

σιν τοῦ ἀρμοδίου ἐπισκόπου βεβαιούντος ὅτι ἡ τοιαύτη περιοδεία γίγνεται οὐχὶ πρὸς ἀργυρολογίαν ἀλλ' ἐξ εὐλαβείας τῶν ταύτην αἰτησαμένων χριστιανῶν συλλαμβάνονται ὑπὸ τῶν πολιτικῶν ἀρχῶν καὶ ἀποστέλλονται τῷ ἀρμοδίῳ ἐπισκόπῳ πρὸς τὴν ὑπ' αὐτοῦ ἐκτέλεσιν τῶν ἐν τῷ νόμῳ ὀριζομένων<sup>1</sup>.

Αἱ πολιτικαὶ ἀρχαὶ κατὰ τῶν ἀλλοδαπῶν κληρικῶν καὶ μοναχῶν τῶν περιερχομένων παρὰ τὴν ἀπαγόρευσιν τῶν πολιτικῶν ἀρχῶν ποιοῦνται τὰ ὑπὸ τῶν νόμων καὶ τῶν ἀστυνομικῶν διατάξεων ὀριζόμενα<sup>2</sup>.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Über eine neue Methode zur Herstellung von Äthylenglykolestern\***, von **Georg An. Varvoglis**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Ζέγγελη.

Glykolester, insbesondere die des Äthylenglykols, werden bekanntlich hergestellt durch Einwirkung der Kalium- bzw. der Silbersalze der organischen Säuren auf Alkylenhalogenide<sup>3</sup>. Durch Arbeiten in alkoholischer, bzw. stark essigsaurer Lösung wird die Ausbeute verbessert<sup>4</sup>. Der Benzoesäureester kann auch nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthylenglykol bei Gegenwart von NaOH-Lösung hergestellt werden<sup>5</sup>.

Bei einer Arbeit, in der die Einwirkung von verschiedenen Metallen, insbesondere des Zinks, auf Säurechloride in verschiedenen Medien studiert wurde<sup>6</sup> fand ich, dass bei der Einwirkung von Zink auf Säurechloride in

<sup>1</sup> Τοῦτο ρητῶς ὄριξε τὸ ἄρθρον II', § γ' τοῦ Σ' νόμου περὶ ἐπισκόπων.

<sup>2</sup> Ὅρα τὴν ἀπὸ 4 Ἰανουαρίου 1834 ἀριθ. 371 συνοδικὴν ἐγκύκλιον (αὐτ. 558-560) καὶ τὸ ἀπὸ 3 Μαΐου 1867 ἀριθ. 3278 ἔγγραφον τοῦ ὑπουργείου τῶν ἐκκλησιαστικῶν πρὸς τοὺς νομάρχας καὶ ἐπαρχοὺς τοῦ Κράτους (αὐτ. 669-670). Ὁ ἐπίσκοπος Χαλκίδος καὶ Καρυστίας Χρῦσανθος διὰ τῆς ἀπὸ 6 Σεπτεμβρίου 1907 πρὸς τοὺς ἐπισκοπικοὺς ἐπιτρόπους ἐγκυκλίου ἐνετείλατο αὐτοῖς ἵνα ἀποπέμψωσιν ἐν ἀνάγκῃ καὶ διὰ τῆς ἀστυνομικῆς ἀρχῆς, πάντα κληρικῶν ἢ μοναχῶν περιφερόμενον μεθ' ἁγίων λειψάνων πρὸς ἐπατεῖαν. Ὅρα ἐγκυκλ. τοῦ εἰρημένου ἐπισκόπου σ. 108.

\* Γ. Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗ.—Νέα μέθοδος παρασκευῆς τῶν ἐστέρων τῆς αἰθυλενογλυκόλης.

<sup>3</sup> WURTZ, A. ch. 3, 55, 433, 436. — DEMOLE, A. 177, 49. — SEELIG, D. R. P. 41507. — GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. S. 122.

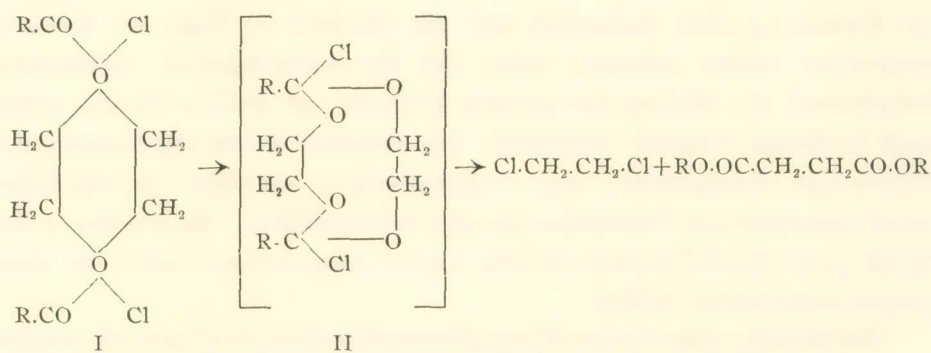
<sup>4</sup> SWARTS, R. 33, 253. — C. 1914, I, 1551. — DRUSHEL, BANCROFTS Am. J. Science [4] 44, 373.

<sup>5</sup> GABRIEL, HEYMANN B. 23, 2498.

<sup>6</sup> VARVOGLIS, B. 70, 2391.

Dioxan-Lösung die entsprechenden Äthylenglykolester in vorzüglicher Ausbeute gebildet werden, sodass sich diese Methode als präparativ zur Darstellung dieser Ester eignet.

Der Reaktionsverlauf kann am besten in der Weise erklärt werden, dass das Säurechlorid zuerst an das Dioxan angelagert wird (I). Die entstehende Additionsverbindung wird entweder direkt, oder nach vorangehender Isomerisierung zu einem labilen Zwischenprodukte (II), das Chlorid eines Orthosäureesters, in den entsprechenden Ester und Äthylendichlorid -1,2 gespalten:



Dass solche Additionsverbindungen zwischen Säurechloriden und Dioxan existieren können wurde neuerdings bewiesen<sup>1</sup>. Einen analogen Verlauf nehmen Kaufmann und Fuchs<sup>2</sup> für die Erklärung der Einwirkung von Zn auf Benzoylchlorid in Äther an. Die Rolle des Zinks bei der oben erklärten Reaktion ist nicht mit Sicherheit bestimmt: sie könnte entweder als eine reine katalytische bei der Abspaltung des Alkylenhalogenids angenommen, oder durch die Annahme eines reaktionsfähigen Zwischenproduktes des Zinks mit dem Säurechloride erklärt werden.

Nach dieser neuen Methode wurden das Glykol-diacetat und -dibenzoat hergestellt.

*Glykoldiacetat.*— In der eisgekühlten Lösung von 5 g Acetylchlorid in 20 ccm Dioxan wurden 2 g Zn in Form von feinen Flittern in kleinen Portionen zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde im Eis, dann mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am Ende der Reaktion ist der Geruch des Chlorids vollkommen verschwunden. Am Boden des

<sup>1</sup> VARVOGLIS, B. **71**, 32.

<sup>2</sup> Arch. Pharmaz. **262**, 119, (1924).

Gefässes hatten sich grosse, wasserklare Kristalle abgesetzt: sie bestanden aus  $ZnCl_2$  mit Kristalldioxan.

Die Reaktionsmasse wurde abfiltriert, mit wenig Dioxan nachgewaschen und das Filtrat unter Verwendung eines Dreikugel-Aufsatzes fraktioniert. Die bei  $140-190^\circ$  übergehende Fraktion wurde, unter Verwendung desselben Aufsatzes, erneut fraktioniert. Das reine Glykoldiacetat siedet bei  $184-186^\circ$ . Ausbeute 3,9 g, entsprechend 84% der theoretischen.

Bei der Reaktion hat sich auch Essigsäure in Spuren gebildet.

*Glykoldibenzoat.* — 5 g Benzoylchlorid wurden in 15 ccm Dioxan gelöst, der Lösung 1 g Zink zugegeben und das Gemisch 2-3 Tage bei Zimmer-temperatur stehen gelassen, wobei der Säurechloridgeruch vollkommen verschwand. Die Bildung der grossen Kristalle von  $ZnCl_2 +$  Dioxan wurde auch in diesem Versuch beobachtet. Das Gemisch wurde abgenutscht, das Filtrat vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit und der Rückstand mehrmals aus Petroläther ( $30-50^\circ$ ) umkristallisiert. Es wurden in der Weise 3,1 g Glykoldibenzoat, Schmp.  $72-73^\circ$ , entsprechend 64,6% der theoretisch errechneten, isoliert.

Die Bildung einer kleinen Menge Benzoesäure konnte festgestellt werden.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Αἱ συνήθεις μέθοδοι παρασκευῆς ἐστέρων τῶν γλυκολῶν, ἰδίως τῆς αἰθυλενογλυκόλης, στηρίζονται ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν μετὰ K ἢ Ag ἀλάτων τῶν ὀξέων ἐπὶ ἀλκυλεναλογονιδίων.

Ἐν τῇ προκειμένῃ ἐργασίᾳ ὑποδεικνύεται νέος τρόπος εὐκόλου παρασκευῆς τῶν τοιούτων ἐστέρων δι' ἐπιδράσεως ἀκυλοχλωριδίων ἐπὶ διοξανίου παρουσίᾳ Zn. Αἱ ἐπιτυχανόμεναι ἀποδόσεις εἶναι πολὺ καλαί.

Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως ἐξηγεῖται διὰ τοῦ σχηματισμοῦ κατ' ἀρχὰς ἐνώσεως διὰ προσθήκης μεταξὺ ἀκυλοχλωριδίου καὶ διοξανίου I, ἥτις κατόπιν εἴτε ἀμέσως εἴτε ὑπὸ σχηματισμὸν ἐνδιαμέσου ἀσταθοῦς προϊόντος II διασπᾶται πρὸς αἰθυλενοχλωρίδιον καὶ τὸν ἀντίστοιχον ἐστέρα. Ὁ ρόλος τοῦ Zn δὲν εἶναι ἀκριβῶς γνωστός. Οὗτος δύναται ἢ νὰ σχηματίζῃ ἀρχικῶς μετὰ τοῦ χλωριδίου δραστικὸν ἐνδιάμεσον προϊόν, ἢ νὰ ἐπιδρᾷ ἀπλῶς καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀποσπάσεως τοῦ ἀλκυλεναλογονιδίου.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην παρεσκευάσθησαν ὁ διοξικός ἐστῆρ τῆς γλυκόλης μὲ ἀπόδοσιν 84% τῆς θεωρητικῆς καὶ ὁ διβενζοϊκός τοιοῦτος μὲ ἀπόδοσιν 64,6%.