

ZUSAMMENFASSUNG

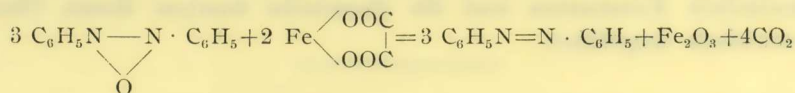
Auf der Insel Chios wächst der Baum Pistacia Palaestina Bois., aus dessen kleinen kugelförmigen Früchten Nahrungsöl gewonnen wird. Die physikalischen Konstanten und die chemische Analyse dieses Öles sind auf griechisch angeführt.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΧΗΜΕΙΑ. — Περί τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὀξυαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου ἐπὶ τῶν ἄζωτοξυενώσεων, ὑπὸ *Ι. Γαζοπούλου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ ἄζωτοξυβενζολίου εἰς ἄζωτοβενζόλιον χρησιμοποιοῦνται διάφορα ἀναγωγικά μέσα μεταξὺ τῶν ὁποίων καὶ ὁ σίδηρος ὑπὸ μορφὴν κόνεως. Ἡ διὰ τοῦ σιδήρου ἀναγωγή τοῦ ἄζωτοξυβενζολίου ἐπιτυγχάνεται, ὡς γνωστόν, διὰ θερμάνσεως ἐντὸς ἀποστακτικοῦ κέρατος εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν μίγματος ἄζωτοξυβενζολίου μετὰ κόνεως σιδήρου, ὅτε λαμβάνεται διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως τὸ σχηματισθὲν ἄζωτοβενζόλιον. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη, ὡς ἐκ τῆς βιβλιογραφίας ἐμφαίνεται, θεωρεῖται εἰδικὴ μέθοδος παρασκευῆς ἄζωτοῦδρογονανθράκων (Houben-Weil, 4, σ. 677). Ἐρευνῶντες τὴν δι' ἡπιωτέρων μέσων ἀναγωγὴν τῶν ἄζωτοξυενώσεων καὶ δὴ εἰς ταπεινοτέραν θερμοκρασίαν ἐδοκιμάσαμεν τὴν ἀναγωγικὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξυαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου ἐπὶ ἄζωτοξυβενζολίου ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν κοινὴν κόνιν σιδήρου καὶ πρὸς τὴν κόνιν σιδήρου reduct. Πρὸς τοῦτο ἐθερμαίνομεν ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὅρους ἐντὸς τριῶν δοκιμαστικῶν σωλῆνων ἄζωτοξυβενζόλιον μετὰ κόνεως σιδήρου, μετὰ κόνεως σιδήρου reduct καὶ τέλος μετὰ ὀξυαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ παρατηρήσαμεν ὅτι ἐν τῷ σωλῆνι τοῦ ὀξυαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου κατ' ἀρχὰς ἐκλύεται ἀφθόνως διοξειδίου τοῦ ἀνθράκος καὶ εἰς θερμοκρασίαν περίπου 230° ἀναφάνονται ἐν αὐτῷ σαφῶς πορτοκαλόχροοι ἀτμοὶ τοῦ ἄζωτοβενζολίου, ἐνῶ εἰς τοὺς δύο ἑτέρους οὐδὲν ἀναφάνεται. Ἐξακολουθοῦντες δὲ τὴν θέρμανσιν καὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν τῶν τριῶν τούτων προϊόντων παρατηρήσαμεν ὅτι ἡ δι' ὀξυαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου ἀναγωγή παρέσχε χημικῶς καθαρὸν ἄζωτοβενζόλιον εἰς ἀπόδοσιν 72% τῆς θεωρίας, ἐνῶ αἱ διὰ κόνεως σιδήρου ἀναγωγαὶ οὐδὲν τοιοῦτον ἀπέδωκαν παραμείναντος τοῦ ἄζωτοξυβενζολίου ἀναλλοιώτου. — Ἐκ τούτου καταφαίνεται ὅτι τὸ ὀξυαλικὸν ὑποξείδιον τοῦ σιδήρου δρᾷ ἀναγωγικῶς ἐντονώτερον ἐπὶ τοῦ ἄζωτοξυβενζολίου ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν κόνιν σιδήρου καὶ τὴν κόνιν σιδήρου reduct. Ἡ ἀναγωγικὴ αὕτη δρᾷς τοῦ ὀξυαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου δύναται νὰ ἐξηγηθῇ ἐκ τοῦ ὅτι τὸ ὀξυαλικὸν ὑποξείδιον τοῦ σιδήρου εἰς ἀνωτέραν θερμοκρασίαν ἀποσυντίθεται εἰς διοξεί-

διον τοῦ ἄνθρακος καὶ πυροφόρον σιδήρον, ὅστις ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ εὐρισκόμενος δρᾷ ἐντόνως ἀναγωγικῶς, ἐπὶ τοῦ ἀζωτοξυβενζολίου. Τὴν ἀναγωγήν ἐπομένως τοῦ ἀζωτοξυβενζολίου δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν ὡς ἐξῆς :



Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἐφηρμόσαμεν ἐπιτυχῶς καὶ εἰς τινὰ παράγωγα τοῦ ἀζωτοξυβενζολίου καὶ ἐλάβομεν κατ' ἀνάλογον τρόπον τὰς ἀντιστοιχοῦς ἀζωτογενώσεις. Οὕτω ἐκ τοῦ 3.3 διαμίδο 4.4' διμεθυλαζωτοξυβενζολίου ἐλήφθη τὸ 3.3' διαμίδο 4.4' διμεθυλαζωτοβενζόλιον. Ἐκ τοῦ διμεθυλαιθέρου τοῦ 4.4' διοξυαζωτοξυβενζολίου ὁ διμεθυλαιθὴρ τοῦ 4.4' διοξυαζωτοβενζολίου, καὶ τέλος ἐκ τοῦ δικαιθυλαιθέρου τοῦ 4.4' διοξυαζωτοξυβενζολίου ὁ δικαιθυλαιθὴρ τοῦ 4.4' διοξυαζωτοβενζολίου.

1. *Ἀζωτοβενζόλιον*. — Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος μίγνυνται καλῶς 1 γρ. ἀζωτοξυβενζολίου μετὰ 1,5 γρ. ὀξαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ θερμαίνονται ἐντὸς λουτροῦ ἐκ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ μίαν καὶ ἡμίσειαν ὥραν. Κατ' ἀρχὰς ἡ θέρμανσις κανονίζεται οὕτως ὥστε εἰς διάστημα ἡμισείας ὥρας ἡ θερμοκρασία τοῦ λουτροῦ νὰ ἀνέλθῃ εἰς 200°. Μετὰ ταῦτα συνεχίζεται ἡ θέρμανσις ἐπὶ μίαν εἰσέτι ὥραν ὑπὸ συνεχῇ διὰ τοῦ θερμομέτρου ἀνάδευσιν τῆς τεττηκυίας μάτζης, μέχρις οὗ βαθμῆδὸν ἡ θερμοκρασία ταύτης φθάσῃ εἰς τοὺς 250°. Κατ' ἀρχὰς μὲν παρατηρεῖται ἄφθονος ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, εἴτα δὲ ἀναφαίνονται ἀτμοὶ ἐρυθροῦ ἀζωτοβενζολίου. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως ἀφίσταται τὸ ληφθὲν προϊόν πρὸς ψῦξιν, ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος καὶ μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνεται στερεὸν πορτοκαλίχρουν προϊόν, τὸ ὁποῖον ἀφοῦ ἐκπλυθῇ δι' ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ εἴτα δι' ὕδατος ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου. Οὕτω λαμβάνονται 0,65 γρ. καθαροῦ ἀζωτοβενζολίου ΣΤ 68°.

Συγκριτικὰ πειράματα ἀναγωγῆς τοῦ ἀζωτοξυβενζολίου διὰ κόνεως σιδήρου redukt καὶ ὀξαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου. — Ἐντὸς τριῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων μίγνυνται εἰς μὲν τὸν πρῶτον σωλήνα 1 γρ. ἀζωτοξυβενζολίου (1. μορ.) μετὰ 0.56 γρ. (2. μορ.) κόνεως σιδήρου, εἰς τὸν 2^{ον} 1 γρ. ἀζωτοξυβενζολίου μετὰ 0.56 γρ. κόνεως σιδήρου redukt καὶ εἰς τὸν 3^{ον} σωλήνα 1 γρ. ἀζωτοξυβενζολίου (1. μορ.) μετὰ 1.5 γρ. ὀξαλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου (2. μορ.). Ἡ θέρμανσις γίνεται ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὡς ἀνωτέρω ἀναφερομένους ὅρους ἐντὸς λουτροῦ ἐκ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Κατ' ἀρχὰς ἐκ τοῦ 3^{ου} σωλήνος ἐκλύεται ἀφθόνως διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος καὶ εἰς θερμοκρασίαν 250° ἀναφαίνονται σαφῶς οἱ ἐρυθροὶ ἀτμοὶ τοῦ σχηματισθέντος ἀζωτοβενζολίου, ἐνῶ εἰς τοὺς δύο ἑτέρους σωλήνας οὐδὲν παρατηρεῖται. Μετὰ τὴν ἀπαιτουμένην θέρμανσιν παραλαμβάνομεν ἕκαστον δείγμα ἰδιαιτέρως δι' αἰθέρος, ἐκπλύνομεν δι' ἀραιοῦ ὕδροχλω-

ρικοῦ-ὀξέος, εἶτα δι' ὕδατος καὶ τέλος ξηραίνομεν ἐπὶ πορώδους πινακίου. Τὰ λαμβανόμενα προϊόντα ἀντιδράσεως ἐκ τῶν σωλῆνων 1 καὶ 2 εἶναι χρώματος κιτρίνου καὶ ΣΤ. περίπου 36° (ἄζωτοξυβενζολίου ΣΤ. 36°). Τοῦναντίον τὸ λαμβανόμενον ἐκ τοῦ σωλῆνος 3 προϊόν εἶναι χρώματος ἐρυθροῦ ΣΤ. 68° καὶ εἰς ἀπόδοσιν 0.65 γρ. ἤτοι 72% τῆς θεωρίας.

2. 3.3 διαμίδο 4.4' διμεθυλαζωτοβενζόλιον. — Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος τίθενται 2 γρ. 3.3' διαμίδο 4.4' διμεθυλαζωτοξυβενζολίου καὶ θερμαίνονται ἐντὸς λουτροῦ ἐκ πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος μέχρι τήξεως. Εἶτα ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν διὰ τοῦ θερμομέτρου προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 2,5 γρ. ὀξάλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου, διατηρουμένης τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ ἐπὶ ἡμισείαν ὥραν εἰς 215° - 220° , ὅτε ἄρχεται ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Εἶτα συνεχίζεται ἡ θέρμανσις ἐπὶ ἐν τέταρτον τῆς ὥρας εἰσέτι εἰς 230° - 235° , ἀφίεται τὸ προϊόν πρὸς ψῦξιν, θραύεται ὁ σωλὴν καὶ ἐκχυλίζεται τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως δι' αἰθέρος. — Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνεται πορτοκαλιόχρουν προϊόν, τὸ 3.3' διαμίδο 4.4' διμεθυλαζωτοβενζόλιον, ΣΤ 202° - 203° .

3. Διμεθυλαιθὴρ τοῦ 4.4 διοξυαζωτοβενζολίου — Ἐντὸς σωλῆνος μίγνυνται 0.3 γρ. διμεθυλαιθέρος τοῦ 4.4 διοξυαζωτοξυβενζολίου μετὰ 0.5 γρ. ὀξάλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ θερμαίνονται ἐντὸς λουτροῦ ἐκ πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν διὰ τοῦ θερμομέτρου ἐπὶ $\frac{3}{4}$ τῆς ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 225° - 230° , ὅτε παρατηρεῖται ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Εἶτα ἀφοῦ συνεχίσωμεν τὴν θέρμανσιν ἐπὶ $\frac{1}{4}$ τῆς ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 235° - 240° , ἐκχυλίζομεν ἀκολούθως τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως δι' αἰθέρος καὶ λαμβάνομεν οὕτω στερεὸν πορτοκαλιόχρουν σῶμα, τὸ ὁποῖον ἀνακρυσταλλούμενον ἐκ μεθυλικοῦ πνεύματος παρέχει καθαρὸν διμεθυλαιθέρα τοῦ 4.4' διοξυαζωτοβενζολίου. ΣΤ 161° - 162° .

4. Διαιθυλαιθὴρ τοῦ 4.4 διοξυαζωτοβενζολίου. — 1.5 γρ. διαιθυλαιθέρος τοῦ 4.4' διοξυαζωτοξυβενζολίου μίγνυνται καλῶς μετὰ 0.7 γρ. ὀξάλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος καὶ θερμαίνονται ἐπὶ 20' ἐν λουτρῷ ἐκ θειϊκοῦ ὀξέος ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν διὰ τοῦ θερμομέτρου εἰς θερμοκρασίαν 215° - 220° .

Μετὰ ταῦτα ἀνυψοῦται ἡ θερμοκρασία εἰς 220° - 230° καὶ διατηρεῖται ἐπίσης ἐπὶ 20' καὶ τέλος εἰς 230° - 240° ἐπὶ ἕτερα 20'. Κατὰ τὴν θέρμανσιν προστίθεται καὶ τὸ ὑπόλοιπον ποσὸν τοῦ ὀξάλικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου εἰς τρεῖς δόσεις. Καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς θερμάνσεως παρατηρεῖται ἄφθονος ἔκλυσις διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Μετὰ τὴν ψῦξιν ἐκχυλίζεται τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως δι' αἰθέρος καὶ μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ τελευταίου παραμένει στερεὸν πορτοκαλιόχρουν σῶμα ὁ διαιθυλαιθὴρ τοῦ 4.4' διοξυαζωτοβενζολίου. ΣΤ 161° .