は基と結合す) は次の圖に於て太線にて示す如く四面體の中心より四箇の角點に引きたる直線の方に働くものと想像するを得；

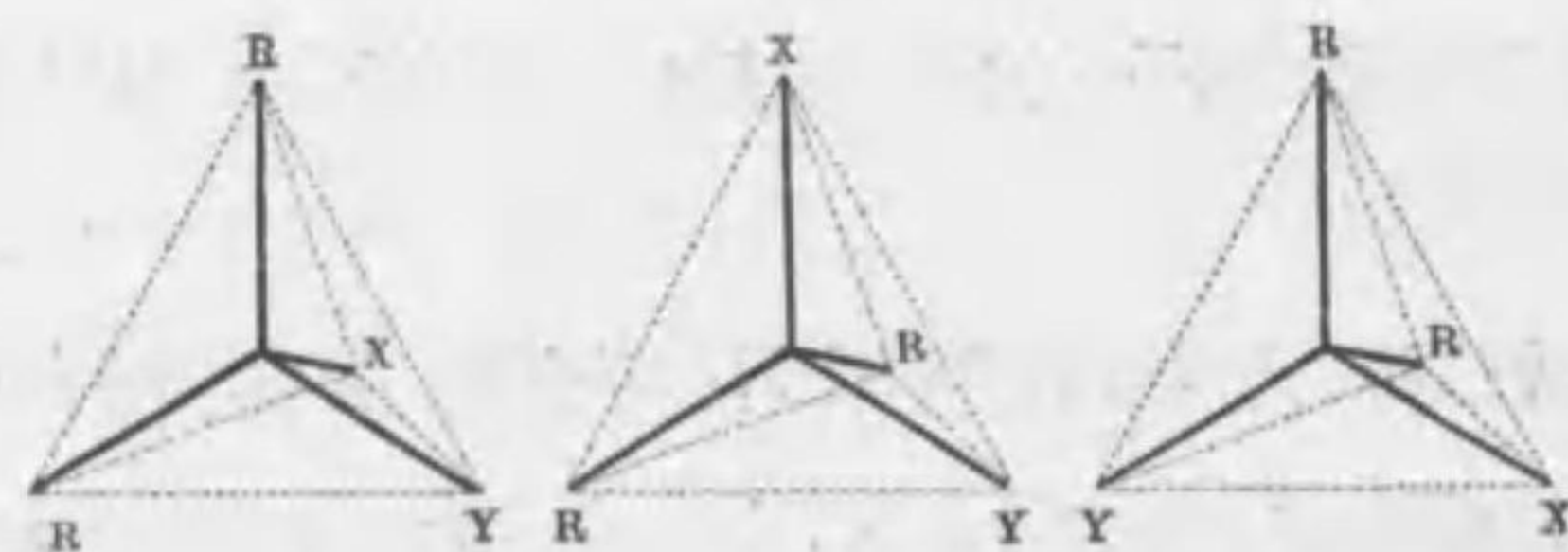


炭素原子に結合したる基の空間的排置に關する此見解は唯に上に引照せる如き異性體の存在を説明するのみならず尙又炭素化合物の研究上觀察せらるゝ他の事實をも満足に説明するものなり；ルベル及びフアントツフ説の一般的に斯の如き化合物にまでの適用を次に考察すべ

し而して之より得たる結論は下の如し。

(1) CR_3X (此處に R 及び X は任意の原子或は基を表す) なる型の化合物例へば CH_3Cl , $CHCl_3$, CH_3OH , CH_3COOH 等は唯一の形にて存在し得るのみ、何となれば四面體の何れの角點を X にて占めしむるも其結果は同一なるを以てなり。

(2) CR_2XY なる型の化合物 (即ち化合物中任意の二箇の原子或は基が同一なるもの) 例へば CH_2ClBr , CH_2Cl_2 , $CH(CH_3)_2OH$ の如きものは唯一の形に於て存在し得るのみ；四面體の角點に於ける配置は次の如し。



此等は紙上にては異なる如く見ゆるも實際に於ては同一なり。

此等に関する點は此種の配置を表す爲に造りたる模型を實際に取扱はざれば明確に理解することを得ず。*種々なる原子 $RRXY$ 等の位置を如何に變ずるも唯一の配置を得るのみなることは模型によりて直ちに見るを得、紙上にて存在する見掛上の差異は模型を回轉するとき直ちに消滅す。

*立體化學の研究を容易ならしめん爲フリードレンデル氏 (Friedländer) の提出したるものと同様なる一組の模型を著者の求によりベアード、メートロック會社 (Messrs Baird & Tatlock) (14 Cross Street, Hatton, London. E. C.) は特に製造したり。されば18ペンスにて該會社より購入するを得。此一組は酒石酸の異性の研究に充分なる模型を有す。されど尙砂糖類の研究に適當なる大組をも購求するを得べし。

(3) $CRXYZ$ の如き型の化合物——化合物中炭素原子は四箇の異なる原子或は基と結合す——は二箇の異なる形にて存在す而して唯二箇のみなり此等は次の圖にて表さる。



模型を用ひて研究するには先づゴム製の二箇の炭素模型を取り此等が同一の配置をなす如く赤、白、青及び黃の球を挿入す；次に其一の模型につき任意二箇の球を入れ代ふる時は他の模型と一致せしめ得ざる一箇の形を得；此等二箇の配置は二種の形を表すものなり。

且つ此等二箇の配置は相互に物體と其映像との如き關係を有す、即ち一箇を鏡面前に持來す時は其映像の R に関する X, Y, 及び Z の位置は直接に見たる他のものゝ夫等と全く同一なるを見る；今便宜上此等の配置の一個を + 或は d にて、他を - 或は l にて區別す、されど實際は何れを d とし或は l とするも差支なき理なり。

再び最も簡單なる光學的活性を有する化合物につきて考ふべし、即ち唯一箇の不齊炭素原子を有する化合物につきて云へば此等は常に二箇の光學的活性を有する形に於て存在す、其一は右旋性 (d 或は +) を有し他は同度だけ左旋性 (l 或は -) を有す、此等二種の形は上記の圖にて表すことを得而して此等は光學的 (物理的或は立體化學的) 異性體と稱せらる。二箇の光學的異性體は同一の化學的性質及び化學的構造を有す而して其等の分子は唯空間に於ける配置に關して異なるのみ。此

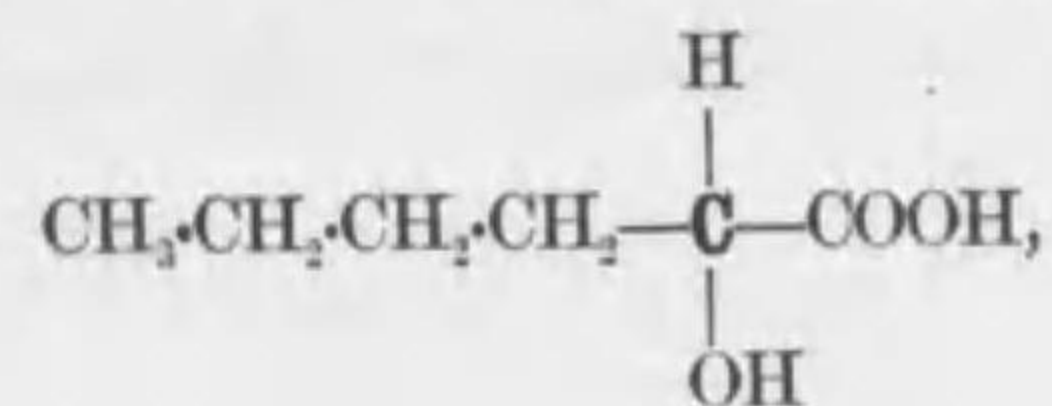
等は又同一の融點及び沸點を有し他の物理學的性質に於ても同一なり、但し若し此等が固體なるときは其結晶形を異にするを常とす；其一の結晶は已にナトリウム-アンモニウム鹽の場合に説述せし如く他の結晶に對して恰も物體とその映像との如き關係を有す。斯の如き結晶は左右體 (Enantiomorphous) 或は半完面體 (Hemihedral) と稱せらる。此等の結晶を造る *d*-及び *l*-化合物は互に左右體的關係を有すと稱す。

一箇の不齊炭素原子を有する任意の物質を合成的に製するときは其生成物は光學的に不活性なり。例へば乳酸をアセト-アルデヒドより (263頁) 又 林檎酸を (不活性の) プロム琥珀酸 (277頁) より合成する時は生成物は何れの場合に於ても偏光に作用せず。

之れ生成物は *d* 及び *l* 形の等量を含有し一形の偏光に對する作用は他形のそれと精確に償却する事實に歸すべきものなり。 *d* 及び *l* 形の等量を唯單に溶かし合せ、然る後溶液を蒸發するときは合成的に製したるものと全く同一なる不活性生成物を得。かく *d*-及び *l*-形の等量より成る化合物を *dl*-化合物或は外價化合物といふ。

されど *dl*-化合物が若し固體なるときは其物理的性質に於て活性のもの甚だしく異なること屢なり；此物は異なる融點 (通常一層高さ)、溶解度、比重及び結晶形を有するを得。斯の如き *d* 及び *l* 形の結晶學的結合物はラセミ (Racemic) 化合物と稱せらる。固體の *d* 及び *l* 形も時としては結合してラセミ化合物を形成することなく單なる混合物として殘留することあり；例へば *d*-及び *l*-酒石酸のナトリウム-アンモニウム鹽類を共に含有する溶液を常溫にて蒸發する時は兩種の結晶は別々に分離して析出す。斯の如き混合物は *dl*-混合物と稱せらる。

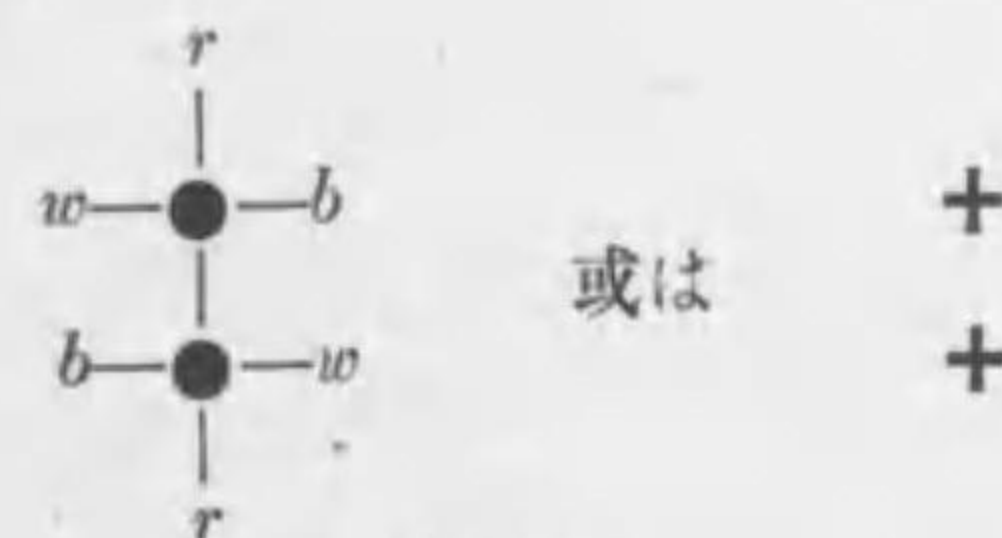
唯一箇の不齊炭素原子を有する化合物に於ては其分子が如何に多くの炭素原子を有するも又他の原子の性質が如何なるにもせよ炭素原子の唯一箇が四箇の異なる原子或は基と結合しある限りは此化合物は上に述べたる三箇の光學的に異なる形にて存在するのみ——即ち *d*-, *l*- 及び *dl*-化合物之なり；例へば次の構造を有する物質



も乳酸の如き簡單なる物質より一層多數の光學的異性體を有することなきが如し。

されど二箇の不齊炭素原子を有する化合物は上述の學說によりて更に多數の變形を有すべきなり、之れ模型を次の方法により組立て、容易に理解し得らるゝ所なり：

I. 二箇の同一なる不齊炭素原子團 C, r, b, w, y^* を造り其各を便宜上 $+$ にて表すべし；今兩模型より y を去り、二箇の遊離したる端を棒にて連結し、二箇の赤球が上方に向ふ如く模型を机上に置くべし、こは可能的變形の一なり、今赤球を机上にて外方に押し潰す時は下の如き平面圖形を得べし、

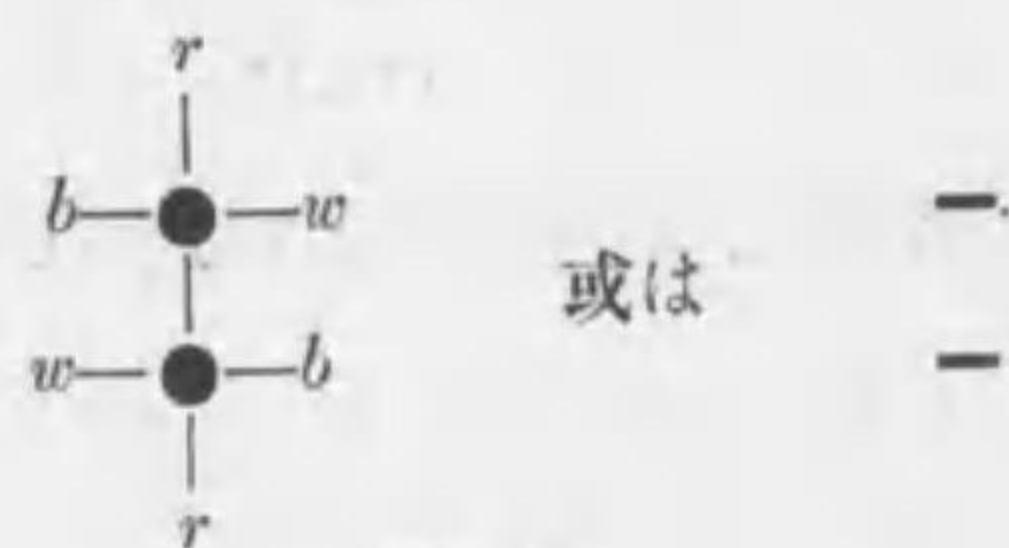


變形 I.

*文字 r, b, w 及び y は夫々一組の模型の赤、青、白及び黄の球を示す。

原子或は基の一を表す一箇の球を去り、その代りに一層複雑なる基(C, r, b, w)を挿入するも尙各炭素原子は不齊なり；換言すれば各炭素原子は(r), (b), (w)及び(y)と結合する代りに四箇の異なる基(r), (b), (w)及び(C, r, b, w)と結合せり。

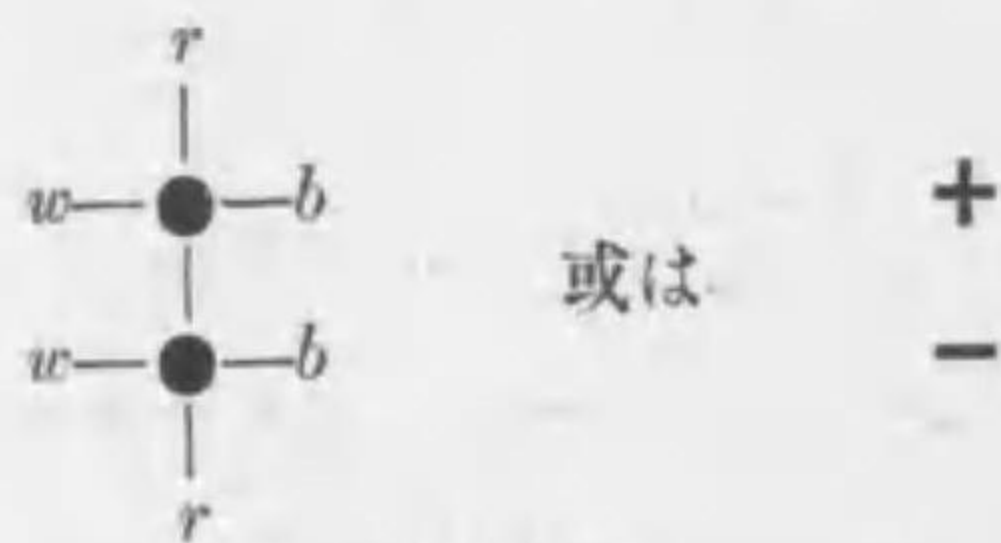
II. されど I に用たるもの、映像に當る即ち - と呼ばるべき二箇の同一なる不齊炭素原子團 C, r, b, y, w を用ひて上の操作を繰返すべし；其平面圖は下の如くなるべし、



變形 II.

此形は I とは全く異なる而して互に一致せしむること能はず；例へば今 II を裏返すときは b 及び w の位置は I のそれ等と相當するも r, r は II に於ては今下方に向ふも I に於ては上方に向ふ；今此模型(II)を鏡面前に置くときは此物は其映像と一致せず、されど其映像は直接に見たる I と一致するを見るべし。

III. 今二箇の異なる不齊炭素原子團 C, r, b, w, y 及び C, r, b, y, w 或は + 及び - を前と同様にして連結する時は他の變形を得、此物は I 及び II とは全く異りて次の如く表はさるべきものなり、



變形 III.

此等三箇と異なる他の形を構成すること能はず；されば二箇の不齊炭素原子を有する化合物は三箇の異なる變形を造り得ること明なり。此等の一(I)は右旋性なり、何となれば此物は二箇の同一(+)なる不齊炭素原子を有するを以てなり；他(II)は精確に同じ度だけ左旋性なり、何となれば此物は二箇の同一(-)なる不齊炭素原子を有するを以てなり。之に反して第三形は光學的に不活性なるべし；此形の表す分子は二箇の異なる(一は+, 他は-なる)不齊炭素原子を有す、されど他の點は同一なるを以て一方の右旋作用は他方の精確に同度なる左旋作用によりて打ち消さる；換言すれば此分子の一部の旋光力は他部のそれによりて償却或は中和さる；斯くの如き化合物は内部償却による不活性體と稱せらる。

されど茲には未だ思考せざりし第四の變形あり；二箇の活性形(d及びl)の等量を溶解し、後其溶液を蒸發するときは外部償却形或は dl 形を得之れ一箇の不齊炭素原子を有する化合物に於けると等し。

上の三形中の何れの二箇が物質の活性(d及びl)變形を表するものなるやを決定せんには何れの二つの模型が相互に物體と其映像との關係を有するかを定むるを唯一の必要事とす。吾人は I 及び II 形が之に適應するを見る、されば此等は活性形なり；之に反して III 形はそれ自身の映像と一致す故に不活性なり。

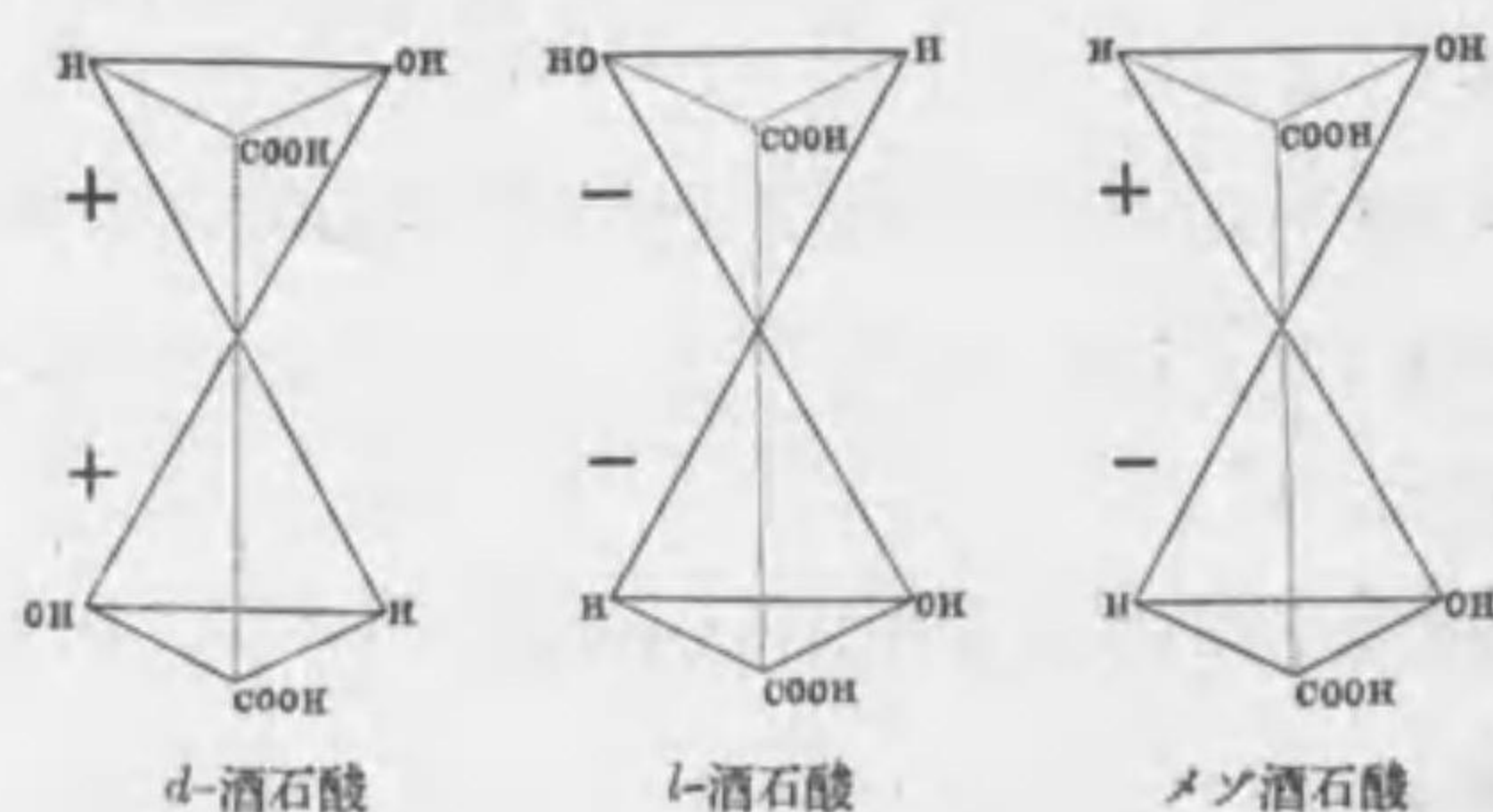
不齊炭素原子の連結を解き後其等の部分を比較する時は同一の結論に到着す、若し模型の一が二箇の異なる配置のものより組成せらるゝを見るときは此形は内部償却によりて不活性なるものたるを知る。

酒石酸の光學的異性

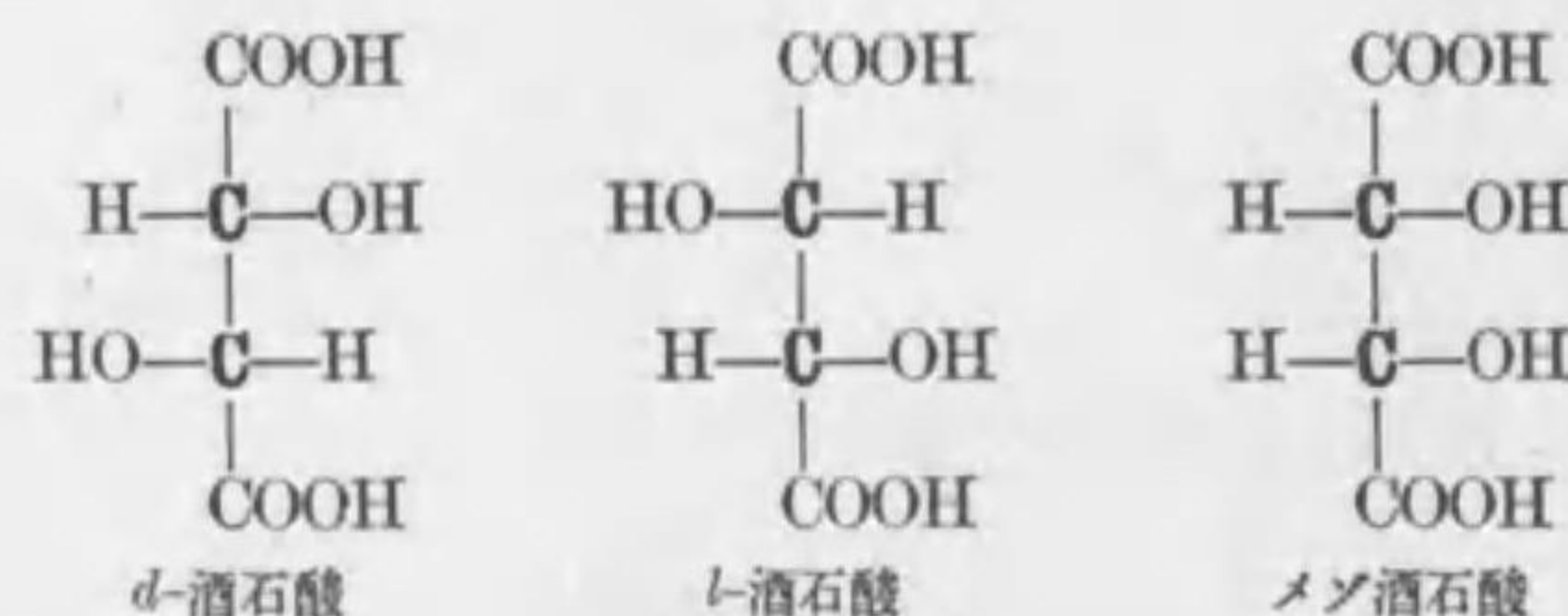
二箇の不齊炭素原子を有する物質中光學的異性の能く知られたる一例はバストール氏(Pasteur)の研究せし酒石酸のそれなり。酒石酸

COOH·CH(OH)·CH(OH)·COOH は四箇の異なる原子或は基即ち {COOH}, {H}, {OH}, 及び {CH(OH)·COOH} と結合せる二箇の炭素原子を有す, されば已に述べたる如く此酸に四箇の物理的異性形存在せざるべからず.

此等四箇の變形——即ち右旋酒石酸, 左旋酒石酸, メゾ酒石酸及びラセミ酸——は總て既知に屬す, 而して初めの三箇は四面體の模型を用ひて次の如く表すことを得,



通常の目的には茲に示したる圖形を此等模型の投影を用ひて代表せしむるを便利とす, 之れ上に使用せし着色球の模型に相當す (297頁及び298頁).



右旋酒石酸及び左旋酒石酸は二箇の光學的活性を有する形にして, 一は偏光面を右に他は左に同度丈回轉するものなり, されど總ての他の

點に關しては已に述べたる結晶形の差異を除き全く一致するものなり. 此等は同一の融點及び同一溶媒に對しては同一の溶解度を有す; 此等の金屬鹽は又同一の組成を有し結晶水の同分子數を取りて結晶す. 此等のエステルは同一温度にて沸騰す; 總て此等の鹽類は酸自身の如く同程度に光學的活性を有す, されど其方向相反す.

メゾ酒石酸 (Mesotartaric acid) $C_4H_6O_6$ は酒石酸の單一なる光學的不活性形なり, 即ち内部償却による不活性酸なり.

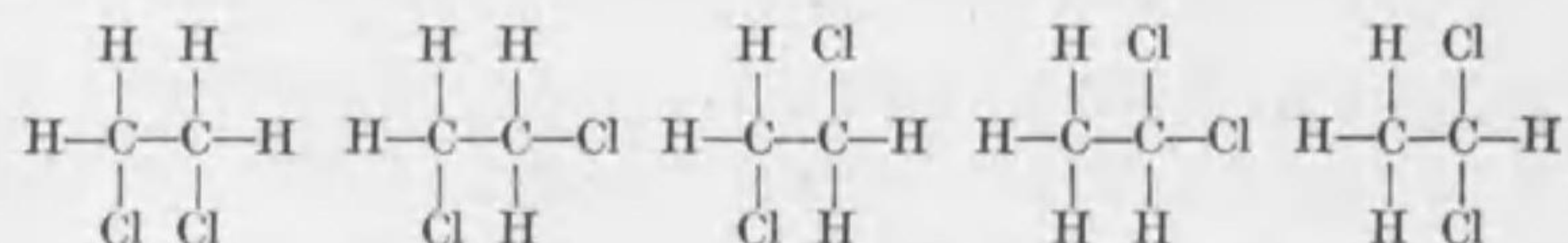
此形は多くの點例へば融點, 溶解度, 及び結晶形に於て二箇の光學的活性を有する形と異なる. 此物は實際此酸及び其鹽類の物理的性質を吟味する時は全く異なる物質と思考せらる, されど化學的性質に於ては活性形と一致す. メゾ酒石酸はその分子が悉く同一なるを以て二種の光學的活性を有する變形に分割すること能はず.

ラセミ酸 (Racemic acid, Traubensäure) 或は dl-酒石酸は單に右旋及び左旋酒石酸の等量の結晶學的結合にして外部償却によりて不活性なるものなり. 此物は二箇の活性變形の等量の溶液を蒸發して得らるゝものにして下に示す如き一定の方法によりて再それ等二種の形に分離し得るものなり. ラセミ酸は其物理的性質のみより見るときは明に一の異なる物質の如く行爲す.

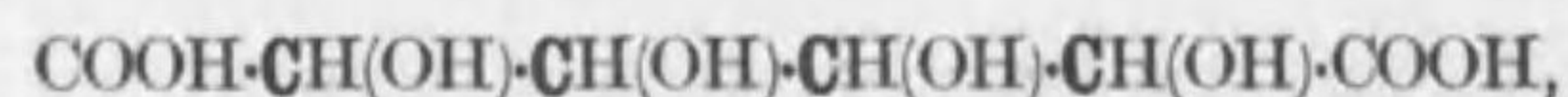
ラセミ酸或は dl-酒石酸はメゾ酒石酸と共に次の場合に得らる. '酒石酸' (二ヒドロキシ琥珀酸) が任意の合成法に依つて製せらるゝとき; また dl-或は l-酒石酸が水と共に 165° に熱せらるゝとき. 多くの光學的活性の化合物は單獨に熱するか, 溶液として熱するか, 或は種々の試薬を以て處理するときは多少容易に相當する dl-混合物に變ず. この變化をラセミ化 (Racemisation) と稱す而して之は d-或は l-團の幾分が光學的に異性なる排置に變遷せるに因るなり.

以上の例より見得る如く光學的異性體の存在及び斯の如き變形の數はルベル及びフアントホッフ説と完全に一致す、尙他の完全に一致する諸例を擧ぐるに難からず。

炭素原子に結合せる原子或は基が(通常の構造式にて示す如く)一平面上に排置せずとの見解は又構造的異性の現象に基く考より有力に支持せらる、何となれば原子或は基の斯かる排置は實驗上には存在せざる異性體の存在をも可能ならしむるを以てなり; 例へば $C_2H_4Cl_2$ なる化合物の場合に於て理論上の二種の構造的異性體即ち CH_3-CHCl_2 及び CH_2Cl-CH_2Cl は既知なり; されど若し總ての原子が一平面上に排置すとせば次の五箇の異性體が存在し得べきなり、



一分子中の不齊炭素原子の數が増すに従ひて光學的異性體の數は次第に多くなる、例へば糖酸(326頁)。



の如き四箇の不齊炭素原子を有する物質は10箇の光學的異性形にて存在し得べきなり。光學的異性の多くの他の例は多價アルコール(319頁)、炭水化物及びそれ等の誘導體(322頁及び第二編599頁)中に存在す。

二箇の不齊炭素原子を有する物質の模型(或は下に示す模型より誘導せらるゝ任意物質の模型)を吟味すれば此等の物質は數多の變形にて存在し得べきことを想像せしむるならん。

先づ第一に模型は下圖に示すが如く排置せしめ得べし今炭素原子の一を一軸の周圍に徐々に回轉せしむるときは總て相異なる無數の形を採る如く見ゆべし、何となれば此等は該分子を構成する數原子の空間に於ける異なる關係的位置を示すも

のなるを以てなり。

されど此困難は唯外觀的のものなり。此模型にて示されたる化合物中に於て(原子或は基は四面體の角點に結合せりと假定す)一箇の炭素原子と結合せる原子或は基は他と結合せるそれ等に引力或は斥力を及ぼす; されば若し炭素原子が一軸の周圍に自由回轉をなし得るときは此等總ての力の合力なる平衡の或一定位置に到達せざるべからず。



此位置は加熱等によりて攪亂せらる、されど攪亂せしむる原因を除去するときは再び原形に復す、されば一化合物は不齊炭素原子を有せざる限りは與へられたる状況の下に唯一形にて存在し得るのみなり。

外價化合物の分割

酒石酸の外價變形及び他の光學的活性を有する物質の相當する變形(即ちそれ等の不活性は d 及び l 形の等量より組成せらるゝによるもの)は一般に次の諸方法によりて其等の組成分に分割せらる:

バストール氏の發見にかゝる一の重要な方法は外部的に償却せる酸或は鹽基と光學的活性を有する物質とより生成せる鹽を分別結晶するにあり。此方法の基く所は外部償却をなしたる化合物の二箇の活性分 d 及び l は一箇の然も同一の光學的活性を有する物質と結合して其

溶解度を異にする二種の鹽を造るを以て通常の方法によりて之を分別結晶し得るにあり。例へばラセミ酸を光學的活性の d -鹽基なるシンコニン(第二編542頁)と結合せしむるときは生成物は $[d$ 酸, d 鹽基]と $[l$ 酸, d 鹽基]とにて表はさるべき二種の鹽にして此等は互に分離せらる、然る後此等の鹽より別々に d 酸と l 酸とを得べし。同様にコニイン(第二編543頁)の不活性變形は d -酒石酸と造る鹽の分別結晶によりて其組成分に分割せらる。

他の方法も亦バストール氏の発見にかゝるものにして既に記述したり(289頁)即ちラセミ(dl -酒石)酸のナトリウム-アンモニウム鹽の溶液を 28° 以下の温度に於て徐ろに結晶せしむる時は左右體(290頁の圖に示せる如き右掌と左掌との)結晶を析出す。若し結晶が稍大きく且つ立派に成形するときは二種を選別するを得。然れども此分離法は之を應用し得ること稀なり、何となれば一般に二箇の活性分は結合してラセミ化合物を造る、或は假令分離して析出するもそれ等の結晶はあまり立派なるものにあらざるを以て器械的分離法を行ひ難きを以てなり。ラミセ酸自身は此方法によりて分離すること能はず。

尙他の分離法は其原理前者と全く異なるものにして次の事實に基く即ち或有機微生物例へば酵母或はペニチリウム-グラウコム(Penicillium glaucum)の如きものを外償變形の溶液中に置くときは光學的活性の一變形のみを分解し暫時の後溶液は他の變形のみを含有するに至る(第二編621頁参照)。

dl -アルコール例へばメチル-エチル-カーピノル $CHMeEt \cdot OH$ の如きものは次の方法によりて分割し得べし:— dl -アルコールをニカルボン酸例へばフタル酸(第二編478頁)と共に酸性エステルを造らしむ;次に酸性エステル(例へば $CHMeEt \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$)をアルカロイド或は他の光學的活性なる鹽基と化合せしめ、その鹽の二成分を上述べの如く分別結晶によりて分離する。次に d -及び l -酸性エステルを別々に鹽より再生せしめ、終にエステルを加水分解して d -及び l -アルコールを得べし。

dl -アルデヒド及び dl -ケトンハヒドラジンの光學的活性誘導體を用ひて分割せらる。 dl -酸が活性鹽基と共に二種の異なる鹽を生ずると同様に dl -化合物は二種の異なるヒドラゾンを生ず;而して此等二種の生成物は分別結晶によりて分離し得べし。

五價の窒素及び燐、四價の硫黄、セレン及び珪素の光學的活性の誘導體が製せられたり。窒素の場合には $NR_1R_2R_3R_4X$ (R_1, R_2, R_3 及び R_4 は異なる炭化水素基、 X はハロゲン原子を表はす)なる型の四アルキル-アムモニウム鹽を水溶液に於て活性酸の銀鹽を以て處理する。生成物は二成分(活性酸が d 或は l なるに従ひ $dA \cdot dB$ と $dA \cdot lB$ 或は $lA \cdot dB$ と $lA \cdot lB$)より成り分別結晶によりて分たる。此等の二成分より再生するハロゲン鹽は光學的活性にして互に左右體の關係にあり。

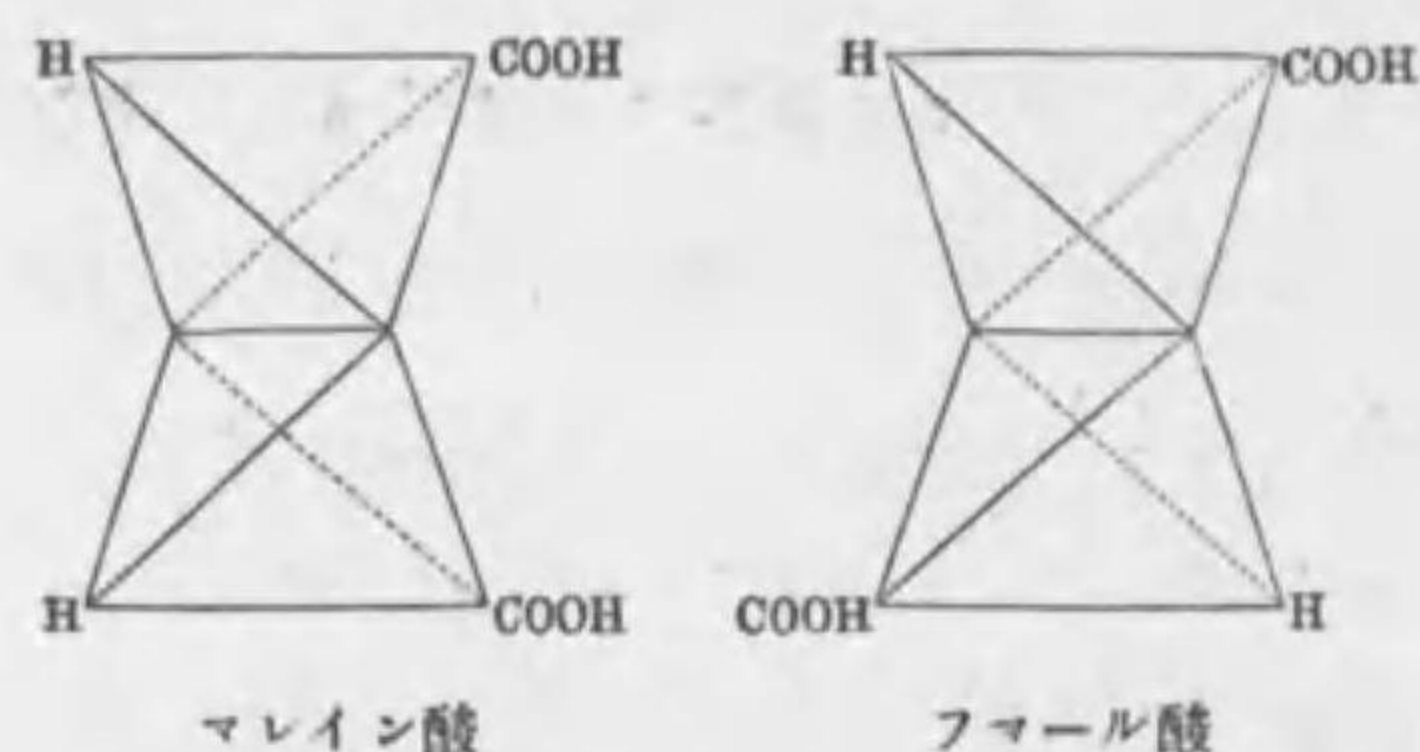
分別結晶に基づく以上の分割法に於ては常に活性化合物の唯一種即ち溶解度小なる成分のみが純粹の有様にて得らるゝを一般とす。

不飽和化合物の立體的異性

或る不飽和化合物中に異性體の存在する事は永き以前より知られたる事實なるも斯の如き異性體の存在につき多年間充分の説明あらざりき。例へばフマル酸及びマレイン酸は共に構造 $COOH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$ なる不飽和化合物なり(279頁);その異性は構造的ならず一即ち原子の異なる結合状態に歸すべきものにあらず一之れ此等の生成法及び此等の全化學的行爲より證明せらるゝ所なり;されど此等の異性體は著しく其物理的並に化學的性質を異にす。例へばマレイン酸は容易に無水物に變ずるもフマル酸はその無水物を造らずして之を蒸溜するときは水及びマレイン酸の無水物を與ふ。

不飽和化合物間のこれ及び他の同様な異性の場合はファンツフ氏(van't Hoff)及びウイスリセヌス氏(Wislicenus)によりて次の如く説明せられたり;不飽和化合物は二箇の親和力によりて相結合せる(少くとも)二箇の炭素原子を有す。型 $CR_2 \cdot CR_2$ なる斯種化合物の分子を四面體模型にて表せば一箇の四面體の二角點を他のものゝ二角點と結合(二重結合を示すために)せしむるときに四箇の基 R は一平面上にあり。今若し四箇の基の總て或は其中任意三箇が同一のものなるか

或は同一の炭素原子と結合せる任意二箇が同一のものなるときは唯一箇の排置のみ可能なり；されど化合物が $CRX:CR_1X_1$ 型の如きもの即ち各の炭素原子と結合せる二箇の原子或は基が異るときは次の圖にて示さるゝ如き二箇の異性體を得べし、而して R 及び R_1 或は X 及び X_1 が同一なるか或は異なるかには關せず。



さればマレイン酸及びフマル酸の存在は之によりて説明せらる、而してマレイン酸は容易に無水物を造るもフマル酸は之を造らざるを以て前の酸は第一の式にて表はさるべきなり蓋し此式に於て二箇のカルボキシル基は同側にありて第二の式よりも無水物生成に一層適當なる位置を占むればなり。通常之を書き表すには上記の模型の投影圖を用ふ、されば此等二種の酸の排置は次の如く表はさる、



還元すれば此等二種の酸は同一の生成物即ち琥珀酸 $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ を生ず、之れ炭素原子が一重結合となるや否や自由回轉の性を回復し、種々なる原子或は基の相互作用によりて遂に平衡の位置に達すればなり (277頁)。

此等二種の酸に於ける如き異性は一般に立體的異性 (Stereo-isomerism; Stereoisomerie) と稱せらる。此等化合物をそれぞれシス (Cis) 及びトランス (Trans) 異性體と呼ぶ；シス異性體は同一なる原子或は基が同側にある所の化合物なり。

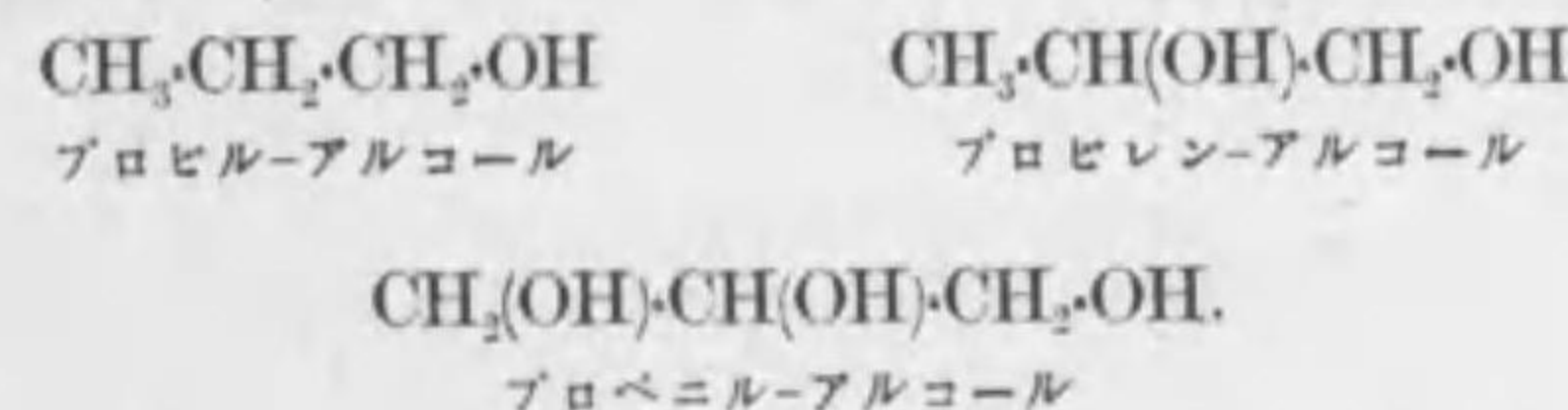
この種の立體的異性に關する多くの他の例は後に述ぶべし (第二編486頁)。

第十五章

三價及び多價アルコール類

前章に於て、パラフィンはその水素原子を水酸基にて置換し最初に一價アルコール、次に二價アルコール即ちグリコルに變じ得ることを述べたり；例へばエタンは先づエチル-アルコール、次にエチレン-グリコルに又プロパンは先づプロピル-アルコール、次にプロピレン-グリコルに變じ得るが如し。

同様の方法によりて三箇或はそれ以上の炭素原子を有するパラフィン類は之を三價アルコール類に變ずることを得、此等の化合物はグリコル類が一價アルコール類に對すると同一の關係をグリコル類に對して有するものなり、



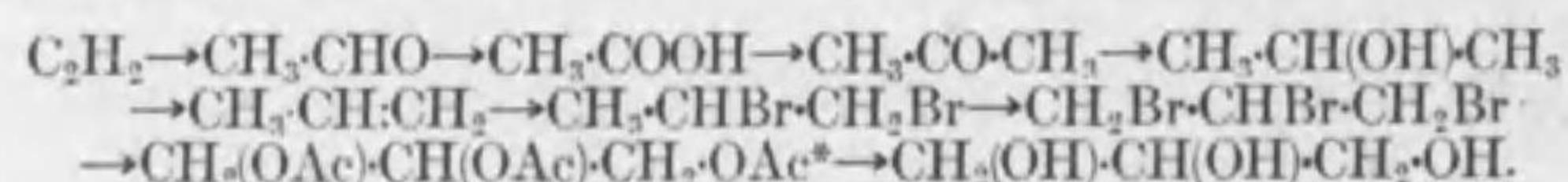
されど斯の如き三價アルコール類をパラフィン類より製することは甚だ困難なるが故にグリセロールを除きては此等の研究は甚だ制限せらる。グリセロールは天然産の油脂類中に甚だ多量に存在するを以て研究に對して例外的に好機會を得たるものなり。

グリセロール $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ グリセリン、プロペニル-アルコール或は三ヒドロキシ-プロパン (Glycerol, Glycerin, Propenyl alcohol or Trihydroxypropane) 此物は先きに砂糖のアルコール醱酵の重

要ならざる生成物の一として述べたるものなり。また主としてトリバ
ルミチン、トリステアリン及びトリオレインより成る脂肪及び油類よ
りグリセロールを製することも既に記載したる所なり。

既に記載したる如く(191頁)して得たる濃グリセロールを一層純粋にし
且つ水分を去る爲に減壓下に於て蒸溜す；最初に溜出するものは水を
含むを以て此等を別々に集むべし。

グリセロールは次の數多の反應を續行して其組成元素より合成することを得：即
ち先づアセチレンをベルテロー氏(Berthelot)の合成法によるか或は炭化カルシウ
ムより製し、之をアセトアルデヒドに變ず(88頁)此物を酸化して醋酸となし、通常
の方法によりて(143頁)之よりアセトンを得；此ケトン先づイソプロピルアル
コール(143頁)に次にプロピレン(80頁)に變ず；此オレフィンに直接に臭素と結
合して二臭化プロピレンを生ず、之を鐵の存在に於て臭素と熱するときは(第二編
381頁)三臭化プロベニル $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ を得。此化合物中の三箇の臭素原
子は此物を醋酸銀と暖めてアセチル基にて置換することを得(211頁)、斯くして得
たる醋酸プロベニル或は醋酸グリセリルを苛性加里の水或はアルコール溶液にて
處理し加水分解を起さしむ。以上のグリセロールの合成法を總括すれば下の如し、

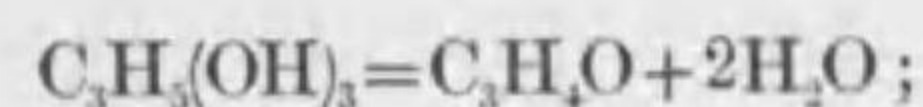


グリセロールは無色結晶性の物質にして 17° にて熔融す；されど普通
の製品は比重約 1.26 なる濃稠なる舍利別狀の液にして水及び他の不純
物の痕跡の存在する爲容易に固化せず。常壓にては 290° にて分解せず
して沸騰す；されど鹽類の痕跡にても含有するときは僅に分解す、さ
れば斯の如き場合に於ては先づ過熱蒸氣を通じて蒸溜するを要す。グ
リセロールは甚だ潮解性に富み、水及びアルコールとは如何なる割合に

*此式に於て $\text{CH}_3\text{CO}-$ を Ac にて代表す。

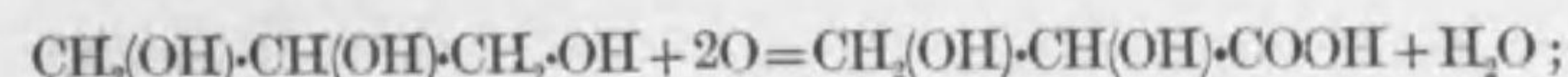
でも混和するもエーテルには不溶性なり、此性質は數多の水酸基を有
する多くの化合物に共通なるものなり。此物は明に甘味を有す；此性
質も亦水酸基の存在に關係するものゝ如く、他の三價アルコール類及
び四、五、六價のアルコール類も皆甘味ある砂糖の如き化合物なり。

グリセロールは容易に分解してアクロレイン(317頁)及び水となる、

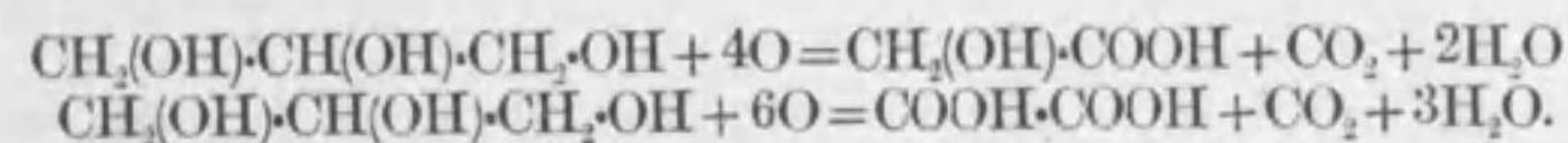


此變化は不純のグリセロールを蒸溜する際にも幾分起る、されどグリセ
ロールを硫酸カリウム水素、或は五酸化磷と熱するときは一層容易に且
つ完全に進行す。

グリセロールはグリコルの如く、これを處理する状況によりて種々の
酸化生成物を生ず；稀硝酸を用ひて注意して酸化するときはグリセリ
ン酸(Glyceric acid)に變ず、此變化はグリコルよりグリコル酸を生成す
るものと類似す、



されど他の状況の下には通常グリコル酸、蔞酸及び炭酸の混合物に酸
化せらる、

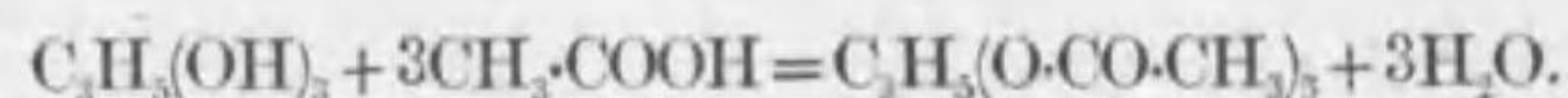


硫酸第一鐵の存在に於てグリセロールは過酸化水素の水溶液により容易に酸化せ
られグリセロースに變ず(330頁)；他の多價アルコールも此等の状況の下に同様の
酸化を受く。

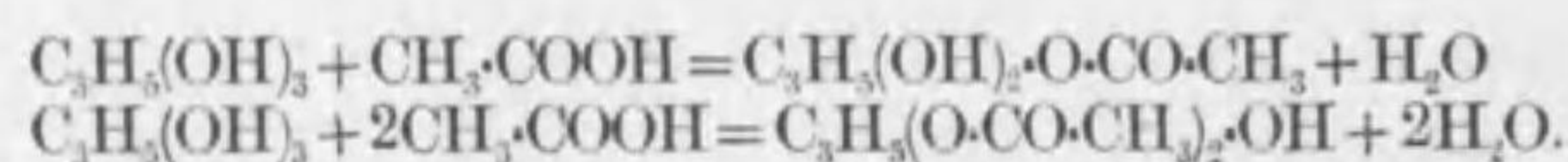
グリセロールはニトログリセリン(312頁)及び化粧石鹼の製造、其他瓦
斯計量器を充たすなどに廣く使用せらる；又少量には醫藥に用ひ、ま
た食料品を貯藏する時の防腐劑として用ひらる。

グリセロールの誘導體 グリセロールは上に記したる構造の三價アルコールなることを知り得たれば種々の状況の下に於ける此物の反應はエチル-アルコール及びグリコルの場合の類推より豫言して誤ること鮮かるべし。例へばグリセロールは金屬にて置換し得べき水素原子を有する事實は豫期し得る所なり、而してグリコルの如く常溫に於ては其中の唯一箇の水素原子のみ置換せらる；其生成物 $C_3H_5(OH)_2 \cdot ONa$ は潮解性を有し水に遇へば直ちに分解す。

又酸に對するグリセロールの反應はアルコール及びグリコルのそれに類似す；例へば醋酸と共に熱するときはエステルなるトリアセチン (Triacetin) 即ち醋酸グリセリルと水とを生ず、



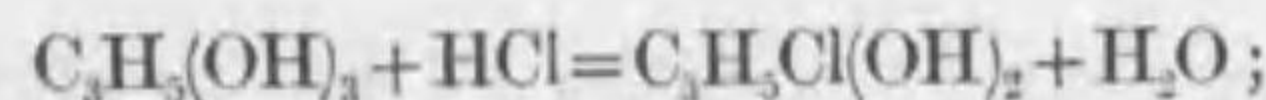
されどトリアセチンはグリセロールと醋酸の反應によりて生ぜらるべき唯一のエステルにあらざること明なり、何となれば三酸性鹽基なるを以て其水素の一或は二原子を置換するときはモノアセチン (Monacetin) 及びジアセチン (Diacetin) 等をも造り得るを以てなり、



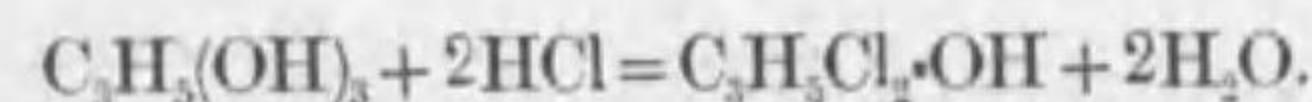
此等三箇の化合物は總てグリセロールを醋酸と熱して製することを得るものなり、溫度高く、用ひたる醋酸の比較的の量が大なれば一層多量のトリアセチンを生ずるに至る。醋酸無水物は醋酸よりも一層容易に作用す、されど其生成物は同一にして三種あり。

クロロヒドリン類 (Chlorohydrins, Chlorohydrine). グリセロールに濃鹽酸の作用は醋酸のそれに類似す；適度に高き溫度に於て、また比較的

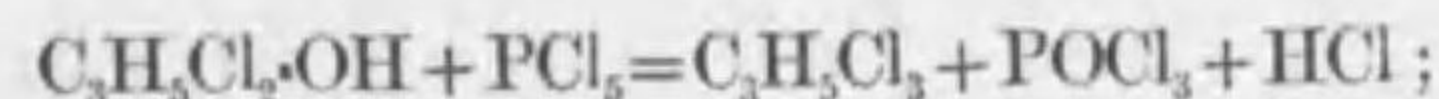
少量の酸を用ゆれば鹽素の一原子は一箇の水酸基を置換してグリセリル-クロ、ヒドリンを生ず、之れ恰もエチレン-グリコルがエチレン-クロ、ヒドリンに變するが如し；



されど鹽酸の過剰を用ふるときはグリセリル-二クロ、ヒドリンを生ず、

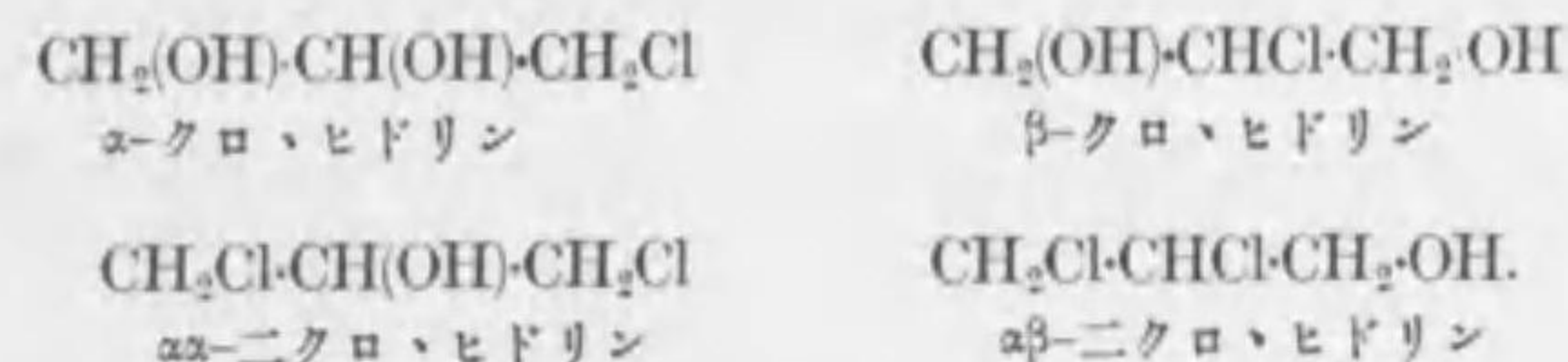


三鹽化グリセリル* $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ (三鹽化プロベニル) (Glyceryl trichloride, *Glyceryl-trichlorid*) はグリセロールを鹽酸と熱するも容易に生成せず、されば二クロ、ヒドリンを五鹽化磷にて處理して製す、



此物は無色の液體にして 158° にて沸騰し、クロ、フォルムの如き臭氣を有す。

グリセリル-クロ、ヒドリン及び二クロ、ヒドリンは共に二箇の異性體として知らる、



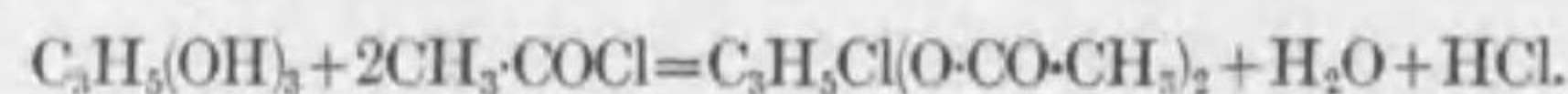
グリセリル-α-クロ、ヒドリンはグリセロールを鹽酸と 100° に熱するときにβ-化合物の少量と共に生成せらるゝものにして水に可溶性の油狀の液體なり。グリセリル-β-クロ、ヒドリンはアリル-アルコール (314頁) を次亞鹽素酸にて處理して得らるゝものなり。

*グリセリル或はプロベニルなる名稱は三價の基と見做し得る $-CH_2-CH-CH_2-$ なる原子團に與へらる。

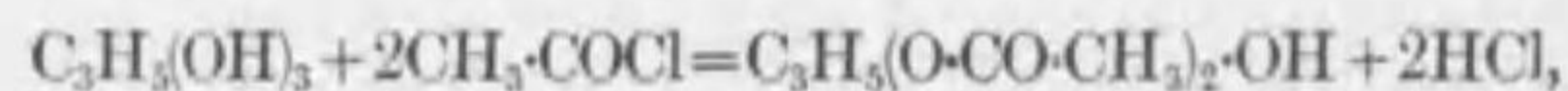
グリセリル $\alpha\alpha$ -二クロ、ヒドリンはグリセロールを水醋酸に溶せる鹽化水素と熱するときに生ず；クロム酸にて酸化すれば對稱二鹽素アセトン $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ を生ず。

グリセリル $\alpha\beta$ -二クロ、ヒドリンはアリルアルコール (314頁) を鹽素にて處理して得；硝酸にて酸化する時は $\alpha\beta$ -二クロ、プロピオン酸 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOH}$ を生ず。苛性加里にて處理すれば $\alpha\alpha$ -及び $\alpha\beta$ -二クロ、ヒドリンは共にエピクロロヒドリン (Epichlorohydrin) $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ に變ず (酸化エチレンと比較せよ, 257頁)。

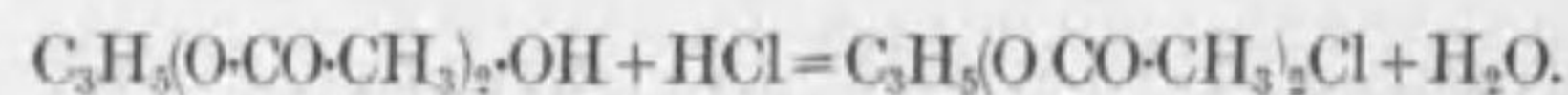
グリセロールを鹽化アセチルにて處理するときは豫期の如くトリアセチンと與へずしてグリセリル二醋酸クロ、ヒドリンを生ず、



此反應は一見異常なるが如きも實際は然らず；最初グリセロールが通常の如く二アセチル誘導體となる、



次に此際生じたる鹽化水素が他の一價アルコール類に對する如く二アセチル誘導體に作用す



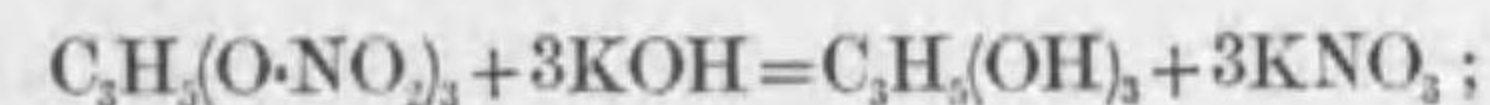
エチレン-グリコル及び他の二價及び多價アルコール類も同様な作用をなすものなり。

ニトロ-グリセリン $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{NO}_2)_3$ (三硝酸グリセリル或は三硝酸プロベニル) (Nitroglycerin, Nitroglycerin) は硝酸のグリセリル-エステルなり。之を製するには濃硫酸 (4分) と比重 1.52 の硝酸 (1分) の能く冷したる混合液に純粹なるグリセロールを徐に滴下するか或は細流として注加す；次に其溶液を冷水中に注出す、然るときはニトロ-グリセリンは重き油として沈降す、之を水にて能く洗ひ、後空氣中に放置して乾燥す。*

*ニトロ-グリセリンは非常に危険なる物質なるを以て熟練なる化學者にあざれば之を製すること危険なり。

此物は比重 1.6 の無色の油にして、微に甘味を有し、有毒なり；エーテルには容易に溶解すと雖もアルコールには極めて少量に溶け、水には不溶性なり、されば溶解度に關しグリセロールとは全く反對なり、之れ水酸基の影響を頗る明確に示す所の事實なり。此物は急に熱するか、或は衝撃を與ふるときは激烈に爆發す、されど之に焔を以て點火するときには爆發せず燃焼す、然かも之に點火することすら困難なり。

ニトロ-グリセリンは沸騰せるアルカリ溶液によりて容易に加水分解してグリセロールと硝酸鹽* とに變ず、



硫化アンモニウムを用ひて還元するときはグリセロールとアンモニアとを生ず、



此等二個の反應より見ればニトロ-グリセリンの行爲は硝酸エチル $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ のそれに精確に類似す、されど已に記したる如くアルカリにて分解せず又還元すればアミノ-エタン即ちエチル-アミンを與ふるニトロ-エタン $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ とは全く異なる；且つ又同様の有様に結合しある原子團は同様の作用を呈するを以てニトロ-グリセリンは硝酸エチルの如くエステルにしてニトロ誘導體にあざること明なり；換言すればニトロ-グリセリンに於けるニトロ基 ($-\text{NO}_2$) は酸素と直接に結合しあるものにして炭素に結合するものにあらず、さればニトロ-グリセリンなる名は不當なれど既に普及せるを以て一層正しき名、三硝酸グリセリル或は三硝酸プロベニルの代りに本書にも使用せり。

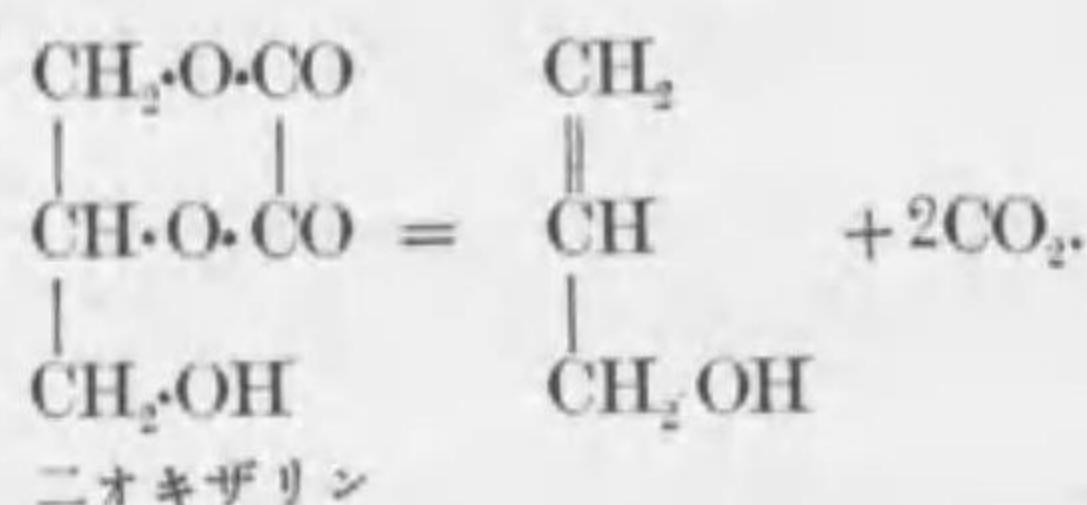
ニトロ-グリセリンは時としては單獨に、又は珪藻土 (微小なる海産動物の珪質遺骸より成る多孔性の土粉) との混合物なるダイナマイト

*此際還元作用起りて亞硝酸アルカリをも生ず、同時にグリセロールは一部酸化す。

(Dynamite)の形にて廣く爆薬として使用せらる；珪藻土にニトログリセリンを吸収せしむる目的は容易に爆發するを防ぎ、従つて取扱及び輸送を安全ならしむる爲なり。ニトログリセリン中に酸類の存在は自然分解を起し爆發の危険を惹起し易きものなり；故に充分注意して全く酸類を洗ひ去ることに努めざるべからず。ニトログリセリンは又棉火薬(341頁)と混じて爆發ゼラチンとし又は無烟火薬(コルダイト)の製造に使用す；又心臟病の醫藥としても使用せらる。

グリセロールに關せる不飽和化合物

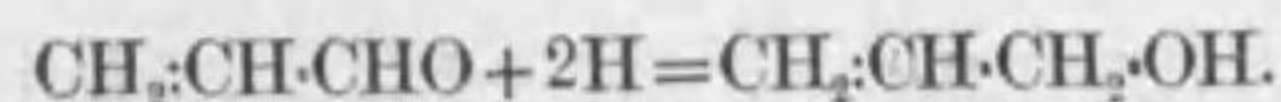
アリル-アルコール (Allyl alcohol, *Allyl-alkohol*) $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ は無水のグリセロールを二倍量の含水蔞酸と徐々に約 230° まで熱する時に生成溜出す。



グリセロールは先づ二オキザリンに變じ、之が高温度にて二酸化炭素とアリル-アルコールとに分解す。

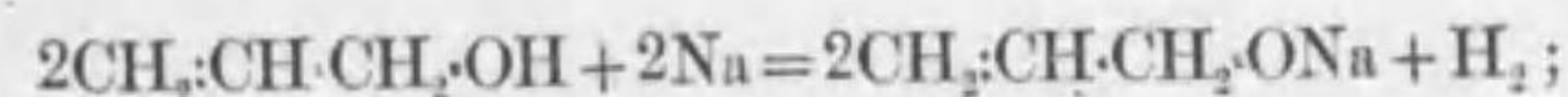
約 $220-230^\circ$ にて溜出する液體を別に集め、苛性曹達溶液と煮沸して存在する蟻酸アリルを加水分解せしむ。水溶液を分溜して(長い分溜塔を用ひて)分ちたるアリル-アルコールは無水炭酸カリウムにて乾かせる後最後に蒸溜す。第一の操作に於ては寒暖計は液中に浸し以後は通常の方法にて蒸氣の溫度を読む。

アリル-アルコールは又アクロレイン(アクラルデヒド317頁)を發生機の水素にて處理するとき生ず。此變化はアルデヒドよりアルコールの生成に精確に類似するものなり、

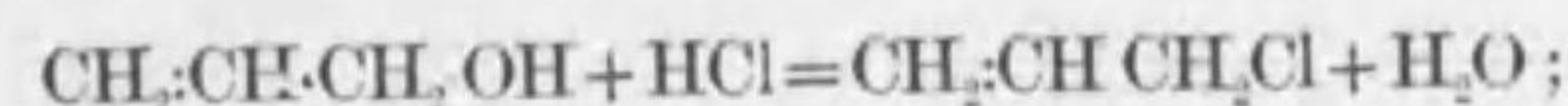


此アルコールは無色中性の液體にして $96-97^\circ$ にて沸騰し、強き刺戟性の臭氣を有す；而して水、アルコール、及びエーテルとは如何なる割合にも混和す。

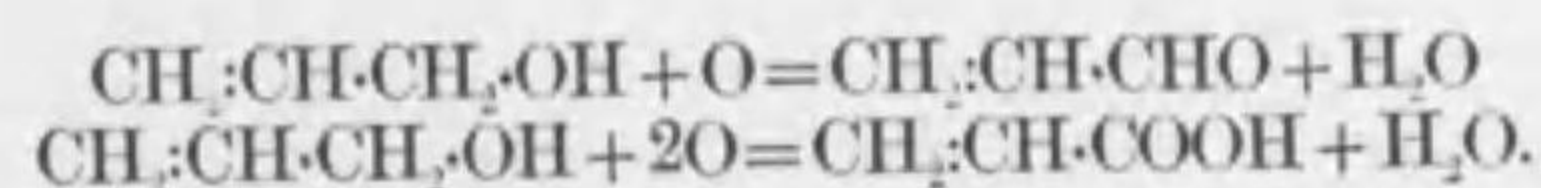
アリル-アルコールは不飽和の化合物なるを以て、常に第一アルコールの性質を有するのみならず、又一般不飽和化合物の性質を有す。其アルコール性は次の事實によりて表示せらる：即ちナトリウムを溶解して水素を發生す、



酸類とエステルを造る；



酸化すれば最初にアクロレイン、次にアクリル酸に變ず、



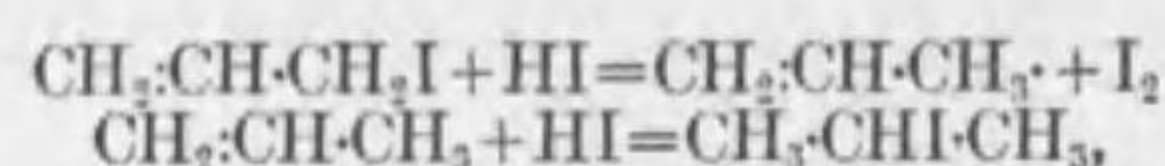
總て此等の反應に於て其行爲はエチル-アルコール及び他の第一アルコール類と密接の類似を示す。さればアリル-アルコールは $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基を有すと結論せざるべからず。又此物の不飽和化合物なることは鹽素及び臭素と直接に結合して、グリセロールをハロゲン酸類にて處理して得べき相當する $\alpha\alpha$ -化合物と異性なる、グリセロール $\alpha\beta$ -二クロ、-或は $\alpha\beta$ -二ブromo-ヒドリンを生ずることによりて知り得べし、



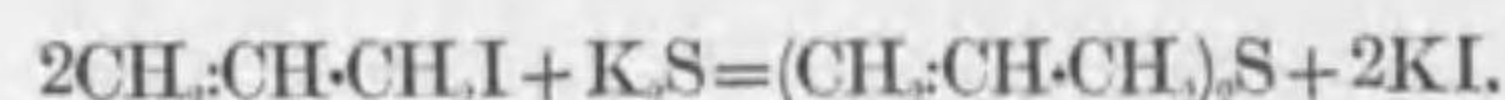
沃化アリル (Allyl iodide, *Allyl-jodid*) $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{I}$ は沃化エチルがエチル-アルコールに對して有する如き關係をアリル-アルコールに對

して有する不飽和のエステルなり。此物はアリル-アルコールを沃素と磷とにて処理して得べきも、直接グリセロールより製するを一層便利なりとす。

沃素(10分)をグリセロール(15分)と混じ、冷却器を附せる大なるレトルト中に入れ、その中の空気を二酸化炭素にて置換し尙實驗中絶えず二酸化炭素を通過せしむ。乾燥せる磷(6分)の少片を時々加へ、反應を開始せしむるために必要ならば極めて徐々に熱すべし。然る時は沃化アリルは溜出す。此際恐らくグリセロールは先づ三沃化物 $\text{CH}_2\text{I}-\text{CHI}-\text{CH}_2\text{I}$ に變じ然る後分解して沃素及び沃化アリルとなる；磷及び沃素の過剰を用ふるときは沃化イソプロピルを生成す



沃化アリルは無色の液體にして 101° にて沸騰し大蒜の如き臭氣を有す；此物は多くの點に於て沃化エチルに類似す、されど又不飽和化合物の性質をも兼有す。アルコール溶液中にて硫化カリウムと熱するときは恰も沃化エチルが硫化エチルに變ずる如く硫化アリル(下を見よ)に變ず、

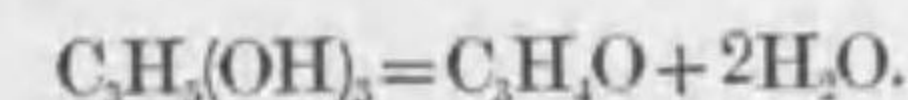


臭化アリル (Allyl bromide, *Allylbromid*) $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ はアリル-アルコールを三臭化磷にて処理して得らる、此物は重き液體にして $70-71^\circ$ にて沸騰す。

硫化アリル (Allyl sulphide, *Allyl-sulfid*) は天然に多くの十字科植物中に存在す、されど特に大蒜 (*Allium-sativum*) 中に多量に存在するを以て大蒜を磨潰し之を水と共に蒸溜して得らる；されば此物は大蒜油 (oil of garlic) とも稱せらる。此物は無色の甚だ不愉快なる臭氣ある液

體にして 140° にて沸騰す。他のアリル誘導體即ちイソ硫シヤン酸アリルは天然に多量に黑色芥子種中に存在し芥子油 (oil of mustard) として知らるゝものなり (360頁)。

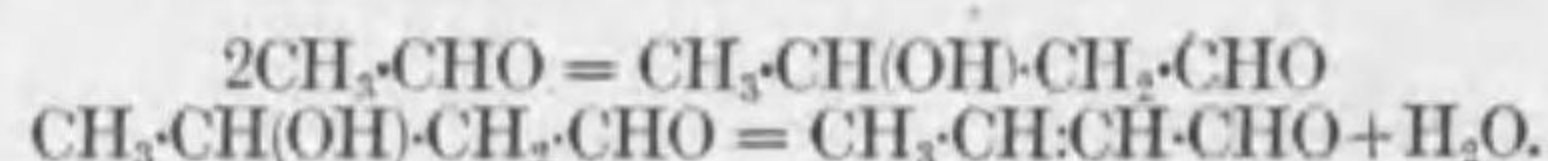
アクロレイン (Acrolein, *Acrolein*) 或はアケラルデヒド (Acraldehyde, *Acraldehyd*) $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CHO}$ は脂肪類の不飽和なる燃焼をなす際及び不純のグリセロールを常壓にて蒸溜するときに生成す；且つアリル-アルコールの酸化せらるゝときにも生成す。此物を製するにはグリセロールを硫酸カリウム水素と共に蒸溜す、



アクロレインは一のアルデヒドにして其アリル-アルコールに於ける關係は恰もアルデヒドのエチル-アルコールに於けるが如し；此物は無色の液體にして 52° にて沸騰し、焦げたる脂肪の如き非常に刺戟性の且つ不愉快なる臭氣を有す；此物を皮膚に觸るゝときは腫物を生じ、其蒸氣は涙を多量に流出せしむ。他の多くのアルデヒド類の如く此物は水酸化銀のアンモニア性溶液を還元し銀鏡を生じ、又容易に重合してデスアクリル (Disacryl) と稱せらるゝ無定形脆弱の物質に變ず；此物も亦ローザニリンに對してアルデヒド反應を呈す、されど亞硫酸ナトリウム水素と結合する性質を有せざるを異りとす。還元すればアリル-アルコールを生じ；空氣中に曝露し置くか或は酸化銀にて處理するときは容易に酸化してアクリル酸に變ず。此物の不飽和化合物たることは臭素と直接化合して組成 $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHO}$ なる加成物を造るに徴して明なり。

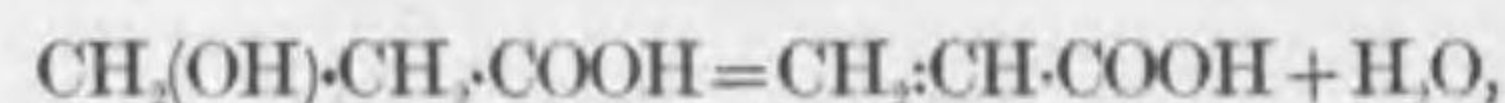
クロトン-アルデヒド $\text{CH}_3\text{:CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}$ はアケラルデヒドの同族列員なり；此

物はアセト-アルデヒドを稀鹽酸或は鹽化亞鉛の溶液と熱して得らる、此際中間生成物としてアルドル (138頁) を生成す、

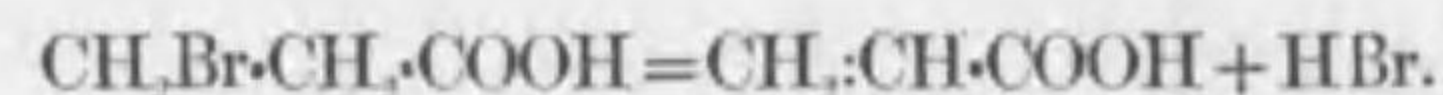


此物は 104-105° にて沸騰し、其性質アクラルデヒドに酷似す；還元すれば先づクロトン-アルコール $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 、次にブチル-アルコール $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ を與ふ；酸化すればクロトン酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$ に變ず。

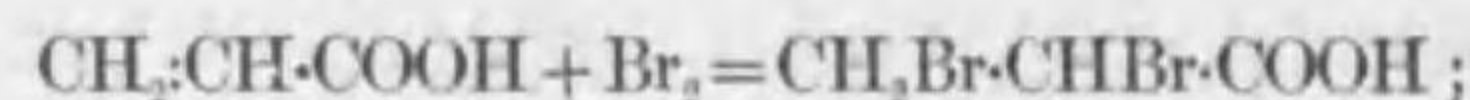
アクリル酸 (Acrylic acid, *Acrylsäure*) $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$ はアリル-アルコール及びアクロレインの酸化生成物にしてヒドラクリル酸(262頁)を蒸溜するも得べし、此際水の一分子を失ふ、



此變化はアルコールよりエチレンの生成に類似す；アクリル酸は又臭化エチルよりエチレンを生ずる如く β -ブロム-プロピオン酸を酒精加里にて處理するも生成す、

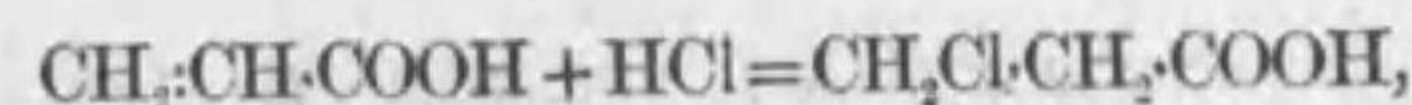


アクリル酸は常溫に於て液體にして 130-140° にて沸騰す；此物は醋酸の如き臭氣を有し、水とは總ての割合に混和す、而して其溶液は酸性反應を呈す。此物は一カルボン酸にして脂肪酸類の如く金屬鹽及びエステルを造る；されど此物是不飽和化合物たる點に於て脂肪酸類と異り加成物を生成す、即ち臭素と直接に結合して β -二ブロム-プロピオン酸を生じ、

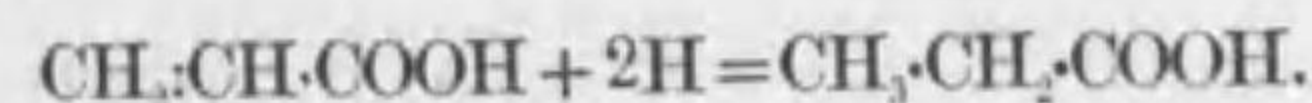


ハロゲン酸類とはプロピオン酸の β -ハロゲン誘導體*を造る、

*ハロゲンは通常水素原子を最も少く有する炭素原子と結合するものなるを以て此場合は違則なり(83頁参照)。



又發生機の水素によりてプロピオン酸に變ず、



クロトン酸 (Crotonic acid, *Crotonsäure*) $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$ はアクリル酸の次の同族體にしてアクリル酸の場合に用ひたると同様の方法によりて造るを得、即ちクロトン-アルコール或はクロトン-アルデヒドを酸化するか、 β -ヒドロキシ酪酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ を熱するか、或は α -ブロム酪酸を酒精加里にて處理して得、此物は 72° にて熔融し、其一般の作用はアクリル酸に類す。

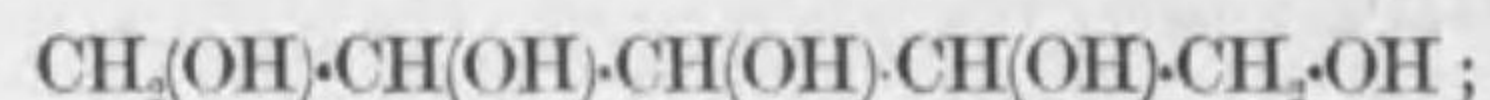
オレイン酸 (Oleic acid, *Oleinsäure od. Oelsäure*) $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ はアクリル列の高級の一員にして已に記載したる所なり (189頁)、14° にて融け無臭なり。空氣に曝せば酸化されて惡臭を帯びるに至る。過マンガン酸鹽にて酸化すれば先づニヒドロキシステアリン酸 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2(\text{OH})_2$ を生じ、此物が次に正ノニル酸 (ペラルゴン酸 Pelargonic acid) $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{COOH}$ 及びアゼレイン酸 (Azelaic acid) $\text{COOH}\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{COOH}$ の混合物に變ず；沃化水素酸にて還元すればステアリン酸に變ず。此等の事實はオレイン酸が $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{COOH}$ なる構造を有することを證明す。

多價アルコール類

四、五、六價アルコール類は理論上高級のパラフィンの水素原子の當量を四、五、六箇の水酸基にて置換して得らるゝこと恰もプロパンよりグリセロールを得るが如く其存在を豫期することを得、されど斯の如き複雑なる化合物をパラフィン或は他の化合物より實際に合成することは頗る難事なるを以て若し此等アルコールが自然界に存在し、且つ又植物界の生成物より簡単に製すること能はざりしならば、現今に至るも尙未知の部に屬すべかりしやも知るべからず。

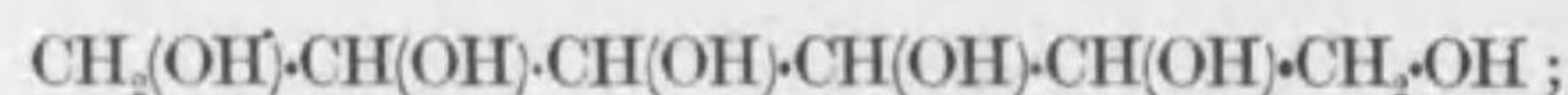
エリスリトル (Erythritol) $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ は四價アルコールにして多くの地衣類及び或海藻中に存在す。アラビトル及

びキシリトル (Arabitol & Xylitol) は光學的異性體なる五價アルコールにして下の構造を有す、



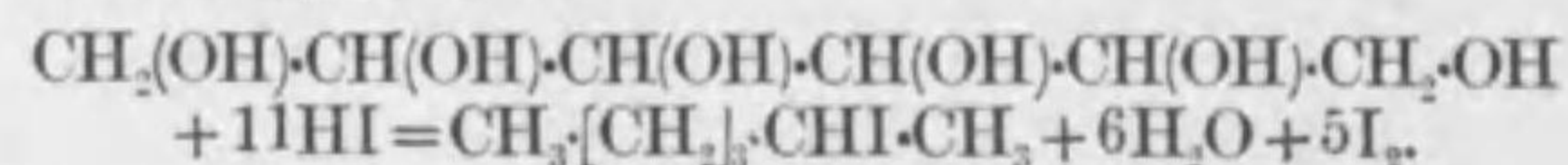
此等は種々の植物生成物中に存在する二種の糖類なるアラビノーズ及びキシロース (Arabinose and Xylcse) をナトリウム-アマルガムと水にて還元して得らる。

六價アルコール類 (Hexahydric alcohols, *Sechsuwertige Alkohole*) 中例へばマンニトル (Mannitol, ソルビトル (Sorbitol) 及びダルシトル (Dulcitol) 等は又自然界に存在す; 此等三種の化合物は構造に於ては同一にして何れも次の式にて示すことを得るものなり、



然し此等は光學的に異性なり (270頁, 第二編 頁)。

マンニトルはマンナ即ち秦皮の一種の津液を乾燥したるもの中に存在し、之より沸騰アルコールにて抽出して得; 或は又マンノーズ或は果糖 (326, 327 頁) をナトリウム-アマルガムと水にて還元するも得べし。此物は無色結晶性の物質にして甘味を有す、水及び温アルコールには容易に溶解するもエーテルには不溶性なり、硝酸を用ひて注意して酸化するときはアルデヒドなるマンノーズ及びケトンなる果糖に變ず; 又沃化水素を以て還元するときは(第二*)沃化ヘキシルと稱する正ヘキサンの誘導體となる、



* (第二) なる語は此沃化物が第二(ヘキシル-)アルコール $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ の誘導體と考ふることを得る事實を表す、同時に異性の沃化物 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHI}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ を生ず。

マンニトル (ソルビトル及びダルシトル) が正ヘキサンの誘導體に變ずることの事實は甚だ重要なものにして、唯にマンニトルの構造を明にするのみならず又一般に單糖類 (331頁) の構造を明にするものなり; 單糖類をナトリウム-アマルガムと水にて還元するときは此等六價アルコールの何れかを生ずるを以て、單糖類は正ヘキサンの誘導體にして之れと異性なる或第二或は第三パラフィン類の誘導體にあらざることを證するに足る。

マンニトルの構造は又通常の方法によりても決定することを得; 此物が六箇の水酸基を有することは六アセチル誘導體 $\text{C}_6\text{H}_9(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_6$ 及び六硝酸エステル $\text{C}_6\text{H}_9(\text{O}\cdot\text{NO}_2)_6$ を生ずることによりて知るを得、且つ經驗によれば總て安定なるヒドロキシ化合物中の各炭素原子は一箇以上のヒドロキシル基と結合し居らざるを以てマンニトル中の六箇のヒドロキシル基の各は異なる炭素原子と結合し居らざるべからず。

第十六章

炭 水 化 物

‘炭水化物’なる名稱は元來炭素、水素、及び酸素より成り其分子中に於ける水素と酸素との割合が恰も水の組成中に於けると同一なる自然界に存在する或物質群を表す爲めに使用せられたり。之れ斯の如き物質群は炭素と水との種々なる割合より組成せらるゝものとして表し得るを以てなり。例へばグルコース(Glucose)の式 $C_6H_{12}O_6$ は $6C+6H_2O$ にて表し得べし、されど此表し方は今日に於ては無意義にして然かも誤解を招くの恐あり。

時日の経過と共に此等天然生成物の多數の誘導體及び其等と可なり密接の關係を有する他の多くの化合物が天然産物より得られ又は實驗室にて製せらるゝに至れり然して炭水化物として分類せらる；されば炭水化物なる語は著しく其構造を異にする化合物を抱括し之を定義すること甚だ困難なり。

炭水化物なる一群は有機化學中甚だ重要なものゝ一にして植物の主要なる組成成分の多數を包含す。此群に屬するものゝ内(a)砂糖類は食料として大なる價值あるのみならず尙アルコールの原料となる、且つ數多の果實の甘味は實に此等の存在によるものなり；(b)澱粉類は總ての食物中に最も多量に存在するものなり；(c)纖維素類は細胞膜及び植物組織の主成分にして棉、紙、木材などゝなりて吾人の日常生活に極めて重要なものなり。

砂糖類

次に記載する砂糖類は之を二類に分ち得べし：(a)分子式 $C_6H_{12}O_6$ を有する單糖類(Mono-saccharoses)及び(b)分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ を有する二糖類(Disaccharoses)；前者は甚だ稀薄なる酸類によりて分解せざるも、後者は容易に加水分解して同一或は異なる單糖類の二分子を生ず。

單糖類

グルコース(Glucose, *Glucose*) $C_6H_{12}O_6$ 或は $CH_2(OH)[CH(OH)]_4 \cdot CHO$ はデキストロース或は葡萄糖と稱す(Dextrose or grape-sugar, *Dextrose* oder *Traubenzucker*) 多量に葡萄中に存在するを以て此名あり；葡萄を日光にて乾し乾葡萄となすときは、汁液中のグルコースは堅き褐色の瘤状塊となりて沈澱す。グルコースは多くの場合に於ては果糖と伴ふものにして、混合物の有様にて多くの甘味ある果實の汁液中、多くの植物の根及び葉、其他蜂蜜中に存在す。純粹のグルコースを製せんにはスクロース(蔗糖)を稀酸にて分解し(334頁)、生成物(轉化糖)をアルコール中より再結晶せしむ、然るときは比較的容易に溶解する果糖は溶液中に残る。

アルコール(1リトル, 90%)を濃鹽酸(40 c.c.)と混じ、約50°に熱す而して粉末にしたるスクロース(350瓦)を少量づゝ加へ、操作中全體を能く攪拌すべし。而して混合物を50°に2時間保ち、然る後に冷却せしむ、結晶を速かならしむる爲には之を攪拌すべし若しグルコースの結晶一片を添加する時は一層佳良なり。數日の後結晶を集め80%のアルコールを用ひて再結晶して純粹にす。

グルコースは1分子の水を取り86°にて液化する疣状の塊に結晶す、無水のものゝは146°にて熔融す；純アルコールには殆んど不溶性なる

* 138頁の脚註を比較せよ。

も、常温に於ては殆んど等量の水に溶解す、而して其溶液は蔗糖のそれよりも甘味薄し。グルコースは蔗糖と異り硫酸と徐ろに熱するも炭化せず(蔗糖との區別);葡萄糖は右旋性*なり一即ち溶液となりて偏光面を右方に回轉する性質を有す—されば昔は右旋糖(Dextrose)として知られたるものなり。グルコースの溶液の濃さを定むるには已知の長さの液柱を通過する偏光面の回轉の度数を測定す。此目的に用ふる器械を糖量計或は偏光計(Saccharimeter or Polarimeter)と稱す。

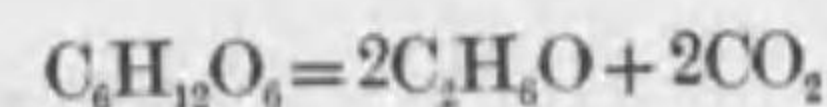
グルコースは強き還元剤にして、少し暖むるときは金、銀及び白金等をそれ等の鹽の溶液より速に沈澱せしむ。グルコースの溶液を苛性加里と混じ之れに硫酸銅の溶液を加ふるときは深青色の溶液を得、而して徐ろに暖むるときは酸化第一銅 Cu_2O の鮮赤色沈澱を生ず、若し充分のグルコースが存在するときは溶液は無色となる;且つ又グルコースの一定量(1分子)は常に酸化第二銅の精確に一定量(約5分子)を酸化第一銅に還元するを以て此作用を利用して簡單なる滴定法によりグルコースを計量することを得。

此目的に使用する標準液をフューリング溶液(Fehling's solution)と稱す、此液は保存するときは分解するを以て次の二液を造り置き使用の際其同量を混合するを良しとす:(1)34.6瓦の結晶硫酸銅を水に溶して500c.c.となし;(2)173瓦のロツセル鹽と60瓦の苛性曹達を水に溶して500c.c.となす。斯くして得たる深青色の溶液の10c.c.はグルコースの0.05瓦或はスクロース(轉化したる後)の0.0475瓦によりて完全に還元せらる。砂糖を計量するにはその溶液を約100°に保てるフューリング溶液の一定容積中にその青色が褪せる迄徐ろに加ふべし。

グルコースの稀水溶液を約20-30°に暖め之に酵母を加ふるときは

* $[\alpha]_D = +52.6^\circ$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ につき10%の水溶液に於て。

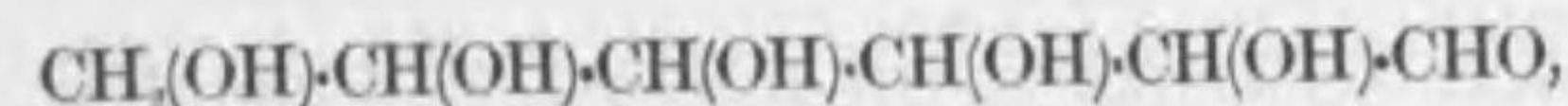
容易に醱酵して主としてアルコール及び二酸化炭素を生ず、



されど同時に少量のグリセロール、琥珀酸、及び他の物質をも生ず。

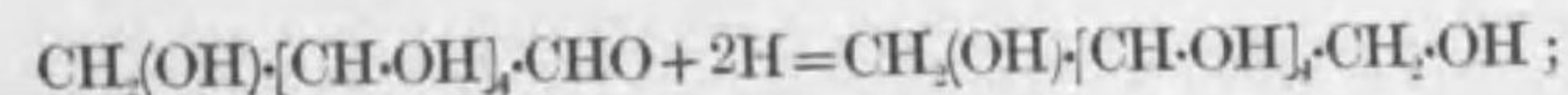
グルコースは容易に或水酸化金属と結合してグルコサート(Glucosates)を造る、カルシウム-グルコサート $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Ca}\cdot\text{OH}$ 及びバリウム-グルコサート $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Ba}\cdot\text{OH}$ は其例なり;此等の化合物は容易に水に溶解し、炭酸によりて分解せられて再びグルコースを生ず。

グルコースは醋酸無水物及び少量の鹽化亜鉛と暖むるときは五アセチル誘導體 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_5\cdot\text{CHO}$ を造る;之れグルコースは五箇の水酸基を有することを示すものなり、されば五價のアルコールなり;グルコースは又アルデヒドの性質を有す而して其構造は次の式にて表はさる、



此式は數多の事實に基き定められたるものなれども此處には唯其二三を擧ぐべし。

水溶液中にてナトリウム-アマルガムを以て還元するときは第一アルコールなるソルビトルに變ず、

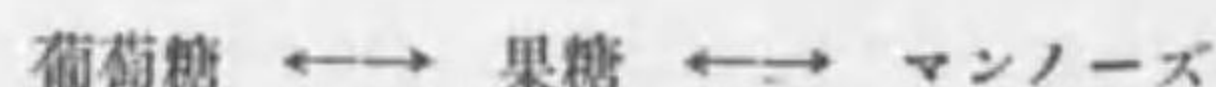


されど臭素水にて酸化するときはグルコン酸(Gluconic acid) $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot[\text{CH}\cdot\text{OH}]_4\cdot\text{COOH}$ を生ず。此等の變化は明にアセト-アルデヒドの受くるものと相似なり、而してグルコン酸がグルコースと同数の炭素原子を有することは後者はアルデヒドにしてケトンにあらざることを證するものなり(156頁)。硝酸の如き強き酸化剤を用ふるときは $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$

及び -CHO 基が共に酸化を受けてグルコースは糖酸 (Saccharic acid) $\text{COOH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{COOH}$ に變ず; 更に酸化するときは蔞酸を生ず. グルコースは又他のアルデヒドの如く容易にヒドロキシラミン及びフェニル-ヒドラジンと作用してそれぞれオキシム $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ 及びヒドラゾン $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH} : \text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (330頁) を生ず.

マンノース (Mannose, Mannose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 或は $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CHO}$ はグルコースと密接の關係を有する砂糖にして, それと光學的異性なり; 此物はマンニトールを硝酸にて酸化するか, 或はセミニン (Seminin) と稱する象牙椰子の實の如き種々の植物生成物中に含有せらるゝものを稀硫酸にて加水分解して得べし.

葡萄糖を少量の苛性アルカリ水溶液に接觸せしめ置くときは一部は果糖となり, 果糖の一部はマンノースとなる; 此等の反應は可逆的にして次式の如く總括することを得,



ガラクトース (Galactose, Galactose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 或は $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CHO}$, は乳糖を加水分解する際グルコースと共に生成せらるゝものにして, 水より結晶せしめて後者より分離することを得. 此物は或種のゴムを稀硫酸と煮沸するときに生成す, 柱狀の結晶にして 168° にて熔融す, グルコース及びマンノースと光學的異性なり, 而して其溶液は右旋性なり, 酵母によりて容易に醗酵す.

硝酸を用ひて酸化するときは粘液酸 (Mucic acid, Schleimsäure) $\text{COOH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{COOH}$ を生ず, 此物は糖酸の光學的異性體なり. 又フェニル-ヒドラジンと作用してガラクトサゾンと與ふ (331頁),



又ナトリウム-アマルガムと水にて還元するときは之に相當するアルコールなる

ダルシトル $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ を生ず, 此物はマンニトール及びソルビトル (320頁) と光學的に異性なり.

果糖 (Fructose, Fruchtzucker) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 或は $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, は又左旋糖 (Levulose) と稱しグルコースと共に多くの甘味ある果實及び蜂蜜中に含有せらる; 此糖は水酸化カルシウムと共に水に溶解難き化合物を造り, グルコースの同一化合物は容易に溶解す, 此性質の差異を利用して轉化糖 (334頁) より之を製することを得.

轉化糖 (10瓦) を水 (50 c.c.) に溶し溶液を氷にてよく冷し, 消石灰 (6瓦) を少量づゝ不絶攪拌しつゝ加ふべし. 溶解難き果糖のカルシウム化合物を濾紙上に集め少量の水にて洗ひ能く壓搾し, 後水中に吊し, 二酸化炭素を通じて分解す; 濾液を蒸發するときは透明にして舍利別狀をなせる殆んど純粹の果糖を得.

果糖は又多くの植物特にダリアの塊莖中に含有せらるゝ澱粉の一種なるイヌリン* (Inulin) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ より製せらる. イヌリンの水溶液を硫酸の數滴と共に一時間程湯浴上にて熱す;



然る後水酸化バリウムを加へて硫酸を沈澱せしめ去り, 溶液を 80° にて蒸發す. 之れに果糖の結晶一片を加ふるときは舍利別は徐に固形化す, 然る後結晶をアルコールより再結晶せしめて純粹のものを得.

果糖はアルコールより結晶となりて析出す, 95° にて熔融す; 水及びアルコールにはグルコースよりも良く溶く, 而して其甘味は殆んどグルコースに等し. 果糖は左旋性† となり, 故に往時は左旋糖として知られたるものなり.

果糖も酵母によりて醗酵す, されどグルコースより緩徐なり; 故に

*イヌリンは又朝鮮蕨及びキクジサ屬中に存す, 熱湯に容易に溶解, 沃素により黄色を呈す. † $[\alpha]_D = -93^\circ$ 10% の水溶液に於て.

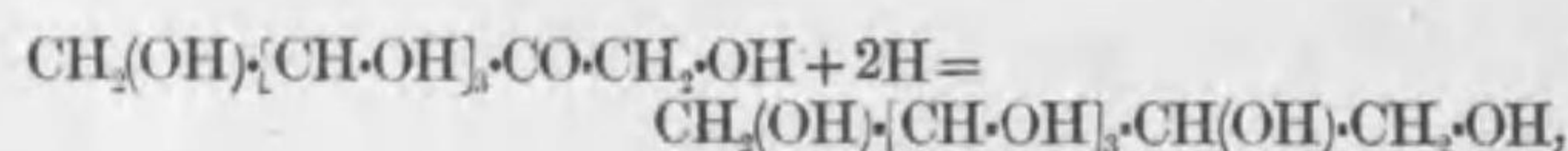
轉化糖の溶液を醱酵せしむるときはグルコースは先づ分解せらる、而して溶液中に果糖のみを含有する點に於て作用を中止せしむることを得；されど尙酵母の作用を繼續すれば果糖もまた醱酵を受けグルコースと同一の生成物を生ず。

果糖は強き還元劑にしてフェーリング溶液をグルコースと同一程度にまで還元す、而して其作用は後者より一層迅速なり。此行爲は $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基の存在に歸すべきものにして此基を有する總てのケトン-アルコールはアルデヒド類と同じく強き還元劑なり。

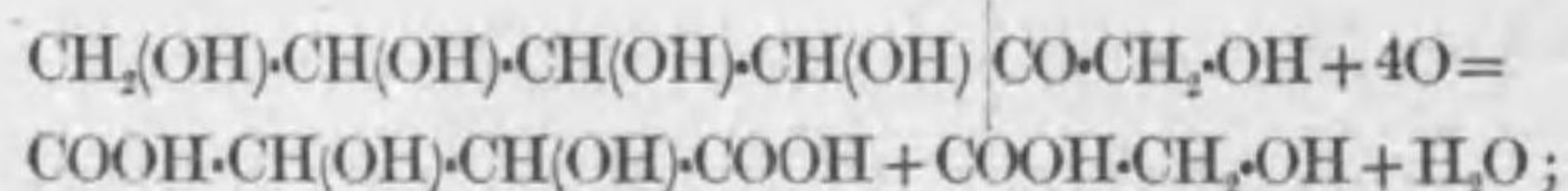
果糖はケトンと同時に五價アルコールの性質を有す、而して其構造は次式を以て示すを得、



醋酸無水物及び鹽化亞鉛と共に熱するときは五アセチル誘導體 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ($\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$)₅ を與ふ、此事實は果糖の分子が五箇の水酸基を有することを示すものなり。又ナトリウム-アマルガムと水によりてはグルコースより一層容易に還元せられてマンニトール及びソルビトールを生成す、

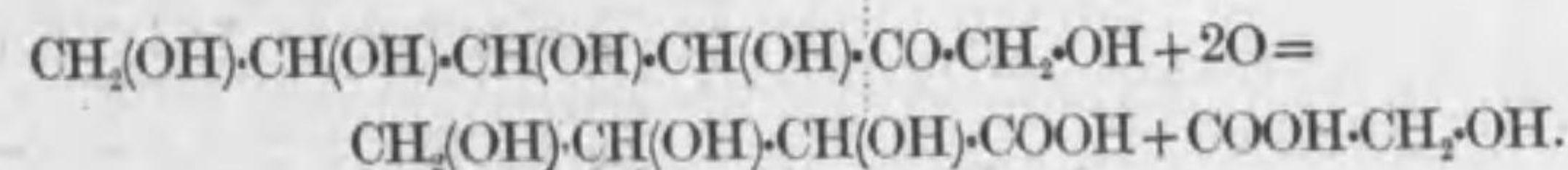


之れ恰もアセトンの同様なる處理によりてイソプロピル-アルコールを生ずるが如し。硝酸或は臭素水にて酸化するときは酒石酸及びグリコール酸を生ず、



されど水溶液中にて酸化第二水銀と煮沸するときは三ヒドロキシ酪酸

及びグリコール酸に酸化せらる、



此行爲は果糖はケトンにしてアルデヒドにあらざること示すものなり；即ち酸化せられて葡萄糖の如く同数の炭素原子を有する酸を與へず、種々なる有様に分解し、其構造の決定に光明を與ふる多くの生成物を生ず。

果糖は他のケトン類の如くヒドロキシラミンと作用してオキシム $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot[\text{CH}\cdot\text{OH}]_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ を造り又フェニル-ヒドラジンと作用す(下を見よ)。

葡萄糖及び果糖は合成的にフォルム-アルデヒドより又はグリセロールより製することを得たり。フォルム-アルデヒドの水溶液を常温に於て石灰乳にて處理するときは、メチレニタン (Methylenitan) (バットロー氏 Batlerow) 或はフォルモース (Formose) (レーヴ氏 Loew) と名けらるる砂糖状の物質を生ず。此等は何れもフォルム-アルデヒドの重合によりて生成したる $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ なる組成の種々の砂糖の混合物なり、



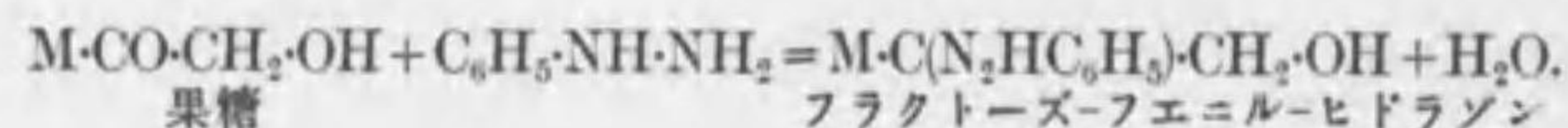
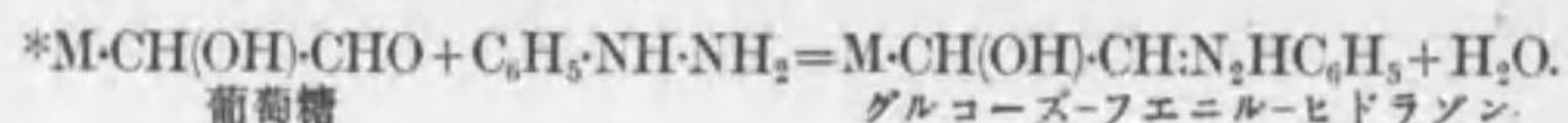
此等の混合物よりエミル-フィツシャー氏 (E. Fischer) は α -アクローズ (α -Acrose) と名けたる一種の砂糖を分離せり、而して此砂糖より下條(第二編 616頁)に記載する數段の操作によりて葡萄糖及び果糖を製することに成功したり。

α -アクローズは又エミル-フィツシャー氏及びターフェル氏 (Tafel) によりてグリセロールを臭素水或は稀硝酸にて注意して酸化して得らる。グリセラルデヒド

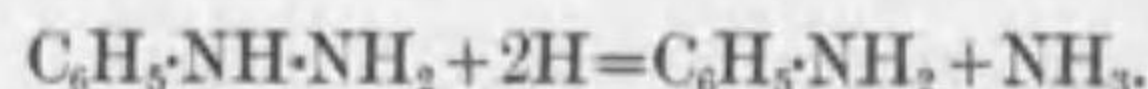
$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ 及び二ヒドロキシアセトン $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ の混合物たるグリセロールズ (Glycerose) より得られたり; グリセロールズを苛性曹達にて処理するときは縮合を起して α -アクロースを含む砂糖類の混合物を生ず。

葡萄糖及び果糖にフェニル-ヒドラジンの作用

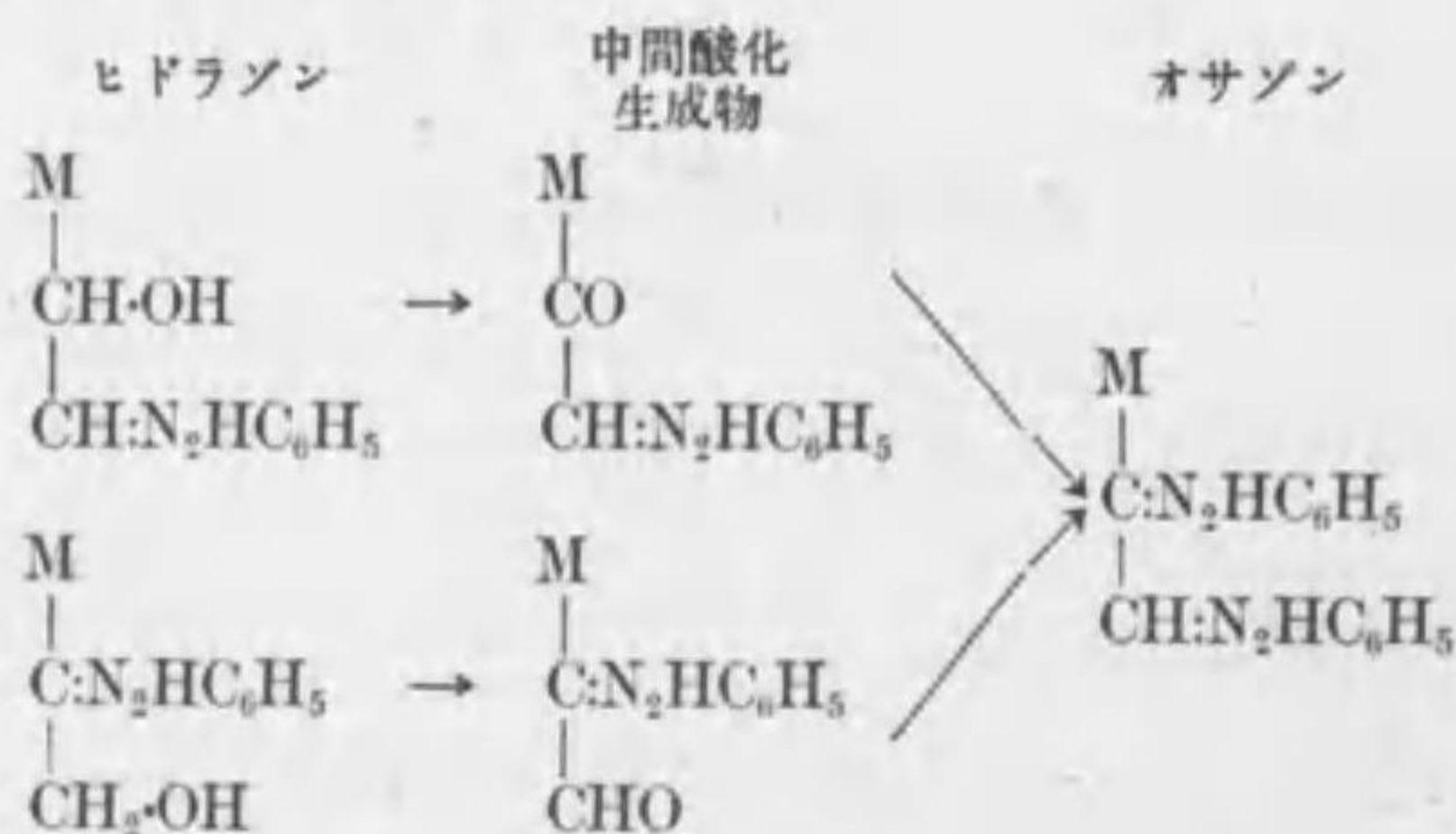
葡萄糖及び果糖をフェニル-ヒドラジン (1分子) にて処理するときは他のアルデヒド及びケトンの場合 (149頁) の如くヒドラゾンを生ず,



フェニル-ヒドラジンの過剰と共に此等のヒドラゾンを熱するときは其のもの $\text{>CH}\cdot\text{OH}$ 基及び他のもの $\text{>CH}_2\cdot\text{OH}$ 基は夫々 $-\text{CO}$ 及び $-\text{CHO}$ に酸化せらる、此際失はる水素はフェニル-ヒドラジンの一部を還元してアニリン (第二編……頁) 及びアンモニアに變ぜしむ,



新しく生じたるケトン及びアルデヒドはフェニル-ヒドラジンの他の分子と結合してオサゾン (Osazone) を生ず†



葡萄糖及び果糖のヒドラゾンは充分区別し得べき異なる物質なるに拘はらず同一のオサゾンを與ふ; 此事實は此等二種の砂糖はオサゾンの生成に與る二個の

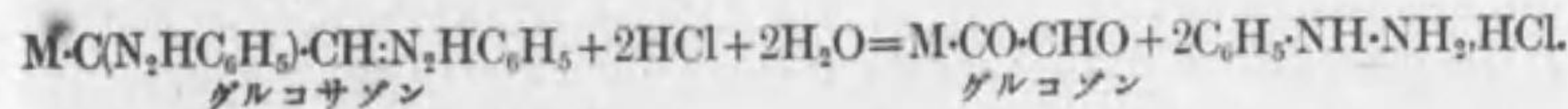
*反應に與らざる基 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})$ を便宜上 M にて示す。

†オサゾンの實驗的製法は第二編……頁に述ぶ。

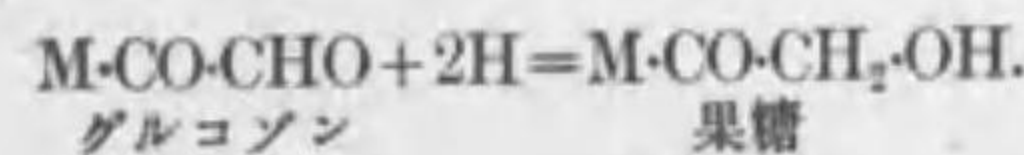
基に於てのみ其構造を異にすることを證明するものなり。

多くの他の砂糖類もフェニル-ヒドラジンの1分子或は過剰を用ふるに從てヒドラゾン或はオサゾンを生ずるものなり。ヒドラゾンは通常容易に水に溶くるもオサゾンは難溶性なり; 故に後者は一の砂糖の檢出及び證明のみならず又混合物中より之を分離する上に於ても非常に重要なものなり。

オサゾンを濃鹽酸にて処理するときは分解して鹽酸フェニル-ヒドラジンを分離し、オゾン (osones) を生成す、此物は $-\text{CO}\cdot\text{CHO}$ 基を有す故にケトンにして且つアルデヒドなり、



且又オゾンは亞鉛粉と醋酸にて還元すれば砂糖に變ず、故にオサゾンも亦間接に砂糖に還すことを得るものなり。されど與へられたるオサゾンは必ずしも其が誘導せられたる原砂糖を與ふべきものにあらず; 例へばグルコサゾンは最初グルコゾン (Glucosone) に變じ、後果糖となる ($-\text{CO}\cdot\text{CHO}$ 基は $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基に變ず)、

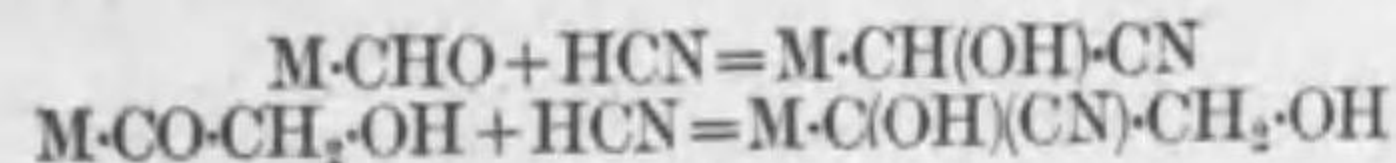


故に如上の反應を追ふときは葡萄糖を果糖に變ずることを得 (エミル-フイツシャ一氏の研究)。

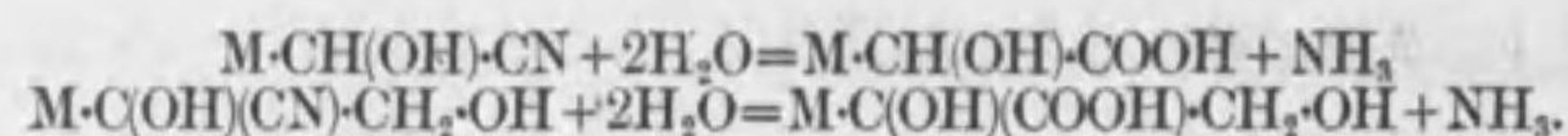
單糖類の構造

單糖類がアルデヒド (アルドース) か或はケトン (ケトース) なることは其等の酸化及び還元に対する行爲及び又フェニル-ヒドラジン、ヒドロキシラミン等と作用する事實によりて示され; 五個の水酸基を有することは五アセチル誘導體に變ずることによりて證せらる。

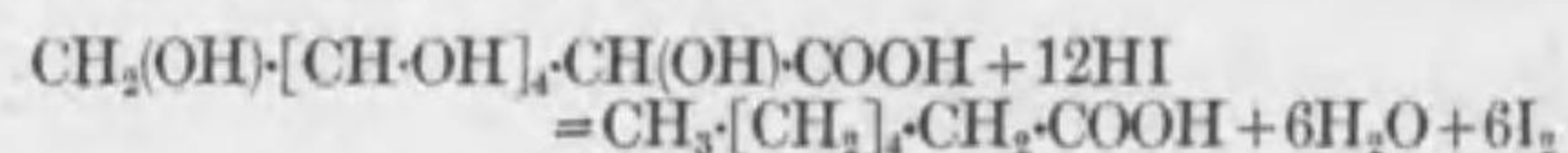
單糖類の構造はなほキリアニ氏 (Kilian) の完成したる方法により決せらる、而してこれは次の反應に基づくものなり; 一單糖類は簡單なるアルデヒド及びケトンの如くシヤン化水素と直接結合してシヤンヒドリンを作る、



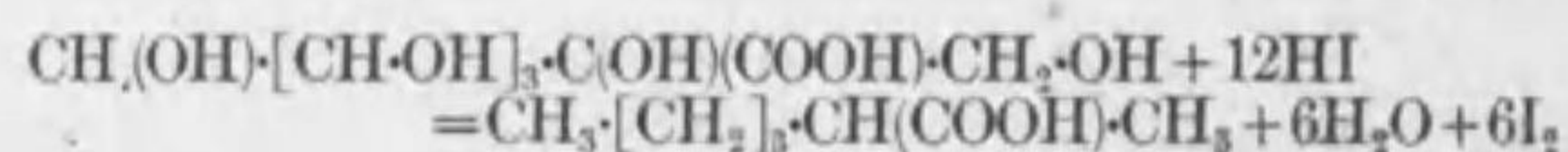
これ等生成物は無機酸により加水分解して多水酸基酸となる。



此等の多價酸を沃化水素酸の大過剰及び少量の赤燐と高温度に熱する時は分子内の水酸基のすべては水素原子にて置換せらる——即ち >CH-OH 及び $-\text{CH}_2\text{-OH}$ 基は完全に還元せられて脂肪酸を得。グルコース-シヤンヒドリンより造れる多水酸基酸の場合は次式によりて表はさる、



斯くして正ヘブチル酸を生ず；同様にしてフラクトーズ-シヤンヒドリンより造れる相當する多價酸は正ヘブチル酸の異性なるメチル-ブチル酸を生ず、



此等の事實はグルコースが一のアルデヒドにして正ヘキサンの誘導體なることを示す。若しもケトンなれば之より生成せる多價酸は $-\text{CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ なる基を含むこと能はずして $\begin{matrix} \text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ \text{C}(\text{OH})\text{-COOH} \end{matrix}$ なる基を含まざるべからず；之は還元により $\begin{matrix} -\text{CH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{matrix} \text{>CH-COOH}$ に變ずべし、従つて最後に生ずる脂肪酸は正ヘブチル酸に非ずしてその異性體の一なるべし。フラクトーズのメチル-ブチル酸に變ずることは他の事實をも聯想してこの砂糖がケトンにしてアルデヒドに非ざることを示し、その構造は既に記せる式にて表はさるべきことを示す(327頁)。この證據に加ふるにグルコース及びフラクトーズが第二沃化ヘキシル(320頁)に變じ得ることは此等が正ヘキサンの誘導體なることを示す。

ガラクトーズ及びマンノーズの兩者はアルデヒド(アルドーズ)にして其構造はグルコースと同一なり。

二糖類 (Disaccharoses)

スクロース或は蔗糖 (Sucrose or cane sugar; *Saccharose od. Rohrzucker*)

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ は自然界に甚だ廣く分布す；此物は成熟したる甘蔗(15-20%)及び甜菜根(或種類は16%まで含む)中に多量に存在す。又少量にはオランダイチゴ、鳳梨及び他の果實中に存在す。

工業上の蔗糖は殆んど全部甘蔗及び甜菜根より製造す、其抽出法は何れの場合に於ても殆んど同一なり、而して結晶糖の收量を最大ならしむるには高價なる装置を要す。

甘蔗は水壓器にて壓搾す、然し甜菜根は細片に切斷し擴散法によりて砂糖を浸出す。其搾出液即ち砂糖溶液を約1%の石灰乳と煮沸し、之によつて存在する酸を中和し、且つ常に共存する所の植物性蛋白質を凝固せしめ以て醱酵を防ぐ。次に溶液に二酸化炭素を通じて石灰の過剰を沈澱せしめ、骨炭と煮沸して出来る丈脱色し後濾過す；濾液を蒸氣にて熱したる器中に入れ減壓下にて蒸發し、冷却すれば結晶を析出すべき粘度に達して止む。結晶を遠心機を用ひて褐色の母液(糖蜜)より分ち、後水より再結晶せしめて純粹にす。

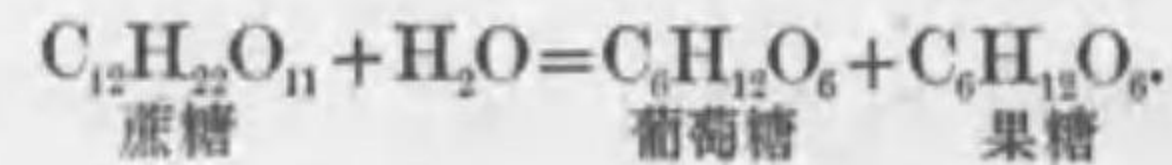
糖蜜は尙約50%の蔗糖を含有す、されど不純物を含有するを以て尙蒸發を續くるも結晶として析出せず；此蔗糖の殆んど全部を取り出さんには水酸化ストロンチウム(1モル)を加へ不溶性なるストロンチウム-スクラート(下を見よ)を暗色の母液より濾別すべし。此沈澱を水中に吊し二酸化炭素を通じて分解し炭酸ストロンチウムを去り濾液を蒸發して舍利別狀となす；然る時は不純物は除去せられたるを以て蔗糖は結晶となりて析出す。蔗糖の年産額は恐らく千六百萬噸を超へん。

蔗糖は水より大なる四角柱の結晶(氷砂糖)となりて析出す、常溫に於て三分の一量の水に溶く、されどアルコールには溶け難し。約160-161°にて熔融し冷却するも直に結晶せずして大麥糖 (Barley-sugar) と名けらるゝ淡黄色硝子狀の塊となる、されど永く放置するときは漸次不透明となりて遂に結晶性に變ず。約200-210°に於て蔗糖は水を失ひ徐々にカラメル (Caramel) と稱する褐色の塊となる此物は酒類、スープ、肉汁等を着色するに用ひらる。

蔗糖は濃硫酸によりて炭化す；されば此物の濃水溶液を同容の濃硫酸と混ざるときは混合物は黒變し含炭素生成物は著しく膨脹す、之

れ水蒸氣、二酸化炭素及び二酸化硫黄等を發生するによるなり。

蔗糖は稀薄なる無機酸により容易に加水分解して葡萄糖と果糖との等量に變ず、



果糖は偏光面を左に回轉す而して其度は葡萄糖がそれを右に回轉するよりも稍大なるを以て果糖及び葡萄糖の等量よりなる生成物は僅に左旋性なり。されば右旋性*なる蔗糖の溶液を酸と煮沸するときは其溶液は左旋性となる即ち回轉の方向を轉換す。故に蔗糖の加水分解を轉化と稱し葡萄糖及び果糖の混合物を轉化糖 (Invert sugar, *Invertzucker*) とは稱するなり。

轉化糖として市場に販賣せらるゝは稍褐色の塊にして砂糖漬、菓子類竝にアルコール製造に廣く使用せらる。

蔗糖はフエーリング液 (324頁) を還元せず、鹽酸 (比重1.1) と永く煮沸するときは蔗糖はレグユリン酸 (Levulinic acid) (223頁) に變ず。その溶液に酵母の作用は既に説明したる所なり (106頁); 酵母中にある轉化素 (Invertase) は之を葡萄糖及び果糖に變じ、然る後チマーゼ (Zymase) なる酵素がアルコール醗酵を始む。

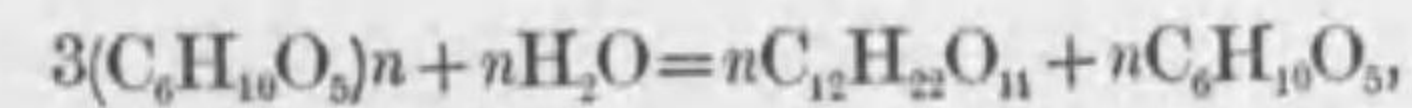
蔗糖を醋酸無水物及び醋酸ナトリウムと煮沸するときは八アセチル蔗糖 $C_{12}H_{14}O_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_8$ を生ず、故に蔗糖は八個の水酸基を有す; また加水分解の際に於ける此物の行爲は此物は一分子の葡萄糖と一分子の果糖との結合によりて一分子の水と共に生成せられたるものなることを示す。

* $(\alpha)_D = +66.5^\circ$ 10% 水溶液に於て。

蔗糖は或水酸化物例へばカルシウム、バリウム及びストロンチウムの水酸化物と容易に結合してスクロサート (Sucrosates) 或はサツカロサートと稱せらるゝ金屬化合物を造る、此化合物は蔗糖の水酸基の中の水素原子の一若くはそれ以上を $-Ca\cdot OH$ の如き鹽基性根によりて置換して生成したるものなり。此等のスクロサートは蔗糖の溶液に水酸化金屬を加ふるときに生成す。此等は多量の水によりて容易に分解せらる、又二酸化炭素を通ずるときは分解して蔗糖及び金屬の水酸化物或は炭酸鹽となる。

$\overset{\text{ストロンチウム-スクロサート}}{C_{12}H_{22}(SrOH)_2O_{11}}$ は糖蜜 (333頁) より蔗糖を分離せしむるに使用せらるゝを以て工業上甚だ重要なる粒狀の物質なり。

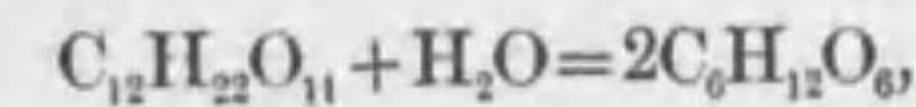
麥芽糖 (Maltose, *Maltose*) $C_{12}H_{22}O_{11}$ は澱粉に麥芽の作用によりて糊精 (340頁) と共に生成せらる; 其反應は大略次の式にて示すを得



而してアルコール及び酒精性飲料の製造を叙述するに當り既に述べたる如く此變化は麥芽中に存する酵素チアスターゼの作用によりて起るものなり。

麥芽糖の製法 馬鈴薯澱粉 (1キログラム) を水 (4リットル) と混じ湯浴上にて糊狀となるまで熱し、後 60° まで冷し麥芽 (60瓦) を加へ混和物を此温度にて一時間放置す。然る後溶液を煮沸し、濾過し、蒸發して舍利別狀となし、之に麥芽糖の結晶一片を投じて結晶せしむ; 粗製麥芽糖をアルコールにて洗ひ、後此溶媒より再結晶せしめて純粹にす。

麥芽糖は一分子の水を取りて針狀に結晶す、水には甚だ溶け易く、其溶液は強き右旋性*を有す; フエーリング液を還元す、酵母を加へて容易に醗酵せしむることを得。稀硫酸と煮沸するときは葡萄糖のみに變ず、



* $(\alpha)_D = +139^\circ$ $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ として 10% の水溶液に於て。

此變化は麦芽糖は葡萄糖の縮合生成物なることを示すものなり。

麦芽糖はフェニル-ヒドラジンと作用してマルトサゾン $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$ を生じ、又醋酸無水物とは八アセチル麦芽糖 $C_{12}H_{14}O_8(C_2H_3O_2)_8$ を造る。

乳糖 (Lactose, Milchzucker) $C_{12}H_{22}O_{11}$ は今日迄動物界に於てのみ見出さる。總ての哺乳動物の乳汁は約4%の乳糖を含有す、而して乾酪製造の際副産物として得らるゝものなり。

牛乳を皺胃の内膜を以て處理するときはカゼイン (Casein) は分離し乳糖は溶液中に残る；蒸發すれば粗製の乳糖は結晶となりて沈積す、之を水より再結晶して容易に純粹になすことを得。

乳糖は一分子の水を取りて結晶す、而して常溫に於て6倍量の水に溶解す；蔗糖より甘味頗る薄し；右旋性なり*。乳糖の水溶液はフェーリング液を還元す、されど葡萄糖よりは其作用遙に緩徐なり。乳糖は酵母によりて醱酵すること容易ならず、されど適當なる狀況に於ては速に乳酸醱酵を受く(174頁)。稀硫酸と煮沸すれば分解して葡萄糖及びガラクトース(326頁)となる、



硝酸にて酸化せば糖酸及び粘液酸の混合物を生ず、兩者は共に $COOH \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot COOH$ なる構造を有すれども糖酸は右旋性にして粘液酸は不活性なり。

多糖類 (Poly-sacharoses)

澱粉、糊精及び纖維素は總て非常に複雑なる物質にして其一分子は

* $[\alpha]_D = +52.5^\circ, C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$. として10%溶液に於て。

單糖或は二糖類の數分子より水を失ひ結合して生成したるものゝ如し；されば此等を多糖類と總稱す。

澱粉 (Starch, Stärke) 或はアミラム (Amylum) $(C_6H_{10}O_5)_n$ は植物界を通じて廣く分布せらるゝ物質にして粒狀或は瘤狀をなして殆んど總ての植物機關中に存在す。

此物は米、大麥、及び小麥の如き種々の穀物其他馬鈴薯及びアロー、ルート等の塊莖中に多量に含有せらる。歐洲に於て澱粉を製するには主として馬鈴薯、時としては又小麥、玉蜀黍、及び米を用ふ。

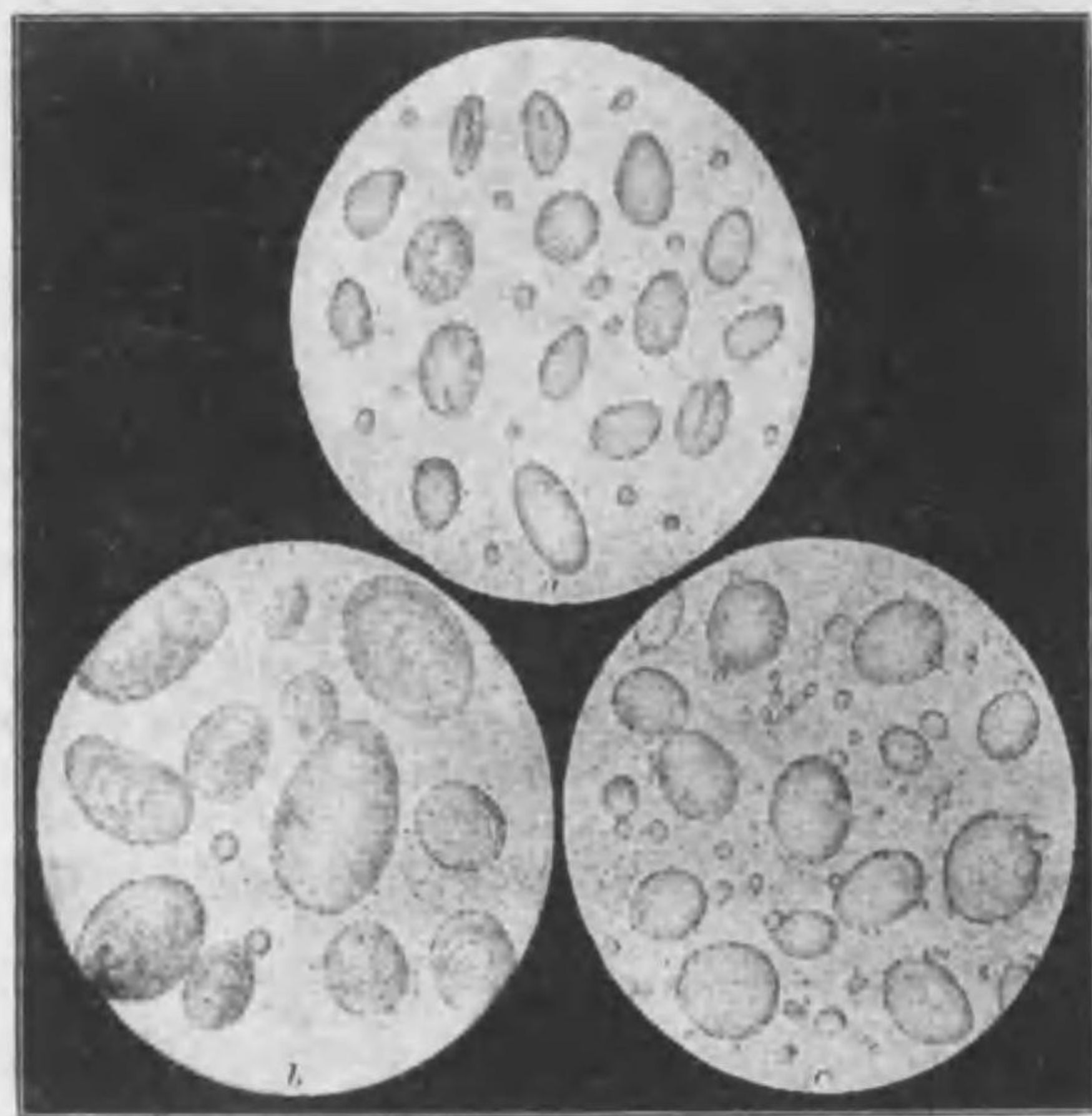
馬鈴薯を能く洗ひ、潰碎し、細かなる目の篩中にて水と共に糊狀とす然るときは澱粉は水と共に濾過し、麩質、纖維素及び他の物質は粘泥狀となりて殘留す。乳狀の濾液を放置するときは澱粉は沈降して泥狀となるを以て傾瀉法を繰返して充分洗滌し後徐々に乾燥せしむ。

穀粒を用ふるときは溫水に漬けて柔にし後ち臼にて磨り潰し、大なる桶中に貯ふ、然る時は乳酸醱酵を起すに至る。此操作中穀粒中の砂糖は乳酸、酪酸、及び醋酸に變じ、麩質(下を見よ)は粘着力少なき状態となるを以て其後の澱粉の洗滌を容易ならしむ、而して其操作は上に記したる所の如し。

澱粉は白色の粉末にして顯微鏡下に檢する時は特異の條痕を有する粒子より構成せられ一定の形狀及び構造を有するを見る。異なる植物より得たる粒子は其外形及び大き共に大に異なること次頁の圖に示すが如し(直徑を350倍に擴大したるもの)、馬鈴薯の澱粉を構成する粒子は比較的大にして大麥のは非常に小なり。

澱粉は冷水に不溶性なり、されど水と熱するときは粒子は膨脹し遂に破裂す。細胞の内容物即ちグラニューロース (Granulose) は可溶性なるも細胞膜即ち澱粉纖維素 (Starch cellulose) は溶解せず、されば濾過法に

より之を分離することを得；濾液にアルコールを加ふるときはグラニューコースは可溶性澱粉と稱せらるゝ無定形の粉末となりて沈降す。



第二十二圖

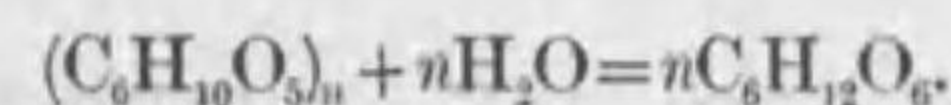
(a.) 大麦澱粉； (b.) 馬鈴薯澱粉； (c.) 小麥澱粉。

澱粉を水と熱して得らるゝ膠狀塊を澱粉糊 (Starch paste) と稱す、而して亞麻布、更紗等を糊塗するに多量に使用せらるゝ又ゴム (アラビヤゴムの如き) の代用品として用らるゝことも少なからず。之を製するには澱粉を冷水と混じ能くすり潰して稀薄なる糊状とし後ち多量の沸騰水を注加すべし。

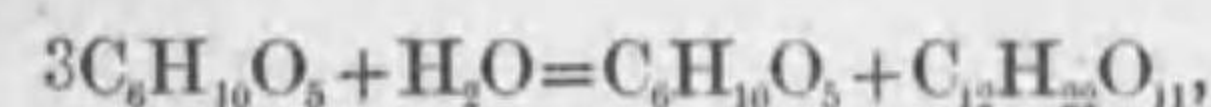
澱粉の特性は沃素の溶液を澱粉糊或は其水溶液に加ふるときに濃青色を呈するにあり；此色は熱すれば褪失し冷却すれば再び現出す。

澱粉を稀酸と煮沸するときは先づ糊精 ($C_6H_{10}O_5$)_n に、次に葡萄糖に變

ず、



酵素チアスターゼを含有する麦芽浸出液は 60-70° に於て澱粉を分解して糊精及び麦芽糖に變ず、



此操作は已に記載したる如く (106頁) 穀類よりアルコール及び酒精性飲料を製するに頗る重要なものなり。

澱粉の分子は恐らく單糖類の n 分子が集合しその中より $(n-1)$ 分子の水が除去せられて生ぜるものなる故その實驗式は恐らく $n(C_6H_{12}O_6) - (n-1)H_2O$ にして $C_6H_{10}O_5$ には非ざるべし。然れども n は非常に大なる數にして儘に 200 以上なるべきにより $C_6H_{10}O_5$ なる式は甚だ近似的に澱粉の成分を表はし、且つ糊精及び麦芽糖に分解することを表はすに適す。糊精 (及び纖維素) の實驗式も澱粉と同様に記するを得、然れども n は糊精の式に於て澱粉のそれよりも小なること明なり。

グリコーゲン (Glycogen) 或は動物澱粉 (Animal starch) ($C_6H_{10}O_5$)_n は肝臓、筋肉及び白血球中に存在し生理學上重要な物質なり、白色、無味、無臭の粉末なることは普通の澱粉に似たれども沃素によりて赤色を呈す而して水には殆んど全く可溶性にして乳光色の液體となる；稀薄なる無機酸にて加水分解すれば葡萄糖を生ず。

麩質 (Gluten) 小麥粉は約 70% の澱粉と 10% の麩質 (グルテン) と呼ばるゝ粘質の含窒素物質を含有す。此等二種の物質を近似的に分離せんには小麥粉を薄き更紗の袋に入れ水中にて捏和すべし、然るときは澱粉は水と共に浸出して乳狀の液となり放置するときは沈降す。麩質は袋中に粘質の灰色塊となりて残留す、此物は直に分解して不愉快なる臭氣を放つ。

澱粉及び麩質は共に甚だ有用なる食料品なり。

糊精 (Dextrin, *Dextrin*) $(C_6H_{10}O_5)_n$ は澱粉を葡萄糖に變ずる際に中間生成物として得らるゝ物質或は物質の混合物に附與せられたる名稱なり (上を見よ). 此物は澱粉を約 210° に熱するか, 或は稀酸又は麥芽浸出液にて處理して製せらる.

糊精は無色, 無定形の物質にして水に溶解易し, ゴムの代用品として廣く使用せらる; 稀酸と煮沸するときは葡萄糖に變ず.

糊精は恐く近似的に實驗式 $C_6H_{10}O_5$ にて表し得る種々なる物質 (アミロデキストリン, マルトデキストリン) の混合物なるべし.

纖維素 (Cellulose, *Cellulose*) $(C_6H_{10}O_5)_n$ は澱粉の如く植物界を通じて甚だ廣く分布して存在するものなり. 此物は細胞膜及び木材の主要なる成分にして實に總ての植物組織の骨幹を形成するものなり.

亞麻, 棉花, 大麻, 及び苧を取り種々なる酸類を用ひて抽出を繰返し, 無機物質を除去するときは殆んど純粹の纖維素を得るなり; 尙一層純粹なる纖維素は瑞典濾紙を弗化水素にて處理し含有する珪酸の痕跡をも除去し後ち水にて能く洗ひ 100° にて乾燥して得らる.

纖維素は總ての普通溶剤に不溶性なり, されどシュワイチエル氏 (Schweitzer) の試薬として知らるゝ酸化第二銅のアンモニア性溶液には溶解す. 此溶液に酸を加ふるときは膠狀をなして再び沈澱す, 之を水にて洗ひ乾かす時は無定形の粉末となる.

濃硫酸は徐々に纖維素を溶解す, 其溶液を水にて稀釋し煮沸するときは始めは糊精に, 遂には葡萄糖に變ず. されば木材を砂糖に變じ, 後間接にアルコールに變ずることを得べし.

糊を施さざる紙を數秒間濃硫酸中に浸し 後ち水にて, 次に稀アンモ

ニア水にて洗ひ最後に再び水にて洗へば柔軟にして羊皮に類する所謂羊皮紙 (Parchment paper) に變ず, 此種の紙は動物膜の代用品として便利なるを以て種々の目的に使用せらる.

纖維素を分析するときは式 $C_6H_{10}O_5$ に一致する結果を得, されど其分子式は確に之よりも甚だ大なり, 故に $(C_6H_{10}O_5)_n$ 或は $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ にて示さる.

醋酸無水物と 180° に熱するときは六醋酸纖維素 (Cellulose hexacetate) $C_{12}H_{14}O_4(O\cdot CO\ CH_3)_6$ なる白色絮狀の物質を生ず.

綿火薬, コルダイト, 人造絹絲 (Gun cotton, Cordite, Artificial silk; Schiessbaumwolle, Cordit, Künstliche Seide). 純粹にした綿花を硝酸或は寧ろ硝酸と硫酸との混合液にて處理するときは種々なる組成の纖維素の硝酸鹽を生ず, 之れ用ひたる酸の量及び濃度によりて異なるものにして且つ作用せしむる時間にも關係す.

綿花を硝酸(比重1.5)の1分と濃硫酸の3分との混合液の10倍量に漬け24時間放置して生ずる塊を充分に洗ひ且つ乾すときは綿火薬を得.* 此物質は近似的に $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$ の組成を有するものなり, 故に六硝酸纖維素なり. アルコール及びエーテルの混合液中に溶解せず.

綿火薬は之に點火するときは烟を發生することなく迅速に然も安靜に燃燒す, されど雷管を用ひて點火するときは烈しく爆發す; 故に此物は單獨にて或はニトログリセリンと混じて爆薬として使用せらる, 其混合物はバリスタイト (Ballistite) 或は爆性ゼラチンと稱せらるゝも

*綿火薬はアルコールを用ひて乾かすを最も宜しとす; この物を熱することは甚だ危険にして比較的低温度に於ても尙然り. 乾燥せるものは摩擦によりても爆發すべし.

のなり。

●●●●は綿火薬とニトログリセリンとの混合物にしてアセトン及びワセリンを加へて膠状塊となし、次に之を紐状に仕上げたるものにして、無烟火薬として使用せらる。

●●●●は硝酸纖維素(主として低級硝化物)と樟腦との混合物にして強壓の下にて約110°に熱して造らる、燃え易けれども爆発性なし。

唯暫時硝酸及び硫酸にて処理するときは纖維素は主として四硝酸鹽 $C_{12}H_{10}(NO_2)_4O_6$ 及び五硝酸鹽 $C_{12}H_{10}(NO_2)_5O_6$ に變ず、此等は何れもアルコール及びエーテルの混合液に溶解す；アルコール及びエーテルに溶したる混合硝酸鹽の溶液は●●●●(Collodion)と稱するものにして寫眞術及び其他に多量に使用せらる。

纖維素の硝酸鹽はアルカリにより分解してアルカリの硝酸鹽と纖維素となる；故に此等は眞のエステルにしてニトロ誘導體にあらず(313頁)。

●●●●は今日木材纖維素より巨額に製造せらるゝ處の種々の纖維に與へられたる名稱なり；此等の物質は蠶より得たる天然絹絲とよく似たる物理的性質を有すれどもその組成に於ては全く異れり。

人造絹絲を造るには木材パルプを高壓の下にて酸性亞硫酸カルシウムの溶液と共に煮沸し(或は他の方法にて處理し)樹脂、油等を除去す。次に精製せる纖維素を酸化第二銅のアンモニア性溶液にとかし；或は纖維素の硝酸鹽、醋酸鹽、又はキサントート(Xanthates) (●●●●Viscose)に變じ、適當なる溶媒により溶液とす。此等の纖維素或は纖維素誘導體の溶液を毛細管より或液體中に壓出して沈澱せしむ、斯くし

て得たる沈澱は非常に細き纖維状をなす、之を紡ぎ後織物となすなり。*

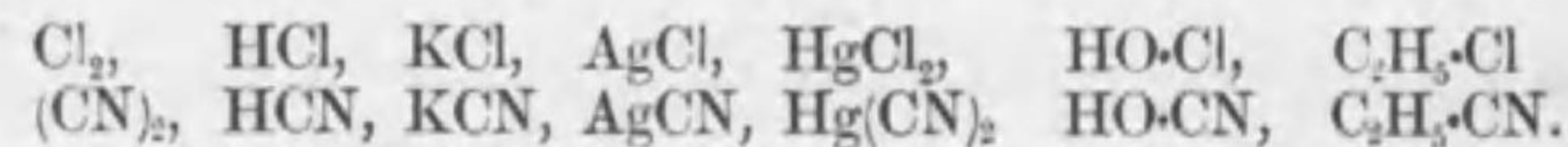
人造絹絲は光澤強く且つ容易に染むるを得れどもその強さ及び耐久力に於ては今日迄の製品は未だ天然絹絲に及ばず。

硝酸纖維素より製したる織物は先づ硫化アンモニウム等を用ひて脱硝(de-nitrate)すべし、然らざればその高き可燃性を失はず。

第十七章

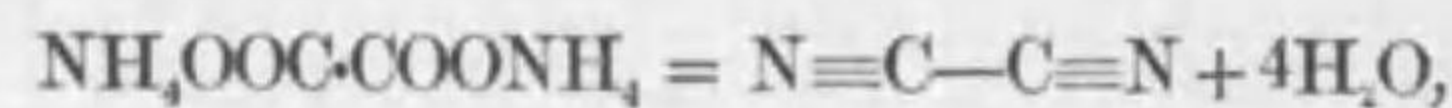
シアン化合物及び其誘導體

シアン化合物は一價のシアン基-C≡N (ゲー-ルサック氏 Gay-Lussac) を有す、さればシアン瓦斯(CN)₂の誘導體と考ふるを得；多くの點に於て此等は相當するハロゲン誘導體と密接の關係を有すること次の例に示すが如し；但し後者はハロゲンの單一原子(-Cl)を有する代りに前者は一價の原子團-CNを有するの差あり、



此事實は基(radicle)なる語の意を充分明にするものにして一價の基-CN*が鹽素の一原子と同様の働をなすこと恰もアンモニウム基がアルカリ金属の一原子と同様の働をなすが如し。

シアン瓦斯(Cyanogen, Dicyan) N≡C—C≡N は蓚酸アンモニウムを無水蓚酸と共に強熱するときを生ず、

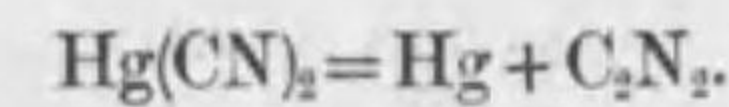


此反應はシアン瓦斯は蓚酸のニトリル(Nitrile)(354頁)なることを示すものなり。

無水蓚酸アンモニウムと無水蓚酸との混合物を一方を封じたる硝子管中にて熱し其生成物を苛性加里の溶液中に集收し(下を見よ)後之につきてシアン化物の試験を試むべし(15頁)

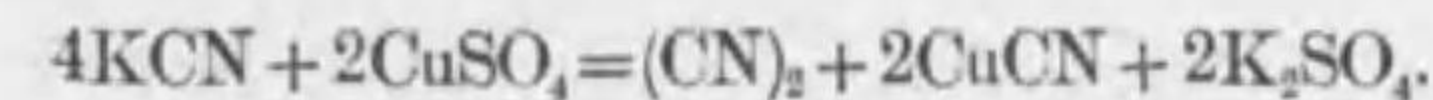
*Cyを以て屢シアン基-CNを代表せしむ。

シアン瓦斯はシアン化銀或はシアン化第二水銀(350頁)を硬硝子管中にて熱して製*せらるゝものにして其氣體を水銀上に捕集す、



此操作中多量の $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ シアン(CN)_nと呼ぶるゝ褐色無定形の物質を生ず；此物はシアン瓦斯の重合體にして高温度に熱するときは全く分解してシアン瓦斯に變すること恰も三オキシ-メチレン(メタフォルム-アルデヒド)の同様な状況の下にフォルム-アルデヒドに變するが如し(132頁)。

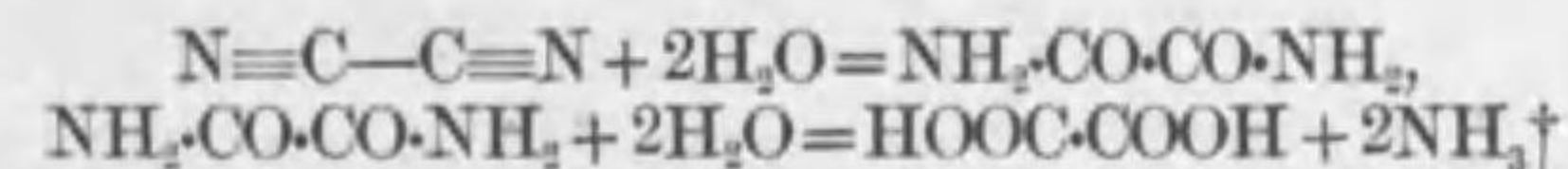
シアン瓦斯は又シアン化カリウムを硫酸銅と共に水溶液中にて熱して製するを得、之れ最初沈澱するシアン化第二銅の分解してシアン瓦斯とシアン化第一銅とに變するに由る、(沃化カリウムと硫酸銅との作用を比較せよ)、



シアン瓦斯は無色の液化し易き氣體なり；特異の臭氣を有し非常に有毒なり、而して點火すれば特有の紫色或は桃紅色の焰を擧げて燃え二酸化炭素及び窒素を發生す。

シアン瓦斯は稍水に溶けアルコールにはよく溶解す、されど其水溶液は速に分解して褐色無定形の沈澱(アヅルム酸 Azulmic acid)を生ず；而して其溶液は蓚酸アンモニウム及び他の物質を含有す。

シアン瓦斯を鹽酸にて處理するときは先づオキザミドに、次に蓚酸(及び鹽化アンモニウム)に變す、



*シアン瓦斯及び其誘導體は多くは非常に有毒なるを以て之を製するには充分注意を要す。
†150頁の脚註参照。

此等の變化は蓚酸アンモニウムを無水磷酸と熱する際に起る反應の逆なり。

シヤン基を有する總ての物質は同様な行爲をなす、而して加水分解せばカルボン酸或は其鹽に變ず、其中間生成物としてアミドを造る；此反應は最も重要な一般反應なり。

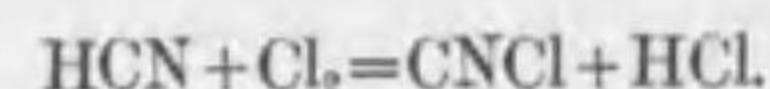
シヤン瓦斯は容易に苛性加里の溶液に吸収せられてシヤン化カリウム及びシヤン酸カリウムを生ず、



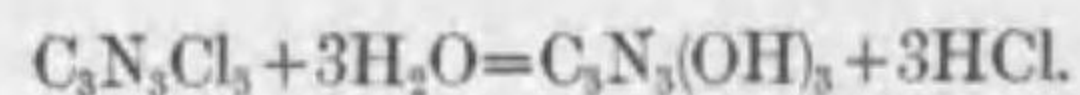
之れ恰も鹽素を苛性加里液に通ずる際に鹽化カリウム及び次亞鹽素酸カリウムを生ずるが如し、



鹽化シヤン (Cyanogen chloride) CNCl はシヤン化水素の溶液に鹽素の作用によりて生ず、



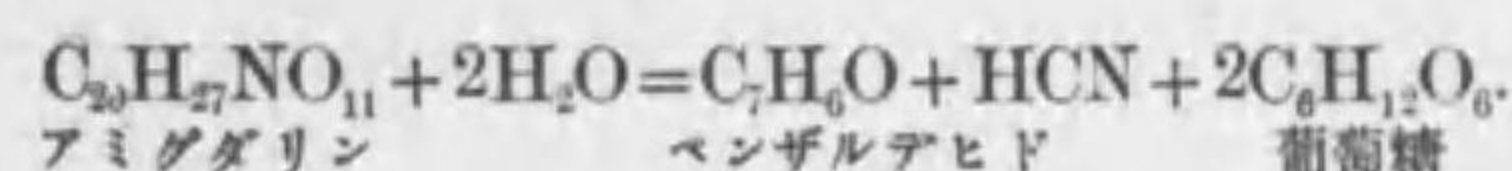
甚だ有毒なる液體にして15.5°にて沸騰し、容易に自然重合をなしシヤヌール酸鹽化物 (Cyanuric chloride) $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ を生ず、此物は146°にて熔融する固體にしてアルカリの水溶液によりて分解してシヤヌール酸となる、



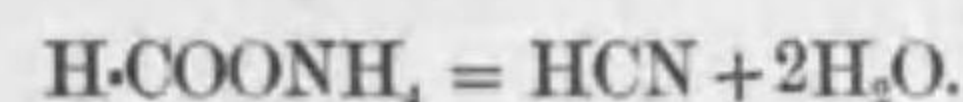
シヤヌール酸 (Cyanuric acid) は結晶性の三鹽基性酸なり；蒸溜すればシヤン酸(356頁)に變ず。

シヤン化水素 (Hydrogen cyanide, *Cyanwasserstoff* 又は Hydrocyanic or Prussic acid, *Blausäure*) $\text{H}\cdot\text{C}:\text{N}$ はシェーレ氏 (Scheele) によりて発見せられたるものにして遊離狀にて、時としては甚だ多量に植物中に存在

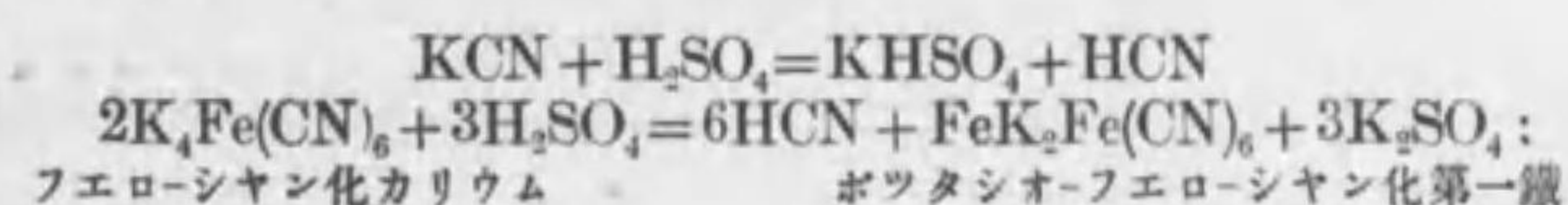
す；されど葡萄糖及びベンザルデヒドと結合して配糖體* たるアミグダリンとなりて存在すること一層屢なり。苦扁桃及び櫻實の核は此配糖體を含有す；之を磨潰し水と觸接せしめ置くときは酵素エマルシン (Emulsin)† によりてアミグダリンは分解せられてシヤン化水素、ベンザルデヒド及び葡萄糖となる、



シヤン化水素は炭素を水素及び窒素の混合氣體中にて甚だ強く (2000° に) 熱する時に生ず。又蟻酸アンモニウムを無水磷酸と熱するときにも生ず、此變化は蓚酸アンモニウムよりシヤン瓦斯の生成に類似のものにして同様に説明することを得 (344頁)、



シヤン化水素はシヤン化カリウム或は猶普通にはフェロシヤン化カリウムを稀硫酸と蒸溜して製せらる、



最後の反應に於てフェロシヤン化カリウムの唯半量がシヤン化水素に變ずるのみ。

粉末狀フェロシヤン化カリウム(10分)に濃硫酸(7分)を水(10-40分、得んとするシヤン化水素溶液の濃度によりて)にて稀釋して冷したるものを加へ、冷却器と連結したるレトルト中にて蒸溜す。斯くして得たる水溶液を分溜し、鹽化カルシウム

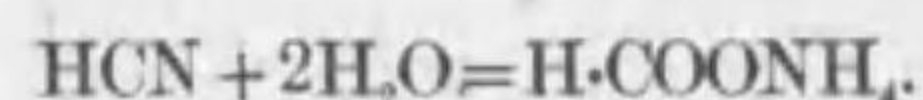
*配糖體なる語は酸或はアルカリにて處理するときに分解生成物として砂糖或は密接の關係ある他の炭水化物及び一箇以上の他の物質(屢フェノール類或は芳香族アルデヒド類)を與ふる總ての植物生産物に附せられたる名なり。

†エマルシンは苦扁桃及び櫻實の核中に自然に存在す。

にて脱水して無水の酸を得、然し此操作は特に充分注意してこの揮發し易き毒物を取扱ひ不慮の危害を避くるを要す。

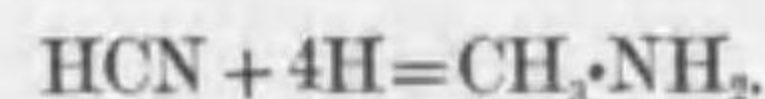
無水のシアン化水素は無色の液體にして 25°にて沸騰し、起寒劑にて冷却するときは固化して -12°にて熔融する無色の結晶となる；此物は苦扁桃油の如き臭氣を有し、淡青色の焰を擧げて燃焼し二酸化炭素、水、及び窒素を生ず。此物は恐るべき毒性を有し液體或は其蒸氣の極微量も致死の能あり*。

シアン化水素は容易に水に溶解す、されど溶液は速に分解して褐色の物質を析出し、液は蟻酸アンモニウム及び他の化合物を含有す、

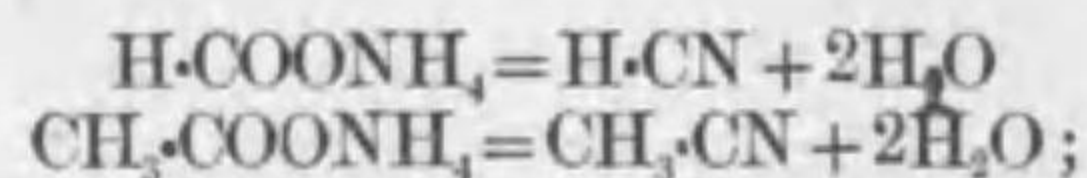


此加水分解は無機酸の痕跡の存在する場合に於ては甚だ徐々に起るものなり、されど無機酸或はアルカリと其溶液を熱するときは一層速に進行す。

シアン化水素を發生機の水素にて還元するときはメチルアミンに變ず、



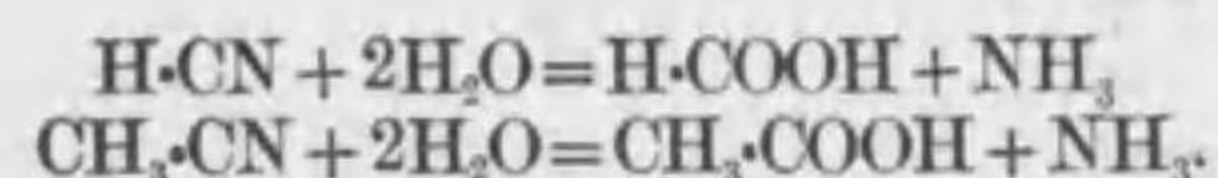
シアン化水素の構造は次の理由により $\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ なる式にて表すを得：此酸はシアン化メチルが醋酸アンモニウムより生成する (353頁) と同様なる變化によりて蟻酸アンモニウムより生成せらる、



アルカリと熱すれば蟻酸に變すること恰もシアン化メチルの醋酸に變

*解毒劑としては過酸化水素が有效なり。

するが如し、

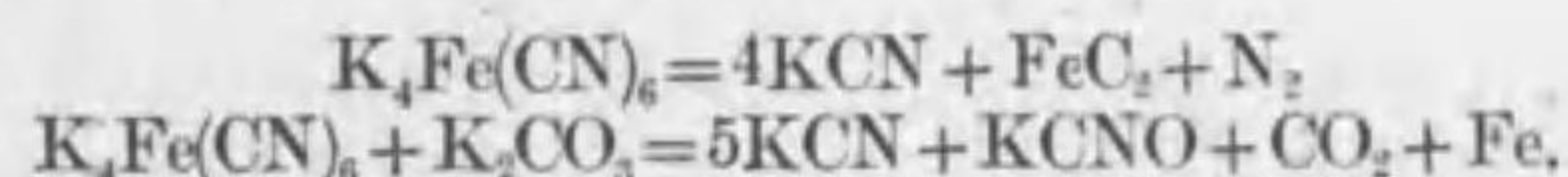


且つシアン化メチル及び醋酸に於けるメチル基は炭素と直接に結合しあることは多くの事實の證する所なるを以てシアン化水素中の水素原子も恐らく同様の結合をなし居るものなるべし。

シアン化水素は時としてフォルモニトリル (Formonitrile), 即ち蟻酸のニトリルと稱せらる；ニトリルの詳しき名はそれが加水分解を受けて生ずる酸の名より誘導せらるゝが例なり。

シアン化水素は弱酸にして青色リトマス試験紙を辛うじて赤變す。此物はカリウム、ナトリウム、及び他の多くの金属の水酸化物 (されど炭酸鹽類とは作用せず) と鹽類を造る；アルカリ鹽は二酸化炭素によりて分解して此酸を遊離す、之れシアン化カリウムなどが濕りたる空氣中に於て常にシアン化水素の臭氣を發する所以なり。

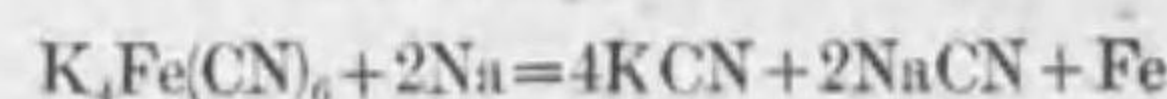
シアン化カリウム (Potassium cyanide, *Cyankalium*) KCN, シアン瓦斯中にてカリウムを徐ろに熱して合成することを得。大仕掛に製するにはフェロシアン化カリウムを單獨に或は炭酸カリウムと共に空氣の接觸を絶ちて強熱すべし、



炭化鐵或は鐵の沈降したる後熔融せるシアン化カリウムを流出して分つ；第一式の操作にては其分離不充分なれば、此生成物をアルコール或はアセトンに溶し濾液を蒸發して純粹になすを要す；第二式の操作に於て生成物は多量のシアン酸鹽を含有す、其一部は熔融混合物に粉末狀木炭を加へてシアン化物に還元するを得。

時としてフェロシアン化カリウムをナトリウムと共に熔融してシアン化カリ

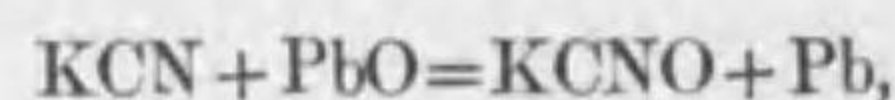
ム及びシアン化ナトリウムの混合物を製することあり。



純粹なる鹽は酒精加里中にシアン化水素を通じ、沈澱する結晶を分別して製するを得。

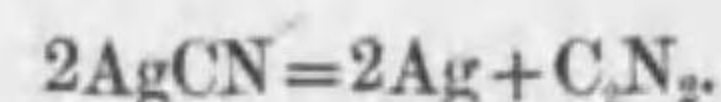
シアン化カリウムは無色板狀に結晶し、甚だ容易に水に溶解す、されど純アルコールには殆んど不溶性なり；此物は非常に有毒なり。

熔融したるシアン化カリウムは強き還元劑にして多くの酸化金屬より金屬を遊離し自身はシアン酸カリウムに變ず、

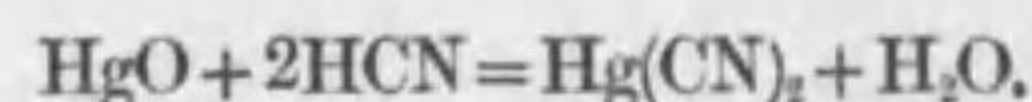


されば分析化學及び或冶金術に使用せらる；此物は又金の貧礦及び箴別輕礦より金を抽出するマックアーサー-フォレスト氏 (MacArthur-Forrest) シアン化物法に多量に使用せらる。*

シアン化カリウムの水溶液は硝酸銀と作用してシアン化銀 $AgCN$ の凝乳狀白色沈澱を生ず、此沈澱は稀酸には不溶性なるも、アンモニア及びシアン化カリウムによりて可溶性化合物に變ず；シアン化銀はかく其性質鹽化銀に酷似す、されど加熱すれば全く銀とシアン瓦斯とに分解する點に於て後者と異る、



シアン化第二水銀 (Mercuric cyanide, *Mercuri-cyanid*) $Hg(CN)_2$ は酸化第二水銀をシアン化水素溶液中に溶解して製す、



この溶液を蒸發すれば無色の結晶鹽を沈降す此物は稍水に溶解す；此

*キツピング及びパーキン著無機化學(新設無機化學、丸善發行)。

鹽は強熱するときは分解して水銀及びシアン瓦斯となる、

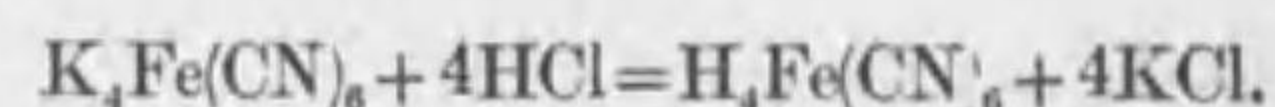
シアン化第二水銀は第二水銀鹽及びシアン化物の通常反應を呈せず；即ち水溶液に於ては認め得る程度に電離せず。

シアン化水素酸或は其鹽の檢出は通常次の試験による—(a)水溶液に苛性加里を加へて強アルカリ性となし、硫酸第一鐵溶液の數滴を加へ之を暖む；然るときはフェローシアン化カリウムを生ず(下文)、後ち酸性にして鹽化第二鐵溶液を加ふるときは青色の所謂ベルリン青溶液若しくはその沈澱を生ず。(b)溶液に甚だ稀薄なる硫化アンモニウムの數滴を加へ、湯浴上にて變化せざりし硫化アンモニウムの全く驅逐せらるるまで蒸溜す；此殘渣はチオシアン酸アンモニウムを含有す、之に鹽化第二鐵溶液を加ふるときは強き血赤色を呈す。

多くの金屬のシアン化物は多數の鹽化金屬の如く他の金屬の化合物と錯鹽を造る性を有す。例へばシアン化銀はシアン化カリウム液中に溶けて $KAg(CN)_2$ なる組成の可溶性錯鹽を造る之を鍍銀液となす；化合物 $KAu(CN)_4$ も亦シアン化第二金 $Au(CN)_3$ をシアン化カリウムの溶液中に溶かして得らる。此等の錯鹽は水中より變化せず結晶す、されど冷時に於ても無機酸によりて分解せられてシアン化水素を發生す；此等の錯鹽も可溶性の簡單なるシアン化物の如く非常に有毒なり。

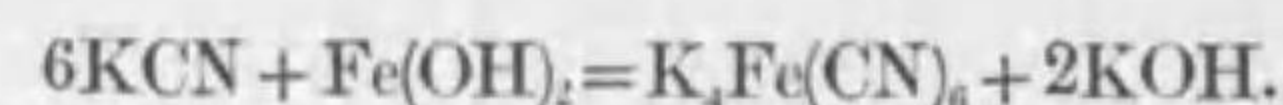
上記の外に種々なる種類の錯雜なるシアン化金屬も亦既知なり、就中最も重要なるはフェローシアン化カリウム $K_4Fe(CN)_6$ 及びフェリーシアン化カリウム $K_3Fe(CN)_6$ なり。此等の鹽類は有毒ならず、又前に記したる錯鹽よりも一層安定なり。冷時に無機酸にて處理するもシアン化水素を發生せずしてアルカリ金屬のみを水素にて置換したるフェ

ローシアン化水素酸の如き酸を遊離す、



フェロシアン化カリウム (Potassium ferrocyanide, *Ferrocyankalium*)

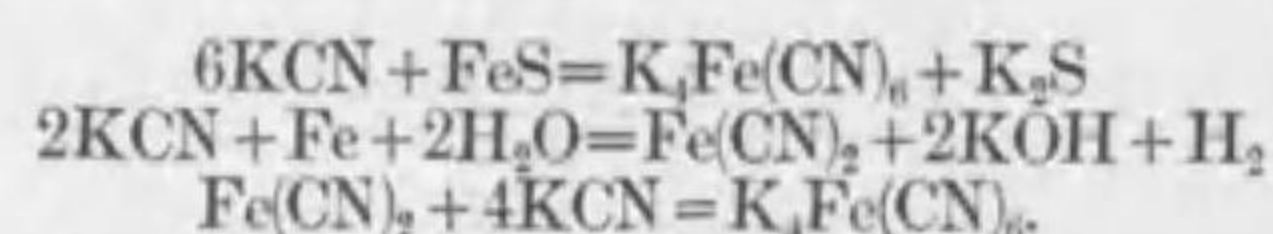
或は黄色血油鹽(略して黄血鹽) $K_4Fe(CN)_6$ はシアン化カリウム溶液中に水酸化第一鐵を溶かす時に生ず、



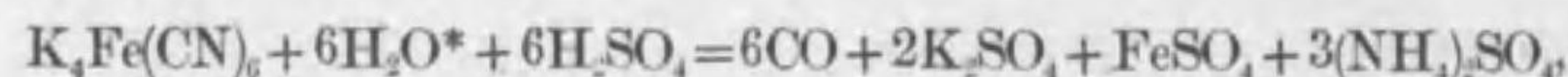
此物を製造するには鐵鍋中にて含窒素動物屑(角屑, 毛髮, 血等), 粗製苛性加里(炭酸カリウムを含有する所の)及び鐵屑を共に熔融す。冷へたる生成物を温水にて抽出し, 溶液を濾過し蒸發して結晶せしむ。

フェロシアン化カリウムは熔融塊中に存在するを得ず, 何となれば此物は高温度に於て分解するを以てなり(349頁); されば此物は生成物を水にて抽出する際に生成せらるゝものならざるべからず。

熔融塊は恐らく鐵, シアン化カリウム, 及び硫化第一鐵を含有す(最後のものは動物屑中の硫黄が鐵に作用して生ずるものなり); 此等の物質は水の存在に於て相互作用してフェロシアン化カリウムを生ずるなるべし、



フェロシアン化カリウムはレモン黄の柱狀に結晶し, 三分子の結晶水を含む; 此物は約四倍量の水に溶解す。強硫酸(90%)と暖むるときは一酸化炭素を發生す、



されど稀硫酸と煮沸するときシアン化水素を發生す。

フェロシアン化カリウム溶液中に過剰の第二鐵鹽の溶液を注加する

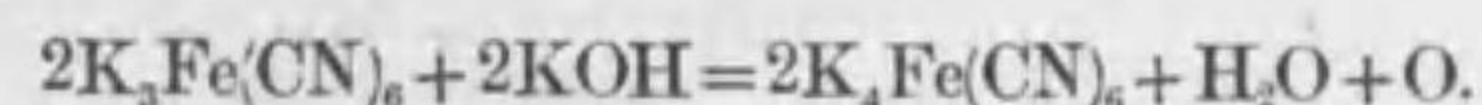
*此分解に必要な水は一部は鹽の結晶水より, 他部は(無水ならざる)硫酸より誘導せらる。

ときはベルリン青即ちフェロシアン化第二鐵 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ を沈澱す。

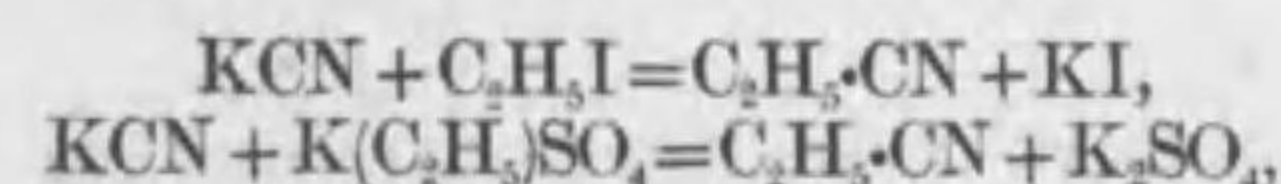
フェリシアン化カリウム (Potassium ferricyanide, *Ferricyankalium*) 或は赤色血油鹽(略して赤血鹽) $K_3Fe(CN)_6$ はフェロシアン化カリウムの溶液中に鹽素を通じ, 其溶液が第二鐵鹽によりて最早沈澱を生ぜざるに至りて止む; 蒸發すればフェリシアン化カリウムは暗赤色の結晶となりて析出す。

フェロシアン化カリウムのフェリシアン化カリウムに變ずるは一の酸化なり; 他の酸化剤例へば硝酸及び過酸化鉛の如きも同一の結果を生ず; フェロシアン化カリウムはシアン化カリウムとシアン化第一鐵との化合物 $4KCN + Fe(CN)_2$ と見做すを得。酸化すればシアン化第一鐵はシアン化第二鐵に變じ, 其處にシアン化第二鐵とシアン化カリウムとの化合物 $3KCN + Fe(CN)_6$ と考へ得べきフェリシアン化カリウムを生ずるなり。

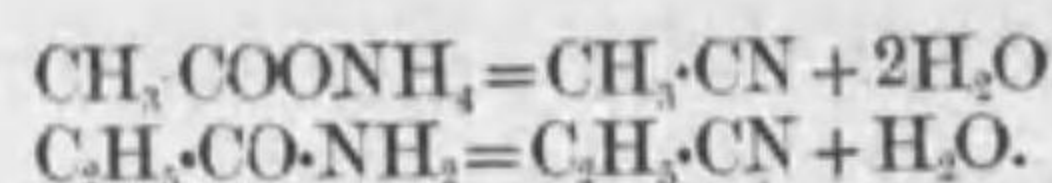
フェリシアン化カリウムは第一鐵鹽と作用してターンバル氏(Turnbull)の沈澱を生ず之は恐らくベルリン青と同一物ならん; 此物は酸化され易き物質の存在に於てアルカリ性溶液中にてフェロシアン化カリウムに變ずるを以て緩和なる酸化剤として使用せらる、



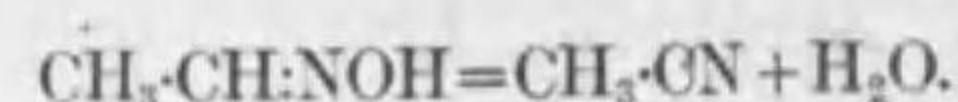
ニトリル (Nitriles, *Nitrile*) 或はシアン化アルキルはシアン化水素のエステルに與へられたる名にして, ハロゲン化アルキル或はアルキル硫酸の鹽をシアン化カリウムと熱して製するを得、



或は脂肪酸のアンモニウム鹽或はアミドを或脱水剤例へば五酸化磷の如きものと蒸溜して製せらる、

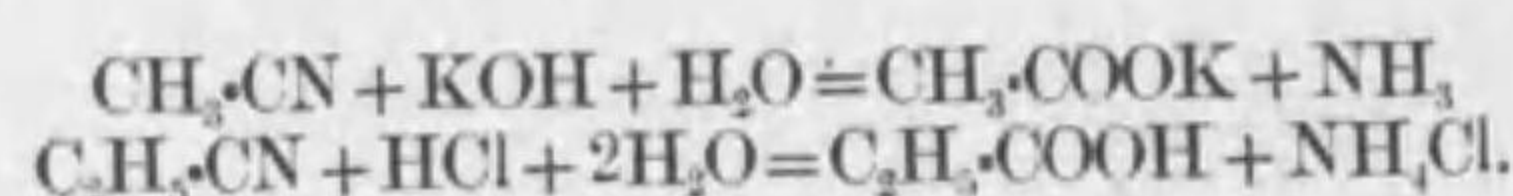


此等は又アルドキシムを鹽化アセチル或は醋酸無水物にて處理するときにも生ず。



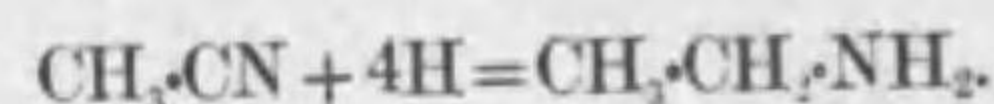
下級の列員例へばシヤン化メチル (沸點 82°) 及びシヤン化エチル (沸點 97°) 等は無色の液體にして、強き不快ならざる臭氣を有し容易に水に溶解す；高級員例へばシヤン化オクチル $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$ は殆んど水に不溶性なり。

此等を酸或はアルカリと煮沸するときは分解して脂肪酸を生ず、此際 $-\text{CN}$ 基は $-\text{COOH}$ 基に變ず、

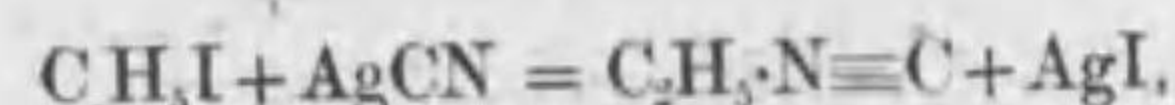


以上の理由及び彼等が脂肪酸のアンモニウム鹽より得らるゝことより、ニトリルは加水分解によりて生ずる酸の名を冠して呼ばる；例へばシヤン化メチル CH_3CN はアセトニトリル (Acetonitrile)、シヤン化エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ はプロピオニトリル (Propionitrile) と稱せらるゝが如し。

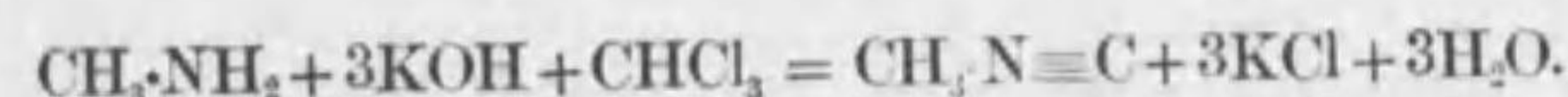
亞鉛と硫酸或は寧ろナトリウムとアルコールとにて還元するときはシヤン化アルキルは第一アミンに變ず、此事實はアルキル基は直接炭素原子と結合しあることを證するものなり、



イソニトリル、カルビルアミン或はイソシヤン化物 (Isonitriles, Carbylamines or Isocyanides) は相當するニトリルと異性なり；此等はハロゲン化アルキルをシヤン化銀と熱して製するを得。

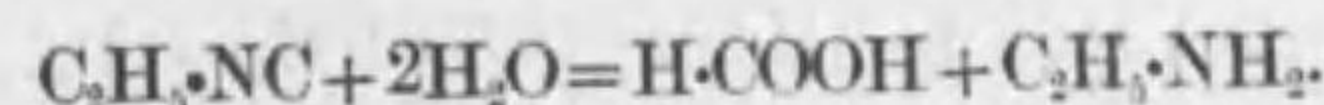


又第一アミンをクロ・フォルム及び酒精加里にて處理するも得らる (230頁)。



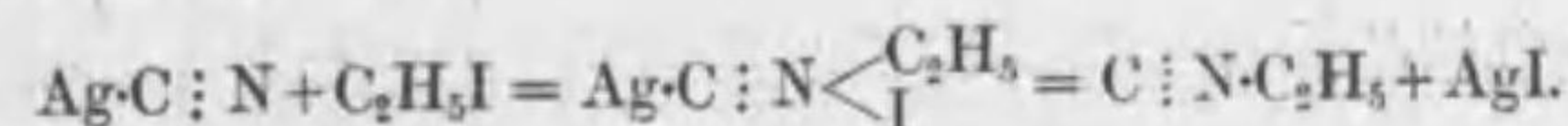
イソニトリル或はカルビルアミンは無色の液體にして水に溶解難し；此等は殆んど耐え難き臭氣と毒性とを有す。

此等は異性體なるシヤン化物より低温度に於て沸騰す；例へばメチルイソニトリル CH_3NC は 58°、エチルイソニトリル $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ は 78° にて沸騰するが如し。此等は沸騰せるアルカリ液によりて分解せざる點に於てニトリルと異る；されど稀薄なる無機酸によりて容易に分解して蟻酸及びアミンを生ず、



此行爲は又全くニトリルの場合と異る、而してイソニトリルに於けるアルキル基は窒素と直接結合し、ニトリルに於ける如く炭素と直接結合せざることを示すものなり。換言すればニトリルはシヤン化水素 $\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ のエステルにして、イソニトリルは $\text{H}\cdot\text{N}\equiv\text{C}$ なる構造を有する異性體の誘導體と考へらるべきものなり。

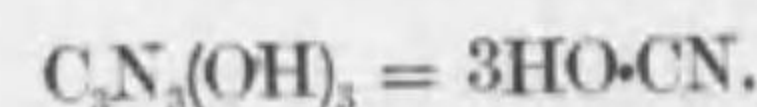
シヤン化カリウム或はシヤン化銀の上にハロゲン化アルキルの作用によりて斯く異なる生成物の得らるゝことを説明せんには第一の場合には單なる複分解が起り、第二の場合には先づ二物が加成體を造り、之れが更に分解してイソニトリルを生ずと假定するを得べし、



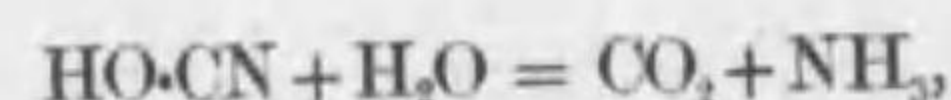
同様の假定は亞硝酸カリウム及び亞硝酸銀より夫れ夫れ亞硝酸アルキル及びニトロパラフィンの生成 (206頁) を説明するに用ひらる。

他の説に従へばシアン化金属は $\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ にあらず $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ より誘導せられたるものにして、ニトリル(シアン化アルキル)もカルビル-アミン(イソシアン化アルキル)も共に中間加成體を生成する反應によりて生ずるものなりと。

シアン酸 (Cyanic acid, *Cyansäure*) $\text{HO}\cdot\text{CN}$ はシヤヌール酸 (346頁) を熱する時に生ず、其蒸氣を起寒劑にて冷却したる受器中に凝縮せしむ。

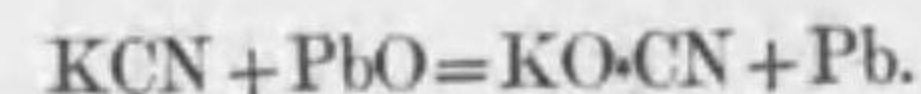


此物は強酸性の不安定なる液體なり、 0° 以上の温度に於ては速に重合を受け、シヤヌール酸より成る不透明磁器様の塊とシヤメリドと稱せらるゝ他の重合體の少量とに變ず。其水溶液は甚だ速に分解して二酸化炭素及びアンモニアとなる、

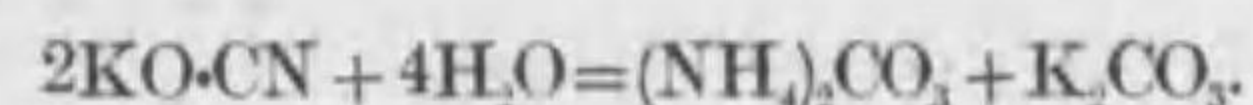


されば此酸は其鹽を無機酸にて分解して製するを得ず。

シヤン酸カリウム (Potassium cyanate, *Cyansäureskali*) $\text{KO}\cdot\text{CN}$ (或は $\text{KN}\cdot\text{CO}$) はシアン化カリウムが空氣中にて徐々に酸化するか、或は鹽化シヤンを苛性加里に溶解するときに生成す；此物は普通シアン化カリウム(或はフェロ-シアン化カリウム)を還元され易き酸化金属例へば密陀僧或は鉛丹と熱し、後ち生成物を稀アルコールにて抽出して製せらる、



此物は無色結晶性の物質にして水及び稀アルコールには容易に溶解す、されど純アルコールには不溶性なり；其水溶液は速に分解して炭酸のアンモニウム及びカリウム鹽を生成す、

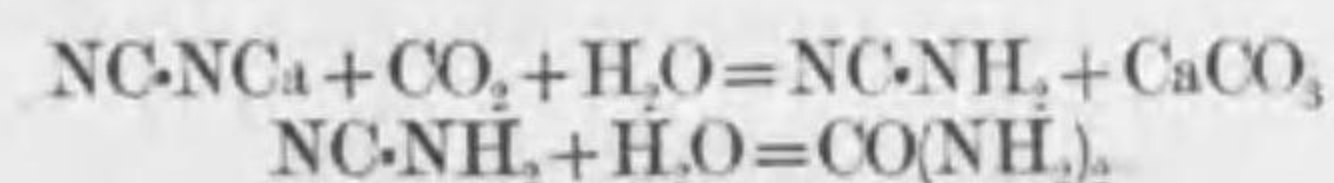


此鹽の水溶液を硫酸アンモニウムと混じ、蒸發するときは尿素を生ず、而してシヤン酸アンモニウム $\text{NH}_4\text{O}\cdot\text{CN}$ は其中間生成物なり (365頁)。

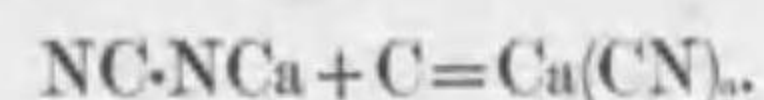
シヤナミド (Cyanamide, *Cyanamid*) $\text{NC}\cdot\text{NH}_2$ は鹽化シヤンにアンモニアを作用せしむる時に生ず；此物の重要な誘導體たるカルシウム-シヤナミド $\text{NC}\cdot\text{NCa}$ はカルシウム-カーバイドを窒素と共に強壓の下にて熱して大規模に製造せらる、



この粗製品(石灰窒素 Nitrolim 或は *Kalkstickstoff*) は肥料として用ひられ、土壤中にて次の如く分解す、

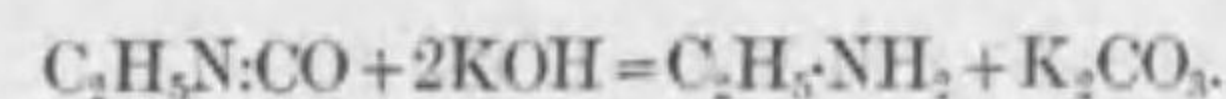


かくして生ずる尿素は土壤中の或微生物の作用により加水分解して炭酸アムモニウムとなる。粗製のカルシウム-シヤナミドは又シヤン化物の製造に用ひらる、

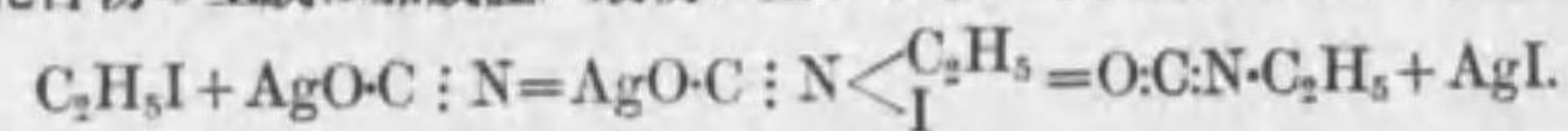


シヤン酸の構造 シヤン酸は比較的簡單なる物質なりと雖も此物の構造は式 $\text{HO}\cdot\text{C}:\text{N}$ 或は $\text{H}\cdot\text{N}:\text{CO}$ の何れにて表すべきものなるやは未だ疑問の中にあり。此酸が金属によりて置換し得べき一箇の水素原子を有する事實は第一の式を認定す、されど次の事實は他の構造を指示するものなり。

シヤン酸カリウムを硫酸エチル-カリウムと蒸溜するとき、及びシヤン酸銀を沃化エチルと熱するときはイソシヤン酸エチル(沸點 60°)を生ず；此エステル中のエチル基は直接窒素原子に結合するものなり何となればイソシヤン酸エチルを苛性加里と熱するときはエチル-アミン(228頁)を生ずるを以てなり、

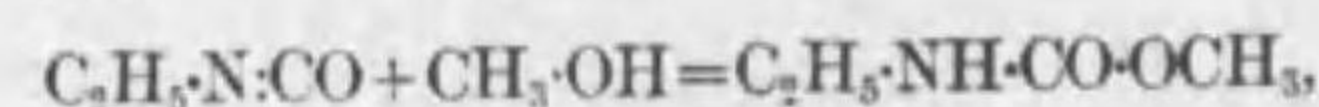


倍、若しもシアン酸金属が HO-CN の誘導體なりとせばイソシアン酸エチルは異性體なる $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\text{N}:\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{O}$ より誘導せられたるものなる故、このアルキル化合物の生成は加成體が最初に生ずるものと假定して説明することを得、

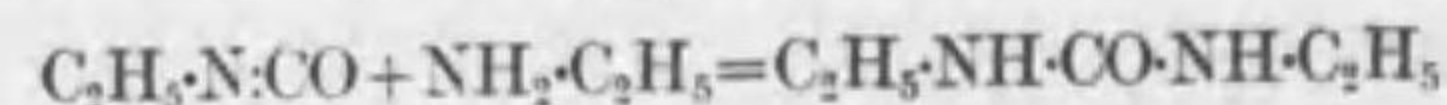


されどシアン酸の金属鹽は又 $\text{HN}:\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{O}$ なる酸より誘導せられ、而してこの式は遊離狀のシアン酸の構造を表はすとすを得べし。

$\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\text{N}:\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{O}$ アルキル (假へばイソシアン酸エチル) は不快なる臭氣を有する揮發性の液體にしてウヰルツ氏 (Wurtz) によりて發見せられたり。アルコール類と化合してウレタン類 (Urethanes) を生ず (364頁)。



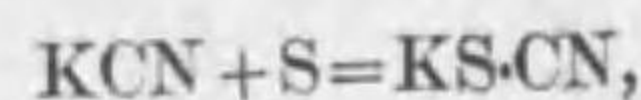
又第一及び第二アミンと化合して尿素換成體をつくる、



イソシアン酸フェニル (Phenyl isocyanate), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{O}$, は常温にて $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, 或は $>\text{NH}$ 基を有する化合物と容易に反應し、フェニルウレタン即ち尿素の換成體を生ずるを以て此等の基の檢出に用ひらる。

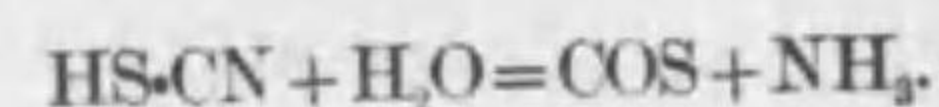
シアン酸 HO-CN のアルキル誘導體は未だ知られず。

チオシアン酸 (Thiocyanic acid, *Thiocyansäure*) 或は硫シアン酸 (Sulphocyanic acid) $\text{HS}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{N}$, はシアン化アルカリを硫黄と共に熱するとき其鹽として生成せらる、



此變化はシアン化物の酸化によるシアン酸鹽の生成に類似するものなり。

チオシアン酸はチオシアン酸カリウムを稀硫酸を以て處理するとき遊離せらる、然し甚だ不安定なり、甚だ刺戟性の臭氣を有し、稍濃き硫酸によりて分解して酸硫化炭素及びアンモニアを發生す、



$\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ (Potassium thiocyanate, *Thiocyansäureskalium*, od. *Rhodankalium*) $\text{KS}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{N}$ はシアン化カリウム (或はフェロシアン化物) を硫黄と熔融し、其生成塊をアルコールにて抽出し、アルコール溶液を蒸發して製せらる。無色の甚だ潮解性の針狀結晶をなす。 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ はアルコール性アンモニアを二硫化炭素と温めて製するを最も便利とす、

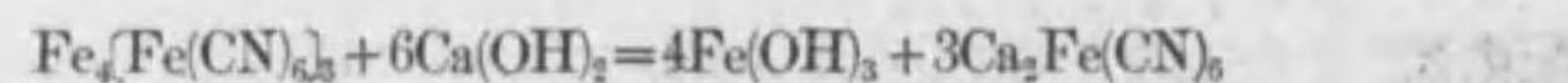


170° に熱する時は徐々に異性變化をなし、169° にて熔融する結晶體 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_2$ (Thiourea, or Thio-carbamide) に變ず、或はチオカーバミド $\text{NH}_2\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{S}\cdot\text{NH}_2$ (Thiourea, or Thio-carbamide) に變ず。

チオシアン酸鹽類は無機物の分析に於て第二鐵鹽の試薬として使用せらる、之れ $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, 9KCNS の如き二三の複鹽の生成により濃血赤色を呈するに由る。此鹽類は又染色術及び捺染術に於て媒染劑として用ひられ、商業上ロダン鹽 (Rhodanates) と呼ばるゝものなり。

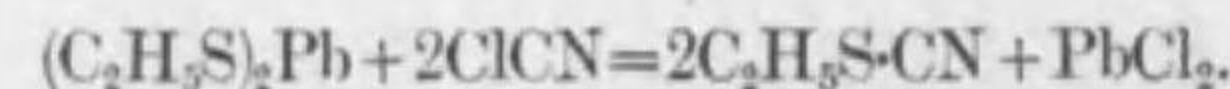
フェロシアン化カリウム及び種々の硫シアン化物は今日石炭瓦斯中より硫化水素を除去する爲に該瓦斯を水酸化第二鐵の層を通過せしむる際に生ずる所謂廢酸化物 (Spent oxide) より製せらる。廢酸化物はベルリン青 (フェロシアン化第二鐵)、硫シアン酸アンモニウム及び他のアンモニウム鹽を硫黄の多量と共に含有するものなり。之を最初水にて抽出し、溶液中より硫シアン酸アンモニウムを分別結晶法によりて分離し、或は溶液を硫酸銅と二酸化硫黄にて處理し硫シアン酸第一銅 $\text{CuS}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{N}$ を沈澱せしめ、後此鹽を硫化アンモニウムにて分解してアンモニウム鹽に復せしむ。硫シアン酸アンモニウムは又 '瓦斯液' より第一銅鹽として沈澱せしめ、後ち上の如く處理して得らる。

水にて抽出したる濕りたる廢酸化物を生石灰と混じり密閉器中にて水蒸氣にて熱す、然るときはフェロシアン化第二鐵は水酸化第二鐵及び可溶性なる $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ に變ず、



然る後後者を水にて抽出し、残渣は硫酸製造用の硫黄の原料として使用する。次にカルシウム鹽の溶液を適量の鹽化カリウムにて處理するときは甚だ溶解難きフェロシアン化カリウム-カルシウム $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ を分離す、後之を炭酸カリウムの溶液と煮沸すればフェロシアン化カリウムに變ず；其溶液を濾過して炭酸カルシウムを除去し後蒸發す。

チオシアン酸アルキルは沃化アルキルをチオシアン酸カリウムと共に蒸溜するか、或はメルカプチド(特に鉛のメルカプチド)に鹽化シヤンの作用によりて生成す。

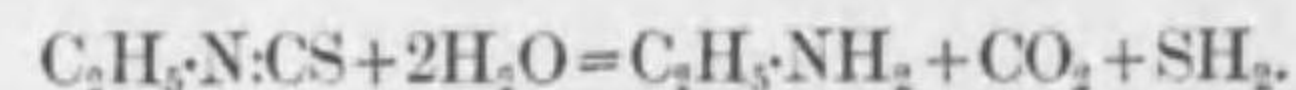


此等の化合物は微に大蒜の臭を有する揮發性の液體なり；硝酸にて酸化すればスルホン酸アルキルに變ず、例へば $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CN}$ の $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ に變ずるが如し、此反應はアルキル基は硫黄と結合し、而してエステルは構造式 $\text{HSC}:\text{N}$ なる酸より誘導せられたるものなることを示す。

イツチオシアン酸アルキル或は芥子油類は正チオシアン酸鹽を 180° に熱するか或は之を單に度々蒸溜するときに分子内の變化(365頁)を起して生成す、



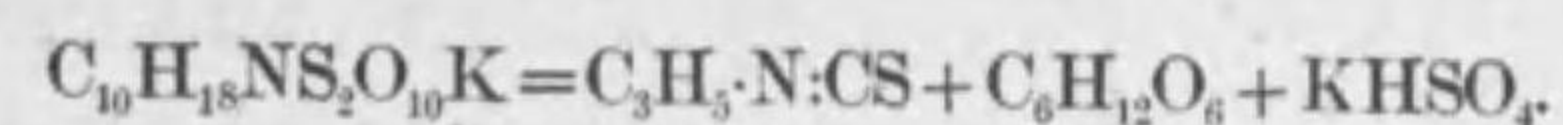
此等化合物中のアルキル基は窒素と結合し居るものなり、之れ此物を鹽化水素酸と熱するときに分解して第一アミン、二酸化炭素、及び硫化水素を生ずることより知り得べし、



故にイツチオシアン酸鹽はイツシアン酸アルキルと類似のものにして $\text{HN}:\text{C}:\text{S}$ なる構造の未知のイツチオシアン酸より誘導せられたるものなり。

イツチオシアン酸アリル或は芥子油 (Allyl isothiocyanate or Mustard oil, *Isosulfocyanäure-allylester* od. *Allylsenföhl*) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{CS}$ 磨り潰したる黑色芥子種を水蒸氣と共に蒸溜して製す。此芥子種は‘ミロン酸カリウム’ (*Myronsaures-kalium*) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{O}_{10}\text{K}$ と稱する水に可溶性の

配糖體*を含有す；其溶液は(酵素ミロシン(Myrosin)の存在に因りて)徐に酸酵を起して芥子油、葡萄糖及び硫酸カリウム水素を生ず、



イツチオシアン酸アリルは合成的に沃化アリルをチオシアン酸カリウムと熱して得べし(上を見よ)；此物は無色刺戟臭を有する液體にして 151° にて沸騰す；皮膚に滴下する時は水泡を生ず。

* 347頁脚註参照。

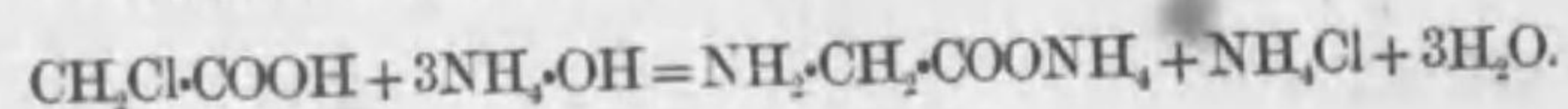
第十八章

アミノ酸及び其誘導體

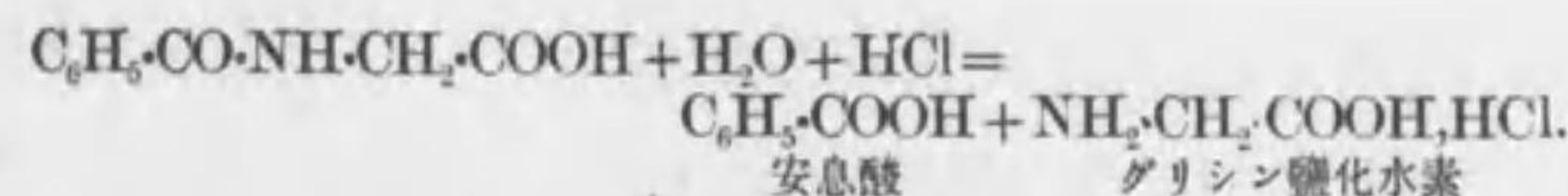
-NH₂なる基を有する二種の化合物即ちアセト-アミド CH₃·CO·NH₂ (181頁) の如きアミド類及びエチル-アミン C₂H₅·NH₂ (228頁) の如き第一アミン類は既に之を記載したり。前者に於ては -NH₂なる基は之を分子の他部より容易に分離することを得、之れ總てのアミドは沸騰するアルカリ水溶液によりて多少速に加水分解してアンモニア及び酸のアルカリ鹽を生ずるを以てなり；されど後者に於てアミノ基はアルカリの作用に抵抗し、唯亞硝酸の作用によりてのみ取り去らるゝものなり (229頁)。此等二種の化合物間の他の重要な差異はアミン類は強き鹽基にして甚だ安定なる鹽を造るに反し、アミド類は甚だ弱き鹽基にして強酸とは鹽を造ると雖も其鹽は甚だ不安定なるにあり；此理由及びリトマスに對して中性なることよりアミド類は一般に鹽基と思考せられず。

此等の事實は或基の性質は分子中の他の原子或は基によりて多少變更せらるゝことを示す良き例を與ふ。

ハロゲン化アルキル或は酸鹽化物中のハロゲン原子が -NH₂ 基によりて置換せらるゝ如く、クロル醋酸の如き置換せられたる酸のハロゲンも同様の作用を受く；例へばクロル醋酸(183頁)を常溫に於て濃アンモニアに溶解するときはアミノ醋酸のアンモニウム鹽に變ず、



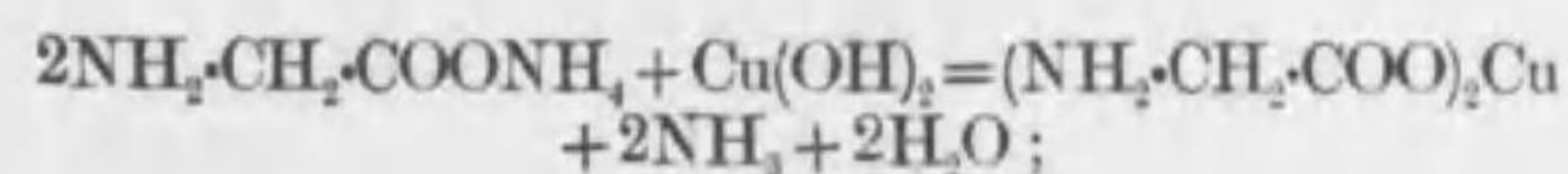
グリシン (Glycine, Glycin) 或はアミノ醋酸 CH₂(NH₂)·COOH, 此物のアンモニウム鹽より下に記する如くして製するを得；此物は或動物の排泄物中に通常化合物となりて存在するものなり。馬尿酸或はベンゾイル-グリシン C₆H₅·CO·NH·CH₂·COOH (第二編450頁) となりて多量に馬尿中に存在す、故に馬尿酸を鹽酸と共に熱してグリシンを製するを得、



グリシンは水より無色柱狀に結晶す、而して約 235°にて熔融す、此物は甘味を有し、容易に水に溶解す、而して其水溶液は鹽化第二鐵に遇ひて深赤色を呈す。

グリシンは一個のカルボキシル基を有するが故に酸の性質を有す、されど又一個のアミノ基を有するが故にメチル-アミン H·CH₂·NH₂ の如く鹽基の性質を帶ぶ。其結果として此物はリトマスに對して中性なり、されど鹽基或は酸と鹽を造るの能力を有す。

最も特性を有する金屬鹽は銅鹽なり、此鹽は酸或は其アンモニウム鹽の濃水溶液を水酸化第二銅と共に煮沸するときに生成す。

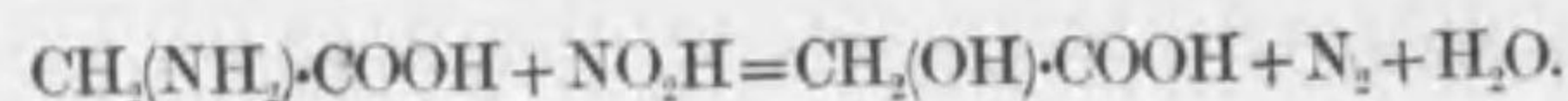


銅鹽は深青色針狀に結晶す。酸は此鹽の水溶液に硫化水素を通じ硫化銅を濾し去り蒸發して得らる。

グリシン鹽化水素 (Glycine hydrochloride) C₂H₅NO₂·HCl はグリシンを鹽化水素酸中に溶すか或は馬尿酸を鹽酸にて分解して得らる；此物

は無色針状に結晶し容易に水に溶解す。

グリシンは亞硝酸に對しては第一アミンの如く行爲す、即ち其アミノ基は水酸基にて置換せられて(229頁)グリコル酸(258頁)を生成す、

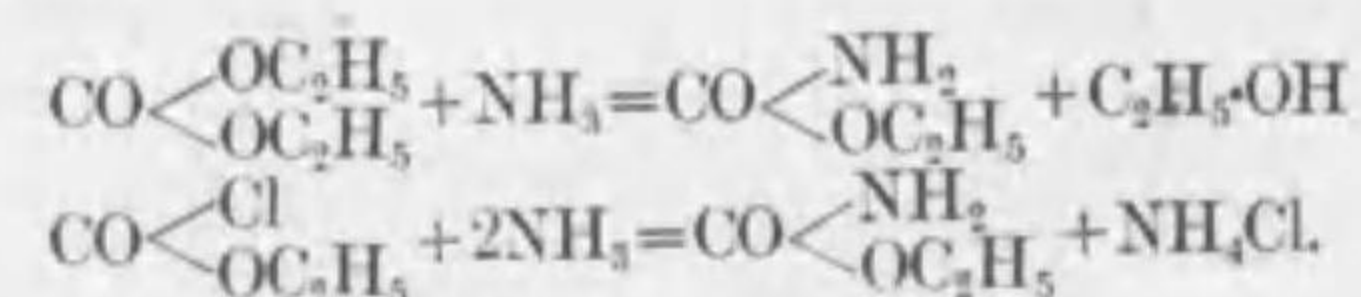


他のアミノ酸例へばアラニン(Alanine)即ちα-アミノプロピオン酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ は之に相當するハロゲン酸よりアンモニアの作用によりて製せらる；此等の化學的性質はグリシンに酷似す、而して亞硝酸にて處理するときは相當するヒドロキシ酸(258頁)を生ず。重要なアミノ酸類は後(第二編552頁)に記載すべし。

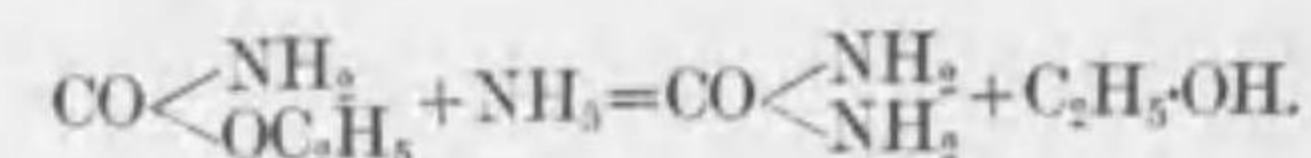
アミノ酸或はカルバミン酸(Carbamic acid) $\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$ はアンモニウム及びアルキル鹽の形に於てのみ知らる。其アンモニウム鹽即ちカルバミン酸アンモニウム $\text{NH}_2\cdot\text{COONH}_4$ は二酸化炭素とアンモニアの直接結合によりて生成す、而して市販の炭酸アンモニウムの組成の一なり。

アミノ酸のエステル類はウレタン(ウレア即ち尿素に關するにより)或はカルバミン酸アルキルと稱せらる。

ウレタン(Urethane)或はカルバミン酸エチル(Ethyl carbamate) $\text{NH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ は炭酸エチル(197頁脚註参照)或はクロル蟻酸エチルを常溫に於てアンモニアにて處理して製せらる。



此物は 50°にて熔融する揮發性結晶状の化合物なり、アンモニアと熱するときは尿素に變ず、



メチル-ウレタン(Methyl urethane) $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{COOEt}$ は炭酸エチル或はクロル蟻酸エチル(366頁脚註)をメチル-アミンにて處理して得らる、沸點 170°の液

體なり。

尿素(Urea, Harnstoff) 或はカルバミド(Carbamide, Carbamid) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は生理學上甚だ重要な化合物の一なり。此物は哺乳動物、肉食禽及び爬蟲類の尿中に存在す、而して人尿中には約 3%許を含み、其中の主要なる含窒素組成成分の一なり。

此物は 1773年尿中より發見せられ、1828年に至りウエーレル氏(Wöhler)によりて始めて合成せられたるものなり、彼はシアン酸アンモニウムの水溶液を蒸發するときは尿素に變ずることを見たり、此發見は動物體の生成物を人工的に合成せる嚆矢として重要なものなり(2頁参照)。

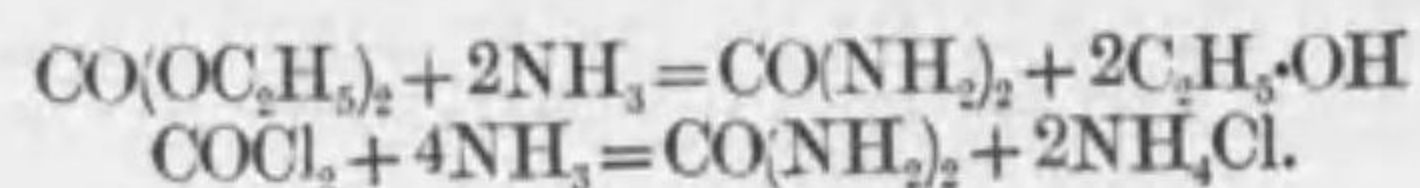
シアン酸アンモニウムと尿素とは異性なり、此等の一が他に變移することを分子内の變化(Intramolecular change) 或は異性變化(Isomeric change)と云ふ、何となれば之れ單に分子 $\text{NH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{N}$ 内の原子の排置を代へ $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ に變ぜしに過ぎざるを以てなり。*

尿素は尿を蒸發して少容となし之に強硝酸を加へて製するを得。粗製硝酸尿素(下を見よ)の沈澱を硝酸より再結晶し、沸騰水に溶かし、炭酸バリウムを用ひて之を分解す；然る後溶液を蒸發乾涸し、アルコールにて尿素を抽出す、然る時は硝酸バリウムはアルコールに不溶性なるを以て残留す。

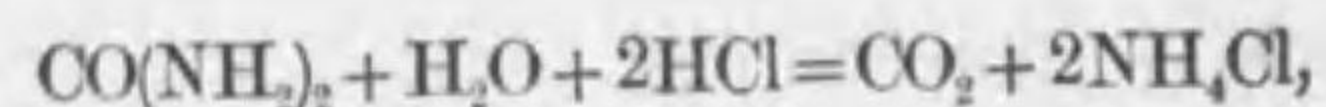
一層普通の製法はシアン酸カリウム(2分子)の溶液を當量の硫酸アンモニウム(1分子)と混じ蒸發乾涸し後アルコールを用ひて抽出するにあり。此等何れの場合に於ても粗製尿素を純粹にするには水或はアルコールより再結晶せしむべし。

*シアン酸アンモニウムの尿素に變ずる變化は可逆變化なれども平衡點に於てはアンモニウム鹽の含量は比較的甚だ少量(5%)なり。

尿素は又合成的に炭酸エチル或は鹽化カルボニル*(フオスゲン瓦斯)をアンモニアにて處理して得らる、

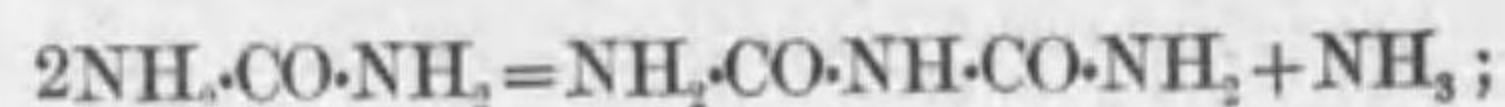


此物は無色針状に結晶し 132° にて熔融す、而して水及びアルコールには容易に溶解すれどエーテルには殆んど不溶なり；水と共に 120° に熱するか或は稀酸と煮沸するときは分解して二酸化炭素及びアンモニア(或は其鹽類の一)となる、



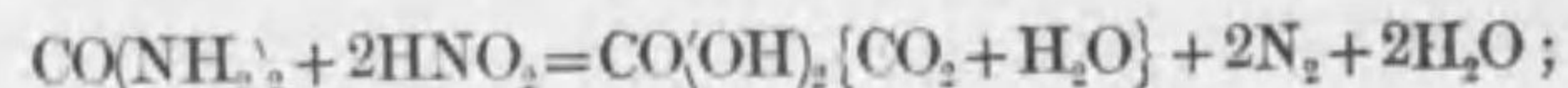
されど此物を單獨にて熱するときはアンモニア、シヤヌール酸、ピウレット及び他の化合物を生ず、

ピウレット (Biuret) は尿素を約 155° に熱するときに生ず、

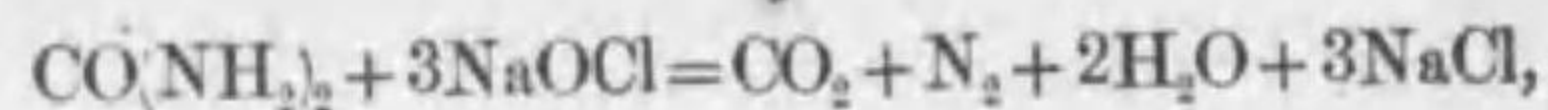


之を水に溶し先づ硫酸銅溶液の一滴を加へ次に苛性加里の過剰を加ふるときは董色或は赤色を呈するに至る。(ピウレット反應)

尿素は亞硝酸によりて分解して窒素、二酸化炭素及び水を生ず、之れアミノ基の水酸基によりて置換せらるゝに因るなり、



同様な變化は尿素を次亞鹽素酸鹽或は次亞臭素酸鹽の溶液を以て處理する際にも起る、



*鹽化カルボニルは日光の下に一酸化炭素と窒素の直接結合によりて得らる；此物は一の氣體にして水に觸るれば速に分解して二酸化炭素と鹽化水素となる、アルコールにて處理するときはクロル蟻酸エチル $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ 及び炭酸エチルを生ず(197頁脚註参照)。

此際發生する窒素の體積を測定して尿素の量を容易に知ることを得、尿素は又或る微生物(多くの土壤中にある)に作用せられ炭酸アンモニウムとなる。

尿素は鹽基性を有し酸の一當量と結合して鹽を造る、而してその多くは水に可溶性なり、特有なる鹽は硝酸尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$ にして光輝ある板状に結晶し、硝酸には殆んど不溶性なり、

構造 炭酸エチル及び炭酸の鹽化物(鹽化カルボニル)より尿素の生成は醋酸エチル及び鹽化アセチルよりアセトアミドの生成と類似の反應なるが故に尿素は $\text{CO}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ なる式にて表はさるべきものにして炭酸の二アミドと考ふるを得(故にカルバミドの名あり)

鹽化カルボニル $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ はクロル蟻酸 $\text{Cl}\cdot\text{COOH}$ の酸鹽化物と考へ、尿素はアミノ蟻酸のアミドと考へ得べきものなり、

尿酸 (Uric acid, *Harnsäure*) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ は少量には人尿中に存在す、故に尿を空氣中に放置するときは淡黄色の粉末となりて析出す；此物は時として膀胱中に徐々に堆積して大なる塊(尿石)を造り、或は身體の組織中に沈降す(痛風及びリウマチス)。此物は多量に鳥糞(グアノ)及び爬蟲類の排泄物中に含有せらる。

蛇の排泄物は主として尿酸アンモニウムよりなるを以て之を苛性曹達と煮沸して全くアンモニアを驅逐するに至らしめ、温き濾液を鹽酸に注加して製するを便とす；其溶液を冷却するときは尿酸は細かなる結晶粉末となりて析出す。

尿酸はアルコール及びエーテルには不溶性にして水にも殆んど溶けず(其一分は 100° に於て 1800 分の水に溶く)。尿酸を磁器皿中にて硝酸

にて濕し、後ち混合物を湯浴上にて蒸發乾涸するときは黄色の汚點を残す、之にアンモニアを加ふるときは強堇色を呈す(ミユレキシド反應 Murexide reaction).

尿酸は弱き二鹽基酸なり；炭酸曹達溶液中に溶かす時は酸性ナトリウム鹽 $C_5H_3N_4O_3Na, \frac{1}{2}H_2O$ を生ず；正ナトリウム鹽 $C_5H_2N_4O_3Na_2, H_2O$ は尿酸を苛性曹達液中に溶かす時に生成す。金屬鹽は酸自身の如く總て水に甚だ溶け難きものなり。

尿酸は合成的にグリシンを尿素と共に熱するか、或は他の方法によりて製せられたり(第二編566頁)。

明治四十二年六月十七日印刷 明治四十二年六月二十日發行
大正二年三月廿五日訂正再版發行 大正十一年四月十八日第十一版發行

昭和三年五月八日 改訂増補 第十三版印刷

昭和三年五月十二日 改訂増補 第十三版發行

複製不許

新説有機化學
第一編

定價金 四 圓

著 作 者 龜 高 德 平
同 眞 島 利 行
同 湯 田 重 太 郎

發 行 者 東京市日本橋區通三丁目十四、十五番地
丸 善 株 式 會 社
代表者 取締役 山 崎 信 興

印 刷 者 東京府下荏原郡豊田町豊田谷五十番地
大 久 保 秀 次 郎

印 刷 所 東京市京橋區豊地二丁目十七番地
株式會社 東京築地活版製造所

發 行 所

東京市日本橋區通三丁目

丸 善 株 式 會 社

(郵便振替貯金口座東京第五番)

新 有 機 化 學
第二編 ◆印刷中近刊◆
キツピング及パーキン教授原著
理學博士 湯島重太郎 共譯

新 無 機 化 學
キツピング及パーキン教授原著
理學博士 湯田重太郎 共譯

理學博士 梶高徳平 共編
理學士 梶本竹治
應 用 有 機 化 學
定價金六圓五十錢・送料二十七錢

理學博士 梶高徳平 共編
理學士 梶本竹治
應 用 無 機 化 學
定價金六圓・送料二十七錢

編 判 菊
冊 一 人 前

編 判 菊
冊 〇 二 一 圖 挿

編 判 菊
冊 一 七 圖 挿

編 判 菊
冊 九 一 一 圖 挿

目次 ペンゼンの製造、精製及性質—ペンゼンの構造及ペンゼン誘導体の異性—芳香族化合物の一般性質—ベンゼン及他の炭化水素の同族体—ペンゼン及其同族体のハロゲン誘導体—ニトロ化合物—アミド化合物及アミン類—デアゾ化合物及其誘導体—スルフォニル酸及其誘導体—フェノール類—芳香族アルコール類、アルデヒド類、ケトン類及キノリン類—カルボン酸類—ヒドロキシカルボン酸類—ナフタリン及其誘導体—アントラセン及フェナンスレン—ピリジン及キノリン—アルカロイド類—染料及其應用—光學的及立體的異性

目次 (第一部) 緒論—状態の變化—溶液及溶解度測定—混合物及物質—二三の普通物質—化學變化—元素及化合物—石灰石、白堊、大理石及方解石—二酸化炭素—炭酸カルシウムの合成、炭酸ナトリウム及水酸化ナトリウム—酸素—大氣、水素及水—炭素—二三の炭素化合物—燃焼—外十九章略

目次 第一編 緒論—有機化合物、有機化學—有機化合物の精製—有機化合物の純度の檢定—有機化合物の分析—分子式、分子量の測定—外二章略

目次 緒論 (第一編 非金屬)—水—酸素—水素—空氣及び窒素—氣體の定律、分子移動論—原子量、分子量及び原子量—オゾン及び過酸化水素—稀薄溶液の性質、氷點法、沸點法—食鹽、苛性苛性、鹽酸—ハロゲン元素—ハロゲン化合物—ハロゲンの酸素化合物及びハロゲンの酸素酸—外十四章略

所 行 發

所 張 出 並 店 支

東 京 市 神 田 區 表 神 保 町
(郵便部第 金口 東京 第一一八五二番)
東 京 市 芝 區 三 田 二 丁 目
(郵便部第 金口 東京 第一一八五二番)
東 京 市 牛 込 區 早 稻 田 鶴 巻 町
(郵便部第 金口 東京 第七五三七五番)
東 京 市 麴 町 區 丸 内 ビル アング 一 階 北 通
大 阪 市 東 區 博 愛 町 四 丁 目
(郵便部第 金口 大阪 第七四四番)
神 戶 市 明 石 町 參 拾 壹 番 (元宿留地)
(郵便部第 金口 大阪 第六八六七七番)
京 都 市 三 條 通 鉄 屋 町 西 入
(郵便部第 金口 大阪 第一七三三番)
名 古 屋 市 中 區 榮 町 六 丁 目
(郵便部第 金口 名古屋 第一〇二九九番)
横 濱 市 中 區 辨 天 通 二 丁 目
(郵便部第 金口 東京 第七四四番)
福 岡 市 博 多 上 西 町
(郵便部第 金口 福岡 第五〇〇〇番)
仙 臺 市 國 分 町 五 丁 目
(郵便部第 金口 仙臺 第一一五番)
札 幌 市 北 八 條 西 四 丁 目
(郵便部第 金口 小樽 第一〇八〇〇番)

丸 善 神 田 支 店
丸 善 三 田 出 張 所
丸 善 早 稻 田 出 張 所
丸 善 丸 内 賣 店
丸 善 大 阪 支 店
丸 善 神 戶 出 張 所
丸 善 京 都 支 店
丸 善 名 古 屋 支 店
丸 善 横 濱 支 店
丸 善 福 岡 支 店
丸 善 仙 臺 支 店
丸 善 札 幌 出 張 所

理學博士 加藤 與五郎 著
應用 **電 氣 化 學**
定價金 四 圓・送料二十七錢

頁 三 一 四 判 菊
種 七 八 圖 挿

目一 第一編 溶液の電氣化學 緒論 電解 電氣傳導度 電離 電化學化の諸關係 鹽類の加水分解及び指示薬 輸送 外九章略
第二編 氣體内及び真空内の放電 之に關する化學 結晶 常氣態下の放電 傳導度に於ける放電 エックス線又はレントゲン線 光電氣及び光化學 外七章略 第三編 電熱の應用 電熱工業に關する理論 炭化カルシウム及び石灰製造並に其他の電熱製造工業 外三章略

工學士 荒木 鶴雄 著
活 性 炭 素
定價金三圓五十錢・送料十八錢

頁 八 三 三 判 菊
種 四 五 圖 挿

目 總論 活性炭素製造方法 脱色炭 瓦斯吸收用炭素 化學の戰爭と防毒 面 活性炭素の觸媒作用 特殊用途の炭素
目 總論 製糖工業各種飲料品油類の脱色炭 瓦斯の吸收作用等其用途の類る炭素に活性炭素は一體如何なるものか、其の製法は如何、本書は其性質や應用を精究して周到を極めてゐる。

工學士 玉置 徐步 著
化學試薬純度試験法
定價金 四 圓・送料十八錢

冊 一 全 裝 洋 判 菊
頁 四 〇 四

本書は所謂化學的純度を標準として純度の吟味法を精確に講述したものであつて、一、試薬を五十五種類に採列し試験に關する特殊裝置並に試薬に關しては一々出所を詳細にし、二、特に精製なる理論を述べたるも複雑なる反應は其化學反應式を示し、尚、卷末には試薬の英語名をアルファベット順に序列せる索引を附して、化學藥品製造工場等申請の要ある向の爲めに參考檢索の用とした。

工學博士 織田 經二 著
分析化學原理
定價金二圓八十錢・送料十八錢

頁 七 二 二 判 菊
種 四 圖 挿

本書はオストワルド、ベツトゲル、トレドエル等斯學の大家の著を参照編述したるもの、分ちてイオン教規に基く分析化學上の原理、化學分析操作に必要な種々の原理、陽イオンの特有なる化學的反應、陰イオンの特有なる化學的反應の四章を收む。

理學博士 加藤 與五郎 補譯
本 **定性化學分析書**
定價金二圓八十錢・送料十八錢

頁 三 六 二 判 菊
種 四 一 圖 挿

定性分析に關し化學通論を遺憾なく應用し分析術の各操作を確實にすると同時に眞意義を明確ならしめ且つ學生の化學智識の根柢を培ふ、本書はノイス博士が廿年間に渉る獨自研鑽の結果で譯者また博士に親炙せる人、嚴正にしてしかも寸草譯臭の難解點なく之を記述してゐる。

理學博士 大 幸 勇 吉 著
膠質化學概要
定價金一圓三十錢・送料八錢

頁 一 九 判 菊
種 四 一 圖 挿

目一 緒言 第一章 濁散・結晶質・ゾルの製造・透析 第二章 ゾルの粘度 第三章 ゾルの光學的性質・アラウソ運動 第四章 ゾルの電氣化學的性質 第五章 ゾルの沈澱・ゾルの保護作用 第六章 吸着 第七章 セル・リーゼガング現象

理學士 青木 芳彦 著
化 學 通 論
化學各論近刊・定價金五圓・送料二十七錢

頁 〇 一 五 八 判 菊
種 三 七 圖 挿

目次 緒論 基礎の法則 氣體 液體 固體 溶液 滲透 壓及其關聯現象 電氣解離 反應速度 化學平衡 電離の平衡 相律及其應用 電氣化學 熱化學 熱力學的證明 膠質化學 光化學 放射能及電子論 原子論 元素の週期律 補遺 問題 註解

理學士 平田 敏雄 編
定 性 分 析 表
定價金八十五錢・送料四錢

裝 綴 判 菊
頁 四 四

定性分析を實行するに當り必ず参照しなければならぬもの、即ち檢體と處理法金屬及酸根の檢出操作法等を蒐集し参照に便利の標に分類を明瞭にし出来る丈け表として記載してゐる。

農學博士 田所哲太郎編
酵素化學總論
定價金五圓五十錢・送料二十七錢

頁七四五判菊
種二五圖揮

一次 目一
酵素化學の沿革—酵素の意義—酵素の理化學的性質—水素イオン濃度—
酵素溶液の水素イオン濃度—酵素作用の一般—酵素作用に對する外圍物
力の影響—補酵素—抗酵素其他—酵素作用の特異性—酵素作用物質の分
類—酵素の名稱と分類—酵素の生物學的意義—酵素の調製と保存—脂肪
及エステル分解酵素の試用法—外十章略

農學博士 田所哲太郎編
酵素化學各論
定價金五圓・送料二十七錢

頁九〇五判菊
種二二圖揮

一次 目一
第一類 加水分解酵素類 第一群 脂肪、エステル、レンテン、及葉綠
素分解酵素—第二群 炭水化合物分解酵素—第三群 蛋白質分解酵素類
第二類 澱粉酵素類 蛋白質凝固酵素—炭水化合物固態酵素 第三類 糖
糖々素類—炭酸カルボキシラーゼ類—醱酵糖々素 第四類 質の酸化
酵素類—炭酸の酸化酵素—過酸化酵素—外二章略 第五類 合成酵素類
—酵素による合成作用の一般—エステル及脂肪の合成酵素—外三章略

農學博士 田所哲太郎編
食品化學前編
定價金四圓・送料二十七錢

頁八九四判菊
種一三圖揮

一次 目一
〔總論〕 諸君、營養素の蛋白質—炭水化合物—脂肪油及脂質物質—アルコ
ホル及び有機酸類—特種有機成分—ビタミンと各種蛋白質の性質—無
機類食品の化學分析上より見たる成分の類別—食品の一般分析法—飲
料水の試験法—糖類の試験法—酒類の試験法—乳汁の試験法—脂肪類の
一般試験法—茶の試験法—肉の試験法—卵の試験法—煙草の試験法—外
十五章略 食品取用法

農學博士 田所哲太郎編
食品化學後編
定價金五圓・送料二十七錢

頁七七六判菊
種七四圖揮

一次 目一
〔各論〕 第一食品 甲植物性食品 禾穀類—豆菰類—餅類及人參味類—
植物性脂肪類—根菜類—莖菜類—果實類—果實類—海菜類—菌類及び地
衣類—牧草植物性食品 乙動物性食品 肉類—肉製品—卵類—乳類—乳
製品—動物性脂肪類 丙嗜好品 香味料—漬物類—菓子類—醬油—味噌
—醋—酒精飲料—アルコール飲料—外四章略 補遺

理學博士 山崎榮一著
物理化學第一卷 狀態論
定價金三圓五十錢・送料十八錢

頁二二三判菊
種五六圖揮

目次 緒言 基礎となるべき學說及び定律 分子運動說—
熱力學の第一則—熱力學の第二則—熱力學模型—氣體論—
飽和蒸氣と液態(I)—(II)—基礎となるべき學說—固體論
(I)—(II)—凝相系に外力作用する場合—液體又は晶液論

醫學博士 川井左京著
生理學 生體物理化學
定價金八圓・送料二十七錢

頁四四七八判菊
種九二一圖揮

目次 第一章 總論—第二章 化學基本の定律—第三章
化學分析法—第四章 氣體の性質と其の定量法—第五章
エネルギー—第六章 氣體の平衡—第七章 溶液論—第八
章 溶液内の平衡—第九章 電解質の平衡—第十章 電氣
化學—第十一章 界面現象—第十二章 膠質化學—第十三
章 化學速度

醫學博士 レオノール・ミハリス博士序
醫學博士 水谷通治纂著
水素イオン濃度測定法
—標示藥法の部—
定價金二圓八拾錢・送料十八錢

頁一二二判菊
種一三圖揮

一次 目一
緒言—溶液の反響及電離説—水素イオン濃度の記載方—標示藥の特性—
標示藥の原理—標示藥の種類—標示藥の變色に及ぼす諸種の影響—測定
法の旨意—調節液—調節液を使用して測定する方法—調節液を使用せず
して測定する方法—著色液及調節液に於ける測定法—微量の被檢液に於
ける測定法—夾雜物による誤差—種々の溶液に於ける水素イオン濃度—
試験紙—測定法

醫學博士 レオノール・ミハリス博士序
醫學博士 水谷通治纂著
水素イオン濃度測定法
—瓦斯電池法の部—
定價金三圓・送料十八錢

頁〇一二判菊
種〇〇一圖揮

一次 目一
〔前編〕 電池及電動力—電氣傳導—電氣的單位—電池及其種類—電離溶
液—外四章略〔中編〕 PH測定に要する器具及其取扱法—測定法の目
的—電離—標準電池—指示器—測定極及補助電極—電位差計—甘汞
電極—水素電極〔後編〕 PH測定法の實際—測定の場合—特殊の場合
に於ける測定法—測定上の注意事項—電氣測定法 附録 ヒンヒドロン
電池法 PH早見表

農學博士 田所哲太郎編
蛋白質化學 總論

定價金五圓五十錢・送料二十七錢

頁三二六八 判菊
種〇二 圖挿

一次 目一
第一編 蛋白質の化學的組成と成解物 蛋白質の元素の組成—蛋白質の高級産物—アミノ酸類—外三章略 第二編 蛋白質の化學的構造と合成 化學的合成と其構造—生物體による合成 第三編 蛋白質の物理化學—蛋白質の分子量と燃焼熱—成解質としての蛋白質—外五章略 第四編 生理現象と蛋白質の物理化學 動物性蛋白質と生理現象—植物性蛋白質と生理現象 第五編 蛋白質化學研究法 試料調製法の一—物理化學試驗法—化學試驗法

農學博士 田所哲太郎編
蛋白質化學 各論

◇印刷中近刊◇

裝 洋 判 菊
冊 一

一次 目一
第一編 動物性純蛋白質—第二編 動物性共扼蛋白質—第三編 ヒストン及プロタミン—第四編 植物性蛋白質—第五編 類似蛋白質—第六編 變性蛋白質—第七編 蛋白質の利用

農學博士 田所哲太郎編
増訂 營養化學

定價金 六 圓・送料二十七錢

頁七〇八八 判菊
種 七 圖挿

一次 目一
總論 營養化學の意義—營養化學の沿革 第一編 人體構成物質と食物成分 蛋白質—炭水化合物—脂肪類—外四章略 第二編 消化及び吸收 消化作用—營養素の吸收 第三編 代謝作用 代謝の要旨—内分泌とホルモン—飢餓代謝—外七章略 第四編 營養状態 標準食糧—飢餓と營養不良の比較—人工營養とグランド・テスト—外四章略 第五編 生成の營養化學の意義—物理的生成—生成の生理學

農學博士 田所哲太郎編
有機 應用膠質化學

定價金 七 圓・送料二十七錢

頁五九六八 判菊
種 五 五 一 圖挿

一次 目一
第一編 總論(理論篇) 膠質化學沿革の概要—膠質の意義及其分類と製法—透析作用—凝縮作用—透析膜と濾過作用—表面張力—粘度—光學的性質—膠質液に對する光線の影響—外七章略 第二編 各論(應用篇) 有機生物膠質化學の沿革—石鹼の膠質化學—色素の膠質化學—染色膠質化學—ペント・ニス及レーキの膠質化學—變性其他膠質物の膠質化學—植物纖維の膠質化學—纖維素エステル類—外十八章略

47-1281



1200501260995

47
128

終