

ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑΝ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΠΡΟΣ ΔΙΑΚΡΙΣΙΝ ΤΟΥ ΠΙΝΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟΥ ΝΟΠΙΝΕΝΙΟΥ

ΥΠΟ Ι. ΓΑΖΟΠΟΥΛΟΥ

(Υποβληθεῖσα ὑπὸ τοῦ κ. Α. Βουρνάζου)

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Τὸ β- Πινένιον ἢ Νοπινένιον διαφέρει ὡς γνωστὸν τοῦ α- Πινενίου ἐκ τῆς θέσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ἐν τῷ μορίῳ· τὰ προϊόντα ἐπομένως προσθήκης ἄτινα εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματισθῶσιν ἐκ τῶν δύο τούτων ἰσομερῶν ἔδει νὰ ὦσιν διάφορα ἀλλήλων καὶ νὰ ἐχρησίμευον πρὸς χαρακτηρισμὸν ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν. Πειράματα ὅμως γενόμενα ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν ἀπέδειξαν ὅτι αἱ πλεῖστα ἀντιδράσεις προσθήκης εἶναι κοιναὶ καὶ διὰ τὰ δύο ἰσομερῆ καὶ ἄγουσι εἰς τὰ αὐτὰ προϊόντα. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τῆς μεγάλης τάσεως ἣν ἔχει τὸ μόριον ἀμφοτέρων πρὸς μετασχηματισμὸν εἰς κοινὸν καὶ εὐσταθὲς σύστημα. Δι' ἐπιδράσεως λ. χ. ἀλογονικῶν ὀξέων ἐπὶ τε τοῦ Πινενίου καὶ Νοπινενίου λαμβάνεται τὸ αὐτὸ προϊόν προσθήκης τὸ ὕδροαλογονικὸν Πινένιον, δι' ἐπιδράσεως δ' ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος ἢ αὐτῆ Τερπίνης καὶ δι' ὕδρογονώσεως δ' αὐτὸς κεκορεσμένος ὕδρογονάνθραξ.

Εἰδικαὶ ἀντιδράσεις αἵτινες δίδουσι προϊόντα προσθήκης διάφορα ἀλλήλων καὶ ἄτινα χρησιμεύουσι πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ Πινενίου καὶ Νοπινενίου εἶναι αἱ ἑξῆς δύο¹.

1. Τὸ χλωριούχον νιτροσύλιον ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ Πινενίου προστίθεται εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν αὐτοῦ καὶ σχηματίζει τὸ νιτροδυχλωριούχον Πινένιον ἐνῶ ἐπὶ τοῦ Νοπινενίου οὐδόλως ἐπιδρᾷ. Ἐνταῦθα δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι τὸ χλωριούχον νιτροσύλιον ἐπιδρᾷ μόνον ἐπὶ τοῦ ὀπτικῶς ἀδρανοῦς οὐδόλως δ' ἐπὶ τοῦ ὀπτικῶς ἐνεργοῦ Πινενίου.

2. Πλέον χαρακτηριστικῆ ἀντίδρασις εἶναι ἡ διὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ Καλίου ὀξειδωσις. Διὰ ταύτης τὸ μὲν Πινένιον μετατρέπεται εἰς Πινονικὸν ὀξύ², ὀξέα διάφορα ἀλλήλων καὶ λίαν χαρακτηριστικὰ πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν ἀντιστοίχων ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων.

Ἐρευρῶν τις τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἐνώσεων ἐπὶ τοῦ Πινενίου καὶ Νοπινενίου εὔρομεν τρόπον δι' οὗ δυνάμεθα εὐκόλως νὰ διακρίνωμεν τὸ Πινένιον ἀπὸ τοῦ Νοπινενίου. Οὗτος στηρίζεται ἐπὶ τῆς ιδιότητος ἣν ἔχει τὸ Πινένιον νὰ ὀξειδῶται ὑπὸ τοῦ ὀξικοῦ ὕδραργύρου ταχύτερον τοῦ Νοπινενίου οὕτως ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ

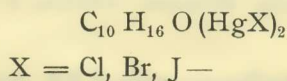
¹ VEZER-DUPONT Resines et Terebinthines σελ. 396.

² WANGER Be 27, 2270, Be 29, 881 Wallach Liebig's Annalen, 356, 228.

ή απομόνωσις τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων τοῦ δευτέρου μετὰ τοῦ ὀξεικοῦ ὑδραργύρου. Ἐὰν λ. χ. διαλύσωμεν ὀξεικὸν ὑδράργυρον εἰς οἶνόπνευμα 95 % καὶ προσθέσωμεν Πινένιον ἄρχεται κατὰ BALBIANO ἀμέσως ἢ ὀξειδῶσις αὐτοῦ ἀποβαλλομένου ἀφθόνως ὑπ' ὀξεικοῦ ὑδραργύρου. Ἐπαναλαμβανομένης ὅμως τῆς δοκιμῆς ὑπὸ τοῦς αὐτοῦς ὄρους ἐπὶ τοῦ Νοπινενίου οὐδὲν ἀνάλογον φαινόμενον παρατηρεῖται. Μετὰ 2 ἕως 3 ἡμέρας ἐξακολουθεῖ νὰ παραμένῃ τὸ διάλομα διαυγές, ἐκτὸς ἐλαφρο-τάτου θολώματος προερχομένου προφανῶς ἐξ ἰχνῶν Πινενίου. Συγχρόνως παρατηρεῖται ἀπουσία ἰόντων ὑδραργύρου ὅπερ σημαίνει σχηματισμὸν προϊόντων προσθήκης. Καὶ ὡς πρὸς μὲν τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδῶσεως τοῦ Πινενίου ταῦτα ἔχουν μελετηθῆ ὑπὸ τοῦ HENDERSON καὶ AGNEW, κατ' ἀνάλογον τρόπον, εἰς ὕδατικά διαλύματα. Οὗτοι παρεσκεύασαν τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδῶσεως αὐτοῦ τὴν σοβρερόλην καὶ ὀξυδροκαρβόνην¹.

Πρὸς παρασκευὴν καὶ ἀπομόνωσιν τῶν ὑδραργυρικῶν ἐνώσεων τοῦ Νοπινενίου ἀνεμίξαμεν κατ' ἀναλογίαν δύο μόρια ὀξεικοῦ ὑδραργύρου μετ' ἐνὸς μορίου Νοπινενίου εἰς οἶνόπνευμα 95 % καὶ ἐν ψυχρῷ. Μετ' ὀλίγας ὥρας παρατηρήσαμεν ἀπουσίαν ἰόντων ὑδραργύρου. Τὴν σχηματισθεῖσαν ὑδραργυρικὴν ἔνωσιν δὲν ἠδυνήθημεν νὰ λάβωμεν χημικῶς καθαρὰν διότι προφανῶς ἀπεσυνετίθετο αὕτη ἐν μέρει κατὰ τὴν κατεργασίαν αὐτῆς. Τοῦναντίον ἡ παρασκευὴ τῶν ἀλογονοπαραγῶγων, ἐνώσεων πολὺ εὐσταθεστέρων, ὑπῆρξε δυνατὴ. Τὰ ἀλογονοπαραγῶγα ταῦτα σκευάζονται ἐὰν εἰς τὸ ὡς ἀνωτέρω οἶνοπνευματικὸν διάλομα προσθέσωμεν προϋπολογισθὲν εἰς μικρὰν δὲ περισσεῖαν λαμβανόμενον διάλομα χλωριούχου Νατρίου, ἢ Βρωμιούχου Καλίου ἢ Ἰωδιούχου Καλίου, ὅποτε λαμβάνονται ἀντίστοιχοι ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι διαλύονται εὐκόλως εἰς χλωροφόρμιον καὶ καταβιβίζονται διὰ πετραλαϊκοῦ αἰθέρος ὡς στερεὰ σώματα.

Ἡ πλήρης ἀνάλυσις τῶν νέων τούτων σωμάτων ἔδωκε τὸν ἐξῆς γενικὸν τύπον



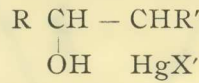
Ἡ ἔρευνα εἰδικῶς διὰ τὴν θέσιν τῶν ὑδροξυλίων καὶ τῆς ρίζης. $HgOOCCH_3$ ἐν τῷ μορίῳ τοῦ Νοπινενίου θὰ ἀπετέλει νέαν ἔρευναν ἐκφεύγουσιν τῶν ὀρίων τῆς παρουσίας μελέτης. Στηριζόμενοι ὅμως ἐπὶ τῶν γνωστῶν ἰδιοτήτων τοῦ Νοπινενίου θὰ ἠδυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν ὡς ἐξῆς τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις.

Ἦτοι προστίθενται αἱ ρίζαι $HgOOCCH_3$ καὶ OH ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος 6 καὶ 8 διασπωμένης τῆς γεφύρας τῆς συνδεοῦσης τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος. Αἱ ρίζαι δὲ CH_3 — $[COO]$ μετὰ τοῦ ὕδρο-

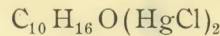
¹ Soe. 95 289 (1909).

γόνου του ύδατος σχηματίζουν οξικόν οξύ το όποιον καταφαίνεται εκ τής έντόνου όσμης του διαλύματος.

Ἡ επίδρασις του οξικου ύδραργύρου επί άκορέστων ένώσεων έχει μελετηθή ύπό πολλών έρευνητών και έχει παρασκευασθή σειρά ένώσεων του γενικου τύπου

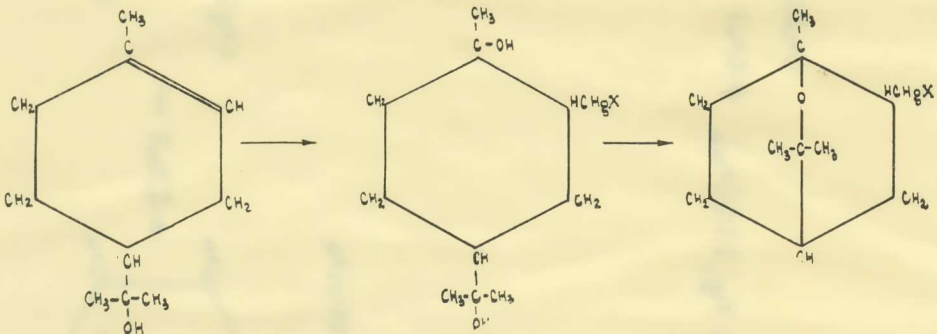


Αί μελέται αύται έχουν επέκταθη και εις τās τερπένας και ελήφθησαν ανάλογοι ένώσεις ως λ.χ. του Καμφενίου¹.



Ἐπίσης και ή προσθήκη των ριζών OH και HgOOCCH₃ εις τὰ άτομα του άνθρακος 6 και 8 είναι δυνατή καθ' όσον ή γέφυρα ή συνδέουσα τὰ δύο ταύτα άτομα καθώς άπεδείχθη ύπό διαφόρων έρευνητών είναι πολύ χαλαρά και μάλιστα πολλάκις προσλαμβάνει ρίζας ταχύτερον ή ό διπλοϋς δεσμός. Ὡς πρὸς τήν θέσιν τής προσθήκης τής ρίζης HgOOCCH₃ παρατηρήθη ότι ούτος προσκολλάται γενικώς εις τόν πλουσιώτερον εις ύδρογόνον άνθρακα².

Ἡ άπίσπασις επίσης ένός μορίου ύδατος εις τās θέσεις 1,8 και σχηματισμός παραγώγων τής Κινεόλης είναι δυνατή καθ' όσον έχουν σχηματισθή ανάλογοι ένώσεις. Ἐκ τής τερπινεόλης λ. χ. τή επίδρασει ύδραργυρικῶν άλάτων και συγχρόνου άποσπάσεως ένός μορίου ύδατος σχηματίζονται παράγωγοι τής Κινεόλης.



Στηριζόμενοι έπομένως επί των άνωτέρω ιδιοτήτων του Νοπινενίου και επί τής στοιχειώδους ανάλυσεως των ληφθέντων νέων ύδραργυρικῶν σωμάτων δυνάμεθα διά των άνωτέρω εξισώσεων έπαρκώς νά εξηγήσωμεν τήν επίδρασιν του οξικου ύδραρ-

¹ Balbiano Be 36 3576.

² Sand-Signer Be 35 3170

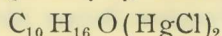
A 329 166,144

Hofman-Sand Be 33 1355.

γύρου ἐπὶ τοῦ Νοπινενίου. Ἡ καταφανὴς διάφορος ἐπίδρασις τοῦ δξικοῦ ὑδραργύρου ἐπὶ τοῦ Νοπινενίου καὶ Πινενίου δίδει μέθοδον εὐκόλον διακρίσεως τῶν δύο ἰσομερῶν ἐνώσεων.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευὴ τῆς Ἐνώσεως.



Ἐπὶ ἀτμολούτρου θερμαινόμεν 190 κ.έ. οἶνοπνεύματος 95 % καὶ προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον 10 γρ. (2 Μορ.) δξικοῦ ὑδραργύρου. Ἡ τυχὸν ἀποβολὴ ὑποστήματος ἀναδιαλύεται τῇ προσθήκῃ ὀλίγων σταγόνων δξικοῦ δξέος. Μετὰ ταῦτα φύχομεν τὸ διάλυμα εἰς 25° καὶ προσθέτομεν ὑπὸ ἀνάδευσιν 3,5 κ.έ. Νοπινενίου διαλελυμένου εἰς 10 κ.έ. οἶνοπνεύματος. Ἀφίνομεν τὸ διάλυμα ἐπὶ δύο ἡμέρας ὁπότε παρατηροῦμεν ὅτι διὰ καυστικοῦ νατρίου δὲν δίδει ἀντίδρασιν ἰόντων ὑδραργύρου. Ἀποχωρίζομεν τὸ ἀποβληθὲν ἐλάχιστον ποσὸν δξικοῦ ὑφδραργύρου καὶ εἰς τὸ διήθημα προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον 20 κ.έ. διαλύματος χλωριούχου νατρίου (30 %) ὁπότε καταπίπτει λευκὸν τυρῶδες ὑπόστημα. Διηθοῦμεν διὰ τῆς ὑδραεραντίας ἐκπλύνομεν τὸ ὑπόστημα δι' ὕδατος μέχρις οὗ τὰ ὕδατα τῆς ἐκπλύσεως δὲν δίδουν ἀντίδρασιν ἰόντων χλωρίου, ἐκπλύνομεν δι' οἶνοπνεύματος, αἰθέρος καὶ τέλος ξηραίνομεν τοῦτο εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν. Τὴν οὕτω ληφθεῖσαν στερεὰν ὑδραργυρικὴν ἔνωσιν διαλύομεν εἰς χλωροφόρμιον διηθοῦμεν καταβυθίζομεν διὰ πετραλαϊκοῦ αἰθέρος καὶ τέλος ξηραίνομεν ὑπεράνωθεικοῦ δξέος.

Τὸ χλωριοπαράγωγον εἶναι διαλυτὸν εἰς τὴν δξόνην καὶ χλωροφόρμιον, ἀδιάλυτον δὲ εἰς τὸν δξικὸν ἔστέρα, οἶνοπνευμα Βενζόλιον καὶ λιγροῖνην.

Μετ' ἀμμωνίας θειούχου ἀμμωνίου, καὶ καυστικοῦ Καλίου δὲν δίδει ἀντίδρασιν. Θερμαινόμενον ἀποσυντίθεται.

Ἀνάλυσις. Ἐπὶ Μ. Β. 624 $C_{10}H_{16}(HgCl)_2$

Ἰσολ. Hg=64,26 %, C=19,2 % H=2,56 %

Εὐρ. I.) οὐσία=0,2062g. HgS=0,1540 Hg=64,3 %

οὐσία=0,1638g. CO₂=0,1162 C=19,35 %

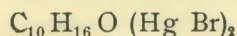
H₂O=0,0408 H=2,78 %

Εὐρ. II.) οὐσία=0,1984 HgS=0,1484 Hg=64,45 %

οὐσία=0,1662 CO₂=0,1172 C=19,24 %

H₂O=0,0386 H=2,58 %

Παρασκευὴ τῆς ἐνώσεως



5 γρ. δξικοῦ ὑδραργύρου διαλύονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐντὸς 90 κ.έ. οἶνοπνεύματος

95% τῆ προσθήκη ὀλίγων σταγόνων ὀξεικοῦ ὀξέος. Ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὡς εἰς τὸ χλωριοπαράγωγον ὄρους προσθέτομεν 1,7 κ.έ. Νοπινενίου. Μετὰ δύο ἡμέρας διηθοῦμεν καὶ προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον διάλυμα βρωμιούχου καλίου (30%) ὁπότε καταπίπτει τυρῶδες ὑπόστημα. Μετὰ τὴν ξήρανσιν εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν διαλύομεν ἐν ψυχρῇ εἰς χλωροφόρμιον διηθοῦμεν καὶ καταβυθίζομεν διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Μετὰ ταῦτα ξηραίνομεν τοῦτο ὑπεράνω θειικοῦ ὀξέος. Διὰ καυστικοῦ καλίου λαμβάνει ἐλαφρῶς κιτρίνην χρῶσιν δι' ἀμμωνίας οὐδέν, διὰ θειούχου ἀμμωνίου μελανοῦται. Θερμαινόμενον εἰς τριχοειδῆς σωληνάριον ἀποσυντίθεται.

Ἀνάλυσις: Ἐπὶ M. B. 712. $C_{10}H_{16}O(HgBr)_2$

Ὑπόλ. Hg = 56,17% C = 16,85% H = 2,24%

Ἐδρ. οὐσία = 0,2406% HgS = 0,1564 Hg = 56,02%

οὐσία = 0,1797 CO₂ = 0,1116 C = 16,93%

H₂O = 0,0344 H = 2,14%

Παρασκευὴ τῆς ἐνώσεως.



10 γρ. ὀξεικοῦ ὑδραργύρου ἀφίνομεν νὰ ἐπιδράσουν ἐπὶ 3,5 κ.έ. Νοπινενίου εἰς 200 κ.έ. οἰνοπνεύματος 5% ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὡς εἰς τὰ προηγούμενα παρασκευάσματα ὄρους. Τῆ προσθήκη προϋπολογισθέντος ποσοῦ διαλύματος ἰωδιούχου καλίου (30%) καταπίπτει ὑπόστημα ἐλαφρῶς κίτρινον τὸ ὅποιον διηθοῦμεν διὰ τῆς ὑδραεραντλίας ἐκπλύνομεν καλῶς δι' οἰνοπνεύματος μέχρις οὐ δὲν δίδει πλέον ἀντίδρασιν ἰόντων ἰωδίου ἐκπλύνομεν δι' αἰθέρος καὶ τέλος ξηραίνομεν ὑπεράνω θειικοῦ ὀξέος. Ἡ οὐσία αὕτη δὲν διαλύεται εἰς τὰ συνήθη διαλυτικά μέσα. Μετὰ θειούχου ἀμμωνίας δίδει ἀμέσως ὑπόστημα μέλαν μετὰ KOH οὐδέν, θερμαινόμενη ἀποσυντίθεται.

Ἀνάλυσις: Ἐπὶ M. B. 806. $C_{10}H_{16}O(HgI)_2$

Ὑπόλ. Hg = 49,62 C = 14,89% H = 1,99

Ἐδρ. I. οὐσία = 0,1950 HgS = 0,1121 Hg = 49,54%

οὐσία = 0,1798 CO₂ = 0,1015 C = 15,41

H₂O = 0,0344 H = 2,14%

II. οὐσία = 0,1835 CO₂ = 0,1030 C = 15,32%

H₂O = 0,0350 H = 2,13%