

ΤΕΤΑΡΤΟΝ
ΔΙΝΙΤΡΟΒΕΝΖΕΛΛΙΟΝ

ΗΤΟΙ

Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΚΕΚΥΛÉ
ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΟΥ ΒΕΝΖΕΛΛΙΟΥ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ

ΠΡΩΤΟΤΥΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΑΓΜΑΤΕΙΑ
ΕΠΙ ΥΦΗΓΗΣΙΑΙ

ΕΚΤΕΛΕΣΘΕΙΣΑ ΕΝ ΤΩΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΙ ΧΗΜΕΙΩΙ ΤΟΥ ΕΘΝ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ

ΥΠΟ

ΤΗΛΕΜ. ΚΟΜΝΗΝΟΥ

ΔΙΔ. ΦΙΛΟΣΟΦΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ ΤΟΥ ΦΑΡΜΑΚ. ΧΗΜΕΙΟΥ

Βιβλιοθήκη
Αναστασίου Σ. Κώνστα
(1897-1992)

ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ
ΤΥΠΟΙΣ ΚΟΡΙΝΝΗΣ ΟΔΟΣ ΠΡΟΑΣΤΕΙΟΥ ΑΡΙΘ. 10
1892

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οὐδὲν ἴσως ἀντικείμενον ἀπνοσχόλησε μέχρι τοῦδε τοὺς νεωτέρους χημικοὺς τόσον ὅσον ἡ περὶ τῆς συστάσεως τοῦ βενζελαίου ὑπόθεσις. Ἐπιτραπίτω μοι νὰ προσφέρω καγὼ διὰ τῆς ἀνὰ χεῖρας διατριβῆς μου τὴν ἐπὶ τοῦ σπουδαίου τούτου ζητήματος ταπεινὴν μου γνώμην, ἥτις, ὡς προῖον ἰδίας πειραματικῆς μελέτης, φρονῶ, ὅτι πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψει. Καὶ ἂν ὅμως συμβῆ τὸ ἐναντίον, τοῦλάχιστον θεωρῶ ἐμαυτὸν εὐτυχῆ προσφέρων τῇ ἐπιστήμῃ νέον γεγονόςὸς μὴ συνᾶδον πρὸς τὴν ἐπικρατοῦσαν νῦν περὶ τῆς συστάσεως τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων θεωρίαν, εὐχομαι δέ, ὅπως τοῦτο χρησιμεύσῃ ὡς ἀφετηρία νέων ἐπὶ τοῦ ἀντικειμένου τούτου ἐργασιῶν, πρὸς εὐρεσιν ἐτέρας ὀρθότερας ὑποθέσεως μᾶλλον συναδούσης πρὸς τὰς διὰ τοῦ πειράματος ἐξευρεθείσας ἀληθείας.

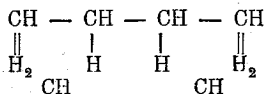
Ἐν Ἀθήναις, τὴν 1 Δεκεμβρίου 1891.

T. KOMNHNOS

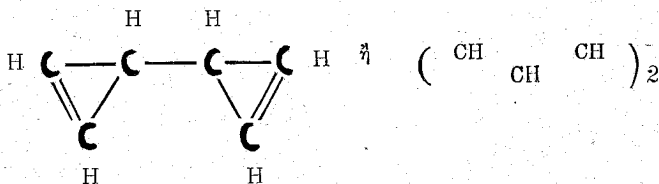
Ἐν τῇ ὀργανικῇ χημείᾳ διακρίνομεν ἀπὸ τῶν λοιπῶν ἀνθρακούχων οὐσιῶν ὀλόκληρον σείραν σωματίων, ἅτινα καλοῦμεν ἀρωματικὰς ἐνώσεις. Ἐὰν εἰς τὴν τάξιν ταύτην τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων ἀνήκοντα σώματα ἐνέχουσιν ἅπαντα ἀνεξαίρετως σύμπλεγμα ἐξ 6 ἀτόμων ἀνθρακος καὶ 6 ἀτόμων ὑδρογόνου ἀποτελούμενον, τὸ δὲ δυσδιάσπαστον καὶ εἰς τὰ δραστικώτερα ἀντιδραστήρια ἀντέχον σύμπλεγμα τοῦτο, ὅπερ καλεῖται καὶ πυρὴν βενζελαιίου (Benzolkern), εἶνε ἡ βᾶσις ἀπάντων τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

Παραθέτομεν ἐνταῦθα ἅπαντας τοὺς δυνατοὺς τρόπους (*) καθ' οὓς δύναται ν' ἀποτελεσθῆ σύμπλεγμα ἐξ 6 ἀτόμων C καὶ 6 ἀτόμων H.

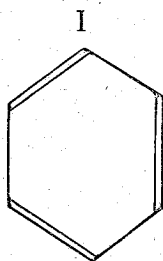
(*) Πλὴν τῶν ἀνω τύπων ἀναφέρομεν ἀπλῶς καὶ τὸν ὑπὸ τοῦ Montelejew προταθέντα. Berl. Berichte 16 1366. Ὁ χημικὸς οὗτος νομίζει, ὅτι τὸν τύπον τοῦ βενζελαιίου δυνάμεθα νὰ παραγάγωμεν θεωρητικῶς ἐξ ἐνὸς μορίου βουτανίου $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, ἂν ἀντικαταστήσωμεν ἐξ ἄτομα H ὑπὸ δύο τριδυνάμων ριζῶν μεθινίου CH ὡς ἐξῆς :



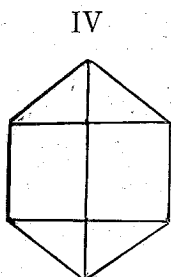
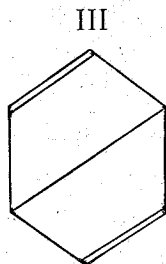
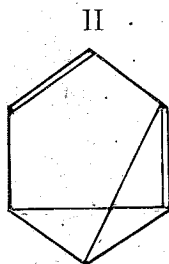
Ὁ τύπος τοῦ βενζελαιίου θὰ ἦτο τότε κατὰ τὸν Montelejew



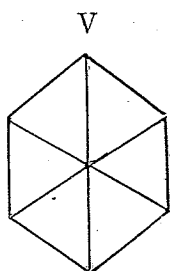
Ἡ ὑπόθεσις αὕτη, ἣτις πολὺ προσεγγίζει τὴν τοῦ Kolbe (ἴδε κατωτέρω καὶ περὶ ταύτης) δὲν ἐλήφθη ἐνταῦθα οὐδόλως ὑπ' ὄψει, ἐπειδὴ καὶ αὕτη ὡς καὶ ἡ



Τύπος τοῦ Kekulé.



Τύπος τοῦ Claus.

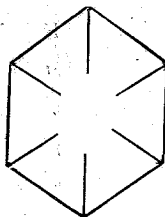


Τύπος τοῦ Ladenburg.

Πολλὰ μέχρι τοῦδε ἐγράφησαν παρὰ διαφόρων κορυφαίων ἐπιστημόνων περὶ τοῦ τρόπου καθ' ὃν εἰσὶν ἴνωμένα

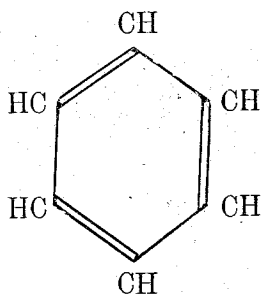
τοῦ Kolbe δὲν ἐξηγεῖ τὰς διὰ προσθήκης 6 ἀτόμων Br, Cl, κ.τ.λ. παραγομένας ἐξοχλωριούχους κ.τ.λ. (π. χ. $C_6H_6Cl_6$ κ.τ.λ.) τοῦ βενζελαίου ἐνώσεις.

Ἐπίσης καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ L Meyer προταθεῖσα ὑπόθεσις, ὅτι τὸ βενζελαίον εἶνε συντεθειμένον ὡς ἐξῆς :



ὅτι δηλ. ἐνέχει 6 διαθέσιμους (disponible) καὶ ἐλευθέρως μονάδας συγγενείας δὲν ἀναφέρεται ἐνταῦθα, ἐπειδὴ ἐκφράζει περίπου ὅ,τι καὶ τὸ σχῆμα V δηλ. ὁ τύπος τοῦ Ladenburg.

μετ' ἀλλήλων καὶ μετὰ τῶν 6 ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου τὰ 6 ἄτομα τοῦ ἄνθρακος, ὡς ἐπικρατεστέρα δὲ φαίνεται ἡ παρὰ τοῦ διδασκάλου μου Kekulé εἰσαχθεῖσα ὑπόθεσις, ὅτι τὸν πυρῆνα τοῦ βενζελαίου ἀποτελοῦσιν 6 ἄτομα ἄνθρακος συμπεπλεγμένα μετ' ἀλλήλων εἰς τρόπον ὥστε ν' ἀποτελῆται ἐξάγωνον, οὔτινος αἱ γωνίαι δηλοῦσιν ἄτομα ἄνθρακος ἐνούμενα μετ' ἀλλήλων ἐναλλάξ, ὅτε μὲν δι' ἀπλῆς, ὅτε δὲ διὰ διπλῆς μονάδος συγγενείας, οὕτως ὥστε, ἕκαστον ἄτομον ἄνθρακος νὰ δαπανᾷ μὲν τρεῖς μονάδας τῆς συγγενείας αὐτοῦ, ὅπως ἐνωθῆ μετὰ τῶν δύο γειτονικῶν ἀτόμων ἄνθρακος, ν' ἀπομένη δὲ μία μονὰς συγγενείας δαπανωμένη πρὸς ἐνωσιν ἑκάστου ἀτόμου ἄνθρακος μεθ' ἑνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου δηλ.

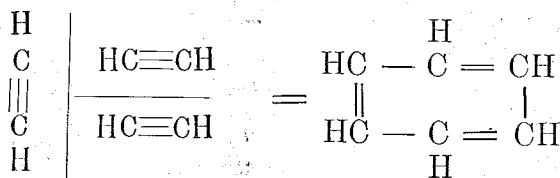


Ἡ ὑπόθεσις αὕτη τοῦ Kekulé καίπερ παρὰ πολλῶν μέχρι σήμερον πολεμηθεῖσα, ἰδίᾳ δὲ παρὰ τοῦ Kolbe (*) οὐχ ἤττον πρεσβεύεται παρ' ἀπάντων σχεδὸν τῶν συγχρόνων χημικῶν, ἐν ἅπασι δὲ τοῖς συγγράμμασιν ἀνεξαιρέτως αὐτὸς μόνος ὁ τύπος ἀναγράφεται, διότι αὐτὸς μό-

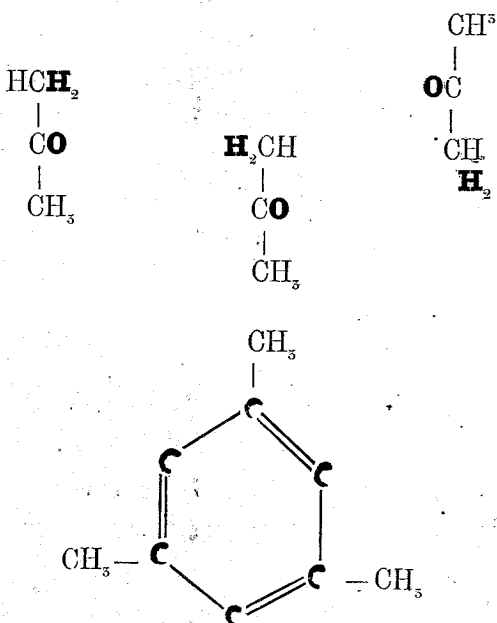
(*) *Moden der modernen Chemie* καὶ *Kolbe Organische Chemie* κ τ.λ.

νος συμβιβάζεται μετὰ τῶν γνωστῶν μέχρι τοῦδε πειραματικῶν γεγονότων.

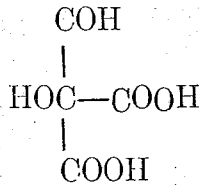
Ἐπεὶ τῆς ὀρθότητος τοῦ τύπου τούτου πολλά, ὡς γνωστὸν, μαρτυροῦσιν, ἰδίᾳ δὲ ἡ ἐξ ὀξυλενίου παρασκευῆ αὐτοῦ.



καθὼς καὶ ἡ ἐξ ὀξόνης (acetone) παρασκευῆ μεσυτυλενίου διὰ συμπυκνώσεως (condensation) τριῶν μορίων ὀξόνης καὶ δι' ἀποβολῆς 3 μορίων ὕδατος ἐκ τῶν διαπαχυτέρων στοιχείων σημειωμένων H καὶ O.

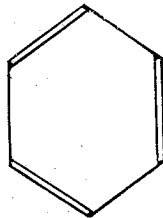


Πρὸ δέκα ὅμως περίπου ἐτῶν ἔλαβεν ὁ Barth (*) δι' ὀξειδώσεως τῆς πυροκατεχίνης διὰ νιτρώδους ὀξέος τὴν ἐξῆς ἔνωσιν :



ἀνθρακοξυλιοῦχον
ταρτρωνικὸν ὀξύ.

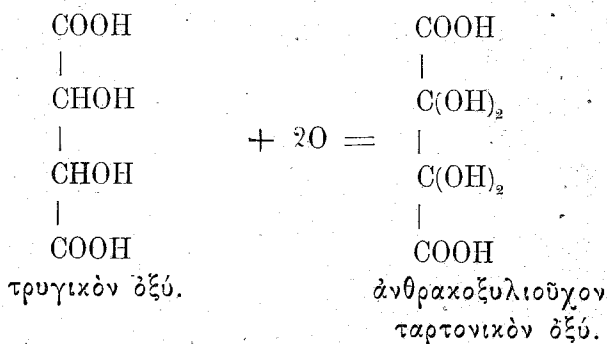
ἀμέσως δὲ, οὐ μόνον ὁ Barth, ἀλλὰ καὶ τινες ἄλλοι χημικοὶ θεωρήσαντες τὴν παρατήρησιν ταύτην ὡς ὀρθὴν παρέδέχθησαν, ὅτι, κατ' ἀνάγκην, ἐν τῷ μορίῳ τοῦ βενζελαίου ἐν ἄτομον τοῦ ἀνθρακος εἶνε ἠνωμένον μετὰ τριῶν ἀτόμων ἀνθρακος, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τοῦ προϊόντος τούτου τῆς ὀξειδώσεως τῆς πυροκατεχίνης, ἐπομένως ἐνόμιζον, ὅτι ὁ τύπος τοῦ Kekulé δὲν εἶνε ὀρθός, διότι ἐν τῷ ἐξαγώνῳ



οὐδὲν ἄτομον ἀνθρακος εἶναι ἠνωμένον συγχρόνως μετὰ τριῶν ἐτέρων ἀτόμων ἀνθρακος, ἀλλὰ μόνον μετὰ δύο.

(*) Wiener Monatshefte 1880. 1 869.

Ὁ Kekulé ὁμως ἀπαντῶν εἰς ταῦτα (*) ἀποδεικνύει ὅτι τὸ ἀνθρακοξυλιούχον τοῦτο ταρτρονικόν ὄξύ δὲν ἔχει τὸν τύπον, ὃν ἔδωκεν αὐτῷ ὁ Barth, ἀλλὰ κρίνων ἐκ τῆς παρασκευῆς αὐτοῦ δι' ὀξειδώσεως τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος



δίδει εἰς αὐτὸ τὸν τελευταῖον τύπον, ἐπομένως ἔσωσε καὶ τὴν φορὰν ταύτην τὴν ὀρθότητα τῆς ὑποθέσεως αὐτοῦ περὶ τοῦ τύπου τοῦ βενζελαίου.

Ἀργότερον ἀπέδειξεν ὁ Kekulé (**) ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Strecker, ὅτι τὸ κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τοῦ βενζελαίου διὰ θεικοῦ ὀξέος καὶ χλωρικοῦ καλίου παραγόμενον τριχλωριούχον φενομαλικὸν ὄξύ (Trichlorphenomalsäure), ἔχει τὸν τύπον

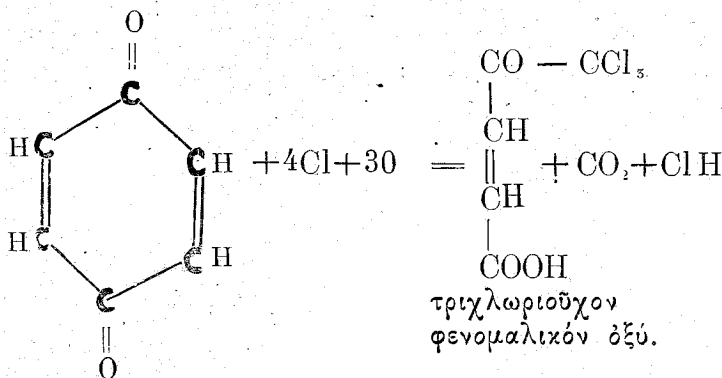


ἡ δε ἐκ κινόνης δι' ὀξειδώσεως παρασκευῆ τοῦ σώματος τούτου ὑποστηρίζει τὴν ὀρθότητα τοῦ δι' ἐξαγώνου παρι-

(*) Annal. 221 σελ. 230—260.

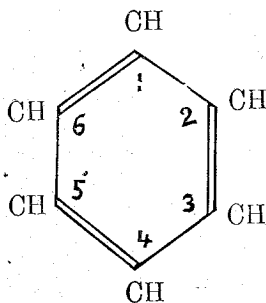
(**) Annal. 223 σελ. 170—197.

στανομένου τύπου τοῦ Kekulé διότι



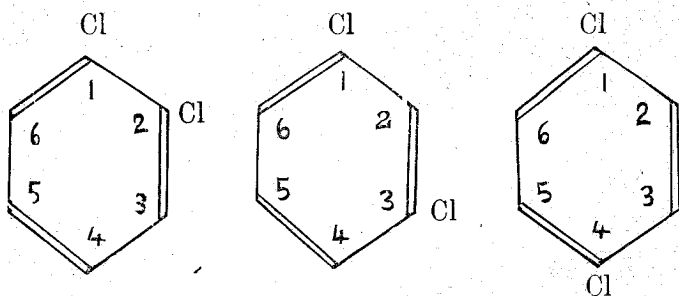
Περὶ ἰσομερείας τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

Διὰ τῆς ὑποθέσεως τοῦ Kekulé, ὅτι τὸ βενζέλαιον ἔχει τὸν τύπον

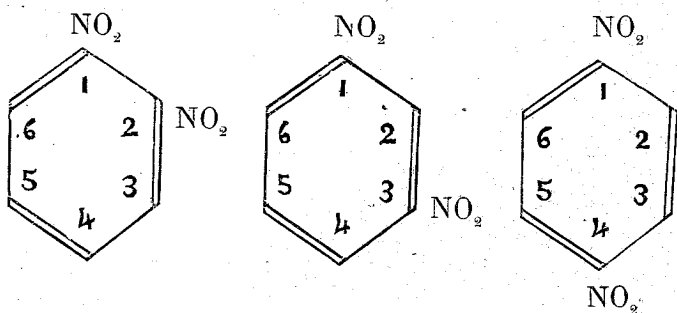


εἶνε ὡς γνωστὸν δυνατὴ ἢ ὑπαρξίς μόνον τριῶν σωμάτων παραγομένων δι' ἀντικαταστάσεως τῶν δύο ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ δύο μονοδυνάμων στοιχείων ἢ ριζῶν. Ἄν λ. χ. ἀντικαταστήσωμεν ἐν τῷ βενζελαίῳ τὰ δύο ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ δύο ἀτόμων χλωρίου, ἔχομεν τρεῖς δυνατὰς περιπτώσεις, δηλ. ἢ ὅτι τὰ ἄτομα τοῦ ἄν-

Θρακος 1 και 2 ἔδωκαν τὸ ὑδρογόνον αὐτῶν και ἀντ' αὐ-
 τοῦ προσέλαβον χλώριον (ὀρθο-ένώσεις) ἢ ὅτι τὰ ἄτομα
 τοῦ ἀνθρακος 1 και 3 προσέλαβον χλώριον ἀντι τοῦ ὑδρο-
 γόνου αὐτῶν (μετὰ ένώσεις) ἢ τέλος ὅτι τὰ ἄτομα
 τοῦ ἀνθρακος 1 και 4 ὑπέστησαν τὴν αὐτὴν μεταβολὴν
 (παρὰ ένώσεις) δηλ.

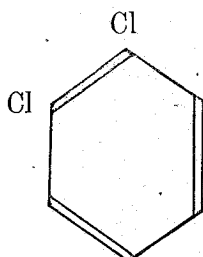
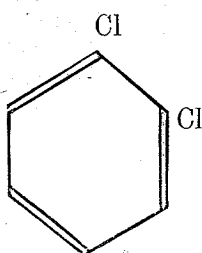


Τὸ αὐτὸ συμβαίνει και ὅταν ἀντι δύο ἀτόμων ὑδρογόνου
 ἐν τῷ βενζελαίῳ φέρωμεν δύο μονοδυνάμους ρίζας NO_2

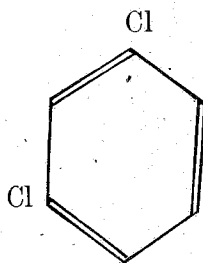
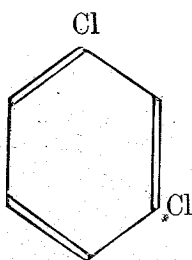


Και εἶνε μὲν ἀληθές ὅτι παρατηρῶν τις ἐπισταμένως
 τὸν τύπον τοῦτον τοῦ Κεκυλέ, εὐρίσκει πιθανὴν τὴν ὑπαρ-
 ξιν και τετάρτου και πέμπτου μάλιστα διχλωριούχου
 βενζελαίου και δινιτροβενζελαίου, καθότι τὰ ἄτομα τοῦ

άνθρακος 2 και 6 δὲν φαίνονται ὡς ἔχοντα ἀπέναντι τοῦ ἀτόμου τοῦ άνθρακος 1 τὴν αὐτὴν σχέσιν, διότι τὸ μὲν ἄτομον τοῦ άνθρακος 2 ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἀτόμου 1 δι' ἀπλῆς μονάδος συγγενείας, ἐνῶ τὸ αὐτὸ ἄτομον άνθρακος 1 ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἀτόμου 6 διὰ διπλῆς μονάδος συγγενείας· ἐπομένως μετὰξὺ τῶν ἀτόμων 2 καὶ 6 ὑπάρχει διαφορὰ τις ἐν σχέσει πρὸς τὸ ἄτομον 1 καὶ ἔπρεπε κατὰ φυσικὸν λόγον νὰ ἔχωμεν δύο ὀρθοχλωριούχα βενζέλαια

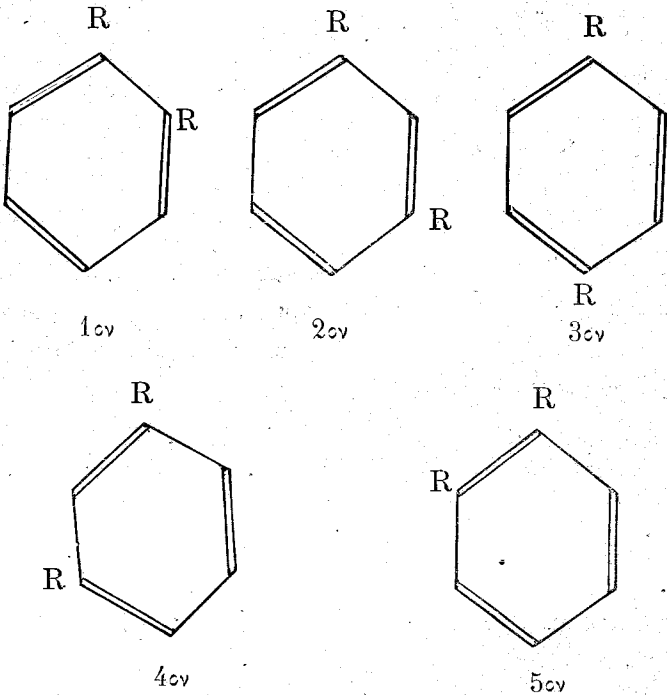


ἀναλόγως δὲ νὰ ἔχωμεν δύο μεταχλωριούχα βενζέλαια



Ὡστε θὰ εἶχωμεν τότε διὰ τοῦ τύπου τοῦ Kekulé ἐν ὅλῳ 5 ἰσομερῆ σώματα παραγόμενα δι' ἀντικαταστάσεως τῶν δύο ἀτόμων τοῦ H ἐν τῷ βενζελαίῳ ὑπὸ δύο μονο-

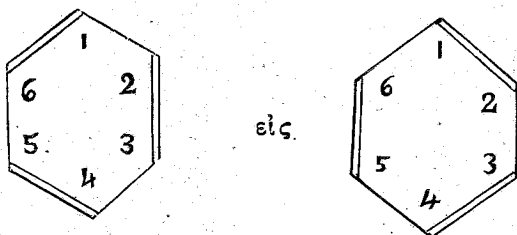
δυνάμων στοιχείων ἢ ριζῶν δηλ. τὰ ἐξῆς



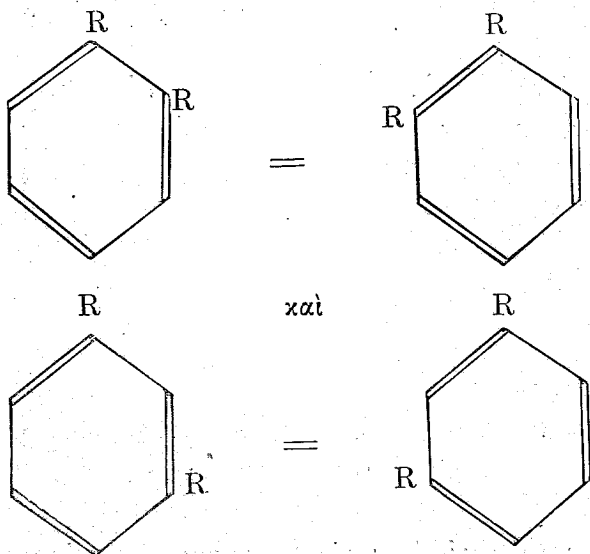
ἐνῶ μόνον τρία εἰσὶ γνωστὰ μέχρι τοῦδε. Ὁ ἰδρυτὴς ὁμῶς τῆς θεωρίας ταύτης Kekulé ὅπως ἀποφύγη τὴν δυσκολίαν ταύτην παραδέχεται (*) νέαν ἐπεξηγηματικὴν ὑπόθεσιν, ὅτι δηλ. κινοῦνται τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος ἐν τῷ μορίῳ τοῦ βενζελαίου κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἐναλλάξ μεταβάλλεται ἡ συνδέουσα τὰ γειτονικὰ ἄτομα μόνας συγγενείας ἀπὸ ἀπλῆς εἰς διπλὴν δηλ. ὅτι τὸ μόριον τοῦ

(*) Annal. der Chemie 162 s. 186.

βενζελαίου μεταπίπτει διὰ τῆς κινήσεως ταύτης ἀπὸ



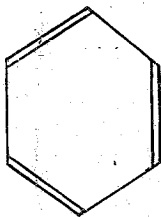
ἐπομένως τότε τὰ δι' ἀντικαταστάσεως δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ὑπὸ δύο μονοδυνάμων στοιχείων ἢ ριζῶν παραγόμενα σώματα περιορίζονται καὶ πάλιν εἰς τρία διότι



Ἄρθείσης καὶ τῆς δυσκολίας ταύτης διὰ τῆς ἀνωτέρω ἐπεξηγηματικῆς ὑποθέσεως τοῦ Kekulé ἐγένοντο, ὡς ἄνω ἐρρήθη, ὁ ὑπ' αὐτοῦ διὰ τὸν πυρῆνα τοῦ βενζελαίου προταθεὶς τύπος ἀποδεκτὸς παρ' ἀπάντων τῶν νεωτέρων χημικῶν, πολὺ μᾶλλον καθ' ὅσον τὰ ὀπτικά πειράματα τοῦ

Landolt καὶ Brühl (*) καθιστῶσι τὸν τύπον τοῦτον ὡς τὸν μᾶλλον πιθανόν.

Ἐκ τῆς κατὰ τὴν καῦσιν διαφόρων ὀργανικῶν ὑδραγονανθράκων ἀναπτυσσομένης θερμότητος ἠδυνήθη ὁ Thomson(**) νὰ διακρίνη τὰς ἐνώσεις ἐν αἷς διὰ διπλῆς μονάδος συγγενείας συνδέονται μετ' ἀλλήλων τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος ἀπὸ τῶν ἐνώσεων ἐν αἷς τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος συνδέονται δι' ἀπλῆς μονάδος συγγενείας. Ἐν τῇ κλασικῇ δ' αὐτοῦ διατριβῇ τῇ δημοσιευθείσῃ ἐν ταῖς *Annalen der Chemie* (***) «Die Constitution des Benzols» ἀποφαίνεται σαφῶς ὁ Thomson, ὅτι τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος ἐν τῷ βενζελαίῳ δὲν εἶνε ἠνωμένα ἐναλλάξ δι' ἀπλῶν καὶ διπλῶν μονάδων συγγενείας μετ' ἀλλήλων, ὡς ὁ Kekulé δέχεται, ἀλλὰ δι' ἐν ν' ἐὰ ἀπλῶν μονάδων συγγενείας καὶ νομίζει, ὅτι ἀντὶ τοῦ ὑπὸ τοῦ Kekulé εἰσαχθέντος τύπου



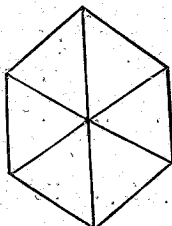
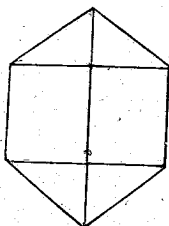
ὀρθότεροι εἶναι οἱ τύποι τοῦ Claus καὶ τοῦ Ladenburg.

(*) *Annal der Chemie u. Pharm.* 200 s. 139 καὶ 203 s. 1 καὶ 225.

(**) *Berichte d. d. Chem. Gesels.* 13 s. 1388.

(***) 205 s. 183.

δηλαδή:

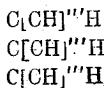


Ἡ ἐργασία ὁμως αὐτῆ τοῦ Thomson οὐδόλως ἐπίρ-
 ρέασε τοὺς χημικοὺς ἐξακολουθεῦντας νὰ προτιμῶσι τὸν
 ὑπὸ τοῦ Kekulé προταθέντα τύπον, διότι δι' οὐδενὸς ἄλ-
 λου συνθετικοῦ πειράματος διεψεύσθη μέχρι τοῦδε ἡ ὀρ-
 θότης τοῦ ἑξαγώνου τύπου τούτου. Ἐφ' ὅσον δηλ., μ' ὅλας
 τὰς πρὸς τοῦτο προσπαθείας, ἰδίᾳ τῶν μαθητῶν τοῦ Kol-
 be (*), δὲν ἦτο δυνατὴ ἡ παρασκευὴ δευτέρου μονοχλω-

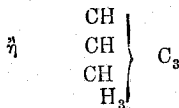
[*] Ὁ Kolbe παράγει τὸ βενζέλαιον θεωρητικῶς ἐκ τριῶν μορίων μεθανίου,
 ὅτι δηλ. ἐν ἐκάστῳ τῶν μορίων τούτων ἀντικατεστάθησαν τὰ 3 ἄτομα τοῦ
 ὑδρογόνου ὑπὸ τῆς τριδυνάμου ρίζης μεθινίου (CH)''' δηλ.



τρία μόρια μεθανίου



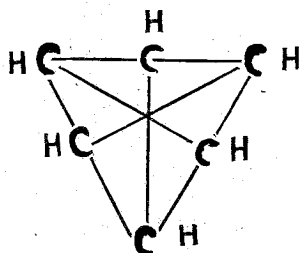
τριμεθινιοῦχον
 τριμεθάνιον
 ἢ βενζέλαιον



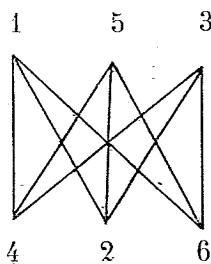
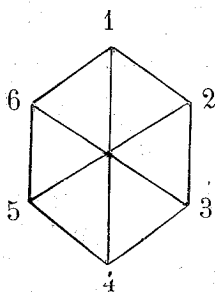
καὶ παραδέχεται ἐν τῷ βενζελαίῳ δύο ὡς ἐκ τῆς θέσεως αὐτῶν διαφόρου φύσεως
 ὑδρογόνα, δηλαδή τὸ ὑδρογόνον τῆς ρίζης τοῦ μεθινίου καὶ τὸ τυπικὸν
 ὑδρογόνον ὡς ἀποκαλεῖ τὰ ἐν τῷ ἄνω τύπῳ κάτωθεν τῶν τριῶν ριζῶν τοῦ με-
 θινίου γεγραμμένα ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου.

ριούχου βενζελαίου ἢ μονονιτροβενζελαίου ἢ ἐν γένει σώματος παραγομένου δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ἀτόμου ὕδρογόνου ἐν τῷ βενζελαίῳ ὑφ' ἑνὸς μονοδυνάμου στοιχείου ἢ ρίζης καὶ ἐφ' ὅσον δὲν εἶχε παρασκευασθῆ τέταρτον διχλωριούχον βενζέλαιον ἢ δινιτροβενζέλαιον ἢ ἐν

Ἡ ὑπόθεσις αὕτη τοῦ Kolbe, ἥτις δύναται νὰ παρασταθῆ καὶ διὰ τοῦ τύπου



πλησιάζει τότε πολὺ εἰς τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Ladenburg, μὲ μόνην τὴν δια-

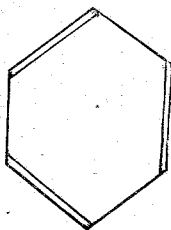


φορὰν, ὅτι ὁ Kolbe θεωρεῖ τὰ μετὰ τῶν διὰ παχυτέρων στοιχείων γεγραμμένων ἀτόμων C ἠνωμένα τρία ἄτομα τοῦ H διάφορα τῶν λοιπῶν τριῶν

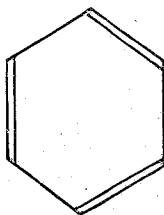
Κατὰ τὴν ὑπόθεσιν ταύτην τοῦ Kolbe εἶναι δυνατὴ ἢ ὑπαρξίς δὲ ὁ μόνον Cl. NO₂, Βρούχων κ.τ.λ. βενζελαίων, διότι, ἂν ἀντικατασταθῆ τὸ H 1, θὰ παραχθῆ σῶμα, ὅπερ δὲν ἐπιτρέπεται νὰ ᾔηνε τὸ αὐτὸ πρὸς τὸ δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ἀτόμου τοῦ H 4 ἢ 2 ἢ 6 παραχθισόμενον. Διχλωριούχα ὅμως βενζέλαια καὶ δινιτροβενζέλαια παραδίδεται καὶ ὁ Kolbe τρία, δηλ. 1, 2 (=1, 6 καὶ 1, 4), 1, 3 (=1, 5 καὶ 3, 5) καὶ 2, 4 (=2, 6 καὶ 4, 6).

γένει σῶμα παραγόμενον δι' ἀντικαταστάσεως δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ἐν τῷ μορίῳ τοῦ βενζελαίου ὑπὸ δύο μονοδυνάμων στοιχείων ἢ ριζῶν πλὴν τῶν γνωστῶν ὀρθό μετὰ καὶ παρὰ ἐνώσεων, πανταχοῦ ἐν τοῖς συγγράμμασι ἀναφέρουσι καὶ ποιοῦνται χρῆσιν οἱ χημικοὶ τοῦ τύπου τοῦ Kekulé.

Πολὺ ἀπέχων ἐννοεῖται τοῦ νὰ πολεμήσω τὴν ὑπὸ τοῦ διδασκάλου μου εἰσαχθεῖσαν ἐν τῇ χημείᾳ ὑπόθεσιν ταύτην καὶ πᾶν ἄλλο ἔχων κατὰ νοῦν ἢ νὰ διαφιλονικήσω τὴν ὀρθότητα αὐτῆς, κατέληξα ἐν τούτοις ἐκ συμπτώσεως εἰς πόρισμα ἐπιτρέπον μοι, ἂν οὐχὶ ν' ἀμφιβάλλω περὶ τῆς ὀρθότητος τῆς ὑποθέσεως, τοῦλάχιστον νὰ μὴ θεωρήσω ὀρθὴν τὴν ἀνωτέρω ἀναφερομένην **ἐπεξηγηματικὴν** τοῦ Kekulé θεωρίαν, ὅτι δηλ. τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος ἐν τῷ πυρῆνι τοῦ βενζελαίου κινοῦνται (ἀκαταπαύστως) καὶ μεταβάλλουσι διὰ τῆς κινήσεως αὐτῶν ταύτης τὰς μετὰ τῶν γειτονικῶν αὐτῶν ἀτόμων συνδετικὰς μονάδας εἰς τρόπον ὥστε



καὶ



νὰ παριστῶσιν ἐν καὶ τὸ αὐτὸ σῶμα.

TETARTON ΔΙΝΙΤΡΟΒΕΝΖΕΛΑΙΟΝ

Δινιτροβενζέλαια δηλ. σώματα παραγόμενα δι' ἀντικαταστάσεως δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ἐν τῷ βενζελαίῳ ὑπὸ

δύο μονοδυνάμων ριζῶν NO_2 , εἰσὶ μέχρι τοῦδε τρία γνωστά.

1^{ον} Τὸ Ὄρθοδινιτροβενζέλαιον, ὅπερ παρασκευάζεται μετὰ τοῦ μεταδινιτροβενζελαίου καὶ παραδι-
τροβενζελαίου, ὅταν ἐπὶ νιτροβενζελαίου ἐπιδράσῃ μίγμα
ἐξ ἴσων ὄγκων πυκνοῦ θειικοῦ καὶ καπνίζοντος νιτρικοῦ
ὀξέος. Ἡ ὑπὸ τοῦ Bodewig (*) ἐπισταμένως ἐξετασθεῖσα
ένωσις αὕτη τήκεται εἰς θερμοκρασίαν $118^\circ - 119^\circ \text{K}$.

2^{ον} Τὸ μεταδινιτροβενζέλαιον, ὅπερ παρα-
σκευάζεται κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον τοῦτο ἀνεκαλύφθη
τὸ 1842 ὑπὸ τοῦ Devill καὶ ἐξητάσθη κατόπιν ὑπὸ τῶν
Musspratt καὶ Hofmann(**) ἀποκρυσταλλοῦται δὲ εἰς
λεπτοὺς, ρομβικοὺς, πινακοειδεῖς κρυστάλλους τηχομένους
εἰς θερμ. $89,8^\circ \text{K}$. Ἡ ένωσις αὕτη εἶναι, ὡς γνωστόν, καὶ
ἡ σπουδαιότερα τῶν λοιπῶν δύο ἰσομερῶν αὐτῇ ένώσεων,
διότι ἐκ ταύτης δι' ἀναγωγῆς παρασκευάζεται φενυλε-
νοδιαμίνη $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, ἣτις χρησιμεύει πρὸς παρασκευὴν
διαφόρων ωραίων χρωστικῶν οὐσιῶν.

3^{ον} Τὸ παραδινιτροβενζέλαιον, ὅπερ παρα-
σκευαζόμενον ἐπίσης κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐξητάσθη
παρὰ τοῦ Bodewig (***) καὶ τήκεται εἰς θερμοκρασίαν
 $171-172^\circ \text{K}$.

Τέταρτον δινιτροβενζέλαιον οὐδὲ παρασκευάσθη μέχρι
τοῦδε, ἀλλ' οὔτε ἐπιτρέπει ἡ ἐπεξηγηματικὴ ὑπόθεσις
τοῦ Kekulé περὶ κινήσεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ τοῦ
βενζελαίου τὴν ὑπαρξίν τετάρτου τοιούτου. Ἐν τούτοις
δύναμαι ἀδιστακτως νὰ εἶπω, ὅτι ἀνὰ χεῖρας ἔχω σῶμα

(*) Pogg. Annal. 158 s. 239.

(**) Annal. der Chemie u. Pharm. 57 s. 214.

(***) Pogg. Annal. 158 s. 239.

τὴν σύστασιν μὲν καὶ τὸν τύπον τοῦ δινιτροβενζελαίου ἔχον, οὐδόλως ὁμῶς ὁμοιάζον κατὰ τὰς φυσικὰς αὐτοῦ ιδιότητας πρὸς τὰ τρία ἀνωτέρω ἀναφερόμενα δινιτροβενζέλαια.

Ἐν πρώτοις περὶ τοῦ τρόπου τῆς παρασκευῆς καὶ περὶ τῆς συμπτώσεως, ἣτις μὲ ὠδήγησεν εἰς τὴν σπουδαίαν ταύτην ἐργασίαν.

Πρὸ τεσσάρων περίπου ἐτῶν παρεσκεύασα εἰς μεγαλητέραν κάπως ποσότητα με-αδινιτροβενζέλαιον, ἐκ τούτου δὲ πάλιν διὰ τῆς γνωστῆς μεθόδου διαμιδοβενζέλαιον (ἢ φενυλενοδιαμίνην), ὅπερ ἐπρόκειτο νὰ μοὶ χρησιμεύσῃ ὡς ἀντιδραστήριον κατὰ τὴν ἀνάλυσιν ποτίμου ὕδατος. Ἐπειδὴ δὲ εἶχον παρασκευάσει μεγάλην ποσότητα δινιτροβενζελαίου, διαμιδοβενζελαίου δὲ μόνον μικρᾶς ποσότητος εἶχον ἀνάγκην διὰ τὸν ρηθέντα σκοπόν, ἐφύλαξα τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ δινιτροβενζελαίου, ὅπερ μετὰ τοῦ πρὸς ἀποκρυστάλλωσιν αὐτοῦ χρησιμεύσαντος οἰνοπνεύματος ἔχυσα ἐντὸς πλατυστόμου ὑαλίνης φιάλης φερούσης καὶ πῶμα ὑέλινον, ἐπιφυλασσόμενος, ὅπως ἀργότερον ἀποχωρίσω τοῦτο δι' ἀνακρυστάλλωσιν ἀπὸ τῶν τυχόν συμπεριεχομένων ὀρθῶ καὶ παρὰ δινιτροβενζελαίων διὰ τὴν ἐν τῷ φαρμακευτικῷ χημείῳ πενιχρὰν συλλογὴν τῶν ὀργανικῶν σώματων.

Εἶχον σχεδὸν λησμονήσει τὴν περιέχουσαν τὸ ὡς ἄνω ἐρρήθη δινιτροβενζέλαιον φιάλην πεπωμασμένην ἐν τῷ ἔρμαρίῳ μου, ὅτε μετὰ παρέλευσιν δύο περίπου ἐτῶν, διῦλισα τὸ περιεχόμενον αὐτῆς, ὅπερ ἀνεκρυστάλλωσα δις ἐτι ἐξ-οἰνοπνεύματος καὶ ὅπως βεβαιωθῶ περὶ τῆς καθαρότητος τοῦ παρασκευάσματος προσδιώρισα τὸ σημεῖον τῆς τήξεως· εὔρον δέ, ὅτι τὸ ἀνακρυστάλλωθὲν τοῦτο

σῶμα τήκεται εἰς θερμ. 66—67° δηλ. πολὺ ταπεινοτέραν ἐκείνης, ἐν ἣ τήκεται τὸ μεταδινιτροβενζέλαιον, ὅπερ ὡς ἄνω ἐρρήθη τήκεται εἰς θερμ. 89,8° K.

Καὶ πρῶτον μὲν ὑπέθεσα ὅτι τὸ παρασκευασμὰ μου δὲν ἦτο εἰσέτι ἐντελῶς καθαρὸν, ὅτι δηλ. ἐνέχει εἰσέτι καὶ ἐκ τῶν ὀρθο καὶ παρα-ἐνώσεων, ἅν καὶ ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἀνέμενον τὸ σημεῖον τῆς τήξεως ἀνώτερον ἐκείνου τοῦ μεταδινιτροβενζελαίου, διότι τὰ δύο ἰσομερῆ αὐτῶ σώματα ταῦτα τήκονται εἰς ἀνωτέραν θερμοκρασίαν (τὸ μὲν εἰς 168° τὸ δὲ καὶ εἰς 171°), οὐχ ἦττον προέβην καὶ εἰς τρίτην καὶ εἰς τετάρτην ἀνακρυστάλλωσιν οὐχὶ μόνον ἐξ οἰνοπνεύματος, ἀλλὰ καὶ ἐξ ὕδατος, τοὺς δὲ κρυστάλλους ἐξήρανα καλῶς, οὐ μόνον ἐπὶ τοῦ πορώδους ἐξ ἀργίλλου πινακίου, ἀλλὰ καὶ ἐν τῷ ξηραντηρίῳ τοῦ φρεζενίου ὑπὲρ ἄνω πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος καὶ ἐν τῷ κενῷ πάντοτε ὅμως πρὸς μεγίστην μου ἔκπληξιν τὸ σημεῖον τῆς τήξεως ἔμνε σταθερὸν 66—67° K (*) καὶ ἐπέισθην τέλος μετ' ἐπανειλημμένας ἀνακρυστάλλώσεις, ὅτι δὲν εἶχον πρὸ ἐμοῦ μεταδινιτροβενζέλαιον. Ἀμέσως τότε ὑπέθεσα, ὅτι τὸ παρασκευασμὰ μου, ὡς ἐκ τῆς πολυχρονίου ἐν οἰνοπνεύματι διαμονῆς αὐτοῦ, ἠλλοιώθη ἴσως κατὰ τὴν σύστασιν καὶ τὴν ἀλλοίωσιν ταύτην ἀπεφάσισα νὰ παρακολουθήσω τόσῳ μᾶλλον καθ' ὅσον οὐδέποτε παρητήρηθῃ τοιαύτη τις ἀλλοίωσις.

Προέβην λοιπὸν ἀμέσως εἰς τὴν στοιχειώδη χημικὴν ἀνάλυσιν(**) τοῦ σώματος τούτου. Παραθέτω δὲ ἐνταῦθα

(*) Οὐ μόνον κατὰ τὴν πρώτην θέρμανσιν, ἀλλὰ καὶ μετὰ τὴν ὡς ἐκ τῆς ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας πῆξιν καὶ ἀναθέρμανσιν τοῦ σώματος τούτου ἔμνε σταθερὸν τὸ σημεῖον τῆς τήξεως.

(**) Πρὸς τοῦτο μετεχειρίσθην κατ' ἀρχὰς μὲν μόνον τὴν κάμινον τοῦ Erlen-

τὰ ἀποτελέσματα τῶν διαφορῶν ἐκτελεσθεισῶν στοιχειωδῶν ἀναλύσεων.

meyer προσδιορίσας τὸν ἀνθρακὰ καὶ τὸ ὑδρογόνον διὰ καύσεως ἐν σωλῆνι δυστήκτω περιέχοντι κοκκῶδες ὀξειδίου χαλκοῦ εἰς τὸ πρόσθιον (πρὸς τὸ μέρος τῶν ἀπορροφητικῶν συσκευῶν) τοῦ σωλῆνος μέρος ἔθεσα σπειροειδῆ πλέγμα ἐκ καθαροῦ (ἐν ἀτμοσφαιρᾷ ὑδρογόνου πυρωθέντος) πλέγματος χαλκοῦ. Κατὰ τὴν καύσιν διωχτετεύετο διαρκῶς διὰ τοῦ σωλῆνος ξηρὸν ρεῦμα ὀξυγόνου. Τὸ δὲ ἄζωτον προσδιώρισα διὰ τῆς αὐτῆς καμίνου καὶ διὰ καύσεως τῆς οὐσίας μετὰ κό-νεως ἐξ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ μεμιγμένης ἐν διατρώτῳ καὶ δυστήκτω σωλῆνι δι' οὗ διωχτετεύετο διαρκῶς ρεῦμα κ α θ α ρ ο ὕ ἀνθρακικοῦ ὀξέος. Εἰς τὸ πρόσθιον μέρος τοῦ σωλῆνος τούτου ὑπῆρχε καὶ πάλιν σπειροειδῆ πλέγμα ἐκ μεταλλικοῦ χαλκοῦ πρὸς διάσπασιν τῶν ὀξυγονούχων ἐνώσειων τοῦ N τῶν κατὰ τὴν καύσιν ἀναπτυσσομένων, τὸ δὲ ἐκλυόμενον ἄζωτον ἐσυλλέγετο ἐν τῇ συσκευῇ τοῦ Staedel (Zeitschr. für Analytische Chemie 19 452), ἣν εὗρον πρακτικωτάτην καὶ ἦν θερμῶς συνιστῶ Ὅπως δὲ καταστήσω ἐλεύθερον ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος τὴν διὰ τῆς συσκευῆς τοῦ Kirr ἐκ μαρμάρου ἀνεπτυστόμενον ἀνθρακικὸν ὀξύ, ἀφῆρσα ἐντελῶς διὰ τῆς ἀεραντλίας, ἅπαντα τὸν ἐν τοῖς πόροις τοῦ μαρμάρου ἀέρα, θέτις αὐτὸ προηγουμένως ἐν φιάλῃ πλατυστόμῳ ἵα-χεῖα καὶ προσθέσας τόσον ποσὸν ὕδατος ἀπεσταγμένου ὥστε νὰ καλύπτονται τὰ τεμάχια τοῦ μαρμάρου. Ἄμα ἔπυρσαν ν' ἀναπτύσσονται φυσαλλίδες ἀέρος (μετὰ 10 περίπου ὥρας), μετεχειρίσθη τὸ οὗτω ἀπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καθαρισθὲν μάρμαρον διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἄζωτου.

Ἀκολούθως πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ ἀνθρακος καὶ ὀξυγόνου ἀντὶ τῆς καμίνου Erlennmeyer μετεχειρίσθη τὴν τοῦ Kupfer, ἣν θερμῶς συνιστῶ πρὸ πάντων εἰς ἅπαντας τοὺς ἐν Ἑλλάδι συναδέλφους μου, διότι, πλὴν τῶν λοιπῶν προτερημάτων αὐτῆς, κέκτηται ἡ κάμιнос αὕτη καὶ τὸ δι' ἡμᾶς πολὺ σπουδαῖον, ὅτι δύναται τις δι' αὐτῆς νὰ ἐργάζεται ἀνέτως, ἰδίᾳ τὸ ἔαρ καὶ τὸ θέρος, ὅτε πρ' ἡμῶν ἡ θερμοκρασία εἶνε τοιαύτη, ὥστε σχεδὸν ἀδύνατος καθίσταται ἡ διὰ τῆς καμίνου τοῦ Erlennmeyer ἐργασία. Ἀνάγκη ὅμως νὰ προσθεσῶ ἐνταῦθα, ὅτι κατὰ τὴν καύσιν διὰ τῆς καμίνου τοῦ Kupfer πλὴν τοῦ λύχνου τοῦ προωρι-ομένου νὰ κινῆται ἀριστερὰ πρὸς τὸ τὴν οὐσίαν περιέχον ἐκ λευκοχρῶσου πλοι-άριον, ἐθεώρησα ἀπαραίτητον νὰ προσθέσω καὶ δεύτερον ὄπισθεν αὐτοῦ παρα-κολουθοῦντα τὸν πρῶτον, διότι παρατήρησα, ὅτι τὰ προϊόντα τῆς καύσεως, ἅμα τὸ ρεῦμα τοῦ ὀξυγόνου δὲν εἶνε πολὺ ταχύ, εὐκόλως φέρονται πρὸς τὸ ὄπισθεν (πρὸς τὸ μέρος τοῦ ἀεροφυλακίου) τοῦ σωλῆνος τμήμα. Κατὰ τὰ λοιπὰ εἰργάσθη ὡς ὁ Kupfer ἀναφέρει (Zeitschr. für anal. Chemie 17. 1 καὶ Kupfers Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff und Wasserstoff Gehaltes der org. Substanzen S. 49—59) Τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μολύβδου καὶ τὸν μέλανα με-ταλλικὸν λευκόχρυσον παρεσκευάσα ὁ ἴδιος καθὼς καὶ τὸ μετ' ἀμιάντου καὶ λευ-κοχρῶσου μίγμα ἀκολουθῶν πιστῶς τὴν ἀναφερομένην ὁδηγίαν, τὸ δὲ PbO₂ ἐθέρ-μανα πάντοτε μέχρι 160° K.

Προσδιορισμὸς ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου.

Ἀνάλυσις 1^η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,2354 γρ.
Εὐρεθὲν CO ₂	0,3702 »
Εὐρεθὲν H ₂ O	0,0538 »

Ἀνάλυσις 2^α

Ληφθεῖσα οὐσία	0,2228 γρ.
Εὐρεθὲν CO ₂	0,3508 »
Εὐρεθὲν H ₂ O	0,0519 »

Ἀνάλυσις 3^η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,2433 γρ.
Εὐρεθὲν CO ₂	0,3830 »
Εὐρεθὲν H ₂ O	0,0555 »

Προσδιορισμὸς Ἀζώτου.

Ἀνάλυσις 1^η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,2598 γρ.
Ὅγκος ἀζώτου	38,8 κ. ε.
Θερμοκρ.	15,5° Κ.
Βαρομετρ. θλίψις	754 χσμ.
Υ. (*)	85 χσμ.

Ἀνάλυσις 2^α

Ληφθεῖσα οὐσία	0,3342 γρ.
Ὅγκος ἀζώτου	48,5 κ. ε.

(*) Ἡ στήλη τοῦ ὕδατος κάτωθεν τοῦ ὄγκου τοῦ ἀζώτου καὶ μέχρι τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος ἐν τῷ κυλίνδρῳ, ἐν ᾧ ἀνεστραμμένος εὐρίσκεται ὁ περιέχων τὸ ἀζώτου βεβαθμολογημένος σωλήν.

Θερμοκρασία	15,5°	K.
Βαρομετρ. θλίψις	755	χσμ.
Υ.	110	χσμ.

Ἀνάλυσις 3η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,2695	γρ.
Όγκος ἀζώτου	40	κ. ε.
Θερμοκρασία	16,5°	K.
Βαρομετρ. θλίψις	753	χσμ.
Υ.	93	χσμ.

Υπολογίζων νῦν ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀναλύσεων τὸ ποσὸν τῶν ἐντὸς 100 μερῶν οὐσίας περιεχομένων C, N, H καὶ O εὐρίσκω ὅτι τοῦτο εἶνε ἀκριβῶς καὶ τὸ ἐντὸς τοῦ δι-νιτροβενζελαίου $C_6H_4(NO_2)_2$ περιεχόμενον καθότι

	I %	II %	III %	Ὁ τύπος $C_6H_4(NO_2)_2$ ἀπαιτεῖ %
C	42,89	42,94	42,93	42,87
H	2,53	2,58	2,53	2,38
N	16,75	16,68	16,56	16,66
O	38,03	37,80	37,98	38,09

Ἐκ τῶν ἰνωτέρω ἀριθμῶν τούτων ἀποδεικνύεται σαφῶς ὅτι τὸ ἀναλυθὲν σῶμα ἔχει τὸν τύπον $C_6 H_4 N_2 O_4$ καὶ εἶνε ἢ δινιτροβενζέλαιον ἢ ἰσομερὲς ἢ πολυμερὲς τι αὐτῷ σῶμα.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω τριῶν γνωστῶν δινιτροβενζελαίων εἶνε γνωστὸν καὶ ἕτερον σῶμα ἰσομερὲς πρὸς τὰ τρία ταῦτα φέρον δηλ. καὶ τοῦτο τὸν τύπον $C_6 H_4 O_2 N_2$ εἶναι δὲ τὸ σῶμα τοῦτο ἢ δινιτροζορεζορκίνη (dinitrosoresorcin) $C_6 H_2 (NO)_2 (OH)_2$ καὶ ἡδύνατό τις νὰ ὑποθέσῃ, ὅτι τὸ δινιτροβενζέλαιον μετετρέπη εἰς τὸ σῶμα τοῦτο διὰ μεταλλαγῆς τῆς θέσεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ ἀλλ' ἢ δινιτροζορεζορκίνη, ἣτις ἐξητάσθη τὸ 1875 ὑπὸ τοῦ Fitz (*) ἀποκρυσταλλοῦται μεθ' ἑνὸς μορίου ὕδατος (δηλ. $C_6 H_2 (NO)_2 (OH)_2 + H_2O$) καὶ εἶναι κιτρινοφαιόχροοι κρύσταλλοι, ὥστε ἀμέσως ἀποκλείεται ἡ πιθανότης, ὅτι ἔχω ἀνὰ χεῖρας τὸ σῶμα τοῦτο, διότι τὸ παρ' ἐμοῦ παρασκευασθὲν ἀποτελεῖ λευκοὺς βελονοειδεῖς μικροὺς κρυστάλλους μὴ περιέχοντας κρυσταλλικὸν ὕδωρ.

Ἐμεινε λοιπὸν ἡ ἕτέρα ὑπόθεσις, ὅτι πιθανὸν νὰ ἔχω πρὸ ἐμοῦ πολυμερὲς τι ἄγνωστον μέχρι τοῦδε δινιτροβενζέλαιον, ὥστε ἔπρεπεν, ὅπως διευκρινίσω καὶ τοῦτο, νὰ ἐκτελέσω καὶ προσδιορισμὸν τῆς πυκνότητος τῶν ἀτμῶν τοῦ σώματος τούτου· δυστυχῶς ὁμως μὲ ἐκώλυσε τὸ εἰς ἀνωτέραν θερμοκρασίαν εὐδιάσπαστον τῆς οὐσίας μου, ἣτις, ὡς ἅπασαι αἱ ἀναλόγως αὐτῇ συντεθημέναι δινιτροενώσεις, λίαν εὐκόλως ἀποσυντίθεται εἰς ἀνωτέραν θερμοκρασίαν, εἰς τρόπον ὥστε μόνον διὰ τῆς ἐν τῷ φαρμακ. χημείῳ εὕρισκομένης συσκευῆς τοῦ Meyer πρὸς προσδιορισμὸν τῆς πυκνότητος τῶν ἀτμῶν ἐπεχείρησα τὴν ἐργα-

(*) Berichte d. d. chem. Gesel 8, 631.

σίαν ταύτην, ἀλλὰ ματαίως διὰ τὸν ἀνωτέρω λόγον· δὲν ἐλπίζω δὲ οὔτε διὰ τῆς συσκευῆς τοῦ Hofmann νὰ ἐπιτύχω τοῦ ποθουμένου διὰ τὸν αὐτὸν λόγον. Νομίζω ὅμως, ὅτι οὐδόλως εἶναι πιθανὸν νὰ ἦνε πολυμερῆς τις τῶ δι-νιτροβενζελαίω ἔνωσις τὸ παρ' ἐμοῦ παρασκευασθὲν σῶμα, καθότι αἱ ὀργανικαὶ ἔνωσεις αἱ περιέχουσαι τὴν ρίζαν NO_2 καθ' ὅσον μοι εἶναι γνωστὸν τοῦλάχιστον, δὲν σχηματίζουσι πολυμερεῖς ἔνωσεις. Ἄλλως τε δὲ οὔτε τῶν γνωστῶν τριῶν δινιτροβενζελαίων ἐγίνε μέχρι τοῦδε ὁ προσδιορισμὸς τῆς πυκνότητος τῶν ἀτμῶν.

Ὡστε ἀποκλειομένης καὶ τῆς περιπτώσεως, ὅτι εἶνε πολυμερῆς τις ἔνωσις, ἀπομένει ἡ πιθανωτέρα γνώμη, ὅτι τὸ σῶμα τοῦτο εἶναι δι ν ι τ ρ ὀ β ε ν ζ έ λ α ι ο ν τ έ τ α ρ τ ο ν, ἄγνωστον μέχρι τοῦδε καὶ διαφέρον τῶν λοιπῶν τριῶν γνωστῶν δινιτροβενζελαίων.

Καὶ εἶναι μὲν ἀληθές, ὅτι πολλοὶ (πρὸ πάντων μαθηταὶ τοῦ Kolbe) προσεπάθησαν πολλάκις, ὅπως καταρρίψωσι τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Kekulé περὶ τοῦ πυρῆνος τοῦ βενζελαίου, νὰ παρασκευάσωσι δευτέραν τινα ἔνωσιν παραγομένην ἐκ τοῦ βενζελαίου δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ἀτόμου H ὑπὸ μονοδυνάμου ρίζης ἢ στοιχείου καὶ διαφέρουσαν τῆς γνωστῆς μονοπαραγωγῆς ἢ τετάρτην τινα ἔνωσιν παραγομένην ἐκ τοῦ βενζελαίου δι' ἀντικαταστάσεως δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ὑπὸ δύο μονοδυνάμων στοιχείων ἢ ριζῶν (*) ἐνθυμοῦμαι δὲ τὸν ἐν Βόννη ἐπὶ τινα χρόνον ἐργαζόμενον μαθητὴν τοῦ Kolbe, Fittica ἰσχυρι-

(*) Διαφόρου φύσεως ἐννοεῖται, διότι οὔτε ἡ ὑπόθεσις τοῦ Kolbe (ἴδε σελ. 18) ἐπιτρέπει τὴν ὑπαρξίν τετάρτου διπαραγωγῆς, ὅταν τὰ δύο εἰσερχόμενα στοιχεῖα ἢ ρίζαι εἰσὶ τὰ αὐτά.

ζόμενον μὲν ὅτι παρεσκεύασε τέταρτον καὶ πέμπτον δινι-
τροφενέλαιον (*) καὶ τέταρτον ἀμιδοφενέλαιον ἀλλ'
οὐδεὶς ἀμφέβαλεν, ὅτι ὁ χημικὸς οὗτος εἶχε πρὸ αὐτοῦ
μίγματα τῶν διαφόρων ἰσομερῶν, ἅτινα δὲν ἤθελε ν' ἀ-
νακρυσταλλώσῃ, διότι κατὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν μετέ-
πιπτεν εἰς γνωστὰς μορφάς, ὡς ὁ ἴδιος ὠμολόγησεν εἰς
τὸν ὑφηγητὴν Claisen λέγων: «Nur nicht Umkrysta-
lisiren, denn diese Körper gehen dann in bekannten
Modificationen über.

Ἄλλως ὅμως ἔχει τὸ πρᾶγμα προκειμένου περὶ τοῦ ἡ-
μετέρου δινιτροβενζελαίου, ὅπερ ὡς καὶ ἐν ἀρχῇ κατὰ τὴν
περιγραφὴν τῆς ἐξετάσεως αὐτοῦ ἐρρήθη καὶ πολλάκις
ἀνακρυσταλλούμενον δὲν μεταβάλλει παντάπασι τὸ ση-
μεῖον τῆς τήξεως. Τὸ δινιτροβενζέλαιον τοῦτο ἀποτε-
λεῖται ἐκ μικρῶν λευκῶν βελονοειδῶν κρυστάλλων οὐδε-
μίαν χαρακτηριστικὴν ὁσμὴν κεκτημένων καὶ τηχομένων
εἰς θερμοκρασίαν 66—67° K. (**)

Καλῶς γνωρίζων τὴν σπουδαιότητα, ἣν κέκτηται ἡ δη-
μοσίεσις τῆς ἐργασίας μου ταύτης, προκειμένου μάλι-
στα δι' αὐτῆς νὰ καταστῇ ἀπίθανος καὶ ἀνεπαρκὴς ἡ
ὑπόθεσις τοῦ διαστήμου διδασκάλου μου Kekulé, ἔκρινα
καλὸν νὰ μὴ καταστήσω γνωστὰ τὰ ἀποτελέσματα πρὶν
ἢ καὶ δευτέραν φορὰν παρασκευάσω ἐκ τοῦ αὐτοῦ σώμα-
τος ἀκολουθῶν τὸν αὐτὸν ἀνωτέρω ἀναφερόμενον τρόπον.

Παρεσκεύασα λοιπὸν καὶ πάλιν νιτροβενζέλαιον, ὀξεί-
δωσα αὐτὸ διὰ μίγματος ἐξ ἴσων μερῶν πυκνοῦ θεικοῦ

(*) Ἴδε καὶ Journale f. prakt. Chemie [2] 24, 10 καὶ 6.

(**) Τὸ σημεῖον τῆς τήξεως προσδιορίσθη διὰ κανονικοῦ θερμομέτρου τοῦ
Geissler εὐκαιοητοτάτου καὶ ἀκριβοστάτου.

καὶ καπνίζοντος νιτρικοῦ ὀξέος, τὸ δὲ προϊόν τῆς ὀξειδώσεως ταύτης ἀποχωρίσας ἀπὸ τῶν ὀξέων δι' ὕδατος, διέλυσα ἐν θερμῷ οἰνοπνεύματι καὶ ἄφησα αὐτὸ ἕρμεον ἐν φιάλῃ πλατυστόμῳ πεπωμασμένῃ. Μετὰ παρέλευσιν δυομηνῶν οὐδεμίαν ἀλλοίωσιν παρετήρησα εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως, οὔτε μετὰ παρέλευσιν τεσσάρων μηνῶν, οὔτε μετὰ ἐν ἔτος, οὔτε μετὰ 18 μῆνας, ἀλλὰ μόλις μετὰ παρέλευσιν δύο ἐτῶν πάλιν παρετήρησα, ὅτι τήκεται εἰς ταπεινότεραν θερμοκρασίαν, ὅτε ἀποκαθαρίσας καὶ ἀνακρυσταλλώσας ἐξ οἰνοπνεύματος καὶ ὕδατος ἔλαβον νέαν ποσότητα ἐκ τοῦ περιέργου τούτου σώματος.

Βεβαιωθείς οὕτω περὶ τοῦ ἀσφαλοῦς τρόπου τῆς παρασκευῆς τοῦ τετάρτου τούτου δινιτροβενζελαίου ἐπάναγκες ἐθεώρησα νὰ σπουδάσω καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ δι' ἀναγωγῆς τῆς ρίζης NO_2 παραγόμενα σώματα, ὅπως παρατηρήσω, ἂν ταῦτα εἰσὶν ὅμοια πρὸς τὰ δι' ἀναγωγῆς ἑνὸς ἐκ τῶν γνωστῶν δινιτροβενζελαίων παραγόμενα.

Ἀναγωγή τοῦ τετάρτου δινιτροβενζελαίου διὰ θειούχου ἀμμωνίου.

Πρὸς τοῦτο ἔλαβον 10 περίπου γραμμάρια τοῦ τετάρτου δινιτροβενζελαίου, περιέχουσα αὐτὰ διὰ 30 γρ. οἰνοπνεύματος πυκνοῦ, προσέθηκα εἶτα 5 γρ. πυκνῆς ἀμμωνίας καὶ διωχέτευσα ὑδροθειον, ἐνῶ συγχρόνως ἐθέρμαινον μέχρις οὗ ἢ περιέχουσα τὸ μίγμα φιάλῃ ἐγένετο βαρύτερα κατὰ 6 γραμμ. προσέθηκα εἶτα ἄφθονον ὕδωρ, τὸ σχηματισθὲν ἕζημα ἐβασάνισα μετ' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ διύλισα τὴν ὀξινον ταύτην διάλυσιν ἀπὸ τοῦ ἀδιαλύτου ἀπομείναντος. - Προσέθηκα ἀκολούθως ἐν

τῇ διαλύσει ταύτη καθαρὰν ἀμμωνίαν καὶ τὸ σχηματισθὲν ἕξημα διυλίσσας ἀνεκρυστάλλωσα ἐξ οἴνοπνεύματος, ὅτε ἔλαβον κιτρίνους βελονοειδεῖς κρυστάλλους τηχομένους εἰς θερμοκρ. 113° K.

Πρὸ πάσης ἄλλης ἐργασίας προέβην τότε ἀμέσως εἰς τὴν στοιχειώδη ἀνάλυσιν τῶν κιτρίνων τούτων κρυστάλλων.

Προσδιορισμὸς ἄνθρακος καὶ ὕδρογόνου.

Ἀνάλυσις 1^η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,3354 γρ.
Εὔρεθὲν CO ₂	0,6424 »
» H ₂ O	0,1314 »

Ἀνάλυσις 2^η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,3035 γρ.
Εὔρεθὲν CO ₂	0,5786 »
» H ₂ O	0,1210 »

Προσδιορισμὸς Ἄζώτου.

Ἀνάλυσις 1^η

Ληφθεῖσα οὐσία	0,1948 γρ.
Ὅγκος ἀζώτου	35,6 κ. ε.
Θλίψις βαρομετρ.	754 χσμ.
Θερμοκρασία	15,5 ^ο K.
Υ.	85 χσμ.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων τούτων συμφωνοῦ-

σιν ἀκριβῶς πρὸς τὸν τύπον $C_6 H_2 N_6 O_2$ ὅστις παριστᾷ τὴν νιτροανιλίνην, διότι

	I %	II %	Ὁ τύπος $C_6 H_6 N_2 O_2$ ἀπαιτεῖ %
C	52,24	52,00	52,17
H	4,36	4,43	4,37
N	20,20	—	20,28
O	23,17		23,18

Βεβαιωθείς οὕτω, ὅτι οἱ ἐν θερμοκρασίᾳ $113^\circ K.$ τηρόμενοι κίτρινοι οὗτοι κρύσταλλοι ἔχουσι τὸν αὐτὸν μετὰ τῆς νιτροανιλίνης τύπον, ἐζήτησα ἐν τοῖς διαφόροις συγγράμμασι νὰ εὔρω τὴν θερμοκρασίαν, ἐν ἣ τήκονται αἱ τρεῖς γνωσταὶ νιτροανιλίνας, ἀλλὰ εὔρον αὐτὰ παρὰ προδοχίαν ἀσύμφωνα ὡς πρὸς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως τῆς μ. νιτροανιλίνης.

Ἡ Ὄρθονιτροανιλίνη τήκεται εἰς θερμ. $71,50^\circ K.$

Ἡ Μετα » » » » $110^\circ K.$ (*)

(1) Ὁ Fittig παραδεχόμενος ὡς ὀρθὰς τὰς ὑπὸ τοῦ Hübner (Annal. 208

Ἡ Παρανιτροανιλίνη τήκεται εἰς θερμ. 147° K.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω σημείων τῆς τήξεως τῶν τριῶν γνωστῶν νιτροανιλινῶν καταφαίνεται, ὅτι οἱ ὡς ἐρρήθη παρασκευασθέντες κίτρινοι κρύσταλλοι, ἂν ἀποτελοῦνται ἐκ νιτροανιλίνης, βεβαίως δὲν εἶναι οὔτε ἡ ὀρθο οὔτε ἡ παρὰ νιτροανιλίνη διότι, ἡ μὲν πρώτη τήκεται εἰς πολὺ ταπεινοτέραν, ἡ δὲ δευτέρα εἰς πολὺ ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν.

Ἡ γνωστὴ μ. νιτροανιλίνη ὁμῶς τήκεται εἰς θερμοκρασίαν πολὺ ὀλίγον ἀπέχουσαν τοῦ σημείου τῆς τήξεως τῆς ἐμῆς νιτροανιλίνης δὲν δύναμαι δὲ νὰ εἶπω μετὰ θετικότητος, ἂν ᾔνε καὶ ἡ αὐτὴ ἢ ὄχι πρὶν ἢ ἐπισταμένως ἐξετάσω αὐτὴν καὶ τὰ ἐκ ταύτης δι' ἀναγωγῆς παραγόμενα σώματα. Ἡ μικρὰ ποσότης, ἣν κατὰ τὸν ἄνω τρόπον παρεσκεύασα δὲν μὲ ἐξαρκεῖ δυστυχῶς ὅπως προσδιορίσω τὸ σημεῖον τῆς ζέσεως τοῦ σώματος τούτου, ὅπερ ἔχει προσδιορισθῆ ἐπακριβῶς (285° K.).

Ἐπιφυλάσσομαι λοιπὸν νὰ ἐξακολουθῆσω βραδύτερον τὰς ἐπὶ τούτου ἐρεύνας μου, ὅπως οὐ μόνον διασαφηνίσω, ἂν ἡ ἐμὴ νιτροανιλίνη ᾔνε ἢ αὐτὴ πρὸς τὴν γνωστὴν μ. νιτροανιλίνην, ἀλλὰ καὶ σπουδάσω τὴν ἐκ τοῦ ἐμοῦ δι-

s. 298) ἐργασίας δέχεται ἐν τῇ ὄργαν. αὐτοῦ χημεῖα διὰ τὴν μ. νιτροανιλίνην 114°. Ὁ Beilstein (Org. Chemie 235) ἀναφέρει τὸ ὑπὸ τοῦ Körner εὑρεθὲν (109,9) καὶ τὸ ὑπὸ τοῦ Hübnér (114°).

Ὁ Richter (Tabellen der Kohlenstoffverbindungen s. 99) δέχεται τρία σημεῖα τήξεως διὰ τὴν μετανιτροανιλίνην δηλ. 109, 9, 112 καὶ 114° K.

Ὁ Laubenheimer (Org. Chemie s. 665) ἀναφέρει μόνον 109, 9° K.

Ὁ Kekulé (Chemie der Benolderivate S. 147) ἀναφέρει μόνον 108° K.

Ὁ Gorup-Berauez (Organ. Chemie v. H. Ost. S. 496) δέχεται 114° K.

Περὶ τὸν θεωρῶ ν' ἀνασέρω ἐνταῦθα καὶ ἕτερα συγγράμματα ἐξ ὧν τὰ μὲν δέχονται ὡς σημεῖον τήξεως διὰ τὴν μετανιτροανιλίνην 119, τὰ δὲ 114, τὰ δὲ 112° K.

νιτροβενζελαίου δι' ἀναγωγῆς παραχθῆσομένην φετυ-
λενοδιαμίνην $C_6H_5(NH_2)_2$, ὅπως ὀρίσω, ἂν αὕτη διαφέρει
τῶν λοιπῶν τριῶν φετυλενοδιαμινῶν.

Πρὸς τούτοις ἐπιφυλάσσομαι νὰ σπουδάσω τὴν ἐπι-
τοῦ τετάρτου τούτου δινιτροβενζελαίου ἐπίδρασιν ὀξειδω-
τικῶν μέσων καὶ τὸ ἐκ ταύτης παραχθῆσομενον δινιτρο-
φενέλαιον, ἐπίσης δὲ καὶ τὴν ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ δινιτροβεν-
ζελαίου ἐπίδρασιν τῶν ἀλατογόνων καὶ τὰ ἐκ ταύτης
παραχθῆσομενα σώματα.

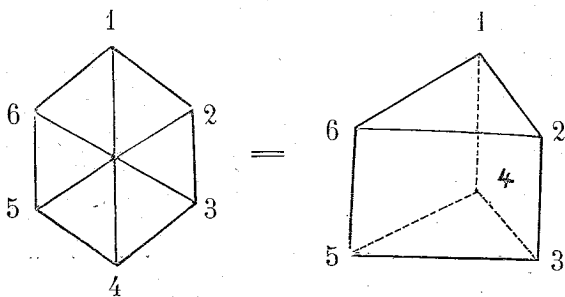
Ἐξ ἀπάντων ὅμως τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων καταφαί-
νεται σαφῶς, ὅτι, ἂν ὁ τύπος τοῦ *Kekulé* εἶνε ὀρθός, τότε ἡ
ἐπεξηγηματικὴ ὑπόθεσις περὶ τῆς μεταλλαγῆς τῶν μονάδων τῆς
συγγενείας μεταξὺ τῶν γειτνιαζόντων ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος
ἐν τῷ ἑξαγώνῳ δακτυλίῳ διὰ τῆς κινήσεως τῶν ἀτόμων
δὲν εἶνε ὀρθή.

Ἐξετάσομεν νῦν διὰ τίνος τύπου εἶνε δυνατὴ ἡ ἐξή-
γησις τετάρτου δινιτροβενζελαίου;

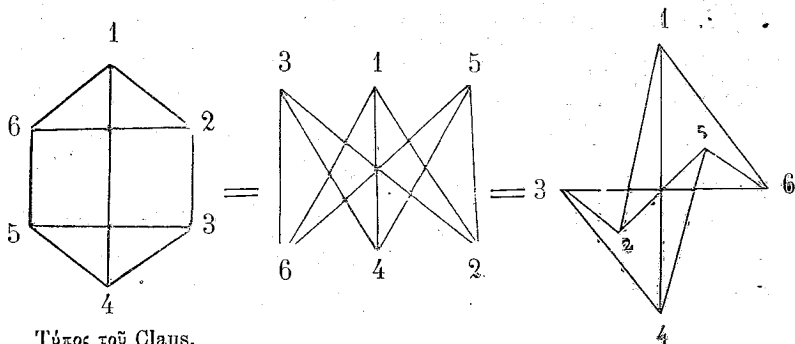
Ὡς ἐν σελίδι 6 τῆς πραγματείας ταύτης ἀνεφέρομεν,
κατὰ πέντε δυνατοὺς τρόπους δύνανται ν' ἀποτελέσωσι
σύνπλεγμα τὰ ἑξάτομα τοῦ ἄνθρακος μετὰ τῶν 6 ἀτόμων
τοῦ ὑδρογόνου εἰς τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἅπαντα τὰ ἄτο-
μα τοῦ ἄνθρακος νὰ δαπανῶσι πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον
τὰς τρεῖς μονάδας τῆς συγγενείας αὐτῶν, ν' ἀπομένῃ δὲ
ἐκάστῳ μία μονὰς συγγενείας ἐλευθέρα. Ἐκ τῶν πέντε
τύπων ἐκείνων (*) ὁ μὲν I (τοῦ *Kekulé*), μόνον δι' ἐξά-

(*) Ὡς ἐν σελίδι 18 ἐρρήθη, ὁ τύπος τοῦ *Kolbe* δύναται ν' ἀναχθῇ εἰς
τὸν τύπον V, ἐπίσης ὁ τύπος τοῦ *Meyer* εἶναι σχεδὸν ὁ αὐτὸς πρὸς τὸν τύπον V.
Περὶ δὲ τῶν τύπων II καὶ III οὐδὲν ἀναφέρομεν, διότι διὰ τούτων δὲν πλη-
ροῦνται ὁ ἀπαραίτητος ὅρος, ὅτι ἐν τῷ βενζελαίῳ τὰ 6 ἄτομα τοῦ H κέκηνται
τὴν αὐτὴν ἰκανότητα (ἴδε καὶ *Meyer* die Modernen Theorien der Che-
mie s. 226).

γώνου δύναται νὰ παρασταθῆ, ἐνῶ οἱ δύο τελευταῖοι δύ-
 νανται νὰ παρασταθῶσι καὶ διὰ τῶν ἐξῆς πολυεδρικῶν
 καὶ διαγωνίων σχημάτων :



Τύπος τοῦ Ladenburg.



Τύπος τοῦ Claus.

Ἀμέσως καταφαίνεται, ὅτι ὁ τύπος τοῦ Claus ἢ ὁ διὰ
 πενταέδρου παριστανόμενος δὲν ἐπιτρέπει τὴν ὑπαρξίν
 τρίτου δινιτροβενζελαίου, διότι εἶναι κατάδηλον ὅτι

$$1,2 = 1,6 \text{ καὶ } 1,3 = 1,5,$$

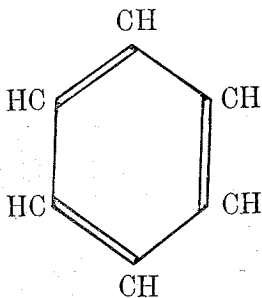
καθότι τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος 2, 3 καὶ 5, 6 κέκτανται
 ἀπέναντι τοῦ ἀτόμου 1 τὴν αὐτὴν σχέσιν· ἐπίσης δὲν ἐπι-
 τρέπει οὔτε τοῦ Ladenburg ὁ τύπος τὴν ὑπαρξίν τρίτου
 δινιτροβενζελαίου, καθότι τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος 2 καὶ 3

καὶ 6 καὶ 5 εὐρίσκονται ἀπέναντι τοῦ ἀτόμου 1 εἰς ἀνάλογον σχέσιν.

Οὔτε ἡ ὑπόθεσις ὁμῶς τοῦ Kolbe παραδεχομένου (ἴδε σελ. 18) ὅτι τὰ τρία ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου ἐν τῷ βενζελαίῳ (ἔστωσαν ταῦτα τὰ 1, 3 καὶ 2) ἔχουσιν ιδιότητες διαφόρους τῶν λοιπῶν τριῶν, ἐπιτρέπει τὴν ὑπαρξίν τετάρτου δινιτροβενζελαίου, διότι καὶ κατὰ τὴν ὑπόθεσιν τοῦ χημικοῦ τούτου εἶνε

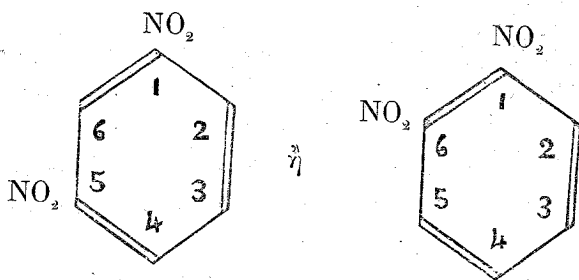
$$\begin{array}{l} 1,3 = 1,5 = 3,5 \\ \text{καὶ} \quad 1,2 = 1,4 = 1,6 \\ \text{καὶ} \quad 2,4 = 2,6 = 4,6 \end{array}$$

Δὲν ἀπομένει λοιπὸν ἑτέρα ὑπόθεσις πιθανότερα, εἰμὴ μόνον ἡ ἀρχικὴ τοῦ Kekulé, ὅτι δηλ. τὰ 6 ἄτομα τοῦ ἀνθρακος εἰσὶ μετὰ τῶν 6 ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου οὕτω πρὸς συμπλεγμένα, ὥστε τὰ ἄτομα ταῦτα τοῦ ἀνθρακος εἰσὶ μετ' ἀλλήλων ἐναλλάξ, ὅτε μὲν δι' ἀπλῆς ὅτε δὲ διὰ διπλῆς μονάδος συγγενείας δηλ.



Διὰ τοῦ τύπου τούτου ἐξηγεῖται μὲν ἡ ὑπαρξίς τετάρτου δινιτροβενζελαίου, ἀλλὰ μόνον ἂν δὲν ληφθῇ ὑπ' ὄψει ἡ δευτέρα ἐπεξηγηματικὴ ὑπόθεσις τοῦ Kekulé περὶ κινήσεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ τοῦ βενζελαίου, διότι

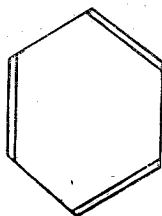
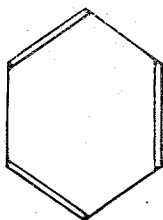
τότε τὸ ἔμὸν δινιτροβενζέλαιον θὰ εἶχε τὸν τύπον



ἂν ὑποθεθῇ ὅτι τὰ τρία γνωστὰ δινιτροβενζέλαια εἶναι τὰ 1, 2, 1, 3 καὶ 1, 4.

Καὶ θὰ ἐξηγεῖτο μὲν δι' αὐτοῦ τοῦ τρόπου ἡ ὑπαρξίς τετάρτου δινιτροβενζελαίου ἀλλὰ τότε ἔπρεπε κατ' ἀνάγκην νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι δύναται νὰ ὑπάρξῃ καὶ δεύτερον βενζέλαιον δηλ., ἂν τὸ βενζέλαιον ἔχη τὸν τύπον:

ἔπρεπε νὰ ὑπάρξῃ καὶ δεύτερον βενζέλαιον ἔχον τὸν τύπον :



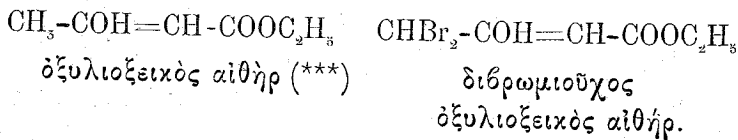
Ἐν ἄλλαις λέξεσιν, ἂν τὸ ἐν ὀνομασθῇ θετικὸν βενζέλαιον ἔπρεπε νὰ ἦνε γνωστὸν καὶ τὸ ἀρνητικὸν βενζέλαιον, ἐκεῖνο δηλ. ἐν ᾧ αἱ μονάδες τῆς συγγενείας αἱ συνδέονται τὰ 6 ἄτομα τοῦ ἄνθρακος μετ' ἀλλήλων εἰσὶ διατεταγμένα ἀνπιστρόφως.

Τῷ ὄντι δὲ δὲν εἶναι ἀπίθανος ἡ ὑπαρξίς δύο βενζε-

λαίων, ἡ δὲ παρατήρησις τοῦ V. Meyer (*) ὅτι καθαρότατον βενζέλαιον δι' ἀποστάξεως τῆς πίσεως τῶν λιθανθράκων παρασκευασθὲν κέκτηται ιδιότητας τινὰς **διαφόρους** τῶν τοῦ καθαροτάτου ἐκ βενζοϊκοῦ ἐξέως παρασκευασθέντος βενζελαίου, ὅτι δηλ. ἐνῶ τὸ πρῶτον ἐνοῦται μετὰ ἰζατίνης εὐκολώτατα, τὸ δεῦτερον δὲν ἐνοῦται κτλ., δύναται νὰ ἐξηγηθῆ, ὡς καὶ ὁ χημικὸς οὗτος φρονεῖ, διὰ τῆς ὑποθέσεως, ὅτι ἐν τῷ ἐκ πίσεως λιθανθράκων παρασκευαζομένῳ βενζελαίῳ ἐνέχονται δύο φυσικῶς καὶ χημικῶς ὅμοια σώματα διαφέροντα κατὰ τοῦτο, ὅτι τὸ πρῶτον (ἐκ πίσεως λιθανθράκων) τυγχάνει δραστικώτερον τοῦ δευτέρου (ἐκ βενζοϊκοῦ ὀξέος).

Ἐπιδοκιμασθέντα τὴν σημασίαν ἐπὶ τοῦ ἀντικειμένου τούτου κέκτηται καὶ ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῆς ὑδροκινόνης ὑπὸ τοῦ Wedel καὶ Geuter (**). Οἱ χημικοὶ οὗτοι ἐξ ὀξυλιοξεικοῦ αἰθέρος ἀναχωρήσαντες παρεσκεύασαν σῶμα συγγενὲς τῷ βενζελαίῳ ὡς ἐξῆς:

Ἐκ τοῦ ὀξυλιοξεικοῦ αἰθέρος παρεσκεύασαν διβρωμιούχον ὀξυλιοξεικὸν αἰθέρα

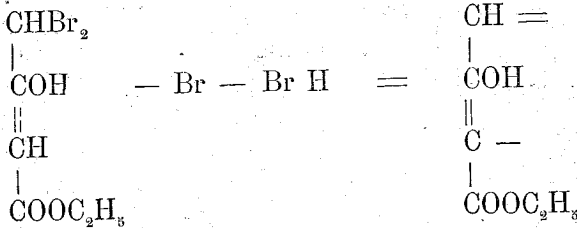


(*) Ueber Benzole verschiedenen Ursprungs Berichte der deutsch. Gesels. 15 s. 2893

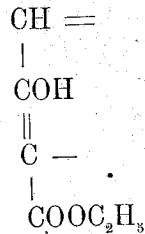
(*) Annal. 219 σελ. 71—129.

(*) Ἐν τῇ ἐργασίᾳ των ταύτη ἀνεφέρουσιν οἱ Wedel καὶ Geuther τί συνετέλεσεν, ὥστε νὰ πεισθῶσι περὶ τῆς μὴ ὀρθότητος τοῦ παλαιοῦ τύπου τοῦ ὀξυλιοξεικοῦ αἰθέρος $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{CH}_3$ καὶ νὰ προτιμήσωσιν ἀντ' αὐτοῦ τὸν ἐνταῦθα ἀναγραφόμενον.

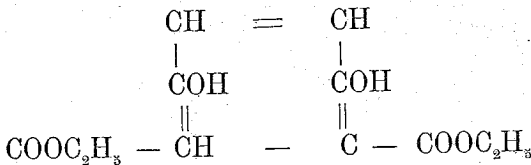
ἐπὶ τοῦ ὁποίου τῇ ἐπιδράσει μεταλ. Νὰ ἐγένετο ἡ ἐξῆς διάσπασις :



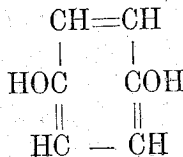
τὸ δὲ ὑπόλοιπον τοῦ μεθ' ἑνὸς μορίου ἑτέρου ὁμοίου ὑπολοίπου



ἠνώθη ὡς ἐξῆς :

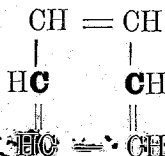


Τὸ σῶμα δὲ τοῦτο ὅπερ εἶνε ὁ Κινονυδροδιανθρακοξύλικος αἰθῆρ (Chinonhydrodicarbonsäure aether) εὐκόλως μεταβάλλεται δι' ἀντικαταστάσεως τῆς ρίζης COOC_2H_5 ὑπὸ H εἰς ὑδροκινόνην :

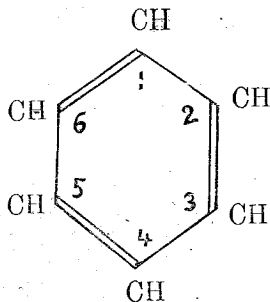


ἤτις δὲν εἶνε παράβενζέλαιον ἐν τῷ ἀντεκατεττάθῃσαν δύο ἄτομα Η ὑπὸ τῆς ρίζης (OH).

Ἐν τῷ τέλει τῆς ἐργασίας τοῦ ταύτης ὁ Geuther (*) ἐκ τῆς παρασκευῆς τῆς ὑδροκινόνης ἐξ ὀξυλιοξεικοῦ αἰθέρος νομίζει, ὅτι πρέπει νὰ γίνῃ διάκρισις τις ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἀπέναντι τοῦ Η ἰκανότητα τῶν διαφόρων ἀτόμων τοῦ ἀνθράκος ἐν τῷ βενζελαίῳ, ἐν ἄλλαις λέξεσιν ἐν τῷ τύπῳ τοῦ βενζελαίου



τὰ διαπαχύτερα ἰσοκείμενα ἀτομα τοῦ ἀνθράκος κέκτῃνται πιθανὸν ἀπέναντι ὑδρογόνου ἰκανότητα διαφέρουσιν ἐκείνης, ἣν τὰ λοιπὰ τέσσαρα ἄτομα κέκτῃνται δηλ. θὰ ἔχωμεν τότε ἐν τῷ ἑξαγώνῳ τύπῳ τοῦ βενζελαίου



τὰ ὑπὸ ἀριθ. 1 καὶ 4 (ἢ 2 καὶ 5 ἢ 3 καὶ 6) ἄτομα τοῦ ἀνθράκος μετὰ διαφορὰς ιδιότητος καὶ τότε εὐκόλως ἐξη-

(*) Σελ. 127 καὶ 128.

γείται ἡ ὕπαρξις τετάρτου δινιτροβενζελαίου, διότι κατὰ τὴν περίστασιν ταύτην (*)

$$1,2 = 1,6 \quad \text{ἀλλὰ οὐχὶ καὶ } 2,6.$$

δηλ. θὰ εἶχομεν τότε 5 σώματα παραγόμενα ἐκ βενζελαίου δι' ἀντικαταστάσεως τῶν δύο ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ δύο μονοδυνάμων στοιχείων ἢ ριζῶν.

1 ^{ον}	1,2 (= 1,6 = 3,4 = 4,5)
2 ^{ον}	2,3 (= 5,6)
3 ^{ον}	1,3 (= 1,5 = 2,4 = 4,6)
4 ^{ον}	2,5 (= 3,6)
5 ^{ον}	1,4

Καὶ ἐπομένως θὰ ἐξηγεῖτο εὐκόλως καὶ διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἡ ὕπαρξις τετάρτου δινιτροβενζελαίου.

Περαίνων τὴν περιγραφὴν τῆς ἐργασίας μου ταύτης καθιστῶ γνωστόν, ὅτι ἐλπίζω προσεχῶς ὅπως δυνηθῶ νὰ δημοσιεύσω συνέχειαν τῶν ἐπὶ τοῦ σπουδαιοτάτου τούτου θέματος ἐργασιῶν μου, καθότι ἡ δημοσίευσις αὕτη τὰ μέγιστα θέλει ἐπιρρεάσει τὴν ἐν τῇ χημείᾳ τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων δεσπόζουσαν νῦν θεωρίαν τοῦ διακεκριμένου χημικοῦ καὶ μεγατίμου διδασκάλου μου Kekulé περὶ τῆς συστάσεως τοῦ πυρῆνος τοῦ βενζελαίου.

(*) Ἄν δηλ. τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος 1 καὶ 4 διαφέρουσι τῶν λοιπῶν τεσσάρων.