

᾿Ωρίσθη ἐπιτροπή ἐκ τῶν κ. κ. Ἰακωβίδου, Κουρεμένου καὶ Οἰκονόμου πρὸς καθορισμὸν τῶν χρυσῶν, ἀργυρῶν καὶ χαλκῶν μεταλλίων τῆς ᾿Ακαδημίας.

#### ΑΠΟΣΤΟΛΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΥ ΕΙΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ

᾿Αποφασίζεται ἡ ἀποστολὴ τοῦ κ. Γ. Οἰκονόμου εἰς Βρυξέλλας κατὰ Μάϊον 1927 ὡς ἀντιπροσώπου τῆς ᾿Ακαδημίας ᾿Αθηνῶν εἰς τὸ συνέδριον τῆς Διεθοῦς Ἐνώσεως τῶν ᾿Ακαδημιῶν ἀνατίθεται ἐπίσης εἰς αὐτὸν νὰ φροντίσῃ περὶ τῶν μεταλλίων καὶ περὶ τῶν σημάτων τῆς ᾿Ακαδημίας ἐν Παρισίοις.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ἐρευνα ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς βενζοϋλώσεως τῆς ᾿Ανιλίνης καὶ τῶν Τολουϊδινῶν\*, ὑπὸ κ.κ. *I. Γαζοπούλου καὶ Φ. Φωτιάδου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἡ βενζοϋλωσησὶς ὡς καὶ ἡ δξυλίωσις χρησιμεύει ὡς γνωστὸν πρὸς χαρακτηρισμὸν ὀργανικῶν τινῶν ἐνώσεων. Ἡ βενζοϋλωσησὶς τῶν ἐνώσεων τούτων καὶ δὴ τῆς ἀνιλίνης, ἣτις ἐνδιαφέρει ἡμᾶς εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην, γίνεται συνήθως διὰ τοῦ  $C_6H_5COCl$ . Ἡ ἀπ' εὐθείας ὄμως ἐπίδρασις τοῦ  $C_6H_5COCl$  ἐπὶ τῆς ἀνιλίνης, παρουσιάζει τὸ μειονέκτημα τῆς μετατροπῆς μέρους τῆς ἀνιλίνης εἰς ὕδροχλωρικὴν τοιαύτην ὑπὸ τοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τῆς βενζοϋλώσεως ἐλευθερομένου ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος. Οὕτω μέρος τῆς ἀνιλίνης δεσμευόμενον ὑπὸ τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος μένει ἀχρησιμοποίητον.

Διὰ τοῦτο πολλοὶ ἐρευνῆται ἐπρότειναν διάφορα μέσα διευκολύνοντα τὴν ἀντίδρασιν π. χ. καυστικὸν νάτριον, ἀνθρακικὸν νάτριον, ὀξεικὸν νάτριον, πυριδίνην κλπ.

Ἐχοντες ὑπ' ὄψει τὰς ἀνωτέρω ἀνωμαλίας ἐφηρμόσαμεν εἰς τὴν ἡμετέραν ἔρευναν τὴν ἀπλουστέραν μέθοδον τῆς βενζοϋλώσεως τῆς διὰ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος περιγραφομένην ἐν Ann. 208 (1881) 291 ἣν καὶ λεπτομερέστερον ἠρευνήσαμεν.

Κατ' ἀρχὰς ἐμελετήσαμεν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας εἶτα τὴν ἐπιρροὴν ἣν ἔχει ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ἡ θέσις πλευρικῆς τινὸς ἀναλύσεως ἐν σχέσει πρὸς τὴν θέσιν τῆς ρίζης  $NH_2$  καὶ τέλος κατὰ πόσον περίσσεια ἀνιλίνης ἢ βενζοϊκοῦ ὀξέος ἐπιταχύνει ἢ ἐπιβραδύνει τὴν ἀντίδρασιν.

Πρὸς μελέτην τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐλάβομεν ἴσα μόρια ἀνιλίνης καὶ βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ ἐμελετήσαμεν τὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν  $100^\circ$ ,  $125^\circ$  καὶ  $100^\circ$ .

\* J. GAZOPOULOS - PH. PHOTIADÈS. — Recherche sur la vitesse de benzyllisation de l'Aniline et des Toluidines.

Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 100° παρατηρήσαμεν ὅτι τὸ βενζοϊκὸν ὀξύ θερμαινόμενον μετ' ἀνιλίνης ἐπὶ 7 ὥρας σχεδὸν οὐδὲν ἐπίδραξ.

Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 125° ἐπίδραξ μὲν τοῦτο ἀλλ' ἡ ἀπόδοσις εἰς βενζανιλίδην εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα εἶναι ἀσήμαντος. Ἐπίσης εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 150° τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐχρωματίζεται ἐντόνως σκοτεινὸν ἐμποδίζον οὕτω τὴν ἀκριβῆ παρακολούθησιν τῆς ἀντιδράσεως. Ἐξετελέσαμεν ἐπομένως τὴν μελέτην τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν πλέον εὐνεϊκὴν θερμοκρασίαν τῶν 150°.

Ἡ σύγκρισις τῶν ἀποδόσεων εἰς βενζανιλίδην εἰς τὰς θερμοκρασίας 125° καὶ 150° εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος καὶ διαγράμματος I.

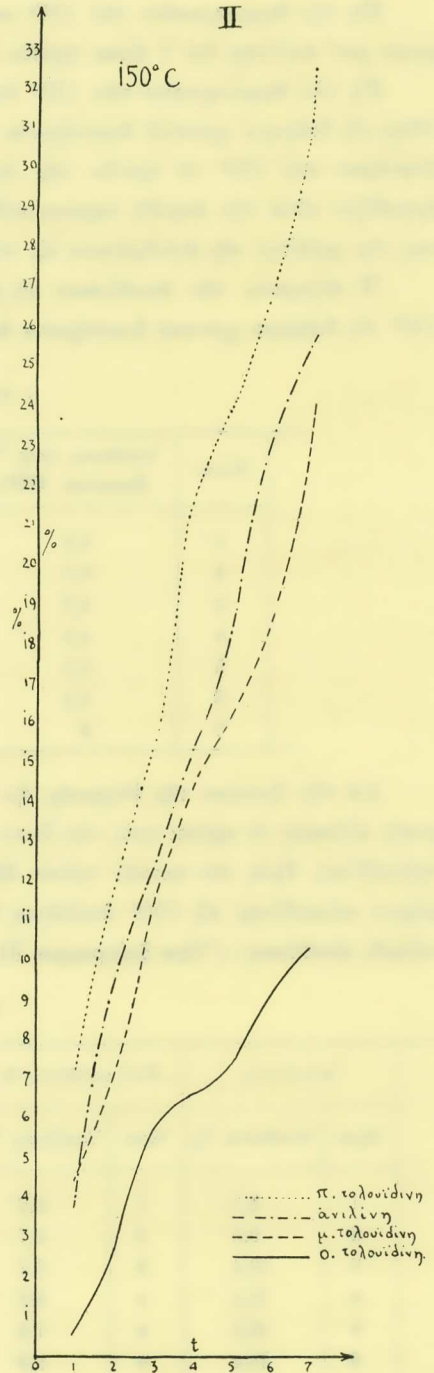
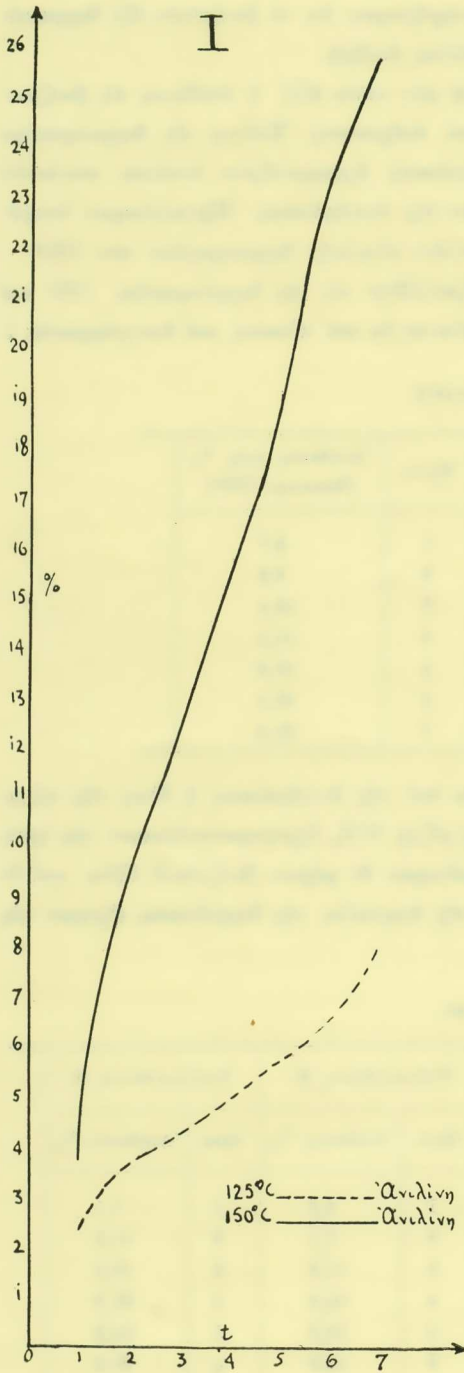
## I ΑΝΙΛΙΝΗ

᾽Ωραι	᾽Απόδοσις τοῖς % (θερμοκρ. 125°)	᾽Ωραι	᾽Απόδοσις τοῖς % (θερμοκρ. 150°)
1	2,3	1	3,7
2	3,7	2	9,5
3	4,2	3	12,4
4	4,9	4	15,5
5	5,7	5	18,8
6	6,4	6	23,4
7	8	7	25,8

Διὰ τὴν ἔρευναν τῆς ἐπιρροῆς ἣν ἔχει ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ἡ θέσις τῆς πλευρικῆς ἀλύσεως ἐν σχέσει πρὸς τὴν θέσιν τῆς ρίζης  $\text{NH}_2$  ἐχρησιμοποίησαμεν τὰς τρεῖς τολουιδίνας. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἐθερμάνσαμεν ἐν μόριον βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ ἐν μόριον τολουιδίνης εἰς 150° ἀναλόγως δὲ τῆς διαρκείας τῆς θερμάνσεως εἴχομεν τὰς κάτωθι ἀποδόσεις: (᾽Ορα διάγραμμα II).

## II 150°.

᾽Ανιλίνη		Τολουιδίνη Ο.		Τολουιδίνη Μ.		Τολουιδίνη Π.	
᾽Ωραι	᾽Απόδοσις %	᾽Ωραι	᾽Απόδοσις %	᾽Ωραι	᾽Απόδοσις %	᾽Ωραι	᾽Απόδοσις %
1	3,7	1	0,6	1	4,4	1	7,1
2	9,5	2	2,7	2	7,1	2	11,9
3	12,4	3	5,7	3	11,6	3	15,5
4	15,5	4	6,6	4	14,6	4	21,9
5	18,8	5	7,3	5	16,2	5	24,2
6	23,4	6	9,2	6	18,8	6	27,2
7	25,8	7	10,4	7	24,1	7	32,5



Κατ' ανάλογον τρόπον εξητάσαμεν τὰς αὐτὰς ἐνώσεις καὶ τοὺς αὐτοὺς ὄρους εἰς θερμοκρασίαν 125° εὗρομεν δὲ τὰ ἐξῆς: (ὄρα διάγραμμα III).

III 125°.

Ἀνιλίνη		Τολουϊδίνη Ο.		Τολουϊδίνη Μ.		Τολουϊδίνη Π.	
᾽Ωραι	Ἀπόδοσις %	᾽Ωραι	Ἀπόδοσις %	᾽Ωραι	Ἀπόδοσις %	᾽Ωραι	Ἀπόδοσις %
1	2,3	1	—	1	2,3	1	2,3
2	3,7	2	0,6	2	3.	2	3,7
3	4,2	3	1,1	3	3,7	3	4,5
4	4,9	4	1,9	4	4,7	4	6,6
5	5,7	5	2,3	5	5,2	5	7,1
6	6,4	6	3.	6	5,9	6	7,6
7	8	7	3,7	7	6,6	7	8,5

Οἱ ὡς ἄνω πίνακες II καὶ III ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ θέσις τῆς ρίζης  $\text{CH}_3$  ἐν σχέσει πρὸς τὴν ρίζαν  $\text{NH}_2$  ἔχει ἐπιρροὴν ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ὅσον δὲ πλησιέστερον κείνται αἱ δύο ρίζαι τόσο μικροτέρα εἶναι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως.

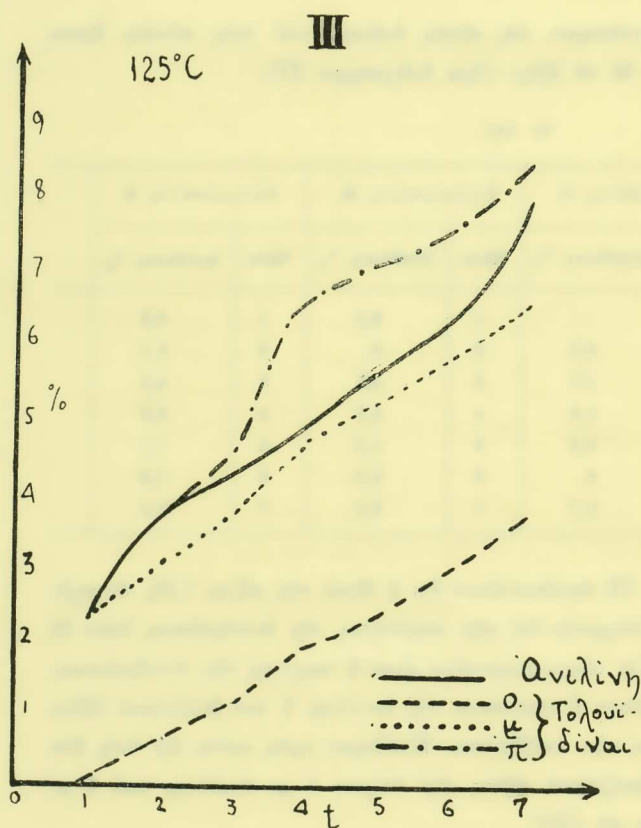
Τέλος ἐξητάσαμεν κατὰ πόσον ἡ περίσσεια τῆς ἀνιλίνης ἢ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ἤθελεν ἐπιταχύνει ἢ ἐπιβραδύνει τὴν ἀντίδρασιν. Ἐλάβομεν πρὸς τοῦτο ἀφ' ἐνὸς δύο μόρια ἀνιλίνης καὶ ἐν μόριον βενζοϊκοῦ ὀξέος ἀφ' ἑτέρου 1 μ. ἀνιλίνης καὶ 2 μ. βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ θερμαίνομεν εἰς 150°.

Ἡ ἀπόδοσις εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα ἔχει ὡς ἐξῆς: (ὄρα διάγραμμα IV).

IV 150°.

᾽Ωραι	1 ἀνιλ. 2 βενζ. ὀξῦ	1 ἀνιλ. 1 βενζ. ὀξῦ	2 ἀνιλ. 1 βενζ. ὀξῦ
1	2,8	3,7	5,2
2	7,3	9,5	10,7
3	9,7	12,4	14,3
4	11,9	15,5	17,9
5	16,2	18,8	21,9
6	19,1	23,4	26,2
7	21,2	25,8	28,4

Ἐνταῦθα ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν ὅτι ἐνῶ κατὰ τὴν μίξιν 1 μορ. ἀνιλίνης καὶ 2 μορ. βενζοϊκοῦ ὀξέος ἀνεμένετο μεγαλειτέρα ἀπόδοσις εἰς βενζαλιδίνην παραδόξως αὕτη ἠλαττώθη.



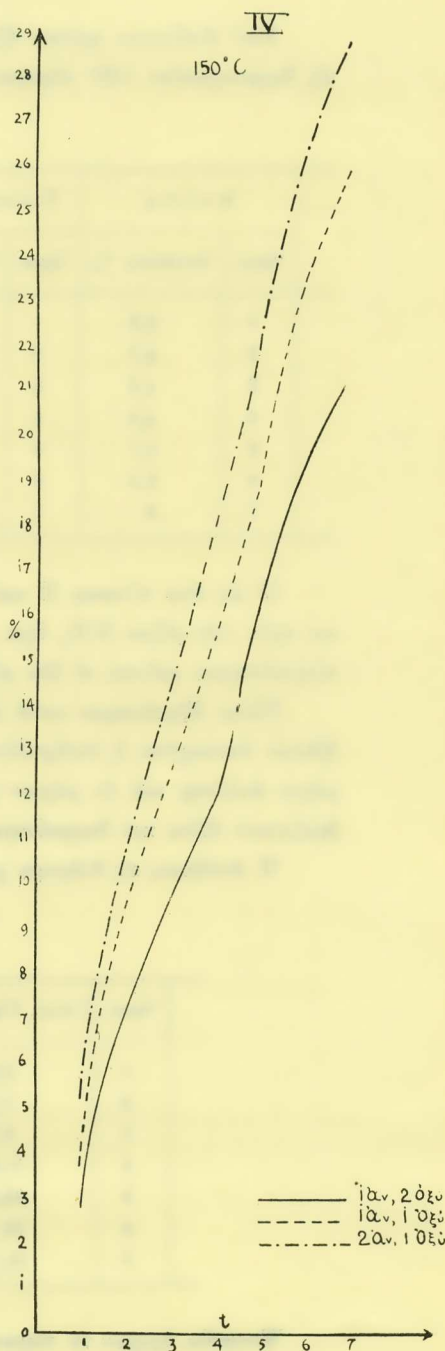
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Κατά την επίδρασιν βενζοϊκού οξέος επί ανιλίνης παρατηρούμεν τὰ ἑξῆς:

- 1) Ἡ ἀντίδρασις γίνεται καταφανῆς ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 125° καὶ ἄνω.
- 2) Ἡ θέσις τοῦ μεθυλίου ἐν σχέσει πρὸς τὴν θέσιν τῆς ρίζης NH<sub>2</sub> ἔχει ἐπιρροὴν ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως καὶ μάλιστα ὅσον πλησιέστερον εἶναι ἡ θέσις τῶν ριζῶν τόσο μικροτέρα εἶναι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως.
- 3) Περὶσσεια ἀνιλίνης ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ἐχρησιμοποιήσαμεν βενζοϊκὸν ὀξύ ἐκ διπλῆς ἀνακρυσταλλώσεως, ἀνιλίνης δὲ καὶ τολουϊδίνης τοῦ ἐργοστασίου Kahlbaum ἐπιμελῶς καθαρθείσας. Ἡ θέρμανσις ἐγένετο ἐντὸς βραχέων (4 cm)



συντετιγμένων σωλήνων οΐτινες έτοποθετοϋντο έντός αερολούτρου. Το αερολούτρον τοϋτο είδος θερμοστάτου κατεσκευασμένον ως εξής:

Έντός ευρέως ποτηρίου ζέσεως περιέχοντος πυκνόν θειϊκόν δξύ ένεβαπτίζετο έτερον μικρότερον οϋτως ώστε μεταξύ αϋτοϋ κα! τών έξωτερικών τοιχωμάτων να μεσολαβή θειϊκόν δξύ εις στρώμα 3 cm. Το ύψος τοϋ έσωτερικοϋ ποτηρίου ήτο 10 cm. έδυθίζετο δέ έντός τοϋ θειϊκοϋ δξέος μέχρι 1 cm. κάτω τών χειλέων. Διά τής διατάξεως ταύτης κα! διά συγχρόνου αναδέυσεως τοϋ θειϊκοϋ δξέος έπετύχαμεν σταθεράν θερμοκρασίαν (+ 1 - 1) μέχρι ύψους 6 cm. έντός τοϋ έσωτερικοϋ ποτηρίου. Η έντασις τής φλογός έρυθμίζετο διά θερμορυθμιστοϋ τοποθετοϋμένου έντός τοϋ θειϊκοϋ δξέος. Οί σωλήνες μετά πέρας τοϋ ώρισμένου χρονικοϋ διαστήματος έπλύνοντο δι' άπεσταγμένου ύδατος κα! άφου έχαράζοντο δι' άδαμάντου εις τρία ίσα μέρη έθραύοντο δι' έπαφής θερμής υαλίνης ράβδου. Η όγκομέτρησις τής περισεείας τοϋ δξέος έγένετο έν βρασμῷ έντός κωνικῆς φιάλης 400 cm. περιεχούσης έκάστοτε 300 cm. ύδατος K/5 KOH, κα! με δείκτην φαινολοθαλεΐνην έναντι τοϋ όποιοϋ α! χρησιμοποιηθείσαι βάσεις συμπεριφέρονται οϋδετέρως. Ως πέρας αντιδράσεως έθεωρήσαμεν τήν παραμονήν τοϋ έλαφροϋ ροδοχρόου κα! μετά πεντάλεπτον βρασμόν. Απεφύγαμεν τήν μελέτην τής ταχύτητος τής αντιδράσεως άνωτέραν τών 150° λόγω τών σχηματιζομένων έρυθρών, ίωδερύθρων κα! πρασίνων χρωματισμών οΐτινες καθίστον άδύνατον τήν διάκρισιν τοϋ τέλους τής αντιδράσεως έντός τών άνεκτών όρίων τών σφαλμάτων παρατηρήσεως. Σημειωτέον ότι τα χρώματα ταϋτα παρατηροϋνται κα! εις τήν θερμοκρασίαν τών 150° είναι όμως άρκετά άσθενή ώστε δια μικράς τινός έξασκήσεως να δύναται τις ασφαλῶς να διακρίνη το πέρας τής αντιδράσεως με ακρίβειαν 0,04 ήτοι μιᾶς σταγόνας τής χρησιμοποιηθείσης προχοίδος.

#### RÉSUMÉ

Pour l'étude de la benzylation de l'aniline nous avons appliqué la méthode basée sur l'action de l'acide benzoïque qui nous a fourni les résultats suivants:

A la temperature de 100° l'acide benzoïque chauffé avec l'aniline pendant plusieurs heures n'a aucune action sur elle et en élevant la temperature a 125° le rendement en benzanilide insignifiant.

Pour mieux observer la reaction la temperature favorable est celle de 150° car au delà le produit de la reaction prend une coloration sombre intense ce que empêché la détermination exacte de la benzanilide.

Pendant la benzylation des trois toluidines nous avons constaté que l'emplacement du radical CH<sub>3</sub> en rapport à celui de NH<sub>2</sub> a une influence sur la vitesse de la reaction et qui diffère selon leur rapproche-

ment. Plus le radicale  $\text{CH}_3$  est éloigné plus la vitesse de reaction augmenté.

En recherchant combien un excès d'aniline ou d'acide benzoïque pourrais soit activer soit retarder la reaction nous avons observé que c'est l'excès d'aniline qui seule activait la reaction.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ.—Περὶ ἐνὸς θεωρήματος τῶν κ. κ. F. et Rolf Nevanlinna, ὑπὸ κ. Θ. Βαροπούλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Μαλτέζου.

1. Μία συνάρτησις  $f(z)$  ὁμαλὴ διὰ  $|z| < 1$  καλεῖται περιορισμένη (bornée) ἐὰν τὸ μέτρον τῆς  $|f(z)|$  δι' ὅλα τὰ σημεῖα τοῦ κύκλου  $|z| < 1$  μὲνῃ μικρότερον ἐνὸς ἀριθμοῦ  $M$  ὀρισμένου καὶ πεπερασμένου.

Διὰ μίαν συνάρτησιν  $f(z)$  ὁμαλὴν ἐντὸς τοῦ κύκλου  $|z| < 1$  εἶναι γνωστὴ ἡ ἐξῆς θεμελιώδης πρότασις ὀφειλομένη εἰς τοὺς κ. κ. F. et ROLF NEVANLINNA<sup>1</sup>.

Θεώρημα: Ἡ ἱκανὴ καὶ ἀναγκαία συνθήκη ἵνα ἡ συνάρτησις  $f(z)$  ὁμαλὴ διὰ

$$|z| < 1$$

εἶναι πηλίκον δύο συναρτήσεων περιορισμένων ἐντὸς τοῦ κύκλου  $|z| < 1$  εἶναι ἡ ἐξῆς: ἡ ἔκφρασις

$$\int_0^{2\pi} \log^+ |f(re^{i\varphi})| d\varphi$$

πρέπει καὶ ἀρκεῖ νὰ εἶναι περιορισμένη διὰ  $0 \leq r < 1$

Θέτομεν  $z = re^{i\varphi}$ ,  $\log^+ a = \log a$  ἐὰν  $a \geq 1$  καὶ  $\log^+ a = 0$  ἐὰν  $a < 1$ .

2. Τὸ θεώρημα τοῦτο τῶν κ. κ. F. et R. NEVANLINNA συνεπάγεται τὸ ἐξῆς ζήτημα: «Ποίαις συντελείαις δύναται νὰ ἔχη ἡ πρότασις αὕτη διὰ τὰς οἰκογενείαις τῶν ὀλομόρφων συναρτήσεων ἐντὸς ἐνὸς κύκλου καὶ ποίαις ὅταν αἱ οἰκογένειαι αὗται ἀποτελοῦνται ἀπὸ πλειονοτίμους συναρτήσεων;»

Προτίθεμαι ν' ἀνακοινώσω μερικὰ ἐξαγόμενα εἰς ἄτινα ἤχθη ἐκ τῆς μελέτης τοῦ ζητήματος τούτου.

I. Θεώρημα: Ἐὰν μᾶς οἰκογενείαις  $f_n(z)$  συναρτήσεων ὀλομόρφων διὰ

$$|z| < 1$$

ἐκάστη συνάρτησις  $f(z)$  ἐπαληθεύη τὴν συνθήκην

<sup>1</sup> ROLF NEVANLINNA: Zur theorie der Meromorphen functionen (Acta Mathematica, t. 46, 1925).