

süddalmatinische Oberkarbon des Distriktes von Budua (loc. cit.: C. RENZ, Carbon von Budua).

Am Hang über Panagia Parassiá stehen bis in die Nähe von Kydianta auch fusulinenreiche Bildungen an.

Schliesslich wären noch die im nordöstlichen Chios ziemlich verbreiteten, schwarzen, etwas mergelig-schiefrigen Fusulinellenkalke zu erwähnen.

Die am Nordhang des Skuklaberges, östlich Skardanaes und südlich H. Konstantinos (Lokalität Piria) festgestellten Fusulinellenkalke stimmen habituell vollkommen mit den Fusulinellenkalken der Insel Hydra (Ostpeloponnes) überein und gehören wohl schon der Permformation an.

Ungeklärt bleibt vorläufig noch das Altersverhältnis dieser Fusulinellenlager gegenüber dem Productushorizont, den C. Ktenas an verschiedenen Stellen im nördlichen, wie im südlichen Chios — Hügel von Kófinas bei Mármara, Halbinsel von Margarítis, Hügel von Prastiá, südwestlich von Katávasis, Skinónas zwischen Olymbi und Eláta — nachgewiesen hat<sup>1</sup>.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περί τῆς ἐπιδράσεως τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ ἀρωματικῶν χλωριούχων ὀξυρριζῶν. Νέος τρόπος παρασκευῆς ἀρωματικῶν ἀνυδριτῶν\*, ὑπὸ Ἰω. Γαζοπούλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

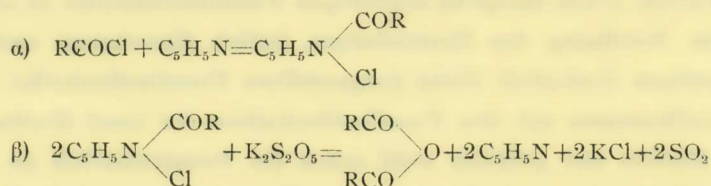
Εἰς προηγουμένην ἡμῶν ἀνακοίνωσιν ἀνεφέραμεν τρόπον παρασκευῆς τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος δι' ἐπιδράσεως τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ τοῦ χλωριούχου βενζοϊλίου παρουσίᾳ τριτοταγῶν βάσεων. Τὴν μέθοδον ταύτην ἐδοκιμάσαμεν νὰ ἐπεκτείνωμεν καὶ ἐπὶ ἄλλων χλωριούχων ὀξυρριζῶν τῆς ἀρωματικῆς σειρᾶς, φερουσῶν διαφόρους ὑποκαταστάτας ἐν τῷ πυρῆνι αὐτῶν πρὸς παρασκευὴν τῶν ἀντιστοίχων ἀρωματικῶν ἀνυδριτῶν. Οὕτω γενικῶς διὰ θερμάνσεως ἐνὸς μορίου ἀρωματικῆς χλωριούχου ὀξυρριζῆς μεθ' ἐνὸς μορίου τριτοταγοῦς βάσεως διαλελυμένης ἐν βενζολίῳ καὶ περισσείας πυροθειώδους καλίου ἐλήφθησαν εὐχερῶς καὶ εἰς ἱκανοποιητικὰς ἀποδόσεις ἐκ τῶν ἀντιστοίχων ἀρωματικῶν χλωριούχων ὀξυρριζῶν οἱ ἐξῆς ἀνυδρίται.

<sup>1</sup> CONST. A. KTÉNAS. Sur la découverte d'un horizon à Productus cora à l'île de Chio. *C. r. sommaire Soc. Géol. de France*, 1923, p. 206. — Rapport sur les recherches géologiques etc. *loc. cit.*: *Praktika*, 3, 1928, p. 704.

\* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 18 Ἰουνίου.

- |  |  |
|--|--|
| 1. Άνυδρίτης του ὀρθο-τολουλικού ὀξέος | 6. Άνυδρίτης του μετα-νιτροβενζοϊκού ὀξέος |
| 2. » » μετα-τολουλικού ὀξέος           | 7. » » παρα-νιτροβενζοϊκού ὀξέος           |
| 3. » » παρα-τολουλικού ὀξέος           | 8. » » κινναμωμικού ὀξέος                  |
| 4. » » 4-μεθοξυβενζοϊκού ὀξέος         | 9. » » β-ναφθοϊκού ὀξέος                   |
| 5. » » 4-βρωμοβενζοϊκού ὀξέος          | 10. » » φθαλικού ὀξέος                     |

Ἡ ἀντίδρασις ἀκολουθεῖ γενικῶς τὴν ἐξῆς χημικὴν ἐξίσωσιν.



Ἐνταῦθα ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν ὅτι ἐν τῷ Be 34 σ. 20275 ἀναφέρεται ὅτι δι' ἐπιδράσεως πυριδίνης ἐπὶ χλωριούχου παρα-νιτροβενζοϋλίου δὲν λαμβάνεται ὁ ἀντίστοιχος ἀνυδρίτης ἀλλὰ τὸ ἐλεύθερον ὀξύ, ἐνῶ κατὰ τὴν ἡμετέραν μέθοδον λαμβάνεται ὁ ἀνυδρίτης τοῦ παρα-νιτροβενζοϊκού ὀξέος εἰς 70 % ἀπόδοσιν.

Ἐπίσης παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ὑπὸ τοῦ Autenrieth ἐν τῷ C 1901 σ. 594 ἀναφερόμενος ἀνυδρίτης τοῦ μετα-νιτροβενζοϊκού ὀξέος, ὅστις παρασκευάζεται ἐκ χλωριούχου μετα-νιτροβενζοϋλίου μετὰ ἀνυδρίτου τοῦ ὀξικού ὀξέος φέρεται ἔχων ΣΤ 47°. Προφανῶς θὰ πρόκειται περὶ μικτοῦ ἀνυδρίτου τοῦ ὀξικού ὀξέος καὶ βενζοϊκού ὀξέος. Ὁ κατὰ τὴν ἡμετέραν μέθοδον παρασκευαζόμενος ἀνυδρίτης ἔχει σημεῖον τήξεως 186° - 187°, τὸ ὁποῖον συμφωνεῖ πλήρως μὲ τὸ ΣΤ τὸ εὑρεθὲν ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν παρασκευασάντων τὸν ἀνυδρίτην διὰ ἄλλης ὁδοῦ.

Τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπιφυλασσόμεθα νὰ δοκιμάσωμεν καὶ ἐπὶ ἄλλων χλωριούχων ὀξυριζῶν εἰς λιπαρὰς ἰδίως σειρὰς πρὸς παρασκευὴν ἀνυδριτῶν καθὼς καὶ ἐπὶ τοῦ χλωριούχου βενζολο-θειονυλίου.

#### 1. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΟΡΘΟ-ΤΟΛΟΥΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

*α. Παρουσία πυριδίνης.* — Ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος προστίθενται 3 γρ. χλωριούχου ὀρθο-τολουλοβενζοϋλίου διαλελυμένου ἐντὸς 10 κ.έ βενζολίου, εἶτα 2 κ.έ ἀνύδρου πυριδίνης καὶ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου, ὅτε παρατηρεῖται ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ θείου. Τὸ προϊὸν τῆς ἀντιδράσεως παραλαμβάνεται δι' αἰθέρος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ὀξυσιθέντος δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς πυριδίνης, καὶ τέλος ἐκπλύνεται ἐκ νέου δι' ὕδατος μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Ἀφοῦ διαχωρισθῆ καὶ ἐξατμισθῆ ὁ αἰθήρ καὶ τὸ βενζόλιον, παραμένει κρυσταλλικὸν σῶμα, τὸ ὁποῖον ξηρανθὲν ἐπὶ πορώδους πινακίου, εἶχε ΣΤ 39°. Ἀπόδοσις 2,2 γρ. ἤτοι 88% τῆς θεωρίας.

*β. Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — 2 γρ. ὀρθο-χλωριούχου τολουλίου θερμαίνονται ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου μετὰ 3,3 γρ. πυροθειώδους καὶ 2 κ.έ. διμεθυλανιλίνης. Μετὰ τὴν

κατεργασίαν δι' αϊθέρος και ύδατος, ως άνωτέρω αναφέρομεν, εξατμίζεται ό αϊθήρ, τό δέ λαμβανόμενον στερεόν σώμα εκπλύνεται δι' άραιοϋ άνθρακικοϋ νατρίου (10%), είτα δι' ύδατος και τέλος ξηραίνεται επί πορώδους πινακίου. ΣΤ = 39°. 'Απόδοσις 0,2 γρ.

γ. *Παρουσία κινολίνης.* — Μίγνυνται 2 γρ. όρθο - χλωριούχου τολουυλίου μετά 3,3 γρ. πυροθειώδους καλίου και 2 κ.έ κινολίνης και θερμαίνονται επί δύο ώρας επί τοϋ άτμολούτρου. Μετά ταϋτα τό προϊόν τής αντίδράσεως εκπλύνεται ως συνήθως προς άπομάκρυνσιν τών ξένων προσμίξεων και εκχυλίζεται δι' αϊθέρος. Μετά τήν εξάτμισιν τοϋ αϊθέρος λαμβάνεται προϊόν σχεδόν άχρουν ΣΤ 38° - 39°. 'Απόδοσις 1,5 γρ.

## 2. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑ - ΤΟΛΟΥΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης.* — Μίγνυνται 3 γρ. μετα-χλωριούχου τολουυλίου μετά 10 κ.έ βενζολίου 2 κ.έ άνύδρου πυριδίνης 10 γρ. πυροθειώδους καλίου και θερμαίνονται έντός φιάλης έχούσης κάθετον ψυκτήρα επί δύο ώρας επί τοϋ άτμολούτρου. Κατά τήν θέρμανσιν παρατηρείται έκλυσις διοξειδίου τοϋ θείου :

Μετά τήν ψύξιν παραλαμβάνεται τό προϊόν τής αντίδράσεως δι' αϊθέρος, εκπλύνεται πρώτον δι' ύδατος προς άπομάκρυνσιν τοϋ άλατος, είτα δι' ύδατος όξυνισμένου δι' ύδροχλωρικοϋ όξέος προς τελείαν άπομάκρυνσιν τής πυριδίνης και τέλος εκ νέου δι' ύδατος μέχρις οϋδετέρας αντίδράσεως. Μετά τήν διήθησιν και εξάτμισιν τοϋ αϊθέρος παραμένει ως υπόλειμμα κρυσταλλικόν σώμα, τό όποιον ξηραίνόμενον επί πορώδους πινακίου έχει ΣΤ 71°-72°. 'Απόδοσις 1,8 γρ. ήτοι 72 % τής θεωρίας.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — Μίγνυνται 2 γρ. μετα - χλωριούχου τολουυλίου μετά 3,3 γρ. πυροθειώδους καλίου και 2 κ.έ διμεθυλανιλίνης. Μετά δίωρον θέρμανσιν τό ύγρόν λαμβάνει βαθυκύανον χροιάν.

Μετά τήν συνήθη κατεργασίαν δι' αϊθέρος και ύδατος όξυνισμένου δι' ύδροχλωρικοϋ όξέος διαχωρίζεται τό διάλυμα τοϋ αϊθέρος. Μετά τήν εξάτμισιν τοϋ αϊθέρος παραμένει λευκός άνυδρίτης ΣΤ 71°. 'Απόδοσις 0,3 γρ.

γ. *Παρουσία κινολίνης.* — Επί άτμολούτρου θερμαίνονται 2 γρ. μετα-χλωριούχου τολουυλίου μετά 3,3 πυροθειώδους καλίου και 2 κ.έ κινολίνης. Μετά δίωρον θέρμανσιν και κατεργασίαν ως συνήθως δι' αϊθέρος και όξυνισμένου ύδατος λαμβάνεται καθαρός άνυδρίτης ΣΤ 70°. Απόδοσις 1 γρ.

## 3. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑ - ΤΟΛΟΥΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης.* — Διαλύονται 3 γρ. παρα - χλωριούχου τολουυλίου έν 10 κ.έ βενζολίου και θερμαίνονται επί άτμολούτρου επί δίωρον μετά 2 κ.έ άνύδρου πυριδίνης και 5 γρ. ξηροϋ πυροθειώδους καλίου. Κατά τήν θέρμανσιν εκλύεται αφθόνως διοξειδίου τοϋ θείου. Μετά τήν ψύξιν άπομακρύνεται τό άλας δι' ύδατος και ή πυριδίνη δι' ύδατος όξυνισμένου δι' ύδροχλωρικοϋ όξέος και τό προϊόν τής αντίδράσεως εκχυλίζεται δι' αϊθέρος. Μετά τόν διαχωρισμόν και εξάτμισιν τοϋ αϊθέρος παραμένει στερεόν σώμα, τό όποιον ξηραίνόμενον επί πορώδους πινακίου είχε ΣΤ 95°. 'Απόδοσις 2,2 γρ. ήτοι 88 % τής θεωρίας.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — Θερμαίνονται 3 γρ. παρα - χλωριούχου τολουυλίου μετά 5 γρ. πυροθειώδους καλίου και 2,5 κ.έ διμεθυλανιλίνης επί άτμολούτρου επί δύο ώρας. Τό ύγρόν χρώννεται κατ' άρχάς έρυθρόν, μετά τήν συνήθη όμως κατεργασίαν δι' αϊθέρος και ύδατος όξυνισμένου δι' ύδροχλωρικοϋ όξέος ή στιβάς τοϋ αϊθέρος άποχρωματίζεται. Μετά τόν δια-

χωρισμόν και ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρου παραμένει σῶμα στερεόν, τὸ ὁποῖον ἐκπλύνεται διὰ διαλύματος ἄνθρακικοῦ νατρίου 10 % ἐν ψυχρῷ και εἶτα δι' ὕδατος και τέλος ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου. ΣΤ 94°. Ἀπόδοσις γρ. 1.

γ. *Παρουσία κινολίνης.* — Μίγνυνται 0,4 γρ. παρα-χλωριούχου τολουουλίου μετὰ 0,8 γρ. πυροθειώδους καλίου και 0,4 γρ. κινολίνης, θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας και εἶτα μετὰ τὴν ψύξιν τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ὀξυσιμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος και ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρου. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρου παραμένει στερεόν λευκὸν σῶμα 0,25 γρ., τὸ ὁποῖον δὲν δεικνύει σαφῶς τὸ ἀντίστοιχον ΣΤ. Ἐκπλύνεται τοῦτο δι' ἀραιῶν ἄνθρακικοῦ νατρίου ἐν ψυχρῷ και ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου. ΣΤ 95°. Ἀπόδοσις 0,3 γρ.

#### 4. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ 4-ΜΕΘΟΞΥΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης.* — 3,5 γρ. χλωριούχου 4-μεθοξυβενζοΐου διαλύονται ἐντὸς 10 κ.έ βενζολίου, προστίθενται 2 κ.έ ἀνύδρου πυριδίνης, 5 γρ. πυροθειώδους καλίου και θερμαίνονται ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου. Κατὰ τὴν θέρμανσιν παρατηρεῖται ἄφθονος ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ θείου. Μετὰ τὴν ψύξιν τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως παραλαμβάνεται δι' αἰθέρου και ὕδατος, μέχρις οὗ διαλυθῆ τὸ ἅλας, εἶτα διαχωρίζεται και ἐκπλύνεται ἢ στιβάς τοῦ αἰθέρου δι' ὕδατος ὀξυσιμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τῆς βάσεως και τέλος δι' ὕδατος μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρου παραμένει κρυσταλλικὸν σῶμα, τὸ ὁποῖον, ξηραθὲν ἐπὶ πορώδους πινακίου, εἶχε ΣΤ 99°. Ἀπόδοσις 2,7 γρ. ἤτοι 94 % τῆς θεωρίας.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — Μιγνύονται 2 γρ. χλωριούχου 4-μεθοξυβενζοΐου μετὰ 3,3 γρ. πυροθειώδους καλίου και 2 κ.έ διμεθυλανιλίνης. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας και μετὰ τὴν ψύξιν ὑποβάλλεται εἰς καταργασίαν δι' ὕδατος ὀξυσιμένου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ξένων προσμίξεων και ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρου. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρου λαμβάνονται 1,4 γρ. ἀνυδρίτου, ὅστις ἔχει ἑλαφρῶς κυανὴν χροίαν. Μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν ἐξ αἰθέρου λαμβάνεται ἀνυδρίτης ΣΤ 99° - 100°.

γ. *Παρουσία κινολίνης.* — Θερμαίνονται ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου 0,66 γρ. χλωριούχου 4-μεθοξυβενζοΐου μετὰ 1 γρ. πυροθειώδους καλίου και 0,7 κ.έ κινολίνης. Μετὰ τὴν συνήθη καταργασίαν λαμβάνεται ἀκάθαρτος ἀνυδρίτης 0,5 γρ., ὁ ὁποῖος ὑποβάλλεται εἰς πλύσιν δι' ἀραιῶν ἄνθρακικοῦ νατρίου ΣΤ 99°. Ἀπόδοσις 0,34.

#### 5. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ 4-ΒΡΩΜΙΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης.* — Ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος θερμαίνονται 2,2 γρ. χλωριούχου παρα-βρωμοβενζοΐου μετὰ 2,5 γρ. πυροθειώδους καλίου 1 κ.έ πυριδίνης και 5 κ.έ βενζολίου ἐπὶ 2 ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ ταῦτα τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ὀξυσιμένου δι' ὕδροχλωρίου και τέλος δι' ὕδατος. Οὕτω λαμβάνεται προϊόν (1,7 γρ.), ΣΤ 210°, τὸ ὁποῖον δι' ἐκπλύσεως δι' αἰθέρου παρέχει καθαρὸν ἀνυδρίτην 1,3 γρ., ΣΤ 218°, ἤτοι 68 % τῆς θεωρίας.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — Ἐπὶ ἀτμολούτρου θερμαίνονται ἐπὶ 2 ὥρας 1,1 γρ. χλωριούχου παρα-βρωμοβενζοΐου, 1 κ.έ διμεθυλανιλίνης και 1,2 γρ. πυροθειώδους καλίου. Μετὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐξατμίζονται μέχρι ξηροῦ, ἐκπλύνεται τὸ προϊόν δι' ὕδατος ὀξυσιμένου πρὸς

άπομάκρυνσιν τῆς διμεθυλανιλίνης, ξηραίνεται καὶ ἐκπλύνεται δι' αἰθέρος· λαμβάνονται 2,4 γρ. ἐλαφρῶς κεχρωσμένου προϊόντος ΣΤ 215°.

γ. **Παρουσία κινολίνης.**—Ἐντὸς φιάλης θερμαίνονται ἐπὶ 2 ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου 1,1 γρ. χλωριούχου παρα-βρωμοβενζοϋλίου μετὰ 2,5 κ.έ βενζολίου, 0,7 κινολίνης καὶ 1,2 γρ. πυροθειώδους καλίου. Ἐξατμίζονται μέχρι ξηροῦ, ἀπαιμαζρύνεται ἡ κινολίνη δι' ὕδατος ὀξεισιμένου, καὶ τὸ ὑπόλειμμα ξηραίνεται καὶ ἐκπλύνεται δι' αἰθέρος. Λαμβάνονται 0,8 γρ. ἀνυδρίτου ΣΤ 217°-218°.

#### 6. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑ - ΝΙΤΡΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. **Παρουσία πυριδίνης.**—Ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος διαλύονται 3,5 γρ. χλωριούχου μετα-νιτροβενζοϋλίου εἰς 15 κ.έ βενζολίου καὶ εἶτα προστίθενται 2 κ.έ ἀνύδρου πυριδίνης καὶ 5 γρ. ξηροῦ πυροθειώδους καλίου, ὅτε σχηματίζεται κιτρινὴ μᾶζα. Τὸ μίγμα τοῦτο θερμαίνεται ἐπὶ 2 ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου ὑπὸ συνεχῆ ἔκλυσιν ἀφθονοῦ διοξειδίου τοῦ θείου. Μετὰ τὴν ψῦξιν τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐκπλύνεται δι' ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἁλατος, εἶτα δι' ὕδατος ὀξεισιμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς βάσεως καὶ τέλος δι' ὕδατος μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Ἀκολουθῶς ἐκπλύνεται ὁ ἀνυδρίτης δι' αἰθέρος καὶ διαχωρίζεται τὸ εἰς τὸν αἰθέρα ἀδιάλυτον σῶμα ξηραίνεται δὲ τοῦτο ἐπὶ πορώδους πινακίου ΣΤ 162°. Ἀπόδοσις 2 γρ. ἤτοι 70 % τῆς θεωρίας.

β. **Παρουσία διμεθυλανιλίνης.**—Θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας 3,5 γρ. χλωριούχου μετα-νιτροβενζοϋλίου μετὰ 6 κ.έ διμεθυλανιλίνης καὶ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου. Μετὰ τὴν συνήθη κατεργασίαν δι' ὕδατος ὀξεισιμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ξηραίνεται τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ πορώδους πινακίου καὶ ἐκπλύνεται δι' αἰθέρος. Ἀπόδοσις 1,4 γρ. ΣΤ 162° - 163°.

γ. **Παρουσία κινολίνης.**—3,5 γρ. χλωριούχου μετα-νιτροβενζοϋλίου διαλύονται ἐντὸς 10 κ.έ βενζοϋλίου καὶ θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ 2 ὥρας μετὰ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου καὶ 3 κ.έ κινολίνης. Μετὰ ταῦτα ἐξατμίζεται τὸ βενζόλιον καὶ τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐκπλύνεται πρῶτον δι' ὕδατος ὀξεισιμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ εἶτα δι' ὕδατος. Μετὰ τὴν ξήρανσιν ὁ ἀκάθαρτος ἀνυδρίτης ἐκπλύνεται δι' αἰθέρος. Ἀπόδοσις 1,3 γρ. ΣΤ 161°.

#### 7. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑ - ΝΙΤΡΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. **Παρουσία πυριδίνης.**—3,5 γρ. χλωριούχου παρα-νιτροβενζοϋλίου ἀφοῦ διαλυθῶσιν ἐντὸς 15 κ.έ βενζολίου μίγνυνται μετὰ 2 κ.έ ἀνύδρου πυριδίνης καὶ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου, ὅτε σχηματίζεται κιτρινὴ μᾶζα· τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ 2 ὥρας. Παρατηρεῖται ἐπίσης κατὰ τὴν θέρμανσιν ἀφθονος ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ θείου. Μετὰ τὴν ψῦξιν τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐκπλύνεται δι' ὕδατος, εἶτα δι' ὕδατος ὀξεισιμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ τέλος δι' ὕδατος μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως· κατόπιν προστίθεται αἰθήρ, ἀναταράσσεται καὶ ἀποχωρίζεται τὸ μὴ διαλυτὸν εἰς τὸν αἰθέρα, τὸ ὁποῖον ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου ΣΤ 186°. Ἀπόδοσις 2,1 γρ. ἤτοι 70 % τῆς θεωρίας.

β. **Παρουσία διμεθυλανιλίνης.**—Ἐντὸς τῆς φιάλης θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας 3,7 γρ. χλωριούχου παρα-νιτροβενζοϋλίου διαλελυμένου ἐντὸς 15 κ.έ βενζολίου μετὰ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου καὶ 3 κ.έ διμεθυλανιλίνης. Τὸ ὑγρὸν χρώννυται σκοτεινῶς ἐρυ-

θρόν. Μετά την εξάτμισιν τοῦ βενζολίου παραμένει στερεὸν ὑπόλειμμα, τὸ ὁποῖον ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν ὡς συνήθως δι' ὕδατος ὀξυνισμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς βάσεως, εἶτα ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου καὶ τέλος ἐκπλύνεται δι' ἀραιοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου ἐν ψυχρῷ. Ἀπόδοσις 1 γρ. ΣΤ 186°.

γ. *Παρουσία κινολίνης.* — 3,7 γρ. χλωριούχου παρα-νιτροβενζοΐλίου διαλύονται ἐντὸς 15 κ.έ βενζολίου καὶ θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δίωρον μετὰ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου καὶ 3 κ.έ κινολίνης. Μετὰ ταῦτα τὸ προῖον ὑποβάλλεται εἰς τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω κατεργασίαν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς κινολίνης καὶ τέλος μετὰ τὴν ξήρανσιν ἐκπλύνεται δι' ἀραιοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου. Ἀπόδοσις 1 γρ. ΣΤ 185°.

#### 8. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΚΙΝΝΑΜΩΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης.* — Ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος προστίθενται 3,3 γρ. χλωριούχου κινναμωμυλίου, 10 κ.έ βενζολίου, 2 κ.έ ἀνύδρου πυριδίνης καὶ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου. Ἡ σχηματισθεῖσα κιτρίνη μᾶζα θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ 2 ὥρας, ὅτε παρατηρεῖται ἄφθονος ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ θείου. Εἰς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως προστίθενται ἕτερα 10 κ.έ βενζολίου καὶ ἐνῶ τὸ μείγμα εἶναι εἰσέτι θερμὸν διηθεῖται. Μετὰ τὴν εξάτμισιν τοῦ οὔτω ληφθέντος διηθήματος παραμένει ἀκάθαρτος ἀνυδρίτης 1,8 γρ., ὅστις ἐκπλύνεται δι' ἀραιοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου. Μετὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦτον λαμβάνεται ἀνυδρίτης ΣΤ 130° καὶ εἰς ἀπόδοσιν 1 γρ. ἥτοι 40 % τῆς θεωρίας.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — 2 γρ. χλωριούχου κινναμωμυλίου θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δίωρον μετὰ 5 γρ. πυροθειώδους καλίου καὶ 1,6 κ.έ διμεθυλανιλίνης. Τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως ἐκχυλίζεται διὰ θερμοῦ βενζολίου καὶ τὸ ληφθὲν διήθημα ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ οὔτω ληφθὲν προῖον ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου. Ἀναρυσταλλούμενον ἐκ βενζολίου παρέχει ἀνυδρίτην ΣΤ 132°. Ἀπόδοσις 1,3 γρ.

γ. *Παρουσία κινολίνης.* — Μίγνυνται 2 γρ. χλωριούχου κινναμωμυλίου μετὰ 3 γρ. πυροθειώδους καλίου καὶ 1,6 κ.έ κινολίνης. Τὸ μίγμα τοῦτο ἀφοῦ θερμανθῆ ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου, ἐκχυλίζεται διὰ θερμοῦ βενζολίου. Μετὰ ταῦτα τὸ ληφθὲν διήθημα ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ τὸ ἀπομείναν προῖον ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου. Ἀπόδοσις 1,1 γρ. ΣΤ 132°.

#### 9. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ Β-ΝΑΦΘΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης.* — Μίγνυνται ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος 1,9 γρ. χλωριούχου ναφθοΐλίου, 1 κ.έ πυριδίνης, 5 κ.έ βενζολίου καὶ 2,5 γρ. πυροθειώδους καλίου καὶ ἐκθερμαίνονται 2 ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ ταῦτα ἀφοῦ τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως μεταφερθῆ ἐντὸς κάψης, ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ὀξυνισμένου δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ διηθεῖται καὶ ἐκπλύνεται ἐκ νέου δι' ὕδατος. Μετὰ τὴν ξήρανσιν ἐπὶ πορώδους πινακίου ἐλήφθη προῖον οὐχὶ ἀπολύτως καθαρὸν (1,5 γρ.). Ἐκπλύνομεν τοῦτο δι' ἀραιοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου (5%) ἐν ψυχρῷ καὶ εἶτα δι' ὕδατος, ὅτε λαμβάνεται καθαρὸν προῖον ΣΤ 133-134° καὶ εἰς ἀπόδοσιν 0,9 γρ. ἥτοι 62 % τῆς θεωρητικῆς.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης.* — Θερμαίνονται ὡς ἀνωτέρω 1 γρ. χλωριούχου ναφθοΐλου, 1,3 κ.έ διμεθυλανιλίνης καὶ 1,25 γρ. πυροθειώδους καλίου ἐπὶ ἀτμολούτρου 2 ὥρας. Τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως, τὸ ὁποῖον ἔλαβε χροιάν σκοτεινῶς κιτρίνην, ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ,

έκπλύνεται δι' ύδατος όξυνισμένου δι' ύδροχλωρικού όξέος και τέλος δι' ύδατος. Μετά την ξήρανσιν έλήφθη προϊόν ΣΤ 125°. 1,7 γρ., τό όποϊον μετά την έκπλυσιν ιδιαιτέρως είχε ΣΤ 135°, έξηκολούθει όμως να έχει έλαφρώς κυανήν χροϊάν.

γ. *Παρουσία κινολίνης*. — Έντός φιάλης μετά καθέτου ψηκτῆρος θερμαίνονται 1 γρ. χλωριούχου ναφθοϋλίου μετά 1,3 κ.έ κινολίνης, 1,3 γρ. πυροθειώδους καλίου επί 2 ώρας επί άτμολούτρου. Μετά ταύτα τό προϊόν τῆς αντίδράσεως ξηραίνεται και άπομακρύνεται ή κινολίνη δι' άραιού ύδροχλωρικού όξέος και πλύνεται τέλος δι' ύδατος. Τό ληφθέν προϊόν 0,7 γρ. έχει ΣΤ 12°. Έκπλυνόμενον όμως ιδιαιτέρως παρέχει καθαρόν άνυδρίτην ΣΤ 135°.

#### 10. ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΦΘΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

α. *Παρουσία πυριδίνης*. — Έντός φιάλης μετά καθέτου ψηκτῆρος διαλύονται 4 γρ. χλωριούχου φθαλυλίου έντός 15 κ.έ βενζολίου και θερμαίνονται μετά 2 κ.έ άνύδρου πυριδίνης και 5 γρ. πυροθειώδους καλίου επί 2 ώρας επί άτμολούτρου. Τό ύγρόν κατ' αρχάς έχει ροδίνην χροϊάν, ἥτις όλίγον κατ' όλίγον μεταβάλλεται εις σκοτεινῶς έρυθράν. Τό προϊόν τῆς αντίδράσεως έξατμίζεται μέχρι ξηροϋ και μετά την ψύξιν εκπλύνεται πρώτον δι' ύδατος όξυνισμένου δι' ύδροχλωρικού όξέος και είτα δι' ύδατος μέχρις ουδετέρας αντίδράσεως. Μετά την ξήρανσιν λαμβάνεται κεχρωσμένον προϊόν, τό όποϊον δι' έξαχνώσεως παρέχει λευκούς κρυστάλλους ΣΤ 128°. Απόδοσις 1,3 γρ. ἥτοι 45 % τῆς θεωρίας.

β. *Παρουσία διμεθυλανιλίνης*. — 4 γρ. χλωριούχου φθαλυλίου διαλύονται εις 10 κ.έ βενζολίου και θερμαίνονται επί άτμολούτρου μετά 5 γρ. πυροθειώδους καλίου και 3 κ.έ διμεθυλανιλίνης. Μετά δίωρον θέρμανσιν έξατμίζεται τό μείγμα τοϋτο μέχρι ξηροϋ και τό ύπόλειμμα εκπλύνεται ως άνωτέρω είπομεν δι' ύδατος όξυνισθέντος δι' ύδροχλωρικού όξέος προς άπομάκρυνσιν τῆς μεθυλανιλίνης. Μετά ταύτα ξηραίνεται και λαμβάνεται κεχρωσμένον σώμα, τό όποϊον δι' έξαχνώσεως παρέχει λευκούς κρυστάλλους τοϋ άνυδρίτου τοϋ φθαλικοϋ όξέος ΣΤ 128°-129°. Απόδοσις 1,2 γραμ.

γ. *Παρουσία κινολίνης*. — Μίγννται 4 γρ. χλωριούχου φθαλυλίου διαλελυμένου εις 10 κ.έ βενζολίου μετά 3 κ.έ κινολίνης και 5 γρ. πυροθειώδους καλίου. Μετά δίωρον θέρμανσιν επί άτμολούτρου έξατμίζεται τό μείγμα τοϋτο μέχρι ξηροϋ και υποβάλλεται εις κατεργασίαν δι' όξυνισθέντος ύδατος ως άνωτέρω αναφερομεν. Μετά την ξήρανσιν λαμβάνεται προϊόν κεχρωσμένον, τό όποϊον δι' έξαχνώσεως παρέχει καθαρόν λευκόν άνυδρίτην ΣΤ 128°-129°. Απόδοσις 1,3 γρ.