

## VII. ΝΙΤΡΟΕΝΩΣΕΙΣ

### A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

#### 1. Νιτρομεθάνιον $\text{CH}_3\text{NO}_2$



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 cccm διαλύονται 50 gr. μονοχλωροξικοῦ ὀξέος εἰς 100 cccm ὕδατος καὶ τὸ ὄξινον διάλυμα ἐξουδετεροῦται τῇ προσθήκῃ 30 gr. λεπτῶς κονιοποιημένου ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου. Ἡ προσθήκη τοῦ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  γίνεται εἰς πολὺ μικρὰς δόσεις, τὸ δὲ διάλυμα ἀ. αδεύεται συνεχῶς πρὸς διευκόλυνσιν τῆς διαφυγῆς τοῦ κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν παραγομένου  $\text{CO}_2$ . Ἐν τῷ μεταξὺ διαλύονται 36,5 gr. νιτρώδους νατρίου εἰς 50 cccm ὕδατος ὑπὸ ἐλαφρὰν θέρμανσιν. Τὸ διάλυμα ψύχεται μὲ παγόνερον καὶ προστίθεται ὑπὸ ἀνάδουσιν εἰς τὸ ὡς ἄνω ἔτοιμασθὲν διαυγὲς διάλυμα τοῦ μονοχλωροξικοῦ νατρίου. Ἡ φιάλη συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἐλαφρῶς ἐπὶ πλέγματος. Κατ' ἀρχὰς τὸ διάλυμα χρωματίζεται κίτρινον, ἀκολουθῶς πράσινον καὶ τέλος καστανοκίτρινον, ὅποτε λαμβάνει χώραν ζωηρὰ ἀντίδρασις. Ταχέως ἀπομακρύνεται ἡ φλόξ καὶ τὸ μίγμα ἀφίεται ν' ἀντιδρᾷ ἀφ' ἑαυτοῦ ὑπὸ ὀρμητικῶν βρασμῶν καὶ ἔκλυσιν  $\text{CO}_2$ . Ὅταν ἡ ἀντίδρασις γίνῃ ἡρεμωτέρα ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐκ νέου οὕτως, ὥστε τὸ μίγμα νὰ βράζῃ ἡπίως. Τὸ σχηματιζόμενον νιτρομεθάνιον ἀποστάζει μεθ' ὕδατος καὶ καταπίπτει ὑπὸ μορφὴν ἐλαιωδῶν σταγόνων εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ὑποδοχέως. Ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται, ὅταν τὸ ἀπόσταγμα εἶναι πλέον διαυγές, δηλαδὴ ὅταν δὲν ὑπάρχουν ἐλαιώδεις σταγόνες νιτρομεθανίου. Τὸ νιτρομεθάνιον ἀποχωρίζεται τοῦ ὕδατος μὲ τὴν βοήθειαν διαχωριστικῆς χοάνης, ξηραίνεται μὲ ἀνυδρον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ἢ  $\text{CaCl}_2$  ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν, διηθεῖται καὶ ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον εἰς 100–102°.

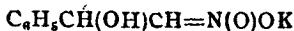
Ἡ διαχωρισθεῖσα ὕδατικὴ στοιβὰς περιέχει ἐν διαλύσει μικρὰν ποσότητα νιτρομεθανίου τὸ ὁποῖον παραλαμβάνεται δι' ἐκχυλίσεως μὲ αἰθέρα. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ξηραίνεται καὶ ὁ αἰθὴρ ἀποστάζεται κατὰ τὰ γνωστά. Τὸ ἀπομένον νιτρομεθάνιον ἐνοῦται μὲ τὸ ἀπ' εὐθείας ληφθὲν καὶ τὸ ὄλον μίγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Ἀπόδοσις 10 gr. Σημ. ζέσεως καθαροῦ  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 101°.

*Φαινυλονιτροαιθυλένιον :*



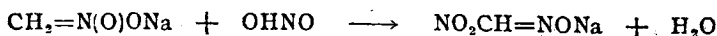
3,2 gr. νιτρομεθανίου καὶ 5,3 gr. (5,2 cccm) βενζαλδεΐδης διαλύονται εἰς 20 cccm ἀλκοόλης. Ἀκολουθῶς εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται βραδέως, ὑπὸ καλὴν

ψύξιν (πάγος—ύδωρ) και ανάδευσιν, ψυχθὲν διάλυμα 3,5 gr. KOH εἰς 5 ccml ὕδατος και 10 ccml CH<sub>3</sub>OH. Ἐν συνεχείᾳ τὸ μίγμα ἀναδεύεται, μέχρις οὗτο ἔν μικρὸν μέρος ἐκ τῶν ἀποβληθέντων κρυστάλλων διαλύεται τελείως εἰς ὕδωρ. Τὸ ἀποβληθὲν ἴζημα ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ μετὰ καλίου ἄλας τῆς φαινυλονιτροαιθυλικῆς ἀλκοόλης :



Τὸ ἄλας διαλύεται εἰς ψυχρὸν ὕδωρ και εἰς τὸ ψυχρὸν διάλυμα προστίθενται ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν 60 ccml ψυχροῦ n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Τὸ παραγόμενον φαινυλονιτροαιθυλένιον ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφὴν ἐλαιώδους μάζης, ἡ ὁποία ταχέως στερεοποιεῖται ἢ οὐσία διηθεῖται ἔν κενῷ, ξηραίνεται ἐπ' ὀλίγον ἐπὶ πορῶδους πλακῶς και ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ ἀλκοόλην. Κίτρινα βελόναι, σημ. τήξεως 58°.

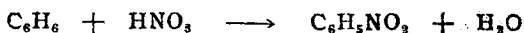
**Μεθυλονιτρολικὸν δξύ.** Ὀλίγα σταγόνες νιτρομεθανίου διαλύονται εἰς μικρὰν ποσότητα 10 % ὕδατικῷ διαλύματι NaOH, ὁπότε σχηματίζεται τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τῆς ἐνολικῆς μορφῆς. Ἀκολουθῶς προστίθενται ὀλίγοι κρυσταλλοὶ NaNO<sub>2</sub> και στάγδην ὑπὸ ἀνάδευσιν ἀραιὸν θεικὸν δξύ. Κατ' ἀρχὰς ἐμφανίζεται καστανέρυθρον χρῶμα, τὸ ὁποῖον ξασθενίζει ὅταν προστεθῆ περίσσεια δξέος. Ὁ χρωματισμὸς ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἄλατος τοῦ νιτρολικῷ δξέος.



Περίσσεια ὁμως δξέος μετατρέπει τὸ ἔγχρωμον αὐτὸ ἄλας εἰς τὸ ἄχρουν μεθυλονιτρολικὸν δξύ NO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO (ψευδοξύ).

Ἐπὸ τὰς ἄνω συνθήκας αἱ δευτεροταγεῖς νιτροενώσεις δίδουν ψευδονιτρολάς αἱ ὁποῖαι δὲν διαλύονται εἰς ἄλκαλι, ἀλλὰ εἰς ὀργανικὰ διαλυτικά μέσα π.χ. εἰς χλωροφόρμιον με κυανοῦν χρωματισμὸν.

## † 2. Νιτροβενζόλιον C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>



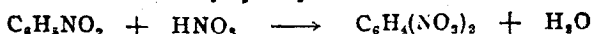
Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccml φέρονται 35 ccml (49 gr) πυκνοῦ HNO<sub>3</sub> (εἰδ. βάρ. 1,4) και βραδέως ὑπὸ ἀνάδευσιν και ψύξιν με παγόνερον 40 ccml (74gr) πυκνοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Εἰς τὸ μίγμα αὐτὸ, καλούμενον και δξύ νιτρώσεως, προστίθενται κατὰ μικρὰς δόσεις, ἀνὰ 3 ccml ἐκάστοτε, ἔν ὄλῳ 29 ccml (25 gr) βενζολίου. Ἡ προσθήκη τοῦ βενζολίου γίνεται ὑπὸ ἀνάδευσιν και λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε ἡ θερμοκρασία ἐντὸς τοῦ μίγματος νὰ μὴ ὑπερβῆ τοὺς 50°. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας ἡ φιάλη ψύχεται με ψυχρὸν ὕδωρ.

Μετὰ τὴν προσθήκην ὄλου τοῦ βενζολίου ἡ φιάλη συνδέεται με κάθετον ψυκτῆρα και θερμαίνεται ἐπὶ 45 λεπτὰ περίπου ἐπὶ ὑδρολούτρου μέχρις 60°. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς θερμάνσεως ἡ φιάλη πρέπει ν' ἀναδεύεται ὥστε αἱ δύο στοιβάδες, τοῦ βενζολίου και τοῦ μίγματος τῶν δξέων, ν' ἀναμιγνύονται καλῶς.

Τὸ παραχθὲν νιτροβενζόλιον τὸ ὁποῖον ἐπιπλεῖ τοῦ μίγματος τῶν δξέων, ἀποχωρίζεται διὰ διαχωριστικῆς χοάνης, πλύνεται με ἴσον ὄγκον ὕδατος, ἔν

συνεχεία με αραιόν διάλυμα σόδας και τέλος με καθαρὸν ὕδωρ. Ἀκολουθῶνς τὸ νιτροβενζόλιον ξηραίνεται με  $\text{CaCl}_2$ , διηθεῖται και ἀποσταζεται. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον μεταξὺ  $206-210^\circ$ . Ἀπόδοσις περίπου 35 gr.

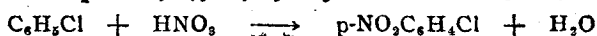
### 3. m-Δινιτροβενζόλιον $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ .



14 ccм (25 gr) πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και 10 ccм (15 gr) ἀμιζοντος  $\text{HNO}_3$  ἀναμιγνύονται προσεκτικῶς (παράβαλε νιτροβενζόλιον). Εἰς τὸ μίγμα τοῦτο φέρονται βραδέως 10 gr. νιτροβενζολίου. Ἀκολουθῶνς τὸ μίγμα θερμαίνεται ὑπὸ ἀνατάραξιν ἐπὶ ὑδρολούτρου εἰς ἀνοικτὴν φιάλην ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Ἀφῶ τὸ διάλυμα ψυχθῆ χύνεται ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς  $1/2$  λίτρον παγωμένου ὕδατος, ὁπότε τὸ σχηματισθὲν δινιτροβενζόλιον ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν. Τὸ δινιτροβενζόλιον διηθεῖται, ἐκπλύνεται με ἄρκετὴν ποσότητα ὕδατος, ξηραίνεται ἐπὶ πλακὸς πορώδους πορσελλάνης και ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ ἀλκοόλην. Σημ. τήξ.  $90^\circ$ . Ἀπόδοσις 10—12 gr.

**Ἀντίδρασις.** Εἰς 1 2 ccм ἀκετόνης διαλύονται ὀλίγοι κρύσταλλοι m-δινιτροβενζολίου και προστίθενται ὀλίγοι σταγόνες ὕδατικοῦ διαλύματος  $\text{NaOH}$ . Ἀμέσως ἐμφανίζεται κυανοῦν χρώμα, τὸ ὁποῖον τῆ προσθήκῃ ὀξεικοῦ ὀξέος μεταβάλλεται εἰς ἐρυθρόν. Περαιτέρω κατὰ τὴν προσθήκην ὕδραλογόνων τὸ χρώμα αὐτὸ ἐξαφανίζεται. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κετονῶν τοῦ τύπου  $-\text{CH}_2\text{CO}-$ .

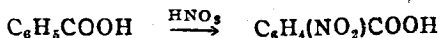
### 4. p-Νιτροχλωροβενζόλιον $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$



10 gr. (9 ccм) χλωροβενζολίου προστίθενται εἰς μίγμα 10 ccм πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος και 10 ccм πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος εὐρυσκόμενον ἐντὸς φιάλης 200 ccм. Ἡ φιάλη συνδέεται με κάθετον ψυκτῆρα και θερμαίνεται ὑπὸ τὴν ἐστίαν μέχρις ἡπίου βρασμοῦ, ὁ ὁποῖος και διατηρεῖται ἐπὶ 20 λεπτά. Ἀκολουθῶνς ἡ φιάλη ψύχεται και τὸ περιεχόμενον αὐτῆς χύνεται ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς μίγμα πάγου και ὕδατος. Τότε τὸ νιτροχλωροβενζόλιον ἀποβάλλεται ὑπὸ ἐλαιώδη μορφήν, ἡ ὁποία και ἀποχωρίζεται δι' ἀποχύσεως τοῦ ὕδατος. Με νέαν προσθήκην μικρᾶς ποσότητος παγωμένου ὕδατος ἡ ἐλαιώδης μάζα κρυσταλλοῦται.

Ἡ οὐσία διηθεῖται ἐν κενῷ και διὰ πίεσεως ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ ἀποχωρίζεται ὅσον τὸ δυνατόν πληρέστερον ἀπὸ μικρᾶς ποσότητος ἐλαιώδους μάζης, ἡ ὁποία ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ο- νιτροχλωροβενζόλιον. Τὸ ληφθὲν p- νιτροχλωροβενζόλιον ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ 15 20 ccм περίπου ἀλκοόλης. Σημεῖον τήξεως καθαροῦ p- νιτροχλωροβενζολίου  $83,5^\circ$ . Ἀπόδοσις περίπου 10 gr.

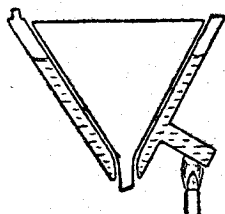
5. ο- και m- Νιτροβενζοϊκόν ὀξύ  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$



30 gr. κονιοποιημένου καὶ ξηροῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ἀναμιγνύονται καλῶς μετὰ 60 gr. ἐπίσης κονιοποιημένου νιτρικοῦ καλίου. Τὸ μίγμα προστίθεται ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν καὶ εἰς μικρὰς δόσεις εἰς 75ccm θεικοῦ ὀξέος εἰδ. βάρ. 1,78 (μονοϋδρῆτος) τὸ ὁποῖον ἔχει θερμοανθῆ εἰς 70°. Ἡ ταχύτης τῆς προσθήκης ῥυθμίζεται οὕτως, ὥστε ἡ θερμοκρασία νὰ μὴ ὑπερβῇ τοὺς 80°. Μετὰ τὴν προσθήκην ἔλου τοῦ μίγματος ἡ φιάλη θερμαίνεται μέχρις 90°. Ἡ ἀνάδευσις συνεχίζεται ἕως ὅτου τὸ προϊόν τῆς νιτρώσεως ἀποβληθῆ καὶ ἐπιπλέει ὑπὸ μορφὴν ἔλαιώδους στοιβάδος.

Τὸ θερμὸν μίγμα χύνεται βραδέως καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς 1—1 1/2 kg πάγου, ὁπότε ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν τὸ νιτροβενζοϊκόν ὀξύ, τὰ δὲ ἀνόργανα ἅλατα διαλύονται. Μετὰ τὴν διήθησιν καὶ πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν τοῦ περικλειομένου θεικοῦ ὀξέος, τὸ νιτροβενζοϊκόν ὀξύ ἀναμιγνύεται μετὰ ὕδωρ, τὸ δὲ μίγμα θερμαίνεται μέχρι τήξεως τοῦ ὀργανικοῦ ὀξέος καὶ ἀκολούθως ψύχεται καὶ διηθεῖται ἐκ νέου. Τὸ οὕτω ληφθὲν νιτροπαράγωγον περιέχει μικρὰς ποσότητας μὴ νιτρωθέντος βενζοϊκοῦ ὀξέος τὸ ὁποῖον ἀπομακρύνεται δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδρατμῶν. Τὸ προϊόν τῆς νιτρώσεως ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ m-νιτροβενζοϊκόν ὀξύ, ἀναμεμιγμένον μετὰ μικρὰν ποσότητα ο- καὶ ἐλαχίστην p-ἰσομεροῦς.

Τὸ μίγμα τῶν ἰσομερῶν νιτροενώσεων θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ μετὰ 1,5 λίτρον ὕδατος καὶ ἀκολούθως προστίθεται ἔνυδρον κρυσταλλικόν ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως (περίπου 75 gr). Τὸ θερμὸν διάλυμα διηθεῖται πρὸς ἀποφυγὴν κρυσταλλώσεως τοῦ ἁλατος διὰ χωνίου περιβαλλομένου δι' ὀφιοειδοῦς σωλῆνος, διὰ τοῦ ὁποῖου διέρχεται ἀτμός, ἢ διὰ χωνίου εὐρισκομένου ἐντὸς διπλοῦ κοίλου χαλκίνου μανδύου ὁ ὁποῖος πληροῦται δι' ὕδατος καὶ θερμαίνεται (σχῆμα 52). Εἰς τὸ διήθημα μετὰ τὴν ψύξιν ἀποβάλλεται καθαρὸν m-νιτροβενζοϊκόν βάριον, τὸ ὁποῖον διηθεῖται καὶ ξηραίνεται. Εἰς τὸ ἀλμόλοιπον παραμένει τὸ εὐδιάλυτον ἅλας τοῦ ο-νιτροβενζοϊκοῦ ὀξέος.



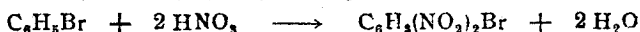
Σχῆμα 52.

Ἐλεύθερον m-νιτροβενζοϊκόν ὀξύ λαμβάνεται διὰ ζέσεως τοῦ κονιοποιηθέντος ἁλατος τοῦ βαρίου μετὰ ὑδροχλωρικόν ὀξύ. Τὸ ἀποβληθὲν m-νιτροβενζοϊκόν ὀξύ διηθεῖται, πλύνεται μετὰ ὕδωρ καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 25 gr. Σημ. τήξ. 141°—142°.

Πρὸς ἀπομόνωσιν τοῦ ο-νιτροβενζοϊκοῦ ὀξέος τὸ ἀλμόλοιπον, τὸ ὁποῖον παρελήφθη μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ δυσδιαλύτου m-νιτροβενζοϊκοῦ βαρίου, συμπυκνύεται μέχρι ξηροῦ. Τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ο-νιτροβενζοϊκόν ὀξύ καὶ ἀπὸ μικρὰν ποσότητα m-. Πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ m-παραγώγου τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα παραλαμβάνεται εἰς κάψαν πορσελλάνης μετὰ ψυ-

χρὸν ὕδωρ, ὅποτε μόνον τὸ ἄλας τοῦ ο-δέξους διαλύεται. Εἰς τὸ διήθημα προστίθενται ἐν θερμῷ 25 ccм πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέξους, ὅποτε ἀποβάλλεται τὸ ο-νιτροβενζοϊκὸν δέξυ. Ἀπόδοσις 14 gr. Σημ. τήξεως 147°.

### 6. 2,4-Δινιτροβρωμοβενζόλιον $C_6H_3(NO_2)_2Br$



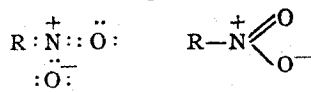
50 ccм ἀτμίζοντος  $HNO_3$  ἀναμιγνύονται μετὰ προσοχῆς μετὰ 70 ccм ἀτμίζοντος  $H_2SO_4$  (7%  $SO_3$ ). Εἰς τὸ μίγμα τοῦτο προστίθενται στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου 50 gr. βρωμοβενζολίου. Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις ἀποβῆ ζωηρὰ ἢ φιάλη ψύχεται μετὰ ὕδωρ. Μετὰ τὴν προσθήκην ὄλου τοῦ βρωμοβενζολίου τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν, ὅποτε τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἀποβάλλεται ἀπὸ μουφὴν κιτρίνου ἐλαίου.

Τὸ προϊόν τοῦτο χύνεται βραδέως εἰς μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ ὀλίγον ὕδωρ καὶ τεμαχισμένον πάγον ὅπου τὸ δινιτροβρωμοβενζόλιον ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν· μετὰ ταῦτα διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μετὰ ὕδωρ μέχρις ὅτου τ' ἀπόνερα δεῖξουν οὐδετέραν ἀντίδρασιν καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πλακός.

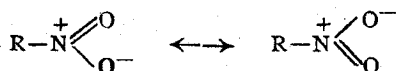
Τὸ 2,4-δινιτροβρωμοβενζόλιον ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ ἀλκυόλην. Σημεῖον τήξεως 71—72°. Ἀπόδοσις 70 gr.

### B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

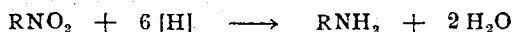
Ἡ παρουσία νιτρομάδος προσδίδει εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις πολικὸν χαρακτήρα, ὁ ὁποῖος ὀφείλεται εἰς τὴν ἰοντικὴν φύσιν τῆς «πέμπτης» μονάδος συγγενείας τοῦ ἄζωτου. Εἰς τὰς νιτροενώσεις τὸ ἄζωτον συνδέεται μετὰ τοῦ ἐνὸς δξυγόνου διὰ διπλοῦ, μετὰ δὲ τοῦ ἐτέρου διὰ ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ



ὕφίσταται δὲ κατάστασις μεσομερείας (σελ. 167) μεταξὺ τῶν δύο ἄκρων περιπτώσεων

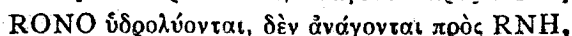
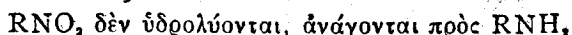


Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ιδιότης τῶν νιτροενώσεων εἶναι ἡ ἀναγωγή αὐτῶν πρὸς ἀμίνας



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν μόνον προκειμένου περὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν, καθότι αἱ ἀντίστοιχοι ἀρωματικαὶ νιτροενώσεις εἶναι πλέον προσίται ἢ αἱ νιτροπαραφίναι.

Αἱ νιτροενώσεις εἶναι ἰσομερεῖς μετὰ τοὺς ἐστέρους τοῦ νιτρῶδους δέξους. Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ διαφορὰ μεταξὺ νιτροενώσεων καὶ ἐστέρων τοῦ νιτρῶδους δέξους συνίσταται εἰς τοῦτο:



### 1. Νιτροπαραφίναι

Μία γενική μέθοδος παρασκευῆς ἀλειφατικῶν νιτροενώσεων συνίσταται εἰς ἀντικατάστασιν τῶν ἀλογόνων τῶν ἀλκυλαλογονιδίων διὰ νιτρομάδος.

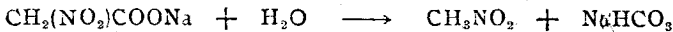
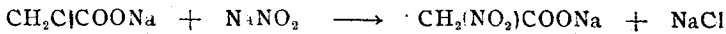


Ὁ νιτρώδης ἄργυρος προστίθεται ἐν περισσεῖᾳ. Ἡ σχηματιζομένη νιτροπαραφίνη λαμβάνεται δι' ἅπ' εὐθείας ἀποστάξεως τοῦ μίγματος μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία χωρεῖ ὑπὸ ἔκλυσιν θερμοτήτος. Αἱ ἀποδόσεις δὲν ὑπερβαίνουν τὰ 50 % τῆς θεωρητικῆς. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμόζεται μόνον ἐπὶ ἰωδιδίων καὶ κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν  $CH_3$ -,  $C_2H_5$ -,  $CH_3CH_2CH_2$ - καὶ  $(CH_3)_2CH-NO_2$ . Μὲ ἀλκυλιωδίδια μεγαλύτερου μοριακοῦ βάρους ἢ ἀντίδρασις χωρεῖ πρὸς πολλὰς κατευθύνσεις, αἱ δὲ ἀποδόσεις εἶναι πολὺ μικραῖ. Κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν σχηματίζονται πάντοτε ὡς ὑποπροϊόντα νιτρώδεις ἐστέρες

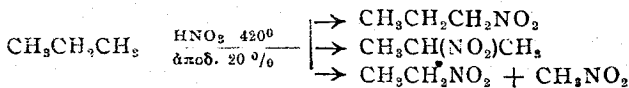
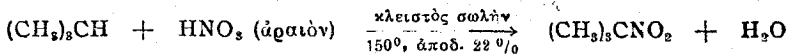


οἱ ὁποῖοι ὁμως ζέουν πολὺ χαμηλότερον τῶν ἰσομερῶν νιτροενώσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀποχωρίζονται εὐκόλως διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

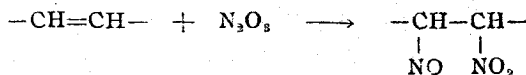
Τὸ νιτρομεθάνιον καὶ αἱ κατώτεραι πρωτοταγεῖς νιτροπαραφίναι παρασκευάζονται ἐπὶ τὸ ἀτλούστερον δι' ἀλληλεπιδράσεως νιτρωδῶν ἀλάτων καὶ α-ἀλογοξέων. Ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται α-νιτροξέα, τὰ ὁποῖα ἀκολούθως διασπῶνται πρὸς νιτροπαραφίνας καὶ  $CO_2$ .



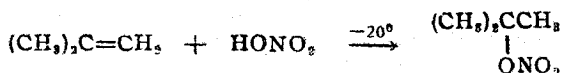
Ἡ ἅπ' εὐθείας νιτροσις κεκορησμένων ἀλειφατικῶν καὶ ἀλεικυκλικῶν ὑδρογονανθράκων χωρεῖ μετὰ μεγάλης δυσκολίας, αἱ δὲ ἀποδόσεις εἶναι μικραῖ.

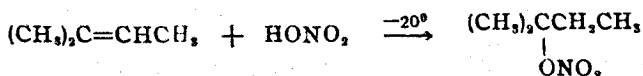


Ἀπὸ ἐντελῶς τυπικῆς ἀπόψεως θὰ ἀνεμένετο ὁ σχηματισμὸς νιτροενώσεων διὰ προσθήκης νιτρώδους ὀξέος εἰς ὀλεφίνας. Ἐν τούτοις τοιαύτη ἀντίδρασις δὲν ἔχει παρατηρηθῆ, διότι τὸ νιτρωδὲς ὄξύ (ἢ  $N_2O_5$ ) δίδει μὲ ὀλεφίνας τοὺς ὀνομαζομένους ψευδονιτροξίτας.

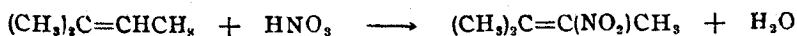


Ἄχρουν πυκνὸν νιτρικὸν ὄξύ, ἐλεύθερον ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου, δὲν προστίθεται εἰς τὸ αἰθυλένιον, ἀλλὰ ἀποσυνθέτει τοῦτο τελείως. Ὄρισμένοι ὁμως ἀκόρηστοι ὑδρογονάνθρακες, ὡς οἱ κάτωθι, προσλαμβάνουν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας τὸ χημικῶς καθαρὸν τοῦτο ὄξύ καὶ μετατρέπονται εἰς ἐστέρας (Michael - Carlson) :

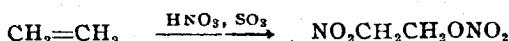




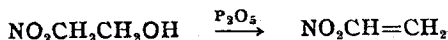
Κατά την επίδρασιν όμως ἐπὶ τῶν ὑδρογονανθράκων τούτων κοινοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος σχηματίζονται μικραὶ ποσότητες ἀκορέστων νιτροενώσεων (Wieland).



Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ αἰθυλενίου κατὰ τὴν επίδρασιν μίγματος νιτρικοῦ καὶ ἀτμίζοντος θεικοῦ ὀξέος σχηματίζεται εἰς μικρὰν ἀναλογίαν ὁ νιτρικὸς ἐσθῆρ τῆς β-νιτροαιθανόλης (Wieland · Σακελλάριος).

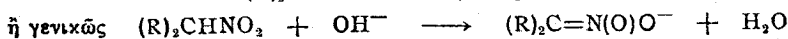
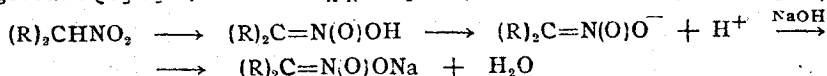


Ἡ ἐλευθέρη νιτροαιθανόλη δι' ἀφυδατώσεως μετατρέπεται εἰς νιτροαιθυλένιον



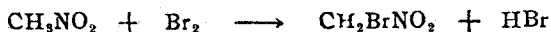
Αἱ τελευταῖαι αὗται μέθοδοι δὲν ἔχουν σημασίαν ἀπὸ παρασκευαστικῆς ἀπόψεως. Νιτροαιθυλένια τοῦ τύπου  $\text{RCH}=\text{CHNO}_2$  παρασκευάζονται εὐκόλως διὰ συμπυκνώσεως ἀλδευδῶν καὶ πρωτοταγῶν νιτροπαραφινῶν (παράβαλε κατωτέρω). Τὰ κατώτερα νιτροαιθυλένια εἶναι ἀσταθῆ καὶ πολυμερίζονται εὐκόλως. Ἀπὸ τοῦ νιτροβουτυλενίου καὶ πέραν αὐξάνει ἡ σταθερότης αὐτῶν.

Αἱ νιτροενώσεις εἶναι πρακτικῶς οὐδέτερα σώματα, παρουσιάζουν ὅμως  $\text{OH}^-$  ἰσομερίζονται πρὸς ὀξέα, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν μὲ ἀλκάλια ἄλατα (ταυτομέρεια)

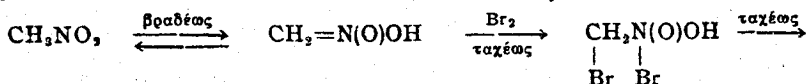


Ἡ ἔξουδετέρωσις τῶν πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν νιτροενώσεων ὑπὸ ἰσχυρῶν ἀλκαλίων χωρεῖ σχετικῶς βραδέως, ἡ ταχύτης δὲ τῆς ἔξουδετερώσεως δύναται νὰ μετρηθῇ εὐκόλως διὰ παρακολουθήσεως τῆς μετοβολῆς τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος. Διὰ προσθήκης ἰσχυρῶν ὀξέων εἰς τὰ μετ' ἀλκαλίων ἄλατα σχηματίζονται αἱ ἀρχικαὶ νιτροενώσεις.

Αἱ πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς νιτροενώσεις ἀντιδρῶν μετὰ διαφόρων ἄλλων σωμάτων ὑπὸ συνθήκας, αἱ ὁποῖαι εὐνοοῦν τὴν ἐνολοποίησίν των. Οὕτω κατὰ τὴν προσθήκην βρωμίου σχηματίζονται βρωμονιτροπαραφίνα.

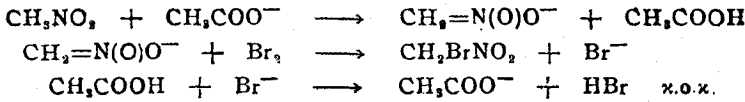


Εἰς ὄξινα διαλύματα ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι πρώτης τάξεως ὡς πρὸς τὴν νιτροπαραφίνην, ἐνῶ ἡ ταχύτης τῆς ἀλογονώσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀλογόνου. Εἶναι φανερόν, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἐνδομοριακὴν μεταβολὴν τοῦ νιτρομεθανίου.

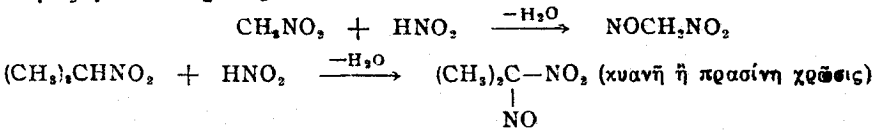


Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἐπίσης ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τῶν

H<sup>+</sup>, δηλαδή ἡ ἐλογόνωσις δὲν καταλύεται ἀπὸ H<sup>+</sup>. Τουναντίον βάσεις (σελ. 66) π.χ. OH<sup>-</sup> ἢ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> κλπ., ἐπιταχύνουν σημαντικῶς τὴν ἀντιδρασίαν.



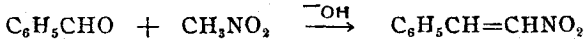
Νιτρῶδες δξὺν δίδει μὲ πρωτοταγεῖς νιτροπαραφίνας *νιτρολικὰ δξέα*, μὲ δευτεροταγεῖς *ψευδονιτρολάς* :



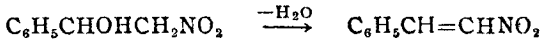
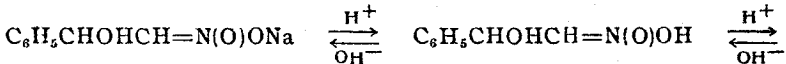
Τὸ μεθυλονιτρολικὸν δξὺν εἶναι τὸ ἐνδιάμεσον προϊόν κατὰ τὸν σχηματισμὸν κροτικού δξέος ἀπὸ αἰθανόλην καὶ νιτρικὸν δξὺν (σελ. 142). Πρὸς ἅλας τοῦ κροτικού δξέος διασπᾶται ἐπίσης τὸ μετὰ ὑδραργύρου ἅλας τῆς ταυτομεροῦς μορφῆς τοῦ νιτρομεθανίου



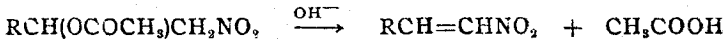
Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλδεϋδῶν ἐπὶ πρωτοταγῶν νιτροπαραφινῶν σχηματίζονται ὑπὸ ἀποβολῆν ὕδατος ἀκόρεστοι ἐνώσεις :



Ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν σχηματίζεται τὸ ἅλας C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHCH=N(O)ONa, τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν δξίνισιν μὲ ἰσχυρὰ δξέα δίδει φαινυλονιτροαιθυλένιον :



Ἐνίοτε ἡ ἀπόσπασις τοῦ ὕδατος δὲν χωρεῖ αὐτομάτως ἀμα τῇ προσθήκῃ τοῦ δξέος. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ σχηματιζομένη νιτροαλκοόλη ἀκετυλοῦται, ὃ δὲ ὄξινος ἐστὴρ θερμαίνεται μὲ ἀραιὸν ἄλκαλι.



Γενικῶς αἱ πρωτοταγεῖς ἢ δευτεροταγεῖς νιτροπαραφίνας ἔχουν, ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἰκανότητά των πρὸς ὠρισμένας ἀντιδράσεις (παράβαλε ἀνωτέρω), ὁμοιότητα μὲ τὰς κετόνας. Εἶναι φανερόν, ὅτι αἱ τριτοταγεῖς νιτροπαραφίνας ὡς μὴ δυνάμεναι νὰ ἐνολοποιηθοῦν δὲν δίδουν καμμίαν τῶν ἄνω ἀντιδράσεων.

## 2. Ἀρωματικαὶ νιτροενώσεις

Αἱ ἀρωματικαὶ νιτροενώσεις παρασκευάζονται σχεδὸν πάντοτε καὶ εἰς καλὴν ἀπόδοσιν δι' ἀπ' εὐθείας νιτρώσεως τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων ἢ τῶν παραγῶγων αὐτῶν.



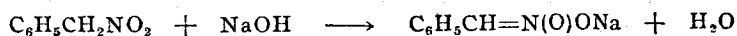
Ἀναλόγως τῆς ἀπαιτουμένης θερμοκρασίας, συγκεντρώσεως τοῦ νιτρικοῦ δξέος,



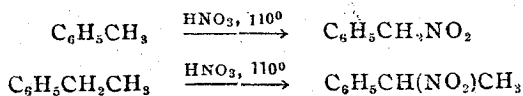
ἢ ἐπὶ πλεόν προσθήκης ἀφυδατικοῦ μέσου, μία νίτρωσις λέγεται, ὅτι προχωρεῖ εὐκόλως, σχετικῶς εὐκόλως, ἢ δυσκόλως. Πολλαὶ νιτρώσεις διενεργοῦνται μὲ ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ, ἄλλαι μὲ πυκνὸν (εἶδ. β. 1,42) ἢ μὲ ἀμιζὸν (εἶδ. 1,52). Ἡ νίτρωσις συνοδεύεται ἀπὸ σχηματισμὸν ὕδατος, πρὸς ἀντιστάθμισιν δὲ τῆς προκαλουμένης ἀραιώσεως τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος προστίθεται πολλάκις πυκνὸν ἢ ἀμιζὸν θεικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον δεσμεύει τὸ ὕδωρ. Οὕτω μίγμα πυκνοῦ νιτρικοῦ καὶ θεικοῦ ὀξέος ἀποτελεῖ τὸ πλεόν σύνηθες μέσον νιτρώσεως. Ὅταν ἡ νίτρωσις διεξάγεται ἐντὸς θεικοῦ ὀξέος, προστίθεται πολλάκις ἀντὶ νιτρικοῦ ὀξέος νιτρικὸν κάλιον ἢ νάτριον. Πολλαὶ νιτρώσεις διεξάγονται ἐντὸς ὀξεικοῦ ὀξέος ἢ ἀνυδρίτου αὐτοῦ, ὅποτε τὸ δρῶν μέσον νιτρώσεως εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν περίπτωσηιν ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν μικτὸν ἀνυδρίτην  $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ . Μετὰ τὴν νίτρωσιν προστίθεται τὸ μίγμα εἰς παγωμένον ὕδωρ, ὅποτε ἀποβάλλονται αἱ συνήθως εἰς τὸ ὕδωρ δυσδιάλυτοι νιτροενώσεις.

*Ἡ νίτρωσις καθὼς καὶ ἡ ἀλογόνωσις ἀρωματικῶν πυρηνῶν δὲν εἶναι ἀντιστρεπταὶ (ἀμφίδρομοι) ἀντιδράσεις.* Αἱ σχηματιζόμεναι νιτροενώσεις δὲν ὑδρολύονται πρὸς ὑδρογονάνθρακα καὶ νιτρικὸν ὀξύ.

Ὡς ἐκ τῆς συνιάξεως τῶν αἱ ἀρωματικαὶ νιτροενώσεις εἶναι τριτοταγεῖς καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δίδουν μὲ βάσεις ἅλατα, οὔτε ἀντιδρῶν μὲ νιτρώδες ὀξύ κλπ. Ὅταν ὅμως ἡ νιτρομάς εὐρίσκειται εἰς τὴν πλευρικήν ἄλυσσον, τότε εἶναι δυνατὴ ἡ ὑπαρξίς πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν νιτροενώσεων.

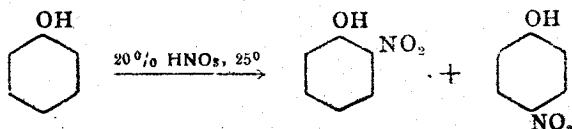


Τοιαῦται νιτροενώσεις παρασκευάζονται διὰ θερμάνσεως ὁμολόγων τοῦ βενζολίου μὲ πολὺ ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ (εἶδ. β. 1,07) ἐντὸς κλειστῶν δοχείων.

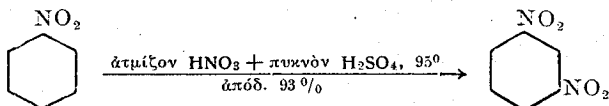


### 3. Κανόνες ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως

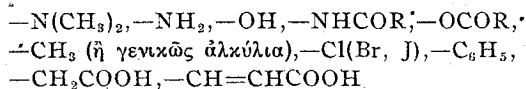
*Γενικῶς ὅλαι αἱ ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων (νίτρωσις, ἀλογόνωσις, σουλφωσις, ἀλκυλλωσις) ἐπηρεάζονται εἰς μεγάλον βαθμὸν ἀπὸ τὴν σύνταξιν τῶν ὑποκαταστῶν, οἱ ὁποῖοι προϋπάρχουν εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρηνά. Οἱ ὑπάρχοντες ὑποκαταστάται καθορίζουν τόσον τὴν θέσιν, τὴν ὁποίαν καταλαμβάνει ὁ νέος ὑποκαταστάτης, ὅσον καὶ τὴν εὐκολίαν, μετὰ τῆς ὁποίας γίνεται ἡ νέα αὕτη ἀντικατάστασις. Οὕτως ἡ φαινόλη νιτροῦται εὐχερῶς δι' ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος εἰς συνήθη θερμοκρασίαν σχηματιζόμενον μίγματος ο- καὶ p-ισομερῶν*



ἐνῶ νιτροβενζόλιον νιτροῦται μόνον ὑπὸ πλέον δραστικᾶς συνθήκας τοῦ νέου ὑποκαταστάτου καταλαμβάνοντος m- θέσιν

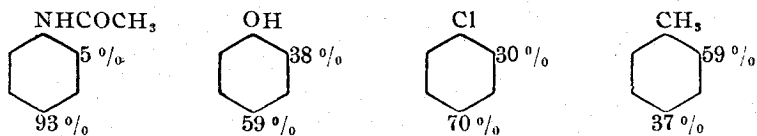


Ἐποκαταστᾶται, εἰς τοὺς ὁποίους τὸ ἄτομον τὸ συνδεόμενον μὲ τὸν πυρῆνα εἶναι κεκορεσμένον ἢ ἀσθενῶς ἀκόρεστον,



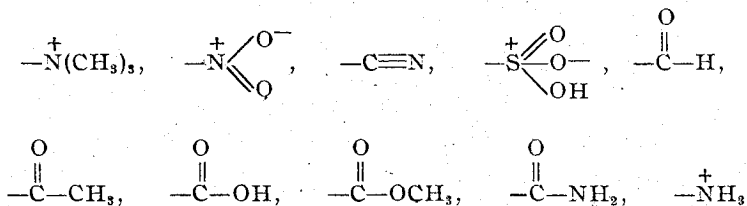
κατευθύνουν τὸν νέον ὑποκαταστάτην κυρίως εἰς θέσιν o- καὶ p- (**ὑποκαταστᾶται πρώτης τάξεως**). Ἡ σχετικὴ ποσότης τῶν o- καὶ p-ἰσομερῶν κυμαίνεται μεταξὺ εὐρέων ὁρίων. Ἐξαιρουμένης τῆς περιπτώσεως τοῦ τολουολίου ὑπερτερεῖ πάντοτε τὸ p-ἰσομερές.

#### Νίτρωσις



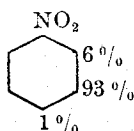
Ὡς ὑποπροϊόντα σχηματίζονται ἴσῃ m-ἰσομερῶν.

Οἱ ὑποκαταστᾶται, οἱ ὁποῖοι κατευθύνουν τὸν νέον ὑποκαταστάτην εἰς θέσιν m- (**ὑποκαταστᾶται δευτέρας τάξεως**), εἶναι κατὰ σειρὰν «κατευθυντηρίου ἰκανότητος» οἱ ἑξῆς :



Εἰς τὰς ομάδας αὐτὰς τὸ ἄτομον τὸ συνδεόμενον μὲ τὸν πυρῆνα εἶναι θετικῶς φορτισμένον ἢ ἰσχυρῶς ἀκόρεστον. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς σχηματίζονται ὡς ὑποπροϊόντα ἴσῃ o- καὶ p-ἰσομερῶν

#### Νίτρωσις



ΠΙΝΑΞ 27.

ΚΑΤΕΥΘΥΝΤΗΡΙΟΣ ΙΚΑΝΟΤΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

(— σημαίνει, ότι δέν έχει παρατηρηθῆ m- αντικατάστασις)

Υποκαταστάται πρώτης τάξεως		Υποκαταστάται δευτέρας τάξεως		Διάφοροι υποκαταστάται	
Υποκαταστάται	%m-	Υποκαταστάται	%m-	Υποκαταστάται	%m-
NH <sub>2</sub>	—	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	CH <sub>2</sub> Cl	4
NHCOCH <sub>3</sub>	2	<sup>+</sup> As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	98	CHCl <sub>2</sub>	34
N(COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	NO <sub>2</sub>	93	CCl <sub>3</sub>	64
OH	3	CN	80	C(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	57
OCH <sub>3</sub>	—	COOH	82	CH <sub>2</sub> Br	7
CH <sub>3</sub>	4	COOCH <sub>3</sub>	73	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	50
Cl(Br, J)	—	CHO	79	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	SO <sub>3</sub> H	72	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> NH <sub>2</sub>	49
CH <sub>2</sub> COOH	—	COCl	90	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	88
CH <sub>2</sub> CN	—	CONH <sub>2</sub>	69	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19
CH=CHCOOH	—	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5
CH=CHNO <sub>2</sub>	—	COCH <sub>3</sub>	55	CH <sub>2</sub> F	17
N=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	<sup>+</sup> NH <sub>2</sub>	47	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3

Ὁ ἀνωτέρω πίναξ δίδει τὸ ποσοστὸν τοῦ m-διπαραγώγου εἰς τὸ ὀλικὸν μίγμα τῶν προϊόντων τῆς νιτρόσεως. Τὸ ὑπόλοιπον ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα o- καὶ p-ίσομερῶν.

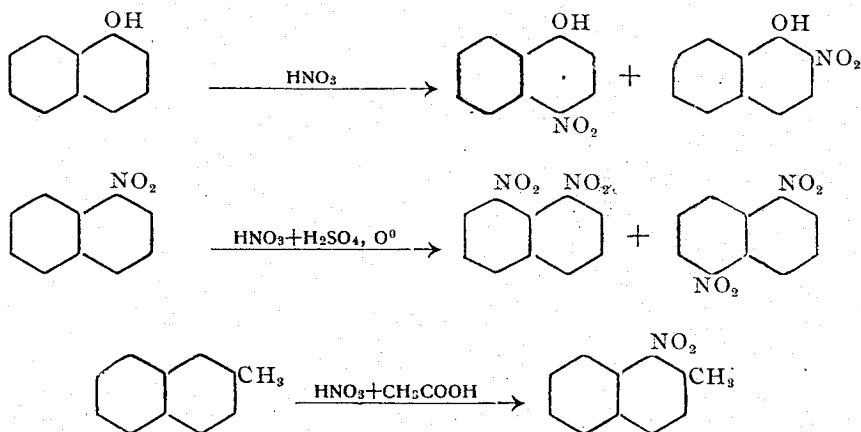
Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πίνακος 27 ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ εἰσαγωγή ἑνὸς ὀλεφινικοῦ δεσμοῦ εἰς τὴν ἀλειφατικήν ἄλυσσον δέν εἶναι ἱκανή ν' ἀλλάξῃ τὸν «κατευθυντήριον» χαρακτήρα τῆς ἀλκυλομάδος. Ἐπίσης ἡ φαινυλομάς δέν εἶναι ἀρκετὰ ἀκόρεστος, ὥστε νὰ κατευθύνῃ τὸν νέον υποκαταστάτην εἰς θέσιν m-. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς τρίτης στήλης τοῦ ἄνω πίνακος προκύπτει περαιτέρω, ὅτι ἡ μεθυλομάς διὰ προσοδευτικῆς εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὴν ἀτόμων ἀλογόνου μετατρέπεται βαθμιαίως εἰς ὁμάδα δευτέρας τάξεως. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει κατὰ τὴν εἰσαγωγὴν νιτρομάδος εἰς τὴν πλευρικήν ἄλυσσον. Ἐπειδὴ ἡ ἐπίδρασις τῆς νιτρομάδος εἶναι πολὺ ἰσχυρά, ἡ ὁμάς —CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> κατευθύνει τὸν νέον υποκαταστάτην κατὰ 50% εἰς m-θέσιν.

*Ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχει τὸ γεγονός, ὅτι οἱ υποκαταστάται πρώτης τάξεως ἐξαιρουμένων τῶν ἀλογόνων διευκολύνουν τὴν εἴσοδον τοῦ νέου υποκαταστάτου εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρῆνα, ἐνῶ ἀντιστρόφως οἱ ὑποκα-*

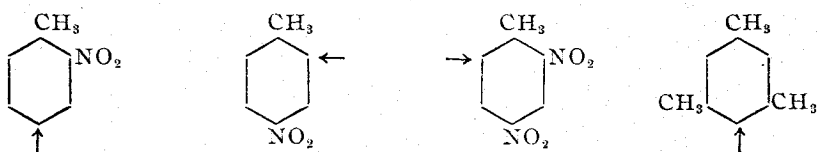
**τασιάται δευτέρας τάξεως δυσχεραίνουν ταύτην.** Τολουόλιον νιτροῦται π.χ. δέκα τέσσαρας φορές ταχύτερον τοῦ βενζολίου. Ἀντιστρόφως, ἡ εἰσαγωγή δευτέρας καὶ τρίτης νιτρομάδος εἰς τὸν βενζολικὸν πυρῆνα συναντᾷ αὐξάνουσαν δυσκολίαν καὶ δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ μόνον ὑπὸ πλέον δραστικῆς συνθήκας νιτρώσεως. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν νίτρωσιν τοῦ βενζολίου ὑπὸ συνήθεις συνθήκας νιτρώσεως σχηματίζεται μονονιτροβενζόλιον εἰς πολὺ καλὴν ἀπόδοσιν καὶ πρακτικῶς ἐλεύθερον ἀπὸ πολυνιτροβενζόλια.

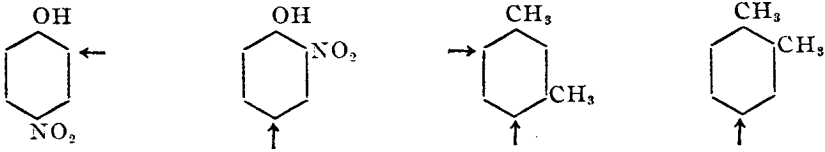
Ἡ πορεία τῆς ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς σχετικῆς ταχύτητος τῶν ἀλληλοσυναγωνιζομένων ἀντιδράσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐκ τῆς ὑπάρξεως στερεοχημικῆς παρεμποδίσεως. Τοῦτο ἰσχύει κυρίως εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἐκείνας, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν μίγματος ο- καὶ p-ἰσομερῶν. Οὕτω, ἐνῶ ἡ σχέσις μεταξὺ ο- καὶ p-ἀντικαταστάσεως κατὰ τὴν νίτρωσιν τοῦ τολουολίου εἶναι 59:37, τὸ τριτοταγὲς βουτυλοβενζόλιον,  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_5$ , δίδει κατὰ τὴν νίτρωσιν σχεδὸν ἀποκλειστικῶς p-ἰσομερές.

Εἰς τὰς περιπτώσεις πολυπυρηνικῶν ἐνώσεων (διφαινύλιον, ναφθαλίνη κλπ.), αἱ ὁποῖαι φέρουν ὑποκαταστάτας πρώτης τάξεως, ὁ νέος ὑποκαταστάτης λαμβάνει θέσιν ο- καὶ p- ἐντὸς τοῦ αὐτοῦ πυρῆνος. Ὑποκαταστάται δευτέρας τάξεως κατευθύνουν τὸν νέον ὑποκαταστάτην εἰς τὸν γειτονικὸν πυρῆνα



Ἐὰν ἡ ἀρωματικὴ ἐνωσις περιέχῃ περισσοτέρους τοῦ ἐνὸς ὑποκαταστάτας, τότε δύναται οὗτοι ἀναλόγως τῆς θέσεώς των εἰς τὸν πυρῆνα καὶ τῆς φύσεώς των νὰ ἐξασκήσουν ἢ ἀνταγωνιστικὴν ἢ ἀλληλοεπισημομένην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς πορείας τῆς εἰσόδου νέου ὑποκαταστάτου. Εἰς τὰς κατωτέρω π.χ. ἐνώσεις ὁ νέος ὑποκαταστάτης λαμβάνει κυρίως τὴν ὑπὸ τῶν βελῶν καθοριζομένην θέσιν





#### 4. Κινητική άρωματικής ύποκαταστάσεως

Ἡ μελέτη τῆς ταχύτητος τῆς ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων διαφόρων ἀρωματικῶν ἐνώσεων ἀποφέρει πολλάκις χρήσιμα συμπεράσματα θεωρητικῆς καὶ πρακτικῆς φύσεως.

Ἐλέχθη ἀνωτέρω, ὅτι ἡ παρουσία ἀλογόνου εἰς τὸν βενζολικὸν πυρῆνα δυσχεραίνει τὴν εἰσοδὸν νέου ὑποκαταστάτου. Αἱ ταχύτητες νιτρώσεως τῶν ἀλογονοβενζολίων ἐν σχέσει πρὸς τὴν βενζολίου, ἡ ὁποία λαμβάνεται ὡς μονάς, ἔχουν ὡς ἑξῆς :

$C_6H_6$	$C_6H_5Cl$	$C_6H_5Br$	$C_6H_5J$	$C_6H_5F$
1	0,033	0,030	0,18	0,15

Εὐρέθη περαιτέρω, ὅτι ἡ τιμὴ τῶν σχέσεων

$$\frac{k_{C_6H_5Cl}}{k_{C_6H_6}} \quad \text{καὶ} \quad \frac{k_{C_6H_5Br}}{k_{C_6H_6}}$$

αὐξανόμενης τῆς θερμοκρασίας (σελ. 51) αὐξάνει πολὺ περισσότερον τῆς ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας μετρομένης σχέσεως

$$\frac{k_{C_6H_5F}}{k_{C_6H_6}}$$

ἦτοι ἡ σταθερὰ  $k$  τῆς νιτρώσεως τοῦ  $C_6H_5Cl$  καὶ τοῦ  $C_6H_5Br$  ἐξαρτᾶται πολὺν περισσότερον ἐκ τῆς θερμοκρασίας παρὰ ἡ τοῦ  $C_6H_5F$ . Ἡ μικρὰ ταχύτης νιτρώσεως τοῦ  $C_6H_5Cl$  καὶ  $C_6H_5Br$  ἐν σχέσει πρὸς τὴν τοῦ  $C_6H_5F$  ὀφείλεται, ὡς εὑρέθη, εἰς τὸ γεγονός, ὅτι διὰ τὴν νίτρωσιν τῶν δύο πρώτων ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως ( $\Delta Q_s$ , σελ. 52). Ὡς ἐκ τούτου τὰ  $C_6H_5Cl$  καὶ  $C_6H_5Br$  νιτροῦνται εἰς σχετικῶς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ  $C_6H_5F$ , διὰ τὴν νίτρωσιν τοῦ ὁποίου ἀπαιτεῖται μικροτέρα ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως καὶ συνεπῶς χαμηλοτέρα θερμοκρασία.

Ἐπὶ τῇ βάσει κινητικῶν δεδομένων δύνανται ἐπίσης νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ ἀποδόσεις εἰς ο-, m- καὶ p- διπαράγωγα κατὰ τὴν εἰσαγωγὴν νέου ὑποκαταστάτου, π.χ. νιτρομάδος, εἰς παράγωγον τοῦ βενζολίου  $C_6H_5X$  ( $X =$  εἰς ὑποκαταστάτης).

Ἔστωσαν π.χ. αἱ σταθεραὶ τῶν ταχυτήτων τῶν τριῶν παραπλεύρων ἀντιδράσεων, κατὰ τὰς ὁποίας σχηματίζονται ο-, m-, καὶ p- παράγωγα,  $k_o$ ,  $k_m$ ,  $k_p$ . Ἐπειδὴ ὑπάρχουν ἀνά δύο ο- καὶ m- θέσεις, μία ὁμως p- θέσις, αἱ ἀντίστοιχοι ταχύτητες θὰ εἶναι

$$\tau_o = 2k_o C_{C_6H_5X} C_{HNO_3}$$

$$\tau_m = 2k_m C_{C_6H_5X} C_{HNO_3}$$

$$\tau_p = k_p C_{C_6H_5X} C_{HNO_3}$$

Είναι φανερόν, ότι η σχέσις μεταξύ τῶν ἀποδόσεων τῶν ο-, m-, p- διαπαγωγῶν θὰ εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὰς σχέσεις τῶν ἀντιστοίχων σταθερῶν τῆς ταχύτητος

$$2k_o / 2k_m / k_p$$

Παριστῶντες τὰς ἀντιστοίχους σταθερὰς  $AQ_e$  καὶ  $s$ , ἐκ τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται κυρίως ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως (σελ. 51), διὰ τῶν συμβόλων  $q_o$ ,  $q_m$ ,  $q_p$  καὶ  $s_o$ ,  $s_m$ ,  $s_p$  καὶ ἐφαρμόζοντες τὴν σχέσιν 32 (σελ. 53) λαμβάνομεν τὰς κάτωθι ἐξισώσεις :

$$\frac{d \ln k_o}{dT} - \frac{d \ln k_m}{dT} = \frac{d \ln(k_o / k_m)}{dT} = \frac{q_o - q_m}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_m}{dT} - \frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{d \ln(k_m / k_p)}{dT} = \frac{q_m - q_p}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_o}{dT} - \frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{d \ln(k_o / k_p)}{dT} = \frac{q_o - q_p}{RT^2}$$

Δι' ὀλοκληρώσεως τῶν ἄνω σχέσεων (σελ. 52) καταλήγομεν εἰς τὰς ἐξῆς ἐξισώσεις :

$$\ln \frac{k_o}{k_m} = \frac{q_m - q_o}{RT} + \ln s_o - \ln s_m \quad (\text{σταθερὰ ὀλοκληρώσεως})$$

$$\ln \frac{k_m}{k_p} = \frac{q_p - q_m}{RT} + \ln s_m - \ln s_p \quad ( \gg \gg )$$

$$\ln \frac{k_o}{k_p} = \frac{q_p - q_o}{RT} + \ln s_o - \ln s_p \quad ( \gg \gg )$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τοῦ σχηματισμοῦ διαπαγωγῶν εὐρέθη, ὅτι πρακτικῶς  $s_o = s_m = s_p$ . Ὡς ἐκ τούτου αἱ τελευταῖαι σχέσεις ἀπλοποιοῦνται ὡς ἐξῆς :

$$RT \ln \frac{k_o}{k_m} = q_m - q_o$$

$$RT \ln \frac{k_m}{k_p} = q_p - q_m$$

$$RT \ln \frac{k_o}{k_p} = q_p - q_o$$

**ἦτοι ἡ ταχύτης, μετὰ τῆς ὁποίας ἀντικαθίσταται ἐν πυρηνικὸν ὕδρογονον, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐκάστοτε ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως.** Ἐκ τῶν ἄνω σχέσεων προκύπτει, ὅτι ἡ διαφορὰ μεταξύ τῶν ἐνεργειῶν ἐνεργοποιήσεως δύο ἀντιδράσεων δίδει τὴν σχέσιν τῶν ταχυτήτων τῶν δύο τούτων ἀντιδράσεων. Συνεπῶς μὲ τὴν βοήθειαν τῶν ἀνωτέρω τύπων δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἀπόδοσις εἰς ο-, m- καὶ p- ἰσομερῆ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐκ τῶν κάτωθι ἀναφερομένων ἀποτελεσμάτων προκύπτει, ὅτι αἱ πειραματικῶς εὐρεθεῖσαι ἀποδόσεις συμπίπτουν μὲ τὰς θεωρητικῶς ὑπολογισθεῖσας.

Νίτρωσις  $C_6H_5Cl$ ,  $q_o - q_p = 825$

-30° %	εύρ. 26,9 ο-	ύπολ. 26,6 ο-
»	» 73,1 p-	» 73,4 p-
0°	» 30,1 ο-	» 30,4 ο-
»	» 69,9 p-	» 69,9 p-

Νίτρωσις  $C_6H_5Br$ ,  $q_o - q_p = 647$

-30° %	εύρ. 34,4 ο-	ύπολ. 34,3 ο-
»	» 65,6 p-	» 65,7 p-
0°	» 37,7 ο-	» 37,7 ο-
»	» 62,3 p-	» 62,3 p-

Νίτρωσις  $C_6H_5CH_3$ ,  $q_o - q_p = 135$ ,  $q_m - q_o = 1490$

-30° %	εύρ. 39,3 p-	ύπολ. 38,7 p-
»	» 57,2 ο-	» 58,6 ο-
»	» 3,5 m-	» 2,7 m-
0°	» 38,1 p-	» 37,6 p-
»	» 58,0 ο-	» 58,6 ο-
»	» 3,9 m-	» 3,8 m-
30°	» 36,8 p-	» 36,6 p-
»	» 58,8 ο-	» 58,5 ο-
»	» 4,4 m-	» 4,9 m-

Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα ἐπιβεβαιοῦν τὸν γνωστὸν κανόνα, ὅτι ἡ ποσότης τοῦ εἰς μικροτέραν ἀναλογίαν σχηματιζομένου ἰσομεροῦς διαπαραγώγου αὐξάνει αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας. Ὡς ἐκ τούτου πρὸς περιορισμὸν «παραπροϊόντων» ἡ ἀντίδρασις τῆς ἀντικαταστάσεως, π.χ. ἡ νίτρωσις, δεόν νὰ γίνεται εἰς τὴν πλέον δυνατὴν χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Ἡ φαινομενικὴ ἀσυμφωνία εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ο- καὶ p- νιτροτολουολίου ἐξηγεῖται πλήρως. Ὡς γνωστόν, ὑπάρχουν δύο ο- θέσεις καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ ο- νιτροτολουόλιον σχηματίζεται εἰς μεγαλυτέραν ποσότητα, ἂν καὶ ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ p- ἰσομεροῦς εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα. Εἰς τοὺς -30° π.χ.

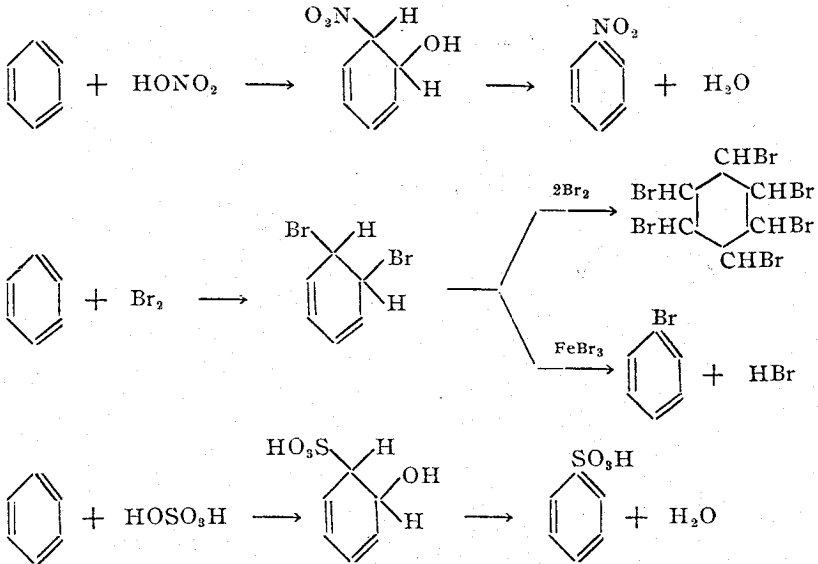
$$2 k_o / k_p = 57,2 / 39,3 \quad \text{καὶ} \quad k_o / k_p = 28,6 / 39,3$$

Ἡ εἰσαγωγή καὶ τρίτου ὑποκαταστάτου εἰς τὸν βενζολικὸν πυρῆνα περιπλέκει τὸ ἀνωτέρω πρόβλημα ἰδίως κατὰ τοῦτο, ὅτι αἱ ἀντίστοιχοι σταθεραὶ s, ἐκ τῶν ὁποίων ἐπίσης ἐξαρτῶνται αἱ σταθεραὶ τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ τῶν διαφόρων τριπαραγῶγων, διαφέρουν σημαντικῶς ἀπ' ἀλλήλων.

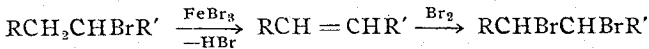
### 5. Μηχανισμὸς ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως

Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων δι' ἄλλων στοιχείων ἢ ομάδων (ἀλογόνωσις, νίτρωσις, ἀλκυλίωσις, εἰσαγωγή RCO-) ἀποτελεῖ ἐν ἀπὸ τὰ πλέον πολὺπλοκα προβλήματα τῆς Ὄργανικῆς Χημείας. Πα-

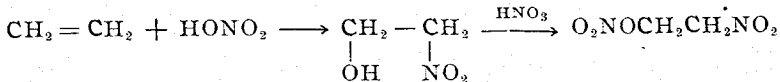
λαιότερον ἐνομίζετο, ὅτι κατ' ἀρχὰς λαμβάνει χώραν προσθήκη καὶ σχηματισμὸς παραγῶγων τοῦ κυκλοεξαδιενίου, τὰ ὅποια ἀκολούθως μετατρέπονται εἰς παράγωγα τοῦ βενζολίου



Ἡ ἀποψις αὕτη ἐβασίζετο εἰς ἀναλογίας ἐκ τῆς ἀλειφατικῆς χημείας. Οὕτω κατὰ τὴν βρωμίωσιν ἀλκυλαλογονιδίων τινῶν παρουσία  $\text{FeBr}_3$ , ὡς καταλύτου τὸ δεύτερον ἀλογόνον εἰσέρχεται εἰς γειτονικὴν πρὸς τὸ πρῶτον θέσιν. Ὡς ἐκ τούτου ὁ πιθανότερος μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως ἐθεωροῦτο ὁ ἑξῆς :



ἦτοι ὁ  $\text{FeBr}_3$  καταλύει τὴν ἀπόσπασιν ὑδραλογόνου. Ἀφ' ἑτέρου ὁ σχηματισμὸς τῶν μικρῶν ποσοτήτων ἐστέρος τῆς νιτροαιθανόλης κατὰ τὴν νίτρωσιν τοῦ αἰθυλενίου μὲ νιτρικὸν καὶ ἀτμίζον θεικὸν ὀξὺν (σελ. 222) ἀπεδίδeto εἰς ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν νιτροαιθανόλης, ἡ ὁποία ἀκολούθως ἐστεροποιεῖται :

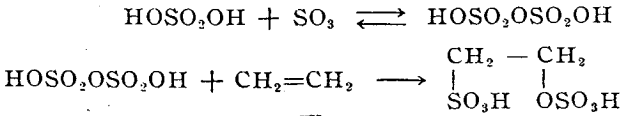


Εἶναι ὅμως γνωστὸν, ὅτι θεικὸν καὶ νιτρικὸν ὀξὺ προστίθενται συνήθως εἰς διπλοὺς δεσμοὺς ὄχι κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον ὑπὸ μορφὴν  $\text{HO}-\text{SO}_3\text{H}$  καὶ  $\text{HO}-\text{NO}_2$ , ἀλλὰ ὡς  $\text{H}-\text{OSO}_3\text{H}$  καὶ  $\text{H}-\text{ONO}_2$  (σχηματισμὸς ἐστέρων). Ὡς ἐκ τούτου ἡ τελευταία ὡς ἄνω ἀντίδρασις ἐξηγεῖται καλλίτερον ὡς ἑξῆς. Ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω πειραματικὰς συνθήκας σχηματίζεται μικτὸς ἀνυδρίτης  $\text{O}_2\text{N}-\text{OSO}_3\text{H}$ , ὁ ὁποῖος προστίθεται εἰς τὸν αἰθυλενικὸν δεσμὸν. Ἀκολούθως εἰς τὴν προκύπτουσαν ἔνωσιν ἡ ὁμάς  $-\text{SO}_3\text{H}$  ἀντικαθίσταται ὑπὸ  $-\text{NO}_2$ .

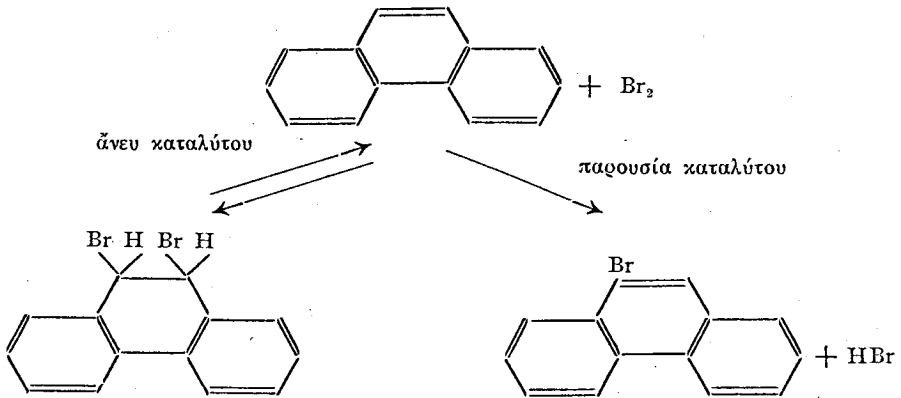




Ἀναλόγως ἐξηγείται ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἐστέρος τοῦ β-δξυαιθανοσουλφονικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀμιζζόντος θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ αἰθυλενίου



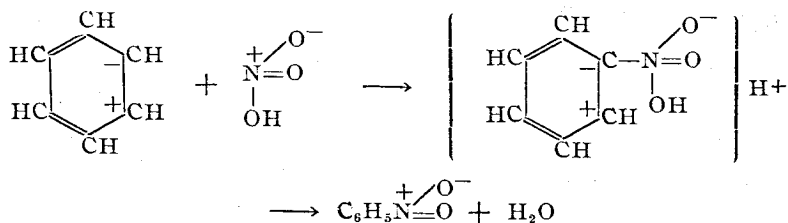
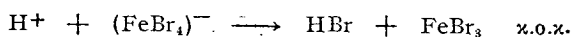
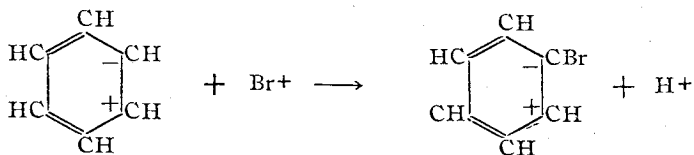
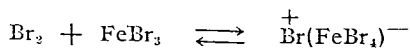
Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ὑποκαταστάσεως τοῦ βενζολίου δὲν ἔχουν ἀπομονωθῆ ἑνδιάμεσα προϊόντα, π. χ. παράγωγα τοῦ κυκλοεξαδιενίου, οὔτε ὑπάρχουν ἐνδείξεις περὶ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὅμως βρωμίου ἐπὶ φαινανθρενίου ἐντὸς ἀδρανῶν ἀνύδρων διαλυτικῶν μέσων καὶ ἐν ψυχρῶ λαμβάνεται κρυσταλλικὸν 9,10-διβρωμίδιον, τὸ ὁποῖον παρουσίᾳ καταλυτῶν, ὡς ὁ  $\text{FeBr}_3$ , μετατρέπεται ὑπὸ ἀποβολῆν ὑδροβρωμίου εἰς 9-βρωμοφαινανθρένιον. Ἡ ἀκριβὴς ὅμως μελέτη τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς ἰσορροπίας καὶ Κινητικῆς ἀπέδειξεν, ὅτι ὁ σχηματισμὸς τοῦ διβρωμιδίου εἶναι μία τυπικὴ ἀμφιδρομὸς ἀντίδρασις καὶ ὅτι τὸ διβρωμίδιον δὲν μετροτρέπεται ἀπ' εὐθείας εἰς 9-βρωμοφαινανθρένιον ἀλλὰ λόγῳ τοῦ ἀμφιδρομοῦ τῆς ἄνω ἀντιδράσεως διασπᾶται εἰς φαινανθρένιον καὶ βρώμιον, τὰ ὁποῖα ἀκολουθῶς παρουσίᾳ τοῦ καταλύτου ἀρχίζουσαν μίαν νέαν ἀντίδρασιν, δηλαδὴ τὴν ἀπ' εὐθείας ἀντικατάστασιν πυρηνικοῦ ὑδρογόνου.



Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω προκύπτει, ὅτι ἡ προσθήκη εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν δὲν ἀποτελεῖ ἀναγκαίαν προϋπόθεσιν διὰ τὴν ἀντικατάστασιν πυρηνικῶν ὑδρογόνων.

Συμφώνως μὲ τὰς νεωτέρας ἀντιλήψεις τῆς ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ σθένους καὶ τῆς ἐννοίας τῆς μεσομερείας κατὰ τὴν ἀρωματικὴν ὑποκατάστασιν ἐν θεικὸν ἰὸν ἢ ἰσοδύναμος θεικῶς φορτισμένη ρίζα ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ πύρηνου μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀπ' εὐθείας ἀντικατάστασιν πυρηνικοῦ ὑδρογόνου. Ὡς προηγουμένως ἐλέχθη (σελ. 167), οἱ δεσμοὶ οἱ συνδέοντες τὰ ἄτομα ἄνθρακος τοῦ βενζολικοῦ πύρηνου λόγῳ μετατοπίσεως τῶν ἠλεκτρονίων σθένους ἀποτελοῦν μίαν ἐνδιάμεσον κατάστασιν μεταξὺ ἀπλοῦ καὶ διπλοῦ δεσμοῦ

μέ αποτέλεσμα τήν ἐμφάνισιν καί ἐναλλασσομένων θετικῶν καί ἀρνητικῶν πόλων. Αἱ ἀντιδράσεις τῆς ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως λαμβάνουν χώραν ἐντός μέσων εὐνοοούντων τόν ἰονισμόν π.χ. ἐντός  $H_2SO_4$ , ἢ παρουσίᾳ καταλυτῶν, οἱ ὁποῖοι προκαλοῦν τόν σχηματισμόν ἐνδιαμέσων προϊόντων ἰοντικῆς φύσεως (Lapworth, Robinson, Ingold). Οὕτω ἡ ἀλογόνωσις, ἡ νίτρωσις κ.λ.π. θεωροῦνται ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νέων τούτων ἀντιλήψεων, ὅτι χωροῦν ὡς ἑξῆς:



Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὰ συγγράμματα Ὁργανικῆς Χημείας ὡς καί εἰς εἰδικὰς μονογραφίας, εἰς τὰς ὁποίας ἐπὶ τῇ βάσει τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω ἀντιλήψεων δίδεται ἐπίσης μία φυσικὴ ἐξήγησις διὰ τὴν κατευθυντήριον ἰκανότητα τῶν διαφόρων ὑποκαταστατῶν τοῦ βενζολίου.