

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Νέα μέθοδος παρασκευής ιωδιούχου μεθυλενίου*

ὑπὸ κκ. Γ. Πανοπούλου καὶ Ἀντ. Δ. Πειζετάκη. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

I. Θεωρητικὸν μέρος. — Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρονται κυρίως αἱ ἑξῆς μέθοδοι παρασκευῆς τοῦ ιωδιούχου μεθυλενίου :

Δι' ἐντόνου θερμάνσεως εἰς σωλήνα, χλωροφορμίου καὶ ὑδροϊωδίου εἰς 125°¹.

Διὰ θερμάνσεως ιωδοφορμίου μόνου ἢ μετὰ ιωδίου, ἐντὸς σωλήνος, εἰς 140-150°².

Δι' ἐπιδράσεως ιωδοφορμίου ἐπὶ αἰθυλικοῦ νατρίου³.

Ἐκ τῆς ἐπιδράσεως θερμοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος ἀλκάλως ἐπὶ Na_2HAsO_4 ⁴.

Ἐκ τινων ιωδιούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων τοῦ ἀρσενικοῦ ὡς π. χ. τῶν CHI_2 , $\text{AsO}(\text{OH})_2$ καὶ $(\text{CHI}_2)_2 \text{AsO.OH}$ ⁵.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ιωδίου ἐπὶ διαζωμεθανίου εἰς διάλυμα αἰθέρος.

Παρ' ὅλας ὁμως τὰς μεθόδους ταύτας καλλιτέρα θεωρεῖται ἡ τοῦ Bayer⁶ στηριζομένη ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως ὑδροϊωδίου ἐπὶ ιωδοφορμίου παρουσίᾳ φωσφόρου εἰς θερμοκρασίαν 127°.

Ὡσαύτως ἐκτιμᾶται καὶ ἡ μέθοδος διὰ τῆς ἡλεκτρολύσεως⁷ τοῦ μονοϊωδιούχου ὀξικοῦ ὀξέος. Σημειωτέον ὅτι αἱ ὡς ἀναφερόμεναι μέθοδοι παρασκευῆς εἶνε οὐχὶ μεγάλης ἀποδόσεως εἰς καθαρὸν ιωδιοῦχον μεθυλένιον, π. χ. κατὰ τὴν δι' ἡλεκτρολύσεως μέθοδον ἐκ 19,3 γραμμαρίων ιωδιούχου ὀξικοῦ ὀξέος παρεσκευάσθησαν 2,35 γραμμάρια ιωδιούχου μεθυλενίου.

Ἡμεῖς διὰ τὴν παρασκευὴν ιωδιούχου μεθυλενίου ἐστηρίχθημεν ἐπὶ νέας ὁλως βάσεως, ἥτοι τῆς ἐπιδράσεως ὑπερθεικοῦ καλίου ἐπὶ ιωδιούχου ὀξικοῦ ὀξέος ἐν ὕδαρὶ διαλύματι εἰς τὴν θερμοκρασίαν 68-82°. — Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐπετεύχθη ἀπόδοσις λίαν ἱκανοποιητικὴ 89,2% (ὑπολογισθεῖσα ἐπὶ ιωδίου).

II. Πειραματικὸν μέρος. — Εἰς διάλυμα ὑπερθεικοῦ καλίου (12 γραμμάρια εἰς 100 κ. ἑ. ὕδατος) προσετέθησαν 10 γραμμ. ιωδιούχου ὀξικοῦ ὀξέος ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης τῶν 300 κ. ἑ. μετὰ καθέτου ψυκτῆρος τοποθετηθείσης ἐπὶ ἀτμολού-

* G. PANOPoulos et ANTOINE D. PETZETAKIS. Nouvelle méthode de préparation de l'iodure de méthylène.

Ἐκ τοῦ Κεντρικοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου Ὑπουργείου Ἑσωτερικῶν.

¹ LIEBEN, Z., 1868, σ. 713.

² HOFMANN A. σ. 115, 267.

³ BUTLEROW, A., [3] 53, 213.

⁴ AUGER, C. r., σ. 145, 810, 811.

⁵ PECHMANN, B., σ. 27, 1889.

⁶ LUDWIG WANINO. Handbuch der Präp. Chemie, 1923, σ. 14.

⁷ KAUFLEDER und C. HERZOG, B., 3, 1909, σ. 3869.

τρου θερμαινομένου ήπιως. Κατ' αρχάς επήλθεν ελαφρά χρώσις του διαλύματος συνεπεία ελάχιστης αποβολής ιωδίου, εις θερμοκρασίαν 67° παρατηρήθη ή απαρχή τής αντιδράσεως ήτοι μικρά εκκυσίς φυσαλίδων, ειτα δέ εις θερμοκρασίαν 70 - 72° επήρχετο τέλειος αποχρωματισμός του διαλύματος, έν ή ταυτοχρόνως ήρχιζον νά σχηματίζωνται ελαιώδεις βαρείαι σταγόνες χρώματος κιτρίνου. Περαιτέρω εις τήν θερμοκρασίαν των 73° ή αντιδρασις κατέστη λίαν έντονος τό δέ υγρόν έθολώθη και τέλος εις θερμοκρασίαν 80 - 82° κατέπεσεν έλαιον βαρύ χρώματος κιτρίνου. Έξηκολουθήσαμεν ύποϋντες τήν θερμοκρασίαν μέχρις 85°, ήν έπιτευχθείσαν διετηρήσαμεν άμετάβλητον επί θωρον. Υπό τήν σταθεράν ταύτην θερμοκρασίαν έπετύχομεν τό μέγιστον μέρος του ούτω αποβληθέντος ελαιώδους υγρου. Τό ελαιώδες τουτο υγρόν αποχωρισθέν διά μικράς διαχωριστικής χοάνης έξεπλύθη άκολούθως δι' άπεσταγμένου ύδατος, εις δ προσετέθησαν σταγόνες τινές διαλύματος υποθειώδους νατρίου και άλκάλεως έναλλάξ, ειτα δέ εκπλυθέν εκ νέου δι' άπεσταγμένου ύδατος και έπαναχωρισθέν, έξηράνθη και έξυγίσθη. Εύρεθέν ποσόν 6,68 γραμμάρια.

Τό καθαρόν ελαιώδες προϊόν είχεν όσμήν παραπλησίαν πρός τήν του χλωροφορμίου, γεϋσιν δέ γλυκίζουσιν. Τό σημείον πήξεως κείται εις τους + 2°, έν οίς σχηματίζονται φυλλοειδείς κρύσταλλοι τηκόμενοι εις θερμοκρασίαν 4 - 5°. Τό ειδικόν βάρος εις τους 5° καθορισθέν (διά μικράς ληκύθου) εύρέθη 3,348 τό δέ σημείον βρασμού 180 - 183°. Ο προσδιορισμός του ιωδίου έδωκε τά ακόλουθα άποτελέσματα.

Βάρος ούσίης 0,1868 γραμμ. Εύρεθείς AgI = 0,3278 γραμμ.

CH₂I₂ ύπολογισθέν Ι. 94,76 % Εύρεθέν 94,85 %.

Επί τή βάσει των ως άνω γενομένων μετρήσεων συνάγεται ότι πρόκειται περί ιωδιούχου μεθυλενίου, ούτινος αί σταθεραί έχουσιν ως έξής.

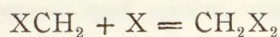
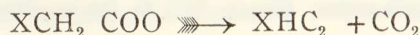
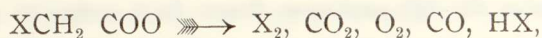
Α'. Γνωσταί		Β'. Εύρεθείσαι
Ειδικόν βάρος	3,342 εις 5°	3,348 εις 5°
Σημείον πήξεως	5°	4 - 5°
Βαθμός ζέσεως	180 - 182°	180 - 183°
Ιώδιον τοίς %	94,76	94,85

Η ύφ' ήμων έπιτευχθείσα απόδοσις άνήλθεν εις 89,2%, ήτοι ποσόν λίαν ίκανοποιητικόν. Πρέπει νά σημειωθής ότι κατά τήν θέρμανσιν του ελαιώδους υγρου εις θερμοκρασίαν άνωτέραν των 182° καθώς και μετά μακράν έν ήρεμία παραμονήν επέρχεται μικρά διάσπασις του CH₂I₂ αποβαλλομένης μικράς ποσότητος ιωδίου και χρωματιζομένου του CH₂I₂ ελαφρώς ή έντονώτερον ιώδους.

Πρός τοίς άνωτέρω έδοκιμάσθη παρ' ήμων κατά πόσον έτεραι όξειδωτικοί ένώσεις, οίον υπεροξειδίου ύδρογόνου, υπεροξειδίου νατρίου, υπερμαγγανικόν κάλιον κλπ.

εἶνε δυνατόν ἐπιδρῶσαι ἐπὶ τοῦ ἰωδιούχου ὀξεικοῦ ὀξέος νὰ παραγάγωσιν ἰωδιούχον μεθυλένιον. Ἐκ τῆς ἐρεύνης μας κατεδείχθη ὅτι μόνον τὸ ὑπερθεικὸν κάλιον καὶ ἐν γένει τὰ ὑπερθεικὰ ἄλατα ἐπιδρῶσι ἐπὶ τοῦ ἰωδιούχου ὀξεικοῦ ὀξέος, προκύπτοντας ἐκ τῆς ἐπιδράσεως ταύτης τοῦ ἰωδιούχου μεθυλενίου.

Ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις εἶνε πιθανῶς ἡ αὐτὴ μὲ τὴν ἐπιγιγνομένην κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν τοῦ ἰωδιούχου ὀξεικοῦ ὀξέος, ἥτοι:



Ἐνθα X νοεῖται I.

Εἰς προσεχεῖς ἡμῶν ἀνακοινώσεις θέλομεν ἐκθέσει τὰ ἀποτελέσματα παρατηρήσεων σχετικῶν μὲ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὑπερθεικῶν ἀλάτων ἐπὶ τῶν καρβονικῶν ὀξέων ὥς καὶ τῶν ἀλογονωμένων τοιούτων.

RÉSUMÉ

Par l'action du persulfate de soude (12 gr. avec 100 gr. d'eau) sur l'acide monoïodoacétique (10 gr.) chauffés dans une fiole sphérique, munie d'un réfrigérant à reflux, au bain-marie, on constate qu'à la température de 67° à 82° se forme un liquide lourd huileux d'une couleur jaune.

Le susdit liquide a une odeur voisine de celle du chloroforme et un goût douceâtre. L'analyse a montré qu'il s'agit de l'iodure de méthylène.

Nous citons ci-dessous les constantes de ce liquide huileux, après l'analyse que nous avons faite, en comparaison avec celles de l'iodure de méthylène:

	Trouvées	Connues
Poids spécifique	3,34 à 5°	3,342 à 5°
Point de congélation	4 à 5°	5°
Point d'ébullition	180-183°	180-182
Iode %	94,85%	94,76%

Après cette comparaison des constantes, nous croyons pouvoir affirmer qu'il s'agit de l'iodure de méthylène. Le rendement par cette méthode est très satisfaisant.

Nous avons aussi essayé l'action d'autres oxydants sur l'acide monoïodoacétique comme p. ex. le perhydrol, peroxyde de sodium, permanganate de potassium, chlorate de potassium etc., et nous avons constaté que seulement le persulfate de potassium réagit sur l'acide monoïodoacétique pour donner CH_2J_2 .

Probablement la réaction est la même que celle qui a lieu pendant l'électrolyse de l'acide monoïodoacétique¹.

Prochainement nous uviendrons sur les résultats d'une série d'observations, relatives à la réaction des persulfates sur les acides monobasiques saturés et de leurs dérivés halogénés.

¹ KAUFLEDER und HERZOG, *B.*, 3, 1909., σ. 3869.

K. A. K₅