

ΧΗΜΕΙΑ.—'Επὶ τοῦ πολυμερισμοῦ διὰ τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος HAlCl_4 τοῦ διαλελυμένου ἐντὸς ἀρωματικῶν τινων ὑδρογονανθράκων πινενίου, ὑπὸ *Ἰ. Μηλιώτη, Α. Γαληνοῦ καὶ Ἰ. Παπασαραντοῦ**.
'Ανεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ἐν προηγουμένη ἀνακοινώσει (1) ἐξεθέσαμεν τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἡμετέρων πειραμάτων ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ ἐκ τῆς ἐλληνικῆς πεύκης (*pinus halepensis*) ἀκράτου πινενίου διὰ τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ μετὰ τοῦ αἰθέρος ἄλατος αὐτοῦ $\text{HAlCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, καθ' ὃν λαμβάνονται μετὰ θεωρητικῶν ὡς πρὸς τὸ δρῶν πινένιον ἀποδόσεων, ἐκτὸς τοῦ διπεντενίου, σχεδὸν καθ' ὁλοκληρίαν ἐλαιώδη πολυμερῆ.

Σκοπὸς τῆς παρούσης εἶναι ἡ ἐκθεσις τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἡμετέρων πειραμάτων ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ διὰ τοῦ αὐτοῦ, ὡς ἄνω, καταλύτου τοῦ τῆς ἰδίας προελεύσεως πινενίου, οὐχὶ ὅμως ἀκράτου ἀλλ' ἐν διαλύσει ἐντὸς ἀρωματικῶν τινων ὑδρογονανθράκων, ὡς βενζολίου, τολουολίου ἢ ξυλολίου.

Ὁ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πολυμερισμὸς τοῦ πινενίου διὰ τοῦ AlCl_3 ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν M. & W. Carmody (2) κατὰ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐργασίας τῶν ὁποίων οὗτος ὀδηγεῖ πρὸς στερεὰ πολυμερῆ κατὰ ποσοστὰ ἀνώτερα τοῦ 60%.

Ἀντιθέτως ὁ ὑφ' ἡμῶν μελετηθεὶς ἐνταῦθα πολυμερισμὸς τοῦ πινενίου ὀδηγεῖ πρὸς ἐλαιώδη πολυμερῆ κατὰ τὰ αὐτὰ περίπου ποσοστὰ, ἀπομένει δὲ καθ' ὅλας τὰς μελετηθείσας περιπτώσεις ἐλαχίστη ποσότης σώματος ἀλοιφώδους συστάσεως πετρελαιοειδοῦς ὁσμῆς (εἴδους γράσου), ὡς ἐκτίθεται εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος.

Ὡς ἐν τῇ περιπτώσει τῆς ἐπιδράσεως τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῦ ἀκράτου πινενίου, οὕτω καὶ ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ διαλελυμένου ἐντὸς τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων βενζολίου, τολουολίου ἢ ξυλολίου, μέρος τοῦ τερπενίου τούτου ὑφίσταται ἰσομερισμὸν πρὸς διπεντένιον, ἡ ποσότης τοῦ ὁποίου δύναται νὰ φθάσῃ τὸ ποσοστὸν 25% περίπου τοῦ ἐν δράσει πινενίου.

Κατὰ τὴν μελέτην τῶν Carmody ἀντὶ διπεντενίου ἀνακτᾶται ἰσόποσον μὴ ἀντιδράσαντος πινενίου.

Ἐν συμπεράσματι τὰ ἀποτελέσματα τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ πινενίου ἐν διαλύσει ἐντὸς βενζολίου, τολουολίου ἢ ξυλολίου δὲν ἀφίστανται κατὰ πολὺ τῶν τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ τερπενίου τούτου ἐν ἀκράτῳ καταστάσει, ὅταν ἀμφότεροι οἱ πολυμερισμοὶ οὗτοι ἐκτελεσθῶσι διὰ τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ

* J. A. MILIOTIS, A. GR. GALINOS et J. PAPASSARANTOU, Sur la polymérisation du pinène dilué par quelques hydrocarbures aromatiques par l'acide tetrachloraluminique (HAlCl_4).

μετὰ τοῦ αἰθέρος ἄλατος αὐτοῦ, ἄνευ παρεμποδίσεως τῆς ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν ἀντίδρασιν εἰς ὃν βαθμὸν αὕτη δύναται καθ' ἑκάστην περίπτωσιν.

Κατὰ τοὺς πολυμερισμοὺς τούτους κυριαρχεῖ ἀπολύτως ὁ σχηματισμὸς ἐλαιωδῶν πολυμερῶν, τοῦ $\frac{1}{4}$ περίπου τοῦ ἐν δράσει τιθεμένου πινενίου ἰσομεριζομένου πρὸς διπεντένιον.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Τὸ κατὰ τὰ ἡμέτερα πειράματα χρησιμοποιοῦν πινένιον ἐλήφθη δι' ἀποστάξεως μεταξὺ 154° καὶ 157° τοῦ ἐκ πίτυος τῆς χαλεπίου (*pinus halepensis*) λαμβανομένου τερεβινθελαίου.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν ἠκολουθήσαμεν ἦτο ἡ περιγραφεῖσα ἐν τῇ προηγουμένῃ ἀνακοινώσει ἡμῶν.

Κατὰ τοὺς πολυπληθεῖς πειραματισμοὺς ἡμῶν ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ πινενίου διὰ τοῦ HAlCl_4 παρατηρήσαμεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἄρχεται, ὅταν ἡ θερμοκρασία τοῦ πινενίου, ἀκράτου ἢ μὴ, φθάσῃ τοὺς 50° περίπου, καταναλισκομένης πρὸς τοῦτο ποσότητός τινος καταλύτου, ἡ ὁποία ὅμως εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξοικονομηθῇ διὰ προθερμάνσεως εἰς τὴν κατάλληλον διὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἀντιδράσεως θερμοκρασίαν ταύτην.

Περίπτωσις βενζολίου.

Ληφθεῖσαι ποσότητες: Ἀνὰ ἐν μοριόγραμμον πινενίου (136 γρ.) καὶ βενζολίου (78 γρ.), 6 κ. ἐκ. HAlCl_4 ἢ 4 κ. ἐκ. κατόπιν προθερμάνσεως τοῦ μείγματος εἰς 50° . Ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται ταχέως εἰς $100-105^\circ$. Μετ' ἡρεμίας ὥρων τινων (ἐπ'ἀνοδον εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν) τὸ μείγμα χωρίζεται εἰς δύο στιβάδας ἐξ ὧν ἡ ὑπερκειμένη ἔχει χρῶμα λεμονοκίτρινον καὶ εἶναι σχεδὸν πενταπλασία τῆς ὑποκειμένης πορτοκαλοχρόου. Μετ' ἐξουδετέρωσιν ὑπὸ καλὴν ἀνάδευσιν διὰ πυκνῆς ἀμμωνίας, τὸ μείγμα ἀποχρωματίζεται μέχρις ἐλαφρῶς κιτρίνου καὶ μετ' ἡρεμίας χωρίζεται καὶ αὖθις εἰς δύο στιβάδας, ἐξ ὧν ἡ κατωτέρα γαλακτόχρους καὶ ἐλαχίστη διαχωρίζεται. Μετὰ τὴν ἐν ἀτμολούτρῳ τελείαν ἐκδίωξιν τοῦ διαλύτου, ἀνακτωμένου σχεδὸν ποσοτικῶς, ὑποβάλλομεν τὸ ὑγρὸν εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν ὑπὸ συνήθη πίεσιν λαμβάνοντες περὶ τὰ 25% διπεντένιου, 65% ἐλαιωδῶν πολυμερῶν (κατὰ 90% διτερπενίου). Παραμένει ἐν τῷ κλασματῇρι ὑπόλειμμα ἀλοιφώδους ὕφους καὶ πετρελαιοειδοῦς ἐμπυρευματικῆς ὁσμῆς, διαλυτὸν ἐν τῷ αἰθέρι κατὰ τὰ $\frac{1}{5}$ περίπου καὶ ἀντιπροσωπεῦον τὰ 5% ὡς πρὸς τὸ εἰς δρᾶσιν τεθὲν πινένιον.

Περίπτωσις τολουλίου.

Ληφθεῖσαι ποσότητες: Ἀνὰ ἐν μοριόγραμμον πινενίου (136 γρ.) καὶ τολουλίου (92 γρ.), 6 κ. ἐκ. HAlCl_4 ἢ 4 κ. ἐκ. κατόπιν προθερμάνσεως τοῦ μείγματος εἰς 45° . Ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται ταχέως εἰς $120-125^\circ$. Μετὰ κατεργασίαν ἀνάλογον

πρὸς τὴν προεκτεθεῖσαν τὸ μείγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν καθ' ἣν λαμβάνονται τὸ τολουόλιον σχεδὸν ποσοτικῶς κατὰ πρῶτον λόγον, περὶ τὰ 20% διπεντενίου, 68-70% ἐλαιωδῶν πολυμερῶν (κατὰ 95% διτερπενίου), παραμένει δ' ἐν τῷ κλασματῇρι ὑπόλειμμα, περὶ τὰ 5%, ὅμοιον καθ' ὅλα πρὸς τὸ ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ βενζολίου λαμβανόμενον.

Τὰ ἐλαιώδη πολυμερῆ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ παρουσιάζουν ἐντόνως κυανοπράσινον φθορισμόν. Ἐν τῇ χημικῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρεται (3) ὅτι γενικῶς τὰ διτερπενια κέκτληνται ἀνοικτῶς κυανοῦν φθορισμόν, τοιοῦτον ὅμως δὲν παρατηρήσαμεν πάντοτε κατὰ τὴν λήψιν τῶν σωμάτων τούτων τῇ ἐπιδράσει τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῦ ἐν διαλύσει ἢ μὴ πινενίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ξυλολίου ὁ φθορισμὸς εἶναι μέτριος, ἐνῶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ τολουολίου, ὡς προσέλεχθη, ἐντονώτατος, ὡς ἐπίσης καὶ διὰ τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως.

Περίπτωσης ξυλολίου.

Ληφθεῖσαι ποσότητες: Ἀνὰ ἐν γραμμομόριον πινενίου (136 γρ.) καὶ ξυλολίου (106 γρ.). Ποσότης καταλύτου ἢ αὐτῇ ὡς ἄνω. Ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται ταχέως εἰς 140° περίπου. Μετ' ἀνάλογον πρὸς τὰς προεκτεθείσας κατεργασίας τοῦ προϊόντος τοῦ πολυμερισμοῦ, ὑποβάλλεται περαιτέρω τοῦτο εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Κατ' αὐτὴν λαμβάνεται κατὰ πρῶτον σχεδὸν ποσοτικῶς τὸ ξυλόλιον, εἴτα δὲ περὶ τὰ 25% διπεντενίου, 60-65 ἐλαιωδῶν πολυμερῶν (κατὰ 90% διτερπενίου). Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως, περὶ τὰ 6-8%, παρουσιάζει τὰ αὐτὰ πρὸς τὰ προηγούμενα πετρελαιοειδῆ χαρακτηριστικά.

RÉSUMÉ

L'objet de la présente note est l'étude de la polymérisation du pinène de l'essence de térébenthine hellénique (*pinus halepensis*), dilué par les hydrocarbures aromatiques benzène, toluène ou xylène, par l'acide tetrachloroaluminique, sous forme de HAlCl_4 , $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

La polymérisation du pinène pur de la même essence a fait l'objet d'une note antérieure de notre part.

Le pinène dilué, comme il a été mentionné ci-haut, donne par de très petites quantités de catalyseur *des polymères huileux* en premier lieu (60-70%), du dipentène (20-25%) et une petite quantité de résidu de structure onctueuse et d'odeur d'huile minérale (5-8%). C'est ce qui différencie le présent travail des travaux antérieurs sur le pinène dilué par du trichlorure d'aluminium, et même en grandes quantités, par rapport à celle utilisée par nous, quand on n'obtenait que *des polymères solides*, en majeure partie, et seulement 6-14% de polymères huileux.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de la Science des Marchandises de l'Ecole des Hautes Etudes Economiques et Commerciales d'Athènes.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. MILIOTIS et A. GALINOS. *Πρακτ. τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν* **31**, 1956, σ. 218-223.
2. M. W. CARMODY, *J. Am. Soc.* **59**, 1312/1937 II.
3. KONDAKOW et SAPRIKIN, *Bull. Soc. Chim.* **37**, 1925, 1045-1069.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ.—Ἡ προσρόφησης λιποδιαλυτῶν τινων ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων ὑπὸ ἀνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν, III, ὑπὸ *Δουσιμάχου Ν. Νιννῆ* καὶ *Μαρίας Μπιρμπίλη-Νιννῆ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἑμμ. Ἑμμανουήλ.

Ἡ βιταμίνη D₂, ἡ α-DL τοκοφερόλη, ἡ χοληστερίνη καὶ ἡ παλμιτική ἀλκοόλη προσροφῶνται ὑπὸ στηλῶν ξηρῶν ἀνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν, ὡς εἶναι ἡ Duolite A₂ καὶ A₆, ἐκ διαλυμάτων εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας δὲν παρατηρεῖται προσρόφησης, ἐὰν αἱ ὡς ἂν ἐνώσεις εὐρίσκωνται ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων. Ἡ ἔκλousis τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐκ τῶν στηλῶν ἐπιτυγχάνεται διὰ διαβιβάσεως διαιθυλαιθέρους.

Εἰσαγωγή

Εἰς προηγουμένης ἐργασίας (1, 2) ἐμελετήθη ἡ προσρόφησης τῶν χρωστικῶν τοῦ βαμβακελαίου καὶ τῆς ἐλευθέρας βιταμίνης A ἐκ διαλυμάτων εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα ὑπὸ τῆς ἀσθενοῦς, πολυαμινικοῦ τύπου ρητίνης, τῆς Duolite A₂.

Αἱ οὕτω προσροφούμεναι ἐνώσεις δύνανται νὰ ὑποστοῦν ἔκλousis διὰ διαβιβάσεως ξηροῦ διαιθυλαιθέρους ἢ ἀκετόνης. Ἡ ἐστεροποιημένη βιταμίνη A δὲν προσροφεῖται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐρευνᾶται ἡ δυνατότης προσροφῆσεως καὶ ἄλλων τινῶν λιποδιαλυτῶν ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων ἐκ διαλυμάτων εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα.

Ἐπὶ πλεόν μελετᾶται καὶ εἷς ἄλλος τύπος ἀνιονανταλλακτικῆς ρητίνης, ἡ Duolite A₆, ἥτις διαφέρει ἀπὸ τὴν προηγουμένην καὶ εἰς τὸν ὀργανικὸν σκελετὸν καὶ εἰς τὸ εἶδος τῶν δραστικῶν ὁμάδων, φέρουσα τριτοταγεῖς ἀμινομάδας.

Ἡ μελέτη τῶν συνθηκῶν προσροφῆσεως τῶν λιπαρῶν ἀλκοολῶν, βιταμινῶν, στερινῶν κ.λπ. θὰ ἐπιτρέψῃ τὴν εὐκόλον παρχλαβὴν αὐτῶν ἐκ διαφόρων λιπῶν καὶ ἐλαίων καὶ τὸν χρωματογραφικὸν ἔσως διαχωρισμὸν ἀπ' ἀλλήλων.

Πειραματικὸν μέρος

α'. Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα καὶ προετοιμασία στηλῶν, ὡς ἀναγράφεται εἰς τὸ μέρος II (2).

β'. Χρησιμοποιηθεῖσαι ὕλαι.

1) Ὁξικὴ α-DL τοκοφερόλη Hoffman-la Roche.