

σάνθη συνεχῇ παρακολούθησιν καὶ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν παρατηρήσεων καθ' ὠρισμένας ὥρας τῆς ἡμέρας, δέον νὰ θεωρηθῇ προσωρινός, ὡς παρέχων μίαν πρώτην προσέγγισιν τοῦ ὀριστικοῦ μαγνητικοῦ χάρτου, ὅστις θὰ καταρτισθῇ ὑπὸ τῆς Ὑδρογραφικῆς Ὑπηρεσίας μετὰ τὴν ἀναφερομένην ἐν τῇ ἀνακοινώσει λειτουργίαν τοῦ μαγνητοσκοπείου, τὴν ὁποίαν ἐλπίζομεν προσεχῇ.

**ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περὶ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου ἐπὶ ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων, ὑπὸ Ἰ. Γαζοπούλου.**  
Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἡ σύνδεσις ἀλκυλίων καὶ ἀρυλίων ἐπιτυγχάνεται, ὡς γνωστόν, δι' ἐπιδράσεως μετάλλων ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ εὐρισκομένων ἐπὶ ἀλογονούχων ἀλκυλίων ἢ ἀρυλίων καὶ ἰδίως νατρίου κατὰ τὴν κλασσικὴν μέθοδον τοῦ Wurtz καὶ Fittig. Ἡ ἀπόσπασις ἀλογονικοῦ στοιχείου ἐξ ὀργανικῶν ἐνώσεων πολλάκις εἶναι δυσχερής, ὡς εἶναι λ. χ. ἡ ἀπόσπασις ἀλογονικοῦ στοιχείου ἐξ ἀλογονοβενζολίου πρὸς σχηματισμὸν διφαινυλίου. Μεταβαλλομένης ὁμως τῆς ἐνώσεως ταύτης εἰς ὀργανομαγνησιακὴν  $RHa \rightarrow RMgHa$  μετατρέπεται τότε τὸ δυσκίνητον ἀλογονικὸν στοιχεῖον εἰς ἐνεργὸν ὁμάδα,  $MgHa$  — ἥτις εὐκολώτερον ἐνοῦται μεθ' ἀλογονικοῦ στοιχείου σχηματιζομένου οὕτω διφαινυλίου. Τὸ ἐλεύθερον ἀλογονικὸν στοιχεῖον, ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς οὕτω σχηματισθείσης ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως, δὲν παρέχει τὴν ἀναμενομένην σύνδεσιν τῶν δύο ἀλκυλίων ἢ ἀρυλίων, ἀλλὰ, ὡς ἄλλα πειράματα ἀπέδειξαν (C. 1999, III, 518) αὐτὸ τοῦτο τὸ ἐπιδρῶν ἀλογονικὸν στοιχεῖον ἀντικαθιστᾷ τὴν ὁμάδα  $MgHa$ . Ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης μάλιστα στηρίζεται τρόπος ἀντικαταστάσεως ἀλογονικοῦ στοιχείου ὑπὸ ἄλλου.

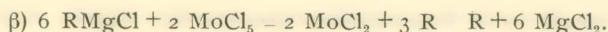
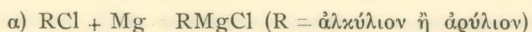
Ἐκτὸς τοῦ ἀλογονικοῦ στοιχείου ἐδοκιμάσθη ἐπίσης ἡ ἐπίδρασις διαφόρων ἀλογονούχων μετάλλων ἐπὶ ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων καὶ εὗρέθη ὅτι ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν μετάλλων καὶ τῶν ὄρων τῆς ἐπιδράσεως λαμβάνονται ἄλλοτε μὲν προϊόντα συμπυκνώσεως, ὡς λ. χ. διὰ τοῦ  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$  (C. 1923, III, 1014, C. 1919, III, 519), ἄλλοτε δὲ αἱ ἐλευθερούμεναι βρίζαι ἐνοῦνται μετὰ τοῦ μετάλλου καὶ σχηματίζουν μεταλλοοργανικάς ἐνώσεις ὡς λ. χ.

$PbCl_2$ ,  $HgCl_2$ , (B 37, 1125, C. 1922, III, 486)

Ἐν τῇ παρούσῃ πραγματείᾳ ἐμελετήσαμεν τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου ἐπὶ ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων καὶ εὗρομεν ὅτι σχηματίζονται προϊόντα συμπυκνώσεως, ἀποσπωμένου εὐκόλως  $MgHa_2$ . Πρὸς ἐπίτευξιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐξελέξαμεν ἐκ τῶν μετάλλων τὸ μολυβδαίνιον, διότι τοῦτο λόγῳ τῆς μεταβλητῆς

αὐτοῦ ἀτομικότητος σχηματίζει διαφόρους χλωριούχους ενώσεις, ἐξ ὧν αἱ μὲν ἀνώτεραι εἶναι λίαν ἀσταθεῖς, καὶ ὡς ἐκ τούτου τὰ ἄτομα τοῦ χλωρίου εὐκίνητα, αἱ κατώτεραι δὲ λίαν σταθεραί. Ἐκτὸς τούτου, τὸ πενταχλωριούχον μολυβδαίνιον ἀνῆκει καὶ εἰς ὀλίγας ἀνοργάνους ενώσεις, αἵτινες διαλύονται ἐν αἰθέρι καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται νὰ ἔλθῃ εἰς μεγαλύτεραν ἐπαφὴν μετὰ τῆς ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως, οὕσης ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον διαλυτῆς ἐν αἰθέρι.

Ἡ σύνδεσις τῶν ἀλκυλίων ἢ ἀρυλίων δι' ἀποσπάσεως ἀλογονικοῦ στοιχείου ἐξ ἀλογονοπαράγωγων δύναται νὰ διατυπωθῇ ὡς ἑξῆς.



Ἡ δευτέρα ἀντίδρασις βασίζεται εἰς τὸ ὅτι τὸ διχλωριούχον μολυβδαίνιον εἶναι ἐνωσις σταθερά, ἐνῶ αἱ ἐνδιάμεσοι τριὶ καὶ τετραχλωριούχοι ενώσεις εἶναι ἀσταθεῖς. Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις βαίνει ἰσχυρῶς καὶ διὰ τοῦτο δέον τὸ πενταχλωριούχον μολυβδαίνιον ἐν τῷ ὀργανομαγνησιακῷ διαλύματι νὰ προστίθεται εἰς μικρὰς δόσεις. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν ἐχρησιμοποιήσαμεν τρία μόρια ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως πρὸς ἓν μόριον πενταχλωριούχου μολυβδαίνιου καὶ εὗρομεν ὅτι εἰς τὸ παράδειγμα τοῦ βρωμιοβενζολίου παρήχθη διφαινύλιον 43 %, τῆς θεωρίας ὑπολογισθείσης ἐπὶ  $\text{MoCl}_5$ . Εἰς ἕτερον πείραμα ἐχρησιμοποιήσαμεν ἐξ ἑξ ἑξ ὀργανομαγνησιακῆς πρὸς ἓν μόριον πενταχλωριούχου μολυβδαίνιου καὶ ἐλάβομεν 85 % διφαινύλιον. Ἐκ τούτου καταφαίνεται ὅτι πρὸς ἐπίτευξιν καλυτέρας ἀποδόσεως ἀπαιτεῖται περίσσεια ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως.

Τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν ἐφημέροσαμεν ἐπιτυχῶς εἰς ἀκύκλους καὶ κυκλικὰς ἐνώσεις καὶ ἐλάβομεν :

ἐκ τοῦ βρωμιοβενζολίου	τὸ διφαινύλιον
ἐκ τοῦ χλωριούχου βενζυλίου	τὸ διβενζύλιον
ἐκ τοῦ π-βρωμοτολουολίου	τὸ π-διτολύλιον
ἐκ τοῦ βρωμιούχου ἰσοβουτυλίου	τὸ 2,5 διμεθυλοεξάνιον,
ἐκ τοῦ βρωμιούχου ἰσοαμυλίου	τὸ 2,7 διμεθυλοοκτάνιον.

#### 1. ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΟΝ

Α. Ἐντὸς ἀπολύτως ξηρᾶς συσκευῆς ἀποτελουμένης ἐκ φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος τίθενται 2,4 γραμ. μαγνησίου καὶ 40 κ. ἐ. ἀνύδρου αἰθέρος. Ἀφοῦ προστεθῇ κρύσταλλος ἰωδίου πρὸς ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀντιδράσεως, προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 12 κ. ἐ. βρωμιοβενζολίου, οὕτως ὥστε ἡ ἀντίδρασις νὰ βαίῃ ἡρέμα πρὸς ἀποφυγὴν δευτερευουσῶν ἀντιδράσεων. Μετὰ τὴν προσθήκην ὁλοκλήρου τοῦ ποσοῦ τοῦ βρωμιοβενζολίου θερμαίνεται ἡ φιάλη ἐπὶ μίαν ὥραν ἐπὶ τοῦ ἀτμοσφαιρίου, μέχρις οὗ διαλυθῇ σχεδὸν ἅπαν τὸ μαγνήσιον. Μετὰ τὴν ψύξιν ἀραιοῦται τὸ ὀργανομαγνησιακὸν διάλυμα διὰ προσθήκης 20 κ. ἐ. ἀνύδρου αἰθέρος καὶ εἶτα



προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 4,3 γρ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου. Ἡ ζύγισις τοῦ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου λόγῳ τῆς μεγάλης αὐτοῦ εὐπαθείας γίνεται ἐντὸς ξηροῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος κλειστοῦ διὰ πώματος φελλοῦ. Ἐνταῦθα ἐπιστῶμεν τὴν προσοχὴν τῶν ἐργαζομένων μετὰ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου ὅτι κατὰ τὸ ἀνοίγμα συντετηγμένου σωλήνος περιέχοντος 5 γρ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου ἐπηκολούθησεν ὅλως ἀπροόπτως ἔκρηξις ἥτις ὀλίγου δεῖν νὰ προεκάλει ἀτύχημα. Ἐνῶ εἰς ἄλλους συντετηγμένους σωλήνας οὐδὲν τοιοῦτον παρετηρήθη.

Κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου ἐν τῷ ὀργανομαγνησιακῷ διαλύματι παρατηρεῖται ἰσχυρὰ ἀντίδρασις μετὰ τὸ πέρασ δὲ αὐτῆς θερμαίνεται τὸ διάλυμα ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθεται ὕδωρ, ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὅξυ καὶ ἐκχυλίζεται τὸ σχηματισθὲν διφαινύλιον, τὸ ὅποιον ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν παραμένει σῶμα στερεόν, τὸ ὅποιον ξηραίνονμενον ἐπὶ πορώδους πινακίου παρέχει 3,7 γραμμάρια ἀκαθάρτου διφαινυλίου. Μετὰ τὴν ἀπόσταξιν αὐτοῦ ἐλήφθη καθαρὸν προϊόν 3 γραμ., σημεῖον τήξεως 70° 85% τῆς θεωρίας ἐπὶ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου.

Β. 1,2 γρ. μαγνησίου, 30 κ. ἐ. ἀνύδρου αἰθέρος καὶ κρύσταλλος ἰωδίου τίθενται ἐντὸς ξηρᾶς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος καὶ προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 6,5 κ. ἐ. βρωμιοβενζολίου.

Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως, ἀφοῦ τὸ μεῖγμα ἀραιωθῇ διὰ 30 κ. ἐ. ἀνύδρου αἰθέρος, προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 5,5 γραμ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου καὶ θερμαίνεται τὸ ὅλον ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθεται ὕδωρ, ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὅξυ καὶ ἐκχυλίζεται καλῶς δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἐκπλυσιν δι' ὕδατος ἐξατμίζεται ὁ αἰθήρ καὶ παραμένει ἀκάθαρτον διφαινύλιον 2 γρ. Δι' ἀποστάξεως λαμβάνεται καθαρὸν διφαινύλιον Σ. Τ. = 70° γρ. 2 ἥτοι 43% τῆς θεωρίας ἐπὶ πενταχλωριούχου μολυβδαινίου.

## 2. ΔΙΒΕΝΖΥΛΙΟΝ

2,4 γρ. μαγνησίου προστίθενται εἰς 40 κ. ἐ. ἀνύδρου αἰθέρος. Μετὰ τὴν προσθήκην κρυστάλλου ἰωδίου προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 13 κ. ἐ. χλωριούχου βενζυλίου προσφάτως ἀποσταχθέντος, μέχρις οὗ διαλυθῇ σχεδὸν ἅπαν τὸ μαγνήσιον. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 4,2 γρ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου, ὅτε παρατηρεῖται ἰσχυρὰ ἀντίδρασις. Μετὰ ταῦτα, ἀφοῦ θερμανθῇ ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ μίαν ὥραν, προστίθεται ὕδωρ καὶ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὅξυ καὶ ἐκχυλίζεται καλῶς δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος παραμένει μᾶζα περιῖπου 5 γραμ., ἥτις δι' ἀποστάξεως παρέχει 2,6 γραμ. 62% τῆς θεωρίας Διβενζυλίου Σ. Τ. 52°.

## 3. Π - ΔΙΤΟΛΥΛΙΟΝ

Ἐντὸς ξηρᾶς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος τίθενται 2,4 γρ. μαγνησίου, 30 κ. ἐ. ἀνύδρου αἰθέρος καὶ κρύσταλλος ἰωδίου. Μετὰ ταῦτα προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 18 γραμ. π-βρωμοτολουολίου καὶ θερμαίνονται ἐπὶ μίαν ὥραν ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθενται εἰς μικρὰς δόσεις 4,5 γραμ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου, ὅτε παρατηρεῖται ἰσχυρὰ ἀντίδρασις καὶ θερμαίνεται τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθεται ὕδωρ καὶ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὅξυ καὶ ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἐκπλυσιν ἐξατμίζεται ὁ αἰθήρ καὶ παραμένει κvanoπρασίνη μᾶζα 3,5 γραμ. Διαλύομεν ἐν

θερμῷ ταύτην εἰς 30 κ. ἔκ. οἶνοπνεύματος καὶ διηθοῦμεν ἐκ τοῦ διηθήματος μετὰ τὴν ψύξιν καταβυθίζεται στερεὸν σῶμα ὀλίγον κεχρωσμένον τὸ π-διτολύλιον 2 γρ. ΣΤ. 115°-116°, τὸ ὁποῖον ἀνακρυσταλλούμενον ἐξ οἶνοπνεύματος παρέχει καθαρὸν π-διτολύλιον ΣΤ. 121°. Ἀποδ. 452 θεωρ.

#### 4. 2,5 ΔΙΜΕΘΥΛΟΞΑΝΙΟΝ

2,4 γρ. μαγνησίου, 30 κ. ἔ. ἀνύδρου αἰθέρος καὶ κρύσταλλος ἰωδίου τίθενται ἐντὸς ξηρᾶς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος καὶ προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 12 κ. ἔ. βρωμιούχου ἰσοβουτυλίου καὶ εἴτα θερμαίνεται τὸ ὅλον ἐπὶ μίαν ὥραν ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως προστίθενται κατὰ δόσεις 4,8 γρ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου, ὅτε παρατηρεῖται ἰσχυρὰ ἀντίδρασις. Μετὰ ταῦτα θερμαίνονται δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ μετὰ τὴν ψύξιν προστίθεται ὕδωρ καὶ ἄραιον ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. Ἐκχυλίζεται μετὰ ταῦτα δι' αἰθέρος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ἀποστάζεται ὁ αἰθήρ διὰ συσκευῆς φερούσης ἐπίθεμα πεπληρωμένων δι' ὑαλίνων σφαιρῶν. Τὸ ὑπόλειμμα κλασματοῦται καὶ λαμβάνονται 1-1,5 γρ. 2,5 διμεθυλοξανίου Σ. Ζ 100-108°. 50% περιῖπου τῆς θεωρίας.

#### 5. 2,7 ΔΙΜΕΘΥΛΟΚΤΑΝΙΟΝ

Ἐντὸς ξηρᾶς συσκευῆς μετὰ καθέτου ψυκτῆρος τίθενται 30 κ. ἔ. ἀνύδρου αἰθέρος, 2,4 γρ. μαγνησίου καὶ κρύσταλλος ἰωδίου. Εἴτα τίθενται βαθμηδὸν 13 κ. ἔ. βρωμιούχου ἰσοαμυλίου καὶ θερμαίνονται ἐπὶ μίαν ὥραν ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 4,8 γρ. πενταχλωριούχου μολυβδαινίου, ὅτε παρατηρεῖται ἰσχυρὰ θέρμανσις. Ἀφοῦ θερμοανθῇ τὸ ὅλον ἐπὶ δύο ὥρας προστίθεται ὕδωρ καὶ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ καὶ ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἐκπλυσιν καὶ ἀπόσταξιν τοῦ αἰθέρος, ὡς ἀναφέρομεν εἰς τὸ ἀνωτέρω παρασκεύασμα, τὸ ὑπόλειμμα κλασματοῦται καὶ λαμβάνονται 1,5-2 γρ. 2,7 διμεθυλοκτανίου ΣΤ 156°-160 περιῖπου 50% τῆς θεωρίας.