

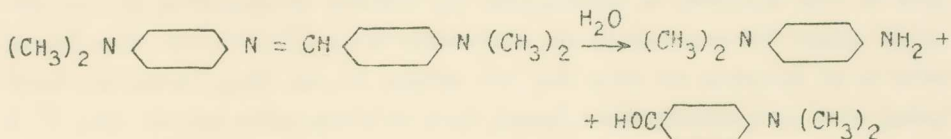
οὐσίας, μόλις χρωματίζουσας τὸ οἶνόπνευμα, μὲ χρωμομετρικὴν δὲ πυκνότητα μόλις τὸ ἥμισυ τῆς προηγούμενης.

ZUSAMMENFASSUNG

Diese den Tabakrauch entgiftende krystallinische Substanz ist chemisch die vierte allotropische inactive Form der stereoisomeren Dioxybernsteinsäure d. h. das Acidum Racemicum auch Traubensäure genannt, welches sich durch geringerer Löslichkeit als die andere stereoisomeren Formen auszeichnet. Dieser geringern Löslichkeit, verdankt es aber, neben der Absorption, die chemische Bindung der giftigen Alkaloiden des Tabakrauches. Man erhält diese Traubensäure indem man das Acidum Tartaricum im Verhältnis je 30 gr. zu 3-4c, cm H₂O dreissig Stunden lang auf 175° erhitzt.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Διάσπασις τῆς ἀνίλης ἐκ π - διμεθυλαμινο - βενζαλδεΰδης καὶ π - ἀμινο - διμεθυλανιλίνης*, ὑπὸ Λουκά Κ. Γαλάτη.
Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Ἡ διάσπασις τῆς ἀνίλης ἐκ π - διμεθυλαμινο - βενζαλδεΰδης καὶ π - ἀμινο - διμεθυλανιλίνης παρουσιάζει ἐνδιαφέρον, διότι ἀποτελεῖ τὴν ἐν χρήσει μέθοδον παρασκευῆς τῆς π - διμεθυλαμινοβενζαλδεΰδης (CH₃)₂ N. C₆ H₄. CHO, σώματος τυγχάνοντος εὐρείας χρήσεως ὡς ἀντιδραστήριου, χρησιμεύοντος δὲ καὶ ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων τινῶν τῆς σειρᾶς τοῦ τριφαινυλο - μεθανίου.



Ἡ ἀνίλη αὕτη ληφθεῖσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν R. Möhlau καὶ E. Fritsche¹ παρασκευάζεται εὐκόλως καὶ μὲ ἀρίστην ἀπόδοσιν κατὰ F. Ullmann καὶ B. Frey² διὰ συμπυκνώσεως διμεθυλανιλίνης μετὰ φορμαλδεΰδης παρουσίᾳ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς π - διμεθυλαμινο - βενζυλαλκοόλην (CH₃)₂ N. C₆ H₄. CH₂ OH καὶ ὀξειδώσεως τῆς ἀλκοόλης ταύτης εἰς ἀλδεΰδην τῇ ἐπιδράσει π - νιτρωδο - διμεθυλανιλίνης, ἥτις οὕτω ἀνάγεται εἰς π - ἀμινο - διμεθυλανιλίνην, μετὰ τῆς ὁποίας ἡ παραχθεῖσα ἀλδεΰδη σχηματίζει τὴν περὶ ἧς πρόκειται ἀνίλην.

* L. GALATIS. — Spaltung des Anils aus p-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Amino-dimethylanilin.

¹ Ber. 26, 1041, 1926.

² Ber. 37, 6858, 1904.

Ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, αἱ ἀντιδράσεις αὗται εἶναι ὁμαλώταται καὶ ἡ ἀπόδοσις ἀρίστη. Ἄλλ' ἡ διάσπασις τῆς ἀνίλης καὶ ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς ἀλδεϋδης διὰ θερμάνσεως μετ' ὀξέων παρουσιάζει δυσχερεῖας διότι κατὰ τὴν ψύξιν ἡ ἀνίλη ἀνασυντίθεται. Ἦναγκάσθησαν ὅθεν οἱ ἀνωτέρω χημικοὶ νὰ καταφύγουν εἰς τὴν διὰ χημικῆς ἀλλοιώσεως διαλυτοποίησιν τῆς κατὰ τὴν διάσπασιν ἐλευθερουμένης ἀμινο-διμεθυλανιλίνης. Κατεργάζονται λ. χ. τὸ ὑδροχλωρικὸν διάλυμα τῆς ἀνίλης μὲ νιτρῶδες νάτριον ὑπὸ ψύξιν, ὅτε ἡ διαμίνη διαζωτοῦται, ἐφ' ὅσον παράγεται, καὶ κατόπιν καταβυθίζουσιν τὴν ἐλευθερωθεῖσαν ἀλδεϋδην μὲ ὀξικὸν νάτριον. Ἡ ἐπιδροὺν ἐπὶ τοῦ ὀξικοῦ διαλύματος τῆς ἀνίλης μὲ φορμαλδεϋδην, ἥτις συμπυκνοῦται μετὰ τῆς ἀμινο-διμεθυλανιλίνης πρὸς διαλυτὸν μεθυλενο-παράγωγον. Εἰς ἀμφοτέρως τὰς περιπτώσεις ἡ π-ἀμινο-διμεθυλανιλίνη χάνεται.

Εὐρεθεὶς εἰς τὴν ἀνάγκην νὰ παρασκευάσω ποσότητά τινα π-διμεθυλαμινο-βενζαλδεϋδης ἐσκέφθην νὰ δοκιμάσω διὰ τὴν διάσπασιν τῆς ἀνίλης ἀπλουστάτην μέθοδον, ἀπὸ τὴν ὁποίαν προσεδόκουν ὅτι θὰ μοὶ ἐπέτρεπεν ὅχι μόνον τὸν ἄνετον ἀποχωρισμὸν τῆς ἀλδεϋδης ἐκ τοῦ ὀξίνου διαλύματος, ἀλλὰ καὶ τὴν ἀνάκτησιν τῆς ἐλευθερουμένης π-ἀμινο-διμεθυλανιλίνης. Ἡ μέθοδος αὕτη, ἥτις μοὶ εἶχε δώσει ἄριστα ἀποτελέσματα ὅταν τὴν ἐφήρμοσα τὸ πρῶτον διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ ὀξικοῦ ἐστέρος τῆς π-ἀμινοφαινόλης ἐκ τῆς μετὰ βενζαλδεϋδης ἀνίλης της¹, στηρίζεται ἐπὶ τῆς σκέψεως ὅτι, ἐφ' ὅσον ἡ διάσπασις τῶν ἀνιλῶν δι' ὀξέων εἶναι ἀμφίδρομος ἀντίδρασις, ἂν ἀναταράξωμεν τὸ ὑδροχλωρικὸν διάλυμα μιᾶς ἀνίλης μὲ διαλύτην ὅστις νὰ διαλύῃ ἀφθόνως τὴν ἀλδεϋδην, ὡς ὁ αἰθέρ, πρέπει ἡ ὑδρόλυσις νὰ προχωρήσῃ ἀκαριαίως, μετὰ δὲ τινὰς ἐκχυλίσεις νὰ συμπληρωθῇ, τῆς ἀλδεϋδης μεταβαίνουσας ἐξ ὁλοκλήρου εἰς τὸν αἰθέρα. Ταῦτα φυσικὰ μὲ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀμίνη θὰ εἶναι τόσον βασικὴ, ὥστε νὰ μὴ ἀφαιρῇται καὶ αὕτη ὑπὸ τοῦ αἰθέρος ἐκ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ της διαλύματος, οὔτε καὶ ἡ ἀλδεϋδὴ τόσον βασικὴ, ὥστε νὰ συγκρατῇται ὑπὸ τοῦ ὀξέος. Τὸ δὲ ὅξυ πρέπει νὰ εἶναι ἀραιὸν πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῆς τάσεως τῆς ἀνίλης πρὸς ἀνασύστασιν.

Εἰς τὴν μνημονευθεῖσαν περίπτωσιν τῆς ὀξικῆς βενζάλο-π-ἀμινοφαινόλης εἶχον ἀναγκασθῇ, λόγῳ τοῦ ἀδιαλύτου αὐτῆς εἰς ἀραιὰ ὀξέα, νὰ ἀντιστρέψω τοὺς ὅρους. Τὴν διέλυσα δηλαδὴ εἰς αἰθέρα ἢ βενζόλιον καὶ ἀνετάραξα τὸ διάλυμα δις ἢ τρις μὲ ἄφθονον ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον παρέλαβε καὶ ποσοτικῶς τὸν ζητούμενον ὀξικὸν ἐστέρα εἰς π-ἀμινοφαινόλης, ἐνῶ ἡ βενζαλδεϋδὴ ἔμεινεν εἰς τὸν αἰθέρα.

Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν ὅμως, ὅπου ἡ ἀνίλη εἶναι εὐδιάλυτος εἰς ἀραιὸν ὀξύ, ἠκολούθησα τὴν φυσικὴν ὁδόν, ἥρκεσε δὲ νὰ ἀναταράξω τὸ ὑδροχλωρικὸν ἢ τὸ θεικὸν διάλυμα πεντάκις ἢ ἑξάκις μὲ αἰθέρα διὰ νὰ ἐξαγάγω ποσοτικῶς τὴν διμε-

¹ Ber. 59, σ. 858, 1926.

θυλαμινο - βενζαλδεϋδην. Ὁ ἀπαιτούμενος ἀριθμὸς ἐκχυλίσεως εἶναι ἐδῶ μεγαλύτερος παρὰ ὅταν ἐπρόκειτο περὶ βενζαλδεϋδης, λόγω τοῦ βασικοῦ χαρακτηῆρος τῆς ἀλδεϋδης. Διὰ τὸν αὐτὸν λόγον πρέπει καὶ νὰ ἀποφεύγεται καὶ σημαντικὴ περίσσεια ὀξέος ὑπὲρ τὰ ἀπαιτούμενα διὰ τὴν παραγωγὴν τῶν δύο ἀλάτων δύο μόρια. Εἰς τὸ ὄξινον διάλυμα παραμένει ἄθικτος ἢ ἐλευθερωθεῖσα ἰσχυρῶς βασικὴ π - ἀμινο - διμεθυλανιλίνη, τὴν ὅποιαν δυνάμεθα καὶ αὐτουσίαν νὰ ἀπομονώσωμεν κατὰ τὰ γνωστά, εἴτε ὡς βάσιν, εἴτε ὑπὸ μορφὴν θειικοῦ ἁλματος, ὡς ἐν τῷ πειραματικῷ μέρει περιγράφεται.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α. Διάσπασις τῆς ἀνίλης καὶ ἀπομόνωσις τῆς π - διμεθυλαμινο - βενζαλδεϋδης. — Ἡ διὰ τὰ κατωτέρω πειράματα χρησιμοποιηθεῖσα ἀνίλη παρεσκευάσθη κατὰ τὴν μέθοδον Ullmann καὶ Frey, ὡς περιγράφεται ἐν *Syntheses Organiques* τοῦ Fourneau, 1935, σ. 287 κ. ἐπ. Δὲν ὑπέστη καθαρισμόν πλὴν μιᾶς πλύσεως μὲ οἰνόπνευμα, εἶχε δὲ ὡς ἐκ τούτου ἀκόμῃ ἔντονον ὀσμὴν διμεθυλανιλίνης. Μετὰ τινὰ προκαταρκτικὰ πειράματα κατέληξα εἰς τὴν κάτωθι μέθοδον διασπάσεως τῆς ἀνίλης.

§ 13, 35 γρ. (1/20 μορ.) Ἀνίλης ἀναμειγνύονται ἐντὸς μεγάλου ἰγδίου μὲ 102 κ. ἐκ. καν. H_2SO_4 (1/10 μορ. + 2 κ. ἐκ.) μέχρις ἐπιτεύξεως ὁμοιομεροῦς πολτοῦ ἐκ θειικοῦ ἁλματος καὶ τὸ μεῖγμα μεταφέρεται εἰς μεγάλην διαχωριστικὴν χοάνην τῇ βοηθείᾳ 200 κ. ἐκ. ὕδατος, τὰ ὅποια ἐξαρκοῦν διὰ τὴν τελείαν διάλυσίν του. Τὸ βαθὺ ἐρυθρόν ὑγρὸν ἐκχυλίζεται κατόπιν ἐπανειλημμένως μὲ ἀνὰ 100 κ. ἐκ. αἰθέρος, μέχρις ἐξαντλήσεως. Ἡ ἐκάστοτε λαμβανομένη αἰθερικὴ στιβὰς ἀποσπάζεται ἐντὸς ἀποστακτῆρος συνεχοῦς ἐνεργείας. Διὰ τὴν ἐξαγωγὴν τῆς ἀλδεϋδης ἀρκοῦν συνήθως 4 - 5 ἐκχυλίσεις. Κατὰ κανόνα ἐλάβανον 93 - 94 % τῆς θεωρητικῆς ἀποδόσεως εἰς ἀλδεϋδην. ὑπολογιζόμενα ἐπὶ τοῦ ἀνωτέρω μνημονευθέντος ἀκαθαρίστου προϊόντος.

β. Ἀνάκτησις τῆς π - ἀμινο - διμεθυλανιλίνης. — Προκειμένου νὰ ἀνακτηθῇ ἡ ἀμινο - διμεθυλανιλίνη ἐκ τοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος τοῦ περιέχοντος αὐτὴν ὑπὸ μορφὴν θειικοῦ ἁλματος, εἶναι ἀνάγκη νὰ συνεχισθῇ ἡ ἐκχύλισις αὐτοῦ ἀκόμῃ 3 - 4 φορές διὰ νὰ ἀπαλλαγῇ τελείως ἀλδεϋδης. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ὕδατικὸν διάλυμα, τὸ ὅποῖον εἶναι ἀκόμῃ ζωηρῶς χρωματισμένον διὰ τινος ἐρυθρᾶς χρωστικῆς οὐσίας, ἐξατμίζεται καὶ κατόπιν προστίθεται εἰς αὐτὸ τόσον κεκορεσμένον διάλυμα σόδας (περιέχον ὀλίγον Na_2SO_3), ὥστε καὶ μετὰ νέαν προσθήκην τὸ ὑγρὸν νὰ μὴ θολώνῃ πλέον. Ἡ ἀπαιτούμενη ποσότης σόδας εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ὑπολογιζομένης διὰ τὴν ἐλευθέρωσιν τῆς βάσεως. Τὸ ὑγρὸν, τὸ ὅποῖον εἶναι τώρα πλέον ἀσθενῶς καστανοκίτρινον, ψύχεται καὶ ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς, ὅποτε τὸ θόλωμα συσσωματοῦται εἰς παχύρρευστον ἔλαιον, τὸ ὅποῖον ἐν μέρει προσκολλᾶται ἐπὶ τῶν παρειῶν τῆς φιάλης. Μετὰ διήθησιν διὰ πτυχωτοῦ ἡθμοῦ, ἐν ἀνάγκῃ τῇ βοηθείᾳ γῆς διατόμων, τὸ ὑγρὸν ἐκρέει διαυγές, ἐξαν-

τλείται δι' αϊθέρος ἐντὸς συσκευῆς συνεχοῦς ἐκχυλίσσεως καὶ τὸ ἀνοικτὸν καστανέρυθρον αϊθερικὸν διάλυμα τὸ περιέχον τὴν π-ἀμινοδιμεθυλανιλίνην καθιζάνεται μετὰ προσοχῆς διὰ τῆς ἀκριβῶς ἀπαιτουμένης πρὸς παραγωγὴν τοῦ θειικοῦ ἁλατος ποσότητος αϊθερικοῦ θειικοῦ ὀξέος. Δι' ἕκαστον μόριον ἀμίνης ἀπαιτεῖται 1 2 μόριον θειικοῦ ὀξέος. Τὸ αϊθερικὸν θειικὸν ὀξὺ παρασκευάζεται κατόπιν ψύξεως τῶν συστατικῶν ἐντὸς ψυκτικοῦ μείγματος. Τὸ θειικὸν ἄλλας τῆς ἀμίνης πίπτει ὡς βαρεῖα, ἐλαφρῶς ροδόχρους κόνις, πρέπει δὲ τὸ τέλος τῆς ἐξουδετερώσεως νὰ ἐπιτηρῇται διὰ δοκιμῶν ἐντὸς δοκιμαστικῶν σωλῆνων, διότι ἂν ληφθῇ περίσσεια ὀξέος τὸ Ἴζημα διωγραίνεται, ἢ περαιτέρω κατεργασία δυσχεραίνεται καὶ ἢ ἀπόδοσις ἐλαττοῦται. Τὸ θειικὸν ἄλλας διηθεῖται εἰς τὴν ἀντλίαν, ξηραίνεται ἐπὶ πινακίου καὶ βράζεται ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα μὲ ἀλκοόλην ἕως οὗ μεταβληθῇ εἰς λεπτὴν λευκὴν κρυσταλλικὴν κόνιν. Τέλος, τὸ μείγμα ψύχεται, διηθεῖται καὶ τὸ ἄλλας πλύνεται μὲ ὀλίγην ἀλκοόλην. Μετὰ ξήρανσιν εἰς τὸν ἀέρα ἀποτελεῖ ἐλαφρῶς ροδόχρουν, λεπτὴν κρυσταλλικὴν κόνιν. Ἀπόδοσις ὀλίγον ἄνω τῶν 7 γρ., ἤτοι περὶ τὰ 70% τῆς θεωρητικῆς ἀποδόσεως. Ἐν τῷ ἀλκοολικῷ διηθηματι εὐρίσκεται ἀκόμη ποσότης τῆς τοῦ ἁλατος, τὴν ὁποίαν δυνάμεθα, ἂν θέλωμεν, νὰ ἀνακτήσωμεν ἐξατμίζοντες μέχρι ξηροῦ καὶ κατεργαζόμενοι τὸ ὑπόλειμμα μὲ ὀλίγην νωπὴν ἀλκοόλην.

Σημειωτέον ἐνταῦθα ὅτι τὸ θειικὸν ἄλλας δύναται κάλλιστα νὰ ἀνακρυσταλλωθῇ διὰ διαλύσεως εἰς διπλασίαν ποσότητα ὕδατος. Κατὰ τὴν ψύξιν ἀποτίθενται λεπτὰ βελόναι, αἱ ὁποῖαι μετὰ τὴν πλύσιν δι' ἀλκοόλης καὶ ξήρανσιν εἶναι λευκαί, ὀλίγον πρὸς τὸ τεφρόχρουν. Εἰς ἓν τοιοῦτον πείραμα ἐλήφθησαν, ἐκ 2 γρ. καὶ 4, 5 κ. ἐκ. ὕδατος, 0, 9 γρ. βελονῶν. Διὰ προσθήκης ἴσου ὄγκου ἀλκοόλης εἰς τὴν μητρικὴν ἄλμην ἐλήφθη ἔτερα ποσότης ἁλατος ὑπὸ μορφὴν λευκοῦ πιλήματος μὲ μεταξοειδῆ λάμψιν (0,4 γρ.).

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἀνωτέρω πειραμάτων ἔτυχον τῆς προθύμου βοηθείας τοῦ διπλωματούχου χημικοῦ κ. Ἡλίας Πρωτόπαπα, εἰς τὸν ὁποῖον καὶ ἐνταῦθα ἐκφράζω τὰς εὐχαριστίας μου.

Ἐκ τοῦ Χημεῖου τοῦ Βασιλικοῦ Ναυστάθμου.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser hat zur Spaltung des Anils eine Methode angewandt, die ihm früher (B. 59, S. 858: 1926) bei der Darstellung des Essigsäure-esters des p-Amino-phenols aus seinem Anil mit Benzaldehyd ausgezeichnete Dienste geleistet hatte.

Das Anil wird mit der berechneten Menge 1/3 n-Schwefelsäure gelöst und die rote Lösung mehrmals mit Aether extrahiert, wobei der Aldehyd vollständig in letzteren übergeht. Die abgetrennte wässrige Schicht wird nunmehr stark alkalisch gemacht, mit Kochsalz gesättigt und ebenfalls

mit Aether ausgezogen, wobei dieser die zweite Komponente des Anils, das p-Amino-dimethylanilin aufnimmt. Aus der ätherischen Lösung isoliert man das Amin in bekannter Weise durch Fällen mit ätherischer Schwefelsäure. Beide Operationen werden im Einzelnen beschrieben.

Die Methode hat ausser ihrer Einfachheit den Vorteil, dass das Amino-dimethylanilin, das bei den anderen bekanntgegebenen Spaltungsmethoden verloren geht, bei dieser Arbeitsweise zurückgewonnen wird.
