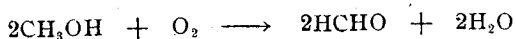


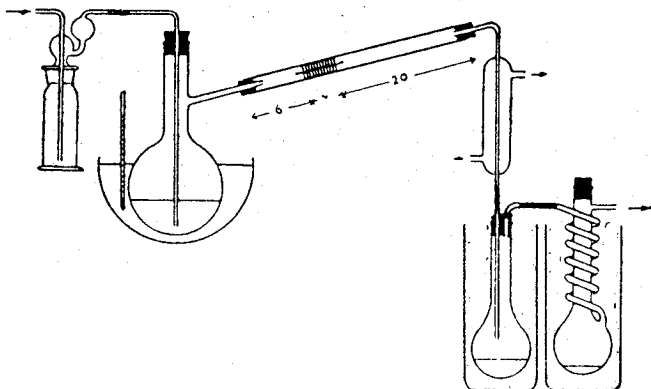
ΙΧ. ΑΛΔΕΥΔΑΙ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ

Α. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

1. Φορμαλδεΐδη HCHO



Σφαιρική φιάλη 250 ccm, ἡ ὁποία φέρει πῶμα ἐκ φελλοῦ δισδιάτρητον, συνδέεται μὲ πλυντρίδα διὰ κεκαμμένον ὑάλινον σωλῆνος, τὸ ἐν ἄκρον τοῦ ὁποίου φθάνει σχεδὸν μέχρῳ τοῦ πυθμένος τῆς σφαιρικῆς φιάλης. Τὸ πῶμα τῆς φιάλης φέρει ἐπίσης ἓνα ὀλίγον πρὸς τὰ ἄνω κεκαμμένον σωλῆνα, διὰ τοῦ ὁποίου συνδέεται μὲ δύστηκτον ὑάλινον σωλῆνα (σωλὴν καύσεως) μήκους 30 cm. Τὸ ἄκρον τοῦ κεκαμμένου τούτου σωλῆνος καταλήγει εἰς τριχοειδὲς (ἔσωτερικὴ διάμετρος 1—1,5 mm). Ἡ σφαιρικὴ φιάλη δύνανται ν' ἀντικατασταθῇ



Σχῆμα 56

διὰ κλασματῆρος, τοῦ ὁποίου ὁ πλευρικὸς σωλὴν ἔχει κλίσιν πρὸς τὰ ἄνω. Ἐντὸς τοῦ δυστήκτου σωλῆνος τοποθετεῖται ὀφιοειδὲς σύρμα ἐκ χαλκοῦ μήκους 4 cm, κατὰ τρόπον ὥστε ν' ἀπέχη 6 cm ἀπὸ τὸ τριχοειδὲς ἄκρον τοῦ σωλῆνος τοῦ συνδεομένου μὲ τὴν σφαιρικὴν φιάλην. Τὸ πρὸς τὰ ἄνω κατευθυνόμενον ἄκρον τοῦ δυστήκτου σωλῆνος συνδέεται διὰ κεκαμμένον σωλῆνος μὲ δύο ἀλληλοσυνδεόμενας μακρολαίμους σφαιρικὰς φιάλας (Kjeldahl). Ὁ ὑάλινος οὗτος σωλὴν φθάνει σχεδὸν μέχρῳ τοῦ πυθμένος τῆς πρώτης φιάλης, ἐνῶ ὁ πλευρικὸς σωλὴν τῆς δευτέρας συνδέεται μὲ ὑδροαεραντλίαν (σχῆμα 56).

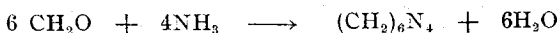
Εἰς τὴν σφαιρικὴν φιάλην ἢ εἰς τὸν κλασματῆρα φέρονται 100 ccм μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ἡ φιάλη βυθίζεται ἐντὸς ὑδρολούτρου θερμοκρασίας 45-47°, ἀκολούθως δὲ προσροφᾶται διὰ τῆς ἀντλίας ἰσχυρὸν ρεῦμα ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Μετὰ ταῦτα ὁ δύστηκτος σωλὴν θερμαίνεται διὰ λύχνου Bunsen μετὰ προσοχῆς εἰς τὸ μέρος, εἰς τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται τὸ σύρμα ἐκ χαλκοῦ, κατ' ἀρχὰς μὲν ἠπιῶς κατόπιν δὲ ἰσχυρῶς μὲ φλόγα λύχνου Teclu, μέχρις ὅτου τὸ σύρμα ἐρυθροπυρωθῆ, ὁπότε ἀρχίζει καὶ ἡ ἀντίδρασις. Διὰ καταλλήλου ρυθμίσεως τοῦ ρεύματος τοῦ ἀέρος καὶ τῆς ἀλκοόλης τὸ σύρμα παραμένει ἐρυθροπυρωμένον μέχρι τέλους τῆς ἀντιδράσεως, ἀκόμη καὶ μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς φλογός.

Ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας ἀποκλείεται ὁ κίνδυνος ἐκρήξεως. Ὅταν ὁμως ἡ θερμοκρασία τοῦ ὑδρολούτρου εἶναι χαμηλοτέρα, περίπου 42 — 44°, τότε τὰ ὅρια τῆς ἐκρήξεως τοῦ μίγματος (μεθυλικὴ ἀλκοόλη-ἀήρ) εὐρύνονται. Ἡ φλῶξ ὁμως τῆς ἐκρήξεως εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν φθάνει μόνον μέχρι τοῦ τριχοειδοῦς ἄκρου τοῦ σωλῆνος, ἐπειδὴ ἡ ταχύτης τοῦ ρεύματος εἰς αὐτὸ τὸ σημεῖον εἶναι πολὺ μεγάλη καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐμποδίζεται ἡ περαιτέρω μετάδοσις τῆς φλογός. (Κατὰ ἀνάλογον συμβαίνει καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ λύχνου Bunsen, τοῦ ὁποῖου ἡ φλῶξ ἀναστρέφεται μόνον, ὅταν τὸ ρεῦμα τοῦ φωταερίου εἶναι ἀσθενές).

Μετὰ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ἀφοῦ ἐξαφανισθῆ ὅλη ἡ μεθυλικὴ ἀλκοόλη, οἱ ὑποδοχεῖς περιέχουν 110 — 115 ccм διαλύματος 30 — 32% φορμαλδεύδης.

Ἡ φορμαλδεῦδη φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον συνήθως ὡς φορμαλίνη, ἥτοι 35 — 40%, ὕδατικὸν διάλυμα φορμαλδεύδης, τὸ ὁποῖον περιέχει καὶ μικρὰν ποσότητα μεθυλικῆς ἀλκοόλης.

Ἐξαμεθυλενοτετραμίνη (Οὐροτροπίνη).



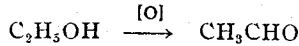
1 ccм φορμαλίνης ἀναμιγνύεται μὲ 2 ccм πυκνοῦ διαλύματος ἀμμωνίας καὶ τὸ μίγμα ξηατμίζεται ἐντὸς ὑαλοῦ ὥρολογίου ἐπὶ ὑδρολούτρου. Ἡ παραμένουσα κρυσταλλικὴ οὐσία, οὐροτροπίνη, τήκεται εἰς 263°.

Παραφορμαλδεῦδη. $\text{HOCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{OH}$. Εἰς 60 gr. 40% διαλύματος φορμαλδεύδης προστίθενται προσεκτικῶς 30 ccм πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἡ σὺν τῷ χρόνῳ ἀποβαλλομένη παραφορμαλδεῦδη διηθεῖται μετὰ 24 ὥρας, πλύνεται μὲ ὕδωρ, μέχρις ὅτου τὸ διήθημα δὲν δίδει ἀντίδρασιν μὲ BaCl_2 καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πλακῶς ἐκ πορῶδους πορσελλάνης. Ἀπόδοσις, 10—15 gr.

Φυρματικὴ δξειδωσις φορμαλδεύδης. 25 ccм νεποῦ γάλακτος θερμαίνονται μέχρι βρασμοῦ καὶ ψύχονται. Εἰς τὸ γάλα αὐτὸ προστίθενται 1 ccм διαλύματος φορμαλδεύδης καὶ ὀλίγαι σταγόνες ὑδατικοῦ διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου. Τὰ αὐτὰ ἀντιδραστήρια προστίθενται εἰς ἄλλα 25 ccм τοῦ αὐτοῦ γάλακτος, τὸ ὁποῖον ὁμως δὲν ἔχει προηγουμένως βρασθῆ. Ἀμφότερα τὰ μίγματα θερμαίνονται εἰς τοὺς 50°. Τὸ κυανοῦν χρῶμα τοῦ μέχρι βρασμοῦ θερμανθέντος μίγματος παραμένει ἀναλλοίωτον, ἐνῶ τὸ τοῦ ἄλλου ἐξαφανίζεται

ἀμέσως. Ἡ ἀνωτέρω χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὸ γάλα περιέχει ἐν φύραμα, τὸ ὁποῖον καταλύει τὴν ἀναγωγὴν τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου ὑπὸ τῆς ἀλδεΐδης. Τὸ κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου ἀνάγεται πρὸς λευκοένωσιν, ἐνῶ ἡ ἀλδεΐδῃ ὀξειδοῦται πρὸς τὸ ἀντίστοιχον ὄξύ. Κατὰ τὸν βρασμὸν τοῦ γάλακτος τὸ ἐν λόγῳ φύραμα καταστρέφεται καὶ ἡ ἀντίδρασις δὲν λαμβάνει χώραν.

2. Ἄκεταλδεΐδη CH_3CHO



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccm φέρονται 50 ccm ὕδατος καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν προστίθενται 17 ccm (31,5 gr.) πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος. Ἡ φιάλη φέρει ἀφ' ἑνὸς μὲν κεκαμμένον σωλῆνα συνδεόμενον μὲ πλάγιον ψυκτῆρα, ἀφ' ἑτέρου δὲ σταγονομετρικὸν χωνίον. Τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος καταλήγει δι' ὑαλίνου συνδετῆρος ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, ἡ ὁποία ψύχεται μὲ παγόνερον. Ἐπειδὴ ἡ ἀκεταλδεΐδῃ εἶναι πολὺ πτητικὴ, πρέπει νὰ ληφθῆ πρόνοια, ὥστε ἡ συναρμολόγησις τῆς συσκευῆς νὰ εἶναι τελεία. Ἐν συνεχείᾳ ἐντὸς τῆς διαχωριστικῆς χοάνης φέρεται διάλυμα 50 gr. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, εἰς 50 ccm ὕδατος καὶ 40 ccm αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Τότε θερμαίνεται ἡ σφαιρικὴ φιάλη μέχρι βρασμοῦ καὶ μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς φλογὸς προστίθεται βραδέως τὸ περιεχόμενον τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου. Ἡ παραγομένη ἀκεταλδεΐδῃ ἀποστᾶζει ὡς μίγμα μεθ' ὕδατος καὶ ὀλίγου ὀξεικοῦ ὀξέος.

Ἡ προσθήκη τοῦ διαλύματος τοῦ διχρωμικοῦ νατρίου διαρκεῖ περίπου 20 λεπτά. Εἰς τὸ διάστημα αὐτὸ τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως ἔχει χρωματισθῆ πράσινον λόγῳ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ διχρωμικοῦ ἄλατος. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως τὸ μίγμα διατηρεῖται ἐν βρασμῷ δι' ἐπαναφορᾶς τοῦ λύχνου καὶ ἐλαφροῦς θερμάνσεως.

Ἀντιδράσεις. Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος θερμαίνεται 1 ccm διαλύματος ἀκεταλδεΐδης μὲ ὀλίγα ccm πυκνοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου. Σχηματίζεται κιτρινὴ ρητίνη χαρακτηριστικῆς ὄσμης. Διὰ θερμάνσεως ἀκεταλδεΐδης καὶ ἀραιοῦ διαλύματος ἀλκαλίων σχηματίζεται ἡ κροτωνικὴ ἀλδεΐδῃ, ἐνῶ συγχρόνως τὸ διάλυμα χρωματίζεται κίτρινον. Ἡ κροτωνικὴ ἀλδεΐδῃ ἀναγνωρίζεται ἐκ τῆς δηκτικῆς ὄσμης τῆς.

Ἐντὸς καθαροῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος τίθενται 5 ccm διαλύματος AgNO_3 καὶ 2—3 σταγόνες ἀραιοῦ διαλύματος NaOH . Κατόπιν προστίθεται στάγδην ἀραιὸν διάλυμα ἀμμωνίας, μέχρις ὅτου διαλυθῆ τὸ σχηματισθὲν ὀξειδίων τοῦ Ag , ἀκολούθως δὲ 2—3 σταγόνες ἀκεταλδεΐδης. Ἀμέσως παράγεται κάτοπτρον ἀργύρου.

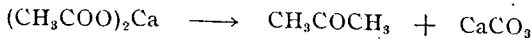
Εἰς 1 ccm ἀκεταλδεΐδης ἢ διαλύματος αὐτῆς προστίθενται περίπου 1 ccm 10% διαλύματος Na_2CO_3 καὶ ὀλίγα ccm μίγματος Α καὶ Β διαλύματος Fehling. Τὸ μίγμα βράζεται ἐλαφρῶς ἐπὶ 1 λεπτόν. Κατ' ἀρχὰς τὸ διάλυμα

χρωματίζεται πράσινον, τέλος δὲ αποβάλλεται βραδέως κόκκινον ἴζημα ἐξ ὑποξειδίου τοῦ χαλκοῦ.

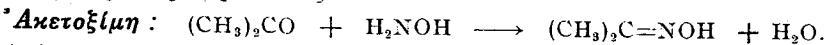
Ἡ ἀκεταλδεϋδῆ, ὡς καὶ γενικῶς ὅλαι αἱ ἀλδεϋδαὶ ἐπαναφέρουν τὸ χρῶμα εἰς ἀποχρωματισθὲν διάλυμα φουξίνης (Schiff). Τὸ ἀντιδραστήριον τοῦτο εἶναι 0,1% ὕδατικὸν διάλυμα φουξίνης (ροζανιλίνης) ἀποχρωματισθὲν μὲ SO₂. Τὰς τρεῖς τελευταίας ἀντιδράσεις δίδει καὶ ἡ φορμαλδεϋδῆ.

Ἐντὸς 1 ccм καθαρᾶς, ἀνύδρου ἀκεταλδεϋδῆς προστίθεται μία σταγὼν πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, ὁπότε ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται. Κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ μίγματος ἐντὸς ὕδατος ἀποβάλλεται τὸ ὑγρὸν πολυμερισμένον προϊόν, ἢ *παρალδεϋδῆ*.

3. Ἀκετόνη CH₃COCH₃



Ἐντὸς εὐρέως καὶ ἐξ ἀνθεκτικῆς ὑάλου δοκιμαστικοῦ σωλήνος φέρεται μίγμα 10 gr. ὀξικοῦ ἄσβεστιου καὶ 10 gr. ἀνύδρου ὀξικοῦ νατρίου. Ἀκολούθως ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν συνδέεται διὰ κεκαμμένον εἰς ἀμβλεῖαν γωνίαν ὑαλίνου σωλήνος μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὰ χρησιμοποιούμενα πόματα πρέπει νὰ εἶναι ἐκ φελλοῦ καὶ ὄχι ἐξ ἐλαστικοῦ. Ἀρχίζομεν νὰ θερμαίνωμεν τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα ἐλαφρῶς, κατ' ἀρχὰς εἰς τὸ μέρος τῆς οὐσίας τὸ πλησιέστερον πρὸς τὸν πλευρικὸν σωλῆνα, βαθμηδὸν δὲ διὰ συνεχοῦς μετακινήσεως τῆς φλογὸς τὴν οὐσίαν, ἢ ὁποία εὐρίσκεται πρὸς τὸν πυθμένα τοῦ σωλήνος. Ἀμέσως ἀρχίζει ν' ἀποστάξῃ ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον συλλέγεται εἰς ὑποδοχέα καὶ τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται κυρίως ἐξ ἀκετόνης. Ἡ θέρμανσις γίνεται ἰσχυροτέρα καὶ διακόπτεται, ὅταν δὲν ἀποστάξῃ πλέον ἄλλο ὑγρὸν. Τὸ ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν, συλλέγεται δὲ τὸ πρῶτον κλάσμα μέχρις ἀνιψώσεως τῆς θερμοκρασίας περίπου εἰς 60°.



Διάλυμα 12,5 gr. ὑδροχλωρικῆς ὑδροξυλαμίνης ἐντὸς 20 ccм ὕδατος ἀναμειγνύεται μὲ διάλυμα 7 gr. καυστικοῦ νατρίου ἐντὸς 20 ccм ὕδατος καὶ ψύχεται μὲ παγόνερον μέχρι 5 - 10°. Ἀκολούθως προστίθενται 12 ccм (9,5 gr.) ἀκετόνης κατὰ δόσεις καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν, ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ ὑγροῦ νὰ μὴ ὑπερβῇ τοὺς 25°. Μετὰ ταῦτα τὸ μίγμα ψύχεται ἐπὶ 15 περίπου λεπτὰ εἰς 0°. Ἡ ἀποβαλλομένη ἀκετοξίμη διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ ξηραίνεται διὰ πίεσεως μεταξὺ διηθητικοῦ χαρτον. Τὸ προϊὸν τοῦτο περιέχει μικρὰν ποσότητα χλωριούχου νατρίου. Ἀπόδοσις 12 - 13 gr. Πρὸς καθαρισμὸν ἀναχρυσταλλοῦται αὕτη ἀπὸ πετρελαϊκὸν αἰθέρα, ὁπότε τὸ χλωριούχον νάτριον, ὡς ἀδιάλυτον, ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως ἐν θερμῷ. Σημ. τήξεως 60°.

Ὑδρολύσις τῆς ὀξίμης. Ἐντὸς κλασματῆρος τίθενται 3 gr. ὀξίμης καὶ 30 ccм ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐλαφρῶς, μέχρις ὅτου ἀποσταχθῇ τὸ ἥμισυ τοῦ διαλύματος. Τὸ ἀπόσταγμα ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ἀκετόνην, ἐνῶ τὸ ὑπόλειμμα τὸ παραμένον εἰς τὸν κλασματῆρα ἀποτελεῖται ἀπὸ θειικὴν ὑδροξυλαμίνην.

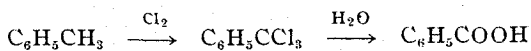
4. Βενζαλδεΰδη C_6H_5CHO



Βενζυλιδενοχλωρίδιον. Εἰς τὴν σφαιρικὴν φιάλην τῆς συσκευῆς τῆς χρησιμοποιοιμένης διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βενζυλοχλωριδίου (σελ. 123, σχῆμα 47) φέρονται 46 gr. (54 ccm) τολουολίου καὶ 5 gr. πενταχλωριούχου φωσφόρου. Μετὰ ταῦτα διαβιβάζεται διὰ τοῦ ὑαλίνου σωλῆνος ἄεριον ξηρὸν χλώριον, ἕως ὅτου τὸ βάρος τῆς σφαιρικῆς φιάλης μετὰ τοῦ περιεχομένου αὐτῆς αὐξηθῆ κατὰ 30 gr. ἢ μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος ἀνέλθῃ εἰς 187°. Ἡ θερμοκρασία αὕτη ἀντιστοιχεῖ εἰς μίγμα, τὸ ὁποῖον περιέχει τὴν κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην μεγαλυτέραν ἀπόδοσιν εἰς βενζυλιδενοχλωρίδιον. Καθαρὸν $C_6H_5CHCl_2$ ἔχει σημεῖον ζέσεως 214°, ἐνῶ τὸ ἀρχικὸν προῖόν τῆς χλωρίσεως, τὸ $C_6H_5CH_2Cl$, ζεεῖ εἰς 156°.

Βενζαλδεΰδη. Τὸ ὡς ἄνω ληφθὲν ἀκάθαρτον βενζυλιδενοχλωρίδιον βράζεται ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συνδεομένης με κάθητον ψυκτῆρα με μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 50 ccm ὕδατος καὶ 150 gr. ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου (λεπτῶς κωνιοποιημένον μάρμαρον ἢ κιμωλία). Ἡ θέρμανσις γίνεται ἐντὸς ἐλαιολούτρου θερμοκρασίας 130° καὶ διαρκεῖ περὶ τὰς τέσσαρας ὥρας. Ἀκολούθως τὸ προῖόν τῆς ἀντιδράσεως, ἡ βενζαλδεΰδη, ἀποστάζεται μεθ' ὕδρατμῶν. Ἀπὸ τὸ ἀπόσταγμα παραλαμβάνεται ἡ βενζαλδεΰδη δι' ἐκχυλίσεως ἐπὶ τρεῖς φορὰς με ἐκάστοτε ὅσον τὸ δυνατόν ὀλιγώτερον αἰθέρα. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ἀναταράσσεται καλῶς ἐντὸς κωνικῆς φιάλης φερούσης ἐσμυρισμένον πῶμα με 40 % διάλυμα $NaHSO_3$. Ἡ ἀνατάραξις διακόπτεται, ὅταν ἐξαφανισθῆ ἡ ὁσμὴ τῆς βενζαλδεΰδης. Ἡ ἀποβληθεῖσα κρυσταλλικὴ οὐσία, $C_6H_5CH(OH)SO_3Na$, διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται με ὀλίγον αἰθέρα καὶ μεταφέρεται εἰς κεκορησμένον διάλυμα σόδας, ὅποτε διασπᾶται πρὸς ἐλευθέραν βενζαλδεΰδην. Ἡ βενζαλδεΰδη ἀποστάζεται μεθ' ὕδρατμῶν καὶ τὸ ἀπόσταγμα ἐκχυλίζεται με αἰθέρα. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ξηραίνεται με $CaCl_2$ καὶ ὁ αἰθὴρ ἀπομακρύνεται κατὰ τὰ γνωστά. Καθαρὰ βενζαλδεΰδη ζεεῖ εἰς 179°. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τῆς βενζαλδεΰδης πρὸς ἀποφυγὴν ὀξειδώσεως αὐτῆς διαβιβάζεται ἀσθενὲς ρεῦμα CO_2 . Ἀπόδοσις, 35-40 gr.

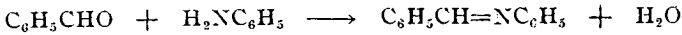
Ὡς παραπροῖόν κατὰ τὴν ἄνω ἀντίδρασιν παράγεται βενζοϊκὸν δξύ,



τὸ ὁποῖον καὶ παραλαμβάνεται ἀπὸ τὸ ὑπόλειμμα μετὰ τὴν πρώτην ἀπόσταξιν μεθ' ὕδρατμῶν τῇ προσθήκῃ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος μέχρις ὀξίνου ἀντιδράσεως. Τὸ δξύ ἀνακρυσταλλοῦται ἐξ ὕδατος. Ἡ ἀπόδοσις ποικίλλει ἀπὸ πειράματος εἰς πείραμα.

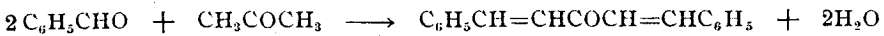
Ἀντιδράσεις: Εἰς ὕalon ὥρολογίου φέρονται 2-3 σταγόνες βενζαλδεΰδης. Μετὰ μίαν περίπου ὥραν ἀρχίζει ὁ σχηματισμὸς κρυστᾶλλον βενζοϊκοῦ ὀξέος.

Βενζαλανιλίνη :



4 ccπ βενζαλδεϋδης και 4 ccπ ανιλίνης αναμιγνύονται καλῶς και τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντὸς κάψης ἐπὶ ὑδρολούτρου. Κατὰ τὴν θέρμανσιν τὸ μίγμα ἀναδεύεται μὲ ὑαλινὴν ράβδον. Μετὰ 30 λεπτὰ περίπου ἡ κάψα ψύχεται, ὅποτε ἡ ἐλαιώδης μᾶζα κρυσταλλοῦται ταχέως. Ἐν ἐναντία περιπτώσει ἡ θέρμανσις ἐπαναλαμβάνεται ἐπὶ 10 λεπτὰ ἀκόμη. Ἀκολουθῶς ἡ στερεὰ μᾶζα ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην. Σημ. τήξεως 52°. Ἀπόδοσις, 5 gr.

Διβενζαλακετόνη :



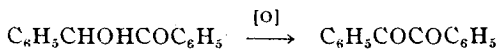
5 ccπ βενζαλδεϋδης και 2 ccπ καθαρᾶς ἀκετόνης διαλύονται εἰς 50 ccπ ἀλκοόλης. Ἀκολουθῶς εἰς τὸ μίγμα προστίθεται ἀραιὸν διάλυμα ἀλκάλειος ἡτοι 10 ccπ ὑδατικοῦ διαλύματός 10% καυστικοῦ νατρίου και 40 ccπ ὕδατος. Τὸ μίγμα ἀναδεύεται ζωηρῶς ἐντὸς ποματισμένης φιάλης ἐπὶ 10 λεπτὰ και κατόπιν ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 45 λεπτὰ μὲ ἀνάδενσιν μόνον ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν. Ἡ διβενζαλακετόνη ἀποχωρίζεται ὑπὸ μορφὴν κιτρίνων κρυστάλλων, οἱ ὅποιοι μετὰ ψύξιν διηθοῦνται ἐν κενῷ, πλύνονται μὲ ὕδωρ και ξηραίνονται. Ἀνακρυστάλλωσις ἀπὸ ἀλκοόλην. Σημ. τήξεως 112°. Ἀπόδοσις, 3,5-4 gr.

5. Βενζοΐνη $C_6H_5CHONHCOC_6H_5$



Εἰς μίγμα 20 ccπ ὕδατος και 50 ccπ ἀλκοόλης διαλύονται 5 gr. κοκιοποιημένου κυανιοῦχον καλίου και κατόπιν προστίθενται 25 ccπ (26 gr.) προσφάτως ἀποσταχθείσης βενζαλδεϋδης. Τὸ μίγμα βράζεται ἡπίως ἐντὸς φιάλης συνδεδεμένης μὲ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 30 λεπτὰ ἐπὶ ὑδρολούτρου. Μετὰ ταῦτα τὸ διάλυμα μεταφέρεται εἰς ποτήριον και ψύχεται. Ἡ βενζοΐνη ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφὴν κιτρίνων κρυστάλλων, οἱ ὅποιοι διηθοῦνται ἐν κενῷ και πλύνονται μὲ ὀλίγον ὕδωρ. Ἀνακρυστάλλωσις ἀπὸ ἀλκοόλην. Ἀπόδοσις, 15-20 gr. Καθαρὰ βενζοΐνη εἶναι ἀχρους ἢ ἐλαφρῶς κιτρίνη. Σημ. τήξεως 137°.

6. Βενζίλη $C_6H_5COCOC_6H_5$



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 150 ccπ φέρονται 10 gr. κοκιοποιημένης βενζοΐνης και 25 ccπ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Ἡ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα και θερμαίνεται ἐπὶ ζέοντος ὑδρολούτρου. Ὁ ψυκτῆρ δύναται νὰ παραλειφθῆ, ἐὰν ἡ φιάλη εἶναι μακροῦλαιμος, ὅπερ εἶναι και προτιμότερον, ἐπειδὴ τὸ νιτρικὸν ὀξὺ προσβάλλει τὰ πώματα ἐκ φελλοῦ. Ἡ θέρμανσις διαρκεῖ περίπου 1-1½

ώραν, ὅποτε ἡ κρυσταλλικὴ βενζοΐνη μεταβάλλεται εἰς ἐλαιώδη βενζΐλην. Τὸ μίγμα χύνεται εἰς ποτήριον περιέχον ψυχρὸν ὕδωρ, ὅποτε ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν ἡ ἐλαιώδης μᾶζα κρυσταλλοῦται. Ἡ κρυσταλλικὴ βενζΐλη διηθεΐται καὶ πλύνεται καλῶς μὲ ὕδωρ πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξέος, ἀνακρυσταλλοῦται δὲ ἀπὸ ἀλκοόλην. Σημ. τήξεως 95°. Ἀπόδοσις, 9 gr.

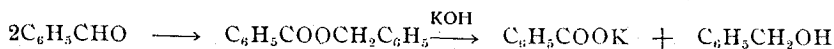
Βενζιλικὸν ὄξύ :



Εἰς διάλυμα 2 gr. KOH ἐντὸς 4 ccm ὕδατος καὶ 5 ccm ἀλκοόλης προστίθενται 2 gr. βενζΐλης καὶ τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ζέοντος ὑδρολούτρου μέχρι βρασμοῦ, ὁποῖος διατηρεῖται ἐπὶ 10 ἕως 12 λεπτά. Μετὰ τὴν ψύξιν οἱ ἀποβληθέντες κρύσταλλοι τοῦ βενζιλικοῦ καλίου διηθοῦνται ἐν κενῷ, πλύνονται ἐπανειλημμένως μὲ ἐν ὄλῳ περίπου 5 ccm ἀλκοόλης καὶ διαλύονται ἐν θερμῷ εἰς 20-40 ccm ὕδατος. Κατὰ τὴν προσθήκην εἰς τὸ διάλυμα ἀραιοῦθεικοῦ ὀξέος ἀποβάλλεται τὸ ἐλεύθερον ὄξύ. Ἀπόδοσις περίπου 1,5 gr. Μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἀπὸ βενζόλιον ἢ ὕδωρ, σημ. τήξεως 150°.

7. Ἀντίδρασις Cannizzaro

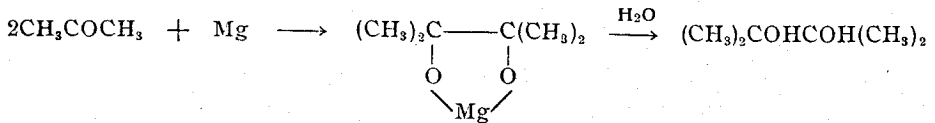
Βενζυλικὴ ἀλκοόλη $C_6H_5CH_2OH$ καὶ βενζοΐκὸν ὄξύ C_6H_5COOH



Εἰς ψυχρὸν διάλυμα 27 gr. KOH εἰς 20 ccm ὕδατος ἐντὸς παχυτοίχου φιάλης τῶν 250 ccm προστίθενται 30 ccm (31,5 gr.) βενζαλδεΰδης. Ἡ φιάλη πωματίζεται καλῶς μὲ πᾶμα ἐκ φελλοῦ καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῆς ἀναδεύεται, μέχρις ὅτου γίνῃ μία παχύροστος ἢ ἡμιστερεὰ μᾶζα. Τὸ μίγμα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ τὸ ὀλιγώτερον ἐπὶ 4 ὥρας καὶ ἀκολούθως προστίθεται ὕδωρ μέχρι πλήρους διαλύσεως τῆς στερεᾶς μάζης (περίπου 100 ccm). Τὸ διάλυμα μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην, ἡ δὲ σχηματισθεῖσα βενζυλικὴ ἀλκοόλη ἐκχυλίζεται δις μὲ ἐκάστοτε 20 ccm αἰθέρος. Ἡ ὕδατικὴ στοιβὰς φυλάσσεται διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ βενζοΐκοῦ ὀξέος (βλέπε κατωτέρω). Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ἀναδεύεται καλῶς μὲ μικρὰν ποσότητα πυκνοῦ διαλύματος $NaHSO_3$ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀναλλοιώτου ἀλδεΰδης, ἀκολούθως μὲ ἀραιὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου καὶ τέλος μὲ μικρὰν ποσότητα ὕδατος. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ξηραίνεται μὲ ἀνυδρὸν K_2CO_3 καὶ μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος κατὰ τὰ γνωστὰ ἀποστάζεται ἡ βενζυλικὴ ἀλκοόλη εἰς 200°-207°. Σημ. ζέσεως τῆς καθαρᾶς βενζυλικῆς ἀλκοόλης 205°.

Τῇ προσθήκῃ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς τὴν ὡς ἄνω ληφθεῖσαν ὕδατικὴν στοιβὰδα λαμβάνεται κρυσταλλικὸν βενζοΐκὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον μετὰ ψύξιν διηθεΐται καὶ πλύνεται μὲ ψυχρὸν ὕδωρ. Ἀνακρυστάλλωσις ἀπὸ θερμὸν ὕδωρ. Σημ. τήξεως 121°. Ἀπόδοσις, 19-20 gr.

8. Πινακόνη $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOH}(\text{CH}_3)_2$



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 1000 cccm τίθενται 200 cccm ἀνύδρου βενζολίου, 20 gr. ρινίματα μαγνησίου καὶ ἡ φιάλη πωματίζεται μὲ φελλόν, ὁ ὁποῖος φέρει κάθετον ψυκτῆρα ἐφοδιασμένον μὲ σωλῆνα CaCl_2 καὶ σταγονομετρικὸν χωνίον. Διὰ τοῦ τελευταίου προστίθεται διάλυμα 22,5 gr. χλωριούχου ὑδραργύρου ἐντὸς 100 cccm ἀνύδρου ἀκετόνης, κατ' ἀρχὰς πολὺ βραδέως, μετὰ τὴν ἔναρξιν ὁμως τῆς ἀντιδράσεως ταχύτερον. Ἡ προσθήκη τοῦ διαλύματος διαρκεῖ περὶ τὰ πέντε - δέκα λεπτά. Ἐνίοτε ἡ ἀντίδρασις βραδύνει νὰ ἀρχίσῃ, ἀν καὶ ἔχει προστεθῆ ἀρκετὴ ποσότης διαλύματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ φιάλη ψύχεται μὲ ῥέον ὕδωρ, ἐπειδὴ ἡ ἐπικειμένη ἔναρξις τῆς ἀντιδράσεως θὰ εἶναι ἀρκετὰ ζωηρά, καὶ μετὰ ταῦτα προστίθεται μίγμα 65 cccm (50 gr) ἀκετόνης καὶ 50 cccm βενζολίου. Τέλος ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρον, μέχρις ὅτου ἡ ἀντίδρασις παύσῃ, δηλαδὴ περίπου ἐπὶ δύο ὥρας, ὅποτε ἡ μετὰ μαγνησίου ἔνωσις τῆς πινακόνης ἀποβάλλεται ὡς στερεὰ διαγκωμένη μάζα, ἡ ὁποία καὶ θραύεται εἰς μικρὰ τεμάχια. Μετὰ ταῦτα ἡ θέρμανσις διατηρεῖται ἐπὶ μίαν ὥραν καὶ τέλος, ἀφοῦ διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου προστεθοῦν 50 cccm ὕδατος, ἡ φιάλη θερμαίνεται ἀκόμη ἐπὶ μίαν ὥραν, ἐνῶ ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀναδεύεται.

Τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης ψύχεται εἰς 50° περίπου καὶ διηθεῖται. Τὸ ἴζημα ἐξ ὑδροξειδίου τοῦ μαγνησίου θερμαίνεται ἐπὶ 10 λεπτὰ μὲ 100 cccm βενζολίου καὶ διηθεῖται ἐκ νέου. Ἀμφότερα τὰ διηθήματα ἐνοῦνται καὶ συμπυκνοῦνται μέχρι τοῦ ἡμίσεως τοῦ ἀρχικοῦ των ὄγκου, δηλαδὴ μέχρις ἀπομακρύνσεως τῆς ἀκετόνης. Τὸ παραμένον βενζολικὸν διάλυμα ἀναδεύεται μὲ 75 cccm ὕδατος καὶ ψύχεται εἰς 10 - 15°, ὅποτε ἀποβάλλεται ὁ ὑδρίτης τῆς πινακόνης $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOH}(\text{CH}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

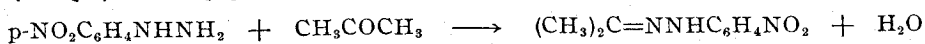
Μετὰ παρέλευσιν ἡμισείας ὥρας ὁ ὑδρίτης διηθεῖται, πλύνεται μὲ βενζόλιον καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα. Ἀπόδοσις 80 — 90 gr. Σημ. τήξεως 46 — 47°. Ἐὰν τὸ προϊόν εἶναι χρωματισμένον, ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ ἴσην ποσότητα θερμοῦ ὕδατος τῇ προσθήκῃ μικρᾶς ποσότητος ζωάνθρακος.

Ἄνυδρος πινακόνη λαμβάνεται διὰ θερμάνσεως τοῦ ὑδρίτου εἰς τὸ κενὸν (ὑδραεραντλία) καὶ εἰς τοὺς 110°. Ὅταν παύσῃ ἡ ἀπόσταξις τοῦ ὕδατος, ἡ θερμοκρασία ἀνυψοῦται βραδέως μέχρις 120 - 150°, ὅποτε ἀπομακρύνονται καὶ τὰ τελευταῖα ἴζη ὕδατος. Ἡ παραμένουσα ἄνυδρος πινακόνη ἀποστάζεται ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν. Σημ. ζέσεως 172°, σημ. τήξεως 38°.

Ὄξειδωσις πρὸς ἀκετόνην. Διὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς πινακόνης πρὸς ἀκετόνην χρησιμοποιεῖται προσφάτως παρασκευασθεῖς τετραοξικός μόλυβδος. Εἰς 50 cccm ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος θερμαινομένου εἰς 55 - 60° προστίθενται βραδέως

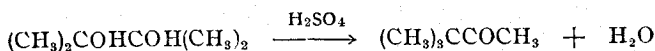
καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐν ὄλῳ 20 gr. μινίου. Τὸ χρῶμα τοῦ μινίου ἔξαφανίζεται, κατὰ τὴν ψύξιν δὲ τοῦ διαλύματος ἀποβάλλεται ὁ τετραοξικός μόλυβδος ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν. Οἱ κρύσταλλοι διηθοῦνται καὶ ἐκπλύνονται μὲ ὀλίγον ὀξικὸν ὀξύ. Ἐὰν τὸ παρασκευάσμα περιέχῃ ἀμετάβλητον μίνιον, ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ θερμὸν ὀξικὸν ὀξύ καὶ τέλος φυλάσσεται ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ ὑπεράνω CaCl_2 καὶ KOH . Ἀπόδοσις περίπου 10-11 gr.

Εἰς διάλυμα 2,4 gr. ἀνύδρου πινακόνης ἐντὸς 20 ccπ ὀξικοῦ ὀξέος προστίθενται 8,9 gr. τετραοξικοῦ μόλυβδου καὶ τὸ διάλυμα θερμαίνεται εἰς 40°. Μετὰ 15 λεπτά προστίθενται 30 ccπ ὕδατος καὶ 3,6 gr. p-νιτροφαινυλνυδραζίνης διαλελυμένης ἐντὸς τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος ὀξικοῦ ὀξέος, ὁπότε ἀποβάλλεται ἡ νιτροφαινυλνυδραζόνη τῆς ἀκετόνης.



Μετά τινος ὥρας οἱ ἑλαφρῶς κίτρινοι κρύσταλλοι διηθοῦνται καὶ ἐκπλύνονται δι' ἄραιον ὀξικὸν ὀξύ. Ἀπόδοσις 7 gr. (91%). Σημ. τήξεως μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἐκ μεθυλικῆς ἀλκοόλης 148°.

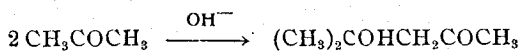
9. Πινακολίνη $(\text{CH}_3)_2\text{CCOCH}_3$



Μίγμα 190 gr. 6n- H_2SO_4 καὶ 62 gr. ὑδρίτου τῆς πινακόνης φέρεται εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccπ, ἡ ὁποία πωματίζεται μὲ πῶμα φέρον σταγονομετρικὸν χωνίον καὶ κεκαμμένον σωλήνα συνδεδεμένον μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὸ μίγμα θερμαίνεται μέχρις ὅτου παύσῃ ἡ ἀπόσταξις πινακολίνης καὶ ἀποστάξῃ μόνον ὕδωρ, δηλαδὴ περίπου ἐπὶ εἴκοσι λεπτά. Τότε ἡ ἄνω στοιβάς τοῦ ἀποστάγματος ἀποχωρίζεται τῆς ὑδατικῆς στοιβάδος, ἡ ὁποία ἐπαναφέρεται εἰς τὴν φιάλην τῆς ἀντιδράσεως. Ἐκεῖ προστίθενται 65 gr. ὑδρίτου τῆς πινακόνης καὶ 15 ccπ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου καὶ ἡ ἀπόσταξις ἐπαναλαμβάνεται. Ἐν συνεχείᾳ ἡ ἐργασία αὕτη ἐπαναλαμβάνεται τρίτην καὶ τετάρτην φορὰν, μέχρις ὅτου προστεθοῦν ἐν ὄλῳ 250 gr. ὑδρίτου τῆς πινακόνης.

Ἡ κατὰ τὰς ἐπανελημμένας αὐτὰς κατεργασίας λαμβανομένη πινακολίνη ξηραίνεται μὲ γλωριουῶχον ἀσβέστιον καὶ ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν, συλλέγεται δὲ τὸ μεταξὺ 103—107° ζέον κλάσμα. Τὸ κλάσμα ἄνω τῶν 107° ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν, ὁπότε συλλέγεται καὶ ἄλλη ποσότης πινακολίνης. Ἀπόδοσις περίπου 75 gr.

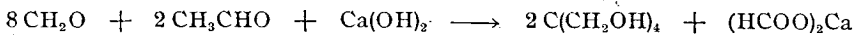
10. Διακετοναλκοόλη $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COCH}_3$



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην συσκευῆς Soxhlet, περιεκτικότητος 500 ccπ, φέρονται 375 ccπ (298 gr) ἀκετόνης τοῦ ἐμπορίου. Ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸν ἐκχυλι-

στῆρα τῆς συσκευῆς ταύτης τοποθετοῦνται δύο φύσιγγες ἐκ διηθητικοῦ χάρτου, ἢ μία ἐπὶ τῆς ἄλλης. Ἐξ αὐτῶν ἡ μὲν κατωτέρα πληροῦται σχεδὸν τελείως μὲ ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου, ἡ δὲ ἀνωτέρα κατὰ τὰ $\frac{3}{4}$ μὲ ὑδροξειδίου βαρίου καὶ κατὰ τὸ $\frac{1}{4}$ μὲ ὑλοβάμβακα. Κατὰ κανόνα χρησιμοποιεῖται ἄνυδρον $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ἔλλειπει δὲ τοιοῦτου δύναται νὰ προστεθῇ ἔνυδρον $(\text{Ba}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O})$, καθότι τὸ τελευταῖον τοῦτο ἀφυδατοῦται σχεδὸν τελείως ἤδη κατὰ τὸν πρῶτον σιφωνισμόν. Ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἢ ἐλαιολούτρου. Ἡ θέρμανσις ρυθμίζεται οὕτως, ὥστε οἱ σιφωνισμοὶ τῆς ἀκετόνης νὰ γίνωνται ἀρκετὰ ταχέως. Εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως τὸ σημ. ζέσεως τοῦ ὑγροῦ τῆς φιάλης εἶναι χαμηλόν, σὺν τῷ χρόνῳ ὁμως ἀνυψοῦται. Διὰ καταλλήλου ἐμβαπτίσεως ἐντὸς τοῦ ἀτμολούτρου ἡ ταχύτης τῶν σιφωνισμῶν διατηρεῖται περίπου ἡ αὐτή. Ἡ θέρμανσις διακόπτεται, ὅταν πλέον τὸ ὑγρὸν τῆς φιάλης παύσῃ νὰ βράζῃ, ἀκόμη καὶ ἐὰν ἐμβαπτισθῇ ἐντὸς ζέοντος ὑδρολούτρου, δηλαδὴ μετὰ ἀπὸ 95 - 120 ὥρας. Ἐν τούτοις συμφέρον εἶναι νὰ παύσῃ ἡ θέρμανσις μετὰ ἀπὸ 40 - 50 ὥρας, ὅποτε ἡ ἀπόδοσις εἶναι περίπου 70%, ἐναντι 80% εἰς τὴν περιπτώσειν περαιτέρω θερμάνσεως. Πρὸς ἀποχωρισμὸν τῆς διακετοναλκοόλης τὸ ὑγρὸν τῆς φιάλης ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν τῇ βοηθείᾳ ἐπιθέματος (σελ. 107) μέχρις 125°. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ ἀποστάζοντος ὑγροῦ ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀκετόνην περιέχουσαν ποσότητα διακετοναλκοόλης. Τὸ παραμένον ὑγρὸν ἔχει εἰδικὸν βάρος 0,928, περιέχει δὲ περίπου 95% διακετοναλκοόλην. Δι' ἀποστάξεως ἐν κενῷ (71 - 74°/24 mm) λαμβάνεται διακετοναλκοόλη εἰς καθαρὸν κατάστασιν. Ἀπόδοσις 212 gr.

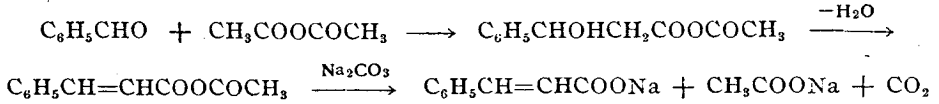
11. Πενταερυθρίτης $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$



Εἰς αἰώρημα 200 gr. παραφορμαλδεύδης (σελ. 267) ἐντὸς διαλύματος 52 gr. ἀκεταλδεύδης εἰς 1400 ccm ὕδατος προστίθενται ἐν ὄλῳ 45 gr. κωνιοποιημένου CaO . Ἡ ἄσβεστος προστίθεται ὑπὸ ζωηρὰν ἀνάδευσιν καὶ εἰς μικρὰς δόσεις, ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος ἐπὶ 30 λεπτά νὰ μὴν ὑπερβῇ τοὺς 50° καὶ κατόπιν τοὺς 55°. Τὸ μίγμα λαμβάνει ὑποκίτρινον χροῶμα. Ἡ ἀνάδευσις συνεχίζεται καὶ μετὰ τὸ πέρας τῆς προσθήκης τοῦ CaO ἐπὶ τρεῖς ὥρας. Δι' ἀποχύσεως λαμβάνεται μετὰ ταῦτα κίτρινον διάλυμα, τὸ ὁποῖον δξινίζεται μὲ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺν (χάρτης ἠλιοτροπίου). Τὸ διάλυμα ἀναδεύεται ἐπὶ πέντε λεπτά μὲ 7 gr. ζωάνθρακος καὶ διηθεῖται. Τὸ ἄχρουν πλέον διάλυμα συμπυκνοῦται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐν κενῷ, μέχρις ὅτου ἀρχίσῃ ν' ἀποβάλλεται κρυσταλλικὴ οὐσία. Τότε διακόπτεται ἡ ἀπόσταξις, τὸ δὲ ὑγρὸν ἀφοῦ διηθηθῇ ἐν θερμῷ, ἀφίνεται εἰς τὸ ψυγεῖον ἐπὶ πολλὰς ὥρας. Ἡ ἀποβληθεῖσα κρυσταλλικὴ οὐσία διηθεῖται καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις, 72 gr. σημ. τήξεως 237°. Τὸ ἀλόμολιπον συμπυκνοῦται περαιτέρω μέχρι 400 ccm, ὅποτε ἀποβάλλεται νέα ποσότης πενταερυθρίτου (περίπου 12 gr.), σημ. τήξεως 242°. Διὰ περαιτέρω συμπυκνώσεως παραλαμβάνονται ἀκόμη περίπου 10 gr.

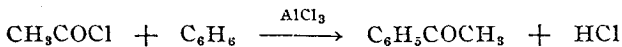
Τὸ δλικὸν προῖον ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ θερμὸν ὕδωρ περιέχον μικρὰν ποσότητα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Σημεῖον τήξεως τοῦ ἀνακρυσταλλωθέντος προϊόντος 258—260°.

12. Ἀντίδρασις Perkin. Κινναμωμικὸν ὄξύ $C_6H_5CH=CHCOOH$



Μίγμα 20 ccм (21 gr.) προσφάτως ἀποσταθθεΐσης βενζαλδεΐδης, 30 ccм ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου καὶ 10 gr. λεπτιῶς κονιοποιημένον ἀνύδρου ὀξεικοῦ νατρίου φέρεται εἰς σφαιρικὴν φιάλην 100 ccм. Ἀκολουθῶς ἡ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ἀεροψυκτῆρα, ὃ ὁποῖος εἰς τὸ ἄνω ἄκρον φέρει σωλῆνα πλήρη $CaCl_2$. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντὸς ἐλαιολούτρου εἰς 180° ἐπὶ ὀκτὼ ὥρας. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν τὸ μίγμα ζεεὶ ζωηρῶς, ἐνῶ ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ ἀποβάλλονται λευκὰ στερεὰ σωματίδια. Τὸ θερμὸν ἀκόμη περιεχόμενον τῆς φιάλης χύνεται εἰς 100 ccм ὕδατος καὶ μετὰ ταῦτα ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν προστίθεται κεκορροσμένον διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως (χάρτης ἡλιοτροπίου). Ἀκολουθῶς τὸ διάλυμα ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν μεθ' ὕδρατιμῶν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀμεταβλήτου βενζαλδεΐδης. Τὸ ὑπόλειμμα ψύχεται, διηθεΐται ἐν κενῷ πρὸς ἀπομάκρυνσιν αἰωρουμένων ρητινωδῶν οὐσιῶν καὶ κατόπιν ὀξινίζεται μὲ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ ὑπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν. Τὸ ἀποβληθὲν κινναμωμικὸν ὄξύ, ἀφοῦ ψυχθῆ, διηθεΐται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὕδωρ ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ καὶ ξηραίνεται. Ἀνακρυστάλλωσις ἀπὸ μίγμα ὕδατος καὶ ἀλκοόλης (τρία μέρη ὕδατος καὶ ἓν ἀλκοόλης). Σημεῖον τήξεως 133°. Ἀπόδοσις 18 gr.

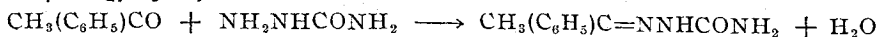
13. Ἀκετοφαινόνη $C_6H_5COCH_3$



30 gr. ἀνύδρου καὶ λεπτιῶς κονιοποιημένον χλωριούχον ἀργιλίου καὶ 75 ccм ξηροῦ βενζολίου φέρονται εἰς ξηρὰν σφαιρικὴν φιάλην 300 ccм. Ἡ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα, ὃ ὁποῖος εἰς τὴν κορυφὴν φέρει σταγονομετρικὸν χωνίον. Τὸ πῶμα τὸ φέρον τὸ σταγονομετρικὸν χωνίον πρέπει νὰ φέρῃ χαραγὴν (σελ. 170). Ἀκολουθῶς ἡ φιάλη βυθίζεται εἰς δοχεῖον μὲ ψυχρὸν ὕδωρ (ἔχι παγωμένον πρὸς ἀποφυγὴν κρυσταλλώσεως τοῦ βενζολίου) καὶ διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου προστίθενται 20 ccм (22 gr.) ἀκετυλοχλωριδίου. Τὸ τελευταῖον ἀφίνεται νὰ ρεῖ βραδέως διὰ τοῦ ψυκτῆρος ἐντὸς τῆς φιάλης, ἡ ὁποία ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀναδεύεται καλῶς. Ἀφοῦ προστεθῆ ὅλον τὸ ἀκετυλοχλωρίδιον, ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐντὸς ὕδρολούτρου θερμοκρασίας 50° ἐπὶ μίαν ὥραν. Κατὰ τὴν ὥς ἄνω ἀντίδρασιν ἐκλύεται ἀέριον ὑδροχλωρίον. Ὡς ἐκ τούτου τὸ σταγονομετρικὸν χωνίον ἀντικαθίσταται μὲ σωλῆνα χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ἡ θέρμανσις γίνεται ὑπὸ τὸν ἀπαγωγόν. Ὅταν ἡ

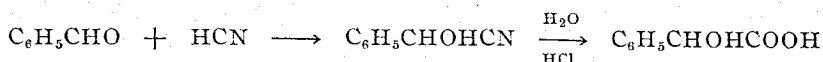
ὡς ἄνω ἀντιδράσεις διεξάγεται εἰς ἀνοικτὸν χῶρον ἐντὸς τοῦ ἐργαστηρίου, τότε τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος συνδέεται δι' ἑνὸς κεκαμμένου υαλίνου σωλήνος καὶ τῇ βοήθειᾳ τεμαχίου ἕξ ἐλαστικοῦ μὲ ἀνεστραμμένον μικρὸν χωνίον, τὸ ὁποῖον βυθίζεται μόλις ὑπὸ τὴν ἐπιφάνειαν ὕδατος ἢ καλλίτερον ὕδατικοῦ διαλύματος NaOH. Μετὰ τὸ πέρας τῆς θερμάνσεως τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ψύχεται καὶ χύνεται εἰς 250 ccм ὕδατος ὑπὸ ἀνάδευσιν καὶ ἐν ἀνάγκῃ ὑπὸ ψύξιν. Ἡ βενζολικὴ στοιβάς ἀποχωρίζεται, πλύνεται μὲ ἀραιὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου, ξηραίνεται μὲ χλωριούχον ἀσβέστιον καὶ ἀποστάζεται. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ βενζολίου συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον μεταξὺ 195-202°, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀκετοφαινόνην. Ἀπόδοσις 20 gr. Καθαρὰ ἀκετοφαινόνη ἔχει σημεῖον τήξεως 20° καὶ σημεῖον ζέσεως 201°.

Σεμικαρβαζόνη.



2 gr. κονιοποιημένου ὕδροχλωρικοῦ σεμικαρβαζιδίου καὶ 1,8 gr. ἀνύδρου ὀξεικοῦ νατρίου διαλύονται ἐντὸς 10 ccм ὕδατος δι' ἐλαφρᾶς θερμάνσεως. Εἰς τὸ διαυγὲς διάλυμα προστίθενται 2 ccм (2 gr.) ἀκετοφαινόνης διαλελυμένα ἐντὸς 10 ccм ἀλκοόλης. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐλαφρῶς ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ 15 λεπτά. Ἡ σεμικαρβαζόνη ἀποχωρίζεται ταχέως, ἐνῶ τὸ διάλυμα εἶναι ἀκόμη θερμόν. Μετὰ ψύξιν τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὕδωρ καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 2,9 — 3 gr. Ἡ σεμικαρβαζόνη ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ ἀλκοόλην, ὅποτε τήκεται εἰς 201°.

14. Ἀμυγδαλικὸν ὄξύ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$



Νιτριλίον τοῦ ἀμυγδαλικοῦ ὀξέος. 100 ccм διαλύματος 40% ὀξίνου θειώδους νατρίου ἀναδεύονται ζωηρῶς ἐπ' ὀλίγα λεπτά μὲ 30 gr. προσφάτως ἀποσταθεύσης βενζαλδεϋδης, τὸ προϊόν δὲ τῆς ἀντιδράσεως διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ πλύνεται μὲ ὀλίγον ψυχρὸν ὕδωρ. Εἰς τοῦτο προστίθεται ὀλίγον ὕδωρ, μέχρις ὅτου γίνῃ μία πολτώδης μᾶζα, ἡ ὁποία ἀκολούθως φέρεται εἰς ψυχρὸν διάλυμα 24 gr. καθαρῷ κυανιούχου καλίου ἐντὸς 50 ccм ὕδατος. Μετὰ παρέλευσιν ὀλίγης ὥρας ἡ στερεὰ μᾶζα διαλύεται, ἐνῶ συγχρόνως ἀποβάλλεται ὑπὸ ἐλαιώδη μορφήν ἡ κυανυδρίνη τῆς βενζαλδεϋδης, ἡ ὁποία καὶ ἀποχωρίζεται διὰ διαχωριστικῆς χοάνης.

Ἵδρόλυσις τοῦ νιτριλίου. 10 gr. ἐκ τοῦ ὡς ἄνω ληφθέντος νιτριλίου ἀναμιγνύονται μὲ 40 ccм πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος (38%) καὶ τὸ μίγμα ἐξαμιμίζεται ἐπὶ ὕδρολούτρου, μέχρις ὅτου ἀρχίσῃ ἀποβολὴ κρυστάλλων. Ἡ θέρμανσις διακόπτεται καὶ μετὰ ψύξιν οἱ κρύσταλλοι τοῦ ἀμυγδαλικοῦ ὀξέος διηθοῦνται, πλύνονται μὲ ὀλίγον ὕδωρ καὶ ξηραίνονται. Δι' ἐκχυλίσεως τοῦ ἀλμολοίπου μὲ αἰθέρα καὶ ἐξαμίσεως αὐτοῦ λαμβάνεται καὶ ἄλλη ποσότης ὀξέος. Τὸ

ἀμυγδαλικὸν ὄξυ ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ βενζόλιον. Ἀπόδοσις 7 — 9 gr. Σημ. τήξεως ρακεμικοῦ ὄξεος 118°.

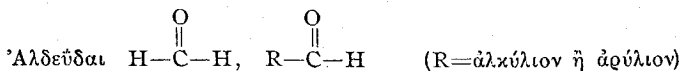
Διάσπασις ἀνενεργοῦ ἀμυγδαλικοῦ ὄξεος εἰς ἀντίποδας. Τὸ συνθετικῶς παρασκευαζόμενον ἀμυγδαλικὸν ὄξυ εἶναι ρακεμικὸν μίγμα. Πρὸς διάσπασιν εἰς τοὺς ἐνεργοὺς ἀντίποδας d (—) καὶ l (+) ἀναμιγνύονται 10 gr. κρυσταλλικοῦ ἀμυγδαλικοῦ ὄξεος καὶ 20 gr. κρυσταλλικῆς κιγχοίνης εἰς 500 ccm ὕδατος. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ μίαν ὥραν ἐπὶ ζέοντος ὑδρολοῦτρου ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν. Ἀκολούθως διὰ διηθήσεως ἀποχωρίζονται ἀδιάλυτοι τινὲς οὐσίαι. Εἰς τὸ διαυγὲς πλεόν διήθημα προστίθενται κρύσταλλοι ἄλατος (—) ἀμυγδαλικῆς κιγχοίνης καὶ τὸ διάλυμα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπ' ὀλίγας ἡμέρας εἰς τοὺς 6—8°. Τὸ ἀποβληθὲν ἄλας τοῦ (—) ἀμυγδαλικοῦ ὄξεος μὲ κιγχοίνην διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ 20πλάσιαν ποσότητα θερμοῦ ὕδατος. Τὸ ἀνακρυσταλλωθὲν ἄλας διαλύεται εἰς θερμὸν ὕδωρ, εἰς δὲ τὸ διάλυμα προστίθεται ἄμμωνία εἰς μικρὰν περίσσειαν, ὁπότε ἀποβάλλεται κιγχοίνη, ἡ ὁποία καὶ ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως. Τὸ διήθημα, τὸ ὁποῖον περιέχει τὸ μετ' ἄμμωνίου ἄλας τοῦ (—) ἀμυγδαλικοῦ ὄξεος, ὀξινίζεται μὲ ὑδροχλωρικὸν ὄξυ καὶ ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος δι' ἐξαιτίσεως καὶ μετὰ ψύξιν παραμένει κρυσταλλικὸν (—) ἀμυγδαλικὸν ὄξυ, τὸ ὁποῖον ξηραίνεται ἐπὶ πορσελλάνης καὶ ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ βενζόλιον ἢ χλωροφόρμιον. Σημ. τήξεως 134°.

l (+) **Ἀμυγδαλικὸν ὄξυ.** Μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ ἄλατος τῆς (—) ἀμυγδαλικῆς κιγχοίνης παραμένει ἐν διάλυμα, τὸ ὁποῖον περιέχει εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν τὸ ἄλας τοῦ (+) ὄξεος μὲ κιγχοίνην. Κατὰ τὸν αὐτὸν ὡς ἄνω τρόπον ἐκ τοῦ διαλύματος αὐτοῦ παραλαμβάνεται ἀμυγδαλικὸν ὄξυ, τὸ ὁποῖον στρέφει μὲν τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ δεξιὰ, περιέχει ὅμως καὶ μικρὰν ποσότητα (—) ὄξεος καὶ εἶναι ὡς ἐκ τούτου μίγμα (+) καὶ dl.

Ἡ μικρὰ ποσότης κρυστάλλων (—) ἀμυγδαλικῆς κιγχοίνης, οἱ ὁποῖοι ἀπαιτοῦνται ὡς πυρῆνες κρυσταλλώσεως (παράβαλε ἄνωτέρω) δύνανται νὰ ληφθοῦν ὡς ἐξῆς: Λαμβάνονται ὀλίγα ccm ἀπὸ τὸ πρῶτον διαυγὲς διάλυμα τὸ προκύπτον μετὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ μίγματος τοῦ ἀνενεργοῦ ἀμυγδαλικοῦ ὄξεος καὶ τῆς κιγχοίνης. Εἰς αὐτὸ προστίθεται στάγδην κεκορεσμένον διάλυμα χλωριούχου νατρίου, μέχρις ὅτου σχηματισθῇ ἐλαφρὸν θόλωμα. Τότε τὸ μίγμα θερμαίνεται μέχρις ἀναδιαλύσεως τούτου καὶ τὸ διάλυμα ἀφίεται πρὸς ψύξιν ἐπὶ μίαν ἡμέραν, ὁπότε ἀποβάλλονται κρύσταλλοι. Οἱ κρύσταλλοι αὗτοι αποτελοῦνται ἀπὸ ὑδροχλωρικῆν κιγχοίνην καὶ μικρὰν ποσότητα (—) ἀμυγδαλικῆς κιγχοίνης, ἡ ὁποία εὐρίσκεται εἰς τὸ κάτω μέρος. Ἡ μικρὰ αὕτη ποσότης εἶναι ἐν τούτοις ἀρκετή, διὰ νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν διευκόλυνσιν τῆς κρυσταλλώσεως τοῦ (—) ἄλατος τῆς ἀμυγδαλικῆς κιγχοίνης.

B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Κοινόν γνώρισμα τῶν ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν ἀποτελεῖ ἡ ὑπαρξὶς καρβονυλίου $>C=O$ εἰς τὸ μόριον αὐτῶν.



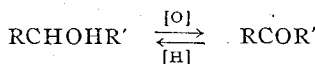
Ἡ καρβονυλικὴ αὕτη ὁμάς τῶν ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν δὲν δύναται νὰ δώσῃ ἀφορμὴν εἰς τὴν ἐμφάνισιν μεσομερῶν μορφῶν,† (σελ. 178, 179). Ὡς ἐκ τούτου τὸ καρβονύλιον εἶναι δραστικὸν καὶ συμπεριφέρεται κατ' ἀρχὴν ὡς ἀκόρεστος ὁμάς, δίδει δηλαδὴ σειρὰν ὄλην ἀντιδράσεων προσθήκης, αἱ ὁποῖαι εἶναι κοιναὶ δι' ὅλας τὰς ἀλδεϋδας καὶ κετόνας.

Αἱ ἀλδεϋδαὶ ὡς ἐκ τῆς ἐπὶ μέρους συντάξεως τῶν (καρβονύλιον ἠνωμένον τοῦλάχιστον μὲ ἓν ὕδρογόνον) εἶναι σώματα ἀναγωγικὰ καὶ ὀξειδοῦνται πολὺ εὐκόλως πρὸς ὀξέα περιέχοντα τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος (σελ. 180).

Αἱ ἀλδεϋδαὶ εἶναι ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν πρὸς ὀξέα (σελ. 180) καὶ παρασκευάζονται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἴτε δι' ὀξειδώσεως πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν, εἴτε δι' ἀναγωγῆς καταλλήλων παραγῶγων τῶν ὀξέων.



Κατὰ τὴν ὀξείδωσιν δευτεροταγῶν ἀλκοολῶν σχηματίζονται κετόναι.

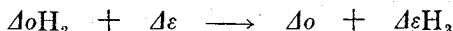


1. Ὄξειδωσις - Ἀναγωγὴ

Ὡς γνωστόν, ὅλαι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις «καίονται» σχετικῶς εὐκόλως, ὁπότε ὁ ἐνυπάρχων ἀνθραξ μετατρέπεται εἰς CO_2 , τὸ δὲ ὕδρογόνον εἰς H_2O . Ἡ καϋσις αὕτη ὑποκρῖπτει σειρὰν ὄλην κλιμακωτῶν ἀντιδράσεων, δηλαδὴ μιᾶς βαθμιαίας ὀξειδώσεως πρὸς τὰ τελικὰ προϊόντα CO_2 καὶ H_2O (σελ. 48).

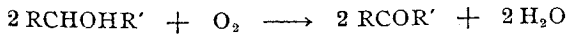
Ἡ ὀξείδωσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων διευκολύνεται κατὰ πολὺ ἀπὸ τὴν ὑπαρξιν διπλοῦ δεσμοῦ, ὕδροξυλίου, ἀμινομάδος κλπ. εἰς τὸ μόριον αὐτῶν. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ὀξειδώσεως ταύτης ἐξηγεῖται εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις καλλίτερον διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι κατὰ βάσιν ἡ ὀξείδωσις συνίσταται εἰς ἀφυδρογόνωσιν καὶ ὅτι τὸ ὀξειδωτικὸν μέσον χρησιμεύει ἀπλῶς ὡς δέκτης τοῦ ὕδρογόνου (Wieland).

Κάθε ἀφυδρογόνωσις (ὀξείδωσις) εἶναι ἀναγκαστικῶς συνυφασμένη μὲ ὕδρογόνωσιν (ἀναγωγὴν). Ἡ βασικὴ ἀντίδρασις

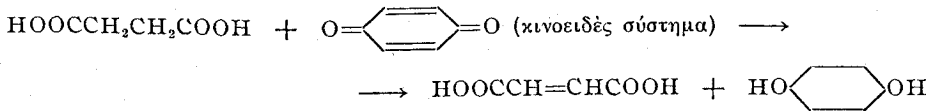


(Δo =δότης ὕδρογόνου, ἡ ὀξειδουμένη οὐσία, Δe =δέκτης ὕδρογόνου, ἡ ἀναγομένη οὐσία)

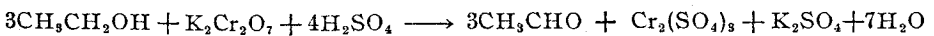
δὲν δίδεται μόνον ἀπὸ ὀρισμένους δότας ἢ δέκτας. Θεωρητικῶς εἶναι ἀδιάφορον, ἂν ὁ δέκτης εἶναι μοριακὸν ὀξυγόνον ἢ ἄλλη χημικὴ οὐσία. Εἰς τὴν πρῶτην περίπτωσιν τὸ ὑδρογόνον «καίεται» πρὸς ὕδωρ,



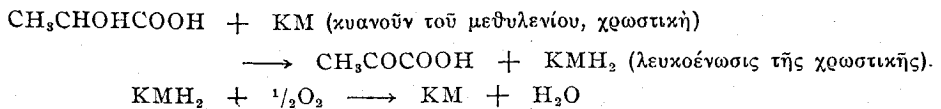
εἰς τὴν δευτέραν ὁ δέκτης προσλαμβάνων τὰ δύο ὑδρογόνα μετατρέπεται εἰς τὴν ἀντίστοιχον διὑδροένωσιν, ὁπότε ἡ ἀντίδρασις εἶναι μία τυπικὴ ὀξειδοαναγωγή:



Θεωρητικῶς εἶναι ἐπίσης ἀδιάφορον, ἔὰν ἡ οὐσία - δέκτης δὲν κατακρατῇ τὰ δύο ἄτομα ὑδρογόνου, ἀλλὰ ἀποδίδῃ ταῦτα εἴτε εἰς ὑπ' αὐτῆς περιεχόμενον ὀξυγόνον,

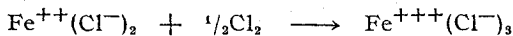


εἴτε ἀπ' εὐθείας εἰς μοριακὸν ὀξυγόνον (**αὐτοξειδούμενος δέκτης**),



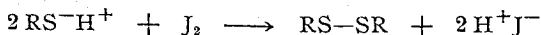
εἴτε εἰς ἄλλην χημικὴν οὐσίαν.

Ὄξειδωσις ὡς μεταβίβασις ἠλεκτρονίων. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ἡ χημικὴ ἀντίδρασις τῆς ὀξειδώσεως - ἀναγωγῆς συνίσταται εἰς μίαν ἀνακατανομὴν τῶν ἠλεκτρονίων μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων τοῦ συστήματος. Ὡς γνωστόν, ὀξειδωσις ἑνὸς ἀντιδρώντος σώματος ἰσοδυναμεῖ μὲ **ἀπώλειαν**, ἀναγωγή μὲ **πρόσληψιν** ἠλεκτρονίων.

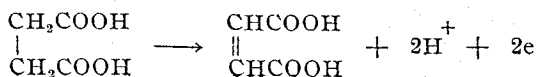


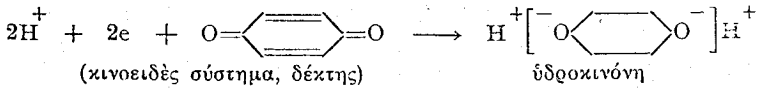
Τὸ ἰὼν Fe^{++} μεταβιβάζει ἐν ἠλεκτρόνιον εἰς τὸ οὐδέτερον ἄτομον χλωρίου καὶ ὀξειδοῦται πρὸς τὸ ἰὼν Fe^{+++} , τὸ ὁποῖον δεσμεύει τὸ νεοφορητισθὲν ἰὼν χλωρίου.

Κατὰ τὰς ἀφυδρογονώσεις - ὑδρογονώσεις ἡ μεταβίβασις τῶν ἠλεκτρονίων συνοδεύεται ἀπὸ μεταφορὰν H^+ . Ὄταν τὸ ὑδρογόνον εἶναι ἠνωμένον ἑτεροπολικῶς, τότε μεταβιβάζεται τὸ H^+ ὁμοῦ μετὰ τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὸ ὑπὸ ὑδρογόνωσιν (ἀναγωγὴν) οὐδέτερον ἄτομον

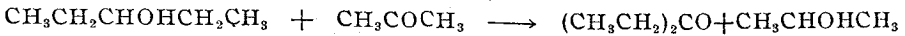
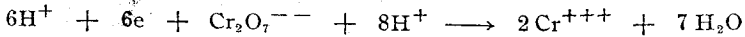
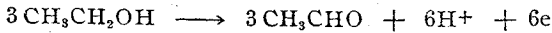


Κατὰ τὰς συνήθεις ἀφυδρογονώσεις τὰ ὑδρογόνα δὲν εὐρίσκονται ὡς ἰόντα, ἀλλὰ εἶναι ἠνωμένα ὁμοιοπολικῶς. Τὰ ὑπὸ μεταβίβασιν ὑδρογόνα καθίστανται «εὐκίνητα» καὶ ἀφετεριοῦνται ὑπὸ μορφῆν ἰόντων καθιστῶντα οὕτω δυνατὴν τὴν πρόσληψιν ἠλεκτρονίων ὑπὸ τοῦ δέκτου.

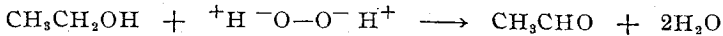
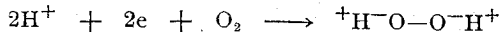
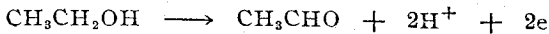




Τὰ υδρογόνα δύνανται ἀφ' ἑτέρου νὰ μεταβιβασθοῦν ὡς ἄτομα ($\text{H}^+ + e$) καὶ νὰ ἔνωθοῦν ὁμοιοπολικῶς μὲ τὸν δέκτην.

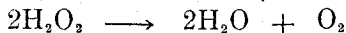
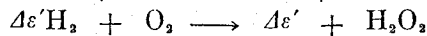
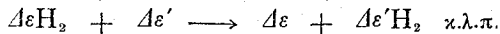
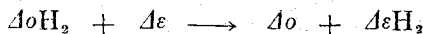


Τὸ τελευταῖον τοῦτο συμβαίνει ἐπίσης, ὅταν ὡς δέκτης χρησιμεύη μοριακὸν ὀξυγόνον. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν λαμβάνεται τελικῶς ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ὡς γνωστὸν διίσταται πολὺ ὀλίγον εἰς ἰόντα. Ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν σχηματίζεται τὸ ἰσχυρῶς πολωμένον H_2O_2 .



Θερμοδυναμικαὶ παρατηρήσεις. Ἡ σύζευξις τῆς ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς (ἀφυδρογονώσεως καὶ ὑδρογονώσεως) εἶναι ἀνάγκη ὑπαγορευομένη ὑπὸ τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἡ ἀφυδρογόνωσις - ὑδρογόνωσις, ὅπως ὅλαι αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις, χωρεῖ τότε μόνον ἀφ' ἑαυτῆς (αὐθόρμητον φαινόμενον, σελ. 20), ὅταν ἀποδίδη ἑλευθέραν ἐνέργειαν (ἀρνητικὴ τιμὴ ΔF , σελ. 15). Γενικῶς ὅμως αἱ ἀφυδρογονώσεις εἶναι ἐνδοθερμοὶ ἀντιδράσεις (σελ. 155) καὶ δὲν ἀποτελοῦν αὐθόρμητον φαινόμενον ὑπὸ συνήθους συνθήκας, ἀλλ' ἀπαιτοῦν προσθήκην ἑλευθέρας ἐνεργείας. Ἡ ἀντίδρασις τῆς ἀφυδρογονώσεως - ὑδρογονώσεως εἶναι δυνατὴ μόνον, διότι ἡ ὑδρογόνωσις (ἀναγωγὴ τοῦ δέκτη) ἀποδίδει περισσοτέραν ἑλευθέραν ἐνέργειαν ἐκείνης, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀφυδρογόνωσιν. Ἡ ἰσχυρῶς ἑξωθέρμως χωροῦσα ὑδρογόνωσις ὑπερκαλύπτει τὰς ἐνεργειακὰς ἀνάγκας τῆς ἐνδοθέρμου ἀφυδρογονώσεως.

Οὕτω αἱ ἀφυδρογονώσεις - ὑδρογονώσεις ἔχουν ὡς συνέπειαν τὴν παραγωγὴν ἐνεργείας καὶ πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ τοῦ ζῶντος κυττάρου, τὸ ὁποῖον διὰ ἀλληλοδιαδόχου παρεμβολῆς καταλλήλων δεκτῶν ἐκμεταλλεύεται τὴν ἑλευθέραν ἐνέργειαν τοῦ ὑδρογόνου κατὰ βαθμίδας.



Ἐὰν ἔξ ὑπαρχῆς χρησιμοποιοιθῆ μοριακὸν ὀξυγόνον ὡς δέκτης, τότε ἡ ὀλικὴ ἐνέργεια ἢ προερχομένη ἐκ τῆς καύσεως τοῦ ὑδρογόνου πρὸς ὕδωρ ἑλευθεροῦται ἀμέσως ἔξ ὀλοκλήρου.

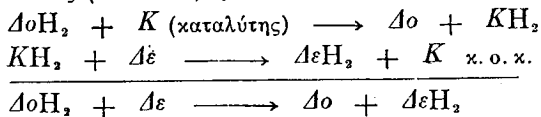
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται, ὅτι τὸ ὑδρογόνον ἐνοῦται μὲ ἓνα κατάλληλον, δηλαδὴ «θερμοδυναμικῶς» ἐπιτρεπτὸν δέκτην. Τότε μόνον ἡ ἀντίδρασις εἶναι

δυνατή. Εἰς «θερμοδυναμικῶς» ἀσθενέστερος δέκτης δὲν μπορεῖ ν' ἀφυδρογονώσῃ ἓνα «θερμοδυναμικῶς» ἰσχυρότερον δότην. Ἐπὶ τῇ βάσει θερμοδυναμικῶν δεδομένων, π.χ. τῶν θερμοτήτων καύσεως (σελ. 9) δυνάμεθα νὰ ἐξακριβώσωμεν ἐκ τῶν προτέρων, ποῖοι δέχται εἶναι «ἐπιτρεπτοὶ» δι' ὠρισμένην ἀφυδρογόνωσιν (δξειδῶσιν).

Ἐν πλεόν ἀκριβὲς μέτρον διὰ τὸ ἐπιτρεπτὸν ἢ μὴ μιᾶς ἀντιδράσεως ἀφυδρογονώσεως-ὑδρογονώσεως ἀποτελεῖ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ΔF (σελ. 19), εἴτε ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐντροπίας σχηματισμοῦ (σελ. 15), εἴτε ἐπὶ τῇ βάσει μετρήσεων τοῦ δυναμικοῦ **δξειδοαναγωγῆς**.

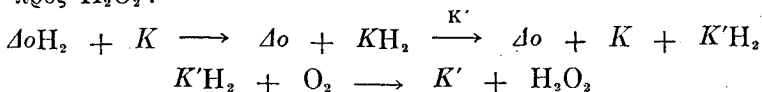
Ὅταν ἡ ἀντίδρασις εἶναι τελείως ἀντιστρεπτή, ἡ τάσις τῶν ἠλεκτρονίων πρὸς μεταβίβασιν δύναται νὰ μετρηθῇ ἀπ' εὐθείας καὶ νὰ ἐκφρασθῇ δι' ἓνὸς ὠρισμένου δυναμικοῦ δξειδοαναγωγῆς, ἐκ τοῦ ὁποῦ ἀκολουθῶς ὑπολογίζεται εὐκόλως ἡ θέσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας. Περὶ τοῦ δυναμικοῦ δξειδοαναγωγῆς θ' ἀσχοληθῶμεν ἰδιαιτέρως εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ κινονῶν.

Κατάλυσις. Ἐὰν ἡ θερμοδυναμικῶς ἐπιτρεπτή ἀφυδρογόνωσις-ὑδρογόνωσις χωρῆ βραδέως, τότε ἐπιταχύνεται διὰ θερμάνσεως, ὅπου εἶναι τοῦτο δυνατόν, ἢ καλλίτερον διὰ καταλύσεως. Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἡ ἀρχικὴ χημικὴ ἕξισις (σελ. 279) γίνεται :

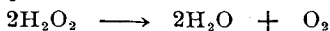


Ὁ καταλύτης ὀφείλει νὰ εἶναι «θερμοδυναμικῶς» εἰς θέσιν νὰ παραλαμβάνῃ καὶ μάλιστα εὐκόλως τὰ ὑδρογόνα ἀπὸ τὸν δότην; ἐπίσης δὲ νὰ εἶναι θερμοδυναμικῶς εἰς θέσιν νὰ τ' ἀποδίδῃ τοῦλάχιστον ἕξ ἴσου εὐκόλως εἰς τὸν δέκτην. Διὰ τῆς κυκλικῆς αὐτῆς μεταβολῆς, ἀναγωγῆς καὶ ἐπανοξειδώσεως, ὁ καταλύτης ἀφαιρεῖ τὰ ἐμπόδια καὶ ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν πρὸς τὴν ὑπὸ τῆς θερμοδυναμικῆς προβλεπομένην κατεύθυνσιν. Μὲ ἄλλους λόγους εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αὐτὸς οὗτος ὁ καταλύτης ὀφείλει νὰ παριστᾷ ἓν **ἀντιστρεπτὸν σύστημα δξειδοαναγωγῆς**.

Διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ τελεία δξειδωσις τοῦ ὑδρογόνου καὶ νὰ ἐλευθερωθῇ τὸ μέγιστον δυνατόν ποσὸν ἐνεργείας πρέπει τελικῶς νὰ παραληφθοῦν τὰ ὑδρογόνα ὑπὸ **αὐτοξειδομένου καταλύτου** K' , ὁ ὁποῖος μὲ τὴν σειρὰν του «ἀνάγει» δευγόνον πρὸς H_2O_2 :



Τὸ σχηματιζόμενον H_2O_2 δύναται ἔν συνεχείᾳ νὰ ὑδρογονωθῇ πρὸς ὕδωρ ἢ νὰ διασπασθῇ καταλυτικῶς :



Ἡ μελέτη τῆς θερμοδυναμικῆς καὶ τῆς καταλύσεως τῆς ἀφυδρογονώσεως ἔχει μεγάλην σημασίαν ἰδιαιτέρως διὰ τὰς βιολογικὰς δξειδώσεις, κατὰ τὰς

δποίας ἡ ἐνέργεια ἐλευθεροῦται βαθμιαίως δι' ἀλλεπαλήλλων ὀξειδοαναγωγικῶν ἀντιδράσεων καταλυομένων ὑπὸ εἰδικῶν ὀξειδοαναγωγικῶν συστημάτων (φυράματα).

Κατὰ τὰς ὀξειδώσεις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων *in vitro* εἰς ἐργαστηριακὴν ἢ βιομηχανικὴν κλίμακα χρησιμοποιοῦνται συνήθως ἀνόργανα ὀξειδωτικά μέσα. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὀξειδώσεως μὲ μοριακὸν ὀξυγόνον εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀναγκαία ἡ προσθήκη ὠρισμένων καταλυτῶν.

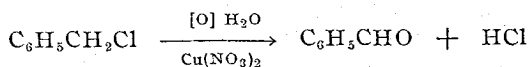
Αἱ ἀνωτέρω ἀντιλήψεις περὶ ὀξειδοαναγωγῆς δύνανται νὰ ἐκφραστοῦν καὶ ποσοτικῶς, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ κινονῶν.

2. Παρασκευὴ ἀλδεῦδῶν καὶ κετονῶν

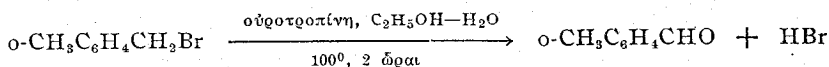
Ὁ ἀπλούστερος καὶ συνηθέστερος τρόπος παρασκευῆς τῶν ἀλδεῦδῶν καὶ κετονῶν συνίσταται εἰς τὴν ὀξείδωσιν τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν (σελ. 279).

Ὁξείδωσις ἀλκοολῶν εἰς ὑγρὰν φάσιν. Ἡ πρωτοταγῆς ἀλκοόλη προστίθεται βραδέως εἰς τὸ θερμὸν ὀξειδωτικὸν διάλυμα, ἀποτελούμενον συνήθως ἀπὸ μίγμα ἀραιοῦ H_2SO_4 καὶ $Na_2Cr_2O_7$. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις εἶναι προτιμότερον νὰ προστίθεται βραδέως τὸ ὀξειδωτικὸν διάλυμα εἰς τὴν ἀλκοόλην. Ἡ χρησιμοποιήσις $KMnO_4$ ὡς ὀξειδωτικοῦ μέσου δὲν ἔχει συνήθως καλὰς ἀποδόσεις. Πρὸς ἀποφυγὴν περαιτέρω ὀξειδώσεως πρὸς ὀξύ (σελ. 180), ἡ σχηματιζομένη ἀλδεῦδη πρέπει ν' ἀπομακρύνεται ἀμέσως ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὀξειδωτικοῦ μέσου. Ἐν ἐναντίᾳ περιπτώσει ἡ ἀπόδοσις εἰς ἀλδεῦδην ἐλαττοῦται αὐξανόμενης παραλλήλως τῆς ἀποδόσεως εἰς ὀξύ. Αἱ ἀλδεῦδαι ἔχουν χαμηλότερον σημεῖον ζέσεως τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν. Ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν ὀξείδωσιν ρυθμίζεται οὕτως, ὥστε νὰ εἶναι ἀνωτέρα τοῦ σημείου ζέσεως τῆς ἀλδεύδης καὶ κατωτέρα τοῦ τῆς ἀλκοόλης. Οὕτω ἡ σχηματιζομένη ἀλδεῦδη ἐκφεύγει ἐκ τοῦ δοχείου τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐντὶ τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τὰ ἀντίστοιχα ἀλκυλαλογονίδια, τὰ ὅποια συγχρόνως ὑδρολύονται καὶ ὀξειδοῦνται. Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀρωματικῶν ἀλδεῦδῶν, διότι τ' ἀντίστοιχα ἀλογονίδια εἶναι πλέον προσιτὰ ἢ αἱ ἀλκοόλαι (σελ. 131).



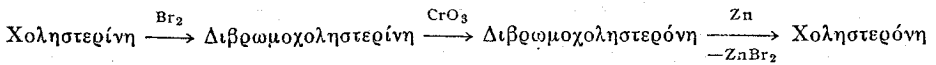
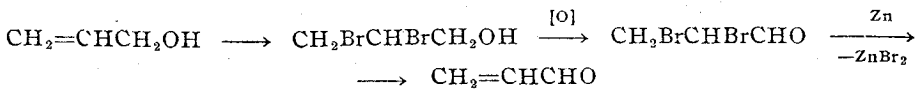
Τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται δι' ἀπλῆς θερμάνσεως τῶν ἀλογονιδίων τοῦ τύπου τούτου μὲ οὐροτροπίνην εἰς ἀλκοολικὸν-ὑδατικὸν διάλυμα. Ἡ ἀρωματικὴ ἀλδεῦδη παραλαμβάνεται δι' ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατμῶν.



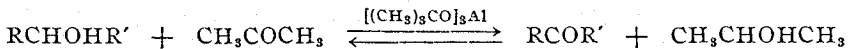
Κατ' ἀρχὰς τὸ ἀλογονίδιον ἀντιδρᾷ μετὰ τῆς ἐξαμεθυλενοτετραμίνης. Τὸ προϊόν τῆς προσθήκης δύνανται ν' ἀπομονωθῇ, διὰ θερμάνσεως ὅμως διασπᾶται πρὸς ἀρωματικὴν ἀλδεῦδην. Ὁ ἀκριβὴς μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἔχει ἐξακριβωθῇ, πάντως ὅμως πρόκειται περὶ ὀξειδοαναγωγῆς.

Κατὰ τὴν ὡς ἄνω ὀξειδῶσιν δευτεροταγῶν ἀλκοολῶν λαμβάνονται κετόναι καὶ μάλιστα εἰς καλλιτέραν ἀπόδοσιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν εἶναι ἀπαραιτήτος ἡ ἄμεσος ἀπομάκρυνσις τῶν σχηματιζομένων κετονῶν, καθότι αὐταὶ δὲν ὀξειδοῦνται τόσον εὐκόλως περαιτέρω. Ἡ ὀξειδῶσις τῶν δευτεροταγῶν ἀλκοολῶν ἐπιτελεῖται ἐνίοτε διὰ προσθήκης CrO_3 , ἐντὸς διαλύματος αὐτῶν εἰς ὀξικὸν ὀξύ. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ὀξειδῶσεως προστίθεται ὕδωρ. Ἐὰν ἡ σχηματιζομένη κετόνη εἶναι στερεά, ἀδιάλυτος εἰς ὕδωρ, παραλαμβάνεται διὰ διηθήσεως, ἐν ἐναντίᾳ περιπτώσει ἐκχυλίζεται μὲ ὀργανικὰ διαλυτικὰ μέσα.

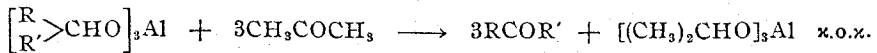
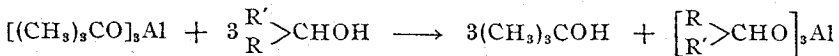
Αἱ ἄνωτέρω μέθοδοι δὲν δύνανται νὰ ἐφαρμοσθοῦν προκειμένου περὶ ἀκορέστων ἀλκοολῶν, ἐκτὸς ἐὰν καλυφθῇ παροδικῶς ὁ διπλοῦς δεσμός :



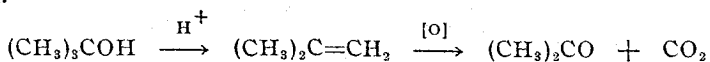
Μία μέθοδος ὀξειδῶσεως δευτεροταγῶν ἀλκοολῶν, ἡ ὁποία ἔχει εὐρεῖαν ἐφαρμογὴν ἐξ ἴσου ἐπὶ κεκορεσμένων καὶ ἀκορέστων ἀλκοολῶν, συνίσταται εἰς τὴν θέρμανσιν τούτων μὲ τριτοταγῆς βουτυλοξυλικὸν ἀργίλιον καὶ ἀκετόνην.



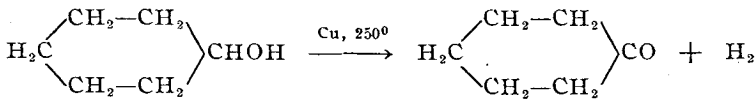
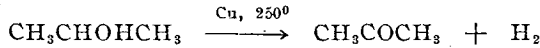
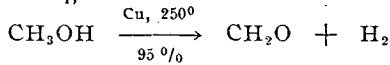
Πρόκειται περὶ τυλικῆς ὀξειδοαναγωγῆς. Ἡ ἀλκοόλη ἀφυδρογονοῦται (ὀξειδοῦται) πρὸς κετόνην, ἡ δὲ ἀκετόνη ὡς δέκτης ὑδρογονοῦται (ἀνάγεται) πρὸς ἰσοπροπυλικὴν ἀλκοόλην. Ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου ζέσεως τῆς ἀκετόνης (56° , κάθετος ψυκτῆρ). Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, διὰ τὴν μετατόπισιν δὲ τῆς ἰσορροπίας πρὸς τὸ δεξιὸν σκέλος τῆς ἐξίσωσεως εἶναι ἀναγκαῖα ἡ προσθήκη περισσεύει ἀκετόνης. Ἡ δράσις τοῦ βουτυλοξυλικοῦ ἀργιλίου ὡς καταλύτου συνίσταται εἰς τὸν ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν τῆς μετ' ἀργιλίου ἐνώσεως τῆς ὑπὸ ἀφυδρογόνωσιν ἀλκοόλης. Ἡ τριτοταγῆς βουτυλαλκοόλη δὲν δύναται ν' ἀφυδρογονωθῇ.



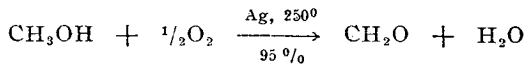
Αἱ τριτοταγεῖς ἀλκοόλαι λόγῳ τῆς συντάξεώς των δὲν δύνανται νὰ ὀξειδωθοῦν πρὸς ἀλδεύδας ἢ κετόνας μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ εἶναι σταθεραὶ ἐναντι ὀξειδωτικῶν μέσων, κυρίως εἰς οὐδέτερον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Εἰς ἰσχυρῶς ὄμως ὀξινὸν διάλυμα αἱ τριτοταγεῖς ἀλκοόλαι ἀφυδατοῦνται πρὸς ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας (σελ. 153), οἱ ὁποῖοι ὡς γνωστὸν ὀξειδοῦνται εὐκόλως (σελ. 160). Οὕτω κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν π.χ. τῆς τριμεθυλοκαρβινόλης εἰς ὀξινὸν περιβάλλον σχηματίζεται ἀκετόνη καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.



Ὁξειδωσις ἀλκοολῶν εἰς ἀέριον φάσιν. Διὰ διαβιβάσεως ἀτμῶν ἀλκοόλης ὑπεράνω μεταλλικοῦ Cu, Pt, Ag εἰς 200-300° σχηματίζεται ἀναλόγως τῆς ἀλκοόλης ἀλδεΐδη ἢ κετόνη,

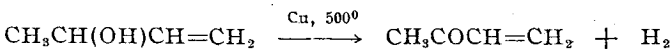
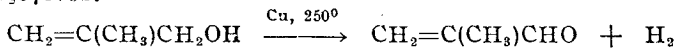


Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι μία τυπικὴ ἀφυδρογόνωσις καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἐνδόθερμος (σελ. 281). Ἡ ὑψηλὴ θερμοκρασία πρέπει νὰ διατηρῆται σταθερὰ διὰ προσφορᾶς θερμότητος. Τοῦτο δύναται νὰ παρακαμφθῆ ὡς ἐξῆς: Ὑπεράνω τοῦ καταλύτου διαβιβάζεται μίγμα ἀέρος καὶ ἀτμῶν ἀλκοόλης, ὅποτε τὸ ὑδρογόνον καίεται πρὸς ὕδωρ ὑπὸ ἔκλυσιν θερμότητος, ἡ ὁποία ὑπερκαλύπτει τὰς ἐνεργειακὰς ἀνάγκας τῆς ἀφυδρογονώσεως (σελ. 281) καὶ διατηρεῖ τὴν ὡς ἄνω ἀπαιτουμένην θερμοκρασίαν 250°.

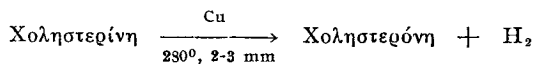


Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν παρασκευάζεται ἀκόμη καὶ εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ἡ φορμαλδεΐδη, ἐπίσης ἡ ἀκεταλδεΐδη, ἀκετόνη, βουτυραλδεΐδη, κυκλοεξανόνη, καφουρά ἀπὸ βορογέλην κ.λ.π.

Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ καὶ ἐπὶ ἀκορέστων ἀλκοολῶν ὅποτε ὅμως πρὸς ἀποφυγὴν ὀξειδώσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ἡ ἀντίδρασις γίνεται ἀπουσία ὀξυγόνου.

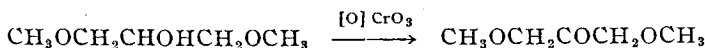
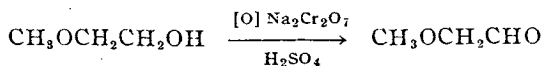


Παραπλεύρως πρὸς τὴν κυρίαν αὐτὴν ἀντίδρασιν χωροῦν μὲ μικροτέραν ταχύτητα καὶ ἄλλαι, π.χ. ὑδρογόνωσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Ὡς ἐκ τούτου αἱ ἀποδόσεις εἰς τὰς τελευταίας αὐτὰς περιπτώσεις δὲν εἶναι τόσον ἱκανοποιητικαί. Καλλίτεραι ἀποδόσεις προκύπτουν κατὰ τὴν ἀφυδρογόνωσιν σταθερῶν τινῶν ἀλεικυκλικῶν ἀλκοολῶν, π.χ. χοληστερίνης, ἡ ὁποία μάλιστα ἀφυδρογονοῦται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τήξεως αὐτῆς.



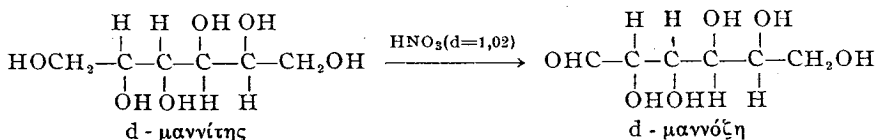
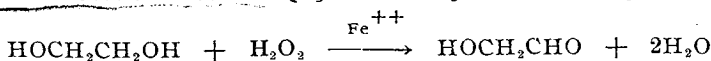
Ὁξειδωσις πολυσθενῶν ἀλκοολῶν. Αἱ ἀνωτέρω μέθοδοι ὀξειδώσεως δὲν ἔχουν πρακτικὴν σημασίαν διὰ τὴν παρασκευὴν ὀξυαλδεϋδῶν ἢ ὀξυκετονῶν ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν πολυσθενῶν ἀλκοολῶν καὶ τοῦτο, διότι τὰ σώματα ταῦτα παρασκευάζονται ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον κατ' ἄλλους τρόπους. Ἀφ' ἐτέρου εἶναι δύσκολον νὰ περιορισθῆ ἡ δρασὶς τῶν ἀνωτέρω ὀξειδωτικῶν μέσων εἰς τὴν προσβολὴν ἑνὸς καὶ μόνον ἐκ τῶν ὑπαρχόντων ὑδροξυλίων.

Προστατεύοντες μερικὰ ὑδροξύλια δι' ἀλκυλίωσης δυνάμεθα νὰ ἐντοπίσωμεν τὴν ὀξειδωσιν εἰς τὰ ἐλεύθερα.

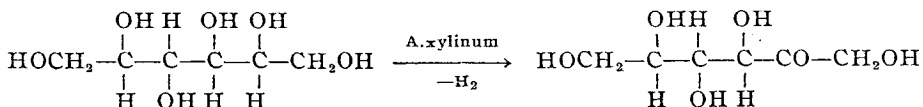


Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει σημασίαν εἰδικῶς μόνον διὰ τὴν παρασκευὴν ἀκυλο-παραγῶγων ὀξυαλδευδῶν καὶ ὀξυκετονῶν, καθότι ἡ διάσπασις τοῦ αἰθεροειδοῦς δεσμοῦ δὲν εἶναι δυνατὴ ὑπὸ ἡπίας συνθήκας (σελ. 151). Οἱ εὐκόλως διασπώμενοι ἐστέρες (σελ. 202) δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῶν, διότι ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς ὀξειδώσεως (ὀξινον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον, θέρμανσις) ὑδρολοῦνται.

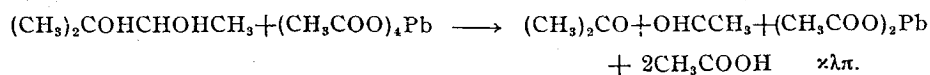
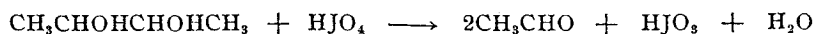
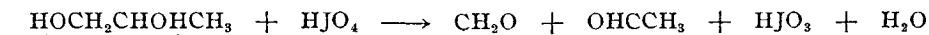
Μερικὰ ἀντιδραστήρια, ὅπως H_2O_2 καὶ Fe^{++} , τὰ ὁποῖα συνήθως δὲν προσβάλλουν μονοσθενεῖς ἀλκοόλας, ὀξειδώνουν ἐκλεκτικῶς πρωτοταγεῖς ἀλκοολικὰς ομάδας πολυσθενῶν ἀλκοολῶν πρὸς ἀλδευδικὰς. Αἱ ἀποδόσεις εἶναι μικραί.



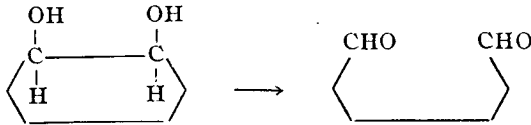
Ἡ χημικὴ ὀξειδωσις πολυσθενῶν ἀλκοολῶν μὲ ἐλεύθερα ὑδροξύλια, αἱ ὁποῖαι περιέχουν ἓν πρωτοταγὲς ὑδροξύλιον εἰς τὸ τέλος τῆς ἀλύσου, ἔχει πάντοτε ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν ἀλδευδῶν. Ἡ ἐκλεκτικὴ ὀξειδωσις δευτεροταγῶν ὑδροξυλίων, παραμενόντων ἀθίκτων τῶν πρωτοταγῶν, εἶναι δυνατὴ μόνον εἰς βιολογικὰς ἀντιδράσεις. Κλασσικὸν παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ παρασκευὴ τῆς l-σορβόζης ἀπὸ d-σορβίτης.



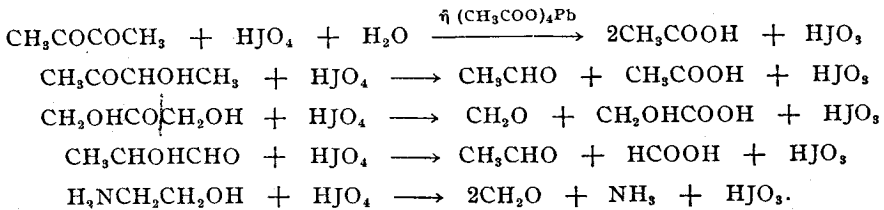
Ἡ τετραοξικὴ μόλυβδος καὶ τὸ ὑπεριωδικὸν ὀξὺ ὀξειδώνουν εἰς συνήθεις θερμοκρασίας ἐκλεκτικῶς δισθενεῖς ἀλκοόλας, αἱ ὁποῖαι ὅμως πρέπει νὰ περιέχουν τὰ ὑδροξύλια εἰς γειτονικὴν θέσιν (σελ. 162). Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὕτην θραύεται ὁ δεσμὸς μεταξὺ τῶν δύο ἀτόμων ἀνθρακος, τὰ ὁποῖα φέρουν τὰς ὑδροξυλικὰς ομάδας, καὶ σχηματίζονται ἀναλόγως τῆς συντάξεως τῶν γλυκολῶν ἀλδεῦδα ἢ κετόνα. Ὑπαρξίς πρωτοταγοῦς ἀλκοολικῆς ὁμάδος ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν φορμαλδεῦδης.



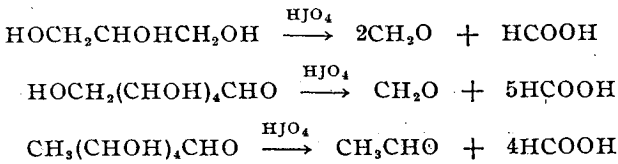
Ἄλεικυκλικαὶ cis-δισθενεῖς ἀλκοόλαι ὀξειδοῦνται πολὺ ταχύτερον τῶν trans-ἰσομερῶν



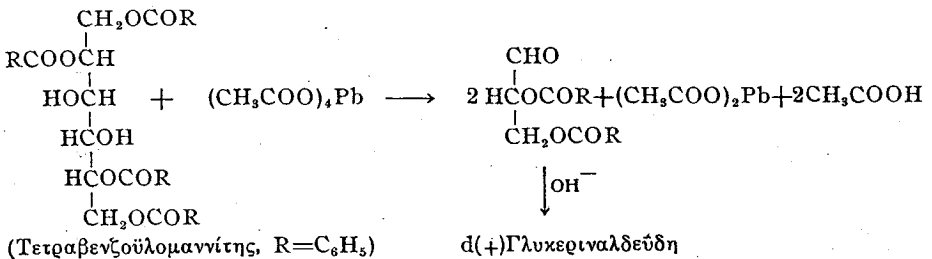
Τὸ γεγονός τοῦτο χρησιμεύει διὰ τὸν προσδιορισμὸν στερεοχημικῶν τύπων. Σώματα περιέχοντα καρβονύλιον εἰς γειτονικὴν θέσιν πρὸς δευτέρον καρβονύλιον ἢ ὑδροξύλιον, καθὼς καὶ α-ἀλκοολαμίνα, ὀξειδοῦνται ἐπίσης ταχέως εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.



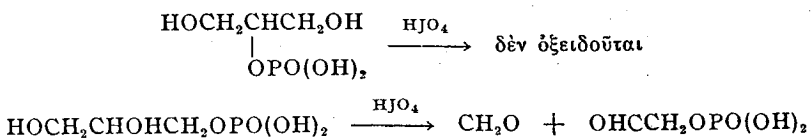
Πολυσθενεῖς ἀλκοόλαι τοῦ τύπου $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ὀξειδοῦνται τελείως πρὸς $2\text{CH}_2\text{O}$ καὶ HCOOH , ἐξόζαι πρὸς CH_2O καὶ HCOOH , μεθυλοπεντόζαι πρὸς HCOOH καὶ CH_3CHO .



Διὰ ἔστεροποιήσεως μερικῶν ἐκ τῶν ὑδροξυλίων ἢ ὀξειδῶσις δύναται νὰ ἐντοπισθῇ εἰς ὠρισμένον σημεῖον τοῦ μορίου, ὅποτε ἡ μέθοδος χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν πολλῶν ὀξυαλδεῦδων καὶ ὀξυκετονῶν.

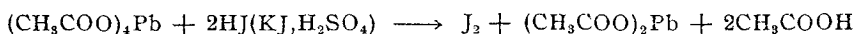


Διακοπτομένης τῆς ἀμέσου ἀλληλουχίας τῶν ἐλευθέρων ὑδροξυλίων διὰ ἀλκυλίωσης ἢ ἔστεροποιήσεως ἢ ὀξειδῶσις ἀποφεύγεται.



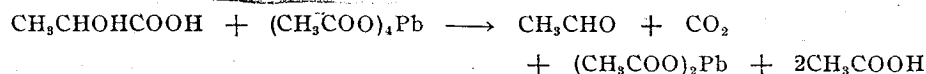
Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἡ σύνταξις ἰσομερῶν, μερικῶς ἀκυλιωμένων ἢ ἀκυλιωμένων παραγῶγων πολυσθενῶν ἀλκοολῶν.

Ἐπειδὴ ὁ $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ ὑδρολύεται, ἡ ὀξειδῶσις τῶν α-γλυκολῶν μὲ τὸ ὀξειδωτικὸν τοῦτο μέσον διεξάγεται ἐντὸς ἀνύδρων διαλυτικῶν μέσων, π.χ. ὀξικῶ ὀξέος, βενζολίου, χλωροφορμίου. Ἡ ὀξειδῶσις μὲ HJO_4 διεξάγεται συνήθως εἰς ὕδατικά διαλύματα. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις προστίθεται μικρὰ περίσσεια τοῦ ὀξειδωτικοῦ μέσου, π.χ. 5—10%, τὸ δὲ τέλος τῆς ἀντιδράσεως δύναται νὰ πιστοποιηθῇ εὐκόλως. Ἐὰν χρονικὰ διαστήματα προσδιορίζεται ἡ ὑπάρχουσα ἀκόμη ποσότης ὀξειδωτικοῦ μέσου εἰς ὠρισμένα cm^3 τοῦ διαλύματος ὡς ἑξῆς:

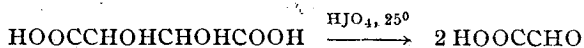


Τὸ ἐλευθερούμενον ἰώδιον προσδιορίζεται διὰ τιτλοποιήσεως μὲ θειοθεικὸν νάτριον.

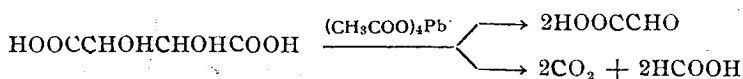
Ἐὰν αἱ ἀνωτέρω ὀξειδῶσις τῶν α-γλυκολῶν κ.λ.π. ἐπιτελοῦνται τόσον ὑπὸ τοῦ $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$, ὅσον καὶ τοῦ HJO_4 . Ἡ μόνη διαφορὰ μεταξύ των συνίσταται εἰς τὸ ἔξῆς. Ὁ $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ ὀξειδώνει α-ὀξυοξέα καὶ ὀξυλικὸν ὀξὺ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Τὸ HJO_4 δὲν ἀντιδρᾷ καθ' ὀλοκληρίαν μὲ ὀξυλικὸν ὀξὺ, ὀξειδώνει δὲ α-ὀξυοξέα πολὺ βραδέως καὶ μάλιστα εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας.



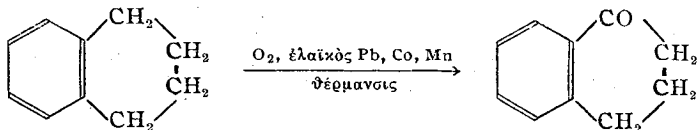
Τὰ τρυγικά ὀξέα, ὡς α-γλυκόλαι, ὀξειδοῦνται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ὑπὸ τοῦ HJO_4 πρὸς μίαν μόνον κατεύθυνσιν σχηματιζομένου γλυοξυλικῶ ὀξέος.



Ὁ $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ ὀξειδώνει τὰ τρυγικά ὀξέα τόσον ὡς γλυκόλαι, ὅσον καὶ ὡς α-ὀξυοξέα, ἡ δὲ ἀντίδρασις ἀκολουθεῖ δύο κατευθύνσεις.

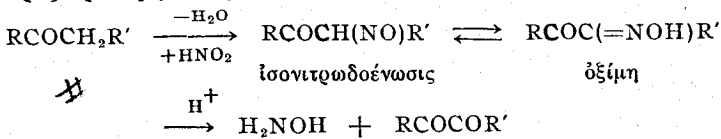


Ἀντικατάστασις ὑδρογόνων δι' ὀξυγόνου. Ἡ ἀπ' εὐθείας ὀξειδῶσις ὑδρογονανθράκων διὰ μοριακοῦ ὀξυγόνου πρὸς καρβονυλικά σώματα ἔχει σημασίαν μόνον διὰ βιομηχανικὰ παρασκευάς. Παράδειγμα τοιαύτης ὀξειδῶσεως εἶναι ὁ σχηματισμὸς τῆς α-τετραλόνης ἀπὸ τετραλίην.



Ἡ ὀξειδῶσις μεθυλενικῶν ἢ μεθυλικῶν ὀμάδων τῇ ἐπιδράσει διαφόρων ὀξειδωτικῶν μέσων ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν σύνταξιν ἐκείνου τοῦ μέρους τῆς ἀλύσου, τὸ ὅποιον εἶναι ἀπ' εὐθείας ἠνωμένον μὲ τὰς ὑπὸ ὀξειδῶσιν ὀμάδας.

Μόνον εις σπανίας περιπτώσεις είναι δυνατή η οξειδωσις αὕτη εις τὴν ἀλειφα-
τικὴν σειρᾶν, ἐκτὸς ἐὰν ἡ μεθυλενικὴ ὁμάς εἶναι ἠνωμένη με κετονικὴν ὁμάδα. Ὁ
συνηθέστερος τρόπος μετατροπῆς π.χ. μιᾶς κετόνης εις δικετόνην εἶναι ὁ ἑξῆς :

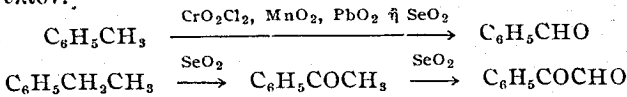


Ἀντὶ νιτροδένου δξέος χρησιμοποιοῦνται συνήθως οἱ ἐστέρες αὐτοῦ (σελ. 144).

Μεθυλενικὴ ὁμάς μεταξύ δύο καρβοξυλίων ὑπόκειται ἐπίσης εις οξειδωσιν με
ὀξειδωτικά μέσα.



Ἡ οξειδωσις ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης σχετικῶς εὐκόλως, ὅταν ἡ μεθυλικὴ ἢ
μεθυλενικὴ ὁμάς εἶναι ἀπ' εὐθείας ἠνωμένη με ἀρωματικὸν (ὡς καὶ ἑτεροκυ-
κλικὸν) δακτύλιον.

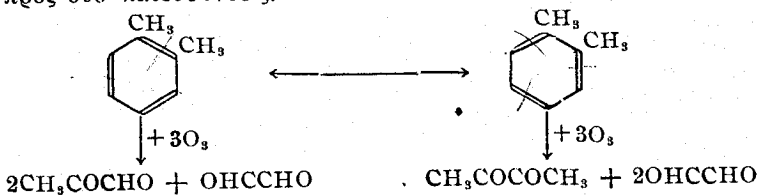


Ἡ οξειδωσις π.χ. τοῦ τολουολίου, ξυλλοίου κλπ. με χρωμυλοχλωρίδιον διεξά-
γεται ἐντὸς ἀδρανῶν διαλυτικῶν μέσων, μετὰ δὲ τὴν κατάπαισιν τῆς ἐξωθέρμου
ταύτης ἀντιδράσεως προστίθεται ὕδωρ καὶ ἡ σχηματισθεῖσα ἀλδεῦδη ἀποστά-
ζεται μεθ' ὕδατων.

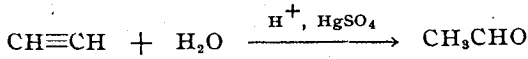
Ὁξειδωσις ἀκορέστων ἐνώσεων. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς τῶν ἀλειφατικῶν καὶ
ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων εἶναι, ἐκτὸς σπανίων ἐξαιρέσεων, σταθερὸς ἔναντι μορια-
κοῦ ὀξυγόνου (ἀέρος) εις συνήθεις θερμοκρασίας. Τοῦ κανόνος τούτου ὑπάρχουν
πολλὰ ἐξαιρέσεις (σελ. 298), εἰδικῶς προκειμένου περὶ ἀκορέστων ἐνώσεων με
συζυγιακοὺς δεσμούς.

Ἰσχυρὰ οξειδωτικά μέσα, π. χ. KMnO_4 , προσβάλλουν τὸν διπλοῦν δεσμὸν
ἀκόμη καὶ εις συνήθεις θερμοκρασίας. Τὰ ἀρχικὰ προϊόντα τῆς οξειδώσεως,
αἱ γλυκόλαι, οξειδοῦνται περαιτέρω πρὸς κετόνας καὶ ὀξέα (σελ. 160). Ὡς
ἐκ τούτου ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει μικρὰν μόνον σημασίαν διὰ τὴν παρασκευὴν
κετονῶν. Ἐν πλεόν ἐκλεκτικὸν μέσον οξειδώσεως εἶναι τὸ ὄζον. Ἀναλόγως τῆς
συντάξεως τοῦ ὑδρογονάνθρακος σχηματίζονται ἀλδεῦδα ἢ κετόναι (σελ. 161).

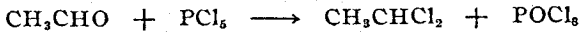
Ὡς γνωστὸν οἱ ἀρωματικοὶ πυρῆνες εἶναι πλεόν σταθεροὶ ἔναντι οξειδω-
τικῶν μέσων. Ἐν τούτοις παρατεταμένη ἐπίδρασις ὄζοντος ἐπὶ βενζολίου
καὶ τῶν ὁμολόγων αὐτοῦ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν καρβονυλικῶν
σωμάτων. Τὸ βενζόλιον δίδει ἀποκλειστικῶς γλυοξάλην, τὸ δὲ ο-ξυλλόλιον δια-
σπᾶται πρὸς δύο κατευθύνσεις.



Ἐφυδάτωσις τριπλοῦ δεσμοῦ. Περὶ αὐτῆς ἠσχολήθημεν εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ ἀκορέστων ἐνώσεων (σελ. 169). Ἡ μέθοδος ἔχει πρακτικὴν σημασίαν μόνον διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἀκεταλδεύδης



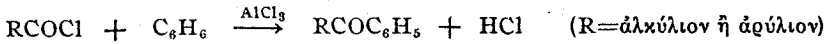
Ἰδρόλυσις RCHX_2 καὶ $(\text{R})_2\text{CX}_2$. Ἀλογονίδια τοῦ τύπου τούτου ὑδρολύονται ταχέως πρὸς ἀλδεύδας καὶ κετόνας. Ἡ μέθοδος αὕτη δὲν ἔχει πρακτικὴν σημασίαν εἰς τὴν ἀλειφατικὴν καὶ ἀλεικυκλικὴν σειρὰν, καθότι τὰ ἀλογονίδια ταῦτα παρασκευάζονται ἀποκλειστικῶς ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν.



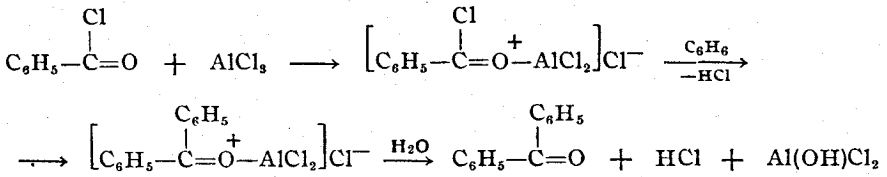
Ἀντιθέτως χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀρωματικῶν ἀλδευδῶν, διότι τ' ἀντίστοιχα ἀλογονίδια λαμβάνονται εὐκόλως διὰ χλωριώσεως ὁμολόγων τοῦ βενζολίου (σελ. 131).



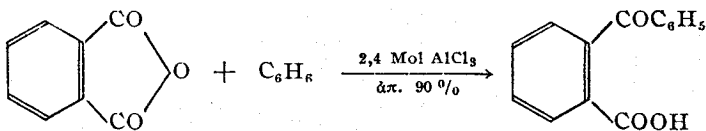
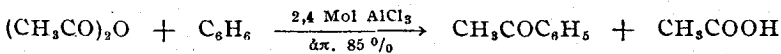
Σύνθεσις κετονῶν κατὰ Friedel - Crafts. Δι' ἐπιδράσεως ἀκυλο - ἢ ἀροῦλαλογονιδίων ἐπὶ ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων παρουσία ἀνύδρου AlCl_3 σχηματίζονται μίχται ἢ ἀρωματικά κετόνα.



Εἶναι γνωστὸν, ὅτι τὸ AlCl_3 σχηματίζει μὲ ὀξυγονούχους ἐνώσεις ἄλατα τοῦ ὀξωνίου. Ὡς ἐκ τούτου δύναται νὰ θεωρηθῇ, ὅτι ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις χωρεῖ ὡς ἑξῆς :



Λόγω τοῦ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων τούτων ἐνώσεων τὸ AlCl_3 προτίθεται **τοῦλάχιστον** εἰς στοιχειομετρικὴν ἀναλογίαν ἐν σχέσει μὲ τὸ χλωρίδιον, συνήθως ὅμως εἰς μικρὰν περίσσειαν. Ἀντὶ χλωριδίου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῶν ἀνυδροῖται, ὅποτε ἀπαιτεῖται διπλάσια ποσότης AlCl_3 .



Ἐὰν ὁ ἀρωματικὸς πυρὴν περιέχη ὑποκαταστάτας πρώτης τάξεως, τότε σχηματίζονται εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν *p*-κετόνα. **Εἰσαγωγή καὶ δευτέρας ἀκυλο - ἢ ἀροῦλομάδος κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν εἶναι ἀδύνατος.** Ἡ ρίζα

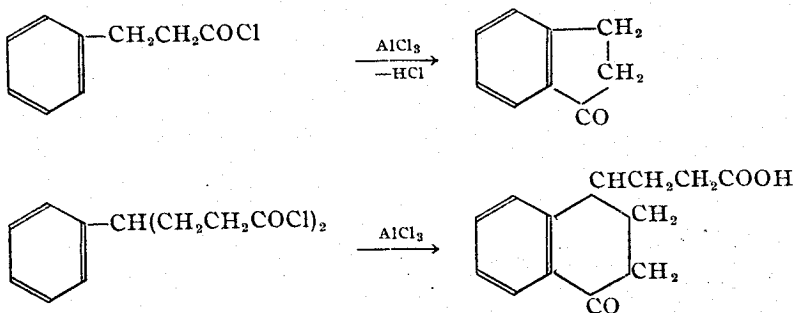
RCO—, η οποία είναι υποκαταστάτης δευτέρας τάξεως, εμποδίζει τελείως την είσοδον νέας κετονικής ομάδος. Ὡς ἐκ τούτου ὑδρογονάνθρακες περιέχοντες ἄλλους υποκαταστάτας δευτέρας τάξεως (C_6H_5CHO , C_6H_5CN , $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5COOCH_3$, κλπ.), δὲν δίδουν τὴν ἀντίδρασιν Friedel - Crafts.

Ὡς διαλυτικὸν μέσον χρησιμοποιεῖται συνήθως CS_2 , πετρελαϊκὸς αἰθήρ, ἀκόμη καὶ $C_6H_5NO_2$. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκυλίωσης τοῦ βενζολίου ἢ τολουολίου προστίθενται ταῦτα ἐν περισσεΐα, ὅποτε χρησιμοποιοῦνται συγχρόνως καὶ ὡς διαλύται.

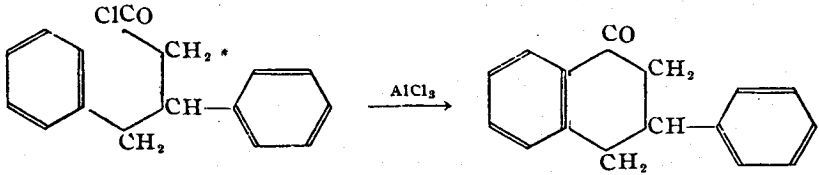
Κατὰ τὴν πρακτικὴν ἐφαρμογὴν τῆς ὡς ἄνω μεθόδου τὸ $AlCl_3$ ἀναμιγνύεται συνήθως μὲ τὸ διαλυτικὸν μέσον καὶ τὴν ὑπὸ ἀκυλίωσιν ὀργανικὴν ἔνωσιν, ἀκολούθως δὲ προστίθεται βραδέως τὸ χλωρίδιον. Ἐὰν ἐν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἀντιδράσεως ὑπόκειται εἰς ἀποσύνθεσιν ἢ ἀλλοίωσιν, τότε προστίθεται τὸ μίγμα τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων στάγδην εἰς αἰώρημα $AlCl_3$ ἐντὸς ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου. Πρὸς ἐπίτευξιν καλῶν ἀποδόσεων ἢ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ρυθμίζεται οὕτως, ὥστε νὰ μὴ συσσωρεύεται μεγάλη περίσσεια ἀμεταβλήτων ἀντιδρώντων σωμάτων. Ἡ ἔκλυσις HCl ἀποτελεῖ τὸ καλύτερον κριτήριον διὰ τὴν πρόοδον τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ θερμοκρασία ρυθμίζεται οὕτως, ὥστε νὰ ἐξασφαλίζεται συνεχὴς καὶ ἥρεμος ἔκλυσις HCl . Ἡ ἀντίδρασις περατοῦται δι' ἡπίας θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολούτρου. Ἀκολούθως τὸ περιεχόμενον τοῦ δοχείου τῆς ἀντιδράσεως προστίθεται εἰς μίγμα πάγου καὶ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἢ δὲ κετόνη παραλαμβάνεται ἀναλόγως τῶν ἐκάστοτε περιπτώσεων δι' ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατμῶν ἢ δι' ἐκχυλίσεως μὲ ὀργανικὸν διαλύτην.

Κατὰ τὴν ἀκυλίωσιν τῆς ναφθαλίνης σχηματίζονται μίγματα α- καὶ β- κετονῶν. Παρουσία CS_2 ὡς διαλυτικοῦ μέσου σχηματίζονται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς α- κετόναι. $C_6H_5NO_2$ ὡς διαλύτης εὐνοεῖ τὸν σχηματισμὸν β- κετονῶν. Ἐὰν ἡ ναφθαλίνη φέρῃ ὑποκαταστάτας, τότε σχηματίζεται μίγμα πολλῶν ἰσομερῶν, π.χ. ἡ 2- βρωμοναφθαλίνη δίδει 1- καὶ 6- παράγωγα. Ἀνθρακένιον σχηματίζει 1-, 2-, ἢ 9-ἀκυλοπαράγωγα.

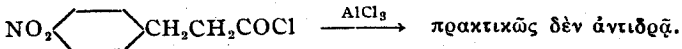
Χλωρίδια ἀρυλιωμένων λιπαρῶν ὀξέων ἀντιδρῶν παρουσία $AlCl_3$ ἐνδομοριακῶς μὲ τὴν ο- θέσιν τοῦ πυρῆνος, ἐφ' ὅσον ὁμως τὸ μῆκος τῆς πλευρικῆς ἄλυσου ἐπιτρέπει τὸν σχηματισμὸν πενταμελοῦς ἢ ἑξαμελοῦς δακτυλίου.



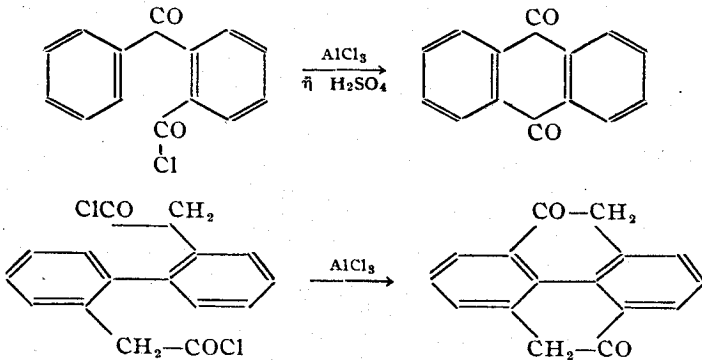
Ἐὰν εἶναι κατ' ἀρχὴν δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς τὸσον πενταμελοῦς ὅσον καὶ ἑξαμελοῦς δακτυλίου, τότε προτιμᾶται ὁ δευτέρος.



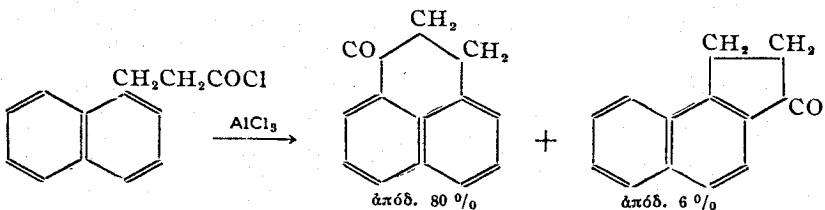
Ὑποκαταστάται δευτέρας τάξεως δυσχεραίνουον τὸν σχηματισμὸν κυκλικῶν κετονῶν :



Σχηματισμὸς νέων δακτυλίων μὲ τὴν θέσιν m- ἢ p- τοῦ πυρῆνος ἀποκλείεται ἐκ στερεοχημικῶν λόγων, καθότι ὡς γνωστὸν ὅλοι οἱ ὑποκαταστάται τοῦ βενζολίου κεῖνται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου (σελ. 184). Ὡς ἐκ τούτου τὸ C₆H₅COCl δὲν δύναται ν' ἀντιδράσῃ ἐνδομοριακῶς μὲ τὴν p- θέσιν, ἀν καὶ ὁ δακτύλιος θὰ ἦτο εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν πενταμελής. Διὰ τὸν αὐτὸν λόγον δὲν ἀντιδρᾷ ἐνδομοριακῶς τὸ C₆H₅CH₂COCl. Ἐὰν ὅμως αἱ ρίζαι —COCl ἢ —CH₂COCl εὑρίσκωνται ὡς ὑποκαταστάται εἰς διφαινυλομεθάνιον ἢ διφαινύλιον κ.λ.π., τότε ἡ ἐνδομοριακὴ ἀντίδρασις εἶναι δυνατὴ λόγῳ τῆς δυνατότητος ἀντιδράσεως μὲ τὸν ἕτερον ἀρωματικὸν πυρῆνα.

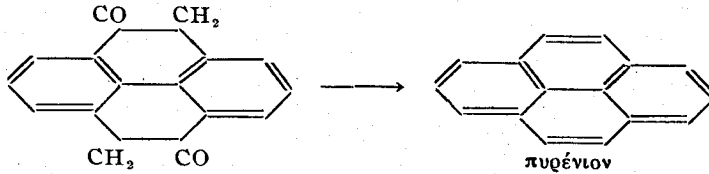


Ἀναλόγως δροῦν παράγωγα τῆς ναφθαλίνης.

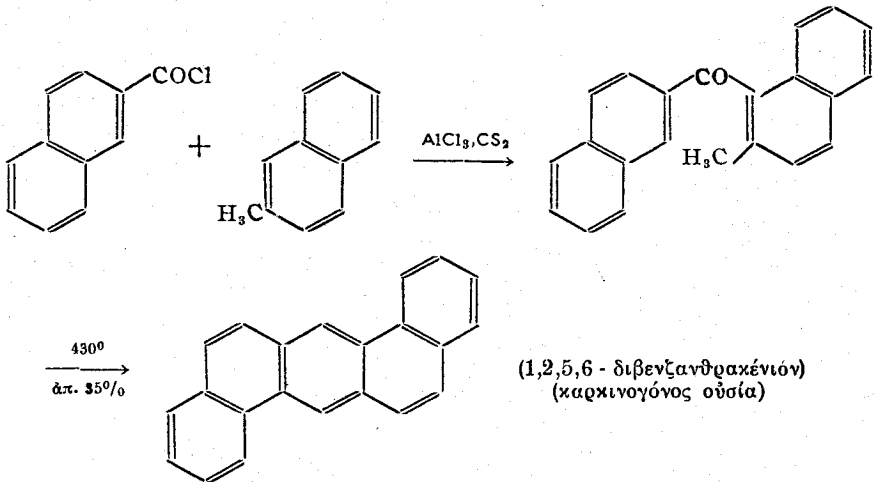


Κατὰ τὴν πρακτικὴν διεξαγωγὴν τῶν ἀνωτέρω ἐνδομοριακῶν ἀντιδράσεων τὰ δεξὰ μετατρέπονται κατ' ἀρχὰς δι' ἡπίας θερμοάνσεως μὲ SOCl₂, (σελ. 181) ἢ

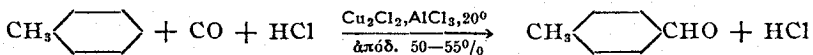
καὶ ἐν ψυχρῷ μὲ PCl_5 εἰς τ' ἀντίστοιχα χλωρίδια. Δι' ἀποστάξεως ἐν κενῷ ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τοῦ SOCl_2 , ἢ τὸ POCl_3 , εἰς τὸ χλωρίδιον δὲ τοῦ ὀξέος προστίθεται κατὰ τ' ἀνωτέρω AlCl_3 , ἢ SbCl_5 . Αἱ οὕτω παρασκευαζόμεναι κετόναι δι' ἀναγωγῆς τῆς κετονομάδος καὶ περαιτέρω ἀφυδρογονώσεως (σελ. 156) δύνανται νὰ μετατραποῦν ἀναλόγως τῆς συντάξεώς των εἰς πολυπυρηνικούς ὑδρογονάνθρακας.



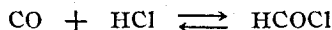
Πολυπυρηνικοί ὑδρογονάνθρακες σχηματίζονται ἐπίσης κατὰ τὴν μέθοδον Elbs, ἡ ὁποία συνίσταται εἰς τὴν θέρμανσιν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἀρυλιωμένων κετονῶν, αἱ ὁποῖαι ἔχουν μίαν μεθυλομάδα εἰς θέσιν ο - ὡς πρὸς τὸ καρβονύλιον



Σύνθεσις ἀρωματικῶν ἀλδευδῶν κατὰ Gattermann. Ἀνάλογος πρὸς τὴν μέθοδον Friedel - Crafts εἶναι ἡ μέθοδος Gattermann - Koch, διὰ τῆς ὁποίας εἰσάγεται ἀλδευδικὴ ὁμάς εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρῆνα.

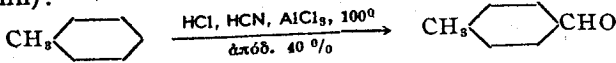


Εἰς αἴωρημα Cu_2Cl_2 καὶ AlCl_3 ἐντὸς ἀνύδρου τολουολίου διαβιβάζεται ξηρὸν μίγμα ἀερίων CO καὶ HCl . Ἐνδιαμέσως σχηματίζεται τὸ χλωρίδιον τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον δρᾷ κατὰ Friedel - Crafts.

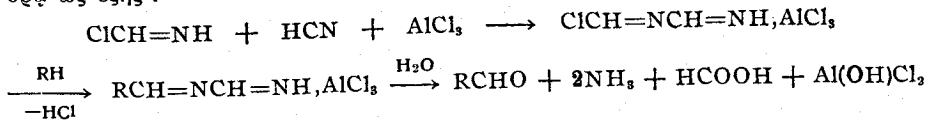


Βενζόλιον δὲν ἀντιδρᾷ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ἐκ τούτου ὡς διαλυτικὸν μέσον.

Ἡ ἀπ' εὐθείας εἰσαγωγή τῆς ἀλδεϋδομάδος δύναται νὰ γίνη καὶ ὡς ἐξῆς (Gattermann):

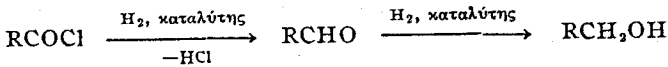


Ἐπρὸν ὑδροχλώριον διαβιβάζεται εἰς αἰώρημα NaCN καὶ AlCl₃, ἐντὸς περὶ σσειάς ἀρωματικοῦ ὑδρογονάνθρακος εἰς θερμοκρασίαν 60 - 100°. Ὡς διαλυτικά μέσα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν Cl₂CHCHCl₂, C₆H₆Cl κλπ. Ἡ ἀντίδρασις ἀκολουθεῖ πολύπλοκον πορείαν. Κατ' ἀρχὰς σχηματίζεται φορμιμινοχλωρίδιον $\text{HCl} + \text{HCN} \longrightarrow \text{ClCH}=\text{NH}$, τὸ ὅποιον ἀκολουθῶς δροῖ ὡς ἐξῆς :

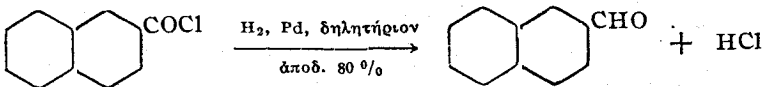


Αἱ ἀποδόσεις κατ' ἀμφοτέρας τὰς μεθόδους εἶναι μικραὶ. Ὑποκατάσταται ἐκτὸς ἀλκυλομάδων καθιστοῦν ἀδύνατον τὴν ἀντίδρασιν. Μόνον αἱ φαινόλαι καὶ οἱ αἰθέρες αὐτῶν δίδουν ἱκανοποιητικὰς ἀποδόσεις (παράβαλε κεφάλαιον περὶ φαινολῶν).

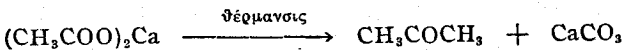
Μετατροπὴ δξέων εἰς ἀλδεϋδας καὶ κετόνας. Ὡς γνωστὸν τὰ ἐλεύθερα καρβονικά δξέα δὲν ἀναγονται (σελ. 179). Δι' ἀναγωγῆς ἢ ὑδρογόνωσης τῶν ἐστέρων σχηματίζονται ἀλκοόλαι καὶ ὄχι ἀλδεϋδαί (σελ. 205). Τὰ χλωρίδια τῶν δξέων δύναται εἰς πολλὰς περιπτώσεις νὰ ὑδρογονωθοῦν καταλυτικῶς πρὸς ἀλδεϋδας (Rosenmund)



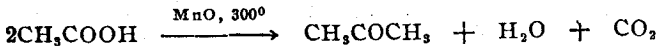
Παράλληλως ὅμως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν ταύτην χωρεῖ ἡ ὑδρογόνωσις τῆς ἀλδεϋδης πρὸς ἀλκοόλην οὕτως, ὥστε ἡ ἐπιτυχία τῆς μεθόδου ταύτης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διαφοροποίησιν τῶν ταχυτήτων τῶν δύο τούτων ἀντιδράσεων. Διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος θειούχων ἐνώσεων ἀναστέλλεται ἡ δραστηκότης τοῦ καταλύτου ὅσον ἀφοροῖ τὴν ὑδρογόνωσιν τῆς ἀλδεϋδης, ἐνῶ ἡ ἀντικατάστασις τοῦ ἀλογόνου δι' ὑδρογόνου παρεμποδίζεται οὐσιωδῶς (μερικὴ δηλητηρίασις, σελ. 73). Τυπικὸν παράδειγμα εἶναι ἡ παρασκευὴ τῆς ναφθαλιναλδεϋδης.



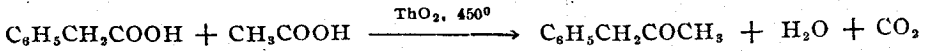
Κατὰ τὴν πυρόλυσιν τῶν μετ' ἀσβεστίου, βαρίου, μαγγανίου ἀλάτων τῶν δξέων λαμβάνονται κετόναι.



Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται ν' ἀπλοποιηθῇ ὡς ἐξῆς: Οἱ ἀτμοὶ τοῦ δξέος διαβιβάζονται διὰ σωλῆνος θερμαινομένου εἰς 300 — 450° καὶ περιέχοντος ὠρισμένα μεταλλοξειδία, τὰ ὅποια δροῦν καταλυτικῶς.

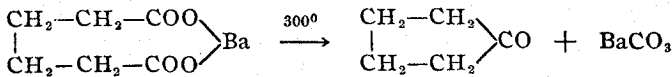


Μίγματα οξέων δίδουν υπό τὰς συνθήκας αὐτὰς μικτὰς κετόνας.

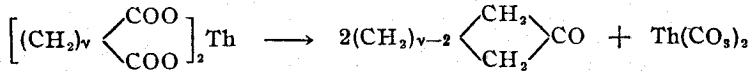


Τὰ μεταλλοξειδία σχηματίζουν κατ' ἀρχὰς μετὰ τῶν οξέων ἄλατα, τὰ ὁποῖα πυρολύονται πρὸς κετόνας. Εἰς τὴν ὑψηλὴν ὅμως αὐτὴν θερμοκρασίαν τὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα διασπῶνται πρὸς CO_2 καὶ μεταλλοξείδιον, τὸ ὁποῖον δοῖ ἔκ νέου κ.ο.κ.

Τὰ μετὰ βαρίου, ἀββεστίου ἢ θορίου ἄλατα δικαρβονικῶν οξέων μετατρέπονται κατὰ τὴν ὡς ἄνω μέθοδον εἰς κυκλικὰς κετόνας.

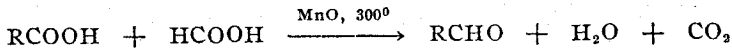
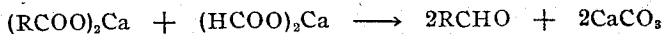


Αἱ ἀποδόσεις εἶναι καλαὶ εἰς τὴν περίπτωσιν δυνατότητος σχηματισμοῦ πενταμελοῦς ἢ ἑξαμελοῦς δακτυλίου. Διὰ ξηροῦς ἀποστάξεως μετὰ θορίου ἀλάτων ἀνωτέρων δικαρβονικῶν οξέων μὲ 11 — 31 ἄτομα ἀνθρακος λαμβάνονται εἰς μικρὰς ἀποδόσεις κυκλικαὶ κετόναι μὲ 10 — 30 μελῆ δακτύλιον.



Ὅλαι αὐταὶ αἱ κετόναι, ἀπαξ, σχηματισθοῦν, εἶναι πολὺ σταθερὰ σώματα. Εἰς τὰ πολυμελῆ ταῦτα ἀλεικυκλικὰ συστήματα καὶ συγκεκριμένως ἀπὸ τοῦ ἑξαμελοῦς καὶ πέραν, τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος δὲν κείνται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου, ἀλλὰ διαμοιράζονται εἰς περισσότερα ἐπίπεδα οὕτως, ὥστε ὁ δακτύλιος δὲν ἔχει τάσιν (σελ. 166, 184).

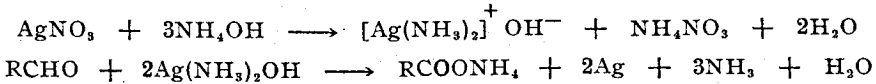
Κατὰ τὴν πυρόλυσιν μίγματος ἀλάτων τοῦ μυρμηκικοῦ καὶ ὁμολόγων οξέων, ὡς ἐπίσης καὶ κατὰ τὴν διαβίβασιν μίγματος μυρμηκικοῦ οξέος καὶ ὁμολόγου οξέος ὑπεράνω MnO , ThO_2 , εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας σχηματίζονται ἀλδεῦδαι:



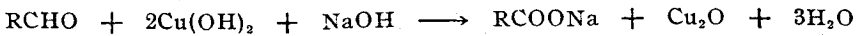
Πρόκειται περὶ τυπικῆς ὀξειδοαναγωγῆς. Τὸ μυρμηκικὸν ὄξυ ὀξειδοῦται πρὸς CO_2 , ἐνῶ τὸ ὄξυ RCOOH ἀνάγεται πρὸς ἀλδεῦδην. Αἱ ἀποδόσεις εἶναι μικραὶ, διότι ἔκτος τῶν ἀλδεῦδῶν σχηματίζονται καὶ κετόναι (παράβαλε ἀνωτέρω).

3. Ὄξειδωσις καὶ ἀναγωγή ἀλδεῦδῶν καὶ κετονῶν

Ὄξειδωσις ἀλδεῦδῶν. Αἱ ἀλδεῦδαι κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς κετόνας ὀξειδοῦνται εὐκόλως, ἀκόμη καὶ μὲ ἥπια ὀξειδωτικὰ μέσα. Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἀλδεῦδῶν χρησιμοποιοῦνται συνήθως ὡς ὀξειδωτικὰ μέσα διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου καὶ περίσσεια ἀμμωνίας,

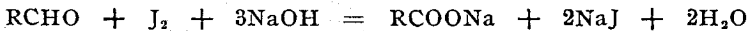


ἢ ἀντιδραστήριον Fehling



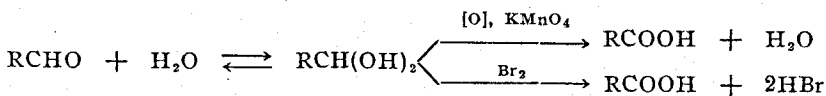
Ἄμφότερα τὰ ἀντιδραστήρια ταῦτα δὲν ὀξειδώνουν ἀλκοόλας ἢ ὀλεφινικούς δεσμούς. Εἰδικῶς τὸ ἀντιδραστήριον Fehling ἀνάγεται μόνον ἀπὸ ἀλειφατικών ἀλδεύδων, παρασκευάζεται δὲ δι' ἀναμίξεως ἴσων ὀγκῶν ὕδατικοῦ διαλύματος CuSO_4 (διάλυμα Α, 17,3gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ εἰς 250 ccml H_2O) καὶ διαλύματος τρυγικοῦ ἄλατος καὶ κανστικοῦ νατρίου (διάλυμα Β, 85,5 gr. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$, $4\text{H}_2\text{O}$ καὶ 30 gr. NaOH εἰς 250 ccml). Κατὰ τὴν ἀνάμειξιν τὸ διάλυμα λαμβάνει βαθέως κυανοῦν χρῶμα ὀφειλόμενον εἰς σύμπλοκον ἔνωσιν Cu^{++} μετὰ τοῦ τρυγικοῦ ἄλατος. Τὸ μίγμα, ἀφοῦ προστεθῇ μικρὰ ποσότης ἀλδεύδης, θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, ὅπότε ἀποβάλλεται ἐρυθρὸν ὑποξείδιον τοῦ χαλκοῦ. Ἡ ἀντίδρασις δὲν εἶναι αὐστηρῶς στοιχειομετρικὴ. Ἡ ποσότης τοῦ ἀποβαλλομένου Cu_2O ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀντιδραστηρίων, ἐκ τοῦ χρόνου θερμάνσεως κ.τ.λ., ποικίλλει δὲ ἐντὸς στενῶν ὁρίων ἀπὸ ἀλδεύδης εἰς ἀλδεύδην.

Ἐποιδιωτῆρα ἄλατα ὀξειδώνουν ἀλδεύδων ταχέως καὶ ποσοτικῶς πρὸς ὀξέα, ἢ ἀντίδρασις δὲ αὕτη δύναται νὰ χρησιμεύσῃ διὰ τὸν ποσοτικὸν αὐτῶν προσδιορισμόν. Ἡ ἀλδεύδη προστίθεται εἰς 2-3πλασίαν τῆς θεωρητικῆς ποσότητα $\frac{n}{10}$ J καὶ $\frac{n}{10}$ NaOH. Μετὰ παρέλευσιν 15 λεπτῶν τὸ διάλυμα ὀξυνίζεται με ἀραιὸν H_2SO_4 , προσδιορίζεται δὲ ὀγκομετρικῶς ἢ περιόσεια τοῦ ἰωδίου με θειοθεικὸν νάτριον

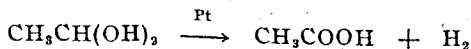


1 Mol. ἀλδεύδης καταναλίσκει 20000 ccml $\frac{n}{10}$ J. Ὡς φυσικόν, ἢ μέθοδος δὲν ἐφαρμόζεται εἰς τὰς περιπτώσεις δυνατότητος σχηματισμοῦ ἰωδοφορίου (CH_3CHO , σελ. 137) ἢ σχηματισμοῦ ἰωδοπαραγῶγων (φαινολαλδεύδα $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, κ.λ.π.).

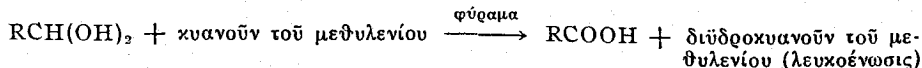
Ἡ διεξαγωγή τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἀλδευδῶν διὰ παρασκευαστικούς σκοποὺς διεξάγεται συνήθως με ὕδατικὸν διάλυμα βρωμίου, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, KMnO_4 καὶ τὰ λοιπὰ ἐν χορῆσι ὀξειδωτικὰ μέσα. Ἡ κατὰ ἓνα τῶν ἀνωτέρω τρόπων ὀξείδωσις τῶν ἀλδευδῶν ἀποτελεῖ, ὡς γνωρίζομεν, ἐν νέον παράδειγμα **ἀφυδρογονώσεως**. Εἰς τὴν πραγματικότητα ἀφυδρογονοῦται ἢ ἐνυδατωμένη μορφή τῆς ἀλδεύδης, τὸ δὲ ὀξειδωτικὸν μέσον χρησιμεύει ἀπλῶς ὡς δέκτης τοῦ ὕδρογόνου (σελ. 279)



Οὕτω ἐντελῶς ἀνυδρὸς ἀκεταλδεύδη δὲν ὀξειδοῦται ὑπὸ Ag_2O . Ἐπίσης λεπτῶς μεμοιρασμένος Pt ἀφυδρογονώνει (ὀξειδώνει) ὕδατικὸν διάλυμα ἀλδεύδης, οὐχὶ ὅμως ἀνυδρὸν ἀλδεύδην.



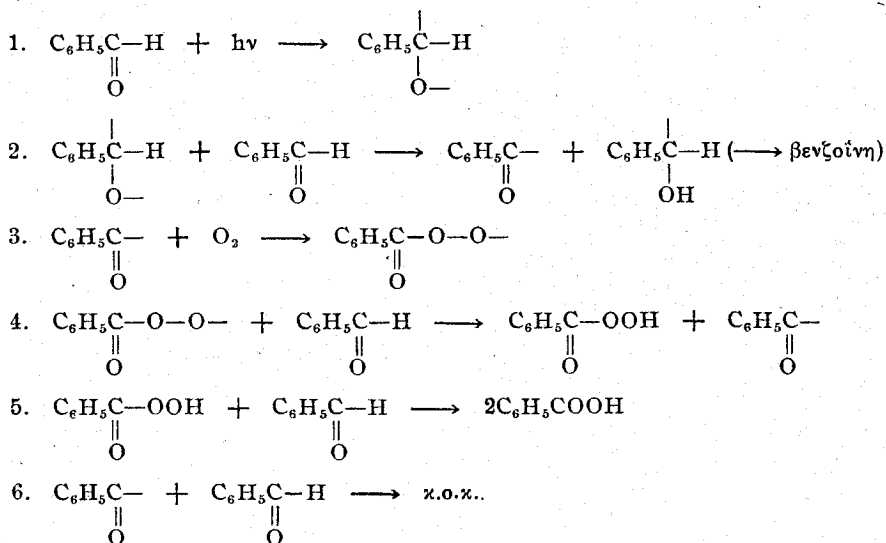
Ἡ ὑπὸ εἰδικῶν φουραμάτων καταλυομένη ὀξειδῶσις τῶν ἀλδευδῶν πρὸς ὀξέα (σελ. 267), ἀποτελεῖ ἐπίσης ἕν παράδειγμα ἀφυδρογονώσεως-ὑδρογονώσεως. Ἡ ἐνυδατωμένη μορφή τῆς ἀλδεύδης ἀφυδρογονοῦται, ἐνῶ ὁ δέκτης κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου ὑδρογονοῦται πρὸς λευκοένωσιν



Αὐτοξείδωσις ἀλδευδῶν. Πολλαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἀπορροφοῦν μετὰ σημαντικῆς ταχύτητος μοριακὸν ὀξυγόνον καὶ ὀξειδοῦνται. Οὕτω βενζαλδεῦδη ἐκτεθειμένη εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα ὀξειδοῦται πρὸς βενζοϊκὸν ὀξύ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται **αὐτοξείδωσις**, ὁ μηχανισμὸς δὲ αὐτῆς εἶναι διάφορος τοῦ τῆς ἀφυδρογονώσεως (σελ. 279). Ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται ὑπεροξειδία, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν βενζοῦπεροξὺ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, τὸ ὁποῖον καὶ ἀπεμονώθη εἰς μικρὰν ποσότητα.

Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ αὐτοκαταλυτικῶς (σελ. 74). Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως κατ' ἀρχὰς εἶναι πολὺ μικρά, ἀπαιτεῖται δὲ ὥρισμένος χρόνος, μέχρις ὅτου ἡ ἀντίδρασις πρακτικῶς ἀρχίσῃ (**περίοδος ἐπιώσεως**). Βαθμηδὸν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως αὐξάνει, μέχρις ὅτου λάβῃ μίαν μεγίστην τιμὴν. Ἡ ὑπαρξίς περιόδου ἐπιώσεως σημαίνει, ὅτι ἡ πρὸς εἰς σχηματισθῆ μία ὥρισμένη ποσότης ὑπεροξειδίου πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως ἢ ὅτι πρὸς εἰς ἀχρηστευθῶν πιθανῶς περιεχόμενοι ἀρνητικοὶ καταλύται.

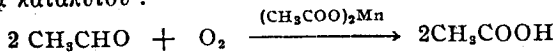
Ἡ αὐτοξείδωσις τῆς βενζαλδεύδης καταλύεται ὑπὸ τοῦ φωτός, ὑπὸ ἐλαχίστων ἰχθῶν ἰόντων μετάλλων ἢ ἐνώσεων μετάλλων καὶ ἀναστέλλεται ὑπὸ ἰχθῶν ὥρισμένων οὐσιῶν (σελ. 69), δεικνύει δηλαδὴ ὅλα τὰ χαρακτηριστικὰ **μιας ἀλυσσῶτης ἀντιδράσεως**. Ὁ πιθανότερος μηχανισμὸς εἶναι ὁ ἑξῆς :



Ἡ φωτοχημικῶς παραχθεῖσα ρίζα τοῦ βενζοϋλίου (1 καὶ 2) ἐνοῦται μετὰ ὀξυγόνου (3). Ἡ προκύπτουσα ρίζα τοῦ ὑπεροξειδίου ἀντιδρῶ με βενζαλδεϋδην, ὁπότε ἀνασχηματιζομένου τοῦ βενζοϋλίου παράγεται βενζοῦπεροξὸν (4), τὸ ὁποῖον μετατρέπει βενζαλδεϋδην εἰς βενζοϊκὸν ὀξὺ (Bäichström). Ἐπαξ, σχηματισθῆ μία ρίζα βενζοϋλίου, ἑκατοντάδες μορίων βενζαλδεϋδης καὶ ὀξυγόνου δύναται νὰ μετατραποῦν εἰς βενζοϊκὸν ὀξὺ. Ἡ ἄλυσσος δύναται νὰ διακοπῆ προῶρος διὰ προσθήκης ἰσχυρῶν ἀναγωγικῶν σωμάτων (πολυφαινόλαι, ἀμινοφαινόλαι), τὰ ὁποῖα καταστρέφουν τὰ ἐνδιάμεσα ὑπεροξειδία καὶ γενικῶς διὰ προσθήκης ἰχνῶν οὐσιῶν, γνωστῶν διὰ τὴν ἱκανότητά των πρὸς διάσπασιν ἄλυσσων ἀντιδράσεων (Schwab). Ἐν τοιοῦτον **ἀντιοξειδωτικὸν** σῶμα εἶναι ἡ ὑδροκινόνη, ἡ ὁποία προστιθεμένη εἰς ἀναλογίαν 0,001 % προφυλάσσει τὴν βενζαλδεϋδην ἀπὸ αὐτοξειδωσιν.

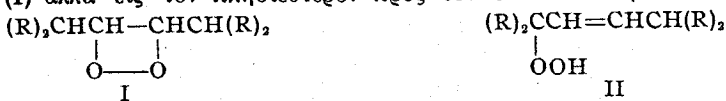
Ἡ αὐτοξειδωσις τῆς βενζαλδεϋδης δύναται νὰ ἐπιταχυνθῆ καὶ ὑπὸ μεταλλιόντων, ὡς Fe^{++} , Mn^{++} . Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν πρόκειται περὶ ἄλυσσωτῆς ἀντιδράσεως με παροδικὴν ἐμφάνισιν ριζῶν καὶ ὑπεροξειδίων.

Αἱ ἄλειφατικαὶ ἀλδεϋδαὶ αὐτοξειδοῦνται μετὰ πολὺ μικροτέρας ταχύτητος, ἡ δὲ ἀντίδρασις καταλύεται ὑπὸ ἰχνῶν Fe^{++} , Mn^{++} . Ὁ συνήθης τρόπος ὀξειδώσεως τῆς ἀκεταλδεϋδης εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα συνίσταται εἰς διαβίβασιν ἀέρος παρουσίᾳ καταλύτου :

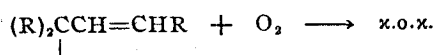
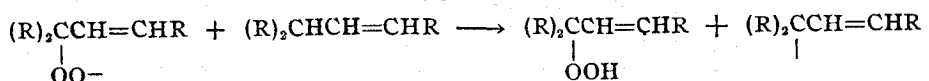
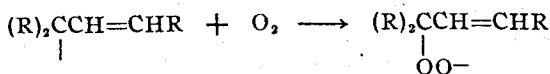


Ἐνδιάμεσως σχηματίζεται ὀξικὸν ὑπεροξὸν CH_3COOOH , τὸ ὁποῖον ὀξειδώνει τὴν ἀκεταλδεϋδην πρὸς ὀξικὸν ὀξὺ (παράβαλε ἀνωτέρω).

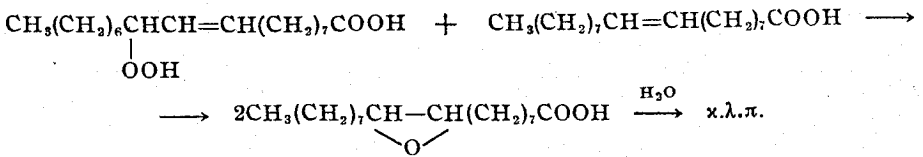
Ἀκόρεστοί τινες ἐνώσεις, ὅπως τὸ κυκλοξέζιον, λινολικὸν ὀξὺ κ.λ.π. ἢ φυσικὰ προϊόντα, ὅπως τὸ καουτσούκ κ.λ.π., ἰδιαιτέρως ὅμως ἐνώσεις με συζυγιστικούς διπλοὺς δεσμοὺς (βιταμίνη Α, καροτένια κ.λ.π.), αὐτοξειδοῦνται πολὺ εὐκόλως. Καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ αὐτοξειδωσις καταλύεται ὑπὸ φωτός, μεταλλιόντων, κυρίως ὅμως ὑπὸ ὑπεροξειδίων. Νέαι πειραματικαὶ ἔρευναι ἀπέδειξαν, ὅτι τὸ μοριακὸν ὀξυγόνον προστίθεται κατ' ἀρχὰς ὄχι εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν (I) ἀλλὰ εἰς τὸν πλησιέστερον πρὸς τὸν διπλοῦν δεσμόν ἄνθρακα (II)



Ἐπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτός ἢ καταλύτου καὶ ὑπὸ σχηματισμὸν ἐλευθέρως ριζῆς ἀρχίζει μία ἄλυσσωτὴ ἀντίδρασις.

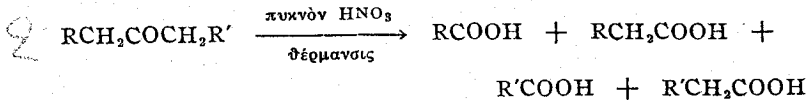


Τὸ σχηματισθὲν ὑπεροξειδίων δύναται νὰ ἰσομερισθῆ πρὸς (I) ἢ πρὸς κετο-
αλκοόλην $(R)_2CHCOCHOH$ ἢ νὰ ὀξειδώσῃ ἄλλο ἀκόρεστον μόριον

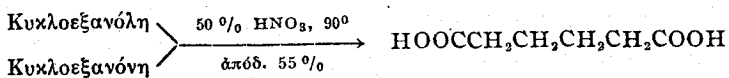


ἢ, ὅπερ σήνηθες, νὰ πολυμερισθῆ δι' ἀφυδατώσεως πρὸς ὑψημοριακὰ προϊόντα (παράβαλε πολυμερισμὸν ξηρανομένων ἐλαίων κ.λ.π.).

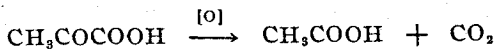
Ὁξειδωσις κετονῶν. Αἱ κετόναι στεροῦνται ἀναγωγικῶν ἰδιοτήτων καὶ ἐκτὸς εἰδικῶν τινῶν περιπτώσεων ὀξειδοῦνται μόνον τῇ ἐπιδράσει ἰσχυρῶν ὀξειδωτικῶν μέσων (σελ. 160). Ἡ ὀξειδωσις λαμβάνει χώραν ἐκατέρωθεν τοῦ καρβονυλίου. Θραυομένης τῆς ἀλύσου σχηματίζονται μίγματα ὀξέων.



Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἀλεικυκλικαὶ κετόναι ἢ αἱ ἀντίστοιχοι ἀλκοόλαι λόγῳ τῆς συντάξεώς των δίδουν μόνον ἓν προϊόν, δικαρβονικὸν ὄξύ.

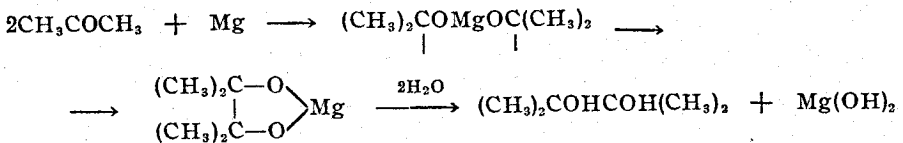


Ἀντιθέτως πρὸς τὰς κοινὰς κετόνας αἱ α-ὀξυκετόναι καὶ α-κετονοξέα εἶναι ἐξ ἴσου ἀναγωγικὰ σώματα, ὅπως καὶ αἱ ἀλδεῦδαι, καὶ ἀνάγουν ἀμμωνιακὸν διάλυμα $AgNO_3$ καὶ διάλυμα Fehling

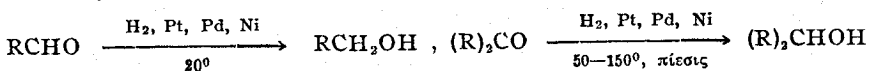


Αἱ α-ὀξυκετόναι διαφέρουν τῶν ἀλδεῦδῶν, καθ' ὅτι δὲν ἀντιδρῶν με ὑποῦω-
διοῦχα ἄλατα (σελ. 296).

Ἀναγωγή ἀλδεῦδῶν καὶ κετονῶν. Ὑδρογόνον «ἐν τῷ γεννᾶσθαι» (Zn καὶ ὄξύ, νάτριον καὶ ἀλκοόλη, ἀμάγαμα νατρίου ἢ μαγνησίου καὶ ὕδωρ κ.λ.π.) προστίθεται εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν τοῦ καρβονυλίου καὶ ἀνάγει τὰς ἀλδεῦδας καὶ κετόνας εἰς τὰς ἀντιστοίχους ἀλκοόλας. Πολλαὶ κετόναι ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δίδουν κυρίως διμοριακὰ προϊόντα ἀναγωγῆς, διτριτοταγεῖς ἀλκοόλας:

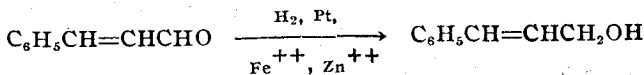


Καλύτερα ἀποτελέσματα ἐπιτυγχάνονται διὰ καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως.

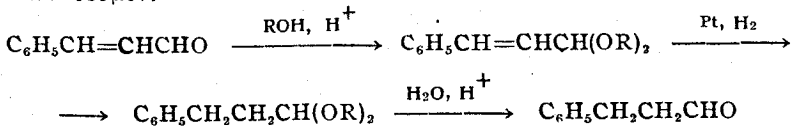


Αἱ ἀλδεΐδαι ὑδρογονοῦνται ταχύτερον τῶν κετονῶν, διὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν ὁποίων ἀπαιτοῦνται ἠϋξημένη θερμοκρασία καὶ πίεσις. *Ὑψηλαὶ θερμοκρασίαι πρέπει ν' ἀποφεύγῳνται, διότι ἡ ἀντίδρασις αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας μετατοπίζεται πρὸς τ' ἀριστερὰ* (ἀφυδρογόνωσις, σελ. 285). Ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὡς καταλύτης Pt, πρέπει νὰ προστεθοῦν ἴχνη Fe⁺⁺ πρὸς ἐπίτευξιν τελείας ὑδρογονώσεως.

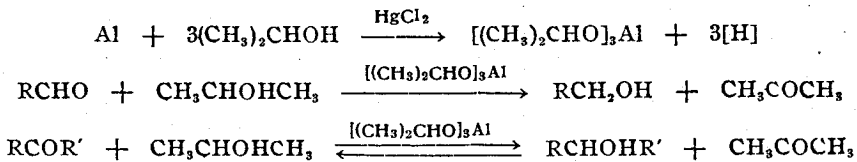
Ἀκόρεστοι ἀλδεΐδαι καὶ κετόναι ὑδρογονοῦνται πρὸς τὰς ἀντιστοίχους κεκορεσμένας ἀλκοόλας. Ἴχνη ὀξεικοῦ ψευδαργύρου ἀναστέλλουσι τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ ὀλεφρινικοῦ δεσμοῦ ἀκορέστων ἀλδεΐδῶν, οὐχὶ ὁμοῦ καὶ κετονῶν.



Διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ἀκετάλης ἢ ὑδρογόνωσις ἐντοπίζεται μόνον εἰς τὸν ὀλεφρινικὸν δεσμόν.

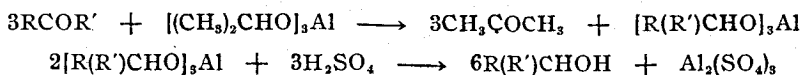


Μία ἐκλεκτικὴ μέθοδος ἀναγωγῆς τῆς καρβονυλικῆς ὁμάδος εἶναι ἡ ἔξης: Ἡ ἀλδεΐδη ἢ κετόνη καὶ ἰσοπροπυλικὴ ἀλκοόλη θερμαίνονται παρῳσία ἰσοπροπυλοξυλικοῦ ἢ καὶ βουτυλοξυλικοῦ ἀργιλίου οὕτως, ὥστε ἡ σχηματιζομένη ἀκετόνη ν' ἀπομακρύνεται δι' ἀποστάξεως ἐκ τοῦ δοχείου τῆς ἀντιδράσεως.



Ἡ τυπικὴ αὕτη ὀξειδοαναγωγὴ ἀποτελεῖ τὴν ἀντίστροφον πορείαν τῆς εἰς τὴν σελ. 284 περιγραφομένης μεθόδου ὀξειδώσεως ἀλκοολῶν πρὸς κετόνας. Διὰ τῆς συνεχοῦς ἀπομακρύνσεως τῆς ἀκετόνης ἢ θέσις τῆς ἰσορροπίας μετατοπίζεται πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ ἡ ἀντίδρασις ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν τελείαν ἀναγωγὴν τῆς ἀλδεΐδης ἢ κετόνης.

Ἡ μετ' ἀργιλίου ἔνωσις παίζει ῥόλον καταλύτου (σελ. 284). Διὰ τὴν ἐπίτευξιν καλλιτέρων ἀποδόσεων εἶναι ἀναγκαία ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκοξυλικοῦ ἀργιλίου εἰς στοιχειομετρικὰς ποσότητας, ὁπότε ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς ἔξης:



Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει εὐρείαν ἐφαρμογὴν, καθότι ἐπιτρέπει τὴν ἀναγωγὴν ἀκορέστων, ἀλογωνωμένων, νιτρομένων ἀλδεΐδῶν καὶ κετονῶν. Τὰ ἄλλα μέσα ἀναγωγῆς, ὑδρογόνον «ἐν τῷ γεννᾶσθαι» καὶ καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις, ὑδρο-

γονώνουν συνήθως και τὸν δεσμὸν $>C=C<$, ἀντικαθιστοῦν ἐπίσης ἀλογόνον δι' ὑδρογόνου ἢ ἀνάγουν τὴν νιτρομάδα. Οὕτω ἡ τριβωμοαιθανόλη (ἀβερίνη) παρασκευάζεται ἀποκλειστικῶς δι' ἀναγωγῆς τῆς βρωμᾶλης κατὰ τὴν ὡς ἄνω μέθοδον.

4. Μεσομέρεια καὶ ταυτομέρεια.

Ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι περιέχουν διπλοῦν δεσμὸν, δύνανται κατ' ἀρχὴν νὰ δώσουν ἀφορμὴν εἰς τὴν ἐμφάνισιν μεσομερείας, ἐπομένως καὶ αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι ¹⁾. Ὡς ἐξετέθη προηγουμένως (σελ. 167), τὸ φαινόμενον τῆς μεσομερείας εἶναι πλήρες καὶ ἐμφανίζεται εἰς τὸν μέγιστον βαθμὸν, ὅταν οἱ ὀριακοὶ τύποι ἔχουν τὸ αὐτὸ ἐνεργειακὸν περιεχόμενον καὶ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἐλευθέρων ζευγῶν ἤλεκτρονίων. Παραδείγματα τῆς τοιαύτης μεσομερείας εἶναι τὸ βενζόλιον (σελ. 167), ἡ νιτρομάς (σελ. 220), τὸ ἀνιὸν τῶν ὀξέων (σελ. 179). Ὁ διπλοῦς δεσμὸς π.χ. τοῦ ἀνιόντος τῶν ὀξέων εἶναι τελείως ἀδρανῆς καὶ δὲν δίδει ἀντιδράσεις προσθήκης.

Ἡ ἐνέργεια μεσομερείας τῶν ὀξέων εἶναι περίπου 27600 cal/Mol. Ἡ μεσομερῆς αὐτῶν κατάστασις ἀποδίδεται ὑπὸ ὀριακῶν τύπων, οἱ ὁποῖοι ἔχουν μὲν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἐλευθέρων ζευγῶν ἤλεκτρονίων, προφανῶς ὁμως διάφορον ἐνεργειακὸν περιεχόμενον



Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ὡς καὶ εἰς παρομοίας, ἡ *συμβολὴ τῆς πλεονασταθοῦς μορφῆς εἰς τὴν κανονικὴν κατάστασιν τοῦ μορίου θὰ εἶναι σχετικῶς μικροτέρα, τὸ δὲ μόριον θὰ εἶναι ὀλίγον μόνον σταθερώτερον τῆς πλεονασταθερᾶς ὀριακῆς καταστάσεως*. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς τοῦ καρβονυλίου τῶν ὀξέων δὲν θὰ εἶναι τόσον ἀδρανῆς, ἔχει ὁμως τὴν δυνατότητα ν' ἀδρανοποιηθῇ πλήρως διὰ σχηματισμοῦ ἀνιόντος, τὸ ὁποῖον συμβολίζεται διὰ τελείως ἰσοδυνάμων ὀριακῶν τύπων (σελ. 179) καὶ εἶναι ὡς ἐκ τούτου σταθερώτερον. Αἱ κοινὰ ἀλκοόλαι, μὴ ἔχουσαι λόγῳ τῆς συντάξεώς των τὴν δυνατότητα ταύτην, πρακτικῶς δὲν διίστανται εἰς ἰόντα.

Τὰ ἀμίδια (σελ. 213) καὶ οἱ ἐστέρες δύνανται ἐπίσης νὰ συμβολισθοῦν διὰ ὀριακῶν τύπων μὲ τὸν αὐτὸν ἢ διάφορον ἀριθμὸν ἐλευθέρων ζευγῶν ἤλεκτρονίων, πάντως ὁμως μὲ διάφορον ἐνεργειακὸν περιεχόμενον.

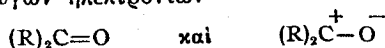


Τὰ ἀμίδια ὁμως καὶ οἱ ἐστέρες, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰ ὀξέα, δὲν δύνανται νὰ μεταβληθοῦν καταλλήλως καὶ νὰ συμβολισθοῦν μὲ τελείως ἰσοδυνάμους

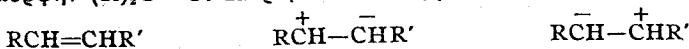
¹⁾ Εἰς τὴν σελίδα 279 στ. 7 καὶ μετὰ τὰς λέξεις μεσομερῶν μορφῶν δέον νὰ προσεθῇ ἢ κατὰ τὴν ἐκτύπωσιν παραλειφθεῖσα φράσις «ἀναλόγων πρὸς τὰς τῶν ἀνιόντων τῶν ὀξέων».

ηλεκτρονικὰς διατάξεις. Ὡς ἐκ τούτου ὁ διπλοῦς δεσμός τοῦ καρβονυλίου τῶν ἀμιδίων καὶ ἐστέρων δὲν εἶναι τόσον ἀδρανῆς, ἀλλὰ δίδει περιορισμένον ἀριθμὸν ἀντιδράσεων προσθήκης (σελ. 202, 205, 211).

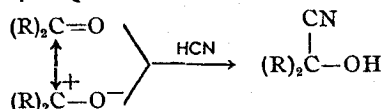
Διὰ μετακινήσεως ἠλεκτρονίων εἰς τὰς ἀλδεύδας καὶ κετόνας προκύπτουν ὀριακοί, ἐνεργειακῶς μὴ ἰσοδύναμοι τύποι, οἱ ὅποιοι δὲν ἔχουν ποτὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἐλευθέρων ζευγῶν ἠλεκτρονίων



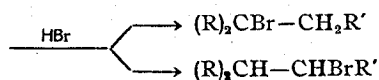
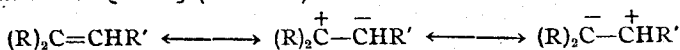
Ἡ σταθερότης τῶν πολικῶν αὐτῶν τύπων εἶναι μειωμένη ἐξ αἰτίας τοῦ διπολικοῦ χαρακτῆρος, ἡ δὲ μεσομερῆς κατάστασις πλησιάζει πρὸς τὴν μὴ πολικὴν μορφήν $(R)_2C=O$. Παρόμοιον τι συμβαίνει μὲ τὸν ὀλεφινικὸν δεσμὸν



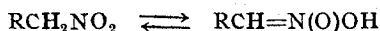
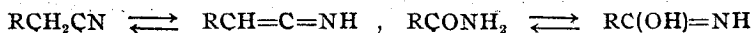
Ὡς ἐκ τούτου ὁ διπλοῦς δεσμός τοῦ καρβονυλίου δὲν εἶναι ἀδρανῆς, ὅπως εἰς τ' ἀνιόντα τῶν ὀξέων, ἀλλὰ εἶναι πλέον δραστικὸς τοῦ τῶν ἐστέρων καὶ δίδει πολυαριθμοὺς ἀντιδράσεις προσθήκης. Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ὀλεφίνας ἡ πόλωσις τῶν ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν λόγῳ τῆς συντάξεώς των ἔχει μίαν προδιαγεγραμμένην κατεύθυνσιν. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι κατὰ τὰς ἀντιδράσεις προσθήκης τὰ ἀνιόντα (γενικῶς ἄτομα μὲ ἐλεύθερα ζεύγη ἠλεκτρονίων) προστίθενται πάντοτε εἰς τὸν ἀνθρακα τοῦ καρβονυλίου, ἐπειδὴ ἐκεῖ μόνον ὑπάρχει ἀσυμπλήρωτος ἠλεκτρονιακὴ ὀκτάς, ἐνῶ κατιόντα (γενικῶς ἄτομα μὲ ἀσυμπλήρωτον ἠλεκτρονιακὸν φλοιὸν) προστίθενται πάντοτε εἰς τὸ ὀξυγόνον, τὸ ὅποιον παρουσιάζει ἐλεύθερα ζεύγη ἠλεκτρονίων



Τοῦναντίον εἰς τὰς ὀλεφίνας ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν ἡ προσθήκη δύναται νὰ γίνη κατὰ δύο τρόπους (σελ. 158).



Αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι, ἐφ' ὅσον ἔχουν ὕδρογόνον εἰς α-θέσιν, δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ ἐμφανισθοῦν εἰς ταυτομερεῖς μορφάς. Ὡς γνωστὸν, **ταυτομέρεια εἶναι γενικῶς ἡ ἰδιότης μερικῶν ἐνώσεων νὰ συμπεριφέρονται κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, ὡς ἐὰν εἶχον δύο ἢ καὶ περισσοτέρους συντακτικὸς τύπους, δηλαδὴ τύπους, οἱ ὅποιοι διαφέρουν ἀπ' ἀλλήλων ὡς πρὸς τὴν ἀμοιβαίαν θέσιν τῶν πυρηνῶν.** Ὁ ὅρος ταυτομέρεια ἐχρησιμοποιοῦται μέχρι πρό τινος ἀποκλειστικῶς διὰ τὰς μετακινήσεις ὕδρογόνου ἀπὸ ἐνὸς εἰς ἄλλο ἄτομον τοῦ μορίου

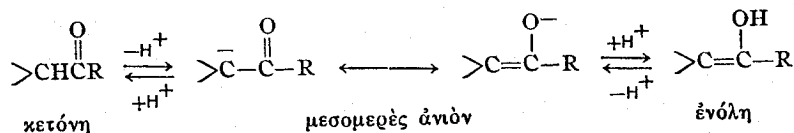


Εἰς μερικὰς περιπτώσεις αἱ ταυτομερεῖς αὐταὶ μορφαὶ εἶχον ἀπομονωθῆ ὡς χημικῶς ἀϋδύρακτα σώματα ($C_6H_5CH_2NO_2$ καὶ $C_6H_5C(H)=N(O)OH$), εἰς ἄλλας εἶναι γνωστὴ μόνον ἢ μία ἐξ αὐτῶν (CH_3CHO ὄχι ὁμοῦ καὶ $CH_2=CHOH$), εἰς μερικὰς δὲ περιπτώσεις ἦτο ἀδύνατον νὰ ἐξακριβωθῆ, εἰς ποίαν σύνταξιν ἀντιστοιχεῖ μία ἔνωση ($O=C_6H_4=NOH$ κινονοξίμη ἢ $p-HO-C_6H_4-NO$

p -νιτροδοφαινόλη). Τὸ τελευταῖον τοῦτο παράδειγμα δεικνύει, ὅτι ἡ μετακίνησις ὑδρογόνου δύναται νὰ γίνῃ καὶ πρὸς ἀπομεμακρυσμένα ἄτομα τοῦ μορίου (ἡμιακεταλικὴ σύνταξις καὶ πολυστροφισμὸς σακχάρων κ.λ.π.). Ἀπὸ τίνος ἡ μετακίνησις αὕτη τοῦ ὑδρογόνου χαρακτηρίζεται ὡς **πρωτοτροπία**, ὃ δὲ ὅρος ταυτομέρεια περιλαμβάνει ὄχι μόνον τὴν πρωτοτροπίαν, ἀλλὰ καὶ τὴν **ἀνιονοτροπίαν**, τὴν μετακίνησιν δηλαδὴ ἀνιοντοειδῶν ὁμάδων.

Κατὰ τὴν πρωτοτροπίαν ἀποκαθίσταται μία συνήθης κατάστασις ἰσοροπίας, τῆς ὁποίας ἡ θέσις ἐξαρτᾶται **κυρίως** ἐκ τῆς φύσεως τῆς ἀλδεύδης ἢ τῆς κετόνης, νιτροενώσεως κλπ. Εἰς τὴν κρυσταλλικὴν κατάστασιν ἡ χημικὴ ἔνωση ἀντιστοιχεῖ εἰς ἓνα ἐκ τῶν ταυτομερῶν τύπων, ἐνῶ εἰς ὑγρὰν κατάστασιν ἢ εἰς διαλύματα ἀποκαθίσταται χημικὴ ἰσοροπία μεταξὺ τῶν διαφόρων ταυτομερῶν μορφῶν. **Ἡ ταχύτης τῆς μεταβολῆς ταύτης εἶναι μικρά, ἐπειδὴ ὁμοῦ ἐπανξάνεται καταλυτικῶς ὑπὸ ἰχνῶν H^+ καὶ OH^- , ἐμφανίζεται συνήθως ὡς μεγάλη.**

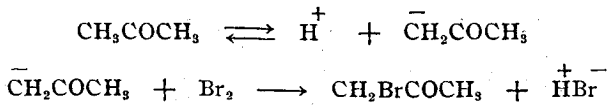
Ὑπὸ τὸ πρῶμα τῶν νέων ἀντιλήψεων περὶ ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ σθένους καὶ μεσομερείας τὸ φαινόμενον τῆς πρωτοτροπίας θεωρεῖται ὡς λαμβάνον χώραν εἰς τρεῖς φάσεις. Κατὰ πρῶτον τὸ α-ὑδρογόνον ἀποσπᾶται ὡς πρωτόνιον. Τὸ ἀπομένον ἀνιὸν διὰ μετακινήσεως ἠλεκτρονίων λαμβάνει μίαν ἐνδιάμεσον διάταξιν μεταξὺ δύο ὀρθικῶν ἰσοδυνάμων τύπων (μεσομέρεια). Κατὰ τὸ τρίτον στάδιον τὸ πρωτόνιον ἀνασυνδέεται μὲ τὸ ἀνιοντικόν (ἀρνητικόν) κέντρον



Ἡ ἀνασύνδεσις τοῦ πρωτονίου πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ σχηματισμοῦ ἐνόλης λαμβάνει μετρητὴν ὑπόστασιν μόνον εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας εἰς θέσιν β- ὡς πρὸς τὸ καρβονύλιον εὐρίσκειται ἐτέρα καρβονυλικὴ ὁμάς, κυανομάς ἢ νιτρομάς (σχηματισμὸς συστήματος συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν, παράβαλε καὶ κεφάλαιον ἀκετοξικκοῦ ἐστέρος). Κοινὰ ἀλδεῦδαι, ἰδίως ὁμοῦ κετόναι, περιέχουν μόνον ἐλάχιστον ποσὸν ἐνόλης, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ προσδιορισθῆ διὰ χημικῶν μέσων.

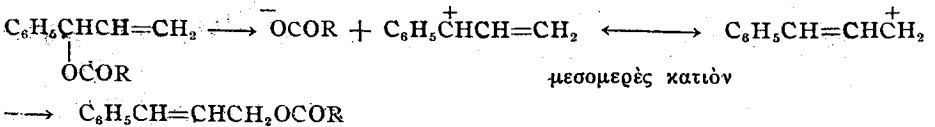
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει, ὅτι εἰς τὰς ἀλδεύδας καὶ κετόνας δὲν εἶναι ἀπαραίτητος ὁ σχηματισμὸς ἐνόλης κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως α-ὑδρογόνου. Ἡ πρώτη φάσις τῆς πρωτοτροπίας, δηλαδὴ ἡ ἀπόσπασις πρωτονίου, εἶναι ἱκανὴ νὰ διευκολύνῃ τὴν ἀπ' εὐθείας εἰσαγωγὴν τοῦ νέου ὑποκατα-

στάτου, χωρίς να υπάρχει ανάγκη προηγούμενης προσθήκης εις διπλοῦν δεσμόν ἐνόλης.

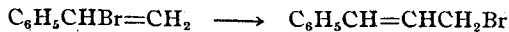


Ἡ γνώσις κανόν, ὅτι ἡ καρβονυλικὴ ὁμάς ἐνεργοποιεῖ τὰ εἰς α- θέσιν εὐρισκόμενα ὑδρογόνα, ἀποκτᾶ διὰ τῶν ἀνωτέρω φυσικῶν ὑπόστασιν.

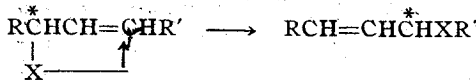
Ἡ ταυτομερῆς μεταβολή, ἡ ἀφορῶσα τὴν ἐνδομοριακὴν μετακίνησιν ἄνιοντοειδῶν ἀτόμων (ἄνιονοτροπία), δὲν ἔχει ἀκόμη ἐρευνηθῆ τόσον ἐντατικῶς, ὅπως ἡ πρωτοτροπία. Παράδειγμα ἄνιονοτροπίας εἶναι ἡ ἰσομερίωσις ἐστέρων τῆς φαινυλαλλυλικῆς ἀλκοόλης πρὸς ἐστέρας τῆς κινναμωμικῆς ἀλκοόλης ἐντὸς διαλυτικῶν μέσων ἐννοούντων τὸν ἰοντισμὸν (π.χ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ κλπ.).



Ἡ ἐλευθέρῃ ἀλκοόλῃ δὲν δεικνύει τὸ φαινόμενον τοῦτο, διότι δὲν δίδει στφθερὰ ἄνιόντα. Ἀλογόνον εἰς τὴν θέσιν τῆς ἐστερικῆς ὁμάδος μετατίθεται πολ' εὐκολώτερον.



Ἐπουσία διαλυτικοῦ μέσου ἢ εἰς διαλύματα μὴ ἐννοοῦντα ἰοντισμὸν ἢ μετάθεσις γίνεται ἄνευ ἐνδιαμέσου διάσπασεως τῆς οὐσίας καὶ ἀποσπασεως τῆς ὑπὸ μετακίνησιν ὁμάδος, δηλαδὴ πραγματικῶς **ἐνδομοριακῶς** (καὶ οὐχὶ διαμοριακῶς, σελ. 255).



Ἡ καλύτερῃ ἀπόδεξις τούτου εἶναι τὸ γεγονός, ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς διατηρεῖται ἡ ὀπτικὴ στροφικὴ ἰκανότης τοῦ μορίου. Ἐὰν ἀπεσπᾶτο παροδικῶς ἡ ἄνιοντοειδῆς ὁμάς, τότε ἢ ἐκ νέου προσθήκη εἰς τὸ ἀπομένον «ὄργανικὸν» κατιὸν (ἢ ρίζαν) θὰ ἀπέληγεν εἰς τὸν σχηματισμὸν ἑρακεμικῆς ἐνώσεως. Παρόμοιοι ἐνδομοριακοὶ μηχανισμοὶ παρατηρήθησαν καὶ εἰς περιπτώσεις τινὰς πρωτοτροπίας (π.χ. $(\text{R})_2\text{CHN}=\text{C}(\text{R})_2$, $(\text{R})_2\text{C}=\text{NCH}(\text{R})_2$, κλπ.). Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς εἰδικὰ συγγράμματα.

5. Ἀντιδράσεις.

Αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι, ὡς περιέχουσαι ἀμφότεραι καρβονύλιον, δίδουν σειρὰν ὅλην κοινῶν ἀντιδράσεων. Μεταξὺ ἀλδεῦδῶν καὶ κετονῶν, ἐπίσης μεταξὺ ἀλειφατικῶν καὶ ἀρωματικῶν ἀλδεῦδῶν ἢ κετονῶν ὑφίστανται γενικαὶ διαφοραὶ συντάξεως. Ὡς ἐκ τούτου εἰδικαὶ τινὲς ἀντιδράσεις δίδονται μόνον ὑπὸ μιᾶς ἐκάστης τῶν ἀνωτέρω κατηγοριῶν.