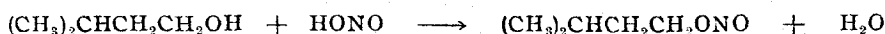


III. ΕΣΤΕΡΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΟΞΕΩΝ

A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

1. Νιτρώδης ισοαμυλεστήρ $C_5H_{11}ONO$

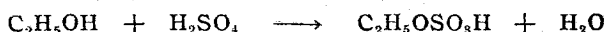


Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης ψυχομένης ἑξωτερικῶς μὲ πάγον τίθενται 20 ccπ (15,4 gr.) ἀμυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 16 gr. ξηροῦ κονιοποιημένου νιτρώδους νατρίου. Διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου προστίθενται ἀκολούθως στάγδην καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνατάραξιν τῆς φιάλης 5,1 ccπ (9 gr.) πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, οὕτως ὥστε ἡ θερμοκρασία νὰ μὴ ὑπερβῇ τοὺς $+5^\circ$. Μετὰ ταῦτα τὸ μίγμα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 10 λεπτὰ καὶ κατόπιν προστίθεται ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς φιάλην περιέχουσαν 150 ccπ ψυχροῦ ὕδατος. Ἀκολούθως μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην, ὅπου ἀποχωρίζεται ἡ κιτρινοπρασίνη ἀνω στοιβάς ἡ ἀποτελουμένη ἀπὸ τὸν ἑστέρα. Ὁ νιτρώδης ἑστέρ ξηραίνεται τῇ προσθήκῃ $CaCl_2$ καὶ ἀκολούθως διηθεῖται καὶ ἀποστάζεται βραδέως. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον εἰς $95^\circ - 100^\circ$.

Ἀπόδοσις 14 gr.

Ἡ παρασκευὴ καὶ ἡ ἀπόσταξις τοῦ ἑστέρος τούτου πρέπει νὰ γίνεται ἐντὸς τῆς ἑστίας, ἐπειδὴ οἱ ἀτμοὶ τοῦ προσβάλλον τὴν καρδίαν. Ὡς ἀμυλικὴ ἀλκοόλη χρησιμοποιεῖται συνήθως τὸ τεχνικὸν προῖόν, τὸ ὁποῖον εἶναι μίγμα περίπου 85 % $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ καὶ 15 % $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$. Ὡς ἐκ τούτου τὸ παρασκεύασμα περιέχει καὶ μικρὰς ποσότητας τοῦ ἰσομεροῦς ἑστέρος, ἀπὸ τοῦ ὁποῖου ἀπαλλάσσεται τελείως δι' ἐκ νέου ἀποστάξεως.

2. Αἰθυλοθεικὸν κάλιον, $C_2H_5OSO_3K$



Εἰς 40 ccπ (32 gr.) αἰθυλικῆς ἀλκοόλης εὐρισκόμενα ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης τῶν 250 ccπ προστίθενται βραδέως καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνατάραξιν 16 ccπ (30 gr.) πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἡ σφαιρικὴ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἐπὶ πλέγματος ἐπὶ 45 λεπτά, οὕτως ὥστε τὸ μίγμα νὰ βράζη ἠπίως. Ἀκολούθως τὸ μίγμα ψύχεται καὶ χύνεται ἐντὸς 200 ccπ ψυχροῦ ὕδατος. Εἰς τὸ ὄξινον αὐτὸ διάλυμα προστίθενται ἐν ὄλῳ 23 gr. κονιοποιημένου $CaCO_3$ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν. Ἡ προσθήκη τοῦ $CaCO_3$ πρέπει νὰ γίνεται πολὺ βραδέως καὶ ἐκάστοτε εἰς πολὺ μικρὰς δόσεις, διότι ἄλλως τὸ σχηματιζόμενον ἴζημα ἐκ $CaSO_4$ ἐπικαλύπτει τὸ $CaCO_3$, τοῦ ὁποῖου οὕτω παρεμποδίζεται

ἢ περαιτέρω δρασίς. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταχείας προσθήκης ἀπαιτεῖται πολλαπλασία ποσότης CaCO_3 .

Ἡ προσθήκη τοῦ CaCO_3 διαρκεῖ περίπου 30 λεπτά. Τὸ διάλυμα τελικῶς πρέπει νὰ εἶναι οὐδέτερον ὡς πρὸς χάρτην ἠλιοτροπίου. Ἀκολουθῶς τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ὑπὸ ἀνάδευσιν, μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία φθάσῃ τοὺς 60° , ἐν συνεχείᾳ δὲ διηθεῖται ἐν κενῷ. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἡ διήθησις εἶναι ταχεῖα. Τὸ ἐκ CaSO_4 ἀποτελούμενον ἕζημα ἐκπλύνεται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ μὲ ὀλίγον θερμὸν ὕδωρ.

Εἰς τὸ διήθημα καὶ εἰς τὰ ὑγρὰ τῆς ἐκπλύσεως εὐρίσκεται τὸ αἰθυλοθεικὸν ὀξὺ ὑπὸ μορφὴν τοῦ εὐδιαλύτου μετ' ἀρβεστίου ἄλατος. Πρὸς μετατροπὴν αὐτοῦ εἰς τὸ μετὰ καλίου ἄλας προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα στάγδην καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν πυκνὸν διάλυμα K_2CO_3 μέχρις ἐλαφρῶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως (χάρτης ἠλιοτροπίου).

Τὸ ἀποβληθὲν ἕζημα τοῦ CaSO_4 διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ ἐκπλύνεται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ μὲ ὀλίγον ὕδωρ. Ἀκολουθῶς τὸ διήθημα συμπυκνοῦται ἐπὶ ἀτμολούτρου, μέχρις ὅτου μία σταγὼν φερομένη ἐπὶ ὕψου ὠρολογίου κρυσταλλοῦται. Τὸ σιροπιῶδες διάλυμα ψύχεται, ὅποτε ἀποβάλλονται ἄχροοι κρύσταλλοι ἐκ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$. Ἡ κρυσταλλικὴ μάζα διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ ξηραίνεται ἐντὸς ξηραντήρου περιέχοντος CaCl_2 . Ἀπόδοσις 12 gr.

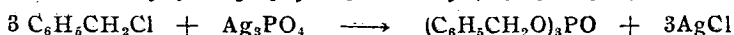
Διὰ περαιτέρω ἐξατμίσεως τοῦ ἀλμολοῖπου ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου λαμβάνεται καὶ ἄλλη ποσότης $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$, ἡ ὅποια ὅμως δὲν εἶναι τόσον καθαρὰ.

Υδρολύσις: Περίπου 1 gr. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$ διαλύεται ἐντὸς 4 ccm ψυχροῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ τὸ διάλυμα χωρίζεται εἰς δύο μέρη.

Εἰς τὸ πρῶτον προστίθεται διάλυμα BaCl_2 . Τὸ χημικῶς καθαρὸν $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$ δὲν δίδει ἕζημα, ἐπειδὴ τὸ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)_2\text{Ba}$ εἶναι εὐδιάλυτον. Τὸ ὡς ἄνω ληφθὲν καὶ μὴ ἀνακρυσταλλωθὲν $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$ περιέχει ἕζημα KHSO_4 , τὸ ὁποῖον παρήχθη δι' ὑδρολύσεως τοῦ ἐστέρος κατὰ τὴν συμπύκνωσιν ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν προσθήκην BaCl_2 εἰς τὸ διάλυμα ἀποβάλλονται ἕζημα BaSO_4 .

Εἰς τὸ δεύτερον μέρος τοῦ διαλύματος προστίθενται 2—3 σταγόνες πυκνοῦ HCl καὶ τὸ διάλυμα θερμαίνεται ἐλαφρῶς ἐπὶ ἐν λεπτὸν καὶ ἀκολουθῶς ψύχεται. Κατὰ τὴν προσθήκην BaCl_2 εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο σχηματίζεται ἄφθονον ἕζημα ἐκ BaSO_4 . Ἡ ὑδρολύσις τοῦ ἐστέρος ἐπιταχύνεται σημαντικῶς διὰ τῆς παρουσίας ὀξέων ἢ βάσεων.

3. Φωσφορικὸς τριβενζυλεσθῆρ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$



Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης συνδεδεμένης μὲ κἀθετον ψυκτῆρα φέρονται 65 gr. προσφάτως παρασκευασθέντος ξηροῦ φωσφορικοῦ ἀργύρου, 120 ccm ἀνύδρου χλωροφορμίου καὶ 45 ccm (50 gr.) προσφάτως ἀποσταχθέντος βενζυλοχλωριδίου. Ὁ Ag_3PO_4 παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως διαλύματος K_2HPO_4 ἐπὶ

ἀραιού διαλύματος AgNO_3 , διηθήσεως, ἐκπλύσεως μὲ ἱκανὴν ποσότητα ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἀκολούθως μὲ ἀλκοόλην καὶ θερμάνσεως ἐπὶ τετραῶρον εἰς 105° . Τὸ ὡς διαλυτικὸν μέσον χρησιμοποιούμενον χλωροφόρμιον ἀφυδατοῦται τελείως δι' ἀποστάξεως ὑπεράνω μικρᾶς ποσότητος P_2O_5 .

Ἀκολούθως τὸ ὡς ἄνω μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ 4 ὥρας ἐπὶ ζέοντος ὑδρολύτρου, διηθεῖται, ἀποχρωματίζεται τῇ προσθήκῃ περίπου 2-3 gr. ζωϊκοῦ ἀνθρακος (σελ. 90) καὶ μετὰ ταῦτα ἐξατμίζεται ἐν κενῷ εἰς θερμοκρασίαν μὴ ὑπερβαίνουσαν τοὺς 35° . Εἰς τὸ ὑπόλειμμα προστίθενται 10 ccml αἰθέρος καὶ περίπου 100 ccml πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, ὅποτε ὁ τριεστῆρ ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν. Μετὰ παραμονὴν ἐπὶ 1 ὥραν εἰς 0° ὁ ἐστῆρ διηθεῖται καὶ πλύνεται μὲ μικρὰν ποσότητα πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Ἀπόδοσις 30 gr. σημ. τήξεως 64° .

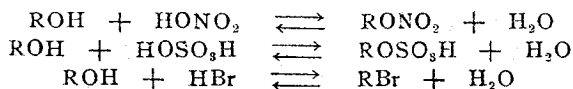
Ἵδρόλυσις: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO} \xrightarrow{\text{OH}^-} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

10 gr. τοῦ τριεστέρος θερμαίνονται ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν μὲ 20 ccml καυστικοῦ καλίου 40% εἰς $70^\circ\text{--}80^\circ$ ἐπὶ 15-20 λεπτά. Τὸ μίγμα ἀραιοῦται μὲ ὕδωρ καὶ ἐκχυλίζεται δις μὲ αἶθερα. Εἰς τὴν ὕδατικὴν στοιβάδα προστίθεται πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν δξύ μέχρις ἰσχυρᾶς δξίνου ἀντιδράσεως, ὅποτε ἀποβάλλεται ὁ διεστῆρ κατ' ἀρχὰς ὑπὸ ἐλαιώδη μορφήν.

Κατὰ τὴν παραμονὴν εἰς τὸ ψυγεῖον ὁ διεστῆρ κρυσταλλοῦται, ἀκολούθως δὲ διηθεῖται, πλύνεται δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος καὶ ξηραίνεται ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ ὑπεράνω CaCl_2 . Ἀπόδοσις 6,8 gr. σημ. τήξεως 78° .

B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

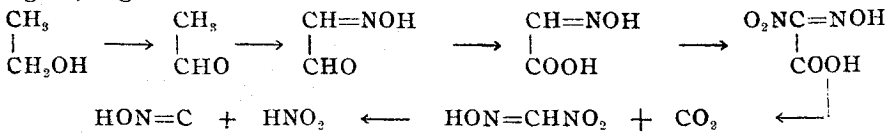
Οἱ ἐστέρες σχηματίζονται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν δξέων ἐπὶ ἀλκοολῶν ὑπὸ ἀποβολὴν ὕδατος. Τὰ ἀλκυλαλογονίδια δύνανται ὡς ἐκ τούτου νὰ ὑπαχθοῦν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἐστέρων. Εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον θὰ ἀσχοληθῶμεν ἀποκλειστικῶς μὲ τοὺς ἐστέρας τῶν ἀνοργάνων δξέων



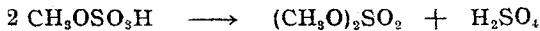
Τυπικῶς ἡ ἀντίδρασις τῆς ἐστεροποιήσεως ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἐξουδετέρωσιν μιᾶς βάσεως δι' ἑνὸς δξέος χωρὶς ἐν τούτοις νὰ εἶναι ἰοντικῆς φύσεως. Οἱ ἐστέρες εἶναι τυπικαὶ ὁμοιοπολικάι ὀργανικάι ἐνώσεις καὶ ἐξαιρουμένων τῶν κατωτέρων καὶ τῶν δξίνων θεικῶν ἐστέρων εἶναι δυσδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἡ ἐστεροποίησις εἶναι μία τυπικὴ ἀμφίδρομος ἀντίδρασις καὶ καταλύεται ὑπὸ H^+ (σελ. 63). Ὡς ἐκ τούτου ἡ ταχύτης, μετὰ τῆς ὁποίας ἀποκαθίσταται ἡ χημικὴ ἰσορροπία κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν τῶν ἀνοργάνων δξέων εἶναι μεγάλη, δεδομένου ὅτι ἐν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων εἶναι ἰσχυρῶς δξίνον (αὐτοκατάλυσις, σελ. 74). Ἐπὶ πλέον τὰ ἰσχυρὰ αὐτὰ ἀνόργανα δξέα δροῦν ἀφυδατικῶς διαταράσσοντα οὕτω τὴν χημικὴν ἰσορροπία καὶ ἐπαυξάνοντα τὴν ἀπόδρσιν εἰς ἐστέρα. Τὸ H_2SO_4 π.χ. προστιθέμενον ἐν περισσεῖα προκαλεῖ πλήρη

σχεδόν έστεροποίησιν μιᾶς ἄλκοόλης πρὸς ἄλκυλοθεικὸν ὀξύ. Ἐπίσης καθαρὸν HNO_2 , ἀπηλλαγμένον τελείως HNO_3 , σχηματίζει ταχέως ἑστέρας, π.χ. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$, καὶ δὲν ὀξειδώνει ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὰς ἄλκοόλας. Παρουσία ὄμως ἰχνῶν HNO_2 λαμβάνει χώραν ὀξειδώσεως, ὅποτε τὸ HNO_2 ἀνάγεται πρὸς NO , τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦται περαιτέρω ὑπὸ τοῦ HNO_3 πρὸς NO_2 . Οὕτω ἡ ταχύτης τῆς καταλυτικῆς ὀξειδώσεως τῆς $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ συνεχῶς αὐξάνει, ἐπιταχυνομένη δὲ ὑπὸ τῆς ἐκλυομένης θερμότητος λαμβάνει τέλος μορφὴν ἐκρήξεως. Τὸ πρῶτον προϊόν τῆς ὀξειδώσεως τῆς αἰθυλικῆς ἄλκοόλης ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς εἶναι ἡ ἀκεταλδεϋδῆ, τελικὸν δὲ προϊόν τὸ κροτικὸν ὀξύ, ἐφόσον ἡ ὀξειδώσις γίνῃ παρουσία Ag^+ ἢ Hg^{++} :

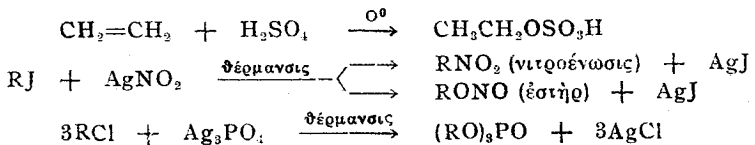


Ἐκ τῶν ἀνοργάνων ἑστέρων τῶν πολυσθενῶν ἄλκυολῶν σημασίαν ἔχουν οἱ μετὰ τοῦ HNO_3 , κυρίως ὡς ἡ τρινιτρογλυκερίνη $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ καὶ ἡ νιτροκυτταρίνη. Ἡ ἑστεροποίησις πολυσθενῶν ἄλκυολῶν προσκρούει πολλάκις εἰς δυσκολίας. Πρὸς δέσμευσιν τοῦ κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἄνω πολυνιτροεστέρων παραγομένου ὕδατος προστίθεται ἐπαρκῆς ποσότης H_2SO_4 . Πολυβασικὰ ὀξέα δύνανται νὰ σχηματίσουν ἐκτὸς τῶν ὀξέων (ἴδε ἀνωτέρω) καὶ οὐδέτερους ἑστέρας. Ὁ σπουδαιότερος ἐξ αὐτῶν εἶναι ὁ οὐδέτερος θεικὸς μεθυλεστήρ,

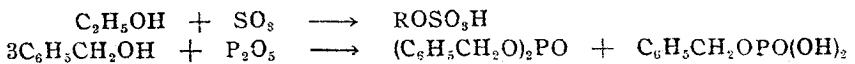


παρασκευαζόμενος διὰ θερμάνσεως τοῦ ἀντιστοίχου ἄλκυλοθεικοῦ ὀξέος. Εἶναι ὡς καὶ τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ, ἰσχυρότατον δηλητήριον.

Ἐστέρες δύνανται ἐπίσης νὰ παρασκευασθοῦν δι' ἐπιδράσεως ὀξέων ἐπὶ ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων ἢ ἀλάτων τῶν ὀξέων ἐπὶ ἄλκυλαλογονιδίων :

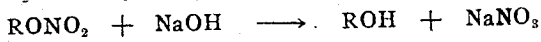


Ἐπίδρασις ἀλογονιδίων τῶν ἀνοργάνων ἰσχυρῶν ὀξέων ἐπὶ ἄλκυολῶν δὲν ἔχει συνήθως ὡς κύριον ἀποτέλεσμα σχηματισμὸν ἑστέρων, ἀλλὰ ἄλκυλαλογονιδίων (σελ. 127). Οἱ ἀνυδρίται ὄμως τῶν ὀξέων τούτων δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας (χαμηλὴ θερμοκρασία, παρουσία ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου κλπ.) διὰ τὴν παρασκευὴν ἑστέρων :

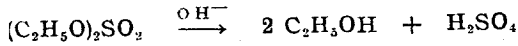


Οἱ ἑστέρες ὑδρόλύονται εὐκόλως, ὅποτε ἀνασχηματίζονται αἱ ἄλκοόλαι καὶ τὰ ὀξέα ἐκ τῶν ὁποίων οὗτοι προῆλθον. Ἡ ὑδρόλυσις ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὴν ιδιότητα τῶν ἑστέρων, ἐπιταχύνεται δὲ ὑπὸ H^+ καὶ OH^- . Παρουσία ἱκανῆς

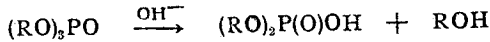
ποσότητας αλκάλειας ή υδρολύσις χωρεῖ ποσοτικῶς, διότι τὸ ἄλκαλι δεσμεῖον τὸ σχηματιζόμενον ὀξὺ διαταράσσει τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν :



Οἱ ἑστέρες τοῦ νιτρῶδους ὀξέος υδρολύονται (καὶ σχηματίζονται) ταχύτερον ὅλων τῶν ἄλλων. Ἀκολουθοῦν οἱ ὄξινοι ἑστέρες τοῦ H_2SO_4 , ἔπονται δὲ οἱ λοιποὶ. Ἐνῶ ὅμως οὐδέτεροι ἑστέρες H_2SO_4 δύνανται νὰ υδρολυθῶν τελείως



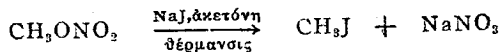
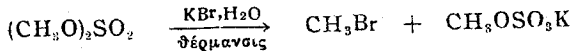
ἢ ἀλκαλικὴ υδρολύσις οὐδετέρων τριεστέρων τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος χωρεῖ μόνον μέχρι τοῦ σχηματισμοῦ διεστέρος. Περαιτέρω υδρολύσις δι' ἀλκαλίων ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δὲν εἶναι δυνατὴ :



Οἱ διεστέρες καὶ μονοεστέρες τοῦ H_3PO_4 συμπεριφέρονται ὡς αἰθέρες (ἴδε κατωτέρω). Ἡ υδρολύσις ἑστέρων πολυσθενῶν ἀλκοολῶν (π.χ. τρινιτρογλυκερίνη) δὲν χωρεῖ ὁμαλῶς.

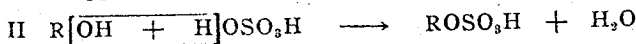
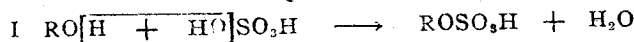
Τὰ τυπικῶς εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἑστέρων ὑπαγόμενα ἀλκυλαλογονίδια ὑπόκεινται ἐπίσης εἰς υδρολύσιν (σελ. 128, 129). Ἐκτὸς τῆς ιδιότητος ταύτης οἱ ἑστέρες τῶν ἀνοργάνων ὀξυγονούχων ὀξέων δὲν ἔχουν τίποτε ἄλλο τὸ κοινὸν μετὰ τὰ ἀλκυλαλογονίδια.

Οἱ ἑστέρες τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν δύνανται νὰ μετατραποῦν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον εὐκόλως εἰς ἀλκυλαλογονίδια διὰ διπλῆς ἀντικαταστάσεως :

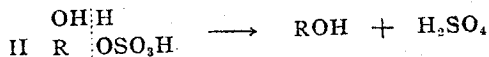
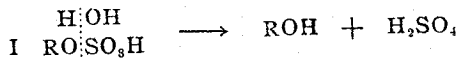


Ἡ χημικὴ ἐξίσωσις τῆς ἑστεροποιήσεως καὶ υδρολύσεως δὲν διασαφηνίζει τὸν μηχανισμόν τοῦ σχηματισμοῦ καὶ τῆς προσθήκης τοῦ ὕδατος.

Ἐστεροποιήσις :

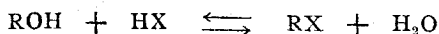


Ἐδρολύσις :



Προκειμένου περὶ ἑστέρων συμμετρικῶν ἀλκοολῶν εἶναι πρακτικῶς ἀδιάφορον κατὰ ποῖον τρόπον (I ἢ II) λαμβάνουν χώραν αἱ ἄνω ἀντιδράσεις. Ὅταν ὅμως ἢ ἀλκοόλη εἶναι ἀσύμμετρος ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH}$), τότε πρέπει εἰς τὴν περίπτωσιν II νὰ ὑπολογίζωμεν τόσον κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὅσον καὶ κατὰ τὴν υδρολύσιν μετὰ τὴν δυνατότητα ἀναστροφῆς κατὰ Walden, ἐφ' ὅσον ἀντικαθίσταται ὁμάς ἀπ' εὐθείας ἠνωμένη μετὰ ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος. Πράγματι κατὰ τὴν υδρολύσιν ἑστέρων ἀνοργάνων ὀξέων μετὰ ὀπτικῶς ἐνεργοῦς ἀλκοόλας λαμ-

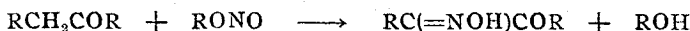
βάνει χώραν συχνά αναστροφή κατά Walden. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως συμφώνως πρὸς τὸ σχῆμα II ἀπεδείχθη ἐπίσης διὰ πειραμάτων μετ' ἀλκοόλας, αἱ ὁποῖαι περιέχουν ἰσότοπα (ROD). Κατὰ τὸν σχηματισμὸν καὶ τὴν ὑδρόλυσιν ἀλκυλαλογονιδίων



λύεται πάντοτε δεσμὸς συνδέων τὸν ἄνθρακα μετ' ἄλλα στοιχεῖα ἢ ὁμάδας. Εἰς τὰς περιπτώσεις ὀπτικῶς ἀσυμμέτρων ἀλκοολῶν δύναται ἀναλόγως τῶν ἐκάστοτε συνθηκῶν νὰ λάβῃ χώραν ἀναστροφή κατὰ Walden, τόσον κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ —OH μετ' ἀλογόνον ὅσον καὶ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀλκυλαλογονιδίου.

Οἱ νιτρικοί ἑστέρες εἶναι γενικῶς σώματα ἐκρηκτικά. Τὸ εἰς αὐτὰ περιεχόμενον ὀξυγόνον ἀρκεῖ, ὅπως τροφοδοτήσῃ τὴν καύσιν τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ ὑδρογόνου. Ὁ ἀπότομος σχηματισμὸς μεγάλου ὄγκου ἀερίων (σελ. 7) ἐντὸς τοῦ μικροῦ ὑπὸ τῆς ἀρχικῆς οὐσίας καταλαμβανομένου χώρου δίδει ἀφορμὴν εἰς τὴν παραγωγὴν ἐκρηκτικοῦ κύματος μεγίστης ἐντάσεως. Ἡ νιτρογλυκερίνη, ἡ νιτροκυτταρίνη, ὁ τετρανιτροεστῆρ τοῦ πενταερυθρίτου $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐκ τούτου ὡς ἐκρηκτικαὶ ὕλαι.

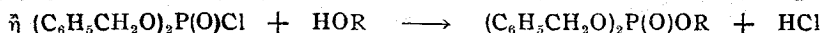
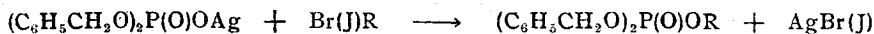
Οἱ νιτρώδεις ἑστέρες, εἰδικῶς ὁ ἀμυλεστήρ, ὡς ὑδρολύομενοι ταχέως χρησιμοποιοῦνται εἰς πλείστας περιπτώσεις ἀντὶ HNO_2 , π.χ.



Οἱ ὀξινοί θειικοί ἑστέρες χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μετατροπὴν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων εἰς ἀλκοόλας, ἀλκοολῶν εἰς αἰθέρας κλπ. Οἱ οὐδέτεροι θειϊκοὶ ἑστέρες, κυρίως ὁ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, χρησιμοποιοῦνται εὐρέως διὰ τὴν ἀλκυλίωσιν πολυσθενῶν ἀλκοολῶν καὶ φαινολῶν.

Ἑστέρες τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος ἀνευρίσκονται εἰς κάθε ζωϊκὸν καὶ φυτικὸν κύτταρον (νουκλεϊνικὰ ὀξέα, λεκιθίνοι, φυτίνη, φωσφορικοὶ ἑστέρες σακχάρων κλπ.). Ὀλόκληρος ὁ μεταβολισμὸς τῶν σακχάρων καὶ ἄλλων πολλῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων διεξάγεται δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ μονοφωσφορικῶν ἑστέρων. Εἰδικὰ φυράματα (φωσφατάσαι) καταλύουν τὴν σύνθεσιν καὶ ὑδρόλυσιν αὐτῶν εἰς σχεδὸν οὐδέτερον περιβάλλον. Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Ὀργανικῆς καὶ Βιολογικῆς Χημείας.

Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ *μονοφωσφορικῶν ἑστέρων* εἰς χημικῶς καθαρὰν κατάστασιν ἰδίως ἐκείνων, οἱ ὁποῖοι χρησιμοποιοῦνται ὡς ὑποστρώματα εἰς τὰς φουραμικὰς ἀντιδράσεις, γίνεται ὡς ἑξῆς (*Ζέτβας*):



Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ἀλειφατικὰς ἀλκοόλας καὶ τὰς ἀλκοξυλικὰς ὁμάδας $\text{RO}-$, ἡ βενζυλικὴ ἀλκοόλη καὶ γενικῶς ἡ ὁμάς $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$ δύναται νὰ ὑδρογονωθῇ καταλυτικῶς εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν σχηματιζομένου τολουολίου. Οὕτω κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐκ τῶν τριεστέρων λαμβάνονται οἱ μονοεστέρες:

