

ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ α -ΔΙΒΕΝΖΟΪΛΟΪΔΡΑΖΟΝΩΝ

Υ π ό
ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Δ. ΜΙΚΡΟΜΑΣΤΟΡΑ
Χημικού
Βοηθού Έργαστηρίου Οργανικής Χημείας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θέμα τῆς παρούσης διατριβῆς εἶναι ἡ ἐπιβεβαίωσις τοῦ προταθέντος τύπου διὰ τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα λαμβάνονται κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν διβενζοϋλοϋδραζονῶν τῶν α - δικαρβονυλικῶν ἐνώσεων, ἢ ἀπόδειξις τοῦ προτεινομένου μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως αὐτῶν διὰ τῆς προσκομίσεως νέων πειραματικῶν δεδομένων καὶ ἡ φασματοσκοπικὴ μελέτη τῶν νέων παρασκευασθεισῶν ἐνώσεων.

Τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως ταῦτα ἀποτελοῦν νέαν τάξιν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ ἐθεωρήθησαν παλαιότερον παράγωγα τῆς διωδρο - 1,2,3,4 - τετραζίνης, ὑπάρχοντι ὅμως σήμερον εἰς τὰ παράγωγα τοῦ 1,2,3 - τριαζολίου, ἤτοι εἶναι ἐνολεστέρες τοῦ 1 - βενζοϋλο - αμινο - τριαζολίου.

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τοῦ προταθέντος τύπου παρεσκευάσθησαν εἴκοσι καὶ πλέον νέα σώματα, τελικὰ προϊόντα ὀξειδώσεως, διὰ τὴν μελέτην τῶν ὁποίων ἐχρησιμοποιήθησαν πλείστα ἐκ τῶν φυσικῶν μεθόδων ἐρεύνης, ὡς τὰ φάσματα ὑπεριώδους (UV), ὑπερύθρου (IR), πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ σπιντοισμού (NMR) καὶ μαζῶν.

Πρὸς ἀπόδειξιν τοῦ προταθέντος μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως, ἐμελετήθη κυρίως ἡ συμπεριφορὰ κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν εἰς τὸ ὕδραζίδιον τοῦ δξέος ο - ὑποκατεστημένων διβενζοϋλοϋδραζονῶν τῶν α - δικαρβονυλικῶν ἐνώσεων, διὰ τῶν λαμβανομένων ἐξ αὐτῆς τελικῶν προϊόντων.

Ἐτέρα ἐπιδίωξις τῆς παρούσης διατριβῆς ἦτο ἡ βελτίωσις τῶν μεθόδων ὀξειδώσεως διὰ τῆς ἀναζητήσεως καταλληλοτέρου ὀξειδωτικοῦ μέσου. Ἡ ἐπιδίωξις αὕτη ἐστέφθη ὑπὸ ἐπιτυχίας, διὰ τῆς ἐπιλογῆς ὡς ὀξειδωτικοῦ τοῦ τετραοξεικοῦ μολύβδου, μὲ διαλύτην μεθυλενοχλωρίδιον.

Τέλος θεωρεῖται σκόπιμον ὅπως μνημονευθῆ εἰς τὴν θέσιν ταύτην ἡ προσπάθεια ὀλικῆς συνθέσεως τῶν ὡς ἄνω ἐνώσεων δι' ἀνοικοδομήσεως τῆς πλευρικῆς ἀλύσεως τοῦ 1 - βενζοϋλο - αμινο - 1,2,3 - τριαζολίου. Ἡ προσπάθεια αὕτη, ἣτις θὰ ἀπετέλει τὸ ἐπιστέγασμα τοῦ ὅλου ἐρευνητικοῦ ἔργου, δὲν ἐστέφθη ὑπὸ ἐπιτυχίας.

Ἄπασαι αἱ μετρήσεις ἐπραγματοποιήθησαν εἰς τὸ Ἔργαστήριον Ὄργανικῆς Χημείας, πλὴν τῶν φασμάτων μαζῶν τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν εἰς Πανεπιστήμια τῶν Η.Π.Α.

Θεωρῶ ὑποχρέωσίν μου νὰ εὐχαριστήσω θερμῶς τὸν σεβαστόν μου κα-

θηγητήν κ. Γ. Βάρβογλην, διὰ τὴν ἐν γένει συμπαράστασίν του εἰς πᾶσαν προσπάθειάν μου.

᾿Ωσαύτως, εὐχαριστῶ θερμῶς τὸν σεβαστόν μου καθηγητήν κ. Γ. Τσατσαρώνην διὰ τὸ ἐν γένει ἐνδιαφέρον του καὶ τὴν ἐποικοδομητικὴν συνεργασίαν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὑπηρεσίας μου εἰς τὸ Πανεπιστήμιον.

Εἰς τὸν ἐντεταλμένον ᾿Υφηγητήν κ. Ν. Ἀλεξάνδρον ἐκφράζω τὰς πλέον θερμὰς εὐχαριστίας μου, τόσον διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος τῆς παρουσίας διατριβῆς, ὅσον καὶ διὰ τὴν συμπαράστασιν καὶ καθοδήγησιν, ἥτις συνέβαλε τὰ μέγιστα εἰς τὴν ἐπιτυχίαν τοῦ ἐπιδιωκομένου σκοποῦ.

Ἡ ἐργασία αὕτη ἐν μέρει ἐνισχύθη οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ ᾿Ιδρύματος Ἐρευνῶν (B.I.E.), πρὸς τὸ ὁποῖον ἐκφράζονται θερμαὶ εὐχαριστίαι.

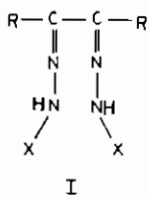
Τέλος εὐχαριστῶ θερμῶς τὸν Δρα κ. Δ. Σγούταν (University of Illinois) διὰ τὴν ἐξυπηρέτησιν εἰς τὴν λήψιν τῶν φασμάτων μαζῶν.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

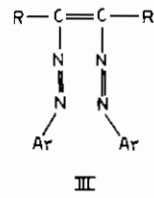
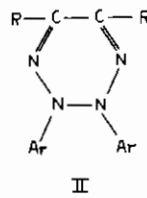
Τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως τῶν διφαινυλοϋδραζονῶν τῶν α - δικαρβονυλικῶν ἐνώσεων IA καὶ τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν IB, ἐθεωρήθησαν ἀρχικῶς ὡς παράγωγα τῶν διυδρο - 1,2,3,4 - τετραζινῶν II*.

Ἡ ἀνεύρεσις ὁμῶς τῆς πραγματικῆς δομῆς αὐτῶν ἀποτελεῖ θέμα συζητήσεων καὶ ἐρεύνης τῆς Ὀργανικῆς Χημείας ἐπὶ ἐβδομήκοντα καὶ πλέον ἔτη^{1,2,3,4,5}.

Διὰ λόγους τυπικοῦς ἀλλὰ καὶ οὐσιαστικοῦς τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως ὑποδιαίρουνται εἰς δύο κατηγορίας:



- | | |
|----|---|
| IA | } R=ἀλκύλιον, ἀρύλιον
X=ὕποκατ. φαινύλιον |
| IB | } R=ἀλκύλιον, ἀρύλιον
X=ὕποκατ. βενζούλιον |



Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν περιλαμβάνονται τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν ἀπλῶν διφαινυλοζαζονῶν τοῦ γενικοῦ τύπου IA. Τὰ σώματα ταῦτα εἶναι χαρακτηριστικῶς χρωματισμένα ἐρυθρά.

Εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν, ἣ ὁποία καὶ κυρίως μελετᾶται εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν, ἀνήκουν ἄχρωα σώματα, τὰ ὁποῖα λαμβάνονται κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν τοῦ γενικοῦ τύπου IB.

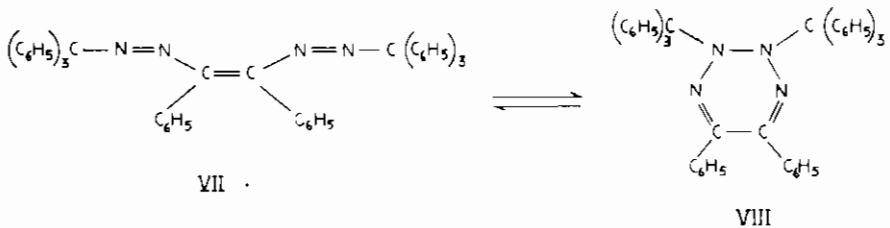
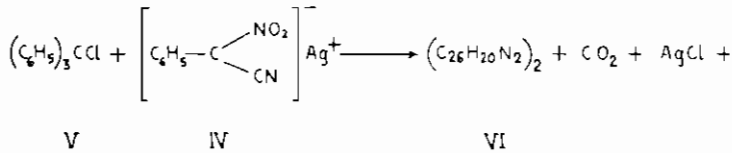
Ὁ H. von Pechmann⁶ κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς διακετυλο - διφαινυλοϋδραζόνης (I, R= - CH₃, X= - C₆H₅) διὰ διχρωμικοῦ καλίου εἰς διάλυμα ὀξεικοῦ ὀξέος, ἔλαβεν ἐρυθρὸν σῶμα, τὸ ὁποῖον διὰ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως ἐδείχθη ὅτι περιέχει δύο ἄτομα ὑδρογόνου ὀλιγώτερα τῆς ἀρχικῆς διυδραζόνης. Εἰς τὸ σῶμα τοῦτο ἀπέδωσεν τὴν σύνταξιν τῆς 5,6 - διμεθυλο - 2,3 - διυδρο - 2,3 - διφαινυλο - 1,2,3,4 - τετραζίνης (II, R= - CH₃, Ar= - C₆H₅).

* Τὰ σώματα ταῦτα εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀποδίδονται καὶ διὰ τοῦ ὄρου ν - τετραζῖνοι ἐκ ταῦ λατινικοῦ vicinus=γειτονικός.

Βραδύτερον, ἐκ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως ἀναλόγων προϊόντων ὀξειδώσεως εἰς τὸ ὄρατόν καὶ τὸ ὑπεριώδες^{7,8}, ἐδείχθη ὅτι ὑφίσταται ἀναλογία αὐτῶν πρὸς τὰ ἀντίστοιχα φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν ἀζωενώσεων (R - N=N - R). Βάσει τῆς διαπιστώσεως ταύτης ἀπεκλείσθη ἡ σύνταξις τῆς διυδρο - ν - τετραζίνης (II), ἀντ' αὐτῆς δὲ προστάθη ἡ σύνταξις τοῦ ἀντιστοίχου δις - αζωαιθυλενίου τοῦ γενικοῦ τύπου III, ὑπὸ μορφὴν ἀνοικτῆς ἀλύσεως.

Οὕτω τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς πρώτης κατηγορίας (IA) δὲν κατατάσσονται πλέον εἰς τὰ παράγωγα τῶν διυδρο - ν - τετραζινῶν, ἀλλὰ θεωροῦνται παράγωγα τοῦ δις - αζωαιθυλενίου* (III).

Τελευταίως τὸ πρόβλημα τῆς δομῆς τῶν ἐν λόγῳ προϊόντων ἐπανῆλθεν εἰς τὴν ἐπικαιρότητα ὑπὸ τοῦ Curtin καὶ τῶν συνεργατῶν του¹⁰. Οὗτοι ἐμελέτησαν τὰ προϊόντα τὰ ὁποῖα λαμβάνονται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ ἁλατος ἀργύρου τοῦ φαινυλο - νιτρο - ακετονιτριλίου (IV) μὲ τριφαινυλο - χλωρομεθάνιον (V).



Μεταξὺ ἄλλων, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ἐλήφθη σῶμα ἐρυθροῦ χρώματος τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου VI. Τοῦτο ἐμφανίζει χαρακτηριστικὸν μέγιστον ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ὄρατόν εἰς 450 mμ (ε=560) καὶ ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης (shoulder) εἰς 257 καὶ 317 mμ, εἰς τὸ ὑπεριώδες.

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν χημικῶν καὶ φασματοσκοπικῶν ἰδιοτήτων τῆς ἐνώσεως VI, ἐδείχθη ὅτι αὕτη ἔχει τὴν δις - αζωαιθυλενικὴν σύνταξιν τοῦ

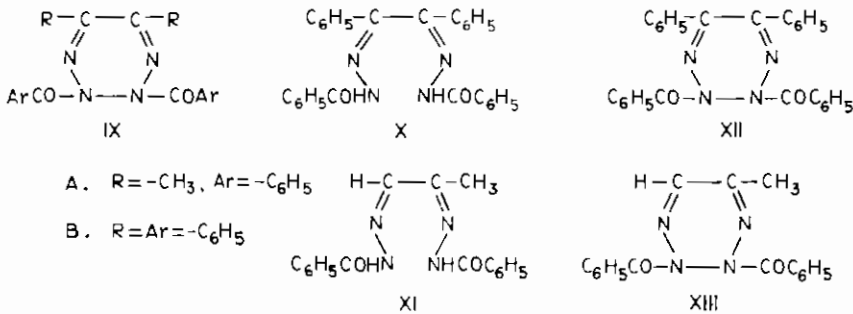
* Ἡ ἀλλαγὴ τῆς συντάξεως τῶν ἐνώσεων τούτων ἐπέφερον σύγχυσιν ὡς πρὸς τὴν ὀνοματολογίαν αὐτῶν, ἣτις καὶ διατηρεῖται μέχρι σήμερον εἰς τὴν βιβλιογραφίαν. Οὕτως εἰς τὰ Chemical Abstracts αἱ ν - τετραζίναι μνημονεύονται ὑπὸ τον τίτλον Ozotetrazines, ὡς ἐκ τοῦ ὡς ἄνω ἀρχικῶς ὑποθεθέντος τρόπου παρασκευῆς αὐτῶν*.

τύπου VII, ήτις αντιστοιχεί εις μίαν τῶν στερεοϊσομερῶν μορφῶν αὐτῆς.

Ἐν τούτοις τονίζεται, ὅτι ἡ ὑπαρξίς τοῦ μεγίστου ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὄρατοῦ (450 - 480 mμ), δὲν δύναται μετὰ βεβαιότητος ν' ἀποκλείσῃ τὴν δυνατότητα ἐμφανίσεως ἐν διαλύματι ἐνὸς συστήματος ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν δύο μορφῶν VII - VIII*, τῆς τελευταίας θεωρουμένης ὡς παραγώγου τῆς διυδρο - v - τετραζίνης.

Ἐν πάσῃ περιπτώσει, ὡς ἐκ τῆς ἐργασίας ταύτης προκύπτει καὶ κατόπιν ὀλικῆς συνθέσεως τοῦ σώματος, ἡ δις - αζωαιθυλενική σύνταξις VII δέον ὅπως θεωρηθῆ ὡς ἐπικρατεστέρα ἐκ τῶν δύο δεσμοταυτομερῶν μορφῶν.

Εἰς τὰ ἄχρσα προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς δευτέρας κατηγορίας ἀπεδίδετο μέχρι πρὸ ὀλίγων ἐτῶν τετραζινική σύνταξις^{11,12}. Οὕτω τὸ προϊόν ὀξειδώσεως π.χ. τῆς ἐνώσεως τοῦ τύπου X ὑπετέθη ἀρχικῶς ὅτι ἀντιστοιχεί εἰς τὴν ἔνωσιν τοῦ τύπου XII, ἣτοι τῆς 5,6 - διφαινυλο - 2,3 - διυδρο - 2,3 - διβενζουλο - 1,2,3,4 - τετραζίνης. Ἀναλόγως, τὸ λευκὸν κρυσταλλικὸν σῶμα, σ.τ. 140°, τὸ ὁποῖον ἐλήφθη ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τῆς διακετυλο - δις - βενζουλο - υδραζόνης (I, R = -CH₃, X = -COC₆H₅), ἐθεωρήθη ὡς 5,6 - διμεθυλο - 2,3 - διυδρο - 2,3 - διβενζουλο - 1,2,3,4 - τετραζίνη (IXA).



Τελευταίως οἱ Curtin καὶ Ἀλεξάνδρου¹³ κατόπιν μελέτης τοῦ φάσμα-τος πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR) τοῦ σώματος IXA, διεπί-στωσαν ὅτι τοῦτο δὲν δικαιολογεῖται ἐκ τῆς ἀνωτέρω τετραζινικῆς συντά-ξεως, καθ' ὅσον αἱ δύο μεθυλοομάδες εἰς τὰς θέσεις 5,6 - αὐτοῦ εἶναι ἰσότι-μοι, ἐνῶ εἰς τὸ φάσμα NMR ἐμφανίζονται μὲ δύο χαρακτηριστικὰς κορυφὰς εἰς 7,75 καὶ 7,65 τ. Ὁ διαχωρισμὸς οὗτος τῶν μεθυλοομάδων διατηρεῖται κατὰ τὴν λήψιν τοῦ φάσματος NMR εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας (60°C) ὡς καὶ εἰς χαμηλότερας τοιαύτας (-28°C).

Ἐτέρα διαπίστωσις, ἣτις σημειοῦται εἰς τὴν ἰδίαν ἐργασίαν¹³, εἶναι

* Τὸ ὡς ἄνω σύστημα ἰσορροπίας ἀποδίδεται διὰ τοῦ ἔρου δεσμική ταυτομέρεια (valence tautomerism).

ή ύψηλή συχνότης απορροφήσεως τῆς καρβονυλικῆς ομάδος ($\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$), ἡ ὁποία παρατηρεῖται εἰς τὸ φάσμα υπερύθρου τῶν ἐν λόγω ἐνώσεων. Ἡ ύψηλὴ αὕτη συχνότης δὲν δύναται νὰ δικαιολογηθῆ ὡς ἀπορρόφησης καρβονυλίου N - ὑποκατεστημένου ἀμιδίου (-NHCO-), καθ' ὅσον ἡ ἀνάλογος ὁμάς τῆς διυδραζόνης τοῦ τύπου X ἀπορροφεῖ εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 1655 cm^{-1} περίπου.

Τὰ ἀνωτέρω ὠδήγησαν εἰς τὴν μελέτην τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς τοῦ προϊόντος ὀξειδώσεως IXA. Τοῦτο ὑπεβλήθη εἰς ἔξινον δι' ὑδροχλωρικῶ ὀξέος ὑδρόλυσιν καὶ εἰς ἀναγωγὴν διὰ λιθιο - αργιλιο - υδριδίου (LiAlH_4). Τὰ προϊόντα τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν τόσον κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ὅσον καὶ κατὰ τὴν ἀναγωγὴν δὲν δικαιολογοῦνται διὰ τοῦ τύπου IXA.

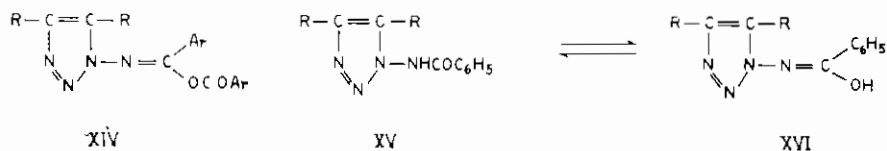
Ἡ ἔρευνα τελικῶς ἐπεξετάθη εἰς τὰ προϊόντα, τὰ ὁποῖα λαμβάνονται κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τῆς βενζιλο - δις - βενζοῦλο - υδραζόνης (X) καὶ τῆς διβενζοῦλο - υδραζόνης τῆς μεθυλογλυοξάλης (XI). Αἱ ὑδραζόναι αὗται τὸ πρῶτον ὀξειδώθησαν ὑπὸ τοῦ Stollé¹⁴, τὰ προϊόντα δὲ ὀξειδώσεως αὐτῶν ἐθεωρήθησαν ὡς παράγωγα τῆς διυδρο - ν - τετραζίνης, ἀποδοθέντα διὰ τῶν τύπων XII καὶ XIII ἀντιστοίχως.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἐνώσεων τούτων (XII, XIII), τὰ φάσματα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ ὀλίγας οὐσιαστικῶς χρησίμους πληροφορίας δύναται νὰ παράσχουν. Τὰ φάσματα ὅμως υπερύθρου καὶ ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ αὐτῶν εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογα τῆς ἐνώσεως IXA.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὡς ἄνω πειραματικῶν δεδομένων οἱ Curtin καὶ Ἀλεξάνδρου τελικῶς, διὰ τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζοῦλοῦ - δραζονῶν, προέτεινον τὴν τριαζολικὴν σύνταξιν τοῦ τύπου XIV.

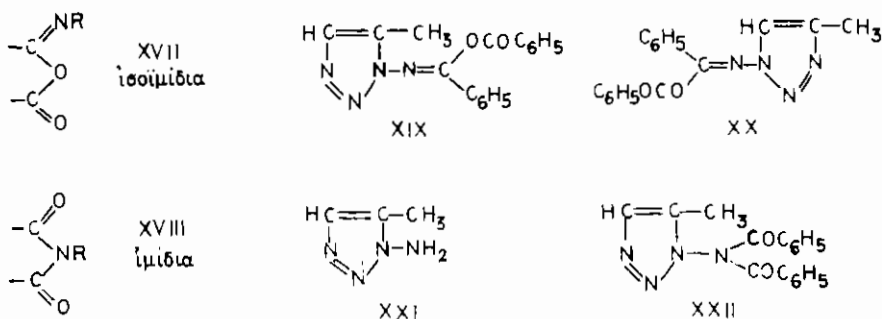
Τὰ σώματα τοῦ γενικοῦ τύπου XIV, τὰ ὁποῖα ἀντιπροσωπεύουν ὀλόκληρον σειρὰν ὀργανικῶν ἐνώσεων, δύναται νὰ ὑπαχθῶν εἰς τὴν τάξιν τῶν ἐνολεστέρων. Τοῦτο προκύπτει, ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι αἱ ἐν λόγω ἐνώσεις σχηματίζονται ἐκ τῆς ἐστεροποιήσεως τοῦ ἐνολικοῦ ὑδροξυλίου ($-\text{N}=\text{C}-\text{OH}$), τῆς ταυτομεροῦς μορφῆς τοῦ τύπου XVI τῶν κανονικῶν ἀμιδίων (XV).

Οὕτως ἡ ἔνωσις τοῦ τύπου XIV ($\text{R}=\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$), δύναται νὰ ὀνομασθῆ βενζοϊκὸς ἐνολεστήρ τοῦ 1 - βενζοῦλαμινο - 4,5 - διφαινυλο - 1,2,3 - τριαζολίου.



Ἀναλόγως δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν καὶ οἱ ὄροι ἱμινοανυδρίτης καὶ

ισοϊμίδιον. Ὁ τελευταῖος τοῦτος ὅρος δικαιολογεῖται, ἐὰν τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως θεωρηθοῦν ὡς παράγωγα τοῦ τύπου XVII (R=τριαζολικός δακτύλιος), ὁ ὁποῖος εἶναι ἰσομερής πρὸς τὸν τύπον XVIII τῶν κανονικῶν ἰμιδίων.



Διὰ τῆς προταθείσης συντάξεως τοῦ ἐνολεστέρος XIV ἐξηγεῖται τὸ μὴ ἰσότιμον τῶν μεθυλομάδων εἰς τὸ φάσμα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ. Ἐπίσης δικαιολογεῖται ἡ ὑψηλὴ συχνότης ἀπορροφῆσεως τῆς καρβονυλικῆς ομάδος (1750 cm^{-1}) εἰς τὸ φάσμα ὑπερύθρου, καθ' ὅσον ἡ δόνησις τάσεως τοῦ ἐστερικοῦ καρβονυλίου κυμαίνεται περίξ τῆς συχνότητος ταύτης. Τέλος, διὰ τοῦ ἀνωτέρω τύπου δικαιολογεῖται καὶ ἡ ἐν γένει χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν ἐνώσεων τούτων, ἥτοι ἡ ὄξινος ὑδρόλυσις καὶ ἡ ἀναγωγὴ διὰ λιθιο - ἀργιλιο - υδριδίου.

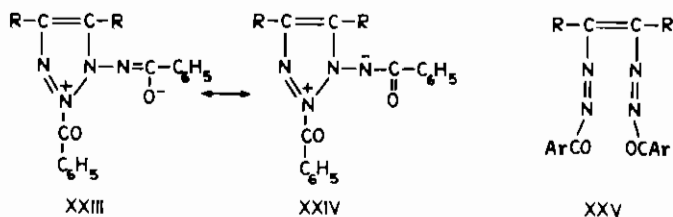
Βάσει τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς διηυκρινίσθη καὶ τὸ πρόβλημα ἐκλογῆς μεταξὺ τῶν δύο ἰσομερῶν τύπων, XIX καὶ XX, διὰ τὸ σῶμα, τὸ ὁποῖον δυνατὸν νὰ προκύψῃ κατὰ τὴν ὀξειδώσειν τῆς διυδραζόνης XI¹⁴, ἥτις προέρχεται ἀπὸ ἀσύμμετρον α - δικετόνην. Κατὰ τὴν ὄξινον ὑδρόλυσιν τοῦ προϊόντος ὀξειδώσεως ἐλήφθη τὸ 1 - αμινο - 5 - μεθυλο - 1,2,3 - τριαζόλιον (XXI), κατὰ δὲ τὴν θερμικὴν ἰσομερείωσιν αὐτοῦ ἐλήφθη τὸ 1 - (N,N - διβενζοϋλαμινο) - 5 - μεθυλο - 1,2,3 - τριαζόλιον (XXII)¹⁵.

Οὕτω τὸ προϊόν ὀξειδώσεως θεωρεῖται ὅτι ἔχει τὴν σύνταξιν XIX.

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα παρετέθησαν ἀνωτέρω, ὅπως δὴ ποτε ἐπέβαλον ὡς δομὴν τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως τὴν τριαζολικὴν σύνταξιν τοῦ ἐνολεστέρος (XIV), πλην ὅμως δὲν εἶναι ἀρκετά, ὥστε νὰ αἰτιολογήσουν μετὰ πλήρους βεβαιότητος ταύτην.

Ἐξ ἄλλου ὁ Katritzky^{15a}, διὰ τὰ ὡς ἄνω προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν, δέχεται μὲν τὴν ὑπαρξιν τριαζολικοῦ δακτυλίου ἀντὶ τοῦ τετραζινικοῦ, προτείνει ὅμως τὴν διπολικὴν σύνταξιν τῶν τύπων συντονισμοῦ XXIII καὶ XXIV.

Ο τύπος Katritzky δικαιολογεί το μη ισότιμον τῶν μεθυλοομάδων εἰς τὰ φάσματα NMR αὐτῶν, ἐμφανίζει ὅμως ὀρισμένα μειονεκτήματα. Οὕτω δὲν δικαιολογεί τὸ χαμηλὸν σημεῖον τήξεως, τὸ ὁποῖον εἰς ἐνώσεις μὲ τὴν πολικὴν σύνταξιν τῶν τύπων XXIII - XXIV, ἀναμένεται πολὺ ὑψηλότερον. Ἐπίσης δὲν αἰτιολογεί τὴν ὑψηλὴν συχνότητα ἀπορροφήσεως τοῦ καρβονυλίου εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα. Πλὴν ὅμως, ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε πειραματικῶν δεδομένων, δὲν δύναται ν' ἀποκλεισθῆ μετὰ βεβαιότητος.



Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον, ἡ μελέτη τῶν ἐν λόγῳ ἐνώσεων συνεχίσθη ὑπὸ τοῦ Ἀλεξάνδρου, ὅστις, εἰς λίαν πρόσφατον ἐργασίαν¹⁵, προσεκόμισεν νέα πειραματικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα συνηγοροῦν ὑπὲρ τοῦ τύπου τοῦ ἐνολεστέρος.

Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην τὸ πειραματικὸν ὕλικὸν ἐπελέγη τοιουτοτρόπως, ὥστε, ἀφ' ἐνὸς μὲν νὰ συμβάλῃ εἰς τὴν διαμόρφωσιν καὶ διατύπωσιν τοῦ πιθανοῦ μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ ν' ἀποσαφηνίσῃ ἔτι πλέον τὸ πρόβλημα τῆς συντάξεως τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως.

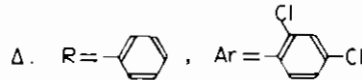
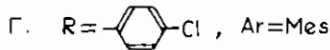
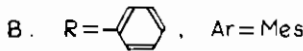
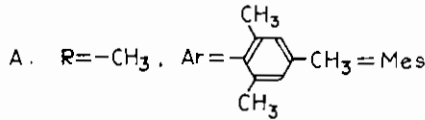
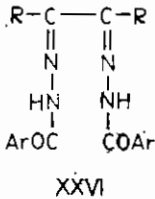
Τὸ πρόβλημα τῆς ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν (IB) σχετίζεται πρὸς τὸ πρόβλημα τῆς ὀξειδώσεως τῶν διφαινυλοζαζονῶν (IA). Ὁ συσχετισμὸς οὗτος ὀδηγεῖ εἰς μίαν κατ' ἀρχὴν ὑπόθεσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἀντιδράσεις ὀξειδώσεως τῶν δύο τάξεων θεωροῦνται ὅτι χωροῦν ἀναλόγως. Μὲ τὴν προϋπόθεσιν ταύτην, θὰ πρέπει κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν, ἀναλόγως, νὰ σχηματίζεται ἐνδιαμέσως ἓν προϊόν δις - αζωαιθυλενικῆς συντάξεως τοῦ τύπου XXV.

Τὸ ἐνδιάμεσον τοῦτο προϊόν κατεβλήθη προσπάθεια ὅπως ἀπομονωθῆ. Ἐπειδὴ τοῦτο, λόγῳ τῆς ἀσταθείας του, ἀπεδείχθη δύσκολον, ἐπεχειρήθη ἡ διαπίστωσις σχηματισμοῦ αὐτοῦ φασματοσκοπικῶς.

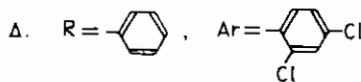
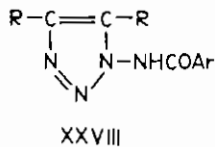
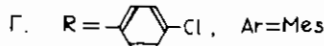
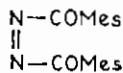
Πρὸς ἔλεγχον τῆς ὑποθέσεως ταύτης, ἐπελέγη ἡ διακετυλο - δις - μεσιτουλο - υδραζόνη (XXVIA), ἡ ὁποία, λόγῳ στερεοχημικῆς ἐπιδράσεως τῶν εἰς ο - θέσιν μεθυλοομάδων, φαίνεται νὰ πληροῖ τὰς ἀπαραιτήτους προϋποθέσεις σταθεροποιήσεως τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος ὀξειδώσεως XXV.

Ἐὰν ὑποτεθῆ ὅτι τὸ τελικὸν προϊόν ὀξειδώσεως ἔχει τὴν ὑπὸ τοῦ Katritzky προταθεῖσαν διπολικὴν σύνταξιν XXIII - XXIV, θὰ πρέπει τοῦτο νὰ σχηματίζεται ἀνεξαρτήτως τῆς παρουσίας τῶν εἰς ο - θέσιν μεθυλοομά-

δων του υδραζιδίου του όξέος και επί πλέον να έμφανίζη ηύξημένην σταθερότητα, ως έκ τής παρουσίας αύτων.



Αί ως άνω υποθέσεις και προβλέψεις ούδόλως έπεβεβαιώθησαν έκ τών πειραματικών δεδομένων. Ούτως ή διακετυλο - δις - μεσιτούλο - υδραζόνη (XXVIA) όξειδωθεΐσα άφ' ένός μόν κατά τήν μέθοδον Stollé¹⁴, διά κατεργασίας δι' όξειδίου του υδραργύρου (HgO) και ίωδίου εις διάλυμα ξηρού αιθέρος, άφ' έτέρου δέ κατά Pechmann και Bauer^{11,12}, διά σιδηρικουανιούχου καλίου, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, εις ύδατικόν άλκαλικόν διάλυμα, ειχεν ως αποτέλεσμα, εις άμφοτέρας τās περιπτώσεις, ν' απομονωθοϋν ως προϊόντα τής αντιδράσεως άκετονιτρίλιον (CH_3CN) και άζω - δις - μεσιτούλιον (XXVII).

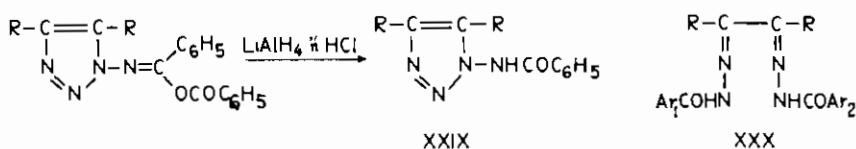


Ή όξειδωσις και ό έλεγχος τών προϊόντων αντιδράσεως έπεξετάθη και εις τās κάτωθι ένώσεις: Βενζιλο - δις - μεσιτούλο - υδραζόνη (XXVIB), π - π' - διχλωρο - βενζιλο - δις - μεσιτούλο - υδραζόνη (XXVII') και βενζιλο - δις - (2,4 - διχλωρο - βενζούλο) - υδραζόνη (XXVIAΔ).

Τά τελικά προϊόντα όξειδώσεως τών ως άνω τριών ένώσεων ήσαν διάφορα τών προϊόντων όξειδώσεως τής διυδραζόνης XXVIA, ειχον δέ τήν

σύνταξιν τοῦ γενικοῦ τύπου XXVIII, ὅστις προκύπτει ἐκ τοῦ μορίου τῆς ἀντιστοίχου διυδραζόνης, ὑπὸ ἀπόσπασιν μιᾶς βενζοϋλοομάδος. Αἱ ληφθεῖσαι ἐνώσεις ὑπάγονται εἰς τὰ παράγωγα τοῦ 1 - βενζοϋλαμινο - 1,2,3 - τριαζολίου (XXVIII).

Σημειωτέον ὅτι σώματα ἀναλόγου συντάξεως (XXIX) λαμβάνονται κατὰ τὴν ἀναγωγήν διὰ λιθιο - αργιλιο - υδριδίου καὶ κατὰ τὴν ὄξινον ὑδρόλυσιν τῶν ἀντιστοίχων ἐνολεστέρων κατὰ τὸ σχῆμα:



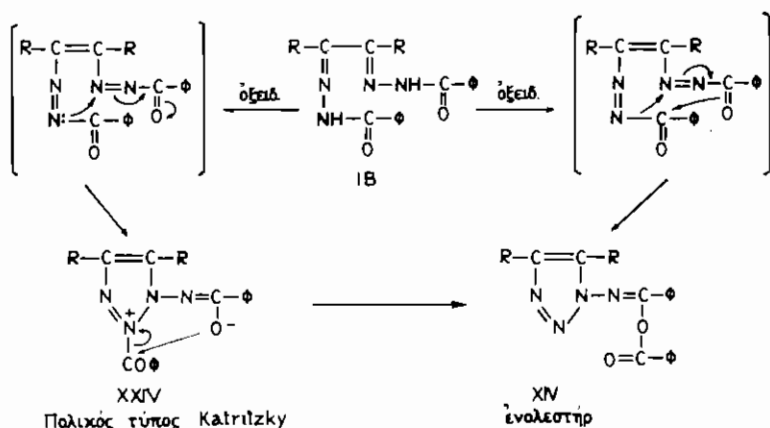
Ἐνδιαφέρον θὰ παρουσίαζεν ἡ ὀξειδωσις καὶ ὁ ἔλεγχος τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως μικτῶν α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν τοῦ γενικοῦ τύπου XXX, πλὴν ὅμως, ἡ παρασκευὴ τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων, ἂν καὶ ἐπεδιώχθη, δὲν κατέστη δυνατή.

Ἐν συμπεράσματι ἐκ τῆς ἐργασίας ταύτης προκύπτει ὅτι, κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν, ὁ ἐνολεστήρ σχηματίζεται μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν δὲν παρεμποδίζεται στερεοχημικῶς ἡ μετάθεσις τῆς μιᾶς ὁμάδος τοῦ βενζοϋλίου τοῦ ὑδραζιδίου τοῦ ὀξέος τῆς διυδραζόνης¹⁵.

Ὅταν ἡ μετάθεσις αὕτη παρεμποδίζεται λόγῳ στερεοχημικῶν ἐπιδράσεων, τότε ὑπὸ ἀπόσπασιν τῆς βενζοϋλο - ομάδος ἐκ τοῦ μορίου τῆς διυδραζόνης, σχηματίζονται ἀπλᾶ παράγωγα τοῦ 1 - βενζοϋλαμινο - 1,2,3 - τριαζολίου τοῦ γενικοῦ τύπου XXVIII. Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, ὡς τοῦ διακετυλοπαραγώγου XXVIA, ἡ ὀξειδωσις δυνατὸν νὰ ὡδηγήσῃ εἰς διάσπασιν τοῦ μορίου, ὑπὸ σχηματισμὸν ἄζω - διακυλοπαραγῶγων τοῦ τύπου XXVII.

Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε δεδομένων καὶ ἐκ τοῦ κατωτέρω παρατιθεμένου ἐν σχήματι μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως (σχ. Α), προκύπτει ὅτι ὁ σχηματισμὸς ἐνολεστέρος ἐξαρτᾶται σημαντικῶς ἐκ τῶν εἰς ο - θέσιν εὑρισκομένων ὑποκαταστατῶν, ὁ διπολικὸς δὲ τύπος τοῦ Katritzky δυνατὸν ν' ἀποτελεῖ ἐνδιάμεσον προῖον σχηματισμοῦ τοῦ ἐνολεστέρος.

Τὸ πειραματικὸν ὅμως ὑλικὸν τὸ ὁποῖον ὑπάρχει καὶ ἀναφέρεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων τῶν ο - ὑποκαταστατῶν, δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὴν διατύπωσιν ἀδιαφιλονικῆτων συμπερασμάτων. Ἡ διευκρίνησις αὕτη τοῦ ρόλου τῶν ο - ὑποκαταστατῶν κατὰ τὴν ὀξειδωσιν, ἀποτελεῖ ἓνα ἐκ τῶν κυρίων στόχων τῆς παρούσης διατριβῆς.



ΣΧΗΜΑ Α.

Πρός τόν σκοπόν τούτον επέλέγη σειρά καταλλήλως ο-ύποκατεστημένων α-διβενζουλοϋδραζονών, αί όποϊαι ύπεβλήθησαν εις όξειδωσιν κατά τήν μέθοδον Stollé.

Διά τήν μελέτην τών παρασκευασθεισών ένώσεων, παρά τάς ήδη γνωστάς φασματοσκοπικάς μεθόδους έρεύνης (φάσματα UV, IR, NMR), έχρησιμοποιήθη έπίσης και ή φασματοσκοπία μαζών (MS).

Έτερος στόχος τής παρούσης έργασίας ήτο ή βελτίωσις τής μεθόδου όξειδώσεως δια τής αναζητήσεως νέων όξειδωτικῶν μέσων, καθ' όσον αϊ γνωσταί μέθοδοι Pechmann και Stollé παρουσιάζουν ώρισμένα μειονεκτήματα. Η προσπάθεια αύτη έστέφθη ύπό έπιτυχίας, δια τής χρησιμοποιήσεως ώς όξειδωτικού του τετραοζικού μολύβδου $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$.

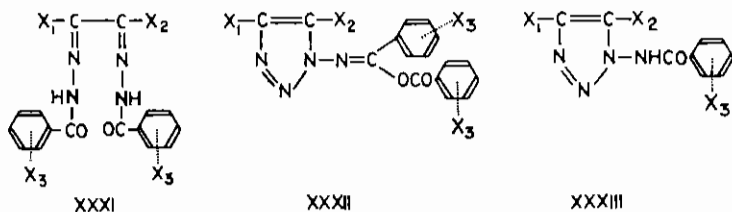
Πλήρη έπιβεβαίωσιν του τύπου του ένολεστέρος θα άπετέλη άσφαλώς ή όλική σύνθεσις αύτου, πλην όμως επανειλημμένα προσπάθειαι προς τήν κατεύθυνσιν ταύτην απέβησαν τελικῶς άκαρποι.

Θ Ε Ω Ρ Η Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

A. Επίδρασις υποκαταστατών επί των προϊόντων οξειδώσεως α - διβενζουλούδραζονών.

Ἐπί τῆς βάσει τῶν μέχρι τοῦδε βιβλιογραφικῶν δεδομένων καὶ ἀνεξαρτήτως τοῦ ἠλεκτρονικοῦ ἀποτελέσματος τῶν υποκαταστατῶν, ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ παρουσία τούτων, τόσον εἰς τὸ βενζουόλιον τοῦ ὑδραζιδίου τῆς διβενζουλούδραζόνης, ὅσον καὶ εἰς τὴν α - δικετόνην, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει αὕτη, ἐπηρεάζει σημαντικῶς τὴν πορείαν τῆς οξειδώσεως καὶ τὸν σχηματισμὸν τῶν τελικῶν προϊόντων ταύτης.

Τὰ συμπεράσματα τὰ ὅποια διατυποῦνται κατωτέρω, ἀφοροῦν ἀκριβῶς εἰς τὰ πρὸ τῆς παρουσίας ἐργασίας πειραματικὰ δεδομένα.



Κατὰ τὴν οξειδωσιν α - διβενζουλούδραζονῶν ἄνευ υποκαταστάτου εἰς τὸ βενζουόλιον τοῦ ὑδραζιδίου (XXXI, $x_3 = H$), σχηματίζονται ὡς γνωστὸν οἱ ἀντίστοιχοι ἐνολεστέρες (XXXII, $x_3 = H$). Ἡ παρουσία τοῦ υποκαταστάτου x_3^* εἰς π - ἤ μ - θέσιν** δὲν μεταβάλλει τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ αὐτὸ δυνάμεθα νὰ ἰσχυρισθῶμεν καὶ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ εἴδους τῶν υποκαταστατῶν x_1 καὶ x_2 τοῦ τύπου XXXI, ἥτοι ἡ οξειδωσις τῶν ὡς ἄνω υποκατεστημένων διβενζουλούδραζονῶν ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀντιστοιχῶν ἐνολεστέρων.

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα διὰ τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἀναφέρονται εἰς διυδραζόνας τοῦ διακετυλίου ($x_1 = x_2 = -CII_3$), τοῦ βενζιλίου

* Ὁ υποκαταστάτης x_3 εἰς ἀμφοτέρας τὰς βενζουλο - ομάδας εἶναι ὁ αὐτός, ἐφ' ὅσον ὡς γνωστὸν, ἡ παρασκευὴ μικτῶν α - διβενζουλούδραζονῶν δὲν ἐπετεύχθη¹⁵.

** Πειραματικὰ δεδομένα ἀδημοσιεύτου ἐργασίας Ἀλεξάνδρου.

($x_1=x_2=-C_6H_5$) και τῆς μεθυλογλυοξάλης ($x_1=-CH_3$, $x_2=-H$), τοῦ τύπου XXXI.

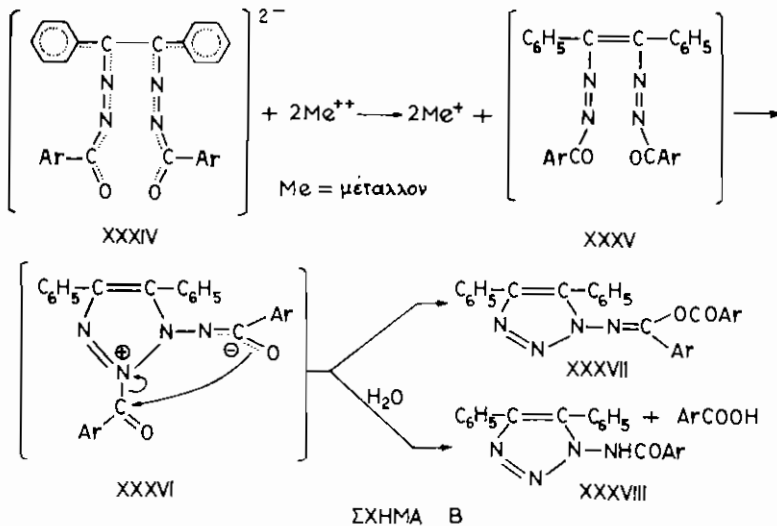
Ἡ παρουσία τέλος τοῦ ὑποκαταστάτου x_3 εἰς ο - θέσιν, ἢ και εἰς ἀμφοτέρας ἐξ αὐτῶν (2,6 - θέσεις), ἐπηρεάζει οὐσιαστικῶς τὴν πορείαν τῆς ὀξειδώσεως. Τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν τελικῶς κατ' αὐτὴν λαμβανομένων προϊόντων, τὰ ὅποια ὡς γνωστὸν δὲν εἶναι πλέον ἐνολεστέρες τοῦ τύπου XXXII, ἀλλὰ παράγωγα τοῦ βενζοϋλαμινοτριαζολίου τοῦ γενικοῦ τύπου XXXIII.

Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ὑπάγονται τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν διβενζοϋλοϋδραζονῶν τῶν τύπων XXVIB, Γ, Δ.

Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο θεωρεῖται σκόπιμον ὅπως παρατεθῆ ὁ προταθεὶς ὑπὸ τοῦ Ἀλεξάνδρου μηχανισμὸς ὀξειδώσεως¹⁵, ὅστις ἀκριβῶς θίγει τὸ πρόβλημα τῶν ὑποκαταστατῶν καὶ προτείνει μίαν λύσιν. Ἡ διατύπωσις τοῦ μηχανισμοῦ βασίζεται ἐπὶ τῶν ὡς ἄνω ἀναφερθέντων, ὡς καὶ ὠρισμένων προσθέτων πειραματικῶν δεδομένων, τὰ ὅποια παρατίθενται εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην.

Οὕτω, ἀφ' ἐνὸς μὲν καθίσταται πλέον κατανοητὸς ὁ ρόλος τῶν ὑποκαταστατῶν, ἀφ' ἐτέρου δὲ διασαφηνίζονται τὰ κριτήρια, βάσει τῶν ὁποίων ἐγένετο ἡ περαιτέρω ἐκλογή τοῦ πειραματικοῦ ὕλικου, ἥτις ἀφορᾷ εἰς τὸ παρὸν τμῆμα τῆς ἐργασίας.

Ὁ μηχανισμὸς ὀξειδώσεως ἀποδίδεται ὑπὸ τοῦ σχήματος Β.



Ὁ σχηματισμὸς τοῦ διανιόντος XXXIV ἀποδίδεται εἰς τὸ βασικὸν περιβάλλον τῆς ἀντιδράσεως. Ὡς ἀπόδειξις σχηματισμοῦ τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος δις - αζωαιθυλενικῆς συντάξεως τοῦ τύπου XXXV θεωρεῖται,

ἀφ' ἑνὸς μὲν ἢ ἀνίχνευσις εἰς τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως μεγίστου ἀπορροφῆσεως εἰς 1750 cm^{-1} , ἀφ' ἑτέρου δὲ ἢ διαπίστῳσις ἀλλαγῆς κλίσεως τῆς καμπύλης (shoulder) εἰς 480 nm , εἰς τὸ ὁρατὸν φάσμα αὐτοῦ.

Τὸ ἐπόμενον στάδιον τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος διπολικῆς συντάξεως τοῦ τύπου XXXVI, ἐκ τοῦ ὁποῖου ἀπουσία στερεοχημικῶν ἐπιδράσεων σχηματίζεται ὁ ἀντίστοιχος ἐνολεστήρ (XXXVII), ἐνῶ παρουσία ο - ὑποκαταστατῶν καὶ ὡς ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων αὐτῶν, ἢ ὀξειδώσεως ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ βενζοϋλαμινο - τριαζολικοῦ παραγώγου (XXXVIII) καὶ τοῦ ἀντιστοίχου ἀρωματικοῦ ὀξέος (ArCOOH).

Πλὴν ὅμως τὰ πειραματικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα μέχρι τοῦδε ἀνεφέρθησαν καὶ τὰ ὁποῖα ἀφοροῦν εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὑποκαταστατῶν καὶ δὴ τῶν εἰς ο - θέσιν, δὲν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὅτι ἀποτελοῦν συστηματικὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως αὐτῶν ἐπὶ τοῦ φαινομένου τῆς ὀξειδώσεως, γεννᾶται δὲ θέμα συστηματικωτέρας ἀντιμετωπίσεως τοῦ προβλήματος τούτων.

Οὕτω, ὡς πρὸς τὸ παρὸν τμήμα τῆς ἐργασίας, τὸ θέμα τὸ ὁποῖον μελετᾶται ἀφορᾷ κυρίως εἰς τὴν εὑρεσιν τοῦ βαθμοῦ ἐπιδράσεως τῶν ο - ὑποκαταστατῶν ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἐνολεστέρων κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν. Εἰδικώτερον δὲ τὸ πειραματικὸν ὑλικὸν ἐπελέγη τοιουτοτρόπως, ὥστε νὰ διευκρινισθῇ ὁ ρόλος τῶν εἰς τὸ βενζοϋλίον τοῦ ὕδραζιδίου ο - μονο - ὑποκατεστημένων α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν καὶ τοῦτο διότι τὰ μέχρι τοῦδε πειραματικὰ δεδομένα ἀφεῶρων κυρίως εἰς ο, ο' - δις - ὑποκατεστημένας εἰς τὸ βενζοϋλίον τοῦ ὕδραζιδίου α - διβενζοϋλοϋδραζόνας (XXVI).

Ἐξ ἄλλου ἢ ἐπιβεβαίωσις τῶν στερεοχημικῶν ἐπιδράσεων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἐνολεστέρος, ἀποτελεῖ ἐμμέσως ἐπιχείρημα ὑπὲρ τῆς συντάξεως αὐτοῦ, δοθέντος ὅτι ἄλλως δὲν δικαιολογεῖται ἡ δρᾶσις τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων.

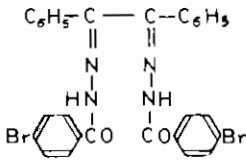
Εἰς τὸν κατωτέρω παρατιθέμενον πίνακα δίδονται οἱ τύποι τῶν πρὸς μελέτην ἐπιλεγέντων ὑποκατεστημένων διβενζοϋλοϋδραζονῶν διαφόρων α - δικαρβονυλικῶν ἐνώσεων. Ὁ πίναξ χωρίζεται εἰς δύο ομάδας χαρακτηριζόμενας διὰ τῶν γραμμάτων Α καὶ Β.

Ἡ ὁμάς Α περιλαμβάνει ἐνώσεις μετὰ διαφόρων ὑποκαταστατῶν εἰς π - θέσιν τοῦ βενζοϋλίου τοῦ ὕδραζιδίου, ὡς καὶ ἐνώσεις μετὰ διαφόρων ὑποκαταστατῶν x_1 καὶ x_2 τῆς α - δικετόνης, ἐκ τῆς ὁποίας προέρχεται ἡ διυδραζόνη (τύπος XXXI).

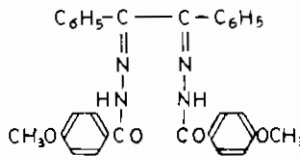
Ἡ ὁμάς Β, διὰ τῆς ὁποίας ἐπιδιώκεται ἡ διευκρίνισις τοῦ ρόλου τῶν ο - ὑποκαταστατῶν εἰς τὸ βενζοϋλίον τοῦ ὕδραζιδίου ἐπὶ τῆς πορείας τῆς ἀντι-

δράσεως οξειδώσεως, περιλαμβάνει τὰς ἐνώσεις τῶν γενικῶν τύπων XLVII καὶ XLVIII.

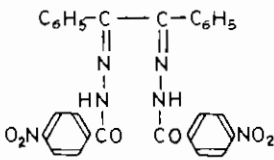
A ΟΜΑΔΑ



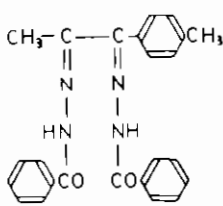
XXXIX



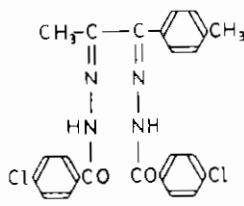
XL



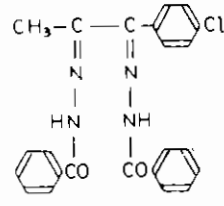
XLI



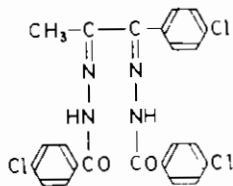
XLII



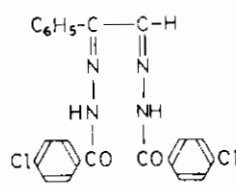
XLIII



XLIV

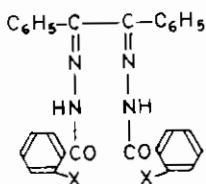


XLV



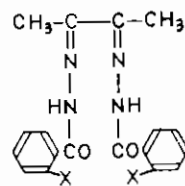
XLVI

B. ΟΜΑΔΑ



XLVII

- A. X = -CH₃
 B. X = -Cl
 Γ. X = -Br
 Δ. X = -I
 E. X = -NO₂



XLVIII

Αἱ διβενζοϋλοδραζόνη τῆς Α ὁμάδος (τύποι XXXIX - XLVI), πλεῖ-
 σται τῶν ὁποίων παρασκευάζονται διὰ πρώτην φοράν, εἶναι γενικῶς σώματα

λευκά έως υποκίτρινα, σταθερά, πλήν τῆς ένώσεως XLVI, ἡ ὁποία εἶναι εὐπαθῆς εἰς τὸν ἀέρα καὶ τὸ φῶς. Ἔχουν ὑψηλὰ σημεῖα τήξεως ($>250^{\circ}$) καὶ εἶναι σώματα ἐξόχως δυσδιάλυτα εἰς τοὺς συνήθεις ὀργανικούς διαλύτας.

Ἡ Β ὁμάς δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς δύο ὑποομάδας, ἐκάστη τῶν ὁποίων περιλαμβάνει ὁμοίως ο - ὑποκατεστημένas διβενζουλοϋδραζόνas εἰς τὸ βενζούλιον τοῦ ὕδραζιδίου. Εἰς τὴν μίαν ὑποομάδα περιλαμβάνονται αἱ διβενζουλοϋδραζόναι τοῦ βενζιλίου τοῦ τύπου XLVII, εἰς δὲ τὴν ἑτέραν αἱ διβενζουλοϋδραζόναι τοῦ διακετυλίου τοῦ τύπου XLVIII.

Αἱ διυδραζόναι τοῦ βενζιλίου (XLVII), χαρακτηρίζονται ἐκ τοῦ χαμηλοτέρου σημείου τήξεως αὐτῶν ($180-220^{\circ}$), ἐν σχέσει πρὸς τὸ σημεῖον τήξεως τῶν διυδραζονῶν τῆς Α ὁμάδος. Εἶναι σώματα δυσδιάλυτα εἰς τοὺς συνήθεις διαλύτας, πλήν, ἐν γένει, παρουσιάζουν μεγαλυτέραν διαλυτότητα ἐκ τῶν διυδραζονῶν τῆς Α ὁμάδος.

Ἀντιθέτως αἱ διυδραζόναι τοῦ διακετυλίου, τοῦ τύπου XLVIII, παρουσιάζουν τὰ ὑψηλότερα σημεῖα τήξεως ἐξ ὅλων τῶν διυδραζονῶν (σ.τ. $>290^{\circ}$) καὶ τὴν μικροτέραν διαλυτότητα.

Αἱ διυδραζόναι τῆς Β ὁμάδος, αἱ πλεῖσται τῶν ὁποίων παρασκευάζονται ἐπίσης διὰ πρώτην φοράν, εἶναι σώματα σταθερά, λευκά έως υποκίτρινα. Σημειοῦται τέλος, ὅτι ἡ εἰσαγωγή νιτροομάδος εἰς οἰανδήποτε θέσιν τοῦ βενζουλίου τοῦ ὕδραζιδίου, καθιστᾷ τὰς διβενζουλοϋδραζόνas εὐπαθεῖς εἰς τὸ φῶς καὶ τὸν ἀέρα.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διυδραζονῶν ἀμφοτέρων τῶν ὁμάδων Α καὶ Β ἐχρησιμοποιοῦθησαν αἱ κάτωθι δύο γενικαὶ μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι, ὅταν αἱ ἀποδόσεις ἦσαν μικραὶ, ἐτροποποιοῦντο καταλλῆλως.

Κατὰ τὴν πρώτην μέθοδον, θερμαίνονται εἰς κλειστὸν σωλῆνα (Carius) 1 mol α - δικετόνης (RCOCOR) μετὰ 2,2 mol ὕδραζιδίου ὀξέος ($x-C_6H_4-CONHNH_2$) ἐπὶ 8-16 ὥρας, εἰς θερμοκρασίαν $5-15^{\circ}C$ ἀνωτέραν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ ἀντιστοίχου ὕδραζιδίου. Ἡ μέθοδος αὕτη σὺν τῷ χρόνῳ ἐχρησιμοποιεῖτο ὀλιγώτερον, τελικῶς δὲ ἀντικατεστάθη διὰ τῆς ἐπομένης.

Κατ' αὐτὴν, θερμαίνονται εἰς φιάλην μετὰ καθέτου ψυκτῆρος, ἐνίοτε ὑπὸ ἀνάδευσιν, ἐπὶ 4 - 8 ὥρας εἰς διάλυμα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, 1 mol δικετόνης μετὰ 2,2 mol ὕδραζιδίου. Διὰ χρησιμοποίησεως ἀντὶ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης προπανάλης ἢ βουτανόλης, ἡ μέθοδος ἀντικατέστησεν πλήρως μετ' ἐπιτυχίας τὴν προηγουμένην. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐπετεύχθη καὶ ἐλάττωσις τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως.

Ὁ καθαρισμὸς τῶν λαμβανομένων α - διβενζουλοϋδραζονῶν δι' ἀνακρυσταλλώσεως παρουσιάζει πολλὰς δυσκολίας λόγῳ τῆς μικρᾶς διαλυτότητός των. Ἐν τούτοις, εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων, μετὰ πλύσιν διὰ μεθανόλης καὶ αἰθέρος, αἱ διυδραζόναι ἦσαν κατάλληλοι δι' ὀξειδωσιν. Εἰς ὀλίγας περιπτώσεις, διὰ τὸν καθαρισμὸν αὐτῶν ἀπητήθη ἡ κατεργασία

διὰ θερμοῦ διαλύματος χλωροφορμίου ἢ ἀκετόνης πρὸς ἀπομάκρυνσιν τυχόν ἀρχικῶν οὐσιῶν.

Τὰ φάσματα ὑπερύθρου ὄλων τῶν ὡς ἄνω διυδραζονῶν (βλ. καὶ πειραματικὸν μέρος) ἐμφανίζουν χαρακτηριστικῶς μέγιστον ἀπορροφήσεως διὰ τὴν δόνησιν τάσεως τῆς καρβονυλικῆς ομάδος ($>CO$) εἰς $1660 - 1690 \text{ cm}^{-1}$, γεγονός τὸ ὁποῖον ἄλλωστε ἐχρησιμοποιεῖτο διὰ τὴν πιστοποίησιν τοῦ σχηματισμοῦ αὐτῶν.

Ἐσαύτως τὸ ὑπέρυθρον φάσμα αὐτῶν χαρακτηρίζεται ἀπὸ ἀπορρόφησης εἰς $3100 - 3250 \text{ cm}^{-1}$, ἥτις ἀποδίδεται εἰς δόνησιν τάσεως τῆς ομάδος $-NH-$ τῶν N -ἀλκυλοαμιδίων ($RNHCO-$).

Διὰ τὴν ὀξειδώσιν τῶν διυδραζονῶν τῆς A καὶ B ομάδος ἐχρησιμοποιήθη ἡ μέθοδος Stollé¹⁴.

Πρὸς τοῦτο ἡ διυδραζόνη κατεργάζεται ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν ἐντὸς ζέοντος ξηροῦ αἰθέρος, μετ' ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου, ἰωδίου καὶ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου δρῶντος καταλυτικῶς. Ἡ ἀνάδευσις διαρκεῖ ἐπὶ $12 - 16$ ὥρας. Ἐνίοτε, ἐφ' ὅσον προκύπτει ἀποχρωματισμὸς τοῦ ἀναδευομένου μίγματος λόγῳ καταναλώσεως τοῦ ἰωδίου, προστίθεται εἰς μικρὰς δόσεις νέα ποσότης ἐξ αὐτοῦ.

Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως, τὸ προϊόν ὀξειδώσεως ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν διὰ ἐνεργοῦ ἀνθρακος, κλασματικὴν κρυστάλλωσιν καὶ ἐνδεχομένως εἰς χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν ἐπὶ στήλης.

Τὰ οὕτω λαμβανόμενα προϊόντα, μετὰ τὸν ἔλεγχον τῆς καθαρότητός των βάσει τοῦ σημείου τήξεως αὐτῶν, ὑποβάλλονται εἰς στοιχειακὴν ἀνάλυσιν C, H, N καὶ μελέτην διὰ τῶν φασμάτων ὑπεριώδους, ὑπερύθρου καὶ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ.

Κατωτέρω παρατίθεται πίναξ τῶν τύπων τῶν ληφθέντων προϊόντων ὀξειδώσεως τῶν α -διβενζοϋλοϋδραζονῶν τῶν ομάδων A καὶ B . Κατ' ἀναλογίαν, εἰς τὴν Γ ομάδα, περιλαμβάνονται τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν διυδραζονῶν τῆς ομάδος A , εἰς δὲ τὴν Δ ομάδα, τῶν τῆς ομάδος B .

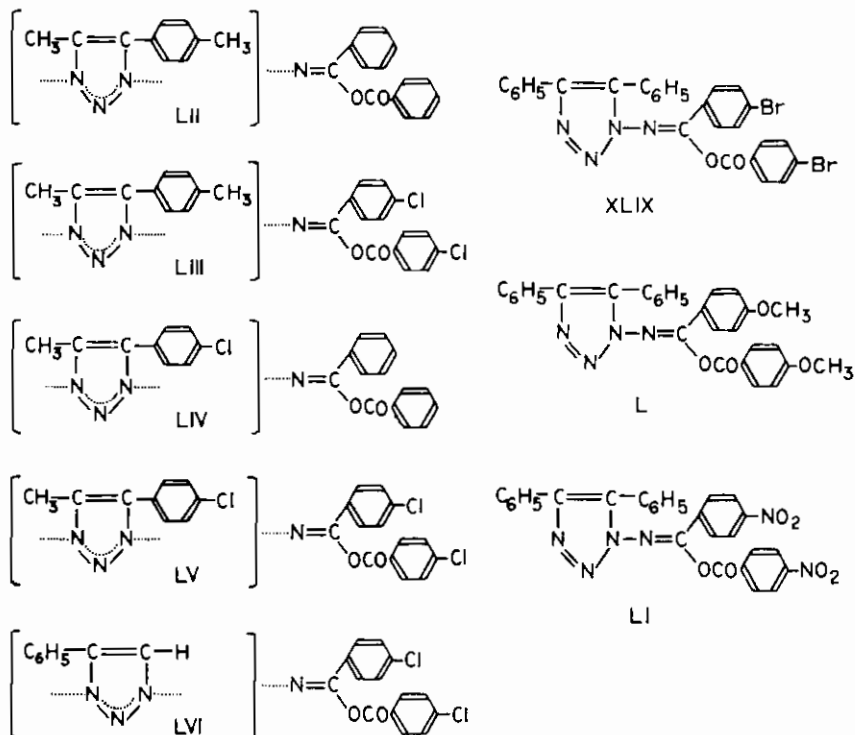
Τὰ σώματα τὰ ὁποῖα προέρχονται ἐκ τῆς ὀξειδώσεως διβενζοϋλοϋδραζονῶν μὲ π -ὑποκαταστάτας (A ομάδας), ἐλήφθησαν εἰς ἀποδόσεις κυμαινόμενας ἀπὸ 15% ἕως 40% . Ταῦτα ὑπάγονται εἰς τὴν τάξιν τῶν ἐνολεστέρων, ἀποδίδονται διὰ τῶν τύπων $XLIX - LVI$ καὶ ἐμφανίζουν τὰς αὐτὰς ιδιότητας πρὸς σώματα ἀναλόγου συντάξεως, τὰ ὁποῖα παρεσκευάσθησαν καὶ προηγουμένως. Οὕτω:

α) Τὰ σημεῖα τήξεως ὄλων τῶν ὡς ἄνω ἐνώσεων τῆς Γ ομάδος εὐρίσκονται ἐντὸς χαρακτηριστικῶν ὁρίων θερμοκρασιῶν (160° ἕως $185^\circ C$).

β) Τὰ φάσματα ὑπερύθρου, τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν εἰς μujol , ὑποδεικνύουσι συντακτικὴν ὁμοιότητα αὐτῶν πρὸς τοὺς ἐνολεστέρους, οἱ ὁποῖοι παρεσκευά-

σθησαν και προηγουμένως. Τα φάσματα παρατίθενται εις σχεδιαγράμματα υπ' αύξοντα αριθμόν 9 - 28.

Γ ΟΜΑΔΑ



“Απαντα εμφανίζουσι χαρακτηριστικῶς ὑψηλὴν συχνότητα δονήσεως τάσεως τῆς καρβονυλικῆς ομάδος εἰς 1745 - 1770 cm^{-1} . Ἡ συχνότης αὕτη κυμαίνεται ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ ὑποκαταστάτου εἰς τὸ βενζοῦλιον. Ἡ ἀσύμμετρος δόνησις τῆς αἰθερικῆς γεφύρας ἀνευρίσκεται εἰς 1210 - 1230 cm^{-1} ὡς κορυφὴ ἰσχυρᾶς ἐντάσεως, ἡ δὲ συμμετρικὴ τοιαύτη, εἰς ~ 1000 cm^{-1} , ἀπαντᾶται ἄλλοτε ὡς ἰσχυρὰ καὶ ἄλλοτε ὡς μέσης ἐντάσεως κορυφὴ. Ἔτερον χαρακτηριστικὸν στοιχεῖον τῶν φασμάτων ὑπερύθρου τῶν ἐνώσεων τούτων εἶναι ἡ ἔλλειψις ταινίας ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 3100 - 3300 cm^{-1} , ἥτις χαρακτηρίζει τὴν ἀπουσίαν τῆς ομάδος N-H .

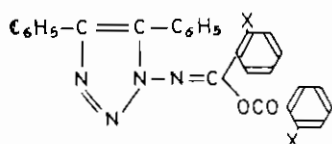
γ) Ἡ λήψις τῶν φασμάτων πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ ὄλων τῶν ἐνώσεων τῆς Γ ομάδος δὲν ἐπετεύχθη, λόγῳ τῆς μικρᾶς διαλυτότητος ὠρισμένων ἐξ αὐτῶν εἰς δευτεριοχλωροφόρμιον (CDCl_3) καὶ εἰς ἄλλους συνήθως χρησιμοποιουμένους διαλύτες.

Σημειωτέον πάντως ὅτι ἡ μελέτη τῶν φασμάτων πυρηνικοῦ μαγνη-

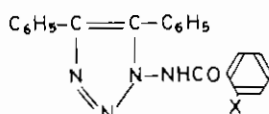
τικοῦ συντονισμοῦ τῶν ἐνώσεων τούτων, ὡς ἐκ τῆς συντάξεως αὐτῶν, θὰ ἠδύνατο νὰ προσκομίση βοθητικοῦ καὶ οὐχὶ οὐσιαστικοῦ περιεχομένου στοιχεῖα ὑπὲρ τῆς δομῆς τοῦ ἐνολεστέρου.

Ἐν τούτοις, δι' ὅσας ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων ἐπετεύχθη ἡ λήψις τῶν φασμάτων NMR, ταῦτα συμφωνοῦν μὲ τὴν σύνταξιν τοῦ ἐνολεστέρου. Οὕτως εἰς τὰς ἐνώσεις τῶν τύπων LII (διάγρ. 6), LIII (διάγρ. 8), LIV (διάγρ. 5) καὶ LV (διάγρ. 7), ὅπου ἀπαντῶνται μεθυλομάδες, ἡ παρουσία των ἀνιχνεύεται διὰ τῆς ἀνευρέσεως τῶν κορυφῶν αὐτῶν εἰς τὰς ἀναμενομένας τιμὰς τ, ἥτοι ἀντιστοίχως εἰς (7,4 - 7,7) - (7,37 - 7,62) - (7,4) - (7,3) τ. Ἡ ἐνῶσις LVI ἐμφανίζει πολὺπλοκον φάσμα εἰς τὴν περιοχὴν συντονισμοῦ τῶν ἀρωματικῶν πρωτονίων, μὲ κέντρον τῆς πολυπλόκου ταύτης κορυφῆς εἰς 2,3 τ.

Δ. ΟΜΑΔΑ

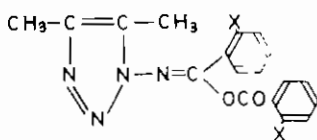


LVII

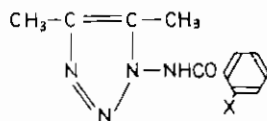


LVIII

- A. X = -CH₃
 B. X = -Cl
 Γ. X = -Br
 Δ. X = -I
 E. X = -NO₂



LIX



LX

δ) Τὰ φάσματα ὑπεριώδους τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως τῆς Γ ὁμάδος, τὰ συμπεράσματα καὶ ἡ συζήτησις ἐπ' αὐτῶν γίνεται εἰς τὸ τέλος τοῦ παρόντος κεφαλαίου, ὅπου ταῦτα ἐξετάζονται ὡς ἐνιαῖον πρόβλημα, συσχετιζόμενα μετὰ τῶν φασμάτων ὑπεριώδους τῆς Δ ὁμάδος.

ε) Τὰ ἀποτελέσματα τῶν στοιχειακῶν ἀναλύσεων ἄνθρακος, ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου ὅλων τῶν ἐνώσεων τῆς Γ ὁμάδος, ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν ἐπι-

τρεπομένων σφαλμάτων, συμφωνούν με τὸν μοριακὸν τύπον τοῦ ἐνολεστερό-
ρος.

Ἀνακεφαλαιοῦντες τὰ τῆς μελέτης τῶν πειραματικῶν δεδομένων τῶν ἐνώσεων τῆς Γ ομάδος δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν τὸ ἀκόλουθον συμπέρασμα:

Τὰ ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζουλοῦδραζονῶν τῆς Α ομάδος λαμβανόμενα προϊόντα, δύνανται σαφῶς νὰ θεωρηθοῦν ὅτι ὑπάγονται εἰς μίαν καὶ τὴν αὐτὴν τάξιν σωμάτων. Αἱ γενικαὶ ιδιότητες αὐτῶν καὶ τὰ φασματοσκοπικὰ δεδομένα συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς συντάξεως τοῦ ἐνολεστερόρος τοῦ γενικοῦ τύπου XIV.

Λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν καὶ τῶν παλαιότερων πειραματικῶν δεδομένων¹³, προκύπτει ὅτι ἡ παρουσία ὑποκαταστάτου εἰς μ- ἢ π- θέσιν τοῦ βενζουλίου τοῦ ὕδραζιδίου, οὐδεμίαν οὐσιαστικὴν ἐπίδρασιν ἀσκεῖ ἐπὶ τοῦ ἀποτελέσματος τῆς ὀξειδώσεως καὶ τῶν λαμβανομένων ἐκ ταύτης προϊόντων. Τὸ αὐτὸ δυνάμεθα νὰ ἰσχυρισθῶμεν ὅτι ἰσχύει καὶ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὑποκαταστατῶν x_1 καὶ x_2 τῆς α - δικαρβονυλικῆς ομάδος (XXXI). Ἦτοι ἡ φύσις τῶν ομάδων x_1 , x_2 καὶ x_3 τοῦ γενικοῦ τύπου XXXI, παρ' ὅλον ὅτι δύνανται νὰ ἐπηρεάζῃ τὴν ἀπόδοσιν τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως καὶ τὴν ταχύτητα ταύτης, οὐδεμίαν οὐσιαστικὴν ἐπίδρασιν ἀσκεῖ ἐπὶ τῆς δομῆς τῶν τελικῶν προϊόντων. Ἄν καὶ οὐδεμία νέα βεβαίωτης προέκυψε, δυνάμεθα νὰ ἰσχυρισθῶμεν ὅτι κατέχομεν πρόσθετα στοιχεῖα καὶ ἐπὶ πλέον ἐνδείξεις, αἱ ὁποῖαι συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς προταθείσης δομῆς τοῦ ἐνολεστερόρος.

Παραμένει ἀνοικτὸν εἰς τὴν ομάδα ταύτην τὸ πρόβλημα, τὸ ὁποῖον ἀφορᾷ εἰς τὴν δυνατότητα ἐκλογῆς μεταξύ δύο προβλεπομένων δομῶν, ἐπὶ ὀξειδώσεως ὕδραζονῶν ἀσυμμέτρως ὑποκατεστημένων εἰς τὴν δικαρβονυλικὴν ἔνωσιν. Τοῦτο ὑποδεικνύεται διὰ τῆς ἀποδόσεως τῆς συντάξεως τῶν ἐνώσεων τούτων, διὰ τῶν τύπων LII - LIII - LIV - LV καὶ LVI μὲ τὴν στικτὴν γραμμὴν. Τὸ πρόβλημα δὲν ἀντιμετωπίζεται πρὸς τὸ παρὸν οὔτε ἀνεζητήθη ἡ λύσις του, χωρὶς τοῦτο νὰ σημαίη ὅτι παραγνωρίζεται ὁ ρόλος αὐτοῦ ὡς βοηθητικοῦ στοιχείου.

Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο πρέπει νὰ μνημονευθῇ ἓν πειραματικὸν γεγονός τὸ ὁποῖον ἄπαξ διεπιστώθη καὶ τοῦ ὁποίου ἡ ἐπανάληψις δὲν ἐπετεύχθη, καίτοι ἐπιμόνως ἐπεδιώχθη. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς διυδραζόνης XLV ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως ἀπεμονώθησαν δύο ἐνώσεις, σημεῖων τῆξεως 187 - 188°C καὶ 141 - 143°C. Ἡ δευτέρα ἐξ αὐτῶν ἐλήφθη εἰς πολὺ μικρὰν ποσότητα. Τὰ διαγράμματα 15, 27 ἀντιπροσωπεύουν τὰ φάσματα ὑπερύθρου τῶν δύο ἐνώσεων, τὸ δὲ διάγραμμα 7 τὸ φάσμα NMR τοῦ πρώτου σώματος (σ.τ. 187 - 188°). Αἱ στοιχειακαὶ ἀναλύσεις C, H, N διὰ τὸ πρῶτον ἐξ αὐτῶν συμφωνοῦν πρὸς τὴν σύνταξιν τοῦ ἐνολεστερόρος LV, ἥτις δικαιολογεῖ καὶ τὰ φασματοσκοπικὰ δεδομένα αὐτοῦ.

Διὰ τὸ δεύτερον σῶμα χαμηλοτέρου σημείου τήξεως (141 - 143°), ἡ μικρὰ ποσότης δὲν ἤρκεσε διὰ στοιχειακὴν ἀνάλυσιν ἀζώτου, πλὴν ὅμως ἡ ἀνάλυσις C,H συμφωνεῖ πρὸς τὸν τύπον τοῦ ἐνολεστέρος LV, πρὸς τὸν ὁποῖον συμφωνεῖ καὶ τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ. Τὰ δύο σῶματα πρέπει νὰ ἀνταποκρίνονται εἰς τοὺς δύο δυνατοὺς τύπους ἐνολεστέρων, οἱ ὅποιοι προκύπτουν ἐκ τῆς τοποθετήσεως τῆς ἰσοϊμιδικῆς ὁμάδος εἰς τὰς θέσεις 1- ἢ 3- τοῦ τριαζολικοῦ δακτυλίου (τύπος LV).

Ἄτυχῶς ἡ περαιτέρω διερεύνησις τοῦ προβλήματος διεκόπη ἐλλείψει ἐπαρκοῦς ποσότητος τοῦ σώματος χαμηλοτέρου σημείου τήξεως. Ἐὰν καὶ ἐπιμόνωσ ἐπεδιώχθη ἡ παρασκευὴ αὐτοῦ δι' ἐπανειλημμένων ὀξειδώσεων τῆς διυδραζόνης XLV, τὸ σῶμα τοῦτο δὲν ἐπανευρέθη εἰς τὸ μίγμα ἀντιδράσεως, σχηματιζομένου κατὰ προτίμησιν τοῦ ἐνολεστέρος σημείου τήξεως 187 - 188°C.

Τὰ ἐπόμενα ἀναφέρονται εἰς τὴν ἐπίδρασιν, τὴν ὁποίαν ἀσχοῦν οἱ ο - ὑποκαταστάται τοῦ βενζουλίου τοῦ ὑδραζιδίου ἐπὶ τῆς πορείας ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν. Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἐφαίνετο ὅτι παρουσιάζει τὴν μεγαλύτεραν σημασίαν ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε πειραματικῶν δεδομένων, ἦτο ἡ διερεύνησις τοῦ βαθμοῦ ἐπίδράσεως τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων τοῦ ο - ὑποκαταστάτου ἐπὶ τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως.

Τὰ στοιχεῖα τῶν ὑποβληθειῶν εἰς ὀξείδωσιν ο - ὑποκατεστημένων α - διβενζουλοϋδραζονῶν καὶ τὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα ἀφοροῦν εἰς τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως αὐτῶν, παρατίθενται κατωτέρω ἀναλυτικῶς δι' ἐκάστην περίπτωσιν. Τοῦτο δὲ λόγῳ τῶν ἰδιομορφιῶν καὶ δυσχερειῶν, αἵτινες προέκυψαν κατὰ τὴν ἀπομόνωσιν τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως, ὡς ἐκ τῆς ἀνομοιομόρφου συμπεριφορᾶς τῶν ο - ὑποκατεστημένων διβενζουλοϋδραζονῶν εἰς τὴν ὀξείδωσιν, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὴν γενικὴν καὶ ὁμοίομορφον συμπεριφορὰν τῶν ἀναλόγων π-ὑποκατεστημένων παραγώγων.

Κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τῆς βενζιλο - δις - (ο - τολουυλο) - υδραζόνης (XLVIA, σ.τ. ~180°), εἰς δύο ἐπαναλήψιμα πειράματα, παρεσκευάσθησαν τὰ κάτωθι δύο περιγραφόμενα σῶματα:

Τὸ πρῶτον (σ.τ. 134 - 135°) ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν ~5%, τὸ ὑπερύθρον δὲ φάσμα αὐτοῦ (Διάγρ. 17) χαρακτηρίζεται ἐκ τῶν κάτωθι κορυφῶν: 1750, 1645, 1510, 1228, 1006 καὶ 735 cm⁻¹.

Τὸ δεύτερον σῶμα (σ.τ. 223 - 224°) ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν 13% καὶ τὸ ὑπερύθρον φάσμα αὐτοῦ χαρακτηρίζεται ἐξ ἀπορροφῆσεων εἰς 3180, 1680, 1600 καὶ 726 cm⁻¹ (Διάγρ. 18).

Φάσματα NMR τῶν ἀνωτέρω δύο ἐνώσεων δὲν ἐλήφθησαν, λόγῳ τῆς δυσδιαλυτότητος αὐτῶν.

Βάσει καὶ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως C,H καὶ N, εἰς τὸ σῶμα μὲ τὸ χαμηλὸν σημεῖον τήξεως (134 - 135°) ἀποδίδεται ὁ τύπος LVIIA, ἥτοι

θεωρείται ως ο - τολουϊκός ένολεστήρ του 1 - (ο - τολουυλο) - αμιο - 4,5 - διφαινυλο - 1,2,3-τριαζολίου, τὸ δὲ σῶμα μὲ τὸ ὑψηλὸν σημεῖον τήξεως (223 - 224°) ἀποδίδεται διὰ τοῦ τύπου LVIIIA, ἥτοι εἶναι 1-(ο-τολουυλο)-αμιο-4,5 - διφαινυλο - 1,2,3 - τριαζόλιον.

Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς βενζιλο - δις - (ο - χλωρο - βενζοῦλο) - υδραζόνης (XLVIIΒ, σ.τ. 218 - 220°), μετὰ ἀπὸ ἐπανειλημμένας ὀξειδώσεις, ἀπεμονώθησαν ἐκ τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως δύο σῶματα χαρακτηριζόμενα ἐκ τῶν ἐξῆς ἰδιοτήτων:

Τὸ πρῶτον σῶμα σημείου τήξεως 231 - 232°, ληφθὲν εἰς ἀπόδοσιν ~4%, χαρακτηρίζεται ἐκ τῶν κατωτέρω κορυφῶν τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ: 3160, 1685, 1600, 1520 καὶ 728 cm^{-1} (Διάγρ. 20).

Τὸ ἕτερον σῶμα σ.τ. 118 - 119° ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν ~8%, ἐμφανίζει δὲ τὰς ἐξῆς κορυφὰς εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα αὐτοῦ (Διάγρ. 19): 1760, 1663, 1525, 1225, 1010 καὶ 728 cm^{-1} .

Φάσματα NMR δὲν ἐλήφθησαν λόγῳ τῆς δυσδιαλυτότητός των εἰς δευτεριοχλωροφόρμιον.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὡς ἄνω στοιχείων καὶ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως C, H καὶ N, τὸ χαμηλοῦ σημείου τήξεως σῶμα (118 - 119°), ἀποδίδεται διὰ τοῦ τύπου LVIIΒ, ἥτοι θεωρεῖται ὡς ο - χλωρο - βενζοϊκός ένολεστήρ τοῦ 1 - (ο - χλωρο - βενζοῦλο) - αμιο - 4,5 - διφαινυλο - 1,2,3-τριαζολίου, τὸ δὲ ὑψηλοῦ σημείου τήξεως (231 - 232°) ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν τύπον LVIIIΒ καὶ εἶναι 1 - (ο - χλωρο - βενζοῦλο) - αμιο - 4,5-διφαινυλο - 1,2,3-τριαζόλιον.

Ἡ ὀξειδωσις τῆς βενζιλο - δις - (ο - βρωμο - βενζοῦλο) - υδραζόνης (XLVIIIΓ, σ.τ. 198 - 200°) ἐπετεύχθη εἰς τρεῖς ἐπαναληψίμους ὀξειδώσεις, ἐλήφθη δὲ σῶμα σ.τ. 131 - 132°, εἰς ἀπόδοσιν 20 - 25%. Αἱ ἐπαναλήψεις ἀπέβλεπον εἰς τὴν ἀπομόνωσιν ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως ἑτέρου προϊόντος ὑψηλότερου σημείου τήξεως (192- 196°), τοῦ ὁποῖου ὁ σχηματισμὸς εἰς ἄχνη διεπιστώθη κατὰ τὴν πρώτην ὀξειδωσιν. Πλὴν ὅμως αἱ δυσκολίαι, αἱ ὁποῖαι ἀντεμετωπίσθησαν, ὡς ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι καὶ ἡ ἀντίστοιχος διβενζοῦλοῦδραζόνη ἔχει παραπλήσιον σημεῖον τήξεως καὶ εἶναι ἐκ τῶν πλέον εὐδιαλύτων τῆς σειρᾶς, ὠδήγησαν τὴν ὡς ἄνω ἀπόπειραν εἰς ἀποτυχίαν.

Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως ταύτης (σ.τ. 131 - 132°) παρουσιάζει τὰς ἐξῆς χαρακτηριστικὰς ἀπορροφήσεις: 1755, 1630, 1590, 1227, 1005 καὶ 733 cm^{-1} (Διάγρ. 21), τὸ δὲ ληφθὲν φάσμα NMR αὐτοῦ δίδει πολὺπλοκον κορυφὴν εἰς τὴν περιοχὴν συντονισμοῦ τῶν ἀρωματικῶν πρωτονίων, μὲ κέντρον τῆς κορυφῆς ταύτης εἰς 2,5 τ.

Τὰ ὡς ἄνω δεδομένα καὶ ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις C, H καὶ N συμφωνοῦν μὲ τὴν ἀπόδοσιν εἰς τὸ σῶμα τοῦτο τῆς συντάξεως τοῦ ο - βρωμο - βενζοϊ-

κοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο - βρωμο - βενζοῦλο) - αμινο - 4,5 - διφαινυλο - 1,2,3 - τριαζολίου (LVIIIΓ).

Δι' ὀξειδώσεως τῆς βενζιλο - δις - (ο - ιωδο - βενζοῦλο) - υδραζόνης (XLVIIIΔ, σ.τ. 193 - 197°), ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν 21% σῶμα εὐπαθές, τοῦ ὁποίου ὁ καθαρισμὸς ἐπετεύχθη κατόπιν ἐπανειλημμένων ἀνακρυσταλλώσεων. Μετὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ ἐμφανίζεται σταθερὸν καὶ ἔχει σημεῖον τήξεως 161 - 162°. Εἰς τὸ ὑπερύθρον φάσμα αὐτοῦ (Διάγρ. 22) ἀπαντοῦν αἱ κάτωθι χαρακτηριστικαὶ ἀπορροφήσεις: 1750, 1630, 1580, 1224, 998 καὶ 727 cm^{-1} , τὸ ληφθὲν δὲ φάσμα NMR αὐτοῦ ἐμφανίζει, εἰς τὴν περιοχὴν συντονισμοῦ τῶν ἀρωματικῶν πρωτονίων, πολύπλοκον κορυφὴν μὲ κέντρον ταύτης εἰς 2,62 τ.

Βάσει τῶν ὡς ἄνω στοιχείων καὶ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως C, H καὶ N, τὸ σῶμα τοῦτο θεωρεῖται ὡς ο - ιωδο - βενζοϊκὸς ἐνολεστήρ τοῦ 1 - (ο - ιωδο - βενζοῦλο) - αμινο - 4,5 - διφαινυλο - 1,2,3 - τριαζολίου, ἀποδίδεται δὲ ὑπὸ τοῦ τύπου LVIIIΔ.

Διὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς βενζιλο - δις - (ο - νιτρο - βενζοῦλο) - υδραζόνης (XLVIIIΕ, σ.τ. 285 - 287°), κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, κατεβλήθη ἐπίπονος προσπάθεια ἥτις περιλαμβάνει δέκα καὶ πλέον δοκιμὰς, μεταβαλλομένων ἐκάστοτε τῶν συνθηκῶν ἀντιδράσεως, ὡς πρὸς τὸν χρόνον καὶ τὴν ποσότητα τῶν χρησιμοποιουμένων ἀντιδραστηρίων.

Ἐπὶ τοῦ θέματος θὰ ἐπανέλθωμεν ἐκ νέου εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ ὀξειδώσεως διὰ τετραοξικιοῦ μολύβδου, ὡς καὶ εἰς τὸ ἀνάλογον τῶν φασμάτων μαζῶν. Διὰ λόγους ὁμοιομορφίας καὶ ὀλοκληρώσεως τῶν παρατηρήσεων τῆς παρουσίας σειρᾶς, παρατίθενται κατωτέρω τὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα προέκυψαν κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς ἐν λόγω διβενζοῦλοϋδραζόνης.

Οὐσιαστικῶς ἐκ τῶν δοκιμῶν ὀξειδώσεως δὲν ὑπῆρξεν ἐπαναλήψιμον πειραματικὸν γεγονὸς. Συνήθως τὸ προϊόν ἀντιδράσεως ἀπετελεῖτο ἐκ μίγματος μεγάλου ἀριθμοῦ ἐνώσεων, παραπλησίαν σημεῖων τήξεως, τῶν ὁποίων ὁ διαχωρισμὸς δὲν ἐπετυγχάνετο οὔτε διὰ τῶν κλασσικῶν μεθόδων καθαρισμοῦ, οὔτε διὰ τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως ἐπὶ στήλης.

Ἐκ τῶν δεδομένων τούτων συνοψίζονται τὰ κάτωθι:

α) Εἰς τὰ προϊόντα ἀντιδράσεως ἐπιστοποιήθη ὁ σχηματισμὸς τοῦ ο - νιτρο - βενζοϊκοῦ ὀξέος ($\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) εἰς μικρὰν ἀπόδοσιν. Ἡ ταυτοποίησις ἐγένετο διὰ τοῦ μικτοῦ σημείου τήξεως καὶ διὰ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ.

β) Ἀπεμονώθη μικρὰ ποσότης (0,02 γρ.) σώματος εὐπαθοῦς εἰς τὸν ἀέρα καὶ τὸ φῶς σ.τ. 182 - 186°, τοῦ ὁποίου τὸ ληφθὲν φάσμα ὑπερύθρου δίδει τὰς ἐξῆς χαρακτηριστικὰς ἀπορροφήσεις: 1730, 1650, 1600, 1530, 1360, 1225, 735 καὶ 727 cm^{-1} . Τὸ φάσμα τοῦτο δύναται νὰ ἀποδοθῆ εἰς

ένωσιν με τὸν τύπον τοῦ ἐνολεστέρος. Πλὴν ὅμως τὸ ληφθὲν φάσμα μάζης ἀπέκλεισεν τὴν ἄποψιν ταύτην.

γ) Ἐκ τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως, εἰς μικρὰν ποσότητα, ἀπεμονώθη σῶμα σ.τ. 216 - 217°, τὸ ὁποῖον εἶναι ἀρκετὰ σταθερόν. Τὸ ὑπερύθρον φάσμα αὐτοῦ παρατίθεται εἰς τὸ διάγραμμα 28, παρουσιάζει δὲ τὰς ἐξῆς χαρακτηριστικὰς ἀπορροφήσεις: 3150, 1720, 1540, 1360, καὶ 738 cm^{-1} . Ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις C καὶ H (δι' ἀνάλυσιν N δὲν ὑπῆρχεν ἐπαρκῆς ποσότης) καὶ τὸ φάσμα ὑπερύθρου συμφωνοῦν πρὸς τὸν τύπον τοῦ 1-(ο-νιτροβενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIII). Τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται καὶ ἐκ τοῦ ληφθέντος φάσματος μάζης αὐτοῦ.

Σημειοῦται τέλος ὅτι τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς ὡς ἄνω διυδραζόνης XLVIII κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, εἶναι τὰ μόνα τὰ ὁποῖα δὲν συμφωνοῦν πρὸς τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως διὰ τετραοξικοῦ μολύβδου.

Τὰ ἐπόμενα ἀφοροῦν εἰς τὰς ὀξειδώσεις τῶν ἀναλόγων ο-ὑποκατεστημένων διβενζοῦλουδραζονῶν τοῦ διακετυλίου.

Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῆς διακετυλο - δις-(ο-τολουουλο)-υδραζόνης (XLVIII, σ.τ. 284 - 285°), ἐλήφθη μίγμα ἐλαιώδους συστάσεως, τοῦ ὁποῖου ἐπανειλημμέναι προσπάθειαι καθαρισμού δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπέβησαν ἄκαρποι, πλὴν ὅμως ἐξ αὐτῶν, εἰς μικρὰν ποσότητα, ἐλήφθη σῶμα σ.τ. 71-74°, τὸ ὁποῖον καὶ διὰ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου, ταυτοποιεῖται πρὸς τὸ κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῆς αὐτῆς διυδραζόνης (XLVIII), διὰ τετραοξικοῦ μολύβδου, ληφθὲν ἀνάλογον προϊόν εἰς καλὴν ἀπόδοσιν.

Τὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα παρατίθενται ἀναφέρονται εἰς τὸ ἐν λόγῳ προϊόν ὀξειδώσεως διὰ τετραοξικοῦ μολύβδου. Σημεῖον τήξεως μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν 73 - 75°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ ἐμφανίζει ἀπορροφήσεις εἰς 1750, 1630, 1600, 1520, 1221, 998 καὶ 770 cm^{-1} (Διάγρ. 23), εἰς δὲ τὸ ληφθὲν φάσμα NMR αὐτοῦ αἱ τέσσαρες μεθυλομάδες ἀποδίδονται διὰ ἀναλόγων κορυφῶν εἰς 7,3 - 7,48 - 7,70 καὶ 7,79 τ. (Διάγρ. 4).

Βάσει τῶν στοιχείων τούτων καὶ τῆς γενομένης στοιχειακῆς ἀναλύσεως, τὸ σῶμα τοῦτο θεωρεῖται ὡς ο - τολουϊκὸς ἐνολεστήρ τοῦ 1-(ο-τολουουλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου, ἀποδίδεται δὲ ὑπὸ τοῦ τύπου LIXA.

Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῆς διακετυλο - δις-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-υδραζόνης (XLVIII, σ.τ. 303 - 304°) ἀντεμετωπίσθησαν πλεῖσται ὅσαι δυσχέρειαι, αἱ ὁποῖαι τελικῶς, μετὰ ἐπανειλημμένας προσπάθειαι καὶ βελτίωσιν τῆς τεχνικῆς δι' ἐλαφρῶν τροποποιήσεων, παρεκάμφθησαν καὶ ἐπετεύχθη, εἰς καλὴν ἀπόδοσιν, ἡ ἀπομόνωσις ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως προϊόντος, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ μετὰ βεβαιότητος ὡς ἐνολεστήρ.

Αἱ πρῶται ὀξειδώσεις κατέληγον εἰς τὴν ὑπὸ μορφήν αἰθερικοῦ διαλύματος παραλαβὴν τοῦ μίγματος τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως, διὰ συμπυκνώσεως τοῦ ὁποῖου ἐλαμβάνοντο ἐλαιώδη προϊόντα, τὰ ὁποῖα δὲν ἦτο εὐκόλον

νά διαχωρισθούν καί νά κρυσταλλωθούν ούτε διά τῆς κλασσικῆς μεθόδου, ούτε διά τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως ἐπὶ στήλης.

Τελικῶς, διά τῶν ἐπανειλημμένων τούτων προσπαθειῶν, ἐκ τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως ἐπετεύχθη, εἰς ἐλαχίστας ποσότητες, ἡ ἀπομόνωσις δύο προϊόντων σημείου τήξεως $105 - 110^\circ$ καί $133 - 137^\circ$. Τὸ πρῶτον ἐξ αὐτῶν (σ.τ. $105 - 110^\circ$) εἰς τὸ φάσμα ὑπερύθρου ἐνεφάνιζε τὴν χαρακτηριστικὴν ἀπορρόφησιν τοῦ καρβονυλίου τῶν ἐνολεστέρων ($\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$), ἐνῶ τὸ δεύτερον, μετὰ προσδιορισμὸν τοῦ μικτοῦ σημείου τήξεως καὶ διὰ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου, ἀπεδείχθη ὅτι εἶναι ο-χλωρο-βενζοϊκὸν ὄξύ (ο-Cl-C₆H₄-COOH).

Βάσει τῶν διαπιστώσεων τούτων ἡ προσπάθεια συνεχίσθη καὶ τελικῶς ἐκ δύο ἐπαναληψίμων ὀξειδώσεων ἐπετεύχθη ἡ ἀπομόνωσις κρυσταλλικοῦ σώματος, εἰς ἀπόδοσιν 20 - 25%, τὸ ὁποῖον κατόπιν ἀνακρυσταλλώσεως εἶχεν σημεῖον τήξεως $108 - 109^\circ$.

Ἡ ἐπιτυχία τῶν δύο τελευταίων ὀξειδώσεων, πιθανῶς νά ὀφείλεται εἰς τὴν αὔξησιν τῆς ποσότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ἰωδίου καὶ τὴν τμηματικὴν προσθήκην αὐτοῦ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπετεύχθη εὐκόλως ἡ ὀξείδωσις καὶ τῶν ὑπολοίπων α-διβενζοϋλοῦδραζονῶν τῆς ἐν λόγῳ σειρᾶς.

Τὸ ὑπέρυθρον φάσμα αὐτοῦ (Διάγρ. 24) χαρακτηρίζεται ἐκ τῶν ἐξῆς κορυφῶν: 1775, 1665, 1595, 1233, 1012, 752 καὶ 724 cm^{-1} , τὸ δὲ ληφθὲν φάσμα NMR ἀποδίδει τὰς μεθυλομάδας διὰ δύο χαρακτηριστικῶν κορυφῶν εἰς 7,68 καὶ 7,76 τ. (Διάγρ. 1).

Ἄπαντα τὰ ὡς ἄνω πειραματικὰ δεδομένα, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν C, H καὶ N, συνηγοροῦν μὲ τὴν ἀπόδοσιν τοῦ σώματος τούτου διὰ τῆς συντάξεως τοῦ ο-χλωρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIXB).

Κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τῆς διακετυλο-δις-(ο-βρωμο-βενζοῦλο)-υδραζόνης (σ.τ. $310 - 315^\circ$) τύπος XLVIIIΓ), ἐκ τῆς πρώτης ὀξειδώσεως προέκυψαν τὰ ἐξῆς: σημεῖον τήξεως τοῦ προϊόντος ὀξειδώσεως $119 - 120^\circ$, ἀπόδοσις 45%. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ (Διάγρ. 25) ἔχει τὰς ἐξῆς χαρακτηριστικὰς ἀπορροφήσεις: 1770, 1665, 1600, 1232, 1010, 750 καὶ 730 cm^{-1} , τὸ δὲ φάσμα NMR αὐτοῦ χαρακτηρίζεται ἀπὸ δύο ἀπλᾶς κορυφὰς τῶν δύο μεθυλομάδων εἰς 7,67 καὶ 7,75 τ. (Διάγρ. 3).

Βάσει τῶν ἀνωτέρω δεδομένων καὶ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως C, H καὶ N προτείνεται ἡ σύνταξις: ο-βρωμο-βενζοϊκὸς ἐνολεστήρ τοῦ 1-(ο-βρωμο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIXΓ).

Κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τῆς διακετυλο-δις-(ο-ιωδο-βενζοῦλο)-υδραζόνης (XLVIIIΔ), σ.τ. $\sim 300^\circ$), ὁμοίως ὡς ἄνω, ἐκ τῆς πρώτης ὀξειδώσεως προέκυψαν τὰ κάτωθι: σ.τ. 126° , ἀπόδοσις 42%. Χαρακτηριστικαὶ ἀπορροφήσεις ὑπερύθρου φάσματος (Διάγρ. 26) εἰς 1752, 1625, 1570, 1222,

998, 770 και 725 cm^{-1} . Το φάσμα NMR (Διάγρ. 2) χαρακτηρίζεται εκ δύο άπλων κορυφών εις 7,63 και 7,75 τ, αι όποϊαι όφείλονται εις τας δύο μεθυλομάδας αυτού.

Έκ τών ως άνω δεδομένων και τής στοιχειακής αναλύσεως προτείνεται ή σύνταξις: ο-ιωδο-βενζοϊκός ένολεστήρ του 1-(ο-ιωδο-βενζούλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου. (LIXΔ).

Κατά την όξειδωσιν τής διακετυλο-δις-(ο-νιτρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLVIIIΕ, σ.τ. $\sim 330^\circ$) ούδενός γνωστού προϊόντος έπετεύχθη ή άπομόνωσις.

Σ υ μ π έ ρ α σ μ α.

Τά παλαιότερα πειραματικά δεδομένα¹⁵ άπεδείκνυον ότι κατά την όξειδωσιν ο,ο'-δις-υποκατεστημένων εις το βενζούλιον α-διβενζούλοϋδραζονών (XXVIA, Β, Γ), ό σχηματισμός ένολεστέρων παρεμποδίζεται λόγω τών στερεοχημικών επιδράσεων τών υποκαταστατών τούτων.

Τό συμπέρασμα τό όποϊον εξάγεται εκ τών πειραματικών δεδομένων τής παρούσης σειράς και τό όποϊον αναφέρεται εις την όξειδωσιν τών ο-μονο-υποκατεστημένων εις το βενζούλιον α-διβενζούλοϋδραζονών, είναι ότι ή επίδρασις του ο-υποκαταστάτου εις την περίπτωσιν ταύτην, πρέπει να θεωρηθῆ ως λίαν πολύπλοκον φαινόμενον, τό όποϊον δέν έχει την γενικότητα και όμοιομορφίαν τής επιδράσεως τών ο-ο'-δις-υποκατεστημένων ή τών μ- και -π υποκατεστημένων παραγώγων.

Τούτο άποδεικνύεται εύκόλως εκ του πίνακος Α, όπου δίδονται τά διάφορα προϊόντα όξειδώσεως ο-υποκατεστημένων διβενζούλοϋδραζονών του βενζιλιου και αι επί τοις εκατόν άποδόσεις αυτών.

Π Ι Ν Α Κ Σ Α

Ό μ ά ς Β ε ν ζ ι λ ί ο υ				
Όξειδωμένη διβενζούλοϋ- δραζόνη	Προτόντα όξειδώσεως			
	Ένολεστήρ	Άποδ. %	Βενζούλαμι- νοτριαζόλιον	Άποδ. %
XLVII Α	LVII Α	5	LVIII Α	13
XLVII Β	LVII Β	8	LVIII Β	4
XLVII Γ	LVII Γ	21	LVIII Γ	0
XLVII Δ	LVII Δ	21	LVIII Δ	0

Όττω, ό λόγω στερεοχημικών επιδράσεων προβλεπόμενος σχηματισμός τών 1-βενζούλαμινο-τριαζολικών παραγώγων τών τύπων LVIIIΑ και LVIIIΒ, έστω και διά τών μικρών άποδόσεών των, επιβεβαιούται διά τής

άνευρέσεως αὐτῶν εἰς τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν ἀντιστοιχῶν δύο α-διβενζουλοϋδραζονῶν XLVIIA καὶ XLVIIIB.

Πλὴν ὅμως, ἀντιθέτως πρὸς τὰς προβλέψεις, τὰ ἀνάλογα 1-βενζουλαμινο-παράγωγα LVIIIΓ καὶ LVIIIΔ δὲν ἀνευρέθησαν εἰς τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν ἐτέρων δύο α-διβενζουλοϋδραζονῶν (XLVIIΓ, Δ), καίτοι θὰ ἀνέμενέ τις ἐντονωτέραν τὴν ἐπίδρασιν τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων, ὡς ἐκ τῆς φύσεως τῶν ο-ὑποκαταστατῶν (Br, J).

Ἡ αὐτὴ ἀντινομία προκύπτει διὰ τὴν ἐπίδρασιν τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων, ἐὰν ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου ἀντιμετωπισθῇ ἐκ τῶν ἀποδόσεων σχηματισμοῦ τῶν ἀντιστοιχῶν ἐνολεστέρων.

Οὕτως ἐν συγκρίσει μὲ τὰς ἀποδόσεις σχηματισμοῦ ἄλλων ἐνολεστέρων, αἱ μικραὶ ἀποδόσεις σχηματισμοῦ τῶν ἐνολεστέρων LVIIA καὶ LVIIIB δύνανται, εἰς πρώτην προσέγγισιν, νὰ εὔρουν ἐξήγησιν εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων, πλὴν ὅμως τοῦτο ἀντιτίθεται εἰς τὴν διαπιστουμένην ἀκολούθως αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως τῶν ἐνολεστέρων LVIIIΓ καὶ LVIIIΔ.

Τὰ ἀνωτέρω διατηροῦν τὴν ἰσχύν των, ἔστω καὶ ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν τὸ γεγονός ὅτι, κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀποδόσεων, δὲν ἐξηγητλήθησαν αἱ δυνατότητες ἀκριβοῦς ὑπολογισμοῦ τούτων.

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα, τὰ ὅποια ἀφοροῦν εἰς τὴν σύνταξιν καὶ τὰς ἀποδόσεις τῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τῶν ο-ὑποκατεστημένων διβενζουλοϋδραζονῶν τοῦ διακετυλίου, τοῦ γενικοῦ τύπου XLVIII, ὡς ἐκ τοῦ πίνακος Β προκύπτει, εὐρίσκονται, ἐκ πρώτης ὄψεως, εἰς ἔτι μεγαλυτέραν ἀντίθεσιν, ὡς πρὸς τὴν ἀναμενομένην ἐπίδρασιν τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων.

ΠΙΝΑΞ Β

Ὁ μ ἄ ς Δ ι α κ ε τ υ λ ί ο υ				
Ὀξειδουμένη διβενζουλοϋ- δραζόνη	Προϊόντα ὀξειδώσεως			
	Ἐνολεστήρ	Ἀποδ. %	Βενζουλαμι- νοτριαζόλιον	Ἀποδ. %
XLVIII A	LIX A	ἴχνη	LX A	0
XLVIII B	LIX B	23	LX B	0
XLVIII Γ	LIX Γ	45	LX Γ	0
XLVIII Δ	LIX Δ	42	LX Δ	0

Οὕτω, ἀφ' ἑνὸς μὲν οὐδὸλως διεπιστώθη ὁ σχηματισμὸς 1-βενζουλαμινο-τριαζολικῶν παραγῶγων τοῦ τύπου LX, ἀφ' ἑτέρου δέ, ὡς καὶ εἰς τὴν ἀνάλογον περίπτωσιν τῶν διβενζουλοϋδραζονῶν τοῦ βενζιλίου, ἡ παρα-

τηρουμένη αύξησης τής αποδόσεως τών ένολεστέρων LIXΓ και LIXΔ, έν σχέσει πρὸς τήν απόδοσιν τοῦ LIXB, δέν συμβιβάζεται με τὰ προβλεπόμενα ὡς πρὸς τήν επίδρασιν τών στερεοχημικῶν φαινομένων τών ὑποκαταστατῶν. Ἦτοι, ένῶ άνεμένετο ἐλάττωσις τής αποδόσεως τοῦ ένολεστέρου διὰ τής άντικαταστάσεως τοῦ χλωρίου εἰς ο- θέσιν ὑπὸ βρωμίου ἢ ἰωδίου, διεπιστώθη αύξησης ταύτης.

Οὕτως αὐτομάτως γεννᾶται πρόβλημα έρμηνείας τών άνωτέρω, δι' άναζητήσεως έτέρων παραγόντων, οἵτινες δύνανται νά έπηρεάζουν τήν ὀξειδωσιν.

Πρὸς τήν κατεύθυνσιν ταύτην, θά ἡδύνατό τις ν' άναζητήση διεξοδον εἰς τήν επίδρασιν τοῦ ἡλεκτρονικοῦ άποτελέσματος τών ο-ὑποκαταστατῶν. Ἡ ἡλεκτρονική δρᾶσις τών ὑποκαταστατῶν γενικῶς, δυνατὸν νά προβλεφθῆ και ἐκ τοῦ προταθέντος μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως (σχ. Β), καθ' ὅσον κατ' αὐτὸν ὁ ένολεστήρ τελικῶς σχηματίζεται διὰ τής προσβολῆς τοῦ καρβονυλίου ὑπὸ μίας πυρηνοφίλου ὁμάδος^{16,17}.

Ἐν τούτοις, ἐκ τών κάτωθι παρατιθεμένων πειραματικῶν διαπιστώσεων, θεωρουμένης τής ὀξειδώσεως ὡς ένιαίου φαινομένου ὄλων έν γένει τών ο-ὑποκατεστημένων α-διβενζουλοῦδραζονῶν, άποκαλύπτεται σαφῶς ἡ επίδρασις τών στερεοχημικῶν φαινομένων. Ἦτοι, άνεξαρτήτως τοῦ ἡλεκτρονικοῦ άποτελέσματος τών ὑποκαταστατῶν, ἡ δρᾶσις τών στερεοχημικῶν φαινομένων έξακολουθεῖ ὕφισταμένη και ἐπιβεβαιουῖται. Πλήν ὅμως, εἰς ὠρισμένες περιπτώσεις ο-μονο-υποκατεστημένων παραγῶγων, ἐκ τής συνδυασμένης δράσεως τών δύο φαινομένων, τὰ στερεοχημικά φαινόμενα έξασθενουῖν τόσον, ὥστε νά μή παρεμποδίζεται πλέον ὁ σχηματισμὸς τοῦ ένολεστέρου.

Εἰδικώτερον ἡ άποψις αὕτη δύνανται νά βασισθῆ ἐπὶ τών κάτωθι:

α) Εἰς τὸν διαπιστωθέντα σχηματισμὸν τών 1-βενζουλαμινο-τριαζολικῶν παραγῶγων τών τύπων LVIII A και LVIII B. Ἐνάλογα σώματα ὡς γνωστὸν¹⁵, τών τύπων XXVIII B, Γ, Δ, σχηματισθέντα κατὰ τήν ὀξειδωσιν τών ο-ο'-δισ-υποκατεστημένων α-διβενζουλοῦδραζονῶν τών τύπων XXVI B, Γ, Δ, εἰς οὐδέν άλλο προῖον ὀξειδώσεως, καθ' οἰονδήποτε τρόπον ὑποκατεστημένης α-διβενζουλοῦδραζόνης, άνευρέθησαν.

β) Ἡ επίδρασις τών στερεοχημικῶν φαινομένων έξηγεῖ ἐπίσης τὰς μικρὰς άποδόσεις τών ένολεστέρων LVII A, LVII B, LIX A και LIX B, έν συγκρίσει πρὸς τὰς άποδόσεις σχηματισμοῦ αὐτῶν άνευ ὑποκαταστάτου εἰς ο- θέσιν.

Ἡ δρᾶσις τών στερεοχημικῶν φαινομένων άποδεικνύεται άκόμη και ἐκ τής συγκρίσεως τών άποδόσεων τών ένολεστέρων εἰς τοὺς δύο πίνακας Α και Β. Οὕτως αἱ ἠῦξημέναί άποδόσεις σχηματισμοῦ τών ένολεστέρων τής

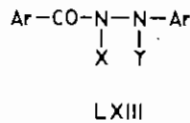
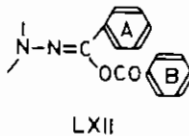
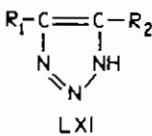
ομάδος του διακετυλίου* (πίναξ Β), ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἀποδόσεις τῆς ομάδας του βενζιλίου (πίναξ Α), σαφῶς ὑποδηλοῦν τὴν ἐπίδρασιν τῶν φαινομένων τούτων, ἐὰν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ἡ διαφορὰ ὄγκου τῶν δύο ὑποκαταστατῶν τῆς α-δικετόνης, ἤτοι τοῦ φαινυλίου καὶ τῆς μεθυλομάδος εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν.

γ) Τέλος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς δεδομένον ὑπὲρ τῆς δράσεως τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων, ὁ σχηματισμὸς καὶ ἡ ἀπομόνωσις ἐκ τοῦ μίγματος τῶν ἀντιδράσεων, δύο τοῦλάχιστον ο-ὑποκατεστημένων ἀρωματικῶν ὀξέων, τῶν ο-νιτρο-βενζοϊκοῦ (ο-NO₂-C₆H₄-COOH) καὶ ο-χλωρο-βενζοϊκοῦ (ο-Cl-C₆H₄-COOH), γεγονόςς τὸ ὅποιον ἔχει ἤδη μνημονευθῆ.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν ὀξέων τούτων ὡς γνωστὸν προβλέπεται ἐκ τοῦ προταθέντος μηχανισμοῦ (σχ. Β). Ἡ μὴ διαπίστωσις σχηματισμοῦ τῶν ἀντιστοιχῶν 1-βενζοϋλαμινο-τριαζολικῶν παραγῶγων LVIII καὶ LXB, τὰ ὁποῖα προβλέπονται ἐκ τοῦ ὡς ἄνω μηχανισμοῦ, πιθανῶς νὰ ὀφείλεται εἰς ἀστάθειαν τοῦ μορίου τούτων, τὸ ὅποιον περαιτέρω διασπᾶται. Δύναται ὅμως ν' ἀποδοθῆ καὶ εἰς πειραματικὰς τεχνικὰς δυσχερείας, αἱ ὁποῖαι προκύπτουν κατὰ τὴν προσπάθειαν ἀπομονώσεώς των, ὡς ἐκ τῶν μικρῶν ἀποδόσεων σχηματισμοῦ αὐτῶν, καθ' ὅσον καὶ τὰ ἀντίστοιχα ὀξέα ἀνευρέθησαν εἰς ἐλαχίστας ποσότητες.

Β. Φάσματα ὑπεριώδους τῶν ἐνολεστέρων.

Διὰ τὴν μελέτην τῶν ὑπεριωδῶν φασμάτων τῶν ἐνολεστέρων βασιζόμεθα, ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὸν καθορισμὸν τοῦ μεγίστου ἀπορροφήσεως (λ_{max}) τοῦ ἀρωματικοῦ συστήματος τοῦ ν-τριαζολικοῦ δακτυλίου (LXI), ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν μεγίστων ἀπορροφήσεως, τὰ ὁποῖα δύναται νὰ προκύψουν ἐκ συστήματος συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν τοῦ τύπου LXII, ὅστις ἀντιπροσωπεύει τὴν πλευρικὴν ἄλυσιν τοῦ ν-τριαζολικοῦ δακτυλίου τῶν ἐνολεστέρων.



Ἡ μητρικὴ ἔνωσις, τὸ 1,2,3-τριαζόλιον (LXI, R₁=R₂=-H), εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα ἀπορροφεῖ εἰς 210 mμ (λογ ε=3,6)¹⁸, τὸ δὲ 4-φαινυλο-1,2,3-τριαζόλιον (LXI, R₁=-C₆H₅, R₂=-H) καὶ τὸ ἀνάλογον 4,5-διφαι-

* Ἡ μικρὰ ἀπόδοσις σχηματισμοῦ τοῦ ἐνολεστέρου LIXA δύναται κατ' ἀρχὴν ν' ἀποδοθῆ εἰς τὸ χαμηλὸν σημεῖον τῆξεως, τὸ ὅποιον δυσχεραίνει τὴν κρυστάλλωσιν αὐτοῦ.

νυλο-1,2,3-τριαζόλιον (LXI, $R_1=R_2=-C_6H_5$) άπορροφούν εις 245 mμ (λογ $\epsilon=4,2$)¹⁸.

Ό καθορισμός τών μεγίστων άπορροφήσεως τής πλευρικής άλύσεως του ένολεστερος (LXII), στηρίζεται κατά κύριον λόγον εις τόν ύπολογισμόν τής συχρότητος διεγέρσεως του τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ (μετάπτωσης ήλεκτρονίου π-τροχιᾶς) και δευτερευόντως εις τήν εύρεσιν τής συχρότητος διεγέρσεως του τύπου $n \rightarrow \pi^*$, ήτις αντιπροσωπεύει τήν άπορρόφησιν ενεργείας δια μετάπτωσησιν ήλεκτρονίου εκ μονήρους ήλεκτρονικοῦ ζεύγους εις τροχιάν π^* (άντιδεσμικήν) ηύξημένης ενεργείας.

Η διεγερσις $\pi \rightarrow \pi^*$ τής ομάδος του τύπου LXII αντιπροσωπεύεται εκ δύο χαρακτηριστικῶν τύπων. 'Αφ' ενός μὲν εκ τής συζυγίας του έντοπισμένου διπλοῦ δεσμοῦ άνθρακος - άζώτου ($-N=C$) μετά του άρωματικοῦ δακτυλίου A, αφ' έτέρου δὲ εκ τής συζυγίας του καρβονυλικου διπλοῦ δεσμοῦ ($O=C$) μετά του άρωματικοῦ δακτυλίου B. Σημειοῦται ότι εις τούς ένολεστερας οί δακτύλιοι A και B είναι πάντοτε όμοίως ύποκατεστημένοι.

Ούτως αι συγγενεῖς αὔται άπορροφήσεις αναμένεται ότι, δια ύπερκαλύψεως, θά συμβάλουν εις τήν εμφάνισιν μεγίστου εις τήν περιοχὴν τῶν 230-270 mμ του ύπεριώδους φάσματος.

Ό Schwarz¹⁹ όρίζει τήν διεγερσιν του τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ του έντοπισμένου καρβονυλικου διπλοῦ δεσμοῦ τῶν α, β -άκορέστων όργανικῶν όξέων και τῶν παραγῶγων αὔτων - έστερων, άμιδιῶν κλπ. - ως ισχυρόν μέγιστον άπορροφήσεως του ύπεριώδους φάσματος εις 200 - 230 mμ.

Εις τούς ένολεστερας ή συζυγιακή θέσις του άρωματικοῦ δακτυλίου B δικαιολογεῖ μίαν έτι μικράν βαθυχρωμικήν μετατόπισιν τής ως άνω άπορροφήσεως. Ούτω προβλέπεται ότι ό ως άνω τύπος διεγέρσεως θά αντιπροσωπεύεται δια μεγίστου άπορροφήσεως εις τήν περιοχὴν τῶν ~250 mμ.

Σημειωτέον ότι εις τήν περιοχὴν ταύτην αναμένεται και ή εμφάνισις του μεγίστου άπορροφήσεως, τὸ όποῖον όφείλεται εις διεγερσιν $\pi \rightarrow \pi^*$ του τριαζολικοῦ δακτυλίου¹⁸.

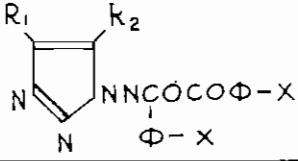
Έκ του παρατιθεμένου πίνακος Γ, άποδεικνύεται ότι πλεῖστοι τῶν ένολεστερων άπορροφούν εις τήν άνωτέρω περιοχὴν τῶν 245 - 260 mμ του ύπεριώδους φάσματος.

Τά βιβλιογραφικά δεδομένα, τὰ όποια παρατίθενται άκολουθως, συμφωνοῦν πρὸς τὰ άνωτέρω αναφερθέντα.

Ούτως οί Scott και Butler²⁰, κατά τήν άποτίμησιν τῶν φασμάτων ύπεριώδους εις ένώσεις του γενικοῦ τύπου LXIII, όπου X και Y αντιπροσωπεῖουν ύποκατεστημένους άρωματικούς δακτυλίους, διαπιστώνουν τήν ύπαρξιν μεγίστου άπορροφήσεως του τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ εις τήν περιοχὴν τῶν 225 - 240 mμ ($\epsilon > 10.000$) και άποδίδουν τοῦτο εις τήν συζυγίαν του έντοπισμένου καρβονυλικου διπλοῦ δεσμοῦ μετά του άρωματικοῦ δακτυλίου. Τὸ μέγιστον

ΠΙΝΑΞ Γ

¹ Απορροφήσεις φασμάτων υπεριώδους έντολεστέρων¹

Αριθμός		λ max. (mμ)	$\epsilon \times 10^{-3}$	Παρατηρούμενοι μετατοπίσεις λ max κατά την παραμο- νήν (mμ)
1	$R_1 = R_2 = -C_6H_5$ $X = -OCH_3 - \pi$	277 (307) ²	~ 33 ³ $\sim 19,3$	260 εξαφανίζεται
2	$R_1 = R_2 = -C_6H_5$ $X = -Cl - o$	(246)	24,2	
3	$R_1 = R_2 = -C_6H_5$ $X = -Br - o$	242	28,5	ἀμετάβλητον
4	$R_1 = R_2 = -C_6H_5$ $X = -J - o$	225 (255)	44 26,7	
5	$R_1, R_2 = -C_6H_5, -H$ $X = -Cl - \pi$ (LVI)	251	38,8	239
6	$R_1, R_2 = -CH_3, -C_6H_4Cl - \pi$ $X = -Cl - \pi$ (LV)	253 (275)	37	242 εξαφανίζεται
7	$R_1 = R_2 = -CH_3$ $X = -CH_3 - o$	244 (282)	22,2 14	234
8	$R_1 = R_2 = -CH_3$ $X = -Br - o$	(245) (280)	16,5 9,7	
9	$R_1 = R_2 = -CH_3$ $X = -J - o$	223 (285)	33,1 8	
10	$R_1 = R_2 = -C_6H_5$ $X = -CH_3 - o$	246	~ 30 ³	ἀμετάβλητον
11	$R_1, R_2 = -CH_3, -C_6H_4Cl - \pi$ $X = -H$ (LIV)	245 260	$\sim 31,7$ ³ ~ 31	} 249 ⁴

1 Διαλύτης αιθυλική αλκοόλη 95%.

2 Αί ἐν παρενθέσει τιμαί ἀναφέρονται εἰς ἀλλαγὴν κλίσεως καμπύλης (inflection, shoulder).

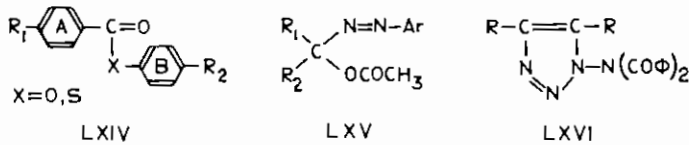
3 Τιμαί ε κατὰ προσέγγισιν λόγω βραδείας διαλύσεως.

4 Τὰ δύο μέγιστα (245, 260 mμ) συγχωνεύονται εἰς ἓν (249 mμ).

τοῦτο ἐν γένει ἀπαντᾶται εἰς ἐνώσεις μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα Ar-CO-

Ἐνάλογος εἶναι ἡ ἐρμηνεία τὴν ὁποῖαν παρέχει ὁ Cilento²¹ διὰ τὰς ἀπορροφήσεις τῶν ὑπεριωδῶν φασμάτων σειρᾶς ἀρωματικῶν ἐστέρων τοῦ γενικοῦ τύπου LXIV.

Τὸ αὐτὸ δύνανται νὰ λεχθῆ καὶ εἰς ὅτι ἀφορᾷ τὴν ἐρμηνείαν τὴν ὁποῖαν δίδουν ὁ Iffland²² καὶ οἱ συνεργάται του κατὰ τὴν ἀποτίμησιν ὑπεριωδῶν φασμάτων σειρᾶς ἐνώσεων τοῦ τύπου LXV.



Ταῦτα ἐν συνδυασμῷ καὶ πρὸς τὴν ιδιότητα τῶν ἐνολεστέρων, οἱ ὁποῖοι διὰ θερμάνσεως ἰσομερειοῦνται πρὸς τὰ ἀντίστοιχα^{13,14} 1-(N,N-διβενζοϋλο)-αμινο-1,2,3-τριαζολικά παράγωγα τοῦ γενικοῦ τύπου LXVI, δύνανται, εἰς πρώτην προσέγγισιν, νὰ ἐρμηνεύσουν τὸ μέγιστον ἢ τὴν ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης (inflection) εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 275 - 305 μμ, τὰ ὁποῖα διαπιστοῦνται εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα ὀρισμένων ἐνολεστέρων τοῦ πίνακος Γ (αὔξ. ἀριθ. 1,6,7,8 καὶ 9).

Κατὰ τὴν παραμονὴν τῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων τῶν ὡς ἄνω ἐνολεστέρων πλέον τῶν 24 ὡρῶν, τὸ μέγιστον τοῦτο ἢ ἡ ἀλλαγὴ κλίσεως τῆς καμπύλης ἐξαφανίζονται, ἐνῶ συγχρόνως διαπιστοῦται ὑψιχρωμικὴ μετατόπισις τοῦ ἐτέρου μεγίστου ἀπορροφήσεως τῆς περιοχῆς τῶν 245 - 260 μμ (αὔξ. ἀριθ. 1,5,6,7, πίν. Γ).

Ὁ χρόνος, ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν συμπλήρωσιν τῆς ἀνωτέρω μετατροπῆς, κυμαίνεται εἰς τοὺς διαφόρους ἐνολεστέρας ἀπὸ 24 ὥρας ἕως δέκα ἡμέρας.

Οὕτω τὸ μέγιστον ἢ ἡ ἀλλαγὴ κλίσεως τῆς καμπύλης εἰς 275 - 305 μμ δύνανται ν' ἀποδοθῆ εἰς τὴν συζυγίαν τοῦ ἐντοπισμένου διπλοῦ δεσμοῦ τῆς ὁμάδος -N=C< μετὰ τοῦ ἀρωματικοῦ δακτυλίου A, ἡ δὲ ἐξαφάνισις τῶν ἀπορροφήσεων τούτων κατὰ τὴν παραμονὴν τῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων, δύνανται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀποτέλεσμα τῆς ἰσομερειώσεως τοῦ ἐνολεστέρος πρὸς τὸ ἀντίστοιχον διβενζοϋλαμινο-τριαζόλιον (LXVI).

Ἡ ἀπουσία τῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 275 - 305 μμ ἐκ τοῦ ὑπεριώδους φάσματος ὀρισμένων ἐνολεστέρων, ὡς π.χ. τῶν ὑπ' αὔξ. ἀριθ. 3 καὶ 10 τοῦ πίνακος Γ, ἀποδίδεται εἰς τὴν ταχύτεραν ἰσομερειώσιν αὐτῶν κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων. Τοῦτο ἀποδεικνύεται καὶ ἐκ τῆς ἐμφανίσεως τοῦ ἐτέρου μεγίστου εἰς μικρότερα μήκη κύματος.

Ἡ διέγερσις π→π*, ἥτις ὀφείλεται εἰς τὸ μονῆρες ἠλεκτρονικὸν ζεύγος

του καρβονυλίου ($>C=O$), αποδεικνύεται ότι είναι δύσκολον να προσδιορισθῆ εἰς τοὺς ἐνολεστέρας.

Ἡ παρατιθεμένη βιβλιογραφικὴ ἀνασκόπησις σκοπὸν ἔχει κατὰ τὸ δυνατόν νὰ ἐξετάσῃ τὸ πρόβλημα τοῦτο.

Ὁ Schwarz²³ ἀποκλείει τὴν χρησιμότητα τῆς διεγέρσεως τοῦ τύπου $n \rightarrow \pi^*$ τοῦ καρβονυλίου, ὡς διαγνωστικοῦ μέσου κατὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν ὀργανικῶν ὀξέων καὶ τῶν παραγῶγων αὐτῶν ἐστέρων, ἀμιδίων κλπ.

Τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως τῆς διεγέρσεως τοῦ τύπου $n \rightarrow \pi^*$, εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα τῶν κετονῶν^{23,24}, ἀνευρίσκεται εἰς 270 - 300 mμ ($\epsilon=10-50$). Εἰς τὰς α, β -ἀκορέστους κετόνας δικαιολογεῖται βαθυχρωμικὴ μετατόπισις τῆς ἀπορροφήσεως καὶ αὕτη ἀνευρίσκεται εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 300 - 350 mμ ($\epsilon \sim 100$).

Εἰς τὰ ὀργανικὰ ὀξέα καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι ἡ ὡς ἄνω ἀπορρόφησις τοῦ τύπου $n \rightarrow \pi^*$ μετατοπίζεται εἰς τὴν μὴ προσιτὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος εἰς 200 - 215 mμ, ὑπὸ μορφὴν ἀλλαγῆς κλίσεως τῆς καμπύλης (shoulder)¹⁹, γεγονόςς τὸ ὁποῖον μειώνει τὴν ἀξίαν ταύτης ὡς διαγνωστικοῦ μέσου τῶν ἐστέρων ἐν γένει.

Παρουσία ἀρωματικοῦ συστήματος εἰς συζυγιακὴν θέσιν, ὡς τοῦτο ἀπαντᾶται εἰς ἐνολεστέρας, ἀναμένεται βαθυχρωμικὴ μετατόπισις τῆς ἀπορροφήσεως καὶ ἀνεύρεσις ταύτης εἰς τὴν προσιτὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους φάσματος.

Πλὴν ὅμως οἱ Williams καὶ Fleming²⁵ ἀποφεύγουν τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ τύπου καὶ τῆς ἐντάσεως τῆς ἀνωτέρω ἀπορροφήσεως τῶν ἐστέρων εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 200 - 215 mμ.

Ὁ Schwarz¹⁹ χαρακτηρίζει τὰς ἀπορροφήσεις ἀκορέστων ὀξέων καὶ ἐστέρων εἰς τὴν περιοχὴν 210 - 290 mμ, ὡς ἀποκλειστικῶς ὀφειλομένας εἰς διέγερσιν τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$. Οἱ Williams καὶ Fleming²⁵ ὅμως, δὲν χαρακτηρίζουν τὸν τύπον διεγέρσεως τῶν ἀπορροφήσεων τῆς ἀνωτέρω περιοχῆς τοῦ φάσματος, ἀν καὶ παρέχουν πίνακα ὑπολογισμοῦ αὐτῶν διὰ α, β -ἀκόρεστα ὀξέα καὶ ἐστέρας καὶ προσδιορίζουν τὴν τιμὴν $\epsilon > 10.000$.

Οὕτως εἰς τοὺς ἐνολεστέρας καθίσταται δύσκολος ὁ προσδιορισμὸς τῆς συχνότητος ἀπορροφήσεως τοῦ τύπου $n \rightarrow \pi^*$. Τὸ πιθανώτερον εἶναι ἡ ὑπερ κάλυψις τῆς καὶ ἡ συμβολὴ τῆς εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ μεγίστου τῆς περιοχῆς τῶν 250 - 260 mμ, ὅπου ἀπαντῶνται καὶ αἱ ἀπορροφήσεις τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ τοῦ ἐντοπισμένου καρβονυλικοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

Ἐκ τῆς μελέτης τοῦ παρατιθεμένου πίνακος Γ, πιστοποιεῖται ἡ ἐξάρτησις τῆς θέσεως τοῦ κυρίου μεγίστου ἀπορροφήσεως ἐκ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ ἀποτελέσματος τῶν ὑποκαταστατῶν.

Οὕτω, ἐνῶ ἡ μητρικὴ ἔνωσις τῶν ἐνολεστέρων τῆς ὁμάδος τοῦ βενζιλίου¹³ (LVII, $x=H$) ἀπορροφεῖ εἰς 241 mμ, τὸ ἀνάλογον $\pi-CH_3O$ - ὑποκα-

τεστημένον παράγωγον του τύπου L (πίν. Γ, αύξ. άριθ. 1) άπορροφεί εις 277 mμ. Η παρατηρουμένη σημαντική βαθυχρωμική μετατόπισις του μεγίστου άπορροφήσεως άποδίδεται εις την ομάδα -OCH₃, ήτις δρᾶ ώς ισχυρός δότης ήλεκτρονίων εις τὸ συζυγιακόν σύστημα.

Ἐνάλογος βαθυχρωμία παρατηρεῖται καί εις τήν ένωσησιν LVIIA (πίν. Γ, αύξ. άριθ. 10). Η μετατόπισις όμως του μεγίστου, ώς έκ τῆς παρουσίας τῆς μεθυλοομάδος, είναι σημαντικῶς μικροτέρα.

Ἰδιαίτερον ένδιαφέρον παρουσιάζουν τὰ φάσματα υπεριώδους τῶν άλογονοπαραγῶγων τῆς ομάδος του βενζιλίου τῶν τύπων LVII B, Γ, Δ (πίν. Γ, αύξ. άριθ. 2, 3 καί 4), όπου διαπιστοῦται έμφανῶς ή προοδευτική ύψιχρωμική μετατόπισις του μεγίστου άπορροφήσεως από του χλωροπαραγῶγου (άλλαγή κλίσεως εις 246 mμ), πρὸς τὰ αντίστοιχα βρωμο- (λ_{\max} 242 mμ) καί ιωδοπαραγῶγον (λ_{\max} 225 mμ).

Τὸ αὐτὸ ισχύει καί διὰ τὰ ανάλογα άλογονοπαραγῶγα τῆς ομάδος του διακετυλίου του γενικοῦ τύπου LIX (πίν. Γ, αύξ. άριθ. 8, 9), όπου ή ύψιχρωμική μετατόπισις του μεγίστου διαπιστοῦται έμφανῶς από του βρωμοπαραγῶγου (LIX Γ, άλλαγή κλίσεως εις 245 mμ), πρὸς τὸ αντίστοιχον ιωδοπαραγῶγον (LIX Δ, λ_{\max} 225 mμ).

Τὰ άνωτέρω άποδίδονται εις λειτουργίαν του + R φαινομένου. Είς τὰ άλογόνα ώς γνωστὸν^{24, 27} ή μεταβολή τῆς έντάσεως αὐτοῦ ακολουθεῖ τήν σειράν F > Cl > Br > I καί τοῦτο συμφωνεῖ με τήν παρατηρηθεῖσαν μετατόπισιν του μεγίστου άπορροφήσεως.

Γ. Ὁξειδωσις διυδραζονῶν διὰ τετραοξικου μόλυβδου * (LTA)

Αί δυνατότητες έφαρμογῆς καί χρησιμοποίησεως τῶν άνοργάνων όξειδωτικῶν μέσων (Hg+I₂), K₃[Fe(CN)₆] κλπ. διὰ τήν όξειδωσιν τῶν αδιβενζουλοϋδραζονῶν ήσαν περιωρισμένα. Η διαπίστωσις αὕτη στηρίζεται κυρίως έπὶ τῶν δυσχερειῶν, αἱ όποῖαι προέκυψαν κατά τήν όξειδωσιν ώρισμένων ο-ύποκατεστημένων παραγῶγων αὐτῶν καί δὴ τῶν ο-νιτροδιβενζουλο-υδραζονῶν.

Οὕτως ήχθημεν εις τήν αντιμετώπισιν του προβλήματος δι' άναζητήσεως έτέρων όξειδωτικῶν μέσων μεγαλυτέρας όξειδωτικῆς ικανότητος.

Ἐκ τῆς βιβλιογραφικῆς έρεύνης έξήχθη τὸ συμπέρασμα ότι ή πλέον κατάλληλος λύσις θά ήτο ή χρησιμοποίησις του τετραοξικου μόλυβδου (LTA). Τὰ τελευταῖα έτη ή χρήσις αὐτοῦ, ώς όξειδωτικοῦ ισχυρᾶς μάλλον όξειδωτικῆς ικανότητος, έμφανίζει εύρείας προοπτικᾶς έξ οὔ καί ὁ ρυθμός δημοσιεύσεων αύξάνει ταχέως κατ' έτος.

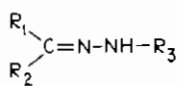
* Ὁ τετραοξικὸς μόλυβδος, εις τὸ έξῆς χάριν συντομίας, θά συμβολίζεται διὰ LTA, έκ τῆς Ἑγγλικῆς βιβλιογραφίας.

Ὁ LTA ἀπεδείχθη ἄριστον ἀκετοξυλιωτικὸν καὶ ὀξειδωτικὸν μέσον, τὸ ὁποῖον, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν ἀντιδράσεως καὶ τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλύτου, δρᾷ κατὰ διαφόρους κατευθύνσεις. Ἀναμφισβήτητον δὲ πλεονέκτημα, ἔναντι τῶν ἀνοργάνων ὀξειδωτικῶν, εἶναι ἡ διαλυτότητος αὐτοῦ εἰς πλῆθος ὀργανικῶν διαλυτῶν. Ἡ διάρκεια τῶν ἀντιδράσεων εἶναι συνήθως μικρά, τὰ δὲ προκύπτοντα προϊόντα ἀρκούντως καθαρὰ καὶ ἀπομονοῦνται εὐκόλως.

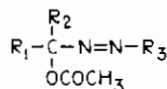
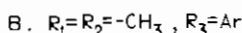
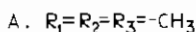
Διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς δράσεως τοῦ LTA ὡς ἀκετοξυλιωτικοῦ καὶ ὀξειδωτικοῦ μέσου τῶν ὑδραζονῶν ἐν γένει, θεωρεῖται σκόπιμον ὅπως παρατεθοῦν ἐν συντομίᾳ τὰ βιβλιογραφικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα ἀφοροῦν εἰς τὴν χρῆσιν αὐτοῦ.

Ἐπὶ τῆς ἐξήγησιν τῆς δράσεως τοῦ LTA ὡς ἀκετοξυλιωτικοῦ καὶ ὀξειδωτικοῦ μέσου τῶν ὑδραζονῶν ἐν γένει, θεωρεῖται σκόπιμον ὅπως παρατεθοῦν ἐν συντομίᾳ τὰ βιβλιογραφικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα ἀφοροῦν εἰς τὴν χρῆσιν αὐτοῦ.

Ἐπὶ τῆς ἐξήγησιν τῆς δράσεως τοῦ LTA ὡς ἀκετοξυλιωτικοῦ καὶ ὀξειδωτικοῦ μέσου τῶν ὑδραζονῶν ἐν γένει, θεωρεῖται σκόπιμον ὅπως παρατεθοῦν ἐν συντομίᾳ τὰ βιβλιογραφικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα ἀφοροῦν εἰς τὴν χρῆσιν αὐτοῦ.



LXVII



LXVIII

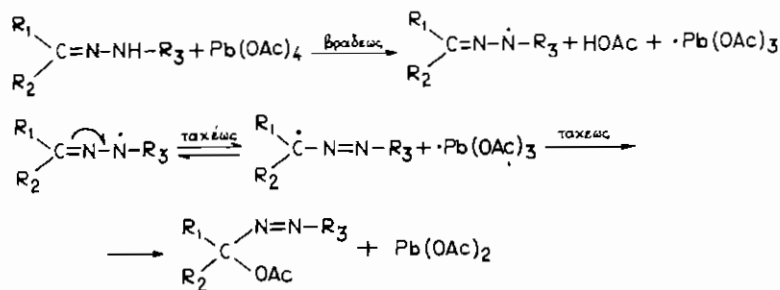
Ὡς διαλύται, ἐκτὸς τοῦ μεθυλενοχλωριδίου, χρησιμοποιοῦνται τὸ ὀξικὸν ὀξύ καὶ τὸ βενζόλιον. Τὰ διαλυτικὰ ταῦτα δὲν μεταβάλλουν τὴν φύσιν τῆς ἀντιδράσεως, αἱ μέθοδοι δὲ ἀποδεικνύονται ἐξ ἴσου καλαί, ἂν καὶ τὰ προϊόντα ἀντιδράσεως καθαρίζονται δυσκολώτερον.

Ἐπὶ τῇ βάσει διαφόρων φασματοσκοπικῶν δεδομένων τῶν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν λαμβανομένων ἐγγρώμων προϊόντων, εἰς ταῦτα ἀπεδόθη ἡ σύνταξις τῶν ἀντιστοιχῶν ἄζω - οἰκῶν ἐστέρων (LXVIII). Οὕτως ἐκ τῶν ἐνώσεων τοῦ τύπου LXVIIA, διὰ τῆς ἐπίδρασεως LTA, λαμβάνονται σώματα τοῦ τύπου LXVIII, τὰ ὁποῖα ἐμφανίζουν ἀσθενῆ ἀπορρόφησην εἰς τὸ φάσμα ὑπεριώδους εἰς 350 - 360 mμ. Ἡ ἀπορρόφησης αὕτη εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ τὰ ἄζω - αλκάνια (ταινία R).

Αἱ κετο-αρυλιδραζόνας (LXVIIIB) κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ LTA δίδουν ἀνάλογα προϊόντα (LXVIII B), τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ἐξ ἰσχυρᾶς ἀπορρόφησης τοῦ φάσματος ὑπεριώδους αὐτῶν εἰς 266 - 277 mμ. Ἡ ἀπορρόφησης αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν συζυγίαν τῆς ἄζωμάδος μετὰ τοῦ βεν-

ζολικῷ δακτυλίῳ (ταινία K). Ἀσθενῆς ἀπορρόφησης εἰς 395 - 405 μμ θεωρεῖται ὡς βαθυχρωμικὴ μετατόπισις τῆς ταινίας R αὐτῶν.

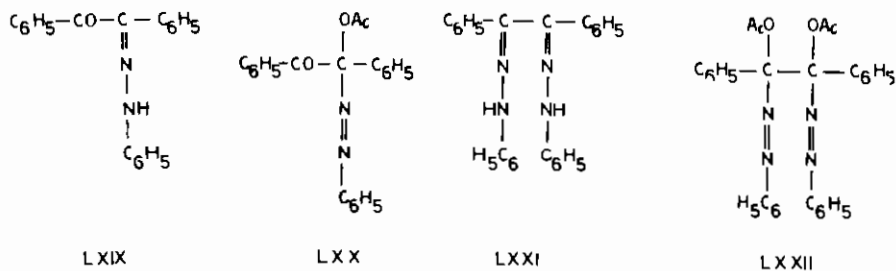
Εἰς τὴν ἐργασίαν διερευνᾶται περαιτέρω ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ συμπέρασμα τὸ ὁποῖον ἐξάγεται ἐκ τῆς διερευνήσεως ταύτης ἀποδίδεται διὰ τοῦ σχήματος Γ, τὸ ὁποῖον παρατίθεται κατωτέρω*:



ΣΧΗΜΑ Γ.

Ὁ μηχανισμὸς οὗτος, προϋποθέτων ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν ἐλευθέρων ριζῶν, δύναται νὰ συσχετισθῆ πρὸς τὸν ὑπὸ τοῦ Ἀλεξάνδρου προταθέντα μηχανισμὸν ὀξειδώσεως τῶν α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν, διὰ τοῦ ἀνοργάνου ὀξειδωτικοῦ μίγματος $HgO + J_2$, ἂν καὶ ὑφίστανται μεταξὺ τῶν ὀρισμέναι διαφοραί.

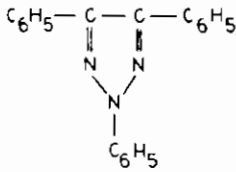
Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν LTA ἐπὶ μονο-αρυλο-υδραζονῶν τῶν α-δικαρβονυλικῶν ἐνώσεων τοῦ τύπου LXIX, οἱ Gladstone καὶ Norman²⁸ ἔλαβον τὰ ἀντίστοιχα ἀκετοξυ-παράγωγα τοῦ γενικοῦ τύπου LXX,



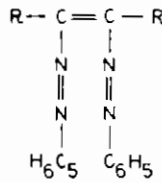
ἐνῶ διὰ κατεργασίας τῆς βενζιλο-δισ-φαινυλοϋδραζόνης (LXXI) διὰ LTA δὲν ἐλήφθη τὸ ἀνάλογον διακετοξυ-παράγωγον (LXXII), ἀλλὰ ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως ἀπεμονώθη τὸ ἀντίστοιχον τριαζόλιον τοῦ τύπου

* Τὸ σύμβολον \cdot εἰς ἀντίδρασιν παριστᾷ μετακίνησιν ἐνὸς ἠλεκτρονίου, ἢ ὁμοφυτικὴν σχάσιν δεσμοῦ.

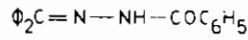
LXXIII. Ἦτοι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁ LTA δρᾷ ὡς ὀξειδωτικόν.



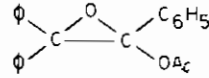
LXXIII



LXXIV



LXXV

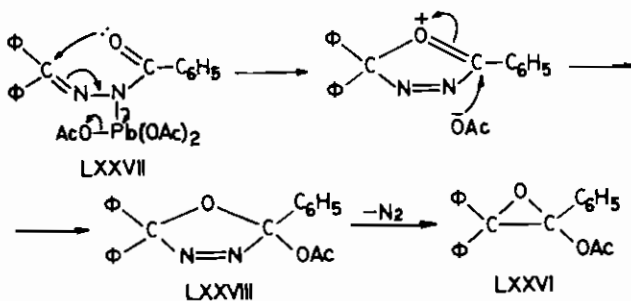


LXXVI

Ἀνάλογα σώματα ἔχουν παρασκευασθῆ κατὰ τὴν ὀξειδωσιν δι' ἀνοργάνων ὀξειδωτικῶν τῶν ὀζαζονῶν τοῦ γενικοῦ τύπου LXXI. Οὕτω π.χ. διὰ θερμάνσεως αὐτῶν μεθ' ὕδατικῶν διαλυμάτων θειικοῦ χαλκοῦ ἢ διχρωμικοῦ καλίου^{29,30,31}, λαμβάνονται παράγωγα τοῦ τύπου LXXIV, τὰ ὅποια διὰ κατεργασίας δι' ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος^{6,31}, ἢ δι' ὀξίνου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου^{14,30}, δίδουν τὰ ἀντίστοιχα ὀζοτριαζόλια (LXXIII).

Εἰς τὴν ἰδίαν ἐργασίαν μελετῶνται τὰ προϊόντα, τὰ ὅποια λαμβάνονται δι' ἐπιδράσεως τοῦ LTA ἐπὶ ὑποκατεστημένων βενζουλοῦδραζονῶν τῆς βενζοφαινόνης τοῦ γενικοῦ τύπου LXXV εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου. Οὕτως ἐκ τῆς βενζουλοῦδραζόνης τῆς βενζοφαινόνης (LXXV) ἐλήφθη 1-ἀκετοξυ-1,2,2-τριφαινυλο-αιθυλενοξειδίου (LXXVI).

Διὰ τὴν ἐξήγησιν σχηματισμοῦ τοῦ ὡς ἄνω αἰθυλενοξειδίου (LXXVI), ὡς καὶ ἀναλόγων ὑποκατεστημένων εἰς τὸ φαινύλιον παραγώγων, τὰ ὅποια μνημονεύονται εἰς τὴν ἐργασίαν τῶν Gladstone καὶ Norman, προτείνεται μηχανισμός, ὅστις ἀποδίδεται ὑπὸ τοῦ κάτωθι παρατιθεμένου σχήματος Δ:



ΣΧΗΜΑ Δ.

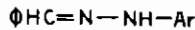
Ἦτοι, εἰς τὸ πρῶτον στάδιον ἀντιδράσεως, δὲν γίνεται δεκτὸς ὁ ὑπὸ τοῦ Iffland καὶ τῶν συνεργατῶν του προταθεὶς σχηματισμὸς ἐλευθέρας ρίζης²², ἀλλὰ θεωρεῖται ὅτι σχηματίζεται ἐνδιαμέσως προϊόν τοῦ τύπου LXXVII, τὸ ὅποιον προκύπτει ἐκ δεσμοῦ μεταξύ τοῦ ἀζώτου τῆς ὁμάδος -NHCO- καὶ

του μόλυβδου. Διά της έτεροδιαλύσεως του δεσμού τούτου, ήτις υποβοηθεῖται ένδομοριακῶς ἐκ του γειτονικοῦ καρβονυλικοῦ ὀξυγόνου, σχηματίζεται ένδιαμέσως τὸ κυκλικὸν ἄζω-παράγωγον LXXVIII, ἐκ του ὁποίου διὰ περαιτέρω ἀποβολῆς ἄζώτου λαμβάνεται τὸ ὀξιρανικὸν παράγωγον του τύπου LXXVI.

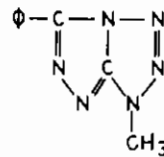
Οἱ Scott καὶ Butler²⁰ τὸ ἔτος 1966 ἐγένικευσαν τὴν μελέτην τῶν ἀντιδράσεων LTA καὶ ἀλδεῦδο-αρυλυδραζονῶν (LXXIX).

Ἐκτὸς τῶν διὰ παλαιότερων ἐργασιῶν μνημονομένων ἀντιδράσεων, ὁπότε ἐξ αὐτῶν ἀναλόγως λαμβάνονται ἀκετοξυλιωμένα²² ἢ καὶ διακετοξυλιωμένα²² εἰς τὸν ἄνθρακα του καρβονυλίου παράγωγα τῶν ἀλδεῦδο-υδραζονῶν, οὗτοι διεπίστωσαν ὅτι κατὰ τὴν ἐπίδρασιν LTA ἐπὶ ἐνώσεων του τύπου LXXIX εἰς διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος, ὑφίσταται, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, δυνατότης ἀντιδράσεως πρὸς δύο νέας κατευθύνσεις.

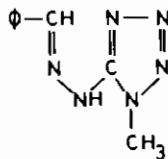
Παρουσία τετραζολικοῦ δακτυλίου (LXXX) ὁ LTA δρᾷ ὡς ἀπλοῦν ἀφυδρογονωτικόν, ὑπὸ σχηματισμὸν νέου δακτυλίου, ὁπότε λαμβάνεται τὸ 3-μεθυλο-6-φαινυλο-3H-τριαζολο-[4,3-d]-τετραζόλιον (LXXXI), ἀλλὰ καὶ ὡς ἀκετοξυλιωτικόν ὑπὸ σχηματισμὸν του N-ἀκετυλο-παραγώγου LXXXII, τὸ ὁποῖον προκύπτει διὰ περαιτέρω μεταθέσεως, ένδιαμέσως σχηματιζομένου ἀκετοξυ-παραγώγου.



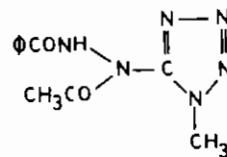
LXXIX



LXXXI

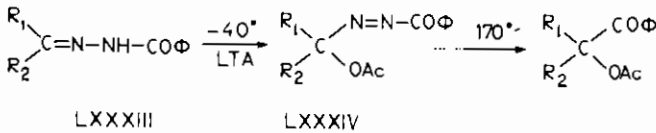


LXXX



LXXXII

Οἱ Hoffman καὶ Luthard²³ διετύπωσαν τὴν γνώμην ὅτι τὸ πρῶτον στάδιον ἀντιδράσεως LTA καὶ κετο-αροῦλο-υδραζονῶν του τύπου LXXXIII εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου, εἶναι ὁ σχηματισμὸς ἄζωοξικῶν ἐστέρων του τύπου LXXXIV, οἱ ὁποῖοι αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας διασπῶνται περαιτέρω:

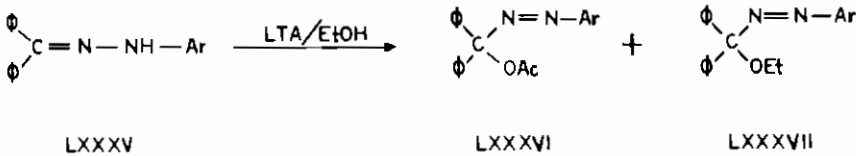


Διά τήν ἐρμηγείαν τῆς ἀντιδράσεως τοῦ LTA μετὰ βενζουλοϋδραζονῶν ἐν γένει, ἔχει προταθῆ πολικὸς μηχανισμός, ὅστις ὡς γνωστὸν προϋποθέτει τὸν σχηματισμὸν ἐνδιαμέσου προϊόντος τοῦ τύπου LXXVII, τὸ ὁποῖον προκύπτει ἐκ τῆς δημιουργίας δεσμοῦ μεταξὺ ἀζώτου μολύβδου²⁸.

Ἡ πρότασις αὕτη μελετᾶται ἐκτενέστερον εἰς πρόσφατον ἐργασίαν τῶν Harrison, Norman καὶ Gladstone³⁴, ὅπου καὶ προσκομίζονται περισσότερα πειραματικὰ δεδομένα διὰ τὴν ὑποστήριξιν τῆς γενομένης ὑποθέσεως.

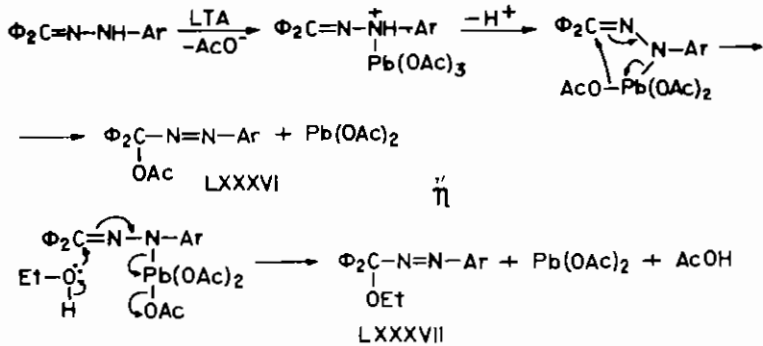
Κατ' ἀρχὰς ὑπεβλήθη εἰς πειραματικὸν ἔλεγχον ἡ πρότασις τοῦ Iffland καὶ τῶν συνεργατῶν του²² περὶ τοῦ ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ ριζῶν. Ὁ ἔλεγχος ἐγένετο διὰ τῶν φασμάτων ἠλεκτρονικοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ (ESR ἢ EPR), κατ' αὐτὸν δὲ οὐδεμία ἔνδειξις σχηματισμοῦ ἐλευθέρων ριζῶν διεπιστώθη.

Περαιτέρω ἐμελετήθη ἡ ἀντίδρασις διὰ τῆς ἐπιδράσεως περισσεΐας LTA ἐπὶ φανυλδραζόνης τῆς βενζοφαινόνης (LXXXV) εἰς διάλυμα μίγματος αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ μεθυλενοχλωριδίου, ὁπότε κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

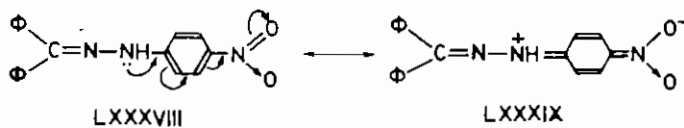


ἐλήφθησαν ὁ ἀζωξικός ἐσθῆρ, LXXXVI, εἰς ἀπόδοσιν 4%, καὶ ὁ ἀζωαιθῆρ LXXXVII, εἰς ἀπόδοσιν 80%. Ὁ ἐσθῆρ LXXXVI κατεργασθεὶς διὰ LTA εἰς διάλυμα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης - μεθυλενοχλωριδίου παρέμεινεν ἀναλλοίωτος. Οὕτως ἀπεκλείσθη ἡ δυνατότης σχηματισμοῦ τοῦ ἀζωαιθῆρος LXXXVII διὰ ἑνὸς ἐνδιαμέσου μεταβατικοῦ σταδίου τὸ ὁποῖον προϋποθέτει τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἀζωοξικοῦ ἐστέρος LXXXVI.

Ὅταν ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη ἀντικατεστάθη διὰ τῆς τριτοταγοῦς βουτυλικῆς ἀλκοόλης [(CH₃)₃COH], ἀποκλειστικὸν προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἦτο ὁ ἀζωοξικός ἐσθῆρ (LXXXVI), ἀποδειχθείσης τῆς ἐξαρτήσεως τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων. Βάσει τῶν ἀνωτέρω τελικῶς προτείνεται ὁ κάτωθι πολικὸς μηχανισμὸς ἀντιδράσεως:



Εκ τῆς κινητικῆς μελέτης τῆς ἀντιδράσεως ἀπεδείχθη, ἀντιθέτως πρὸς τὴν διατυπωθεῖσαν ἄποψιν τῶν Ifland καὶ τῶν συνεργατῶν του, ὅτινες δέχονται τὴν δρᾶσιν μόνον τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς ἐκ τῶν πολικῶν φαινομένων τῶν ὑποκαταστατῶν. Οὕτω π.χ. ἡ διαπιστωθεῖσα ἠλαττωμένη ταχύτης ἀντιδράσεως τῆς π-νιτροφαιλυδραζόνης τῆς βενζοφαινόνης (LXXXVIII), ἀποδίδεται εἰς τὴν δομὴν συντονισμοῦ (LXXXIX), ἣτις παρεμποδίζει τὸν σχηματισμὸν τοῦ δεσμοῦ ἄζωτου-μολύβδου.



Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὡς ἄνω θεωρητικῆς βιβλιογραφικῆς ἀνασκοπήσεως, ὁ LTA ἐχρησιμοποιήθη δοκιμαστικῶς διὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν εἰς διάλυμα ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου. Ὁ ἔλεγχος τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως ἐγένετο διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως κατὰ τὰς πρώτας δοκιμὰς α - διβενζουλοϋδραζονῶν τῶν ὁποίων τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως ἦσαν γνωστά.

Αἱ δοκιμαὶ τῶν ἀντιδράσεων εἰς διάλυμα ὀξεικοῦ ὀξέος δέον ὅπως θεωρηθοῦν ὡς ἀποτυχοῦσαι, τοῦλάχιστον εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν δρᾶσιν τοῦ LTA ὡς ὀξειδωτικοῦ. Κατ' αὐτὰς δὲν διεπιστώθη ὁ σχηματισμὸς οὐδενὸς ἐκ τῶν ἤδη γνωστῶν προϊόντων ὀξειδώσεως.

Οὕτω μετὰ τὴν ἀραίωσιν δι' ὕδατος τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως τοῦ LTA καὶ τῆς ὕδραζόνης, ἐκχύλισιν αὐτοῦ δι' αἰθέρος καὶ ἐξατμίσεως τοῦ αἰθερικοῦ διαλύματος, προκύπτουν ἐντόνως χρωματισμένα, ἐλαιώδους συστάσεως προϊόντα, μὴ κρυσταλλούμενα περαιτέρω.

Ἀντιθέτως αἱ δοκιμαὶ τῆς ἀντιδράσεως εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου ὠδήγησαν εἰς ἀναμφισβήτητον ἐπιτυχίαν.

Ἡδη πρὸ τῆς ἀντιδράσεως καὶ κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ διαλύματος τῆς διυδραζόνης εἰς τὸ μεθυλενοχλωρίδιον, ἐντύπωσιν ἐπροξένησεν ἡ ἠύξη-μένη διαλυτότητος τῶν ἄλλως τόσον δυσδιαλύτων εἰς τοὺς συνήθεις ὀργανι-κοὺς διαλύτες α - διβενζουλοϋδραζονῶν. Ἡ διαπίστωσις αὕτη εἶχεν ὡς ἀπο-τέλεσμα τὴν δοκιμὴν τοῦ μεθυλενοχλωριδίου ὡς διαλύτου κατὰ τὴν μέθοδον ὀξειδώσεως Stollé, εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ ξηροῦ αἰθέρος. Κατ' αὐτὴν οὐ-δεμία μεταβολὴ τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῶν ἐξ αὐτῆς λαμβανομένων προϊόν-των διεπιστώθη (βλ. σχετικῶς καὶ Gillis³⁵). Ἡ ἐκλογὴ ἀπεδείχθη ἐπιτυχῆς, διότι ἐκτὸς τῆς μικρᾶς ἀυξήσεως τῶν ἀποδόσεων τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδρά-σεως, ὡς ἀναμφισβήτητος ἐπιτυχία δύναται νὰ θεωρηθῇ ἡ ἐλάττωσις τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως εἰς τὸ 1/5 περίπου τοῦ ἀρχικοῦ. Πράγματι, κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῆς βενζιλο-δις-βενζουλοϋδραζόνης (XXXI $x_1=x_2=-C_6H_5$, $x_3=-H$) διὰ $HgO+J_2$, εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου, μετὰ δίωρον ἀνάδυσιν, ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν ~55% ὁ ἀντίστοιχος ἐνολεστήρ (XXXII $x_1=x_2=-C_6H_5$, $x_3=-H$).

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ LTA ἐπὶ α-διβενζουλοϋδραζονῶν εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου, ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι ἡ ὀξειδωτικὴ δράσις, εἰς ὀρισμένας ἐκ τῶν ἀντιδράσεων τούτων, ἐπερατοῦτο ἐντὸς 1 - 2 ὥρων.

Ὡς καὶ ἐκ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος Δ ἐμφαίνεται, αἱ ἀποδόσεις τῶν λαμβανομένων προϊόντων κατὰ τὴν μέθοδον ὀξειδώσεως διὰ LTA εἶναι δι-

Π Ι Ν Α Κ Σ Δ

Σύγκρισις τῆς ἀποδόσεως (%) τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως α - διβενζουλοϋδραζονῶν διὰ τῶν μεθόδων Stollé καὶ LTA

τύπος διυδραζόνης $\begin{array}{c} R_1 - C - C - R_2 \\ \quad \\ N \quad N \\ \quad \\ X \quad NH \quad NH \quad X \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - CO \quad CO - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Μέθοδος Stollé		Μέθοδος LTA
	Προϊόντα ὀξειδώσεως		
	Ἐνολεστήρ %	Βενζοϊκό-αμινο- τρίαζόλιον %	Ἐνολεστήρ %
$R_1=R_2=-CH_3$ $X=H$	40	-	78
$R_1=R_2=-CH_3$ $X=Cl-o$	23	-	55
$R_1=R_2=-CH_3$ $X=Br-o$	45	-	85
$R_1=R_2=-CH_3$ $X=J-o$	42	-	70
$R_1=R_2=-CH_3$ $X=CH_3-o$	1-2	-	15
$R_1=R_2=-C_6H_5$ $X=H$	~ 30	-	75
$R_1=R_2=-C_6H_5$ $X=Cl-o$	8	4	-
$R_1=R_2=-C_6H_5$ $X=Br-o$	21	-	45
$R_1=R_2=-C_6H_5$ $X=J-o$	21	-	44
$R_1=R_2=-C_6H_5$ $X=CH_3-o$	5	13	50
$R_1=-C_6H_5$ $R_2=H$ $X=Cl-p$	33	-	80
$R_1=R_2=-C_6H_5$ $X=-OCH_3-p$	13	-	12

πλάσιαι ἢ καὶ μεγαλύτεραι τῶν λαμβανομένων κατὰ τὴν μέθοδον Stollé. Τὰ προκύπτοντα προϊόντα ὀξειδώσεως ἀπομονοῦνται εὐκόλως εἰς καθαρὰν κρυσταλλικὴν μορφήν, πολλακίς δὲ ἐμφανίζουν σημεῖα τήξεως κατὰ 1 - 2°C μεγαλύτερα τῶν σ.τ. τῶν κατὰ τὴν μέθοδον Stollé λαμβανομένων.

Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ἐπιτυχία τῆς μεθόδου ἦτο ἡ εἰς καλὴν ἀπόδοσιν ἐπίτευξις τῆς ὀξειδώσεως τῶν κατὰ τὴν μέθοδον Stollé δυσκόλως ἢ καὶ οὐδόλως ὀξειδουμένων ο-ὑποκατεστημένων α - διβενζουλοϋδραζονῶν.

Οὕτω κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ LTA μετὰ τῆς βενζιλο-δις-(ο-τολουουλο)-υδραζόνης (XLVIIA), παρασκευάζεται εἰς ἀπόδοσιν 50% ἀποκλειστικῶς ὁ ἀντίστοιχος ἐνολεστήρ (LVIIA).

Ὡς γνωστόν, κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἐκ τῆς ἀνωτέρω ὑδραζόνης (XLVIIA), ἐκτὸς τοῦ ἐνολεστέρος LVIIA, παρεσκευάσθη συγχρόνως καὶ τὸ ἀντίστοιχον 1-βενζουλαμινο-τριαζόλιον (LVIIIA).

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ὀξειδῶσιν τῶν δύο ο-νιτρο-υποκατεστημένων διβενζουλοϋδραζονῶν (XLVIIIE, XLVIIIE) διὰ LTA, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀπόψεων τῶν δύο προταθέντων μηχανισμῶν, δύναται νὰ προβλεφθῇ μεταβολὴ τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως ὀξειδώσεως, ἥτις καὶ ἐπιβεβαιοῦται. Ἡ πρόβλεψις αὕτη βασίζεται τόσον ἐπὶ τῆς θεωρίας τοῦ ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ ἐλευθέρων ριζῶν, ἥτις ὑποστηρίζει τὴν δρᾶσιν τῶν στεροχημικῶν φαινομένων, ὅσον καὶ ἐπὶ τῆς θεωρίας τοῦ πολικοῦ μηχανισμοῦ, ὅστις δέχεται τὴν ἐπίδρασιν τῶν πολικῶν φαινομένων τῶν ὑποκαταστατῶν.

Οὕτω κατὰ τὴν ἐπίδρασιν LTA ἐπὶ τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIIE, ἐλήφθη κίτρινον κρυσταλλικὸν σῶμα σ.τ. 161 - 162°, τοῦ ὁποίου τὸ ὑπερύθρον φάσμα καὶ κυρίως ἡ ἀπορρόφησις τοῦ καρβονυλίου εἰς 1775 cm⁻¹, ὡς καὶ ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις C,H καὶ N συνεφώνουν μετὰ τὴν σύνταξιν τοῦ ἀντιστοίχου ἐνολεστέρος (LVIIIE). Πλὴν ὅμως μετὰ τὴν σύνταξιν τοῦ ἐνολεστέρος δὲν συμφωνεῖ τὸ ληφθὲν φάσμα μαζῶν αὐτοῦ.

Ὅμοίως, διὰ τὸ προϊόν ὀξειδώσεως τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIIE (σ.τ. 162 - 163°), ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις C,H,N καὶ τὸ φάσμα ὑπερύθρου (1780 cm⁻¹ διὰ >C=O), συμφωνοῦν μετὰ τὴν σύνταξιν τοῦ ἀντιστοίχου ἐνολεστέρος (LIXE). Πλὴν ὅμως δὲν συμφωνοῦν τὸ φάσμα μαζῶν καὶ τὸ ληφθὲν φάσμα NMR, τὸ ὁποῖον χαρακτηρίζεται ἐξ ἀπλῆς κορυφῆς εἰς 7,7 τ, ἀντὶ τῶν δύο, αἱ ὁποῖαι προβλέπονται διὰ τὰς ἀσυμμέτρους μεθυλοομάδας τοῦ ἐνολεστέρος.

Οὕτως ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως ὀξειδώσεως τῶν ἀνωτέρω δύο ἐνώσεων διὰ LTA, ὡς καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, παραμένει πρὸς τὸ παρὸν ἄγνωστος.

Ἡ ἐπιτυχία τῆς νέας μεθόδου ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζουλοϋδραζονῶν διὰ LTA καθίσταται προφανῆς ἐκ τοῦ συγκριτικοῦ πίνακος Δ, μετὰ τὰς ἀποδόσεις σχηματισμοῦ τῶν ἐνολεστέρων. Δύναται δὲ νὰ προβλεφθῇ ὅτι

αὕτη προορίζεται νὰ συμβάλῃ σημαντικῶς εἰς τὴν περαιτέρω διερεύνησιν τοῦ προβλήματος ὀξειδώσεως τῶν α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν.

**Δ. Μελέτη τῆς δομῆς τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν
διὰ τῶν φασμάτων μαζῶν**

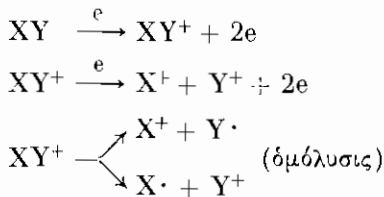
Τὰ φάσματα μαζῶν (Mass Spectra, M.S.) γνωστὰ ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν, ἤρχισαν χρησιμοποιούμενα τὰ τελευταῖα ἔτη μὲ ἐξαιρετικῶς αὐξανόμενον ρυθμόν, διὰ τὴν μελέτην διαφόρων προβλημάτων τῆς Ὄργανικῆς Χημείας.

Ἡ χρησιμοποίησίς των διὰ τὴν διευκρίνησιν τῆς συντάξεως τοῦ μορίου ὀργανικῆς ἐνώσεως ἀμφισβητουμένης ἢ καὶ ἀγνώστου δομῆς, καθὼς καὶ διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῶν, ἀποτελεῖ ἀναμφισβήτητον ἀπόκτημα εἰς χεῖρας τοῦ Ὄργανικοῦ Χημικοῦ.

Διὰ τὴν λήψιν φάσματος μαζῶν οὐσίας τινός, ἀπαιτεῖται ἐλαχίστη ποσότης δείγματος 0,1 - 1mg. Τὸ δείγμα, εἰς ὑψηλὸν κενόν, ὑπὸ μορφήν ἀτμῶν, εἰσάγεται ἐντὸς εἰδικοῦ θαλάμου ἰονισμοῦ, ὅπου ὑποβάλλεται εἰς βομβαρδισμόν διὰ δέσμης ἠλεκτρονίων μεταβλητῆς ἐνεργείας.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου προσδιορίζεται εὐκόλως καὶ τὸ δυναμικὸν ἰονισμοῦ ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ μετρήσεως τῆς ἐνεργείας τῆς δέσμης ἠλεκτρονίων, ἥτις δι' ἀποσπάσεως ἠλεκτρονίου ἐκ τοῦ μορίου τῆς ἐνώσεως προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν τοῦ μοριακοῦ ἰόντος (M^+). Τὸ δυναμικὸν ἰονισμοῦ κυμαίνεται συνήθως μεταξὺ 7 - 15 eV. Αὐξανομένης τῆς ἐνεργείας τῆς δέσμης ἠλεκτρονίων αὐξάνεται ἡ ποσότης τῶν ἀνιχνευομένων μοριακῶν ἰόντων, μέχρις ὅτου προσεγγίσωμεν τὸ δυναμικὸν σχηματισμοῦ (appearance potential) ἰονικῶν θραυσμάτων, ὅπου ἄρχεται ἡ διάσπασις δεσμῶν τοῦ μορίου. Ἡδη εἰς ἐνέργειαν 25 eV διασπῶνται ἅπαντες οἱ δεσμοὶ τῶν ὀργανικῶν μορίων. Εἰς τὴν πρᾶξιν διὰ τὴν ἐπίτευξιν σταθεροῦ ρεύματος ἰόντων χρησιμοποιεῖται ἐνέργεια ἠλεκτρονικῆς δέσμης 50 - 70 eV.

Ἡ διάσπασις τοῦ μορίου καὶ ὁ σχηματισμὸς ἰονικῶν θραυσμάτων δύναται νὰ παρασταθῇ διὰ τοῦ κατωτέρω γενικοῦ σχήματος:



ὅπου XY^+ τὸ μοριακὸν ἰόν (M^+).

Τὰ σχηματιζόμενα οὕτω θετικὰ ἰόντα, ἐπιταχυνόμενα διὰ διατάξεως εἰδικῶν δίσκων (plates) φορτισμένων θετικῶς, διέρχονται διὰ ἠλεκτρομα-

γνητικοῦ πεδίου, ὅτε ἐκτρεπόμενα διαχωρίζονται βάσει τοῦ λόγου αὐτῶν m/e (m =μαῖζα ἰόντος, e =φορτίον ἰόντος) καί εἰσέρχονται ἐντὸς εἰδικοῦ θαλάμου ὅπου ἀνιχνεύονται ἀπὸ τὸ ρεῦμα, τὸ ὁποῖον προκαλοῦν εἰς εὐαισθητοῦς ἀνιχνευτάς.

Εἰς γενικὰς γραμμάς, δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι τὸ μόριον κατὰ τὴν διάσπασίν του ἀκολουθεῖ ὁδὸν παραπλησίαν τῆς θερμικῆς ἢ φωτοχημικῆς διασπάσεως.

Ἡ ἀποτίμησις τῶν φασμάτων μαζῶν, ἥτις λόγῳ τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ τῶν ἰονικῶν θραυσμάτων καθίσταται ἐπίπονος, δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι διὰ τὸν ἴδιον ἀκριβῶς λόγον ἀποτελεῖ πλεονέκτημα, διότι προσφέρει πλείονα στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζουν τὴν σύνταξιν τοῦ μορίου αὐτοῦ.

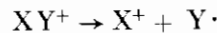
Διὰ τὴν ἔκφρασιν καὶ τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν φασμάτων μαζῶν χρησιμοποιεῖται διάγραμμα μὲ τετμημένην τὰς τιμὰς σχετικῶν ἐντάσεων* τῶν κορυφῶν (relative intensity) καὶ τεταγμένην τὴν τιμὴν τοῦ λόγου m/e αὐτῶν. Ἡ ἀποτίμησις τῶν φασμάτων μαζῶν ἀφορᾷ κυρίως εἰς μονοθετῆ θετικὰ ἰόντα ($e=1$).

Διὰ τῶν φασμάτων μαζῶν δυνάμεθα νὰ ἐπιβεβαιώσωμεν τὸν μοριακὸν τύπον ἐνώσεως ἢ ἰονικοῦ θραύσματος, διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ λόγου τῆς τιμῆς σχετικῆς ἐντάσεως τῆς ἰσοτοπικῆς κορυφῆς** (P_{M+1}), πρὸς τὴν τιμὴν σχετικῆς ἐντάσεως (P_M) τυχοῦσης βασικῆς κορυφῆς μοριακοῦ βάρους M .

Ὁ μοριακὸς τύπος τῆς ἐνώσεως ἢ τοῦ θραύσματος ἐπιβεβαιοῦται, ἐὰν ἡ τιμὴ τοῦ λόγου $P_{M+1}/P_M \times 100$, ἥτις προσδιορίζεται διὰ μετρήσεως τῶν τιμῶν σχετικῶν ἐντάσεων ἐπὶ τοῦ φάσματος, συμφωνεῖ μὲ ὠρισμένην προσέγγισιν μὲ τὴν τιμὴν τοῦ ὡς ἄνω λόγου, ἥτις ὑπολογίζεται βάσει τοῦ μοριακοῦ τύπου, τῆς ἰσοτοπικῆς κορυφῆς $M+1$ θεωρουμένης ὡς ἀποτελουμένης ἀπὸ τὰ βαρῆα ἰσότοπα στοιχεῖα, ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν ὑπὸ τὴν ὁποῖαν ταῦτα ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν.

Ἡ ἐπιβεβαίωσις τοῦ μοριακοῦ τύπου ἐνώσεως ἢ ἰονικοῦ θραύσματος ὁμοίως ἐπιτυγχάνεται καὶ διὰ προσδιορισμοῦ τῶν μετασταθῶν κορυφῶν.

Ἐὰν θετικὸν ἰὸν (XY^+), κατὰ τὴν διαδρομὴν ἐπιταχύνσεώς του, ὑποστῆ διάσπασιν κατὰ τὸ σχῆμα E, εἰς τὸ φάσμα μαζῶν ἐμφανίζεται εὐρείας ἐκτάσεως κορυφή, τὸ μέγιστον τῆς ὁποίας δὲν ἀντιπροσωπεύει ἀκέραιον ἀριθμὸν.



Σχῆμα E

Ἡ τιμὴ τοῦ μεγίστου τῆς εὐρείας ταύτης κορυφῆς καθορίζεται ἐκ τοῦ λόγου $(m_{X^+})^2/m_{XY^+} = m^* (m_{X^+} = \text{μαῖζα ἰόντος } X^+, m_{XY^+} = \text{μαῖζα ἰόντος } XY^+)$.

* Ἡ σχετικὴ ἐντασις ἀνευρισκομένου ἰόντος ἀντιπροσωπεύει τὸν λόγον τοῦ μήκους τῆς κορυφῆς αὐτοῦ πρὸς τὸ μήκος τῆς μεγαλύτερας εἰς ἐντασιν κορυφῆς, ἢ ὁποῖα χαρακτηρίζεται κυρίως κορυφή καὶ ἡ τιμὴ τῆς ὀρίζεται ἀθαιρέτως 100.

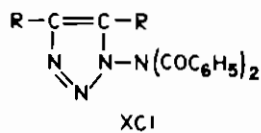
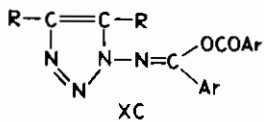
** Ἴσοτοπικὴ κορυφή (isotope peak) τυχόντος ἰόντος M^+ καλεῖται ἢ κατὰ μίαν μονάδα μεγαλύτερου μοριακοῦ βάρους κορυφή.

Ἡ κορυφή αὕτη ὀνομάζεται μετασταθῆς καὶ συμβολίζεται μὲ χαρακτηριστικὸν ἀστερίσκον (M^*), ὁ δὲ προσδιορισμὸς τῆς ἀποτελεῖ οὐσιαστικὸν στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον ἐπιβεβαιώνει τὴν διάσπασιν κατὰ τὸ σχῆμα E καὶ ἐπομένως ἀποδεικνύει τὸν σχηματισμὸν τῶν ἰόντων X^+ καὶ XY^+ (σχ. E).

Ἡ τεχνικὴ τῶν φασμάτων μαζῶν, ἀλματωδῶς ἐξελισσομένη, προορίζεται ὅπως καταστή μία τῶν πλέον βασικῶν φασματοσκοπικῶν μεθόδων τῆς Ὄργανικῆς Χημείας.

Τὰ πρῶτα ἀποτελέσματα τῆς ἐν λόγω μελέτης ἐδημοσιεύθησαν ὑπὸ μορφήν προανακοινώσεως³⁶. Τὰ συμπεράσματα ταύτης παρατίθενται ἐν περιλήψει κατωτέρω καὶ ὁλοκληροῦνται μὲ τὴν παράθεσιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μελέτης τῶν φασμάτων μαζῶν, τὰ ὅποια ἐλήφθησαν βραδύτερον.

Εἰς τὴν ἐν λόγω προανακοίνωσιν ἐμελετήθησαν πέντε ἐν ὄλῳ ἐνώσεις διὰ τῶν φασμάτων μαζῶν, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ τέσσερες ἀναφέρονται εἰς προϊόντα ὀξειδώσεως α - διβενζουλοϋδραζονῶν, τὰ ὅποια, βάσει τῶν μέχρι τότε πειραματικῶν δεδομένων, ἀπεδίδοντο διὰ τῆς συντάξεως τοῦ ἐνολεστέρος (XCA, B, Γ, Δ). Ἡ πέμπτη ἐνώσις εἶναι τὸ 1-(N,N-διβενζουλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζόλιον (XCIA), τὸ ὁποῖον παρεσκευάσθη διὰ θερμικῆς ἰσομερειώσεως¹³ τῆς ἐνώσεως τοῦ τύπου XCA.



A. $R=-CH_3$ $Ar=-C_6H_5$

B. $R=-CH_3$ $Ar=-C_6H_4OCH_3-\pi$

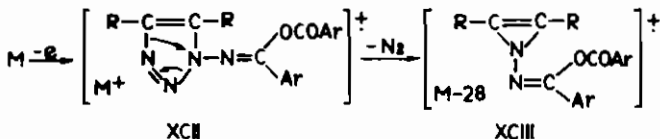
Γ. $R=Ar=-C_6H_5$

Δ. $R=-C_6H_5$ $Ar=-C_6H_4OCH_3-\pi$

A. $R=-CH_3$

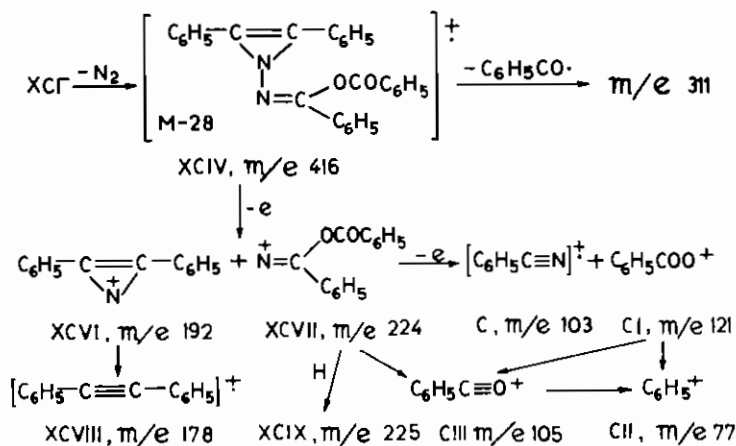
B. $R=-C_6H_5$

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῶν φασμάτων μαζῶν τῶν ὡς ἄνω ἐνώσεων, ἡ κυριώτερα διαπίστωσις ἀφορᾷ εἰς τὴν ἀνεύρεσιν, ὡς πρωτεύοντος θραύσματος αὐτῶν, τοῦ ἰόντος M-28, μὲ σχετικὴν ἔντασιν ἀρκούντως μεγάλην. Ὁ σχηματισμὸς αὐτοῦ ἀποδίδεται εἰς τὴν ἀπόσπασιν ἐνὸς μορίου ἀζώτου³⁷ ἐκ τοῦ μοριακοῦ ἰόντος (XCII), ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ ἀντιστοίχου ἀζιρινικοῦ παραγώγου (XCIII), κατὰ τὸ κάτωθι σχῆμα:



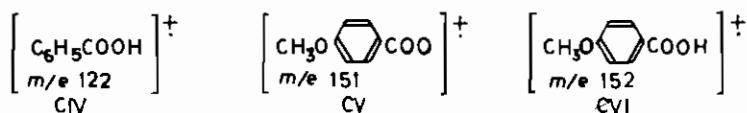
Σημειῶται ὅτι αἱ ας-τριαζῖναι παρουσιάζουν ἀνάλογον τρόπον διασπάσεως³⁸.

Ἡ διάσπασις τοῦ μορίου ὑπὸ τῆς δέσμης ἠλεκτρονίων, ἐπιτελεῖται περαιτέρω βασικῶς διὰ τοῦ ἰόντος M - 28 κατὰ τὸ κατωτέρω διδόμενον σχῆμα Z διὰ τὴν ἔνωσιν ΧCΓ. Αἱ διασπάσεις τῶν ὑπολοίπων ἐνολεστέρων θεωρεῖται ὅτι χωροῦν ἀναλόγως.



ΣΧΗΜΑ Z

Κατὰ τὸ σχῆμα Z τὸ ἰὸν τοῦ ὀξέος τοῦ τύπου CI (m/e 121), τὸ ἐξ αὐτοῦ διὰ πρωτονιώσεως προκύπτουν ἰὸν τοῦ τύπου CIV (m/e 122), ὡς καὶ τὰ ἀνάλογα π-μεθοξυ-παράγωγα αὐτῶν τῶν τύπων CV (m/e 151) καὶ CVI (m/e 152), τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ σχηματισθοῦν ἀναλόγως ἐκ τῶν ἐνολεστέρων ΧCΒ,Δ, ἀποτελοῦν πρωτευούσης σημασίας θραύσματα, διότι ὁ σχηματισμὸς αὐτῶν δύνανται νὰ δικαιολογηθῇ μόνον ἐκ τῆς συντάξεως τοῦ ἐνολεστέρου (XC), ἀποκλείονται δὲ ἐκ τοῦ πολικοῦ τύπου Katritzky (XXIII-XXIV).

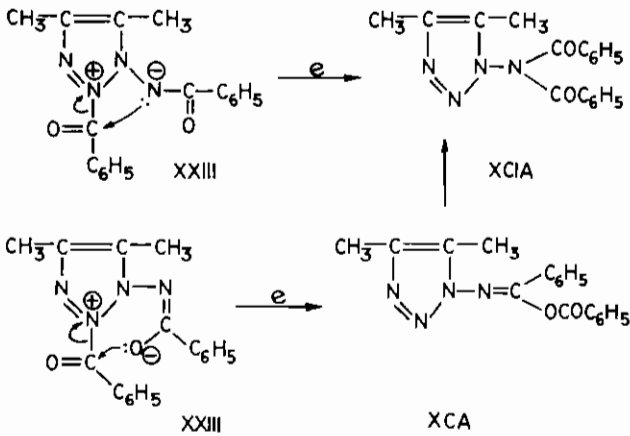


Ἡ σχετικὴ ἔντασις, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἀνευρίσκονται τὰ ὡς ἄνω ἰόντα εἰς τὰ φάσματα μαζῶν τῶν ἐνολεστέρων (XC) εἶναι σχετικῶς μικρὰ (0,2 - 0,4%), πλὴν τοῦ ἰόντος CVI, τὸ ὁποῖον ἀνευρίσκεται ὑπὸ μετρίαν σχετικὴν ἔντασιν (7,7%). Ἐκ τῆς βιβλιογραφίας ὁμοῦ εἶναι διαπιστωμένον³⁹ ὅτι ἡ ἐν γένει ἔντασις ἰόντων ὀξέων εἰς ἀρωματικούς ἐστέρας εἶναι σχετικῶς μικρὰ.

Ἀνάλογα ἰόντα ἀνευρίσκονται εἰς τὰ φάσματα ὠρισμένων ἀλογονοπαράγωγων ἐνολεστέρων, τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν βραδύτερον (βλ. καὶ περαιτέρω).

Ἡ σύνταξις τοῦ ἰόντος τοῦ ὀξέος εἰς ταῦτα ἐπιβεβαιούται καὶ διὰ τῆς ἐπαληθεύσεως τῆς ἰσοτοπικῆς σχέσεως, ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ χλωρίου εἰς ταῦτα. Ἐπομένως δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν διαπίστωσιν ταύτην, ὡς ἐπιχείρημα ὑπὲρ τῆς δομῆς τοῦ ἐνολεστέρος.

Πρέπει ἐξ ἄλλου νὰ ὑπογραμμισθῇ τὸ γεγονός, ὅτι ἐκτὸς ἀπὸ τὸ ἰὸν τοῦ ὀξέος καὶ τὰ ἰόντα m/e 224, 225 (XCVII, XCIX σχ. Z), ὡς καὶ τὸ πρωτεῦον ἰὸν $M - 28$, δὲν δικαιολογοῦνται ἀπὸ τὸν πολικὸν τύπον Katritzky (XXIII), ἐκτὸς ἐὰν θεωρηθῇ ὡς ἀποκλειστικὸν γεγονός ἢ ποσοτικὴ μετατροπὴ τοῦ σώματος τούτου, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς δέσμης ἠλεκτρονίων, εἰς τὸ ἀντίστοιχον 1 - (N,N-διβενζοῦλο)-αμινο-τριαζόλιον (XCIA) ἢ καὶ τὸν ἀνάλογον ἐνολεστέρα (XCA), κατὰ τὸ κάτωθι σχῆμα ἀντιδράσεων:



Τὸ σῶμα XCIA παρεσκευάσθη καὶ ἐλήφθη τὸ φάσμα μαζῶν αὐτοῦ. Αἱ σχετικαὶ τιμαὶ ἐντάσεως τῶν ἰόντων του δίδονται εἰς τὸν πίνακα E.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν σχετικῶν ἐντάσεων τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων XCA καὶ XCIA προκύπτουν ἀρκεταὶ ὁμοιότητες ὡς πρὸς τὴν βασικὴν πορείαν διασπάσεως, αἱ ὁποῖαι καὶ ἀνεμένοντο. Ὁρισμέναι διαφοραὶ ἐν τούτοις δὲν δύνανται νὰ παραβλεφθοῦν.

Οὕτω, ἡ σχετικὴ ἔντασις τοῦ μοριακοῦ ἰόντος (M^+) τοῦ XCIA εἶναι πολὺ μικρὰ ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ μοριακοῦ ἰόντος τοῦ XCA, ἐξ οὗ καὶ αἱ σχέσεις P_M/P_{M-28} εἰς τὰ δύο σώματα εἶναι πολὺ διαφορετικαί, 0,013 καὶ 0,21 ἀντιστοίχως. Εἰς τὸ φάσμα τοῦ XCIA δὲν ἀνευρίσκονται ἰόντα εἰς τιμὰς m/e 224, 225, ἐνῶ παρατηρεῖται σχετικὴ ἔξαρσις τῆς τιμῆς τῆς σχετικῆς ἐντάσεως τοῦ ἰόντος m/e 77. Τέλος αἱ τιμαὶ σχετικῶν ἐντάσεων τῶν ἰόντων m/e 121, 122 εἰς τὸ XCIA ἀντιστοιχοῦν εἰς 1/10 τῶν τιμῶν τοῦ XCA.

Τὰ ἀνωτέρω δύνανται νὰ ἐρμηνευθοῦν μὲ τὴν ὑπόθεσιν ὅτι μικρὸν μέρος

του σώματος ΧCΑ, υπό την επίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων πιθανώς ισομερίζεται προς το αντίστοιχο δ ιβενζουλαμινο-τριαζόλιο (XCIA), κατ' ανάλογο προς την θερμική ισομερείωση τρόπον.

Περαιτέρω μνημονεύονται τα άποτελέσματα της άποτιμήσεως των φασμάτων μαζών των ενώσεων των τύπων LIII (πίναξ Ε), LVIIB (Διάγρ. 29) και LIXB (Διάγρ. 30), τα όποια ελήφθησαν μετά την δημοσίευσιν τής προανακοινώσεως.

Διά τας ενώσεις ταύτας τα πειραματικά δεδομένα (φάσματα υπέρυθρου, NMR, στοιχειακή ανάλυσις κλπ.) συμφώνουν με την σύνταξιν του ένολεστέρος. Τών σωμάτων τούτων ή έπιλογή έγένετο τόσον με βάση την μεταβολήν των ύποκαταστατών του ύδραζιδίου του όξέος τής διβενζουλούδραζόνης, έπιλεγέντος του χλωρίου εις ο- και π- θέσιν, όσον και διά καταλλήλου έπιλογής των ύποκαταστατών τής α-δικετόνης.

Ή παρουσία του χλωρίου εις ιόν άποτελεϊ πλεονέκτημα εις την εξακριβωσιν τής συντάξεως αύτου. Ούτω, ή λόγω παρουσίας του χλωρίου ισοτοπική κορυφή $m + 2$ ώς προς την κανονικήν m , θα πρέπει να άνευρεθοϋν εις σχετικώς τιμάς έντάσεων P_{m+2} και P_m , ώστε κατά προσέγγισιν να ισχύη ή σχέσις $P_{m+2}/P_m = \sim 1/3$.

Ή σχέσις αύτη* άντιπροσωπεύει την τιμήν του λόγου των περιεκτικότητων, υπό τας όποιάς άπαντοϋν εις την φύσιν τα δύο ισότοπα του χλωρίου, όπου ως γνωστόν ισχύει ή σχέσις: $Cl_{37}/Cl_{35} = 24,2/75,8 = \sim 1/3$.

Ή σχέσις αύτη έπιβεβαιούται με άρκετήν προσέγγισιν εις πλείστα ιόντα των έν λόγω ένολεστέρων, τα όποια περιέχουν χλώριον, έφ' όσον ό σχηματισμός αύτών δέν δικαιολογεϊται και από έτερον μηχανισμόν διασπάσεως με διάφορον σύνταξιν του ιόντος και την αύτην τιμήν m/e .

Έξ άλλου άποδεικνύεται εύκόλως⁴⁰ ότι ή παρουσία δύο άτόμων χλωρίου εις μοριακόν ιόν ή θραϋσμα παρέχει τόν συνδυασμόν των τριών ισοτοπικών κορυφών M , $M+2$ και $M+4$, με λόγον σχετικών έντάσεων, ό όποιος δίδεται από την σχέσιν: $P_M : P_{M+2} : P_{M+4} = 9:6:1$. Ή σχέσις αύτη έπιβεβαιούται με άρκετήν προσέγγισιν εις τα μοριακά ιόντα των έν λόγω ενώσεων, αλλά κυρίως εις τό ιόν $M - 28$, τό όποιον άπαντάται εις τα φάσματα εις σχετικώς μεγάλας έντάσεις.

Άξιοσημείωτον γεγονός τής άποτιμήσεως των φασμάτων μαζών των άνωτέρω τριών ενώσεων άποτελεϊ ή άνεύρεσις των ιόντων των όξέων CVII και CVIII⁴¹ (m/e 156), εις μετρίας σχετικώς έντάσεις.

Ή διαπίστωσις αύτη άποκτᾶ μεγαλυτέραν άξίαν εκ του γεγονότος ότι ό λόγος των σχετικών έντάσεων αύτών (P_m) προς τας έντάσεις των ίσο-

* Σημειούται ότι ή έντασις τής ισοτοπικής κορυφής $m+2$ ώς προς τα ύπόλοιπα στοιχεία του ιόντος (C, H, N και O) θεωρεϊται άμελητέα ποσότης⁴⁰.

Π Ι Ν Α Ξ Ε

Τιμὰι σχετικῶν ἐντάσεων φασμάτων μαζῶν ὑποκατεστημένων - τριαζολίων

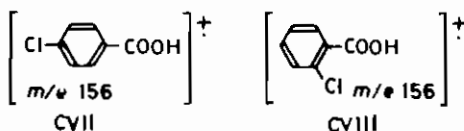
- XCA: 320(1,8), 293(1,8), 292(8,5), 225(0,2), 224(N), 187(0,6), 172(1), 145(1), 122(0,4), 121(0,2), 105(100), 104(1), 103(0,3), 77(29), 68(6), 54(0,4), 51(6), m* 266,2(320→ 292), 56,5(105→ 77), 37,8(292→ 105).
- XCB: 380(0,8), 353(1,8), 352(6,5), 285(0,5), 217(0,5), 152(0,4), 151(0,2), 135(100), 134(1,5), 107(4), 77(9), 76(1), 68(1), 54(0,2), 51(0,5), m* 326(380→ 352), 51,5(352→ 135), 44,4(135→ 77).
- XCF: 445(0,2), 444(0,5), 417(2,2), 416(6,85), 313(1,8), 311(2), 225(0,3), 224(N), 208(2,6), 192(9,5), 178(6,5), 165(2,6), 122(0,5), 121(0,1), 105(100), 103(7,8), 89(2,7), 77(28), 51(5,8), m* 389(444→ 416), 233(416→ 311), 56,5(105→ 77), 26,3(416→ 105).
- XCA: 504(0,2), 477(0,9), 476(2,2), 341(1), 339(10), 285(3,3), 284(0,4), 221(2), 192(6,2), 178(73), 152(7,7), 151(2,7), 135(100), 133(4,2), 107(5,6), 105(3,4), 103(6,6), 102(1,4), 77(12,7), 64(4), 51(3,3), m* 85(135→ 107), 55,5(107→ 77), 39,5(151→ 77).
- XCIA: 321(0,15), 320(0,15), 293(2,7), 292(11,2), 187(0,4), 172(0,5), 145(0,6), 122(N, ~0,02), 121(N, ~0,04), 105(100), 104(1), 103(0,2), 77(47), 68(5), 51(12,5), m* 267,5(321→ 293), 56,5(105→ 77), 37,8(292→ 105).
- LIII: 440(1,26), 438(5,7), 436(8,6), 299(1,1), 297(3,2), 293(1), 173(3,5), 158(1), 156(2,4), 144(23,9), 142(2,9), 141(37,1), 140(10), 139(100), 130(3), 129(2,4), 120(3,5), 119(33,3), 118(8,2), 113(8,6), 111(22,8), 103(1,6), 91(2,9), 77(2,8), 76(2,4), 75(7,3).
- LVIIB: 512(0,2), 488(1,7), 486(6,7), 485(3,2), 484(10), 347(1), 345(2,5), 258(1,2), 222(0,6), 221(3,4), 220(0,5), 208(4,7), 193(6,4), 192(30,3), 191(1), 190(1,8), 179(1,3), 178(7), 177(1,5), 165(5,9), 152(2), 142(3,4), 141(39,4), 140(11,3), 139(100), 137(1,9), 113(7,7), 111(21), 106(3,3), 105(28,3), 104(1,5), 103(1,8), 89(6), 77(3,3), 76(3), 75(6,7).
- LIXB: 388(0,2), 360(2,2), 262(1), 261(6,7), 260(3), 259(20), 222(2,9), 221(2,3), 158(1,1), 156(3,2), 142(4), 141(46,6), 140(14,1), 139(100), 138(6,2), 113(10,3), 111(30,3), 105(1,1), 104(1,6), 102(1), 87(1,1), 85(2,7), 78(3,7), 77(3), 76(6,6), 75(21,4), 74(4,4), 69(1,9), 68(8,4), 66(2,6), 51(10), 50(10,5).
- LVIIB: 376(0,1), 374(0,3), 348(19,2), 347(14,7), 346(50), 245(1,5), 243(4,5), 222(5,1), 221(28,8), 220(3,5), 209(6), 208(3,5), 207(6,4), 194(2,8), 193(23), 192(100), 191(10,2), 190(12), 180(4,1), 179(11,5), 176(10,2), 166(16,6), 165(67,3), 164(5,1), 163(3,5), 154(0,7), 153(3,5), 152(10,2), 151(6,4), 141(28,2), 140(21,8), 139(80,7), 138(38,4), 137(11,5), 113(10,2), 111(28,2), 106(5,1), 105(17,3), 104(89,4), 103(7), 102(6,4), 91(3,8), 90(3,2), 89(17,3), 77(14,1), 76(9,6), 75(15,3), 74(3), 63(9), 51(9).
- LVIIE: 386(0,4), 385(0,5), 357(10,2), 358(2,5), 341(0,4), 252(22,4), 227(0,4), 223(4), 222(12,2), 221(20,4), 220(2,6), 208(4,8), 207(8,1), 206(2), 195(32,6), 194(38,7), 193(10,2), 192(100), 191(12,2), 190(17,3), 179(25,5), 178(87,7), 177(19,4), 176(16,3), 167(16,3), 166(42,8), 165(83,7), 164(6,8), 163(4,3), 153(4,7), 152(20,4), 151(44,9), 150(28,6), 149(6,7), 135(8,1), 134(17), 139(5,2), 132(4,8), 126(5), 122(2,4), 121(20,4), 119(8), 107(2,1),

105(67,3), 104(50,3), 103(5,7), 93(7,5), 92(4,7), 91(4,7), 90(6), 89(22,5), 88(2,3), 77(17,7), 76(25,1), 75(5,7), 65(10,4), 64(3,8), 63(10,9), 51(20,4).

Οι αριθμοί πρό των παρενθέσεων αντιπροσωπεύουν τιμές m/e των ιόντων, αι δὲ τιμαὶ ἐντὸς παρενθέσεων τὰς σχετικὰς ἐντάσεις τούτων.

N = ἀμελητέας ἐντάσεως.

m^* — μετασταθῆς κορυφή.

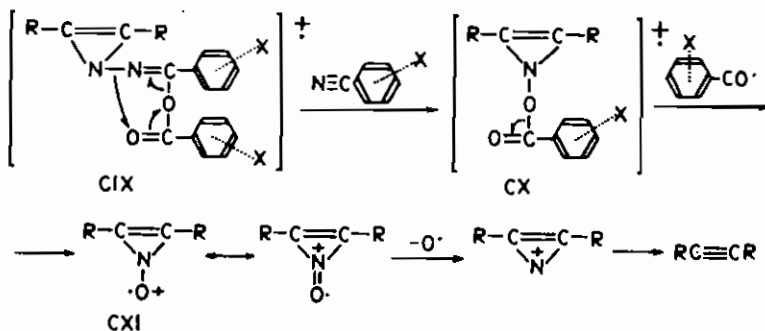


τοπικῶν κορυφῶν P_{m+2} , ἀποδεικνύει μὲ ἀρκετὴν προσέγγισιν τὴν παρουσίαν τοῦ χλωρίου εἰς τὰ ὡς ἄνω ἰονικὰ θραύσματα, ὡς τοῦτο καθίσταται ἐμφανὲς ἐκ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος ΣΤ.

Π Ι Ν Α Κ Σ Τ

Τύπος ἐνώσεως	Τύπος Ἴόντος	Σχετικὴ ἐντάσις m/e 156	Σχετικὴ ἐντάσις m/e 158
LIXB	CVIII	3,2 %	1,1 %
LVIIIB	CVIII	0,66 %	0,22 %
LIII	CVII	2,5 %	0,9 %

Ἐκ τῆς ἀποτιμῆσεως τῶν τριῶν τούτων φασμάτων μαζῶν ἐπεβεβαιώθη καὶ ὁ κάτωθι προτεινόμενος μηχανισμὸς μεταθέσεως (Rearrangement ions)⁴² ὁ ὁποῖος δικαιολογεῖται μὲ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν δύο ἰονικῶν θραυσμάτων CX καὶ CXI εἰς ἕκαστον μελετηθὲν φάσμα ἐνολεστέρος.



Αρχική Ένωση	Τύπος Ιόντος CX	m/e	Σχετική Ένταση Ιόντων CX %	Τύπος Ιόντος CXI	m/e	Σχετική Ένταση Ιόντων CXI %
XCA	R = -CH ₃	189	0.1	R = -CH ₃	84	N*
	X = -H			X = -H		
XCB	R = -CH ₃	219	0.4	R = -CH ₃	84	0.7
	X = -OCH ₃ -π			X = -OCH ₃ -π		
XCT	R = -C ₆ H ₅	313	1.76	R = -C ₆ H ₅	208	2.6
	X = -C ₆ H ₅			X = -C ₆ H ₅		
XCA	R = -C ₆ H ₅	343	0.8	R = -C ₆ H ₅	208	—
	X = -OCH ₃ -π			X = -OCH ₃ -π		
LIII	R = -CH ₃ , -C ₆ H ₅ CH ₃ -π	299	1.1	R = -CH ₃ , -C ₆ H ₅ CH ₃ -π	160	1.4
	X = -Cl-π			X = -Cl-π		
LIXB	R = -CH ₃	223	0.9	R = -CH ₃	84	1.2
	X = -Cl-0			X = -Cl-0		
LVIIIB	R = -C ₆ H ₅	347	t	R = -C ₆ H ₅	208	4.7
	X = -Cl-0			X = -Cl-0		

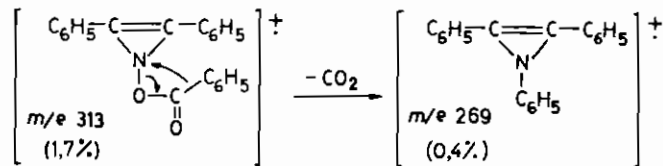
*N = αμελητέας έντασεως (Negligible)

Αί τιμαί σχετικῶν ἐντάσεων τῶν ἰόντων CX καὶ CXI διὰ ὅλα τὰ φάσματα τῶν ἐνολεστέρων, αἱ ὁποῖαι ἐπιβεβαιώνουν τὸν μηχανισμόν τοῦτον, δίδονται εἰς τοὺς πίνακας Z καὶ H. Αἱ σχετικαὶ τιμαὶ ἐντάσεων τῶν ἰόντων CX τοῦ πίνακος Z ἀποκοτῶν μεγαλυτέραν ἀξίαν, ἐὰν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ἡ περιοχὴ τῶν ὑψηλῶν τιμῶν μοριακῶν βαρῶν, εἰς τὴν ὅποιαν ἀπαντοῦν ($m/e > 189$).

Αἱ μικραὶ σχετικαὶ ἐντάσεις τῶν ἰόντων CX, CXI τῶν πινάκων Z καὶ H, εἰς τὰς ἐνώσεις XCA (m/e 189, 84) καὶ XCB (m/e 219, 84), ἀποδίδονται εἰς τὴν ἀπόσπασιν ἐνὸς ἢ δύο ἀντιστοίχως πρωτονίων ἐκ τῶν μεθυλοομάδων, ὡς τοῦτο διαπιστοῦται ἐκ τῆς ἀνευρέσεως τῶν ἀναλόγων θραυσμάτων, ἥτοι m/e 189-H= m/e 188 (0,2%), m/e 219-II= m/e 218 (0,2%), m/e 189-2H= m/e 187 (0,6%) καὶ m/e 219-2H= m/e 217 (0,4%).

Ἡ μὴ ἀνεύρεσις τοῦ ἰόντος CXI (m/e 208) τῆς ἐνώσεως XCD τοῦ πίνακος H δύναται νὰ δικαιολογηθῆ, ἂν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ἡ κατ' ἐξαιρέσειν παρατηρουμένη εἰς τὴν ἔνωσιν ταύτην μεγάλη σχετικὴ ἔντασις τοῦ ἰόντος m/e 178 (73%) (πίναξ E).

Κατωτέρω δίδεται ἐν σχήματι ὁ μηχανισμὸς μιᾶς εἰσέτι δευτερευούσης σημασίας διασπάσεως, διὰ τῆς ὁποίας ἐξηγεῖται ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἰόντος m/e 269 τῆς ἐνώσεως XCF (m/e 313). Ἀνάλογα ἰόντα ἀπαντῶνται εἰς τὰ φάσματα μαζῶν τῶν ὑπολοίπων ἐνολεστέρων.

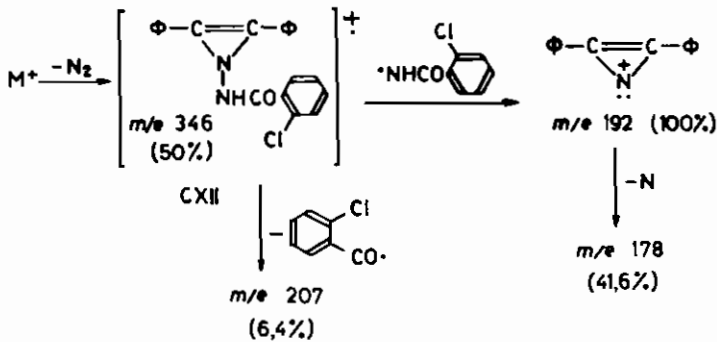


Τὰ ἐπόμενα ἀφοροῦν εἰς τὰ συμπεράσματα, τὰ ὁποῖα προέκυψαν ἐκ τῆς ἀποτιμῆσεως τῶν φασμάτων μαζῶν δύο βενζοϋλαμινο-τριαζολικῶν παραγῶγων.

Εἰς τὸ διάγραμμα 31 δίδεται ἐν σχήματι τὸ φάσμα μαζῶν τῆς ἐνώσεως 1-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζόλιον (LVIII B) καὶ εἰς τὸν πίνακα E αἱ τιμαὶ σχετικῶν ἐντάσεων τῶν ἰόντων αὐτοῦ. Ἡ σύνταξις τῆς ἐν λόγῳ ἐνώσεως ἦτις ἐβασίσθη ἐπὶ τῶν δεδομένων στοιχειακῆς ἀναλύσεως C, H, N καὶ ἐπὶ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου ταύτης, ἐπιβεβαιοῦται καὶ διὰ τοῦ φάσματος μαζῶν.

Εἰς τὸ φάσμα τοῦ ἐν λόγῳ σώματος (LVIII B), ἡ ἰσοτοπικὴ σχέσις, ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ χλωρίου εἰς τὸ μοριακὸν ἰόν (M^+), ἐπιβεβαιοῦται μὲ μεγάλην προσέγγισιν. Οὕτω διὰ τὰς τιμὰς σχετικῶν ἐντάσεων τῶν ἰόντων M^+ (P_M) καὶ $M+2$ (P_{M+2}) ἔχομεν: $P_{M+2}/P_M = P_{376}/P_{374} = 0,1/0,3 = 1/3$.

Τὸ ἰὸν M - 28 (m/e 346), ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἀνάλογα ἰόντα τῶν ἐνολεστέρων, ἀνευρίσκεται μὲ μεγαλυτέραν σχετικὴν ἔντασιν (50%). Ἡ περαιτέρω βασικὴ πορεία διασπάσεως τοῦ ἰόντος M - 28, κατὰ τὴν ὁποίαν σχηματίζεται καὶ τὸ ἰὸν τὸ ὁποῖον ἀντιπροσωπεύει τὴν κυρίαν κορυφὴν τοῦ φάσματος (m/e 192), ἀποδίδεται διὰ τοῦ κάτωθι σχήματος:



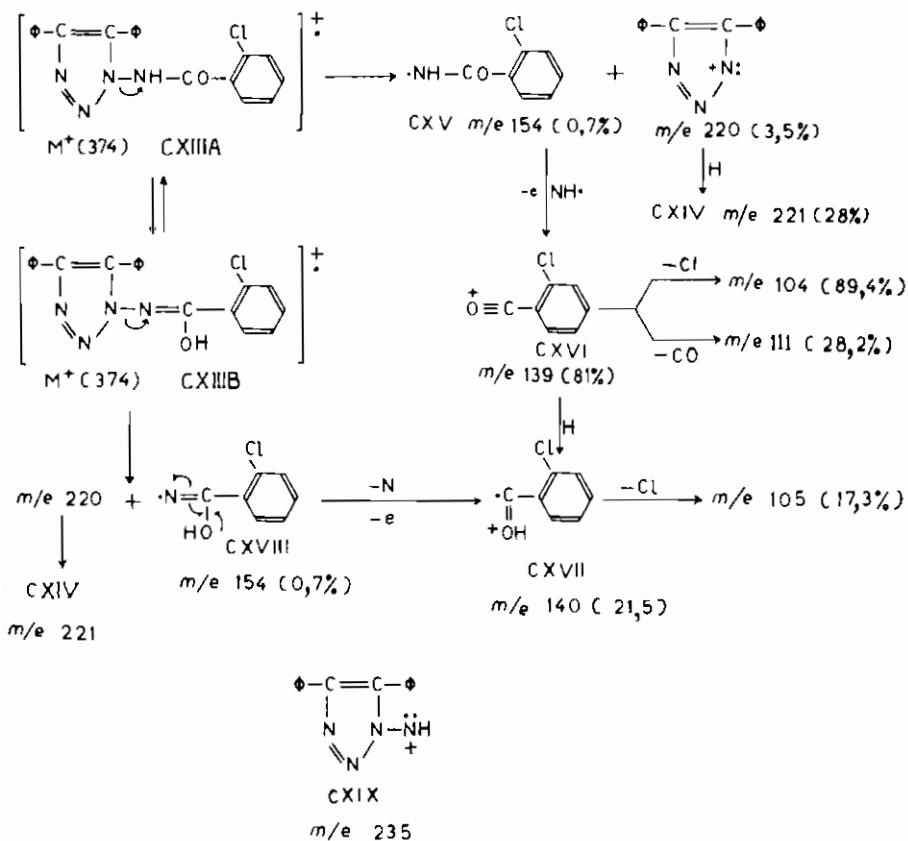
Εἰς τὸ ἰὸν M - 28 (m/e 346) ἡ ἰσοτοπικὴ σχέσις, ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ χλωρίου, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι ἰσχύει μὲ σχετικὴν προσέγγισιν ἦτοι $P_{348}/P_{346}=19/50$.

Διὰ τοῦ σχήματος τῆς ἐπομένης σελίδος ἐξηγεῖται ὁ σχηματισμὸς πλείστων ὄσων κυρίων ἰόντων τοῦ φάσματος μαζῶν τῆς ἐνώσεως LVIII B.

Διὰ τοῦ σχήματος τούτου γίνεται δεκτὴ ἡ ὑπαρξίς τοῦ ταυτομεροῦς συστήματος ἰσορροπίας CXIII A \rightleftharpoons CXIII B. Τοῦτο βασιζέται ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὴν ἀνεύρεσιν τοῦ χαρακτηριστικοῦ ἰόντος CXVII m/e 140 (21,5%) ὑπὸ ἡῤῥημένῃ σχετικῇ ἔντασιν, ἀφ' ἐτέρου δὲ εἰς τὴν μὴ ἀνίχνευσιν ἰόντος τοῦ τύπου CXIX (m/e 235). Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ ἡῤῥημένη σχετικὴ ἔντασις τοῦ ἰόντος m/e 140, πιθανῶς μερικῶς νὰ ὀφείλεται εἰς πρωτονίωσιν τοῦ ἰόντος CXVI (m/e 139).

Ἔτερον χαρακτηριστικὸν τοῦ φάσματος τοῦ ἐν λόγῳ σώματος εἶναι ἡ διαπίστωσις ομάδων ἰόντων, τῶν ὁποίων αἱ σχετικαὶ ἐντάσεις δὲν δικαιολογοῦνται διὰ τῶν ἰσοτοπικῶν σχέσεων. Τοῦτο πιθανῶς νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν δυνατότητα ἀποσπάσεως τοῦ χλωρίου καὶ ὑπὸ μορφὴν ἰόντων H_2Cl^+ ἢ PCl^{43} .

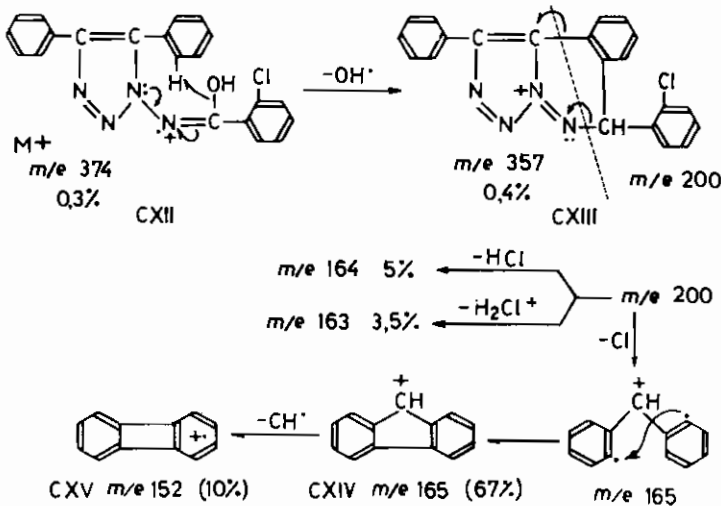
Διὰ τῶν ὡς ἄνω τύπων διασπάσεων ἔμεινεν ἀνεξήγητος ἡ προέλευσις τῶν ἰόντων m/e 152 καὶ εἰδικώτερον τοῦ m/e 165, τὸ ὁποῖον ἀπαντᾶται μὲ μεγάλην τιμὴν σχετικῆς ἐντάσεως (67%). Διὰ τὴν ἐξήγησιν σχηματισμοῦ τῶν ἰόντων τούτων, βάσει καὶ ἀναλόγων βιβλιογραφικῶν δεδομένων⁴⁴, μετ' ἐπιφυλάξεως προτείνεται ὁ μηχανισμὸς διασπάσεως τοῦ μοριακοῦ ἰόντος CXII (m/e 374) τῆς σελίδος 247.



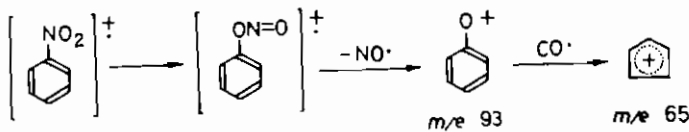
Περαιτέρω μνημονεύονται εν ὀλίγοις ἕσα ἀφοροῦν εἰς τὴν ἀποτίμησιν τοῦ ληφθέντος φάσματος μαζῶν τοῦ 1-(ο-νιτρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (I, VIII E). Ὡς καὶ εἰς τὴν οἰκείαν θέσιν ἔχει μνημονευθῆ, τὸ σῶμα τοῦτο ἀπεμονώθη εἰς ἕχνη κατὰ τὴν ἐπίμονον προσπάθειαν ὀξειδώσεως τῆς ἀντιστοίχου α-διβενζοϋλοϋδραζόνης κατὰ τὴν μέθοδον Stollé. Εἰς τὸ σῶμα ἀπεδόθη ἡ ο-νιτρο-βενζοϋλαμινο-τριαζολική σύνταξις βάσει τοῦ φάσματος ὑπερύθρου καὶ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως C, H. Τοῦτο ἐπιβεβαιούται καὶ ἐκ τοῦ φάσματος μαζῶν, αἱ τιμαὶ σχετικῶν ἐντάσεων τοῦ ὁποίου δίδονται εἰς τὸν πίνακα E καὶ παρίστανται διὰ τοῦ διαγράμματος 32.

Τὸ φάσμα αὐτοῦ, κατὰ τὰ ἀναμενόμενα, ἐμφανίζει ἀρκετὰς ὁμοιότητας πρὸς τὸ φάσμα μαζῶν τῆς ἀναλόγου ἐνώσεως LVIII B, χαρακτηριστικωτέρα τῶν ὁποίων εἶναι ἡ ἀνέυρεσις τοῦ θραύσματος m/e 192 ὡς κυρίας κορυφῆς.

Εἰς τὴν σελίδα 248 ἐν σχήματι δίδονται οἱ κυριώτεροι μηχανισμοὶ διασπάσεων, διὰ τῶν ὁποίων ἐξηγεῖται ἡ προέλευσις πλείστων ἐκ τῶν ἀπαντῶντων



ϊόντων εις τὸ φάσμα αὐτοῦ. Σημειοῦται ἀπλῶς ὅτι ἡ ἐξήγησις σχηματισμοῦ τῶν ἰόντων m/e 64, 92, 93, 120 καὶ 121 στηρίζεται ἐπὶ τοῦ βασικοῦ σχήματος διασπάσεως τῶν ἀρωματικῶν νιτροπαραγῶγων⁴⁵, τὸ ὁποῖον ἔχει ὡς ἀκολούθως:

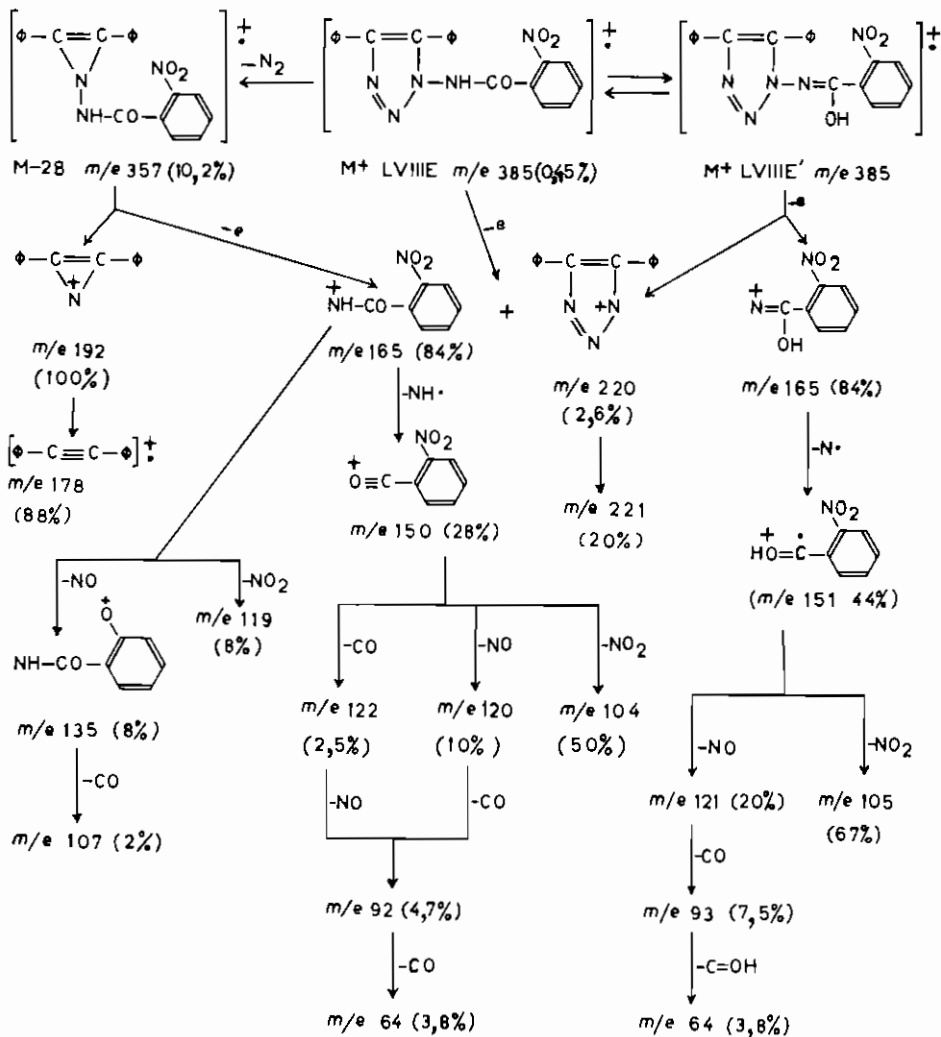


Ἡ ἐπιβεβαίωσις καὶ διὰ τῶν φασμάτων μαζῶν τῆς ἀμινοτριαζολικῆς συντάξεως τῆς ἐνώσεως LVIII, ληφθείσης εἰς ἔχνη κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἀποτελεῖ μίαν ἀκόμη ἐνδειξιν τῆς δράσεως τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων. Φαίνεται ὅμως ὅτι ἡ ἀντίδρασις ὀξειδώσεως, παρουσίᾳ τῆς νιτρομάδος, τρέπεται πρὸς διαφορετικὴν κυρίαν κατεύθυνσιν, ἄγνωστον πρὸς τὸ παρόν.

Γενικώτερον δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι ἡ ἀποτίμησις τῶν φασμάτων μαζῶν ὄλων τῶν ὡς ἄνω ἐνώσεων, σαφῶς συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς συντάξεως τοῦ ἐνολεστερός, ἥτις ἀπεδόθη εἰς τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν βάσει καὶ ἄλλων πειραματικῶν δεδομένων.

Ε. Προσπάθειαι ὀλικῆς συνθέσεως ἐνολεστερών.

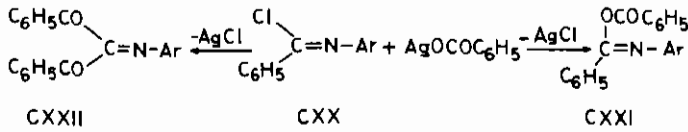
Ἡ ὀλικὴ σύνθεσις ὀργανικῆς ἐνώσεως ἀποτελεῖ, ὡς γνωστόν, τὴν καλύτεραν μέθοδον ἐπιβεβαίωσεως τῆς συντάξεως ταύτης. Οὕτως ἐγένετο



σκέψις δλιχῆς συνθέσεως ἐνὸς ἐνολεστέρος πρὸς ὀριστικὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῆς συντάξεως τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως τῶν α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν.

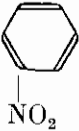
Ἐκ τῆς βιβλιογραφίας εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ παρασκευὴ ἀναλόγων ἐνώσεων, τῶν ἱμινοανυδριτῶν ἢ ἰσοϊμιδίων⁴⁶ (CXXI), ἐπετεύχθη διὰ τῆς ἐπιδράσεως ξηροῦ βενζοϊκοῦ ἀργύρου (C_6H_5COOAg) ἐπὶ ἱμινοχλωριδίων (CXX).

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ ἀπλοῦ βενζιμιδοϋλοχλωριδίου (CXX, $Ag=C_6H_5$) δὲν παρεσκευάσθη τὸ ἀνάλογον ἰσοϊμιδίου

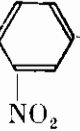


(CXXI, Ar=C₆H₅), αλλά υπό 1,3-μετάθεσιν βενζοϋλίου ελήφθη τὸ ἰσομερές διβενζοϋλο-ιμίδιον (CXXII, Ar=C₆H₅).

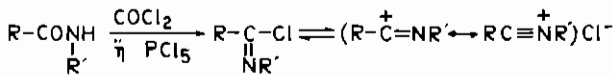
Δι' ἀντικαταστάσεως τῆς ομάδος τοῦ φαινυλίου ἀπὸ τὸ ἀντίστοιχον 2,4-δινιτρο-παράγωγον (Ar=



ἀντέδρασε κανονικῶς μετὰ τοῦ βενζοϋλοῦ ἀργύρου ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ ἰσοϊμιδίου CXXI (Ar=



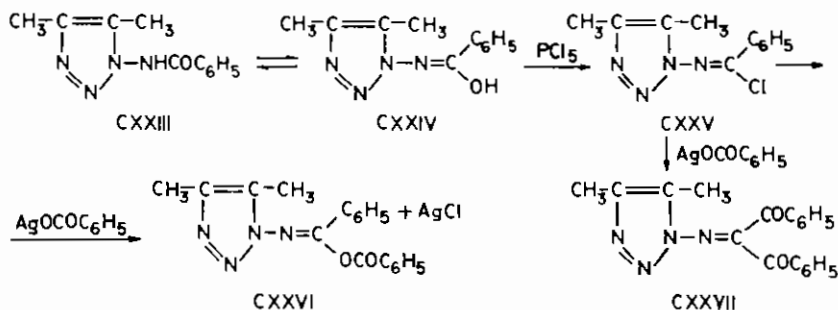
τὰ ἰμινοχλωρίδια ἐξ ἄλλου*, σῶματα ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀσταθῆ⁴⁷, εἶναι γνωστὰ ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν παρασκευαζόμενα διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ N-ἀλκυλιωμένων ἀμιδίων φωσγενίου⁴⁸ ἢ πενταχλωριούχου φωσφόρου⁴⁹, κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἐπίσης ἔχουν παρασκευαθῆ ὑπὸ τοῦ Harvil⁵⁰ διὰ ἐπιδράσεως πενταχλωριούχου φωσφόρου ἐπὶ N-ἀλκυλιωμένων ἀμιδίων καὶ χρησιμοποιοῦνται περαιτέρω πρὸς ἀντίδρασιν ἄνευ ἀπομονώσεως ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως, λόγῳ τῆς ἀσταθείας αὐτῶν.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω, ἐγένετο ἀπόπειρα ὀλιγῆς τρόπον τινα συνθέσεως τοῦ ἐνολεστέρου, διὰ ἐμμέσου ἐστεροποιήσεως τοῦ ὕδροξυλίου τῆς ταυτομεροῦς μορφῆς (CXXIV) τοῦ 1-βενζοϋλαμινο-3,4-διμεθυλο-τριαζολίου (CXXIII), κατὰ τὸ σχῆμα:

* Εἰς τὴν Ἀγγλικὴν ἢ ὀνομασίᾳ τῶν ἰμινοχλωριδίων ἀποδίδεται διὰ δύο ὄρων imide chloride⁴⁷ καὶ imidoyl chloride⁴⁸.



Τὸ σῶμα CXXIII παρεσκευάσθη, κατὰ τὰ γνωστά¹³, δι' ὑδρολύσεως τοῦ ἀναλόγου ἐνολεστέρος μὲ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. Περαιτέρω ἐχρησιμοποιοῦντο ξηρὰ ἀντιδραστήρια καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν ἀντιδράσεων ἐλαμβάνοντο κατάλληλα προληπτικὰ μέτρα κατὰ τῆς ὑγρασίας, πρὸς προστασίαν τοῦ ἐνδεχομένου ἀσταθοῦς ἱμινοχλωριδίου (CXXV).

Ἡ παρασκευὴ τοῦ ἱμινοχλωριδίου ἐπεδιώχθη δι' ἀπ' εὐθείας ἀντιδράσεως τοῦ σώματος CXXIII μετὰ πενταχλωριούχου φωσφόρου κατ' ἀρχὰς εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου. Βραδύτερον τὸ μίγμα ἀντιδράσεως ἐθερμάνθη διὰ προοδευτικῆς αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας μέχρι 100°.

Τὸ μίγμα τοῦτο τῆς ἀντιδράσεως ἀκολούθως κατεργάζεται ἐν θερμῷ μὲ ξηρὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ διαλύματος αὐτοῦ, ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ, ἐλήφθη ἐλαχίστη ποσότης κιτρινοῦ σώματος ἀσαφοῦς σημείου τήξεως, τοῦ ὁποίου τὸ ὑπέριθρον φάσμα οὐδεμίαν χαρακτηριστικὴν ἀπορρόφησιν παρουσίαζεν.

Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐκχυλίσεως διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ἦτο σκοτεινὸ-χρους εὐτηκτος μᾶζα, τῆς ὁποίας ἐλήφθη φάσμα ὑπερύθρου. Εἰς τοῦτο δὲν ἀνευρέθη ἡ χαρακτηριστικὴ ἀπορρόφησις τῆς ὁμάδος -NH- τοῦ ἀρχικοῦ σώματος CXXIII καὶ ἡ διαπίστωσις αὕτη μᾶς ἐνεθάρρυνεν εἰς τὴν περαιτέρω κατεργασίαν τοῦ ὑπολείμματος τούτου πρὸς σύνθεσιν τοῦ ἐνολεστέρος.

Τὸ ὑπόλειμμα τοῦτο ἐκχυλισθὲν διὰ ξηροῦ βενζολίου ἔδωκεν κατόπιν ἐξάτμισεως τοῦ διαλύτου εὐτηκτον μᾶζαν, ἡ ὁποία διαλυθεῖσα εἰς ξηρὸν αἰθέρα κατεργάσθη μετὰ τῆς ἀναλόγου ποσότητος ξηροῦ βενζοϊκοῦ ἀργύρου, τὸ δὲ μίγμα ἐθερμάνθη ὑπὸ ἀνάδευσιν ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα.

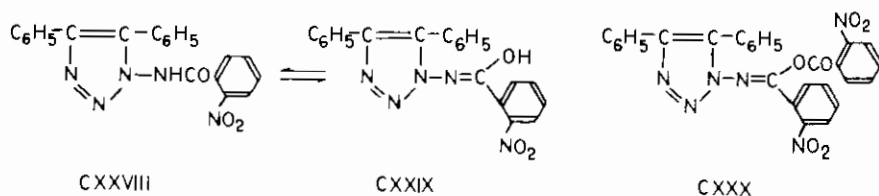
Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου ἐλαμβάνοντο εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα δείγματα, μετὰ δὲ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος, διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου τοῦ ὑπολείμματος, ἀνεζητεῖτο ἡ πιστοποίησις σχηματισμοῦ ἐνολεστέρος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν CXXV→CXXVI ἢ βενζοϋλαμινο-τριαζολίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν CXXV→CXXVII, διὰ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀπορροφήσεων καρβονυλίου τῶν ἐν λόγῳ ἐνώσεων εἰς 1750 καὶ 1680 cm^{-1} .

Ἄπασαι αἱ ὡς ἄνω δοκιμαί ἀπεδείχθησαν ἀρνητικαί, τελικῶς δὲ οὔτε ἡ παρασκευὴ τοῦ ἱμινοχλωριδίου ἔχει ἐπιβεβαιωθῆ.

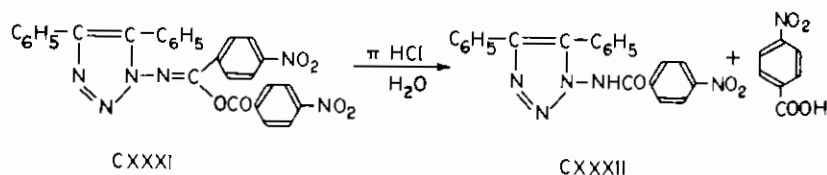
Βάσει τῆς ὑπὸ τῶν Curtin-Miller⁴⁶ μνημονευθείσης προηγουμένως περιπτώσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν ἐκ τῆς ἀντιδράσεως τοῦ ἀπλοῦ βενζιμιδοῦλοχλωριδίου διὰ βενζοϊκοῦ ἀργύρου δὲν παρεσκευάσθη τὸ ἀντίστοιχον ἰσοϊμίδιον, ἐνῶ τοῦτο σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀνάλογον ἀντίδρασιν τοῦ 2,4-δινιτρο-παραγώγου, ὑπῆρξεν σκέψις ἐπαναλήψεως τῆς ἀντιδράσεως διὰ ἐκλογῆς ἀναλόγου σώματος.

Τὸ πλέον κατάλληλον πρὸς τοῦτο σῶμα θὰ ἦτο ἡ ἑνώσις 1-(ο-νιτροβενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζόλιον (CXXXVIII), εἰς τὸ ὅποιον καὶ διὰ τοῦ φάσματος μαζῶν ἀποδεικνύεται ἡ ὑπαρξίς τῆς ταυτομεροῦς μορφῆς τοῦ τύπου CXXXIX.

Ἐν τούτοις τὸ σῶμα τοῦτο καὶ περισσότερον ὁ ἀντίστοιχος ἐνόλεστήρ (CXXX), ἐκ τοῦ ὁποίου δι' ὑδρολύσεως θὰ ἠδύνατο νὰ ληφθῆ, δὲν ἔχουν παρασκευασθῆ.



Τελικῶς ἐπελέγη διὰ τὴν δοκιμὴν τὸ 1-(π-νιτρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζόλιον (CXXXII). Ἡ παρασκευὴ δὲ τούτου ἐπεδιώχθη κατὰ τὰ γνωστὰ διὰ ὑδρολύσεως τοῦ ἀντιστοίχου ἐνόλεστέρος (CXXXI) μὲ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ.



Ὁ παρασκευασθεὶς ὁμῶς ἐνόλεστήρ τοῦ τύπου CXXXI (βλ. καὶ πειραμ.) ἀπεδείχθη ἐξόχως σταθερὸν σῶμα. Κατὰ τὰς ἐπανειλημμένας προσπάθειάς ὑδρολύσεώς του οὐδὲν ἐπετεύχθη, πλὴν τῆς διαπιστώσεως σχηματισμοῦ εἰς ἔχνη τοῦ ἀναμενομένου σώματος. Μετὰ τὴν ἀντίδρασιν ὑδρολύσεως τὸ ἀρχικὸν σῶμα ἐπανεκτᾶτο ἀναλλοίωτον κατὰ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν αὐτοῦ.

Τὸ εἰς ἔχνη ληφθὲν προϊόν ὑδρολύσεως εἶχεν σ.τ. 219 - 223° (CXXXII), τὸ δὲ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ ἐμφανίζει χαρακτηριστικὴν ἀπορρόφησιν τοῦ

καρβονυλίου εις 1690 cm^{-1} καὶ ἀσαφῆ ἀσθενῆ ἀπορρόφησιν τῆς ὁμάδος -NH- εις 3130 cm^{-1} .

Σημειοῦται τέλος ὅτι ἐκ τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως ὑδρολύσεως, εις μικρὰν ἀπόδοσιν, ἀπεμονώθη ἐρυθρὸν σῶμα σ.τ. $>300^\circ$ ἀγνώστου συντάξεως.

Μετὰ τὴν ἀποτυχίαν συνθέσεως καὶ τοῦ ἀντιστοίχου νιτροενολεστέρος, τὸ πρόβλημα τῆς ὀλικῆς συνθέσεως παραμένει ἀνοικτόν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Τὰ σημεία τήξεως δίδονται άνευ διορθώσεως, έλήφθησαν δέ διά συσκευής ήλεκτρικώς θερμαινομένης τραπέζης, τύπου Kofler. Τά φάσματα υπεριώδους έλήφθησαν διά φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης τύπου Perkin-Elmer 137 UV, χρησιμοποιηθεισών πρὸς τοῦτο κυψελίδων έκ χαλαζίου πάχους 1 cm.

Διά τήν λήψιν τῶν φασμάτων υπέρυθρου έχρησιμοποιήθη φασματοφωτόμετρον Beckman IR-4, έλαμβάνοντο δέ συνήθως εἰς Nujol.

Τά φάσματα NMR έλήφθησαν διά συσκευής Varian A-60 A, εἰς 60 Mc/s έντός διαλύματος δευτεριοχλωροφορμίου. Αἱ τιμαί χημικῆς μετατοπίσεως δίδονται εἰς μονάδας ⁵¹ τ, χρησιμοποιουμένου ὡς έσωτερικοῦ προτύπου τοῦ τετραμεθυλοσιλανίου (TMS).

Τά φάσματα μαζῶν έλήφθησαν εἰς τὸ Noyes Chemical Laboratory καί τὸ Burnside Research Laboratory τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Illinois (USA), διά συσκευῶν Atlas CH₄ καί Perkin-Elmer RMU-6, με ένέργειαν δέσμης ήλεκτρονίων 70 eV.

Ἄπασαι αἱ στοιχειακαί αναλύσεις έγένοντο εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ὀργανικῆς Χημείας. Ὁ προσδιορισμός C, H έγένετο κατά τήν μέθοδον Liebig, τοῦ δέ N κατά Dumas. Σημειοῦται ὅτι αἱ αναλύσεις C, H καί N τῶν ένολεστερων παρουσίασαν σοβαράς δυσχερείας, αἱ ὁποῖαι τελικῶς παρεκάμφθησαν δι' αύξήσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ τμήματος τῶν καταλυτῶν (Vinosite R) τῆς αναλυτικῆς στήλης κατά τήν μέθοδον Liebig ἀπὸ 650° εἰς 700 - 750° καί έλαφρᾶς αύξήσεως τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ διαβιβαζομένου ὀξυγόνου. Ἄνάλογος αύξησης τῆς θερμοκρασίας τῆς αναλυτικῆς στήλης απαιτεῖται καί διά τόν προσδιορισμόν άζώτου κατά τήν μέθοδον Dumas.

ΓΕΝΙΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΩΝ

Παρασκευή α - διβενζουλοδραζονῶν.

1) Αἱ α - διβενζουλοδραζόναι παρασκευάζονται κατά τήν μέθοδον Curtius-Struve⁵² ἢ τήν άνάλογον Yale⁵³ καί άλλων, διά θερμάνσεως, έντός κλειστοῦ σωλήνος (Carius), 2,2 mol βενζουλοδραζίνης μετά 1 mol τῆς άντιστοίχου α - δικετόνης επί 8 - 16 ὥρας.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφηρμόζετο κατ' ἀρχάς κυρίως δι' ἀντιδράσεις στερεῶν α-δικετονῶν καὶ εἰδικώτερον ἐν προκειμένῳ, διὰ τὴν παρασκευὴν διβενζοϋλοϋδραζονῶν τοῦ βενζιλίου.

Τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως ἀκολούθως κατεργάζεται διὰ μεθανόλης, πρὸς ἀπομάκρυνσιν ἀναλλοιώτων πρώτων ὑλῶν, μέχρι σταθεροῦ σημείου τήξεως. Αἱ διυδραζόνας κατὰ τὴν κατεργασίαν ταύτην ἐλαχίστην ἀπώλειαν ὑφίστανται λόγῳ τῆς μικρᾶς διαλυτότητός των. Σπανίως διὰ τὴν ἐπίτευξιν τοῦ καθαρισμοῦ των ἐκρίθη ἀναγκαία ἡ κατεργασία τοῦ προϊόντος ἀντιδράσεως διὰ θερμοῦ γλωροφορμίου ἢ ἀκετόνης.

Εἰς ὠρισμένας διυδραζόνας καὶ κυρίως εἰς τὰ νιτροπαράγωγα τούτων, ἡ ὡς ἔνω κατεργασία δὲν ἦτο ἀρκετὴ διὰ τὴν ἐπίτευξιν ἀπολύτως καθαρῶν προϊόντων. Πλὴν ὅμως ταῦτα ἦσαν ἀρκούντως καθαρὰ καὶ κατάλληλα δι' ὅν σκοπὸν χρησιμοποιοῦνται ἀκολούθως.

Ὁ περαιτέρω καθαρισμὸς αὐτῶν, ἐφ' ὅσον ἀπαιτεῖται, ἔχει διαπιστωθῆ πειραματικῶς ὅτι δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ διὰ κατεργασίας τῆς διυδραζόνης μὲ ἀραιωθὲν (3:2) ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, διηθήσεως καὶ πλύσεως τοῦ ἰζήματος διὰ μεθανόλης. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τὸ σημεῖον τήξεως αὐτῶν δυνατόν ν' αὐξηθῆ μέχρι καὶ 10°.

Αἱ ἀποδόσεις σχηματισμοῦ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἀνέρχονται εἰς 60 - 75%. Ἡ μέθοδος, κατὰ τὰ ἄλλα πολὺ καλὴ, μειονεκτεῖ κατὰ τὴν διάρκειαν ἀντιδράσεως (8 - 16 ὥραι), δι' ὃν λόγον σὺν τῷ χρόνῳ ἀντικατεστάθη ὑπὸ τῆς ἐπομένης.

2) Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην (Pechmann καὶ Bauer¹²), αἱ διυδραζόνας παρασκευάζονται διὰ θερμάνσεως 1 mol α-δικετόνης καὶ 2,2 mol βενζοϋλοϋδραζίνης εἰς διάλυμα αἰθανόλης ἐπὶ 4 - 8 ὥρας. Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται κυρίως διὰ τὰς διυδραζόνας τοῦ διακετυλίου. Αὕτη τροποποιηθεῖσα καταλλήλως, δι' ἀντικαταστάσεως τῆς αἰθανόλης ὑπὸ ἀλκοολῶν ὑψηλοτέρου βαθμοῦ ζέσεως (προπανόλη, βουτανόλη), ἐφηρμόσθη ἐπιτυχῶς διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διβενζοϋλοϋδραζονῶν ἀπασῶν τῶν δικετονῶν. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐπιτεύχθη καὶ ἡ μείωσις τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἥμισυ περίπου (2 - 6 ὥραι).

Προκειμένου περὶ τῶν διυδραζονῶν τοῦ διακετυλίου, λόγῳ τοῦ χαμηλοῦ σημείου ζέσεως αὐτοῦ (80°), συνιστᾶται ὅπως ἡ προσθήκη τούτου γίνηται μίγματος διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου, ὑπὸ ἀνάδευσιν τοῦ θερμαινομένου μίγματος τῆς ἀλκοόλης.

Αἱ ἀποδόσεις σχηματισμοῦ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἀνέρχονται συνήθως εἰς 70 - 90%.

Όξειδωσις α - διβενζουλούδραζονών.

1) Μέθοδος Stollé¹⁴: Μίγμα 0,01 mol α-διβενζουλούδραζόνης, 0,027 mol όξειδίου του ύδραργύρου, 0,024 mol ιωδίου και μικράς ποσότητος όξειδίου μαγνησίου (0,5g) δρώντος καταλυτικώς, θερμαίνεται ήπείως έντός 40-80 ml ξηροϋ αιθέρος υπό ανάδευσιν επί 12 - 16 ώρας.

Ένίστε, έφ' όσον κατά την ανάδευσιν προκύπτει αποχρωματισμός του αιθερικού διαλύματος, ως έκ τής καταναλώσεως του χρησιμοποιηθέντος ιωδίου, προστίθεται έκ νέου μικρά ποσότης έξ αυτού μη υπερβαίνουσα τó 1/3 τής αρχικώς χρησιμοποιηθείσης. Μετά τó πέρας τής αντιδράσεως τó αιθερικόν διάλυμα αποχωρίζεται διά διηθήσεως. Τó στερεόν υπόλειμμα του μίγματος τής αντιδράσεως κατεργάζεται έκ νέου διά 50 - 60 ml θερμοϋ βενζολίου και διηθείται από του στερεοϋ υπόλειμματος, τó όποιον φυλάσσεται προς περαιτέρω κατεργασίαν δι' ανάγκησιν τυχόν αναλλοιώτου α-διβενζουλούδραζόνης.

Τά δύο διαλύματα, αιθερικόν και βενζολικόν, προς περαιτέρω καθαρισμόν των, ύφίστανται την κάτωθι κατεργασίαν:

Έκχυλίζονται διά 7% ύδατικού διαλύματος ιωδιούχου καλίου προς απομάκρυνσιν τυχόν διαλυτών συμπλόκων ένώσεων του ύδραργύρου και άκολούθως διά διαλύματος 10% θειοθειικού νατρίου, τέλος πλύνονται δι' ύδατος και ξηραίνονται με άνυδρον θεικόν νάτριον.

Τά διαλύματα του αιθέρος και του βενζολίου μετά την ξήρανσιν αποχρωματίζονται διά ένεργοϋ άνθρακος και συμπυκνούνται, κατά προτίμησιν υπό ήλαττωμένην πίεσιν, λόγω τής άσταθείας ώρισμένων έκ τών προϊόντων όξειδώσεως εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας και του κινδύνου ίσομερειώσεως τούτων.

Αί ως άνω κατεργασίαι δέν ήσαν άρκεταί πάντοτε διά την λήψιν καθαρών προϊόντων υπό κρυσταλλικήν μορφήν. Πολλάκις, κατά την συμπύκνωσιν τών διαλυμάτων του αιθέρος και βενζολίου, σχηματίζονται έλαιώδη μίγματα, τά όποια περαιτέρω κρυσταλλοϋνται δυσκόλως.

Διά τών καθαρισμόν και κρυστάλλωσιν τών έλαιωδών τούτων μιγμάτων έφηρμόσθη κυρίως ή κάτωθι μέθοδος, κατά την όποιαν χρησιμοποιεΐται ως διαλύτης μίγμα διαλυτών μεταβαλλομένης πολικότητος. Ούτω τά έλαιώδη μίγματα διαλύονται εις ισχυρώς πολικόν διαλύτην - κυρίως μεθανόλην - και εις τó προκύπτον διάλυμα προστίθεται έτερος όλιγώτερον πολικός διαλύτης και κατά προτίμησιν πετρελαϊκός αιθήρ, μέχρις όπαλισμοϋ. Διά φύξεως του μίγματος τούτου τās περισσοτέρας φορές λαμβάνονται κρυσταλλικά προϊόντα, τά όποια καθαρίζονται περαιτέρω δι' άπλής άνακρυστάλλώσεως. Ούτω πολλάκις άπεφεύχθη ή χρήςις τής χρωματογραφικής άναλύσεως επί στήλης.

Όσάκις καὶ ἡ ὡς ἄνω μέθοδος καθαρισμοῦ ἀπετύγχανε, ἐχρησιμοποιοῦντο ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἐδοκιμάσθησαν πλεῖστα προσροφητικὰ, ὡς ὀξειδίου ἀργιλίου, Silica Gel, κυτταρίνη κλπ., πλὴν ὅμως δὲν εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ συστήσωμεν τὸ πλέον κατάλληλον προσροφητικὸν διὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ ἐλαιώδους μίγματος, τὸ ὁποῖον πολλάκις προκύπτει κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν α-διβενζουλοῦδραζονῶν.

Πρὸς ἀνάκτησιν τῆς μὴ ὀξειδωθείσης α-διβενζουλοῦδραζόνης ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως, ὅπου αὕτη ἀπαντᾶται μετὰ διαφόρων ὀξειδίων ὑδραργύρου, μαγνησίου ὡς καὶ ἄλλων παραπροϊόντων, τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα τῆς ἀντιδράσεως κατεργάζεται δι' ἀραιωθέντος διαλύματος πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (3:2), πρὸς διάλυσιν τῶν μετάλλων. Ἡ ἀναλλοίωτος διυδραζόνη πλύνεται δι' ἀφθόνου ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξέος καὶ κατεργάζεται διὰ μεθανόλης πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν εὐδιαλύτων προσμίξεων. Ἡ κατὰ τὴν ὡς ἄνω μέθοδον ἀνακτηθεῖσα α - διβενζουλοῦδραζόνη πολλάκις εἶχεν ὑψηλότερον σημεῖον τήξεως τῆς ἀρχικῶς χρησιμοποιηθείσης.

2) Ὄξειδωσις α - διβενζουλοῦδραζονῶν διὰ τετραοξικοῦ μολύβδου (LTA) :

Πρὸς ὀξειδωσιν τῶν α-διβενζουλοῦδραζονῶν διὰ τῆς νέας ταύτης μεθόδου, διαλύονται 0,002 mol τῆς διυδραζόνης εἰς 15 - 25 ml μεθυλενοχλωριδίου καὶ προστίθεται διάλυμα 0,0042 mol LTA εἰς 10 - 20 ml μεθυλενοχλωριδίου. Τὸ μῖγμα τοῦτο παραμένει εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου ἐπὶ 6 - 12 ὥρας πρὸς ἀποπεράτωσιν τῆς ἀντιδράσεως.

Τὸ προκύπτον διαυγὲς ἐγχρωμον διάλυμα τῆς ἀντιδράσεως ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως τοῦ ἀποβαλλομένου ὀξικοῦ μολύβδου. Τὸ ληφθὲν διάλυμα τοῦ μεθυλενοχλωριδίου κατεργάζεται δι' ἀναταράξεως μὲ μικρὰν ποσότητα ὕδατος, ὅποτε ὁ ἀναλλοίωτος LTA ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφήν καστανοχρόου ἰζήματος διοξειδίου τοῦ μολύβδου (PbO_2). Τοῦτο ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως καὶ ἡ στιβάς τοῦ μεθυλενοχλωριδίου ἀποχωρίζομένη τῆς στιβάδος τοῦ ὕδατος, ἥτις καὶ ἀπορρίπτεται, πλύνεται δι' ὕδατικοῦ διαλύματος 10% ὀξίνου θειώδους νατρίου πρὸς ἀναγωγὴν τυχόν ἀναλοιώτου LTA. Ἀκολούθως πλύνεται δι' ὕδατικοῦ διαλύματος ἀνθρακικοῦ νατρίου 20% πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, τέλος δι' ὕδατος καὶ ξηραίνεται μὲ ἀνυδρον θεικὸν νάτριον.

Μετ' ἀποχρωματισμὸν διὰ ἐνεργοῦ ἀνθρακος καὶ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος τοῦ μεθυλενοχλωριδίου, τὰ λαμβανόμενα προϊόντα ὀξειδώσεως εἶναι ἀρκούντως καθαρὰ, ὥστε νὰ μὴ εἶναι ἀπαραίτητος ἡ περαιτέρω ἀνακρυστάλλωσις των.

Εἰς ὠρισμένας δοκιμαστικὰς ὀξειδώσεις, μὲ χρόνον ἀντιδράσεως 1 - 2 ὥρας, διεπιστώθη ὅτι αἱ ἀποδόσεις τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως οὐδεμίαν ὑφίστανται ἐλάττωσιν. Αὗται, ὡς καὶ ἐκ τοῦ πίνακος Δ ἐμφαίνεται, ἀνέρ-

χονται πολλάκις μέχρις 85% και είναι συνήθως διπλάσια των κατά την μέθοδον Stollé επιτυγχανομένων.

Παρασκευή και όξειδώσεις της βενζιλο-δισ-(π-βρωμο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XXXIX).

Δι' αντιδράσεως τολουολίου μετά τῆς μοριακῆς ενώσεως βρωμίου-διοξανίου⁵⁴ ($C_4H_8O_2Br_2$), λαμάνεται π-βρωμοτουλουόλιον⁵⁵ εἰς ἀπόδοσιν 45%, β.ζ. 180 - 185° (βιβλιογρ.⁵⁵ β.ζ. 182 - 184°). Τοῦτο ὀξειδοῦται περαιτέρω διὰ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου⁵⁶ πρὸς π-βρωμο-βενζοϊκὸν ὀξύ, σ.τ. 245-250° (βιβλιογρ.⁵⁷ σ.τ. 250 - 251°). Τὸ ὀξύ ἐστεροποιεῖται κατὰ τὴν κλασσικὴν μέθοδον ἐστεροποιήσεως διὰ κατεργασίας με περισσεῖαν μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς ὄξινον περιβάλλον. Ὁ σχηματισθεὶς π-βρωμο-βενζοϊκὸς μεθυλεσθῆρ, σ.τ. 77 - 79° (βιβλιογρ.⁵⁸ σ.τ. 81°), διὰ θερμάνσεως με ὑδρίτην ὑδραζίνης 98% ($NH_2NH_2 \cdot H_2O$) εἰς διάλυμα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, μετατρέπεται εἰς π-βρωμο-βενζοϋλο-υδραζίνην, σ.τ. 158 - 162°, δι' ἀνακρυστάλλωσεως ἐξ ἀραιωθεῖσης μεθανόλης (βιβλιογρ.⁵⁹ σ.τ. 164°).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλο-υδραζόνης XXXIX, κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται 0,022 mol (4,5g) π-βρωμο-βενζοϋλο-υδραζίνης μετὰ 0,01 mol (2,1g) βενζιλίου ἐντὸς 30 ml βουτανόλης. Ἐλήφθησαν 4,7g (78%) βενζιλο-δισ-(π-βρωμο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XXXIX), σ.τ. 253 - 257°. Διὰ κατεργασίας με ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ (3:2) τὸ σ.τ. ἀνέρχεται εἰς 265 - 267°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3165, 1655, 1585, 768 καὶ 713 cm^{-1} .

Δι' ὀξειδώσεως 0,004 mol (2,5g) τῆς βενζιλο-δισ-(π-βρωμο-βενζοϋλο)-υδραζόνης κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἐλήφθησαν 0,75g (30%) π-βρωμο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(π-βρωμο-βενζοϋλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (XLIX). Μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν ἐκ μίγματος μεθανόλης-χλωροφορμίου (1:2) σ.τ. 179 - 180°.

Υπολογ. διὰ $C_{28}H_{18}Br_2O_2N_4$:	C 55,83,	H 3,01,	N 9,30 %
Εὔρεθὲν	C 55,64,	H 3,00,	N 9,45 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 9 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος XLIX εἰς Nujol. Φάσματα UV καὶ NMR δὲν ἐλήφθησαν λόγῳ μικρᾶς διαλυτότητος τῆς ἐνώσεως.

Παρασκευὴ καὶ ὀξειδώσεις τῆς βενζιλο-δισ-(π-μεθοξυ-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XL).

Διὰ θερμάνσεως π-μεθοξυ-βενζοϊκοῦ μεθυλεστέρος⁶⁰, σ.τ. 43 - 45° (βιβλιογρ.⁶¹ σ.τ. 46 - 47°), μετὰ ὑδρίτου ὑδραζίνης 95% εἰς διάλυμα μεθανόλης, ἐλήφθη⁵⁹ π-μεθοξυ-βενζοϋλο-υδραζίνη, σ.τ. 130 - 134° (βιβλιογρ.⁶² σ.τ. 136°).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης, κατὰ τὴν μέθοδον Curtius-Stuvene, θερμαίνονται ἐπὶ 16 ὥρας 0,03 mol (6,2 g) βενζιλίου μετὰ 0,066 mol (11g) π-μεθοξυ-βενζοϋλο-υδραζίνης ἐντὸς κλειστοῦ σωλῆνος (Carius), εἰς θερμοκρασίαν 160°. Ἐλήφθησαν 9,6 g (58%) βενζιλο-δισ-(π-μεθοξυ-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XL). Διὰ πλύσεως μὲ ψυχρὸν διάλυμα μεθανόλης καὶ ἀκολούθως δι' αἰθέρος σ.τ. 206 - 208°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XL εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3205, 1665, 1250, 1025 καὶ 760 cm^{-1} .

Κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, δι' ὀξειδώσεως 0,012 mol (6 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XL, ἐλήφθησαν 0,8g (13%) π-μεθοξυ-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(π-μεθοξυ-βενζοϋλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (L). Διὰ ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μεθανόλης, σ.τ. 161 - 162°.

Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν 0,0083 mol (4,15 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XL διὰ τετραοξικοῦ μολύβδου (LTA) εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου, μετὰ παραμονὴν τοῦ διαλύματος ἀντιδράσεως ἐπὶ 2ωρον εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου, ἐλήφθησαν, ὡς καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, 0,5 g (12%) τοῦ ἐνολεστέρος τοῦ τύπου L, σ.τ. 161 - 163°. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος μεθυλενοχλωριδίου - μεθανόλης (1:2), σ.τ. 163 - 164°. Δι' αὐξήσεως τῆς διαρκείας ἀντιδράσεως μέχρις 24 ὥρων, ἡ ἀπόδοσις σχηματισμοῦ τοῦ ἐνολεστέρος δὲν μεταβάλλεται.

Ὑπολογ. διὰ $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$:	C 71,41,	H 4,80,	N 11,11 %
Εὕρεθὲν (δείγμα Stollé)	C 71,30,	H 4,99,	N 10,95 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 10 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου εἰς Nujol καὶ εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 1) τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως τοῦ φάσματος ὑπεριώδους τῆς ἐνώσεως L. Φάσμα NMR δὲν ἐλήφθη λόγῳ μικρᾶς διαλυτότητος εἰς δευτεριοχλωροφόρμιον.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ κ α ἰ ὀ ξ ε ἰ δ ω σ ι ς τ ῆ ς β ε ν ζ ι λ ο - δ ι ς -
(π - ν ι τ ρ ο - β ε ν ζ ο ὐ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLI).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLI, κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ἐντὸς διαλύματος 50 ml βουτανόλης, 0,015 mol (3 g) βενζιλίου μετὰ 0,033 mol (5,85 g) π-νιτρο-βενζοϋλο-υδραζίνης⁶³, σ.τ. 204 - 208° (βιβλιογρ⁶³. σ.τ. 210°). Ἐλήφθησαν 6,4 g (80%) τῆς βενζιλο-δισ-(π-νιτρο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLI). Δι' ἐπανειλημμένων πλύσεων μὲ θερμὸν διάλυμα μεθανόλης καὶ ἀκολούθως δι' αἰθέρος, σ.τ. 285 - 287°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLI εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3130, 1660, 1595, 1545, 1345 καὶ 760 cm^{-1} .

Κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, δι' ὀξειδώσεως 0,004 mol (2 g) τῆς βενζιλο-δισ-(π-νιτρο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLI), ἐλήφθησαν 0,5 g (25%) π-νιτρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(π-νιτρο-βενζοϋλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-

1,2,3-τριαζολίου (LI). Δι' ανακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος χλωροφορμίου - μεθανόλης (2:1), σ.τ. 175 - 176°.

Υπολογ. διὰ $C_{28}H_{18}N_6O_6$ C 62,92, H 3,39, N 15,73 %
Εύρεθὲν C 63,12, H 3,39, N 15,90 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 11 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LI εἰς Nujol. Λόγω τῆς μικρᾶς διαλυτότητος δὲν ἐλήφθη φάσμα NMR καὶ φάσμα ὑπεριώδους.

Παρασκευὴ καὶ ὀξειδώσεις τῆς μεθυλο-π-το-λουολο-γλυοξαλο-δισ-βενζοϋλοϋδραζόνης (XLII).

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν προπιουλο-χλωριδίου μετὰ τολουολίου, παρουσιᾶ τριχλωριούχου ἀργιλίου, λαμβάνεται⁶⁴ π-μεθυλο-προπιοφαινόνη, β.ζ. 220-225° (ἔνευ διορθώσεως) (βιβλιογ.⁶⁵ β.ζ. 238°), ἡ ὁποία διὰ ἀντιδράσεως μὲ νιτρώδη μεθυλεστέρα⁶⁶, ὅστις παρασκευάζεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως ἐκ μεθανόλης, νιτρώδους νατρίου καὶ θεικοῦ ὀξέος ἐντὸς διαλύματος αἰθέρος, δίδει ἰσονιτρωδο-π-μεθυλο-προπιοφαινόνη, σ.τ. 122 - 124° (βιβλιογρ.⁶⁷ σ.τ. 125°). Ἡ ἰσονιτρωδοκετόνη διὰ κατεργασίας μετὰ θεικοῦ ὀξέος 10% καὶ ἀποστάξεως μεθ' ὕδρατμῶν δίδει⁶⁸ μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξάλην, κίτρινον ἔλαιον β.ζ. 115 - 120°/5 mm Hg (βιβλιογρ.⁶⁹ β.ζ. 117-120°/5 mm Hg). Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως ταύτης δίδει κορυφὰς χαρακτηριστικὰς τῆς ὁμάδος -COCO- εἰς 1675 καὶ 1710 cm^{-1} .

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLII, κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 6 ὥρας ἐντὸς 60 ml διαλύματος βουτανόλης, 0,026 mol (3,6 g) βενζοϋλο-υδραζίνης μετὰ 0,012 mol (2 g) μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξάλης. Λαμβάνονται 3,6 g (72%) μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξαλο-δισ-βενζοϋλοϋδραζόνης (XLII). Διὰ πλύσεως μὲ μεθανόλην καὶ αἰθέρα, σ.τ. 227 - 229°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLII εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3175, 3050, 1665, 1605, 800 καὶ 780 cm^{-1} .

Κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, δι' ὀξειδώσεως 0,005 mol (2 g) τῆς μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξαλο-δισ-βενζοϋλοϋδραζόνης (XLII), ἐλήφθησαν 0,7 g (35%) βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-βενζοϋλαμινο-4(5)-μεθυλο-5(4)-π-τολουολο-1,2,3-τριαζολίου(LII). Δι' ανακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος χλωροφορμίου-μεθανόλης (1:5) σ.τ. 169 - 170°.

Υπολογ. διὰ $C_{24}H_{20}N_4O_2$ C 72,71, H 5,08, N 14,13 %
Εύρεθὲν C 72,44, H 5,09, N 14,41 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 12 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου εἰς Nujol καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 6 τὸ φάσμα NMR τῆς ἐνώσεως LII. Τὸ φάσμα ὑπεριώδους ταύτης εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην δίδει μέγιστον ἀπορροφήσεως εἰς 244 μm ($\epsilon = 33.800$) καὶ ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης εἰς 259 μm ($\epsilon = 29.700$), ἡ ὁποία μετὰ 10ωρον παραμονὴν τοῦ διαλύματος ἐξαφανίζεται.

Παρασκευή και όξειδώσεις τής μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξαλο-δισ-(π-χλωρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLIII).

Πρός παρασκευήν τής διβενζούλοϋδραζόνης XLIII, κατά την μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται υπό ανάδευσιν επί 6 ώρας έντός 50 ml διαλύματος βουτανόλης, 0,012 mol (2 g) μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξάλης και 0,026 mol (4,6 g) π-χλωρο-βενζούλο-υδραζίνης. Έλήφθησαν 5 g (86%) μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξαλο-δισ-(π-χλωρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLIII). Κατόπιν κατεργασίας διά θερμού διαλύματος μεθανόλης και άκολούθως δι' αϊθέρος, σ.τ. 260 - 262°. Τό φάσμα υπέρυθρου τής ένώσεως XLIII εις Nujol δίδει κορυφάς εις 3150, 1660, 1600, 790 και 755 cm^{-1} .

Κατά την μέθοδον Stollé, δι' όξειδώσεως 0,0043 mol (2 g) τής μεθυλο-π-τολουολο-γλυοξαλο-δισ-(π-χλωρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLIII), έλήφθησαν 0,9 g (45%) π-χλωρο-βενζοϊκού ένολεστέρος τού 1-(π-χλωρο-βενζούλο)-αμινο-4(5)-μεθυλο-5(4)-π-τολουολο-1,2,3-τριαζολίου (LIII). Δι' άνακρυσταλλώσεως έκ μίγματος μεθανόλης-γλωροφορμίου και άκολούθως διά βενζολίου, σ.τ. 186 - 187°.

Υπολογ. διά $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$:	C 61,94,	H 3,89,	N 12,04 %
Εύρεθόν	C 61,85,	H 3,93,	N 12,36 %

Εις τό διάγραμμα 13 δίδεται τό φάσμα υπέρυθρου τής ένώσεως LIII εις Nujol και εις τό διάγραμμα 8 τό φάσμα NMR ταύτης. Τό υπεριώδες φάσμα τής ένώσεως LIII εις αιθυλικήν άλκοόλην δίδει χαρακτηριστικόν μέγιστον άπορροφήσεως εις 250 mμ. Ό προσδιορισμός τής τιμής ε δέν έπετεύχθη λόγω βραδείας διαλύσεως ταύτης και συνεχούς μεταβολής τής συγκεντρώσεως τού διαλύματος κατά την παραμονήν.

Παρασκευή και όξειδώσεις τής μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξαλο-δισ-βενζούλοϋδραζόνης (XLIV).

Δι' άντιδράσεως προπιονυλοχλωριδίου μετά χλωροβενζολίου, παρουσία τριχλωριούχου άργιλίου⁶⁴, λαμβάνεται π-χλωρο-προπιοφαινόνη, σ.τ. 30-33° (βιβλιογρ.⁷⁰ σ.τ. 35 - 36°). Αύτη δι' άντιδράσεως με νιτρώδη μεθυλεστέρα⁶⁶, όστις παρασκευάζεται κατά την διάρκεια τής άντιδράσεως έκ μεθανόλης, νιτρώδους νατρίου και θεικού όξέος έντός διαλύματος αϊθέρος, δίδει α-ισονιτρωδο-π-χλωροπροπιοφαινόνη σ.τ. 112 - 114° (βιβλιογρ.⁷¹ σ.τ. 116 - 117°). Η ίσονιτρωδοκετόνη, διά κατεργασίας με 10% διάλυμα θεικού όξέος και άποστάξεως δι' ύδρατμών⁶⁸, δίδει μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλην, σ.τ. 32° (βιβλιογρ.⁷¹ σ.τ. 35 - 36°, βιβλιογρ.⁶⁹ β.ζ. 140 - 144°/20mm Hg). Τό φάσμα υπέρυθρου τής ένώσεως ταύτης εις Nujol δίδει κορυφάς εις 1725, 1690 cm^{-1} (-COCO-).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζουλοϋδραζόνης (XLIV), κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται 0,0137 mol (2,5 g) μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλης μετὰ 0,0286 mol (3,9 g) βενζουλο-υδραζίνης ἐντὸς 25 ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Ἐλήφθησαν 5,2 g (85%) μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλο-δισ-βενζουλοϋδραζόνης (XLIV). Διὰ πλύσεως μὲ μεθανόλην καὶ αἰθέραν, σ.τ. 263 - 265°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος XLIV δίδει κορυφὰς εἰς 3225, 3100, 1670, 1585, 800 καὶ 785 cm^{-1} .

Δι' ὀξειδώσεως, κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, 0,006 mol (2,5 g) τῆς μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλο-δισ-βενζουλοϋδραζόνης (XLIV) ἐλήφθησαν 1,1g (44%) βενζοϊκοῦ ἐνολεστερός τοῦ 1-βενζουλαμινο-4(5)-μεθυλο-5(4)-π-χλωροφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIV). Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος μεθανόλης - χλωροφορμίου σ.τ. 170 - 171°.

Ἵπολογ. διὰ $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_2$: C 66,26, H 4,11, N 13,44 %
 Εὐρεθὲν C 66,03, H 4,10, N 13,52 %.

Εἰς τὸ διάγραμμα 14 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος LIV εἰς Nujol, εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 11) τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως τοῦ ὑπεριώδους φάσματος καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 5 τὸ φάσμα NMR αὐτοῦ.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ καὶ ὀ ξ ε ἰ δ ῶ σ ι ς τ ῆ ς μ ε θ υ λ ο - π - χ λ ω ρ ο - φ α ι ν υ λ ο - γ λ υ ο ξ α λ ο - δ ι ς - (π ' - χ λ ω ρ ο - β ε ν ζ ο ὐ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLV).

Δι' ὀξειδώσεως π-χλωροτολουολίου⁵⁶ λαμβάνεται π-χλωροβενζοϊκὸν ὀξύ, σ.τ. 235° (ὑπὸ ἐξάχνωσιν) (βιβλιογρ.⁵⁶ σ.τ. 238 - 239°). Τοῦτο διὰ θερμάνσεως μὲ μεθυλικὴν ἀλκοόλην εἰς ὀξινὸν περιβάλλον, ἐστεροποιεῖται⁷² πρὸς π-χλωροβενζοϊκὸν μεθυλεστερά, σ.τ. 41 - 42° (βιβλιογρ.⁷³ σ.τ. 44°). Ὁ μεθυλεστήρ, θερμαίνόμενος ἐπὶ 5 ὥρας μετὰ ὑδρίτου ὑδραζίνης 95% ἐντὸς διαλύματος αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, μετατρέπεται⁵⁹ εἰς π-χλωρο-βενζουλο-υδραζίνην. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ὕδατος, σ.τ. 160 - 161° (βιβλιογρ.⁷⁴ σ.τ. 163°).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLV, κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 6 ὥρας, ἐντὸς διαλύματος αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, 0,029 mol (5 g) π-χλωρο-βενζουλο-υδραζίνης καὶ 0,0137 mol (2,5 g) μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλης. Ἐλήφθησαν 4,5 g (63 %) μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλο-δισ-(π'-χλωρο-βενζουλο)-υδραζόνης (XLV). Δι' ἐπανελημμένων πλύσεων μὲ μεθανόλην καὶ αἰθέρα, σ.τ. 282 - 285°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLV εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3220, 3120, 1663, 1540, 794 καὶ 757 cm^{-1} .

Δι' ὀξειδώσεως, κατὰ τὴν μέθοδον Stollé 0,004 mol (2 g) τῆς μεθυλο-π-χλωροφαινυλο-γλυοξάλο-δισ-(π'-χλωρο-βενζουλο)-υδραζόνης (XLV), ἐλήφθησαν 1,2 g (60%) π'-χλωρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστερός τοῦ 1 - (π'-χλωρο-

βενζούλο-αμινο-4(5)-μεθυλο-5(4) - π-χλωροφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LV).
Δι' ανακρυσταλλώσεως ἐκ χλωροφορμίου σ.τ. 187 - 188°.

Υπολογ. διὰ $C_{23}H_{15}Cl_3N_4O_2$:	C 56,87,	H 3,11,	N 11,53 %
Εύρεθὲν	C 56,77,	H 3,19,	N 11,31 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 15 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος LV εἰς Nujol, εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 6) τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως τοῦ ὑπεριώδους φάσματος καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 7 τὸ φάσμα NMR αὐτοῦ.

Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLV, κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἐλήφθησαν ἐπίσης 0,1g (5%), λευκοῦ κρυσταλλικοῦ σώματος. Δι' ανακρυσταλλώσεως ἀπὸ μίγμα μεθανόλης - χλωροφορμίου σ.τ. 141 - 143°. Εἰς τοῦτο, βάσει τῶν κάτωθι παρεχομένων πειραματικῶν δεδομένων, μετ' ἐπιφυλάξεως, ἀποδίδεται ἡ σύνταξις τοῦ π'-χλωρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστερόσ τοῦ 1-(π'-χλωρο-βενζούλο)-αμινο-4(5)-μεθυλο-5(4)-π-χλωροφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LV).

Υπολογ. διὰ $C_{23}H_{15}Cl_3N_4O_2$:	C 56,87,	H 3,11 %
Εύρεθὲν	C 57,30,	H 2,96 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 27 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος τούτου εἰς Nujol. Τὸ ὑπεριώδες φάσμα εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην δίδει μέγιστον ἀπορροφήσεως εἰς 250 μμ ($\epsilon=35.200$) καὶ ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης εἰς 285 μμ. Τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως εἰς 250 μμ, κατὰ τὴν παραμονὴν, μετατοπίζεται εἰς 239 μμ. Φάσμα NMR δὲν ἐλήφθη, ἐλλείψει ἐπαρκοῦς ποσότητος τούτου.

Π α ρ α σ κ ε υ ἡ κ α ἰ ὀ ξ ε ἰ δ ω σ ι ς τ ῆ ς φ α ι ν υ λ ο - γ λ υ ο -
ξ α λ ο - δ ι ς - (π - χ λ ω ρ ο - β ε ν ζ ο ὕ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLVI).

Ἄκετοφαινόνη ὀξειδοῦται διὰ θερμάνσεως μετ' SeO_2 ἐντὸς διαλύματος διοξανίου⁷⁵ καὶ δίδει φαινυλογλυοξάλην, β.ζ. 93 - 97°/20mm Hg (βιβλιογρ.⁷⁵ β.ζ. 95 - 97°/25mm Hg).

Κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, 0,039 mol (5,3 g) φαινυλογλυοξάλης καὶ 0,088 mol (14,8 g) π-χλωροβενζούλο-υδραζίνης θερμαίνονται, ἐπὶ 6 ὥρας ὑπὸ ἀνάδευσιν, ἐντὸς διαλύματος 80 ml βουτανόλης. Ἐλήφθησαν 12 g (72 %) φαινυλο-γλυοξαλο-δις-(π-χλωρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLVI). Κιτρινοπράσινον κρυσταλλικὸν σῶμα εὐπαθὲς εἰς τὸν ἀέρα. Μετὰ κατεργασίαν διὰ μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ πλύσιν δι' αἰθέρος, σ.τ. 223 - 226°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLVI εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3170, 1665, 1595 καὶ 758 cm^{-1} .

Δι' ὀξειδώσεως, κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, 0,0068 mol (3 g) τῆς φαινυλο-γλυοξαλο-δις-(π-χλωρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLVI), ἐλήφθη 1 g (33%) π-χλωρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστερόσ τοῦ 1-(π-χλωρο-βενζούλο)-αμινο-4(5)-

φαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVI). Δι' επανειλημμένων ανακρυσταλλώσεων ἐκ μίγματος χλωροφορμίου - μεθανόλης (1:5) καὶ τελικῶς ἐκ βενζολίου, σ.τ. 160 - 161°. Τὸ μίγμα πήγνυται εἰς 165° καὶ ἐπανατήκεται εἰς 228 - 232°, πιθανῶς λόγῳ ἰσομερειώσεως πρὸς τὸ ἀντίστοιχον 1-δισ-(π-χλωρο-βενζούλο)-αμινο-4(5)-φαινυλο-1,2,3-τριαζόλιον.

Δι' ὀξειδώσεως 0,0023 mol (1 g) τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVI μὲ τετραοξικόν μόλυβδον, εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου, μετὰ 24ωρον παραμονὴν τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου, ἐλήφθησαν, ὁμοίως ὡς καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, 0,8 g (80%) τοῦ σώματος LVI, σ.τ. 161 - 163°. Δι' ανακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος μεθανόλης μεθυλενοχλωριδίου (2:1) οὐδεμία μεταβολὴ τοῦ σημείου τήξεως διεπιστώθη. Τὰ δύο προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVI, διὰ LTA καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἀποδεικνύονται ὅμοια διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου καὶ διὰ τοῦ μικτοῦ σημείου τήξεως τούτων.

Υπολογ. διὰ $C_{22}H_{14}Cl_2N_4O_2$: C 60,42, H 3,23, N 12,81%

Εὑρεθέν (δείγμα LTA) C 60,02, H 3,09, N 12,65%.

Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος LVI εἰς Nujol, καὶ εἰς τὸ πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 5) τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως τοῦ φάσματος ὑπεριώδους τούτου.

Τὸ φάσμα NMR τῆς ἐνώσεως LVI δίδει πολύπλοκον κορυφὴν εἰς τὴν περιοχὴν συντονισμοῦ τῶν ἀρωματικῶν πρωτονίων, μὲ κέντρον τῆς πολυπλόκου κορυφῆς εἰς 2,3 τ.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ κ α ἰ ὀ ξ ε ἰ δ ῶ σ ι ς τ ῆ ς β ε ν ζ ἰ λ ο - δ ι ς - (ο - τ ο λ ο υ σ υ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLVIIA).

ο-Τολουϊκὸν ὀξύ, δι' ἐστεροποιήσεως δίδει ο-τολουϊκὸν μεθυλεστέρα⁷², β.ζ. 209 - 212° (βιβλιογρ.⁷⁶ β.ζ. 213°). Ὁ ἐσθῆρ, διὰ θερμάνσεως μὲ ὑδρίτην ὕδραζίνης 95%, δίδει⁵⁹ ο-μεθυλο-βενζούλο-υδραζίνην, σ.τ. 121 - 123° (βιβλιογρ.⁷⁷ σ.τ. 124°).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIA, κατὰ τὴν μέθοδον Curtius - Struve, ἐντὸς κλειστοῦ σωλῆνος, θερμαίνονται ἐπὶ 12 ὥρας εἰς 150°, 0,015 mol (3,2 g) βενζιλίου, μετὰ 0,033 mol (5 g) ο-μεθυλο-βενζούλο-υδραζίνης. Ἡ διυδραζόνη εἶναι σχετικῶς διαλυτὴ εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην καὶ αἰθέρα, δι' ὅ, πρὸς καθαρισμόν, τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως πλύνεται διὰ ψυχρῶν διαλυμάτων τῶν ἐν λόγῳ διαλυτῶν. Ἐλήφθησαν 3,7 g (47%) βενζιλο-δισ-(ο-τολουυλο)-υδραζόνης (XLVIIA), σ.τ. 177 - 180°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLVIIA εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3200, 1680, 1615 καὶ 768 cm^{-1} .

Κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, δι' ὀξειδώσεως 0,0064 mol (3 g) τῆς βενζι-

λο-δισ-(ο-τολουυλο)-υδραζόνης (XLVIIA), ἐλήφθησαν 0,15g (5%) ο-τολουϊκού ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο-τολουυλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIIA) καὶ 0,3 g (13%), 1-(ο-τολουυλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIIIA). Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μεθυλικῆς ἀλκοόλης τοῦ ἐνολεστέρος LVIIA, σ.τ. 134 - 135°.

Ἵπολογ. διὰ $C_{30}H_{24}N_4O_2$: C 76,25, H 5,12, N 11,86 %
 Εὐρεθὲν (δείγμα LTA) C 76,37, H 4,93, N 11,79 %.

Εἰς τὸ διάγραμμα 17 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LVIIA εἰς Nujol καὶ εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀριθμ. 10) τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως τοῦ φάσματος ὑπεριώδους ταύτης.

Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μεθυλικῆς ἀλκοόλης τῆς ἐνώσεως 1-(ο-τολουυλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIIIA), σ.τ. 223 - 224°.

Ἵπολογ. διὰ $C_{22}H_{18}N_4O$: C 74,55, H 5,12, N 15,81 %
 Εὐρεθὲν (δείγμα Stollé), C 74,24, H 5,07, N 15,80 %.

Εἰς τὸ διάγραμμα 18 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LVIIIA εἰς Nujol. Τὸ φάσμα ὑπεριώδους ταύτης εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην δίδει ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης εἰς 245 μμ ($\epsilon \sim 20.000$), λόγω βραδείας διαλύσεως.

Δι' ὀξειδώσεως 0,0015 mol (0,7 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης, XLVIIA, διὰ τετραοξικὸν μολύβδου, ἐλήφθησαν 0,35 g (50%) ο-τολουϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο-τολουυλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIIA), σ.τ. 134 - 135°.

Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μεθυλικῆς ἀλκοόλης, τὸ σημεῖον τήξεως δὲν μεταβάλλεται.

Οἱ δύο ἐνολεστέρες, οἱ ὁποῖοι παρεσκευάσθησαν δι' ὀξειδώσεως μὲ LTA καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἀποδεικνύονται ὅμοιοι, τόσον διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου, ὅσον καὶ διὰ τοῦ μικτοῦ σημείου τήξεως αὐτῶν.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ καὶ ὀ ξ ε ἰ δ ω σ ι ς τ ῆ ς β ε ν ζ ι λ ο - δ ι ς - (ο - χ λ ω ρ ο - β ε ν ζ ο ὐ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLVIIB).

ο-Χλωρο-τουλουόλιον, δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου⁷⁸, ὀξειδοῦται πρὸ ο-χλωρο-βενζοϊκὸν ὀξύ, σ.τ. 137 - 138° (βιβλιογρ.⁷⁹ σ.τ. 140°). Τὸ ὀξύ, διὰ θερμάνσεως μὲ περίσσειαν μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς ἔξινον περιβάλλον, ἐστεροποιεῖται πρὸς ο-χλωρο-βενζοϊκὸν μεθυλεστέρα, β.ζ. 228 - 232° (βιβλιογρ.⁸⁰ β.ζ. 229 - 230°). Ὁ ἐσθῆρ, διὰ θερμάνσεως μὲ ὑδρίτην ὑδραζίνης 95% ἐντὸς διαλύματος ἀλκοόλης, δίδει⁸⁰ ο-χλωρο-βενζοϋλο-υδραζίνην σ.τ. 111 - 113° (βιβλιογρ.⁸¹ σ.τ. 109 - 110°).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIB, ἐχρησιμοποιήθησαν ἀμφότεραι αἱ μέθοδοι παρασκευῆς διυδραζονῶν.

Κατά τήν μέθοδον Curtius - Struve, θερμαίνονται ἐπὶ 15 ὥρας, ἐντὸς κλειστοῦ σωλῆνος εἰς θερμοκρασίαν 145 - 150°, 0,047 mol (10 g) βενζιλίου μετὰ 0,105 mol (18 g) ο-χλωρο-βενζοῦλο-υδραζίνης. Ἐλήφθησαν 8 g (32%) βενζιλο-δισ-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-υδραζόνης (XLVIII). Διὰ πλύσεως μὲ μεθανόλην καὶ αἰθέρα, ἡ ἔνωσις παρουσιάζει χαρακτηριστικὸν διπλοῦν σημεῖον τήξεως εἰς 203 - 205° καὶ 213 - 218°. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ χλωροφορμίου σ.τ. 218 - 220°.

Κατά τήν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 6 ὥρας, ἐντὸς 60 ml βουτανόλης, 0,047 mol (10 g) βενζιλίου μετὰ 0,106 mol (18,3 g) ο-χλωρο-βενζοῦλο-υδραζίνης.

Ὅμοίως ὡς ἄνω ἐλήφθησαν 10 g (39%) τῆς διβενζοῦλοὑδραζόνης XLVIII, μὲ τὸ χαρακτηριστικὸν διπλοῦν σημεῖον τήξεως (203 - 205° καὶ 215 - 220°), μετὰ πλύσιν διὰ μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ χλωροφορμίου, σ.τ. 220 - 222°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLVIII εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3200, 3100, 1665, 1580, 773, 762 καὶ 753 cm^{-1} .

Κατά τήν μέθοδον Stollé δι' ὀξειδώσεως 0,0146 mol (7,5 g) τῆς βενζιλο-δισ-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-υδραζόνης, ἐλήφθησαν 0,55 g (7,5%) ο-χλωρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIII) καὶ 0,25 g (4,3%) 1-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIII).

Δι' ἀνακρυσταλλώσεως τοῦ ἐνολεστέρος LVIII ἐκ μεθανόλης σ.τ. 118-119°.

Ἰσολογ. διὰ $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C 65,50, H 3,53, N 10,91 %
Εὐρεθὲν C 65,42, H 3,45, N 11,05 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 19 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LVIII εἰς Nujol καὶ εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 2) τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως ταύτης εἰς διάλυμα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης.

Δι' ἀνακρυσταλλώσεως τοῦ 1-(ο-χλωρο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIII) ἐκ μεθανόλης, σ.τ. 231 - 232°.

Ἰσολογ. διὰ $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}$: C 67,29, H 4,03, N 14,95 %
Εὐρεθὲν C 66,84, H 4,07, N 15,16 %

Εἰς τὸ διάγραμμα 20 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LVIII εἰς Nujol. Τὸ ὑπεριῶδες φάσμα ταύτης εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην δίδει ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης εἰς 250 μm ($\epsilon=22.000$).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ καὶ ὀ ξ ε ἰ δ ω σ ι ς τ ῆ ς β ε ν ζ ι λ ο - δ ι ς - (ο - β ρ ω μ ο - β ε ν ζ ο ῦ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς. (XLVIII).

ο-Τολουϊδίνη διαζωτοῦται μὲ νιτρῶδες νάτριο καὶ ὑδροβρωμικὸν ὄξυ

καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Gattermann παρουσίᾳ κόνεως χαλκοῦ διασπᾶται⁸² πρὸς ο-βρωμο-τολουόλιον, β.ζ. 176 - 180° (βιβλιογρ.⁸² β.ζ. 178 - 181°). Τοῦτο διὰ ὀξειδώσεως διὰ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου δίδει⁵⁶ ο-βρωμο-βενζοϊκὸν ὄξύ σ.τ. 146 - 148° (βιβλιογρ.⁸³ σ.τ. 149°). Τὸ ὄξύ δι' ἐστεροποιήσεως⁷² μὲ μεθανόλην δίδει ο-βρωμο-βενζοϊκὸν μεθυλεστέρα σ.ζ. 240 - 243° (βιβλιογρ.⁸⁴ σ.ζ. 244°). Ὁ ἐστὴρ διὰ θερμάνσεως μετὰ ὑδρίτου ὑδραζίνης ἐντὸς διαλύματος μεθανόλης δίδει⁵⁹ ο-βρωμο-βενζοῦλο-υδραζίνην σ.τ. 149 - 151° (βιβλιογρ.⁸⁵ σ.τ. 153°).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοῦλο-υδραζόνης XLVIII, κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 6 ὥρας εἰς διάλυμα 40 ml βουτανόλης, 0,0145 mol (3 g) βενζιλίου μετὰ 0,030 mol (6,7 g) ο-βρωμο-βενζοῦλο-υδραζίνης. Ἐλήφθησαν 6,3 g (71%) βενζιλο-δισ-(ο-βρωμο-βενζοῦλο)-υδραζόνης (XLVIII). Διὰ πλύσεως μὲ μεθανόλην καὶ αἰθέρα, σ.τ. 198 - 200°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLVIII εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3150, 1670, 1595, 770 καὶ 758 cm^{-1} .

Κατὰ τὴν μέθοδον Stollé δι' ὀξειδώσεως 0,0115 mol (7 g) τῆς βενζιλο-δισ-(ο-βρωμο-βενζοῦλο)-υδραζόνης (XLVIII), ἐλήφθησαν 1,5 g (21%) ο-βρωμο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο-βρωμο-βενζοῦλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIII), σ.τ. 128 - 130°. Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος μεθανόλης - αἰθέρος σ.τ. 131 - 132°.

Ὑπολογ. διὰ $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$:	C 55,83,	H 3,01,	N 9,30%
Εὐρεθὲν	C 55,56,	H 3,04,	N 9,40%.

Δι' ὀξειδώσεως 0,00166 mol (1 g) τῆς διβενζοῦλο-υδραζόνης XLVIII μὲ τετραοξικὸν μόλυβδον ἐντὸς διαλύματος μεθυλενοχλωριδίου, μετὰ 12 ὡρον παραμονὴν τοῦ διαλύματος ἀντιδράσεως, ἐλήφθησαν 0,45 g (45%) τοῦ ἐνολεστέρος LVIII. Μετὰ κατεργασίαν τοῦ διαλύματος τοῦ μεθυλενοχλωριδίου τῆς ἀντιδράσεως διὰ ἐνεργοῦ ἀνθρακος, σ.τ. 130 - 131°.

Τὰ δύο προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς διβενζοῦλο-υδραζόνης XLVIII, διὰ LTA καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἀποδεικνύονται ὅμοια τόσον διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου, ὅσον καὶ διὰ τοῦ μικτοῦ σ.τ. τούτων.

Εἰς τὸ διάγραμμα 21 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LVIII εἰς Nujol καὶ εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 3) τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως ταύτης εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην. Τὸ φάσμα NMR τῆς ἐνώσεως LVIII χαρακτηρίζεται ἀπὸ πολὺπλοκον κορυφὴν εἰς τὴν περιοχὴν συντονισμοῦ τῶν ἀρωματικῶν πρωτονίων. Τὸ κέντρον τῆς κορυφῆς ταύτης εὐρίσκεται εἰς 2,5 τ.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ κ αὶ ὀ ξ εῖ δ ω σ ι ς τ ῆ ς β ε ν ζ ι λ ο - δ ι ς - (ο ι ω δ ο - β ε ν ζ ο ῦ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLVIII).

Ἀνθρανιλικὸν ὄξύ, εἰς ὄξινον δι' ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος διάλυμα, διαζωτοῦται καὶ τὸ προκύπτον διαζωνιακὸν ἄλας διασπᾶται⁸⁶, διὰ θερμάνσεως

έντος όξίνου διαλύματος ίωδιούχου καλίου πρός ο-ιωδο-βενζοϊκόν όξύ, σ.τ. 157 - 159° (άπό άραιάν μεθανόλην) (βιβλιογρ.⁸⁷ σ.τ. 162°). Τό όξύ διά θερμάνσεως μέ περίσσειαν μεθυλικής άλκοόλης εις όξινον διά θεικοϋ όξέος περιβάλλον, δίδει ο-ιωδο-βενζοϊκόν μεθυλεστέρα, β.ζ. 150 - 154°/20mm Hg (βιβλιογρ.⁸⁸ 145 - 146°/16mm Hg).

Διά τήν παρασκευήν τής ο-ιωδο-βενζοϋλο-υδραζίνης, θερμαίνονται έπί 20', διά γυμνής φλογός, 8 g ο-ιωδο-βενζοϊκοϋ μεθυλεστέρος και 8 ml ύδατικής ύδραζίνης. Διά πλύσεως μέ ψυχρόν διάλυμα μεθανόλης και αιθέρος έλήφθησαν 5 g (62%), σ.τ. 175 - 183°. Δι' άνακρυσταλλώσεως έκ μίγματος χλωροφορμίου (δυσδιάλυτον)-μεθανόλης (1:1), σ.τ. 185 - 187°. Τό φάσμα ύπερύθρου δίδει κορυφάς εις 3260, 1645, 1580, 1500, 747, και 637 cm⁻¹.

Πρός παρασκευήν τής διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIII, κατά τήν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται έπί 8 ώρας εις 60 ml βουτανόλης, 0,02 mol (4,2 g) βενζιλίου, μετά 0,042 mol (11,2 g) ο-ιωδο-βενζοϋλο-υδραζίνης. Έλήφθησαν 5,2 g (35%) βενζιλο-δισ-(ο-ιωδο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLVIII). Διά πλύσεως μέ μίγμα μεθανόλης - χλωροφορμίου (1:10) σ.τ. 195 - 198°. Τό φάσμα ύπερύθρου τής ένώσεως XLVIII δίδει κορυφάς εις 3189, 1675, 1580, και 740 cm⁻¹.

Κατά τήν μέθοδον Stollé, δι' όξειδώσεως 0,007 mol (5 g) τής βενζιλο-δισ-(ο-ιωδο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLVIII), έλήφθησαν 1,05 g (21%) ο-ιωδο-βενζοϊκοϋ ένολεστέρος τοϋ 1-(ο-ιωδο-βενζοϋλο)-αμινο-4,5-διφαι-νυλο-1,2,3-τριαζολίου (LVIII), κίτρινον σωμα σ.τ. 158 - 159°. Δι' άνακρυσταλλώσεως έκ μίγματος μεθανόλης-μεθυλενοχλωριδίου (9:1), σ.τ. 160-161°.

Υπολογ. διά C₂₈H₁₈I₂N₄O₂: C 48,30, H 2,61, N 8,05%

Εύρεθέν (δειγμα Stollé) C 47,95, H 2,68, N 8,05%.

Δι' όξειδώσεως 0,0007 mol (0,5 g) τής διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIII διά τετραοξικοϋ μολύβδου, μέ διάρκειαν άντιδράσεως 1 ώραν, έλήφθησαν 0,22 g (44%) τοϋ ένολεστέρος LVIII, κιτρίνου σώματος σ.τ. 151 - 154°. Δι' άνακρυσταλλώσεως έκ μίγματος μεθανόλης - μεθυλενοχλωριδίου (9:1), σ.τ. 161 - 162°.

Τά δύο προϊόντα όξειδώσεως τής διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIII διά LTA και κατά τήν μέθοδον Stollé, άποδεικνύονται όμοια διά τών φασμάτων ύπερύθρου και διά τοϋ μικτοϋ σημείου τήξεως τούτων.

Εις τό διάγραμμα 22 δίδεται τό φάσμα ύπερύθρου τής ένώσεως LVIII και εις τόν πίνακα Γ (αϋξ. άρ. 4) τό μέγιστον άπορροφήσεως τοϋ υπεριώ-δους φάσματος ταύτης εις αιθυλικήν άλκοόλην.

Τό φάσμα NMR τής ένώσεως LVIII δίδει, εις τήν περιοχήν συντονι-σμοϋ τών άρωματικών πρωτονίων, πολύπλοκον κορυφήν, τό κέντρον τής όποίας εύρίσκεται εις 2,62 τ.

Παρασκευή και όξειδώσεις τής βενζιλο-δισ-(ο-νιτρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLVIIIE).

Πρός παρασκευήν τής διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIIE χρησιμοποιείται ο-νιτρο-βενζούλο-υδραζίνη έμπορίου (Th. Shuchardt - München), σ.τ. 112 - 118° (βιβλιογρ.⁸⁹ σ.τ. 123°).

Κατά τήν μέθοδον Curtius - Struve, έντός κλειστοϋ σωλῆνος, θερμαίνοντα, επί 16 ώρας είς θερμοκρασίαν 160°, 0,03 mol (6,3 g) βενζιλίου μετά 0,065 mol (11,9 g) ο-νιτρο-βενζούλο-υδραζίνης. Έλήφθησαν 15,5 g (άπόδοσις σχεδόν θεωρητική) βενζιλο-δισ-(ο-νιτρο-βενζούλο)-υδραζόνης (XLVIIIE). Δι' επανειλημμένων πλύσεων με μεθανόλην, άκετόνην και χλωροφόρμιον, σ.τ. 283 - 286°. Διά κατεργασίας με άραιόν διάλυμα υδροχλωρικού όξέος, σ.τ. 287 - 288°. Τό φάσμα υπέρυθρου τής ένώσεως XLVIIIE είς Nujol, δίδει κορυφάς είς 3300, 1700, 1570, 1535, 1323, 760 και 737 cm⁻¹.

Έπανειλημμένοι άπόπειραι όξειδώσεως μεγάλων ποσοτήτων τής διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIIE κατά τήν μέθοδον Stollé δέον όπως θεωρηθοϋν άποτυχοϋσαι. Είς μίαν τών χρωματογραφικών αναλύσεων επί στήλης έλήφθη 0,1 g (άπόδ. 1%) κρυσταλλικού ύποκιτρίνου σώματος σ.τ. 200 - 210°. Τά πειραματικά δεδομένα συμφωνοϋν με τήν σύνταξιν τοϋ 1-(ο-νιτρο-βενζούλο)-αμινο-4,5-διφαινυλο-1,2,3-τριαζολίου LVIIIIE. Δι' άνακρυσταλλώσεως έκ μεθανόλης έλήφθησαν 0,06 g σ.τ. 216 - 217°.

Υπολογ. διά C ₂₈ H ₁₅ O ₃ N ₅ :	C 65,45,	H 3,92
Εϋρεθέν	C 66,07,	H 3,89.

Άνάλυσις άζώτου δέν έγένετο έλλείψει έπαρκοϋς ποσότητος.

Είς τό διάγραμμα 28 δίδεται τό φάσμα υπέρυθρου τής ένώσεως LVIIIIE είς Nujol. Τό ληφθέν φάσμα μαζών συμφωνεί με τήν σύνταξιν τοϋ τύπου LVIIIIE.

Κατά τήν όξειδωσιν 0,0019 mol (1 g) τής διβενζουλο-υδραζόνης XLVIIIE διά LTA είς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου επί 18 ώρας, έλήφθησαν 0,8 g (80%) ύποκιτρίνου κρυσταλλικού σώματος άγνώστου συντάξεως. Δι' άνακρυσταλλώσεως άπό μίγμα μεθανόλης - μεθυλενοχλωριδίου σ.τ. 162°.

Κατά τήν στοιχειακήν άνάλυσιν τής έν λόγω ένώσεως εύρέθησαν: C 62,35, H 3,34, N 15,74%. Τό φάσμα υπέρυθρου τής ένώσεως ταύτης είς Nujol δίδει κορυφάς είς 1775, 1635, 1540, 1350, 1230, 1005, 795 και 745 cm⁻¹.

Παρασκευή και όξειδώσεις τής διακετυλο-δισ-(π-μεθοξυ-βενζούλο)-υδραζόνης.

Διά τήν παρασκευήν τής διβενζουλοϋδραζόνης κατά τήν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ύπό άνάδευσιν επί 8 ώρας, έντός διαλύματος

40 ml βουτανόλης, 0,015 mol (1,3 g) διακετυλίου μετά 0,033 mol (5,74 g) π-μεθυξυ-βενζοϋλο-υδραζίνης. Ἐλήφθησαν 4,5 g (74%) διακέτυλο-δισ-(π-μεθοξυ-βενζοϋλο)-υδραζίνης, σ.τ. 296 - 298° μετά πλύσιν διὰ μεθανόλης. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου δίδει κορυφὰς εἰς 3310, 1665, 1615 cm^{-1} .

Δι' ὀξειδώσεως 0,012 mol (4,5 g) τῆς διακετυλο-δισ-(π-μεθοξυ-βενζοϋλο)-υδραζίνης κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἐλήφθησαν 0,9 g (20%) π-μεθοξυ-βενζοϊκοῦ ἑνολεστέρος τοῦ 1-(π-μεθοξυ-βενζοϋλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (XCB). Κατόπιν ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μεθανόλης, σ.τ. 123 - 124°.

Ἵπολογ. διὰ $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$: C 63,15, H 5,30, N 14,73%
 Εὐρεθὲν C 62,78, H 5,25, N 14,80%.

Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 1740, 1610, 1250, 1235, 1018, 1000 καὶ 750 cm^{-1} .

Τὸ ληφθὲν φάσμα μαζῶν συμφωνεῖ μὲ τὴν σύνταξιν τοῦ ἑνολεστέρος τοῦ τύπου XCB.

Πα ρ α σ κ ε υ ῆ καὶ ὀ ξ εῖ δ ω σ ι ς τ ῆ ς δ ι α κ ε τ υ λ ο - δ ι ς - (ο - τ ο λ ο υ ς υ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLVIII).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζίνης XLVIII, κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 2 ὥρας, ἐντὸς διαλύματος 40 ml προπανόλης, 0,013 mol (1,1 g) διακετυλίου μετά 0,028 mol (4,2 g) ο-μεθυλο-βενζοϋλο-υδραζίνης. Ἐλήφθησαν 2,7 g (60%) διακετυλο-δισ-(ο-τολουϋλο)-υδραζίνης (XLVIII). Διὰ πλύσεως μὲ αἰθέρα, σ.τ. 284 - 287°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLVIII εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3150, 1663, 1590 καὶ 750 cm^{-1} .

Κατὰ τὴν μέθοδον StoPé, δι' ὀξειδώσεως 0,006 mol (2,1 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζίνης XLVIII, ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν ~1% λευκὸν κρυσταλλικὸν σῶμα σ.τ. 73 - 75°.

Δι' ὀξειδώσεως 0,0023 mol (0,8 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζίνης XLVIII διὰ LTA ἐντὸς διαλύματος μεθυλενοχλωριδίου ἐπὶ 12 ὥρας, ἐλήφθησαν 0,1 g (12%) ο-τολουϊκοῦ ἑνολεστέρος τοῦ 1-(ο-τολουϋλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIX). Διὰ κατεργασίας τοῦ διαλύματος ἀντιδράσεως τοῦ μεθυλενοχλωριδίου μὲ ἐνεργὸ ἄνθρακα, σ.τ. 76 - 78°.

Ἵπολογ. διὰ $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$: C 68,95, H 5,79, N 16,08%
 Εὐρεθὲν (δείγμα LTA) C 68,66, H 5,94, N 16,02%.

Εἰς τὸ διάγραμμα 23 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως LIX εἰς Nujol, εἰς τὸ διάγραμμα 4 τὸ φάσμα NMR εἰς δευτεριοχλωροφόρμιον καὶ εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 7) τὰ μέγιστα τοῦ υπεριώδους φάσματος τῆς ἐνώσεως ταύτης εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην.

Τὰ δύο προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIIΑ διὰ LTA καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, ἀποδεικνύονται ὅμοια διὰ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου τούτων.

Παρασκευὴ καὶ ὀξειδώσεις τῆς διακετυλο-δισ-(ο-χλωρο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLVIIIΒ).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIIΒ κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 3 ὥρας, ἐντὸς διαλύματος προπανόλης 0,05 mol (4,3 g) διακετυλίου μετὰ 0,11 mol (18,7 g), ο-χλωρο-βενζοϋλο-υδραζίνης. Ἐλήφθησαν 14,1 g (74%) διακετυλο-δισ-(ο-χλωρο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLVIIIΒ). Δι' ἐπανειλημμένων πλύσεων μὲ μεθανόλην, σ.τ. 300 - 303°. Διὰ κατεργασίας μὲ ἀραιὸν ὕδροχλωρικὸν ὄξύ, σ.τ. 306 - 307°. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως XLVIIIΒ εἰς Nujol δίδει κορυφὰς 3220, 3120, 1675, 777, 752 cm⁻¹.

Κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, δι' ὀξειδώσεως 0,01 mol (3,9 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIIΒ, ἐλήφθησαν 0,9 g (23%) ο-χλωρο-βενζοϊκοῦ ἐνολεστέρος τοῦ 1-(ο-χλωρο-βενζοϋλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIXB). Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μεθανόλης σ.τ. 107 - 108°.

Ὑπολογ. διὰ C₁₈H₁₄Cl₂N₄O₂ : C 55,53, H 3,63, N 14,39%
Εὐρεθὲν (δείγμα Stollé καὶ LTA). C 55,45, H 3,74, N 14,11%.

Δι' ὀξειδώσεως 0,005 mol (1,95 g) τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIIΒ, εἰς διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου ἐπὶ 2 ὥρας, μὲ LTA, ἐλήφθη ὁμοίως 1 g (55%) τοῦ ἐνολεστέρος LIXB. Διὰ κατεργασίας τοῦ διαλύματος ἀντιδράσεως τοῦ μεθυλενοχλωριδίου μὲ ἐνεργὸν ἄνθρακα σ.τ. 109 - 110°. Εἰς τὸ διάγραμμα 24 δίδεται τὸ φάσμα IR τῆς ἐνώσεως LIXB εἰς Nujol καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 1 τὸ φάσμα NMR ταύτης. Τὸ φάσμα ὑπεριώδους τῆς ἐνώσεως LIXB εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην δίδει ἀλλαγὴν κλίσεως τῆς καμπύλης εἰς 240 mμ (ε=15.200) καὶ εἰς 277 mμ (ε=7.600).

Τὰ δύο προϊόντα ὀξειδώσεως τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIIΒ διὰ LTA καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Stollé ταυτοποιοῦνται διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου καὶ διὰ τοῦ μικτοῦ σημείου τήξεως τούτων.

Παρασκευὴ καὶ ὀξειδώσεις τῆς διακετυλο-δισ-(ο-βρωμο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLVIIIΓ).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζοϋλοϋδραζόνης XLVIIIΓ κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 4 ὥρας, ἐντὸς διαλύματος προπανόλης 0,025 mol (2,15 g) διακετυλίου μετὰ 0,055 mol (11,8 g) ο-βρωμο-βενζοϋλο-υδραζίνης. Ἐλήφθησαν 8,3 g (82%) διακετυλο-δισ-(ο-βρωμο-βενζοϋλο)-υδραζόνης (XLVIIIΓ). Διὰ πλύσεως μὲ μεθανό-

λην και αιθερα σημειον τηξεως 310 - 315°. Η ένωση XLVIIIΓ εις το φάσμα υπερύθρου δίδει κορυφάς εις 3170, 3080, 1660 και 765 cm^{-1} .

Δι' όξειδώσεως 0,005 mol (2,4 g) τής διβενζουλουδραζόνης XLVIIIΓ κατά την μέθοδον Stollé, ελήφθησαν 1,1 g (45%) ο-βρωμο-βενζοϊκού ένολεστέρος του 1-(ο-βρωμο-βενζουλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIXΓ). Αυτη δι' ανακρυσταλλώσεως από μεθανόλην και αιθερα δίδει σ.τ. 117 - 118°.

Υπολογ. δια $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C 45,21, H 2,95, N 11,72%
Εύρεθέν C 44,97, H 2,98, N 11,60%.

Δι' όξειδώσεως 0,002 mol (1 g) τής διβενζουλουδραζόνης XLVIIIΓ με LTA εις διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου επί 12 ώρας, ελήφθησαν 0,85 g (85%) του αυτου ένολεστέρος LIXΓ. Διά κατεργασίας δι' ενεργου άνθρακος του αρχικου διαλύματος τής αντιδράσεως σ.τ. 119°.

Το προϊόν όξειδώσεως δια LTA ταυτοποιείται με το προϊόν όξειδώσεως κατά την μέθοδον Stollé, δια των φασμάτων υπερύθρου.

Εις το διάγραμμα 25 δίδεται το φάσμα IR τής ένωσης LIXΓ εις Nujol, εις το διάγραμμα 3 το φάσμα NMR εις δευτεριοχλωροφόρμιον και εις τον πίνακα Γ (αύξ. άρ. 8) δίδονται αι άποροφήσεις του υπεριώδους φάσματος ταύτης.

Π α ρ α σ κ ε υ ή κ α ι ό ξ ε ί δ ω σ ι ς τ ή ς δ ι α κ ε τ υ λ ο - δ ι ς - (ο - ι ω δ ο - β ε ν ζ ο ύ λ ο) - υ δ ρ α ζ ό ν η ς (XLVIIIΔ).

Κατά Pechmann - Bauer, θερμαίνονται έντός διαλύματος προπανόλης επί 1 ώραν, 0,029 mol (2,5 g) διακετυλίου μετά 0,064 mol (17,4 g) ο-ιωδο-βενζουλο-υδραζίνης. Ελήφθησαν 14 g (82%) διακετυλο-δις-(ο-ιωδο-βενζουλο)-υδραζόνης (XLVIIIΔ). Διά πλύσεως με ψυχρον μίγμα μεθανόλης-αιθέρος, σ.τ. 295 - 300°. Το φάσμα υπερύθρου τής ένωσης XLVIIIΔ εις Nujol δίδει κορυφάς εις 3180, 3060, 1665 και 768 cm^{-1} .

Κατά την μέθοδον Stollé, δι' όξειδώσεως 0,0052 mol (3 g) τής διβενζουλο-υδραζόνης XLVIIIΔ, ελήφθησαν 1,25 g (42%) ο-ιωδο-βενζοϊκού ένολεστέρος του 1-(ο-ιωδο-βενζουλο)-αμινο-4,5-διμεθυλο-1,2,3-τριαζολίου (LIXΔ). Δι' ανακρυσταλλώσεως εκ μίγματος μεθανόλης-μεθυλενοχλωριδίου (2:1), σ.τ. 123 - 124°.

Υπολογ. δια $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C 37,78, H 2,47, N 9,80%
Εύρεθέν C 37,72, H 2,45, N 9,90%.

Δι' όξειδώσεως με LTA έντός διαλύματος μεθυλενοχλωριδίου επί 12 ώρας 0,005 mol (2,85 g), ελήφθησαν 2 g (70%) του αυτου, ως και κατά την μέθοδον Stollé, ένολεστέρος του τύπου LIXΔ. Τα δύο προϊόντα ταυτοποιούνται δια του μικτου σημείου τηξεως και δια των φασμάτων υπερύ-

θρου. Δι' ανακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος μεθανόλης-μεθυλενοχλωριδίου σ.τ. 126°.

Εἰς τὸ διάγραμμα 26 δίδεται τὸ φάσμα IR τῆς ἐνώσεως LIXΔ εἰς Nujol, εἰς τὸ διάγραμμα 2 τὸ φάσμα NMR καὶ εἰς τὸν πίνακα Γ (αὐξ. ἀρ. 9) τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως τοῦ ὑπεριώδους φάσματος ταύτης.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ κ α ἰ ὀ ξ ε ἰ δ ω σ ι ς τ ῆ ς δ ι α κ τ υ λ ο - δ ι ς - (ο - ν ι τ ρ ο - β ε ν ζ ο ὕ λ ο) - υ δ ρ α ζ ὄ ν η ς (XLVIIIΕ).

Πρὸς παρασκευὴν τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIIΕ κατὰ τὴν μέθοδον Pechmann - Bauer, θερμαίνονται ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ 6 ὥρας ἐντὸς διαλύματος αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, 0,05 mol (4,3 g) διακετυλίου μετὰ 0,11 mol (20 g) ο-νιτρο-βενζουλοϋδραζίνης. Ἐλήφθησαν 15,2 g διακετυλο-δισ (ο-νιτρο-βενζουλο)-υδραζόνης (LXVIIIΕ). Δι' ἐπανειλημμένων πλύσεων μὲ μεθανόλην σ.τ. 311 - 313°. Διὰ κατεργασίας μὲ ἀραιὸν διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀκολούθως διὰ μεθανόλης σ.τ. 317 - 319°. Τὸ ὑπερύθρον φάσμα τῆς ἐνώσεως XLVIIIΕ εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 3210, 3110 1690, 1640, 1538, 1355, 770 καὶ 748 cm⁻¹.

Κατὰ τὴν ὀξειδώσιν τῆς διβενζουλοϋδραζόνης XLVIIIΕ, κατὰ τὴν μέθοδον Stollé, οὐδὲν γνωστὸν προϊόν παρεσκευάσθη.

Δι' ὀξειδώσεως 0,0024 mol (1 g) τῆς διακετυλο-δισ-(ο-νιτρο-βενζουλο)-υδραζόνης διὰ LTA ἐντὸς διαλύματος μεθυλενοχλωριδίου ἐπὶ 48 ὥρας, ἐλήφθησαν 0,7 g (70%) κρυσταλλικοῦ σώματος ἀγνώστου συντάξεως. Δι' ανακρυσταλλώσεως ἀπὸ μίγμα μεθανόλης - μεθυλενοχλωριδίου (2:1), σ.τ. 163 - 164°.

Κατὰ τὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἐν λόγω προϊόντος ὀξειδώσεως εὑρέθησαν: C 52,50, H 3,42, N 20,45%. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἐνώσεως ταύτης εἰς Nujol δίδει κορυφὰς εἰς 1780, 1610, 1545, 1350, 797 καὶ 748 cm⁻¹.

Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Ἐκ τῶν παρατεθέντων εἰς τὴν παροῦσαν διατριβὴν πειραματικῶν δεδομένων ἐξάγονται τὰ κάτωθι γενικά συμπεράσματα:

Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν διβενζουλοϋδραζονῶν τῶν α-δικαρβονυλικῶν ἐνώσεων, οἱ ὑποκαταστάται τῆς α-δικετόνης, ὡς καὶ τὸ εἶδος τῶν εἰς π-θέσιν ὑποκαταστατῶν τοῦ βενζουλίου τοῦ ὑδραζιδίου, οὐδεμίαν οὐσιαστικὴν ἐπίδρασιν ἀσκοῦν ἐπὶ τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως ὀξειδώσεως, δύνανται ὅμως νὰ ἐπηρεάσουν τὴν ταχύτητα καὶ τὰς ἀποδόσεις σχηματισμοῦ τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως.

Τὰ λαμβανόμενα προϊόντα ἀποδεικνύεται ὅτι ἔχουν τὴν σύνταξιν τοῦ ἐνολεστερός (XIV). Τὸ συμπέρασμα τοῦτο βασίζεται ἐπὶ τῶν στοιχειακῶν ἀναλύσεων καὶ ἐπὶ τῆς μελέτης τῶν παρασκευασθεισῶν ἐνώσεων διὰ τῶν φασμάτων IR, UV καὶ NMR.

Ἐπι πλεόν ἡ προταθεῖσα σύνταξις τοῦ ἐνολεστερός διὰ τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν διβενζουλοϋδραζονῶν ἐνισχύεται ἐκ τῆς μελέτης ἐπτὰ φασμάτων μαζῶν τῶν ἐν λόγῳ ἐνώσεων, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν μελέτην τοῦ φάσματος μαζῶν ἐνὸς διβενζουλαμινο-τριαζολίου, τὸ ὅποιον παρεσκευάσθη διὰ θερμικῆς ἰσομερειώσεως τοῦ ἀντιστοίχου ἐνολεστερός.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν εἰς ο-θέσιν τοῦ βενζουλίου τοῦ ὑδραζιδίου μονο-υποκατεστημένων α-διβενζουλοϋδραζονῶν, ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων τῆς παρούσης διατριβῆς, δύνανται νὰ ἐξαχθῇ τὸ συμπέρασμα ὅτι ὄντως κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν, ἐξακολουθεῖ ἰσχύουσα ἡ δρᾶσις τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων, ὡς καὶ κατὰ τὴν ἀνάλογον περίπτωσιν τῶν ο-ο'-δισ-ὑποκατεστημένων α-διβενζουλοϋδραζονῶν.

Ἀποτέλεσμα τῆς ἐπιδράσεως ταύτης τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων εἶναι ἡ μεταβολὴ τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως ὀξειδώσεως εἰς ὠρισμένα ο-μονο-υποκατεστημένα παράγωγα. Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τούτων σχηματίζονται τόσον ἐνολεστερές, ὅσον καὶ βενζουλαμινο-τριαζολικά παράγωγα ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰ ἀντίστοιχα ἀρωματικά ὀξέα, τὰ ὅποια προβλέπονται καὶ ὑπὸ τοῦ προταθέντος μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως.

Πλὴν ὅμως, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τῶν ο-μονο-υποκατεστημένων παραγῶγων, ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ὀξειδῶσις τούτων εἶναι λίαν πολὺπλοκον φαινόμενον, διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ ὁποίου

δέον ὅπως ληφθῶν ὑπ' ὄψιν, ἐκτὸς τῆς ἐπιδράσεως τῶν στερεοχημικῶν φαινομένων καὶ ἡ δράσις τῶν ἠλεκτρονικῶν φαινομένων τῶν ο-υποκαταστατῶν.

Ἡ ἐξακριβωσις τῆς συντάξεως τῶν ἐκ τῶν ἀντιδράσεων ὀξειδώσεως τῶν δις-ο-μονο-υποκατεστημένων α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν λαμβανομένων προϊόντων, στηρίζεται ὁμοίως ἐπὶ τῶν στοιχειακῶν ἀναλύσεων τούτων, ἐπὶ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων IR, NMR καθὼς καὶ ἐπὶ τῆς διερευνήσεως δύο φασμάτων μαζῶν βενζοϋλαμινο-τριαζολικῶν παραγῶγων, τὰ ὅποια ἐλήφθησαν κατὰ ἀναλόγους ἀντιδράσεις ὀξειδώσεως.

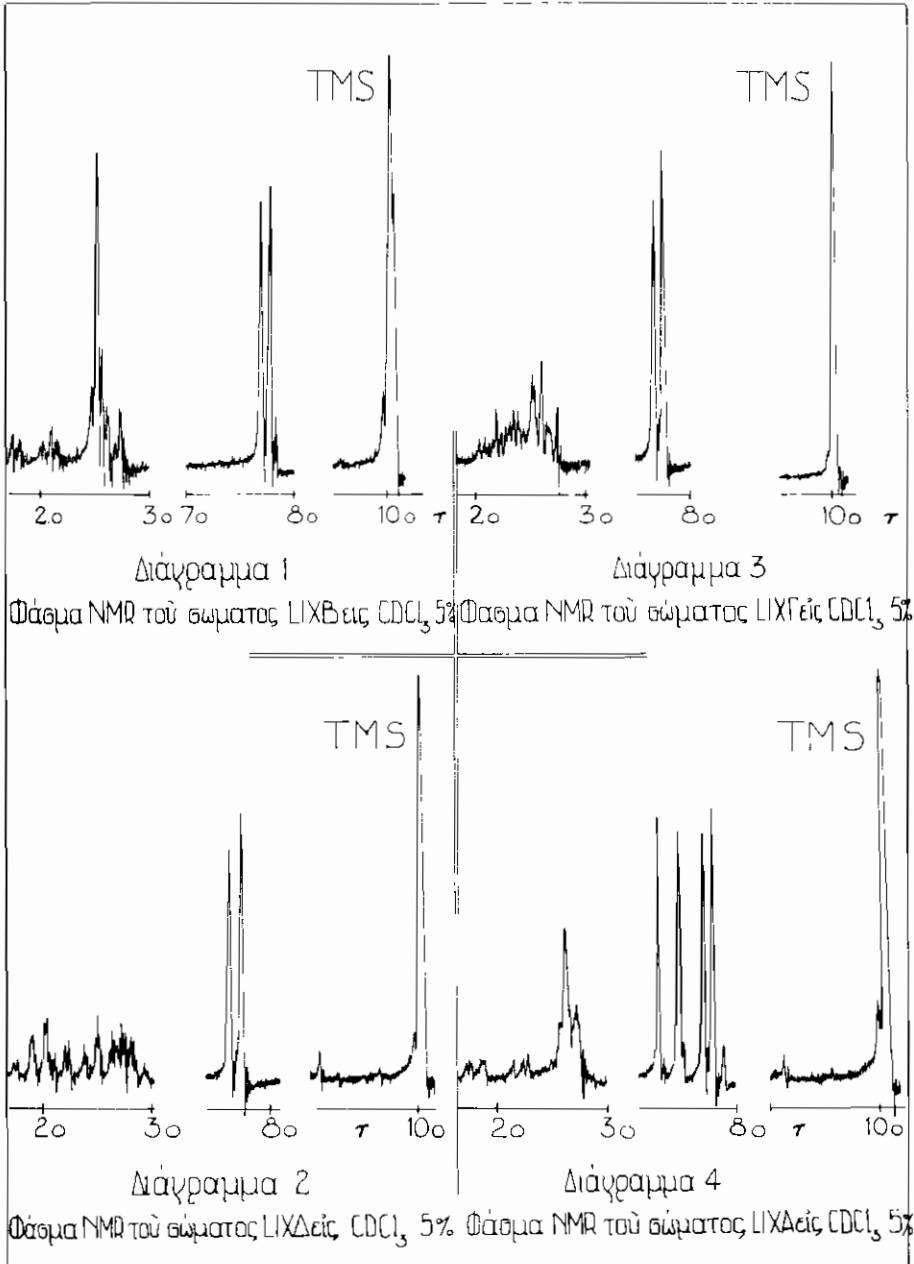
Ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμοζομένην διὰ πρώτην φοράν μέθοδον ὀξειδώσεως τῶν α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν διὰ τετραοξικιοῦ μολύβδου (LTA), αὕτη δύναται νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς ἐπιτυχής, τόσον ὡς ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς διαρκείας τῶν ἀντιδράσεων ὀξειδώσεως, πόλλάκις εἰς τὸ 1/5 περίπου, ὅσον καὶ ὡς ἐκ τῆς αὐξήσεως τῶν ἀποδόσεων παρασκευῆς τῶν ἐνολεστέρων εἰς τὸ διπλάσιον.

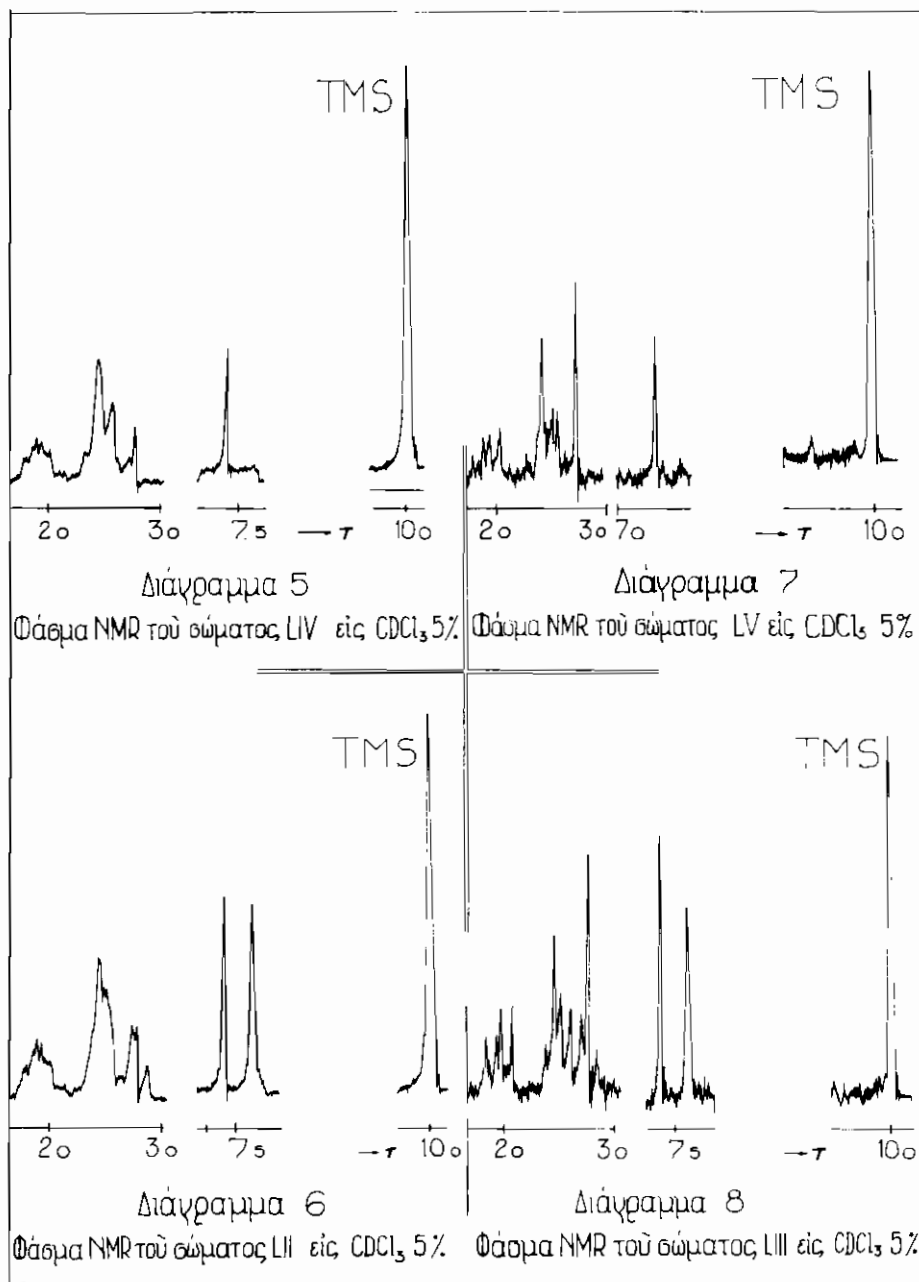
Ἐτι πλέον, διὰ τῆς νέας ταύτης μεθόδου ὀξειδώσεως διὰ LTA, δημιουργοῦνται νέαι εὐρύτεραι προοπτικαί, δύναται δὲ νὰ ὑποστηριχθῆ μετὰ βεβαιότητος ὅτι αὕτη ἀποτελεῖ σημαντικὸν βῆμα διὰ τὴν μελέτην τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως ἐν γένει, προσρίζεται δὲ νὰ συμβάλῃ οὐσιαστικῶς εἰς τὴν περαιτέρω διερεύνησιν τοῦ μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως τῶν α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν.

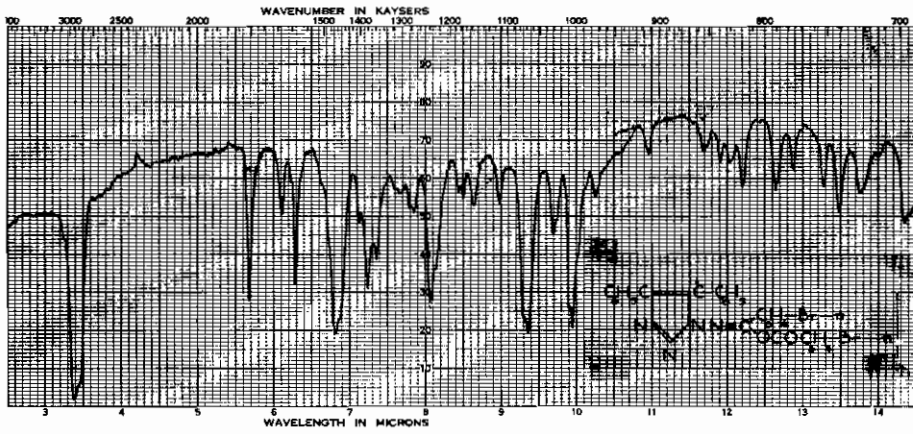
Τὰ ἀνωτέρω συμπεράσματα βασίζονται ἐπὶ τῆς μελέτης εἴκοσιν ἐνώσεων ἐνολεστέρων καὶ βενζοϋλαμινο-τριαζολίων, τελικῶν προϊόντων ὀξειδώσεως α - διβενζοϋλοϋδραζονῶν.

Ἄπαντα τὰ ὡς ἄνω τελικὰ προϊόντα ὀξειδώσεως ὡς καὶ αἱ πλεῖστα τῶν α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν, αἱ ὅποια χρησιμοποιοῦνται πρὸς ὀξειδώσιν, εἶναι ἐνώσεις αἱ ὅποια παρασκευάζονται διὰ πρώτην φοράν.

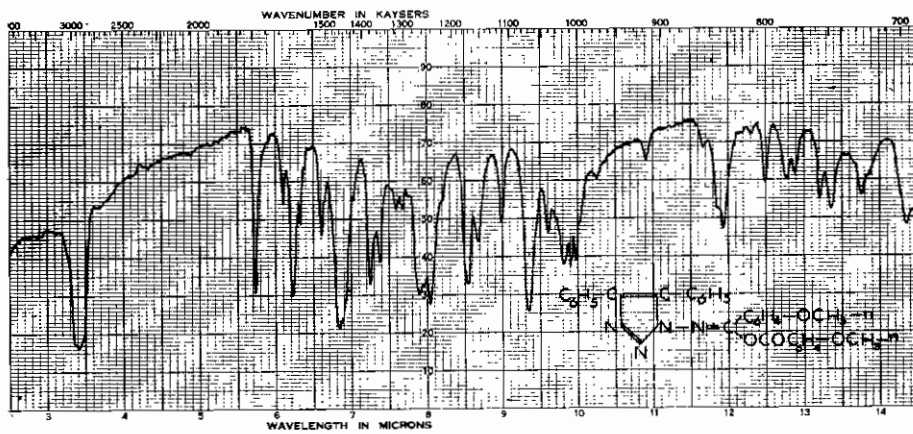
Ἡ παρασκευὴ πλείστων ἐνολεστέρων ἐπετεύχθη δι' ὀξειδώσεως τῶν ἀντιστοίχων α-διβενζοϋλοϋδραζονῶν κατὰ δύο μεθόδους, ἥτοι τῆς παλαιότερας κατὰ Stollé καὶ τῆς νεωτέρας, τὸ πρῶτον ἐφαρμοζομένης, διὰ LTA. Δι' ἑπτὰ ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐνολεστέρων καὶ δύο βενζοϋλαμινο-τριαζολίων παρατίθεται εἰς τὸ οἰκεῖον κεφάλαιον, λεπτομερῆς ἀνάλυσις τοῦ μηχανισμοῦ διασπάσεως τούτων ἐντὸς τοῦ φασματογράφου μαζῶν.



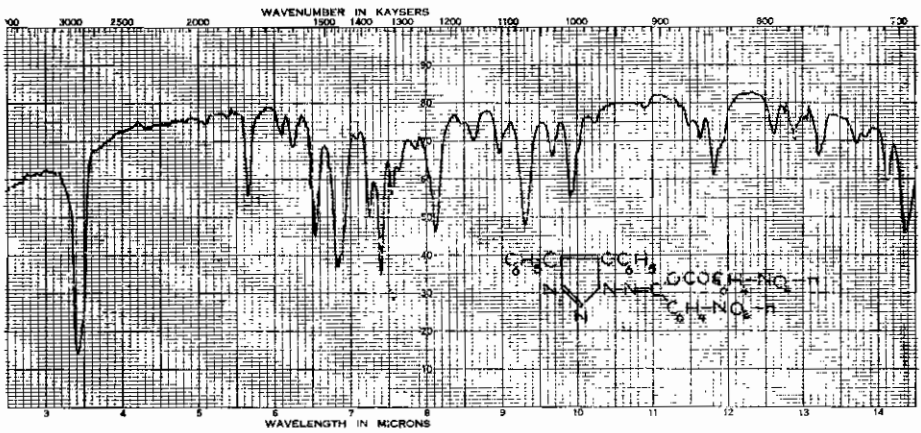




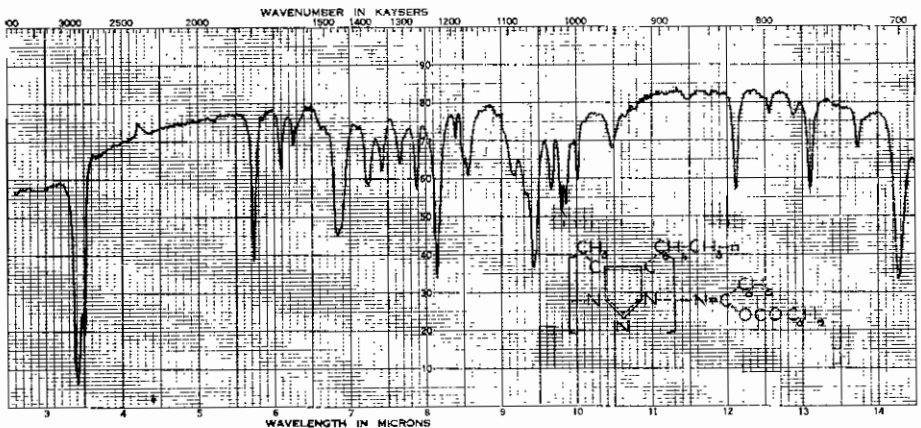
Διάγραμμα 9. Φάσμα IR του (XIX).



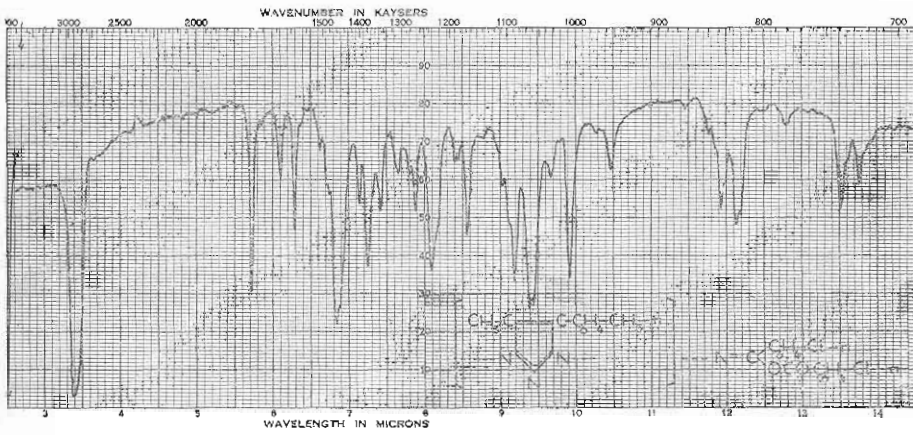
Διάγραμμα 10. Φάσμα IR του (L).



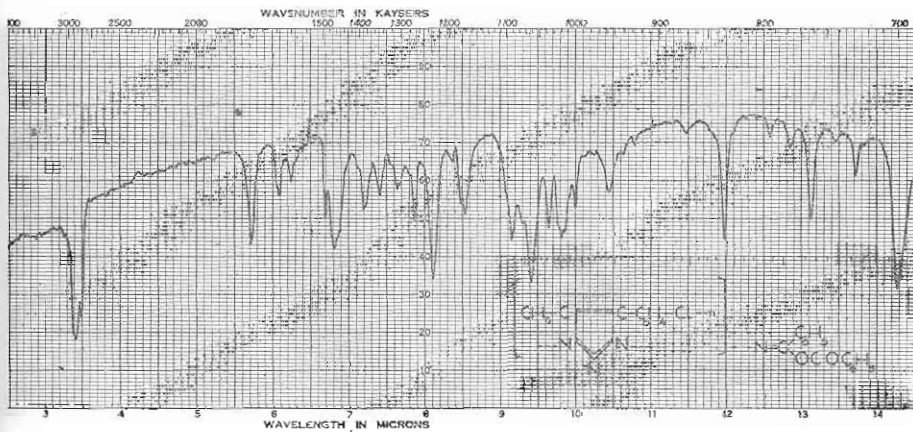
Διάγραμμα 11. Φάσμα IR τοῦ (LI).



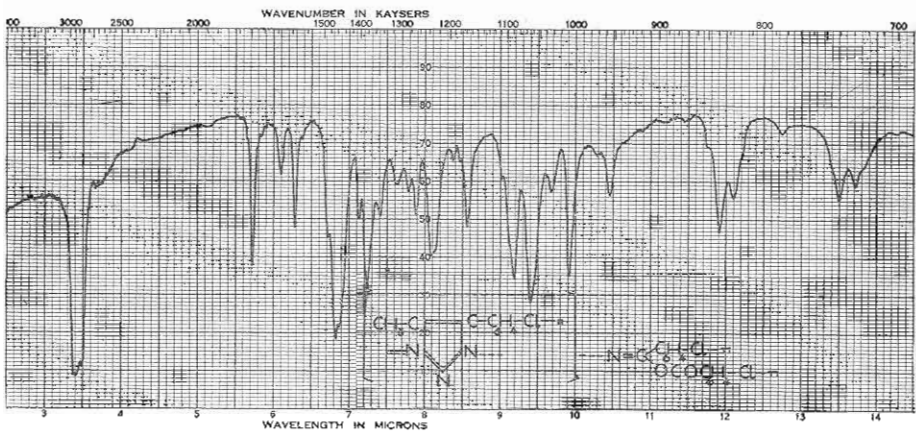
Διάγραμμα 12. Φάσμα IR τοῦ (LII).



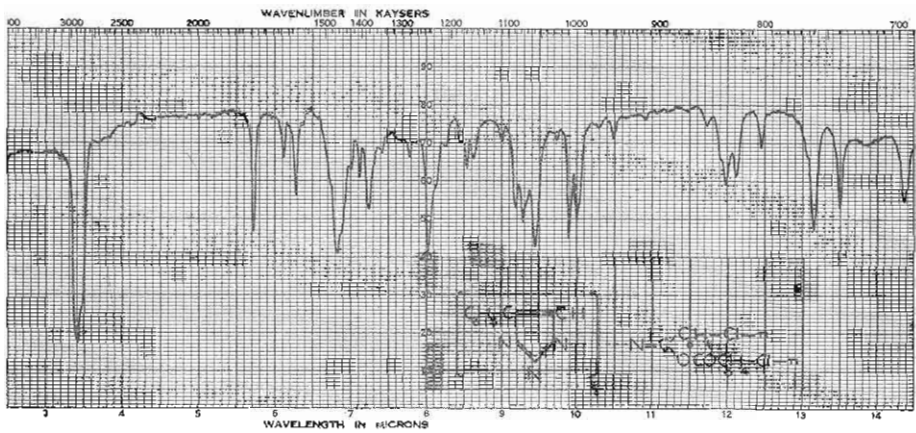
Διάγραμμα 13. Φάσμα IR τοῦ (LIII).



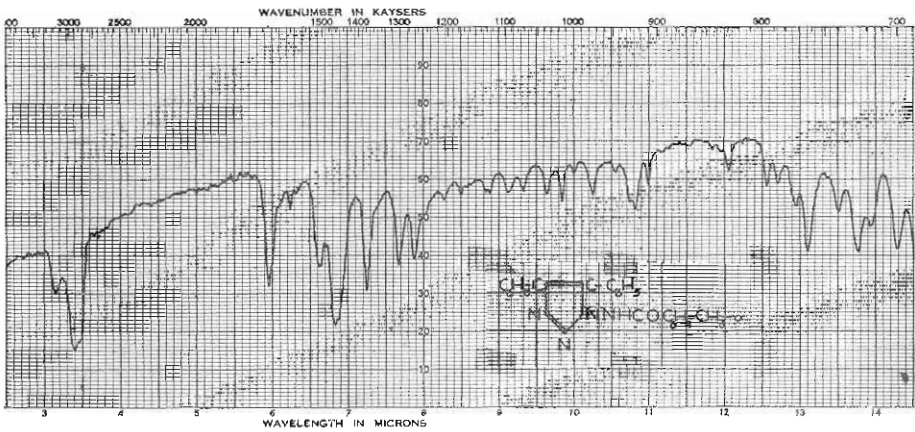
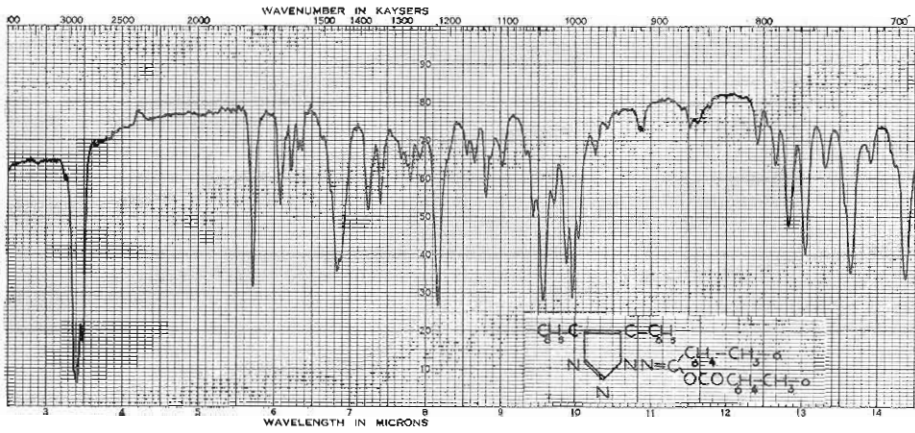
Διάγραμμα 14. Φάσμα IR τοῦ (LIV).

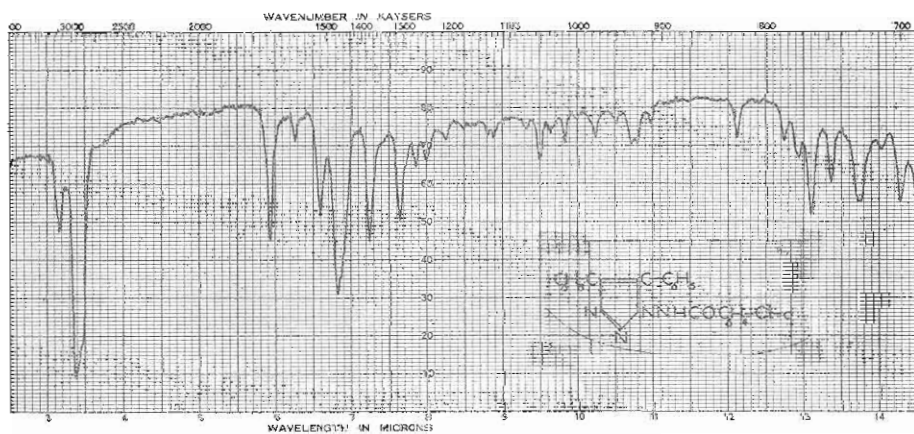
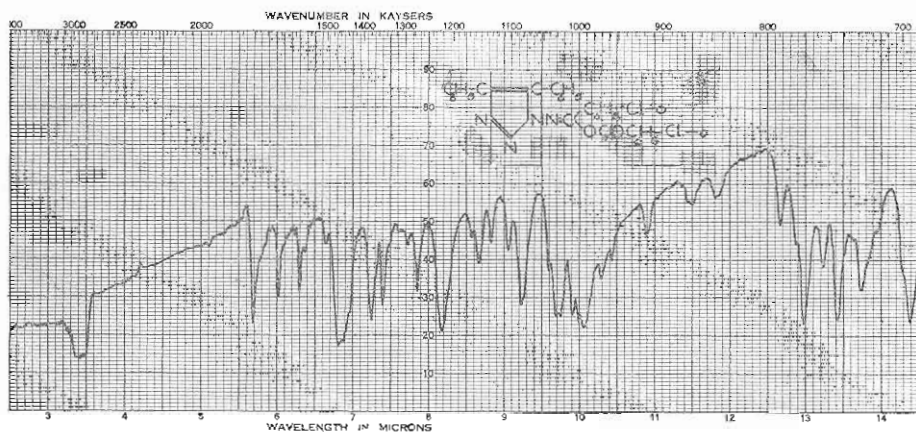


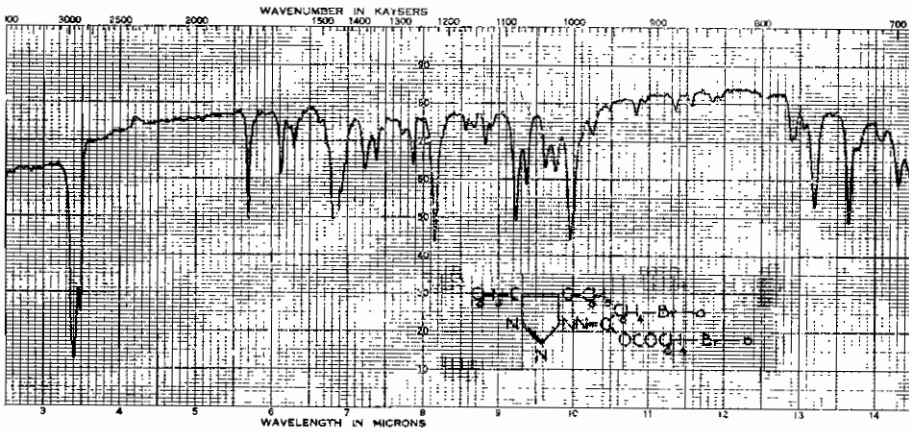
Διάγραμμα 15 Φάσμα IR του (LV).



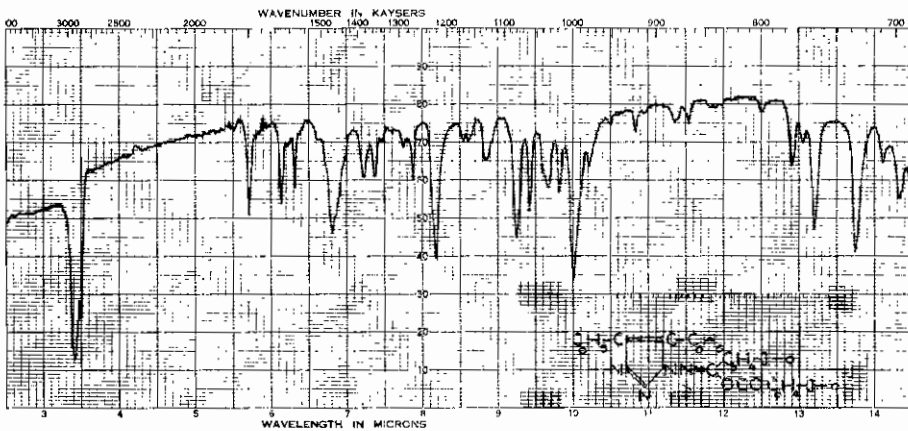
Διάγραμμα 16. Φάσμα IR του (LVI).



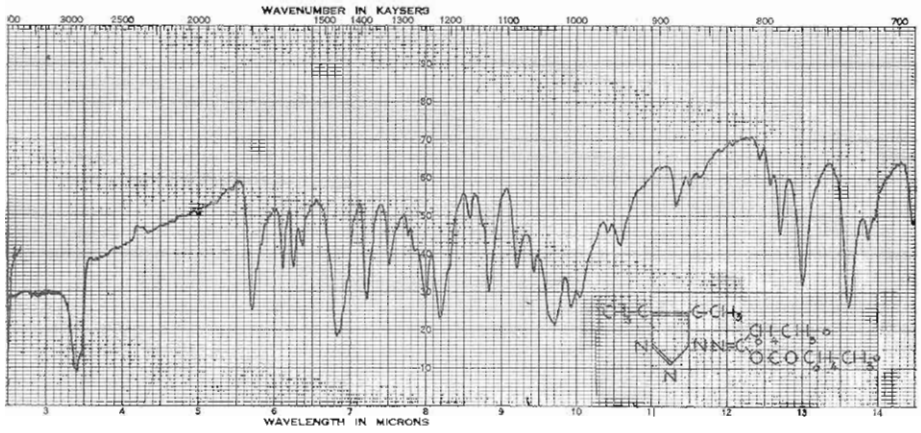




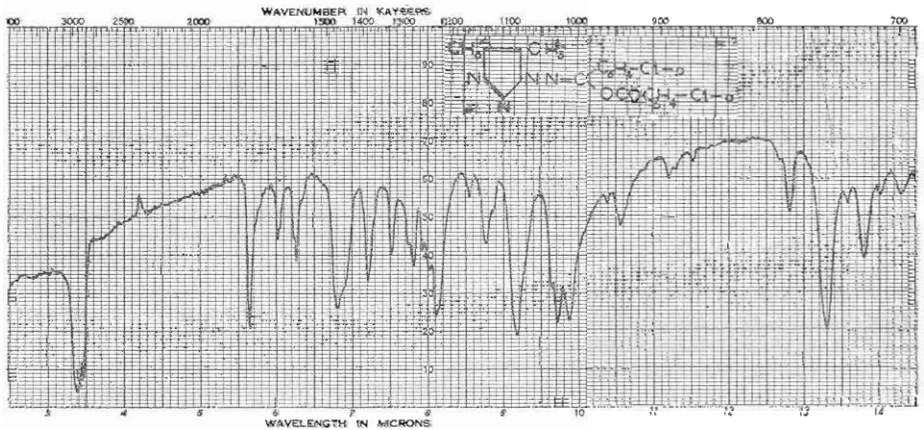
Λιάγραμμα 21. Φάσμα IR του (LVIII).



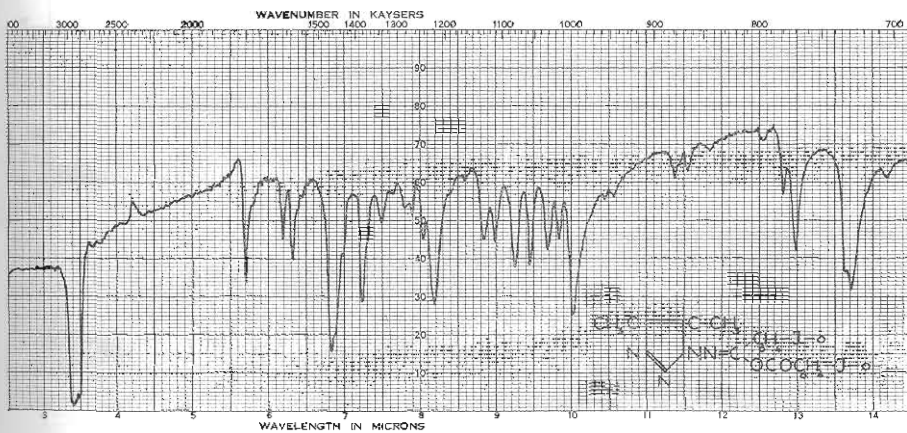
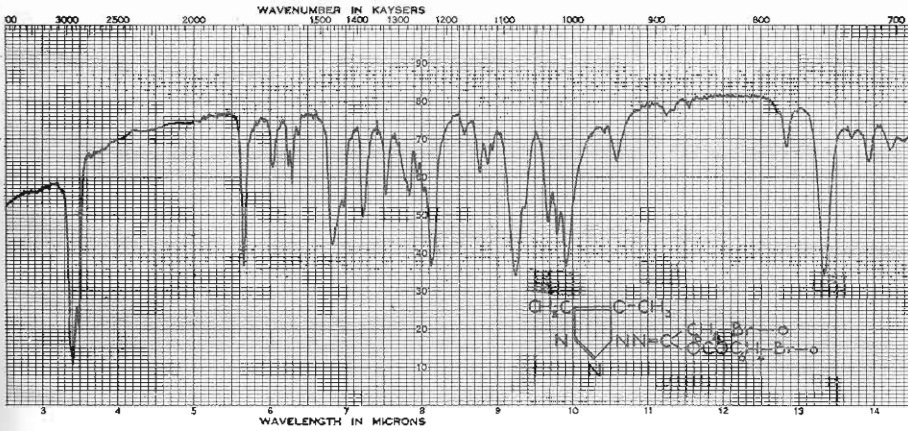
Λιάγραμμα 22. Φάσμα IR του (LVIIA)

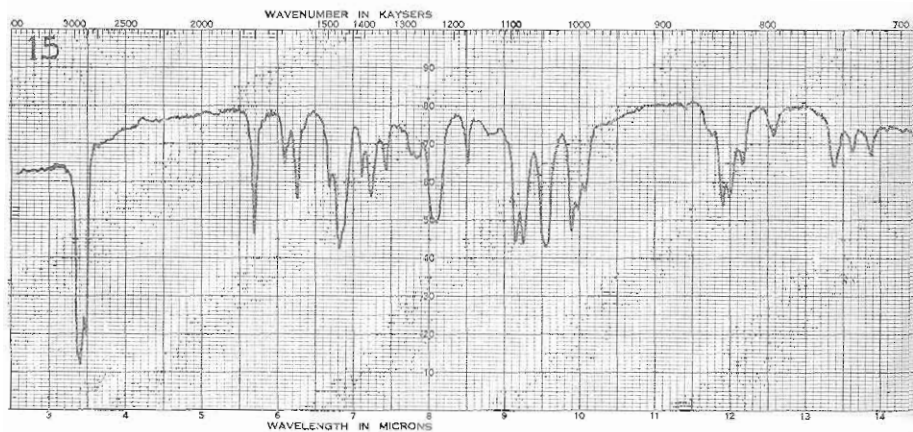


Διάγραμμα 23. Φάσμα IR του (LIXA).

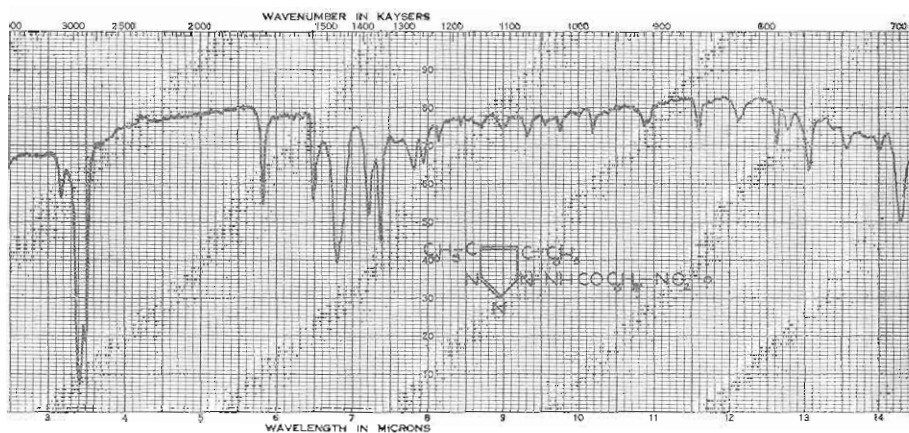


Διάγραμμα 24. Φάσμα IR του (LIXB).

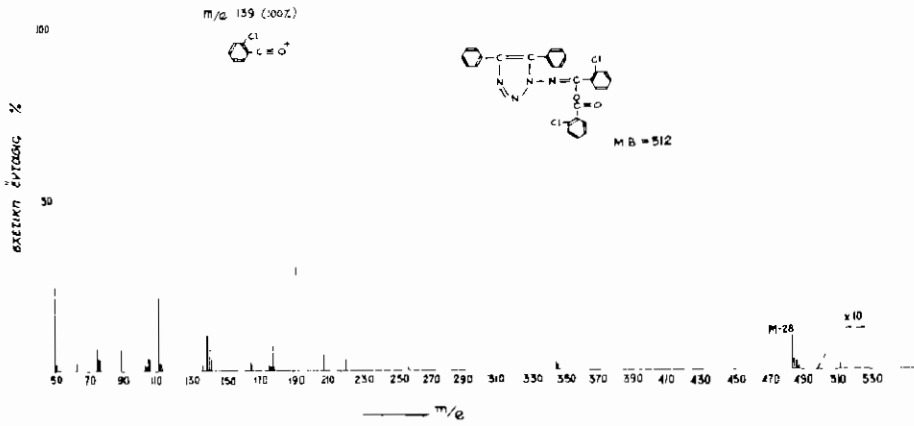




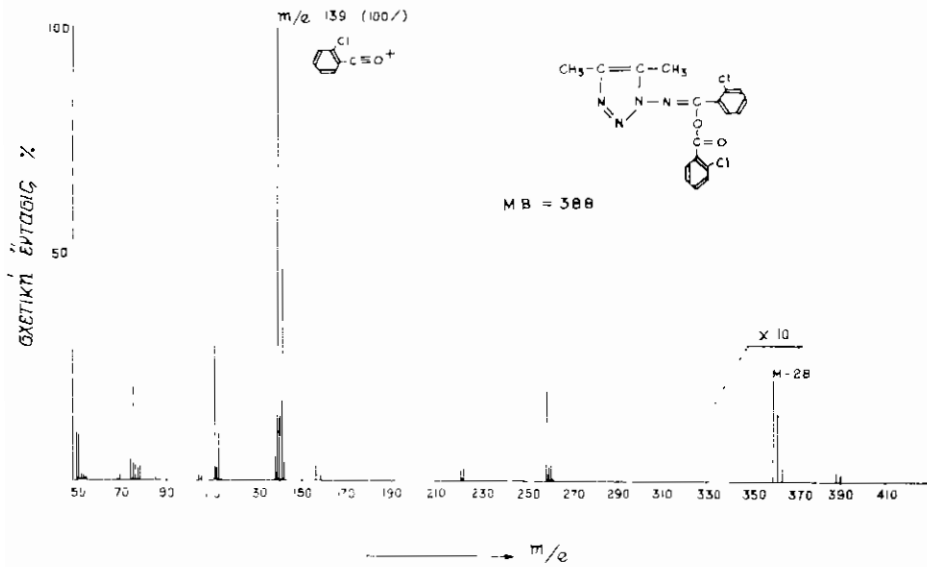
Διάγραμμα 27. Φάσμα IR του (LV).



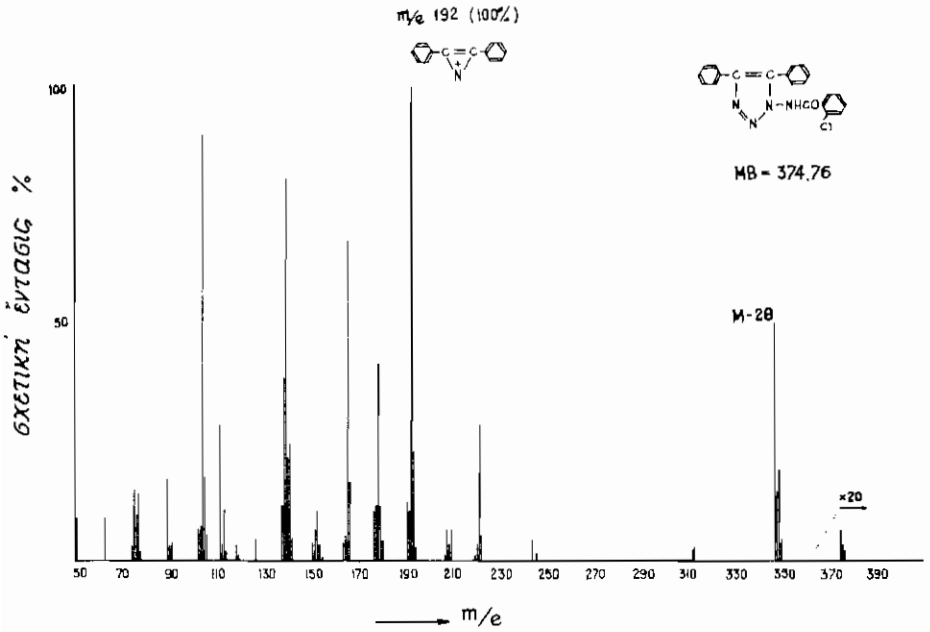
Διάγραμμα 28. Φάσμα IR του (LVIII).



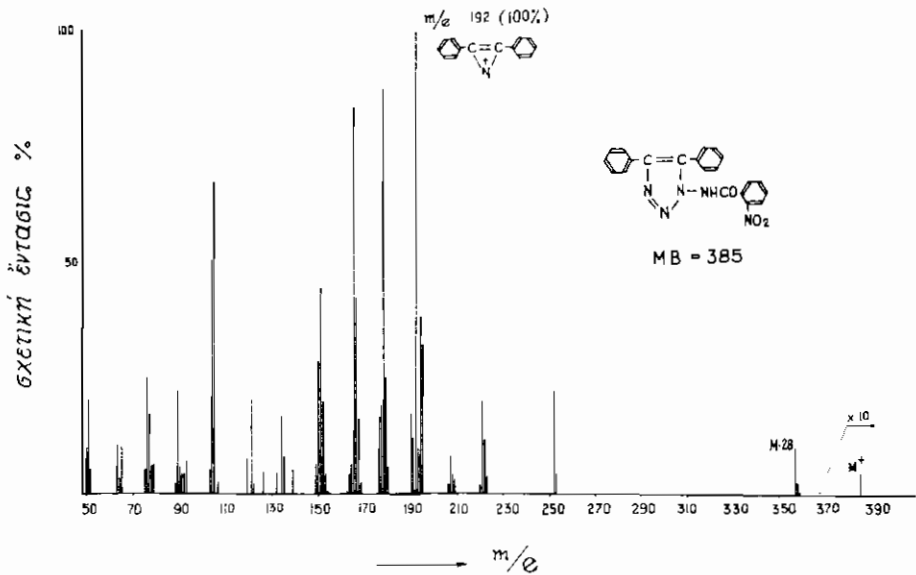
Διάγραμμα 29, Φάσμα μαζών (LVIIIB).



Διάγραμμα 30, Φάσμα μαζών (LIXB).



Διάγραμμα 31. Φάσμα μαζών (LVIII B).



Διάγραμμα 32. Φάσμα μαζών (LVIII E).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. V. P. WYSTRACH: *Heterocyclic Compounds*, (R. C. Elderfield, Ed.), Vol. 8, Chapt. 2 Wiley, N. York, 1967.
2. J. H. BOYER: Ref. 1, Vol. 7, Chapt. 5.
3. J. DŒUVRE: *Traité Chimie Organique*, (V. Grignard Ed.), G. Dupont, Paris, 1953, Vol. XXI, p. 1087.
4. E. HOGGARTH: *Chemistry of Carbon Compounds* (E. Rodd, Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1960, Vol. IVC, p. 1576.
5. J. G. ERICKSON, P. F. WILEY, V. P. WYSTRACH: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Chap. III, Interscience, N. York, 1956.
6. H. v. PECHMANN: *Chem. Ber.*, 21, 2751 (1888).
7. S. BODFORSS: *Svensk. Kem. Tidkr.*, 53, 183 (1941).
8. P. GRAMMATICAKIS: *Compt. Rend.*, 224, 1509 (1947).
9. Ref. 1, p. 106.
10. D. Y. CURTIN, R. J. CRAWFORD, D. K. WEDEGAERTNER: *J. Org. Chem.*, 27, 4300 (1962).
11. H. v. PECHMANN, W. BAUER: *Chem. Ber.*, 33, 644 (1900).
12. *ibid* 42, 659 (1909).
13. D. Y. CURTIN, N. E. ALEXANDROU: *Tetrahedron*, 19, 1967 (1963).
14. R. STOLLE: *Chem. Ber.*, 59, 1743 (1926) - *J. prak. Chem.* (2), 78, 546 (1908).
15. N. E. ALEXANDROU: *Tetrahedron*, 22, 1309 (1966).
- 15a. A. R. KATRITZKY, Προσωπική Έπικοινωνία - H. BAUER, A. R. KATRITZKY: *J. Chem. Soc.*, 4394 (1964).
16. C. K. INGOLD: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell, London, 1953, p. 676, 680.
17. E. S. GOULD: *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart, Winston, N. York 1959, p. 539.
18. Ref. 2, p. 422.
19. J. C. P. SCHWARZ: *Physical Methods in Organic Chemistry*, Oliver and Boyd, London 1964, Chapt. 4, p. 143.
20. F. L. SCOTT, R. N. BUTLER: *J. Chem. Soc. (C)*, 1202 (1966).
21. G. CILENTO: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3748 (1953).
22. DON C. IFFLAND, L. SALISBURY, W. R. SCHAFFER: *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 747 (1961).
23. Ref. 19, p. 138.
24. D. H. WILLIAMS, I. FLEMING: *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Mc Graw - Hill, London 1966, Chapt. 2. p. 25.
25. Ref. 24, p. 26.
26. Ref. 16, p. 77.
27. Ref. 17, p. 217.

28. W. A. F. GLADSTONE, R. O. NORMAN: *J. Chem. Soc.*, (C), 1531 (1966).
29. RIEBSOMER: *J. Org. Chem.*, 13, 815 (1948).
30. Ref. 2, p. 395.
31. P. A. S. SMITH: *The chemistry of open - chain Organic Nitrogen Compounds*, W. Benjamin Inc., N. York 1966, Vol. 2, p. 196-170.
32. A. BHATI: *J. Chem. Soc.*, 1020 (1965).
33. R. W. HOFFMANN, H. J. LUTHARD: *Tetrahedron Letters*, 411 (3966).
34. M. J. HARRISON, R. O. C. NORMAN, N. A. F. GLADSTONE: *J. Chem. Soc.*, (C) 735 (1967).
35. B. T. GILLIS, M. P. La MONTAGNE: *J. Org. Chem.*, 33, 762 (1968).
36. N. E. ALEXANDROU, E. MICROMASTORAS: *Tetrahedron Letters* 2, 231 (1968).
37. Ref. 2, p. 419.
38. T. SASANI, K. MINAMOTO, M. NISHIKAWA, T. SHIMAS: *Tetrahedron*, 25, 1021 (1969).
39. T. W. Mc LAFFERTY, R. S. GOHLKE: *Anal. Chem.*, 31, 2076 (1959).
40. K. BIEMANN: *Mass Spectrometry*, Mc. Graw-Hill, 1962, p. 66.
41. H. BUDZIKIEWICZ, G. DJERASSI, D. H. WILLIAMS: *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day Inc., 1967, p. 219.
42. F. W. Mc LAFFERTY: *Anal. Chem.*, 31, 82 (1959).
43. F. W. Mc LAFFERTY: *Ibid*, 34, 16 (1962).
44. Ref. 41, p. 73, 84, 365.
45. Ref. 24, p. 165.
46. D. Y. CURTIN, L. C. MILLER: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 637 (1967).
47. F. R. BENSON, Ref. 1, p. 19.
48. I. UGI, F. BECK, V. FETZER: *Chem. Ber.*, 95, 126 (1962).
49. F. CRAMER, K. BAER: *ibid*, 93, 1231 (1960).
50. HORVIL et al: *J. Org. Chem.*, 15, 662 (1950).
51. G. TIERS: *J. Phys. Chem.*, 52, 1151 (1958).
52. T. CLRTIUS, G. STRUVE: *J. Pract. Chem.*, 50, 295 (1884). *Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie*, Bd. 9, p. 324.
53. H. L. YALE et al: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1933 (1953).
54. L. A. YANOVSKAYA, A. P. TERENT'EV, L. I. BELEN'KII: *Zhur. Ohshchei Khim* 22, 1594 (1952) - *Chem. Abst.* 47, 8032, (1953).
55. A. P. TERENT'EV, L. A. YANOVSKAYA, L. I. BELEN'KII: *ibid*, 24, 1265 (1954) - *Chem. Abst.* 49, 327 (1955).
56. VOGEL: *Practical Organic Chemistry*, Longmans, London 1948, p. 720.
57. BEILSTEIN: *Handbuch der Organischen Chemie*, Verlag Springer, Berlin, Bd. 9, p. 351.
58. Ref. 57, Bd. 9, p. 352.
59. R. KAHL: *Chem. Zentr.*, 1493 (1904). - Ref. 57, Bd 9, 354.
60. Ref. 56, p. 760.
61. Ref. 57, Bd. 10, p. 159.
62. Ref. 57, Bd. 10, p. 78.
63. Ref. 57, Bd. 9, p. 399.
64. F. SMEETS, J. VERHULST: *Bull. Soc. Chim. Belges* 61, 694 (1952) - *Chem. Abst.* 6989 (1954).
65. Ref. 57, Bd. 7, p. 170.
66. *Organic Syntheses*, Collective volume 2, p. 363.

67. Ref. 57, Bd. 7II, 624.
68. Organic Syntheses, vol. 23, p. 1.
69. Chem. Abst. 58, 1447d (1964).
70. Ref. 57, Bd. 7, 301.
71. Chem. Abst. 55, p. 18652b (1961).
72. Ref. 56, p. 740.
73. Ref. 57, Bd. 9, p. 340.
74. Ref. 57, Bd. 9, 341.
75. Ref. 66, p. 509.
76. Ref. 57, Bd. 9, p. 463.
77. Ref. 57, Bd. 9, p. 467.
78. Ref. 66, p. 135.
79. Ref. 57, Bd. 9, p. 334.
80. Ref. 57, Bd. 9, p. 336.
81. Ref. 57, Bd. 9II, p. 223.
82. Organic Syntheses, Collective volume I, p. 135 - Ref. 56, p. 581.
83. Ref. 57, Bd. 9, p. 347.
84. Ref. 57, Bd. 9, p. 348.
85. Ref. 57, Bd. 9, p. 349.
86. Chem. Abst. 30, p. 2559_s (1936).
87. Ref. 57, Bd. 9, p. 363.
88. Ref. 57, Bd. 9, p. 364.
89. Ref. 57, Bd. 9, p. 375.