

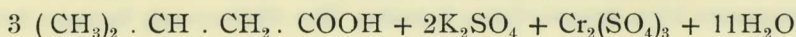
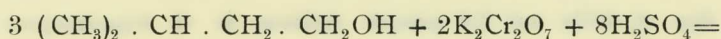
**ΧΗΜΕΙΑ.—Βαλερυλοσαλικυλικόν ὄξύ ἢ Βαλεροσαλίνη** <sup>1</sup> ὑπὸ κ. **Ἰ. Δαλιέτου\***

Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμ. Ἐμμανουήλ.

Ἡ βραγδαία ἐξέλιξις τῆς παρασκευῆς τῶν συνθετικῶν φαρμάκων κατὰ τὰ τελευταῖα ἰδίᾳ τεσσαράκοντα ἔτη καὶ ἡ ἀποτελεσματικὴ χρησιμοποίησις ἐν τῇ θεραπευτικῇ τῶν πλείστων, ὤθησαν ἡμᾶς εἰς τὴν μελέτην τούτων ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως καὶ τὴν παρασκευὴν νέου τοιοῦτου, εὐελπιστοῦντες, ὅτι τῇ συνδρομῇ τῆς κλινικῆς ἐρεῦνης, θέλομεν παράσχη εἰς τὴν θεραπευτικὴν νέον σκευάσμα.

Ἐκ τῆς εὐρυτάτης χρήσεως τοῦ βαλεριανικοῦ καὶ σαλικυλικοῦ ὀξέος μεμονωμένως ἢ ἐν συνδυασμῷ μετ' ἄλλων σωματίων χρησιμοποιουμένων ὡς φαρμάκων καὶ ἐκ τῆς εὐεργετικῆς δράσεως τῆς ἀσπιρίνης ὀρμώμενοι, κατεβάλομεν προσπάθειαν πρὸς ἐπίτευξιν νέου σώματος ἀναχωροῦντες ἐκ τῶν δύο προαναφερθέντων ὀργανικῶν ὀξέων. Πρὸς τοῦτο ἐσκέφθημεν ὅτι ἀκολουθοῦντες τὴν πρὸς παρασκευὴν τῆς ἀσπιρίνης ἐφαρμοζομένην μέθοδον τῆς ἐστεροποιήσεως, ἥτις τόσα σκευάσματα παρέσχεν εἰς τὴν θεραπευτικὴν, ἠθέλομεν καταλήξει εἰς ἀνάλογον πρὸς αὐτὴν σῶμα: τὸ βαλερυλοσαλικυλικόν ὄξύ.

Κατ' ἀρχὰς παρεσκευάσθη εἰς μεγάλας ποσότητας τὸ ἰσοβαλεριανικόν ὄξύ διὰ τῆς γνωστῆς μεθόδου, καθ' ἣν ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συγκοινωνούσης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐμβάλλεται προζυγισθεῖσα ποσότης λεπτῆς κόνεως διχρωμικοῦ καλίου καὶ ὕδατος, ἐκ χωνίου δὲ μετὰ στρόφιγγος ἐπιχειρεῖται βαθμηδὸν τὸ ἀντίστοιχον μίγμα ἀμυλικῆς ἀλκοόλης (σημεῖον ζέσεως 128°—130°) καὶ πυκνοῦθειικοῦ ὀξέος:



Μετὰ τὴν παῦσιν τῆς καὶ κατὰ τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπερχομένης ἀντιδράσεως, θερμαίνεται τὸ ἐν τῇ φιάλῃ ὑγρὸν ἐπὶ ἀμμολούτρου μέχρι βρασμοῦ, ἢ δὲ ὀξειδωσις θεωρεῖται περατωθεῖσα, ὅταν παύσῃ ἐν τῷ λαιμῷ τῆς σφαιρικῆς φιάλης ὁ σχηματισμὸς ἐλαιωδῶν ῥαδιδώσεων ἐξ ἀλδεϋδης τοῦ βαλεριανικοῦ ὀξέος  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  καὶ τὸ ὑγρὸν προσλάβῃ βαθὺ πρᾶσινον χρῶμα. Μετὰ ταῦτα ἀποστάζεται τὸ ἐν τῇ φιάλῃ μίγμα, παρατείνεται δὲ ἡ ἀπόσταξις ἕως ὅτου τὸ ἀπόσταγμα δὲν δεικνύῃ πλέον ὀξινον ἀντίδρασιν. Τὸ ἐν τῷ ὑποδοχεῖ συλλεγὲν ἀπόσταγμα συνίσταται ἐκ δύο στιβάδων, μιᾶς ἀχρόου συνισταμένης ἐξ ὕδατούχου διαλύματος τοῦ βαλε-

\* **I. DALIETOS.**—Über ein Kondensationsprodukt der Salicylsäure und des Isovaleriansäureanhydrides.

<sup>1</sup> Ἡ ὀνομασία αὕτη ἐδόθη ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ, εἶναι δὲ χαρακτηριστικῆ, διότι σαφῶς δηλοῖ ὅτι πρόκειται περὶ ἐνώσεως περιεχοῦσης Βαλεριάναν καὶ σαλικυλικόν ὄξύ.

ριανικού οξέος και έτέρας κιτρίνης, έλαιώδους, έλαφρᾶς, συνισταμένης κατά τὸ πλεῖστον ἐκ βαλεριανικοῦ ἄμυλεστέρου  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$ . Τὸ σύνολον τοῦ ἀποστάγματος μίγνυται μετ' ἀνθρακικοῦ νατρίου μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως τῆς ὕδατοῦχου στιβάδος, ἣτις καὶ χωρίζεται ἐκ τῆς ἐλαιώδους καὶ ἐξατμίζεται ἐν κάψῃ μέχρι ξηροῦ. Τὸ ξηρανθὲν βαλεριανικὸν νάτριον διασπᾶται δι' ἀγοραίου θειϊκοῦ οξέος, ὅποτε τὸ βαλεριανικὸν ὀξὺ ἀποχωρίζεται ὡς ἐλαιώδες ὑγρὸν. Μεταγγίζεται, ἀφυδατοῦται καὶ ἀποστάζεται ἐν  $170^\circ$ — $178^\circ$ . Διὰ νέας ἀποστάξεως καθαίρεται, ὅτε λαμβάνεται προῖον ἄχρουν ζέον εἰς  $175^\circ$ .

Ἐφ' οὗ οὕτως ἐλήφθη τὸ ἀνυδρὸν βαλεριανικὸν ὀξὺ παρεσκευάσαμεν διὰ τούτου τὸ χλωρίδιον αὐτοῦ.

Πρὸς τοῦτο ἐντὸς τῆς αὐτῆς συσκευῆς τῆς χρησιμοποιουμένης συνήθως κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χλωριδίου τοῦ ὀξικοῦ οξέος ἀφέθησαν πρὸς ἀλληλεπίδρασιν 126 μ. βαλεριανικοῦ οξέος μετὰ 85 μ. τριχλωριούχου φωσφόρου. Ἐνταῦθα ἡ ἀντίδρασις δὲν ἄρχεται ἀφ' ἑαυτῆς, ἀλλὰ κατόπιν θερμάνσεως τοῦ μίγματος διὰ λύχνου ἐπὶ πλέγματος. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἡπία καὶ μόνον μετ' ἀρκετῆν θέρμανσιν ἄρχεται ἡ ἔκλυσις τοῦ ὕδροχλωρίου ἐν ᾧ τὸ μίγμα χρώννυται κίτρινον. Μετὰ τὴν κατάπαυσιν τῆς ἐκλύσεως ἀτμῶν ὕδροχλωρίου ἀποστάζεται τὸ ἔλον διὰ γυμνῆς φλογός. Τὸ οὕτω ληφθὲν ἀπόσταγμα ἀνακαθαίρεται συλλεγομένου ἰδιαιτέρως τοῦ ἀποστάζοντος μετὰ  $113^\circ$ — $116^\circ$ . Ἀπόδοσις εἰς χλωριούχον βαλερύλιον 84 γρ.

Μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀνύδρου βαλεριανικοῦ οξέος ἐπὶ τοῦ τριχλωριούχου φωσφόρου καὶ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ προκύψαντος χλωριδίου, παρέμεινεν εἰς τὴν ἀποστακτικὴν συσκευὴν πυκνόρρευστον πορτοκαλλόχρουν ὑγρὸν, ῥητινώδους ὕψης, στερεοποιούμενον ἅμα τῇ ψύξει καὶ διὰ μακρᾶς ἀφέσεως ἐν τῷ ἀτμοσφαιρικῷ ἀέρι βρευστοποιούμενον λόγῳ ἀπορροφῆσεως ὑγρασίας. Ἦτο ἀδιάλυτον εἰς θειοῦχον ἀνθρακα καὶ αἰθέρα, ὀλίγον διαλυτὸν εἰς ὕδωρ καὶ ἀλκοόλην. Ἡ ἐν ὕδατι διάλυσις διευκολύνεται τῇ προσθήκῃ ὕδροχλωρικοῦ ἢ θειϊκοῦ οξέος, γίνεται δὲ τελεία διὰ νιτρικοῦ οξέος. Εἰς τὸ διὰ νιτρικοῦ οξέος ὀξειδωθὲν καὶ διαλυθὲν μέρος τοῦ ἰζήματος ἀπέβη ἡ ἀντίδρασις τοῦ φωσφορικοῦ οξέος θετικῇ.

Μετὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χλωριούχου βαλερυλίου ἐγέναντο διάφοροι δοκιμαὶ πρὸς ἐπιτυχεστέραν παρασκευὴν τοῦ ἀνυδρίτου αὐτοῦ.

Εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ποικίλαι μέθοδοι ἀναγράφονται παρασκευῆς τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βαλεριανικοῦ οξέος, αἵτινες εἶναι ἐν συντόμῳ αἱ ἐξῆς:

- 1) Διὰ θερμάνσεως τοῦ λιπαροῦ οξέος μετὰ ἀκετυλοχλωριδίου εἰς  $120^\circ$ — $125^\circ$ .
- 2) Διὰ κατεργασίας τοῦ ἀντιστοίχου χλωριδίου μετὰ καλῶς κωνιοποιηθέντος νιτρικοῦ καλίου.



- 3) Δι' αναμίξεως ὑπὸ ψύξιν τοῦ ἀντιστοίχου χλωριδίου μετὰ προπυλαμίνης.  
 4) Δι' ἐπιδράσεως φωσγενίου ἐπὶ τοῦ λιπαροῦ ὀξέος.

Ἄπασαι αἱ ἀνωτέρω μέθοδοι δοκιμασθεῖσαι δὲν ἔδωσαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα λόγῳ τῆς μικρᾶς ἀποδόσεως. Δι' ὃ καὶ ἐφηρμόσθη ἡ κατωτέρω γενικῶς χρησιμοποιουμένη μέθοδος παρασκευῆς ἀνυδριτῶν ὀργανικῶν ὀξέων.

Ἐντὸς κερατίνης φέρονται 80 μ. προσφάτως παρασκευασθέντος καὶ ὅσον ἔνεστι λεπτότερον κονιοποιηθέντος βαλεριανικοῦ νατρίου, εἰς τὸ ὁποῖον προστίθενται στάγδην ἐπακριβῶς ζυγισθέντα 62 μ. βαλερυλοχλωριδίου. Μετὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν ἀποστάζεται τὸ μίγμα διὰ γυμνῆς φλογὸς λαμβανομένης φροντίδος ὅπως χρησιμοποιηθῆ καλῶς λειτουργῶν λύχνος καὶ ἐλλείψει τούτου διπλοῦς ἢ τριπλοῦς, καθ' ὅσον ὁ σχηματιζόμενος ἀνυδρίτης ἀποστάζει εἰς ὑψηλὴν σχετικῶς θερμοκρασίαν· ὅσον δὲ ταχύτερον χωρεῖ ἢ ἀπόσταξις, τόσον μεγαλύτερα εἶναι ἢ ἀπόδοσις εἰς καθαρὸν ἀνυδρίτην καὶ τόσον μικροτέρα ἢ ἀπορρόφησις ὕδατος, συνεπῶς δὲ ἡ μετατροπὴ τοῦ ἀνυδρίτου εἰς βαλεριανικὸν ὀξύ. Ἰδιαιτέρως συλλέγεται τὸ μεταξὺ 207° καὶ 210° ἀποστάζον προϊόν. Ἀπόδοσις: 50 γρ. καθαρῶ ἀνυδρίτου βαλεριανικοῦ ὀξέος.

Πρὸς πιστοποίησιν αὐτοῦ ἐγένοντό τινες τῶν κυριωτέρων ἀντιδράσεων τῶν ἀνυδριτῶν :

- 1) Προσθήκη ὕδατος εἰς μέρος τοῦ ἀποστάγματος ἀπεχωρίσθη ὁ ἀνυδρίτης ὡς βαρὺ ἔλαιον διαλυόμενον μόνον μετὰ βρασμόν. Ἡ διάλυσις ἐπήρχετο καὶ ἐν ψυχρῷ μετὰ προσθήκην ἀλκαλιρρύματος.
- 2) Διὰ μίξεως μέρους τοῦ ἀποστάγματος μετ' ἀλκοόλης, θερμάνσεως καὶ ἐξουδετερώσεως τοῦ μίγματος διὰ καυστικοῦ ἀλκάλους, ἀνεγνωρίσθη ὁ σχηματισθεὶς ἐστῆρ ἐκ τῆς ἀναδιδομένης ὁσμῆς ὑπενθυμιζούσης τὴν τῶν μῆλων.
- 3) Προσθήκη ἀνιλίνης εἰς μέρος ἀνυδρίτου κατέπεσεν μετὰ θέρμανσιν καὶ εἶτα ψύξιν λευκὸν κρυσταλλικὸν ἴζημα ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου ἀνιιδίου.

Μετὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χλωριδίου καὶ τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βαλεριανικοῦ ὀξέος προέβημεν εἰς τὰ πειράματα τῆς συμπυκνώσεως τούτων μετὰ τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος.

I. ΠΕΙΡΑΜΑ.— Συμπύκνωσις τοῦ χλωριδίου μετὰ σαλικυλικοῦ ὀξέος.

Εἰς 7 1/2 γρ. σαλικυλικοῦ ὀξέος προσετέθη ἀλκοολικὸν διάλυμα καυστικοῦ νάτρου μέχρι τελείας διαλύσεως τοῦ ὀξέος. Μετὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ σαλικυλικοῦ νατρίου προσετέθησαν εἰς τὸ διαυγὲς ὑγρὸν ὀλίγον κατ' ὀλίγον 10 κ. ἐ. βαλερυλοχλωριδίου. Μεθ' ἐκάστην προσθήκην τοῦ χλωριδίου παρετηρήθη ἄφθονος ἔκλυσις αἰρίου. Μετὰ τὴν προσθήκην ὀλοκλήρου τοῦ χλωριδίου, προσετέθη ἐκ νέου διάλυμα καυστικοῦ νάτρου μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. Τὸ μίγμα ἐβράσθη ἐπὶ 5' συχνάκις ἀναταρασσόμενον, μεθ' ὃ ἐψύχθη καὶ ἀφέθη ἐντὸς ψυκτικοῦ μίγματος, ὅτε τὸ

χρῶμα αὐτοῦ ἐγένετο βαθμηδὸν βαθύτερον καὶ τέλος καστανόν. Κατὰ τὴν ἐντὸς τοῦ ψυκτικοῦ μίγματος ἄφεισιν κατέπιπτεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον κίτρινον ἴζημα, ὅπερ διηθήθη, ἐξεπλύθη διὰ χλωροφορμίου καὶ ἐξετασθὲν μικροσκοπικῶς παρουσίασεν ὠραίους πολυγωνικούς κρυστάλλους. Μέρος τούτων διελύθη εἰς ὕδωρ καὶ τὸ διάλυμα ὀξινισθὲν διὰ νιτρικοῦ ὀξέος παρέσχε διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου τὴν ἀντιδρασιν τοῦ χλωρίου. Οἱ πολυγωνικοὶ ὄθεν κρύσταλλοι ἀπετελοῦντο ἐκ χλωριούχου νατρίου. Εἰς τὸ διηθήμα τῶν κρυστάλλων τούτων προσετέθη πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, ὅποτε τὸ χρῶμα κατέστη ἀνοικτῶς κίτρινον, διὰ νέας δὲ προσθήκης ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἀπεχωρίσθη ἐλαιώδης καστανέρυθρος στιβάς. Αὕτη παρελήφθη διὰ χλωροφορμίου, ἐξητιμίσθη ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ τὸ ὑπόλειμμα ἀφέθη πρὸς κρυστάλλωσιν. Ἐν τούτοις παρέμεινε ῥητινώδες ἔλαιον, ὅπερ διαλυόμενον εἰς διάφορα διαλυτικά μέσα (χλωροφόρμιον, ἀλκοόλην, τολουόλην) δὲν ἀπεχωρίζετο, ἀλλ' ἀπέδιδε γλοιῶδες διάλυμα προσκολλώμενον ἐπὶ τῶν δακτύλων, ἐξατμιζομένου δὲ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἀπέμενε σῶμα ἄμορφον καὶ ῥητινώδες.

Ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ χλωριούχου νατρίου ἀπεδείχθη ὅτι λαμβάνει μὲν χώραν ἀντιδρασις μεταξὺ τοῦ χλωριούχου βαλερυλίου καὶ τοῦ σαλικυλικοῦ νατρίου, πλὴν ὅμως εἶναι δυσχερὴς ὁ ἀποχωρισμὸς μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀνοργάνου ἄλατος τῆς σχηματισθείσης ὀργανικῆς ἐνώσεως καὶ ἡ ἀπομόνωσις ταύτης ἀπὸ τῶν ἄλλων ἐν περισσεῖα προστεθέντων ὀργανικῶν σωμάτων (χλωριούχου βαλερυλίου καὶ σαλικυλικοῦ ὀξέος). Ἐνεκα τούτου ἀπεφασίσθη ἡ ἐγκατάλειψις τοῦ βαλερυλίου καὶ ἡ δοκιμὴ συμπυκνώσεως τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βαλεριανικοῦ ὀξέος μετὰ σαλικυλικοῦ ὀξέος, χρησιμοποιομένου ὡς συμπυκνωτικοῦ μέσου τοῦ βαλεριανικοῦ νατρίου.

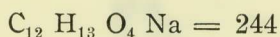
II. ΠΕΙΡΑΜΑ. — Ἰσα ποσὰ ἀνυδρίτου ἰσοβαλεριανικοῦ ὀξέος καὶ σαλικυλικοῦ ὀξέος συνετάκησαν ἐντὸς σιδηρᾶς κάψης μετ' ἐσμιλτωμένων ἐσωτερικῶν παρεῖων, παρουσίᾳ ἀνύδρου βαλεριανικοῦ νατρίου. Ἡ σύντηξις ἐγένετο ἐπὶ ἀμμολούτρου εἰς θερμοκρασίαν 125° — 128° ἐπὶ μίαν ὥραν. Μετὰ τὴν ψύξιν τὸ τήγμα ἦτο βαθέως καστανόχρουν καὶ σιροπιώδους συστάσεως. Διαρκούσης τῆς θερμάνσεως ἀνεδίδοντο ἀτμοὶ ὀξίνου ἀντιδράσεως, οἵτινες ἀνεγνωρίσθησαν ὡς προερχόμενοι ἐκ βαλεριανικοῦ ὀξέος. Τὸ ἥμισυ τοῦ ληφθέντος τήγματος ἀφέθη καὶ πάλιν ἐπὶ 1/2 ὥραν ἐπὶ τοῦ ἀμμολούτρου αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ὀλίγον κατ' ὀλίγον μέχρις 140°. Τὸ τήγμα καθίστατο ὅλον ἐν μᾶλλον παχύρρευστον, μέχρις οὗ τέλος ἐλήφθη μᾶζα στερεά.

Τὸ πρῶτον ἥμισυ τοῦ τήγματος, τὸ ληφθὲν εἰς θερμοκρασίαν 125° — 128° διελύθη ἐν χλωροφορμίῳ. Τὸ διάλυμα παρουσιάζον ἀσθενῆ φθορισμὸν ἀφέθη πρὸς κρυστάλλωσιν, ἧς μὴ ἐπελθούσης, ἐξητιμίσθη τὸ χλωροφόρμιον, ὅτε ἀπέμεινεν ἔλαιον βαθέως καστανόχρουν ἀπαρτιζόμενον ἐκ διαφόρων μιγμάτων μὴ ἀποχωριζομένων εὐκόλως.



Ἐξήκωτον τὸ εἰς 140° ληφθὲν τῆγμα παρελήφθη διὰ χλωροφορμίου, ὁπότε ἐσηματίσθη λευκο-κιτρινίζον κρυσταλλικὸν ἕξιμα, ὅπερ διηθήθη καὶ ἐξεπλύθη καλῶς, ἐβράσθη μετὰ νέου ποσοῦ χλωροφορμίου, διηθήθη καὶ πάλιν καὶ ἐξηράνθη εἰς 40° — 50°. Ἐπὶ τοῦ ληφθέντος σώματος ἐγένετο προσδιορισμὸς σημείου τήξεως, ὅπερ δὲν ἦτο σταθερὸν καθ' ὅσον ἢ τήξις ἤρχιζε μὲν εἰς 180°, καθίστατο δὲ μὴ τελεία μόνον εἰς 235°.

Τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ σώματος προσδιορισθὲν κατὰ τὴν μέθοδον Landsberger εὑρέθη 212, ἧτοι ἀντιστοιχοῦν περίπου εἰς τὸν τύπον:



Ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις τῆς ληφθείσης οὐσίας παρουσίασε πλείστας δυσχερείας λόγῳ τοῦ λίαν δυσκαύστου τοῦ προϊόντος<sup>1</sup>.

Ἐγένοντο πλείστοι προσδιορισμοὶ ἀνθρακος καὶ ὑδρογόνου, ὧν τὸν μέσον ὄρον ἀναγράφωμεν κατωτέρω. Κατ' ἀρχὰς ἐγένετο ἡ καύσις ἐντὸς σωλήνος ἐκ δυστήκτου ὑάλου πλήρους ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ὡς συνήθως. Ἐπειδὴ ὅμως ἡ καύσις τῆς ὀργανικῆς οὐσίας ἦτο καὶ βραδυτάτη καὶ ἀτελεστάτη ἐχρησιμοποίησαμεν σωλήνα πληρωθέντα, ὡς κατωτέρω ἀναφέρεται, διὰ χρωμικοῦ μολύβδου.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ ἀλκαλιοῦχοι ὀργανικαὶ ἐνώσεις καταλείπουσι διὰ πυρῶσεως τὸ ἄλκαλι ὑπὸ μορφήν ἀνθρακικοῦ ἄλατος, καθ' ὅσον τοῦτο εἶναι πυρομόνιμον. Πρὸς διάσπασιν τοῦ ἠνωμένου τούτου ἀνθρακικοῦ ὀξέος χρησιμοποιεῖται ὁ χρωμικὸς μολύβδος, ὅστις μετὰ τῶν ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων παρέχει ἀνθρακικὸν μολύβδον διασπώμενον εἰς ὀξειδίου μολύβδου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Ἐπομένως ὁ χρωμικὸς μολύβδος χρησιμοποιεῖται ὑπὸ μορφήν κόνεως.

Πλήρωσις τοῦ σωλήνος. Κατ' ἀρχὰς τίθεται μικρὰ ποσότης χρωμικοῦ μολύβδου ἐν τῷ σωλήνῳ (3 ἑκ.). Εἶτα προστίθεται εἰς τὴν ἐν φιαλίδῳ σταθμίσεως ἐπακριδῶς ζυγισθεῖσαν οὐσίαν τόση ποσότης χρωμικοῦ μολύβδου, ὥστε τὸ μίγμα μετὰ τὴν πωμάτισιν τοῦ φιαλιδίου ν' ἀνακινῆται καλῶς. Τὸ μίγμα φέρεται διὰ χωνίου ἐν τῷ σωλήνῳ, τὰ δὲ τελευταῖα ἔχγη αὐτοῦ ἀπομακρύνονται ἐκ τοῦ φιαλιδίου διὰ χρωμικοῦ μολύβδου τρις ἢ τετράκις. Ὁ ἐν τῷ σωλήνῳ ὑποληφθεὶς χώρος πληροῦται δι' ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Δι' ἐπιτρούσεως τοῦ σωλήνος, ἰδίᾳ ἐπὶ τοῦ ὑπὸ τοῦ χρωμικοῦ μολύβδου κατεχομένου χώρου, λαμβάνεται φροντὶς ὅπως μὴ ἐπέλθῃ τελεία ἀπόφραξις τοῦ σωλήνος, ἵνα μὴ παρακωλύηται ἡ διόδος τοῦ ἀέρος.

<sup>1</sup> Μικρὸν μέρος τῆς οὐσίας πυρῶθην ἐπὶ ἐλάσματος ἐκ λευκοχρύσου ἐτάκη ἀπανθρακωθὲν ἐν μέρει. Ἡ τελεία ἀπανθράκωσις ἐπῆλθε μόνον μετὰ πάροδον λεπτῶν καὶ μετὰ ἰσχυρὰν πύρωσιν. Τὸ ἀπομείναν ὑπόλειμμα, ὅπερ ἦτο τελείως λευκόν, ἀνέβραζε διὰ προσθήκης σταγόνων ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀπέβιδε θετικὴν τὴν ἀντιδρασιν τοῦ νατρίου διὰ πυραντιμονικοῦ καλίου ὀξίνου, πρὸς δὲ τὴν κιτρινὴν χαρακτηριστικὴν φλόγα εἰς τὸν λύχον Bunsen.

Ἡ χρῆσις τοῦ χρωμικοῦ μολύβδου ἐνδείκνυται οὐχὶ μόνον ἐπὶ ἀλκαλιούχων ἐνώσεων, ἀλλ' ἐπὶ πασῶν τῶν δυσκαύστων ὀργανικῶν οὐσιῶν.

Κατωτέρω παραθέτομεν τὰ ἀποτελέσματα τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως :

|    | Θεωρητικῶς ὑπολογισθέντα<br>διὰ τὸν τύπον $C_{12}H_{13}O_4Na$ | Ἐυρεθέντα |
|----|---|-----------|
| C. | 59.00   | 53.72     |
| H. | 5.32  | 4.85      |
| O. | 26.26   |           |
| Na | 9.42  | 11.22     |
|    | 100.00  |           |

Ὡς ἐκ τοῦ μοριακοῦ βάρους καὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως ἐμφαίνεται, τὸ ληφθὲν σῶμα δὲν ἦτο ἐνιαῖον, ἀλλὰ περιεῖχε καὶ ἄλλας συμπαρομαρτούσας ξένας οὐσίας, πιθανώτατα δὲ βαλεριανικὸν νάτριον, ὅπερ προσετέθη ἀρχικῶς ὡς συμπυκνωτικὸν μέσον.

Πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ ἀτόπου τούτου ἐγένετο νέα σειρά πειραμάτων, καθ' ἣν οὐδὲν συμπυκνωτικὸν μέσον ἐχρησιμοποιήθη, ἀλλ' ἡ συμπύκνωσις ἐγένετο ὑπὸ πίεσιν. Διὰ ταύτης ἐφαντάσθημεν ὅτι ἡ ἀπόσπασις ἀφ' ἐνὸς μὲν τοῦ ἐνὸς μορίου ἰσοβαλεριανικοῦ ὀξέος καὶ ἡ συμπύκνωσις ἀφ' ἐτέρου τῆς ἄλλης ρίζης τοῦ ἰσοβαλεριανικοῦ ὀξέος, θὰ ἐγένετο εὐχερεστέρα.

III. ΠΕΙΡΑΜΑ. — 10 γρ. τοῦ ἀνυδρίτου ἀνemiχθησαν μετὰ 7 γρ. σαλικυλικοῦ ὀξέος κατ' ἀναλογίας ἀντιστοίχους πρὸς τὰ μοριακὰ αὐτῶν βάρη ἐντὸς φιάλης μετὰ παχέων τοιχωμάτων πωματιζομένης καλῶς. Ἡ φιάλη ἐτοποθετήθη ἐντὸς αὐτοκαύστου, καὶ μετὰ ἐρμητικῆν φραξίν τούτου, ἐθερμάνθη εἰς 120° ὑπὸ πίεσιν 4 ἀτμοσφαιρῶν ἐπὶ 4 ὥρας. Τὸ προκῦψαν τῆγμα διελύετο εὐκόλως εἰς αἰθέρα, δυσκολώτερον δὲ εἰς χλωροφόρμιον. Ἐκ τοῦ αἰθερικοῦ καὶ χλωροφορμιακοῦ διαλύματος ἀπεβάλλετο μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τῶν διαλυτικῶν μέσων σαλικυλικὸν ὀξύ. Ἐπομένως οὐδεμία ἀντίδρασις εἶχε λάβει χώραν.

IV. ΠΕΙΡΑΜΑ. — Εἰς τὰς αὐτὰς ἀναλογίας ἐθερμάνθη ἐκ νέου τὸ μίγμα ἀναβιβασθείσης τῆς θερμοκρασίας εἰς 140° καὶ τῆς πίεσεως εἰς 6 ἀτμοσφαιράς. Ὅμοίως νέον μίγμα ἐθερμάνθη ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους μετὰ προσθήκην ὅμως 1 γρ. βαλεριανικοῦ νατρίου. Μετὰ θέρμανσιν ἑκατέρων τῶν μιγμάτων ἐπὶ 6 ὥρας προέκυψαν εἰς ἀμφοτέρα τὰ πειράματα τὰ αὐτὰ προϊόντα. Ἀνέδιδον δηλαδὴ ἀμφοτέρα τὴν ὁσμὴν τῆς φαινόλης, δι' ἀναταράξεις δὲ αὐτῶν μετὰ χλωροφορμίου, ἀπέμενον ἐλαιῶδες σῶμα, ὅπερ ἐξετασθὲν περαιτέρω λεπτομερέστερον εὐρέθη συνιστάμενον ἐκ φαινόλης. Τὸ χλωροφορμιούχον διάλυμα ἀπέδιδε, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ χλωροφορμίου, σαλικυλι-



κόν οξύ. Ἐπίσης εἰς ἀμφοτέρω τὰ προκύψαντα προϊόντα ἠδυνήθημεν ν' ἀνιχνεύσωμεν σαλόλην. Ἐπομένως κατὰ τὴν ἐντονωτέραν θέρμανσιν ὑπὸ πίεσιν, μέρος μὲν τῶν συστατικῶν παραμένει ἀναλλοίωτον, μέγα μέρος τοῦ σαλικυλικοῦ οἷος διασπώμενον μεταπίπτει εἰς φαινόλην, μικρὸν δὲ μέρος μετὰ τῆς σχηματιζομένης φαινόλης ἀποδίδει σαλόλην. Οὔτε λοιπὸν ἢ χρησιμοποίησις τῆς πίεσεως ἠδύνατο νὰ συμβάλλῃ πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ ἡμετέρου σκοποῦ, δι' ὃ καὶ ἐσκέφθημεν νὰ χρησιμοποίησωμεν ἄλλο συμπυκνωτικὸν μέσον, δραστικώτερον μὲν κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν, μὴ λαμβάνον ὅμως μέρος εἰς ταύτην, μηδὲ παρεμποδίζον διὰ παραμονῆς αὐτοῦ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ προκύπτοντος σώματος.

Καὶ ὡς τοιοῦτον ἐξελέξαμεν τὸ πυκνὸν θεικὸν οἷον.

V. ΠΕΙΡΑΜΑ. — 7 γρ. σαλικυλικοῦ οἷος ἐμίχθησαν μετὰ 12 γρμ. ἀνυδρίτου τοῦ βαλεριανικοῦ οἷος καὶ 0,05 γρ. πυκνοῦ θειικοῦ οἷος καὶ τὸ μίγμα ἐθερμάνθη ἐπὶ 4 ὥρας ἐπὶ ἀμμολούτρου εἰς 150°. Κατὰ τὴν θέρμανσιν παρατηρήθη ἄθροα ἔκλυσις ἀτμῶν, ὁσμῆς χαρακτηριστικῆς τοῦ βαλεριανικοῦ οἷος. Μετὰ τὴν παρέλευσιν τῶν 4 ὥρῶν, τὸ προϊόν ἀπετέλεσε πυκνόρρευτον σκοτεινόχρουν ὑγρὸν. Διελύετο τελείως εἰς χλωροφόρμιον καὶ τολουόλην. Εἰς τὸ διὰ τολουόλης διάλυμα προσετέθη ἀλκοολικὸν διάλυμα καυστικοῦ νάτρου μέχρις ἐξουδετερώσεως τοῦ θειικοῦ οἷος, ὅτε κατέπεσε λευκὸν κρυσταλλικὸν ἕζημα ἀποτελούμενον ἐκ θειικοῦ νατρίου. Διηθήθη καὶ τὸ διήθημα, ὅπερ εἶχεν ὁσμὴν ὑπενθυμιζουσάν πως τὴν τῆς θυμόλης, ἀφέθη πρὸς κρυστάλλωσιν. Κατέπεσε λευκὸν κρυσταλλικὸν ἕζημα, ὅπερ μετὰ τὴν διήθησιν καὶ τελείαν ἔκπλυσιν διὰ τολουόλης, διελύθη κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην. Διηθήθη καὶ τὸ διήθημα ἀφέθη πρὸς κρυστάλλωσιν. Κατέπεσε καὶ πάλιν λευκὸν κρυσταλλικὸν ἕζημα, ὅπερ ἀνεκρυσταλλώθη δις ἐξ ἀπολύτου ἀλκοόλης.

Μετὰ τὸ ἐπιτυχὲς τοῦτο πείραμα παρεσκευάσθη κατὰ τὰς αὐτὰς ἀναλογίας ἀρκετὴ ποσότης ὑλικοῦ πρὸς πληρεστέραν μελέτην τούτου καὶ προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν αὐτοῦ.

Ὡς ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως καὶ τῶν ἀριθμῶν τῶν λοιπῶν σταθερῶν ἐξάγεται, πρόκειται περὶ τοῦ βαλερυλοσαλικυλικοῦ οἷος, εἰς τὸ ὁποῖον ἔχει ἀντικατασταθῆ τὸ ὕδρογόνον τῆς καρβοξυλικῆς ρίζης ὑπὸ νατρίου.

Μέρος τῆς ληφθείσης οὐσίας πυρωθὲν ἐπὶ ἐλάσματα ἐκ λευκοχρύσου ἐκαίετο ἐκλυομένων ἀτμῶν φαινόλης. Κατελείπετο ἐλάχιστον λευκὸν ὑπόλειμμα, ὅπερ ἀνέβραζε δι' ὕδροχλωρικοῦ οἷος καὶ ἔδιδε τὴν ἀντίδρασιν τοῦ νατρίου δι' ὀξίνου πυρραντιμονικοῦ καλίου ὡς καὶ τὴν χαρακτηριστικὴν κιτρίνην χροιάν εἰς τὴν φλόγα τοῦ Bunsen. Τὸ σημεῖον τήξεως, ἂν καὶ μὴ σαφῶς καταφαινόμενον, ἠδυνήθη νὰ καθορισθῆ μεταξύ 233° — 236°.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ M. B. ἐχρησιμοποιήθη ἡ συσκευή τοῦ Landsberger, καὶ ὡς διαλυτικὸν μέσον ἡ ἀπόλυτος ἀλκοόλη M. B. = 227. Κατωτέρω παρατίθεται πίναξ ἐμφαίνων τὰ ἀποτελέσματα τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως ἐν συγκρίσει μὲ τὴν θεωρητικὴν περιεκτικότητα τῆς οὐσίας εἰς C, H, O, Na.

|      | Θεωρητικὴ % σύνθεσις<br>συνφώνως τῆ τύπῃ $C_{12}H_{13}O_4Na$ | Ἐδρεθέντα<br>ἀποτελέσματα |
|------|--|---------------------------|
| % C  | 59.00  | 57.53                     |
| » H  | 5.32   | 5.02                      |
| » O  | 26.26  | 27.92                     |
| » Na | 9.42   | 9.53                      |
|      | 100.00   | 100.00                    |

Σημειωτέον ὅτι εἰς ὀλόκληρον τὴν σειρὰν τῶν γενομένων ἀναλύσεων ἀπεδόθησαν τιμαὶ ἄνθρακος καὶ ὕδρογόνου πάντοτε κατώτεροι τῶν θεωρητικῶς ὑπολογισθεισῶν. Τοῦτο προέρχεται ἐκ τοῦ ὅτι λόγῳ τοῦ δυσκαύστου τῆς οὐσίας, καίτοι ἐχρησιμοποιήθη καὶ πάλιν χρωμικὸς μόλυβδος, παραμένει φαίνεται μικρὸν μέρος τοῦ ἄνθρακος ἐντὸς τοῦ σωλήνος μὴ ἐπαρκούσης τῆς ἐντάσεως τῆς φλογὸς τῆς καμίνου πρὸς πλήρη καῦσιν αὐτοῦ.

*Ἰδιότητες.* Κρυσταλλικὴ κόνις, γεύσεως μᾶλλον γλυκίζουσης, ὀσμῆς ἰδιαζούσης, τηχομένη εἰς 233°—236°. Διαλύεται εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην εὐχερῶς, ἐπ' ἐλάχιστον δὲ εἰς τολουόλην, χλωροφόρμιον καὶ αἰθέρα.

Τέλος πρὸς ἐπίτευξιν παρασκευῆς τοῦ ἐλευθέρου βαλερυλοσαλικυλικοῦ ὀξέος ἐγένετο καὶ τελευταῖον πείραμα, καθ' ὃ ἐλήφθησαν αἱ αὐταὶ ποσότητες κατὰ τὴν αὐτὴν ἀναλογία καὶ ἐθερμάνθησαν ἐπὶ 6 ὥρας εἰς 150°. Ἐλήφθη καὶ πάλιν σκοτεινόχρουν ἐλαιῶδες τῆγμα, ὅπερ διελύθη εἰς τολουόλην. Τὸ ληφθὲν διάλυμα ἀπεχρωματίσθη διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος, ἐξητιμίσθη μετὰ τὴν διήθησιν τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς τολουόλης ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ τὸ ὑπόλοιπον ἀφέθη ἐν ψυκτικῷ μίγματι πρὸς κρυστάλλωσιν. Κατέπεσε κιτρινόλευκον ἄμορφον ἔζημα, ὅπερ, ἀφοῦ διηθήθη καὶ ἐξεπλύθη καλῶς, διελύθη εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην, ἐπανεδιηθήθη ἐκ τοῦ παραμείναντος ἀδιαλύτου καὶ τὸ διήθημα ἀφέθη πρὸς κρυστάλλωσιν. Τὸ καταπέσαν λευκὸν πλεόν ἔζημα ἀνεκρυσταλλώθη δις ἐξ ἀπολύτου ἀλκοόλης καὶ εἰς τὸ καθαρὸν πλεόν προῖον ἐπροσδιορίσθησαν αἱ ἀκόλουθοι σταθεραί.

Σ. T. = 225°

M. B. = 218



## ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

|       | °/ο Θεωρητική<br>σύνθεσις | Ευρεθέντα<br>αποτελέσματα |
|-------|---------------------------|---------------------------|
| °/ο C | 64.86                     | 63.92                     |
| » H   | 6. 3                      | 5.85                      |
| » O   | 28.84                     | 30.23                     |
|       | <hr/> 100.00              | <hr/> 100.00              |

Καί ένταυθα παρουσιάζονται αί τιμαί άνθρακος και ύδρογόνου κατώτεραι τών θεωρητικώς ύπολογισθέντων. Τοϋτο όφείλεται και πάλιν εις τό δύσκαυστον τής ούσίας καιτοι άνεμίχθη και ένταυθα αύτη μετά χρωμικου μόλυδδου. Φαίνεται ότι μικρόν μέρος του άνθρακος παραμένει έν τή σωλήνι μή καιόμενον.

*Ιδιότητες.* Φυλλίδια λευκά λιπόδους άφής, γεύσεως κατ' άρχάς πικράς και είτα γλυκιζούσης, όσμής ύπενθυμιζούσης τήν βαλεριάναν, τηκόμενα εις 225°. Διαλύονται εύχερώς έν άπολύτῳ άλκοόλῃ, έπ' έλάχιστον δέ έν χλωροφορμίῳ και αιθέρι.

Ώς έκ τών άποτελεσμάτων τών τελευταίων δύο πειραμάτων έξάγεται, έπετεύχθη ή παρασκευή δύο νέων σωμάτων, (άφ' ένός μεν του έλευθέρου βαλερυλοσαλικυλικου όξέος, άφ' έτέρου δέ του μετά νατρίου άλατος τούτου), άτινα έν τή βιβλιογραφία μέχρι σήμεραν τουλάχιστον δέν ανεγράφησαν.

Κατά πόσον τά δύο νέα παρασκευάσματα δύνανται να χρησιμοποιηθώσιν επιτυχώς έν τή θεραπευτική άφίεται εις τήν βραδυτέραν φαρμακολογικήν έξέτασιν τών σωμάτων, ως και εις τήν κλινικήν παρατήρησιν. Από χημικής άπόψεως έξετάζοντες τά δύο νέα σκευάσματα και συγκρίνοντες ταϋτα προς σκευάσματα παρεμφερή, από πολλου ήδη έν χρήσει, δικαιούμεθα να έλπίζωμεν ότι και τά ύφ' ήμῶν παρασκευασθέντα θέλουσιν αποδώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα έν τή θεραπευτική.

## ZUSAMMENFASSUNG

Auf Anregung des Vorstehers der pharmaz. Abteilung der Athener Universität Prof. Dr. E. Emmanuel versuchten wir — unter Annahme der wichtigen Rolle die der Baldrian einerseits und die Salicylsäure andererseits in die Therapeutik spielen — unter Benutzung dieser beiden ein neues pharmaz. Präparat darzustellen.

Durch die ausserordentlich grosse Verwendung des Aspirins, dessen Darstellung auf die Veresterung des Anhydrides der Essigsäure und der Salicylsäure beruht, angeregt, dachten wir durch analoge Arbeit sicher an das entsprechende Kondensationsprodukt: die Valerylsalicylsäure, zu gelangen.

Zwar wird überall in die Literatur angedeutet dass analog der Darstellung des Aspirins auch die übrigen Kondensationsprodukte der Salicyl-

säure und den höheren Fettsäuren hergestellt werden; eine praktische Verwendung aber der Valerylsalicylsäure fanden wir nirgends. Daher stellten wir verschiedene Versuche gemäss der Vorschriften über Darstellung des Aspirins auf, ohne aber auf befriedigende Resultate zu gelangen.

Wir beobachteten nämlich dass wir bei Anwendung des wasserfreien valeriansauren Na. als Kondensationsmittel zu einem Endprodukt gelangten, aus dem man schwer die entstandene Valerylsalicylsäure isolieren könnte. Ebenfalls scheiterten die Versuche bei Anwendung von hoher Temperatur oder gar Drucke. Das Endprodukt war ein Gemisch bestehend aus den Ausgangsprodukten und verschiedenen Spaltungs- oder Kondensationsprodukten, wie Phenol, Salol z. z.

Daher wandten wir uns nach anderen Kondensationsmitteln und wählten schliesslich die conc.  $H_2SO_4$ .

Nach Herstellung grösserer Mengen Valeriansäureanhydrides schlugen wir folgende Arbeitsmethode vor:

Berechnete Mengen Anhydrides und Salicylsäure wurden 4 Stunden lang auf  $150^\circ$  auf dem Ölbad mit der entsprechenden Menge conc.  $H_2SO_4$  erhitzt. Das Kondensationsprodukt stellte eine dickflüssige dunkle Flüssigkeit dar, die in Toluol leicht löslich war. Die erhaltene Lösung wurde mittels alkoholischer Natronlauge neutralisiert, von dem ausgeschiedenen Natriumsulfat filtriert und das Filtrat der Kristallisation überlassen. Es wurde ein kristallinisches Pulver ausgeschieden das zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Um die freie Säure zu gewinnen wurde die oben erwähnte im Toluol erhaltene dunkle Lösung mittels Knochenkohle entfärbt und das blanke Filtrat der Kristallisation überlassen. Wir erhielten einen weissgelben amorphen Niederschlag, der zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die reine Valerylsalicylsäure stellt weisse fettige Blättchen dar, von charakteristischem Geruch und Geschmacke F. P.  $225^\circ$ . Leichtlöslich in absolutem Alkohol und Toluol. M. G. 218 (Landsberger's Molekulargewichtbestimmungsapparat) Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate.

| Nariumsalz der Valerylsalicylsäure |         | Freie Valerylsalicylsäure |
|------------------------------------|---------|---------------------------|
| C                                  | 57,53 % | 63,92 %                   |
| H                                  | 5,02 %  | 5,85 %                    |
| O                                  | 27,92 % | 30,23 %                   |
| Na.                                | 9,53 %  | —                         |

Aus den Zahlen der Elementaranalyse und des M. G. ergibt sich folgende Formel der Valerylsalicylsäure  $C_{12}H_{14}O_4$  bzw. des Na salzes  $C_{12}H_{14}O_4Na$ .

Das erhaltene Präparat— dem wir den Namen Valerosalin erteilten — wird nächstens, nach seiner pharmakolog. Untersuchung, auch medizinisch



geprüft. Wir behalten uns vor die Resultate der klinischen Beobachtungen nächstens bekannt zu machen.

**ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.** — "Ἐρευνα τῶν σπερμάτων Πεύκης τῆς ἡμέρου (Pinus Pineae) ὑπὸ κ. *A. Μαρανῆ*. Ἔργασία ἐκτελεσθεῖσα ἐν τῷ ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ καὶ Καθηγητοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ ἐργαστηρίῳ τῆς Φαρμακευτικῆς Χημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Πανεπιστημίου.

Εἶναι γνωστὴ ἡ παρ' ἡμῖν, ὡς τροφίμου χρήσις τῶν σπερμάτων Πεύκης τῆς ἡμέρου, καὶ ἡ ἀντίληψις ἦν περὶ τούτου ἔχει σχηματίσει ὁ λαός, ὡς λίαν θρεπτικῆς οὐσίας.

Καθ' ὅσον ὅμως ἠρεύνησα ἅπασαν τὴν γνωστὴν μοι βιβλιογραφίαν, οὐδαμῶς ἀνεῦρον σχετικῶς πρὸς τὴν σύστασιν καὶ τὴν χρησιμοποίησιν τούτων, πλὴν ἐλαχίστων ἀναφερομένων ἐν τῷ ὑπὸ τὸν τίτλον (Huiles Vegetales) βιβλίῳ τοῦ H. Jummelle. Ἐκ τῶν λόγων τούτων ὀρμώμενος προέβην εἰς τὴν ἐξέτασιν τούτων, ὡς καὶ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν τοῦ κυριωτέρου συστατικοῦ αὐτῶν, τοῦ ἐλαίου.

Ἡ Πεύκη ἢ Πίτυς ἢ ἡμερος (Pinus-Pinea, Pin Parasol) κοινῶς κουκουναριά ἢ στροφιλιὰ, ἀνήκει εἰς τὴν τάξιν τῶν κωνοφόρων (conifera), εἶναι δένδρον μέγα, εὐθυτενέστατον μετὰ κανονικωτάτης κόμης, σφαιροειδοῦς μὲν ἐφ' ὅσον εἶναι νεαρόν, μορφῆς δὲ ἀλεξιβροχίου βραδύτερον (δι' ὃ καὶ γαλλιστὶ Pin Parasol ὀνομάζεται).

Τὸ χρῶμα τοῦ φλοιοῦ τῆς εἶναι λευκοτεφρόχρουν, πρὸς τὴν βάσιν, καὶ ἀνοικτὸν ἐρυθρωπὸν, πρὸς τὸ ἀνώτατον μέρος, ἔχει ξύλον πτωχὸν εἰς ῥητίνην μετὰ ἐρυθροκαστανοχρόου καρδιοξύλου (Kernholz).

Τὸ μῆκος τῶν βελονῶν τῆς εἶναι 10 ἐ. μ. ἀνοικτοπρασίνου χρώματος, ἰσχυρῶς περιεστραμμέναι καὶ ἀνὰ δύο ἐπὶ τῶν βραχυκλάδων τοποθετημέναι, ζῶσι δὲ 4 — 5 ἔτη.

Οἱ ὀφθαλμοὶ εἶναι μικροί, τὰ λέπια δὲ τούτων εἶναι ἀνοικτοκαστανόχρα· ἐκ τῶν ἀνθέων τῆς τὰ μὲν ἄρρενα φέρονται πολυάριθμα εἰς τὸ κατώτατον μέρος, ἐνῶ τὰ θήλεα εἰς τὸ ἄκρον τῶν βλαστῶν μονήρη ἢ κατὰ ζεύγη πρασινοκίτρινα καὶ μετὰ ὠραίων ῥαβδώσεων καθέτως ἀφιστάμενα (καρπόφυλλα).

Ἄνθει κατὰ τὸν Ἀπρίλιον καὶ Μάϊον.

Ὁ καρπὸς τῆς Pinus Pineae εἶναι κῶνος ὅστις διὰ τὴν ὀριμάσῃ ἀπαιτεῖ ὀλόκληρον τριετίαν. Τὸ πρῶτον ἔτος ἔχει τὸ μέγεθος τοῦ καρῦου (πρασινωπὸν), τὸ δευτερον ἔτος λαμβάνει τὸ μέγεθος ὄρου, καὶ τὸ τρίτον ἔτος τὸ μέγεθος κοκοκαρῦου (καστανόχρου) ἐμφαινομένης τῆς ὀριμάσεως διὰ τῆς πρασίνης ἀποφύσεως καὶ τεφροχρόου ὀμφαλοῦ του.