

ΕΚΔΟΓΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ Σ

- 1) BRUCE B. STOVE and TOSHIO YAMAKI, Annual Review of Plant Physiology, 8, 1957, 181 - 216.
- 2) WITTNER S. H., BUKOVAC M. J., SELL H. M. and WELLER L. E., Plant Physiology 32, 1957, 39 - 41.
- 3) ΟΛΜΟ H. P., Proceedings of the American Society for Horticultural Science, vol. 34, 1937, pp. 402 - 404
- 4) WEAVER R. J., Nature, vol. 181, 1958, p. 851-852.
- 5) WEAVER R. J. and S. B. McCUNE., California Agriculture 12 (2), 1958, 6, 7, 15.
- 6) Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists Ed. 1950, Georg. Banta Publ. Co. Menasha, Wisconsin. 320, 20.4.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ.—**Ἡ καταλυτικὴ δράσις τοῦ τριχλωροψευδαργυρικοῦ ὀξέος ἐπὶ πολυμερισμοῦ τοῦ α-πινενίου, ὑπὸ Α. Γ. Γαληνοῦ καὶ Ἰ. Μ. Τσαγκάρη*.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. **Κωνστ. Βέη.**

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εἰς προηγουμένης προδρόμους ἀνακοινώσεις (1), (2), (3) ἡμῶν ἐμελετήθη ἡ καταλυτικὴ δράσις τοῦ τετραχλωραργιλικοῦ ὀξέος, $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ **, καὶ τοῦ τετραχλωροαντιμονικοῦ ὀξέος, $\text{HSbCl}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, ἐπὶ τοῦ α-πινενίου.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, εἰς 40°, εἰς ποσοστὸν 2%, βασιζόμενον ἐπὶ τοῦ βάρους τοῦ ἐν δράσει α-πινενίου (ὑπολογισθὲν εἰς AlCl_3) συντελεῖται βιαία ἐξώθερος ἀντίδρασις, ἀνερχομένης τῆς θερμοκρασίας εἰς 200° περίπου.

Ἄπασα ἡ ποσότης τοῦ χρησιμοποιουμένου α-πινενίου μετατρέπεται εἰς τὰ ἐξῆς προϊόντα: 20% διπεντένιον, 75% ἐλαιώδη πολυμερῆ καὶ 5% στερεὰ πολυμερῆ (1).

Ἡ ἴδια ἀντίδρασις δύναται νὰ διεξαχθῆ ἐν διαλύματι τοῦ α-πινενίου ἐντὸς ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων μὲ τὰς ἐξῆς ἀποδόσεις: 20-25% διπεντένιον, 65-70% ἐλαιώδη πολυμερῆ καὶ 3-8% στερεὰ πολυμερῆ, ἀναλόγως τοῦ χρημιμοποιουμένου διαλυτικοῦ μέσου (2).

Ἄφ' ἐτέρου, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ἐπὶ τοῦ α-πινενίου εἰς 40°, μὲ ἀναλογίαν καταλύτου 8% εἰς χλωριούχον ἀντιμόνιον, βασιζόμενον ἐπὶ τοῦ βάρους

* A. G. GALINOS and J. M. TSANGARIS, The catalytic action of the complex acid $\text{HZnCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ on the α-pinene in comparison with anhydrous zinc dichlorid (ZnCl_2).

** $\text{Et} = \text{Al}$ θύλιον.

του ἔν δράσει α-πινενίου, ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται εἰς 180° περίπου μετὰ πάροδον 3-5 λεπτῶν (3).

Ὡς προϊόντα τῆς διεξαγομένης ἐξωθέρμου ἀντιδράσεως λαμβάνονται 25% διπεντένιον, 65% ἐλαιώδη πολυμερῆ καὶ 10% στερεὰ πολυμερῆ.

Τὸ τετραχλωροαντιμονικὸν ὄξυ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως ἀνάγεται, ἀποβαλλομένου μεταλλικοῦ ἀντιμονίου, ὑπὸ λεπτότατον διαμερισμόν.

Διὰ χρησιμοποίησεως, ἀντὶ ὄξεος, ἀνύδρου SbCl_3 , εἰς ἀναλογίαν 10% ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, λαμβάνονται: 92% α-πινένιον, μὴ ἀντιδρᾶσαν, 1% διπεντένιον, 6,2% ἐλαιώδη πολυμερῆ καὶ 2,8% στερεὰ πολυμερῆ.

Σκοπὸς τῆς παρουσίης μελέτης ὑπῆρξεν ἡ μελέτη τῆς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ τριχλωροψευδαργυρικοῦ ὄξεος ἐπὶ τοῦ α-πινενίου ἔν συγκρίσει πάντοτε πρὸς τὸ ἄνυδρον ZnCl_2 , πρὸς διεύρυνσιν τῶν γενομένων ἤδη παρατηρήσεων καὶ γενίκευσιν τῆς δράσεως τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων ἐπὶ τοῦ α-πινενίου πρὸς ἐξαγωγήν γενικωτέρων συμπερασμάτων.

Ἡ μέθοδος παρασκευῆς τῶν συμπλόκων μεταλλοαλογονοξέων $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, $\text{HZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ἀναφέρεται εἰς προηγουμένας ἀνακοινώσεις ἡμῶν (5), (6), (7).

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Χρησιμοποιηθέντα ὕλικά. α-πινένιον.

Ἐχρησιμοποιήθη α-πινένιον ληφθὲν ἐξ ἀποστάξεως Ἑλληνικοῦ τερεβινθελαίου τῆς πιτύος τῆς Χαλεπίου (*Pinus Halepensis*), β. ζ. 155-156°, καὶ πυκνότητος $d_{15}^{15} = 0,8351 \text{ gr. cm}^{-3}$, δεξιόστροφον. Τριχλωροψευδαργυρικὸν ὄξυ, $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$: Τοῦτο ἐλήφθη ὡς ἰξῶδες ἔλαιον διὰ διαλύσεως μεταλλικοῦ ψευδαργύρου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα ξηροῦ ὑδροχλωρίου ἐντὸς ἀπολύτου αἰθέρος (7). Πυκνότης ἐλαιώδους οὐσίας $d_{20}^{20} = 1,3832 \text{ gr. cm}^{-3}$.

2. Συνθῆκαι δράσεως πολυμερισμοῦ α-πινενίου διὰ $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$.

Ἐντὸς τριλάιμου σφαιρικῆς φιάλης, φεροῦσης ἀναδευτήρα, θερμοόμετρον καὶ λεπτόν κάθετον ἀεροψυκτῆρα, ἐφέροντο 100 κ.έ. = 83,51 γρ. α-πινενίου.

Κατόπιν προθερμάνσεως τοῦ α-πινενίου μέχρι 50° ἐτίθετο ὁ ἀναδευτῆρ εἰς λειτουργίαν καὶ προσετίθεντο 5 κ.έ. $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} = 6,91 \text{ γρ.}$, ἀντιστοιχοῦντα εἰς 3,7 γρ. ZnCl_2 , ἧτοι ποσοστὸν 4,5% ἐπὶ τοῦ βάρους τοῦ α-πινενίου.

Ὀλίγον κατ' ὀλίγον τὸ μεῖγμα ἐλάμβανε χρῶμα ἐρυθρωπὸν καὶ ἡ θερμοκρασία διὰ τῆς ἰσχυρῶς χωρούσης ἐξωθέρμου ἀντιδράσεως τοῦ ἰσομερισμοῦ καὶ πολυμερισμοῦ τοῦ α-πινενίου ἀνῆρχετο εἰς 180° περίπου.

Ἡ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας συνωδεύετο ὑπὸ ἰσχυροῦ ἀναβρασμοῦ καὶ ἐκλύσεως λευκῶν ἀτμῶν, οἵτινες διὰ τοῦ ἀεροφυκτῆρος ἐπανήρχοντο εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἀνάδευσις τοῦ μείγματος ἐξηκολούθησε μέχρι τῆς καθόδου τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου. Διὰ τῆς προσθήκης ὕδατος εἰς τὸ μείγμα, τὸ ἐρυθρωπὸν χρῶμα αὐτοῦ μετατρέπεται εἰς κίτρινον καὶ παρετηρεῖτο ἡ ἐμφάνισις τῆς εὐχαρίστου ὁσμῆς τοῦ λιμονενίου.

Τὸ μείγμα ἐξουδετεροῦτο διὰ προσθήκης πυκνῆς ἀμμωνίας, ὑπὸ ἀνατάραξιν διεχωρίζετο διὰ διαχωριστικῆς χοάνης, ἐξεπλύνετο δι' ὕδατος καὶ ὑπεβάλλετο εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Κατ' αὐτὴν καὶ ὑπὸ συνήθη πίεσιν ἀπεστάχθη μεταξὺ 170° καὶ 180° διπεντένιον, εἶτα δὲ ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν 12mmHg ἐλαμβάνετο κλάσμα ζέον μεταξὺ 180 καὶ 200°. Τὸ κλάσμα τοῦτο ἦτο ὑγρὸν ἰξῶδες, χρώματος ὑποκίτρινου, πυκνότητος $d_{20}^{20} = 0,9269 \text{ gr. cm}^{-3}$, δείκτου διαθλάσεως $n^{20} = 1,5115$. Τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ ἐλαιώδους πολυμεροῦς ἐντὸς διαλύματος βενζολίου εὐρέθη ἴσον πρὸς 284.

Εἰς τὸν κλασματῆρα ἀπέμενε μετὰ τὴν ἀπόσταξιν στερεὸν σῶμα εὐθρυπτον, χρώματος φαιοκίτρινου, σ.τ. 77°.

Αἱ ἀναλογίαι τῶν ληφθέντων ὡς ἀνω σωμάτων εἶναι :

Διπεντένιον 29,4 %

Ἐλαιῶδες πολυμερὲς 68,6 %

Στερεὰ πολυμερῆ 2 %.

Εἰδικώτερον ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ληφθέντος ἐλαιώδους πολυμεροῦς εὐρέθη ἴση πρὸς 38 dyn cm^{-1} εἰς 20° διὰ τοῦ ζυγοῦ στρέψεως, τὸ δὲ ἰξῶδες αὐτοῦ, μετρηθὲν διὰ ἰξωδομέτρου Höppler, εὐρέθη ἴσον πρὸς 2,39 poises.

Τὸ ἐλαιῶδες πολυμερὲς διελύετο εἰς διθειάνθρακα, τετραχλωράνθρακα, νιτροβενζόλιον, χλωροφόρμιον, ἀκετόνην καὶ ἀλκοόλην.

3. Πολυμερισμὸς τοῦ α-πινενίου δι' ἀνύδρου ZnCl_2

Διὰ χρησιμοποίησεως 10 γρ. ἀνύδρου χλωριούχου ψευδαργύρου ἐπὶ 100 γρ. α-πινενίου καὶ ἐφαρμογῆς τῶν αὐτῶν συνθηκῶν ἐργασίας, ὡς προηγουμένως, τὸ πλεῖστον τοῦ α-πινενίου παρέμεινε ἀνέπαφον καὶ ἐλήφθησαν: 87 % α-πινένιον, 2,8 % διπεντένιον, 8,1 % ἐλαιώδη πολυμερῆ, 0,8 % στερεὰ πολυμερῆ.

4. Πολυμερισμὸς τοῦ α-πινενίου δι' ἀνύδρου χλωριούχου ἀργιλίου

Πρὸς ἐξακρίβωσιν τῆς δράσεως τοῦ AlCl_3 ἐπὶ τοῦ α-πινενίου ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας καὶ ἀνωτέρω εἰργάσθημεν, διεξήχθη πολυμερισμὸς τοῦ α-πινενίου διὰ AlCl_3 εἰς ποσοστὸν 5 % ὑπολογιζόμενον ἐκ τοῦ βάρους τοῦ α-πινενίου.

Τὰ ἀποτελέσματα ἦσαν τὰ ἑξῆς:

Ἡ θερμοκρασία ἀνῆλθε μετὰ πάροδον 10 λεπτῶν εἰς 160° περίπου δι' ἰσχυρῶς ἐξωθέρμου ἀντιδράσεως καὶ ἐλήφθησαν: 20% διπεντένιον, 67% ἐλαιώδη πολυμερῆ, 4% στερεὰ πολυμερῆ καὶ 9% α-πινένιον μὴ ἀντιδράσαν.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

Χρησιμοποιηθέντων καταλυτῶν καὶ ἀποδόσεων

Καταλύτης	Ποσοστὸν	Διπεντένιον	Ἐλαιώδη πολυμερῆ	Στερεὰ πολυμερῆ
HAlCl ₄ .2Et ₂ O	2%	20%	75%	2%
HZnCl ₂ .2Et ₂ O	4,5%	29,4%	68,6%	2%
HSbCl ₄ .2Et ₂ O	8%	25%	65%	10%
AlCl ₃	5%	20%	67%	4%
ZnCl ₂	10%	2,8%	8,1%	0,8%
SbCl ₃	10%	1,0%	6,2%	0,8%

III) ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ὁ καταλυτικὸς πολυμερισμὸς τοῦ α-πινενίου διὰ χλωριούχου ἀργιλίου ἔχει μελετηθῆ ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν (8), (9), (10), (11). Κυρίως ἔχει μελετηθῆ ὁ πολυμερισμὸς εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν -15 ἕως 15°, τὰ δὲ λαμβανόμενα πολυμερῆ ἦσαν κατὰ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν στερεά. Οὕτω, κατὰ τοὺς Kondakow καὶ Saprikin (8), τὰ στερεὰ πολυμερῆ ἀνέρχονται εἰς 50% καὶ τὰ ἐλαιώδη εἰς 20%, ἐνῶ κατὰ τοὺς M. Carmody καὶ W. Carmody (10), διὰ διεξαγωγῆς πολυμερισμοῦ εἰς διάλυμα πινενίου ἐντὸς ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, τὰ ἐλαιώδη πολυμερῆ λαμβάνονται κατὰ ποσοστὸν 14-20%, τὰ δὲ στερεὰ εἰς 44-67%, ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλυτικοῦ μέσου.

Κατὰ τὰς μνημονευθείσας ἐργασίας ὁ χρόνος πολυμερισμοῦ ἐξετείνετο εἰς 10 ὥρας, ἢ δὲ ποσότης τοῦ χρησιμοποιηθέντος καταλύτου ἀνήρχετο εἰς ποσοστὸν 10%, ὑπολογιζόμενον ἐπὶ τοῦ βάρους τοῦ χρησιμοποιουμένου πινενίου. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας μέρος τοῦ ἐν δράσει πινενίου παρέμενεν ἀνέπαφον.

Οἱ W. Roberts καὶ A. Day (11), εἰς διεξοδικὴν μελέτην ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ τῶν α- καὶ β- πινενίων διὰ καταλυτῶν τύπου Friedel-Crafts, ἐχρησιμοποίησαν διάλυμα 50% α-πινενίου εἰς τολουόλιον καὶ ποσὸν καταλύτου 5% ὑπολογιζόμενον ἐπὶ τοῦ βάρους τοῦ α-πινενίου, εἰργάσθησαν δὲ εἰς σταθερὰν θερμοκρασίαν 40-45°. Ὑπ' αὐτῶν ἐχρησιμοποιήθη, πλὴν ἄλλων καταλυτῶν, καὶ ἀνυδρον χλωριούχον ἀργίλιον, ἀνυδρος χλωριούχος ψευδάργυρος καὶ ἀνυδρον χλωριούχον ἀντιμόνιον.

Διὰ χρησιμοποίησεως χλωριούχου ἀργιλίου ἔλαβον 35,2% στερεὰ πολυμερῆ καὶ

59% έλαιώδη, δια χλωριούχου άντιμονίου 0,2% στερεά και δια χλωριούχου ψευδαργύρου ουδρόλως στερεά πολυμερή.

Υπό τας ήμετέρας συνθήκας έργασίας ό καταλυτικός πολυμερισμός γίνεται άκαριαίως. Το ποσοστόν τών χρησιμοποιουμένων καταλυτών είναι μικρόν, αί δέ άποδόσεις εις προϊόντα σημαντικώς μεγαλύτεραι.

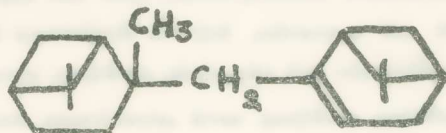
Εις τόν καταλυτικόν πολυμερισμόν δια μεταλλοαλογονοξέων ή θερμοκρασία δέν έτηρήθη σταθερά εις 40°, άλλ' άφέθη να άνυψωθή εκ τής άποδιδομένης κατά τήν διεξαγωγήν τής έξωθέρμου άντιδράσεως θερμοτήτος, γεγονός τó όποϊον εύνοεί τόν σχηματισμόν διπεντενίου εκ τού ίσομερισμού τού α-πινενίου.



Η μεγάλη δραστικότητα τών μεταλλοαλογονοξέων γίνεται έμφανής εις τούς πολυμερισμούς δια $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ και $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, εις τās περιπτώσεις δέ άκριβώς ταύτας τά άντίστοιχα άνυδρα άλατα, τόσον υπό τās κατά Roberts και Day συνθήκας όσον και κατά τās ήμετέρας, έλάχιστον ποσόν τού έν δράσει πινενίου πολυμερίζουν ή ίσομερίζουν.

Αί φυσικαί σταθεραί τόσον τών έλαιωδών όσον και τών στερεών πολυμερών παραμένουν αί αύταί, άνεξαρτήτως τής φύσεως τού χρησιμοποιουμένου μεταλλοαλογονοξέος.

Αί φυσικαί σταθεραί τών έλαιωδών πολυμερών, τών ληφθέντων δια τού έν τή παρούση έργασία μελετηθέντος πολυμερισμού, συμπίπτουν πρós τās διδομένας υπό τών Roberts και Day, άναφέρονται δέ εις τó διμερές τού πινενίου διτερπένιον :



Ός πρós τήν διαφοράν δραστικότητας μεταξύ AlCl_3 και $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ υπό τās αύτάς συνθήκας επί τού α-πινενίου, παρατηρεϊται και ένταύθα ή υπερέχουσα καταλυτική ένέργεια τού όξέος έν συγκρίσει πρós τó άνυδρον άλας, διότι ή μέν θερμοκρασία κατά τήν διενέργειαν τού πολυμερισμού δια $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ άνέρχεται εις 200° περίπου, ένψ δια AlCl_3 εις 160°, ή δέ άντίδρασις δια $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ διεξάγεται άκαριαίως εκ τών 40° δι' έντόνου έξωθέρμου άντιδράσεως, ένψ δια τού AlCl_3 εκ τής αύτής θερμοκρασίας άπαιτουνται πρós έναρξιν αύτής πάροδος χρόνου 10 περίπου λεπτών.

Κατὰ τὸν πίνακα (I) αἱ ἀποδόσεις εἰς προϊόντα πολυμερισμοῦ διὰ $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ καὶ AlCl_3 διαφέρουν ἐλαφρῶς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ὁ πολυμερισμὸς διὰ AlCl_3 διεξήχθη δι' ἀναλογίας καταλύτου 5%, ἐνῶ διὰ τοῦ $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ δι' ἀναλογίας 2% (ὕπολογισμὸς εἰς AlCl_3). Δι' ἐλαττώσεως τοῦ ποσοστοῦ τοῦ καταλύτου AlCl_3 εἰς 2,5%, αἱ ἀποδόσεις τῶν προϊόντων πολυμερισμοῦ κατέρχονται κάτωθεν τοῦ ἡμίσεος, ἤτοι 10% διπεντένιον, 33% ἐλαιώδη πολυμερῆ καὶ 3% στερεά, ὡς καὶ 56% α-πινένιον μὴ ἀντιδρᾶσαν.

Ἡ διαφορὰ δραστηκότητος μεταξὺ ἀφ' ἑνὸς AlCl_3 καὶ ἀφ' ἑτέρου ZnCl_2 , SbCl_5 εἶναι σαφής. Τὸ AlCl_3 εἶναι δραστηκὸς καταλύτης πολυμερισμῶν καὶ συμπυκνώσεων, ἐνῶ τὰ ἄνυδρα ἄλατα ZnCl_2 καὶ SbCl_5 ὑπολείπονται αἰσθητῶς αὐτοῦ ὡς πρὸς τὰς δράσεις ταύτας. Κατὰ τοὺς N. V. Ipatief καὶ A. V. Grosse (12), ὡς καὶ τὸν C. A. Thomas (4), αὐτὸ τοῦτο τὸ AlCl_3 περιέχει εἰς μικρὰς ποσότητας HAlCl_4 , λόγῳ τῆς ἀδυναμίας τελείας ἀπαλλαγῆς τοῦ ἄλατος ἐκ τῆς ὑγρασίας, ὡς ἐκ τούτου δὲ εἶναι ἀναπόφευκτος ἡ παρουσία HCl ἐντὸς τοῦ μοριακοῦ πλέγματος τοῦ AlCl_3 . Ἀκριβῶς δὲ εἰς τὴν παρουσίαν HAlCl_4 ἐντὸς τοῦ πλέγματος τοῦ AlCl_3 ἀποδίδονται αἱ ἰσχυραὶ καταλυτικαὶ εἰς πολυμερισμοὺς καὶ συμπυκνώσεις ιδιότητες τοῦ AlCl_3 .

Ἰσχυρὸν ἔρεισμα τῆς ὡς ἄνω θεωρίας ἀποτελεῖ τὸ γεγονός ὅτι τὸ $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ἀφ' ἑνὸς καὶ τὰ $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ καὶ $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ἀφ' ἑτέρου πολυμερίζουν καὶ ἰσομερίζουν λίαν δραστηκῶς τὸ α-πινένιον κατὰ τὰς ἡμετέρας ἀντιδράσεις πολυμερισμῶν.

IV) ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Διὰ τῆς μελέτης τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως τοῦ $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ἐπὶ τοῦ α-πινενίου ἀπεδείχθη ὅτι τοῦτο ὡς καὶ τὰ σύμπλοκα μεταλλοαλογονοξέα $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ εἶναι λίαν ἐνεργοὶ καταλύται ἰσομερισμοῦ καὶ πολυμερισμοῦ τοῦ α-πινενίου, ἐνῶ τὰ ἀντίστοιχα ἄνυδρα ἄλατα SbCl_5 καὶ ZnCl_2 μικρὰν μόνον ἐξασκοῦν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας καταλυτικὴν δρᾶσιν.

Ὑπὸ τὰς ἐφαρμοσθείσας συνθήκας κατὰ μεγαλύτερον ποσοστὸν γίνεται διμερισμὸς τοῦ α-πινενίου πρὸς διτεπέρνιον.

Ἡ σύγκρισις γίνεται περισσότερον ἐμφανῆς εἰς τὴν διαφορὰν δραστηκότητος τοῦ $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ SbCl_5 καὶ τοῦ $\text{HZnCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ πρὸς τὸ ZnCl_2 .

Ἡ ἰσχυρὰ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων ἀπεδείχθη ἐπίσης διὰ τοῦ λίαν βιαίου καὶ ἐκρηκτικοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ στυρολίου ὑπὸ τῶν οὐσιῶν αὐτῶν (5). Τὰ δεδομένα αὐτὰ δύνανται νὰ ἐξηγηθῶν ἐκ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὰ νεωστὶ παρασκευασθέντα μεταλλοαλογονοξέα εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν ἑλατοειδῶν ἐνώσεων αὐτῶν μετὰ μορίων αἰθέρος εἶναι ἰσχυρὰ πρωτονικὰ ὀξέα.



ή δὲ καταλυτικὴ αὐτῶν δρᾶσις ὀφείλεται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὸ ἰὸν ὑδρογόνου. Διὰ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἡμετέρας ἐρεύνης παρέχεται ἰσχυρὸν ἔρεισμα εἰς τὴν ἐκδοχὴν τοῦ C. A. Thomas (4), ὅτι τὰ πρωτονικὰ ὀξέα τοῦ τύπου HAlCl_4 εἶναι ἰσχυροὶ καταλύται πολυμερισμοῦ καὶ συμπυκνώσεων.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου).

SUMMARY

In this paper it was demonstrated that the $\text{HZnCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}^*$ is a very powerful catalyst to the isomerisation, dimerisation, and polymerisation of α -pinene in comparison with anhydrous ZnCl_2 .

We had the same results in preliminary works on the study of actions of $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ and $\text{HSbCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ on the α -pinene in comparison with AlCl_3 , SbCl_3 (1), (2), (3).

The preparation of all those metallic halogen acids was effected by us in previous works (5), (6), (7).

By the catalytic action of these metallic halogen acids on the α -pinene, we take the same products with small differences in the yields:

- | | | |
|--|----------------|----------|
| (I) isomerisation of α -pinene to dipentene | yield | 25-30% |
| (II) dimerisation | to diterpene | » 65-75% |
| (III) polymerisation | to polyterpene | » 2-10% |

The physical constants of oil polymers (diterpenes) was the same with those given by W. J. Roberts and A. R. Day (11) in their extensive study on the polymerisation of α - and β -pinene with different Friedel-Crafts type catalysts.

The strong catalytic energy of complex acids of metals was demonstrated also by the very violent and explosive reaction of these substances with styrene at room temperature (5).

These data may be interpreted by the fact that all these recently prepared compounds are strong protonic acids:

$(\text{Et}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OEt}_2)^+ (\text{Me}^{\text{III}} \text{Hlg}_4)^-$ or $(\text{Et}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OEt}_2) (\text{Me}^{\text{II}} \text{Hlg}_3)$ and like C. A. Thomas suggestion (4) the protonic acids of HAlCl_4 type are powerful catalysts in Friedel Crafts type reactions, polymerisations and condensations

(Chemical Laboratories Technical University of Athens, Greece)

* Et=Ethyl.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Ι. ΜΗΛΙΩΤΗΣ καὶ Α. ΓΑΛΗΝΟΣ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν **31** (1956), 218-233.
- 2) Ι. ΜΗΛΙΩΤΗΣ, Α. ΓΑΛΗΝΟΣ καὶ Ι. ΠΑΠΑΣΑΡΑΝΤΟΥ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν **31** (1956), 305-308.
- 3) Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ καὶ Ι. Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν **32** (1957) 393-395.
- 4) C. A. THOMAS, Anhydrous Aluminium chlorid in Organic Chemistry. p. 73-76 (Reinhold Publ. Co New York)
- 5) E. WIBERG, M. SCHMIDT und A. G. GALINOS, Zeitschf. f. Angw. Chem. **66** (1954), 443-44.
- 6) Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ, Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ καὶ Ι. Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν **32** (1957), 388-393.
- 7) Α. G. GALINOS, Zeitschf. f. Angw. Chim. **69** (1957), 507.
- 8) KONDAKOW et SAPRIKIN, Bull. Soc. Chim. **37** (1925), 1045-1069.
- 9) H. I. WATTERMANS and LEENDERTSE, KOELENSMID, Rec. trav. Chim. **35** (1936), 7-12.
- 10) M. CARMODY and W. CARMODY, J. Am. Chem. Soc. **59** (1937), 1312.
- 11) W. J. ROBERTS and A. R. DAY, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950), 1226.
- 12) V. N. ΙΡΑΤΙΕΦ, and A. V. GROSSE, Ind. Eng. Chem. **28** (1936), 461-464.

ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ. — Die stratigraphische Gliederung der erdölführenden Schichten der Insel Zante, von *EI. Davis* *. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Μαξ. Μητσοπούλου.

Die vorliegende Studie stellt eine kurze stratigraphisch-mikropaläontologische sowie lithologische Untersuchung dar, von einer Reihe Bohrkerne vom Keri-Gebiet auf der Insel Zante.

Das Material ist von der amerikanischen Gesellschaft «Paniz» geliefert worden, die diese Bohrungen für Erdöluntersuchungen im Frühling und Sommer 1957, unternommen hatte.

Die Bohrungen haben bis 1500 Fuss Tiefe erreicht. Sedimentpetrographisch bestehen die Bohrkerne aus Ton, Mergel und Kakstein, wie sie im Profil (Siehe Fig. 1) angegeben sind.

Auf Grund der auftretenden Foraminiferen kommen folgende Schichten vor: Mittel-Eozän, Mittel- und Ober-Miozän, Pliozän.

EOZÄN

Die ersten Eozän-Stufen beginnen in den verschiedenen Bohrungen nicht in der gleichen Tiefe. (Erste Bohrung 1180, 2^o Bohr. 660, 3^o Bohr. 640,

* Ε. ΔΑΒΗ, Στρωματογραφική διάρθρωσις τῶν πετρελαιοφόρων ὀριζόντων τῆς νήσου Ζακύνθου.