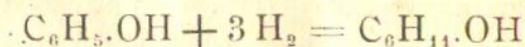


γόνου. Τὸ προϊὸν τῆς ὑδρογονώσεως συλλέγεται εἰς φιάλην διηθήσεως ψυχομένην διὰ πάγου καὶ συνδεομένην πρὸς ἑτέραν τοιαύτην, ψυχομένην ἐπίσης καὶ περιέχουσαν ὀλίγον αἰθέρα.

Μετὰ 3 ὥρας ἡ φαινόλη ἔχει ἑξατμισθῆ τελείως καὶ διέλθη διὰ τοῦ καταλύτου.

Ἡ συσκευὴ ἀφίεται πρὸς ψῦξιν εἰς ἤρεμον ρεῦμα ὑδρογόνου, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τῶν δύο ὑποδοχέων. Τὸ περιεχόμενον τούτων παραλαμβάνεται δι' ὀλίγον αἰθέρος εἰς μικρὸν σταγονομετρικὸν χωνίον, ἀναδεύεται μὲ 10 κ. ἑ. διαλύματος NaOH 50 % πρὸς ἀπομάκρυνσιν μὴ ὑδρογονοφθείσης φαινόλης, ἀποχύνεται ἀπὸ τοῦ φαινολικοῦ νατρίου, ὅπερ ἐκπλύνεται δι' αἰθέρος, ἀπομακρύνονται μικρὰ ποσὰ σχηματισθείσης κυκλοεξανόνης δι' ἀναδέυσεως μὲ διάλυμα NaHSO₃ 40 %, ξηραίνεται δι' ὀλίγου ἀνθρακικοῦ καλίου καὶ κλασματοῦται μετὰ τὴν ἑξάτμισιν τοῦ αἰθέρος.

Κατ' ἀρχὰς μετὰ τοῦ αἰθέρος ἀποστάζει ὀλίγον κυκλοεξάνιον, ἀλλ' ἀνυψουμένης τῆς θερμοκρασίας εἰς 160 — 161°, διὰ θερμάνσεως μὲ ἀπ' εὐθε ας φλόγα, ἀποστάζει καθαρὰ κυκλοεξανόλη ὡς ἄχρουν ὑγρόν. Ἀπόδοσις 18—20 γρ. (75 % τῆς θεωρητικῆς).



Διὰ τῆς αὐτῆς συσκευῆς δύναται νὰ ἐπιτελεσθῆ καὶ ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ βενζολίου πρὸς *κυκλοεξάνιον*. Τὸ βενζόλιον θερμαίνεται ἐν ὑδρολούτρῳ εἰς 26—28°. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἐργασίας ἀπομακρύνεται τὸ ἐνυπάρχον ἀναλοιῶτον βενζόλιον δι' ἀτμίζοντος H₂SO₄ ἐνέχοντος 10 % SO₃. Β. ζ. τοῦ κυκλοεξανίου 81°.

41. ΒΟΡΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΝ (ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟΝ ΠΙΝΕΝΙΟΝ)

300 γρ. τερεβινθελαίου τῆ προσθήκη 1,5 γρ. μεταλλικοῦ νατρίου ἀποστάζονται ἐκ κλασματῆρος μετὰ σφαιρῶν ἢ φιάλης μετ' ἐπιθέματος κλασματικῆς ἀποστάξεως καὶ συλλέγεται τὸ μεταξὺ 153 καὶ 161° ἀποστάζον κλάσμα, ἀποτελούμενον σχεδὸν ἐκ καθαροῦ πινενίου. (Πρὸς ἀπομάκρυνσιν τυχὸν ἀναλλοιώτου νατρίου, ἀπομείναντος ἐν τῷ κλασματῆρι, ἐκπλύνεται οὗτος μετὰ τὴν ἀπόσταξιν διὰ μικρᾶς ποσότητος ἀλκοόλης). Πρὸς παρασκευὴν τοῦ ὑδροχλωρικοῦ πινενίου κορέννυται τὸ ἀπόσταγμα ὑπὸ ἀνακίνησιν διὰ *τελείως ξηροῦ* ὑδροχλωρίου, ἀποφεύγεται δὲ κατὰ τὴν ὅλην ἐργασίαν ἡ ἐπίδρασις τῆς ὑγρασίας. Πρὸς τοῦτο φέρεται ἐντὸς φιάλης 500 κ. ἑ. μετὰ πώματος τετράκις διατρήτου, διὰ τῶν ὀπῶν τοῦ ὁποίου διέρχονται: α') σωλὴν χρησιμεύων διὰ τὴν διο-

χέτευσιν τοῦ ἀερίου, φθάνων μέχρι τοῦ πυθμένος, β') ἀναδευτήρ Witt, γ') θερμομέτρον καὶ δ') ἀπαγωγὸς σωλῆν μετὰ σωλῆνος CaCl_2 .

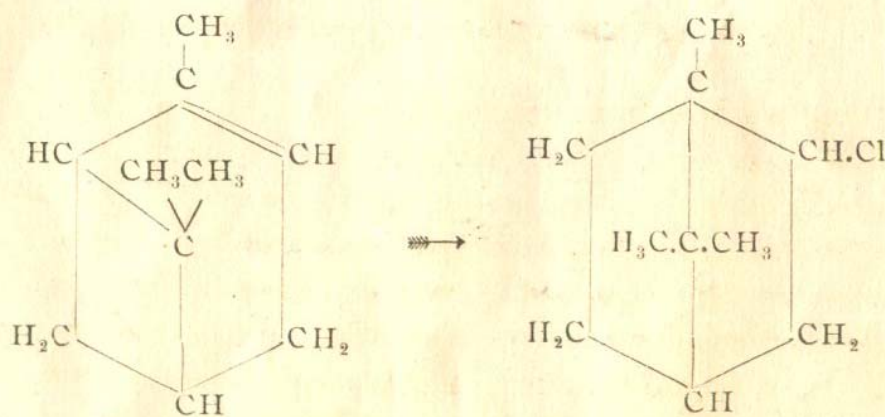
Πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἀερίου HCl φέρονται ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης 300 γρ. NaCl καὶ ψυχρὸν μίγμα 300 κ. ἑ. πυκνοῦ H_2SO_4 καὶ 90 κ. ἑ. ὕδατος. Ἡ φιάλη πωματίζεται διὰ δις διατροῆτου πώματος, φέροντος ἀπαγωγὸν καὶ ἀσφαλιστικὸν σωλῆνα. Δι' ἡπίας θερμάνσεως ἐκλύεται HCl , ὅπερ ξηραίνεται διερχόμενον διὰ δύο πλυντροῖδων περιεχουσῶν πυκνὸν θεικὸν ὀξύ.

Τὸ ρεῦμα τοῦ ὑδροχλωρίου κανονίζεται ὁμαλόν, ὥστε νὰ ἀπορροφᾶται ἐντελῶς ὑπὸ τοῦ τερεβινθελαίου, ἢ δὲ θερμοκρασία διατηρεῖται σταθερὰ διὰ ψύξεως εἰς $15 - 20^\circ$. Μετὰ 3 — 4 ὥρας δὲν ἀπορροφᾶται πλέον ὑδροχλωρίον καὶ ἡ μᾶζα ἔχει καταστῆ ἤδη παχύρουτος. Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ψύχεται ἐπὶ 2—3 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν -10 ἕως -15° , τὸ δὲ ἀποβληθὲν ὑδροχλωρικὸν πινένιον διηθεῖται διὰ χωνίου πορσελλάνης φέροντος ἡθμὸν ἐξ ὑφάσματος καὶ πιέζεται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ. Λαμβάνονται οὕτως 120 γρ.

Δι' ἀφέσεως καὶ ψύξεως ἀποχωρίζονται ἐκ τοῦ ἀλμολοίπου 20 ἀκόμη γραμμάρια ὑδροχλωρικοῦ πινενίου.

Τὸ οὕτω ληφθὲν ἀκάθαρτον προϊόν τήκεται μετὰξὺ $108 - 110^\circ$. Πρὸς καθαρισμὸν διαλύεται ἐν θερμῷ εἰς 60—70 κ. ἑ. ἀλκοόλης, τὸ δὲ ὑγρὸν ψύχεται μέχρι θερμοκρασίας -5° . Τὸ ἀποχωρισθὲν ὑδροχλωρικὸν πινένιον διηθεῖται, ἐκμυζᾶται καὶ ξηραίνεται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἀπόδοσις 115—120 γρ.

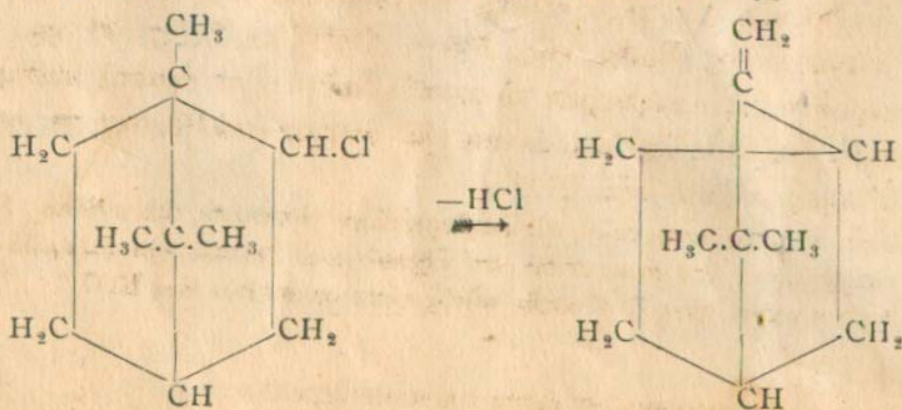
Τελείως καθαρὸν παρασκεύασμα, τηχόμενον εἰς 131° , τὸ ὁποῖον ἐπὶ μακρὸν διατηρεῖται ἀναλλοίωτον, λαμβάνεται δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Κατὰ τὴν τοιαύτην ὁμως μέθοδον μεγάλα ποσὰ ὑδροχλωρικοῦ πινενίου ἀπόλλυνται.



42. ΚΑΜΦΕΝΙΟΝ

190 γρ. φαινόλης και 75 γρ. KOH θερμαίνονται ἐντὸς σφαιρικῆς φάλης ἐξ ὑάλου Ἰένης 400 κ. ἔ. χωρητικότητος, μέχρις οὗ ἡ μάζα ρευστοποιηθῆ. Ἀμέσως κατόπιν ἡ φιάλη συνδέεται μετὰ θερμομέτρου καὶ ψυκτῆρος καὶ διὰ προσεκτικῆς θερμάνσεως ἀποστάζεται τὸ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματιζόμενον ὕδωρ (μετὰ μικρᾶς ποσότητος φαινόλης). Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος καὶ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας εἰς 180°, διακόπτεται ἡ περαιτέρω θέρμανσις καὶ τὸ προϊόν ἀφίεται νὰ ψυχθῆ ὀλίγον, μεθ' ὃ προστίθενται 100 γρ. ὕδροχλωρικοῦ πινενίου. Νῦν τὸ τῆγμα θερμαίνεται μετὰ καθέτου ψυκτῆρος καὶ διατηρεῖται ἐν βρασμῷ ἐπὶ 2—3 ὥρας· μετὰ ταῦτα τὸ σχηματισθὲν καμφένιον ἀποστάζεται βραδέως (150—160°), ἐν ᾧ κατόπιν, ἀνυψουμένης τῆς θερμοκρασίας εἰς 180°, ἀποστάζει φαινόλη. Ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται ὅταν μέρος τοῦ ἀποστάγματος διαλύεται διαυγῶς εἰς νατρώρουμα. Τὸ ἀπόσταγμα ἀναταράσσεται μεθ' ὕδατος καὶ εἶτα ἀραιοῦ νατροορύμματος, ὅποτε τὸ καμφένιον στερεοποιεῖται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν (ταχύτερον διὰ ψύξεως διὰ πάγου). Διηθεῖται, ἐκπλύνεται διὰ παγωμένου ὕδατος καὶ τήκεται διὰ θερμάνσεως ἐπ' ἀτμολούτρου ἐντὸς μικρᾶς φιάλης. Τὸ ὑγρὸν ἤδη καμφένιον ἀποχωρίζεται ἀπὸ τῶν μικρῶν ποσοτήτων τοῦ ὕδατος, ξηραίνεται διὰ θερμάνσεως ἐπ' ἀτμολούτρου μετὰ CaCl₂, ἀποχύνεται ἀπ' αὐτοῦ καὶ ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν, ἐκ φιάλης συνδεομένης μετ' ἐπιθέματος ἀποστάξεως. Ἐκ τοῦ ἀκαθάρτου προϊόντος (65—72 γρ.) ἀποστάζει τὸ κύριον μέρος (55—60 γρ.) μεταξὺ 155 καὶ 160° καὶ κατὰ τὴν ψύξιν στερεοποιεῖται εἰς ἀχρόους κρυστάλλους, β. τήξ. 42—43°.

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα φαινόλη (ἣτις εὑρίσκεται ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὰ ἀλκαλικά ὑγρά) ἀποχωρίζεται δι' HCl καὶ παραλαμβάνεται δι' ὀλίγον αἰθέρος. Τὸ ἐκχύλισμα ξηραίνεται διὰ CaCl₂ καὶ μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος ἀποστάζεται ἡ φαινόλη εἰς 180—183°. Ἀπόδοσις 150—160 γρ.



Ἡ κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον κατεργασία τοῦ ὑδροχλωρικοῦ πινενίου σκοπὸν ἔχει τὴν ἐκ τούτου ἀπόσπασιν HCl πρὸς μετατροπὴν εἰς καμφένιον. Ὡς ὕλαι, ἀποσπῶται HCl , δύνανται ἐπίσης νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ἀμμωνία καὶ ἀμῖναι ὑπὸ πίεσιν, ἀλκοολικὸν διάλυμα ὀξεικοῦ νατρίου, κινολίνη κ.τ.λ.

43. ΙΣΟΒΟΡΝΕΟΛΗ

Μίγμα 2,5 γρ. πυκνοῦ H_2SO_4 καὶ 2,5 γρ. ὕδατος προστίθεται εἰς διάλυμα 50 γρ. καμφενίου εἰς 125 γρ. ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ τὸ προϊόν θερμαίνεται ὑπὸ ἀνακίνησιν 2—3 ὥρας ἐπ' ἀτμολούτρου. Κατ' ἀρχὰς τὸ ὑγρὸν εἶνε χωρισμένον εἰς δύο στοιβάδας, κατὰ τὴν θέρμανσιν ὁμοῦς ἀναμιγνύονται αὐταί.

Ἐκ τοῦ οὕτω προκύψαντος ἀσθενῶς ἐρυθροποῦ διαλύματος ἀποβάλλεται ὁ σχηματισθεὶς ἐσθῆρ (*ὀξική ἰσοβορνεόλη*) τῇ προσθήκῃ ὕδατος, χωρίζεται ἀπὸ τὸ ὄξιον ὑγρὸν ἐν διαχωριστικῇ χοάνῃ, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ξηραίνεται διὰ CaCl_2 . Δι' ἐκχυλίσεως τῆς ὕδατικῆς στοιβάδος δι' αἰθέρος δύνανται νὰ ληφθῆ μικρὸν εἰσέτι ποσὸν ὀξικῆς ἰσοβορνεόλης.

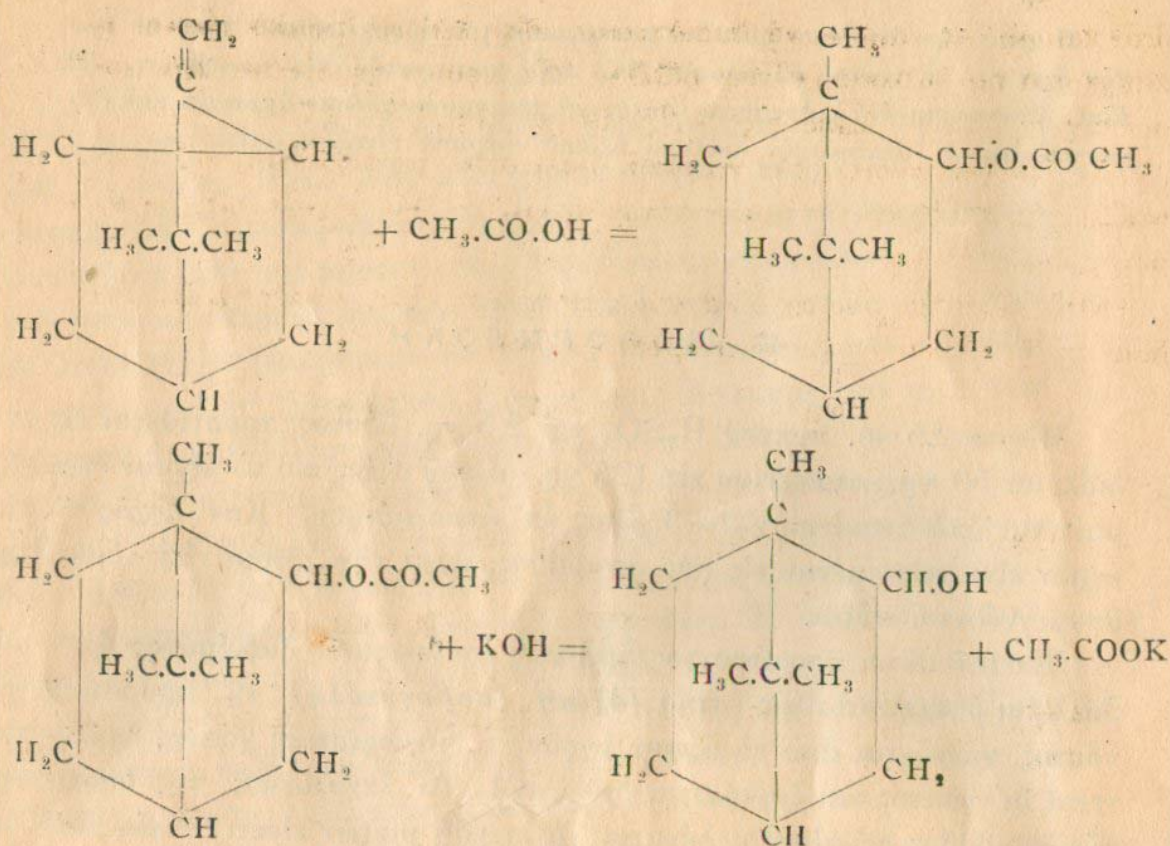
Τὸ προϊόν (65 γρ. = 90 % τοῦ θεωρητικοῦ) ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν ἐν κενῷ. Ὑπὸ πίεσιν 12 χιλιοστ. ἀποστάζουν μέχρις 95° μικρὰ ποσὰ καμφενίου κυρίως, ἡ δὲ ὀξική ἰσοβορνεόλη ἀποστάζει μεταξὺ 95 — 103° (τὸ κύριον μέρος μεταξὺ 100 — 102°). Ἀπόδοσις 60—62 γρ. Β. ζέσ. 102° (12 χμ.).

Πρὸς μετατροπὴν εἰς *ἰσοβορνεόλην* θερμαίνεται ἐπ' ἀτμολούτρου μέχρι βρασμοῦ ἐν φιάλῃ μετὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐπὶ ὥραν διάλυμα 50 γρ. ὀξικῆς ἰσοβορνεόλης εἰς 80—90 γρ. ἀλκοόλης μετὰ 20 γρ. KOH .

Τὸ διάλυμα κατόπιν χύνεται εἰς ψυχρὸν ὕδωρ, ὅποτε ἡ ἰσοβορνεόλη ἀποχωρίζεται ὡς ἀσθενῶς κιτρίνη ἡμίρρευστος μᾶζα, μεταβαλλομένη εἰς λευκὴν κρυσταλλικὴν δι' ἀναδεύσεως ἐπὶ δίωρον. Οἱ κρυσταλλοὶ διηθοῦνται διὰ τῆς ἀντλίας, πιέζονται καὶ ξηραίνονται ἐπὶ πορώδους πορσελλάνης. Βαθμ. τήξ. 203 — 205° . Ἀπόδοσις 40 γρ. Διὰ τὴν μετατροπὴν εἰς καμφουρὰν τὸ προϊόν τοῦτο εἶνε ἀρκετὰ καθαρὸν.

Καθαρὰ ἰσοβορνεόλη λαμβάνεται δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Βαθμ. τήξ. 212° .

Ἡ μετατροπὴ τοῦ καμφενίου εἰς ἰσοβορνεόλην γίνεται εἰς δύο στάδια : Πρῶτον διὰ κατεργασίας τοῦ καμφενίου μετ' ὀξεικοῦ καὶ θεικοῦ ὀξέος λαμβάνεται ἡ ὀξική ἰσοβορνεόλη, εἶτα δ' ὁ ἐσθῆρ οὗτος σαπωνοποιεῖται διὰ KOH .



44. ΚΑΜΦΟΥΡΑ

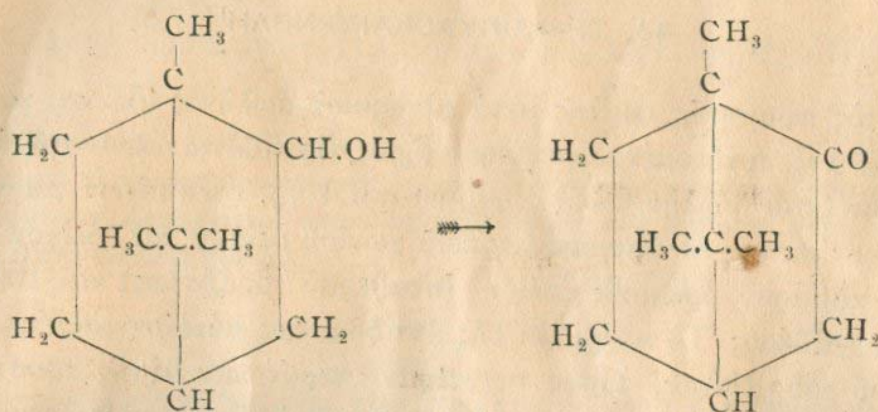
30 γρ. ισοβορνεόλης, β. τ. 203 — 205°, προστίθενται κατά μικρά ποσά και εντός 20 — 30 λεπτῶν εἰς θερμοκρασίαν 20 — 25° εἰς μίγμα 60 γρ. HNO₃ (εἶδ. β. 1,4) καὶ 12 γρ. ἀτμίζοντος HNO₃ (εἶδ. β. 1,5) ὑπὸ ἀνάδευσιν καὶ ψύξιν, καθόσον κατὰ τὴν προσθήκην τῆς ισοβορνεόλης ἀνυψοῦται ἡ θερμοκρασία ὑπὸ ἐκλυσιν νιτρῶδων ἀτμῶν. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ὀξειδώσεως ἀποχωρίζεται ὡς ἐλαιῶδες στρώμα ἢ μετὰ νιτρικοῦ ὀξεῖος ἔνωσης τῆς καμφοῦρας. Ἡ ἀνάδευσις τοῦ προϊόντος ἐξακολουθεῖ ἐπὶ 30—40 εἰσέτι λεπτά. Μετὰ ταῦτα χύνεται ὀλίγον κατ' ὀλίγον εἰς πάγον, ὅποτε ἀποβάλλεται ὡς λευκὴ μᾶζα ἢ καμφοῦρά, ἣτις διηθεῖται καὶ ἐκπλύνεται δι' ὀλίγον παγωμένου ὕδατος.

Τὸ ἀκάθαρτον προϊόν τήκεται περὶ τοὺς 168° καὶ περιέχει ἀκόμη ὀξεῖδια ἀζώτου. Πρὸς καθαρισμὸν προστίθεται ἀραιὸν διάλυμα 3—5 γρ. NaOH καὶ 4—5 γρ. KMnO₄ ἐν ὕδατι καὶ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν δι' ὕδρατμῶν. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως ἡ καμφοῦρά στερεοποιεῖται ἐν μέρει καὶ ἐντὸς τοῦ σωλῆνος τοῦ ψυκτῆρος (ὁ ὁποῖος πρέπει πρὸς ἀποφυγὴν ἐμφράξεως νὰ εἶνε ἀρκετὰ εὐρὺς) καὶ εἶνε ἀνάγκη

ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν νὰ διακόπτεται αὕτη καὶ νὰ ἀπομακρύνεται ἡ καμφορὰ διὰ μακρᾶς υἰαλίνης ράβδου. Τὸ προϊόν ξηραίνεται ἐπὶ πορῶδους ἀργίλλου. Ἀπόδοσις 24 γρ. Βαθμ. τήξ. 172—173°.

Δι' ἐξουδετερώσεως τοῦ νιτρικοῦ διαλύματος μὲ ἄσβεστον καὶ ἀποστάξεως μεθ' ὕδατιμῶν λαμβάνονται ἀκόμη 2,5 γρ. καμφορᾶς, τηκόμενης ὅμως εἰς 169—170°.

Καθ' ὅλας τὰς ἀνωτέρω ἐργασίας πρέπει ἡ ψύξις νὰ εἶνε καλή, δεδομένου ὅτι ἡ καμφορὰ ἐξαχνοῦται εὐκόλως.



Ὡς ὀξειδωτικά μέσα, ἐκτὸς τοῦ HNO_3 , δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν χλωρίον, ὑποχλωριῶδες νάτριον, χρωμικὸν ὄξύ, KMnO_4 κλπ.

45. ΒΕΝΖΙΔΙΝΗ

9,2 γρ. ὕδραζωβενζολίου διαλύονται εἰς ὅσῳ τὸ δυνατόν μικροτέραν ποσότητα αἰθέρος καὶ προστίθενται στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς 100 κ. ἑ. μίγματος ἴσων ὀγκῶν πυκνοῦ HCl καὶ ὕδατος ὑπὸ ψύξιν διὰ πάγου. Ἐκ τοῦ μίγματος ἀποβάλλεται ἡ ὑδροχλωρικὴ βενζιδίνη· προστίθενται 50 κ. ἑ. πυκνοῦ HCl καὶ μετὰ ἡμίωρον ἄφρασιν διηθεῖται καὶ ἐκπλύνεται δι' ἀραιοῦ HCl καὶ εἶτα δι' αἰθέρος. Ἀπόδοσις 9—10 γρ. Ἀνακρυστάλλωσις ἐκ θερμοῦ ὕδατος τῇ προσθήκῃ (μετὰ μερικὴν ψύξιν) ὀλίγου πυκνοῦ HCl .

Πρὸς παρασκευὴν τῆς ἐλευθέρου βάσεως διαλύεται ἐν θερμῷ τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας ἐν ὕδατι, τῇ προσθήκῃ καὶ μικρᾶς ποσότητος ἀραιοῦ HCl , ψύχεται τὸ διάλυμα, τὸ ὁποῖον δὲν πρέπει νὰ εἶνε πολὺ πυκνόν, ταχέως εἰς 15—20' καὶ προστίθεται μικρὰ περίσσεια πυκνοῦ διαλύματος NaOH . Ἀποβάλλεται τότε ἡ ἐλευθέρου βενζιδίνη εἰς κρυσταλλικὴν μορφήν, διηθεῖται καὶ ἐκπλύνεται δι' ὕδατος.