

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περὶ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ χλωριούχου βενζοϋλίου παρουσία τριτοταγῶν βάσεων, ὑπὸ *I. Γαζοπούλου**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Βουρνάζου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ. — Οἱ ἀρωματικοὶ ἀνυδρῖται καὶ γενικῶς οἱ ἀνυδρῖται παρασκευάζονται διὰ τῆς γνωστῆς μεθόδου τῆς ἐπιδράσεως ἀлкаλιαλάτων τῶν ὀργανικῶν ὀξέων ἐπὶ χλωριούχων ὀξυρριζῶν, ὅτε λαμβάνονται ἀναλόγως τῶν ἐπιδρώντων σωματίων οἱ ἀπλοῖ ἢ μικτοὶ ἀνυδρῖται. Ἐκτὸς τῆς γενικῆς ταύτης μεθόδου ἔχουν προταθῆ εἰσέτι καὶ ἄλλαι, μεταξὺ τῶν ὁποίων καὶ ἡ δι' ἐπιδράσεως διαφόρων ἀνοργάνων ἐνώσεων καὶ χλωριούχων ὀξυρριζῶν. Αἱ ἀνόργανοι αὗται ἐνώσεις, ὡς ἐκ τῆς σχετικῆς βιβλιογραφίας ἐμφαίνεται, ἄλλαι μὲν οὐδὲως δρῶσι ἐπὶ τῶν χλωριούχων ὀξυρριζῶν, ἄλλων δὲ τούτων ἔχει ἐρευνηθῆ ἢ δρᾶσις εἰδικῶς ἐπὶ μιᾶς καὶ μόνης χλωριούχου ὀξυρρίζης τοῦ χλωριούχου βενζοϋλίου. Οὕτω τὰ νιτρικὰ ἄλατα τῶν βαρέων μετάλλων παρέχουν ἀνυδρίτας, τὸναντίον τὰ νιτρικὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν δὲν ἐπιδρῶσιν ἐπὶ τῶν χλωριούχων ὀξυρριζῶν. Ἐπίσης, δι' ἐπιδράσεως τῶν ὀξειδίων ἢ ἀνθρακικῶν ἀλάτων τῶν βαρέων μετάλλων ἐπὶ χλωριούχου βενζοϋλίου δὲν λαμβάνεται ὁ ἀνυδρίτης ἀλλὰ τὸ βενζοϊκὸν ἄλας τοῦ ἀντιστοίχου μετάλλου (B. 17.8282) (B. 18.2993). Ἐξ ἄλλου, δι' ἐπιδράσεως νιτρώδους νατρίου (G. 20.655) ἢ δι' ἐπιδράσεως ὀξειδίου τοῦ βαρίου ἐπὶ 20 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 140°-150° ἐπὶ χλωριούχου βενζοϋλίου λαμβάνεται ὁ ἀνυδρίτης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος (A. 128.127).

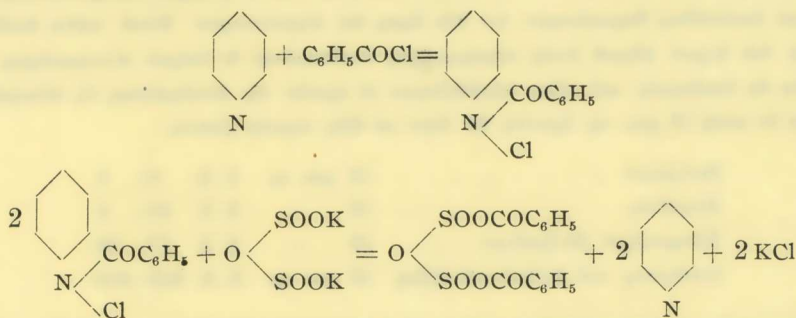
Ἀναζητοῦντες εὐχερῆ καὶ γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς ἀρωματικῶν ἀνυδριτῶν, ἐδοκιμάσαμεν διὰ πρώτην φορὰν τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ χλωριούχου βενζοϋλίου καὶ ἔσχομεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν, εἰς λίαν ἱκανοποιητικὴν ἀπόδοσιν παρασκευῆν τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Τὸ πυροθειῶδες κάλιον $K_2S_2O_5$ κρυσταλλοῦται ὡς γνωστὸν ἄνευ κρυσταλλικοῦ ὕδατος (Ullmann, 10, σ. 169) καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀποκλείονται αἱ δευτερεύουσαι ἀντιδράσεις, αἵτινες λόγῳ παρουσίας τοῦ ὕδατος θὰ ἦτο δυνατόν νὰ γείνωσι. Ὡς βάσιν τῶν πειραμάτων διὰ τὴν λεπτομερῆ μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ τῶν χλωριούχων ὀξυρριζῶν ἐξελέξαμεν τὸ πλέον προσιτὸν χλωριούχον βενζοϋλίον προσφάτως ἀποσταχθέν, καὶ τοῦ ὁποίου ὁ ἀνυδρίτης εἶναι λίαν εὐσταθῆς ἐνώσις ἔναντι ὕδατος. Πυροθειῶδες δὲ κάλιον ἐχρησιμοποίησαμεν τὸ ὑπὸ τοῦ Kahlbaum zur Analyse παρασκευαζόμενον, τὸ ὅποιον κονιοποιηθὲν ἐξηράνθη ἐν τῷ ἀτμοπυριατηρίῳ. Τὸ πυροθειῶδες κάλιον ἠλέγξαμεν προσδιορίσαντες τὸ μοριακὸν αὐτοῦ βάρος δι' ἀναλυτικῆς ὁδοῦ καὶ εὔρομεν μοριακὸν βάρος τοῦ $K_2S_2O_5$ 222, 1 ἀντὶ τοῦ θεωρητικοῦ 222.4.

Δι' ἐπιδράσεως δύο μορίων χλωριούχου βενζοϋλίου ἐπὶ περισεύσεως πυροθειώδους

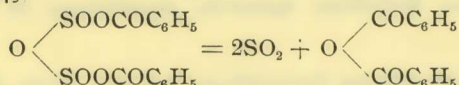
* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 12 Φεβρουαρίου 1931.

καλίου παρατηρήσαμεν ὅτι, καὶ μετὰ δίωρον θέρμανσιν ἐπὶ ἀτμολούτρου, οὐδεμία ἀντίδρασις παρουσιάζεται καὶ ὅτι παραμένει τὸ χλωριούχον βενζούλιον ἀμετάβλητον. Ἐξ ἄλλου δι' ἐπιδράσεως δύο μορίων χλωριούχου βενζούλιου διαλελυμένου ἐν βενζούλιῳ ξηρανθέντι ὑπεράνω νατρίου ἐπὶ περισσεῖας πυροθειώδους καλίου, παρουσία ὅμως δύο μορίων πυριδίνης ξηρανθείσης ὑπεράνω καυστικῆς ἀλάως παρατηρήσαμεν ὅτι, θερμοκλινομένης τῆς φιάλης ἐπὶ ἀτμολούτρου μετὰ καθέτου ψηκτῆρος, ἤρχισε ζωηρὰ ἀντίδρασις, ἐκλυομένου ἀφθόνως διοξειδίου τοῦ θείου. Μετὰ δίωρον θέρμανσιν ἡ ἀντίδρασις ἐπερματίσθη, προσετέθη ὕδωρ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς περισσεῖας τοῦ πυροθειώδους καλίου, παρελήφθη δι' αἰθέρος τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως, ἐγένετο ἔκπλυσις τοῦ αἰθέρος δι' ὕδατος ὀξυσιμένου δι' ὕδροχλωρικῆς ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς πυριδίνης, ἐξητμίσθησαν τὰ διαλυτικὰ μέσα καὶ τέλος ἐλήφθη ὑπόλειμμα κρυσταλλικὸς ἀνυδρίτης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος σχεδὸν χημικῶς καθαρῶς Σ.Τ.=41—42 καὶ εἰς ἀπόδοσιν περίπου 75 %.

Ἐκ τῶν δύο τούτων πειραμάτων προκύπτει ὅτι διὰ τὴν ἐπιτυχίαν τῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ τοὺς ἀνωτέρω ὄρους ἀπαραίτητος εἶναι ἡ παρουσία τῆς πυριδίνης, τῆς ὁποίας ἡ δρᾶσις δύνатаι νὰ ἐξηγηθῇ κατ' ἀνάλογον τρόπον, ὅπως κατὰ τὴν ὀξυλίωσιν συμφώνως πρὸς τὴν μέθοδον Einhorn καὶ Holland παρουσιάζει πυριδίνης. Οὕτω ἡ πυριδίνη, ἐπιδρῶσα πρῶτον ἐπὶ τοῦ χλωριούχου βενζοῦλιου, σχηματίζει προϊόν προσθήκης, τὸ ὁποῖον εἶτα ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ πυροθειώδους καλίου παρέχει τὸν ἀνυδρίτην. Δυνάμεθα ἐπομένως νὰ παραστήσωμεν τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν διὰ τῶν ἐξῆς χημικῶν τύπων.



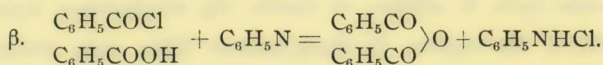
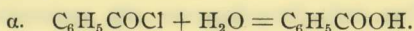
Ὁ οὕτω σχηματισθεὶς μικτὸς ἀνυδρίτης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ τοῦ ὑποθετικῆς πυροθειώδους ὀξέος ὡς ἀσταθῆς ἔνωσις διασπᾶται εἰς διοξειδίον τοῦ θείου καὶ εἰς ἀνυδρίτην τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ὡς ἐξῆς :



Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐκτελέσεως τῶν πειραμάτων τούτων εὑρομεν ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ (B. 34 σ. 2070) μελέτην τοῦ Wedekind, καθ' ἣν ἡ παρασκευὴ ἀνυδρίτων τινῶν δύνатаι νὰ ἐπιτευχθῇ δι' ἐπιδράσεως ἀπλῶς χλωριούχου ὀξυρρίζης καὶ

πυριδίνης, παρουσία βεβαίως ύδατος, τὸ ὁποῖον εἶτε ὑπῆρξεν εἰς τὴν χρησιμοποιοῦ-
μένην πυριδίνην ἢ εἰς ἄλλα διαλυτικὰ μέσα ἢ ἐν ἀνάγκῃ προσετίθετο εἰς τὸ τέλος
τῆς ἀντιδράσεως.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν ἔν μορίον χλωριούχου βενζοϋλίου μετετρέπετο δι' ἑνὸς μορίου
ύδατος εἰς βενζοϊκὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ἐπιδρῶν ἐπὶ ἑτέρου μορίου χλωριούχου βενζοϋλίου
παρουσία πυριδίνης παρεῖχε τὸν ἀνυδρίτην τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος, ἀποσπασμένου ἑνὸς μορίου
ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος.



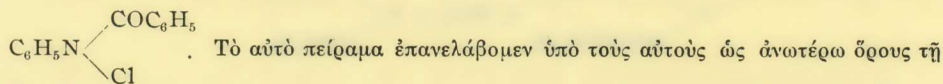
Κατόπιν τούτου ἐνομίσαμεν σκόπιμον νὰ μελετήσωμεν τὴν ἡμετέραν μέθοδον ἀπὸ
τῆς ἀπόψεως ταύτης, διότι κατὰ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως ἐχρησιμοποιήσαμεν ὕδωρ
πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ πυροθειώδους καλίου καὶ τῆς πυριδίνης καὶ πιθανῶς τοῦτο
νὰ ἐσχημάτισε κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν τὸν ἀνυδρίτην.

Πρὸς τοῦτο ἐξετελέσαμεν τὰ ἀκόλουθα δύο παράλληλα πειράματα.

Εἰς συσκευὴν τελείως ξηρὰν ἀποτελουμένην ἐκ σφαιρικῆς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος
προφυλασσομένου ἐκ τῆς ὑγρασίας διὰ σωλῆνος χλωριούχου ἀβεσστίου προσθέτομεν δύο
μόρια χλωριούχου βενζοϋλίου προσφάτως ἀποσταχθέντος, διαλελυμένου ἐντὸς βενζολίου ξη-
ρανθέντος ὑπεράνω νατρίου, εἶτα δὲ δύο μόρια καθαρᾶς πυριδίνης ξηρανθείσης διὰ καυστικοῦ
κάλειος καὶ ἀκολούθως θερμαίνομεν ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ ταῦτα διηθοῦμεν
ἐν θερμῷ διὰ ξηροῦ ἡθμοῦ ἐντὸς κλασματῆρος συνδεομένου δι' ἑτέρου κλασματῆρος, ὅστις
χρησιμεύει ὡς ὑποδοχεὺς καὶ τέλος ὑποβάλλομεν τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως εἰς κλασματικὴν
ἀπόσταξιν ἐν κενῷ 12 χσμ. τρ. ἔχοντες ὑπ' ὄψιν τὰ ἐξῆς σημεῖα ζέσεως.

Βενζόλιον	15 χστ. τρ.	Σ. Ζ.	30,	3	
Πυριδίνη	15	»	Σ. Ζ.	210,	5
Χλωριούχον βενζοϋλίον	12	»	Σ. Ζ.	77° - 78°	
Ἀνυδρίτης τοῦ βενζολικοῦ ὀξέος	12 χστ. τρ.	Σ. Ζ.	203°-204°		

Ἡ ἀπόσταξις κατ' ἀρχὰς ἐγένετο εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν, εἶτα ἐν ὕδατολούτρῳ αὐξανο-
μένης βαθμίδον τῆς θερμοκρασίας μέχρι ζέσεως τοῦ ὕδατος. Ὡς ἀποτέλεσμα εἶχομεν τὴν
ἀπόσταξιν ὀλοκλήρου σχεδὸν τοῦ ἐν τῷ κλασματῆρι περιεχομένου εἰς δὲ τὸν ὑποδοχέα εἶχομεν
ἄρκετὸν ποσὸν χλωριούχου βενζοϋλίου προφανῶς προκῦψαντος ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς



προσθήκῃ ὅμως καλῶς προξηρανθέντος πυροθειώδους καλίου. Εἰς τοῦτο εἶχομεν ὅλως ἀντί-
θετα φαινόμενα τοῦ προηγουμένου. Εἰς μὲν τὸν ὑποδοχέα ἀπεστάχθη ἐλάχιστον ποσόν, εἰς δὲ
τὸν κλασματῆρα παρέμεινεν ἐλαιῶδες ὑγρόν, τὸ ὁποῖον δι' ἐμβολιασμοῦ δι' ἑνὸς κρυστάλλου

άνυδρίτου βενζοϊκού όξέος μετεβλήθη εις κρυσταλλικήν μάζαν, ήτις ξηρανθείσα επί πορώδους πινακίου έδωκε σχεδόν χημικώς καθαρὸν άνυδρίτην βενζοϊκού όξέος σημείου τήξεως 42°.

Έκ τῶν δύο τούτων πειραμάτων γενομένων ἐν ἀποκλεισμῷ ὕδατος, συμπεραίνομεν ὅτι ὁ άνυδρίτης τοῦ βενζοϊκού όξέος σχηματίζεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ τοῦ χλωριούχου βενζοϋλίου παρουσία πυριδίνης καὶ οὐχὶ κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀναφερομένην ἀντίδρασιν τοῦ Wedekind. Ἀφοῦ οὕτω ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις τοῦ πυροθειώδους καλίου ἐπὶ χλωριούχου βενζοϋλίου παρουσία πυριδίνης, ἐμελετήσαμεν τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν παρουσία ἐτέρων τριτοταγῶν βάσεων τῆς διμεθυλανιλίνης καὶ τῆς κινολίνης.

Πρὸς τοῦτο ἐθερμάνθησαν δύο μόρια χλωριούχου βενζοϋλίου μετὰ περισσείας πυροθειώδους καλίου, παρουσία δύο μορίων διμεθυλανιλίνης ὑπὸ τὰς αὐτὰς προφυλάξεις, ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρομεν, πρὸς τέλειον ἀποκλεισμόν τῆς ὑγρασίας. Κατ' ἀρχὰς τὸ ὑγρὸν χρώννυται κίτρινον, εἶτα σὺν τῷ χρόνῳ μεταβάλλεται τοῦτο εἰς πορτοκαλιόχρουν καὶ τέλος λαμβάνει πρασίνην χροιάν. Μετὰ δίωρον θέρμανσιν τῇ βοήθειᾳ ὀλίγου ξηροῦ βενζολίου, διηθηθῶμεν ἐν θερμῷ ἐντὸς κλασματῆρος καὶ ἀποστάζομεν ἐν τῷ κενῷ ἔχοντες ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ διμεθυλανιλίνη ἀποστάζει εἰς 12 χστμ. εἰς 78°. Εἰς τὸν ὑποδοχέα λαμβάνεται ἡ διμεθυλανιλίνη, εἰς τὸν κλασματῆρα δὲ παραμένει ἐλαιῶδες πράσινον ὑγρὸν, τὸ ὅποιον διὰ ψύξεως καὶ ἐμβολιασμοῦ διὰ κρυστάλλου άνυδρίτου τοῦ βενζοϊκού όξέος μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικήν μάζαν, ήτις ξηρανομένη ἐπὶ πορώδους πινακίου καὶ ἀνακρυσταλλουμένη ἔχει τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ άνυδρίτου τοῦ βενζοϊκού όξέος.

Τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς πείραμα ἐγένετο παρουσία κινολίνης ληφθέντος ὑπ' ὄψει ὅτι αὕτη ἀποστάζει εἰς 15 χστμ. εἰς 112°. Καὶ ἐνταῦθα ἐλάβομεν εἰς τὸν ὑποδοχέα τὴν κινολίνην, εἰς δὲ τὸν κλασματῆρα κίτρινον ἐλαιῶδες ὑγρὸν, τὸ ὅποιον διὰ ψύξεως καὶ ἐμβολιασμοῦ μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικήν μάζαν σημείου τήξεως τοῦ άνυδρίτου τοῦ βενζοϊκού όξέος.

Ἐξετελέσαμεν καὶ ἐνταῦθα δύο παράλληλα πειράματα ἐπιδράσεως χλωριούχου βενζοϋλίου ἐπὶ διμεθυλανιλίνης ἢ κινολίνης ἄνευ τῆς παρουσίας πυροθειώδους καλίου ἐν ἀποκλεισμῷ ὕδατος καὶ παρατηρήσαμεν ἀνάλογα φαινόμενα, τὰ ὅποια εἶχομεν παρατηρήσει ἀνωτέρω κατὰ τὴν προσθήκην τῆς πυριδίνης ἤτοι τὸν μὴ σχηματισμὸν τοῦ βενζοϊκού όξέος.

Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω πειραμάτων συνάγομεν ὅτι τὸ κατὰ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως προστιθέμενον ὑφ' ἡμῶν ὕδωρ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ πυροθειώδους καλίου καὶ τῶν βάσεων δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ άνυδρίτου, ἀλλὰ χρησιμεύει ἀπλῶς καὶ μόνον πρὸς διαχωρισμὸν τοῦ ἐτοιμοῦ πλέον άνυδρίτου ἐκ τῆς περισσείας τοῦ πυροθειώδους καλίου καὶ τῶν βάσεων καὶ ἐπομένως ἡ ἀντίδρασις βαίνει κατὰ τὴν ἐξίσωσιν, ἣν ἀνωτέρω ἐξεθέσαμεν.

Ἐνταῦθα ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν ὅτι ἐν τῷ Beilstein, 2, σ. 1157, [J. pr. [2] 50 479] ἀναφέρεται ἡ ἀκόλουθος μέθοδος Denniger παρασκευῆς τοῦ άνυδρίτου βενζοϊκού όξέος.

Μίγνυνται ώρισμένα ποσά χλωριούχου βενζοΐλίου μετὰ ξηροῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ πυριδίνης, καὶ ἀφίεται τὸ μίγμα ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Μετὰ τὴν προσθήκην ὕδατος ἐν αὐτῷ ἀποβάλλεται ὁ ἀνυδρίτης τοῦ βενζοΐκου ὀξέος.

Τὸ πείραμα τοῦτο ἐπανελάβομεν, φροντίσαντες, ὅπως ἡ ἀντίδρασις γίνῃ ἐν ἀποκλεισμῷ ὕδατος. Πρὸς τοῦτο ἐπεδράσαμεν ἐπὶ τετράωρον καὶ ἐν ψυχρῷ μὲ τὰ αὐτὰ ὡς ἀνωτέρω ποσὰ ἀλλὰ ἀπολύτως ξηρά. Κατὰ τὴν προσθήκην τῆς πυριδίνης δὲν παρετηρήθη ἡ ἀναφερομένη ἰσχυρὰ ἀντίδρασις ἀλλ' ἔλαφρὰ αὐτοθέρμανσις προερχομένη ἐκ τῆς ἐνώσεως τῆς πυριδίνης μετὰ τοῦ χλωριούχου βενζοΐλίου, Ἐὰν ὅμως προστεθῇ εἰς τὸ μίγμα ἐλάχιστον ποσὸν ὕδατος, τότε παρατηρεῖται ἡ ἀναφερομένη ἰσχυρὰ ἀντίδρασις ἐκλυομένου ἀφθόνως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω μίγματος ἀνευ προσθήκης ὕδατος παρελάβομεν δι' ἀπολύτου αἰθέρος τὰς διαλυτικὰς ἐνώσεις καὶ ἐξημίσαμεν ἐν τῷ κενῷ. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν παρετηρήσαμεν ὅτι τὸ εἰς τὸν κλασματῆρα ὑγρὸν ἀπεστάχθη σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου, εἰς τὸν ὑποδοχέα δὲ ἐλήφθη ἀμετάβλητος ἡ χλωριούχος ὀξυρρίζα. Ἐκ τούτων ἐξάγεται ὅτι τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον ὑπὸ τοὺς ἀνωτέρω ὄρους δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν καὶ ἐπομένως ἡ διατυπωθεῖσα ἐν τῷ ἀνωτέρω περιοδικῷ ἐξίσωσις $2 C_6H_5COCl + Na_2CO_3 = CO_2 + NaCl + (C_6H_5CO)_2O$ εἶναι ἐσφαλμένη. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἀνυδρίτου κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἀκολουθεῖ προφανῶς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Wedekind δι' ἐπιδράσεως χλωριούχου βενζοΐλίου ἐπὶ πυριδίνης παρουσίᾳ ὅμως ὕδατος.

Προσαρμοσθείσης ὅμως τῆς μεθόδου Denniger πρὸς τὴν ἡμετέραν παρουσίᾳ πυριδίνης εὔρομεν τότε ὅτι τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν καὶ σχηματίζεται ὁ ἀναμενόμενος ἀνυδρίτης. Ἐπίσης ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἀνυδρίτου δι' ἐπιδράσεως θειώδους νατρίου εἰς θερμοκρασίαν 130° ἔχει τὸ μειονέκτημα τοῦ σχηματισμοῦ κιτρίνων παραπροϊόντων τροποποιουμένων ὅμως τῶν ὄρων συμφώνως πρὸς τὴν ἡμετέραν μέθοδον δὲν παρατηρεῖται πλέον ὁ σχηματισμὸς τῶν κιτρίνων ἐνώσεων, ἀλλὰ σχηματίζεται λευκὸς καθαρὸς ἀνυδρίτης. Ἐχοντες οὕτως εὐχερῆ τρόπον παρασκευῆς τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βενζοΐκου ὀξέος ἐδοκιμάσαμεν τὴν μέθοδον ταύτην καὶ εἰς ἄλλας ἀρωματικὰς χλωριούχους ὀξυρρίζας, τὰς ὁποίας ἐπιφυλασσόμεθα νὰ περιγράψωμεν εἰς προσεχῆ ἡμῶν ἀνακοίνωσιν.

ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Α' Ἐπίδρασις πυροθειώδους καλίου ἐπὶ χλωριούχου βενζοΐλίου παρουσίᾳ πυριδίνης, διμεθυλανιλίνης καὶ κινολίνης.

α' Παρουσία πυριδίνης.

Ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος προστίθενται 6 γρ. χλωριούχου βενζοΐλίου προσφάτως ἀποσταχθέντος, 20 κ. ἐ. βενζοΐλίου ξηρανθέντος ὑπεράνω νατρίου καὶ χρησιμεύ-

οντος ὡς διαλυτικοῦ μέσου, 3 κ. ἑ. πυριδίνης ξηρανθείσης ὑπεράνω καυστικοῦ κάλεως καὶ τέλος 10 γρ. κοκιοποιηθέντος καὶ ἐπὶ τριῶρον ἐν ἀτμοπυριατηρίῳ ξηρανθέντος πυροθειώδους καλίου· τὸ μίγμα θερμαίνεται κατ' ἀρχὰς ἡπίως ἐπὶ ἀτμολούτρου, ὅτε παρατηρεῖται ἀφθονὸς ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ θείου καὶ εἶτα ἐπὶ δίωρον ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου. Τὸ μίγμα τοῦτο μεταφέρεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης ἐκπλύνεται κατ' ἀρχὰς δι' ὕδατος πρὸς ὀπομάκρυνσιν τοῦ πυροθειώδους καλίου, εἶτα δι' ὕδατος ὀξυνισμένου δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τῆς πυριδίνης καὶ τέλος ἐκ νέου δι' ὕδατος μέχρι οὐδετέρας ἀντιδράσεως.

Μετὰ ταῦτα ἐκχυλίζεται τοῦτο δι' αἰθέρος, τὸ δὲ λαμβανόμενον διάλυμα ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου τῇ βοηθείᾳ βρύματος ἀέρος, τὸ ἐναπομείναν ἐλαιῶδες ὑγρὸν μετατρέπεται ταχέως εἰς λευκὴν κρυσταλλικὴν μάζαν, ἥτις ξηρανθεῖσα ἐπὶ πορώδους πινακίου, ἔχει Σ. Τ. 42°.

Ἐνακρυσταλλωθείσης τῆς οὐσίας ἐξ οἰνοπνεύματος παρατηρήθη τὸ αὐτὸ Σ. Τ. Ἀπόδοσις 3,5 γρ. ἦτοι 73% τῆς θεωρίας.

Τὸ αὐτὸ πείραμα, ἐπαναληφθὲν ἄνευ ὅμως προσθήκης διαλυτικοῦ μέσου, ἔδωκε κεχρωσμένον ἀνυδρίτην Σ. Τ. 38°.

β' Παρουσία διμεθυλανιλίνης.

Θερμαίνονται ἐπὶ δίωρον ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου 6 γρ. χλωριούχου βενζοϋλίου μετὰ 5 κ. ἑ. προσφάτως ἀποσταχθείσης διμεθυλανιλίνης καὶ 10 γραμ. πυροθειώδους καλίου ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν. Κατ' ἀρχὰς τὸ ὑγρὸν χρώννεται πορτοκαλιόχρουν, εἶτα ὅμως ἐντόνωσιν κυανοπράσινον ὑπὸ καταφανῆ ἔκλυσιν διοξειδίου τοῦ θείου. Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως παραλαμβάνεται εἶτα δι' αἰθέρος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ὀξυνισμένου δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ξένων προσμιξεῶν καὶ τέλος ἐκ νέου δι' ὕδατος μέχρι οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος, τὸ ἐναπομείναν ἐλαιῶδες ὑγρὸν δι' ἐμβολιασμοῦ μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν, ἥτις ἀνακρυσταλλουμένη ἐξ οἰνοπνεύματος ἔδωκε ΣΤ. 42. Ἀπόδοσις ἀκαθάρτου προϊόντος 2,7 γρ.

Τὸ αὐτὸ πείραμα ἐπαναληφθὲν τῇ προσθήκῃ 20 κἑ. βενζοϋλίου δὲν ἔδωκε τὰ αὐτὰ ὡς ἀνωτέρω ἀποτελέσματα. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς χλωριούχου ὀξυρρίζης παρέμεινεν ἀμετάβλητον.

γ' παρουσία κινολίνης.

Ἐν 20 κ. ἑ. ξηροῦ βενζοϋλίου, διαλύονται 6 γρ. χλωριούχου βενζοϋλίου, προστίθενται 5 κ. ἑ. κινολίνης καὶ 10 γρ. πυροθειώδους καλίου, τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ δύο ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρου κατ' ἀρχὰς μὲν ἡπίως εἶτα δὲ ἰσχυρῶς. Ἡ ἀντίδρασις ἄρχεται ἀμέσως ἐκλυομένου ἀφθονῶς διοξειδίου τοῦ θείου. Ἀφοῦ ἀπομακρυνθῶσι κατ' ἀνάλογον τρόπον, ὅπως εἰς τὸ διὰ τῆς διμεθυλανιλίνης πείραμα, αἱ ξένοι προσμίξεις, λαμβάνεται ἐλαιῶδες ὑγρὸν, τὸ ὅποιον δι' ἐμβολιασμοῦ μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν ΣΤ 40-41°, ἥτις ἀνακρυσταλλουμένη ἐξ οἰνοπνεύματος ἔδωκε ΣΤ 41°-42° Ἀπόδοσις 2,8 γρ.

B. Συγκριτικά πειράματα παρασκευής ανυδρίτου τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ἐν ἀποκλεισμῷ ὕδατος παρουσία πυριδίνης διμεθυλανιλίνης καὶ κινολίνης.

1. Παρουσία πυριδίνης.

α) Ἐπαναλαμβάνεται τὸ αὐτὸ πείραμα, ὅπερ καὶ ἐπὶ παρουσία πυριδίνης (σ. 158) ἡ συσκευή προστατεύεται ἐκ τῆς ὑγρασίας διὰ σωλήνος χλωριούχου ἀσβεστίου, τοποθετημένου ἐπὶ τοῦ ψυκτῆρος. Μετὰ τὴν δίωρον θέρμανσιν ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου, τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως διηθεῖται ἐντὸς κλασματῆρος, συνδεομένου δι' ἐτέρου κλασματῆρος, ὅστις χρησιμεύει ὡς ὑποδοχεύς.

Ἰδιαίτερα φροντὶς λαμβάνεται διὰ τὴν τελείαν ξήρανσιν τῶν ὀργάνων. Ἡ ἀποστακτικὴ αὐτὴ συσκευή συνδέεται δι' ἀντλίας τοῦ κενοῦ καὶ ἀποστάζεται τὸ περιεχόμενον τοῦ κλασματῆρος ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν (12 χστμ.) κατ' ἀρχὰς εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν εἶτα δι' ὕδατολούτρου μέχρι ζέσεως τοῦ ὕδατος. Οὕτω ἀπομακρύνεται ὁ αἰθέρ, τὸ βενζόλιον, ἡ πυριδίνη καὶ εἰς τὸν ὑποδοχέα παραμένει ὁ ανυδρίτης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος (Σ. Ζ. 12 χσμπρ. 203°-204°) ὡς ἐλαιῶδες ὑγρόν, τὸ ὅποῖον δι' ἐμβολιασμοῦ μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν, ἥτις ξηρανθεῖσα ἐπὶ πορώδους πινακίου εἶχε Σ. Τ. τοῦ ανυδρίτου τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Εἰς τὸν ὑποδοχέα, ὅστις δὲν ἐψύχετο, ἐλήφθη ἐλάχιστον ποσὸν ὑγροῦ ἔχοντος ὀσμὴν πυριδίνης.

β' Ἐκ παραλλήλου ἐπανελήφθη τὸ αὐτὸ πείραμα ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ἀκριβῶς ὡς ἀνωτέρω ὅρους ἀλλ' ἄνευ προσθήκης πυροθειώδους καλίου. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν ἅπαν σχεδὸν τὸ ἐν τῷ κλασματῆρι προϊόν ἀπεστάχθη, εἰς δὲ τὸν ὑποδοχέα ἐλήφθη ὑγρόν, τὸ ὅποῖον εἶχε καταφανῆ ὀσμὴν χλωριούχου βενζοΐλιου καὶ τὸ ὅποῖον ἐπεβεβαιώθη δι' ἀντιδράσεων. Τὸ ληφθὲν χλωριούχον βενζοΐλιον προφανῶς

προέκυψεν ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ προϊόντος προσθήκης $C_6H_5N \begin{cases} COC_6H_5 \\ Cl \end{cases}$

2. Παρουσία διμεθυλανιλίνης.

α' Ἐπαναλαμβάνεται τὸ ἐν σ. 159 πείραμα παρουσία διμεθυλανιλίνης.

Μετὰ δίωρον θέρμανσιν ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου λαμβάνεται ὑγρόν κυανοπράσινον, τὸ ὅποῖον μεταφέρεται διὰ ξηροῦ βενζολίου καὶ διὰ διηθήσεως ἐντὸς ξηροῦ κλασματῆρος. Ἀποστάζεται δὲ τοῦτο ἐπίσης ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν (12 χστμ.) κατ' ἀρχὰς εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν, εἶτα βαθμηδὸν δι' ἐλαιολούτρου εἰς θερμοκρασίαν 120°-130°. Εἰς τὸν ὑποδοχέα λαμβάνεται ὡς ἀπόσταγμα ἡ διμεθυλανιλίνη εἰς δὲ τὸν κλασματῆρα παραμένει ἐλαιῶδες ὑγρόν πράσινον, τὸ ὅποῖον δι' ἐμβολιασμοῦ μεταβάλλεται εἰς πρᾶσινον κρυσταλλικὴν μάζαν, ἥτις ἀνακρυσταλλουμένη ἐξ οἰνοπνεύματος ἀποχρωματίζεται καὶ δεικνύει ΣΤ 42°.

β' Παραλλήλως ἐπαναλαμβάνεται τὸ αὐτὸ πείραμα ἄνευ προσθήκης πυροθειώδους καλίου ἀλλ' ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὡς ἀνωτέρω ὅρους. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ἐν τῷ κενῷ λαμβάνεται εἰς τὸν ὑποδοχέα διμεθυλανιλίνη καὶ χλωριούχον βενζοΐλιον.

3. Παρουσία κινολίνης.

α' Χρησιμοποιούνται τὰ αὐτὰ ποσὰ ὡς ἐν σ. 159 παρουσία κινολίνης ἀναφέρεται. Μετὰ δῖωρον θέρμανσιν ἐπὶ ἀτμολούτρου μεταφέρεται τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως, τῇ βοηθείᾳ ξηροῦ βενζολίου καὶ διηθήσεως, εἰς κλασματῆρα :

Ἡ ἀπόσταξις γίνεται ἐπίσης ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν κατ' ἀρχὰς εἰς κοινὴν θερμοκρασίαν, εἶτα δὲ δι' ἐλαιολούτρου βαθμηδὸν εἰς 155-160°. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν λαμβάνεται εἰς τὸν ὑποδοχέα ἡ κινολίνη (Σ. Τ. 112°), εἰς δὲ τὸν κλασματῆρα παραμένει ἐλαιώδες ὑγρὸν, τὸ ὅποιον δι' ἐμβολιασμοῦ μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν, ἣτις ξηρανομένη ἐπὶ πορώδους πινακίου ἔχει ΣΤ 42°.

β' Ἐκ παραλλήλου ἐγένετο τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς πείραμα ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὡς ἄνω ὄρους ἄνευ προσθήκης πυροθειώδους καλίου. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ἐν τῷ κενῷ ἅπαν τὸ ἐν τῷ κλασματῆρι ὑγρὸν ἀπεστάχθη εἰς δὲ τὸν ὑποδοχέα ἐλήφθη κινολίνη καὶ χλωριούχον βενζούλιον.

Γ. Ἐπίδρασις ἀνθρακικοῦ νατρίου ἢθειώδους νατρίου ἐπὶ χλωριούχου βενζοϋλίου παρουσία πυριδίνης.

α' Μίγνυνται, συμφώνως πρὸς Beilstein, 2, σ. 1157, 6 γρ. χλωριούχου βενζοϋλίου μετὰ 2 γρ. ξηροῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ εἶτα προστίθενται 2,5 κέ. ἀνύδρου πυριδίνης. Κατ' ἀρχὰς παρατηρεῖται ἀσθενὴς ἀντίδρασις, ἣτις ταχέως παύει. Τὸ μίγμα τοῦτο ἀφέεται ἐντὸς κλειστῆς φιάλης ἐν ψυχρῷ ἤρεμον ἐπὶ τέσσαρας ὥρας, εἶτα παραλαμβάνεται δι' ἀπολύτου αἰθέρος. Τὸ ληφθὲν διάλυμα ἀποστάζεται ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν, ἀφοῦ ληφθῶσιν ἅπαντες αἱ εἰς προηγούμενα πειράματα ἀναφερόμεναι προφυλάξεις πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν λαμβάνεται ἅπασα σχεδὸν ἡ χλωριούχος δέξυρριζα ἀμετάβλητος εἰς τὸν ὑποδοχέα.

β' Ἐντὸς φιάλης τίθενται 6 γρ. χλωριούχου βενζοϋλίου, 4 γρ. ξηροῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου, 10 κέ. βενζολίου καὶ 3 κέ. ἀνύδρου πυριδίνης καὶ θερμαίνονται ἐπὶ δῖωρον ἐπὶ ἀτμολούτρου· τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως ἐκχυλίζεται διὰ θερμοῦ βενζολίου καὶ τὸ διάλυμα ἀποστάζεται ἐν τῷ κενῷ. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν παραμένει εἰς τὸν κλασματῆρα ἐλαιώδες ὑγρὸν, τὸ ὅποιον τάχιστα μεταβάλλεται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν, ἣτις ξηρανομένη εἶχε Σ. Τ. 42° τὸ τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος.

γ' Θερμαίνεται ἐν ἐλαιολούτρῳ εἰς θερμοκρασίαν 130° ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν μίγμα ἀποτελούμενον ἐκ 5,5 γρ. χλωριούχου βενζοϋλίου, 4 γρ. ξηροῦ θειώδους νατρίου καὶ 4 κέ. πυριδίνης, τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως ἐκχυλίζεται διὰ θερμοῦ βενζολίου, μετὰ δὲ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ βενζολίου παραμένει ὑπόλειμμα κίτρινον ἀποτελούμενον ἐξ ἀνυδρίτου καὶ κιτρίνων δευτερευόντων σωμάτων.

δ' Διαλύονται 6 γρ. χλωριούχου βενζοϋλίου ἐντὸς 20 κέ. βενζολίου, εἶτα προστί-

θενται 5 γρ. ξηροῦ θειώδους νατρίου καὶ 3 κῆ. πυριδίνης καὶ θερμαίνονται ἐπὶ 2 ὥρας ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου. Μετὰ τὴν κατεργασίαν δι' ὕδατος καὶ αἰθέρος συμφώνως πρὸς τὸ πρῶτον παρασκευάσμα, τὸ ὁποῖον ἀνεφέραμεν (σ. 158), ἐξατμίζονται τὰ διαλυτικὰ μέσα καὶ λαμβάνεται λευκὸς καὶ καθαρὸς ἀνυδρίτης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος.

Δ. Ἐπίδρασις πυροθειώδους καλίου ἐπὶ χλωριούχου βενζοΐλιου ἄνευ τριτογενοῦς βάσεως.

Ἐντὸς φιάλης μετὰ καθέτου ψυκτῆρος θερμαίνονται ἐπὶ ἀτμολούτρου 6 γρ. χλωριούχου βενζοΐλιου διακελυμένου ἐντὸς 20 κῆ. ξηροῦ βενζοΐλιου μετὰ 10 γρ. ξηροῦ πυροθειώδους καλίου. Μετὰ δίωρον θέρμανσιν παραλαμβάνεται τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως δι' αἰθέρος ἀπομακρύνονται αἱ ξέναι προσμίξεις, ὡς εἰς ἄλλα πειράματα ἀνεφέραμεν, καὶ ἐξατμίζεται ὁ αἰθῆρ. Ὡς ὑπόλειμμα λαμβάνεται ἀμετάβλητος ἡ χλωριούχος ὀξύρριζα. Τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα εἶχομεν καὶ διὰ θερμάνσεως τοῦ πυροθειώδους καλίου μετὰ χλωριούχου βενζοΐλιου ἄνευ διαλυτικοῦ μέσου.