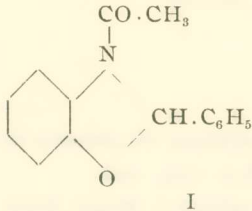


ΧΗΜΕΙΑ.—Παράγωγα τῆς *ο*-άμινοφαινόλης (II)\*, ὑπὸ Λουκά Κ. Γαλάτη.

\*Ανεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Ζέγγελη.

Εἰς προηγουμένην μου ἐργασίαν<sup>1</sup> ἐν τῇ ὁποίᾳ περιγράφεται ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου ἐπὶ βενζαλο-*ο*-άμινοφαινόλης, ἀναφέρω ὅτι προϊόντα τῆς ἐν θερμῷ ἐπιδράσεως εἶναι ἴσαι ποσότητες τοῦ ὀξεικοῦ ἐστέρος τῆς *ο*-άμινοφαινόλης, καὶ μιᾶς νέας οὐσίας, τῆς *N*-ἀκετυλο-2φαιnyλο-διϋδροβενζοξαζόλης (I)<sup>2</sup>. Μελετῶν τὰς ιδιότητες τῆς οὐσίας ταύτης εἶχον παρατηρήσει (σ. 1776) ὅτι κατεργαζομένη εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν μεθ' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πυκνοῦ, διαλύεται βαθμηδὸν καὶ ὅτι μετὰ παρέλευσιν ὥρων τινων ἄρχεται ἡ ἀποκρυστάλλωσις τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος μιᾶς νέας λευκῆς οὐσίας. Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην δὲν ἐξήτασα τότε διότι ἡ μελέτη τοῦ κυρίου θέματος εἶχε συμπληρωθῆ. Τὸ ζήτημα ὁμως παρουσίαζεν ἀρκετὸν ἐνδιαφέρον καὶ διὰ τοῦτο ἀπεφάσισα νὰ ἀναλάβω τὴν διαλεύκανσίν του.



Τὸ γεγονός ὅτι κατὰ τὴν διάλυσιν τῆς *N*-ἀκετυλο-2φαιnyλο-διϋδροβενζοξαζόλης εἰς τὸ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, αὕτη φαίνεται μεταβαλλομένη πρῶτον εἰς πυκνόρρευτον ἔλαιον ἐξαφανιζόμενον τελικῶς καὶ ἡ ἐπὶ ἡμέρας συνεχιζομένη ἀποκρυστάλλωσις τοῦ νέου ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος, ἥτις ἄρχεται μετὰ πολλὰς ὥρας, καθίστα προφανὲς ὅτι ὑφίσταται βαθεῖαν ἀλλοίωσιν καὶ ὅτι τὸ παραγόμενον προϊόν ἀνασυντίθεται ἐκ νέου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξέος. Πράγματι, ἂν εὐθὺς μετὰ τὴν ἐξαφάνισιν τῆς ἀρχικῆς οὐσίας χύσωμεν τὸ ὑγρὸν εἰς ἄφθονον ὕδωρ, οὐδὲν ἴζημα λαμβάνομεν, ἐν ᾧ τόσον αὕτη ὅσον καὶ τὸ τελικὸν σῶμα εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ἀραιὸν ὀξύ. "Ἄν δὲ τώρα ἐξουδετερώσωμεν τὸ ὕδατικὸν διάλυμα μὲ σόδα λαμβάνομεν ἄφθονον κρυστάλλωσιν *N*-ἀκετυλο-*ο*-άμινοφαινόλης, ἐν ᾧ τὸ ἀπ' αὐτῆς διήθημα ἐκχυλιζόμενον δι' αἰθέρος δίδει βενζαλδεϋδην. Αἱ δύο αὗται οὐσίαι εἶναι ὁμως, ὡς ἐν τῇ προηγουμένη ἐργασίᾳ ἐξετέθη, τὰ δύο προϊόντα ὑδρολύσεως τῆς ἀκετυλο-φαιnyλο-διϋδροβενζοξαζόλης. Ἡ πρώτη ἐπίδρασις τοῦ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἶναι ὅθεν καὶ ἐνταῦθα ὑδρόλυσις, καὶ ἡδύνατό τις νὰ ἀναμένῃ ὅτι τὰ δύο μνημονευθέντα προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως διαλυόμενα ἀπὸ κοινοῦ εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξύ θὰ ἔδιδαν τὸ νέον σῶμα. Τὸ πείραμα ἐδικαίωσε πλήρως τὰς προσδοκίας μου, διότι διάλυμα βενζαλδεϋδης καὶ ἀκετυλο-άμινοφαινόλης ἐν πυκνῷ ὑδροχλωρικῷ ὀξεῖ ἀρχίζει μετὰ τινὰς ὥρας νὰ ἀποθέτῃ τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς

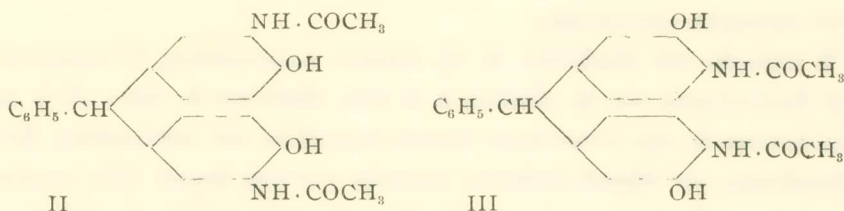
\* L. GALATIS.—Sur quelques dérivés de l'orthoaminophénol.

<sup>1</sup> *Berichte* 66, σ. 1774, 1933.

<sup>2</sup> Τὴν οὐσίαν ταύτην εἶχον ἤδη ἀνὰ χεῖρας οἱ F. BELL καὶ J. KENNYON, *J. Chem. Soc.*, London, 1926, σ. 1893, ἀλλ' οὐχὶ ἐν καθαρᾷ καταστάσει, ἐξέλαβον δὲ αὐτὴν ὡς τὸν κανονικὸν ὀξεικὸν ἐστέρᾳ τῆς βενζαλο-*ο*-άμινοφαινόλης.

υδροχλωρικών άλλας τὸ ἐκ τῆς βενζοξοζόλης λαμβανόμενον, τῆς ἀποθέσεως διαρκούσης καὶ ἐνταῦθα ἡμέρας τινάς.

Ἡ σύνθεσις αὕτη ἔδωκε τὴν κλειδα διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ τύπου τῆς νέας οὐσίας, διότι εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ ἀρωματικαὶ ἀλδεῦδαι συντίθενται μετὰ φαινολῶν καὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν διὰ κατεργασίας μετὰ συμπυκνωτικῶν μέσων, ὡς λ. χ. πυκνῶν ὀξέων μόνων ἢ μετὰ χλωριούχου ψευδαργύρου καὶ σχηματίζουν διοξυ-καὶ διαμινο-τριφαινυλομεθάνια. Δὲν ἠδύνατο ὅθεν τὸ νέον σῶμα νὰ εἶναι ἄλλο ἀπὸ τὸ ἀντίστοιχον ἀκετυλιωμένον διοξυ-διαμινο-τριφαινυλομεθάνιον, παριστώμενον δι' ἐνὸς τῶν κάτωθι τύπων II ἢ III, οἵτινες διαφέρουν μόνον κατὰ τὴν σχετικὴν θέσιν τῶν ὑδροξυλίων καὶ τῶν ἀμινομάδων εἰς τοὺς πυρῆνας.



Τὴν ἐκλογὴν μεταξὺ τῶν δύο τούτων τύπων ὑπαγορεύει ἡ συμπεριφορὰ τῆς οὐσίας κατὰ τὴν ὀξειδωσιν. Διότι ἐν ᾧ μία ἔνωσις τοῦ τύπου III, ὠφείλει νὰ ὀξειδουμένη εἰς τὴν ἀντίστοιχον καρβινόλην νὰ σχηματίζῃ ἄχροα ἄλατα, ἀποκλειομένου, λόγῳ τῆς προστασίας τῶν ἀμινομάδων ὑπὸ τῶν ἀκετυλίων, τοῦ σχηματισμοῦ ἐγχρώμων ἀλάτων τῆς σειρᾶς τοῦ διαμινο-τριφαινυλομεθανίου, ἢ ὑπὸ μελέτην ἔνωσις παράγει ὀξειδουμένη κεραμόχρουν χρωστικὴν οὐσίαν σχηματίζουσαν μετὰ πυκνῶν ὀξέων ἐρυθροῖδῆ ἄλατα. Τὰ γεγονότα ταῦτα συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς παραδοχῆς ἐνώσεως τοῦ τύπου II, ἐν τῇ ὁποίᾳ τὰ ὑδροξύλια εἶναι προσηροτημένα εἰς θέσιν παρὰ ὡς πρὸς τὸν ἄνθρακα τοῦ μεθανίου. Διότι εἶναι γνωστὸν ὅτι τὰ διοξυ- καὶ τριοξυ-τριφαινυλομεθάνια, τὰ φέροντα τοὐλάχιστον ἓν ὑδροξύλιον εἰς τὴν θέσιν παρὰ ὡς πρὸς τὸν ἄνθρακα τοῦ μεθανίου, ὀξειδοῦνται πρὸς καρβινόλας αἵτινες σχεδὸν ἀμέσως ἀποβάλλουν ἐν μόνιον ὕδατος διὰ νὰ σχηματίσουν βαθέως κεχρωσμένους ἀνυδρίτας, ὡς λ. χ. τὸ ροδολικὸν ὀξύ κ. ἄ., διαλυομένους εἰς τὰ ἀλκάλια μὲ ζωηρὰ χρώματα. Ὅθεν ἡ ὑπὸ μελέτην οὐσία πρέπει νὰ εἶναι φαινυλο-δισ(3 ἀκετυλαμινο-4 ὀξυφαινυλο) μεθάνιον, ἢτοι ἀκετυλαμινοπαράγωγον τοῦ 4.4'-διοξυ-τριφαινυλομεθανίου, τῆς λευκοενώσεως τῆς βενζουρίνης. Τὸ ὅτι ὁ ἀνυδρίτης τῆς καρβινόλης παράγει μετὰ πυκνῶν ὀξέων ἄλατα ὀφείλεται εἰς τὰς ἀμινομάδας, εἶναι δὲ ταῦτα ἐξ ἴσου ἀσταθῆ ὡς τὰ τῆς μὴ ὀξειδωμένης οὐσίας καὶ ὑδρολύονται αὐθαρῆ ὡς ταῦτα, παρουσιάζ ὕδατος.

Ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον ἐξέλεξα διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου ἐν ἡραιωμένῳ θεικῷ ὀξεῖ, τὴν δὲ οὐσίαν διέλυσα εἰς ἀνυδρὸν ὀξεικὸν ὀξύ. Ἡ μέθοδος αὕτη παρεῖχεν εὐθὺς

ἐξ ἀρχῆς πιθανότητος ἐπιτυχίας, διότι θὰ ἤρκει ἀραιώσεις τοῦ ὑγροῦ δι' ὕδατος ἵνα ἀποχωρισθῇ τὸ προϊόν ὀξειδώσεως.

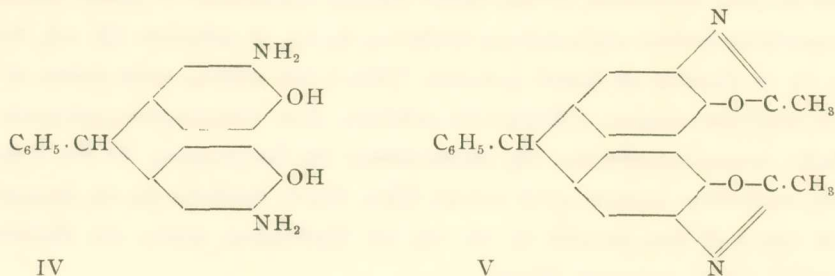
Τὸ εὐωξείδωτον τοῦ ἀρχικοῦ προϊόντος καὶ ὁ σχηματισμὸς ἐγχρωμῶν ἀλάτων δι' ὀξειδώσεως φαίνεται ἀμέσως εἰς τὸ ἐν ἀρχῇ μνημονευθέν ὕδροχλωρικὸν ἄλας, τὸ ὁποῖον μετὰ παρέλευσιν μιᾶς ἡμέρας, ἀκόμη δὲ ταχύτερον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς προσλαμβάνει ροδίνην χροιάν, ἣτις ἐντείνεται κατὰ τὰς ἐπομένους ἡμέρας μέχρις ἐρυθροῖώδους. Ἡ χροιά αὕτη ἐξαφανίζεται μόλις τὸ ἄλας ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν μεθ' ὕδατος. Τοῦτο εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογον μὲ ὅτι συμβαίνει εἰς τὰ ἄλατα τοῦ προμνημονευθέντος προϊόντος ὀξειδώσεως.

Λεπτομερῆς μελέτη τῆς ὀξειδώσεως τοῦ σώματος II θέλει ἀποτελέσῃ τὸ ἀντικείμενον προσεχοῦς πραγματείας.

Ἡ παρουσία τῶν ὕδροξυλίων ἐν τῷ προϊόντι συμπυκνώσεως II προκύπτει καὶ ἐκ τῆς διαλυτότητός του εἰς ἀλκάλια, ἐν ᾧ εἶναι ἀδιάλυτον ἐν ὕδατι, ἀλλὰ κυρίως ἐκ τῆς παρασκευῆς τῶν ἀντιστοίχων ἀκετυλοπαραγώγου καὶ μεθυλαιθέρου. Καὶ διὰ μὲν θερμάνσεως μετ' ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου παρουσία σταγόνης θεικοῦ ὀξέος λαμβάνεται τὸ ἀναμενόμενον διακετυλοπαραγῶγον, διὰ δὲ κατεργασίας τοῦ ἀλκαλικοῦ διαλύματος μὲ θεικὸν μεθύλιον παράγεται διμεθυλαιθέρ, ὅστις ὅμως φέρει δύο ἀκόμη μεθύλια, προφανῶς λόγῳ προσθέσεως τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὰς ἀμινομάδας, οὕτως ὥστε τὸ προκύπτον προϊόν εἶναι τετραμεθυλοπαραγῶγον.

Ἡ παρουσία τῶν ἀμινομάδων ἀποδεικνύεται καὶ ἐκ τοῦ μνημονευθέντος ἀνωτέρω σχηματισμοῦ τετραμεθυλοπαραγώγου, ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς παραγωγῆς τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ἄλατος, τὸ ὁποῖον εἶναι μάλιστα ἀσταθέστατον, λόγῳ τῆς ἰσχυρῶς ἡλαττωμένης βασικότητος τῶν ἀμινομάδων καὶ ὑδρολύεται ἀμέσως μόλις ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν μεθ' ὕδατος.

Διὰ παρατεταμένης ζέσεως τοῦ προϊόντος συμπυκνώσεως II μεθ' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος 20% ἀποβάλλονται τὰ ἀκετύλια καὶ λαμβάνεται τὸ 3.3'-διαμινο-4.4'-διοξυ-



τριφαινυλομεθάνιον IV, τοῦ ὁποῖου τὸ ὕδροχλωρικὸν ἄλας εἶναι εὐδιάλυτον καὶ σταθερόν, κρυσταλλοῦται δὲ ἄριστα.

Τὸ σῶμα τοῦτο εἶναι κατὰ τοῦτο ἐνδιαφέρον ὅτι περιέχει ἐν τῷ μορίῳ δις τὴν ρίζαν τῆς ὀ-ἀμινοφαινόλης. Συνέπεια τῆς γειτνιασσεως τῶν ὑδροξυλίων μὲ τὰς ἀμινομάδας εἶναι ὅτι τὰ ὀξειδωτικά μέσα δίδουν καστανόχροα προϊόντα. Καὶ αὐτὸ τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας χρωματίζεται σὺν τῷ χρώμῳ καστανὸν καὶ ὄχι ροδόχρουν, ὡς τὸ τοῦ ἀκετυλιωμένου προϊόντος.

Ἄλλὰ καὶ τὸ ἀρχικὸν ἀκετυλιωμένον προϊόν Π δὲν στερεεῖται ἐνδιαφέροντος διότι κατὰ τὴν θέρμανσίν του εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς τήξεως (περίπου 260°-265°) ὑφίσταται ἀποσύνθεσιν συνοδευομένην ὑπὸ ἀθρόας ἐκλύσεως φυσαλίδων, δὲν εἶναι δὲ ἀπίθανον ἢ ἀντίδρασις αὕτη νὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διὰ θερμάνσεως τῆς ἀπλῆς N-ἀκετυλο-ὀ-ἀμινοφαινόλης παραγωγὴν 2-μεθυλοβενζοξυζόλης, τοῦ προκύπτοντος σώματος ἔχοντος τὸν τύπον V. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εὐρίσκεται ὑπὸ μελέτην.

Τόσον τὸ ἀκετυλοπαράγωγον ὅσον καὶ τὸ τετραμεθυλοπαράγωγον τοῦ σώματος Π δίδουν διὰ παρατεταμένης ζέσεως μὲ ὀξεικὸν ἀνυδρίτην παρουσίᾳ θειικοῦ ὀξέος προϊόντα μὲ ἰσχυρὸν ἀνοικτὸν κυανοῦν φθορισμὸν, ἐκ τοῦ δευτέρου μάλιστα ἐλήφθη κρυσταλλικὸν προϊόν ἰσχυρῶς φθορίζον. Καὶ τούτων τῶν ἀντιδράσεων ἡ μελέτη συνεχίζεται.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ὀ-Ἀμινοφαινόλη.—Εὐρεθεὶς εἰς τὴν ἀνάγκην νὰ παρασκευάσω μέρος τῆς ἀπαιτουμένης διὰ τὴν ἐργασίαν ταύτην ὀ-ἀμινοφαινόλης, ἐξέλεξα μεταξὺ τῶν γνωστῶν μεθόδων τὴν ἐν τῇ Ἐγκυκλοπαιδείᾳ τοῦ *Ullmann* συντόμως ἀναγραφομένην βιομηχανικὴν μέθοδον, συνισταμένην εἰς βαθμιαίαν εἰσαγωγὴν ὀ-νιτροφαινόλης εἰς τετηγμένον κρυσταλλικὸν θειοῦχον νάτριον εἰς θερμοκρασίαν 125° καὶ ἐλευθέρωσιν τῆς παραγομένης ἀμινοφαινόλης διὰ δισανθρακικοῦ νατρίου. Τὴν μέθοδον ταύτην ἐτροποποίησα καταλλήλως δι' ἐργαστηριακὴν χρῆσιν, τὴν παραθέτω δὲ ἐνταῦθα διότι ἐπιτρέπει τὴν εἰς οἰανδήποτε κλίμακα ἄνετον καὶ ταχεῖαν παρασκευὴν ὀ-ἀμινοφαινόλης ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ.

200 γρ. κρυσταλλικοῦ θειοῦχου νατρίου τήκονται διὰ γυμνῆς φλογὸς ἐντὸς ἡμισφαιρικῆς κάψης καὶ ὅταν ἡ θερμοκρασία τοῦ τήγματος φθάσει τοὺς 125° προστίθεται βαθμηδόν, ὑπὸ ἀνατάραξιν διὰ τοῦ θερμομέτρου, πολλτὸς παρασκευασθεὶς ἐκ 50 γρ. ὀ-νιτροφαινόλης καὶ πυκνοῦ διαλύματος 15 γρ. NaOH. Ἐντὶ τοῦ πολτοῦ τούτου δύναται ἔτι σκοπιμότερον νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ ἕτοιμον ἄλας νατρίου τῆς ὀ-νιτροφαινόλης. Ἡ χρῆσις τοῦ ἁλατος νατρίου ἀντὶ τῆς ἐλευθέρως νιτροφαινόλης μᾶς ἀπαλλάσσει ἀπὸ τὸν ὀχληρὸν καὶ δηλητηριώδη ἀτμὸν τῆς καὶ ἀπὸ τὰς ἀπωλείας δι' ἐξατμίσεως, οὕτως ὥστε ἡ ἀναγωγὴ δύναται νὰ ἐκτελεσθῇ ἀνέντως ἐπὶ τῆς τραπεζῆς τοῦ ἐργαστηρίου. Μετὰ τὴν διάλυσιν καὶ τῶν τελευταίων θρόμβων νιτροφαινοῦ νατρίου πειθόμεθα περὶ τῆς πλήρους ἀναγωγῆς ρίπτοντες ὀλίγας σταγόνας τοῦ τήγ-

ματος εις ὕδωρ, ὅτε τοῦτο λαμβάνει πλέον ἀνοικτὴν πρασινοκιτρίνην χροιάν καὶ διακόπτομεν τὴν θέρμανσιν. Ἡ ἀναγωγή μὲ τὰς ἀνωτέρω ποσότητας διαρκεῖ 1-1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ὥραν. Κατόπιν χύνομεν τὸ τῆγμα εἰς 600 κ. ἐκ. ὕδατος, διηθηθῶμεν διὰ μεγάλου πτυχωτοῦ ἡθμοῦ καὶ διοχετεύομεν ρεῦμα CO<sub>2</sub> πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ ἐλευθέρου ἀλκάλειος τοῦ παραγομένου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν. Ἡ ἐργασία αὕτη πρέπει νὰ γίνεται ἐν τῷ ἀπαγωγῷ ἢ ἐντὸς κεκλεισμένου συστήματος, διότι ἐκλύεται ὑδρόθειον. Μετ' ὀλίγον ἢ ἀμινοφαινόλη ἀρχίζει νὰ ἀποτίθεται εἰς ἄχροα στίλβοντα κρυσταλλίδια. Ἐξακολουθοῦμεν τὴν διοχέτευσιν CO<sub>2</sub> ἕως ὅτου κόκκοι τινὲς ὀξίνου θειώδους νατρίου ριπτόμενοι ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ προξενούσι ζωηρὸν ἀφρισμὸν, σημεῖον ὅτι τὸ ἐλεύθερον ἄλκαλι ἐδεσμεύθη ὄλον. Προσθήκη ὀλίγου NaHSO<sub>3</sub> εἶναι πάντως ἀπαραίτητος διὰ τὴν προστασίαν τοῦ διαλύματος ἀπὸ τῆς ὀξειδώσεως.

Κατόπιν ψύχομεν τὸ χλιαρὸν ἀκόμη ὑγρὸν εἰς κάπως χαμηλὴν θερμοκρασίαν, διηθηθῶμεν τὴν ἀποχωρισθεῖσαν ἀμινοφαινόλην, πλύνομεν δι' ὕδατος περιέχοντος μικρὰν ποσότητα NaHSO<sub>3</sub>, κατόπιν διὰ ψυχρᾶς ἀλκοόλης, πιέζομεν ἐπὶ πορώδους πινακίου καὶ ξηραίνομεν εἰς 100°. Τὸ λαμβανόμενον προϊόν, 35 γραμμάρια, εἶναι σχεδὸν λευκόν. Πρὸς ἀπόκτησιν ὠραίου προϊόντος εἶναι ἀπαραίτητον ἢ ὅλη ἐργασία νὰ γίνη ἐντὸς τῆς ἡμέρας, ὅπερ οὐδεμίαν δυσκολίαν παρουσιάζει. Τὸ διήθημα τὸ ὅποσον περιέχει ἀκόμη ὀλίγα γραμμάρια ἀμινοφαινόλης ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος ἐντὸς συσκευῆς ἐκχυλίσεως ὑγρῶν, τὸ δὲ αἰθερικὸν διάλυμα ἀναταράσσεται μετ' ἐλαφροῦς περισσεύσεως ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, τὸ ὅποσον παραλαμβάνει τὴν ἀμινοφαινόλην. Ἐκ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ διαλύματος δι' ἐξουδετερώσεως καὶ ἀναταράξεως μὲ ὀξεικὸν ἀνυδρίτην λαμβάνεται ὀλόκληρος ἢ ὑπόλοιπος ἀμινοφαινόλη καθαρὰ ὑπὸ μορφὴν τοῦ ἀκετυλοπαραγωγῆς της. Καὶ δι' ἀποστάξεως τοῦ αἰθερικοῦ διαλύματος δύναται νὰ ληφθῇ ἢ ἀμινοφαινόλη αὐτουσία, ἀλλ' εἶναι ὀλιγώτερον καθαρὰ.

Σημειωτέον ἐνταῦθα ὅτι ὁ-ἀμινοφαινόλη χρωματισμένη καστανόχρους δι' ὀξειδώσεως δύναται νὰ καθαρῶσθῃ διὰ διαλύσεως εἰς αἰθέρα καὶ ἀναταράξεως μὲ ζωϊκὸν ἄνθρακα, ὅστις ἀποχρωματίζει τελείως τὸ διάλυμα.

*N*-ἀκετυλο-2 φαινυλο-διϋδροβενζοξαζόλη (I). — Τὸ σῶμα τοῦτο πάρεσκευάσθη ὡς ἐν τῇ προαναφερθείσῃ μελέτῃ περιγράφεται μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἐλήφθησαν ἐπὶ 20 γρ. οὐσίας μόνον 40 γρ. ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου, ὅτι ἡ περίσσεια τοῦ ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου ἀπεμακρύνθη δι' ἀποστάξεως εἰς τὸ κενὸν ἀντὶ κατεργασίας μὲ NaHCO<sub>3</sub> καὶ ὅτι ὁ καθαρῶσθαις ἔγινε δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ βενζίνης, ἢ ὅποια διαλύει ἐν θερμῷ πολὺ περισσοτέραν οὐσίαν ἀπὸ τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ἐπειδὴ τὰ προϊόντα συχνάκις περιέχει σημαντικὰ ποσὰ ἀκετυλο-ἀμινοφαινόλης, εἶναι φρόνιμον τὸ τελικὸν αἰθερικὸν ἐκχύλισμα νὰ πλύνεται δι' ἀραιῶν ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, τὸ ὅποσον ἀπομακρύνει τὴν οὐσίαν ταύτην.

*Φαινυλο*-δισ(3 ἀκετυλαμινο-4 ὀξυφαινυλο)μεθάνιον (II). —

1. *Ἐξ ἀκετυλο-δ-ἀμινοφαινόλης καὶ βενζαλδεϋδης*. — 120 γρ. ἀκετυλοαμινοφαινόλης διαλύονται εἰς 800 κ. ἐκ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐντὸς φιάλης μεθ' ὑαλίνου πώματος καὶ προστίθενται 40 γρ. βενζαλδεϋδης. Μετὰ τινὰς ὥρας ἄρχεται ἡ ἀπόθεσις κρυστάλλων τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος τοῦ προϊόντος συμπυκνώσεως, τὴν δὲ ἐπομένην τὸ ὅλον ἔχει πήξει εἰς πλακοῦντα. Μετὰ 72 ὥρας ἡ ἀντίδρασις ἔχει συμπληρωθῆ. Πολτοποιούμεν τὸν πλακοῦντα, διηθοῦμεν, πλύνομεν διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀπλοῦμεν τὸ ὑδροχλωρικὸν ἅλας ἐπὶ πορωδῶν πινακίων ἵνα ἀπορροφηθῆ τελείως ἡ μητρικὴ ἄλμη. Ὅταν τοῦτο ἐπιτευχθῆ ἀναμιγνύομεν τὴν κρυσταλλικὴν πρασινωπὴν κόνιν μετὰ πολλοῦ ὕδατος, τὴν δὲ ἐπομένην, ὅταν οἱ θρόμβοι ἔχουν γίνει εὐθρῦπτοι, κονιοποιούμεν αὐτοὺς ἐντὸς τοῦ ὕδατος, διαβιβάζομεν τὸ ὅλον διὰ λεπτοῦ πλέγματος ἢ τουλπανίου, θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ καὶ διηθοῦμεν τὴν ὁμοειδῆ πλέον καὶ τελείως ἀπηλλαγμένην ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος ὑπόφαιον κρυσταλλικὴν κόνιν. Ἀφοῦ πλύνομεν καλῶς, ξηραίνομεν ἐπὶ πορώδους πινακίου, κατόπιν ζέομεν ἐπὶ τινὰς ὥρας μὲ οἰνόπνευμα, ψύχομεν, διηθοῦμεν, πλύνομεν μὲ οἰνόπνευμα καὶ ξηραίνομεν ἐπὶ πορωδῶν πινακίδων. Ἀπόδοσις 85 γρ. ἀσθενῶς κεχρωσμένου προϊόντος.

2. *Ἐξ N-ἀκετυλο 2 φαινυλο-διϋδροβενζοξαζόλης (I)*. — 10 γρ. ἀναταράσσονται ζωηρῶς ἐντὸς φιαλιδίου μεθ' ὑαλίνου πώματος μετὰ 50 γρ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος μέχρι τελείας διαλύσεως, ἣτις ἐπέρχεται μετὰ περίπου 15' λεπτὰ τῆς ὥρας. Ἐν τῷ μεταξὺ ἡ οὐσία προσλαμβάνει ἡμίρρευστον καὶ τέλος, ὀλίγον πρὸ τῆς τελείας διαλύσεως, εἰλαιώδη μορφήν, ὀφειλομένην εἰς τὴν παραγωγὴν βενζαλδεϋδης. Μετὰ τινὰ χρόνον ἄρχεται ἡ ἀποκρυστάλλωσις τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος τοῦ σώματος II, ἣτις μετὰ 3 ἡμερονύκτια εἶναι πλήρης. Ἡ περαιτέρω κατεργασία εἶναι ὁμοία μὲ τὴν ὑπ' ἀριθμὸν 1.

Ἡ καθ' οἷονδήποτε τῶν ἀνωτέρω περιγραφέντων τρόπων λαμβανομένη οὐσία ἀποτελεῖ λεπτὴν κόνιν, ἣτις ἐν οἰνοπνεύματι εἶναι κατάλευκος, εἰς τὸν ἀέρα ὅμως χρωματίζεται ἀμέσως σαρκόχρους. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, τὰ ἀραιὰ ὀξέα καὶ τοὺς συνήθεις ὀργανικοὺς διαλύτας. Εἰς τὰ ἀλκάλια διαλύεται εὐκολώτατα, ἐκ δὲ τῶν διαλυμάτων τούτων καθιζάνεται ὑπὸ ὀξέων ἢ δισανθρακικοῦ νατρίου. Εἶναι ἐπίσης διαλυτὴ ἐν θερμῷ εἰς νιτροβενζόλιον, ἀνιλίνην καὶ ὀξεικὸν ὀξύ πυκνὸν (80 μέρη). Τὸ διάλυμα ἐν πυκνῷ θεικῷ ὀξεϊ εἶναι πορτοκαλλόχρουν, ἀποχρωματίζεται δὲ καὶ καθιζάνει δι' ἀραιώσεως μεθ' ὕδατος. Σημεῖον τήξεως περίπου 265° μετὰ ζωηρᾶς ἀποσυνθέσεως. Ὀλίγους βαθμοὺς κατωτέρω χρωματίζεται ἡ οὐσία βαθέως καστανέρυθρος.

Ὁ καθαρισμὸς τῆς οὐσίας διὰ τὴν ἀνάλυσιν παρουσίασεν ἀρετὰς δυσκολίας. Τελικῶς, ἀφοῦ τὸ ἀκαθάριστον προϊόν ἐβράσθη ἐπανειλημμέως μὲ μικρὰς ποσότητας ὀξεικοῦ ὀξέος, διελύθη εἰς ὀγδοηκονταπλασίαν ποσότητα καὶ προσετέθη ἴσος ὄγκος ὕδατος. Διὰ ταχείας ψύξεως ἐλήφθησαν μικρὰ σαρκόχροα κρυσταλλίδια, τὰ ὁποῖα

ἐπλύθησαν ἐπανειλημμένως διὰ θερμοῦ ὕδατος μέχρις ἐξαφανίσεως τῆς ὀσμῆς τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ἐξηράνθησαν εἰς 110° ἐν ρεύματι CO<sub>2</sub>.

0,1214 γρ. ἔδωσαν 0,3157 γρ. CO<sub>2</sub> καὶ 0,0645 γρ. H<sub>2</sub>O.

Διὰ C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C	H
ὑπολογιζόμενα	70.77%	5.64%
εὐρεθέντα	70.92%	5.90%

Εἰς πυκνὸν θερμὸν ὕδροχλωρικὸν ὀξύ διαλύεται ἡ οὐσία πρὸς στιγμὴν, ἀλλὰ μετ' ὀλίγον σχηματίζεται τὸ προμνησθὲν ἀδιάλυτον ὕδροχλωρικὸν ἄλας. Τὸ ἄλας τοῦτο ὑδρολύεται αὐθιρῶς παρουσίᾳ ὕδατος. Ξηραίνόμενον ἐπὶ πορώδους πινακίου χρωματίζεται μετὰ τινα χρόνον ἐπιφανειακῶς ροδόχρουν, ἡ δὲ χροιά αὕτη καθίσταται μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου διαρκῶς ἐντονωτέρα καταλήγουσα εἰς ἐρυθροῦδες, ἐξαφανίζεται ὅμως εὐθὺς ὡς τὸ ἄλας ἔλθει εἰς ἐπαφὴν μεθ' ὕδατος.

*Διακετυλοπαράγωγον.*— 10 γρ. οὐσίας ἀναταράσσονται μετὰ 35 κ. ἐκ. ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου εἰς τὸν ὅποιον ἔχει προστεθῆ μία σταγὼν πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Διὰ θερμάνσεως σχεδὸν μέχρι ζέσεως ἐπέρχεται ταχέως διάλυσις καὶ κατὰ τὴν ψύξιν ἀποτίθεται βραδέως τὸ ἀκετυλοπαράγωγον ὑπὸ μορφήν λευκῶν βελονῶν. Ἡ ἀπόθεσις διαρκεῖ ὥρας τινάς. Διηθοῦμεν, πλύνομεν δι' ὀλίγου ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ τέλος δι' οἰνοπνεύματος. Λόγω ὅμως τῆς διαλυτότητος εἰς τὸν ἀνυδρίτην ἡ ἀπόδοσις εἶναι μικρά. Πλήρη ἀπόδοσιν λαμβάνομεν ἀποσυνθέτοντες τὸν ἀνυδρίτην δι' ὕδατος. Τὸ προῖον εἶνα σχεδὸν ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τοὺς συνήθεις ὀργανικοὺς διαλύτες, διαλύεται ὅμως ἀφθῶνως εἰς θερμὸν ἀνυδρίτην ὡς καὶ εἰς θερμὸν ὀξεικὸν ὀξύ, ὅθεν ἀποτίθεται κατὰ τὴν ψύξιν εἰς λευκὰ κρυσταλλίδια. Πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν εἶναι ὅμως προτιμώτερον νὰ διαλύσωμεν εἰς θερμὸν ὀξεικὸν ὀξύ καὶ νὰ προσθέσωμεν θερμὸν ὕδωρ μέχρις ἀρχομένης γαλακτώσεως, ὅτε κατὰ τὴν ψύξιν λαμβάνονται μικρὰ βελόναι μεταξοειδεῖς. Τὸ διάλυμα εἰς θεικὸν ὀξύ εἶναι ζωηρῶς πορτοκαλλόχρουν. Σημεῖον τήξεως 240°.

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν τὸ προῖον ἐξηράνθη μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν 2 ὥρας εἰς 120° ἐν ρεύματι CO<sub>2</sub>.

0.1634 γρ. οὐσίας ἔδωκαν 0.4096 γρ. CO<sub>2</sub> καὶ 0.0866 γρ. H<sub>2</sub>O.

Διὰ C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	C	H
ὑπολογιζόμενα	68.35%	5.49%
εὐρεθέντα	68.43%	5.89%

*Τετραμεθυλοπαράγωγον.*— 3.9 γρ. (1/100 μωρ.) οὐσίας διαλύοντα εἰς 20 κ. ἐκ. NaOH 10%, προστίθενται 5 κ. ἐκ. θειικοῦ μεθυλίου καὶ τὸ μίγμα ἀναταράσσεται ζωηρῶς. Μετ' ὀλίγον τὸ ὑγρὸν θερμαίνεται, θολοῦται καὶ ἄρχεται ἡ ἀπόθεσις τοῦ μεθυλοπαράγωγου ὑπὸ μορφήν ἡμιρεῦστου μάζης, ἥτις βαθμῶδες στερεοποιεῖται καὶ

μεταβάλλεται διὰ τῆς συνεχοῦς ἀναταράξεως καὶ διὰ τριβῆς δι' ὑαλίνης ράβδου εἰς ἀδρᾶν κρυσταλλικὴν κόνιν. Ἡ ὅλη ἐργασία ἀπαιτεῖ πλέον τῆς μιᾶς ὥρας καὶ ἔχει περατωθῆ ὅταν καὶ οἱ τελευταῖοι θρόμβοι ἔχουν ἐξαφανισθῆ. Τὸ ἴζημα διηθεῖται, πλύνεται δι' ἀφθόνου ὕδατος καὶ ἀναμιγνύεται καλῶς μετ' οἴνοπνεύματος ἕως ὅτου μεταβληθῆ εἰς κατάλευκον λεπτὴν ὁμοιομερῆ κόνιν. Τέλος διηθεῖται καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις περίπου 4 γρ.

Τὸ προϊόν εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, τὰ ὀξέα καὶ τὰ ἀλκάλια, διαλυτὸν εἰς 40 ὄγκους περίπου αἰθανόλης ἢ μεθανόλης, ἐξ ὧν ἀποχωρίζεται κατὰ τὴν ψύξιν εἰς ἰσχυρῶς φωτοθλαστικὰ μικρὰ φυλλίδια, καὶ εἰς θερμὴν τολουόλην καὶ ὀξεικὸν ὀξύ. Σημεῖον τήξεως 220°.

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἡ οὐσία διελύθη εἰς 10 μέρη ζέοντος ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ προσετέθη ἴσος ὄγκος ὕδατος. Κατὰ τὴν ψύξιν ἀπετέθη ὑπὸ μορφὴν ὠραίων φωτοθλαστικῶν φυλλιδίων, τὰ ὅποια ἀφοῦ ἐπλύθησαν καλῶς διὰ θερμοῦ ὕδατος ἐξηράνθησαν ἐν ρεύματι CO<sub>2</sub> ἕως 110°.

0.1528 γρ.	οὐσίας	ἔδωκαν	0.4055 γρ. CO <sub>2</sub> καὶ	0.0891 γρ. H <sub>2</sub> O.
0.1466 »	»	»	0.3898 » » »	0.0882 » »
0.1759 »	»	»	0.4664 » » »	0.0984 » »
0.1523 »	(ἐκ μεθανόλης)	»	0.4039 » » »	0.0880 » »

Διὰ C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C%	H%
ὑπολογιζόμενα	72.65	6.72
εὐρεθέντα	72.44, 72.59, 72.38, 72.39	6.48, 6.68, 6.20, 6.41

Διὰ ζέσεως μετ' ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου περιέχοντος ὀλίγον θεικὸν ὀξύ καὶ ἐγχύσεως τοῦ διαλύματος εἰς ὕδωρ λαμβάνεται παχύρρευστος μάζα, ἐκ τῆς ὁποίας τὸ ψυχρὸν οἴνοπνευμα παραλαμβάνει συστατικὸν τι παρουσιάζον τόσον ἐν στερεᾷ καταστάσει ὅσον καὶ ἐν οἴνοπνευματικῷ διαλύματι ζωηρὸν ἀνοικτὸν κυανοῦν φθορισμὸν, λαμπρὸν ὑπὸ τὴν ἀκτινοβολίαν τῶν σκοτεινῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Διὰ συστηματικῆς ἐκχυλίσεως τοῦ προϊόντος δι' οἴνοπνεύματος, λαμβανομένου τοῦ εὐδιαλυτοτέρου μέρους, ἀπεχωρίσθη ἡ φθορίζουσα οὐσία λευκὴ καὶ κρυσταλλικῆ. Ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω ἡ ἀντίδρασις αὕτη εὐρίσκεται ὑπὸ μελέτην.

Φαινυλο - δισ (3. ἀμινο - 4. ὀξυφαινυλο) μεθάνιον (IV). — 5 γραμ. τοῦ ἀρχικοῦ προϊόντος II ἀναμιγνύονται μετ' 100 κ. ἐκ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 20% καὶ θερμαίνονται ὑπὸ ἀνωρθωμένον ψυκτῆρα εἰς βρασμόν. Εἶναι σκόπιμον νὰ μεταχειρισθῆ τις πρὸς τοῦτο φιάλην μετ' συντετηγμένον τὸν ψυκτικὸν σωλῆνα. Βαθμηδὸν τὸ ἀρχικῶς παραχθὲν ἀδιάλυτον ὑδροχλωρικὸν ἄλας διαλύεται καὶ μετὰ πάροδον 3 1/2 ὥρων τὸ μίγμα ἔχει μεταβληθῆ εἰς πρασινωπὸν διαυγὲς διάλυμα, τὸ ὅποῖον κατὰ τὴν ψύξιν ἀποθέτει



αφθόνους βελόνας, βαθιώς κεχρωσμένας διὰ πρασίνης τινός ουσίας. Αἱ βελόναι αὗται, αἱ ὁποῖαι μετὰ ξήρανσιν ἐπὶ πορώδους πινακίου ἀποτελοῦν τεφροπρασίνην κρυσταλλικήν κόνιν, ζυγίζουσι 4.3 γρ. καὶ εἶναι τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς νέας ἀμινοφαινόλης IV.

Πρὸς ἀπομόνωσιν τῆς βάσεως εἶναι σκόπιμον τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας νὰ ἀπαλλαγῇ προηγουμένως τῶν κεχρωσμένων προσμίξεων. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται χάρις εἰς τὴν μεγάλην διαφορὰν διαλυτότητος τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος μετὰξὺ τῆς συνήθους θερμοκρασίας καὶ 0° καὶ τῆς μεγάλης διαλυτότητος τῶν κεχρωσμένων προσμίξεων ἐν ὕδατι. Διαλύομεν ὅθεν τὸ ἄλας εἰς ἴσον βάρος ὕδατος καὶ ψύχομεν εἰς 0° ὅτε μετὰ τινὰ χρόνον, ταχύτερον κατόπιν τριβῆς δι' ὑαλίνης ράβδου, ἀποτίθεται ἐκ νέου ὑπὸ μορφὴν λευκῆς κρυσταλλικῆς κόνεως, τὴν ὁποίαν διηθοῦμεν ταχέως καὶ ἀπλοῦμεν ἐπὶ πορώδους πινακίου. Ἡ πρασινωπὴ χρωστικὴ οὐσία μένει εἰς τὴν μητρικὴν ἄλμην. Ἡ ἀπώλεια εἶναι βεβαίως μεγάλη, ἀλλὰ δυνάμεθα συμπυκνοῦντες τὴν μητρικὴν ἄλμην εἰς τὸ ἥμισυ καὶ ἐπαναλαμβάνοντες τὴν ψύξιν νὰ λάβωμεν καὶ ἄλλο ἄλας, τὸ δὲ ὑπόλοιπον νὰ κατακρημνίσωμεν προσθέτοντες ἴσον ὄγκον πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ψύχοντες. Τὸ τελευταῖον ὅμως τοῦτο προῖον περιέχει τὴν πρασινωπὴν πρόσμιξιν καὶ αὐτὸς εἶναι ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον δὲν δυνάμεθα νὰ καθαρίσωμεν ἀπ' εὐθείας τὸ ἀρχικὸν ἄλας διὰ διαλύσεως εἰς ὕδωρ καὶ καταβυθίσεως μὲ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. Δὲν εἶναι ἐπίσης πρακτικὸν νὰ παρασκευάσωμεν ἐξ ἀρχῆς πολὺ πυκνὸν ὑδατικὸν διάλυμα τοῦ ἁλατος, διότι κατὰ τὴν ψύξιν παράγεται πολτός, τοῦ ὁποῖου ἡ μεταφορὰ ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ συνεπάγεται παράτασιν τῆς διηθήσεως, ἄρα ἀναδιάλυσιν τοῦ ἰζήματος κ.τ.λ.

Τὸ οὕτω καθαρισθὲν ὑδροχλωρικὸν ἄλας διαλύομεν εἰς ἄφθονον ὕδωρ καὶ ἐξουδετεροῦμεν δι' ἀραιοῦ διαλύματος σόδας περιέχοντος καὶ ὀλίγον θειῶδες νάτριον πρὸς προστασίαν ἀπὸ τῆς ὀξειδώσεως Ἡ ἐλευθέρᾳ ἀμινοφαινόλῃ καταπίπτει ὑπὸ μορφὴν ἀχρῶν νιφάδων, αἱ ὁποῖαι διηθοῦνται εὐκόλως καὶ ἀποτελοῦν μετὰ τὴν πλῆσιν καὶ ξήρανσιν ἐλαφρῶς σαρκόχρουν, λεπτοτάτην κόνιν ἠλεκτριζομένην ἐντονώτατα. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ἀλκοόλης, ἥτις τὴν διαλύει ἀφθόνως ἐν θερμῷ, λαμβάνεται ὡς βαρεῖα, ἐλαφρῶς κεχρωσμένη κρυσταλλικὴ κόνις τηκομένη εἰς 193°. Εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὸ βενζόλιον ἡ οὐσία εἶναι ἀδιάλυτος, εἶναι ἀντιθέτως εὐδιάλυτος εἰς τὰ ἀλκάλια καὶ τὰ ὀξέα. Δι' ἀναταράξεως τοῦ διαλύματος εἰς ἀραιὸν ὀξεικὸν ὀξύ μὲ ὀξεικὸν ἀνυδρίτην λαμβάνεται τὸ ἀνωτέρω δις(ἀκετυλαμινο-ὀξύ)-τριφαινυλομεθάνιον (II). Εἰς τὸν αἰθέρα ἡ οὐσία διαλύεται μετρίως, κατὰ τὴν ἐξάτμισιν ὅμως τοῦ διαλύματος λαμβάνεται ἡμίρρευτος ἐρυθρὰ ρητίνη, προφανῶς ἐξ ὀξειδώσεως.

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἡ οὐσία ἀνεκρυσταλλώθη ἐπανειλημμένως ἐξ οἰνοπνεύματος.

0.1546 γρ. οὐσίας ἔδωκαν 12.5 κ. ἐκ. N εἰς 24° καὶ ὑπὸ 757 χιλ.

διὰ $C_{19}H_{18}O_2N_2$	N
ὑπολογιζόμενον	9.15%
εὔρεθὲν	9.1%

᾽Οξειδώσις τοῦ προϊόντος συμπυκνώσεως II. — 3.9 γρ. οὐσίας διελύθησαν εἰς 350 κ. ἐκ. ἀνύδρου ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ μετὰ τελείαν ψύξιν, τελικῶς διὰ πάγου, προσετέθη βαθμηδὸν διάλυμα παραχθὲν ἐκ 16 κ. ἐκ. θειϊκοῦ ὀξέος, 24 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ 0.981 γρ. διχρωμικοῦ καλίου (ἢ θεωρητικῶς ἀπαιτούμενη ποσότης). Τὸ ὑγρὸν ἐχρωματίσθη βαθύ πορφυροῦν. Μετὰ τινὰ χρόνον τὸ ὑγρὸν ἐχύθη βραδέως εἰς μίγμα 1.5 λίτρον κεκορεσμένου διαλύματος ἄλατος καὶ 200 κ. ἐκ. ὕδατος. Ἡ χρωστικὴ οὐσία ἀποχωρίσθη τότε ὑπὸ μορφήν ἀνοτατῶν κεραμοχρόων νιφάδων αἵτινες μετὰ τινὰς ὥρας μετατρέπησαν εἰς μελαίνας βελόνας τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ἄλατος. Διὰ κατεργασίας μεθ' ὕδατος ὑδρολύονται ἀμέσως καὶ λαμβάνεται τὸ προϊόν ὀξειδώσεως ὑπὸ μορφήν καστανοχρόου κόνεως. Ἐπειδὴ ὁ καθαρισμὸς τῆς παρουσίας δυσχερείας, περιορίζομαι εἰς τὴν ἀναγραφὴν τῶν κάτωθι ιδιοτήτων, ἐπιφυλασσόμενας νὰ συμπληρώσω ἐν καιρῷ τὴν ὅλην μελέτην τῆς ὀξειδώσεως.

Ἡ χρωστικὴ οὐσία εἶναι ἐξόχως διαλυτὴ ἐν οἴνοπνεύματι. Εἰς τὰ ἀλκάλια διαλύεται μετὰ κυανθὴν χροιάν κλίνουσαν πρὸς τὸ ἰώδες. Ἡ χροιά ὅμως αὕτη ἐξαφανίζεται μετ' ὀλίγον. Διαβρεχομένη διὰ πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος χρωματίζεται βαθέως πορφυρά. Θερμαινομένη μετὰ πυκνοῦ ὀξέος διαλύεται μετ' ἐρυθρὸν χρῶμα, τὸ δὲ διάλυμα ψυχόμενον ἀποθέτει τὸ ὕδροχλωρικὸν ἄλας ὑπὸ μορφήν λεπτοτάτων πορφυρῶν βελονιδίων μετὰ μεταλλικὴν λάμψιν. Τὸ ἄλας τοῦτο ἐρχόμενον εἰς ἐπαφὴν μεθ' ὕδατος ὑδρολύεται ἀμέσως.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ταύτης καὶ ἰδίως τῶν ἀναλύσεων ἔτυχον τῆς προθύμου συνδρομῆς τῶν ἐν τῷ Ν. Χημείῳ Ναυστάθμου ὑπηρετούντων χημικῶν κ. κ. Ἀλεξίου Κούτσιου καὶ Γεωργίου Γαβριήλ, πρὸς τοὺς ὁποίους ἐκφράζω τὰς θερμὰς μου εὐχαριστίας.

Ἐκ τοῦ Χημείου τοῦ Β. Ναυστάθμου.

#### R É S U M É

L'auteur ayant examiné la substance blanche (p. f. env. 255°) résultant du traitement du N-acétyl-2 phényldihydrobenzoxazol (formule I) par l'acide chlorhydrique fumant à froid et décrite sommairement dans un précédent travail (Ber. 66 p. 1776 (1933)), démontre qu'il s'agit d'un dérivé du triphénylméthane et plus particulièrement du *phényl-bis (3. acétylamino-4. oxyphényl) méthane* (Formule II).

Comme premier stade de la réaction il constate que l'acétyl-phényldihydrobenzoxazol est scindé par l'acide en acétyl-o-aminophénol et en benzaldéhyde qui se recombinaient ensuite lentement pour former le nouveau composé. Cette deuxième phase est vérifiée par synthèse à l'aide de ces deux constituants.

Sa constitution se déduit en considérant le fait connu que les phénols et les amines aromatiques se condensent avec les aldéhydes pour former

des dérivés du dioxy-ou du diamino-triphénylméthane. Dans le cas qui nous occupe le nouveau corps ne peut avoir que la constitution susmentionnée, correspondante à la formule II où les groupes OH sont situés en position para par rapport au carbone du méthane car il donne par oxydation un colorant brun rouge formant avec les acides forts des sels rouge violacé, alors que si les groupes aminés étaient situés en position para, le carbinol qui résulterait de l'oxydation ainsi que les sels formés avec les acides devraient être incolores.

Pour confirmer l'existence des groupes hydroxyles et aminés dans le nouveau composé l'auteur a préparé son dérivé diacétylé (p. f. 240°) en traitant par l'anhydride acétique, et un éther diméthylque par traitement au sulfate de méthyle en solution alcaline. Cet éther (p. f. 220°) contient deux groupements méthyle en plus, résultant d'une méthylation à l'azote.

Finalement, par ébullition avec de l'acide chlorhydrique à 20%, les groupes acétyle ont été éliminés et le 3. 4.-3'. 4'. *diamino-dioxytriphénylméthane (IV)* résultant (p. f. 193°) isolé et décrit.

**ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΦΥΣΙΚΗ.—**Ἐπὶ τῆς κατανομῆς τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ πεδίου εἰς τὴν περιοχὴν τῆς Ἀττικῆς\*, ὑπὸ Μιχ. Ἀναστασιάδου.  
Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Μαλτέζου.

Ἡ ἔντασις ἠλεκτρομαγνητικοῦ τινος πεδίου δημιουργουμένου ὑπὸ ἀκτινοβολοῦντος πομποῦ ποικίλει ὡς γνωστὸν ἀπὸ σημείου εἰς σημεῖον, συναρτῆσει ἀφ' ἑνὸς τῆς ἀποστάσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς μορφολογικῆς ἰδιοσυστάσεως τοῦ ἐδάφους.

Κατὰ τὴν γενικὴν θεωρίαν διαδόσεως τῶν ἠλεκτρομαγνητικῶν κυμάτων τὸ ἔδαφος παραλλήλως τοῦ ὁποίου διαδίδονται τὰ ἠλεκτρομαγνητικὰ κύματα θεωρεῖται κατὰ πρώτην προσέγγισιν ὡς τέλειος ἀγωγός. Ἡ προσέγγισις αὕτη ἀφίσταται τοσοῦτον μᾶλλον τῆς πραγματικότητος ὅσον ἡ θεωρουμένη διάδοσις τελεῖται ὑπεράνω πόλεων ἢ ὄρεων, ξηροῦ ἐδάφους, ἀναπεπταμένης πεδιάδος ἢ θαλάσσης. Δι' ἐκάστην τῶν ἀνωτέρω περιπτώσεων ὁ θεωρητικὸς τύπος διαδόσεως τοῦ κύματος ὁ παρέχων τὴν ἔντασιν εἰς θεωρούμενόν τι σημεῖον συμπληροῦται δι' ἐμπειρικοῦ τινὸς συντελεστοῦ α, χαρακτηρίζοντος τὴν φύσιν τοῦ παρεμβλλομένου ἐδάφους κατὰ τὴν πορείαν τοῦ κύματος.

Ἐν τῇ παρουσίᾳ μελέτη ἐπεχειρήθη ἡ χάραξις τῆς μορφῆς κατανομῆς τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ πεδίου ἐν τῇ περιοχῇ Ἀττικῆς. Ἡ περιοχὴ αὕτη παρουσιάζει πράγματι χαρακτηριστικὴν ποικιλίαν συνθηκῶν διαδόσεως, ὡς ἐμφανίζουσα κατὰ τὰ διαδοχικὰ ἀζιμούθια διάδοσιν διὰ πόλεως (Ἀθῆναι-Πειραιεύς, περίχωρα), ὄρεινὴν διάδοσιν (Ἵμητ-

\* M. ANASTASIADES.—Sur la repartition d'un champ électromagnétique rayonné du centre de la région de l'Attique.