

ΠΕΡΙ ΤΙΝΩΝ
ΑΜΙΔΟΑΚΕΤΥΛΕΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ
ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΕΠ' ΑΥΤΩΝ

Υ Π Ο

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΟΥ
ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΟΥ

Κ Α Ι

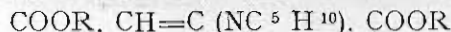
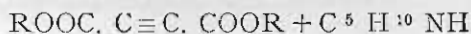
ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΚΑΠΑΤΟΥ
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ

Α'. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ *

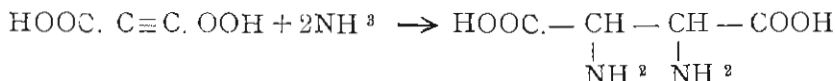
Όλαι σχεδόν αἱ βάσεις πρωτοταγεῖς ἢ δευτεροταγεῖς ἐπιδρῶν ἐπὶ τῶν ἀκετυλενικῶν ἐνώσεων, εἰς τὸν τριπλοῦν δεσμὸν δίδουσαι προϊόντα προσθήκης. Ἡ ἐπίδρασις αὕτη εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα, ὅταν ἀμέσως μετὰ τὸν τριπλοῦν δεσμὸν εἶναι μία ρίζα ἠλεκτραρνητικῆ. Τὸ προπολιτικὸν Νιτρίλιον ἐπὶ παραδείγματι ὡς ἔχον μίαν ἠλεκτραρνητικὴν ρίζαν μετὰ τὸν τριπλοῦν δεσμὸν δίδει μετὰ πιπεριδίνης ἀμέσως, ἀκόμη καὶ εἰς αἰθερικὸν διάλυμα β πιπεριδοακυλικὸν Νιτρίλιον ¹.



Ἀντιθέτως οἱ αἰθέρες τοῦ ἀκετυλενοδικαρβονικοῦ ὀξέος διὰ νὰ δώσουν προϊόντα προσθήκης πρέπει νὰ θερμανθῶσι εἰς 100°².



Τὸ ἀκετυλενοδικαρβονικὸν ὄξύ HOOC · C ≡ C · COOH ὡς ἔχον ἐκὰτέρωθεν τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ δύο ἰσχυρῶς ἠλεκτραρνητικὰς ρίζας δοῦν ζωηρότατα μετὰ τῶν ἀμινῶν. Ἡ ἀμμωνία ἀέριος διοχετευομένη εἰς αἰθερικὸν διάλυμα ἀκετυλενοδικαρβονικοῦ ὀξέος δίδει ἀμέσως ἕζημα ἐκ διαμιναιθανίου δικαρβονικοῦ ὀξέος, λευκὸν κρυσταλλικὸν ὑπὸ ἔκλυσιν θερμότητος.



Ἡ ἀνιλίνη, τολουϊδίνη, κινολεΐνη, πυριδίνη, δροῦν ἀναλόγως. Ἐὰν ὁμως ἀπομακρύνωμεν τὰς ἠλεκτραρνητικὰς ομάδας καὶ πειραματισθῶμεν ἐπὶ σωμάτων οὐδετέρων, ἐπὶ τῶν ἐστέρων τοῦ δικαρβονικοῦ ἀκετυλενικοῦ ὀξέος ἐπὶ παραδείγματι, λαμβάνοντες ὁμως πάντοτε ὠρισμένας προφυλάξεις, τότε δυνάμεθα νὰ λάβωμεν οὐχὶ προϊόντα προσθήκης ἐπὶ τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, ἀλλὰ προϊόντα ἀντικαταστάσεως. Ὁ Moureu καὶ Bonghrand ³ δι' ἐπίδρασεως ἀμμωνίας ἐπὶ ἀκετυλενοδικαρβονικοῦ μεθυλιοῦ ἔλαβον τὴν βουτινοδιαμιδίνην.

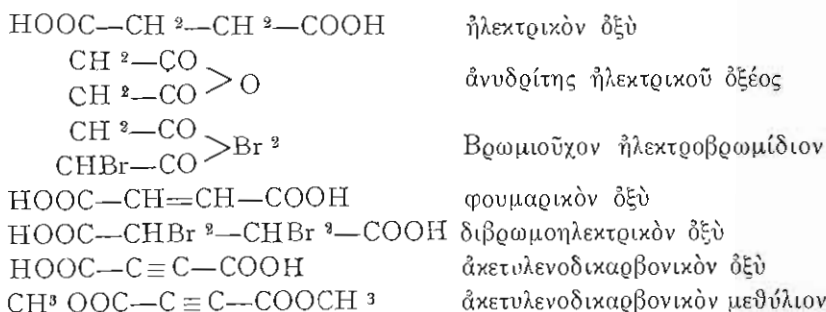


* Ἐργαστήριον Γενικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Καθηγητῆς Τ. Καρανάσης.

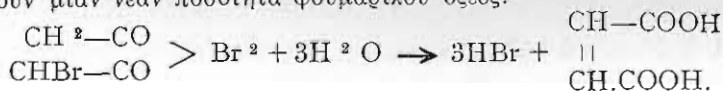
Δι' επιδράσεως διαιθυλαμίνης (C² H⁵)² NH λαμβάνομεν, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, ἐπίσης προϊόντα ἀντικαταστάσεως διατηρουμένου ἐλεύθερου τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ.

Β'. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀκετυλενοδικαρβονικοῦ μεθυλίου ἐκκινήσαμεν ἐκ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος ἀκολουθήσαντες τὴν ἐξῆς σχηματικὴν σειρὰν ἀντιδράσεων.



Ὁ ἀνυδρίτης τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος παρεσκευάσθη διὰ PCl⁵, τὸ δὲ βρωμιούχον ἠλεκτροβρωμίδιον διὰ κατεργασίας 100 μ. ἀνυδρίτου, 12 μ. ξηροῦ ἐρυθροῦ φωσφόρου καὶ 400 μ. ξηροῦ βρωμίου⁴ Τὸ λαμβανόμενον προϊόν ἄνευ ἄλλης κατεργασίας διαλύεται εἰς τὴν αὐτὴν ποσότητα ζέοντος ὕδατος μετὰ προσοχῆς, ἀποχρωματίζομεν διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος, διηθοῦμεν, ψύχομεν καὶ λαμβάνομεν τὸ φουμαρικὸν ὀξὺ. Τὰ ἀλμυρὰ ὕδατα ἐξατμιζόμενα δίδουν μίαν νέαν ποσότητα φουμαρικοῦ ὀξέος.



Ἡ βρωμίωσις τοῦ φουμαρικοῦ ὀξέος εἶναι λίαν ἀπλὴ καὶ ἐγένετο συμφώνως πρὸς τὴν μέθοδον τοῦ Michael⁵. Εἰς μακροῦλαιμον φιάλην τοῦ ἐνὸς λίτρου, θερμαίνομεν μετὰ προηγουμένην σύντηξιν τῆς φιάλης, εἰς ζέον ἀτμόλουτρον 150 γρ. φουμαρικοῦ ὀξέος ξηροῦ καὶ κωνιοποιημένου μετὰ 230 βρ. βρωμίου (θεωρ. 207 γρ.) καὶ 150 κ.ε. ὀξικοῦ ὀξέος. Μετὰ παρέλευσιν 2—3 ὥρων ἡ βρωμίωσις λαμβάνει τέλος. Μετὰ τὴν ψύξιν, ἀνοίγομεν τὴν φιάλην. Ἐνίστε παρατηρεῖται μικρὰ πίεσις τοῦ ὑδροβρωμικοῦ ὀξέος. Τὸ λαμβανόμενον προϊόν διηθεῖται, πλύνεται δι' ὀξικοῦ ὀξέος, κατόπιν δι' ὕδατος καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα.

²Απόδοσις 85 %.

Δι' ἀφαιρέσεως δύο μορίων ὑδροβρωμίου ἐκ τοῦ διβρωμοηλεκτρικοῦ ὀξέος λαμβάνομεν κατόπιν τὸ ἀκετυλενοδικαρβονικὸν ὀξὺ. Διὰ τὴν παρασκευ-

ην τούτου ἠκολουθήσαμεν τὴν μέθοδον τοῦ Bandrowsky ⁶ ἣτις ἐμελετήθη ἐπίσης καὶ ὑπὸ τοῦ Baeyer ⁷. Πρὸς τοῦτο λαμβάνομεν θερμὸν διάλυμα 138 γρ. (1½ μόριον) διβρωμοηλεκτρικοῦ ὀξέος εἰς 200 κ. ἑ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, εἰς φιάλην μετὰ καθέτου ψυκτῆρος. Ἄφ' ἑτέρου παρασκευάζομεν ἀλκοολικὸν διάλυμα κανστικοῦ καλίου, σχεδὸν κεκορεσμένον (22 % ΚΟΗ) περιέχον 112 γρ. ΚΟΗ εἰς 500 κ.ἑ. διὰ τὸν κορεσμὸν 2 ὁμάδων ὀξέος καὶ ἀπομάκρυνσιν 2 ΗΒr.

Τὸ ἥμισυ τοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος τοῦ ΚΟΗ χύνεται ταχέως εἰς τὸ διβρωμηλεκτρικὸν ὄξύ, ὅπερ προξενεῖ μίαν ζωηράν ἀντίδρασιν (ἔξου· δετέρωσις τῶν δύο ὁμάδων ὀξέος) ἢ δὲ προσθήκη τοῦ ἑτέρου γίνεται λίαν βραδέως. Εἰς τὸ τέλος θερμαίνομεν ἐπὶ ἓν τέταρτον τῆς ὥρας καὶ ἔξε· τάζομεν ἂν τὸ διάλυμα εἶναι ὄξιον ἢ ἀλκαλικὸν διὰ χάφτου ἠλιотροπίου. Τελικῶς πρέπει νὰ ἔχωμεν μίαν ἀντίδρασιν ἐλαφρῶς ἀλκαλικήν. Ἡ διάρ· κεια καθ' ἣν πρέπει νὰ κρατήσωμεν ἓν βρασμῶ τὸ ὑγρὸν δέον νὰ εἶναι περίπου δύο ὥραι. Τὴν ἐπομένην λαμβάνομεν ἴζημα λευκόν, τὸ ὁποῖον ξη· ραίνομεν εἰς τὸν ἀέρα. Εἶναι τοῦτο τὸ ἄλας τοῦ καλίου τοῦ ἀκετυλενοδικαρ· βονικοῦ ὀξέος $\text{COOK} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOK}$ ἀναμειγμένον διὰ ΚΒr. Ζυγίζει 220—230 gr.

Τὸ οὐδέτερον ἄλας τοῦ ὀξέος πρέπει νὰ γίνῃ ὄξιον $\text{COOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOK}$. Πρὸς τοῦτο διαλύομεν 220 γρ. εἰς 200 κ. ἑ. ὕδατος καὶ εἰς τὸ διάλυμα ψυχθὲν διὰ πάγου προσθέτομεν 30 κ. ἑ. θειϊκοῦ ὀξέος 52 % . Κατὰ τὴν προσθήκην ταύτην δὲν πρέπει νὰ ἐκλυθῇ παρὰ ἐλάχιστον διοξει· διον τοῦ ἄνθρακος. Μετὰ μίαν ὥραν διηθοῦμεν τὸ ὄξιον ἄλας καὶ εἰς τὸ διήθημα προσθέτομεν ἀκόμη 2 κ. ἑ. θειϊκοῦ ὀξέος, καὶ οὕτω καθ' ἔξῃς μέ· χρις οὗ μέρος τοῦ διαλύματος διὰ θερμάνσεως δὲν ἀπανθρακοῦται. Μετα· χειριζόμεθα οὕτω κατὰ τὰς περιστάσεις 38—44 κ. ἑ. θειϊκοῦ ὀξέος 52 % . Τελικῶς ὅλα τὰ ἴζήματα τοῦ ὀξίνου ἄλατος συναθροίζονται εἰς δοχεῖον ψυ· χόμενον καὶ ἀναδεύονται ὀλίγον κατ' ὀλίγον δι' ὀλίγου ὕδατος μέχρις οὗ σχηματισθῇ πολτὸς παχύς, κατόπιν διηθοῦμεν καὶ ἐπαναλαμβάνομεν τὰς πλύσεις 2—3 φορὰς. Τὸ τελικὸν προῖδν διαλύεται, χωρὶς προηγουμένην ξή· ρανσιν εἰς θειϊκὸν ὄξύ περιεκτικότητος 40 % ἐν περισσεῖα καὶ τὸ διάλυμα σταθερῶς ψυχόμενον λαμβάνεται δι' αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ξηραί· νεται διὰ θειϊκοῦ Νατρίου ἀνύδρου καὶ ἀποχρωματίζεται ἐν περιπτώσει καθ' ἣν εἶναι χρωματισμένον διὰ ζωϊκοῦ ἄνθρακος, ὅστις τὸ ἀποχρωματίζει ἐντε· λῶς εἰς μίαν νύκτα. Διὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ ὀξέος μεταχειριζόμεθα 1 ½ — 2 λίτρα αἰθέρος μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ ὁποῖου ἀποστάζομεν τὸ ὑπόλοιπον ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν. Τὸ λαμβανόμενον προῖδν εἶναι τὸ ἀκετυλενοδικαρβονι· κὸν ὄξύ σχεδὸν καθαρὸν. 138 γρ. διβρωμοηλεκτρικοῦ ὀξέος δίδουν κατὰ μέ· σσον ὄρον 36 γρ. ἀκετυλενοδικαρβονικοῦ ὀξέος. Ἀπόδοσις 63 % . Ἡ ἑστε· ροποίησις τοῦ ὀξέος τούτου εἶναι δύσκολος. Ὁ Bandrowsky ⁸ τὸ παρα·

σκευάζει κατεργαζόμενος τὸ ὄξινον ἄλας τοῦ Καλίου διὰ τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ τοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἡ δυσκολία ὁμως ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι εἶναι δύσκολον νὰ λάβῃ τις τὸ ὄξινον ἄλας τοῦ Καλίου καθαρὸν, ἀπηλλαγμένον βρωμίου καὶ ΚΒγ. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον προτιμώτερον εἶναι νὰ ἀπομονώσῃ τις τὸ ὄξυ τοῦτο καὶ κατόπιν νὰ τὸ ἐστεροποιήσῃ. Πρὸς τοῦτο εἰς φιάλην ἐφωδιασμένην μὲ σωλῆνα περιέχοντα χλωριοῦχον ἀσβέστιον πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ὑγρασίας τοῦ ἀέρος, κατεργαζόμεθα 30 γρ. ὀξέος δι' ἐνὸς μίγματος παρασκευασθέντος προηγουμένως διὰ 60 γρ. θειικοῦ ὀξέος 66° μετὰ 120 γρ. μεθυλικῆς ἀπολύτου ἀλκοόλης. Μετ' ἀνάπausιν 48 ὥρων εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν (12—15°) θερμαίνομεν κατόπιν εἰς 45° ἐπὶ 48 ὥρας ἀκόμη. Τὸ ὑγρὸν τελικῶς χρωματίζεται κίτρινον ἀνοικτόν. Τὰ ὑγρά τὰ προερχόμενα ἐκ τριῶν τοιούτων ὁμοίων κατεργασιῶν, συναθροίζονται, ψύχονται καὶ μίγνυνται μετὰ 550 κ.ἔ. μιᾶς διαλύσεως σχεδὸν κεκορεσμένης μαγειρικοῦ ἄλατος. Παραλαμβάνομεν κατόπιν τρεῖς δι' αἰθέρος (ἐν ὄλφ 1000 — 1500 κ. ἔ. αἰθέρος).

Πλύνομεν τὸ αἰθερικὸν διάλυμα διαδοχικῶς δι' ὀλίγου ὕδατος, κατόπιν διὰ δισανθρακικοῦ νατρίου καὶ τελικῶς δι' ὕδατος. Ξηραίνομεν διὰ θειικοῦ Νατρίου ἀνύδρου καὶ μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος, ἀποστάζομεν τὸ ὑπόλειμμα ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Λαμβάνομεν οὕτω 50 γρ. καθαροῦ ἐστέρος ἀποστάζοντα εἰς 102—103°,5 ὑπὸ 20 m m. ὑπὸ μορφὴν ἐλαίου δακρυόγνου καὶ εὐχαρίστου ὁσμῆς. Εἰς 106—122°,5 λαμβάνομεν ἓνα προϊόν ἐκ τοῦ ὁποίου ἐξάγομεν ἀκόμη 10 γρ. ἐστέρος καθαρῶ. Ἀπόδοσις 53 %.

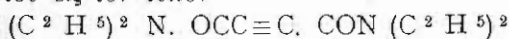
Γ'. ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΗΣ ΔΙΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗΣ ΕΠΙ ΤΟΥ ΑΚΥΤΕΛΕΝΟΔΙΚΑΡΒΟΝΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ 9

1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΚΕΤΥΛΕΝΟΔΙΑΙΘΥΛΑΜΙΝΟΔΙΚΑΡΒΟΝΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΤΡΑΔΙΑΙΘΥΛΟΑΚΕΤΥΛΕΝΟΒΟΥΤΙΝΟΔΙΑΜΙΔΗΣ

α') Διαλύομεν 10 γρ. ἀκετυλενοδικαρθονικοῦ μεθυλίου εἰς 50 κ.ἔ. ἀλκοόλης καὶ ἀφίνομεν νὰ πέσῃ στάγδην διὰ μιᾶς διαχωριστικῆς φιάλης τὴν διαιθυλαμίνην διαλελυμένην εἰς τὸ διπλάσιον τοῦ ὄγκου τῆς ἀλκοόλης. Τὸ ὄλον ὑποβάλλεται εἰς συνεχῆ μηχανικὴν ἀνάδευσιν. Ψύχομεν προηγουμένως διὰ ψυκτικοῦ μίγματος μέχρι —10° διατηροῦντες τὴν θερμοκρασίαν ταύτην μέχρι πέρας τῆς ἀντιδράσεως. Ὄταν χύσωμεν τοιοῦτοτρόπως ὄλην τὴν διαιθυλαμίνην ἐξακολουθοῦμεν τὴν ἀνάδευσιν ἐπὶ ἡμίωρον ἀκόμη, κατόπιν ἀφίνομεν τὸ μίγμα ἐπὶ 48 ὥρας ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Τὸ ὑγρὸν τὸ ὁποῖον εἶναι κατ' ἀρχὰς ἐλαφρῶς κίτρινον, γίνεται κατόπιν βαθὺ ἐρυθρόν. Ἀποστάζομεν τὴν ἀλκοόλην ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν καὶ παραλαμβάνομεν τὸ ὑπόλειμμα διὰ λιγροίνης. Διηθοῦμεν, πλύνομεν τὸ ἔζημα

διὰ μικρᾶς ποσότητος λιγροΐνης καὶ ξηραίνομεν εἴτε εἰς τὸν ἀέρα, εἴτε εἰς τὸν ξηραντήρα μὲ χλωριουῶχον ἀσβέστιον.

Τὸ λαμβανόμενον προῖον εἶναι μία οὐσία κρυσταλλική, ἀσθενῶς χρωματισμένη, ἀνταποκρινόμενη κατόπιν τῆς γενομένης ἀναλύσεως διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀζώτου εἰς τὸν τύπον



Ἀνάλυσις. Οὐσία 0 γρ. 2121 ὄγκος ἀζώτου 20, κ.έ. 6

t° 15.5. H—f=766 mm N % = 11.88 %

ὑπολογισθὲν N % — 12.5 %

β) Τὸ μετὰ τῆς λιγροΐνης διήθημα κατεργάζεται περαιτέρω δ' ἀποστάξεως τῆς τελευταίας ταύτης ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Λαμβάνομεν τελικῶς ἓνα δεύτερον προῖον, ἐλαιῶδες, χρώματος ἀνοικτοῦ κιτρίνου, ἀποστάζον εἰς 171—172° ὑπὸ 20 m. m. Τὸ ὑγρὸν τοῦτο κατόπιν τῆς γενομένης ἀναλύσεως ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον $(C^2 H^5)^2 N. OC. C \equiv C. CO. OCH^3$

Ἀνάλυσις 1^η. Οὐσία 0 γρ. 2985, H² 0 = 0 γρ. 2072

CO² = 0, γρ. 5610 H % = 7.73

ὑπολογισθὲν H % = 7.65

C % 51.31

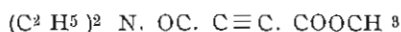
ὑπολογισθὲν C % = 52.60.

Ἀνάλυσις 2^α Dumas. Οὐσία 0 γρ. 280 V = 19 κ. έ. 1

t = 18° H—f=758 N % = 7.9.

ὑπολογισθὲν N % = 7.65.

2. ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥ ΕΠΙ ΤΟΥ



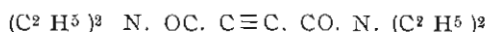
Τὸ Βρώμιον ἐν διαλύσει εἰς τὸν τετραχλωράνθρακα ἐπιδραῖ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ τοῦ διαιθυλοαμιδοακετυλενοδικαρβονικοῦ μεθυλίου. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ βρωμίου ἀποχωρίζεται ἓνα βαρὺ ἐλαιῶδες ὑγρὸν, χρώματος ἐρυθροῦ πορτοκαλόχρου. Ἀποχωρίζομεν ἀπὸ τὸν τετραχλωράνθρακα καὶ ξηραίνομεν τὸ προῖον εἰς ξηραντήρα μὲ χλωριουῶχον ἀσβέστιον ἐν κενῷ.

Ἐπὶ ἐκάστου τριπλοῦ δεσμοῦ προστίθενται 4 ἄτομα βρωμίου.

Ἀνάλυσις. C² H¹³ O³ NB_r⁴ Βρώμιον εὐρεθὲν 63.1 %

» ὑπολογισθὲν 63.6 %

3. ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥ ΕΠΙ ΤΟΥ



Ἡ ἐπίδρασις τοῦ βρωμίου ἐπὶ τῆς τετρααιθυλοακετυλενοβουτινοδιαμίδης λαμβάνει χώραν ὅπως ἀκριβῶς καὶ κατὰ τὴν προηγουμένην περίπτω-

σιν. Τέσσαρα άτομα βρωμίου προστίθενται εις τὸν τριπλοῦν δεσμόν. Ἐκτελοῦμεν τὴν βρωμίωσιν διὰ χλωροφορμικοῦ διαλύματος. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ βρωμίου χωρίζεται ἐπίσης μία ἐλαιώδης στιβιάς. Ἀποχωρίζομεν ταύτην διὰ διαχωριστικῆς χοάνης, πλύνομεν δι' ὀλίγου χλωροφορμίου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς περισεύας βρωμίου καὶ ἀφίνομεν νὰ κρυσταλλωθῇ εἰς ξηραντήρα μὲ χλωριούχον ἀσβέστιον καὶ ἐν κενῷ. Λαμβάνομεν οὕτω ἓνα προϊόν κρυσταλλικὸν εἰς φαλλίδια χρώματος ἐρυθροῦ πορτοκαλόχρου, ἀποσυνθετιμῆν ὑπὸ τοῦ ὕδατος.

Ἀνάλυσις. $C^2 H^{20} O^2 N^2 Br^4$ Βρώμιον ὑπολογισθὲν 60.1%
 » εὔρεθὲν 58.8%

Δ'. ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥΧΟΥ ΑΙΘΥΛΟΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΕΠΙ ΤΟΥ ΔΙΑΙΘΥΛΟΑΜΙΔΟΑΚΕΤΥΛΕΝΟΔΙΚΑΡΒΟΝΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ

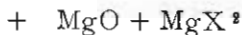
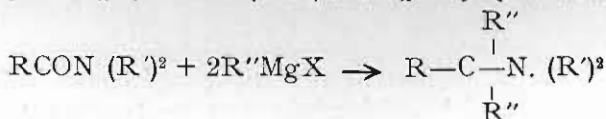
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἡ μελέτη τῆς ἐπιδράσεως τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων ἐπὶ τῶν ἀμιδῶν ἤρχισε ὑπὸ τοῦ κ. Βέη¹⁰ ὅστις ἔλαβεν κετόνας μὲ διάφορον ἀπόδοσιν,
 $R CONH^2 + 3R'MgX \rightarrow RCOR' + NH^3 + R'H.$

Βραδύτερον ὁ Βουναυτ¹¹ ἐπειραματίσθη ἐπὶ προϊόντων ὑποκαταστάσεως τῶν ἀμιδῶν



Ἐκτὸς τῆς κυρίας αὐτῆς ἀντιδράσεως παρατήρησε τὴν ἐμφάνισιν καὶ δευτέρας ἥτις ἀπεδείχθη κατόπιν γενικὴ καὶ συχνάκις πρωτεύουσα.



Ὁ Βαγγέ¹² μελετῶν τὴν ἐπίδρασιν τῶν μαγνησιοπαραγῶγων ἐπὶ τῶν ἀμιδῶν τοῦ δεξαλικοῦ δεξέος εὔρεν ὅτι αἱ ἐνώσεις αἵτινες ἔχουσιν ἓνα ἀμιδιον εἰς θέσιν α ἐν σχέσει μὲ μίαν ὁμάδα ἄλατος ἐστέρος, τότε τὸ ἀμιδιον αὐτὸ δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ μαγνησιακοῦ ἀκόμη καὶ εἰς θερμοκρασίαν 70° ἐνῶ ἀντιθέτως ἡ ὁμάς τοῦ ἐστέρος προσβάλλεται εὐκόλως καὶ λαμβάνομεν κατὰ τὰς περιστάσεις κετόνην ἢ τριτοταγῆ ἀλκοόλην.

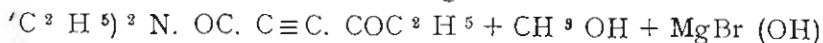
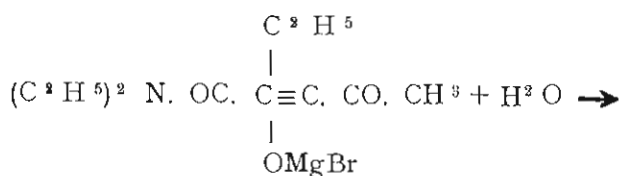
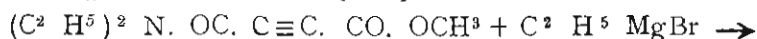
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Εἰς τὸ βρωμιούχον αἰθυλομαγνήσιον (1 μόριον) παρασκευασθὲν συμφώνως τῇ γνωστῇ μεθόδῳ, προσθέτομεν αἰθερικὸν διάλυμα τοῦ διαιθυλα-

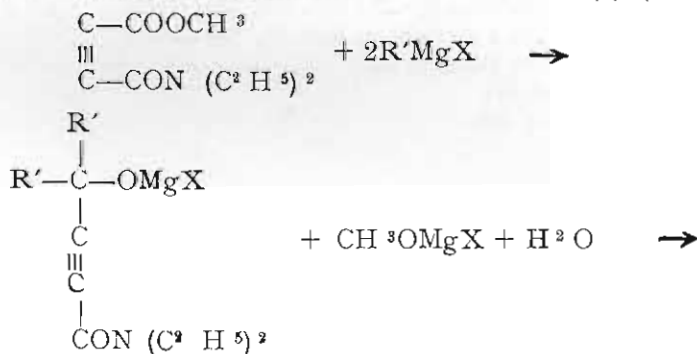
μιδοακετυλενοδικαρθονικοῦ μεθυλίου (1 μόριον). Αἱ σταγόνες πίπτουσαι ἐπὶ τοῦ ὄργανομαγνησιακοῦ παραγώγου προκαλοῦσιν ἴζημα λευκόν, τὸ ὁποῖον ἐπαναδιαλύεται ἀμέσως. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ἑστέρος ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, κατόπιν θερμαίνομεν ὀλίγον εἰς τὸ ἀτμόλουτρον. Ἀποσυνθέτομεν τὸ σχηματισθὲν σύμπλοκον διὰ πάγου, ἐξουδετεροῦμεν διὰ προσθήκης διαλύματος ὀξικοῦ ὀξέος 50%. Ἀποχωρίζομεν τὸ αἰθερικὸν διάλυμα διὰ διαχωριστικῆς χοάνης καὶ τὸ ὑπόλειμμα προσλαμβάνομεν δι' αἰθέρος. Πλύνομεν τὸν αἰθέρα διὰ διαλύματος δισανθρακικοῦ Νατρίου πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῆς περισεύας τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, κατόπιν δι' ὕδατος. Ξηραίνομεν ἐν τέλει διὰ ἀνύδρου θειικοῦ Νατρίου καὶ ἀποστάζομεν. Λαμβάνομεν ἓνα ὑγρὸν, ὁσμῆς κετονικῆς χρώματος κιτρίνου διερχομένου εἰς 131° ὑπὸ 20 m. m.

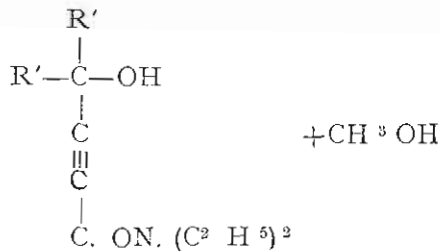
Τὸ ὀξικὸν διάλυμα, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν διάλυσιν τῆς μαγνησίας καθὼς καὶ τὰ ὕδατα τῆς πλύσεως τοῦ αἰθέρος ἀποστάζονται καὶ τὸ ἀπόσταγμα κορεσθὲν διὰ θειικοῦ ἀμμωνίου ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τούτου λαμβάνομεν ἀκόμη μικρὰν ποσότητα προϊόντος ὁμοίου πρὸς τὸ προηγούμενον.

Ἐὰν τὸ εὐρεθὲν ὑπὸ τοῦ Barré ἰσχύει καὶ εἰς τὴν παροῦσαν περιπτώσιν θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξῆς ἀντιδράσεις



Διὰ περισεύας ὄργανομαγνησιακῶν παραγῶγων καὶ διὰ μακρᾶς ἐπαφῆς τῶν ἀντιδραστηρίων λαμβάνομεν σχεδὸν μόνον τριταταγῆ ἀμιδοαλκοόλην¹³.





Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ληφθέντος προϊόντος μᾶς ἀποδεικνύει πρᾶγματι, ὅτι μεταχειριζόμενοι οὐχὶ περίσσειαν ὀργανομαγνησιακοῦ λαμβάνομεν κετόνην ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὸν τύπον $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{N. OC. C}\equiv\text{C. COC}^2\text{H}^5$

Τὰ προϊόντα τῆς ἐπιδράσεως περισσεύας ὀργανομαγνησιακῶν εὐρίσκονται ἀκόμη εἰς τὸ στάδιον τῆς μελέτης ἧτις δὲν ἐπερατώθη.

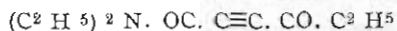
Ἐνάλυσις. Οὐσία 0 γρ. 250, $\text{H}^2\text{O}=\text{O}$ γρ. 1930

$\text{CO}^2 = 0$ γρ. 6005

$\text{H} = 8.56\%$ ὑπολογισθὲν $\text{H} = 8.22\%$

$\text{C} = 65.8\%$ — $\text{C} = 66.2\%$

3. ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΣΕΜΙΚΑΡΒΑΖΙΔΙΟΥ ΕΠΙ ΤΗΣ



Τὸ ὑδροχλωρικὸν σεμικαρβαζίδιον ἐν ὑδροαλκοολικῷ διαλύματι καὶ μετὰ τῆς ἀντιστοίου ποσότητος ὀξικοῦ Καλίου, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ὡς ἄνω κετόνης. Κατόπιν ἐπαφῆς 48 ὥρῶν λαμβάνομεν λευκοὺς κρυστάλλους τοὺς ὁποίους πλύνομεν κατ' ἀρχὰς καλῶς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ κατόπιν ξηραίνομεν. Σημεῖον τήξεως λίαν σταθερὸν 216-217°.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Mougou et Lazeneg, C.R., 143, 553, 596, (1906).
- 2 Ruhemann et Gunnigton, Soc. 75, 954 (1899).
- 3 An. Chimiet. 16 (1920) p. 12.
- 4 Volhard A. 242, 141.
- 5 J. Pr. (2) 52 (1895) 295.
- 6 B. 10, 838.
- 7 B. 18, 677, 2269.
- 8 B. 15 (1882) 2, 695.
- 9 C. Vassiliadès et L. Capatos, C.R. t. 194 21 (23 Mai) 1932 p.1830.
- 10 Beis, Comptes Rendus 1903. t. CXXXVII, p. 575
- 11 Bouveault, Bull. Soc. Chim. 1904 (3^e) t. XXXI, p. 1322.
- 12 Barré An. Ch. t. IX (1928), p. 204.
- 13 Barré An. Chimie t. 9 (1928), 215.