

a rédigé sa note sans savoir que le théorème en question avait déjà été traité et il n'a eu connaissance de l'existence du travail (écrit en grec) de M. Kritikos que par une lettre que je lui ai adressée à la fin décembre 1931. Il a tout de suite reconnu avec la plus grande courtoisie la priorité de M. Kritikos et c'est en plein accord avec lui que la note ci-dessus a été communiquée à notre Académie.

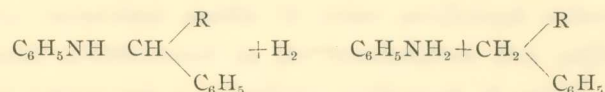
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ — Περί τῆς διασπάσεως τοῦ φαινυλο R — ανιλιδο-  
μεθανίου δι' ἀναγωγῆς, ὑπὸ Ἰωαν. Γαζοπούλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ  
κ. Ἀλ. Βουρνάζου.

Παραδείγματα διασπάσεως δεσμοῦ μεταξὺ ἀτόμων ἄνθρακος καὶ ἀζώτου συνα-  
τῶνται συχνὰ ἐν τῇ ὀργανικῇ Χημείᾳ. Οὕτω αἱ ἀμινοκετόναι διὰ καταλλήλου ὕδρο-  
γονώσεως παρέχουν ἀμινοπνεύματα καὶ ἀμμωνίαν, ὠρισμένης δὲ συνθέσεως τεταρτο-  
ταγεῖς ἀμῖναι διασπῶνται εἰς ἀμίνιας, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς δι' ἠλεκτρολύσεως  
διασπάσεως τοῦ ἰωδιούχου τριαλκυλοφαινυλαμμωνίου εἰς τριαλκυλαμίνιας καὶ βενζόλιον.

Ἡ ἐν τῇ παρουσίᾳ μελέτῃ δι' ὕδρογονώσεως διάσπασις τῆς δευτεροταγοῦς

ἀμίνης τοῦ γενικοῦ τύπου 
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$$
 παρουσιάζει τὸ ἰδιαίτερον ἐνδια-

φέρον ὅτι ἀναλόγως τῆς μεταβλητῆς ρίζης R παρέχει προϊόντα διασπάσεως ἀνήκοντα  
εἰς διαφόρους τάξεις. Ἡ διάσπασις αὕτη διατυποῦται διὰ τῆς ἐξῆς χημικῆς ἐξισώσεως.



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην λαμβάνεται πάντοτε τὸ αὐτὸ προϊόν διασπάσεως

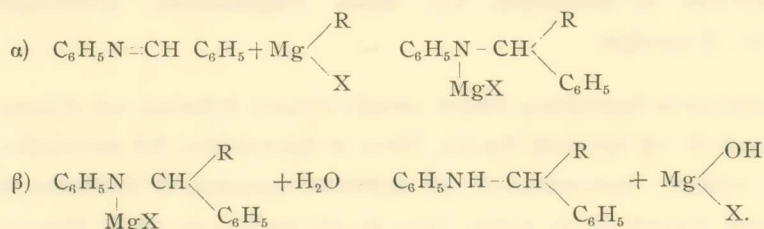
ἢ ἀνιλίνη καὶ τὸ μεταβλητὸν τοῦ γενικοῦ τύπου 
$$\text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Ἐὰν R εἶναι ἀλκύλιον τότε τὸ προϊόν τῆς διασπάσεως θὰ ἀνήκη εἰς τὰς  
ἐνώσεις τοῦ βενζόλιου μετὰ πλευρικῆς ἀλύσεως, ἐν αἷς ἡ ἀπλουστέρα θὰ εἶναι τὸ  
αιθυλοβενζόλιον, δεδομένου ὅτι  $\text{R} = \text{CH}_3$ .

Ἐὰν R εἶναι φαινύλιον, τότε λαμβάνονται ἐνώσεις τῆς σειρᾶς τοῦ διφαινυλίου.  
Ἐὰν τὸ φαινύλιον περιέχη πλευρικὴν ἄλλωσιν, τότε χρησιμοποιοιμένης καταλλήλου  
ἀλογονοῦχου ἐνώσεως, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς δευτερο-  
ταγοῦς ταύτης ἀμίνης, θὰ εἶναι δυνατὴ ἢ εἰς ὠρισμένην θέσιν σύνδεσις ἐνὸς ἐκ τῶν

δύο πυρήνων μετά τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος τοῦ μεθανίου· π. χ. χρησιμοποιοῦντες ο, μ, π, ἀλογονοῦχα τολύλια θὰ λάβωμεν τὸ ἀντίστοιχον ο, μ, π, τολυλοφαινυλομεθάνιον. Ἐὰν R εἶναι ναφθύλιον, τότε τὸ προϊόν τῆς διασπάσεως θὰ εἶναι τὸ φαινυλοναφθυλομεθάνιον. Τέλος ἐὰν R εἶναι βενζύλιον ἢ παράγωγον αὐτοῦ, τότε τὸ προϊόν τῆς διασπάσεως θ' ἀνήκη εἰς τὴν σειρὰν τοῦ διαφαινυλοαιθανίου.

Ἡ παρασκευὴ τῆς δευτεροταγοῦς ταύτης ἀμίνης ἐπιτυγχάνεται εὐκόλως κατὰ τὴν ἐν τῷ C 1905 σ. 1598 ἀναφερομένην μέθοδον δι' ἐπιδράσεως ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως ἐπὶ βενζαλανιλίνης κατὰ τὴν ἐξῆς γενικὴν μέθοδον:



Τὸ R ἐπομένως ἐξαρθᾶται ἐκ τῆς χρησιμοποιουμένης ἀλογονοῦχου ρίζης κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς Grignard. Ἡ ἀναγωγὴ τῆς ληφθείσης οὔτω βάσεως γίνεται κατὰ γενικὸν κανόνα ὡς ἐξῆς: Μεταβάλλεται αὕτη πρῶτον εἰς ὑδροχλωρικὸν ἄλας καὶ διαλύεται ἐν ὀρισμένην ποσότητι οἰνοπνεύματος. Μετὰ ταῦτα προστίθεται ἀνάλογον ποσὸν πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀνάγεται ἐν θερμῷ ὑπὸ ἀμαλγάματος ψευδαργύρου. Ἐκ τοῦ ληφθέντος προϊόντος δι' ἀραιώσεως δι' ὕδατος ἀποβάλλεται ἐλαιῶδες ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζεται καὶ ζέεται μετὰ διαλύματος καυστικῆς νάτρου. Μετὰ ταῦτα ἐκχυλίζεται τοῦτο δι' αἰθέρος ἐκπλύνεται καλῶς δι' ἀραιῶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς μὴ διασπασθείσης βάσεως καὶ ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ αἰθέρος δι' ἀποστάξεως λαμβάνεται ἡ ἀναμενομένη ἔνωσις.

Οὔτω ἐλήφθη ἐκ τοῦ διφαινυλοανιλιδομεθανίου τὸ διαφαινυλομεθάνιον. Ἐκ τοῦ φαινυλο-α-ναφθυλο-ἀνιλιδομεθανίου τὸ φαινυλοναφθυλομεθάνιον.

Πρὸς συμπλήρωσιν τῆς μελέτης ταύτης ἐπιφυλασσόμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν διάσπασιν ταύτην κατ' ἀνάλογον τρόπον καὶ ἐπὶ ἄλλων ἐνώσεων.

#### ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΝ

Ἐξοχλωρικὸν ἄλας τοῦ διφαινυλο-ανιλιδο-μεθανίου.—Εἰς 40 κέ. ἀπολύτου αἰθέρος προστίθενται 3,6 γρ. ρινίσματα μαγνησίου καὶ μικρὸς κρυστάλλος ἰωδίου. Εἶτα προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 12 κέ. βρωμιοβενζολίου καὶ μετὰ τὴν διάλυσιν σχεδὸν ὀλοκλήρου τοῦ ποσοῦ τοῦ προστεθέντος μαγνησίου θερμαίνεται τὸ διάλυμα ἐπὶ  $\frac{3}{4}$  τῆς ὥρας περίπου ἐπὶ ἀτμολούτρου. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο προστίθενται 25 γρ. ξηρᾶς βενζαλανιλίνης, παρασκευάζεται δὲ ἡ βενζαλανιλίνη κατὰ τὸν συνήθη τρόπον διὰ μίξεως ἐνὸς μορίου ἀνιλίνης μεθ' ἐνὸς μορίου βενζαλ-

δεύδης προσφάτως αποσταθμισῶν. Ὁ καθαρισμὸς αὐτῆς γίνεται δι' ἐκπλύσεως δι' ὀλίγου οἴνοπνεύματος.

Μετὰ τὴν προσθήκην τῆς βενζαλανιλίνης θερμαίνεται ἡ φιάλη ἐπὶ ἀτμολούτρῳ ἐπὶ μίαν ὥραν καὶ μετὰ τὴν ἐκδιώξιν τοῦ αἰθέρος ἐξακολουθεῖ ἡ θέρμανσις ἐπὶ μίαν εἰσέτι ὥραν. Τὸ ληφθὲν πολτῶδες ὑγρὸν ἀποσυντίθεται δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἀποχωρίζεται καὶ ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος. Πρὸς καθαρισμὸν τοῦ ληφθέντος ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος ἀναταράσσεται τοῦτο καλῶς ἐν διαχωριστικῇ χοάνῃ μετὰ πυκνῆς ἀμμωνίας καὶ διαλύματος χλωριούχου ἀμμωνίου, παραλαμβάνεται ἡ ἀκάθαρτος ἐλευθέρᾳ βάσις δι' αἰθέρος καὶ ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Ἐκ τοῦ αἰθεριούχου τούτου διαλύματος καταβυθίζεται τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας διὰ προσθήκης διαλύματος ὑδροχλωρίου ἐν οἴνοπνεύματι (περίπου 12 γρ. ὑδροχλωρίου εἰς 40 κέ. οἴνοπνεύματος). Τὸ ληφθὲν ὑδροχλωρικὸν ἄλας διηθεῖται καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου.

*Ἀναγωγή τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος τοῦ διφαινυλοανιλιδομεθανίου.*— Εἰς φιάλην μὲ κάθετον ψυκτῆρα διαλύονται ἐντὸς 50 κέ. οἴνοπνεύματος 17 γρ. ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος, προστίθενται 100 κέ. πυκνοῦ ὑδροχλωρίου καὶ 50 γραμμάρια ἀμαλγάματος ψευδαργύρου. Τὸ ἀμάλγαμα τοῦ ψευδαργύρου παρασκευάζεται διὰ προσθήκης 50 γρ. μικρῶν τεμαχίων ψευδαργύρου εἰς ὕδαρὲς διάλυμα 5% χλωριούχου ὑδραργύρου. Ἀφοῦ ἀφεθῆ τοῦτο ἐπὶ μίαν ὥραν ἀναταρασσόμενον ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν, ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὡς ἄνω παρασκευασθέντος ἀμαλγάματος τοῦ ψευδαργύρου θερμαίνεται ἡ φιάλη ἐπὶ πλέγματος ἀμιάντου, ὅτε παρατηρεῖται ἰσχυρὰ ἔκλυσις ὑδρογόνου καὶ τὸ στερεὸν ὑδροχλωρικὸν ἄλας ὀλίγον κατ' ὀλίγον μεταβάλλεται εἰς ἐλαιῶδες. Ἡ θέρμανσις διαρκεῖ περίπου δύο ὥρας. Εἰς τὸ προῖόν τῆς ἀντιδράσεως προστίθεται ὕδωρ, ὅτε ἀποβάλλεται τὸ ἐλαιῶδες ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον παραλαμβάνεται δι' ὀλίγου αἰθέρος. Τὸ μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος ἀπομένον ἐλαιῶδες σῶμα φέρεται εἰς ἐτέραν φιάλην μὲ κάθετον ψυκτῆρα καὶ ζέεται μετὰ διαλύματος 20% καυστικοῦ νάτρου ἐπὶ  $\frac{3}{4}$  τῆς ὥρας. Μετὰ ταῦτα παραλαμβάνεται τοῦτο δι' αἰθέρος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅτε ἀποχωρίζεται ἡ μὴ ἀναχθεῖσα βάσις. Τὸ αἰθεριούχον διάλυμα μετὰ νέαν ἔκπλυσιν δι' ὕδατος καὶ ξήρανσιν ὑπεράνω χλωριούχου ἀσβεστίου ἀποστάζεται εἰς θερμοκρασίαν 255°-265° καὶ παρέχει 3, 5 γρ. Τοῦτο ἀποσταζόμενον ἐκ νέου εἰς θερμοκρασίαν 260-262° παρέχει τὸ διφαινυλομεθάνιον.

#### ΦΑΙΝΥΛΟ α - ΝΑΦΘΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΝ

*Υδροχλωρικὸν ἄλας τοῦ φαινυλο-α-ναφθυλο-ανιλιδομεθανίου.*— 2.4 γρ. ριτισμάτων μαγνησίου προστίθενται εἰς 30 κέ. ἀπολύτου αἰθέρος καὶ μετὰ τὴν προσθήκην μικροῦ κρυστάλλου ἰωδίου προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 14 κέ. α-βρωμοναφθαλίνης καὶ θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρῳ μέχρι διαλύσεως ὀλοκλήρου τοῦ ποσοῦ τοῦ μαγνησίου. Μετὰ ταῦτα προστίθενται 17 γρ. ξηρᾶς βενζαλανιλίνης παρασκευασθείσης ὡς ἄνωτέρω ἀνεφέραμεν. Μετὰ ταῦτα θερμαίνομεν τὸ ὅλον ἐπὶ 1 ὥραν εἰς ἀτμολούτρῳ, ἐκδιώκομεν τὸν αἰθέρα καὶ ἐξακολουθοῦμεν ἐπὶ μίαν εἰσέτι ὥραν τὴν θέρμανσιν. Εἰς τὴν ληφθεῖσαν οὕτω μάζαν προσθέτομεν ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ καὶ τὸ ἀποχωρισθὲν ἐλαιῶδες ὑγρὸν παραλαμβάνομεν, δι' ὀλίγου αἰθέρος, ἐκπλύνομεν τοῦτο πρῶτον δι' ὕδατος καὶ εἶτα ἀναταράσσομεν ἐν διαχωριστικῇ φιάλῃ διὰ διαλύματος χλωριούχου ἀμμωνίας καὶ πυκνῆς ἀμμωνίας. Μετὰ τὴν ἀπομάζρυσιν τῆς ἀμμωνίας δι' ἐκπλύσεως δι' ὕδατος καταβυθίζεται τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς βάσεως διὰ 13 γρ. περίπου



υδροχλωρίου διαλελυμένον εις 40 κέ. οίνοπνεύματος. Τὸ υδροχλωρικὸν ἄλας τῆς βάσεως διηθεῖται διὰ τῆς ἀντλίας καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου.

Ἀναγωγή τοῦ υδροχλωρικοῦ ἁλατος τοῦ φαινυλο-α-ναφθυλο-ἀμιλιδομεθανίου. — Ἐντὸς φιάλης μὲ κάθετον ψυκτῆρα προσθέτομεν 16 γρ. τοῦ υδροχλωρικοῦ τούτου ἁλατος, 100 κέ. πυκνοῦ υδροχλωρικοῦ ὀξέος, 25 κέ. ὕδατος καὶ 50 γρ. ἀμαλγάματος ψευδαργύρου παρασκευασθέντος ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέραμεν. Ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ἀμιάντου ὅτε τὸ στερὸν υδροχλωρικὸν ἄλας ὀλίγον κατ' ὀλίγον μεταβάλλεται εἰς ἐλαιῶδες ὑγρὸν. Μετὰ ἕωρον θέρμανσιν παραλαμβάνεται τὸ ἐλαιῶδες προϊόν, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ζέεται ἐπὶ μίαν ὥραν μετὰ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου εἰς φιάλην μὲ κάθετον ψυκτῆρα. Τὸ ληφθὲν προϊόν ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ἀναταράσσεται δι' ἀραιοῦ υδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅτε ἀποχωρίζεται τὸ μὴ ἀναχθὲν υδροχλωρικὸν ἄλας τῆς βάσεως. Τὸ αἰθεριοῦχον διάλυμα ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος καὶ ξηραίνεται ὑπεράνω χλωριούχου ἀσβεστίου. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνονται 3,2 γρ. ἐλαιώδους προϊόντος, τὸ ὁποῖον μετὰ παρέλευσιν 1-2 ἡμερῶν κρυσταλλοῦται, ὑποβάλλοντες δὲ τοῦτο εἰς ἀπόσταξιν εἰς θερμοκρασίαν 340-350° λαμβάνομεν ἐλαιῶδες ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον ἀφιέμενον εἰς ξηραντῆρα ὑπεράνωθειοῦ ὀξέος κρυσταλλοῦται καὶ παρέχει 0.7 γρ. στερεοῦ προϊόντος. Ἀνακρυσταλλούμενον τοῦτο ἐξ οἰνοπνεύματος παρέχει καθαρὸν φαινυλο-α-ναφθυλομεθάνιον. ΣΤ 59°.

#### ΧΗΜΕΙΑ. Über die Verteilung der elektrischen Ladungen im Eiweissmolekül\*, von VI. Vlассopoulos. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Die Erforschung der genauen Struktur der Eiweissstoffe ist von grösstem Interesse und es sind deshalb Methoden aus allen Gebieten der Chemie und Physik herangezogen worden, um der Lösung dieses Problemes näherzukommen. Unter diesen Methoden befindet sich auch die Dielektrizitätskonstanten (DK)-Messung. Schon von verschiedenen Forschern sind solche Messungen an Kolloiden, und um solche handelt es sich ja bei Eiweissstofflösungen, ausgeführt worden<sup>1</sup>. Die vorliegende Arbeit ist ein weiterer, allerdings noch nicht ganz abgeschlossener Beitrag zu diesem Untersuchungskomplex.

Nach sorgfältiger Elektrodialyse zeigen bekanntlich die Eiweisskörper eine schwache elektrische Leitfähigkeit und sehr geringe Wanderung im elektrischen Feld. Sie sind sogenannte Ampholyte und reagieren in wässriger Lösung als Aminosäuren und als Basen.



\* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 28 Ἰανουαρίου 1932.

<sup>1</sup> Vgl. MARINESCO, *Journ. de Chimie Physique*, 28, 1931, s. 51. VLASSOPOULOS UND BLANK, *Kolloid-Zeitschrift*, 56, 1931, s. 176.