

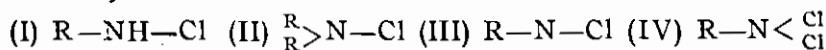
**ΕΠΙ ΤΩΝ ΑΜΙΝΟΑΛΟΓΟΝΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ
ΑΥΤΩΝ ΕΠΙ ΤΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΩΝ ΑΜΙΝΩΝ**

Υ Π Ο

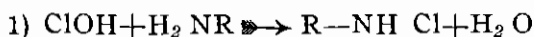
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Β. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὰ ἀλογονούχα παράγωγα τῶν ἀμινῶν τὰ περιέχοντα τὸ ἀλογόνον ἠνωμένον ἀπ' εὐθείας μὲ τὸ ἄζωτον, δηλαδή τὰ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τοὺς κάτωθι τύπους:



θεωροῦνται κατὰ τὸν Seliwanow¹ ὡς παράγωγα τοῦ ὑποχλωριώδους, τοῦ ὑποβρωμιώδους ἢ τοῦ ὑποϊωδιώδους ὀξέος.



ἦτοι αἱ μὲν πρωτοταγεῖς ἀμῖναι δίδουσι μονοαλογονοπαράγωγα καὶ διααλογονοπαράγωγα ἐφ' ὅσον ἀντικαθίσταται τὸ ἐν ἡ καὶ τὰ δύο ἀμινικά ὑδρογόνα ὑπὸ χλωρίου, αἱ δὲ δευτεροταγεῖς δίδουσι μόνον μονοαλογονοπαράγωγα.

Τὰ παράγωγα ταῦτα καὶ ἰδίως τὰ τοῦ χλωρίου καὶ βρωμίου ἀποτελοῦσι μεγάλην κλάσιν ἐνώσεων, ἣτις δὲν ἐμελετήθη ἐπαρκῶς. Ἡ παρουσία τοῦ δραστικοῦ ἀλογόνου παρέχει τὴν δυνατότητα τῆς ποικίλης χρησιμοποίησεως αὐτῶν, εἴτε διὰ συνθέσεις, εἴτε δι' ἄλλας ἀντιδράσεις.

Ἡ παροῦσα ἐργασία σκοπὸν ἔχει τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἐνώσεων τούτων ἐπὶ τῶν δευτεροταγῶν ἀμινῶν καὶ δὴ τῶν ἀλειφατικών καὶ ἑτεροκυκλικῶν.

Διαιρεῖται αὕτη εἰς τὰ ἐξῆς κεφάλαια:

1. Εἰσαγωγή.

2. Γενικὰ ἐπὶ τῶν ἀμνοαλογονοπαραγῶγων.

3. Θεωρητικὸν καὶ πειραματικὸν μέρος παρασκευῆς αὐτῶν.

4. Θεωρητικὸν καὶ πειραματικὸν μέρος τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἐνώσεων τούτων ἐπὶ τῶν δευτεροταγῶν ἀμινῶν καὶ δὴ τῆς διαιθυλαμίνης καὶ πιπεριδίνης.

5. Συμπεράσματα,

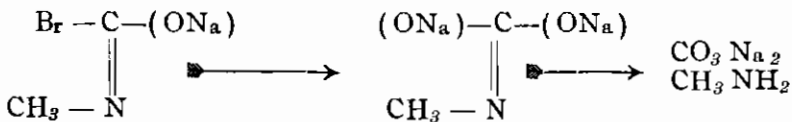
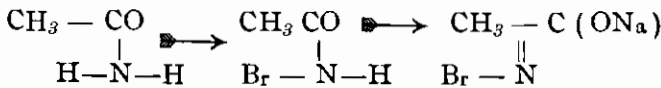
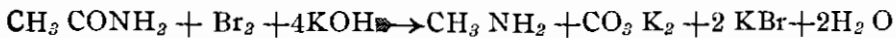
¹ Th. Seliwanow B. 25, 3618 (1892).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι.

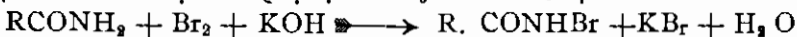
ΓΕΝΙΚΑ ΕΠΙ ΤΩΝ ΑΜΙΝΟΑΛΟΓΟΝΟΕΝΩΣΕΩΝ

Τὰ ἀλογονοπαράγωγα τῶν ἀμινῶν, τὰ ὁποῖα περιέχουν τὸ ἀλογόνον ἠνωμένον μὲ τὸ ἄζωτον, διακρίνονται ὡς πρὸς τὴν ὀνοματολογίαν τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλογονοπαραγῶγων, τῶν ἔχόντων τὸ ἀλογόνον ἠνωμένον πρὸς τὸν ἄνθρακα, εἴτε διὰ προτάξεως τῆς ρίζης χλωρυλ—, βρωμυλ—, ἢ ἰωδυλ—, τοῦ ὀνόματος τῆς ἀμίνης ἢ ἀμίδης ὡς ἡ $\text{CH}_3 \text{ CONHCl}$ χλωρυλ-ἀκεταμίδη, εἴτε διὰ προτάξεως τοῦ συμβόλου N καὶ κατόπιν τοῦ ἀλογόνου μετὰ τῆς ἀμίνης, ὡς ἡ $\text{CH}_3 \text{ CONHCl}$, N—χλωρακεταμίδη.

Ὡς γνωστὸν αἱ ἀμίδαι διὰ κατεργασίας μετὰ βρωμίου ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι μετατρέπονται πρὸς πρωτοταγεῖς ἀμίνας περιεχούσας ἐν ἑαυτοῖς ἄνθρακος ὀλιγώτερον τῆς ἀρχικῆς ἀμίδης. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην, γνωστῆς ὑπὸ τὸ ὄνομα διάσπαισις (dégradation) τοῦ Hofmann, διερχόμεθα διὰ σειρᾶς ἐνδιαμέσων προϊόντων. Στηριζόμενοι ἐπὶ τῆς μετατοπίσεως τοῦ Beckmann δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν ὡς ἑξῆς τὸν μηχανισμόν τῶν ἀντιδράσεων :



Ἦτοι κατὰ τὴν πρώτην φάσιν τῆς ἀντιδράσεως τοῦ Hofmann ἀντικαθίσταται τὸ ἐν ἑκ τῶν δύο ἀμιδικῶν ὑδρογόνων ὑπὸ βρωμίου σχηματιζομένου τοῦ ἀλογονοπαραγῶγου $\text{CH}_3 \text{ CONHBr}$ ἤτοι :

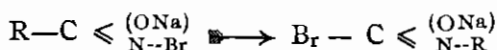


Συνεπῶς αἱ ἀλογονοενώσεις τοῦ γενικοῦ τυποῦ R · CO · NH—X δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς μεθόδου τοῦ Hofmann, συμπεριφερόμενα ὡς ψευδοξέα, διότι πρᾶγματι κατὰ τὴν δευτέραν φάσιν

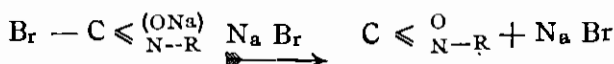
τῆς ἀντιδράσεως ἡ ἀλογονοαμίδη διαλύεται ἐντὸς Na OH , σχηματιζομένου ἄλατος :



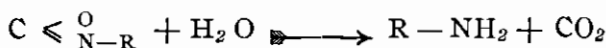
Κατὰ τὴν τρίτην φάσιν, ἣτις δὲν ἐπεξηγήθη μέχρι τῆς στιγμῆς ἐπακριβῶς, ὑποτίθεται ὅτι ἐπέρχεται ἀμοιβαία μετατόπισις τῆς ρίζης «ἀλκάλιον» καὶ τοῦ ἀτόμου τοῦ βρωμίου



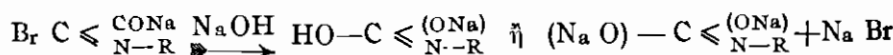
Κατὰ τὴν τετάρτην τέλος φάσιν ἡ σχηματίζεται ἰσοκυανικὸν μετ' ἀποβολῆς Na Br



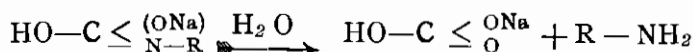
ὁπότε τῇ προσθήκῃ ἐν αὐτῷ ὕδατος λαμβάνεται ὡς τελικὸν προϊόν ἡ ἀμίνη, ἀποβαλλομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος



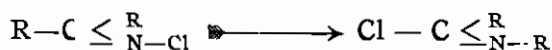
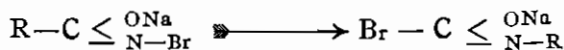
ἡ δόσκις εὐρισκόμεθα πρὸ περισσεΐας ἀλκάλειος, δὲν ἀποβάλλεται Na Br ἀλλ' ἐπέρχεται ἀντικατάστασις τοῦ ἀτόμου τοῦ βρωμίου ὑφ' ἐνὸς ὕδροξυλίου ἢ ὁμάδος (ONa) :



Ἡ τελευταία αὕτη ἐνωσις μετ' ὕδατος δίδει ὁμοίως τὴν ἀμίνη ὡς τελικὸν προϊόν.



Ἡ μετατόπισις τῆς ρίζης «ἀλκάλιον» καὶ τοῦ ἀλογόνου κατὰ τὴν τρίτην φάσιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν μέθοδον τοῦ Beckmann



ἦτοι αἱ χλωρυλ-ενώσεις τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{R} > \text{N}-\text{Cl}$ δύνανται νὰ θεωρηθῶσι ἐπίσης ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς μετατοπίσεως τῶν ἀκετοξιμῶν κατὰ Beckmann.

Πράγματι δύνανται αἱ ἐνώσεις αὗται νὰ ὑποστοῦν μίαν νέαν μετάθεσιν καὶ μεταβολὴν πρὸς ἀπώτερα ἀντίστοιχα προϊόντα. Λόγῳ τῶν ὡς ἄνω

ιδιοτήτων παρουσιάζουν ὅθεν ἐντελῶς εἰδικὸν ἐνδιαφέρον. Τὸ ἀλογόνον τῶν ἐνώσεων τούτων, εἶναι λίαν δραστικόν, ἢ δὲ δραστικότης αὕτη ἐλαττοῦται ἀπὸ τοῦ χλωρίου πρὸς τὸ ἰώδιον, τοῦ ὁποῖου αἱ ἐνώσεις ἐξ ἄλλου εἶναι πολὺ ὀλίγαι καὶ ἄνευ μεγάλης σημασίας.

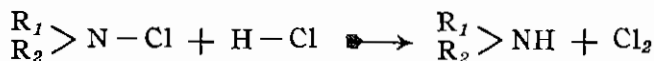
Τὰ χλωρυλ-παρίγωγα εἶναι περισσότερον σταθερὰ τῶν βρωμυλ-παράγωγων καὶ ταῦτα τῶν ἰωδυλ-παραγῶγων.

Αἱ δισαλογονοῦχοι ἐνώσεις εἶναι γενικῶς σταθερότεραι τῶν μονοαλογονούχων. Τινὲς ὡς π. χ. ἡ διχλωρυλαιθυλαμίνη $C_2 H_5 N \begin{matrix} Cl \\ < \\ Cl \end{matrix}$ εἶναι εὐαίσθηται εἰς τὸ ἥλιακὸν φῶς καὶ διὰ τοῦτο πρέπει νὰ φυλάσσονται ἐντὸς κεχρωσμένων φιαλῶν.

Αἱ ἀλογονούχοι ἐνώσεις τῶν ἀμινῶν, ἰδίως δὲ τῶν ἀμιδῶν θερμαινόμεναι μεθ' ὕδατος ἢ πυκνοῦ καυστικοῦ καλίου, σχηματίζουν εὐκόλως ὑποαλογονούχα ὀξέα. Τινὲς δὲ ἐξ αὐτῶν, εἰς ὕδατικά ἀπλῶς διαλύματα καὶ δὴ ἐν ψυχρῷ, δίδουν τὰς ἀντιδράσεις τῶν ὑποαλογονούχων ὀξέων, ὅπως π. χ. ἡ ἰωδυλ-ηλεκτριμίδη¹. Ἡ ἰδιότης αὕτη τῆς εὐκόλου ἀποβολῆς ὑποαλογονούχου ὀξέος χρησιμοποιεῖται ὡς θὰ ἀναφέρωμεν κατωτέρω ὡς μέσον χλωρίσεως, βρωμιώσεως² ἢ καὶ ὀξειδώσεως³. Οὕτως ἡ χλωρυλ-ηλεκτριμίδη δύναται νὰ ὀξειδώσῃ τὰς πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς ἀλκοόλας⁴.

Τῇ ἐπιδράσει πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος τὰ χλωρυλ-παράγωγα, ἐκλύουσι χλῶριον.

Αἱ χλωρυλ-διακυλαμῖναι αἵτινες εἶναι σχετικῶς σταθεραί, θερμαινόμεναι μετὰ πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐκλύουσι ἐπίσης χλῶριον καὶ ἀναπαράγωσι τὴν δευτεροταγῆ ἀμίνην ἐξ ἧς προῆλθον.



Διὰ μακρᾶς θερμάνσεως μεθ' ὕδατος τὰ χλωριοῦχα καὶ βρωμοῦχα τῶν ἀκυλοπαραγῶγων μετατρέπονται πρὸς ἀμίδας, τὸ δὲ ἀλογόνον ἀπομακρύνεται ὑπὸ μορφὴν ἐνὸς μορίου ὑποαλογονούχου ὀξέος⁵.



Ἐὰν ἀντιθέτως ἐπιδράσῃ ἐπ' αὐτῶν ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ (25 %) τὰ μονοχλωρυλ-παράγωγα τῶν ἀλειφατικῶν ἀμινῶν μετατρέπονται πρὸς δι-

¹ Seliwanow Th. B. 26, 985 (1893).

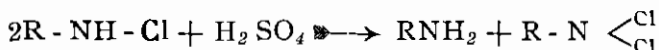
² Seliwanow Th. B. 26, 3617 (1892) B. 26, 423 (1893).

³ A. Pierson et K. Heumann B. 16, 1048 (1883).

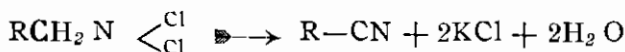
⁴ Th. Seliwanow B. 25, 3619 (1892).

⁵ A. Hofmann B. 15. 753 (1882)

χλωρυλ-παράγωγα και αμίνας κατά την εξίσωσιν :



Τῆ ἐπιδράσει ἀλκοολικοῦ KOH τὰ διχλωρυλ - παράγωγα μεταβάλλονται πρὸς νιτρίλια ¹ :

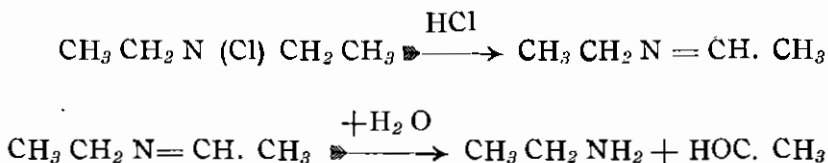


Τὸ πρῶτον μέλος τῆς σειρᾶς ταύτης ἡ διχλωρυλ - μεθυλαμίνη, ὑφίσταται ἤδη ἀνάλογον ἀποσύνθεσιν δι' ἀπλῆς θερμοάνεως, σχηματιζομένου ἀφθόνου ὑδροκυανίου, κατὰ τοὺς E. B a m b e r g e r καὶ E. R e n a u l d , πιθανῶς κατὰ τὴν κάτωθι ἐξίσωσιν :



Τὰ μονοαλογονοπαράγωγα ἐπίσης μετ' ἀλκοολικοῦ διαλύματος KOH ἀποβάλλουν HCl καὶ μετατρέπονται πρὸς πρωτοταγεῖς αμίνας. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐπιτρέπει τὴν παρασκευὴν πρωτοταγῶν αμινῶν ἐκ δευτεροταγῶν τοιούτων.

Ἡ χλωρυλ - διαθυλαμίνη δίδει οὕτως, ἀφ' ἑνὸς μὲν αἰθυλαμίνη ἀφ' ἑτέρου δὲ ὀξεικὴν ἀλδεύδην κατὰ τὴν τὴν κάτωθι ἐξίσωσιν : ²



Τὰ ἀλογονοπαράγωγα τῶν ἀμιδῶν ἀντιθέτως, θερμαινόμενα μετ' ἰσχυροῦ τινος ἀλκάλειος, σχηματίζουν κατ' ἀρχὰς ἀλκαλικὰ ἅλατα, τὰ ὅποια εἶναι δύσκολον νὰ ἀπομονωθοῦν καθ' ὅτι ἀποσυντιθενται εὐκόλως. Ἐνίοτε ὁμως λαμβάνει χώραν ἀπλὴ ἀπομάκρυνσις ὑποαλογονοῦχου ὀξέος, ἐπανακτωμένης τῆς ἀρχικῆς ἀμίδης ἄνευ οὐδεμιᾶς ἀποσυνθέσεως. Ἐνίοτε πάλιν τὰ σχηματιζόμενα ἀλκαλικὰ ἅλατα δύνανται νὰ ἀπομονωθοῦν ὅπως π. χ. ἡ βρωμυλ - ο - νιτροβενζαμίδη ⁴.

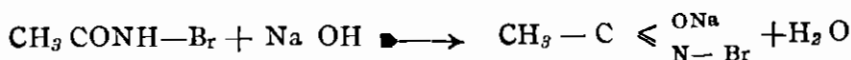
¹ Th. Seliwanow B. 25. 3662 (1892).

² B. 28. 1863 (1895).

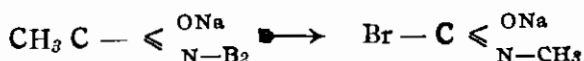
³ Berg. Bl. (3). 17, 297 (1897) A. Ch. (7) 3, 289 (1894).

⁴ Hoogewerf et van Dorp, B. 21, 292 (1888) 22, 344 (1889).

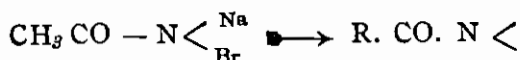
Τὰ ἄλατα ταῦτα ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, σχηματίζονται κατὰ τὴν δευτέραν φάσιν τῆς μεθόδου παρασκευῆς ἀμινῶν κατὰ Hofmann.



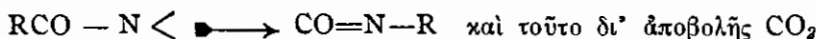
Ἡ μὴ σταθερότης τοῦ ἄλατος τούτου ὁφείλεται ἴσως πιθανῶς εἰς λαμβανούσας χώραν ὡς κάτωθι ἀντιδράσεις. Ἐν πρώτοις ἔχομεν ἀμοιβαίαν μετατόπισιν τῆς ρίζης «ἀλκύλιον» καὶ τοῦ βρωμίου



Τὸ σύστημα τοῦτο δὲν εἶναι σταθερὸν, καθ' ὅσον ἀποβάλλεται Na Br καὶ μετατρέπεται πρὸς τὸ $\text{R—CO—N} <$

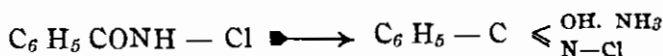


Ἐπειδὴ τὸ τελευταῖον τοῦτο ἔχει δύο σθένη ἐλεύθερα, ὑφίσταται νέαν ἀμοιβαίαν μετατόπισιν τῆς ρίζης «ἀλκύλιον» καὶ ἀζώτου ὁπότε ἔχομεν:



δίδει τὴν ἀμίνην τοῦ Hofmann $\text{RNH}_2 + \text{CO}_2$.

Ἐκ τῶν λοιπῶν βάσεων ἐμελετήθη ἰδίως ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀμμωνίας. Οὕτως ἡ χλωρυλ-βενζαμιδὴ τῆ ἐπιδράσει ὑγρᾶς ἀμμωνίας δίδει ἀμμωνιακὸν ἄλας τοῦ τύπου:



ὅπερ εἶναι ἀρκετὰ σταθερὸν καὶ εὐκόλως παρασκευαζόμενον.

Ὅμοίως στερεὰ ἀλκαλικά ἄλατα τοῦ ὡς ἄνω τύπου δύνανται νὰ δώσουν ἀλογονοῦχοι τινες ἐνώσεις τῶν σουλφαιμιδῶν ὅπως π. χ. τὸ ἄλας τῆς βρωμυλ-βενζολοσουλφαιμιδῆς¹.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὀργανικῶν βάσεων οὐδεμία ἄλλη μελέτη ἐγένετο μέχρι τῆς σήμερον πλὴν τῆς περιπτώσεως κατὰ τὴν ὁποίαν αὐταὶ ὑφίστανται χλωρίωσιν ἢ βρωμίωσιν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὡς μέσου χλωρίωσεως ἢ βρωμίωσεως αὐτῶν τούτων τῶν ἀλογονοαμιδοπαραγῶγων, ὡς θὰ ἴδωμεν ἐκτενέστερον κατωτέρω.

¹ Hoogewerff et van Dorp, B. 21, 292 (1888).

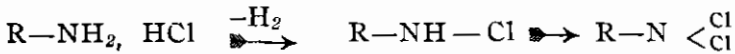
² Th. Seliwanow B. 25. 3617 (1892) B. 26, 423 (1893).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΙ.

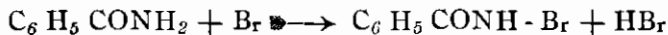
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΑΜΙΝΟΑΛΟΓΟΝΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ

Α' ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1) Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν ἐν τῇ ἀρχῇ ἐφήρμοσε ὁ ἀνακαλύψας τὰς ἀλειφατικὰς ἀμίνιας Würtz¹ πρὸς παρασκευὴν τῶν χλωρυλ-παραγῶγων, συνίστατο εἰς τὴν διοχέτευσιν χλωρίου ἐντὸς ὕδατικοῦ διαλύματος ἀμινῶν. Διὰ τῆς τοιαύτης χλωρίωσης αἱ ἀμῖναι ἀποβάλλουν τὸν βασικὸν τῶν χαρακτῆρα καὶ καθιζάνουν ὑπὸ μορφὴν χλωριούχου ἐνώσεως. Ὁμοίως καθιζάνουν ὁσάκις διαβιβάζεται χλωρίον ἐντὸς ὕδατικοῦ διαλύματος, ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος αὐτῶν.



Τὸ φαινόμενον τοῦτο δύνатаι νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀπόσπαισις δύο ἀτόμων ὑδρογόνου ἐκ τοῦ μορίου τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος, ὀφειλομένη εἰς τὴν ὀξειδωτικὴν ἐνέργειαν τοῦ χλωρίου. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης παρασκευάζονται ἐπίσης καὶ βρωμυλ-παραγῶγα. Οὕτω τῇ ἐπιδράσει βρωμίου ἐπὶ κωνιοποιημένης βενζαμίδης ἀπλωρημένης ἐν ψυχρῷ ὕδατικῷ λαμβάνεται ἡ βρωμυλ-βενζαμίδη².



2) Ὁ Bunge³ παρεσκευάσε τὴν ἰωδυλ-ηλεκτριμίδην τῇ ἐπιδράσει διαλύματος ἰωδίου ἐν ἀνύδρῳ ἀκετόνῃ ἐπὶ τοῦ ἁλατος τοῦ ἀργύρου τῆς ἠλεκτριμίδης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δύνатаι νὰ ἀποτελέσῃ γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς τῶν ἀμινοαλογονοπαραγῶγων διὰ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀλογόνων ἐπὶ τῶν ἀλκαλικῶν ἁλάτων, ἢ τῶν ἁλάτων τοῦ ἀργύρου τῶν ἀμιδίων τῶν

¹ Würtz, A. 76, 327 (1850).

² Sinebarger, An. 16, 216 (1894).

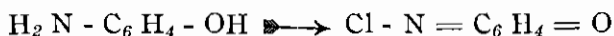
³ Bunge, A. Suppl. 7. 119 (1870).

μονοβασικῶν ἢ διβασικῶν ὀξέων.

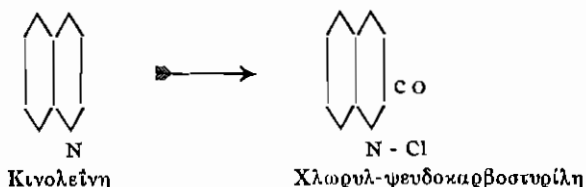
3) Εἰς τὴν μέθοδον ταύτην δύναται νὰ ὑπαχθῆ καὶ ἐκείνη τοῦ Seliwanow¹ ἣτις συνίσταται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀλογόνου ἐπὶ τοῦ ὑδρογονικοῦ ἄλατος τῆς ἀμίδης. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμοσθεῖσα ὑπὸ τοῦ Seliwanow ἐπὶ τοῦ ὑδρογονικοῦ ἄλατος τῆς ἀκεταμίδης δύναται λίαν πιθανῶς νὰ γενικευθῆ καὶ ἐπὶ ἄλλων ἀμιδῶν.



4) Ἀντὶ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ χλωρίου ὡς μέσου χλωριώσεως ἐχρησιμοποίηθη ὑπὸ πλείστων ἐρευνητῶν λίαν ἐπιτυχῶς διάλυμα χλωρασβέστου. Παρεσκευάσθησαν οὕτως ἐνώσεις ὡς π. χ. ἡ χλωρυλ-κινονεϊμίδη ἐκ τῆς ρ. ἀμυγοφαινόλης τῇ προσθήκῃ διαλύματος χλωρασβέστου καὶ τινος ὀξέος².



Κατὰ τὴν περίπτωσιν ὅμως ταύτην λαμβάνει χώραν ἐκτὸς τῆς ἀπλῆς χλωριώσεως καὶ ὀξειδωσις. Ἀντιθέτως ὁ Bender³ χρησιμοποιῶν ὑδατικὸν διάλυμα χλωρασβέστου καὶ ἀραιὸν ὀξεικὸν ὀξύ, ἐπιτυχάνει μόνον χλωριώσιν. Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐκλύσεως χλωρίου κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ διὰ νὰ ληφθῆ μόνον διάλυμα ὑποχλωριώδους ὀξέος ὁ A. Baeyer⁴ ἐπρότεινε τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος. Ἐλήφθη οὕτως ἡ χλωρυλ-ψευδοκαρβοστρυίλη ἐκ τοῦ ἄλατος τῆς κινολεΐνης μετὰ τοῦ βορικοῦ ὀξέος, ἣτις ὅμως πλὴν τῆς χλωριώσεως ὑφίσταται συνάμα καὶ ὀξειδωσιν:



5) Ἐτέρα μέθοδος ἐπ' ἐλάχιστον διαφέρει τῆς προηγουμένης, συνίσταται εἰς τὴν ἀπόσταξιν τῶν ὑδροχλωρικῶν ἁλάτων τῶν ἀμινῶν μετὰ χλωρασβέστου. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ὁ Köhler⁵ παρεσκευάσεν τὴν διχλωρυλμεθυλαμίνην. Ἀντιθέτως ὁ Berg⁶ παρασκευάσεν ὁλόκληρον σειρὰν ἀλογονοπαραγῶγων τῇ ἐπίδρασει ὑποχλωριώδους Νατρίου ἐπὶ τῶν ὑδροχλωρικῶν ἁλάτων τῶν ἀμινῶν.

¹ Th. Seliwanow B. 26, 423 (1893) B. 26, 985 (1893).

² R. Schmitt et P. Bennewitz J. pr. (2) 8, 1 (1874)

³ G. Bender B. 19, 2272 (1886).

⁴ A. Baeyer B. 13, 2287 (1885)

⁵ Köhler B. 12, 770 (1879)

⁶ Berg, C. r. 114, 483 et 1379 (1893) 116, 327 (1893) B. 26. 188 (1893).

6) Ἐτέρα μέθοδος παρασκευῆς εἶναι ἡ τοῦ Hofmann¹, τῇ ἐπιδράσει χλωρίου ἢ Βρωμίου ἐπὶ ἀμινῶν ἢ ἀμιδῶν παρουσίᾳ ἀλκάλειος. Ἡ μέθοδος αὕτη καθὼς ἐλέχθη καὶ ἀνωτέρω παρουσιάζει σπουδαῖον ἐνδιαφέρον ὄχι μόνον διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀμινῶν κατὰ Hofmann, ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἐνδιαμέσως λαμβανομένων χλωρῶν - ἢ βρωμῶν-ἐνώσεων καὶ ἰδίως ἐκείνων τῶν ἀλειφατικῶν ἀμινῶν. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ὄχι μόνον μονοαλογοπαράγωγα, ἀλλὰ καὶ δισαλογοπαράγωγα, ὅπως π. χ. τὴν διβρωμυλακεταμίδην. Ἐκ τῶν ἀμιδῶν ἡ ἀπλουτέρα εἶναι ἡ μ υ ρ μ η κ α μίδη, ἣτις πιθανῶς μετὰ Br καὶ NaOH δίδει τὴν βρωμυλμυριηκαμίδην HCONH - Br. Ὁ Hofmann ὁμως, δὲν κατώρθωσε νὰ τὴν ἀπομονώσῃ.

7) Ὁ Slosson² μεταχειρίσθη ὡς μέσον χλωρίσεως τὰ ὑποχλωριῶδη ἅλατα. Ταῦτα δροῦν συγχρόνως καὶ διὰ τῆς περιεκτικότητος των εἰς χλώριον καὶ διὰ τῆς ἀλκαλικότητός των, ἐπομένως ἐπιδρῶν ὡς ὀξειδωτικά καὶ ὡς μέσα χλωρίσεως. Τὸ ἀτμοσφαιρικὸν διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἀρκεῖ διὰ νὰ ἐλευθερωθῇ τὸ χλώριον ἐκ τῶν ὑποχλωριῶδων. Οὕτως ὁ Slosson διὰ κατεργασίας τοῦ ὑποχλωριῶδου Νατρίου μεθ' ὕδατικοῦ διαλύματος ἀκετανιλίδης ἔλαβε τὴν χλωρῶν - ἀκετανιλίδην χημικῶς καθαράν, ἐνῶ διὰ νὰ παρασκευάσῃ τὴν χλωρῶν-βενζανιλίδην προσθέτει ἐν τὸς κεκορεσμένον διαλύματος βενζανιλίδης περίσσειαν ὑποχλωριῶδου Νατρίου. Ἀντὶ τοῦ χλωρίου, τὸ ὁποῖον δρᾷ ἐν ἀλκαλικῶ περιβάλλοντι, δυνάμεθα νὰ μεταχειρισθῶμεν κεκορεσμένον διάλυμα χλωρασβέστου λαμβανόμενον διὰ μακρᾶς κατεργασίας χλωρασβέστου μεθ' ὕδατος καὶ κατόπιν διηθήσεως τοῦ προϊόντος τῆς κατεργασίας. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δὲν προσθέτομεν ὄξύ, ἀλλ' ἀφίνομεν νὰ ἐπιδράσῃ κεκορεσμένον διάλυμα χλωρασβέστου μόνον. Προτιμότερον νὰ προσθέτωμεν εἰς τοῦτο καὶ ἀραιὸν ἀλκαλικὸν διάλυμά τι ὡς π. χ. διάλυμα ἀνθρακικοῦ ἢ δισανθρακικοῦ Καλίου. Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ἡ ἀναλογία πρὸς τὴν μέθοδον τοῦ Hofmann εἶναι πλήρης, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι ἀντὶ νὰ μεταχειρισθῶμεν ὑποχλωριῶδες ἀλκαλικὸν διάλυμα, μεταχειρίζομεθα ὑποχλωριῶδες τοιοῦτον τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι προτιμότερα τῆς προηγουμένης εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ὅπως π. χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς παρασκευῆς τῆς χλωρῶν-πιπεριδίνης ἣτις λαμβάνεται καλύτερον διὰ κατεργασίας ταύτης ἐν θερμῷ μετ' ἀλκαλικοῦ διαλύματος χλωρασβέστου καὶ ἀποστάξεως εἰς τὸ προϊόντος τῆς ἐπιδράσεως.

Ὁ Chattaway καὶ οἱ μαθηταὶ του παρασκευάσαν μέγαν ἀριθμὸν τοιούτων ἐνώσεων εἴτε ἀπλῶς τῇ ἐπιδράσει περισεΐας δαλύματος

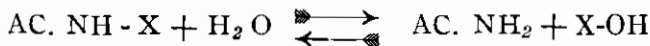
¹ Hofmann B. 15, 407, 413, 752, 762 (1882) B. 17. 1406 (1884)

² Slosson B. 28, 3265 (1895).

χλωρασβέστον, είτε τῇ προσθήκῃ καὶ διαλύματος διασφρακτικοῦ Καλίου ἢ Νατρίου. Παρασκευάσθησαν κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ χλωρουλ-μυρμηκανιλίδη, ἡ χλωρουλ-ἀκετανιλίδη, ἡ χλωρουλβενζανιλίδη καὶ πλείσται ἄλλα ἐνώσεις τῆς κατηγορίας ταύτης.

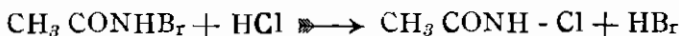
8) Ὁ Seliwanow ¹ μετεχειρίσθη ὡς μέσα χλωρίωσης καὶ βρωμιώσεως αὐτὰς ταύτας τὰς ἀμινοαλογοσενώσεις. Ὡς καὶ ἀνωτέρω ἐλέχθη πολλαὶ τοιαῦται ἐνώσεις ἰδίως δὲ ἐκεῖναι τῶν ἀμίδων, δίδουν εὐκόλως ὑποαλογονοῦχα ὀξεῖα, εἴτε δι' ἀπλῆς θερμάνσεως μεθ' ὕδατος εἴτε διὰ κατεργασίας αὐτῶν μετὰ πυκνοῦ ἀλάλεως. Ἄλλαι ἐν ὕδατικῷ ἀπλῶς διαλύματι ὅπως π.χ. ἡ ἰωδουλ-ηλεκτριμίδη, δίδουν ἤδη τὰς ἀντιδράσεις τοῦ ἔλευθέρου ΙΟΗ. Αἱ παρατηρήσεις αὐταὶ τοῦ Seliwanow συνεπληρώθησαν βραδύτερον ὑπὸ τοῦ Fρανοῖς ² ὅστις μελετῶν τὴν ἔνυδρον βρωμυλ-ἀκεταμίδη, $\text{CH}_3\text{CONHB}_r + \text{H}_2\text{O}$ τὴν ὁποίαν πρῶτος παρεσκεύασεν ὁ Hofmann ³ ἀπέδειξεν ὅτι αὕτη δὲν ἦτο ἄλλο τι, εἰ μὴ τὸ ἄλας τῆς ἀκεταμίδης μετὰ τοῦ ὑποβρωμιώδους ὀξεός, ὅπερ ἀνταποκρίνεται πρὸς τὸν τύπον CH_3CONH_2 , HOBr , συνεπῶς ἡ ἄνυδρος βρωμυλ-ἀκεταμίδη εἶναι μικτὴ ἀμίδη τοῦ ὀξεικοῦ ὀξεός καὶ τοῦ ὑποβρωμιώδους.

Ἡ ἀνω ἐξήγησις παρέχει τὴν δυνατότητα παρασκευῆς τῶν ἀμιδοαλογονοπαράγωγων τῇ ἀμέσῳ ἐπιδράσει τῆς ἀμίδης ἐπὶ τοῦ ὕδατικοῦ ὑποβρωμιώδους ἢ ὑποχλωριώδους ὀξεός. Πράγματι ὁ Fρανοῖς κατώρθωσε νὰ πραγματοποιηθῇ τοιαύτην σύνθεσιν, ὅσον ἀφορᾷ μόνον τὴν βρωμυλ-ἔνωσιν. Τὰ ἀνωτέρω πείθουν ὅτι, ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἐνός ἢ τοῦ ἐτέρου τῶν τύπων, ἡ ἀντίδρασις θὰ εἶναι ἀμφίδρομος καὶ δέον νὰ παρίσταται ὡς ἐξῆς:



Ὁ Seliwanow ⁴ ἐπραγματοποίησε διὰ τῆς μεθόδου ταύτης πλείστας χλωριώσεις, τῇ βοηθείᾳ τῆς χλωρολ-ἀκεταμίδης CH_3CONHCl τῆς χλωρουλ-ηλεκτριμίδης καὶ τῆς βρωμυλ-ἀκεταμίδης.

9) Τὸ HCl ἐπιδρῶν ἐπὶ τῶν βρωμυλ-ἔνωσεων δίδει τὰς ἀντιστοίχους χλωρουλ-ἔνώσεις. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ὁ Hofmann ⁵ ἔλαβεν τὴν χλωρουλ-ἀκεταμίδη ἐκ τῆς ἀντιστοίχου βρωμυλ-ἀκεταμίδης.



10) Ὅσον ἀφορᾷ τὰ ἀλαγονοπαράγωγα τῶν σουλφαμιδῶν ἐλήφθη-

¹ Th. Seliwanow B. 25, 3617 (1892) B. 26, 423 (1893).

² M. Fρανοῖς C. r. 147, 983 (1908) C. r. 148, 173 (1909).

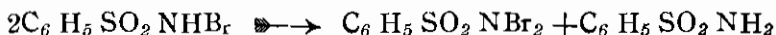
³ Hofmann B. 15, 408 (1882).

⁴ Seliwanow B. 25, 3617 (1892) B. 26, 423 (1893).

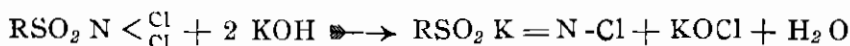
⁵ Hofmann B. 15, 410 (1882).

σαν τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Hoogewerff καὶ Van Dorp¹.

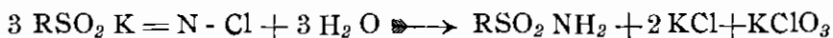
Τὰ παράγωγα ταῦτα εἶναι περισσότερον ἀσταθῆ τῶν ἀντιστοίχων ἀνθρακικῶν ἀμιδῶν, τὰ μονοαλογονοπαράγωγα εἶναι λίαν ἀσταθῆ, μεταπίπτοντα κατὰ τὴν παρασκευὴν των πρὸς δισαλογονοπαράγωγα. Οὕτως ἡ βρωμυλ-σουλφαμίδη, ἐλευθερουμένη κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἄλατος τοῦ K ἢ Na ἐπὶ ὀξεικοῦ ὀξέος, μετατρέπεται ἀμέσως πρὸς δισαλογονομένην ἀμίδην, χωρὶς νὰ κατορθωθῇ ἡ ἀπομόνωσις τοῦ μονοπαράγωγου.



Ὁ Chattaway² διὰ νὰ παρασκευάσῃ τὰ μονοαλογονοπαράγωγα τῶν σουλφαμιδῶν, διαλύει τὰ δισαλογονοπαράγωγα ἐντὸς διαλύματος KOH ἢ Na OH 10% ὅποτε σχηματίζονται τὰ ἄλατα τοῦ K ἢ Na λίαν σταθερὰ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν:



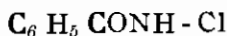
Διὰ θερμάνσεως μετὰ KOH τὰ ἄλατα ταῦτα ὑδρολύονται ἐκ νέου πρὸς ἀμίδην.



Τὰ δισαλογονοπαράγωγα παρασκευάζονται κατὰ τὴν γνωστὴν μέθοδον τῆς ἐπιδράσεως διαλύματος χλωρασβέστου ἐπὶ ἀραιοῦ διαλύματος ὀξεικοῦ ὀξέος.

Β'. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Παρασκευὴ τῆς χλωρυλ-βενζαμίδης (N-Χλωρο-βενζαμίδης)



Ὁ Bender³ παρεσκεύασε ταύτην τῇ ἐπιδράσει χλωρασβέστου μετ' ἀραιοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς βενζαμίδης.

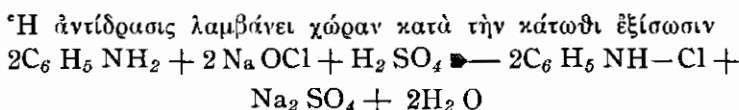
Ὁ Graebe καὶ Rostovreff⁴ ἀντιθέτως τὴν παρεσκεύασαν τῇ ἐπιδράσει ὑποχλωριώδους Νατρίου ἐπὶ τῆς βενζαμίδης προσθέτοντες θεικὸν ὄξυν καὶ ἐξουδετερώνοντες εἶτα τοῦτο διὰ διαλύματος ἀμμωνίας 10%

¹ Hoogewerff et van Dorp R. 6. 373 B. 21 R. 291 (1888)

² Chattaway Soc. 87. 145, C. 1905, I. 1010.

³ Bender B. 19, 2272 (1886).

⁴ C. Graebe et Rostovreff B. 35, 2750 (1902).



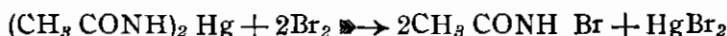
Τροποποιήσαντες ἐλαφρῶς τὴν μέθοδον τοῦ Bender παρεσκευάσαμεν τὴν χλωρυλ-βενζαμίδην ὡς ἑξῆς :

Εἰς 10 κ. ἑ. ὕδατος περιέχοντος 3 κ. ἑ. ὀξεικοῦ ὀξέως, διαλύομεν 5 γρ. βενζαμίδης. Προσθέτομεν εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο ἀλκοόλην μέχρι πλήρους διαλύσεως τῆς βενζαμίδης καὶ κατόπιν ἔφ' ἄπαξ 75-100 κ. ἑ. κεκορεσμένον διάλυμα χλωρασβέστου. Ψύχομεν κατὰ τὴν προσθήκην ταύτην διὰ ψυχροῦ ὕδατος, ἀνακινοῦντες συνεχῶς. Τὸ ἐν ἀρχῇ σχηματιζόμενον ἐλαῖωδες ὑγρὸν μετατρέπεται μετὰ τινα χρόνον εἰς στερεὰν κρυσταλλικὴν μάζαν. Ἀφίνομεν τὸ ὅλον ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ μίαν ὥραν ἐν ψυχρῷ, εἶτα διηθοῦμεν εἰς χωνίον Buchner, πλύνομεν δι' ὀλίγου ὕδατος ψυχροῦ (πολὺ ὕδωρ διαλύει ἀρκετὴν ποσότητα οὐσίας) καὶ ξηραίνομεν ἐν κενῷ ἐπὶ H_2SO_4 . Ἴνα ληφθῆῖ καθαρὸν τὸ προϊὸν ἀνακρυσταλλοῦμεν αὐτὸ διὰ ζέοντος βενζολίου. Ἡ οὕτω ληφθεῖσα οὐσία διατηρεῖται ἀναλλοίωτος ἐν ξηρῷ περιβάλλοντι ἐπὶ μῆνας, ἀλλοιοῦται δὲ εὐκόλως τῇ ἐπιδράσει τῆς ὑγρασίας. Τήκεται εἰς 117° ἢ δὲ ἀπόδοσις ἀνέρχεται περίπου εἰς 5 γραμμάρια.

2. Παρασκευὴ τῆς βρωμυλ-ἀκεταμίδης (N-Βρωμανεταμίδης)



Ἡ βρωμυλ-ἀκεταμίδη παρασκευάζεται εἴτε κατὰ μέθοδον τοῦ Selivanow¹ τῇ ἐπιδράσει βρωμίου ἐπὶ τοῦ ὑδραργυρικοῦ ἄλατος τῆς ἀκεταμίδης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Hofmann². Παρεσκευάσαμεν αὐτὴν ὡς ἑξῆς.

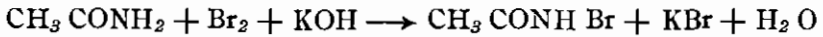
Διαλύομεν 10 γρ. ἀκεταμίδης εἰς 27 γρ. βρωμίου (2 μόρια). Προσθέτομεν κατόπιν στάγδην διάλυμα NaOH 1: 1 περιέχοντος ὀλίγον τι περισσότερον τῆς θεωρητικῶς ἀπαιτουμένης ποσότητος ἔξ 9 γρ. 5, ἥτοι 10 περίπου γρ.

Κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ KOH πρέπει νὰ ψύχομεν διὰ πάγου καὶ νὰ ἀναδεύομεν συνεχῶς διὰ μηχανικοῦ κινητήρος. Ἡ ἀντίδρασις κατ' ἀρχὰς εἶναι πολὺ ἰσχυρά, μετ' ὀλίγον ὁμως μετριάζεται. Ἀφίνομεν ἐν

¹ Sekiwanow B. 26, 423 (1893).

² Hofmann B. 15, 413 (1882).

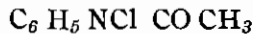
ήρεμια ἐν ψυχρῷ μέχρι τῆς ἐπομένης. Σχηματίζεται ἀφ' ἐνὸς μὲν KBr ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ βρωμυλ-ακεταμίδη.



Τὸ μίγμα τοῦτο διηθεῖται διὰ χωνίου Buchner καὶ ξηραίνεται ἐν κενῷ. Μέρος τῆς βρωμυλ-ακεταμίδης παραμένει εἰς τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα μειγμένη μετὰ τοῦ KBr , μέρος δέ, τὸ μεγαλύτερον, παραμένει ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδατικὸν διήθημα. Παραλαμβάνομεν τὸ μίγμα διὰ ζέοντος βενζολίου, ζέομεν ἐπὶ τι ἀκόμη καὶ διηθοῦμεν ταχέως. Ἐπαναλαμβάνομεν τὴν ἐργασίαν ταύτην μέχρις οὗ τὸ ὑπόλειμμα καταστῆ κολιοποιησιμον καὶ τὸ διήθημα ἐξατμίζομενον δὲν ἀφίνει τίποτε. Ἡ βρωμυλ-ακεταμίδη κρυσταλλοῦται διὰ ψύξεως τοῦ Βενζολίου. Ἀφ' ἑτέρου τὸ ὕδατικὸν διήθημα φέρεται εἰς κάψαν ἐκ προσελάνης καὶ ἐξατμίζεται τὸ ὕδωρ ἐπὶ ἀτμολούτρου φρονιζόντες ὥστε ἡ ἐξάτμισις αὕτη νὰ μὴ γίνεται εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 60° , διότι εἰς μεγαλύτεραν θερμοκρασίαν δυνατὸν νὰ ἔχωμεν διάσπασιν ταύτης. Τὸ ὑπόλειμμα παραλαμβάνομεν διὰ θερμοῦ βενζολίου ὡς καὶ ἀνωτέρω.

Ἡ ἀπόδοσις εἶναι ἀρκετὰ ἱκανοποιητικὴ, ὑπερβαίνουσα τὰ 60%. Μέρος αὐτῆς παραμένει πάντοτε ἐν διαλύσει εἰς τὸ βενζόλιον, ἐνθα διασπᾶται ταχέως.

3. Παρασκευὴ τῆς χλωρυλ-ακετανιλίδης (*N*-Χλωρο-ακετανιλίδης)



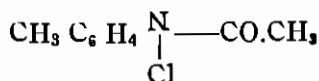
Ἡ χλωρυλ-ακετανιλίδη δύναται νὰ παρασκευασθῆ εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Bender¹ εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Chattaway.² Παρασκευάσαμεν αὐτὴν ὡς ἑξῆς:

Προσθέτομεν εἰς 20 γρ. κολιοποιημένης ἀκετανιλίδης 300 κ. ἔ. κεκορεσμένου διαλύματος χλωρασβέστου ληφθέντος διὰ μακρᾶς κατεργασίας χλωρασβέστου μεθ' ὕδατος καὶ κατόπιν διηθήσεως. Προσθέτομεν κατόπιν εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο 50 κ. ἔ. διαλύματος ὀξίνου ἀνθρακικοῦ καλίου. Ἀφίνομεν μέχρι τῆς ἐπομένης ἐν ἡρεμίᾳ, ὅποτε ἀποχωρίζεται ἡ χλωρυλ-ακετανιλίδη, ἥτις εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὴ εἰς ψυχρὸν ὕδωρ καὶ δύναται νὰ ἀνακρυσταλλωθῆ ἀπὸ μίγμα χλωροφορμίου καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Σημεῖον τήξεως αὐτῆς 91° . Ἀπόδοσις σχεδὸν ποσοτικὴ.

¹ Bender B. 19, 2272 (1886).

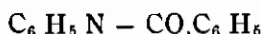
² Chattaway et R. Evans B. 33, 3057 C. 1900 II 1226.

4. Παρασκευή της χλωρυλ-ακετο-ρ-τολουϊδίνης (N-χλωρο-ακετο παρα-
τολουϊδίνης).



Παρασκευάσθη ύφ' ημῶν ὅπως καὶ ἡ προηγουμένη, τῇ ἐπιδράσει κεκορεσμένου διαλύματος χλωριασβέστου ἐπὶ κονιοποιημένης ἀκετο-ρ-τολουϊδίνης καὶ τῇ προσθήκῃ διαλύματος δισανθρακικοῦ καλίου. Μετὰ δωδεκάωρον περίπου ἀποχωρίζεται ἐκ τοῦ μίγματος ἡ χλωρυλ-ακετο-ρ-τολουϊδίνη σχεδὸν καθαρὰ. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ διαλύματος πετρελαϊκοῦ αἰθέρος λαμβάνεται εἰς πλάκας τηκομένας καὶ διαλυμένας εἰς βενζόλιον, χλωροφόρμιον καὶ ἀκετόνην.

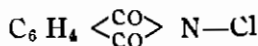
5. Παρασκευή τῆς χλωρυλ-βενζανιλίνης (N-χλωρο-βενζανιλίνης)



Ὁ Chattaway καὶ Orton¹ παρεσκευάσαν ταύτην ἐκ τῆς βενζανιλίδης καὶ τοῦ ὑποχλωριώδους καλίου παρουσία δισανθρακικοῦ καλίου, ἀφίνοντες ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ τρεῖς ἡμέρας. Παρασκευάζεται ἐπίσης τῇ προσθήκῃ κατὰ σταγόνας κεκορεσμένου ἀλκοολικοῦ διαλύματος βενζανιλίδης ἐντὸς περισεύας ὑποχλωριώδους Νατρίου ἢ Καλίου. Παρασκευάσαμεν ταύτην ὡς ἑξῆς:

Εἰς 500 κ. ἔ. κεκορεσμένου διαλύματος χλωριασβέστου προσθέτομεν 20 γρ. βενζανιλίδης κονιοποιημένης καὶ εὐθὺς ἀμέσως 50 κ. ἔ. διαλύματος KHCO_3 ἀνακινούμεν ἰσχυρῶς καὶ εἶτα ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 24 ὥρας. Ἡ χλωρυλβενζανιλίδη ἀποχωρίζεται σχεδὸν καθαρὰ, δύναται δὲ νὰ ἀνακρυσταλλωθῇ ἐκ λιγροίνης εἰς βελόνας ἢ ἐκ μίγματος λχωροφορμίου καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος εἰς πλάκας τηκομένας εἰς 77°, εὐδιαλύτους εἰς αἰθέρα καὶ ἀλκοόλην.

6. Παρασκευή χλωρυλ-φθαλιμίδης (N-Χλωρο-φθαλιμίδης).



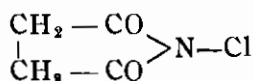
Παρασκευάσθη κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Bredt καὶ Hof². Πρὸς τοῦτο ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης περιεκτικότητος ἑνὸς λίτρου, φέρονται 500 κ. ἔ. ὕδατος ἀπεσταγμένου θερμοκρασίας οὐχὶ ἀνωτέρας τῶν 8° Ἡ θερμοκρασία αὕτη διατηρεῖται ψύχοντες δὰ πάγου. Προστίθεται κατόπιν βραδέως διά-

¹ Chattaway F. et K.Orton Soc. 75,1046 1899, P. Ch. S. 15, 152. Soc. 79. (27A).

² J. Bredt et H. Hof .B. 33. 23-24 (1900).

λυμα ἔξ 20 γρ. φθαλιμίδης διαλελυμένης εἰς 250 κ. ἑ. ψυχροῦ ὕδατος, περιέχοντος 6 γρ. 4 στερεοῦ NaOH. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς προσθήκης τῆς φθαλιμίδης, τὸ χλώριον δέον νὰ εὐρίσκηται ἐν περισσείᾳ. Μετὰ τὴν προσθήκην ταύτην τοῦ διαλύματος τῆς φθαλιμίδης σταματᾷ ἡ διοχέτευσις τοῦ χλωρίου καὶ διηθεῖται τὸ σχηματισθὲν ἕζημα εἰς χωνίον Buchner. Πλύνεται διὰ ψυχροῦ ὕδατος καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πλεκτός. Ἀνακρυσταλλοῦται ἐκ θερμοῦ διαλύματος βενζολίου ἔξ οὗ διὰ ψύξεως καταπίπτει ἡ χλωρυλ-φθαλιμίδη εἰς ἀχρόους βελόνας τιχομένους εἰς 183-185°.

7. Παρασκευὴ τῆς χλωρυλ-ηλεκτριμίδης (N-χλωρο-ηλεκτριμίδης)

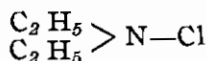


Ἡ χλωρυλ-ηλεκτριμίδη παρασκευάζεται κατὰ διαφόρους μεθόδους, εἴτε τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἀλογόνου ἐπὶ τοῦ ἄλατος τοῦ ἀργύρου τῆς ἠλεκτριμίδης¹, εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Bender. Ὁ Saliwanow² περιγράφει ἀκριβῆ τρόπον παρασκευῆς αὐτῆς κατὰ τὴν ὡς ἄνω μέθοδον.

Πρὸς παρασκευὴν ταύτης ἠκολουθήσαμεν ἰδίαν μέθοδον, βοσιζόμενην ἐπὶ τῆς γενικῆς τοιαύτης τοῦ Bender. Πρὸς τοῦτο ἐντὸς φιάλης διαλύομεν 5 γρ. ἠλεκτριμίδης ἐντὸς 10 κ. ἑ. ὕδατος περιεχόντων 3 κ. ἑ. πυκνοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος. Εἰς τὸ οὗτω ληφθὲν διάλυμα προστίθενται 65 - 100 κ. ἑ. κεκορεσμένου διαλύματος χλωρασβέστου, Πωματιζομεν τὴν φιάλην διὰ κοινοῦ φελοῦ καὶ ἀναταράσσομεν ἰσχυρῶς ταύτην, ψύχοντες κάνωθεν ρέοντος ὕδατος. Ἡ χλωρυλ-ηλεκτριμίδη ἀποχωρίζεται μετ' ὀλίγον ὑπὸ κρυσταλλικῆν μορφήν. Διηθοῦμεν, πλύνομεν δι' ὀλίγου ψυχροῦ ὕδατος καὶ ξηραίνομεν ἐν τῷ κενῷ ἐπὶ H₂SO₄.

Ἡ ἀπόδοσις ἐξαρτᾶται ἰδίως ἐκ τῆς πυκνότητος καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Εἰς ἀραιὸν διάλυμα ἠλεκτριμίδης ἡ ἀπόδοσις εἶναι ἐλαχίστη. Ἐπίσης πρέπει κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ διαλύματος τῆς χλωρασβέστου νὰ ψύχωμεν καλῶς διότι ἡ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἀναπτυσσομένη θερμότης, ἐπιδρᾷ διασπαστικῶς ἐπὶ τοῦ χλωρυλ-παραγώγου, ἐλαττώνουσα τὴν ἀπόδοσιν.

8. Παρασκευὴ τῆς χλωρυλ-διαιθυλαμίνης (N-χλωροδιαιθυλαμίνης)



Παρασκευάζεται ἔξ ὕδατικοῦ διαλύματος διαιθυλαμίνης καὶ ὑποχλωριώδους Νατρίου. Διὰ νὰ παρασκευάσωμεν ταύτην μεταχειρίσθημεν τὴν

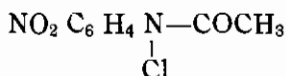
¹ Bunge A. Supp. 7.119 (1870).

² Saliwanow B. 25, 3617 (1892).

γενικὴν μέθοδον τοῦ Bender ἦτοι τῇ ἐπιδράσει διαλύματος χλωρασβέτου ἐπὶ διαιθυλαμίνης, μετὰ προσθήκην ἀραιοῦ διαλύματος ὀξεικοῦ ὀξέος. Ἀποχωρίζεται μετὰ τινα χρόνον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος ἔλαιον νισούσης ὁσμῆς, ὑποκιτρινοῦ χρώματος, ζέον ὑπὸ πίεσιν 761 mm Hg εἰς 91°

9. Παρασκευὴ τῆς χλωρυλ-ρ-νιτροακετανιλίδης

(N-χλωρο-ρ-ακετανιλίδης)



Ἡ παρασκευὴ τῆς χλωρυλ-ρ-νιτροακετανιλίδης εἶναι εὐκόλος. Παρασκευάσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Chattaway καὶ R. Evans¹. Παρασκευάσθη ὑφ' ἡμῶν ὡς ἑξῆς: Ἐντὸς 300 κ. ἔ. κεκορεσμένου διαλύματος χλωρασβέτου προσθέτομεν 20 γρ. κονιοποιημένης ρ-νιτροακετανιλίδης καὶ εἶτα διάλυμα ἀραιὸν ὀξεικοῦ ὀξέος 10 % . Ἀνακινούμεν ἰσχυρῶς καὶ ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ μέχρι τῆς ἐπομένης. Ἡ ρ-νιτροακετανιλίδη μετατρέπεται πρὸς τὸ χλωροπιράγγων σχεδὸν ποσοτικῶς. Διηθοῦμεν εἰς Buchner καὶ ξηραίνομεν ἐν τῷ κενῷ ἄνωθεν H₂ SO₄.

Διαλύεται εὐκόλως εἰς τὴν ἀκετόνην, εἶναι δὲ ἀδιάλυτος εἰς ψυχρὸν ὕδωρ.

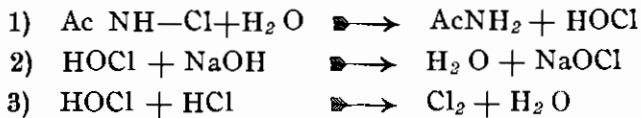
¹ F. Chattaway et R. Evans B. 33, 3057 C. 1900 II 1236.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΙΙ.

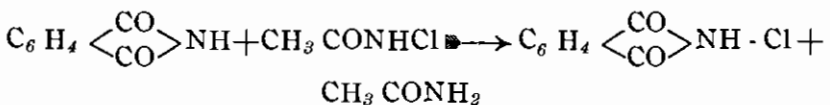
ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΩΝ ΑΜΙΝΟΑΛΟΓΟΝΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΕΠΙ ΤΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΒΑΣΕΩΝ

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

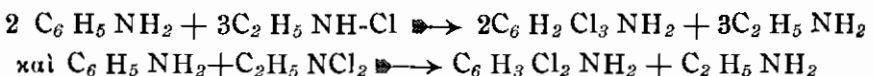
Ἡ ἐπίδρασις τῶν ἀμινοαλογονοπαραγῶγων ἐπὶ τῶν ἀνοργάνων βάσεων περιεγράφη ἤδη εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐπίδρασιν αὐτῶν ἐπὶ τῶν ὀργανικῶν βάσεων, ὁ Seliwanow¹ παρατήρησεν πρῶτος ὅτι τὰ ἀμινοαλογονοπαραγῶγα ἀντιδρῶσιν διὰ τοῦ χλωρίου ἢ βρωμίου τῶν ὡς μέσα χλωρίωσης ἢ βρωμιώσεως. Ἡ τοιαύτη ἐπίδρασις τῶν ἀμινοαλογονοπαραγῶγων ἐξηγεῖται ὡς ἤδη ἐλέχθη ἐκ τῆς ιδιότητος αὐτῶν τοῦ νὰ σχηματίζουσι ὑποαλογονοῦχα ὀξέα τῇ ἐπιδράσει ὕδατος ἢ καυστικοῦ ἀλκάλους.



Ὅτως ὁ Seliwanow τῇ ἐπιδράσει τῆς χλωρυλ-ακεταμίδης ἐπὶ τοῦ φθαλικοῦ ἱμιδίου, παρεσκευάσεν τὴν χλωρυλ-φθαλιμίδην



Ἡ χλωρίωσις εἶναι ἐπίσης δυνατὴ καὶ ἐπὶ τοῦ πυρῆνος, χωρὶς νὰ μεταβληθῇ ἢ ῥιζα — NH₂.



Βραδύτερον αἱ ἀντιδράσεις αὗται ἐπεξηγήθησαν ἀκριβέστερον ὑπὸ τῶν ἐργασιῶν τοῦ François² ἐπὶ τῆς ἐνόδρου βρωμυλ-ακεταμίδης τοῦ τύπου CH₃CONHBr + H₂O ἣτις δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ τὸ ἄλας τοῦ ὑποβρω-

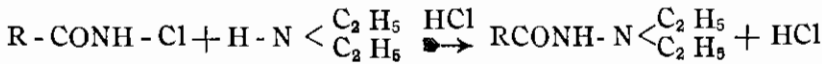
¹ Seliwanow B. 25. 3617 (1892) B. 26. 423 : (1893).

² François C. r. 147 983 (1908) C. r. 148, 17, 3 (1909).

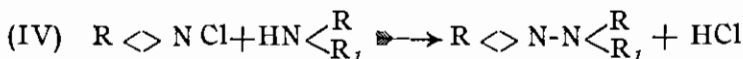
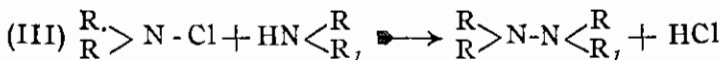
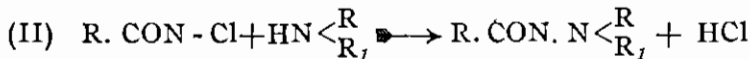
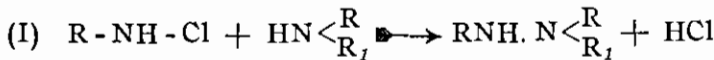
μώδους δξέος και τῆς ἀκεταμίδης, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸν τύπον :

$\text{CH}_3 \text{CO-NH}_2$, HOBr . Αἱ χλωρυλ - ἢ βρωμυλ - ἐνώσεις ἐπομένως ἀντιδρῶν ἐν τῇ περιπτώσει, ταύτη διὰ τοῦ ἐλευθερομένου ὑποαλογονοῦχου δξέος τῇ ἐπιδράσει ὕδατος ἢ καυστικῶν ἀλκαλίων.

Ἐὰν ὁμως καθ' οἰονδήποτε τρόπον ἀποφύγωμεν τὴν διάσπασιν ταύτην τῶν ἀμινοαλογονοενώσεων πρὸς ἀμίδην καὶ ὑποαλογονοῦχον δξύ, τότε πλέον δὲν ἔχομεν χλωρίωσιν ἢ βρωμίωσιν ἀλλ' ἀντικατάστασιν τοῦ ἀλογόπου ὑφ' ἐτέρου ἀτόμου στοιχείου ἢ ρίζης. Στηριζόμενοι ἐπὶ τῆς ιδιότητος ταύτης εἶναι δυνατὸν τῇ ἐπιδράσει ἀμινοαλογονοενώσεων ἐπὶ τῶν ἀμινῶν νὰ λάβωμεν ὡς προϊόντα ἐπιδράσεως ἐνώσεις, δυναμένας νὰ προέλθουν ἐξ αὐτῶν δι' ἀποσπάσεως ἐνὸς μορίου HCl ἐξ ἐνὸς τοιοῦτου ἀμινοαλογονοενώσεως καὶ μιᾶς ἀμίνης καὶ δὴ δευτεροταγοῦς κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Κατορθώσαμεν οὕτω νὰ λάβωμεν ἐνώσεις αἵτινες εἶναι δυνατὸν νὰ θεωρηθῶσιν ὡς προερχόμεναι ἐκ τῆς ὑδραζίνης δι' ἀντικαταστάσεως δύο ἢ καὶ περισσοτέρων ὑδρογόνων ταύτης, ὑπὸ ριζῶν ὁμοίων ἢ διαφόρων. Κατὰ ταῦτα δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν τοὺς ἑξῆς τύπους :



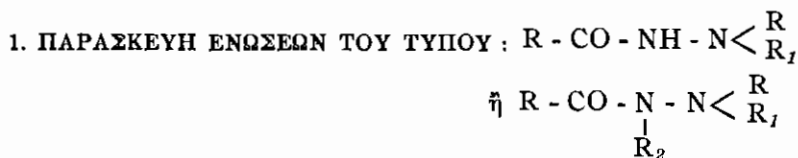
Διὰ νὰ ληφθῶσιν αἱ ἐνώσεις αὗται πρέπει ἐν πρώτοις νὰ ἀποφύγωμεν τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ ἀμινοαλογονοπαραγωγῶτος πρὸς ἀμίνην καὶ ὑποχλωριῶδες δξύ, τὸ ὁποῖον θὰ ἀντέδρα ὡς χλωριωτικόν. Τὸ τοιοῦτον κατορθοῦμεν νὰ ἀποφύγωμεν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὡς διαλυτικοῦ ὕγρου ἀνύδρου ἀκετόνης. Ἀφ' ἐτέρου τὸ σχηματιζόμενον ὑδροχλωρικὸν δξὺ τὸ ὁποῖον ἀποβάλλεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν δέον νὰ δεσμευθῇ ἵνα μὴ ἐπιδράσῃ δευτερευόντως. Πράγματι τὸ ὑδροχλωρικὸν δξὺ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν χλωρυλ - ἐνώσεων, ὅποτε ἐκλύεται χλῶριον καὶ λαμβάνει χώραν χλωρίωσιν τῆς ἀμίνης. Ἐπιδρᾷ ἀφ' ἐτέρου ἐπὶ τῆς τελευταίας ταύτης, σχηματιζομένου τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος αὐτῆς. Ἀποφεύγομεν τὴν ἐπίδρασιν ταύτην τοῦ χλωρίου χρησιμοποιοῦντες δύο μόρια ἀμίνης ἀντὶ τοῦ θεωρητικῶς ἀπαιτουμένου ἐνός, ὅποτε ἅπαν τὸ ἀποβαλλόμενον HCl ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ δευτέρου τούτου

μορίου και παρέχει τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας αὐτῆς, ὅπερ ὡς ἀδιάλυτον ἢ ἐπ' ἐλάχιστον διαλυτὸν εἰς ἀκετόνην καταπίπτει ὑπὸ κρυσταλλινῆν μορφήν, ἐνῶ ἡ ἐπιδιωκομένη ἔνωσις παραμένει ἐν διαλύσει. Ἐκ τοῦ διαλύματος εἴτα τούτου ἀποχωρίζεται ἡ ἔνωσις εἴτε διὰ καθιζήσεως τῆ προσθήκῃ ὕδατος, εἴτε ἀπλῶς διὰ ἔξατμίσεως τῆς ἀκετόνης εἴτε κατ' ἄλλον τρόπον.

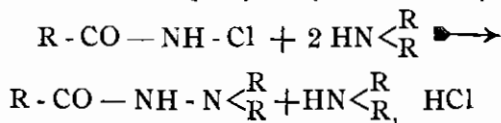
Ἡ ἀντίδρασις οὕτως ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται ἀπλῆ, εἰς τὴν πραγματικότητα ὅμως πλὴν τῆς κυριώδους ταύτης λαμβάνουν χώραν δευτερεύουσαι ἀντιδράσεις σχηματιζομένων πολυπλόκων ἐνώσεων, αἵτινες καὶ χρωματίζουν τὸ ἀκετονικὸν διάλυμα ποικιλοτρόπως ἀπὸ τοῦ κιτρίνου μέχρι τοῦ ἐρυθροῦ. Αἱ δευτερεύουσαι αὗται ἐνώσεις εἰς ἐλάχιστην πάντοτε ποσότητα δυσκόλως ἀποχωρίζονται πρὸς ἀκριβῆ καθορισμὸν αὐτῶν.

Κατὰ τὴν προσθήκην τῆς ἀμίνης εἰς τὸ ἀκετονικὸν διάλυμα τοῦ ἀμινοαλογονοπαραγώγου, ἐπέρχεται ἄλλοτε μὲν ἀνάπτυξις θερμότητος ὅποτε δεόν νὰ ψύχωμεν, ἄλλοτε δὲ παρίσταται ἀνάγκη ἐλαφρᾶς θερμάνσεως διὰ νὰ ἐπιταχύνωμεν τὴν ἀντίδρασιν, ἥτις ἄλλωστε πάντοτε λαμβάνει χώραν τελικῶς διὰ μακρᾶς παραμονῆς εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Ἄπασαι ἀληφθεῖσαι νέαι ἐνώσεις, εἶναι στερεαί, καλῶς κρυσταλλοῦμεναι ἄχρσαι, μὴ διασπώμεναι εἰ μὴ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν.

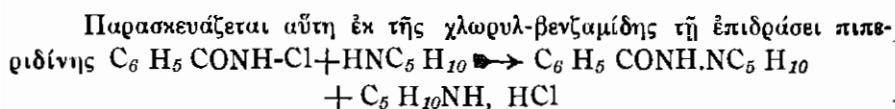
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ



Αἱ ἐνώσεις αὗται παρασκευάζονται τῆ ἐπιδράσει τῶν χλωρυλ-ἢ βρωμυλ-ἀλκυλαμιδῶν ἐπὶ τῶν δευτεροταγῶν ἀμινῶν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



1. Παρασκευὴ τῆς N-βενζαμιδοπιπεριδίνης



Πρὸς τοῦτο διαλύομεν εἰς 40 κ.έ. περίπου ἀνύδρου ἀκετόνης 3,8 γρ. χλωρυλ-βενζαμίδης [1 γραμμομόριον] παρασκευασθείσης ὡς ἤδη ἐλέχθη ἐν

τῷ προηγουμένῳ κεφαλαίῳ. Προσθέτομεν εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο βραδέως, ἀνακοινοῦντες 4.25 γρ. πιπεριδίνης (2 γραμμομόρια) διαλελυμένης ἐπίσης εἰς 10 κ. ἑ. ἀκετόνης. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἄμισος ἀναπτυσσομένης θερμότητος, τὸ διάλυμα χρῶνται κατ' ἀρχὰς κίτρινον ἀμέσως δὲ κατόπιν βαθέως ἐρυθρόν. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ ψύχοντες διὰ ψυχροῦ ὕδατος ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Σχηματίζονται ἀμέσως σχεδὸν βελονοειδεῖς κρύσταλλοι. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ μέχρι τῆς ἐπομένης εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, ἡ ἀντίδρασις εἶναι τότε ὀλική. Διηθοῦμεν τὸ σχηματισθὲν ὑδροχλωρικὸν ἅλας τῆς πιπεριδίνης, τὸ ὁποῖον καθορίζομεν ἀναλυτικῶς διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ χλωρίου διὰ τῆς μέθόδου Volhard ἀφ' ἑνός, καὶ διὰ διασπάσεως ἀφ' ἑτέρου τοῦ ὑδροχλωρικοῦ τούτου ἁλατος διὰ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καὶ εἶτα ἀποστάξεως τῆς ἐλευθερουμένης πιπεριδίνης ἢν προσδιορίζομεν ὀγκομετρικῶς διὰ $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}/10$. Εὐρίσκομεν οὕτως ὅτι πρίγματι εἶναι ἡ ὑδροχλωρικὴ πιπεριδίνη τοῦ τύπου $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}, \text{HCl}$.

Ἀνάλυσις. α) Προσδιορισμὸς χλωρίου (Volhard) χλώριον εὐρεθὲν 20.9 %
ὑπολογισθὲν 21.1 %

β) Προσδιορισμὸς πιπεριδίνης, εὐρεθὲν 76.1 %
ὑπολογισθὲν 76.2 %

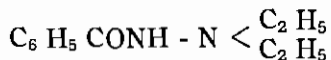
Τὸ ἀκετονικὸν διήθημα, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος τῆς πιπεριδίνης, φέρεται ἐντὸς κρυσταλλωτηρίου ἐκδιώκεται ἡ ἀκετόνη βραδέως διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολοίτρου, τὸ δὲ ἐναπομένον ὑπόλειμμα διαλύεται ἐντὸς θερμοῦ βενζολίου, μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὁποῖου καταπίπτουν πρισματικοὶ κρύσταλλοι ἐλαφρῶς χρωματισμένοι λόγῳ ξένων προσμίξεων. Δι' ἐπανακρυσταλλώσεως ἐντὸς ζέοντος ὕδατικοῦ διαλύματος, λαμβάνομεν ἀχρόνους πρισματικούς κρυστάλλους.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas) οὐσία 0,208.

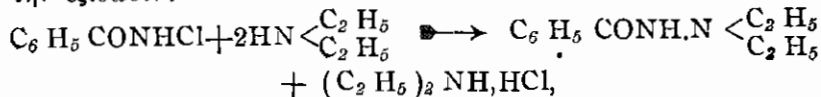
$t^\circ = 19,5$, $P = 765 \text{ mm/Hg}$ $V = 25,2$ κ. ἑ. εὐρεθὲν $N = 14$ %
ὑπολογισθὲν διὰ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.N.C}_5\text{H}_{10}$ $N = 13.7$ % .

Ἡ N-βενζαμιδοπιπεριδίνη διαλύεται εὐκόλως εἰς ἀλκοόλην καὶ ἀκετόνην, εἶναι ἀδιάλυτος εἰς βενζόλιον, καὶ ψυχρὸν ὕδωρ. Διαλύεται εἰς ζέον ὕδωρ, ἔξ οὗ κρυσταλλοῦται εἰς λευκοὺς πρισματικούς κρυστάλλους τηκομένους εἰς $122^\circ - 123^\circ$.

2. Παρασκευὴ τῆς N-βενζαμιδοδιαιθυλαμίνης.



Παρασκευάζεται ἐκ τῆς χλωρυλ-βενζαμίδης καὶ τῆς διαιθυλαμίνης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Πρὸς τοῦτο εἰς ἀκετονικὸν διάλυμα περιέχοντος 3,8 γρ. χλωρὺ βενζαμίδης (1 γραμμομόριον) προσθέτομεν 4,90 γρ. (2 γραμμομόρια) διαιθυλαμίνης διαλελυμένης ἐπίσης εἰς 10 κ. ἑ. ἀκετόνης. Μετὰ τὴν προσθήκην τῆς διαιθυλαμίνης τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐρυθρὸν, μετὰ τινα δὲ χρόνον καταπίπτουν ἄχρσοι κρύσταλλοι ὀφειλόμενοι εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ἁλατος τῆς διαιθυλαμίνης. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ δωδεκάωρον περίκτου, εἶτα διηθοῦμεν τὴν ὕδροχλωρικὴν διαιθυλαμίνην τὴν ὁποίαν καὶ προσδιορίζομεν ὡς προηγουμένως.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς **Χλωρίου.** Οὐσία 0,25

Χλώριον εὐρεθὲν = 31.9 %

Χλώριον ὑπολογισθὲν διὰ $\frac{C_2 H_5}{C_2 H_5} > NH, HCl = 31.9 \%$

Τὸ ὑπόλειμμα μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τῆς ἀκετόνης ἐπὶ ἀτμολούτρου, παραλαμβάνεται μετὰ θερμοῦ ὕδατος, μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὁποίου καταπίπτουν λευκοὶ πρισματικοὶ κρύσταλλοι.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς **ἄζωτου** (Dumas) Οὐσία 0,244

P=763 mm/Hg, $t^\circ = 17^\circ$, V=30.3 κ. ἑ.

Εὐρεθὲν ἄζωτον = 14.4 %

ὑπολογισθὲν διὰ $C_6 H_5 CONH N < \frac{C_2 H_5}{C_2 H_5} >$ ἄζωτον = 14.5 %

Ἡ N-βενζαμιδοδιαιθυλαμίνη διαλύεται εἰς τὴν ἀλκοόλην, αἰθέρα καὶ εἰς πλεῖστα ἐκ τῶν ὀργανικῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ψυχρὸν ὕδωρ διαλύεται ἀντιθέτως εἰς ζέον ὕδωρ, ὁπόθεν καταπίπτει μετὰ ψύξιν εἰς λευκοὺς πρισματικοὺς κρυστάλλους τηκομένους εἰς 112° - 113°.

3. Παρασκευὴ τῆς N-ἀκεταμιδοπιπεριδίνης.



Ἔργαζόμεθα ὡς καὶ προηγουμένως. Λαμβάνομεν 2 γραμμομόρια ἀμίνης καὶ ἓνα γραμμομόριον βρωμυλ-ἀκεταμίδης. Κατὰ τὴν προσθήκην τῆς ἀμίνης ἐπέρχεται ὑψοσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος, διὰ τοῦτο ψύχομεν κάτωθεν ρέοντος ψυχροῦ ὕδατος καὶ ἀφίνομεν διὰ ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 12 ὥρας. Καταπίπτουν ἄφθονοι κρύσταλλοι βρωμιούχου ἁλατος τῆς πιπεριδίνης. Διηθοῦμεν, τὸ δὲ διήθημα ἐξαιτμίζεται βραδέως πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀκετόνης, Παραμένει οὕτω ὡς ὑπόλειμμα ὑγρὸν τι λίαν παχύρρεστον, χρωματισμένον ἐντόνως ἐρυθρὸν. Αἱ προσπάθειαι ἡμῶν ὅπως τὸ ἐπιτύχωμεν ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει ἀπέτυχον. Ἡ ἐν τῷ κενῷ ἐξ ἄλλου ἀπόσταξις δὲν ἔδωσεν εἰ μὴ ἐλαχίστους βελονοειδεῖς κρυστάλλους κατὰ μῆκος τοῦ ψυκτήρος, ἀναμεμιγμένους μετ' ἐλαιώδους ὑγροῦ. Οἱ κρύσταλλοι οὗτοι

διαλυόμενοι εις αλκοόλην ἢ αἰθέρα δὲν ἐπανακρυσταλλοῦνται δι' οὐδεμιᾶς τῶν συνήθη μεθόδων, καθισταμένης οὕτω ἀδυνάτου τῆς χημικῆς ἀναλύσεως πρὸς καθορισμὸν τοῦ τύπου αὐτῶν. Τὸ πλεῖστον μέρος τῆς οὐσίας παρὰ τὸ ὑψηλὸν κενὸν διεσπάρθη.

Ἐκ τῆς μελέτης τοῦ ὑπολείματος τούτου δύναται τις νὰ συμπεράνη κατὰ μεγίστην προσέγγισιν, ὅτι πρόκειται περὶ μίγματος ἀποτελουμένου ἀφ' ἑνὸς ἕξ ἄλλοτος τῆς βρωμιούχου πιπεριδίνης, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἕξ ἐνδιαμέσων βρωμοπαραγῶγων ταύτης καὶ προϋόντων προελθόντων ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς βρωμυλ-ακεταμίδης. Ἡ τελευταία αὕτη δρᾷ συνεπῶς συμφῶνως πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα τοῦ François¹ διὰ τοῦ ἐλευθερωμένου ὑποβρωμιώδους δξέος βρωμιωτικῶς. Πράγματι ὁ François καθὼς προηγουμένως ἀνεγράφη ἀπέδειξεν ὅτι ἡ ἔνυδρος βρωμυλ-ακεταμίδη τοῦ τύπου



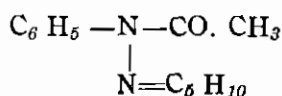
δὲν εἶναι παρὰ τὸ ἄλλας τῆς ἀκεταμίδης μετὰ τοῦ ὑποβρωμιώδους δξέος ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸν τύπον $\text{CH}_3 \text{ CONH}_2$, HOB_r ἢ δὲ ἄνυδρος $\text{CH}_3 \text{ CONH}-\text{B}_r$ εἶναι συνεπῶς ἡ μικτὴ ἀμίδη τοῦ δξεικοῦ καὶ τοῦ ὑποβρωμιώδους δξέος.

Τὸ τοιοῦτον ἐπεξηγεῖ ἀρκούντως διατὶ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ δὲν λαμβάνομεν ἐνώσεις ἀναλόγους πρὸς τὰς προηγουμένας, ἀλλὰ λαμβάνομεν ἑτέρας τοιαύτας λίαν παλυπλόκους καὶ δυσκόλως ἀποχωριζόμενας μεταξὺ των ἵνα δυνηθῶμεν νὰ τὰς προσδιορίσωσεν ἐπακριβῶς διὰ τῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων.

4. Ἐπίδρασις τῆς βρωμυλ-ακεταμίδης ἐπὶ τῆς διαιθυλαμίνης.

Ὅπως προηγουμένως οὕτω καὶ κατὰ τὴν παροῦσαν περίπτωσιν ἡ βρωμυλ-ακεταμίδη ἐπιδρῶσιν ἐπὶ τῆς διαιθυλαμίνης δὲν δίδει τὴν N-ακεταμιδοδιαιθυλαμίνην ἀλλὰ πολὺπλοκα βρωμοπαραγῶγα δυσκόλως ἀποχωριζόμενα ἀλλήλων πρὸς καθορισμὸν αὐτῶν.

5. Παρασκευὴ τῆς N-ακετανιλιδοπιπεριδίνης.



Παρασκευάζεται αὕτη ἐκ τῆς χλωρυλ-ακετανιλίδης καὶ τῆς πιπεριδίνης. Πρὸς τοῦτο φέρομεν ἐντὸς φιάλης διάλυμα ἐκ 4,25 γρ. χλωρυλ-ακετανιλίδης (1 γραμομόριον) ἐντὸς 40-60 κ.έ. ξηρᾶς ἀκετόνης. Προσθέτομεν ἀμέσως εἰς

¹ François C. r. 147, 983 (1908) C. r. 148, 173 (1909).

τὸ διάλυμα τοῦτο 4.25 γρ. (2 γραμμομόρια) πιπεριδίνης εἰς 10 κ.έ. ἀκετόνης. Τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἀμέσως ἐρυθρόν. Ἀφίνομεν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ δώδεκα ὥρας. Θερμαίνομεν ἀκολούθως μὲ κἀθετον ψυκτῆρα ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας. Ἀφίνομεν νὰ ψυχθῆ καὶ παραλαμβάνομεν τὸ ἔλιν διὰ 250 κ. ἔ. ψυχροῦ ὕδατος. Ἀποχωρίζεται μετὰ τινα χρόνον ἕζημα λευκὸν κρυσταλλικόν.

Τὸ ἕζημα τοῦτο διαλύεται εἰς ζέον ὕδωρ, αἰκοόλην, ἀκετόνην, εἶναι δὲ ἀδιάλυτον εἰς ψυχρὸν ὕδωρ. Ἐπανακρυσταλλοῦμεν ἐκ ζέοντος ὕδατικοῦ διαλύματος μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὁποίου καταπίπτουν μεγάλοι βελονοειδεῖς κρυσταλλοὶ τηκόμενοι εἰς 173° - 174°.

Ἀνάλυσις. α) Προσδιορισμὸς N. (Dumas) Οὐσία 0,226

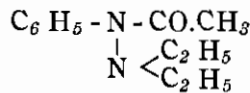
P=760 mm/Hg, t=19°, V=18 κ. ἔ. εὔρεθὲν N. 9.1 %

ὑπολογισθὲν διὰ $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N} - \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} - \text{C}_5 \text{H}_{10} \end{array} \right] 4 \text{H}_2 \text{O} \rightarrow \text{N. } 9 \%$

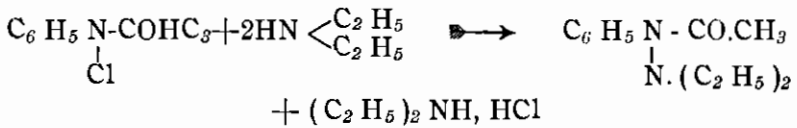
β) Προσδιορισμὸς ὕδατος: εὔρεθὲν H₂O 24.7 %

ὑπολογισθὲν διὰ τὸν ὡς ἄνω τύπον H₂O 24.8 %

6. Παρασκευὴ τῆς N-ἀκετανιλιδοδιαιθυλαμίνης.



Παρασκευάζεται αὕτη τῆ ἐπιδράσει τῆς χλωρυλ-ἀκετανιλίδης ἐπὶ τῆς διαιθυλαμίνης.



Ἔργαζόμεθα ὡς προηγουμένως. Λαμβάνομεν ἀκετονικὸν διάλυμα ἐξ 1 γραμμομορίου χλωρυλ-ἀκετανιλίδης καὶ 2 γραμμομόρια διαιθυλαμίνης. Μετὰ παραμονὴν τοῦ μίγματος εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ μίαν νύκτα θερμαίνομεν εἶτα τοῦτο ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας, προσαρμόζοντες ἐπὶ τῆς φιάλης κἀθετον ψυκτῆρα. Μετὰ ψύξιν παραλαμβάνομεν διὰ 250 κ. ἔ. ψυχροῦ ὕδατος. Ἀποχωρίζεται σχεδὸν ἀμέσως λευκὸν κρυσταλλικὸν ἕζημα, ἀδιάλυτον εἰς ψυχρὸν ὕδωρ, δυσδιάλυτον εἰς ζέον ἐξ οὗ καταπίπτει μετὰ τὴν ψύξιν ὑπὸ μορφὴν ἀχρῶν βελονοειδῶν κρυστάλλων, τηκόμενων εἰς 168° - 169°.

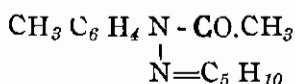
Ἀνάλυσις. α) Προσδιορισμὸς N. (Dumas). Οὐσία 0.238
P = 758 mm/Hg. t = 19°, V = 21 κ. ξ.

εὐρεθὲν N = 9.6 %

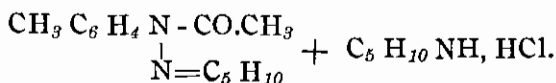
β) Προσδιορισμὸς ὕδατος εὐρεθὲν H₂O = 25.7 %

ὑπολογισθὲν διὰ $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N} - \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} - (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \end{array} \right]_4 \text{H}_2 \text{O}$ H₂O = 25.8 %
N = 10 %

7. Παρασκευὴ τῆς N-πιπεριδυλ-ακετο-p-τολουϊδίνης.



Παρασκευάζεται ἐκ τῆς χλωρυλ-ακετο-p-τολουϊδίνης καὶ τῆς πιπεριδίνης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν: $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} - \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{HNC}_5 \text{H}_{10} \rightarrow$



Πρὸς τοῦτο εἰς 40-50 κ. ξ. ἀνύδρου ἀκετόνης διαλύομεν ἕν γραμμόμοριον ἐκ τοῦ ὡς ἄνω ἀλογονοπαράγωγου, εἰς δὲ προστίθενται δύο γραμμόμορια πιπεριδίνης. Ἐν τῇ ἀρχῇ τὸ ὑγρὸν χρωματίζεται ἀσθενῶς ἐρυθρόν. Μετὰ πάροδον 10' περίπου κραιπύονται βελονοειδεῖς κρύσταλλοι ὀφειλόμενοι εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς ὑδροχλωρικῆς πιπεριδίνης. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὴν συνθήκη θερμοκρασίαν ἐπὶ δωδεκάωρον περίπου, εἶτα δὲ διηθοῦμεν ἵνα ἀποχωρίσωμεν τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς πιπεριδίνης. Τὸ διήθημα παραλαμβάνεται μετὰ 250 κ. ξ. ὕδατος ψυχροῦ, ἐξ οὗ ἀποχωρίζεται μετὰ τινα χρόνον ἀφθονον ζῆμα ἐκ βελονοειδῶν κρυστάλλων. Ἐπανακρυσταλλοῦμεν διὰ ζέοντος ὕδατικοῦ διαλύματος, μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὁποίου καταπίπτουν βελονοειδεῖς κρύσταλλοι τηκόμενοι εἰς 163°-164°.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas) Οὐσία 0,2306

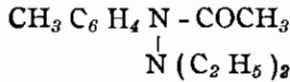
P = 758 mm/Hg, t = 19°, V = 23 κ. ξ. εὐρεθὲν N % = 11.47 %

Ἐ υπολογισθὲν δὲ $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{N} - \text{COCH}_3$

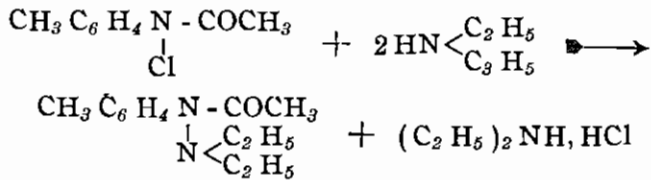
$\begin{array}{c} | \\ \text{N} = \text{C}_5 \text{H}_{10} \end{array}$ N % = 12,7 %

Ἡ N-πιπεριδυλ-ακετο-p-τολουϊδίνη διαλύεται εἰς τὴν ἀλκοόλην, ἐπ' ἐλάχιστον εἰς βενζόλιον, εἶναι δὲ ἀδιάλυτος εἰς CCl₄ καὶ εἰς τὸ ψυχρὸν ὕδωρ.

8. Παρασκευή της N-δαιθυλαμινο-ακετο-p-τολουϊδίνης.



Παρασκευάζεται ως και η άνωτέρω τη επίδρασει της χλωρυλ-ακετο-p-τολουϊδίνης επί της δαιθυλαμίνης.



Έργαζόμεθα όπως συνήθως. Παρασκευάζομεν διάλυμα άκετονικών έξ ενός γραμμομορίου άλογονοπαραγωγού και δύο γραμμομορίων δαιθυλαμίνης. Αφίνομεν έν ήρεμία επί δωδεκάωρον περίπου και είτα διηθούμεν την σχηματισθεΐσαν ύδροχλωρικήν δαιθυλαμίνην. Παραλαμβάνομεν τó διήθημα μετά 250 κ. έ. ύδατος ψυχρού. Καταπίπτουν μετά τίνα χρόνον κρύσταλλοι πρισματικοί έλαφρώς ύποκιτρίνης χροιάς. Έπανακρυσταλλούμεν έκ ζέοντος ύδατικού διαλύματος μετά την ψύξιν του όποιου άποχωρίζονται άχρσοι πρισματικοί βελόνας, τηκόμενα είς 144° - 145° ,

Ανάλυσις. Προσδιορισμός N-(Dumas). Ούσία 0,186

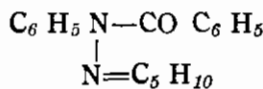
P=762 mm/Hg t=19° , 5, V=20,5 κ, έ. εύρεθέν άζωτον 12,5 ο|ο

ύπολογισθέν διά $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} - \text{COCH}_3$

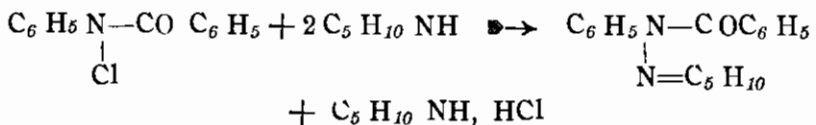
$\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{N} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2$ άζωτον 12.7 %

Η N-δαιθυλαμινο-ακετο-p-τολουϊδίνη διαλύεται είς άλκοόλην και αίθερα, είναι άδιάλυτος είς τό ψυχρόν ύδωρ.

9. Παρασκευή της N-πιπεριδυλ-βενζανιλίδης.



Παρασκευάζεται η ένωσησ αΰτη τη επίδρασει της χλωρύλ-βενζανιλίδης επί της πιπεριδίνης κατά την έξίσωσιν :

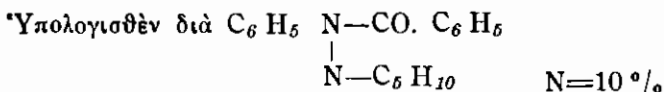


Πρός τούτο διαλύομεν την ύπολογισθεΐσαν ποσότητα (1 γραμμομό-

ριον) γλωρυλ-βενζανιλίδης εις άνυδρον άκετόνην. Εις τὸ διάλυμα προσθέτομεν 2 γραμμομόρια πιπεριδίνης. Μετὰ τὴν προσθήκην τῆς βάσεως τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐρυθρόν. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 12ωρον περίπου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Ἀποχωρίζομεν εἴτα διὰ διηθήσεως τὴν ὑδροχλωρικὴν πιπεριδίνην τὸ δὲ ὑπόλειμμα παραλαμβάνομεν μεθ' ὕδατος ψυχροῦ. Καταπίπτει ἀμέσως ἕζημα ἀσθενοῦς κιτρίνης χροιαῖς λόγῳ ξένων προσμιξεων. Ξηραίνομεν ἄνωθεν H_2SO_4 καὶ ἀνακρυσταλλοῦμεν ἐκ θερμοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὁποίου καταπίπτουν ἄχροοι πρισματικοὶ κρυστάλλοι τηκόμενοι εἰς $154^\circ-155^\circ$.

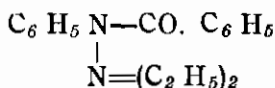
Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N-(Dumas) οὐσία 0,2224.

$P=768 \text{ mm/Hg } t^\circ=20^\circ, V=19 \text{ κ. ἔ. εὐρεθὲν } N=9.75 \%$

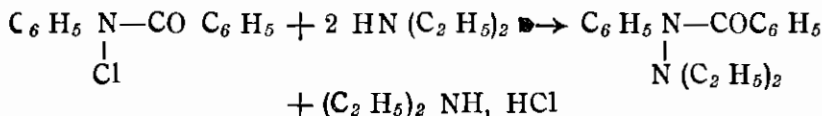


Ἡ N-πιπεριδυλ-βενζανιλίδη εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ψυχρὸν ὕδωρ, εὐδιάλυτος δὲ εἰς αἰθέρα καὶ άκετόνην. Εἶναι ἐπίσης δυσδιάλυτος εἰς ψυχρὰν καὶ εὐδιάλυτος εἰς ζέουσαν ἀλκοόλην.

10. Παρασκευὴ τῆς N-δαιθυλαμινοβενζανιλίδης.



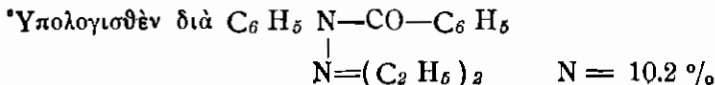
Παρασκευάζεται ὡς καὶ ἡ προηγουμένη ἐκ τῆς γλωρυλ-βενζανιλίδης καὶ τῆς δαιθυλαμίνης.

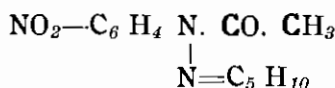


Ἐργαζόμεθα ὡς προηγουμένως. Μετὰ τὴν προσθήκην τῆς δαιθυλαμίνης τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐρυθρόν Ἀφίνομεν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ 12ωρον περίπου. Ἀκολούθως ζέομεν ἐπίσης ἐπὶ μίαν ὥραν ἐπὶ ἀτμολούτρον, διηθοῦμεν, τὸ δὲ διήθημα παραλαμβάνεται μετὰ 50 κ.ἔ. ὕδατος ψυχροῦ. Ἀποχωρίζονται ἀμέσως κρυστάλλοι ἀσθενοῦς τεφροχρόου χροιαῖς. Ἀνακρυσταλλοῦμεν ἐκ θερμοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος μετὰ ψύξιν τοῦ ὁποίου καταπίπτουν ἄχροοι κρυστάλλοι τηκόμενοι εἰς $152^\circ-153^\circ$.

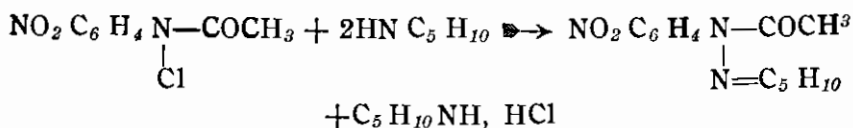
Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas) Οὐσία 0,228

$P=762 \text{ mm/Hg } t=19^\circ V=20,2 \text{ κ. ἔ. εὐρεθὲν } N = 10.2\%$



11. Παρασκευή της *N*-πιπεριδύλ-*p*-νιτροακετανιλίδης.

Παρασκευάζεται εκ τῆς χλωρυλ-*p*-νιτροακετανιλίδης καὶ τῆς πιπεριδίνης.



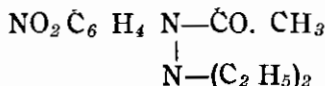
Διαλύομεν 1 γραμμομόριον ἀλογονοπααραγωγού εἰς μικρὰν ποσότητα ἀνύδρου ἀκετόνης, προσθέτομεν εἶτα στάγδην, ἀναδεύοντες συνεχῶς καὶ ψύχοντες κίτῳθεν ρέοντος ψυχροῦ ὕδατος, 2 γραμμομόρια πιπεριδίνης. Τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἀμέσως ἐρυθρόν, καταπίπτουν δὲ συγχρόνως κρύσταλλοι ὑδροχλωρικῆς διαιθυλαμίνης. Εὐθὺς μετὰ τὴν προσθήκην τῆς πιπεριδίνης τὸ ὅλον μίγμα μεταβάλλεται εἰς μᾶζαν πηκτωματώδη, ἣτις μετὰ τινα χρόνον ἐπαναδιαλύεται, ἀποχωρίζομένης τῆς ὑδροχλωρικῆς πιπεριδίνης. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ 12 ὥρον περίπου, διηθοῦμεν εἶτα ἵνα ἀποχωρίσωμεν τὸ ὑδροχλωρικὸν ἅλας, τὸ δὲ διήθημα παραλαμβάνομεν μεθ' ὕδατος. Ἀποχωρίζεται ἀμέσως ἕξμα ἐλαφρῶς χρωματισμένον λόγῳ τῶν ξένων προσμίξεων. Διηθοῦμεν, πλύνομεν διὰ ψυχροῦ ὕδατος καὶ ξηραίνομεν ἐν τῷ κενῷ ἄνωθεν H_2SO_4 . Ἐπανακρυσταλλοῦμεν ἐκ θερμοῦ ἀλκοολικῶς διαλύματος, μετὰ ψύξιν τοῦ ὁποίου ἀποχωρίζονται ἄχρσοι βελονοειδεῖς κρύσταλλοι τηρόμενοι εἰς $210^\circ - 211^\circ$.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas) Οὐσία 0,225

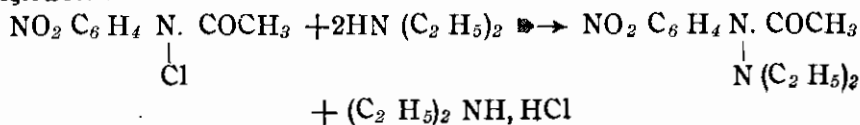
$P=762$, mm/Hg $t=19^\circ$, $V=30.1$ κ. ἔ. εὐρεθὲν $N=15.4$ ο]ο

*Υπολογισθὲν διὰ $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{COCH}_3$

$\text{N. C}_5\text{H}_{10}$ $N=15.9$ ο]ο

12. Παρασκευή τῆς *N*-διαιθυλαμινο-*p*-νιτροακετανιλίδης.

*Ἡ ἔνωσις αὕτη προέρχεται ὡς καὶ ἡ ἀνωτέρω περιγραφεῖσα ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῆς χλωρυλ-*p*-νιτροακετανιλίδης ἐπὶ τῆς διαιθυλαμίνης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Ἐργαζόμεθα ὡς ἀνωτέρω, ψύχοντες κατὰ τὴν προσθήκην τῆς διαιθυλαμίνης· τὸ ὄλον μετὰ τινα χρόνον μεταβάλλεται εἰς πηκτωματώδη μάζαν ἣτις ἐπαναδιαλύεται μετὰ μακρὰν παραμονὴν ὁπότε παραμένουν μόνον οἱ κρύσταλλοι τῆς ὑδροχλωρικῆς διαιθυλαμίνης. Διηθοῦμεν καὶ παραλαμβάνομεν τὸ διήθημα μετὰ 250 κ. ἔ. ὕδατος. Καταπίπτει ἴζημα ἐλαφρῶς χρωματισμένον. Διηθοῦμεν, πλύνομεν διὰ ψυχροῦ ὕδατος καὶ ξηραίνομεν ἐν τῷ κενῷ. Ἐπανακρυσταλλοῦμεν ἐκ θερμοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ὁποίου καταπίπτουν βελονοειδεῖς κρύσταλλοι τηρόμενοι εἰς 208^o - 209^o.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas). Οὐσία 0,218.

P=766 mm/Hg t=19^o, V=30.8 κ. ἔ. εὐρεθὲν N=16.7 %.

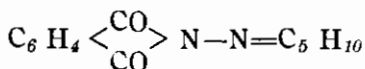
Ἐπολογισθὲν διὰ NO₂ C₆ H₄ N—COCH₃

|
N=(C₂ H₅)₂ N=16.7 %

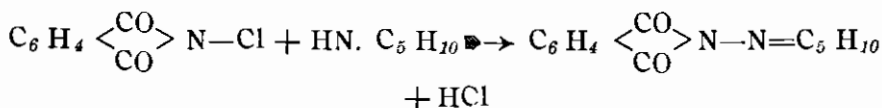
2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ: $R \langle \rangle N-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$

Αι ενώσεις αὔται παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀλογονοπαραγῶγων τοῦ τύπου $R \langle \rangle N-Cl$ ἐνθα R δύναται νὰ εἶναι ρίζα ἀλκοϋλενίου ἢ νὰ προέρχεται αὕτη ἐξ ἀνυδρίτου διβασικοῦ ὀξέος, ὡς ἐπὶ παραδείγματι ἡ χλωρῦλ-ηλεκτριμίδη. Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἐν ψυχρῷ. ἡ δὲ ἀπόδοσις εἶναι σχεδὸν θεωρητική.

1. Παρασκευὴ τῆς *N*-πιπεριδυλοφθαλιμίδης.



Παρασκευάζεται αὕτη τῆ ἐπιδράσει τῆς χλωρῦλ-φθαλιμίδης ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης κατὰ τὴν αἰτώθι ἔξωσιν :



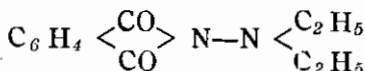
Πρὸς τοῦτο διαλύομεν τὰς ὑπολογισθείσας ποσότητας τῆς χλωρῦλ-φθαλιμίδης καὶ πιπεριδίνης ἐντὸς ἀνύδρου ἀκετόνης. Ἐὰν ἀναμίξωμεν τὰ δύο ὑγρά ἀπλῶς χωρὶς νὰ ἀνακινήσωμεν, παρατηρεῖται μετὰ τινα χρόνον ὁ σχηματισμὸς καὶ ἡ καθίζησις ὀραίων πλακωδῶν κρυστᾶλλον, ἐνῶ ἐὰν ἡ ἀνακίνησις διενεργηθῆ μετὰ τὴν προσθήκην τῆς πιπεριδίνης, καταπίπτει ἀμέσως ἴζημα λευκὸν μικροκρυσταλλικόν. Διηθοῦμεν, πλύνομεν δι' ὀλίγης ἀκετόνης καὶ ξηραίνομεν ἐν τῷ κενῷ. Ἐπανακρυσταλλοῦμεν ἐκ διαλύματος μίγματος ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος, ἐξ οὗ λαμβάνονται κρύσταλλοι ἐξαγωνικοὶ πρισματικοὶ τηκόμενοι εἰς $100^\circ - 101^\circ$.

Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς *N*- (Dumas) Οὐσία 0,192
 $P=766 \text{ mm/Hg. } t=20^\circ \text{ V}=19.3 \text{ κ. ἔ.} \quad \text{ἐυρεθὲν } N=11.6 \%$

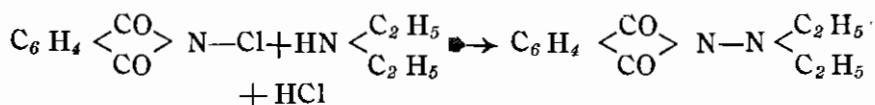
*Υπολογισθὲν διὰ $C_6 H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle N-N-C_5 H_{10} \quad N=12.1 \%$

Ἡ *N*-πιπεριδυλοφθαλιμίδη διαλύεται εἰς ἀλκοόλην. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ἀκετόνην, αἰθέρα καὶ εἰς τὰ πικρὰ ὀξέα, ὡς εἰς HNO_3 , HCl . κλπ. ἐνῶ ἀπ' ἐναντίας διαλύεται εἰς τὰ τελευταῖα ἐν θερμῷ.

2. Παρασκευὴ τῆς *N*-διακυλοφθαλιμίδης.



Σχηματίζεται τῇ ἐπιδράσει τῆς χλωρυλ-φθαλιμίδης ἐπὶ τῆς διαιθυλαμίνης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Ἐργαζόμεθα ὡς ἀνωτέρω. Εἰς τὸ ἀκετονικὸν διάλυμα τῆς χλωρυλ-φθαλιμίδης προσθέτομεν στάγδην διάλυμα ἐπίσης ἀκετονικὸν διαιθυλαμίνης.

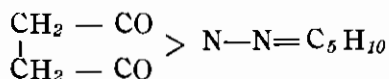
Σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς ἴζημα λευκὸν τὸ ὁποῖον ἐπαναδιαλύεται ἀμέσως. Κατὰ τὸ τέλος τῆς προσθήκης τῆς ἀμίνης, τὸ ὅλον μεταβάλλεται πρὸς λευκὴν βουτυρώδη μάζαν, καθισταμένης οὕτω ἀδυνάτου τῆς ἀναδέυσεως δι' ἀναταράξεως τῆς φιάλης. Τὸ ἴζημα τοῦτο διαλύεται ἐντὸς τῆς ἀλκοόλης, ἀφιέμενον δὲ ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ τινος ἡμέρας καταπίπτει ἐν μέρει ἐκ νέου. Ἐάν εἰς τὸ ἀλκοολικὸν τοῦτο διάλυμα προσθέσωμεν αἰθέρα, καταπίπτει ἐκ νέου λευκὸν διογκωμένον ἴζημα. Διηθοῦμεν ταχέως διὰ χωνίου Buchner εἰς ὑδραντλίαν καὶ ξηραίνομεν ἐν κενῷ ἐπὶ SO_4H_2 . Ἡ ἐργασία αὕτη πρέπει νὰ ἐκτελεῖται ταχέως καθ' ὅσον ἡ οὐσία εἶναι λίαν ὑγροσκοπική, ἀφιεμένη δὲ εἰς τὸν ἀέρα μεταβάλλεται πρὸς παχύρευστον ὑγρὸν. Τὸ ἴζημα τοῦτο δυνάμεθα νὰ τὸ ἀνακρυσταλλώσωμεν ἐκ θερμοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ὀξέος, ἐξ οὗ καταπίπτει μετὰ ψύξιν εἰς ἀχρόους κρυστάλλους.

Ἄνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas) Οὐσία 0,201

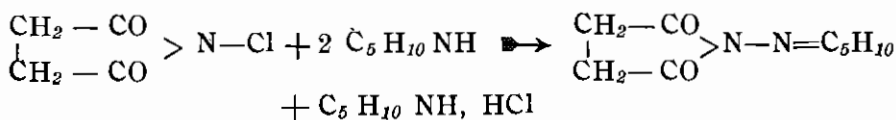
P=761 mm/Hg. t=19° V=21,5 κ. ἑ. εὐρεθὲν ἄζωτον 12.3 %

Ἐυπολογισθὲν διὰ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{CO} \\ \text{CO} \rangle \end{array} \text{N}-\text{N} \begin{array}{c} \langle \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 12.8 %

3. Παρασκευὴ τῆς N—πιπεριδυλ-ηλεκτριμίδης.



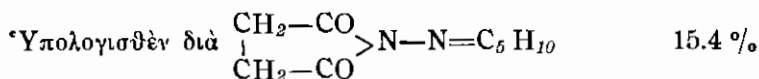
Ἡ ἔνωσις αὕτη παρασκευάζεται τῇ ἐπιδράσει τῆς χλωρυλ-ηλεκτριμίδης ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



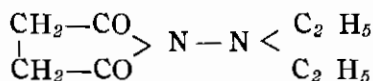
Διαλύομεν πρὸς τοῦτο ἓνα γραμμομόριον χλωρὺλ-ηλεκτριμίδης εἰς 40-50 κ.ἑ. ἀνύδρου ἀκετόνης. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο προσθέτομεν 2 γραμμομόρια πιπεριδίνης, ψύχοντες συγχρόνως, καθ' ὅσον κατὰ τὴν προσθή-

κην ταύτην ἀναπτύσσεται θερμότης. Ἀφίνομεν εἶτα ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ 12 ὥρον περίπου. Τὸ ὑγρὸν χρωματίζεται πορτοκαλίχρουν. Ἀποχωρίζομεν διὰ διήθησεως τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς πιπεριδίνης, τὸ δὲ διήθημα ἐξατμίζομεν βραδέως ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου. Καταπίπτουν μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τούτου πλακώδη φυλλίδια τὰ ὁποῖα ἐκπλύνομεν διὰ βενζολίου, ἔνθα εἶναι δυσδιάλυτα καὶ ξηραίνομεν ἐν τῷ κενῷ ὑπεράνω H_2SO_4 . Τὰ ληφθέντα οὕτως φυλλίδια τήκονται εἰς 108° - 109° .

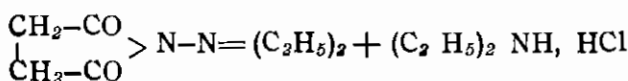
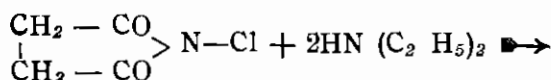
Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N. (Dumas) οὐσία 0,259
 $P=767$ mm/Hg. $t=18,5$ $V=34,7$ κ. ἔ. εὐρεθὲν ἄζωτον 15.5 %



4. Παρασκευὴ τῆς N-δισουλταμινο-ηλεκτριμίδης.



Παρασκευάζεται ὡς καὶ ἡ ἀντίστοιχος N-πιπεριδυλ-ηλεκτριμίδη, ἥτοι τῇ ἐπιδράσει τῆς χλωρυλ-ηλεκτριμίδης ἐπὶ τῆς δισουλταμίνης κατὰ τὴν ἕξισωσιν.

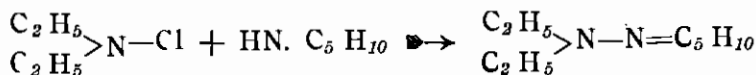


Λαμβάνομεν ἐν γραμμομόριον ἀλογονοπαραγώγου καὶ δύο γραμμομῶρια ἀμίνης, ἅτινα διαλύομεν ἐντὸς ἀνύδρου ἀκετόνης, ἀφίνοντες ἐν ἐπαφῇ ἐπὶ μίαν ἡμέραν, εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Διηθοῦμεν εἶτα τὴν σχηματισθεῖσαν ὑδροχλωρικὴν δισουλταμίνην. τὸ δὲ διήθημα ἐξατμίζομεν βραδέως ἐπὶ ἀτμολούτρου, ὅποτε καταπίπτουν κρύσταλλοι εἰς πλάκας, διαλυόμενοι εἰς βενζόλιον, ἔνῳ εἶναι δυσδιάλυτοι εἰς χλωροφόρμιον, τήκονται δὲ εἰς 105° - 106° .

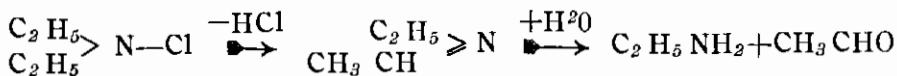
Ἀνάλυσις. Προσδιορισμὸς N - (Dumas) Οὐσία 0.172
 $P=758$ mm/Hg. $t=19^{\circ}$ $V=24$ κ. ἔ. εὐρεθὲν ἄζωτον 16 %
 Ἐπολογισθὲν διὰ ὡς ἄνω τύπον 16.4 %

5. Ἐπίδρασις τῆς χλωρυλ-δισουλταμίνης ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης.

Ἡ χλωρυλ-δισουλταμίνη συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἐπιδρῶσα ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης ὄφειλε νὰ σχηματίσῃ τὴν N-δισουλταμινο-πιπεριδίνην

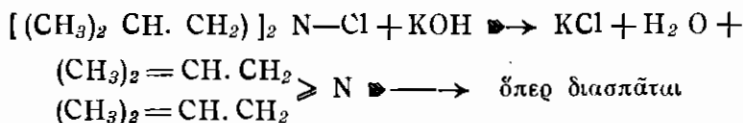


Τοῦτο ὅμως δὲν λαμβάνει χώραν· ἡ χλωρυλ-διαιθυλαμίνη ἀποτελεῖ ὅπως καὶ ἡ βρωμυλ-ακεταμίδη ἐξαιρέσειν τοῦ γενικοῦ κανόνος. Πράγματι ἐὰν ἀφίσωμεν νὰ ἐπιδράσῃ ὡς συνήθως ἡ χλωρυλ-διαιθυλαμίνη ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης ἐν ἀκετονικῷ πάντοτε περιβάλλοντι, λαμβάνομεν ἀφ' ἐνὸς μὲν ὑδροχλωρικὴν διαιθυλαμίνην ἀφ' ἐτέρου δὲ παραμένει ὑπόλειμμα τι τὸ ὁποῖον πιθανώτατα ἀποτελεῖται ἀπὸ πρωτοταγῆ ἀμίνην καὶ ἀλδεῦδην κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

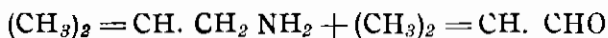


ἢτοι ἀποβάλλεται ὑδροχλώριον τὸ ὁποῖον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ δευτέρου μορίου τῆς ἀμίνης ἵνα δώσῃ τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας αὐτῆς, παραμένει δὲ ὡς ὑπόλειμμα ἡ ἀλδεῦδοαλκοῦλαμίνη ἣτις δι' ὕδατος διασπᾶται πρὸς πρωτοταγῆ ἀμίνην καὶ ἀλδεῦδην.

Πράγματι ὁ Berg¹ τῇ ἐπιδράσει ἀλκοολικοῦ διαλύματος KOH ἐπὶ τῆς χλωρυλ-διισοβουτυλαμίνης ἔλαβε



εὐκόλως πρὸς ἀλδεῦδην καὶ πρωτοταγῆ ἀμίνην



Ἐὰν αἱ δύο ρίζαι τῆς χλωρυλ-ἀμίνης εἶναι διάφοροι, ἡ σχέσις αὕτη φυσικὰ δύναται νὰ γίνῃ κατὰ διαφόρους τρόπους, ὅποτε λαμβάνομεν δύο διαφόρους ἀμίνας καὶ δύο διαφόρους ἀλδεῦδας.

6. Ἐπίδρασις τῆς χλωρυλ-διαιθυλαμίνης ἐπὶ τῆς διαιθυλαμίνης.

Ὅπως καὶ κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν, ἔχομεν διὰ τῆς ἀλληλοεπιδράσεως τῆς χλωρυλ-διαιθυλαμίνης καὶ διαιθυλαμίνης, ἀποβολὴν HCl σχηματιζομένων ἀφ' ἐνὸς τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος τῆς διαιθυλαμίνης, ἀφ' ἐτέρου λίαν πιθανῶς ἀμίνης καὶ ἀλδεῦδης, συμφώνως τῇ ἀντιδράσει τοῦ Berg, χωρὶς ἡμεῖς νὰ δυνηθῶμεν νὰ καθορίσωμεν ταῦτα ἐπακριβῶς.

¹ Berg. Bl. 3.17, 297 (1897) A. Ch. (7) 3.289 (1894).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Προκύπτει εκ τῶν μέχρι τοῦδε ἐκτελεσθεισῶν ἐργασιῶν ἐπὶ τῶν N-ἀλογονοπαραγῶγων τῶν ἀμινῶν, ὅτι δύνανται αἱ ἐνώσεις αὗται χάρις εἰς τὴν μεγάλην εὐκινησίαν τοῦ ἀλογόνου τοῦ ἠνωμένου μετὰ τοῦ ἀζώτου νὰ χρησιμοποιοιθῶσι μὲ ἄριστα ἀποτελέσματα ἀποδόσεως διὰ συνθέσεις μετὰ κυκλικῶν ἢ ἀκύκλων ριζῶν, ἔχουσῶν ὑδρογόνον δυνάμενον νὰ ἀντικατασταθῇ. Εἰδικώτερον αἱ ἰδιότητες τῶν ἐνώσεων τούτων δύνανται νὰ διαιρεθῶσι εἰς τρεῖς μεγάλας κατηγορίας :

1ον. Ἐπιδρῶσι ὡς σώματα χλωριωτικὰ ἢ βρωμιωτικὰ ἢ ὀξειδωτικά, χάρις εἰς τὴν εὐκολίαν τὴν ὅποیان κέκτηνται νὰ σχηματίζωσι εἰς ὕδατικά ἢ ἀλκαλικά διαλύματα ὑποαλογονοῦχα ὀξέα.

2ον. Ἀποτελοῦσι τὰ ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς παρασκευῆς τῶν ἀμινῶν εκ τῶν ἀμιδῶν κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Hofmann.

3ον. Ἐπιδρῶσι διὰ τοῦ ἀλογόνου των ἐπὶ τοῦ ὑδρογόνου τῶν ἀμινῶν, ὅποτε, ἀποσπωμένου HCl, σχηματίζονται ἐνώσεις αἵτινες δύνανται νὰ θεωρηθῶσι ὅτι προέρχονται εκ τῆς ὑδραζίνης δι' ἀντικαταστάσεως δύο ἢ περισσοτέρων ὑδρογόνων αὐτῆς.

Τοῦ γενικοῦ τούτου κανόνος ἐξαίρεσιν ἀποτελεῖ ἡ βρωμυλ-ακεταμίδη ἣτις ἐπιδρᾷ μόνον βρωμιωτικῶς καὶ ἡ χλωρυλ-δισουλφαμίνη, ἣτις ἐπίσης τῇ παρουσίᾳ ἀλάλεως μετατρέπεται πιθανότατα πρὸς πρωτοταγῆ ἀμίνην καὶ ἀλδεῦδην.

Παρασκευάσθησαν κατὰ τὴν παροῦσαν ἐργασίαν, διὰ πρώτην φοράν, ὡς ἡμεῖς τοὐλάχιστον γνωρίζομεν, αἱ ἐξῆς νέαι ἐνώσεις :

1. N-βενζαμιδοπιπεριδίνη.
2. N-βενζαμιδοδισουλφαμίνη.
3. N-ἀκετανιλιδοπιπεριδίνη.
4. N-ἀκετανιλιδο-δισουλφαμίνη.
5. N-πιπεριδυλ-ακετο-p-τολουϊδίνη.
6. N-δισουλφαμινο-ακετο-p-τολουϊδίνη.
7. N-πιπεριδυλ-βενζανιλίδη.
8. N-δισουλφαμινο-βενζανιλίδη.
9. N-δισουλφαμινο-p-νιτρο-ακετανιλίδη.

10. Ν-πιπεριδυλ-ρ-νιτρο-ακετανιλίδη

11. Ν-πιπεριδυλ-φθαλιμίδη.

12. Ν-δισουλφουλο-φθαλιμίδη.

13. Ν-πιπεριδυλ-ηλεκτριμίδη.

14. Ν-δισουλφουλο-ηλεκτριμίδη.

15. Έμελετήθη η επίδρασις τῆς βρωμυλ-ακεταμίδης ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης καὶ δισουλφουλίνης.

16. Έμελετήθη η επίδρασις τῆς χλωρυλ-δισουλφουλίνης ἐπὶ τῆς πιπεριδίνης καὶ δισουλφουλίνης.

17. Παρεσκευάσθησαν ἐν πολλοῖς κατὰ τροποποιηθείσας μεθόδους αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι Ν-ἀλογοσαμῖναι.

Καθῆκον θεωροῦμεν, ὅπως καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως ταύτης ἐκφράσωμεν τὰς ἀπείρους ἡμῶν εὐχαριστίας, πρὸς τὸν Διευθυντὴν τοῦ ἐργαστηρίου Γενικῆς Χημείας, καθηγητὴν Τ. Καραντάσην διὰ τὰς παρασχεθείσας ἡμῖν πολυτίμους συμβουλὰς καὶ ὑποδείξεις κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ταύτης.

