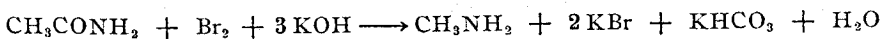


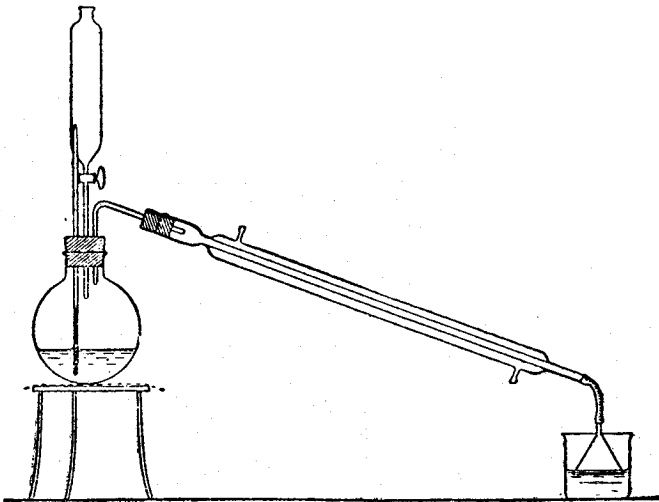
## VIII. ΑΜΙΝΑΙ. ΑΝΑΓΩΓΗ ΝΙΤΡΟΕΝΩΣΕΩΝ

### A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

#### 1. Ἀντίδρασις Hofmann. Μεθυλαμίνη $\text{CH}_3\text{NH}_2$



Εἰς κωνικὴν φιάλην 250 ccm φέρονται 12 gr. ἀκεταμιδίου καὶ 32,5 gr. (10,8 ccml) βρωμίου ὑπὸ ψύξιν δι' ὕδατος καὶ ὄχι διὰ πάγου, καθ' ὅσον τότε ἀποβάλλεται κρυσταλλικὸν βρωμοακεταμίδιον,  $\text{CH}_3\text{CONHBr}$ , δυσκόλως ἀναδιαλυόμενον. Ἀκολούθως προστίθεται ὑπὸ ἀνακίνησιν διάλυμα 10% KOH μέχρις ὅτου τὸ μίγμα γίνῃ ἐλαφρῶς κίτρινον (περίπου 100 ccml). Ἐν τῷ μεταξύ τίθεται διάλυμα 26 gr. KOH εἰς 60 ccml ὕδατος ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης ἢ ὁποία φέρει σταγονομετρικὸν χωνίον καὶ συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος συνδέεται μὲ τὴν βοήθειαν μικροῦ τεμαχίου σωλῆνος ἕξ ἐλαστικοῦ μὲ μικρὸν χωνίον ἀνεστραμένον, τὰ χεῖλη τοῦ ὁποίου μόλις εἰσέρχονται εἰς



Σχῆμα 53.

διάλυμα 4n - HCl εὐρισκόμενον ἐντὸς ποτηρίου (σχῆμα 53). Ἡ σφαιρική φιάλη θερμαίνεται ἐλαφρῶς μέχρις 60-70°. Τότε διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ

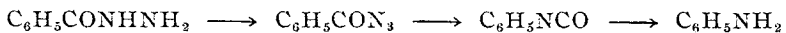
χωνίου αφίνεται να εκρέη άργά τὸ ἤδη έτοιμασθὲν ἀλκαλικὸν διάλυμα τοῦ βρωμοακεταμίου. Κατὰ τὴν προσθήκην ἡ θερμοκρασία πρέπει νὰ διατηρεῖται σταθερὰ περὶ τοὺς 70°. Ἀφοῦ προστεθῆ ὄλον τὸ βρωμοακεταμίδιον, ἡ φιάλη θερμαίνεται ἀκόμη ἐπὶ 10' εἰς τοὺς 70° καὶ κατόπιν μέχρις ἡπίου βρασμοῦ. Οἱ ἀτμοὶ τῆς παραγομένης μεθυλαμίνης ἀπορροφῶνται καὶ δεσμεύονται ὑπὸ τοῦ διαλύματος τοῦ ὑποδοχέως. Ὁ βρασμὸς διατηρεῖται ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν καὶ πλέον, δηλαδὴ ἕως ὅτου παύση ἡ ἀπόσταξις τῆς μεθυλαμίνης. Τὸ ὑδροχλωρικὸν διάλυμα τῆς μεθυλαμίνης συμπυκνοῦται κατ' ἀρχὰς εἰς κλασματῆρα 250 ccm μέχρι μικροῦ ὄγκου, κατόπιν δὲ ἐντὸς κάψης ἐπὶ ὑδρολούτρον μέχρι ξηροῦ. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς ἀμίνης καὶ ἀπὸ χλωριοῦχον ἀμμώνιον σχηματισθὲν ὡς ὑποπροῖον λόγῳ μερικῆς ὑδρολύσεως τοῦ ἀκεταμιδίου. Πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ χλωριοῦχου ἀμμωνίου τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα βράζεται μὲ 60—70 ccm ἀπολύτου ἀλκοόλης ἐπὶ 5 λεπτὰ ἐντὸς φιάλης συνδεομένης μὲ κάθετον ψυκτῆρα καὶ ἀκολούθως διηθεῖται ἐν θερμοῦ. Τὸ NH<sub>4</sub>Cl εἶναι δυσδιάλυτον εἰς τὴν ἀπόλυτον ἀλκοόλην. Ἐκ τοῦ διαλύματος ἀποβάλλονται κατὰ τὴν ψῦξιν κρυσταλλοὶ ὑδροχλωρικῆς μεθυλαμίνης, οἱ ὅποιοι διηθοῦνται ἐν κενῷ, ξηραίνονται εἰς ξηραντῆρα κενοῦ καὶ φυλάσσονται εἰς κλειστὸν φιαλίδιον. Ἀπόδοσις περίπου 5 gr.

Τὸ ἄλμόλοιπον ἐξατμίζεται περαιτέρω ἀποβαλλομένης καὶ νέας ποσότητος, περίπου 3 gr. ὑδροχλωρικῆς ἀμίνης.

**Ἀντιδράσεις.** Μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 0,2 gr. ὄλατος τῆς μεθυλαμίνης, ὀλίγας σταγόνας χλωροφορμίου καὶ 3—4 ccm ἀλκοολικοῦ διαλύματος NaOH θερμαίνεται ἑλαφρῶς ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος, ὅποτε σχηματίζεται ἰσονιτρίλιον, ἡ παρουσία τοῦ ὁποίου γίνεται αἰσθητὴ ὡς ἐκ τῆς δυσαρέστου ὁσμῆς του.

Εἰς ἀραιὸν ὕδατικὸν διάλυμα ὑδροχλωρικῆς μεθυλαμίνης προστίθεται εἰς 0° στάγδην διάλυμα νιτρῶδους νατρίου, ὅποτε λαμβάνει χώραν ἔκλυσις ἀζώτου.

## 2. Ἀντίδρασις Curtius. Ἀνιλίνη C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>



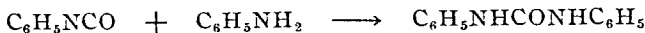
**Βενζοϋλαζίδιον.** 14 gr. ξηροῦ βενζοϋλοϋδραζιδίου (σελ. 192) διαλύονται εἰς 200 ccm n-HCl εὐρισκομένων ἐντὸς παχυτοίχου ποτηρίου 500 ccm. Διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου προστίθεται στάγδην ὑπὸ ψῦξιν μὲ πάγον καὶ ἀνάδευσιν διάλυμα 8 gr. νιτρῶδους νατρίου εἰς 50 ccm ὕδατος. Τὸ ταχέως σχηματιζόμενον ἄζίδιον ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως τὸ ἄζίδιον διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται καλῶς μὲ ψυχρὸν ὕδωρ καὶ ξηραίνεται κατ' ἀρχὰς ἐπὶ πορῶδους πλάκος κατόπιν δὲ εἰς ξηραντῆρα κενοῦ περιέχοντα πυκνὸν H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ KOH. Ἀπόδοσις 14 gr.

**Ἰσοκvanικὸς φαινυλεστήρ.** Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 100 ccm φέρονται 12 gr. ἀπολύτως ἀνύδρου βενζοϋλαζιδίου καὶ 40 ccm ἀνύδρου βενζολίου. Ἡ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα ἐφοδιασμένον μὲ σωλῆνα CaCl<sub>2</sub>. Ἡ συσκευὴ πρέπει νὰ εἶναι ἀπολύτως ξηρά.

Ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρον μέχρις 60—70°, ὅποτε ἀρχίζει ἀθρόα ἔκλυσις ἀζώτου. Ὄταν ἡ ἀντίδρασις παύσῃ, ἡ θερμοκρασία αὐξάνεται μέχρις 80°. Ἀκολούθως τὸ διάλυμα μεταφέρεται εἰς κλασματῆρα κενοῦ. Κατ' ἀρχὰς ἀποστάζεται τὸ βενζόλιον εἰς συνήθη πίεσιν κατόπιν δὲ ὁ ἰσοκτανικός φαινυλεσθῆρ ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν 20—25mm. Σημεῖον ζέσεως ἑστέρος 60°/20mm. Ἀπόδοσις 7—8 gr.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν πειραμάτων μὲ ἀξίδια πρέπει νὰ λαμβάνωνται κατάλληλα προφυλακτικά μέσα (γυαλιά). Κατὰ τὴν ἀπότομον θέρμανσιν τῶν ἀξιδίων καὶ κατὰ τὴν ἀνάμειξιν αὐτῶν μὲ πυκνὸν θεικὸν ὀξὺ συνήθως λαμβάνει χῶραν ἔκρηξις.

Παρουσία ὕδατικῶν διαλυμάτων ἀλκαλίων ὁ ἰσοκτανικός ἔσθῆρ ὑδρολύεται ταχέως πρὸς διοξειδίον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀνιλίνην, ἐνῶ εἰς ὕδατικὸν ἀπλῶς περιβάλλον μετατρέπεται κυρίως εἰς κρυσταλλικὴν διφαινυλουρίαν (σημ. τήξεως 234°). Ὁ σχηματισμὸς τῆς διφαινυλουρίας ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι ἡ σχηματιζομένη ἀνιλίνη ἐπιδρᾷ ἐπὶ ἀναλλοιώτου ἰσοκτανικοῦ ἑστέρος.



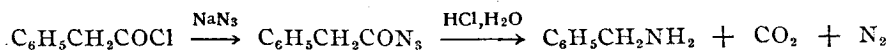
Ἡ ὁσμὴ τῶν ὑγρῶν κυανικῶν ἑστέρων εἶναι δηρική. (Ἀπαγωγός).

**Φαινυλουρεθάνη.** 12 gr. ἀξιδίου ἀναμιγνύονται μὲ 25 ccml ἀπολύτου ἀλκοόλης καὶ τὸ διάλυμα βράζεται ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν εἰς φιάλην συνδεδεμένην μὲ κάθετον ψυκτῆρα. Μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τῆς ἀλκοόλης παραμένει κρυσταλλικὴ φαινυλουρεθάνη. Σημ. τήξεως 52°.

Τὸ αὐτὸ προϊόν καὶ εἰς θεωρητικὴν μάλιστα ἀπόδοσιν σχηματίζεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐν ψυχρῷ τοῦ ὡς ἄνω ἰσοκτανικοῦ ἑστέρος ἐπὶ ἀπολύτου ἀλκοόλης.

Ἡ φαινυλουρεθάνη διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξεῖα ἢ ἀλκάλια διασπᾶται πρὸς ἀνιλίνην. Οὕτω κατὰ τὴν ἀπόσταξιν μὲ τριπλασίαν περίπου ποσότητα ἐσβεσμένης ἀσβέστου λαμβάνεται ἀπόσταγμα ἀποτελούμενον κυρίως ἀπὸ ἀνιλίνην.

### 3. Βενζυλαμίνη $C_6H_5CH_2NH_2$



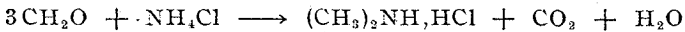
6 gr. προσφάτως ἐνεργοποιηθέντος ὑδραζωτικοῦ νατρίου (βλ. κατωτέρω) ἀναμιγνύονται μὲ 100 ccml διαλύματος 13 gr. χλωριδίου τοῦ φαινυλοξικοῦ ὀξέος εἰς 100 ccml ἀνὺδρον βενζολίου. Τὸ  $C_6H_5CH_2COCl$  παρασκευάζεται ἐκ τοῦ ἀντιστοιχοῦ ὀξέος (σελ. 196) κατὰ μίαν τῶν εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον περιγραφομένων μεθόδων. Τὸ μίγμα βράζεται ἐπὶ 20 ὥρας μὲ κάθετον ψυκτῆρα φέροντα σωλῆνα  $CaCl_2$  ἐπὶ ἀτμολούτρον καὶ ἀκολούθως διηθεῖται ἀπ' εὐθείας ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης 300 ccml. Εἰς τὸ διήθημα προστίθενται διὰ μιᾶς 50 ccml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ μετὰ ταῦτα θερμαίνεται τοῦτο ἐπὶ ὑδρολούτρον δύο καὶ ἡμίσειαν ὥρας. Ἀκολούθως τὸ μίγμα ψύχεται καὶ ἀποχωρίζεται ἡ ὕδατικὴ στοιβάς.

Τὸ βενζόλιον πλύνεται μὲ μικρὰν ποσότητα ὕδατος. Αἱ ὕδατικαὶ στοιβάδες

ἐνοῦνται καὶ ἔξατμίζονται ἐπὶ ὑδρολούτρου. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα (11,3 gr.) ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑδροχλωρικὴν βενζυλαμίνην.

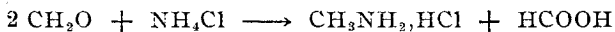
**Ἐνεργοποίησης τοῦ ὑδραζωτικοῦ νατρίου.** 20 gr. καθαροῦ ὑδραζωτικοῦ νατρίου διαβρέχονται μὲ 0,5—1 ccм 8,5% ὑδρίτου τῆς ὑδραζίνης καὶ ἀναδεύονται ἐν ἰγδίῳ μέχρις ὅτου γίνῃ μία ὁμοιογενὴς μᾶζα. Ἡ μᾶζα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 12 ὥρας καὶ κατόπιν διαλύεται εἰς ὅσον τὸ δυνατὸν μικροτέρα ποσότητα θερμοῦ ὕδατος (περίπου 40 ccм). Ἀκολουθῶς προστίθεται 0,5—1 λίτρον ψυχρᾶς ἀκετόνης καὶ τὸ μίγμα ἀφίεται ἐπὶ μίαν ὥραν. Τὸ ἀποβληθὲν  $\text{NaN}_3$  διηθεῖται, πλύνεται μὲ ἀκετόνην καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα. Ἡ στερεὰ μᾶζα τεμαχίζεται ἐν ἰγδίῳ καὶ ξηραίνεται ἐπ' ὀλίγον ἐν κενῷ. Ἀπόδοσις 12-17 gr. Τὸ ἐνεργοποιημένον  $\text{NaN}_3$  χάνει τὴν δραστηκότητά του εἰς διάστημα περι-  
που μιᾶς ἡμέρας, δύναται δὲ νὰ ἀποκτήσῃ ταύτην ἐκ νέου διὰ τῆς ὡς ἄνω κα-  
τεργασίας.

#### 4. Διμεθυλαμίνη $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccм φέρονται 100 gr. κρυσταλλικοῦ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  καὶ 200 gr. φορμόλης 40%. Ἡ φιάλη πωματίζεται μὲ πῶμα, τὸ ὁποῖον φέρει θερμομέτρον βυθιζόμενον ἐντὸς τοῦ μίγματος καὶ κεκαμμένον σωλῆνα συνδεόμενον μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία φθάσῃ τοὺς 100°. Τότε τὸ ἀτμολούτρον ἀντικαθίσταται δι' ἔλαιολούτρον καὶ συνεχίζεται ἡ θέρμανσις μέχρις 104°. Ἡ θερμοκρασία αὕτη διατηρεῖται περίπου ἐπὶ 1½ ὥραν. Ἀκολουθῶς τὸ μίγμα ψύχεται καὶ διηθεῖται τὸ ἀποβληθὲν ἀναλλοίωτον  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Εἰς τὸ διήθημα, τὸ ὁποῖον περιέχει ὑδροχλωρικὴν μεθυλαμίνην, προστίθενται 150 gr. φορμόλης καὶ θερμαίνεται τοῦτο μέχρις 115° ἐπὶ 3½ ὥρας.

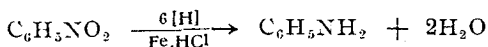
Ἡ ὑδροχλωρικὴ μεθυλαμίνη ἐσχηματίσθη κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Ἀκολουθῶς τὸ διάλυμα συμπυκνοῦται ἐν κενῷ μέχρις ὅτου ἐμφανισθοῦν κρύσταλλοι χλωριούχου ἀμμωνίου, οἱ ὁποῖοι καὶ ἀπομακρύνονται διὰ διήθησεως. Τὸ διήθημα θερμαίνεται εἰς 120° μέχρις ὅτου μέρος αὐτοῦ μεταφερόμενον ἐπὶ ὑάλου ὥρολογίου στερεοποιεῖται. Τότε τὸ ὑπόλειμμα ξηραίνεται ἐπὶ δύο ἡμέρας εἰς ξηραντῆρα κενοῦ περιέχοντα στερεὸν καυστικὸν νάτριον. Ἡ στερεὰ μᾶζα ἐκχυλίζεται μὲ χλωροφόρμιον, τὸ ὁποῖον διαλύει τὴν ὑδροχλωρικὴν διμεθυλαμίνην, ἐνῶ τὸ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  παραμένει ἀδιάλυτον. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ χλωροφορμίου δι' ἀποστάξεως λαμβάνονται 60 gr. ὑδροχλωρικῆς διμεθυλαμίνης.

Ἡ ἔλευθέρα διμεθυλαμίνη εἶναι ἰσχυρῶς ἀτμίζον ὑγρὸν, σημ. ζέσεως 8—9°.

### 5. 'Ανιλίνη $C_6H_5NH_2$

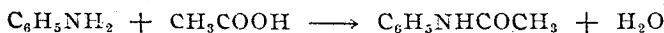


Εἰς σφαιρικὴν φιάλην χωρητικότητος ἑνὸς λίτρου φέρουσιν 100 gr. κόνεως σιδήρου καὶ 150 ccπ ὕδατος προστίθενται βραδέως ὑπὸ ἀνάδευσιν 15 ccπ πυκνοῦ HCl, ὁπότε ἐκλύεται ὕδρογόνον. Ὄταν παύση ἡ ἐκλυσις τοῦ ὕδρογόνου ἡ φιάλη πωματίζεται μὲ δισδιάτρητον πῶμα φέρον θερμομέτρον καὶ κάθετον ψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἐπὶ 10 λεπτὰ μέχρι βρασμοῦ ἐπὶ ἔλαιολούτρον. Ἀκολούθως προστίθενται εἰς διάστημα ἡμισείας ὥρας 61 gr. (51 ccπ) νιτροβενζολίου διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου, τὸ ὁποῖον τοποθετεῖται εἰς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος. Ὁ βρασμὸς τοῦ μίγματος ἐξακολουθεῖ μέχρις ἀποχρωματισμοῦ, δηλαδὴ ἐπὶ μίαν ὥραν περίπου. Κατόπιν προστίθενται 7,5 gr.  $Na_2CO_3$ , ἡ δὲ ἀνιλίνη ἀποστάζεται μεθ' ὕδατιμῶν. Ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται, ὅταν παύση ν' ἀπόσταξις γαλακτώδες ὑγρὸν, δηλαδὴ ὅταν συλλεγοῦν περίπου 150 ccπ. Εἰς τὸ ἀπόσταγμα προστίθενται 20 gr. περίπου μαγειρικοῦ ἄλατος καὶ ἡ ἀνιλίνη ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ξηραίνεται μὲ στερεὸν KOH, διηθεῖται καὶ ὁ αἰθὴρ ἀπομακρύνεται κατὰ τὰ γνωστά. Ἡ ἀνιλίνη ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν, συλλέγεται δὲ τὸ κλάσμα τὸ ζέον εἰς 184°. Ἀποδ. 90 %

**'Αντιδράσεις.** Εἰς 100 ccπ ὕδατος προστίθενται τρεῖς σταγόνες ἀνιλίνης καὶ μικρὰ ποσότης ὕδατικοῦ διαλύματος χλωρασβέστου. Ἀμέσως ἐμφανίζεται χαρακτηριστικὴ ἰώδης χρῶσις.

Μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ δύο σταγόνες ἀνιλίνης, 2 ccπ ἀλκοόλης, 0,5 ccπ πυκνοῦ διαλύματος NaOH καὶ πέντε σταγόνες χλωροφορμίου θερμαίνεται ἔλαφρῶς. Ἡ παρουσία τοῦ σχηματιζομένου ἰσονιτριλίου γίνεται αἰσθητὴ ἐκ τῆς ὀσμῆς του.

### 6. 'Ακετανιλίδιον $C_6H_5NHCOCH_3$



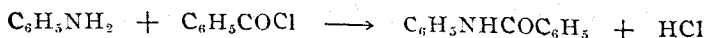
Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 200 ccπ συνδεδεμένην μὲ κάθετον ἀεροψυκτῆρα φέρονται 18,2 ccπ ἀνιλίνης, 25 ccπ κρυσταλλικοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ πολὺ μικρὰ ποσότης κόνεως Zn, περίπου 0,1 gr. Ἡ προσθήκη τοῦ μετάλλου ἔχει σκοπὸν ἀφ' ἑνὸς μὲν νὰ ἀναγάγη τὰς χρωματισμένας ἀκαθαρσίας τῆς ἀνιλίνης, ἀφ' ἑτέρου δὲ νὰ ἐμποδίση τὴν ὀξειδωσιν ταύτης κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ σφαιρικὴ φιάλη θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ τοῦ μίγματος, ἐνῶ συγχρόνως λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε ν' ἀπομακρύνεται τὸ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν παραγόμενον ὕδωρ (ἀεροψυκτῆρ μικροῦ μήκους). Ὁ βρασμὸς διατηρεῖται ἐπὶ τέσσαρας περίπου ὥρας ἢ, δι' ἀκόμη καλλιτέραν ἀπόδοσιν, ἐπὶ ἕξ ὥρας.

Ἀκολούθως τὸ θερμὸν ἀκόμη μίγμα χύνεται ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς 500 ccπ ψυχροῦ ὕδατος εὐρισκομένου εἰς παχύτοιχον ποτήριον. Τὸ ἀκετανιλίδιον ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν, διηθεῖται καὶ πλύνεται μὲ ψυχρὸν ὕδωρ, ἐν συνεχείᾳ πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν διαλύεται εἰς ζέον ὕδωρ, ἀποχρωματίζεται

μέ ζωάνθρακα, διηθείται από πτυχωτόν ήθμον εν θερμῷ (σχῆμα 52) καὶ τὸ διήθημα ἀφίεται νὰ ψυχθῆ. Τὸ ἀνακρυσταλλωθὲν ἀκετανιλίδιον ἔχει σημ. τήξεως 114°. Ἀπόδοσις 60—65%.

**Υδρολύσις.** Τὸ ἀκετανιλίδιον, ὡς ἀμίδιον, ὑδρολύεται με δέξα ἢ βάσεις πρὸς ἀνιλίνη καὶ δξικὸν δξύ. 4 gr. ἀκετανιλιδίου καὶ 40 ccm 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> βράζονται με κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 20 λεπτά. Τὸ παραγόμενον δξικὸν δξύ διακρίνεται ἐκ τῆς ἐντόνου ὁσμῆς του.

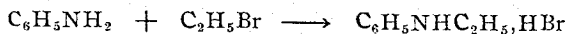
### 7. Βενζανιλίδιον C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



Εἰς μακροῦλαιμον φιάλην 200 ccm φέρονται 5 ccm (5,2 gr.) ἀνιλίνης, 7,5 ccm 10% διαλύματος NaOH καὶ 7 ccm (8,5 gr.) βενζοϋλοχλωριδίου. Ἡ φιάλη πωματίζεται καὶ τὸ μίγμα ἀναδεύεται ἐπὶ 15—20 λεπτά. Κατ' ἀρχὰς ἡ φιάλη θερμαίνεται ὀλίγον, τὸ δὲ βενζανιλίδιον ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφὴν λευκῆς κόνεως, ἐὰν ἡ ἀνάδευσις εἶναι ζωηρά, ἢ ὑπὸ μορφὴν μικρῶν σφαιριδίων, ἐὰν αὕτη εἶναι βραδεῖα. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ὅταν τὸ μίγμα δὲν ἔχει πλέον ὁσμὴν χλωριδίου, τὸ ἀποβληθὲν ἴζημα διηθείται καὶ πλύνεται καλῶς με ὕδωρ. Τὸ βενζανιλίδιον ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Ἀπόδοσις 9 gr. Σημ. τήξεως 163°

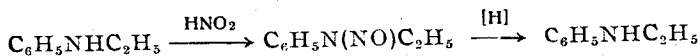
**Υδρολύσις.** 4 gr. βενζανιλιδίου καὶ 40 ccm 70% διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> βράζεται ἑλαφρῶς εἰς φιάλην συνδεδεμένην με κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 30 λεπτά. Μέρος ἐκ τοῦ παραχθέντος βενζοϊκοῦ δέξος, ἀποσταζόμενον μεθ' ὕδατιμῶν, ἐπικάθηται εἰς τὸν ἐσωτερικὸν σωλῆνα τοῦ ψυκτῆρος, ὅπότεν παραλαμβάνεται μετὰ τὸ πέρας τῆς ὑδρολύσεως δι' ὀλίγου θερμοῦ ὕδατος, 50 ccm περίπου. Ἀκολουθῶς τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης χύνεται εἰς ποτήριον καὶ ψύχεται. Κατὰ τὴν ψύξιν ἀποβάλλεται βενζοϊκὸν δξύ, ἐνῶ ἡ ἀνιλίνη παραμένει ἐν διαλύσει ὡς θεικὸν ἄλας.

### 8. N-Αἰθυλανιλίνη C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



Μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 50 gr. (50 ccm) ἀνιλίνης καὶ 65 gr. (44,8 ccm) αἰθυλοβρωμιδίου θερμαίνεται ἡπίως ἐπὶ 2 ὥρας ἐντὸς φιάλης συνδεδεμένης με κάθετον ψυκτῆρα. Τὸ προϊὸν τῆς ἀντιδράσεως, τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν ψύξιν στερεοποιεῖται σχεδὸν τελείως, διαλύεται εἰς ὕδωρ. Διὰ βρασμοῦ τοῦ διαλύματος ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀπομάκρυνσις τῆς μικρᾶς περισσείας αἰθυλοβρωμιδίου. Ἀκολουθῶς προστίθενται εἰς τὸ ὕδατικὸν διάλυμα 150 ccm 20% κανστικοῦ νατρίου, ὅποτε ἀποβάλλεται μίγμα βάσεων, τὸ ὁποῖον καὶ ἀποχωρίζεται. Ἡ ὕδατικὴ στοιβάς ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος, ἡ δὲ αἰθερικὴ στοιβάς ἐνοῦται με τὸ ὡς ἄνω ἀποβληθὲν μίγμα τῶν βάσεων. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος δι' ἀποστάξεως τὸ ὑπόλειμα διαλύεται εἰς μίγμα 100 ccm πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέξος καὶ 500 ccm ὕδατος, ψύχεται εἰς 0° καὶ εἰς τὸ διάλυμα προστίθενται ὑπὸ ἀνά-

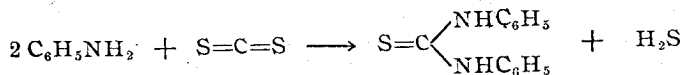
δευσιν 30 gr. νιτροώδους νατρίου. Ἡ ὑπὸ ἐλαιώδη μορφήν ἀποβαλλομένη αἰθυλοφαινυλονιτροδαμίνη ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος, ἐνῶ ἡ ἀνιλίνη παραμένει εἰς τὸ ὕδατικὸν διάλυμα ὑπὸ μορφήν διαζωνιακοῦ ἄλατος. Ἡ αἰθερική στοιβάς ἐκπλύνεται μὲ ἀραιὸν διάλυμα ἀλκάλειας καὶ διηθεῖται διὰ ξηροῦ ἡθμοῦ. Τὸ μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ αἰθέρος παραμένον ὑπόλειμμα προστίθεται, ἐν ἀνάγκῃ ὑπὸ ψύξιν, εἰς διάλυμα 175gr. SnCl<sub>2</sub> ἐντὸς 200ccm πυκνοῦ HCl. Ἀκολουθῶς προστίθεται εἰς τὸ μίγμα καυστικὸν νάτριον, μέχρις ἰσχυρᾶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως, ἢ ἀποβληθεῖσα δὲ αἰθυλανιλίνη ἀποστάζεται μεθ' ὕδατιμῶν:



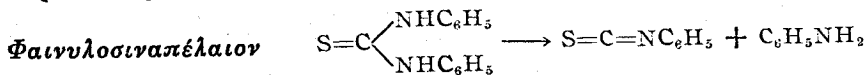
Τὸ ἀπόσταγμα ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος, ἢ δὲ ὕδατικὴ στοιβάς μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῆς ξηραίνεται διὰ στερεοῦ KOH. Μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνονται 20—25 gr. μιοναιθυλανιλίνης. Σημ. ζέσεως 205°.

Χημικῶς καθαρὰ αἰθυλανιλίνη δὲν ἀντιδρᾷ μὲ διάλυμα χλωρασβέστου.

### 9. Διφαινυλοθειουρία C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCSNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

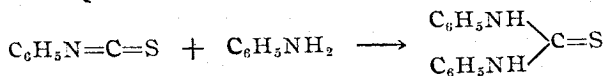


Εἰς σφαιρικὴν φιάλην συνδεομένην μὲ κάθετον ψυκτῆρα φέρονται 20 gr. ἀνιλίνης, 25 gr. διθειάνθρακος, 25 gr. αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 5 gr. λεπτῶς τεμαχισμένου KOH. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου ἐπὶ τρεῖς ὥρας. Ἀκολουθῶς ἡ φιάλη συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ ἀποστάζεται ἡ περισσεια τοῦ διθειάνθρακος καὶ τῆς ἀλκοόλης. Τὸ ὑπόλειμμα παραλαμβάνεται μὲ ὕδωρ καὶ τὸ ἀποβληθὲν ἴζημα διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὕδωρ, μὲ ἀραιὸν HCl, καὶ τέλος πολλὰς φορὰς μὲ ὕδωρ. Ἀπόδοσις 15—18 gr. Ἡ διφαινυλοθειουρία ἀνακρυσταλλοῦται ἐξ ἀλκοόλης. Σημεῖον τήξεως 154°.

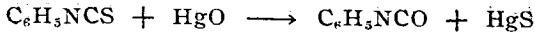


15 gr. μὴ ἀνακρυσταλλωθείσης διφαινυλοθειουρίας καὶ 60 ccm πυκνοῦ HCl φέρονται εἰς φιάλην 250 ccm συνδεομένην μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ἀμμολούτρου μέχρις ὅτου ἀποστάξουν περίπου 10—15 ccm. Τὸ ἀπόσταγμα ἀναμιγνύεται μὲ ἴσην ποσότητα ὕδατος καὶ ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα. Ἡ αἰθερική στοιβάς ἐκπλύνεται μὲ ὀλίγον διάλυμα σόδας, ξηραίνεται μὲ CaCl<sub>2</sub> καὶ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος τὸ φαινυλοσιναπέλαιον ἀποστάζει εἰς 222°. Ἀπόδοσις σχεδὸν ποσοτική.

**Ἀντιδρασις.** 5 σταγόνες φαινυλοσιναπελαίου ἀναμιγνύονται μὲ ἴσην ποσότητα ἀνιλίνης καὶ τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐλαφρῶς. Διὰ τριβῆς μὲ ὑάλινον σωλῆνα ἀποβάλλεται κρυσταλλικὸν θειοκαρβανιλίδιον. Σημ. τήξεως 152°.

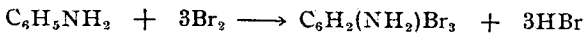


Εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα φέρονται 0,5 ccπ φαινυλοσιναπελαίου μὲ ἴσον ὄγκον κιτρίνου ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου. Τὸ μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ. Ἀμέσως ἀναφαίνεται ἡ χαρακτηριστικὴ ὄσμη τοῦ ἰσοκυανικοῦ φαινυλεστέρος, ὃ ὁποῖος προκαλεῖ ἐρεθισμόν εἰς τοὺς ὀφθαλμούς. Συγχρόνως ἀποβάλλεται καὶ μέλαν ἕζημα HgS.

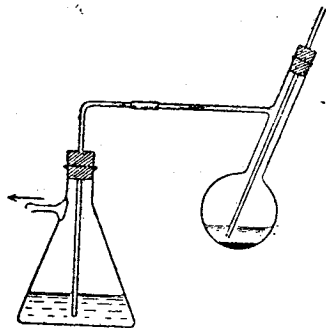


**Τριφαινυλογουανιδίνη.** Ὡς παραπροϊὸν κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ φαινυλοσιναπελαίου σχηματίζεται τριφαινυλογουανιδίνη. Πρὸς ἀπομόνωσιν ταύτης προστίθενται 50 ccπ ὕδατος εἰς τὸ κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ φαινυλοσιναπελαίου παραμένον ὑπόλειμμα, ὅποτε μετὰ πολύωρον παραμονὴν ἀποβάλλεται τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς τριφαινυλογουανιδίνης. Ἡ ἐλευθέρη τριφαινυλογουανιδίνη λαμβάνεται τῇ προσθήκῃ ἀραιοῦ NaOH ἐν θερμῷ, ἀνακρυσταλλοῦται δὲ ἀπὸ ἀλκοόλην. Σημ. τήξεως 143°.

### 10. 2,4,6 - Τριβρωμανιλίνη



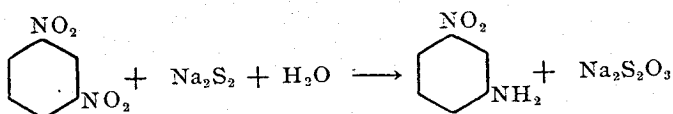
Τὸ διάλυμα 4 ccπ ἀνιλίνης εἰς 200 ccπ 1,5—2% ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος φέρεται εἰς φιάλην διηθήσεως, 6,4 ccπ (20,5 gr) δὲ βρωμίου καὶ 40 ccπ ψυχροῦ ὕδατος εἰς τὸν μετ' αὐτῆς συνδεόμενον κλασματῆρα (σχῆμα 54). Ὁ ὑάλινος σωλῆν ὁ βυθιζόμενος εἰς τὸν κλασματῆρα τοποθετεῖται κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ ἄκρον αὐτοῦ νὰ πλησιάζῃ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ βρωμίου χωρὶς ὅμως νὰ ἐφάπτεται ταύτης. Ἀκολουθῶς τὸ πλευρικὸν στόμιον τῆς φιάλης συνδέεται μὲ ὑδραεραντλίαν, τὸ δὲ κενὸν ρυθμίζεται οὕτως, ὥστε ἕνα σταθερὸν ρεῦμα βρωμίου νὰ διέρχεται διὰ τοῦ πλευρικοῦ σωλῆνος εἰς τὸ διάλυμα τῆς ἀνιλίνης. Εἰς τὴν φιάλην διηθήσεως ἀποβάλλονται λευκοὶ κρύσταλλοι τριβρωμανιλίνης. Ὅταν ὅλον τὸ βρωμίον, κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἀπορροφούμενον, διοχετευθῇ εἰς τὸ διάλυμα τῆς ἀνιλίνης, δηλαδὴ περίπου μετὰ 40 λεπτά, διακόπτεται ἡ λειτουργία τῆς ἀντλίας. Τὸ ἀποβληθὲν ἕζημα διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὕδωρ καὶ ξηραίνεται. Ἡ τριβρωμανιλίνη ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ μεθυλικὴν ἀλκοόλην, τῇ προσθήκῃ καὶ μικρῶς ποσότητος ζωάνθρακος πρὸς ἀποχρωματισμόν. Ἀπόδοσις 8,5 gr. Σημ. τήξεως 120°.



Σχῆμα 54



11. **m-Νιτρανιλίνη**  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$



Εἰς ποτήριον ζέσεως 750 ccμ φέρονται 10 gr. καθαροῦ m-δινιτροβενζολίου καὶ 450 ccμ ὕδατος καὶ τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ἀμμολιούτρου μέχρις ἡπίου βρασμοῦ. Ἐν τῷ μεταξύ 16 gr. κρυσταλλικοῦ θειοῦχου νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) διαλύονται εἰς 60 ccμ ὕδατος καὶ εἰς τὸ διάλυμα αὐτὸ προστίθενται 4,2 gr. κονιοποιημένου θείου. Τὸ μίγμα βράζεται ἐπ' ὀλίγα λεπτὰ μέχρις ὅτου διανυγασθῆ, συμπληρωθῆ δηλαδὴ ἡ μετατροπὴ του εἰς διάλυμα  $\text{Na}_2\text{S}_2$ . Τὸ οὕτω ἐτοιμασθὲν διάλυμα μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην καὶ προστίθεται στάγδην καὶ εἰς διάστημα 15 λεπτῶν εἰς τὸ ζέον περιεχόμενον τοῦ ποτηρίου. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς προσθήκης τὸ μίγμα ἀναδεύεται καλῶς με ὑαλινὴν ράβδον. Ἀκολουθῶς τὸ διάλυμα βράζεται ἑλαφρῶς ἐπὶ 20 λεπτά, κατόπιν δὲ προστίθεται θερμὸν ὕδωρ μέχρι συμπληρώσεως 500 ccμ καὶ τὸ σύνολον, ἀφοῦ θερμανθῆ μέχρι βρασμοῦ, διηθεῖται με τὴν βοήθειαν χωνίου Buchner καὶ φιάλης διηθήσεως ἐν κενῷ, ἡ ὁποία ἔχει προθερμανθῆ. Διὰ τῆς διηθήσεως ταύτης ἀπομακρύνεται μικρὰ ποσότης θείου. Εἰς τὸ ἑλαφρῶς καστανόχρουν διήθημα ἀποβάλλονται ταχέως κίτρινοι κρύσταλλοι m-νιτρανιλίνης. Τὸ ἴζημα διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται με ὕδωρ καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 6,5—7 gr. Ἀνακρυστάλλωσις ἀπὸ θερμὸν ὕδωρ. Σημ. τήξεως 114°. Ἐὰν τὸ χρησιμοποιούμενον m-δινιτροβενζόλιον εἶναι ἀκάθαρτον, τότε ἀπαραίτητως πρέπει νὰ προστεθῆ μικρὰ ποσότης ζωάνθρακος κατὰ τὸν 20-λεπτον βρασμὸν τοῦ διαλύματος (ἴδε ἀνωτέρω).

12. **p-Νιτρανιλίνη**  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

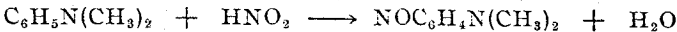


**Νιτροακετανιλίδιον.** Εἰς παχύτοιχον ποτήριον 100 ccμ φέρονται 10 gr. κονιοποιημένου ἀκετανιλιδίου (σελ 238), 10 ccμ (10,6 gr) κρυσταλλικοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ὑπὸ καλὴν ἀνάδευσιν 20 ccμ (37 gr) πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Τὸ μίγμα θερμαίνεται μέχρις ὅτου διανυγασθῆ, ἀκολουθῶς δὲ ψύχεται με μίγμα πάγου καὶ ἄλατος εἰς 0—5°. Τότε ὑπὸ ἀνάδευσιν προστίθενται 4 ccμ ἀτμίζοντος  $\text{HNO}_3$  (εἰδικ. βαρ. 1,5) σταγόνα κατὰ σταγόνα οὕτως, ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος νὰ μὴ ὑπερβῆ τοὺς 25°. Μετὰ τὴν προσθήκην, ἡ ὁποία διαρκεῖ περίπου 10—15 λεπτά, τὸ ποτήριον ἀφίνεται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν, τὸ δὲ περιεχόμενον αὐτοῦ χύνεται εἰς 100 gr. τεμαχισμένου πάγου, ὁπότε ἀποβάλλεται κρυσταλλικὸν νιτροακετανιλίδιον. Μετὰ παρέλευσιν ἡμισείας ὥρας τὸ νιτροακετανιλίδιον διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται με ψυχρὸν ὕδωρ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξέος καὶ ξηραίνεται. Τὸ προῖον αὐτὸ εἶναι μίγμα ο-καὶ

p-νιτροακετανιλιδίου, περιέχει δὲ ἀκόμη καὶ ἕγνη πολυνιτροπαραγώγων. Ἀπόδοσις 14 gr. Πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν ο- καὶ p-παραγῶγων ἡ οὐσία ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ κοινὴν ἀλκοόλην. Τὸ ἀποβληθὲν ἄχρουν p-νιτροακετανιλιδιον διηθεῖται ἐν κενῷ, ἐνῶ τὸ κίτρινον ο-παραγῶγον παραμένει ἐν διαλύσει εἰς τὴν ἀλκοόλην. Ἀπόδοσις εἰς p-νιτροακετανιλιδιον 8 gr. Σημ. τήξεως 212°.

**p-Νιτρανιλίνη.** Εἰς 5 gr. p-νιτροακετανιλιδίου προστίθενται 30 ccm 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ τὸ μίγμα βράζεται ἐλαφρῶς μὲ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 20 λεπτά. Μετὰ ταῦτα τὸ διάλυμα χύνεται εἰς 150 ccm περίπου ψυχροῦ ὕδατος. Τῇ προσθήκῃ καυστικοῦ νατρίου ἀποβάλλεται p-νιτρανιλίνη ὑπὸ μορφὴν κίτρινων κρυστάλλων, ἡ ὁποία μετὰ τὴν ψῆξιν διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὕδωρ καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 3,5 gr. Σημ. τήξεως 147 — 148°. Ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ μίγμα ἴσων ὀγκῶν ἀλκοόλης καὶ ὕδατος τῇ προσθήκῃ ὀλίγου ζιάνθρακος πρὸς ἀποχρωματισμὸν.

### 13. p-Νιτροδοδιμεθυλανιλίνη NOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

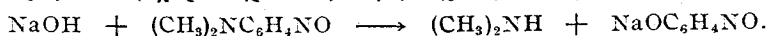


15 ccm (14,3 gr) διμεθυλανιλίνης διαλύονται εἰς μίγμα 50 ccm πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ 50 ccm ὕδατος. Τὸ διάλυμα ψύχεται μὲ ψυκτικὸν μίγμα (πάγος + NaCl), μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ κατέλθῃ εἰς 0 — 2°. Τότε προστίθεται κατὰ δόσεις (2 ccm περίπου ἐκάστοτε) καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν διάλυμα 9 gr. NaNO<sub>2</sub> εἰς 20 ccm ὕδατος. Ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος πρέπει νὰ διατηρῆται περὶ τοὺς 2°. Μετὰ τὴν προσθήκην ὅλου τοῦ διαλύματος τοῦ NaNO<sub>2</sub> τὸ μίγμα διατηρεῖται εἰς τὴν χαμηλὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν περίπου ἐπὶ μίαν ὥραν. Ἀκολουθῶς τὸ ἀποβληθὲν κίτρινον κρυσταλλικὸν ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς νιτροδοδιμεθυλανιλίνης διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ἀραιὸν διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ τέλος ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 18 gr. Τὸ ἄλας ἀνακρυσταλλοῦται διὰ διαλύσεως εἰς θερμὸν ὕδωρ, τῇ προσθήκῃ μικρᾶς ποσότητος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Σημεῖον τήξεως μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν 177°.

Πρὸς ἀπομόνωσιν τῆς ἐλευθέρου βάσεως τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας ἀναμιγνύεται καλῶς μὲ 40 ccm ὕδατος, μέχρις ὅτου γίνῃ μία ὁμοιογενὴς μᾶζα. Τότε προστίθεται ὑπὸ ἀνάδευσιν 10% ὕδατικὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου, ἕως ὅτου ὅλη ἡ κίτρινη μᾶζα χρωματισθῇ πρασίνῃ. Τὸ γεγονός αὐτὸ σημαίνει τὴν πλήρη μετατροπὴν τοῦ ἄλατος εἰς ἐλευθέρου βάσιν, ἡ ὁποία παραλαμβάνεται δι' ἔκχυλίσσεως μὲ 40 ccm βενζολίου. Ἡ βενζολικὴ στοιβὰς ξηραίνεται ἐπ' ὀλίγον μὲ ἄνυδρον ἀνθρακικὸν κάλιον, διηθεῖται καὶ τὸ βενζόλιον ἀπομακρύνεται κατὰ τὸ ἕμισυ δι' ἀποστάξεως ἐπὶ ἀτμολούτρον. Τὸ ἀπομένον πυκνὸν βενζολικὸν διάλυμα τῆς νιτροδοδιμεθυλανιλίνης ψύχεται, ὅποτε ἡ ἐλευθέρου βάσις κρυσταλλοῦται εἰς βαθυπρασίνους κρυστάλλους, οἱ ὁποῖοι διηθοῦνται καὶ ξηραίνονται. Σημ. τήξεως 85°.

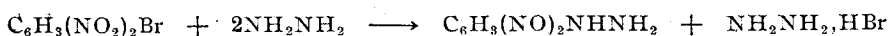
**Ἀντίδρασις.** 1 gr. περίπου ἐλευθέρου βάσεως φέρεται εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα καὶ προστίθεται πυκνὸν διάλυμα 20% NaOH. Τὸ μίγμα θερμαίνεται

ἐλαφρῶς, ἐνῶ διὰ τοῦ δακτύλου φράσσεται ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν πρὸς παρεμ-  
πόδισιν διαφυγῆς τῶν παραγομένων ἀτμῶν. Ὄταν τὸ διάλυμα βράσῃ ἰσχυ-  
ρῶς, παράγεται ἡ χαρακτηριστικὴ ὁσμὴ τῆς διμεθυλαμίνης



Εἰς τὸ διάλυμα παραμένει νιτροδοφαινόλη. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖ-  
ται διὰ τὴν παρασκευὴν δευτεροταγῶν ἀμινῶν ἐλευθέρων ἀπὸ πρωτοταγεῖς καὶ  
τριτοταγεῖς ἀμίνιας.

#### 14. 2,4-Δινιτροφαινυλδραζίνη $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$



25 gr. θεικῆς ὕδραζίνης φέρονται εἰς διάλυμα 21,5 gr. KOH ἐντὸς 30 ccm  
ὑδατος εὐρισκόμενον εἰς κωνικὴν φιάλην 250 ccm. Τὸ μίγμα ἀφίεται ἐπὶ  
ἡμίσειαν ὥραν εἰς συνήθη θερμοκρασίαν κατόπιν δὲ θερμαίνεται ἐπ' ὀλίγα  
λεπτὰ ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ εἰς τὸ θερμὸν ὑγρὸν προστίθενται 100 ccm ἀλκοό-  
λης. Τὸ ἀποβληθὲν  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως, ἀφοῦ προηγουμένως  
τὸ μίγμα ψυχθῆ. Ἐν τῷ μεταξὺ εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccm διαλύονται  
ὑπὸ ἐλαφρὰν θέρμανσιν 23,7 gr. δινιτροβρωμοβενζολίου (σελ. 220) εἰς 250  
ccm ἀλκοόλης. Ἡ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα ὁ ὁποῖος εἰς τὸ ἄκρον  
φέρει σταγονομετρικὸν χωνίον, διὰ τοῦ ὁποῖου προστίθεται βραδέως καὶ ὑπὸ  
ἀνάδυσιν τὸ ἥδη ἐτοιμασθὲν διάλυμα τῆς ὕδραζίνης, εἰς τὸ ὁποῖον ἔχουν προσ-  
τεθῆ καὶ 2 ccm πυκνῆς ἀμμωνίας. Τὸ διάλυμα ἀμέσως χρωματίζεται ἐρυθρὸν  
καὶ αὐτοθερμαίνεται. Ἡ ταχύτης τῆς προσθήκης ρυθμίζεται οὕτως, ὥστε τὸ  
διάλυμα θερμαίνόμενον ἐπὶ ἀτμολούτρου νὰ βράζῃ σταθερῶς. Μετὰ τὴν προσ-  
θήκην ὕλου τοῦ διαλύματος ἀποβάλλονται κρυσταλλοὶ χρώματος σκοτεινοῦ ἐρυ-  
θροῦ. Ἡ θέρμανσις συνεχίζεται ἐπὶ ἡμίσειαν ἀκόμη ὥραν καὶ κατόπιν ἡ  
φιάλη ψύχεται καλῶς. Ἡ ἀποβληθεῖσα δινιτροφαινυλδραζίνη διηθεῖται, πλύ-  
νεται μὲ θερμὸν ὕδωρ, μὲ αἰθέρα καὶ τέλος ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πιακός.  
Εἰς τὸ ἀλμῶλοιπον εὐρίσκεται ὡς παραπροῖον καὶ τὸ ὑδροβρωμικὸν ἄλας τῆς  
ὕδραζίνης, περίπου 10 gr., τὸ ὁποῖον δύναται νὰ παραληφθῆ διὰ περαιτέρω  
ἐξατμίσεως καὶ ἀποχωρισμοῦ τούτου διὰ διηθήσεως.

Ἡ δινιτροφαινυλδραζίνη ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ δξικὸν ὄξύ, δξικὸν αἰθυ-  
λεστέρη, νιτροβενζόλιον ἢ καὶ ἀνιλίνην. Ἀπόδοσις 12—14 gr. Σημ. τήξεως  
194—195°.

#### 15. Φαινυλδροξυλαμίνη $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$



Εἰς παχύτοιχον ποτήριον δύο λίτρων φέρεται διάλυμα 20 gr. χλωριούχου ἀμ-  
μωνίου ἐντὸς 400 ccm ὑδατος, 40 gr. προσφάτως ἀποσταχθέντος νιτροβενζο-  
λίου καὶ ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδυσιν κατὰ δόσεις καὶ εἰς διάστημα 40 λεπτῶν 60 gr.  
κόνεως ψευδαργύρου. Ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος, προστιθεμένων ἐν ἀνάγκη

τεμαχίων πάγου, δὲν πρέπει νὰ ὑπερβῆ τοὺς 10°. Ἡ ἀνάδευσις συνεχίζεται ἐπὶ 10 λεπτά μετὰ τὴν προσθήκην ὕλου τοῦ Zn, ἕως ὅτου δηλαδὴ ἡ ὄσμῃ τοῦ νιτροβενζολίου ἔξαφανισθῆ τελείως. Ἀκολουθῶς τὸ ἀντιδρῶν μίγμα διηθεῖται ἐν κενῷ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀποβληθέντος ὑδροξειδίου τοῦ ψευδαργύρου, τὸ δὲ διήθημα φέρεται εἰς ποτήριον ζέσεως (Διάλυμα I).

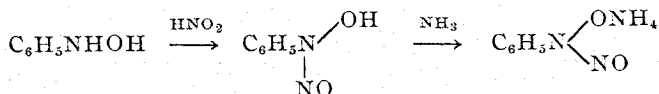
Τὸ ZnO ἐκπλύνεται καλῶς ἐν κενῷ μὲ ἐν ὄλῳ 400 ccм ὕδατος θερμοκρασίας 45° ὡς ἑξῆς. Τὸ χωνίον διηθήσεως πληροῦται μὲ τὸ θερμὸν ὕδωρ, καὶ κατόπιν προστίθεται ὑπὸ ἀνάδευσιν τὸ ZnO. Ἀκολουθῶς τὸ μίγμα διηθεῖται βραδέως διὰ μικρᾶς ἐλαττώσεως τῆς πίεσεως. Περὶ τὸ τέλος τῆς διηθήσεως αὐξάνεται τὸ κενόν, τὸ δὲ ἴζημα πιέζεται ἐπὶ τοῦ χωνίου δι' ὑαλίνου πώματος. Τὸ διήθημα φέρεται εἰς ποτήριον ζέσεως (Διάλυμα II).

Εἰς ἕκαστον διήθημα προστίθενται 120 gr. λεπτῶς κονιοποιημένου μαγειρικοῦ ἁλατος, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ διαλυθῆ ἐντελῶς. Ἡ φαινυλδροξυλαμίνη ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφὴν κρυσταλλικῶν νιφάδων. Μετὰ ἀπὸ ψῦξιν τὸ αἰώρημα διηθεῖται καὶ πιέζεται εἰς πλάκα ἐκ πορώδους πορσελλάνης. Πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν διαλύεται εἰς βενζόλιον καὶ κατακρημνίζεται μὲ πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Ἀπόδοσις 75—80%. Σημ. τήξεως 81°. Ἡ φαινυλδροξυλαμίνη διατηρεῖται ἀναλλοίωτος ἐπὶ μικρὸν μόνον χρονικὸν διάστημα.

**Ἀντίδρασις.** Μικρὰ ποσότης φαινυλδροξυλαμίνης διαλύεται εἰς 2 ccм θερμοῦ ὕδατος καὶ προστίθενται σταγόνες AgNO<sub>3</sub> καὶ NH<sub>4</sub>OH. Ὁ AgNO<sub>3</sub> ἀνάγεται πρὸς μεταλλικὸν Ag.

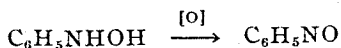
**Μετάθεσις πρὸς β-ἀμινοφαινόλην.** 2,2 gr. φαινυλδροξυλαμίνης προστίθενται κατὰ δόσεις εἰς μίγμα 10 ccм πυκνοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ 30 gr. πάγου. Κατόπιν τὸ μίγμα ἀραιώνεται μὲ 200 ccм ὕδατος καὶ βράζεται περίπου 10—15 λεπτά, δηλαδὴ μέχρις ὅτου μέρος τοῦ διαλύματος τῇ προσθήκῃ διχρωμικοῦ καλίου δὲν δίδει ὄσμην νιτροβενζολίου ἀλλὰ κίνησης, δείγμα ὅτι διὰ τῆς τοιαύτης κατεργασίας ἡ φαινυλδροξυλαμίνη μετατρέπεται πρὸς ἀμινοφαινόλην.

**Νιτροδοφαινυλδροξυλαμίνη.** 2,2 gr. φαινυλδροξυλαμίνης διαλύονται εἰς 20 ccм n-HCl καὶ ὑπὸ ἰσχυρὰν ψῦξιν προστίθεται ταχέως ὕδατικὸν διάλυμα 1,4 gr. NaNO<sub>2</sub>. Ἀμέσως ἀποχωρίζεται λευκὸν ἴζημα ἀποτελούμενον ἐκ νιτροδοφαινυλδροξυλαμίνης, τὸ ὁποῖον διηθεῖται, πλύνεται μὲ παγωμένον ὕδωρ καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πλακός. Σημ. τήξεως 59°. Διὰ διαλύσεως μέρους τῆς ὡς ἄνω νιτροδοφαινυλδροξυλαμίνης εἰς αἰθέρα καὶ διὰ διαβίβασεως ξηρᾶς ἀερίου ἀμμωνίας λαμβάνεται τὸ μετ' ἀμμωνίου ἄλας :



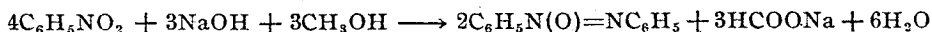
Τὸ ἄχρον μετ' ἀμμωνίας ἄλας τῆς N-νιτροδοφαινυλδροξυλαμίνης καλεῖται Cupferron καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ποσοτικὴν κατακρήμνισιν τοῦ χαλκοῦ καὶ σιδήρου.

16. Νιτρωδοβενζόλιον  $C_6H_5NO$



12 gr. προσφάτως παρασκευασθείσης φαινυλυδροξυλαμίνης διαλύονται, ὅσον τὸ δυνατὸν ταχύτερον, εἰς ψυχθὲν μίγμα 50 ccml  $H_2SO_4$  καὶ 240 ccml ὕδατος. Τὸ διάλυμα ψύχεται εἰς 0° καὶ προστίθεται, ὑπὸ ψῦξιν καὶ ἀνάδευσιν, διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου εἰς διάλυμα 12 gr. διχρωμικοῦ νατρίου εἰς 200 ccml ὕδατος. Τὸ παραγόμενον νιτρωδοβενζόλιον ἀποχωρίζεται ὑπὸ τὴν μορφήν κιτριῶν κρυστάλλων, οἱ ὅποιοι μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως διηθούνται καὶ ἐκπλύνονται δύο φορὰς μὲ ὕδωρ. Ἡ κρυσταλλικὴ οὐσία μαζῶν μὲ τὸν χάρτην διηθήσεως φέρεται εἰς σφαιρικὴν φιάλην, ὁπόθεν ἀποστάζεται τὸ νιτρωδοβενζόλιον μεθ' ὕδατιμῶν. Οἱ πράσινοι ἀτμοὶ τοῦ ἀποσταζομένου νιτρωδοβενζολίου στερεοποιοῦνται εἰς λευκὴν κρυσταλλικὴν μᾶζαν. Μέρος αὐτῆς στερεοποιεῖται εἰς τὸν ἐσωτερικὸν σωλῆνα τοῦ ψυκτῆρος, ἐκ τοῦ ὁποίου παραλαμβάνεται μετὰ τὸ τέλος τῆς ἀποστάξεως διὰ διαβιβάσεως ὕδατιμῶν, ὁπότε οἱ κρύσταλλοι τήκονται. Τὸ νιτρωδοβενζόλιον διηθεῖται, πιέζεται ἐπὶ πορώδους πορσελλάνης καὶ ξηραίνεται τελείως εἰς ξηραντήρα κενοῦ περιέχοντα  $CaCl_2$  καὶ ὄχι  $H_2SO_4$ . Ἀπόδοσις 8 gr. Ἄχροοι κρύσταλλοι διαλύομενοι εἰς τὸν αἰθέρα μὲ πράσινον χρωματισμόν. Σημ. τήξεως 68°. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν τὸ προῖον χρωματίζεται ἐπίσης πράσινον.

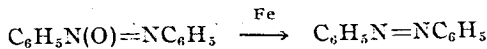
17. Ἄζωοξυβενζόλιον  $C_6H_5N(O)=NC_6H_5$



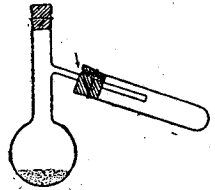
Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 250 ccml φέρονται 15 ccml (18 gr) νιτροβενζολίου καὶ 120 ccml μεθυλικῆς ἀλκοόλης. Εἰς τὸ διάλυμα αὐτὸ προστίθενται 23 gr. τεμαχισμένου  $NaOH$ . Ἡ φιάλη, ἡ ὁποία εἰς περιπτώσιν ἐκλύσεως θερμοτήτος ψύχεται μὲ ψυχρὸν ὕδωρ, συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ τρεῖς ὥρας. Ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀναδεύεται μετὰ προσοχῆς, περὶ τὸ τέλος δὲ τῆς ἀντιδράσεως ἀποβάλλονται κρύσταλλοι μυρμηκικοῦ νατρίου. Ἐν συνεχείᾳ ἡ φιάλη συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ ἀποστάζεται ἡ περίσσεια τῆς  $CH_3OH$ . Τὸ ὑπόλειμμα παραλαμβάνεται εἰς ποτήριον ζέσεως μὲ 250 ccml ὕδατος, ὁπότε τὸ ἀρχικῶς ὑπὸ μορφήν ἐλαιώδους ὕγρου ἀποβληθὲν ἄζωοξυβενζόλιον κρυσταλλοῦται κατὰ τὴν ψῦξιν.

Τὸ ἄζωοξυβενζόλιον ἐκπλύνεται δι' ἀποχύσεως δύο τρεῖς φορὰς μὲ ὕδωρ καὶ διηθεῖται ἐν κενῷ. Οἰαδήποτε συμπιέσεις τούτου πρέπει νὰ ἀποφεύγεται, ἐπειδὴ τὸ ἄζωοξυβενζόλιον μετατρέπεται εὐκόλως εἰς ἐλαιώδη μᾶζαν. Ἀνακρυστάλλωσις ἀπὸ  $CH_3OH$ . Ἐὰν τὸ ἀποβληθὲν ἐλαιώδες ὕγρον δὲν κρυσταλλωθῆ, ἀκόμη καὶ μετὰ τὴν προσθήκην τεμαχιῶν πάγου, τότε τὸ μίγμα ἀποστάζεται μεθ' ὕδατιμῶν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ νιτροβενζολίου, τὸ ὁποῖον παρεμποδίζει τὴν κρυστάλλωσιν. Ἀπόδοσις 11 gr. Σημ. τήξεως 36°.

18. Ἀζωβενζόλιον  $C_6H_5N=NC_6H_5$



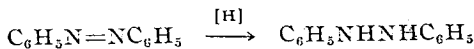
8 gr. ξηροῦ ἄζωβενζολίου ἀναδεύονται καλῶς μὲ 25 gr. ρινομμάτων σιδήρου. Τὸ μίγμα μεταφέρεται μὲ προσοχὴν εἰς κλασματῆρα 75 ccμ μὲ τὴν βοήθειαν χωνίου ἐκ χάρτου, εἰς τρόπον ὥστε νὰ μὴ ἐπικολλᾶται μέρος αὐτοῦ εἰς τὸν λαιμὸν τοῦ κλασματῆρος. Ὁ κλασματῆρ πωματίζεται καλῶς καὶ εἰς τὸν πλευρικὸν σωλῆνα ἐφαρμόζεται δοκιμαστικὸς σωλῆν διὰ φελλοῦ φέροντος μεγάλην τομὴν (σχῆμα 55). Τότε θερμαίνεται προσεκτικῶς ὅλη ἡ ἐπιφάνεια τοῦ κλασματῆρος ἀπ' εὐθείας μὲ φωτιστικὴν φλόγα λύχνου Bunsen. Κατ' ἀρχὰς ἀποστάζει ἐλαιῶδες μέλαν ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον καὶ ἀπορρίπτεται, κατόπιν δὲ ἐρυθρὸν ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον συλλέγεται εἰς τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα, ὅπου καὶ κρυσταλλοῦται.



Σχῆμα 55.

Τὸ ἐρυθρὸν ἀπόσταγμα ἐκπλύνεται μὲ 20 ccμ εἰς 70° προθερμαθέντος ὕδατικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (1:2) πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς συναποσταχθείσης ἀνιλίνης, διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὕδωρ καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πλακῶς. Ἀπόδοσις 4 gr. Σημ. τήξεως 67—68°. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ ἄζωβενζολίου πρέπει νὰ λαμβάνεται πρόνοια ὥστε νὰ μὴ ἀποβληθοῦν κρύσταλλοι εἰς τὸν πλάγιον σωλῆνα τοῦ κλασματῆρος, ὅποτε ὑπάρχει φόβος νὰ φραχθῇ οὗτος.

19. Ὑδραζωβενζόλιον  $C_6H_5NHNHC_6H_5$



Εἰς διάλυμα 5 gr. ἄζωβενζολίου εἰς 50 ccμ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 95% προστίθεται διάλυμα 2 gr. NaOH εἰς 4 ccμ ὕδατος. Ἡ φιάλη τῆς ἀντιδράσεως συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρον. Εἰς τὸ ἐρυθρὸν διάλυμα προστίθενται κατὰ δόσεις ἐν ὄλῳ 8 gr. περίπου κόνεως Zn, μέρους ὅτου τὸ διάλυμα ἀποχρωματισθῆ. Ἡ προσθήκη τοῦ Zn γίνεται μὲ προσοχὴν διὰ τοῦ ψυκτῆρος, ἐνῶ συγχρόνως ἀπομακρύνεται ἡ ἐπικολλουμένη ἐκάστοτε ποσότης τῆς κόνεως ἐντὸς τοῦ ψυκτῆρος μὲ ὀλίγην ἀλκοόλην. Ὅταν τὸ διάλυμα ἀποχρωματισθῆ τελείως, διηθεῖται ἐν θερμῷ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς περισσεύας τοῦ Zn, ὃ ὁποῖος ἐκπλύνεται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ μὲ ὀλίγην θερμὴν ἀλκοόλην. Εἰς τὸ διάλυμα προστίθενται 20 ccμ κεκορεσμένου ὕδατικοῦ διαλύματος  $SO_2$  καὶ 100 ccμ ὕδατος.

Τὸ ὑδραζωβενζόλιον μετὰ τὴν ψῦξιν κρυσταλλοῦται, διηθεῖται, ἐκπλύνεται μὲ ὕδωρ περιέχον  $SO_2$  καὶ ξηραίνεται. Ἀνακρυσταλλοῦται ἐκ λιγροίνης. Ἀπόδοσις 80—90%. Σημ. τήξεως 126°.

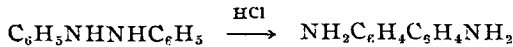
**Ἀντιδράσεις.** Τὸ ὑδραζωβενζόλιον εὐκόλως μετατρέπεται εἰς ἄζωβενζόλιον, εἴτε διὰ βραδείας ὀξειδώσεως ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος εἴτε μὲ ὀξειδωτικά

μέσα. 1—2 gr. ύδραζωβενζολίου φέρονται εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα καὶ θερμαίνονται ἑλαφρῶς μέχρις οὗ τοιαυτῶν. Τὸ πορτοκαλλιόχρουν τῆγμα θερμαίνεται περαιτέρω μετὰ προσοχῆς, ὁπότε λαμβάνει χῶραν ὀξειδοαναγωγῆς :



Ἡ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην παραγομένη ἀνιλίνη ἀναγνωρίζεται διὰ μιᾶς ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν αὐτῆς ἀντιδράσεων (π.χ. διὰ χλωρασβέστου), τὸ δὲ ἄζωβενζόλιον, ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν ἐρυθρῶν κρυστάλλων. Ἡ ἀνιλίνη ἀποχωρίζεται τοῦ ἄζωβενζολίου μὲ ἀραιὸν ὀξικὸν ὀξύ.

### × 20. Βενζιδίνη p,p'-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>



9,2 gr. ύδραζωβενζολίου διαλύονται εἰς ὅσον τὸ δυνατὸν μικροτέραν ποσότητα αἰθέρος, καὶ εἰς τὸ αἰθερικὸν διάλυμα προστίθενται στάγδην 50 ccπ παγωμένου 7π—HCl. Ἀμέσως ἀποβάλλεται ἡ ὑδροχλωρική βενζιδίνη, ἡ ὁποία μετὰ τὴν προσθήκην 25 ccπ πυκνοῦ HCl διηθεῖται ἐν κενῷ. Ἀπόδοσις 9—10 gr.

Ἡ ἑλευθέρα βάσις λαμβάνεται διὰ διαλύσεως τοῦ ἄλατος εἰς θερμὸν ὕδωρ τῆ προσθήκῃ καὶ μικρᾶς ποσότητος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέως, ψύξεως τοῦ διαλύματος μέχρι 15—20° καὶ προσθήκης ὄχι πολὺ πυκνοῦ διαλύματος NaOH εἰς μικρὰν περίσσειαν. Ἡ ἀποβληθεῖσα βενζιδίνη διηθεῖται, πλύνεται μὲ ὕδωρ καὶ ξηραίνεται. Σημεῖον τήξεως 122°. Ἡ βενζιδίνη ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ θερμὸν ὕδωρ καὶ ἄλκοόλην.

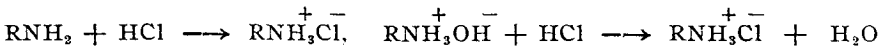
## B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Τὸ πλέον χαρακτηριστικὸν γνώρισμα τῶν ἀμινῶν εἶναι αἱ ἀλκαλικαὶ αὐτῶν ιδιότητες. Ὅπως ἡ ἀμμωνία, οὕτω καὶ αἱ ἀμῖναι προσλαμβάνουν ὕδωρ καὶ σχηματίζουν ἀσταθῆ ἀκλυλωμένα ὑδροξείδια τοῦ ἀμμωνίου τὰ ὁποῖα ἀποδίδουν εἰς τὸ διάλυμα ὑδροξυλιόντα :



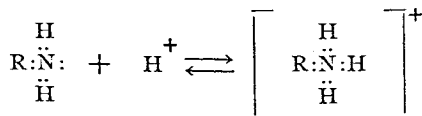
Κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὑδατικοῦ διαλύματος ἡ ἐνυδατωμένη βάσις μετατρέπεται εἰς ἑλευθέραν ἀμῖνην, ἡ ὁποία συνήθως εἶναι πτητικὴ καὶ ἐκφεύγει.

Ὡς βάσεις αἱ ἀμῖναι σχηματίζουν ἄλατα τόσον εἰς ὑδατικά ὅσον καὶ εἰς ἀνυδρα διαλύματα :

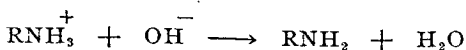


Αἱ ἀλκαλικαὶ ιδιότητες τῶν ἀμινῶν καὶ τῆς ἀμμωνίας ὀφείλονται εἰς τὴν ὑπαρξιν ἐπὶ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄζωτου ἐνὸς ἑλευθέρου ζεύγους ἠλεκτρονίων, τὸ ὁποῖον δύναται ἐπίσης νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὸν σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων. Οὕτω παρουσία πρωτονίου, προερχομένου εἴτε ἐκ τοῦ ὕδατος εἴτε ἐκ τῶν ὀξέων, τὸ ἄζωτον μεταβιβάζει ἐν ἠλεκτρόνιον εἰς τὸ πρωτόνιον, μετὰ τοῦ ὁποῖου

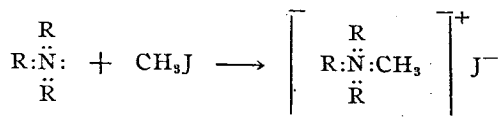
ένοῦται ὁμοιοπολικῶς. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν τὸ ἄζωτον ἔχασεν ἓν ἠλεκτρονίον καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ προκύπτον προῖον φορτίζεται θετικῶς καὶ εἶναι ἰόν. Κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν λοιπὸν ἀμίνης (καὶ ἀμμωνίας) ὑπὸ ὀξέων λαμβάνει χώραν ἡ ἐξῆς ἀντίδρασις :



Ἡ προσθήκη ὡς καὶ ἡ ἀπόσπασις πρωτονίου λαμβάνει χώραν ἀκαριαίως, ἡ ἀντίδρασις δὲ εἶναι ἀμφίδρομος. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἰσχυρῶν βάσεων, δηλαδὴ μεγάλης συγκεντρώσεως ὕδροξυλιόντων, τὸ ὕδροξύλιον ἀποσπᾷ πρωτόνιον καὶ σχηματίζει μετ' αὐτοῦ ὕδωρ :



Τὸ ἐλεύθερον ζεῦγος ἠλεκτρονίων μιᾶς πρωτοταγοῦς, δευτεροταγοῦς ἢ τριτοταγοῦς ἀμίνης δύναται νὰ προσελκύσῃ καὶ νὰ ἐνωθῇ ὄχι μόνον μὲ πρωτόνιον ἀλλὰ καὶ μὲ ἄλλην ἀλκυλομάδα, ὡς εἰδικῶς συμβαίνει κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκυλαλογονιδίων. Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ βραδέως, ἐπιταχίνεται δὲ διὰ θερμάνσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀλκυλιώσεως τριτοταγοῦς ἀμίνης προκύπτει ἄλλας τῆς τεταροταγοῦς βάσεως.



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν τὸ ἄζωτον μετεβίβασεν τελειωτικῶς εἰς τὸ ἰώδιον ἓν ἠλεκτρόνιον. Ἀμφότερα τὰ άτομα ταῦτα περιβάλλονται πλέον ἀπὸ μίαν ὀκτάδα ἠλεκτρονίων, σχηματιζομένων συγχρόνως τῶν ἀντιστοίχων ἰόντων. Ἡ ὀνομαζομένη «πέμπτη» μονὰς συγγενείας τοῦ ἄζωτου ἔχει πάντοτε ἑτεροπολικὸν χαρακτῆρα (σελ. 220).

Αἱ ἀμῖναι εἶναι ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται. Τὸ ὕδατικὸν αὐτῶν διάλυμα περιέχει μὴ ἐνυδατωμένην ἀμίνην (παράβαλε ἀνωτέρω), καθὼς καὶ ἐν διαστάσει ἢ μὴ ἐν διαστάσει εὐρισκομένην ἐνυδατωμένην βάσιν. Αἱ αὐταὶ ἀκριβῶς σχέσεις, αἱ ὁποῖαι παρήχθησαν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὀργανικῶν ἀσθενῶν ὀξέων (σελ. 176), ἰσχύουν καὶ διὰ τὰς ἀμῖνας.

Ἡ ἰσχὺς αὐτῶν ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀλκαλικῆς (βασικῆς) διαστάσεως  $K_B$ , ἡ ὁποία ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῆς μὴ ἰονισμένης οὐσίας, εἴτε εὐρίσκεται αὐτὴ ὡς ἐλευθέρω εἴτε ὡς ἐνυδατωμένη ἀμίνην.

$$K_B = \frac{C_{\text{RNH}_3^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{RNH}_2} + C_{\text{RNH}_3\text{OH}}}$$



Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τιμὰς τῆς  $K_B$  διαφόρων ἀμινῶν

ΠΙΝΑΞ 28.  
 $K_B$  ΣΤΑΘΕΡΑ ΒΑΣΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ

|                    |                       |                     |                      |
|--------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| $NH_3$             | $1,8 \cdot 10^{-5}$   | $C_6H_5NH_2$        | $4,6 \cdot 10^{-10}$ |
| $NH_2NH_2$         | $3 \cdot 10^{-6}$     | p- $NO_2C_6H_4NH_2$ | $1 \cdot 10^{-13}$   |
| $CH_3NH_2$         | $42 \cdot 10^{-5}$    | $C_6H_5N(CH_3)_2$   | $2,4 \cdot 10^{-10}$ |
| $(CH_3)_2NH$       | $54 \cdot 10^{-5}$    | o- $CH_3C_6H_4NH_2$ | $3,3 \cdot 10^{-10}$ |
| $(CH_3)_3N$        | $5,9 \cdot 10^{-5}$   | m- $CH_3C_6H_4NH_2$ | $6,5 \cdot 10^{-10}$ |
| $(C_2H_5)_2NH$     | $130 \cdot 10^{-5}$   | p- $CH_3C_6H_4NH_2$ | $1,3 \cdot 10^{-10}$ |
| $(CH_3)_4NOH$      | $10000 \cdot 10^{-5}$ | o- $H_2NC_6H_4NH_2$ | $1 \cdot 10^{-10}$   |
| $NH_2CH_2CH_2NH_2$ | $8 \cdot 10^{-5}$     | α-Ναφθυλαμίνη       | $1 \cdot 10^{-10}$   |
| $C_6H_5CH_2NH_2$   | $2,4 \cdot 10^{-5}$   | β-Ναφθυλαμίνη       | $2 \cdot 10^{-10}$   |

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται, ὅτι αἱ ἀλειφατικοὶ ἀμῖνοι εἶναι ἰσχυρότεροι βάσεις ἢ ἡ ἀμμωνία. Ἀντιθέτως αἱ ἀρωματικοὶ ἀμῖνοι, αἱ ἀρυλαμῖνοι, εἶναι κατὰ πολὺ ἀσθενέστεροι τῆς ἀμμωνίας, ἡ εἰσαγωγή δὲ νέων ἀρυλίων ἐλαττώνει τὴν ἀλκαλικότητα αὐτῶν μέχρι σημείου, ὥστε ἡ τριφαινυλαμίνη νὰ μὴ σχηματίζῃ πλέον ἅλατα οὔτε μὲ ἰσχυρὰ ὄξέα. Ἐπίσης ἡ εἰσαγωγή νιτρομάδων κ.λ.π. εἰς τὸν βενζολικὸν πυρῆνα τῆς ἀνιλίνης ὑποβιβάζει κατὰ πολὺ τὴν ἀλκαλικότητα αὐτῆς. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ φαινυλίου εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα, ὅταν τοῦτο δὲν εἶναι ἀπ' εὐθείας ἠνωμένον μὲ τὸ ἄζωτον. Οὕτω ἡ ἰσχὺς τῆς βενζυλαμίνης ἀντιστοιχεῖ περίπου εἰς τὴν τῆς ἀμμωνίας.

Αἱ φυσικαὶ ἰδιότητες τῶν ἁλάτων λόγῳ τῆς ἰοντικῆς τῶν φύσεως εἶναι τελείως διάφοροι τῶν ἀμινῶν. Τὰ ἅλατα τῶν ἀμινῶν εἶναι σώματα σταθερά, στερεά, ἄχρῳα καὶ ἄοσμα, ἔστω καὶ ἂν ἡ ἐλευθέρῃ ἀμῖνῃ ἔχει χαρακτηριστικὴν ὀσμὴν. Τὰ μετ' ἀνοργάνων ἰσχυρῶν ὀξέων ἅλατα εἶναι συνήθως δυσδιάλυτα εἰς τὰ ὀργανικὰ διαλυτικὰ μέσα, εὐδιάλυτα ὅμως εἰς τὸ ὕδωρ. Ὡς ἅλατα ἀσθενῶν βάσεων ὑπόκεινται εἰς ὑδρόλυσιν, ἰσχύουν δὲ καὶ εἰς τὴν περιπτώσιν αὐτὴν αἱ σχέσεις, αἱ ὁποῖαι ἀφοροῦν τὰ ἅλατα τῶν ὀργανικῶν ἀσθενῶν ὀξέων (σελ. 178).

$$\frac{C_{H^+} \times C_{CH_3NH_2OH + CH_3NH_2}}{C_{CH_3NH_3^+}} = \frac{K_v}{K_B}$$

Ἐπειδὴ  $C_{H^+} = C_{CH_3NH_2OH + CH_3NH_2}$  ἔπεται ὅτι :

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_v \times C_{CH_3NH_2}}{K_B}}$$

Εἰς κανονικὸν δὲ διάλυμα  $CH_3NH_2$ ,  $HCl$  καὶ εἰς  $25^\circ$  ἡ συγκέντρωσις τῶν  $H^+$  εἶναι :

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{42 \times 10^{-5}}} = 4,86 \times 10^{-6}$$

ἦτοι τὸ διάλυμα ἔχει  $P_H = 5,3$  εἶναι δηλαδὴ ἐλαφρῶς ὀξινον.

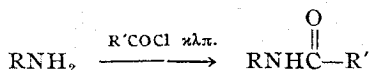
Τὰ μετὰ πικρικοῦ ὀξέος (ἐπίσης τοῦ πικρολονικοῦ καὶ τινων ἄλλων) ἄλατα τῶν ἀμινῶν κρυσταλλοῦνται εὐκόλως καὶ εἶναι συνήθως δυσδιάλυτα εἰς ὕδωρ, χρησιμεύουν δὲ ὡς ἐκ τούτου διὰ τὴν ἀπομόνωσιν καὶ τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν ἀμινῶν. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μὲ τὰ ἄλατα τοῦ χλωριολενκοχρυσικοῦ ὀξέος, π. χ.  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$  καθὼς καὶ μὲ τὰ ἄλατα τοῦ χλωριοχρυσικοῦ ὀξέος  $\text{RNH}_2\text{AuCl}_4$ .

Αἱ ἀμῖναι παραλαμβάνονται ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν διὰ προσθήκης ἰσχυρῶν ἀλκαλίων.



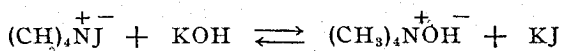
Ἐὰν ἡ ἀμίνη εἶναι στερεὸν σῶμα δυσδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως, ἐὰν δὲ ὑγρὸν, δι' ἐκχυλίσεως ἢ ἀποστάξεως μεθ' ὕδρατμῶν. Αἱ εὐδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ ἀμῖναι εἶναι συνήθως πολὺ πτητικαὶ καὶ ἀποχωρίζονται ἀναλόγως τῶν περιπτώσεων δι' ἀπλῆς ἀποστάξεως ἢ ἀποστάξεως μεθ' ὕδρατμῶν.

Αἱ ἀλκαλικάι ιδιότητες τῶν πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν ἀμινῶν ἐξαφανίζονται σχεδὸν τελείως κατὰ τὴν ἀκυλίωσιν.



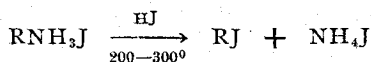
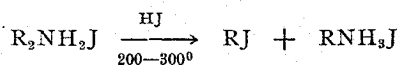
Τὰ προκύπτοντα ἀκυλιωμένα ἀμίδια εἶναι σχεδὸν οὐδέτερα σώματα (σελ. 208).

Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς πρωτο-, δευτερο-, καὶ τριτοταγεῖς ἀμῖνας αἱ τεταρτοταγεῖς βάσεις τοῦ ἀμμωνίου εἶναι πολὺ ἰσχυραί, (π. χ. ὅσον  $\text{NaOH}$  ἢ  $\text{KOH}$ ) καὶ δὲν δύνανται ὡς ἐκ τούτου νὰ ἐλευθερωθοῦν ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν τῇ ἐπιδράσει ἀλκαλίων.



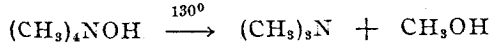
Ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἰς ὕδατικά διαλύματα εὐνοεῖ τὸ ἀριστερὸν σκέλος τῆς ἐξισώσεως. Παρουσία ἀπολύτου μεθυλικῆς ἀλκοόλης ὡς διαλυτικοῦ μέσου καὶ λόγφ τῆς μικρᾶς διαλυτότητος τοῦ  $\text{KJ}$  ἡ ἰσορροπία μετατοπίζεται οὐσιωδῶς πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἐλευθέρως βάσεως. Τὸ αὐτὸ δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ καλλίτερον διὰ προσθήκης  $\text{AgOH}$  εἰς ὕδατικὸν διάλυμα τοῦ ἄλατος. Αἱ τεταρτοταγεῖς ἀμμωνιοβάσεις εἶναι ἰσχυραί, διότι δὲν ὑπάρχει ἐπὶ τοῦ ἀζώτου ὑδρογόνον καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ ὑδροξύλιον δὲν δύναται νὰ ἀποσπασθῇ ὑπὸ μορφὴν ὕδατος. Οὕτω δλόκληρος ἢ ποσότης τῆς τεταρτοταγοῦς βάσεως εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν ἰόντων.

Ὁ δεσμὸς  $\text{C}-\text{N}$  εἰς τὰς ἀμῖνας εἶναι πολὺ σταθερὸς ὑπὸ συνήθεις συνθήκας καὶ δὲν ὑδρολύεται. Εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας, ἰδίως παρουσία  $\text{HJ}$ , τὰ ἄλατα τῶν ἀμινῶν διασπῶνται σχηματιζομένων ἀκυλαλογονιδίων

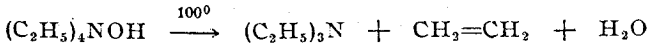


Τὸ σχηματιζόμενον RJ, ἔφ' ὅσον εἶναι πτητικόν ( $R=CH_3, C_2H_5$ ), διαβιβάζεται εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα  $AgNO_3$ . Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀποβληθείσης ποσότητος  $AgJ$  δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς εἰς τὴν ἀρχικὴν ἀμίνην περιεχομένης ἀλκυλομάδας. Ὁ ἀνάλογος προσδιορισμὸς τῶν μεθοξυλικῶν ὁμάδων (σελ. 152) ἀπαιτεῖ πολὺ χαμηλοτέρας θερμοκρασίας.

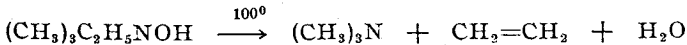
Εἰς τὰς τεταρτοταγεῖς ἀμμωνιοβάσεις καὶ κατ' ἀντιδιαστολὴν πρὸς τὰς πρωτο-, δευτερο- καὶ τριτοταγεῖς ἀμίνας εἰς ἕκ τῶν δεσμῶν  $C-N$  λύεται σχετικῶς εὐκόλως σχηματιζομένης τριτοταγοῦς βάσεως καὶ ἀλκοόλης



Ἐὰν ἡ ἀποσπομένη ἀλκυλομάς περιέχει δύο ἢ περισσότερα ἄτομα ἄνθρακος, τότε δὲν σχηματίζεται ἀλκοόλη, ἀλλὰ ἀκόρεστος ὑδρογονάνθραξ.

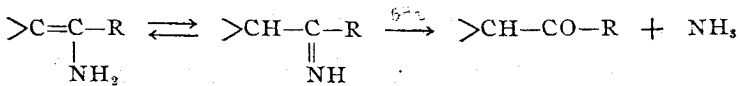


Γενικῶς, ὅταν ἡ τεταρτοταγῆς βάσις περιέχει ἀνωτέρας ἀλκυλομάδας καὶ μεθυλομάδας, αἱ τελευταῖαι συγκρατοῦνται ἰσχυρότερον, ἀποσπᾶται δὲ ἓν ἕκ τῶν ἀνωτέρων ἀλκυλίων ὑπὸ μορφὴν ἀκορέστου ὑδρογονάνθρακος.



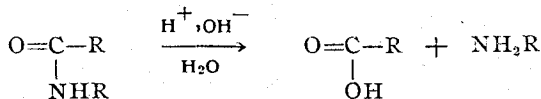
Ὁ δεσμὸς ἄνθραξ-ἄζωτον λύεται ἀκόμη εὐκολώτερον καὶ μάλιστα δι' ὕδρῳλύσεως, ὅταν ἡ σύνδεσις τῶν δύο αὐτῶν στοιχείων γίνεται διὰ διπλοῦ δεσμοῦ (παράβαλε δεξίμας, ὑδραζόνας κ.λ.π. ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν) καὶ τριπλοῦ δεσμοῦ (παράβαλε νιτρίλια σελ. 213) ἢ ὅταν ὑπάρχει διπλοῦς δεσμὸς εἰς θέσιν α ὡς πρὸς τὸ ἄτομον τοῦ ἄνθρακος.

Ἡ τελευταία αὕτη περίπτωσις ἀφορᾷ πρωτοταγεῖς ἀλειφατικές ἀμίνας τοῦ κάτωθι τύπου, αἱ ὁποῖαι, ἅμα τῷ σχηματισμῷ των, ὑδρολύονται ἀμέσως καὶ ποσοτικῶς.

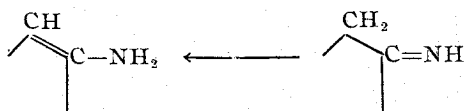


Τοῦτο ὀφείλεται πιθανῶς εἰς τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἀρχικὴ ἀμίνη εὐρίσκεται εἰς κατάστασιν ταυτομερείας μὲ τὴν ἀντίστοιχον ἱμίνην, ἡ ὁποία, ὡς πολὺ ἀσταθῆς, ὑδρολύεται ἀμέσως πρὸς ἀμμωνίαν καὶ σῶμα περιέχον καρβονύλιον.

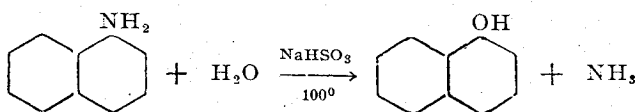
Τυπικῶς ἀνάλογος εἶναι ἡ περίπτωσις τῶν ἀμιδίων καὶ ἀλκυλαμιδίων, τὰ ὁποῖα ὑδρολύονται εὐκόλως τῇ καταλυτικῇ ἐπιδράσει ὀξέων καὶ ἀλκαλίων (σελ. 211).



Αἱ ἀρωματικά ὁμῶς ἀμῖναι καὶ εἰδικῶς αἱ φαινυλαμῖναι εἶναι σταθερὰ σώματα, ἂν καὶ περιέχουν διπλοῦν δεσμὸν εἰς ἄμεσον γειτονίαν πρὸς τὴν ἀμινομάδα. Ἡ ἐξήγησις δέον νὰ ζητηθῇ εἰς τὴν σταθερότητα τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος (σελ. 167), ἡ ὁποία ἐμποδίζει τὴν ἐμφάνισιν ταυτομερείας.

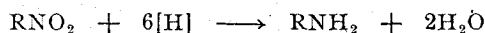


Ἐν τούτοις λόγῳ τῆς ἡλαττωμένης σταθερότητος τοῦ ἀρωματικοῦ πυρῆνος τῆς ναφθαλίνης (σελ. 167), αἱ ναφθυλαμῖναι δύνανται νὰ ὑδρολυθοῦν ὑπὸ εἰδικῆς συνθήκας πρὸς ναφθόλας καὶ ἀμμωνίαν.



### 1. Ἀναγωγή νιτροενώσεων

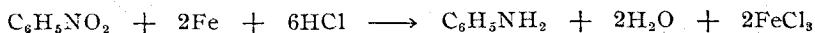
Ἡ ἀναγωγή τῶν νιτροενώσεων πρὸς ἀμῖνας εἶναι μία μέθοδος, ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν ἀρωματικῶν ἀμινῶν. Ἡ χρησιμοποίησις ἰσχυρῶν ἀναγωγικῶν μέσων εἰς ἰσχυρῶς ὀξεινον περιβάλλον ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν τελείαν ἀναγωγὴν τῆς νιτρομάδος, δηλαδὴ τὴν μετατροπὴν αὐτῆς εἰς τὴν τελευταίαν ἀναγωγικὴν βαθμίδα.



Ὑπὸ ἄλλας ὁμῶς συνθήκας ἀντιδράσεως εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν διάφορα ἐνδιάμεσα προϊόντα ἀναγωγῆς. Πρῶτὴ ἀναγωγικὴ βαθμὶς εἶναι μία νιτροδοένωσις ἀναγομένη περαιτέρω εἰς ἄλλα προϊόντα, ὁ σχηματισμὸς τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν  $\text{H}^+$  καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ νιτροσώματος.

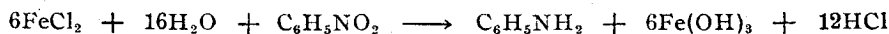
Ὅταν τὸ  $P_{\text{H}}$  τοῦ διαλύματος εἶναι μικρότερον τοῦ 3, τότε αἱ νιτροενώσεις ἀνάγονται ἀπ' εὐθείας πρὸς ἀμῖνας. Εἰς  $P_{\text{H}}$  5—8 σχηματίζονται παράγωγα τῆς ὑδροξυλαμῖνης, εἰς ἀλκαλικὸν δὲ περιβάλλον ἀζωοξυ—, ἀζω—, καὶ ὑδροζωανώσεις.

Εἰς τὴν βιομηχανίαν ἡ ἀνιλίνη παρασκευάζεται συνήθως δι' ἀναγωγῆς τοῦ νιτροβενζολίου μὲ ρινίσματα σιδήρου καὶ διάλυμα 30% ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

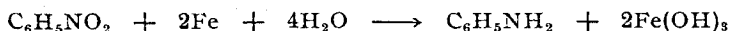


Ἡ χρησιμοποιουμένη ὁμῶς ποσότης τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἶναι πολὺ μικρά, 2—3% τῆς ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὡς ἄνω ἀντιδράσεως θεωρητικῶς ὑπολογιζομένης. Τοῦτο συμβαίνει, διότι τὸ προκύπτον ἄλας τοῦ σιδήρου ὑδρολύεται

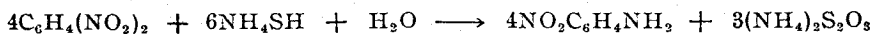
πρὸς ὑδροξειδίων ἐλευθερουμένου ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ἐπιδρᾷ ἐπὶ μεταλλικοῦ σιδήρου.



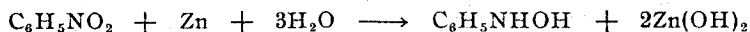
Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀντίδρασις δύνανται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τῆς κάτωθι γενικῆς ἐξίσωσως :



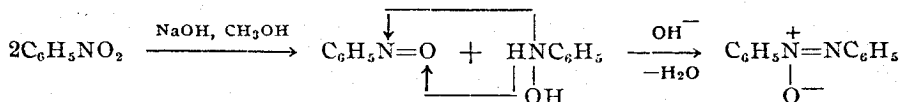
Ἄλλα ἀναγωγικά μέσα εἶναι: κασσίτερος καὶ ὑδροχλωρικὸν ὄξύ, ὁ διχλωριούχος κασσίτερος, ὁ θεικὸς σίδηρος (II), τὸ ὑδροθειούχον ἀμμώνιον ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ), τὸ διθειούχον νάτριον ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ ) κ.λ.π. Τὰ τελευταῖα ταῦτα ἀναγωγικά μέσα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν καὶ διὰ μερικὴν ἀναγωγὴν πολυνιτροενώσεων, π.χ.



Προκειμένου νὰ ληφθοῦν παράγωγα τῆς ὑδροξυλαμίνης, ἡ ἀναγωγή τῶν νιτροενώσεων γίνεται εἰς  $\text{P}_\text{H}$  μεταξὺ 5—8, δηλαδὴ οὔτε εἰς πολὺ ὄξινον οὔτε εἰς πολὺ ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν χρησιμοποιεῖται ὡς ἀναγωγικὸν μέσον ψευδάργυρος παρουσίᾳ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , τὸ ὁποῖον χρησιμεύει ὡς ρυθμιστικὸν διάλυμα :

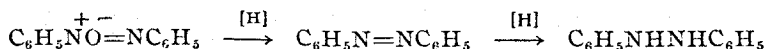


Ὅταν ἡ ἀναγωγή γίνῃ εἰς ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον (π.χ. γλυκόζη ἢ ἀλκόλη καὶ  $\text{NaOH}$ ), τότε τὰ προϊόντα τῶν ἀρχικῶν ἀναγωγικῶν βαθμίδων ἀντιδρῶν μετ' ἀλλήλων καὶ συμπυκνῶνται τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἀλκάλειος πρὸς ἀζωξενώσεις :



Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἠλεκτρονιακῆς θεωρίας τοῦ σθένους καὶ διὰ τοὺς λόγους, οἱ ὁποῖοι ἀνεπτύχθησαν προηγουμένως (σελ. 220), παραδεχόμεθα, ὅτι εἰς τὰς ἀζωξενώσεις τὸ ἄζωτον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἄζωτου δι' ἡμιπολικὸν δεσμοῦ.

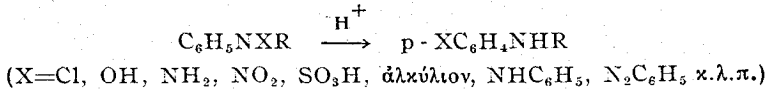
Τὸ ἀζωξυβενζόλιον πολὺ εὐκόλως ἀνάγεται, π.χ. διὰ θερμάνσεως μετὰ σίδηρον ἢ δι' ἠλεκτρολυτικῆς ἀναγωγῆς, πρὸς ἀζωβενζόλιον καὶ περαιτέρω πρὸς ὑδραζωβενζόλιον.



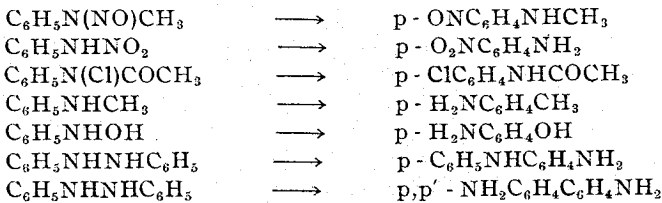
Ἀντιστρόφως τὸ ὑδραζωβενζόλιον ὀξειδοῦται εὐκόλως εἰς τὸν ἀέρα κυρίως πρὸς ἀζωβενζόλιον. Μὲ ἰσχυρὰ ἀναγωγικά μέσα τὸ ὑδραζωβενζόλιον διὰ σχάσεως τοῦ δεσμοῦ N-N ἀνάγεται πρὸς δύο μόρια πρωτοταγοῦς ἀμίνης.

## 2. Μεταθέσεις εις παράγωγα αρωματικῶν ἀμινῶν

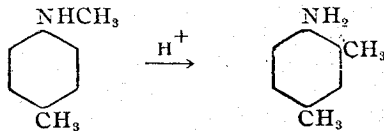
Ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἰσχυρῶν ὀξέων ὡς καταλυτῶν καὶ ὑπὸ καταλλήλους πειραματικῆς συνθήκας πολλὰ N-παράγωγα αρωματικῶν ἀμινῶν ὑφίστανται χαρακτηριστικὴν μεταβολήν. Μία ἐκ τῶν ὁμάδων, αἱ ὁποῖαι συνδέονται μὲ τὸ ἄζωτον, ἀλλάσσει θέσιν κυρίως μὲ τὸ p-ὑδρογόνον τοῦ αρωματικοῦ πυρῆνος. Ὡς ὑποπροϊόντα σχηματίζονται εἰς μερικὰς περιπτώσεις o-παράγωγα



αἱ προκύπτουσαι δὲ ἐνώσεις εἶναι περισσότερον ἀλκαλικαὶ τῶν ἀρχικῶν. Παραδείγματα τοιούτων μεταθέσεων εἶναι :

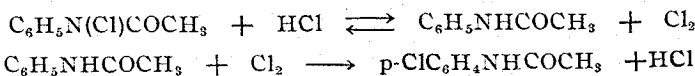


Ἐὰν ἡ p-θέσις τοῦ πυρῆνος φέρει ὑποκαταστάτην, τότε ἡ μετάθεσις γίνεται ἀποκλειστικῶς εἰς o-θέσιν.



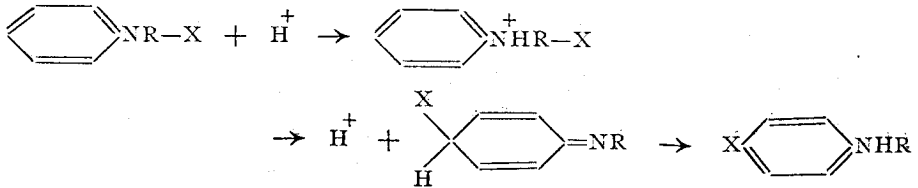
Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν παρασκευάζονται πολύτιμα ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς χημικῆς βιομηχανίας, π.χ. βενζιδίνη, ἀμινοφαινόλη, 2,4-ξυλιδίνη κ.λ.π.

Αἱ ἀνωτέρω ἰσομεριώσεις, αἶν καὶ ἔχουν μίαν τυπικὴν ὁμοιότητα, ἐν τούτοις δὲν χωροῦν ὅλοι κατὰ τὸν αὐτὸν μηχανισμόν. Ἡ ἔρευνα ἀπέδειξεν, ὅτι ὑπάρχουν δύο διάφοροι τρόποι μεταθέσεως, ὁ **διαμοριακός** καὶ ὁ πραγματικὸς **ἐνδομοριακός**. Συμφώνως πρὸς τὸν πρῶτον ἡ πλευρικὴ ἄλυσσος διασπᾶται τῇ ἐπίδρασει τοῦ καταλύτου πρὸς μίαν ἀπλουστέραν αρωματικὴν ἔνωσιν καὶ ἐν ἄλλο μόριον, τὸ ὁποῖον ἀκολουθῶς ἀντιδρᾷ μετὰ τῆς αρωματικῆς ταύτης ἐνώσεως συμφώνως μὲ τοὺς κανόνας τῆς αρωματικῆς ὑποκαταστάσεως (σελ. 225). Παράδειγμα τοιούτου διαμοριακοῦ μηχανισμοῦ εἶναι ἡ ἰσομερίωσις τοῦ N-χλωρακετανιλιδίου (σελ. 59) εἰς ἀραιὰ ὕδατικά διαλύματα :



Συμφώνως μὲ τὸν δευτέρον τρόπον ἡ ὑπὸ μετάθεσιν ὁμάς δὲν ἐγκαταλείπει

ποτέ τὸ ὑπὸ ἰσομερίωσιν μόριον, ἤτοι ἡ μεταβολὴ τῆς συντάξεως χωρεῖ ἐνδομοριακῶς :

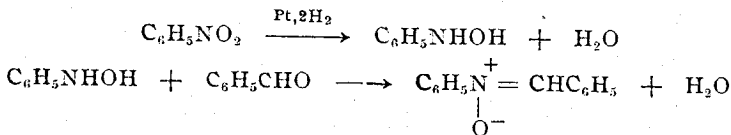


Ἡ ἰσομερίωσις τοῦ ὑδραζωβενζολίου πρὸς βενζιδίνην ἀποτελεῖ μίαν καθαρῶς ἐνδομοριακὴν μετάθεσιν. Εἰς μερικὰς ὁμῶς περιπτώσεις καὶ ἀναλόγως τῶν ἐκαστοτε πειραματικῶν συνθηκῶν μία καὶ ἡ αὐτὴ ἰσομερίωσις δύναται νὰ λάβῃ χώραν τόσον διαμοριακῶς ὅσον καὶ ἐνδομοριακῶς.

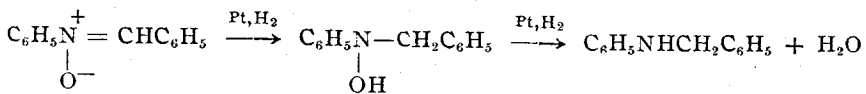
### 3. Καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις νιτροενώσεων κ.λ.π.

Αἱ ἀλειφατικά καὶ ἀρωματικά νιτροενώσεις ὑδρογονοῦνται καταλυτικῶς μετὰ μεγάλης εὐκολίας καὶ εἰς καλὴν ἀπόδοσιν πρὸς πρωτοταγεῖς ἀμίναις, ἰδίως εἰς ὄξινα διαλύματα. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἰσχυρῶς ἐξώθετος. Ὡς ἐκ τούτου πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἀναπτυσσομένης ὑψηλῆς θερμοκρασίας ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται κατὰ μικρὰς ποσότητας ἢ ὑπὸ ταυτόχρονον ψύξιν τῶν δοχείων τῆς καταλυτικῆς ὑδρογόνωσεως. Ὡς καταλύται χρησιμοποιοῦνται Pd, Pt ἢ καταλύτης Raney (σελ. 75), ὡς διαλυτικὸν δὲ μέσον συνήθως ἀλκοόλη.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν ἀμινῶν κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν τῶν νιτροενώσεων διέρχεται τὰ αὐτὰ στάδια, τὰ ὁποῖα ἀναφέρονται εἰς τὴν ἀναγωγὴν μὲ ὑδρογόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι (σελ. 253). Οὕτω ἐξηγεῖται, ὅτι κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν μίγματος νιτροβενζολίου καὶ βενζαλδεύδης σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς **νιτρόνη**, ἡ ὁποία προέρχεται ἐκ συμπυκνώσεως βενζαλδεύδης μὲ τὴν ἐνδιαμέσως προκύπτουσαν φαινυλhydroξυλαμίνην.

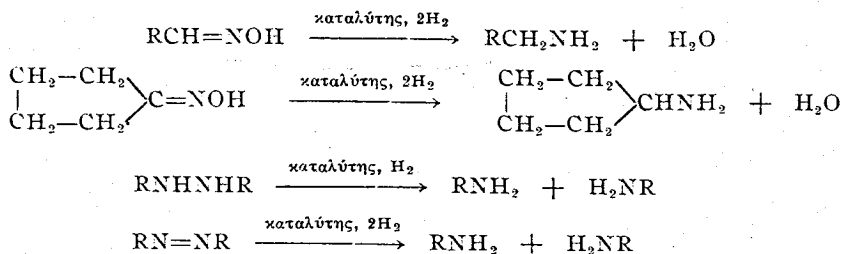


Ἡ νιτρόνη ὑδρογονοῦται περαιτέρω πρὸς παράγωγον τῆς ὑδροξυλαμίνης καὶ τελικῶς πρὸς δευτεροταγῆ ἀμίνην.



Οὕτω κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἀρωματικῶν νιτροενώσεων ἐντὸς ἀλκοολικοῦ διαλύματος περιέχοντος ὄξικόν νάτριον (ρυθμιστικὸν διάλυμα, ἕλαφρῶς ἀλκαλικόν) καὶ ἀρωματικὰς ἢ ἀλειφατικὰς ἀλδεύδας παρουσία καταλύτου Raney καὶ ὑπὸ πίεσιν 3—4 atm. λαμβάνονται ἀναλόγως τῶν περιπτώσεων 30 — 95% N-ἀλκυλαρυλαμῖναι.

Πρωτοταγείς αμίναι προκύπτουν επίσης κατά την καταλυτικήν υδρογόνωσιν νιτριλίων, οξειμών, υδραζω- και άζωνώσεων.

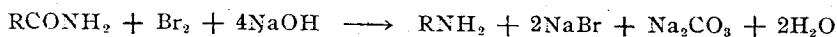


Όταν η υδρογόνωσις των οξειμών διεξάγεται εις ουδέτερα διαλύματα, σχηματίζονται εις μεγάλην αναλογίαν δευτεροταγείς αμίναι, δια τούς αυτούς λόγους, οί οποίοι εξετέθησαν εις την περίπτωσιν τής υδρογόνωσης νιτριλίων (σελ. 215). Παρουσία οξέων ή υδρογόνωσις των οξειμών ἀπολήγει εις αποκλειστικόν σχηματισμόν πρωτοταγών αμινών.

#### 4. 'Αποικοδόμησις οξέων πρὸς αμίνας

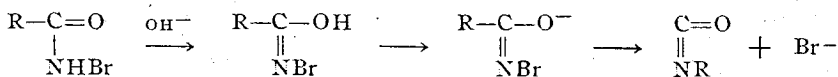
Ἡ ἀποικοδόμησις τῶν ὀργανικῶν οξέων πρὸς πρωτοταγείς αμίνας γίνεται μετὴν μέθοδον Hofmann, μετὴν τοῦ Lossen ἢ μετὴν μέθοδον Curtius καὶ τὴν συναφῆ πρὸς αὐτὴν μέθοδον Schmidt.

Κατὰ τὴν οξειδωσιν ἀμιδίων μετὴν ὑποβρωμιούχα ἄλατα τὸ καρβονύλιον τοῦ ἀμιδίου ἀποξειδοῦται ὑπὸ μορφὴν CO<sub>2</sub>, ἐνῶ ταυτοχρόνως τὸ ἀλκύλιον ἐνοῦται μετὸ ἄζωτον σχηματιζομένης αμίνης (Hofmann).



Συνήθως ἡ ἀντίδρασις γίνεται ἐν ψυχρῷ, αἱ δὲ σχηματιζόμεναι αμίναι ἀποχωρίζονται δι' ἀπλῆς ἀποστάξεως ἢ ἀποστάξεως μετ' ὑδρατμῶν. Ἡ ἀντίδρασις Hofmann χωρεῖ ὑπὸ ἐνδιάμεσον σχηματισμόν ἰσοκυανικοῦ ἐστέρος, ὁ ὁποῖος προκύπτει διὰ μεταθέσεως τῆς ἀλκυλικῆς ὁμάδος ἀπὸ τὸ ἄτομον ἄνθρακος τοῦ καρβονιλίου εἰς τὸ ἄζωτον.

Ὡς ἀρχικόν προῖόν σχηματίζεται N-ἄλογοναμίδιον, τὸ ὁποῖον εἰς πολλὰς περιπτώσεις δύναιται νὰ ἀπομονωθῆ. Τὸ N-ἄλογοναμίδιον εἶναι σταθερόν ἀπουσία ἀλάλεως, ἐνῶ τὰ μετ' ἀλκαλιῶν ἄλατά του μετατρέπονται ἀμέσως εἰς ἰσοκυανικοὺς ἐστέρας. Εἶναι φανερόν, ὅτι ἡ μετατροπὴ αὕτη ἀφορᾷ τὸ ἰόν τῆς ἐνολικῆς μορφῆς.

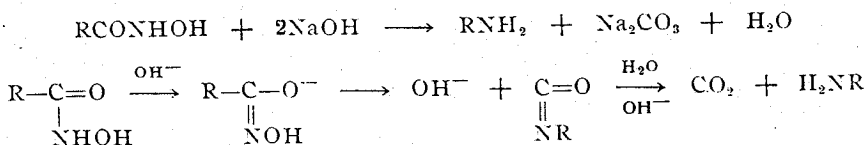


Ἀκολουθῶς καὶ ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἀντιδράσεως ὁ ἰσοκυανικὸς ἐστὴρ ὑδρολύεται πρὸς αμίνην καὶ διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος (σελ. 210).

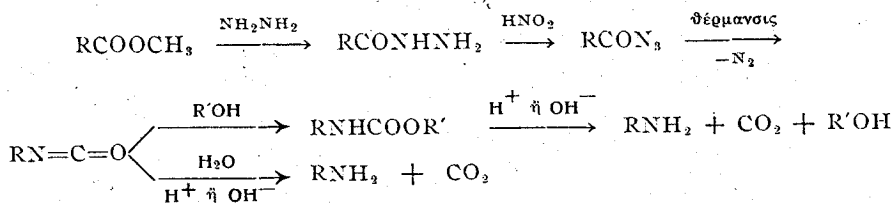


Προφανώς εις την αντίδρασιν αὐτήν, ὡς καὶ εις τὰς κατωτέρω περιγραφόμενας, λαμβάνει χώραν πραγματικὴ ἐνδομοριακὴ μετάρθεσις χωρὶς νὰ ἐμφανίζονται παροδικῶς ἐλεύθεροι ρίζαι R. Ἡ καλλιτέρα ἀπόδειξις τούτου συνίσταται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι κατὰ τὴν ἀποικοδόμησιν ὀπτικῶς ἐνεργῶν ὀξέων μὲ ἀσύμμετρον α-ἄτομον ἀνθρακὸς προκύπτουν πάντοτε ὀπτικῶς ἐνεργοὶ καὶ ὄχι ρακεμικαὶ ἀμίαι (Wallis, Bergmann, Ζέρβας).

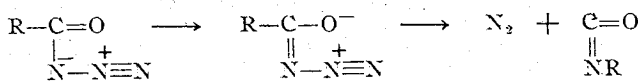
Κατ' ἀνάλογον τρόπον ὑδροξαιμικά ὀξέα τῇ ἐπιδράσει ἀλκαλίων μετατρέπονται ἐπίσης εἰς πρωτοταγεῖς ἀμίνας (Lossen).



Κατὰ τὴν μέθοδον Curtius ὡς ἀρχικὴ οὐσία χρησιμοποιοῦνται ὑδραζίδια, τὰ ὁποῖα τῇ ἐπιδράσει  $\text{HNO}_2$  μετατρέπονται εἰς ἀζίδια. Ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται πάντοτε ἐν ψυχρῷ. Τὰ συνήθως εἰς τὸ ὕδρωρ δυσδιάλυτα ὑδραζίδια τῶν ἀνωτέρων ὀξέων διαλύονται εἰς ἀραιὰ ἀνόργανα ὀξέα ἢ καὶ ὀξικὸν δξύ καὶ ἀκολουθῶς προστίθεται  $\text{NaNO}_2$ . Τὰ σχηματιζόμενα ἀζίδια ἀποβάλλονται εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν καὶ ἀποχωρίζονται διὰ διηθήσεως ἢ παραλαμβάνονται εἰς ἀδρανῆ διαλυτικὰ μέσα, π.χ. βενζόλιον, τολουόλιον κ.λ.π. καὶ ξηραίνονται. Κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν ἀζιδίων ἐντὸς ἀδρανῶν διαλυτικῶν μέσων εἰς σχετικῶς χαμηλᾶς θερμοκρασίας ἐκλύεται ἀζωτον, σχηματίζονται δὲ ἰσοκυανικοὶ ἐστέρες. Ἐὰν ἡ θέρμανσις γίνῃ ἐντὸς ἀλκοόλης σχηματίζονται οὐρεθάναι.

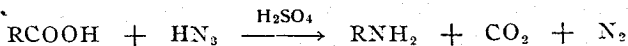


Ἡ ἀντίδρασις Curtius δὲν εἶναι καταλυτικῆς φύσεως, καθότι ἡ μεταβολὴ τῶν ἀζιδίων προκαλεῖται δι' ἀπλῆς θερμάνσεως αὐτῶν ἐντὸς ἀδρανῶν διαλυτικῶν μέσων ἢ ἀκόμη καὶ εἰς στερεὰν κατάστασιν. Πειραματικὰ ἔρευναι ἀπέδειξαν, ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐκλύσεως τοῦ ἀζώτου λαμβάνει χώραν ἐνδομοριακὴ μετάρθεσις τοῦ ἀλκυλίου πρὸς τὸ ἀζωτον οὕτως, ὥστε δὲν ἐμφανίζεται ἔστω καὶ παροδικῶς ἐλευθέρη ρίζα τοῦ τύπου  $\text{RCON} <$ .

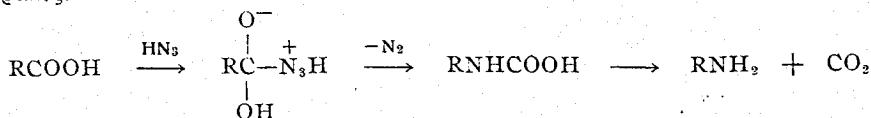


Ἡ κυρία αἰτία τῆς ἀποσυνθέσεως ταύτης εἶναι ἡ τάσις πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ θετικοῦ φορτίου τοῦ ἀζώτου καὶ ὁ σχηματισμὸς σταθεροῦ οὐδετέρου μορίου ἀζώτου.

Κατά μίαν παραλλαγήν τῆς μεθόδου Curtius χρησιμοποιεῖται ἐλεύθερον, ἐντὸς ὀργανικοῦ διαλυτικοῦ μέσου διαλελυμένον, ὑδραζωτικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ ἀπ' εὐθείας μετὰ τὸ ὀργανικὸν ὀξύ παρουσία ἰσχυρῶν ἀνοργάνων ὀξέων (Schmidt).



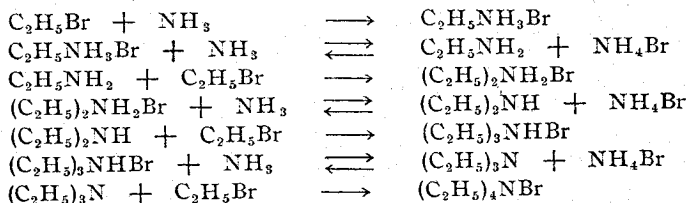
Τὸ ὑδραζωτικὸν ὀξύ λόγῳ τῆς πολικότητός του σχηματίζει μετὰ τὸ ὀργανικὸν ὀξύ ἓν ἐνδιάμεσον προϊόν, τὸ ὁποῖον ὑπὸ ἔκλυσιν ἀζώτου ὑφίσταται ἐνδομοριακὴν μετάθεσιν (παράβαλε ἀνωτέρω). Τὸ σχηματιζόμενον καρβαμικὸν ὀξύ ὡς ἀσταθές (σελ. 210) διασπᾶται ἀμέσως πρὸς ἀμίνην καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.



Αἱ ἀποδόσεις εἶναι ἱκανοποιητικαὶ ἰδίως κατὰ τὴν ἀποικοδόμησιν ἀνωτέρων ὀξέων.

### 5. Ἀλκυλίωσις ἀμμωνίας καὶ ἀμινῶν

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀμμωνίας, π. χ. 20%, ἐπὶ ἀλκυλαλογονιδίων σχηματίζεται μίγμα τῶν ἁλάτων πρωτο-, δευτερο-, τριτοταγῶν ἀμινῶν ὡς καὶ τῶν τεταρτοταγῶν βάσεων τοῦ ἀμμωνίου.



Εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ εἰς ἀναλογίαν 1 ἄλογονίδιον πρὸς 4 NH<sub>3</sub> σχηματίζονται ἕξ ἴσου καὶ σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἅλατα πρωτο-, δευτερο- ἢ τριτοταγοῦς ἀμίνης, τῶν ὁποίων ὁ διαχωρισμὸς διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως δὲν εἶναι εὐκόλος. Περίσσεια ἀμμωνίας αὐξάνει τὴν ἀπόδοσιν εἰς πρωτοταγῆ ἀμίνην, ἐνῶ περίσσεια ἄλογονιδίου αὐξάνει τὴν τῆς δευτεροταγοῦς.

Ἡ παρασκευὴ ἁλάτων τῆς τεταρτοταγοῦς βάσεως προϋποθέτει θέρμανσιν καὶ ἐπιτελεῖται συνήθως δι' ἀλληλεπίδρασεως ἀλκυλαλογονιδίων καὶ τριτοταγῶν βάσεων.

Ἀναλόγως ἀντιδρῶν ἀλεικυκλικὰ ἄλογονίδια :

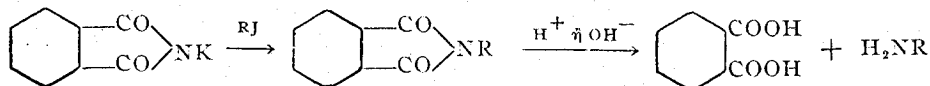


Εἶναι φανερόν, ὅτι τὸ μειονέκτημα τῆς ἀπ' εὐθείας ἀλκυλίωσεως τῆς ἀμμωνίας συνίσταται εἰς τὸν σχηματισμὸν μίγματος ἀμινῶν. Προκειμένου περὶ παρα-

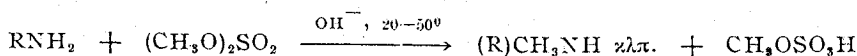
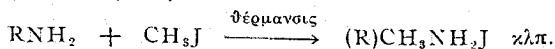
σκευής πρωτοταγών αμινών χρησιμοποιείται ή αναγωγή ή ή καταλυτική ύδρογόνωσις νιτροενώσεων και νιτριλίων (σελ. 215), ή καταλυτική ύδρογόνωσις μίγματος άλδευδών και άμμωνίας



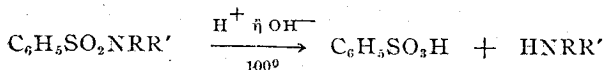
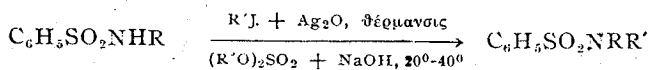
κυρίως όμως ή μέθοδος Gabriel



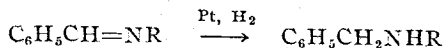
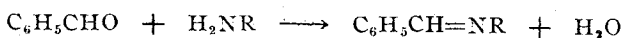
Αί πρωτοταγείς άμιναι δύνανται να άλκυλιωθοϋν περαιτέρω δι' επιδράσεως επ' αυτών άλκυλαλογονιδίων (καθώς και άλεικυκλικών άλογονιδίων) ή ουδετέρων εστερών του θειϊκού οξέος, οπότε αναλόγως της ποσότητος των άλκυλιωτικών μέσων και των συνθηκών σχηματίζονται διάφορα μίγματα δευτεροταγών, τριτοταγών και τεταρτοταγών βάσεων.



Δευτεροταγείς άμιναι ελεύθεραι πρωτο- ή τριτοταγών κλπ. δύνανται να παρασκευασθοϋν δι' άλκυλώσεως των άλκυλαμιδίων των σουλφονικών οξέων και ύδρολύσεως του προκύπτοντος προϊόντος.

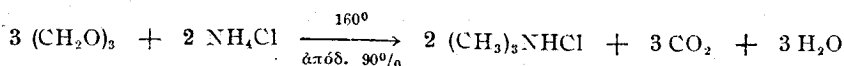
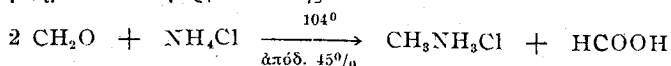


Άλκυλίωσις πρωτοταγών αμινών προς δευτεροταγείς δύνανται επίσης να επιτευχθῆ διὰ καταλυτικής ύδρογόνωσης των προϊόντων συμπυκνώσεως πρωτοταγών αμινών μετ' άρωματικών κυρίως άλδευδών (βάσεις Schiff)



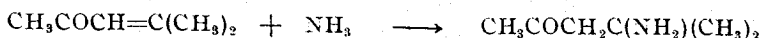
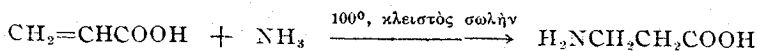
ή διὰ ύδρογόνωσης μίγματος νιτροενώσεων και άλδευδών (σελ. 256).

Προκειμένου περι παρασκευής μεθυλαμινών ή άλκυλίωσις της άμμωνίας δύνανται να γίνη και διὰ φορμαλδεϋδης.

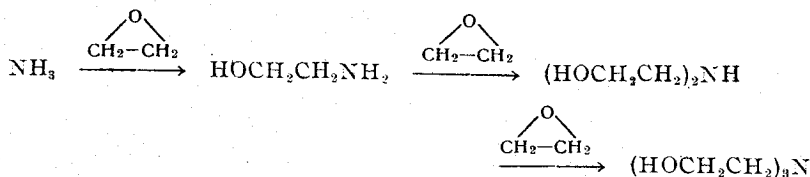


Υπό άλλην στοιχειομετρικήν αναλογίαν αντίδρώντων σωμάτων (σελ. 237) σχηματίζεται κυρίως διμεθυλαμίνη.

Ἡ ἀμμωνία δὲν προστίθεται εἰς αἰθυλενικούς δεσμούς, ἐκτὸς ἐὰν ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις περιέχη καρβοξύλιον ἢ καρβονύλιον εἰς συζυγιακὴν πρὸς τὸν διπλοῦν δεσμόν θέσιν :



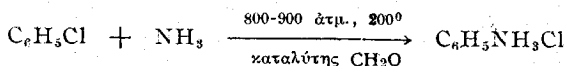
Ἡ ἀμμωνία προστίθεται ἐπίσης εὐκόλως εἰς ἀλκυλενοξειδία, ὅποτε σχηματίζονται αἱ τεχνικῶς χρησιμότεται ἀλκοολαμίνα.



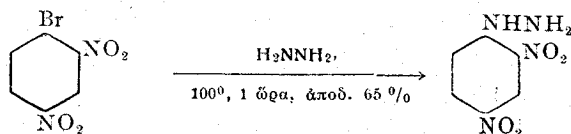
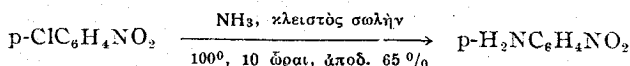
Ὁ διαχωρισμὸς τῶν ἀλκοολαμινῶν τούτων ἀπ' ἀλλήλων εἶναι σχετικῶς εὐχερής, καθότι τὰ σημεῖα ζέσεως αὐτῶν διαφέρουν σημαντικῶς.

Ὡς ἐλέχθη προηγουμένως, ἡ παρασκευὴ πρωτοταγῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν γίνεται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς δι' ἀναγωγῆς τῶν ἀντιστοιχῶν νιτροενώσεων.

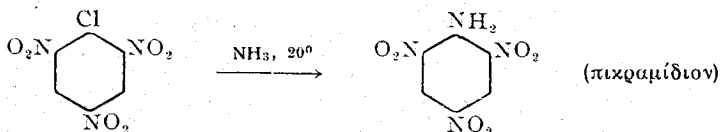
Ἀπ' εὐθείας ἀρυλίωσις τῆς ἀμμωνίας εἶναι, ἂν μὴ ἀδύνατος, πάντως πολὺ δύσκολος. Τὰ ἀρυλαγονίδια ὑπὸ συνήθεις συνθήκας δὲν ἀντιδρῶν με ἀμμωνίαν καὶ μόνον εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας καὶ πιέσεις ἀντικαθίσταται ἀλογόνον δι' ἀμινομάδος.



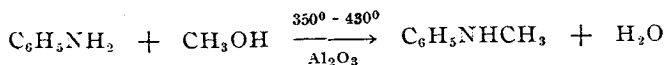
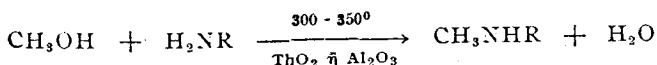
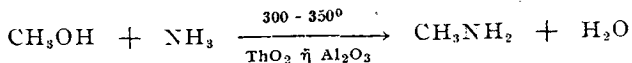
Εἰσαγωγή νιτρομάδων εἰς τὸν πυρῆνα διευκολύνει κατὰ πολὺ τὴν ἀντίδρασιν.



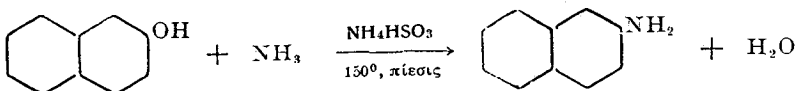
Τὸ τρινιτροχλωροβενζόλιον ἀντιδρᾷ με ἀμμωνίαν με ταχύτητα ὑπερθυμίζουσαν τὴν ἐπίδρασιν ἀκυλοχλωριδίων ἐπὶ ἀμμωνίας.



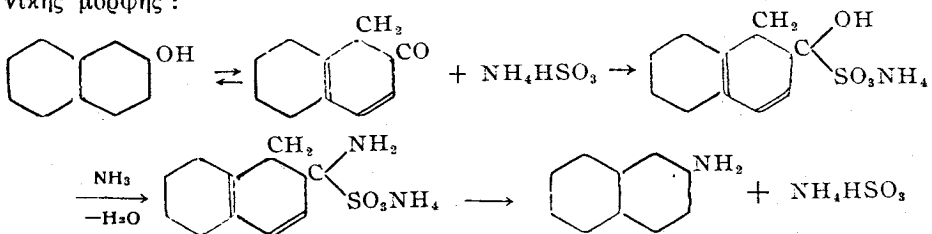
Κοινὰ φαινόλαι καὶ ἀλκοόλαι δὲν ἀντιδρῶν με ἀμμωνίαν καὶ ἀμίνια παρὰ μόνον εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας.



Ἡ β-ναφθόλη ἀντιδρᾶ σχετικῶς εὐκολώτερον



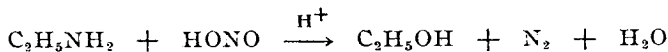
καὶ τοῦτο πιθανῶς λόγῳ ὑφισταμένης ταυτομερείας μεταξύ «ἐνολικῆς» καὶ κετο- νικῆς μορφῆς :



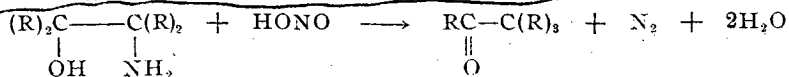
Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος. Ὑπὸ ἄλλας συνθήκας ἢ ὑδρόλυσις τῆς ναφθυλαμίνης πρὸς ναφθόλην καὶ ἀμμωνίαν δύναται νὰ ἀποτελέσῃ τὴν κυρίαν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως (σελ. 253).

### 6. Ἀντιδράσεις

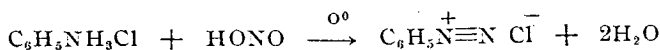
**Ἐπίδρασις νιτρῶδους ὀξεόσ.** Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν νιτρῶδους ὀξεόσ ἐπὶ πρωτοταγῶν ἀλειφατικῶν ἀμινῶν, ἀκόμη καὶ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, *ἐκλύεται ἄζωτον* καὶ ἡ ἀμίνη μετατρέπεται εἰς ἀλκοόλην.



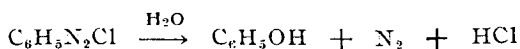
Ἡ ἀντίδρασις ἔχει ποσοτικὸν χαρακτῆρα, ὅσον ἀφορᾷ τὸ ἄζωτον καὶ χρησι- μέναι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἄζωτου ἢ τῆς πρωτοταγοῦς ἀμινομάδος. Ἄν καὶ τὰ ὑπόλοιπα προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως εἶναι συνήθως ἀλκοολικῆς φύσεως, ἐν τούτοις ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἶναι μίγματα καὶ ὄχι χημικῶς ὁμοιογενῆ σώματα. Κατὰ τὴν ἀπαμίνωσιν αὐτὴν λαμβάνουν χώραν συνήθως μεταθέσεις ἀλκυλίων, σχηματισμὸς ἀκορέστων ἐνώσεων κ.λ.π. Οὕτω κατὰ τὴν ἐπίδρασιν νιτρῶδους ὀξεόσ ἐπὶ n-προπυλαμίνης λαμβάνεται κυρίως ἰσοπροπυλικὴ ἀλκοόλη, προπυλένιον καὶ μικρὰ μόνον ποσότης προπυλικῆς ἀλκοόλης. Μεθυλαμίνη δίδει ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς κυρίως αἰθέρα, ἐνῶ ἀμῖναι τοῦ κάτωθι τύπου ὑφίστανται τὴν χαρακτηριστικὴν πινακολιτικὴν μεταθέσιν.



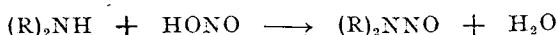
Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ὑπὸ ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν διαζωνιακῶν ἀλάτων, τὰ ὅποια δύνανται ν' ἀπομονωθοῦν μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν ἀρωματικῶν ἀμινῶν καὶ τοῦτο ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας (παράβαλε κεφάλαιον περὶ διαζωενώσεων).



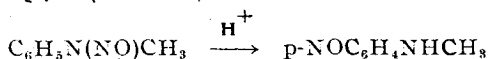
Ἀϋξαγομένης τῆς θερμοκρασίας τὸ διαζωνιακὸν ἄλας διασπᾶται πρὸς φαινόλην καὶ ἄζωτον.



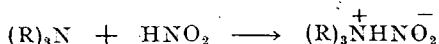
Αἱ δευτεροταγεῖς ἀμῖναι δίδουν ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας δυσδιάλυτα ἐλαίωδη κίτρινα ὑγρὰ ἢ κρυσταλλικὰ σώματα, τὰς ὀνομαζομένας *νιτροδαμίνας*.



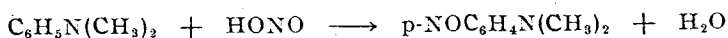
Ἡ N-νιτροδομὰς μικτῶν ἀλειφατικῶν καὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν μετατίθεται εὐκόλως εἰς τὸν πυρῆνα (σελ. 255).



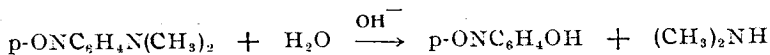
Αἱ τριτοταγεῖς ἀλειφατικαὶ ἀμῖναι δίδουν ἀπλῶς ὄλατα,



ἐνῶ κατὰ τὴν ἐπίδρασιν νιτροδῶδους ὀξέος ἐπὶ τριτοταγῶν μικτῶν ἀμινῶν τοῦ κάτωθι τύπου ἀντικαθίσταται ὑδρογόνον εἰς p-θέσιν διὰ νιτροδομάδος.

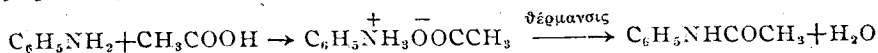


Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς νιτροδομάδος εἰς τὴν p-θέσιν τοῦ πυρῆνος ὁ δεσμὸς ἀρύλιον-N ἔξασθενεῖ τόσο πολύ, ὥστε αἱ νιτροδοσώσεις αὗται ὑδρολύονται εὐκόλως τῇ καταλυτικῇ ἐπιδράσει ἀλκαλίων.

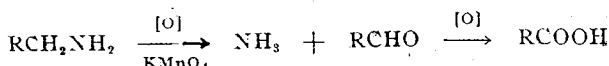


Ἡ τελευταία αὕτη ἀντίδρασις χρησιμεύει ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν ἀλειφατικῶν δευτεροταγῶν ἀμινῶν.

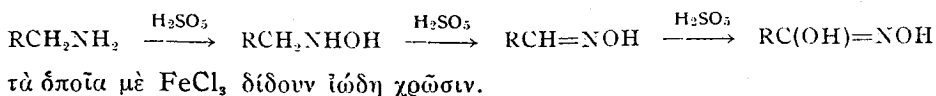
**Ἀκυλίωσις.** Ὅλαι αἱ πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς ἀμῖναι ἀντιδρῶν μὲ χλωρίδια ἢ ἀνυδρίτας τῶν ὀξέων σχηματιζομένων ἀκκυλαμυδίων (σελ. 208). Εἰς περιπτώσεις τινὰς ἡ ἀκυλίωσις δύναται νὰ γίνῃ δι' ἄπ' εὐθείας θερμάνσεως ὀξέος καὶ ἀμίνης.



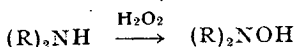
**Ὄξειδωσις.** Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν μιᾶς ἀμίνης συμβαίνει πολλάκις νὰ ὀξειδοῦται ταχύτερον ἄτομον ἀνθρακος παρὰ τὸ ἄζωτον, ὅποτε ὡς τελικὰ προϊόντα προκύπτουν ὀξέα.



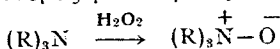
Υπό ειδικὰς συνθήκας ὀξειδώσεως πρωτοταγεῖς ἀμῖναι ὀξειδοῦνται πρὸς ὑδροξυλαμῖνας, ὀξίμας καὶ τέλος ὑδροξυαμικά ὀξέα,



Δευτεροταγεῖς ἀμῖναι δίδουν διακλυιωμένην ὑδροξυλαμῖνην



ἐνῶ τριτοταγεῖς ἀμῖναι τὰ ὀνομαζόμενα ἀμινοξείδια.

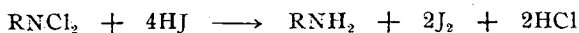


Ἡ ὀξειδῶσις τῶν πρωτοταγῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν, π.χ. τῆς ἀνιλίνης, χωρεῖ πρὸς διαφόρους κατευθύνσεις ὑπὸ σχηματισμὸν ἄζωβενζολίου, p-ἀμινοφαινόλης, φαινόλης, μέλανος τῆς ἀνιλίνης, κ.λ.π. Ὑπὸ δραστικὰς συνθήκας ὀξειδώσεως σχηματίζεται κινόνη, περὶ τῆς ὁποίας θὰ ἀσχοληθῶμεν ἰδιαιτέρως.

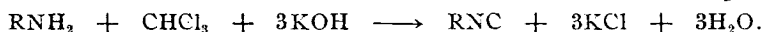
**Ἐπίδρασις ἀλογόνων.** Ἀλογόνα ἀντικαθιστοῦν ὑδρογόνα τῆς ἀμινομάδος μὲ ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν N-ἀλογονοπαράγωγων, τὰ ὅποια εἶναι σώματα ἀσταθῆ, ἰσχυρὰ ὀξειδωτικά μέσα



καὶ δροῦν παρομοίως πρὸς τὰ ὑποχλωριοῦχα ἄλατα.



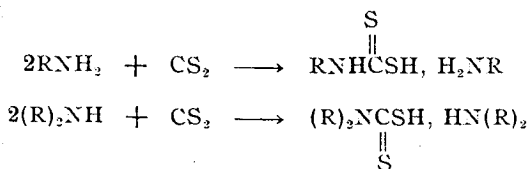
**Σχηματισμὸς ἰσονιτριλίων.** Κατὰ τὴν θέρμανσιν πρωτοταγῶν ἀμινῶν μὲ χλωροφόρμιον παρουσίᾳ ἀλκαλίῶν σχηματίζονται δύοσμομα πτητικὰ ὑγρά, τὰ ὀνομαζόμενα ἰσονιτρίλια (σελ. 215)



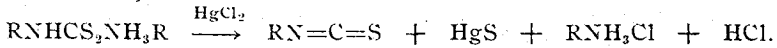
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμεύει διὰ τὴν ἀνίχνευσιν πρωτοταγῶν ἀμινῶν.

**Ἐπίδρασις κυανικοῦ ὀξέος καὶ ἰσοκυανικῶν ἐστέρων.** Πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς ἀμῖναι ἀντιδροῦν ταχέως μὲ κυανικὸν ὀξὺ ἢ ἰσοκυανικοὺς ἐστέρας ὑπὸ σχηματισμὸν ἀκλυιωμένων παραγῶγων τῆς οὐρίας (σελ. 210). Ἡ ἀντίδρασις αὕτη, ὡς καὶ ἡ ἀκυλίωσις, χρησιμεύει διὰ τὴν ἀπομόνωσιν ἢ χαρακτηρισμὸν τῶν ἀμινῶν, διότι κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς σχηματίζονται συνήθως δυσδιάλυτα κρυσταλλικὰ σώματα.

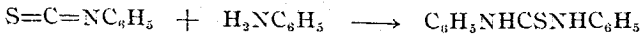
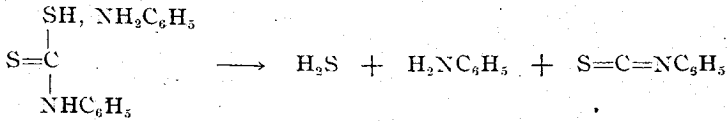
**Ἐπίδρασις διθειάνθρακος.** Αἱ πρωτοταγεῖς ἢ δευτεροταγεῖς ἀμῖναι δίδουν μὲ  $\text{CS}_2$  ἄλατα N-ἀκλυιωμένων διθειοκαρβαμιδικῶν ὀξέων,



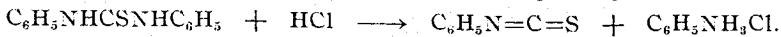
ἐκ τῶν ὁποίων τὰ πρῶτα δι' ἐπίδρασεως  $\text{HgCl}_2$  μετατρέπονται εἰς σώματα χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, τοὺς ἰσοθειοκυανικοὺς ἐστέρας (**σιναπέλαια**).



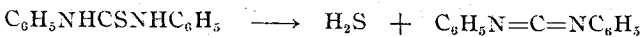
Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀρωματικῶν ἀμινῶν ἢ ἀνωτέρω ἀντίδρασις μεταξὺ ἀμίνης καὶ  $\text{CS}_2$  χωρεῖ περαιτέρω. Ἐκ τοῦ ἀρχικῶς σχηματιζομένου ἄλατος τοῦ διθειοκαρβαμιδικοῦ ὀξέος ἀποσπᾶται  $\text{H}_2\text{S}$ , ὅποτε ὁ ἀπομένων ἰσοθειοκυανικός ἐστὴρ ἐνοῦται μὲ τὴν ἀμίνην πρὸς διαφυλοθειουρίαν.



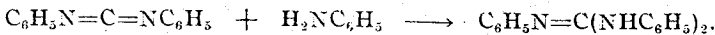
Δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς διφαινυλοθειουρίας ἀποσπᾶται ἀνιλίνη καὶ ἀνασχηματίζεται ἰσοθειοκυανικός ἐστὴρ.



Παραπλεύρως πρὸς τὴν κυρίαν ταύτην ἀντίδρασιν χωρεῖ εἰς μικρὰν κλίμακα καὶ ἡ κάτωθι :

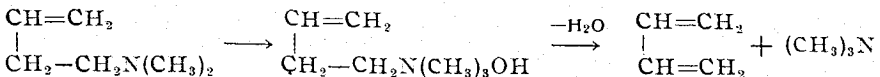
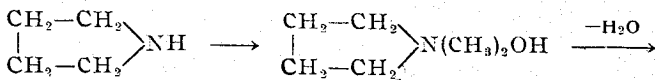
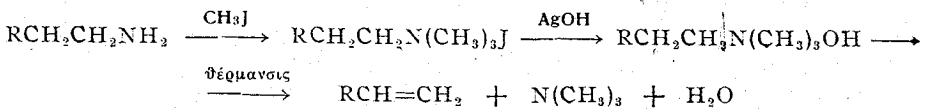


Τὸ προκύπτον καρβοδιφαινυλμιδίου προσλαμβάνει τὴν εἰς τὸ διάλυμα εὐρισκομένην ἀνιλίνη καὶ μετατρέπεται εἰς τριφαινυλογουανιδίνη.



Οὗτω ἐξηγεῖται ὁ σχηματισμὸς τῆς βάσεως ταύτης ὡς ὑποπροϊόντος κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ φαινυλοῖσοθειοκυανικοῦ ἐστέρος ἐκ τῆς διφαινυλοθειουρίας.

**Ἐξαντηλικὴ μεθυλίωσις.** Ἡ ἰδιότης τῶν τεταρτοταγῶν ἀμμωνιοβάσεων νὰ διασπῶνται εἰς τριτοταγεῖς ἀμίνας, ἀκορέστους ὑδρογόνάνθρακας καὶ ὕδωρ (σελ. 252) χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ συντακτικοῦ τύπου ἀλειφατικῶν καὶ ἀλεικυκλικῶν ἀμινῶν καὶ πρὸς παρασκευὴν ἀκορέστων ἐνώσεων. Πρὸς τοῦτο αἱ ἀμῖναι ὑποβάλλονται εἰς ἐξαντηλικὴν μεθυλίωσιν, ἀκολουθῶς δὲ θερμαίνονται εἰς κάπως ἠϋξημένην θερμοκρασίαν :



Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον τροπιδίνη μετατρέπεται εἰς κυκλοεπτατριένιον

