

Z. 3j. 1959  
DAS

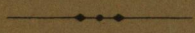
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
Π. Δ. ΖΑΧΑΡΙΑΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΥ

# ΑΙ ΑΖΩΤΟΧΡΩΣΤΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΥΤΩΝ

ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΟΝ ΧΡΥΣΟΜΗΛΟΧΡΟΥΝ ΚΑΙ ΚΥΑΝΟΥΝ



Z. 3j: 1359<sup>ONS</sup>

Α Ι  
Α Ζ Ω Τ Ο Χ Ρ Ω Σ Τ Ι Κ Α Ι  
Ο Υ Σ Ι Α Ι

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΥΤΩΝ

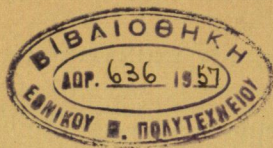
ΙΣΟΑΜΥΔΙΚΟΝ ΧΡΥΣΟΜΗΛΟΧΡΟΥΝ ΚΑΙ ΚΥΑΝΟΥΝ

ΕΝΑΙΣΙΜΟΣ  
ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΥ



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ  
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ  
1904





Τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς ἐργασίας ταύτης ἐξετελέσθη ἐν τῷ  
Χημείῳ τοῦ Ἐθνικοῦ Πανεπιστημίου.

ΑΝΑΣΤΑΣΙΩ, Κ. ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΩ,

ΤΩ, ΠΟΛΥΤΙΜΩ,

ΚΑΙ ΦΙΛΤΑΤΩ, ΜΟΙ ΔΙΔΑΣΚΑΛΩ,







## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πᾶσαι σχεδὸν αἱ ἐν τῇ βιομηχανίᾳ χρησιμοποιούμεναι χρωστικαὶ οὐσίαι λαμβάνονται νῦν ἐκ τῆς πίσεως τῶν λιθανθράκων. Ἡ βιομηχανία δὲ τῶν χρωστικῶν τούτων οὐσιῶν ἐτέλεσε τόσας παμμεγίστας προόδους, ὥστε ἠδυνήθησαν αὐτὰ νάντικαταστήσωσι σχεδὸν τελείως τὰς φυσικὰς χρωστικὰς οὐσίας τὰς ἐκ τοῦ ἐρυθροδάνου, τῶν βαφικῶν ξύλων, τοῦ Ἰνδικοῦ καὶ ἄλλων φυσικῶν προϊόντων λαμβανομένας, καίτοι δὲν συνεπληρώθη ἔτι πεντηκονταετία ἀπὸ τῆς ἰδρύσεως τοῦ ἐν Ἀγγλίᾳ πρώτου ἐργοστασίου τεχνητῆς παρασκευῆς αὐτῶν.

Πρῶτος ὁ Runge ἐν ἔτει 1843 ἠδυνήθη νὰ παρασκευάσῃ ἐκ τῆς λιθανθρακοπίσεως ἐρυθρὰν χρωστικὴν οὐσίαν, τὸ ῥοδολικὸν ὀξύ ἢ ἀνακάλυψις του ὅμως αὕτη δὲν ἔτυχε τότε βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς. Ἡ πρώτη ἐν τῇ βιομηχανίᾳ ἐφαρμοσθεῖσα τεχνητὴ χρωστικὴ οὐσία εἶνε τὸ πικρικὸν ὀξύ, χρησιμοποιηθὲν ἐν ἔτει 1845 ὑπὸ τοῦ Guinon πρὸς βαφήν τῆς μετάξης δι' ὠραίου κίτρινου ἀνεξιτήλου χρώματος.

Κυρίως ὅμως ἀπὸ τοῦ ἔτους 1858 ἄρχεται ἡ βιομηχανικὴ παρασκευὴ τεχνητῶν χρωστικῶν οὐσιῶν διὰ τῆς ἰδρύσεως ὑπὸ W. H. Perkin ἐν Ἀγγλίᾳ τοῦ πρώτου αὐτοῦ ἐργοστασίου πρὸς παρασκευὴν τῆς μαλαχίνης, δι' ὀξειδώ-



σεως τῆς ἀνιλίνης ὑπὸ διχρωμικοῦ καλίου. Τὸ αὐτὸ δ' ἔτος ὁ Ἐμμανουήλ *Verguin* ἠδυνήθη νὰ παρασκευάσῃ λαμπρὰν ἐρυθρὰν χρωστικὴν οὐσίαν δι' ἐπιδράσεως τετραχλωριούχου κασσιτέρου ἐπὶ ἐλαίου τῆς ἀνιλίνης. Οἱ δὲ ἀδελφοὶ *Renard* τὴν 8<sup>ην</sup> Ἀπριλίου 1858 ἔλαβον προνόμιον πρὸς παρασκευὴν τῆς νέας ταύτης χρωστικῆς οὐσίας, ἣν καὶ ἐκάλεσαν φουξίνην.

Ἡ καταπληκτικὴ ἐπιτυχία τῆς φουξίνης ἔδωσε μεγάλην ὄψησιν εἰς τὴν ἀναζήτησιν νέων χρωστικῶν οὐσιῶν ἐκ τοῦ πρώτου τούτου ληφθέντος προϊόντος προσεπάθησαν νὰ παρασκευάσωσι καὶ ἄλλας χρωστικὰς οὐσίας, οὕτω δ' οἱ *Girard* καὶ *Laire*, ἐν ἔτει 1861, ἠδυνήθησαν νὰ παρασκευάσωσι κνανᾶ καὶ ἰόχροα χρώματα δι' ἐπιδράσεως ἀνιλίνης ἐπὶ τῆς φουξίνης.

Τὸ ἐπόμενον ἔτος 1862 παρεσκευάσθη τὸ πράσινον τῶν *Cherpin* καὶ *Usèbe* δι' ἐπιδράσεως ὑποθειώδους νατρίου ἐπὶ τοῦ δι' ἀλδεϋθης ἀσταθοῦς κνανοῦ τοῦ *Lauth*, ὁ δὲ *Hofmann* διὰ τῶν κλασικῶν αὐτοῦ ἐργασιῶν ἐπὶ τῶν νέων χρωστικῶν οὐσιῶν διεφώτισε τὴν σύστασιν αὐτῶν καὶ συγχρόνως δι' εἰσαγωγῆς αἰθυλικῶν ὁμάδων ἐν τῇ φουξίῃ παρεσκεύασε τὸ φέρον τὸ ὄνομα αὐτοῦ λαμπρὸν ἰόχρονον χρῶμα.

Ὀλίγα ἔτη μετὰ ταῦτα, τὸ 1866, ὁ *Peter Griess* διὰ τῶν σπουδαιοτάτων αὐτοῦ περὶ τῶν διαζωτοενώσεων ἐργασιῶν ἔθεσε τὰς βάσεις τῶν γενικῶν μεθόδων παρασκευῆς τῶν πολυτίμων διὰ τὴν βιομηχανίαν ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν. Κατὰ τὸν αὐτὸν δὲ χρόνον ὁ *Lightfoot* ἀνεκάλυψε τὸ μέλαν τῆς ἀνιλίνης καὶ οἱ *Couplier* καὶ *Rosenthiecht*



διηυκρίνησαν τὴν σύστασιν τοῦ ἐλαίου τῆς ἀνιλίνης καὶ τὸν μηχανισμόν τῆς παρασκευῆς τῶν ῥοδανιλινῶν.

Τὸ 1868 παρεσκευάσθησαν ἡ σαφρανίνη, τὸ φαιὸν τοῦ Βίσμαρκ, τὸ κίτρινον τοῦ *Martius* καὶ τὸ ἐρυθρὸν τῆς Μαγδάλας. Τὸ ἐπόμενον δ' ἔτος 1869 οἱ *Graebe* καὶ *Liebermann* ἐπέτυχον τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς ἀλιζαρίνης ἐκ τοῦ ἐκ τῆς λιθανθρακοπίσεως λαμβανομένου ἀνθρακενίου ἀμέσως δὲ ἡ *Badische Anilin und Sodafabrik* ἐν Γερμανίᾳ καὶ ὁ *W. H. Perkin* ἐν Ἀγγλίᾳ ἐπελήφθησαν τῆς βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τῆς μεγάλης ταύτης ἀνακαλύψεως.

Τὸ 1870 ὁ *Ad. von Bayer* ἐπέτυχε τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς ἰνδικοτίνης, ἣς τότε δὲν ἠδυνήθη νὰ τύχη βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς· τὸ ἐπόμενον ἔτος παρεσκεύασε τὰς φθαλεΐνας, ἐπιδράσει φαινολῶν ἐπὶ ἀνυδρίτου τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος, καὶ δύο ἔτη μετὰ ταῦτα ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ *H. Carro* τὴν νιτρωδοδιμεθυλανιλίνην ἐξ ἧς δι' ὀξειδώσεως κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ *Lauth* ἐλήφθη πολύτιμος χρωστικὴ οὐσία τὸ μεθυλενικὸν κυανοῦν (1877).

Ἀπὸ τοῦ 1876 ἄρχεται ἡ ἀνακάλυψις τῆς μεγάλης πληθύνος τῶν ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν καὶ ἐν ἔτει 1884 ἐμφανίζεται τὸ ἐρυθρὸν Κόγκον, ἡ πρώτη σειρᾶς ὅλης ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν βαφουσῶν ἀπ' εὐθείας τὸν βάμβακα ἄνευ προπαρασκευῆς διὰ προστύμματός τινος.

Τὰ ἐπόμενα ἔτη συνεχῶς νέαι χρωστικαὶ οὐσίαι ἀνακαλύπτονται, αἱ μέθοδοι τῆς παρασκευῆς τῶν παλαιῶν τελειοποιῶνται καὶ ἡ ἐπιστημονικὴ αὐτῶν μελέτη διευκρινίζεται. Τέλος δ' ἐν ἔτει 1899 μετὰ μεγάλης προσπαθείας δύο ἐκ



τῶν μεγαλητέρων ἐργοστασίων ἢ *Badische Anilin und Sodafabrik* ἐν Γερμανία καὶ ἢ *Société chimique des Usines du Rhône* ἐν Γαλλία ἠδυνήθησαν νὰ παρασκευάσωσι τεχνητῶς τὸ πολύτιμον ἰνδικόν ἢ μὲν πρώτη κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ *Heumann* ἐκ φαινυλογλυκοκολλανθρακοξυλικοῦ ὀξέος, ἢ δὲ δευτέρα ἐκ τῆς ο-νιτροβενζαλδεῦδης διὰ τροποποιήσεως τῆς ἐν ἔτει 1870 ὑπὸ τοῦ *Ad. von Bayer* ἀνακαλυφθείσης μεθόδου. Τελευταῖον δ' ὁ *Sandmeyer* \*) ἐπέτυχε νέαν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς ἰνδικοτίνης, ἣτις φαίνεται ὅτι θέλει τύχει ἐντὸς οὐχὶ μακροῦ χρονικοῦ διαστήματος βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς.

Κατὰ τὰ τέλη δὲ τοῦ παρελθόντος ἔτους ὁ *Ch. Lauth* \*\*) ἠδυνήθη νὰ παρασκευάσῃ νέας ἀζωτοχρωστικὰς οὐσίας μᾶλλον ἀνθεκτικὰς εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτός καὶ τῶν ἀντιδραστηρίων διὰ διαζωτώσεως τῆς α-ἀμιδοανθρακινόνης καὶ συνδυασμοῦ αὐτῆς μετὰ φαινολῶν καὶ ἀμυνῶν.

Τοιαύτη εἶνε ἐν γενικωτάταις γραμμαῖς ἡ ἱστορία τῆς ἀνακαλύψεως τῶν πολυτιμοτάτων διὰ τὴν βιομηχανίαν καὶ σπουδαιοτάτων καὶ ὑπὸ καθαρὰν ἔτι ἐπιστημονικὴν ἔποψιν τεχνητῶν χρωστικῶν οὐσιῶν.

Ἀναλόγως δὲ τῆς χημικῆς συνθέσεως καὶ τῆς ἐνεχομένης χρωμοφόρου ὁμάδος ὑποδηρέθησαν αἱ χρωστικαὶ οὐσίαι εἰς πολλὰς ὁμάδας. Ἐκ τῶν ὁμάδων τούτων ἢ σπουδαιοτέρα ὑπὸ μὲν βιομηχανικὴν ἔποψιν ἕνεκα τῆς μεγάλης πληθύσεως τῶν ἀνηκουσῶν αὐτῇ χρωστικῶν οὐσιῶν καὶ τῆς ποικιλίας τῶν ἀπολαμβανομένων χρωματισμῶν ὑπὸ δὲ θεωρητικὴν

\*) *Zeitschrift für Farbe u. Textil Chemie* 1903, 129-137.

\*\*) *Compt. rend.* 1903, 137, 661.



ἔνεκα τῶν κανονικῶν καὶ ὠραίων ἀντιδράσεων τῶν τελουμένων πρὸς παρασκευὴν πολυσυνθετικῶν σωμάτων εἶνε ἢ τῶν ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν, ὧν τὴν μὲν θεωρίαν τοῦ σχηματισμοῦ θὰ πραγματευθῶμεν ἐν τῷ θεωρητικῷ μέρει τῆς ἡμετέρας διατριβῆς· ἐν τῷ δευτέρῳ δὲ μέρει, τῷ πειραματικῷ, θὰ διαλάβωμεν περὶ τοῦ ἰσοαμυλικοῦ χρυσομηλόχρου, τῆς παρασκευῆς, τῶν ἰδιοτήτων καὶ τῶν προϊόντων ἀναγωγῆς αὐτοῦ ὡς καὶ περὶ τοῦ ἐξ αὐτοῦ λαμβανομένου ἰσοαμυλικοῦ κυανοῦ.

---

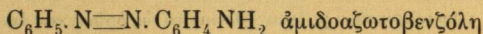
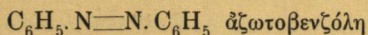
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ



## ΑΙ ΑΖΩΤΟΧΡΩΣΤΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

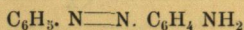
Ἄζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι ἢ ἄζωτοχρώματα καλοῦνται αἱ τὴν χρωμοφόρον ὁμάδα \*) —N=N— ἠνωμένην μετὰ δύο ἄρωματικῶν πυρήνων ἐνέχουσαι χρωστικαὶ οὐσίαι.

Ἐν γένει δ' ἐν τῇ ὀργανικῇ χημείᾳ καλοῦνται ἄζωτοενώσεις, ἐνώσεις ἐνέχουσαι τὴν ἄζωτομάδα — N=N — ἠνωμένην μετὰ δύο βενζολικῶν πυρήνων

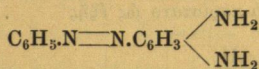


\*) Κατὰ τὸν Otto N. Witt (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. **9**, 522) καλοῦνται χρωμοφόροι αἱ ὁμάδες — NO<sub>2</sub>, — N=N —, — O — O — κλ., αἱ εἰσαγόμεναι εἰς τοὺς ἀχρούς ἄρωματικούς ὑδρογονάνθρακας καθιστῶσιν αὐτοὺς χρωμογόνους ἤτοι ἐπιδεικτικούς πρὸς μετατροπὴν εἰς χρωστικὰς οὐσίας δι' εἰσαγωγῆς τῶν ἀξοχρῶμων καλουμένων ὁμάδων NH<sub>2</sub> καὶ OH.

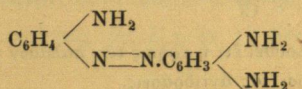
Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐνεχομένων χρωμοφόρων ὁμάδων ὡς καὶ ὁ τῶν ἀξοχρῶμων ἐπιδρῶν μεγάλως ἐπὶ τῆς βαφικῆς ἱκανότητος τῆς χρωστικῆς οὐσίας. Οὕτως λ. χ. ἡ ἀμιδοαζωτοβενζόλη (κίτρινον ἀνιλίνης)



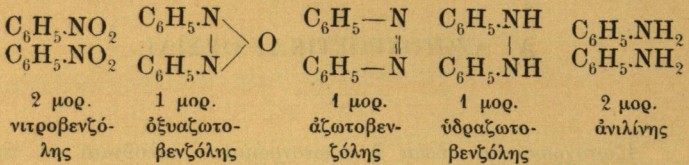
εἶνε ἀσθενεστέρα χρωστικὴ οὐσία τῆς διαμιδοαζωτοβενζόλης (χρυσοειδίνη)



καὶ αὕτη πάλιν ἀσθενεστέρα τῆς τριαμιδοαζωτοβενζόλης (φαιὸν Βίσμαρκ)

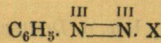


Εἰσι δ' αἱ ἄζωτοενώσεις τὰ διάμεσα προϊόντα τῆς ἀναγωγῆς τῶν νιτροενώσεων·

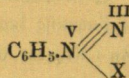


Ἄν ὅμως αἱ ἐλεύθεραι μονάδες συγγενείας τῆς ἄζωτομάδος συμπληρωθῶσιν ἢ μὲν ὑπὸ βενζολικοῦ πυρῆνος ἢ δὲ ὑπὸ ὄξυρ-  
ρίζης ἢ OH (OK ἢ ONa) αἱ παραγόμεναι τότε ἐνώσεις καλοῦν-  
ται *διαζωτοενώσεις* \*).

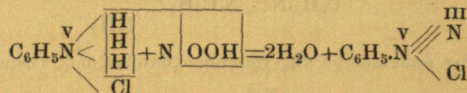
\* ) Μέχρι τῶν τελευταίων χρόνων ἐθεωρεῖτο ὡς ὀρθὸς καὶ ἀποδεδειγμένος ὁ ὑπὸ τοῦ Kekulé δοθεὶς τύπος τῶν διαζωτοενώσεων



Κατόπιν ὅμως τῶν ἐργασιῶν τοῦ A. Hantzsch καὶ E. Bamberger ἐγένετο παραδεκτὸς ὁ ἄλλοτε ὑπὸ τοῦ Blomstrand προταθεὶς τύπος, καθ' ὃν τὸ μὲν ἐν ἄτομον ἄζωτου τῆς ἄζωτομάδος εἶνε πεντατομικὸν καὶ τὸ ἕτερον τρια-  
τομικόν



Οὕτω κατὰ τὸν τύπον τοῦτον ἢ κατωτέρω γενικὴ ἐξίσωσις τῆς παρασκευῆς τῶν διαζωτοενώσεων θὰ παρίστατο ὡς ἐξῆς·



Ἐν τούτοις ἐξακολουθεῖ ἔτι ἡ χρῆσις τῶν παλαιῶν τύπων διότι οὗτοι πολὺ εὐκολώτερον παριστῶσι τὰς ἀντιδράσεις.

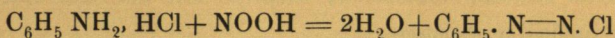


$C_6H_5 \cdot N \equiv N \cdot Cl$  χλωριούχος διαζωτοβενζόλη

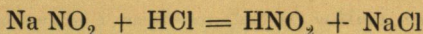
$C_6H_5 \cdot N \equiv N \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$  θειϊκή διαζωτοβενζόλη

$C_6H_5 \cdot N \equiv N \cdot HN \cdot C_6H_5$  διαζωτοαμιδοβενζόλη

Ἡ κυριώτερα μέθοδος παρασκευῆς τῶν διαζωτοενώσεων, ἡ καὶ ἐν τῇ βιομηχανίᾳ ἐν μεγάλῃ κλίμακῃ ἐφαρμοζομένη, εἶνε ἡ ἐπιδράσει νιτρῶδους ὀξέος ἐπὶ πρωτογενῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν



Τὸ νιτρῶδες ὄξυδ παραγάγεται κατ' αὐτὴν τὴν ἀντίδρασιν ἐπιδράσει ὀξέος τινος ἐπὶ νιτρῶδους νατρίου



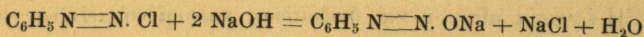
Ἡ ἐργασία αὕτη, ἡ καὶ διαζώτωσις καλουμένη, τελεῖται γενικῶς ὡς ἔξῃς· Διαλύεται ἡ ἀμίνη ἐν τῷ ὑδροχλωρικῷ ἢ θειϊκῷ ὀξεῖ τῷ ἀπαιτουμένῳ πρὸς κορεσμόν αὐτῆς καὶ πρὸς παραγωγὴν τοῦ νιτρῶδους ὀξέος ἐκ τοῦ διὰ νατρίου ἄλατος. Τὸ διάλυμα τοῦτο ψύχεται διὰ πάγου καὶ προστίθεται εἰς αὐτὸ στάγδην καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν κατεψυγμένου διαλύματος νιτρῶδους νατρίου. Καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως λαμβάνεται μεγίστη προσοχὴ ἵνα μὴ ἡ θερμοκρασία ὑπερβῇ τοὺς 5° πρὸς τοῦτο προστίθενται κατὰ διαλείμματα ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ τεμάχια πάγου. Αἱ οὕτω λαμβανόμεναι διαζωτοενώσεις εἰσὶ σώματα ἀσταθέστατα λίαν εὐκόλως ἀποσυντιθέμενα· εὐσταθέστεραί πως εἰσιν αἱ διαζωτοενώσεις αἱ λαμβανόμεναι ἐξ ἀμινῶν ἐνεχουσῶν τὴν ὁμάδα  $SO_3H$  ἢ  $COOH$ .

Ἡ διαζώτῳσις τῶν διαμινῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συστάσεως αὐτῶν καὶ ἂν μὲν αἱ δύο διαζωτούμεναι ὁμάδες  $NH_2$  εὐρίσκονται ἐν τῷ αὐτῷ πυρῆνι τελεῖται αὕτη λίαν ἀνωμάλως, ἂν ὁμως εὐρίσκονται εἰς διαφόρους πυρῆνας, ὡς λ. χ. ἐν τῇ βενζιδίνῃ τελεῖται κανονικῶς.

Ἡ σπουδαιότερα ἰδιότης τῶν διαζωτοενώσεων εἶνε ἡ διὰ συνδυσμοῦ αὐτῶν μετ' ἀμινῶν καὶ φαινολῶν \*) παραγωγή ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν, αἱ ἀναλόγως τῆς εἰσερχομένης ὁμάδος  $\text{NH}_2$  ἢ  $\text{OH}$  καλοῦνται ἀμιδοαζωτοχρωστικαὶ καὶ ὑδροξυαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι. Ἐν δὲ τέλος περιέχουσι πλέον ἢ ἅπαξ τὴν χρωμοφόρον ὁμάδα  $\text{—N=N—}$  καλοῦνται τότε πολυαζωτοχρωστικαὶ καὶ λαμβάνονται εἴτε διὰ διαζωτώσεως διαμινῶν εἴτε διὰ νέας διαζωτώσεως ἀμιδοαζωτοενώσεων.

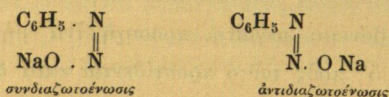
Ἐπειδὴ δὲ πᾶσαι σχεδὸν αἱ ἀρωματικαὶ ἀμῖνοι δύναται νὰ

\*) Ἐπιδράσει ἀλκαλίῶν ἐπὶ διαζωτοενώσεων λαμβάνονται δύο ἰσομερεῖς ἐνώσεις



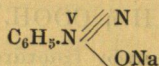
Ἡ πρώτη ἰσομερῆς ἐνώσις ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι συνδυαζομένη μετὰ φαινόλης παρέχει ὑδροξυαζωτοχρωστικὰς οὐσίας, ἐν ᾗ ἡ δευτέρα ἢ λαμβανομένη διὰ μακροτέρας ἐπιδράσεως ἀλκαλίῶν καὶ ἐν ὑψηλοτέρῃ θερμοκρασίᾳ ἐλάχιστα ἢ οὐδόλως ἔχει τὴν ἰδιότητα ταύτην.

Ὁ A. Hantzsch (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. **26**, 666, 2025. **27**, 1726, 2100, 3503) ἐξηγεῖ τὸν σχηματισμὸν τῶν δύο ἰσομερῶν ἐνώσεων στερεοχημικῶς διὰ τῶν δύο ἐπομένων τύπων



Αἱ συνδιαζωτοενώσεις παρέχουσι τὰς ὑδροξυαζωτοχρωστικὰς οὐσίας.

Ὁ δὲ E. Bamberger (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. **28**, 225, 545, 826, 838, 1218) φρονεῖ ὅτι αἱ πρῶται ἐνώσεις φέρουσι τὸν τύπον



καὶ εἶτα διὰ περαιτέρω ἐπιδράσεως ἀλκαλίῶν μετατρέπονται εἰς τὰς μὴ συνδυαζομένας  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{ONa}$ .

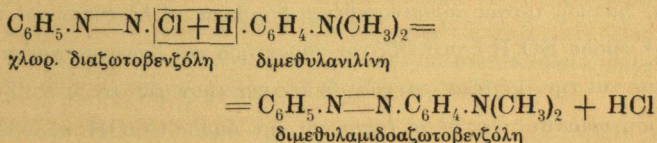
Ἐν ἐκτάσει περὶ τῆς στερεοχημικῆς ταύτης ἰσομερείας πραγματεύεται ὁ W. Vaubel ἐν τῇ θεωρητικῇ αὐτοῦ Χημείᾳ (τόμ. Α' σελ. 603 κ. ἐ.) ἐν ἣ καὶ ἰδίους ἐκθέτει τύπους.



διαζωτωθῶσι καὶ εἶτα νὰ συνδυασθῶσι μετ' ἀμινῶν καὶ φαινο-  
λῶν καὶ τῶν παραγῶγων αὐτῶν τῶν ἐνεχόντων τὰς δμάδας  $\text{SO}_3\text{H}$   
καὶ  $\text{COOH}$ : ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐφικτῶν ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν εἶνε  
ἀπεριόριστος. Καὶ πράγματι παρεσκευάσθησαν ἤδη ὑπὲρ τὰς χιλίας,  
καὶ ἔξ αὐτῶν περὶ τὰς τριακοσίας ἔτυχον βιομηχανικῆς ἐφαρ-  
μογῆς \*).

## I. ΑΜΙΔΟΑΖΩΤΟΧΡΩΣΤΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

Καλοῦνται ἀμιδοαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι, αἱ τὴν αὐξόχρωμον  
δμάδα  $\text{NH}$  ἐνέχουσαι ἀζωτοχρωστικαί· λαμβάνονται δὲ ἐπιδράσει  
ἀρωματικῶν ἀμινῶν ἐπὶ διαζωτοενώσεων



Ἐν τῷ ἀνωτέρῳ παραδείγματι διεζωτώθη ἡ ἀνιλίνη καὶ συνε-  
δύασθη μετὰ διμεθυλανιλίνης, ἀντ' αὐτῆς ὅμως δύνανται νὰ δια-  
ζωτωθῶσιν ἄλλαι ἀνάλογοι βάσεις ὡς δ- καὶ π- τολοιδίνη, ξυλιδίνη,  
κουμιδίνη, ἀνισιδίνη, α- καὶ β-ναφθυλαμίνη κλ. ὡς καὶ τὰ ποι-  
κίλα παράγωγα τούτων ὡς τὸ θειανλικόν (π-ἀμιδοβενζολοθειοξὺ)  
τὸ μετανλικόν (μ-ἀμιδοβενζολοθειοξὺ) καὶ τὰ ναφθιονικὰ ὀξεῖα.

\*) Ὡς ἰδρυτὴς τῆς βιομηχανίας τῶν ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν δικαίως θεω-  
ρεῖται ὁ Peter Griess, ὅστις διὰ τῶν κλασσικῶν αὐτοῦ ἐπὶ τῶν διαζωτοενώ-  
σεως ἐργασιῶν (P. Griess, Ueber neue org. Verbindungen in denen  
Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist. Ann. Chem. Pharm. **137**,  
39) ἔθεσε τὰς βάσεις τῆς θεωρίας τοῦ σχηματισμοῦ αὐτῶν.

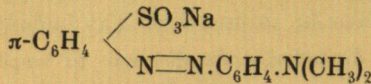
Ἐπίσης ἀντὶ τῆς διμεθυλανιλίνης δύνανται νὰ συνδυασθῶσιν ἄλλαι τριτογενεῖς, δευτερογενεῖς καὶ πρωτογενεῖς ἀμῖναι ὡς λ.χ. διφαινυλαμίνη, μ-φαινυλενοδιαμίνη. Ἐπειδὴ ὅμως τὸ κυριώτερον χαρακτηριστικὸν τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν εἶνε ἡ διαλυτότης αὐτῶν ἐν ὕδατι, τὰ δὲ δι' ἀλκαλιῶν ἄλατα τῶν θειοξέων εἶνε εὐδιαλυτότερα τῶν μὴ ἐνεχόντων τὴν ὁμάδα  $\text{SO}_3\text{H}$  βάσεων, τοῦτ' ἕνεκα παρασκευάζονται ἐν τῇ βιομηχανίᾳ κυρίως τὰ ἄλατα τῶν θειοξέων τῶν ἀζωτοχρωστικῶν τούτων οὐσιῶν.

Αἱ ἀμιδοαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι αἱ ἐνέχουσαι τὴν ὁμάδα  $\text{NH}_2$  δύνανται νὰ διαζωτωθῶσιν ἐκ νέου καὶ οὕτω νὰ παράσχωσι πολυαζωτοχρωστικὰς οὐσίας, περὶ ὧν κατωτέρω θὰ γίνῃ λόγος.

Ἐκ τῶν ἀμιδοαζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν αἱ μὲν ἐνέχουσαι μόνον τὴν ὁμάδα  $\text{NH}_2$  ἔχουσιν ἐκπεφρασμένον βασικὸν χαρακτῆρα καὶ βάφουσι ἀπ' εὐθείας τὰ ἔρια καὶ τὴν μέταξαν καὶ τὸν διὰ ταννίνης καὶ ἔμετικῆς τρυγὸς προστυφωθέντα βάμβακα· αἱ δὲ ἐνέχουσαι καὶ τὴν ὁμάδα  $\text{SO}_3\text{H}$  ἔχουσιν ὄξινον χαρακτῆρα καὶ βάφουσι μόνον τὰ ἔρια καὶ τὴν μέταξαν γενικῶς ἀνθεκτικώτερον εἰς τὸ φῶς ἢ αἱ προηγούμεναι, τέλος δὲ αἱ ἐνέχουσαι τὴν ὁμάδα  $\text{COOH}$  προσβάλλουσι καὶ τὰ μεταλλικὰ προστύμματα.

Αἱ κυριώτεραι τῶν ἀμιδοαζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν εἰσιν·

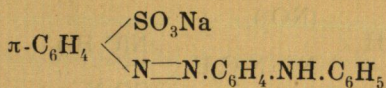
Ἡλιανθίνη (Μεθυλικὸν χρυσομηλόχρουν, Χρυσομηλόχρουν III)



Ἐκ διαζωτωθέντος θειανιλικοῦ ὀξέος καὶ διμεθυλανιλίνης. Ἐνεκα τοῦ λίαν εὐαλλοιώτου αὐτῆς ὑπὸ τῶν ὀξέων ἀπὸ πολλοῦ ἤδη δὲν χρησιμεύει πρὸς βαφήν, ἀλλὰ μόνον χρησιμοποιεῖται ὡς λίαν εὐαίσθητος δείκτης εἰς τὴν ἀλκαλιμετρίαν καὶ ὀξύμετρίαν.

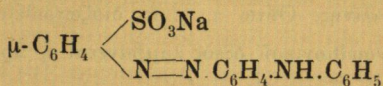


*Χρυσομηλόχρουν IV* (Τροπαιολίνη OO)



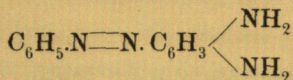
Ἐκ διαζωτωθέντος θειανιλικοῦ ὀξέος καὶ διφαινυλαμίνης. Ἐπιδράσει νιτρικοῦ ὀξέος λαμβάνεται τὸ ἀγνώστου ἔτι συνθέσεως *ινδικὸν κίτρινον*.

*Μετανιλικὸν κίτρινον* (Τροπαιολίνη G)



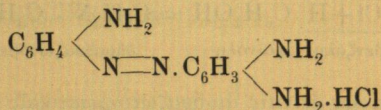
Ἐκ διαζωτωθέντος μετανιλικοῦ ὀξέος καὶ διφαινυλαμίνης.

*Χρυσοειδίγη*



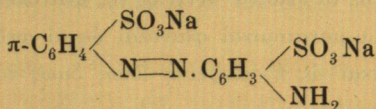
Ἐκ διαζωτωθείσης ἀνιλίνης καὶ μ-φαινυλενοδιαμίνης.

*Φαῖδον Βίσμαρκ* (Φαῖδον Μαγχεστρίας)



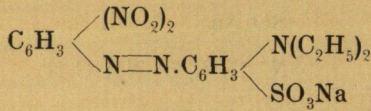
Διὰ διαζωτώσεως μ-φαινυλενοδιαμίνης.

*Κίτρινον ὀξὺ G* (Γνήσιον κίτρινον G)



Διὰ θειώσεως τῆς ἄλλοτε ἐν τῷ ἐμπορίῳ ὑπὸ τὸ ὄνομα «κίτρινον ἀνιλίνης» φερομένης ἀμιδοαζωτοβενζόλης.

Ἰόχρον δι' ἔρια S

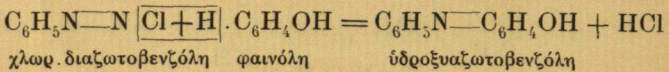


Διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθείσης δινιτρανιλίνης (1.2.4) μετὰ διαιθυλομετανιλικοῦ ὀξέος.

Ἐνταῦθα προσέτι ὑπάρχοντα καὶ χρώματα ἐρυθρὰ χρησιμεύοντα πρὸς ἀντικατάστασιν τῆς Orseille καὶ λαμβανόμενα ἐκ διαζωτωθείσης παρανιτρανιλίνης. Οὕτω π. χ. ἐκ διαζωτωθείσης παρανιτρανιλίνης καὶ α-ναφθιονικοῦ ὀξέος λαμβάνεται ἡ πρὸς ἀντικατάστασιν τῆς Orseille V χρωστικὴ οὐσία.

## II. ΥΔΡΟΞΥΑΖΩΤΟΧΡΩΣΤΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

Καλοῦνται ὑδροξυαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι, αἱ τὴν αὐξόχρωμον ὁμάδα OH ἐνέχουσαι ἀζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι· λαμβάνονται δὲ ἐπιδρασεὶ φαινολῶν (παρουσία ἀλκαλίων) ἐπὶ διαζωτοενώσεων·



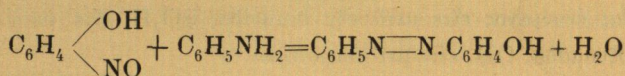
Καὶ ἐνταῦθα ὡς ἐν ταῖς ἀμιδοαζωτοχρωστικαῖς οὐσίαις δύναται ἀντὶ τῆς ἀνιλίνης νὰ διαζωτωθῶσιν ἄλλαι ἀνάλογοι βάσεις ὡς ὁ καὶ π-τολουϊδίνη, ξυλιδίνη κλ. ὁμοίως δὲ καὶ τὰ ποικίλα παράγωγα αὐτῶν ἰδίως δὲ τὰ θειοξέα. Ἀντὶ δὲ τῆς φαινόλης δύναται νὰ συνδυασθῶσιν ἄλλαι μονατομικαὶ φαινόλαι ὡς αἱ κρεσόλαι καὶ ναφθόλαι ἢ διατομικαὶ ὡς ἡ ρεζορκίνη· ἰδίως ὅμως τὰ πολυπληθῆ θειοξέα τῶν δύο ναφθολῶν.

Ἡ διαζώτωση τελεῖται ὡς καὶ ἐν ταῖς ἀμιδοαζωτοχρωστικαῖς οὐσίαις εἶτα δὲ προστίθεται τὸ διαζωτικὸν διάλυμα εἰς ἀλκαλικὸν



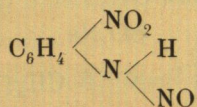
διάλυμα φαινόλης συνήθως δὲ μεταχειρίζονται κατὰ τὸν συνδυασμὸν μικρὰν τινα περιόσειαν τῆς διαζωτοενώσεως.

Αἱ ὑδροξυαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι παράγονται ἐν τῇ βιομηχανίᾳ καὶ ἐπιδράσει νιτροδοφαινολῶν ἐπὶ ἀμινῶν

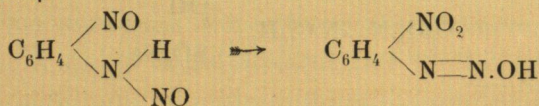


Αἱ ὑδροξυαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι εἶνε ἐξαιρετοὶ διὰ τὴν βαφὴν τῶν ἐρίων καὶ τῆς μετάξης ἕνεκα τοῦ ὀξίνου αὐτῶν χαρακτηρῶς. Ὁ καλλίτερος ὅμως τρόπος βαφῆς διὰ τῶν χρωστικῶν τούτων οὐσιῶν εἶνε ὁ τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ χρώματος ἐπ' αὐτῶν τῶν ἰνῶν. Πρὸς τοῦτο ἐμβαπτίζεται τὸ ὕφασμα ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι τῆς φαινόλης καὶ εἶτα εἰς ἐλεύθερον ὀξέος ἄλλας τι τῆς διαζωτωθείσης ἀμίνης.

Ἐπειδὴ ὅμως ἡ παρασκευὴ τῶν διαζωτοενώσεων εἶνε δύσκολος διὰ τοὺς βαφεῖς, προσεπάθησαν νάντικαταστήσωσι αὐτὰς καὶ ἡδυνήθησαν νὰ παρασκευάσωσιν ἐπιδράσει ἀλκαλίων ἐπ' αὐτῶν τὰς νιτροδαμίνας. Οὕτω ἡ Badische Anilin- und Sodafabrik, ἐν ἔτει 1893 παρεσκεύασε νιτροδαμίνην ἐκ τῆς διαζωτωθείσης νιτρανιλίνης ἐπιδράσει ἀνθρακικοῦ νατρίου



Ἡ νιτροδαμίνη αὕτη ἐπιδράσει ὀξέων μετατρέπεται πάλιν διὰ νέας μετατοπίσεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ εἰς διαζωτοπαρανιτρανιλίνην



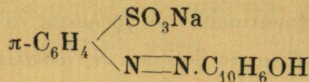
ἥτις δύνανται νὰ συνδυασθῇ μετὰ β-ναφθόλης ἐπὶ παραδείγματι.



Ἡ ἐμβάπτισις μετὰ τὴν κατὰ τὴν ἄνω μέθοδον βαφὴν ἐντὸς διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ συντελεῖ μεγάλως ὅπως καταστήσῃ τοὺς χρωματισμοὺς ἤττον εὐαλλοιώτους εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτός. Πιθανῶς ὁ θειικὸς χαλκὸς ἐπιδρᾷ χημικῶς ἐπὶ τῆς χρωστικῆς οὐσίας ἐνούμενος εἴτε μετὰ τῆς θειομάδος  $\text{SO}_3\text{H}$ , εἴτε μετὰ τῆς ὑδροξυομάδος  $\text{OH}$ , εἴτε μετ' ἀμφοτέρων \*)

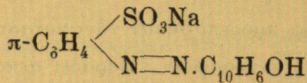
Ἐκ τῶν οὕτω λαμβανομένων ὑδροξυαζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν ἀναφέρομέν τινὰς ἐκ τῶν κυριωτέρων

*Χρσομηλόχρον I* (Τροπαιολίνη 000 ἀρ. 1)



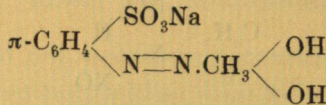
Ἐκ διαζωτωθέντος θειανιλικοῦ δξέος καὶ α-ναφθόλης.

*Χρσομηλόχρον II* (Τροπαιολίνη 000 ἀρ. 2)



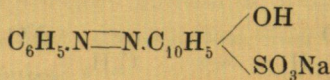
Ἀναλόγως τοῦ προηγουμένου λαμβάνεται διὰ συνδυασμοῦ β-ναφθόλης.

*Χρσοῖνη* (Τροπαιολίνη O)



Ἐκ διαζωτωθέντος θειανιλικοῦ δξέος καὶ ρεζορκίνης.

*Χρσομηλόχρον κροκοεῖνης*

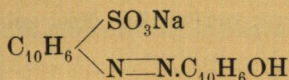


\*) Ἀνακοίνωσις Justin Mueller ἐν τῇ βιομηχανικῇ ἐταιρείᾳ τῆς Ρουένης κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11 Μαρτίου 1904.



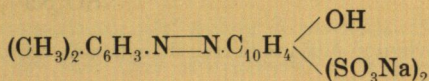
Ἐκ διαζωτωθείσης ἀνιλίνης καὶ κροκοεινικοῦ ὀξέος ἦτοι β-ναφθολοθειοξέος (2. 8)

*Γνήσιον ἐρυθρὸν (Echtrot)*



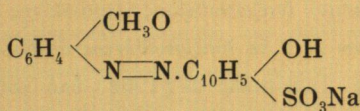
Ἐκ διαζωτωθέντος α-ναφθιονικοῦ ὀξέος καὶ β-ναφθόλης.

*Φοινικοῦν ξυλιδίνης (Xylidinponceau)*



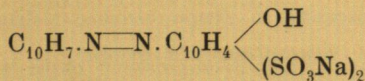
Ἐκ διαζωτωθείσης μικτῆς ξυλιδίνης καὶ τοῦ ὀξέος R ἦτοι β-ναφθολοδιθειοξέος (2. 3. 6). Ἐὰν ἀντὶ μικτῆς ξυλιδίνης λάβωμεν καθαρὰν π-ξυλιδίνην τότε λαμβάνεται τὸ φοινικοῦν Hœchst.

*Φοινικοῦν ἀνισιδίνης*

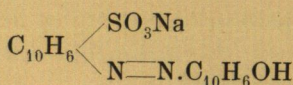


Ἐκ διαζωτωθείσης δ-ἀνισιδίνης καὶ τοῦ ὀξέος S τοῦ Schæfer ἦτοι β-ναφθολοθειοξέος (2. 6). Ἐκ δὲ τοῦ α-ναφθολοθειοξέος λαμβάνεται ἡ ἰσομερῆς ἀζωτοποίηση.

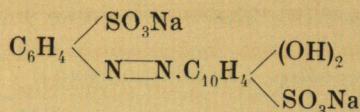
*Bordeaux B*



Διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθείσης α-ναφθυλαμίνης μετὰ τοῦ ὀξέος R ἦτοι β-ναφθολοδιθειοξέος (2. 3. 6). Ἴσομερῆς πρὸς αὐτὴν λαμβανομένη διὰ συνδυασμοῦ τοῦ α-ναφθοδιθειοξέος (1. 4 8) εἶνε ἡ Rubine τοῦ Buffalo.

*Rocelline*

Ἐκ διαζωτωθέντος ναφθιονικοῦ ὀξέος καὶ β-ναφθόλης.

*Ἀζωτοφουξίνη G*

Διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθέντος θειανιλικοῦ ὀξέος μετὰ δισυδροξυναφθαλινοθειοξέος,

Εἰς τὰς ὑδροξυαζωτοχρωστικὰς ὑπάγονται ἔτι χρωστικαὶ οὐσίαι ἐνέχουσαι τὴν ὁμάδα  $\text{COOH}$  καὶ ἐπιδρῶσαι ἐπὶ μεταλλικῶν προστυμμάτων, τούτου δ' ἔνεκα καὶ χρώματα ἀλιζαρίνης ἢ ἀνθρακενίου καλούμεναι. Οὕτω π. χ. λαμβάνεται τὸ *κίτρινον ἀλιζαρίνης JJ, GGW*, διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθείσης νιτρανιλίνης μετὰ ἱεῦλικοῦ ὀξέος καὶ τὸ *κίτρινον MG* ἔκ διαζωτωθέντος ἀμιδοβενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ διφαινυλαμίνης. Τελευταίως δὲ (1902) ὑπὸ τοῦ ἐργοστασίου vorm Meister Lucius & Brüning παρεσκευάσθη ἀζωτοχρωστικὴ οὐσία κατάλληλος πρὸς παρασκευὴν ἐρυθροῦ λακκαιοχρώματος διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθέντος ο-χλωριο-μ-τολουιδινο-π-θειοξέος ( $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{SO}_3\text{H}=1:3:6:4$ ) μετὰ β-ναφθόλης. Τὸ μέχρι τοῦδε ἄγνωστον ο-χλωριο-μ-τολουιδινο-π-θειοξὺν λαμβάνεται δι' ἀναγωγῆς τοῦ διὰ νιρώσεως τοῦ ὀ-χλωριοτολουολο-π-θειοξέος παραγομένου ο-χλωριο-μ-νιτροτολουολο-π-θειοξέος.

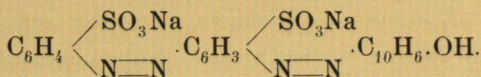


### III. ΠΟΛΥΑΖΩΤΟΧΡΩΣΤΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

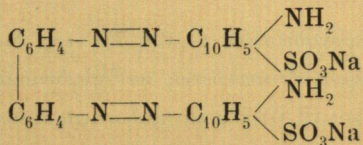
Καλοῦνται πολυαζωτοχρωστικαὶ οὐσίαι αἱ ἐνέχουσαι δις ἢ καὶ πλεόν τὴν χρωμοφόρον ὁμάδα  $\text{N}=\text{N}$ .

Αἱ ἐνώσεις αὗται παρασκευάζονται κατὰ δύο γενικὰς μεθόδους·

1) διὰ διαζωτώσεως ἀμιδοαζωτοενώσεως ἤτοι ἐνώσεως ἐνεχούσης ἤδη τὴν ὁμάδα  $\text{N}=\text{N}$  καὶ συνδυασμοῦ τοῦ οὗτω ληφθέντος τετραζωτοπροϊόντος μετ' ἀμίνης ἢ φαινόλης. Οὕτω λ. χ. λαμβάνεται τὸ ἐν ἔτει 1879 ἀνακαλυφθὲν «Υσγινον Biebrich» (Biebricher Scharlach) διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθέντος ἀμιδοαζωτοβενζολοδιθειοξέος μετὰ β-ναφθόλης·



2) διὰ διαζωτώσεως διαμίνης καὶ συνδυασμοῦ τῆς οὗτω ληφθείσης διςδιαζωτοενώσεως μετὰ 2 μορίων ἀμίνης ἢ φαινόλης· Οὕτω λ. χ. ἐκ διαζωτωθείσης βενζιδίνης καὶ 2 μορίων α-ναφθιονικοῦ ὀξέος λαμβάνεται τὸ ἐρυθρὸν Κόγκον·



Τούτου δ' ἕνεκα ὑποδιαίρουνται εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας·

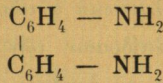
1) εἰς πολυαζωτοχρωστικὰς οὐσίας λαμβανομένας ἐκ διαζωτωθειῶν ἀμιδοαζωτοενώσεων (δευτερογενεῖς πολυαζ. οὐσίαι) 2) εἰς πολυαζ. οὐσίας λαμβανομένας ἐκ διαμινῶν (πρωτογενεῖς πολυαζ. οὐσίαι).





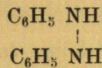


ἐνδιαφέροντος ἐν ᾧ αἱ δευτέραι εὐρίσκουσιν ἐκτεταμένην ἐφαρμογὴν· ἐπειδὴ δὲ λαμβάνονται ἐκ τῆς βενζιδίνης \*)

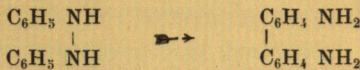


καὶ τῶν ὁμολόγων αὐτῆς ἐκλήθησαν καὶ *χρώματα βενζιδίνης*. Ἐν τούτοις ὅτε τὸ πρῶτον ἀνεκαλύφθησαν ἐν ἔτει 1884 ἐθεωρήθησαν ὡς μὴ ἔχουσαι βιομηχανικὴν ἀξίαν. Ὁ Böttiger πρῶτος παρετήρησε τὴν πολύτιμον αὐτῶν ιδιότητα τοῦ νὰ βάφωσιν τὰς φυτι-

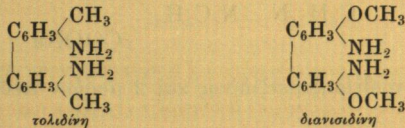
\*) Ἡ βενζιδίνη ἦτοι τὸ π διαμιδοδιφαινύλιον λαμβάνεται δι' ἀναγωγῆς τῆς νιτροβενζόλης ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι, παρουσιάζει οἰνοπνεύματος ὅτε παράγεται ὑδραζωτοβενζόλη



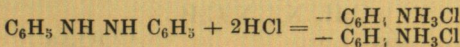
ἐφ' ἧς ἐπιδράσει ἀνοργάνων ὀξέων παράγεται διὰ μετατοπίσεως τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ ἡ βενζιδίνη (Journ. für prakt. Chemie **26**, 93):



Ἀναλόγως δὲ λαμβάνονται καὶ τὰ ὁμόλογα αὐτῆς ὡς λ χ ἐξ ο-νιτροσουλούλης καὶ ο-νιτροανισόλης, ἡ τολιδίνη καὶ ἡ διανισιδίνη



Κατὰ τὸν Tikhvinsky ἡ βενζιδινικὴ αὕτη μετατοπίσις ἐξηγεῖται ὡς ἐξῆς· αἱ ὑδραζωτοενώσεις ἐπιδράσει ὀξέων σχάζονται

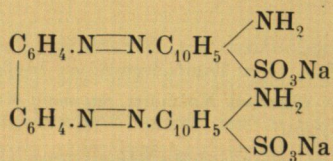


σχηματίζουσαι μονατομικὰ ἀνιλικὰ ὑπολείμματα ἔχοντα ἐλευθέρως τὰς θέσεις ὀρθο ἢ παρα ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἀμιδοομάδα· τὰ ὑπολείμματα ταῦτα ἐνοῦνται πρὸς ἄλληλα καὶ σχηματίζουσι τὴν βενζιδίνην (4:4') καὶ τὴν διαφαινυλίην (2:4').

κάς ἴνας ἄνευ προπαρασκευῆς διά τινος προστύμματος. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μέχρι σήμερον ἀνακαλυφθεισῶν χρωστικῶν τούτων οὐσιῶν εἶνε μέγας, τὸ μόνον δ' ἐλάττωμα αὐτῶν εἶνε ὅτι αἱ πλεῖσται εἶνε λίαν εὐαίσθητοι εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ὀξέων καὶ δύνανται μάλιστα ὡς τὸ ἐρυθρὸν Κόγκον νὰ χρησιμεύσωσι καὶ ὡς δεῖκται.

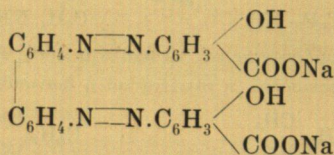
Τοιαῦται χρωστικαὶ οὐσίαι εἰσιν·

*Ἐρυθρὸν Κόγκον*



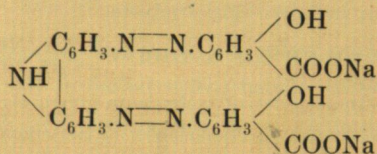
Ἐκ διαζωτωθείσης βενζιδίνης καὶ 2 μορίων α-ναφθιονικοῦ ὀξέος.

*Χρυσαμίνη G*



Ἐκ διαζωτωθείσης βενζιδίνης καὶ 2 μορίων ἰτεϋλικοῦ ὀξέος.

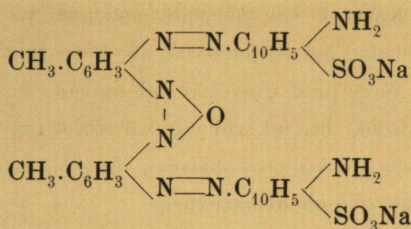
*Κίτρινον ἀνθρακαζόλης*



Ἐκ διαζωτωθείσης ἀνθρακαζόλης καὶ 2 μορίων ἰτεϋλικοῦ ὀξέος.

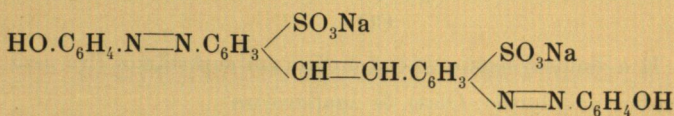


Ἐρυθρὸν Ἀγίου Διονυσίου



Ἐκ διαζωτωθείσης μ-δξυαζωτο-ο-τολουιδίνης καὶ ναφθιο-  
κοῦ ὀξέος.

Κίτρινον λαμπρὸν



Διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθέντος διθειοξέος τοῦ διαμιδοστιλβε-  
νίου μετὰ δύο μορίων φαινόλης.

Ἐνεκα τῆς μεγάλης βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τῶν χρωστικῶν  
τούτων οὐσιῶν πλείσται, σειρὰς ὄλας ἀποτελοῦσαι, παρεσκευάστη-  
σαν μέχρι τοῦδε τῶν πλείστων ὁμῶς ἢ χημικὴ σύστασις εἶνε μέ-  
χρι τοῦδε ἄγνωστος.

#### IV. ΑΖΩΤΟΧΡΩΣΤΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ ΕΚ ΤΗΣ α - ΑΜΙΔΟΑΝΘΡΑΚΙΝΟΝΗΣ

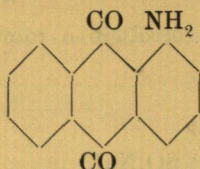
Τὸ εὐαλλοιώτον τῶν ἀζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν εἰς τὴν ἐπίδρασιν  
τῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων καὶ τοῦ φωτὸς μειοῖ μέγਾਲως τὴν  
ἀξίαν αὐτῶν· τοῦτ' ἔνεκα ὁ Ch. Lauth\*) ἔδοκίμασε νὰ παρα-

\*) Ch. Lauth, Colorants azoïques, solides, dérivés de l'a-amino-  
anthraquinone. Compt. rend. 137 (1903), 661.



σκευάση ἄζωτοχρωστικὰς οὐσίας ἐκ τῶν δυσκόλως ἀλλοιουμένων ἀνθρακινονικῶν ἐνώσεων καὶ ἠδυνήθη πράγματι νὰ λάβῃ νέας ἄζωτοχρωστικὰς οὐσίας διὰ διαζωτώσεως τῆς α-ἀμιδοανθρακινόνης καὶ συνδυασμοῦ αὐτῆς μετὰ φαινολῶν καὶ ἀμινῶν.

Ἐπιδράσει πυκνοῦ θεικοῦ καὶ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς ἀνθρακινόνης λαμβάνεται ἡ α-νιτροανθρακινόνη, ἣτις δι' ἀναγωγῆς μετατρέπεται εἰς τὴν α-ἀμιδοανθρακινόνην



Ἡ α-ἀμιδοανθρακινόνη διαζωτοῦται καὶ συνδυάζεται εἴτα μετὰ φαινολῶν καὶ ἀμινῶν. Οὕτω δὲ λαμβάνονται·

1) Ἐρυθραὶ χρωστικαὶ οὐσίαι· διὰ συνδυασμοῦ αὐτῆς μετὰ β-ναφθολοθειοξέος (2. 6), β-ναφθολοθειοξέος (2. 8), β-ναφθολοδιθειοξέος (2. 3. 6), β-ναφθολοθειοξέος (2. 7), ναφθιονικοῦ ὀξέος.

2) ἀμαραντόχροοι· διὰ συνδυασμοῦ μετὰ α-ναφθολοθειοξέος καὶ μετὰ διναφθολοδιθειοξέος (1. 8. 3. 6) ἦτοι χρωμοτροπικοῦ ὀξέος.

3) φαιαί· διὰ συνδυασμοῦ μετὰ α-ναφθόλης, ῥεζορκίνης, ὀρθο-καὶ μετακρεσονιτικοῦ ὀξέος, β-ναφθυλαμινοθειοξέος (2. 6), διαμινοτολουόλης, β-ναφθυλαμίνης, διφαινουλαμίνης, ἰεϋλικοῦ ὀξέος.

4) ἰόχροοι· διὰ συνδυασμοῦ μετ' α-ναφθυλαμίνης καὶ μετ' α-ἀμινοναφθολοδιθειοξέος (1. 8. 3. 6).

Ἐντὶ δὲ τῆς ἀμιδοανθρακινόνης δυνάμεθα νὰ μεταχειρισθῶμεν καὶ τὰ θειοξέα αὐτῆς· αἱ παραγόμεναι τότε χρωστικαὶ οὐσίαι εἶνε μᾶλλον εὐδιάλυτοι ἐν ὕδατι.

Ἡ διὰ τῶν οὕτω ἕξ α-ἀμιδοανθρακινόνης λαμβανομένων χρωστικῶν οὐσιῶν βαφή, παρέχει ὠραίους χρωματισμοὺς ἀνθεκτικούς εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτός.



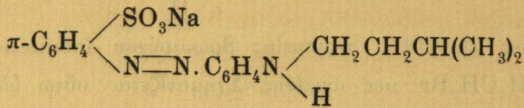
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ





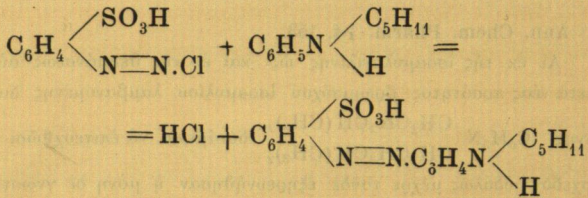
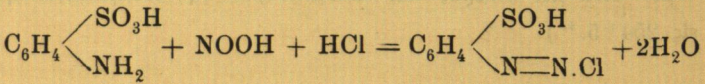
Ἐκ τῆς ἰσοαμυλανιλίνης ταύτης παρεσκευάσαμεν δύο νέας χρωστικὰς οὐσίας ἧτοι τὸ εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀμιδοαζωτοχρωστικῶν οὐσιῶν ὑπαγόμενον καὶ ἀνάλογον πρὸς τὴν ἠλιανθίνην ἰσοαμυλικὸν χρυσομηλόχρουν καὶ ἐκ τούτου τὸ ἰσοαμυλ(εν)ικὸν κυανοῦν ἀνάλογον πρὸς τὸ μεθυλενικὸν κυανοῦν.

### ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΟΝ ΧΡΥΣΟΜΗΛΟΧΡΟΥΝ



ἄλας διὰ Na τοῦ ἰσοαμυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξέος.

Λαμβάνεται διὰ συνδυασμοῦ διαζωτωθέντος θειανλικοῦ ὀξέος (π-ἀμιδοβενζολοθειοξέος) μετὰ ἰσοαμυλανιλίνης:



*Παρασκευή.* Πρὸς τοῦτο διαλύονται 30 γρ. θειανλικοῦ ὀξέος ἐν διαλύματι 10,5 γρ. ἀφυγραθέντος ἀνθρακικοῦ νατρίου ἐν 450 κ. ἔ. ὕδατος καὶ προστίθενται εἶτα 12,5 γρ. νιτρώδους νατρίου διαλελυμένα ἐν ὀλίγῳ ὕδατι. Τὸ διάλυμα ψύχεται διὰ πάγου καὶ προστίθενται βραδέως καὶ ὑπὸ διηγεκῆ ἀνάδευσιν 30 κ. ἔ. ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος περιεκτικότητος 25 0/0.

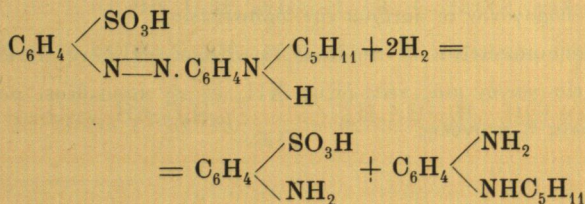


Εἰς τὸ οὕτω διαζωτωθὲν θειανιλικὸν ὀξὺ προστίθενται εἷτα 28 γρ. ἰσοαμυλανιλίνης ἐξουδετερωθείσης ὑπὸ τοῦ θεωρητικῶς ἀπαιτούμενου ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ εἷτα διάλυμα καυστικοῦ νάτρου· ἀποβάλλεται τότε μετὰ τινος στιγμᾶς τὸ ἰσοαμυλικὸν χρυσομηλόχρουν ὡς κρυσταλλικὴ μᾶζα. Διηθεῖται, ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου καὶ ἀνακρυσταλλοῦται ἐξ ὀλίγου θερμοῦ ὕδατος.

*Ἰδιότητες.* Τὸ ἰσοαμυλικὸν χρυσομηλόχρουν εἶνε διαλυτὸν ἐν ὕδατι, οἶνοπνεύματι καὶ αἰθέρι, ἐξ ὧν κρυσταλλοῦται εἰς χρυσομηλόχροα φυλλίδια. Ὑπ' ὀρνικῶν ὀξέων τὸ χρυσομηλόχρουν διάλυμα αὐτοῦ μετατρέπεται εἰς λαμπρῶς ῥοδόχρουν διὸ δύναται ὡς ἡ ἠλιανθίνη νὰ χρησιμεύσῃ ὡς δείκτης ἐν τῇ ἀλκαλιμετρίᾳ καὶ ὀξυμετρίᾳ.

Ἐκ θερμοῦ αὐτοῦ διαλύματος διὰ προσθήκης ὀξεικοῦ ὀξέος καταπίπτει τὸ ἐλεύθερον ἰσοαμυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξύ,  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_5\text{H}_{11}$ , ὀξὺ ἀναλόγου συνθέσεως πρὸς τὸ μεθυλαμινοαζωτοβενζοθειοξύ\*),  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$ , καὶ τὸ αἰθυλαμινοαζωτοβενζοθειοξύ\*\*),  $\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5$ .

*Ἀναγωγή.* Δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ ὑδρογόνου ἐν τῷ γενᾶσθαι τὸ χρυσομηλόχρουν διάλυμα αὐτοῦ καθίσταται ἄχρουν τεμνομένον τοῦ ἰσοαμυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξέος εἰς θειανιλικὸν ὀξὺ καὶ π-ἀμιδοἰσοαμυλανιλίνην·



\*) Bernthsen, Goske, Ber. d. Deutsch. Chem. Gessel. **20**, 925.

\*\*) Ἐνθ. ἀν. **20**, 929.



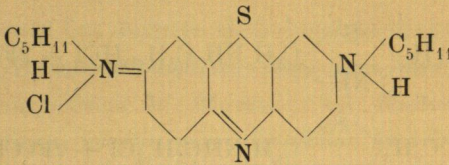
Πρὸς παραγωγὴν τῆς π-ἀμιδοισομυλανιλίνης διαλύεται ποσὸν τι τῆς χρωστικῆς οὐσίας ἐν τῷ ἐλαχίστῳ θερμῷ ὕδατι καὶ προστίθενται πρὸς ἀναγωγὴν ψήγματα ψευδαργύρου καὶ πυκνὸν ὕδροχλωρικὸν ὀξύ. Εὐθὺς ὡς ἐπέλθῃ τελεία ἀπόχρωσις ψύχεται τὸ δοχεῖον καλῶς καὶ ἀνακυκᾶται τὸ διάλυμα δι' ὑαλίνης θάβδου· τὸ τότε ἀποβαλλόμενον θειανιλικὸν ὀξύ διηθεῖται καὶ εἰς τὸ διήθημα προστίθεται καυστικὸν νάτρον μέχρι ἀναδιαλύσεως τοῦ σχηματιζομένου ὕδροξειδίου τοῦ ψευδαργύρου. Τὸ ὑγρὸν παραλαμβάνεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης μετ' αἰθέρος καὶ εἶτα μετὰ διαλύματος ἀνθρακικοῦ νατρίου, πρὸς ἀφύγρασιν τοῦ αἰθερίου διαλύματος, ἀποστάζεται εἶτα ὁ αἰθήρ καὶ καταλείπεται ἡ π-ἀμιδοισομυλανιλίνη ὡς ἐλαιῶδες ὑγρὸν.

Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις γενικὴ σχεδὸν εἰς ὅλας τὰς ἀζωτοχρωστικὰς οὐσίας χρησιμεύει πρὸς ὑπόδειξιν τοῦ ἀτόμου τοῦ ὕδρογόνου τῆς ἀμίνης ἢ φαινόλης τοῦ ἐνωθέντος μετὰ τῆς ὀξυρρίζης τῆς ἐν τῇ διαζωτοενώσει εὐρισκομένης. Ἐκ τῆς ἐρεῦνης δὲ τῶν προϊόντων τούτων τῆς ἀναγωγῆς συνήχθη ὁ γενικὸς κανὼν ὅτι ἐν ταῖς πλείσταις τῶν περιπτώσεων τοῦ συνδυασμοῦ διαζωτοενώσεως μετ' ἀμίνης ἢ φαινόλης ἀντικαθίσταται τὸ ἐν τῇ παραθέσει εὐρισκόμενον ἄτομον τοῦ ὕδρογόνου ἐν σχέσει πρὸς τὰς ρίζας  $\text{NH}_2$  ἢ  $\text{OH}$ . Ἄν ὅμως ἡ παρα-θέσις εἶνε κατελιημμένη τότε ἀντικαθίσταται τὸ ὕδρογόνον τὸ κατέχον τὴν ὀρθο-θέσιν.

Χρησιμοποιεῖται δὲ πολλάκις ἡ ἀναγωγικὴ αὕτη ἀντίδρασις πρὸς εἰσ-γωγὴν μιᾶς νέας ρίζης  $\text{NH}_2$  ἐν τῇ παρα-θέσει μοναμίνης τινος ἢ φαινόλης.



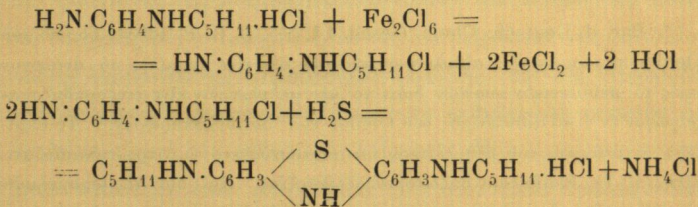
ΙΣΟΑΜΥΛ(ΕΝ)ΙΚΟΝ ΚΥΑΝΟΥΝ\*)



Χλωροϋχος δισσαμυλοθειονίνη

Τὸ ἰσοαμυλικὸν χρυσομηλόχρουν ἦτοι τὸ ἰσοαμυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξὸν ἀνάγεται κατὰ τὰ ἀνωτέρω ὑπὸ ψευδαργύρου καὶ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς π - ἀμιδοἰσοαμυλανιλίνην. Ἐκ τῆς ἀμιδοἰσοαμυλίνης ταύτης διὰ διοχετεύσεως ὕδροθειοῦ καὶ εἴτα δι' ὀξειδώσεως ὑπὸ ὑπερχλωριούχου σιδήρου παρεσκευάσαμεν τὸ ἰσοαμυλικὸν κυανοῦν ἦτοι τὴν χλωροϋχον δισσαμυλοθειονίνην.

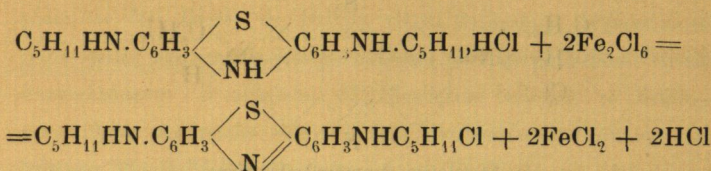
Ἡ ἔκ τῆς ἀμιδοἰσοαμυλανιλίνης παρασκευὴ αὐτοῦ ἐξηγεῖται διὰ τῶν ἐπομένων ἐξισώσεων. Ἐκ τῆς ὕδροχλωρικῆς ἀμιδοἰσοαμυλανιλίνης δι' ὀξειδώσεως ὑπὸ ὑπερχλωριούχου σιδήρου παρουσίᾳ ὕδροθειοῦ παράγεται ὕδροχλωρική δισσαμυλοθειοδιφαινυλαμίνη ἦτοι δισσαμυλολευκοθειονίνη :



\*) Προϋτιμήσαμεν τὴν λέξιν ἰσοαμυλικὸν ἀντὶ τῆς ἰσοαμυλενικὸν ἀναλόγου πρὸς τὸ μεθυλενικὸν (Methylenblau) ἐπειδὴ ἡ συλλαβὴ εν ἔν τε τῷ μεθυλενικῷ καὶ ἰσοαμυλενικῷ παρέλκει, τῶν χρωστικῶν τούτων ἐνεχουσῶν τὴν ῥίζαν μεθύλιον, ἰσοαμύλιον καὶ ὄχι τὴν μεθυλένιον, ἰσοαμυλένιον,

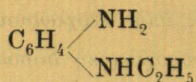


Ἐκ δὲ τῆς δισαμυλοθειοδιφαινυλαμίνης διὰ νέας ὀξειδώσεως ὑπὸ ὑπερχλωριούχου σιδήρου παράγεται χλωριούχος δισοαμυλοθειονίνη ἥτοι τὸ ἰσοαμυλικὸν κυανοῦν·



Ἐκ τοῦ διαλύματος αὐτῆς καθιζάνεται ἡ χρωστικὴ οὐσία διὰ κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου εἰς ὃ προσετέθη καὶ χλωριούχος ψευδάργυρος. Ἐντελῶς δὲ καθαρὰ λαμβάνεται διὰ διαλύσεως ἐν ὕδατι καὶ νέας καθιζήσεως.

Τὸ ἰσοαμυλικὸν κυανοῦν εἶνε ἐντελῶς ἀνάλογον πρὸς τὸ ὑπὸ Oehler παρασκευασθὲν ἔξ αἰθυλανιλίνης αἰθυλ(εν)ικὸν κυανοῦν \*). Ἐξ αἰθυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξέος δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ κασιτέρου καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος λαμβάνεται παρα-αμιδοαιθυλανιλίνη

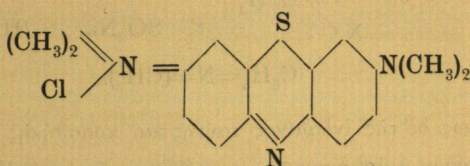


\*): Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 14, 553. D. R. P. 12933. Τὸ ὑπὸ τοῦ Oehler παρασκευασθὲν αἰθυλενικὸν κυανοῦν δὲν εἶνε ἀκριβῶς τὸ ἀνάλογον πρὸς τὸ μεθυλενικὸν κυανοῦν διότι τὸ μὲν μεθυλενικὸν εἶνε τετραμεθυλοπαράγωγον ἐν ᾧ τὸ αἰθυλενικὸν τοῦ Oehler εἶνε διαιθυλοπαράγωγον. Τὸ ἀκριβῶς ἀντίστοιχον τοῦ μεθυλενικοῦ θὰ παρεσκευάζετο ἐκ νιτροδοδιαθυλανιλίνης ἢ ἐκ διαιθυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξέος. Καὶ διὰ τὸ ἰσοαμυλικὸν κυανοῦν ταῦτά ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν δηλ. ὅτι καὶ τοῦτο εἶνε δισοαμυλοπαράγωγον, ἐν ᾧ τὸ ἀκριβῶς ἀντίστοιχον πρὸς τὸ μεθυλενικὸν θὰ ἦτο τετραισοαμυλοπαράγωγον τῆς θειονίνης καὶ θὰ παρεσκευάζετο ἢ δι' ἀναγωγῆς τοῦ δισοαμυλαμινοαζωτοβενζολοθειοξέος καὶ ὀξειδώσεως τῆς οὕτω λαμβανομένης ἀμιδοδισοαμυλανιλίνης ἢ ἐκ τῆς μὴ εἰσέτι παρασκευασθείσης νιτροδοδισοαμυλανιλίνης  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ , δι' ὁμοίας ὀξειδώσεως.



Ἡ αὐτὴ ἀμιδοαιθυλανιλίνη προκύπτει καὶ διὰ νιτρώσεως ὑδροχλωρικῆς αἰθυλανιλίνης ὑπὸ νιτρώδους νατρίου ὅτε παράγεται νιτροαιθυλανιλίνη ἣτις νιτροῦται καὶ πάλιν καὶ παρέχει νιτρονιτρωδοαιθυλανιλίνην ἣτις ἀνάγεται εἰς ἀμιδοαιθυλανιλίνην  $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_5$ . Ἡ ἀμιδοαιθυλανιλίνη αὕτη κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Lauth κατεργασθεῖσα δι' ὑδροθείου καὶ ὀξειδωτικῶν μέσων ( $Fe_2Cl_6$ ) παρέχει κυανῆν χρωστικὴν οὐσίαν ἣν ὁ Oehler θεωρεῖ ὡς αἰθυλενικὸν κυανοῦν.

Ὁ κυριώτερος ὅμως ἀντιπρόσωπος τῆς ομάδος τῶν θιαζινῶν εἰς ἣν ὑπάγεται καὶ τὸ ἰσοαμυλικὸν κυανοῦν εἶνε τὸ πολῦτιμον διὰ τὴν βιομηχανίαν καὶ ἐν ἔτει 1877 ὑπὸ τοῦ Carro ἀνακαλυφθὲν μεθυλενικὸν κυανοῦν.



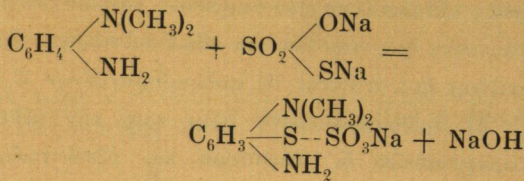
Παρασκευάζεται δὲ τὸ μεθυλενικὸν κυανοῦν ἢ δι' ἀναγωγῆς τῆς ἠλιανθίνης εἰς π-ἀμιδοδιμεθυλανιλίνην καὶ ὀξειδώσεως αὐτῆς διὰ ὑπερχλωριούχου σιδήρου ἢ ἐκ τῆς διὰ νιτρώσεως τῆς διμεθυλανιλίνης λαμβανομένης νιτρωδοδιμεθυλανιλίνης. Ἐκ τῆς νιτρωδοδιμεθυλανιλίνης παρεσκευάζετο ἄλλοτε τὸ μεθυλενικὸν κυανοῦν δι' ὀξειδώσεως κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Lauth. Νῦν ὅμως παρασκευάζεται κατὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Ulrich\*) ἐν ἔτει 1885 ὑποδειχθεῖσαν μέθοδον.

Δι' ἐπιδράσεως ὑποθειώδους νατρίου ἐπὶ νιτρωδοδιμεθυλα-

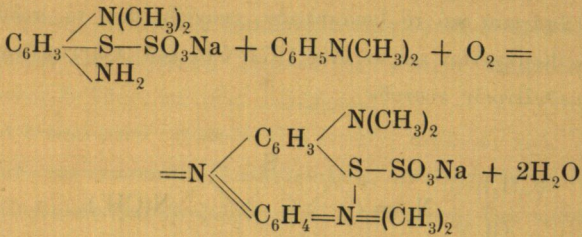
\*) Meister Lucius D. R. P. 38578.



λίνης λαμβάνεται τὸ ἐπόμενον θειοθειοξύ·



Τὸ ὄξύ τοῦτο ἐπιδράσει διμεθυλανιλίνης παρουσία ὀξειδωτικῶν μέσων ( $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ) μετατρέπεται εἰς θειοθειοξικὴν ἰνδαμίνην



Διὰ ζέσεως δὲ τῆς ἰνδαμίνης ταύτης καὶ προσθήκης χλωριούχου ψευδαργύρου λαμβάνεται ἡ λευκοβάσις, ἣτις δι' ὀξειδώσεως μετατρέπεται εἰς τὴν χρωστικὴν οὐσίαν.



(Χημείον Ἐθνικοῦ Πανεπιστημίου)