

離子交換樹脂在催化反應上的應用

何炳林 錢庭寶

(南開大學化學系)

一. 總 論

離子交換樹脂是帶極性功能團的高分子化合物，不溶於任何有機及無機溶劑。因為樹脂具備了極性的功能團，如強酸基，中等酸基，弱酸基，強碱基，弱碱基等，故在適當的條件下能够催化許多類型的有機反應，與普通的無機酸，碱一樣。最顯著的例子，如：水解、縮合、加成、酯化、去鹵化氫、去水、氨解、醇解及酯交換等反應。

利用離子交換樹脂作為催化劑具有以下優點：1)提高產率；2)減少副產品；3)容易將催化劑與產品分離；4)樹脂可以返復使用；5)減少反應器被侵蝕破壞的現象；6)反應條件易於控制，使反應程度按照預定的情況進行；7)操作比較安全；8)節省中和反應物的手續；9)提高試劑的使用效率；10)減少費用；11)能够催化易被強酸或強碱破壞的試劑的反應。

除了直接應用離子交換樹脂作為催化劑外，尚可利用它作為骨架，用來支持金屬如鈀等進行催化反應。

二．歷 史

遠在中世紀的年代煉丹術士們瘋狂地尋找點金石。這種點石成金的夢想就是催化概念的基礎。後來到了十九世紀，催化的現象引起了人們更大的注意。1836年 Berzelius 發現了某些微量物質的存在，能使整個反應過程中大大引導了一系列化學試劑的活潑性。他把這種現象叫做催化作用。Berzelius 提出催化作用以後，結合着物理化學方面的迅速發展及工業生產上的廣泛應用，促進了這一門科學急速的發展。現在無論在實驗室裏或工業生產上都佔很重要的地位，尤其在有機化學的領域中，催化劑的作用更為廣泛，許多反應速度經過了催化劑的作用後都顯著增加。

三．原 理

所謂陽離子交換樹脂就是指帶有磺酸基，磷酸基，亞磷酸基，羧酸基或酚基等的樹脂。這些基團一方面固定在網狀的碳架上，另一方面，在適當的條件下，這些基團可以離解，同溶液周圍的陽離子進行交換。

陰離子交換劑是指帶有第一胺，第二胺，第三胺或第四胺基團的樹脂。和第四胺基相連結的原子團可以是氫氧根，鹵根，氰根或硫酸根等陰離子，在任何 pH 值下均以離子的形式存在。故當它與氫氧根相連接時，就屬於強碱性樹脂。至於帶有第一胺，第二胺或第三胺基團的樹脂在較低的 pH 值是以鹽（例如氯化氫鹽）的形式存在，只有在較高的 pH 值時才可以當做自由鹼應用。

由此可見整個離子交換樹脂是由三個基本部分組成的：首先是不溶性的三向體型的碳架結構；其次是和碳架相連接的極性功能團，這些功能團固定在碳架上，不能自由移動；第三個部分是和極性功能團相連結的離子，其電荷和功能團相反，在適當的情況下，可以和周圍相同電荷的離子互相替換。又由於樹脂帶有極性基團，所以能夠和帶極性溶劑結合，例如磺化樹脂的磺酸基可以和水結合成為水合離子（water of hydration）。因此樹脂水合離子也成為樹脂本身結構的一部分，其含水量除了和樹脂的功能團，以及同功能團連結的離子有關外，也和樹脂周圍溶液的濃度和交鏈劑的含量有關。交鏈劑含量較少則樹脂網狀結構較為疏鬆，樹脂就容易膨脹，含水量也就增加。反之含交鏈劑多的樹脂，結構較緊密，不容易膨脹，故含水量也就較少。這裏應當提到隨着樹脂含水量的變化，樹脂功能團的克分子重量也就跟着改變。

樹脂吸收溶劑的重量是和溶劑的結構以及分子量有關的。一般來說，分子量較低的溶劑如芳香族或氯化物很容易被樹脂吸收，而分子量較大的脂肪族物質則較難被吸收。

溶質往往會跟着溶劑跑到樹脂的孔隙裏，使樹脂內部也帶有一定數量的溶質。由於 Donnan 膜平衡的影響，一部分帶離子性的溶質被阻擋在樹脂固相系統的外面，不能進入樹脂的內部，因此樹脂內部溶質的濃度就比溶液裏的濃度小，一般來說，只有溶液裏濃度的 10%。對於非離解性的溶質，被吸收的程度則由樹脂及溶質的結構和濃度等因素所決定。

離子交換劑的催化作用是受反應物的結構和分子量，樹脂顆粒的直徑大小，交鏈劑的含量，以及所帶功能團的種類等一系列的因素所影響。此外，催化劑的濃度，反應的溫度，攪拌情況等，均能影響化學反應的速度及程度，猶如應用其他物質作催化劑一樣。Bernherd 和

Hammett^[8] 曾經研究了一系列酯的催化水解動力學 (表 1), 很明顯地說明了以上各種因素的影響。

k_R 表示水解的二級反應速度 (second order specific rate for hydrolysis)。

以上數據說明了分子量愈大則反應速度愈小, 如果應用 0.44N 鹽酸作催化劑水解上述的酯, 證明了樹脂的催化效率較易受到反應物的分子量增加而減少。這一點說明了反應物和催化劑的表面接觸問題, 為催化作用中的一個重要關鍵。關於這個問題, 下表所列舉的數據可作進一步說明:

表 1 磺酸型陽離子交換樹脂催化水解一系列酯的反應速度表

酯 類	$k_R \times 10^6$
乙酸甲酯	27.2
乙酸乙酯	15.0
正-丁酸乙酯	2.56
正-己酸乙酯	0.745
正-辛酸甲酯	0.948
苯乙酸甲酯	2.13
α -萘乙酸甲酯	1.27
氯乙酸甲酯	11.0

表 2 不同交鏈劑含量的磺酸型陽離子交換樹脂對兩種酯催化水解速度的影響表

乙酸甲酯	$k_R \times 10^6$	$q = \frac{k_R}{k_H}$	乙酸乙酯	$k_R \times 10^6$	$q = \frac{k_R}{k_H}$
DVB-1	49.4	0.906		5.66	0.370
DVB-4	42.5	0.779		2.65	0.173
DVB-8.5	35.0	0.642		1.17	0.075
DVB-20	21.1	0.387		0.456	0.030

k_R 代表應用樹脂作催化劑水解上述酯的速度, k_H 為應用鹽酸作催化劑水解同樣酯的速度。上列的數據又說明了樹脂的催化速度和效率都隨着樹脂的二乙烯苯 (DVB) 或交鏈劑的含量減少而增加。著者 Bernhard 與 Hammett 又指出在這個問題上, 樹脂的膨脹程度是一個重要的因素, 因為樹脂的膨脹意味着它對周圍溶劑的親合力, 親合力愈大則樹脂對溶劑的接觸面愈多, 反應速度也就愈快。他們又指出了在催化作用中, 樹脂的表面和反應物接觸的機會較多, 所起的作用也就更大, 因而表面磺化樹脂, 會比全部磺化樹脂所得到的效率好。下列數據比較了表面磺化樹脂與全部磺化樹脂對兩種不同酯催化水解的速度的差別:

表 3

乙酸甲酯	k_R	己酸乙酯	k_R
全部磺化樹脂	36.2	完全磺化樹脂	1.21
表面磺化樹脂	33.0	表面磺化樹脂	2.3

從以上數據可以看出在己酸乙酯的水解中表面磺化樹脂的催化速度顯然比全部磺化樹脂更快。這很可能是由於分子較大的己酸乙酯以及水解後的己酸及乙醇在表面磺化樹脂表面擴散速度較快, 而這個擴散速度決定

了整個催化作用的反應速度, 所以表面磺化樹脂對己酸乙酯的催化速度比全部磺化樹脂更快。

至於反應溫度對水解速度的影響可用下列數據說明^[9]。

表 4 溫度對於兩種酯水解速度的影響表

乙酸甲酯	10°C	20°C	30°C	乙酸乙酯	10°C	20°C	30°C
HCl	2.28	6.54	17.0	HCl	2.32	6.60	17.2
DVB-4	2.76	7.80	21.60	DVB-4	3.20	9.21	24.0
DVB-8	2.14	5.85	15.8	DVB-8	2.09	5.99	16.0

以上數據也明顯地說明了反應速度是隨溫度的增加而顯著地增加。

1954 年 Helfferich 用簡明的論點^[9]說明了樹脂作催化反應的機構, 放出了異樣的光彩。他提出了樹脂的催化反應速度, 可能由反應物對樹脂內部的擴散速度決定。

下列的簡單一級反應



是在均相溶液內進行，反應的速度為

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad [k = f(C_{cat})]$$

其中 c 代表反應物 AB 的濃度，速度常數 k 是催化劑濃度 C_{cat} 的函數。對於樹脂內部孔隙裏的液體的反應速度可用類似的方程寫出。Helfferich 提出了樹脂孔隙裏液體濃度 ($\bar{c}$) 與樹脂表面溶液濃度 (c) 之間的分配係數 $\mathcal{Q}$,

$$\mathcal{Q} = \frac{\bar{c}}{c}, \quad (2)$$

那麼

$$-\frac{(dn)}{(dt)_{het}} = -\frac{d\bar{n}}{dt} = -\bar{V}\bar{k}c\mathcal{Q}. \quad (3)$$

這裏的 n 及 $\bar{n}$ 是克分子數，而 $\bar{k}$ 及 $\bar{V}$ 是樹脂內部孔隙的速度常數及體積。

其他的文獻^[8,9,16,31,40,41,44,45,46] 也指出了固相體系總的反應速度是服從一級反應。

$$-\frac{(dc)}{(dt)_{het}} = \frac{1}{V} \frac{(dn)}{(dt)_{het}} = k^*c \quad (4)$$

這裏的形式常數(formal constant) k^* ，不依賴於 c 。將(4)式與(3)式比較，可以得到 $\bar{k}$ 也不依賴於 c 的結論。

至於將陰陽兩種離子交換樹脂混合使用作為催化劑進行催化，則兩種樹脂所進行的催化反應是相互獨立的。例如將磺化苯乙烯與季胺碱樹脂混合催化醇醛縮合反應，則磺化樹脂先使三聚乙醛起催化解聚反應，然後季胺碱樹脂使乙醛起催化縮合反應，生成縮醛^[35]。

四．樹脂的處理手續

一般樹脂在使用以前必需經過處理，處理的手續可採用下列的方法，但有時也可以選用其中某些個別的步驟。

- (1) 用適當的電解質洗滌使樹脂變為指定的型式，
- (2) 洗去留在樹脂內的過量的電解質，
- (3) 乾燥樹脂的方法，可用減壓抽濾，放置空間，溶劑置換或加熱等方法進行，
- (4) 用適當的溶劑如丙酮，苯，酒精或其他有機溶劑洗滌樹脂，以除去可溶性的有機雜質。

離子交換樹脂很容易由一個離子型式轉變為其他離子型式。例如，Nalcite HCR 是以鈉型出售的，但可以用硫酸或鹽酸等強酸性水溶液洗滌使變為氫型。第四胺陰離子交換樹脂 Nalcite SBR 通常是以氯化物型式出售的，而可以用氫氧化鈉溶液洗滌使變為季胺碱。同樣地也可以將 Nalcite SBR 用氰化鈉洗滌使轉變為氰化物，或用氰尿酸洗滌季胺碱使轉變為氰型。但是 Nalcite WBR 通常是以自由鹼的型式出售的，一般可以直接應用。

在應用 Nalcite HCR 前所必須採用的去雜質手續，可以當做典型的離子交換樹脂的再生方法。這種方法不一定合乎經濟的原則，主要的目的是在於操作上便利，和保證把鈉型樹脂完全轉變為具有催化活性的氫離子型樹脂，方法如下：

將樹脂泡水中，在攪拌下倒入洗滌柱中。對於小量的樹脂可以用滴定管，而對於量多的

則以用玻璃或塑料製的洗滌柱較為方便。洗滌柱的高度可以由數吋以至數呎，用蒸餾水返洗 (Backwash) 以除去樹脂的氣泡及雜質。返洗以後繼續用六倍至十倍於樹脂體積的 5% 鹽酸或 5% 硫酸由洗滌柱上口加入，下口逐漸滴出洗滌，並保持酸液的表面高於樹脂表面數吋。洗滌時間 (僅指酸洗) 必需在卅分鐘以上。酸洗後，隨用蒸餾水洗，直到流出的水對甲基橙指示劑顯中性。不過我們必須注意的是：如果用自來水洗滌，則因溶於水中的鹽類經過樹脂床時起交換反應，使流出的水帶酸性。經過這樣洗滌以後的樹脂，基本上完全轉為氫離子的型式，可以供作一般應用。對於某些特殊應用的樹脂可以利用其他溶劑如乙醇，丙酮，苯或乙酸等置換樹脂上所吸收的水分。採用這方法，可以將溶劑通過樹脂，直到達到我們所要求的置換程度。樹脂的乾燥操作，可以用空氣通過交換柱的辦法進行，但是如果需要絕對乾燥的樹脂就必需在 110°C 加熱 2—24 小時。因為有些樹脂在這種溫度下會發生分解作用，所以有人採用低溫減壓法進行乾燥，有時也可以放真空乾燥器中乾燥。強鹼性陰離子交換樹脂對於溫度更為敏感，因季胺碱容易分解，故這種樹脂不可用高溫乾燥。

Nalcite SAR 和 Nalcite SBR 樹脂按上述的方法用 5% 氫氧化鈉洗滌很容易使轉變為氫氧基型，洗滌柱中留下的過量再生試劑 (此處指氫氧化鈉) 應該用水洗滌至不再使酚酞變粉紅為止。

這裏應該提到的，市場上的樹脂一般都是以工業規格出售的，在應用以前必需經過淨化手續，方法可包括酸，水，碱三者交遞反復洗滌以除去可溶性雜質。當需要高度純度的樹脂時，可以附帶採用丙酮或酒精洗滌。

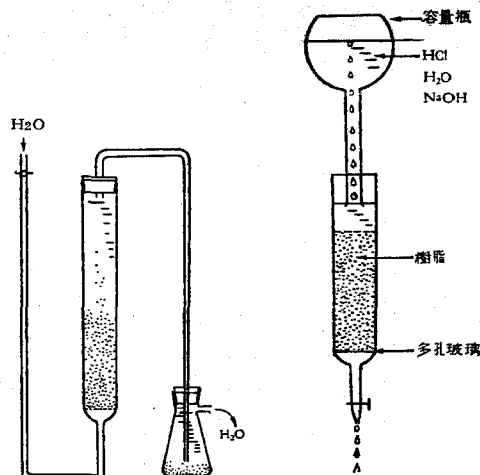


圖 1 返洗裝置圖

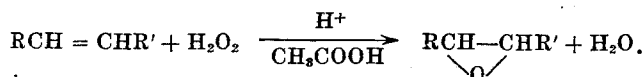
圖 2 洗滌裝置圖

五. 催化反應的手續

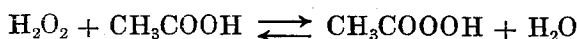
應用離子交換樹脂作催化反應，可以在反應器內進行，也可以在柱 (Column) 中進行。在反應器中進行催化，只要將樹脂和反應物放器中按一定的條件攪拌即可，這可以說是最簡單方法的一種。在柱中催化可使樹脂和反應物接觸更好，並且可以連續反應，便於工業生產。下面的環氧反應操作可同時說明了兩種不同的催化方法^[26]。

在敘述環氧反應操作以前，擬簡單的談談樹脂應用在環氧反應作催化劑的原理，以幫助我們對這問題的了解：

一般的環氧反應，可以下列的方程式表示之：



過氧化氫為弱氧化劑，應用時須先使之與有機酸 (如醋酸) 起作用，變成過氧酸，後者與不飽和鍵直接起環氧反應，



效力因而增強。上述方程式，為可逆反應，若想使平衡向右，必須有強酸或過量的醋酸存在。當醋酸與過氧化氫的分子比例為 10:1 時，則 90% 過氧化氫的氧與醋酸起反應，變為過氧酸。

用這法雖能得到過氧酸的高轉化產率,但不經濟。若應用強酸作催化劑,則進行環氧反應前,須先中和之,否則環氧化物的產率不高。因強酸的存在,可將產物的氧環打開。但當中和強酸時,溫度往往升高甚速,有時會發生危險。

磺化苯乙烯—苯二乙烯的共聚體,本屬強酸,故可使過氧化氫與醋酸起反應,得到過氧酸的高轉化率。而在環氧反應過程中,就是有樹脂的存在,也不會把氧環打開,產率因而提高。

A. 反應器中的催化操作(又稱分次操作):

在 100 毫升三口瓶中混合 29.6 克(0.10 克分子)工業規格,碘值為 81.75 的油酸甲酯, 18.0 克經 2.75 克醋酸處理的樹脂, 和 0.55 克(0.055 克分子總醋酸)冰醋酸。在三口瓶上裝好電動攪拌器,溫度計,和滴液漏斗。混合物在劇烈攪拌下由滴液漏斗加入 7.48 克(0.11 克分子)50% 的過氧化氫。在 15 分鐘內溫度升到 60°C。當反應劇烈的時候,隨時用冰水冷却,直到放熱現象平息為止,然後升高水浴溫度,保持 60°C 至 2 小時之久,最後將混合物用冰冷却,並用抽濾法將樹脂分離。將濾液倒入 100 毫升的 1% NaCl 冷溶液中。將油層產品分出,相繼用 100 毫升的 1% NaCl, 5% NaHCO₃, 1% NaCl 洗滌,最後兩次各用 100 毫升水洗滌,將所得油狀產品在 100°C 的真空器內乾燥 1 小時。最後得到 25 克碘值為 6.81,環氧值為 4.57%,的淡黃色的產品。

B. 柱中的催化操作(又稱繼續操作):

將經過醋酸處理的 20—50 篩眼多孔磺化聚苯乙烯(Nalcite HCR)裝入長為 1 呎及直徑為 1 吋帶有套管的柱中,約到 6 吋為止。在柱中保持足夠的醋酸,使超過了樹脂的表面。在柱周圍的套管中通入溫水迴流加熱,使樹脂溫度升至 45°C。從適當的儲藏器中加入冰醋酸和 50% 過氧化氫的混合物。控制柱下端的活塞,調節產品的流出速度,使於 16 分鐘內,流出與樹脂等體積的液體。經半小時後,流出的溶液已經達到生成過氧乙酸的平衡。這部分溶液含過氧酸量很低。

在用樹脂催化方法製備過氧酸過程中,應當經常保持柱中乙酸與過氧化氫混合物的液面高於樹脂的表面。當操作停止的時候,也要保持樹脂浸沒在乙酸中,不要讓管柱流乾。又如試劑中,若含微量的多價金屬離子例如鐵,銅,錳等會促進樹脂的分解,故須清除之。能切實地注意到上述各節,可以延長樹脂使用的壽命。

下列表格彙集了應用離子交換樹脂作催化劑的各種類型的反應。HCR 代表磺酸型陽離

子交換樹脂,結構式為 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_n$ 。SBR 代表季胺碱,為強碱性陰離子交換樹脂,結

構式為 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^- \end{array} \right]_n$ 。SAR 也屬季胺碱,結構式為 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{OH}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 。WBR 代

表弱碱性陰離子交換樹脂,結構式為 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_n$ 。

六. 離子交換樹脂催化各種類型反應表

反 應	樹脂類型	離子型式	溶 劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
A. 醇解反應:						
由二正丁醇縮甲醚製備二甲醇縮甲醚	HCR	H ⁺	甲醇	迴流	69	75
B. 縮合和加成反應:						
a. 縮醛的製備:						
1. 丁醇縮乙醛	HCR	H ⁺		25—30		20
2. 丁醇縮乙醛	HCR	H ⁺		16		50
3. 正丁醇縮苯甲醛	HCR	H ⁺		110—120	30	38, 53
4. 丁醇縮丁醛	HCR	H ⁺		18		50
5. 丁醇縮甲醚	HCR	H ⁺		130	90	75
6. 丁醇縮甲醚	HCR	H ⁺		25—30		20
7. 正丁醇縮呋喃甲醚	HCR	H ⁺				53
8. 2-氯甲基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺	苯	迴流	61	4
9. 環己甲醇縮呋喃甲醚	HCR	H ⁺				49, 53
10. 2-二氯甲基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺	苯	迴流	51	4
11. 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺		105	100	4
12. 十二醇縮乙醛	HCR	H ⁺		19		50
13. 2-乙基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺		迴流	55	4
14. 2-乙基, 正戊基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺		迴流	76	4
15. 庚醇縮乙醛	HCR	H ⁺		19.5		4
16. 正庚醇縮苯甲醛	HCR	H ⁺		110—120	30	38, 53
17. 庚醇縮丁醛	HCR	H ⁺		20		50
18. 正庚醇縮呋喃甲醚	HCR	H ⁺				49, 53
19. 庚醇縮己醛	HCR	H ⁺		18		50
20. 己醇縮乙醛	HCR	H ⁺		18		50
21. 正己醇縮苯甲醛	HCR	H ⁺		110—120	30	38
22. 2-正己基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺		迴流	89	4
23. 正己醇縮呋喃甲醚	HCR	H ⁺				49, 53
24. 己醇縮己醛	HCR	H ⁺		20		50
25. 2-異丙基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺		迴流	83	4
26. 甲醇縮亞刺伯樹膠糖 (由 L-亞刺伯樹膠糖和甲醇縮合得到)	HCR	H ⁺	甲 醇	20		86
27. 甲醇縮 d-葡萄糖醛內酯 (由甲醇和葡萄糖醛內酯縮合得到 α-內酯, 甲 基 β-內酯)	HCR	H ⁺	甲 醇	迴流	72	61
28. 2-甲基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺	甲 醇	105	65	4
29. 2-苯基, 1, 3-二氧五環 (由苯甲醛和乙二醇縮合得到)	HCR	H ⁺		150	20	52
30. 丙醇縮乙醛	HCR	H ⁺		15.5		50
31. 2-正丙基, 1, 3-二氧五環	HCR	H ⁺		迴流	92	4
32. 1, 3, 6-三氧八環	HCR	H ⁺			85	4
33. 2-異丙基, 1, 3, 6-三氧八環	HCR	H ⁺			42	4
34. 2-(1-乙基, 戊基), 1, 3, 6-三氧八環	HCR	H ⁺			20—30	4
35. 2-二氯甲基, 1, 3, 6-三氧八環	HCR	H ⁺			40	4

(續)

反 應	樹脂類型	離子型式	溶 劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
b. 醇醛縮合:						
I. 本身縮合						
1. 乙醛(縮合爲三聚乙醛)	HCR	H ⁺		15—50	92	19
2. 乙醛	SBR	CN ⁻ , OH ⁻		90		21, 83
3. 乙醛(縮合爲三聚乙醛)	HCR	H ⁺		0	64	82
4. 丙酮	SBR	OH ⁻		60	60, 68	2, 70
5. 正丁醛	WBR	OH ⁻		125	47	21
6. 環己酮	HCR	H ⁺		135	20	23
7. 正庚醛	WBR	OH ⁻		120—130	45	24
8. 正己醛	SBR	OH ⁻		125	60	2, 21
9. 正丙醛	HCR	H ⁺			87	2
II. 混合縮合						
苯甲醛與:						
1. 乙醛	WBR	OH ⁻		130		22
2. 正丁醛	HCR	H ⁺		130		53, 22
	WBR	OH ⁻				
3. 環己酮	HCR	H ⁺				
	WBR	OH ⁻		120—140		23
4. 正庚醛	WBR	OH ⁻		130		53, 22
5. 3-甲基環己酮 (得到 2, 6-二亞苄基, 3-甲基環己酮)	HCR	H ⁺		130—140	20—30	54
6. 4-甲基環己酮	HCR	H ⁺		130—140	20—30	54
7. 1, 4-環己二酮 (得到 3, 6-二亞苄基, 1, 4-環己二酮)	HCR	H ⁺		130—140	20—30	54
氰乙酸乙酯與:						
1. 丙酮	SBR	OH ⁻ , OAc ⁻			83	1
2. 乙丁酮	SBR	OH ⁻ , OAc ⁻			70	1
3. 庚醛	SBR	OH ⁻ , OAc ⁻			62	1
4. 己醛	SBR	OH ⁻ , OAc ⁻			54	1
呋喃甲醛與:						
1. 丙酮	SBR	OH ⁻				51
2. 環庚酮	SBR	OH ⁻		37	15	5
3. 環己酮	SBR	OH ⁻		37	10	5
4. 環戊酮	SBR	OH ⁻		37	10	5
5. 庚醛	SBR	OH ⁻		120		51
6. 己醛	SBR	OH ⁻		120		51
環己酮與:						
1. 乙醛	HCR	H ⁺		100	低	39
2. 丁醛	HCR	H ⁺		100	低	39
3. 庚醛	HCR	H ⁺		100	低	39
c. Cannizarro 反應:						
1. 苯甲醛	SBR	OH ⁻	乙醇	80	52—78	70
2. 呋喃甲醛	SBR	OH ⁻	乙醇	80	52—78	70

(續)

反 應	樹脂類型	離子型式	溶 劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
d. 酯的合成:						
1. <i>d</i> -乙酸冰片酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
2. 油酸丁酯	HCR	H ⁺	苯	115	99	43, 68
3. 鄰苯二甲酸二丁酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
4. 鄰苯二甲酸二丁酯	HCR	H ⁺		迴流		15
5. 鄰苯二甲酸二辛酯	HCR	H ⁺		迴流		15
6. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺		迴流	90	27, 33
7. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺				67
8. 己二酸乙酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
9. 氰乙酸乙酯	HCR	H ⁺			80—85	56
10. 丁烯二酸乙酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
11. 羧酸乙酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
12. 丁二酸乙酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
13. 酒石酸乙酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
14. 三氯乙酸乙酯	HCR	H ⁺	四氯化碳	100		81
15. 二乙酸乙二醇酯	HCR	H ⁺	苯	80	48	75
16. 乙酸呋喃甲醇酯	HCR	H ⁺	苯	80	26	75
17. 三乙酸甘油酯	HCR	H ⁺	苯	80	75	75
18. 乙酸異丁酯	HCR	H ⁺		100	50	13
e. 醚的合成:						
1. 二苯甲醚(由苯甲醇)	HCR	H ⁺		150	30	48
2. 1,4-二氧六環(由乙二醇或二羥基-二乙基醚)	HCR	H ⁺		150—165	82	79
3. 乙二醇(得到 1,4-二氧六環)	HCR	H ⁺		150—165	93	78
4. 異丁烯+乙醇	HCR	H ⁺		65—150	62	42
5. 異丁烯+異丙醇	HCR	H ⁺		65—150	30	42
6. 異丁烯+甲醇	HCR	H ⁺		65—150	77	42
7. 三乙醇胺+乙二醇 (得到 3-(2-羥基乙基), 四氫化-1,4-噁嗪)	HCR	H ⁺		180—220	40	78
f. Fischer 吡啶合成:						
1. α -乙酰胺基- α -甲酰乙氧基- β -(3-吡啶)基-丙 酸乙酯	HCR	H ⁺	水	沸	73	90
2. 2,3-二甲基吡啶	HCR	H ⁺	水	沸	63	90
3. 2-苯基, 3-甲基吡啶	HCR	H ⁺	水	沸	64.7	90
4. 1,2,3,4-四氫吡嗪	HCR	H ⁺	水	沸	87	90
g. 水化作用:						
1. 乙炔	HCR	Hg ⁺⁺	水	25°		59
2. 1-乙炔基環己醇	HCR	Hg ⁺⁺	乙酸, 水	迴流	87	59
3. 3-乙炔基, 3-戊醇	HCR	Hg ⁺⁺	乙酸, 水	迴流	89	59
4. 2-乙炔基, 2-丙醇	HCR	Hg ⁺⁺	乙酸, 水	迴流	42	59
5. 1-乙炔基, 2,2,6-三甲基環己醇	HCR	Hg ⁺⁺	乙酸, 水	迴流	74	59
6. 異丁烯	HCR	H ⁺	水	105	61	37
7. 菸鹼酰胺(由菸鹼腈得來)	SBR	OH ⁻	水	迴流	90	28
h. 含異亞丙基化合物:						
1. 葡萄糖的異亞丙基衍生物	HCR	H ⁺	丙酮	60	60	85
2. 甘露醇的異亞丙基衍生物	HCR	H ⁺	丙酮	60	60	85

(續)

反 應	樹脂類型	離子型式	溶劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
i. Knoevenagel 縮合:						
乙酰乙酸乙酯與:						
1. 乙醛	SBR	OH ⁻		25	51	1
2. 丙酮	SBR	OH ⁻		25	60	1
3. 丁醛	SBR	OH ⁻		25	50	1
4. 二乙酮	SBR	OH ⁻		25	64	1
5. 乙丁酮	SBR	OH ⁻		25	58	1
6. 呋喃甲醛	SBR	OH ⁻		25	42	1
7. 庚醛	SBR	OH ⁻		25	51	1
8. 己醛	SBR	OH ⁻		25	60	1
9. 丙醛	SBR	OH ⁻		25	37	1
乙基丙二酸與:						
1. 己醛	WBR	OH ⁻ , OAc ⁻			33	1
2. 丙烯酸甲酯	SBR	OH ⁻				71
j. Michael 縮合製備:						
1. 乙酰胺基, 二甲酸乙酯基丁醛 $(\text{AcNH}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{NH})$ 	SBR	OH ⁻	乙醇	5—10	62	91
2. 硝基, 二甲酸乙酯基丁醛 $(\text{O}_2\text{NC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHO})$	SBR	CN ⁻	乙醇	22—35	94.3	91
3. 甲硫基丙醛	SBR	OH ⁻	乙醇	0—5	53.8	91
4. 乙硫基丙醛	SBR	OH ⁻	乙醇	0		91
5. 丙硫基丙醛	SBR	CN ⁻	乙醇	0	47.8	91
6. 苯甲硫基丙醛	SBR	OH ⁻	乙醇	0	59.7	91
C. 化合物的丙烯腈腈乙基化反應:						
1. 丙稀醇	SBR	OH ⁻		25—45	78	3
2. 苯甲醇	SBR	OH ⁻		25—45	79	3
3. 正丁醇	SBR	OH ⁻		0—10	67	3
4. 環己醇	SBR	OH ⁻		40—60	60	70
5. 乙醇	SBR	OH ⁻		5—15	90	3
6. 乙醚	SBR	OH ⁻		30—35	91	70
7. 乙酰乙酸乙酯	SBR	OH ⁻		50	48	70
8. 乙二醇	SBR	OH ⁻		30—40	60	70
9. 乙二酸	SBR	OH ⁻		0—10	85	3
10. 呋喃甲醇	SBR	OH ⁻		25—45	74	3
11. 氫氰酸	SBR	OH ⁻		30—40	75	70
12. 異丙醇	SBR	OH ⁻		5—15	60	3
13. 甲醇	SBR	OH ⁻		5—15	84	3
14. 甲基溶纖劑(2-乙氧基乙醇)	SBR	OH ⁻		0—10	61	3
15. 甲乙酮	SBR	OH ⁻		40—50	65	70
16. 硝基甲烷	SBR	OH ⁻		50	63	70
17. 第三丁醇	SBR	OH ⁻			0	3
18. 水	SBR	OH ⁻		30—40	77	70

(續)

反	應	樹脂類型	離子型式	溶 劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
D. 氰醇化合物的合成:							
氫氰酸與:							
1. 乙醛		SBR	CN ⁻		15—20	43	70
2. 丙酮		SBR	CN ⁻		10—20	77	70
3. 環己酮		WBR	OH ⁻		20—25	52	70
4. 二正丙基酮		SBR	CN ⁻		20—25	70	70
5. 異丁醛		SBR	CN ⁻		15—20	72	70
6. 甲乙酮		SBR	CN ⁻		10—20	83	70
7. 丙醛		WBR	OH ⁻		10—20	64	70
E. 去水反應:							
1. 脂肪族 C ₈ 至 C ₁₂ 醇		HCR	H ⁺	混合二甲苯	118—125	60—80	77
2. 第三丁醇		HCR	H ⁺		迴流	52	75
3. 蓖麻子油		HCR	H ⁺				30
4. 環己二醇		HCR	H ⁺		180—235		55
5. 環己醇		HCR	H ⁺		150	81	55, 56
F. 去鹵化氫反應:							
1. 1-溴十六烷		SBR	OH ⁻		150—160	67	93
2. 1-溴十二烷		SBR	OH ⁻		150—160	50	93
3. 1-溴庚烷		SBR	OH ⁻		150—160	43	93
4. 1-溴己烷		SBR	OH ⁻		150—160	30	93
G. 酯交換:							
1. 棉籽, 玉蜀黍, 魚肝油, 椰子油和甲醇		SBR	OH ⁻	醚		61—73	69
2. 由乙酸丙酯製備乙酸甲酯		HCR	H ⁺	甲醇	迴流	75	75
H. 水解:							
a. 醴:							
I. 1. 纖維二糖		HCR	H ⁺	水	100		29, 60
2. 纖維二糖		SBR	OH ⁻	水			65
II. 1. 糊精		HCR	H ⁺	水	100		14
III. 1. 肝糖		HCR	H ⁺	水	100		29
2. 棉子糖		HCR	H ⁺	水	100	部分水解	60
IV. 1. 土木香粉		HCR	H ⁺	水	100		60
2. 土木香粉		HCR	H ⁺	水			57
V. 1. 麥芽糖		HCR	H ⁺	水	98		18, 29, 8
2. 麥芽糖		HCR	H ⁺	水	100	0	60
VI. 1. 松三糖		HCR	H ⁺	水	100	部分水解	60
VII. 1. 蜜二糖		HCR	H ⁺	水	100		60
VIII. 1. 甲基 α-D- 半乳糖甙		HCR	H ⁺	水	100		86
IX. 1. 甲基化澱粉		HCR	H ⁺	水	100		86
X. 1. 澱粉		HCR	H ⁺	水	100	0	60
2. 澱粉		HCR	H ⁺	水	100		14
3. 澱粉		HCR	H ⁺	水	100		29, 86

(續)

反 應	樹脂類型	離子型式	溶 劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
XI. 1. 蔗糖	HCR	H ⁺	水	25		33
2. 蔗糖	HCR	H ⁺	水	25—90		75
3. 蔗糖	HCR	H ⁺	水	40—75		10
4. 蔗糖	HCR	H ⁺ , K ⁺	水	20—60		44, 46
5. 蔗糖	HCR	H ⁺	水	25—100		11
6. 蔗糖	HCR	H ⁺	水	100	100	60, 86
7. 蔗糖	HCR	H ⁺	水			29, 73
8. 蔗糖	HCR	H ⁺	水	130		32
XII. 1. 松式糖	HCR	H ⁺	水	100		60
2. 松式糖	SBR	OH ⁻	水	100		65
XIII. 1. 一磷酸腺甙	HCR	H ⁺	水			35
2. 肝素	HCR	H ⁺	水	100		29
3. 果膠	HCR	H ⁺	水	100		29

b. 酯:

1. 乙酸戊酯	HCR		水	15—55		16, 80
2. 乙酸苄酯	HCR		水	15—55		16, 80
3. 乙酸丁酯	HCR		水	15—55		16, 80
4. 油酸丁酯	HCR		水-乙醇	90	9	75
5. 乙酸乙酯	SBR, WBR	OH ⁻	水	25, 35	20	47
6. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺			20	33
7. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	水	15—55		75
8. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	水-丙酮	20—50		45
9. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	12.5—37.5		31
10. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	水	65—98	100	18
11. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	70%丙酮			8
12. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	水	10—30		9
13. 乙酸乙酯	HCR	H ⁺	水	15—55		16
14. 丁酸乙酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	12.5—37.5		31
15. 丁酸乙酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
16. 癸酸乙酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	12.5—37.5		31
17. 重氮乙酸乙酯	SBR	OH ⁻	水	20		40
18. 甲酸乙酯	HCR	H ⁺	水	25		74
19. 己酸乙酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
20. 乙酸甲酯	HCR	H ⁺	水	15—55		75
21. 乙酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	12.5—37.5		31
22. 乙酸甲酯	HCR	H ⁺	水	10—30		9
23. 乙酸甲酯	HCR	H ⁺	水	15—55		16
24. 己二酸甲酯	HCR	H ⁺			20	33
25. 苯甲酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
26. 辛酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
27. 氯乙酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
28. 環戊甲酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
29. 半乳糖醛酸甲酯	HCR	H ⁺	水	65, 98		18
30. α-萘乙酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
31. 菸酸甲酯	HCR	H ⁺			20	33

(續)

反 應	樹脂類型	離子型式	溶 劑	溫 度 °C	收 率 %	文 獻
32. 草酸甲酯	HCR	H ⁺			20	33
33. 苯乙酸甲酯	HCR	H ⁺	70%丙酮	25		8
34. 多半乳糖醛酸甲酯	HCR	H ⁺	水	65, 98		18
35. 癸二酸甲酯	HCR	H ⁺			20	33
36. 聚乙酸乙烯酯	HCR	H ⁺	水	65, 98		18
37. 乙酸丙酯	HCR	H ⁺	水	10—30		9
38. 牛脂	HCR	H ⁺	水	100	96—100	76

c. 胜:

1. 雙甘氨酸	HCR	H ⁺	水	43—65		41
---------	-----	----------------	---	-------	--	----

d. 蛋白質:

1. ACTH	HCR	H ⁺	水	65—75		66
2. 牛血清白朊	HCR	H ⁺	水	100	100	64
3. 牛血清白朊	HCR	H ⁺	水	100	100	62, 63
4. 酪朊	HCR	H ⁺	水	100	67	92
5. 酪朊	HCR	H ⁺	水	100	100	64
6. 酪朊	HCR	H ⁺	水	100	100	84
7. 咖啡豆朊	HCR	H ⁺	水	100	100	84
8. 麻仁球朊	HCR	H ⁺	水	100	100	62, 63
9. 明膠	HCR	H ⁺	水	100	100	64
10. 乳白朊	HCR	H ⁺	水	100	100	64
11. 卵白朊	HCR	H ⁺	水	100	100	64

e. 其他:

1. N-亞硝基, N-甲基脲	WBR	O ⁻	水	20		40
-----------------	-----	----------------	---	----	--	----

I. 變旋作用:

1. 葡萄糖	WBR	OH ⁻	水	26		34
--------	-----	-----------------	---	----	--	----

J. 聚合作用:

1. 異丁烯	HCR	H ⁺		150	87	17
2. α -甲基苯乙烯	HCR	H ⁺		100	90	17
3. 橡膠硫化	WBR	OH ⁻				72
4. 苯乙烯	HCR	H ⁺		100		17

K. 外消旋作用:

1. 1,5-二氨基己酸	HCR	H ⁺				25
--------------	-----	----------------	--	--	--	----

參 考 文 獻

- [1] Astle, M. J. and Zaslowsky, J. A., Ind. Eng. Chem., **44**, 2867 (1952).
 [2] Ibid., **44**, 2869 (1952).
 [3] Ibid., **44**, 2871 (1952).
 [4] Astle, M. J., Zaslowsky, J. A. and Lafyatis, P. G. Ind. Eng. Chem., **46**, 787 (1954).
 [5] Austerweil, G. V. and Palland, R., Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 678.

- [6] Austerweil, G. V. and Pallaud, R., *Bull. Soc. Chim. France*, **1954**, 1164.
- [7] Barker, G. E. and White, R. R., *Chem. Eng. Progress Symposium Ser.* **48**, No. 4, *Reaction Kinetics and Transfer Processes*, 75 (1952).
- [8] Bernhard, S. A. and Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1798 (1953).
- [9] Bernhard, S. A. and Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5834 (1953).
- [10] Blann, W. A., *U. S.* 2,534,694, Dec. 19, 1950.
- [11] Bodamer, G. and Kunin, R., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1082 (1951).
- [12] Cadotte, J. E., Smith, F. and Spriesterbach, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1501 (1952).
- [13] Cottle, D. L., *U. S.* 2,678,332, May 11, 1954.
- [14] Council of Scientific and Industrial Research. *Indiana* **45**, 138, Dec. 27, 1952.
- [15] Csuros, Z., Fodor, J. and Hajos, Z., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **2**, 459 (1952).
- [16] Davies, C. W. and Thomas, G. G., *J. Chem. Soc. (London)*, 1952.
- [17] D'Alelio, G., *U. S.* 2,593,417, Apr. 22, 1952.
- [18] Deuel, H., Solms, J., Anyas-Weisz, L. and Huber, V. G., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1849 (1951).
- [19] Dolnick, A. A. and Potash, M., *U. S.* 2,479,559, Aug. 23, 1949.
- [20] Dolnick, A. A. and Potash, M., *U. S.* 2,566,559, Sept. 4, 1951.
- [21] Durr, G., *Compt. rend.*, **235**, 1314 (1951).
- [22] Durr, G., *Compt. rend.*, **237**, 1012 (1953).
- [23] Durr, G., *Compt. rend.*, **236**, 1571 (1953).
- [24] Durr, G. and Mastagli, P., *Compt. rend.*, **235**, 1038 (1952).
- [25] Emmick, R. D., Hambrock, D. O. and Rogers, A. O., *U. S.* 2,536,360, Jan. 2, 1951.
- [26] E. I. du Pont de Nemours and Co. *Technical Bulletins* p. 61—454, p. 63—355.
- [27] *Farbenfabriken Bayer A.-G.*, *Brit.* 717,276, Oct. 27, 1954.
- [28] Galat, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3945 (1948).
- [29] Glegg, R. E. and Eidinger, D., *Anal. Chem.*, **26**, 1365 (1954).
- [30] Grummett, O. and Marsh, D., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 21 (1953).
- [31] Haskell, V. C. and Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1284 (1949).
- [32] Hughes, M., McCalip, M., Paine, H. and Rosenberg, N., *U. S.* 2,594,440, Apr. 29, 1952.
- [33] I. G. Farbenindustrie, *DPB* 882091 (1942).
- [34] Jenny, H., *J. Colloid Sci.*, **1**, 33 (1946).
- [35] Khym, J. X., Doherty, D. G., Volkin, E. and Cohn, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1262 (1953).
- [36] Klamann, D., *Monatsh.*, **89**, 925 (1953).
- [37] Kreps, S. I. and Nachod, F. C., *U. S.* 2,477,380, July 26, 1949.
- [38] LaGrange, G., Mastagli, P. and Zafiriadis, Z., *Compt. rend.*, **236**, 616 (1953).
- [39] Lambert, P., Durr, G. and Millet, G. *Compt. rend.*, **238**, 251 (1954).
- [40] Lautsch, W. and Rothkegel, W., *Z. Naturforsch.* **66**, 365 (1951).
- [41] Lawrence, L. and Moore, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3973 (1951).
- [42] Leum, L. N., Macuga, S. J. and Kreps, S. I., *U. S.* 2,480,940, Sept. 6, 1949.
- [43] Levesque, C. L. and Graig, A. M., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 96 (1948).
- [44] Mariani, E., *Ann. Chim. applicata*, **39**, 283 (1949).
- [45] Mariani, E., *Ann. Chim. applicata*, **39**, 717 (1949).
- [46] Mariani, E., *Ann. Chim. applicata*, **40**, 500 (1950).
- [47] Mariani, E. and Baldass, F. V., *Ricerca Sci.*, **20**, 324 (1950).
- [48] Mastagli, P., Austerweil, G. and Dubois, C. R., *Compt. rend.*, **232**, 1848 (1951).
- [49] Mastagli, P. and Floch, A., *Compt. rend.*, **236**, 713 (1953).
- [50] Mastagli, P. and Floch, A., *Bull. Soc. Chim. France*, **1954**, 51.
- [51] Mastagli, P., Floch, A. and Durr, G., *Compt. rend.*, **235**, 1402 (1952).
- [52] Mastagli, P., Zafiriadis, Z. and Lagrange, C. R., *Compt. rend.*, **237**, 187 (1953).
- [53] Mastagli, P., Zafiriadis, Z., Durr, G., Floch, A. and Lagrange G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1953**, 693.
- [54] Mastagli, P., Zafiriadis, Z. and Lagrange, G., *Compt. rend.*, **238**, 253 (1954).
- [55] Mastagli, P., Zafiriadis, Z. and Swistak, E., *Compt. rend.*, **236**, 2325 (1953).
- [56] Matsumoto, T., *J. Pharm. Soc. Japan*, **69**, 192 (1949).
- [57] Nagase, T. and Suda, S., *Japan*, 174,275, Dec. 10, 1946.
- [58] Ness, R., Fletcher, H. and Hudson, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4759 (1951).
- [59] Newman, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4740 (1953).

- [60] Noggle, G. R., *Plant Physiol.*, **28**, 736 (1953).
- [61] Osman, E. M., Hobbs, K. C. and Walston, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2726 (1951).
- [62] Paulson, J. C. and Deatherage, F. E., *J. Biol. Chem.*, **205**, 909 (1953).
- [63] Paulson, J. C. and Deatherage, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6198 (1954).
- [64] Paulson, J. C., Deatherage, F. E. and Almy, E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2039 (1953).
- [65] Rebenfeld, L. and Pacsu E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4370 (1953).
- [66] Rossi, C. A., *Bull. Soc. Biol. Ital. Sper.*, **30**, 447 (1954).
- [67] Saletan, D. I. and White, R. R., *Chem. Eng. Progr. Symposium Series* **4**, 59 (1952).
- [68] Sato, S. and Oda, R., *Chem. High Polymers (Japan)*, **4**, 139 (1947).
- [69] Schlenk, H. and Holman, R. T., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 103 (1953).
- [70] Schmidle, C. J. and Mansfield, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1388 (1952).
- [71] Schmidle, C. J. and Mansfield, R. C., *U. S. 2,658,070*, Nov. 3, 1953.
- [72] Semegen, S., *U. S. 2,530,789* (Nov. 21, 1950).
- [73] Smit, P., *Sucr. Belge*, **70**, 108, (1950).
- [74] Smith, N. L. and Amundson, N. R., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2156 (1951).
- [75] Sussman, S., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1228 (1946).
- [76] Sutton, W. J. L. and Moore, H. E., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 449 (1953).
- [77] Swistak, E. and Mastagli, P., *Compt. rend.*, **239**, 709 (1954).
- [78] Swistak, E., Mastagli, P. and Zafiriadis, Z., *Compt. rend.*, **237**, 1713 (1953).
- [79] Swistak, E., Mastagli, P., Zafiriadis, Z. and Durr, G., *Compt. rend.* **237**, 1012 (1953).
- [80] Thomas, G. G. and Davies, C. W., *Nature*, **159**, 372 (1947).
- [81] Tsuda, K. and Matsumoto, T., *J. Pharm. Soc. Japan*, **68**, 235 (1948).
- [82] Ueno, K., *Japan*, 6158, Oct. 15, 1951.
- [83] Ueno, K. and Yamaguchi, Y., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **55**, 234 (1952).
- [84] Underwood, C. E. and Deatherage, F. E., *Science*, **115**, 95 (1952).
- [85] Visconti, M. and Olivier, C., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 466 (1953).
- [86] Wadman, W. H., *J. Chem. Soc.* 1952, 3051.
- [87] Widequist, S., *Arkiv. Kemi*, **4**, 429 (1952).
- [88] Weinstock, J. and Boekelheide, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2546 (1953).
- [89] Whetstone, R. R., Smith, C. W. and Norton, D. G., *U. S. 2,561,254*, July 17, 1951.
- [90] Yamada, S., Chibata, I. and Tsurui, R., *Pharm. Bull (Japan)*, **1**, 14 (1953).
- [91] Yamada, S., Chibata, I. and Tsurui, R., *J. Pharm. Soc. (Japan)*, **73**, 123 (1953).
- [92] Zamboni, A., Benassi, C. A. and Blen, A., *Il Farmaco, Ed. Sci. (Pavia)*, **8**, 651 (1953).
- [93] Zafiriadis, Z. and Mastagli, P., *Compt. rend.*, **238**, 821 (1954).
- [94] Helfferich, J. *Am. Chem. Soc.*, **76**, 5567 (1954).
- [95] Pierre Mastagli, *Compt. rend.*, **242**, 1031—4 (1956); *C. A.* **50** 8940*b-i* (1956).