

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ  
1,3-ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΝΙΤΡΙΛΟΞΕΙΔΙΩΝ

Ὑ π ό  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗ  
Χημικοῦ

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετῶνται ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου μὲ ἀμίνας, φαινόλας καὶ ἀνιόντα ὀργανικῶν ὀξέων καὶ τοῦ δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος μὲ ο-διαμίνας, ο-ἀμινοφαινόλας καὶ παράγωγα αὐτῶν. Ἐπιδιώκεται ἡ παρασκευὴ τοῦ ο-καρβοξυ-βενζονιτριλοξειδίου καὶ μελετᾶται ἡ δυνατότης ἐνδομοριακῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης ὑπὸ σχηματισμὸν τῆς φθαλοξίμης ἢ τοῦ N-ὀδροξυ-φθαλιμίδιου.

Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου ἀπὸ μὲν τὰς ἀμίνας καὶ φαινόλας λαμβάνονται δι' ἀπλῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης (ἀνοικτῆς ἀλύσεως) α-ὑποκατεστημέναι ἀμινο-καὶ φαινοξυ-βενζαλδοξίμαι, ἀπὸ δὲ τὰ ἀνιόντα τῶν ὀργανικῶν ὀξέων ἐστέρες τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ἀρχικῶς λαμβάνει χώραν καὶ πάλιν 1,3-διπολικὴ προσθήκη καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπὶ τοῦ μορίου τῆς ἀσταθοῦς α-ἀκυλοξυ-βενζαλδοξίμης χωρεῖ ἀσυνήθης καὶ λίαν ἐνδιαφέρονσα 1,4-μετάθεσις ἀκυλίου ἀπὸ ἄτομον ὀξυγόνου εἰς ἄτομον ὀξυγόνου.

Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τοῦ δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος λαμβάνονται διὰ διπλῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις, ἀπὸ μὲν τὰς διαμίνας παράγωγα τῆς 2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραῶδρο-κινοξαλίνης, ἀπὸ δὲ τὰς ἀμινοφαινόλας παράγωγα τῆς 2,3-διοξιμινο-2,3,4-τριῶδρο-βενζοξαλίνης - 1,4.

Ἄπασαι αἱ ἀντιδράσεις διεξάγονται ὑπὸ ἡπίας συνθήκας μὲ ἀποδόσεις κυμαινομένας ἀπὸ μικρὰς διὰ τοὺς ἐστέρας τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος ἕως ἱκανοποιητικὰς διὰ τὰ ὑπόλοιπα σώματα. Τὰ λαμβανόμενα προϊόντα εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον νέαι ἐνώσεις.

Ἡ εὔρεσις τῆς συντάξεως τῶν νέων σωμάτων ὡς καὶ ἡ ταυτοποίησις τῶν διαφόρων παραπροϊόντων ἐγένετο μὲ τὴν βοήθειαν νεωτέρων φυσικῶν (φασματοσκοπικῶν) μεθόδων, εἰδικώτερον δὲ ἐγένετο μὲ βάσιν τὰ φάσματα ὑπεριώδους (UV), ὑπερύθρου (IR), πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR) καὶ μαζῶν. Ἐπίσης ἐχρησιμοποιήθη ἀέριος χρωματογραφία πρὸς ταυτοποίησιν ὀρισμένων ἐνώσεων.

Θεωρῶ ὑποχρεωσίν μου νὰ ἐκφράσω τὰς θερμότητας εὐχαριστίας μου εἰς τὸν σεβαστὸν μου Καθηγητὴν κ. Γεώργιον Βάμβογλην διὰ τὴν ἐν γένει

συμπαράστασιν καὶ τὰς διαφόρους ὑποδείξεις καὶ συμβουλὰς αὐτοῦ ἐπὶ τῆς παρούσης διατριβῆς.

Τὸν σεβαστὸν μου Καθηγητὴν κ. Γεώργιον Τσατσαρώνην εὐχαριστῶ θερμῶς διὰ τὰς ὑποδείξεις καὶ τὸ ἐν γένει ἐνδιαφέρον του εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ταύτης.

Εἰς τὸν ἐντεταλμένον Ὑφηγητὴν κ. Νικόλαον Ἀλεξάνδρου ἐκφράζω τὰς θερμοτάτας εὐχαριστίας μου, τόσον διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος τῆς παρούσης ἐργασίας ὅσον καὶ διὰ τὴν καθοδήγησιν καὶ τὴν συμπαράστασιν, τὴν ὁποίαν μοὶ παρέσχε καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν ταύτης.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

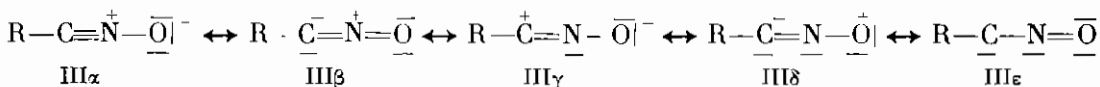
### Α' ΓΕΝΙΚΑ

Ός νιτριλοξειδία χαρακτηρίζονται οργανικαί ενώσεις περιέχουσαι εις τὸ μόριόν των τὴν μονοσθενῆ ομάδα -CNO, ἀπ' εὐθείας ἠνωμένην με̄ ἄνθρακα ὀργανικῆς ἐνώσεως (R). Τὰ νιτριλοξειδία εἶναι ἰσομερῆ πρὸς τοὺς ἰσοκυανικούς R-N=C=O καὶ κυανικούς ἐστέρας R-O-C≡N.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν σύνταξιν τῆς ομάδος -CNO τῶν νιτριλοξειδίων, παλαιότερον<sup>1</sup> αὕτη ἀπεδίδετο με̄ τὸν τύπον I με̄ πεντασθενές ὁμοιοπολικῶς ἠνωμένον ἄζωτον ὡς καὶ με̄ τὸν κυκλικὸν τοιοῦτον II. Ἐκ διαφόρων ὁμως ὀπτι-



κῶν δεδομένων<sup>2</sup> οἱ ἀνωτέρω τύποι ἀπεδείχθησαν ὡς μὴ ὀρθοί, σήμερον δὲ τὰ νιτριλοξειδία θεωροῦνται<sup>3,4</sup> ὡς ὑβρίδια τῶν κατωτέρω τύπων συντονισμοῦ

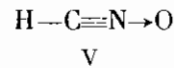
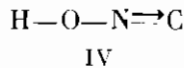


Ἀπὸ τὰς ὀριακάς αὐτὰς δομάς οἱ ὀριακοὶ τύποι IIIα καὶ IIIβ με̄ ὀκτάδα ἠλεκτρονίων ἀποδίδουν τὴν ἠλεκτρονικὴν κατανομήν εις τὴν βασικὴν κατάστασιν, ἐνῶ οἱ ὀριακοὶ τύποι IIIγ καὶ IIIδ με̄ ἐξάδα ἀποτελοῦν τὰς μορφάς, ὑπὸ τὰς ὁποίας ταῦτα ἀντιδρῶν καὶ ἰδιαίτερώς κατὰ τὰς ἀντιδράσεις 1,3-διπολικῆς προσθήκης. Διὰ τὸν τύπον IIIε, ὁ ὁποῖος στερεῖται φορτίων καὶ ἔχει χαρακτῆρα καρβενίου, δὲν ὑπάρχουν ἀσφαλῆ δεδομένα διὰ τὴν βαρύνουσαν συμμετοχὴν αὐτοῦ εις τὰς ἀντιδράσεις τῶν νιτριλοξειδίων, πλὴν τοῦ διμερισμοῦ αὐτῶν.

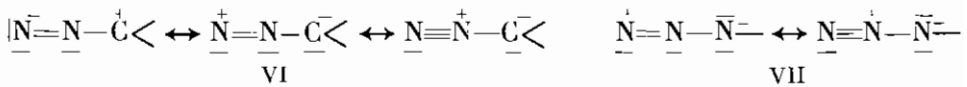
Τὰ νιτριλοξειδία δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς παράγωγα τῆς ὑδροξυλαμινης ἀπὸ τὴν ταυτομερῆ μορφήν αὐτῆς  $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}-\text{O}^-$ , αἱ δὲ σπουδαιότεραι μέθοδοι παρασκευῆς αὐτῶν προέρχονται ἀπὸ τὰ παράγωγα αὐτῆς. Γενικῶς ἐμφανίζουσι ἐλαχίστας ὁμοιότητας με̄ τὰ νιτρίλια, μόνον εις ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν ὑδρόλυσιν αὐτῶν.

Τὸ ἐλεύθερον κροτικὸν ὀξὺ (IV) δύνανται νὰ θεωρηθῆ<sup>3</sup> ὑπὸ τὴν ταυτομε-

ρῆ μορφήν αὐτοῦ V ὡς τὸ ἀπλούστερον νιτριλοξειδίου, διότι κατὰ τὰς ἀντιδράσεις προσθήκης καὶ πολυμερισμοῦ παρουσιάζει μεγάλας ὁμοιότητας μὲ τὰς ἀντιστοίχους ἀντιδράσεις τῶν νιτριλοξειδίων.



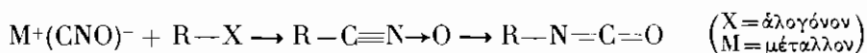
Ἀπὸ ἠλεκτρονικῆς ἀπόψεως ἡ δομὴ τῆς ὁμάδος -CNO τῶν νιτριλοξειδίων ὁμοιάζει<sup>3</sup> μὲ τὴν δομὴν τῆς ἀλειφατικῆς διαζωομάδος (VI) καὶ ἀζιδοομάδος (VII). Ὡς ἐκ τούτου ἐμφανίζονται ἀναλογίαι<sup>5</sup> εἰς τὴν χημικὴν συμπερι-



φορὰν τῶν τριῶν αὐτῶν τάξεων. Ἡ ὁμάς -CNO εἶναι ὅμως γενικῶς κατὰ πολὺ δραστικώτερα ἀπὸ τὰς προαναφερθείσας. Οὕτω τὰ περιέχοντα τὴν ὁμάδα αὐτὴν σώματα πολυμερίζονται ταχέως, εἰς τρόπον ὥστε ὅλα τὰ ἀλειφατικά καὶ τὰ περισσότερα ἀρωματικά νιτριλοξείδια δύνανται νὰ διατηρηθοῦν ἐπὶ μακρὸν ὡς μονομερῆ μόνον εἰς θερμοκρασίας κατωτέρας τῶν -15°. Σταθερώτερα εἶναι ἐν τούτοις τὰ νιτριλοξείδια, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ διμερισμὸς παρεμποδίζεται στερεοχημικῶς<sup>6</sup>. Λόγω τῆς ἐξόχως μεγάλης δραστικότητός των, τὰ νιτριλοξείδια καὶ ἰδιαιτέρως τὰ μικροῦ μοριακοῦ βάρους μὲ περισσοτέρας τῆς μιᾶς ὁμάδας -CNO εἰς τὸ μόριόν των εἶναι λίαν ἀσταθῆ.

### Β' ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΙ ΝΙΤΡΙΛΟΞΕΙΔΙΩΝ

1) Δι' εἰσαγωγῆς τῆς ὁμάδος -CNO δι' ἀντιδράσεων διπλῆς ἀντικαταστάσεως<sup>7</sup>. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην, ἡ ὁποία εἶναι περὶ ὁρισμένης ἐφαρμογῆς, τὰ νιτριλοξείδια λαμβάνονται δι' ἐπιδράσεως ἀλκυλ- ἢ ἀκυλ-αλογονιδίων ἐπὶ ἀλάτων τοῦ κροτικού ὀξέος μὲ ἀλκάλια, ἄργυρον ἢ ὑδράργυρον. Συνήθως ὅμως ἀντὶ τῶν πρωτογενῶς σχηματιζομένων νιτριλοξειδίων λαμβάνονται<sup>8</sup> διὰ περαιτέρω μετατροπῆς αὐτῶν παράγωγα τοῦ ἰσοκυανικοῦ ὀξέος.

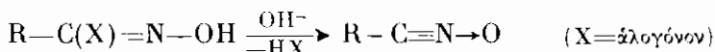


2) Δι' ἀφυδρογονώσεως τῶν ἀλδοξιμῶν. Ἀρωματικά καὶ ἑτεροκυκλικὰ ἀλδοξιμίαι ἀφυδρογονοῦνται πρὸς νιτριλοξείδια εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Ὡς ὀξειδωτικά χρησιμοποιοῦνται ὑποαλογονώδη ἅλατα<sup>6,9</sup> ἢ τετραοξικὸς μόλυβδος<sup>10</sup>. Ἡ ἀφυδρογόνωσις χωρεῖ μόνον ἐπὶ τῆς συν-μορφῆς τῶν ἀλδοξιμῶν<sup>10,25</sup>, δοθέντος ὅμως ὅτι ἡ ἀσταθῆς ἀντι-μορφή μετατρέπεται εἰς συν-, ἢ ἀντίδρασις χωρεῖ συνήθως σχεδὸν ποσοτικῶς. Ἡ παρασκευὴ ἀποτυγχάνει ὅταν ἐντὸς τοῦ μορίου τῆς ἀλδοξίμης ὑπάρχουν ὁμάδες εὐπαθεῖς πρὸς τὰ ἀλκάλ-

λια και τὰ ὀξειδωτικά μέσα. Κυρίως χρησιμοποιεῖται ὑποβρωμιῶδες νάτριον, ὅποτε ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται ὑπὸ ψῦξιν ταχέως και με ἐξαιρετικὰς ἀποδόσεις. Με τὸ ὑποϊωδιῶδες νάτριον ἡ ἀντίδρασις εἶναι βραδυτέρα με μικροτέρας ἀποδόσεις, ἐνῶ κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ὑποχλωριώδους νατρίου, μετὰ τοῦ εἰς μικρὰν ἀπόδοσιν λαμβανομένου νιτριλοξειδίου, συμπαρασκευάζεται και διμερὲς προϊόν, προκύπτον ἀπὸ τὴν ἀφαίρεσιν ἐνὸς μόνου ἀτόμου ὑδρογόνου ἐξ ἐκάστου μορίου ἀλδοξίμης, τὸ ὁποῖον παλαιότερον ἐθεωρήθη ὡς ὑπεροξειδίου τῆς ἀλδοξίμης<sup>12,13</sup>, προσφάτως δὲ ἐταυτοποιήθη ὡς δις-N-ὀξειδίου ἀλδαζίνης<sup>14</sup>.

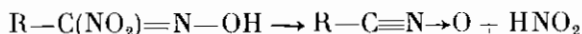
3) Δι' ἀποσπάσεως ὕδραλογόνου ἀπὸ ἀλογονίδια τῶν ὕδροξιμικῶν ὀξέων. Με τὴν ἀντίδρασιν ταύτην παρεσκευάσθη τὸ 1894 τὸ πρῶτον νιτριλοξειδίου, τὸ βενζονιτριλοξειδίου<sup>1</sup>. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἡ κατ' ἐξοχὴν χρησιμοποιουμένη και σήμερον, καθ' ὅσον τὰ ἀλογονίδια τῶν ὕδροξιμικῶν ὀξέων παρασκευάζονται εὐκόλως ἀπὸ ἀλδοξίμας και παράγωγα αὐτῶν<sup>11,15,16,17</sup>. Ταῦτα εἶναι ἀρκούντως σταθερὰ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν και ὡς ἐκ τούτου δύνανται νὰ ἀποτελέσουν τὸ κατάλληλον και ἐπὶ μακρὸν διατηρήσιμον προστάδιον διὰ τὴν εἰς τὴν κατάλληλον στιγμὴν παρασκευὴν τῶν κατὰ κανόνα ἀσταθῶν νιτριλοξειδίων. Ἐκ τῶν ἀλογονιδίων αὐτῶν λαμβάνονται τὰ ἀντίστοιχα νιτριλοξειδία δι' ἐπιδράσεως ὑπὸ ψῦξιν μιᾶς οἰασθήποτε βάσεως, συνήθως ὅμως ἀραιοῦ διαλύματος ἀνθρακικοῦ νατρίου<sup>1,18,19,20,21</sup>, ἢ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου<sup>18,21,22</sup>.

Προσφάτως χρησιμοποιεῖται αἰώρημα τοῦ ἀλογονιδίου εἰς ἀδρανεῖς ὀργανικούς διαλύτες και ἐπ' αὐτοῦ ἐπιδρᾶ ἰσοδύναμος ποσότης μιᾶς τριτοταγοῦς ὀργανικῆς βάσεως, κατὰ προτίμησιν τριαιθυλαμίνης<sup>23</sup>. Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ὡς ἀκολούθως:



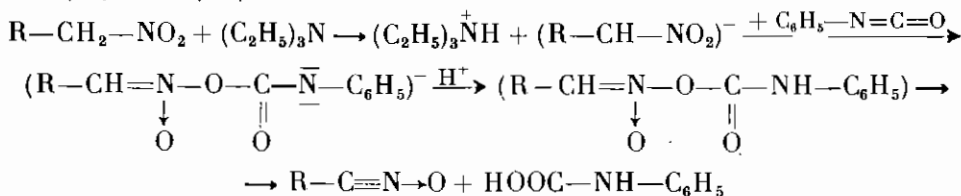
Κυρίως χρησιμοποιοῦνται τὰ χλωρίδια, τὰ ὁποῖα λαμβάνονται εὐκόλως ἀπὸ τὰς ἀλδοξίμας δι' ἐπιδράσεως χλωρίου<sup>9,11</sup>. Ἡ μέθοδος ἀποτυγχάνει ὅταν τὸ μόριον τῆς ἀλδοξίμης ἔχει τὴν δυνατότητα προσλήψεως χλωρίου και εἰς ἄλλας δραστικὰς θέσεις αὐτοῦ<sup>25</sup>.

4) Διὰ διασπάσεως τῶν νιτρολικῶν ὀξέων<sup>26</sup>. Ἀλκυλο-νιτρολικά ὀξέα, λαμβανόμενα ἀπὸ πρωτοταγεῖς νιτροπαραφίνας, ἀποβάλλουν εὐκόλως δι' ἠπίας θερμάνσεως ἐν μόριον νιτρώδους ὀξέος, μετατρέπομενα πρὸς τὰ ἀντίστοιχα νιτριλοξειδία. Ἡ μέθοδος εἶναι πολὺ περιορισμένης ἐφαρμογῆς.



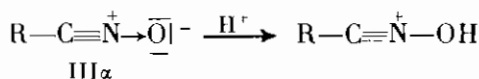
5) Δι' ἀφνδατώσεως πρωτοταγῶν νιτροπαραφινῶν. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν προηγουμένην, ἐπιτυγχάνεται ἡ παρασκευὴ νιτριλοξειδίων ἀπὸ πρωτοταγεῖς νιτροπαραφίνας ὑπὸ μᾶλλον ἠπίας συνθήκας,

διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὡς ἀφυδατικοῦ φαινυλο-ισοκυανικοῦ ὀξέος παρ-  
οῦσας τριαιθυλαμίνης<sup>27,28,29</sup>.



### Γ' ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΝΙΤΡΙΑΟΞΕΙΔΙΩΝ

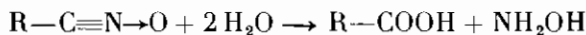
Ἐκ τῆς πληθώρας τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων τῶν νιτριλοξειδίων, ὁ με-  
γαλύτερος ἀριθμὸς αὐτῶν ὀφείλεται εἰς ἀντιδράσεις προσθήκης ἀνοργάνων ἢ  
ὀργανικῶν πυρηνοφίλων ἀντιδραστηρίων, ὡς καὶ ἀχρόεστων συστημάτων ἐπὶ  
τῆς 1,3-διπολικῆς δομῆς συντονισμοῦ  $\text{R-C}\equiv\text{N}-\overset{+}{\text{O}}\text{I}^-$ . Αἱ πλέον ἀξιοσημείωτοι  
ἐξαιρέσεις ἀπὸ τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις εἶναι ὁ διμερισμὸς τῶν νιτριλοξει-  
δίων πρὸς φουροξάνια καὶ ἡ προσθήκη ἰσχυρῶν ἀνοργάνων ὀξέων εἰς ὕδατικὸν  
διάλυμα, ἡ ὁποία χωρεῖ διὰ τῆς προσλήψεως πρωτονίου ἐπὶ τῆς δομῆς IIIα  
ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ ἀντιστοίχου ἰόντος.



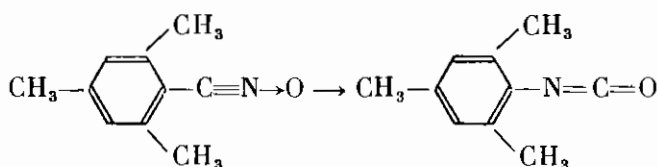
Ἐπίσης τὰ νιτριλοξείδια δίδουν καὶ διαφόρους ἄλλας ἀντιδράσεις ὑπὸ  
διάσπασιν τοῦ μορίου αὐτῶν. Ἀναλυτικώτερον αἱ ἀντιδράσεις τῶν νιτριλο-  
ξειδίων ἔχουν ὡς ἀκολούθως:

1) Ἀνάγονται πρὸς νιτρίλια μὲ κόνιν ψευδαργύρου καὶ ὀξικὸν ἢ ὕδροχλω-  
ρικὸν ὀξύ<sup>30</sup>, ἢ δι' ἐπιδράσεως τριφαινυλοφωσφίνης<sup>31,32</sup>. Ἡ ἀναγωγή αὕτη  
δὲν παρουσιάζει πρακτικὸν ἐνδιαφέρον, δύναται ὅμως νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς  
ἀνίχνευσιν τῶν νιτριλοξειδίων.

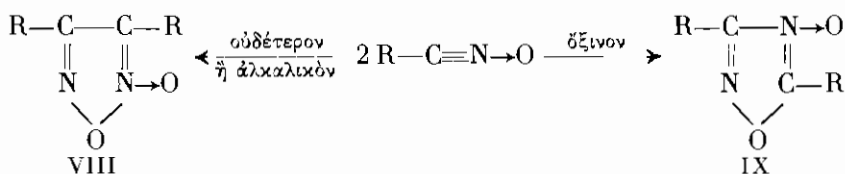
2) Ὑδρολύονται, ὑπὸ δραστικῆς συνθήκας, πρὸς καρβονικά ὀξέα καὶ  
ὕδροξυλαμίνην<sup>1</sup>. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην συμπεριφέρονται ἀναλόγως  
πρὸς τὰ νιτρίλια.



3) Μετατρέπονται πρὸς τοὺς ἰσομερεῖς ἰσοκυανικοὺς ἐστέρας, κυρίως  
διὰ θερμάνσεως διαλυμάτων αὐτῶν εἰς ξυλόλιον εἰς τοὺς 110°<sup>8,33,34</sup>. Ἡ με-  
τατροπὴ χωρεῖ εἴτε δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ τοῦ ἀντιστοίχου διμεροῦς  
φουροξάνιου, εἴτε ἀπ' εὐθείας<sup>9,6</sup>, ὅταν ὁ σχηματισμὸς τοῦ φουροξάνιου παρ-  
εμποδίζεται στερεοχημικῶς.

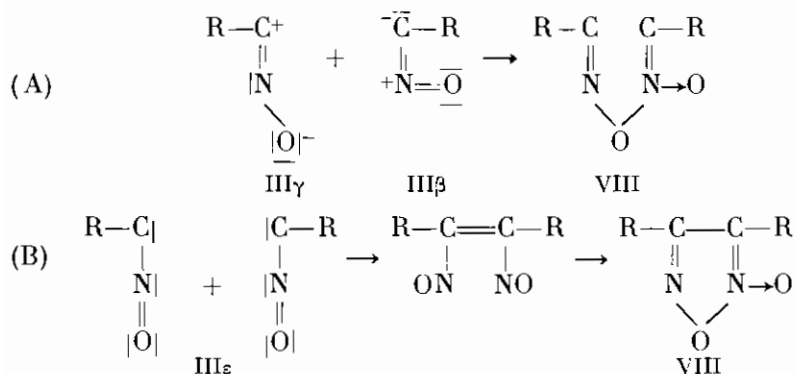


4) Διμερίζονται εις ουδέτερον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον πρὸς <sup>1,9,30,36</sup> φουροζάνια (VIII), εις ὄξιον δὲ πρὸς <sup>33</sup> 1,2,4-ὀξαδιαζολο-4-οξείδια (IX). Ὁ διμερισμὸς πρὸς φουροζάνια (VIII) εἶναι ἡ συχνότερον παρατηρουμένη ἀντίδρασις τῶν νιτριλοξειδίων καὶ λαμβάνει χῶρον τόσον κατὰ τὴν παρασκευὴν



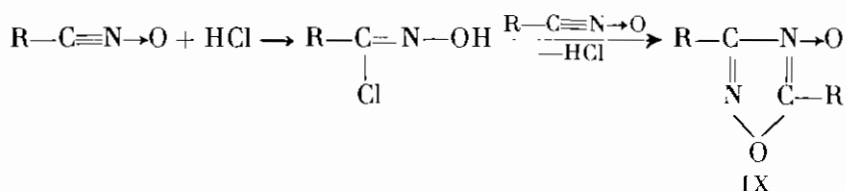
ὅσον καὶ κατὰ τὴν διατήρησιν αὐτῶν. Ἡ εὐκολία μετατροπῆς τῶν νιτριλοξειδίων πρὸς φουροζάνια ἐξαρτᾶται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὴν ἐν γένει δομὴν τοῦ μορίου τοῦ νιτριλοξειδίου. Οὕτως ἀλειφατικά νιτριλοξείδια διμερίζονται εὐκολώτατα ἤδη εἰς τοὺς 0<sup>0</sup>, ἐνῶ τὰ ἀρωματικά εἶναι γενικῶς σταθερώτερα. Ἡ σταθερότης τοῦ μονομεροῦς αὐξάνει μετὰ τὴν δυνατότητα ἐμφανίσεως μεγαλύτερου ἀριθμοῦ δομῶν συντονισμοῦ. Ὡς ἐκ τούτου τὸ δινιτριλοξείδιον τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος εἶναι <sup>40</sup> σταθερώτερον, λόγῳ περισσοτέρων δομῶν συντονισμοῦ, τοῦ νιτριλοξειδίου τοῦ κυανοζαλικοῦ ὀξέος (N≡C—C≡N→O). Ἐπίσης ἡ ἀντίδρασις τοῦ διμερισμοῦ αὐτῶν ὑπόκειται εἰς στερεοχημικὰς ἐπιδράσεις, εἰς τρόπον ὥστε ἀρωματικά ο-ο'-δὶς-ὑποκατεστημένα νιτριλοξείδια οὐδεμίαν τάσιν πρὸς διμερισμὸν παρουσιάζουν.

Διὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν φουροζανίων προτείνονται οἱ μηχανισμοὶ (A) <sup>3</sup> καὶ (B) <sup>37</sup>, ἐκ τῶν ὁποίων πιθανώτερος θεωρεῖται ὁ (B) ἐπιβεβαιωθεὶς διὰ τῶν φασμάτων NMR <sup>149,150</sup>.

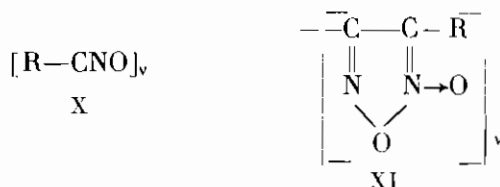




Διὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν 1,2,4-όξαδιαζολο-4-οξειδίων (IX) ἀπὸ νιτριλοξειδία ὑπὸ τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, γίνεται δεκτὸν <sup>30,37</sup> ὅτι δὲν πρόκειται περὶ διμερισμοῦ, ἀλλὰ περὶ 1,3-διπολικῆς κυκλοπροσθήκης ἐπὶ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ἄνθρακος-ἄζωτου τοῦ μερικῶς σχηματιζομένου χλωριδίου τοῦ ὕδροξιμικοῦ ὀξέος  $R-C(Cl)=N-OH$ , προερχομένου ἐκ τῆς προσθήκης ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῦ νιτριλοξειδίου.

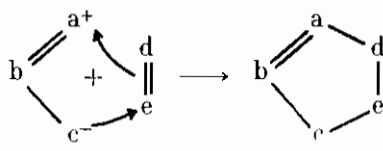


5) Μετατρέπονται <sup>151</sup> πρὸς πολυμερῆ (X), τῶν ὁποίων αἱ ιδιότητες διαφέρουν ἀπὸ τὰς τῶν φουροζανίων <sup>33</sup>. Τὰ ἐκ τοῦ θερμικοῦ ὄξωτος αὐτοπολυμερισμοῦ τῶν δινιτριλοξειδίων λαμβανόμενα πολυμερῆ <sup>151</sup>, ὡς π.χ. τὰ ἐκ τοῦ δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος (XI) <sup>21</sup> εἶναι διαφορετικά, θεωρούμενα ὡς πολυφουροζάνια.

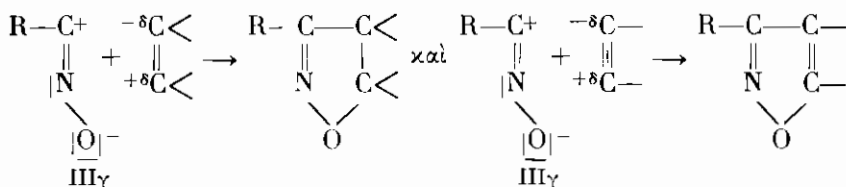


6) Ἀντιδρῶν μὲ ἀκόρεστα διπολόφιλα συστήματα καὶ δίδουν <sup>35</sup> δι' 1,3-διπολικῆς κυκλοπροσθήκης, πενταμελεῖς ἑτεροκυκλικὰς ἐνώσεις. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται τῶν νιτριλοξειδίων εἶναι αἱ σπουδαιότεραι καὶ περισσότερον μελετηθεῖσαι.

Ἡ 1,3-διπολικὴ κυκλοπροσθήκη ἀναπτυχθεῖσα ἐκτενῶς ὑπὸ τοῦ Huisgen <sup>38</sup>, ἀποδίδεται γενικῶς διὰ τοῦ σχήματος:



Ἀναλόγως δύναται νὰ ἀποδοθῆ καὶ ἡ 1,3-διπολικὴ κυκλοπροσθήκη τῶν νιτριλοξειδίων ἐπὶ συστημάτων μὲ διπλοῦν ἢ τριπλοῦν δεσμοῦν.

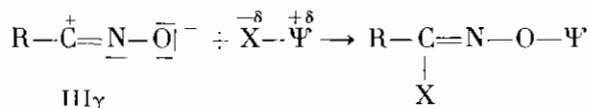


Ἦτοι γίνεται δεκτὸν ὅτι ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ διὰ τοῦ μοριακοῦ μηχανισμοῦ καὶ τὸ ἀκόρεστον διπολόφιλον ἀντιδραστήριον προσβάλλει μὲ τὸ πλεόν ἀρνητικὸν του κέντρον τὸ ἄτομον τοῦ ἄνθρακος τοῦ νιτριλοξειδίου, ἐνῶ τὸ ἄτομον τοῦ ὀξυγόνου ἐνοῦται μὲ τὸ θετικὸν κέντρον τοῦ ἀκορέστου ἀντιδραστήριου. Πρῶτος ὁ Quilico καὶ οἱ συνεργάται του<sup>39</sup> ἐμελέτησαν τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλκενίων μὲ νιτριλοξειδία λαβόντες ὡς προϊόντα ἰσοξαζολίνας.

Ἄργότερον αἱ ἀντιδράσεις ἐπεξετάθησαν ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν καὶ εἰς ἄλλα ἀκόρεστα συστήματα περιέχοντα εἰς τὸ μῦρον τῶν ἑνα ἢ περισσοτέρους πολλαπλοῦς δεσμοῦς. Οὕτω σήμερον εἶναι γνωσταὶ ἀντιδράσεις νιτριλοξειδίων μὲ ἀλκένια<sup>3,21,40,41,42,43,44,45</sup>, ἀκορέστους κυκλικούς ὑδρογονάνθρακας<sup>46,47</sup>, ἀλκίνα<sup>40,48</sup>, διένια<sup>24,46,49</sup>, ἀκόρεστα ὀξέα<sup>50</sup>, ἀκορέστους ἀλκοόλας<sup>42,63,51,52</sup>, ἐστέρας ἀκορέστων ὀξέων<sup>42,54,55</sup>, ἀκορέστους αἰθέρας<sup>56</sup>, ἀρωματικά ἑτεροκυκλικά συστήματα<sup>57,58</sup>, ἀκορέστους ἀλδεύδας<sup>50</sup>, ἀλλένια<sup>61</sup>, ἀκορέστους μερκαπτάνας καὶ νιτρίλια<sup>42</sup>, φουλβένια<sup>49</sup>, ἀκορέστους κετόνας<sup>62,63</sup>, βινυλακετυλένιον<sup>63,64</sup> κ.λ.π. Εἰς ὅλας τὰς προαναφερθείσας περιπτώσεις ἡ προσθήκη τοῦ νιτριλοξειδίου χωρεῖ ἐπὶ τοῦ αἰθυλενικοῦ ἢ τοῦ ἀκετυλενικοῦ δεσμοῦ.

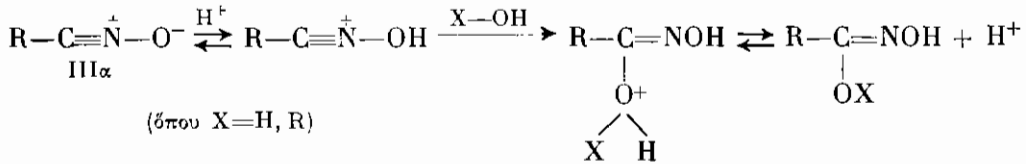
ἼΙ 1,3-διπολικὴ κυκλοπροσθήκη δύναται νὰ λάβῃ χώραν καὶ ἐπὶ τῶν δεσμῶν  $>\text{C}=\text{O}$ <sup>3,23,60</sup>,  $>\text{C}=\text{S}$ <sup>65,66</sup>,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ <sup>3,53,67,45</sup>,  $>\text{C}=\text{N}$ <sup>30,37</sup>,  $-\text{N}=\text{O}$ <sup>68</sup>,  $-\text{N}=\text{N}$ <sup>69,70</sup>,  $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ <sup>71</sup>,  $-\text{N}=\text{S}$ <sup>72</sup>,  $>\text{C}=\text{P}$ <sup>73</sup>. Διπλοῖ δεσμοὶ ἀρωματικῶν συστημάτων, βενζολικῶν καὶ ἑτεροκυκλικῶν, δὲν ἀντιδρῶν ὑπὸ συνήθεις συνθήκας<sup>74</sup>. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν σχετικὴν δραστηριότητα διαφόρων πολλαπλῶν δεσμῶν, ἐπὶ συνυπάρξεως αὐτῶν εἰς ἓν μῦρον, αὕτη ἀκολουθεῖ τὴν σειρὰν  $>\text{C}=\text{C} < >-\text{C}=\text{C}- > -\text{C}\equiv\text{N} > >\text{C}=\text{O}$ .

7) Ἀντιδρῶν μὲ ἀνόργανα καὶ ὀργανικὰ πυρηνόφιλα ἀντιδραστήρια καὶ δίδουν δι' ἀντιδράσεων 1,3-διπολικῆς προσθήκης ἀνοικτῆς ἀλύσεως α-ὑποκατεστημένης ὀξίμας καὶ παράγωγα αὐτῶν. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται ἀποτελοῦν τὴν νεωτέραν σχετικῶς χημείαν τῶν νιτριλοξειδίων.



Οὕτως εἶναι γνωσταὶ ἀντιδράσεις νιτριλοξειδίων μὲ ὕδραλογόνα<sup>6,9,20,40</sup>, ἀμμωνίαν<sup>75</sup>, ἀζιδοϊόντα<sup>75</sup>, ἰόντα κυανίου<sup>21,75</sup>, χλωρίδια ἀλειφατικῶν ἢ

άρωματικών σουλφονικών και καρβονικών οξέων<sup>76</sup>, υδραζίνες<sup>75</sup>, οργανομαγνησιακές ενώσεις<sup>80,77</sup> και ιόντα σουλφιδίου<sup>75</sup>. Επίσης δι' επίδρασης ισχυρών άνοργάνων οξέων, δια προσλήψεως αρχικώς πρωτονίου επί τῆς δομῆς συντονισμού IIIα, δύνανται νά προστεθοῦν περαιτέρω ὕδωρ και ἀλκοόλαι<sup>75</sup>.



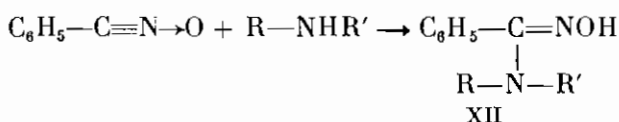
## Θ Ε Ω Ρ Η Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

### Λ' ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΒΕΝΖΟΝΙΤΡΙΛΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ ΑΜΙΝΑΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΑΣ

Μία εκ τών πρώτων μελετηθεισών αντιδράσεων 1,3-διπολικής προσθήκης άνοιχτής άλύσεως τών νιτριλοξειδίων είναι ή αντίδρασις βενζονιτριλοξειδίου με άμίνας. Παρ' όλον ότι υπό του H. Wieland<sup>30</sup> αναφέρεται ότι τó βενζονιτριλοξειδίον δέν αντιδρά με άμμωνίαν, άνιλίνη και φαινυλδραζίνη, έπειδή θεωρητικάι σκέψεις έδεικνυον τó αντίθετον, ώδηγήθημεν εις επανάληψιν τής αντιδράσεως πρός έπιβεβαίωσιν του άρνητικού άποτελέσματος του Wieland. 'Η επανάληψις αύτη τής αντιδράσεως έδειξεν<sup>78</sup> ότι τó βενζονιτριλοξειδίον αντιδρά λίαν εύχερώς και με καλήν άπόδοσιν τόσον με άνιλίνη, όσον και με βενζυλαμίνη, μεθυλανιλίνη ως και με διαφόρους άλλας άμίνας υπό σχηματισμόν τών αντιστοιχών υποκατεστημένων βενζαμιδοξιμών.

'Η αντίδρασις νιτριλοξειδίων με άμίνας ήρχισε παραλλήλως μελετωμένη, σχεδόν συγχρόνως και υπό ώρισμένων άλλων έρευνητών. Ούτως οι Zinner και Gunther<sup>24</sup> έμελέτησαν τήν αντίδρασιν άλειφατικών νιτριλοξειδίων με άμίνας, μερκαπτάνας και παράγωγα τής ύδραζίνης, ένθ' οι Grundmann και Dean<sup>6</sup> εύρον ότι ώρισμένα σταθερά νιτριλοξειδία αντιδρούν με άνιλίνη.

Αί μελετηθεισαι αντιδράσεις του βενζονιτριλοξειδίου με άμίνας χωρούν κατά τó σχήμα:



(XIIA) R=—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=—H

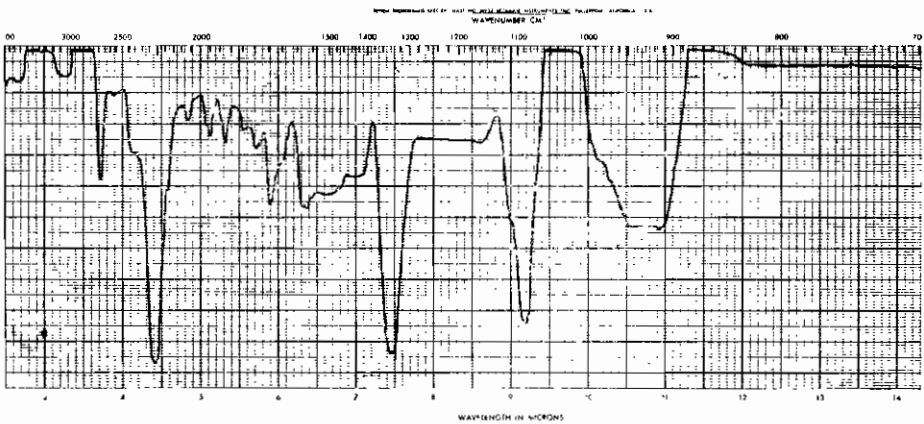
(XII B) R=—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=—Cl,

(XII Γ) R=—CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=—H

Αυται λαμβάνουν χώραν δι' αναμίξεως τής άμίνης με αιθερικόν διάλυμα προσφάτως παρασκευασθέντος βενζονιτριλοξειδίου και έλαφράς θερμάνσεως του μίγματος επί 5 ώρας. 'Εν τούτοις ή αντίδρασις χωρεί έξ ίσου καλώς και δι' άφέσεως του μίγματος αντιδράσεως εις -15° επί 24 ώρας. Αί άποδόσεις άνέρχονται εις 40% τής θεωρητικής.

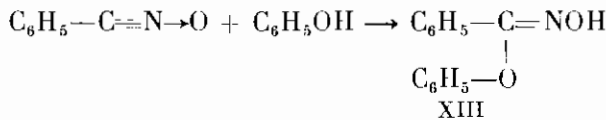
'Επειδή τó σώμα XIIA λαμβάνεται έπίσης και δι' έπιδράσεως άνιλίνης

ἐπὶ βενζυδροξαμουλο-χλωριδίου  $[C_6H_5C(Cl)=NOH]$ , διὰ τὸ ἐπιβεβαιωθῆναι ὅτι τὸ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν λαμβανόμενον προϊόν προήρχετο ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὴν ἀντίδρασιν τῆς ἀνιλίνης μὲ βενζονιτριλοξειδίου καὶ ὄχι μὲ ἀναλλοιώτον βενζυδροξαμουλο-χλωριδίον, προστάδιον παρασκευῆς τοῦ βενζονιτριλοξειδίου, ἐλήφθη φάσμα ὑπερύθρου ἐκ τοῦ χρησιμοποιουμένου προσφάτου παρασκευάσματος βενζονιτριλοξειδίου (διάγραμμα 1), ἐκ τοῦ ὁποῦ ἀπεδείχθη ἢ μὴ ὑπαρξίς χλωριδίου, τὸ ὅποιον θὰ ἔπρεπε νὰ ἐμφανίζη κορυφὰς εἰς 3500, 3250, 1600 καὶ 985  $cm^{-1}$ .



Διάγραμμα 1. Ὑπερύθρον φάσμα ἀπορροφῆσεως βενζονιτριλοξειδίου εἰς διάλυμα χλωροφορμίου.

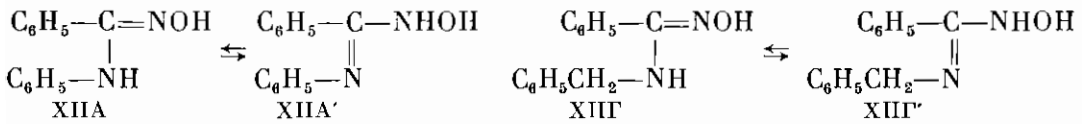
Ἡ εὐκολία, μὲ τὴν ὁποίαν τὸ βενζονιτριλοξειδίον ἀντιδρᾷ μὲ τὰς προαναφερθεῖσας ἀμίνιας, ἀπετέλεσε τὴν ἀφετηρίαν ἐπεκτάσεως τῆς ἀντιδράσεως καὶ μὲ ἄλλα πυρηνόφιλα ἀντιδραστήρια καὶ ὡς τοιοῦτον ἐχρησιμοποιήθη ἡ φαινόλη. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν λαμβάνεται κατ' ἀνάλογον τρόπον ἡ α-φαινοξυ-βενζαλδοξίμη (XIII).



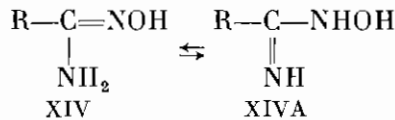
Ἄν καὶ αἱ συνθῆκαι τῆς ἀντιδράσεως ἦσαν ὅμοιαι μὲ τὰς τῶν ἀμινῶν, ἡ ἀπόδοσις ἦτο πολὺ μικροτέρα, περίπου 5% τῆς θεωρητικῆς. Πρὸς αὔξησιν τοῦ πυρηνοφίλου χαρακτήρος τῆς φαινόλης, ἐχρησιμοποιήθη φαινοξειδίον τοῦ νατρίου, ὅποτε ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως διὰ τὸ σῶμα XIII ἀνῆλθεν εἰς 20%.

Τὰ ληφθέντα σώματα XIIA, XIIB καὶ XIIΓ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ὑποκατεστημένα ἀμιδοξίμια. Ἐξ αὐτῶν ὅμως μόνον τὸ XIIB ἔχει ἀπο-

κλειστικῶς δομὴν ἀμιδοξίμης, ἐνῶ διὰ τὰ ΧΙΙΑ καὶ ΧΙΙΓ καθὼς καὶ δι' ὅλα τὰ ἀνάλογα σώματα, τὰ προερχόμενα ἐξ ἀντιδράσεως νιτριλοξειδίων μὲ πρωτοταγεῖς ἀμίνες, εἶναι δυνατὴ, ἐκτὸς τῆς δομῆς τῆς ἀμιδοξίμης καὶ ἡ ταυτομερῆς δομὴ τοῦ ἱμινο-παραγώγου τῆς ὑδροξυλαμίνης ΧΙΙΑ' καὶ ΧΙΙΓ' ἀντιστοιχῶς. Οὕτως ἔχομεν διὰ τὰ συστήματα ταῦτα τὴν ἐξῆς ταυτομερίαν:



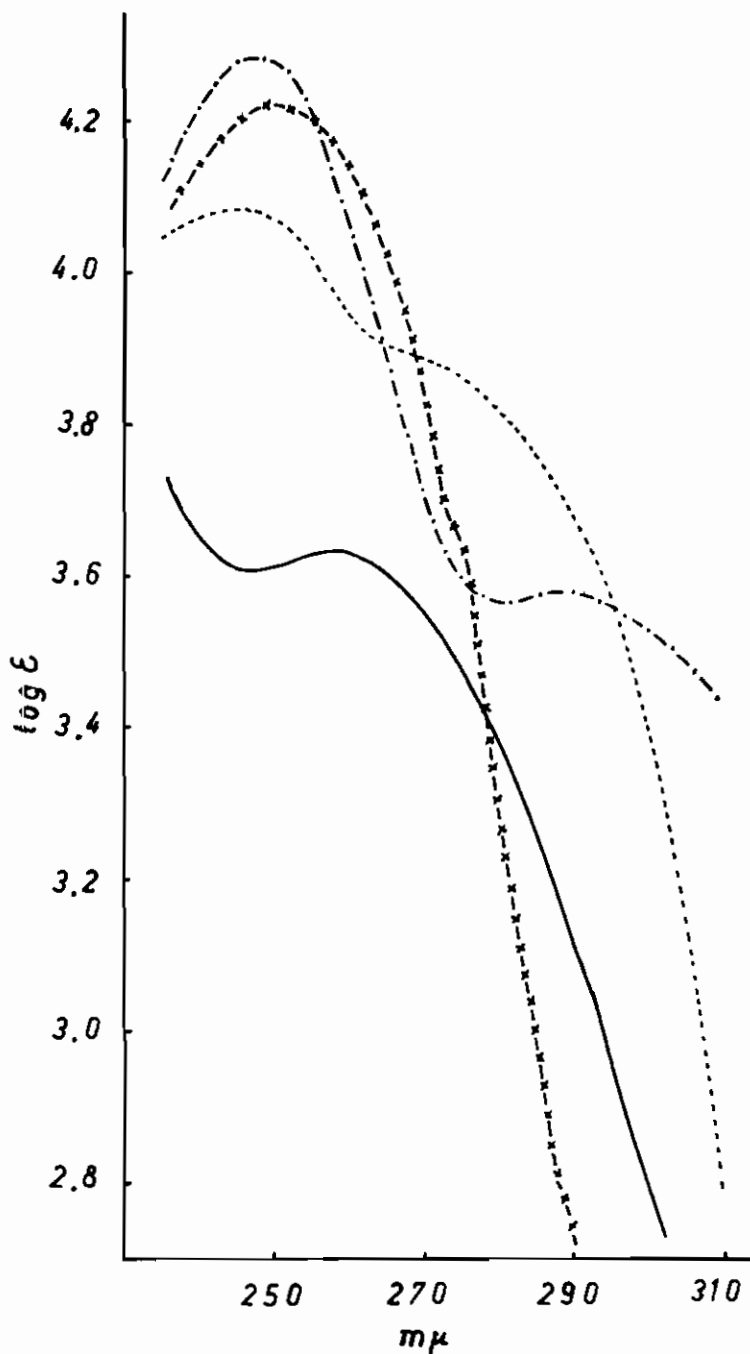
διὰ δὲ τὰς ἀπλᾶς ἀμιδοξίμης



Αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀπορροφήσεις διαφόρων ἀπλῶν ἀμιδοξιμῶν εἰς τὰ φάσματα ὑπερύθρου<sup>80,81,82,83,84,85</sup> καὶ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR)<sup>80,81</sup> συνηγοροῦν γενικῶς ὑπὲρ τῆς δομῆς ΧΙΙΙ.

Φασματοσκοπικὴ μελέτη τῶν παρασκευασθέντων σωμάτων συνηγορεῖ ἐπίσης ὑπὲρ τῆς δομῆς τῆς ὀξίμης ΧΙΙΑ καὶ ΧΙΙΓ εἰς τὰ ἀνωτέρω ταυτομερῆ συστήματα. Οὕτω διὰ συγκρίσεως τῶν φασμάτων ὑπεριώδους καὶ πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τῶν σωμάτων ΧΙΙΒ καὶ ΧΙΙΙ, διὰ τὰ ὅποια ἡ δομὴ τῆς ὀξίμης εἶναι ἡ μόνη δυνατὴ, μὲ τὰς ἀντιστοιχοῦς ἀπορροφήσεις τῶν σωμάτων ΧΙΙΑ καὶ ΧΙΙΓ, εἰς τὰ ὅποια ἐμφανίζεται δυνατότης ταυτομερείας, καταλήγομεν εἰς τὸ ἀνωτέρω συμπέρασμα, ὅσον ἀφορᾷ τὴν θέσιν ἰσορροπίας τοῦ ταυτομεροῦς συστήματος.

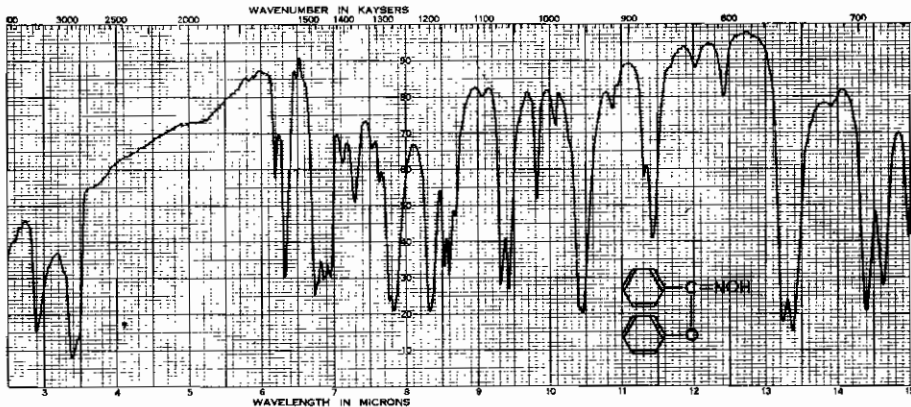
Εἰς τὸ διάγραμμα 2 δίδονται τὰ φάσματα ὑπεριώδους εἰς αἰθανόλην, τῶν τεσσάρων αὐτῶν σωμάτων. Ἐκ τούτων τὸ ΧΙΙΑ ἐμφανίζει μέγιστα ἀπορροφήσεως εἰς 246 mμ (log ε 4.08) καὶ 270 mμ (log ε 3.89), τὸ ΧΙΙΒ εἰς 247 mμ (log ε 4.28) καὶ 290 mμ (log ε 3.58), τὸ ΧΙΙΓ' εἰς 258 mμ (log ε 3.63) καὶ τὸ ΧΙΙΙ εἰς 249 mμ (log ε 4.22), 274 mμ (log ε 3.66) καὶ 288 mμ (log ε 2.80). Ἦτοι ὅλα τὰ σώματα δεικνύουσιν ἰσχυρὰν ἀπορροφήσιν εἰς τὴν περιοχὴν 246-249 mμ μὲ ἐξαιρέσιν τὸ σῶμα ΧΙΙΓ, τὸ ὅποion ἐμφανίζει μετατόπισιν τοῦ μεγίστου πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Ἀνάλογος μετατόπισις τοῦ μεγίστου ἀπορροφήσεως πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος παρατηρεῖται καὶ εἰς τὴν βενζυλαμίνην, ἡ ὅποια ἀπορροφᾷ εἰς 258 mμ (log ε 2.20), ἐναντι τῆς ἀνιλίνης καὶ μεθυλανιλίνης, αἱ ὅποια ἐμφανίζουν μέγιστα ἀπορροφήσεως ἀντιστοιχῶς εἰς 232 mμ (log ε 3.90) καὶ 244 mμ (log ε 4.1). Οὕτω δικαιολογεῖται καὶ ἡ διαφορὰ ἀπορροφήσεως τοῦ ΧΙΙΓ ἐναντι τῶν ὑπολοίπων σωμάτων. Ἡ ὁμοιότης αὐτῆ τῶν φασμάτων ὑπεριώδους τῶν ἐν λόγῳ ἐνώσεων



Διάγραμμα 2. Υπεριώδες φάσμα απορροφήσεως εις διάλυμα αιθανόλης των ενώσεων XIIA (-----), XIIB (--- · --- · ---), XIIG (————) και XIII (-x-x-x-). Μεταβολή του λογαρίθμου του μοριακού συντελεστοῦ αποσβέσεως ε συναρτήσσει τοῦ μήκους κύματος εις μm.

συνηγορεί υπέρ της δξιμινικής δομής, αποκλείουσα την δομήν ιμινο-παραγώνων. Ἡ ἄποψις αὕτη ἐνισχύεται καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ἡ βενζαλδοξίμη, τῆς ὁποίας ἡ δομὴ μόνον μετὴν δξιμινικήν μορφήν ΧΙΙΑ καὶ ΧΙΙΓ αὐτῶν ὁμοιάζει, παρουσιάζει ὁμοίαν καμπύλην ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ φάσμα ὑπεριώδους αὐτῆς<sup>86</sup>, μετὰ μέγιστα ἀπορροφῆσεως εἰς 250 mμ (log<sub>e</sub> 4.25), 283 mμ (log<sub>e</sub> 3.20) καὶ 291 mμ (log<sub>e</sub> 3.05), ἐνῶ τὸ βενζανίλιον C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> τοῦ ὁποίου ἡ δομὴ ἐμφανίζει ἀναλογίαν μετὴν ιμινικήν μορφήν ΧΙΙΑ' καὶ ΧΙΙΓ' ἐμφανίζει<sup>87</sup> εἰς τὸ φάσμα ὑπεριώδους μέγιστα ἀπορροφῆσεως εἰς 260 mμ (log<sub>e</sub> 4.2) καὶ 305 mμ (log<sub>e</sub> 3.93), τὰ ὅποια διαφέρουν τῶν μεγίστων τῶν μελετωμένων ἐνώσεων.

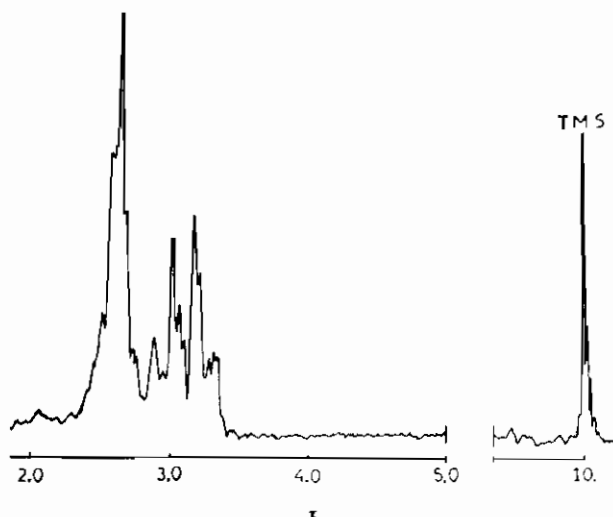
Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ ΧΙΙΑ εἰς χλωροφόρμιον δεικνύει μίαν κορυφήν εἰς 1600 cm<sup>-1</sup> μετὰ ἀλλαγὰς κλίσεως τῆς καμπύλης (inflections) εἰς 1620 καὶ 1575 cm<sup>-1</sup>, ἐνῶ τὸ φάσμα τοῦ ΧΙΙΓ εἰς τὸν ἴδιον διαλύτην παρουσιάζει μίαν ὀξεῖαν κορυφήν εἰς 1625 cm<sup>-1</sup>. Τὰ φάσματα ἐν γένει εἶναι ὅμοια μετὰ ἐκεῖνα τῶν ΧΙΙΒ καὶ ΧΙΙΙ, τὰ ὅποια δεικνύουν κορυφὰς εἰς 1620 καὶ 1585 cm<sup>-1</sup> ἀντιστοίχως. Ἡ τελευταία κορυφή παρουσιάζει ἐπίσης ἀλλαγὴν κλίσεως εἰς 1625 cm<sup>-1</sup>. Εἰς τὸ διάγραμμα 3 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ ΧΙΙΙ εἰς παραφινέλαιον (Nujol).



Διάγραμμα 3. Ὑπερύθρον φάσμα ἀπορροφῆσεως τοῦ ΧΙΙΙ εἰς Nujol.

Τὸ φάσμα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR) τοῦ σώματος ΧΙΙΑ εἰς ἀκετόνην (διάγραμμα 4) δεικνύει μίαν μὴ καλῶς διαχωριζομένην πολλαπλῆν (multiplet) κορυφήν εἰς 2.60 τ καὶ μίαν πολλαπλῆν εἰς 3.10 τ. Τὰ σχετικὰ ἐμβαδὰ εἶναι 5.95 καὶ 5.05 ἀντιστοίχως. Διὰ προσθήκης περισσείας ὀξεικοῦ ὀξέος τὸ φάσμα δεικνύει μίαν νέαν κορυφήν εἰς 1.80 τ, εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ ταύτην τὰ σχετικὰ ἐμβαδὰ τῶν φαινυλο-ομάδων εἶναι 1:1. Ἡ κορυφή ἡ ἐμφανιζομένη εἰς μεγαλύτεραν ἐνταση ὀφείλεται πιθανῶς εἰς



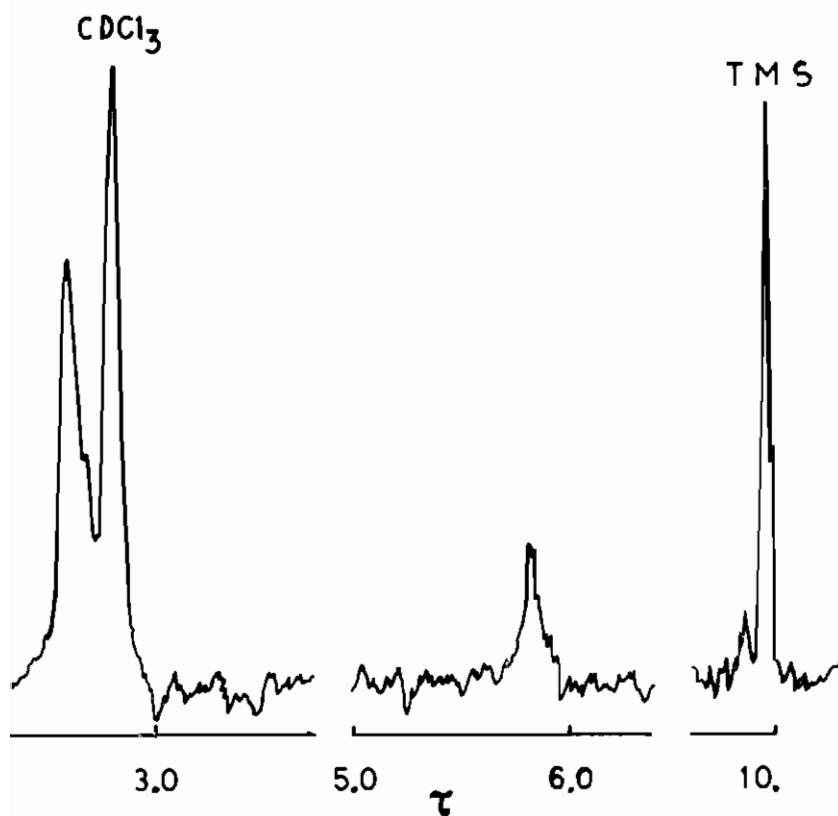


Διάγραμμα 4. Φάσμα NMR του σώματος XIII εις διάλυμα άκετόνης 20%.

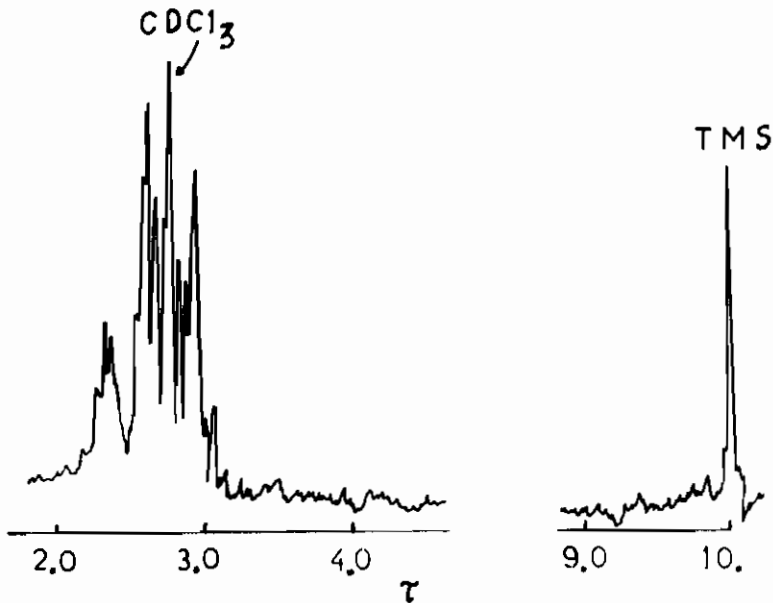
φαινύλιον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἠνωμένον μὲ ἄζωτον, δεδομένου ὅτι τὸ φάσμα NMR τῆς μεθυλανιλίνης δεικνύει πολλαπλῆν κορυφὴν εἰς 3.10 τ, ἐνῶ ἀντιθέτως τὸ φάσμα NMR τῆς βενζαλδοξίμης δεικνύει μίαν πολλαπλῆν κορυφὴν εἰς 2.60 τ. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὑπερίσχυεν ἡ ἱμινο-δομὴ, ἡ συχνότης συντονισμοῦ τοῦ φαινυλίου, τοῦ πρὸς ἄζωτον ἠνωμένου, θὰ ἔπρεπε νὰ ἐμφανίζετο εἰς μικροτέραν τιμὴν τ. Οὕτω τὸ φάσμα NMR τοῦ σώματος XIII συμφωνεῖ περισσότερο μὲ τὴν ὀξιμινικήν δομὴν.

Εἰς τὸ διάγραμμα 5 δίδεται τὸ φάσμα NMR τοῦ σώματος XIIIΓ, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζει μίαν πολλαπλῆν κορυφὴν, μὴ καλῶς διαχωριζομένην, εἰς 2.60 τ, ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὰ πρωτόνια τοῦ φαινυλίου καὶ μίαν ἀπλῆν εἰς 5.80 τ, ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὰ πρωτόνια τῆς ομάδος  $-CH_2-$  μὲ σχέσιν ἐμβαδῶν 5:1 ἀντιστοίχως.

Τὸ φάσμα NMR τοῦ XIII (διάγραμμα 6) ἐμφανίζει δύο πολλαπλᾶς κορυφᾶς εἰς 2.35 καὶ 2.80 τ, ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὰ πρὸς ἄνθρακα καὶ ὀξυγόνον ἠνωμένα φαινύλια.



Διάγραμμα 5. Φάσμα NMR του σώματος XIII εἰς διάλυμα δευτεριοχλωροφορμίου ( $CDCl_3$ ) 10%.

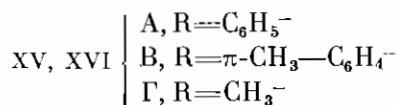
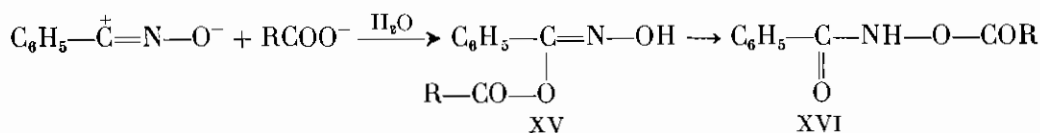


Διάγραμμα 6. Φάσμα NMR του σώματος XIII εις διάλυμα δευτεριοχλωροφορμίου ( $CDCl_3$ ) 10%.

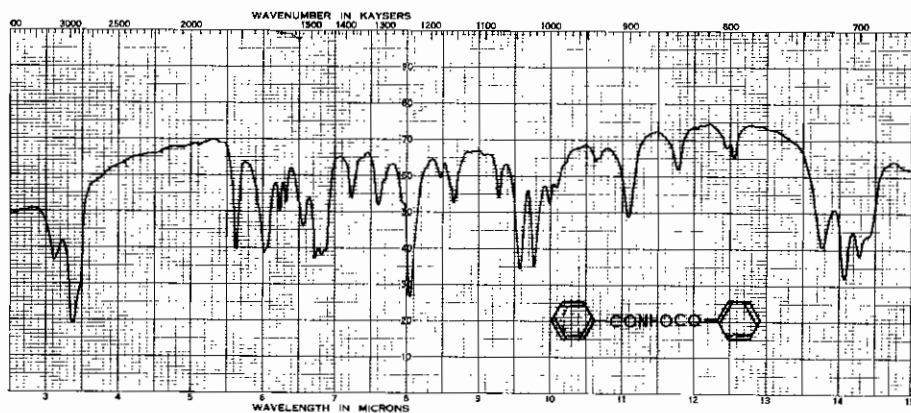
#### Β' ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΒΕΝΖΟΝΙΤΡΙΛΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ ΑΝΙΟΝΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Ὡς ἀνεφέρθη προηγουμένως ἡ μικρὰ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως τοῦ βενζονιτριλοξειδίου με φαινόλην ἐβελτιώθη δι' ἀντικαταστάσεως ταύτης ὑπὸ ἰσχυροτέρου πυρηνοφίλου ἀντιδραστηρίου, τοῦ φαινοξειδίου τοῦ νατρίου. Ἡ παρατήρησις αὕτη ἀπετέλεσεν τὴν ἀφετηρίαν διὰ τὰς εἰς τὸ παρὸν μέρος μελετωμένας<sup>59</sup> ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου με ἀνιόντα ὀργανικῶν ὀξέων. Ὡς ἀνιόντα ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ μετὰ νατρίου ἅλατα τοῦ βενζοϊκοῦ, π-τολουϊκοῦ καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος. Αἱ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν εἰς θερμοκρασίαν 20-25° διὰ προσθήκης ὕδατο-αιθανολικοῦ (70%) διαλύματος τοῦ ἀντιστοίχου ἁλατος εἰς αἰθερικὸν ἐκχύλισμα προσφάτως παρασκευασθέντος βενζονιτριλοξειδίου, ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν καὶ εἰς pH ≤ 8.

Ἡ πρώτη μελετηθεῖσα ἀντίδρασις ἀφεώρα τὸ σύστημα βενζοϊκοῦ νατρίου - βενζονιτριλοξειδίου. Ἡ ἀντίδρασις ἀρχικῶς ἐθεωρήθη ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ φαινοξειδίου τοῦ νατρίου καὶ ὡς προϊόν ἀνεμένετο τὸ ἐκ τῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης δυνάμενον νὰ ληφθῆ σῶμα XVA.



Ἐκ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐλήφθη εἰς ἀπόδοσιν 10%, μεταξύ ἄλλων προϊόντων, στερεὸν κρυσταλλικὸν σῶμα, σ.τ. 158-159°. Ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις αὐτοῦ συμφωνεῖ ἀπολύτως μὲ τὴν τοῦ ἀναμενομένου σώματος XVA, ἡ χημικὴ ὅμως συμπεριφορὰ αὐτοῦ καὶ κυρίως αἱ ἀπορροφήσεις εἰς τὸ ὑπερύθρον δὲν ἦσαν σύμφωνοι μὲ τὸν τύπον XVA. Οὕτω τὸ φάσμα ὑπερύθρου εἰς Nujol τοῦ προϊόντος ἀντιδράσεως (διάγραμμα 7) δὲν ἔδειξεν ἀπορρόφη-

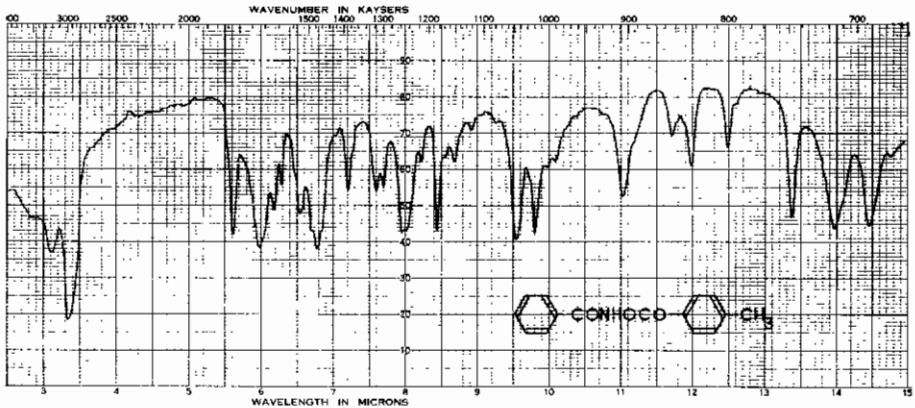


Διάγραμμα 7. Ὑπερύθρον φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ σώματος XVIIa εἰς Nujol.

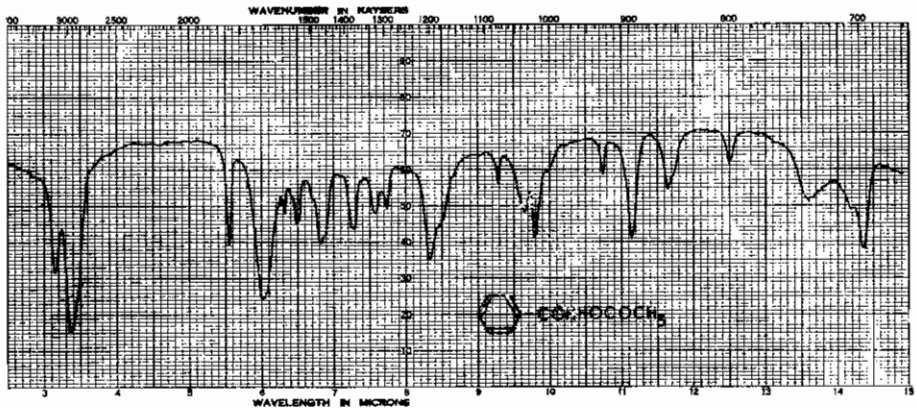
σιν εἰς  $3500\text{ cm}^{-1}$ , χαρακτηριστικὴν τῆς ομάδος O-H, παρουσίασεν ὅμως ἀπορροφήσεις εἰς  $3200\text{ cm}^{-1}$ , ἡ ὅποια ὑποδηλοῖ τὴν ὑπαρξιν τῆς ομάδος N-H, εἰς  $1780\text{ cm}^{-1}$  καὶ  $1670\text{ cm}^{-1}$ , αἱ ὅποια ὑποδηλοῦν παρουσίαν ἑστερικοῦ  $>\text{C}=\text{O}$  καὶ  $>\text{C}=\text{O}$  ἀμιδικοῦ ἀντιστοίχως. Ἡ διαπιστωθεῖσα ὑπαρξίς εἰς τὸ προϊόν ἀντιδράσεως ἑστερικοῦ καὶ ἀμιδικοῦ καρβονυλίου ὡς καὶ τῆς ομάδος N-H, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸ σημεῖον τήξεως καὶ τὰ δεδομένα τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως αὐτοῦ, συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς παραδοχῆς τοῦ τύπου τοῦ βενζοϊκοῦ ἑστέρος τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος (O,N-διβενζοῦλο-υδροξυλαμίνη, ἡ διβενζο-υδροξαμικὸν ὀξύ) (XVIIa). Τὸ σῶμα XVIIa παρασκευασθὲν συμφώνως πρὸς τὴν βιβλιογραφίαν ἔδωκεν φάσμα ὑπερύθρου εἰς Nujol, τὸ ὅποιον ἐταυτίζετο πλήρως μὲ τὸ φάσμα τοῦ προϊόντος ἀντιδράσεως. Ἐπὶ πλέον ἀπόλυ-

τον συμφωνίαν ἔδειξαν καὶ ὅλαι αἱ μελετηθεῖσαι φυσικαὶ σταθεραὶ αὐτοῦ.

Πρὸς περαιτέρω μελέτην τῆς ἀντιδράσεως, αὕτη ἐπανελήφθη ὑπὸ ὁμοίας συνθήκας μὲ π-τολουϊκὸν καὶ ὀξικὸν νάτριον. Καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐλήφθησαν ὁμοίως ὡς προϊόντα οἱ ἀντίστοιχοι ἐστέρες τοῦ βενζυδροξυαμικοῦ ὀξέος. Οὕτως ἐκ τῆς ἀντιδράσεως τοῦ π-τολουϊκοῦ νατρίου ἐλήφθη π-τολουϊκὸς ἐστῆρ τοῦ βενζυδροξυαμικοῦ ὀξέος (ἢ Ο-π-τολουύλο-Ν-βενζοῦλο-υδροξυλαμίνη) (XVII), ἐκ δὲ τοῦ ὀξικοῦ νατρίου ἐλήφθη ὁ ὀξικὸς ἐστῆρ τοῦ βενζυδροξυαμικοῦ ὀξέος (ἢ Ο-ἀκετυλο-Ν-βενζοῦλο-υδροξυλαμίνη) (XVIII).



Διάγραμμα 8. Ὑπέροθρον φάσμα ἀπορροφῆσεως τοῦ σώματος XVII εἰς Νυjol.



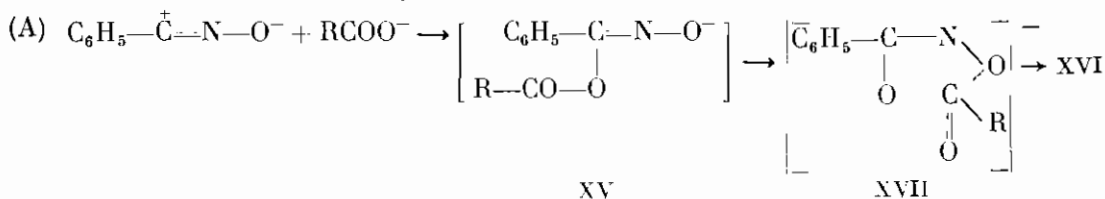
Διάγραμμα 9. Ὑπέροθρον φάσμα ἀπορροφῆσεως τοῦ σώματος XVIII εἰς Νυjol.

Ἐπειδὴ ἡ ἀντίδρασις πυρηνοφίλων ἀντιδραστηρίων μὲ νιτριλοξείδια, ὡς γνωστὸν, βαίνει ὡς 1,3-διπολικὴ προσθήκη ἀνοικτῆς ἀλύσεως, ἀναλόγως καὶ εἰς τὴν μελετωμένην περίπτωσιν θὰ πρέπη ἡ ἀντίδρασις νὰ λαμβάνη χώραν

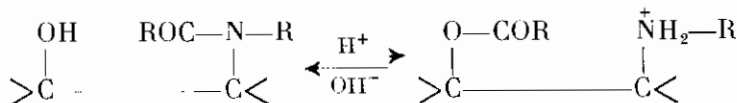
ἀρχικῶς ὡς 1,3-διπολική προσθήκη ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ σώματος XV, τοῦτο δὲ ἐν συνεχείᾳ νὰ μετατρέπεται κατόπιν μεταθέσεως πρὸς τὸ σταθερώτερον XVI. Ἡ ἀστάθεια καὶ ἡ περαιτέρω μετατροπὴ τοῦ σώματος XV δικαιολογεῖται λόγῳ τῆς ἱμινο-ανυδριτικῆς (ισοϊμιδικῆς) δομῆς, τὴν ὅποιαν τοῦτο ἔχει. Ὡς γνωστὸν<sup>88</sup> συστήματα μὲ ἱμινο-ανυδριτικὴν δομὴν ὑφίστανται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου μετάθεσιν<sup>89</sup>, ἡ ὅποια συνίσταται γενικῶς εἰς 1,3-μετακίνησιν ἀκυλίου ἀπὸ ἄτομον ὀξυγόνου εἰς ἄτομον ἀζώτου. Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν δὲν δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν ὅτι λαμβάνει χώραν τοιαύτη 1,3-μετακίνησις ἀκυλίου, καθ' ὅσον δι' αὐτῆς δὲν δικαιολογεῖται ὁ σχηματισμὸς τοῦ σώματος XVI ἀπὸ τοῦ XV. Ὡς ἐκ τούτου δεχόμεθα ὅτι ἐπὶ τοῦ ἀρχικῶς σχηματιζομένου ἀσταθοῦς ἱμινο-ανυδρίτου (ισοϊμιδίου) XV λαμβάνει χώραν ἀντὶ τῆς 1,3-, ἢ σπανίως παρατηρουμένη 1,4-μετάθεσις ἀκυλίου ἀπὸ ἄτομον ὀξυγόνου εἰς ἄτομον ὀξυγόνου ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ σταθερωτέρου σώματος XVI.

Ἀνάλογος 1,4-μετάθεσις βενζουλίου ἀπὸ ἄτομον ὀξυγόνου εἰς ἄτομον ἀζώτου χωρεῖ καὶ κατὰ τὸν σχηματισμὸν<sup>90</sup> τῆς N,N'-διβενζουλο-φαινυλδραζίνης ἀπὸ 2,5-διφαινυλο-τετραζόλιον καὶ βενζοϊκὸν ὄξυ εἰς τοὺς 170°.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸν μηχανισμόν τῆς μελετωμένης μεταθέσεως ὑπάρχουν πολλαὶ δυνατότητες. Ἡ πλέον πιθανὴ ἄποψις εἶναι, ὅτι ἡ μετάθεσις χωροῦσα κατὰ τὸν μοριακὸν μηχανισμόν (A) ὀδηγεῖ εἰς ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν πενταμελοῦς κυκλικοῦ μεταβατικοῦ προϊόντος XVII, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ δίδει ἀπ' εὐθείας τὸ τελικὸν σῶμα XVI.

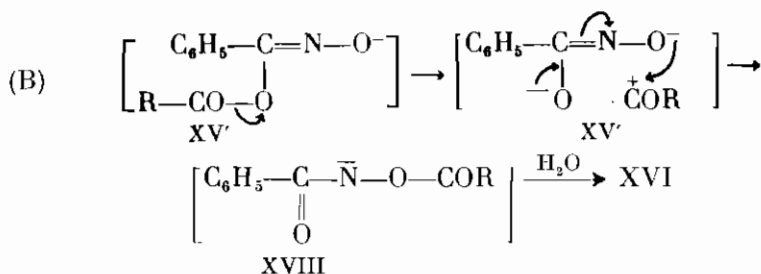


Ἡ ἄποψις αὕτη εὑρίσκεται εἰς συμφωνίαν μὲ τὸν ὑπὸ τοῦ Tamelen<sup>91</sup> προταθέντα μηχανισμόν διὰ τὴν μετάθεσιν τῶν N-ἀκυλο-1,2-αμινο-αλκοολῶν, εἰς τὸν ὁποῖον γίνεται δεκτὴ 1,4-μετάθεσις ἀκυλίου ἀπὸ ἄτομον ἀζώτου εἰς ἄτομον ὀξυγόνου.



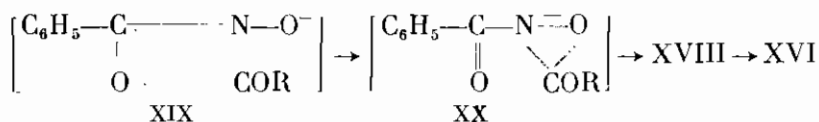
Ἐπειδὴ διὰ τῆς ἀερίου χρωματογραφίας ἀπεδείχθη ἡ παρουσία μικρῶν ποσοτήτων τῶν ἀντιστοίχων αἰθυλεστέρων R-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> εἰς τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως, θὰ πρέπη μέρος τοῦλάχιστον τῆς μεταθέσεως νὰ εἶναι διαμοριακοῦ χαρακτῆρος, ἤτοι νὰ λαμβάνῃ χώραν ἀπόσπασις τοῦ ἀκυλίου κατὰ τινὰ

τρόπον, ἐκ τοῦ ὑπολοίπου μορίου, ὡς δεικνύεται εἰς τὸ κατωτέρω σχῆμα (B).



Τὸ οὕτω μετακινούμενον ἀκύλιον δύναται νὰ ἀντιδράσῃ ἐν μέρει μὲ τὴν αἰθανόλην, ἣ ὅποια ὑπάρχει ὡς διαλύτης καὶ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δύναται νὰ ἐξηγηθῇ ὁ σχηματισμὸς τῶν αἰθυλεστέρων.

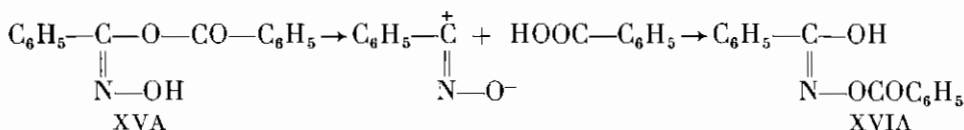
Ἐπὶ πλέον ὑπάρχει πιθανότης ἡ 1,4-μετάθεσις νὰ λαμβάνῃ χώραν ὑπὸ μορφὴν δύο μερικωτέρων μεταθέσεων, ἥτοι ἀρχικῶς νὰ γίνεταί 1,3-μετάθεσις τοῦ ἀκυλίου ἀπὸ ἄτομον ὀξυγόνου εἰς ἄτομον ἀζώτου, συμφώνως πρὸς τὴν γενικὴν συμπεριφορὰν τῶν ἱμινο-ανυδριτῶν, εἰς δὲ τὸ κατὰ τὴν μετάθεσιν αὐτὴν σχηματιζόμενον σῶμα XX λαμβάνει χώραν ἐν συνεχείᾳ 1,2-μετάθεσις τοῦ ἀκυλίου ἀπὸ ἄτομον ἀζώτου εἰς ἄτομον ὀξυγόνου ὑπὸ σχηματισμὸν τελικῶς τοῦ σώματος XVI.



Οἱ P. Grünanger καὶ P. Vita - Finzi<sup>92</sup> μελετῶντες τὴν ἐπίδρασιν τοῦ βενζονιτριλοξειδίου ἐπὶ α,β-ἀκορέστων ὀξέων, παρατήρησαν, ὅτι αἱ χωροῦσαι ἀντιδράσεις καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν λαμβανόμενα προϊόντα ἐξηρτῶντο ἐκ τῆς δραστητικότητος τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τῶν ἀκορέστων ὀξέων. Οὕτως ἐπὶ ὀξέων μὲ δραστηκὸν διπλοῦν δεσμὸν, ὅπως τὸ ἀκυλικὸν καὶ μηλεϊνικὸν ὀξύ, ἡ προσθήκη ἔβαινε ἐπὶ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ καὶ ἐλαμβάνοντο Δ<sup>2</sup>-ισοξαζολινο-4-καρβονικά ὀξέα. Ἐπὶ ὀξέων μὲ διπλοῦν δεσμὸν μικρᾶς δραστητικότητος, ὅπως τὸ κροτανικὸν καὶ φουρουλακρυλικὸν, ἡ ἀντίδρασις ἐχώρει ὡς 1,3-διπολικὴ προσθήκη ἐπὶ τοῦ καρβοξυλίου ὑπὸ σχηματισμὸν ἐστέρων τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος, ἐνώσεων ἀναλόγων πρὸς τὰς μελετωμένας. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις, ὅπου ἡ δραστητικότης τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τοῦ ἀκορέστου ὀξέος ἦτο μετρία, ὅπως π.χ. τὸ κινναμωμικὸν ὀξύ, ὑπῆρχεν ἡ δυνατότης ἀντιδράσεως καὶ κατὰ τοὺς δύο τρόπους. Διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἐστέρων τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος οὐδεμία ἐξήγησις ἐδόθη ὑπ' αὐτῶν διὰ τὸν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως καὶ διὰ τὴν λαμβάνουσαν χώραν μετάθεσιν.

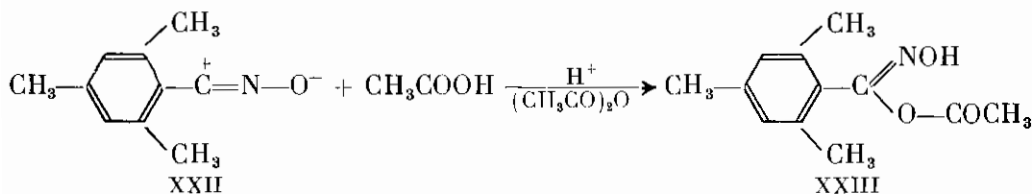
Παλαιότερον οἱ Werner καὶ Skiba<sup>93</sup> μελετῶντες τὴν ἀντίδρασιν τοῦ

βενζυδροξαμουλο-χλωριδίου  $C_6H_5-C(Cl)=NOH$  (XXI) με βενζοϊκόν άργυρον έδέχθησαν ότι αρχικώς λαμβάνεται τὸ βενζουλο-βενζυδροξιμικόν όξυ (ή διβενζυδροξιμικόν όξυ) (XVA), σ.τ.  $95^{\circ}$ , τὸ όποϊον ώς άσταθές μετατρέπεται πρὸς τὸν βενζοϊκόν έστέρα τοῦ βενζυδροξαμικοῦ όξέος (XVIA). Πρὸς έξήγησιν τῆς μετατροπῆς αὐτῆς έδέχθησαν ότι τὸ XVA διασπᾶται αρχικώς πρὸς βενζονιτριλοξειδίου καὶ βενζοϊκόν όξυ. Ταῦτα αντιδρῶντα έν συνεχείᾳ μεταξύ των δίδουν τὸ XVIA



Ἡ άποψις όμως αὐτῆ θα πρέπη νά αναθεωρηθῆ καὶ προφανώς τὸ βενζονιτριλοξειδίου σχηματίζεται αρχικώς έκ τοῦ XXI λόγω τοῦ άλκαλικού περιβάλλοντος τῆς αντιδράσεως.

Κατὰ τούς Grundmann καὶ Frommelt<sup>75</sup> ώρισμένα σταθερά νιτριλοξειδία δύνανται νά ανακρυσταλλωθοῦν άναλλοίωτα από θερμόν όξικόν όξύ, εἰς τὴν περίπτωσιν όμως τοῦ μεσιτονιτριλοξειδίου (XXII) καὶ παρουσίᾳ καταλυτικώς δρῶντοςθειικοῦ όξέος, λαμβάνεται άκετυλο-μεσιτο-υδροξιμικόν όξύ (XXIII). Διὰ τὴν άπόδειξιν τοῦ τύπου τοῦ σώματος XXIII οὔτοι έστηρίχθησαν έπὶ τῶν δεδομένων τῆς στοιχειακῆς άναλύσεως καὶ έπὶ τοῦ γεγονότος ότι τοῦτο έδιδεν έντονον έρυθρὰν χροιάν με τριχλωριοῦχον σίδηρον, αντίδρασις ἡ όποία εἶναι ένδεικτικῆ διὰ τὰ άκυλο-υδροξιμικὰ όξέα με έλευθέραν ομάδα N-OH.



Ἡ άπομόνωσις τῶν κατὰ τὰς μελετωμένας αντιδράσεις λαμβανομένων έστέρων τοῦ βενζυδροξαμικοῦ όξέος XVIA, XVIB καὶ XVIF έγένετο με βάσιν τὸν άσθενώς όξινον χαρακτηῖρα αὐτῶν. Οὔτω, μετὰ τὸ πέρας τῆς αντιδράσεως, τὰ XVIA, XVIB καὶ XVIF αρχικώς άπεμονοῦντο εἰς άλκαλικόν περιβάλλον ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν άλάτων αὐτῶν, όμοῦ μετὰ τῶν άλάτων τῶν όξέων, τὰ όποία παρέμενον άναλλοίωτα. Περαιτέρω διεχωρίζοντο έκ τῶν όξέων διὰ διαλύσεως τοῦ μίγματος αὐτῶν εἰς διάλυμα όξίνου άνθρακικοῦ νατρίου, όπου τὰ μὲν όξέα R-COOH έσχημάτιζον άλατα, τὰ δὲ XVIA, XVIB καὶ XVIF ώς άσθενέστερα όξέα παρέμενον έλεύθερα καὶ παρελαμβάνοντο δι' έκχυλίσεως με όργανικούς διαλύτες.



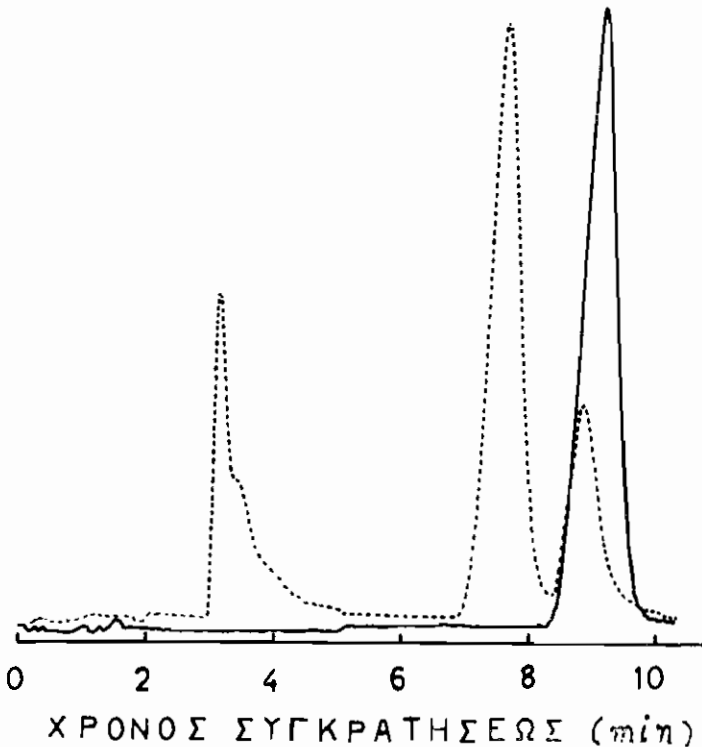
Τόσον κατά την διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, ὅσον καὶ κατὰ τὰ διάφορα στάδια τῆς ἀπομονώσεως τῶν προϊόντων ἀντιδράσεως ἀπεφεύγετο αὐξήσις τοῦ pH ἄνω τῆς τιμῆς 8,5, καθ' ὅσον οἱ ἐστέρας τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος διασπῶνται <sup>94</sup> εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Οὕτω κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ βενζονιτριλοξειδίου με ὀξικὸν νάτριον, ὅταν τὸ περιβάλλον ἐγένετο περισσότερον ἀλκαλικόν, ἐλήφθη ὡς προϊόν καὶ N,N'-διφαινυλουρία, προερχομένη ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ XVIIΓ λόγῳ τοῦ ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος <sup>95</sup>.

Αἱ μικραὶ ἀποδόσεις εἰς ἐστέρας τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος ὀφείλονται εἰς δευτερευούσας ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι χωροῦν παραλλήλως πρὸς τὴν κυρίαν. Οὕτω πλὴν τῶν κυρίως σωμάτων ἐλήφθησαν καὶ διάφορα παραπροϊόντα, ἡ ἀπομόνωσις τῶν ὁποίων ἐπετεύχθη κυρίως διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης καὶ ἀερίου χρωματογραφίας. Κατὰ τὴν χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν ἐπὶ στήλης τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως βενζονιτριλοξειδίου με βενζοϊκὸν νάτριον καὶ π-τολουϊκὸν νάτριον, ἀπεμονώθησαν 3,4-διφαινυλο-φουροξάνιον, βενζαμίδιον, δύο μὴ ταυτοποιηθέντα σώματα σ.τ. 56-57<sup>0</sup> καὶ 104-105<sup>0</sup>, ὡς καὶ μέρος τῶν ἀρχικῶν ὀξέων, βενζοϊκὸν καὶ π-τολουϊκόν. Συμπυκνωθέντα αἰθερικά ἐκχυλίσματα τῶν τελικῶν προϊόντων τῶν δύο προαναφερθειῶν ἀντιδράσεων ὑποβλήθέντα εἰς ἀέριον χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν ἔδειξαν τὴν παρουσίαν βενζοϊκοῦ αἰθυλεστέρος διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἀντιδράσεως βενζονιτριλοξειδίου - βενζοϊκοῦ νατρίου καὶ π-τολουϊκοῦ αἰθυλεστέρος διὰ τὴν ἀντίδρασιν με τὸ π-τολουϊκὸν νάτριον. Τὸ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως βενζονιτριλοξειδίου με ὀξικὸν νάτριον προκῦψαν μίγμα δὲν ὑπεβλήθη εἰς ἀέριον χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν, διότι, λόγῳ τῆς πτητικότητος τοῦ ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος, ἡ πιστοποίησις τῆς ὑπάρξεως αὐτοῦ καθίστατο προβληματικὴ, καθ' ὅσον ἐγένετο παρατεταμένη συμπύκνωσις τοῦ αἰθερικοῦ ἐκχυλίσματος. Ἐκ τοῦ αἰθερικοῦ ἐκχυλίσματος ὅμως τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς, πλὴν τοῦ XVIIΓ ἀπεμονώθησαν 3,4-διφαινυλο-φουροξάνιον, ἡ προαναφερθεῖσα N,N'-διφαινυλουρία καὶ εἰς μικρὰς ποσότητας δύο σώματα, μὴ ταυτοποιηθέντα, σ.τ. 142-145<sup>0</sup> καὶ σ.τ. 163-166<sup>0</sup>.

Ὁ σχηματισμὸς τοῦ 3,4-διφαινυλο-φουροξάνιου καὶ μάλιστα εἰς ἀρκετὴν ποσότητα εἰς ὅλας τὰς ἀντιδράσεις, δεικνύει ὅτι ἡ ταχύτης, με τὴν ὁποίαν χωροῦν αἱ ἀντιδράσεις εἶναι μικρὰ καὶ διὰ τοῦτο ποσότης βενζονιτριλοξειδίου παραμένουσα ἐπ' ἀρκετὸν ἀμέτοχος εἰς τὴν ἀντίδρασιν μετατρέπεται διὰ διμερισμοῦ πρὸς φουροξάνιον. Εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ φουροξάνιου ὀφείλονται κατὰ κύριον λόγον αἱ μικραὶ ἀποδόσεις εἰς ἐστέρας τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν αἰθυλεστέρων παρουσιάζει, ὡς ἀνεφέρθη προηγουμένως, ἰδιαιτέραν σημασίαν διὰ τὴν μελέτην τοῦ μηχανισμοῦ τῆς μεταθέσεως. Ἡ διαπίστωσις τῆς παρουσίας αὐτῶν μεταξὺ τῶν προϊόντων τῶν ἀντιδράσεων ἐπετεύχθη δι' ἀερίου χρωματογραφίας, διὰ συγκρίσεως τῶν χρόνων συγκρατήσεως ἀθθεντικῶν αἰθυλεστέρων με τοὺς χρόνους συγκρατήσεως τῶν

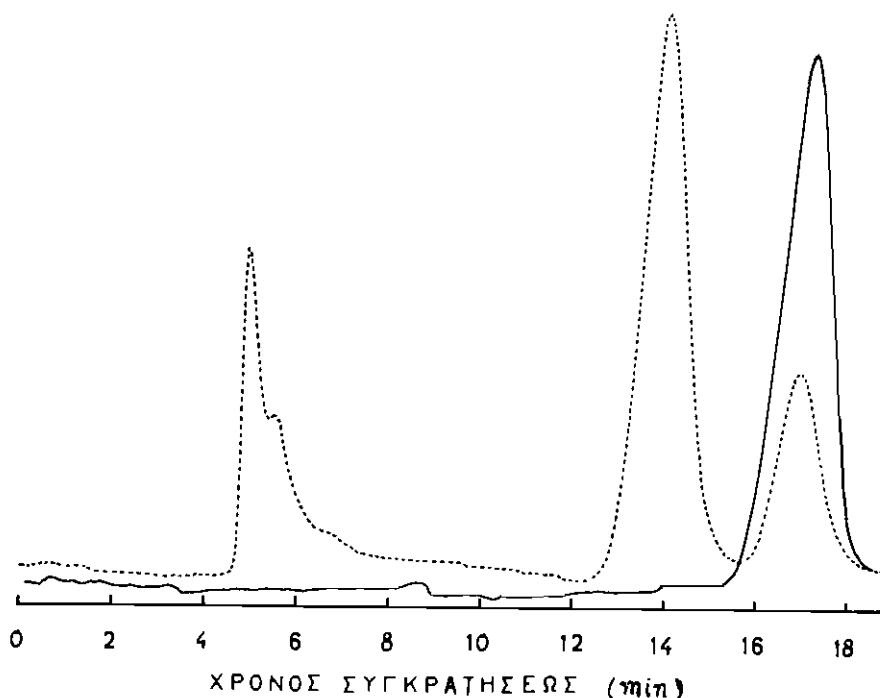
ὑπὸ ἐξέτασιν δειγμάτων. Ἡ σύγκρισις ἐγένετο ὑπὸ διαφόρους συνθήκας λειτουργίας τῆς χρωματογραφικῆς συσκευῆς, εἰς ὅλας δὲ τὰς περιπτώσεις ὑπῆρξεν ἀπόλυτος ταυτότης τῶν χρόνων συγκρατήσεως τῶν ἀθθεντικῶν δειγμάτων μὲ τὰ ἐξεταζόμενα (διαγράμματα 10, 11, 12).



Διάγραμμα 10. Ἐπίσης χρωματογραφία τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως βενζοϊκοῦ νατρίου - βενζονιτριλοξειδίου ὑγροῦ ὑπολοίτου (.....) καὶ βενζοϊκοῦ αἰθυλεστέρος (—).

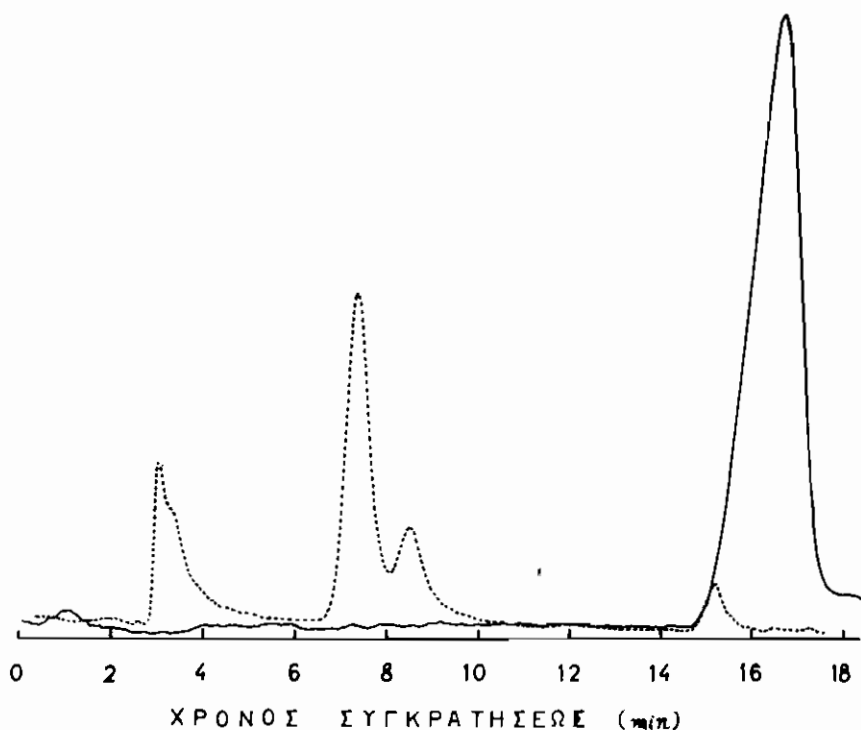
Στήλη Dow-11, ὁ ποδῶν, θερμοκρασία στήλης 125°, ἀνιχνευτοῦ 200°.

Κατὰ τὴν χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν τοῦ μίγματος τῶν προϊόντων ἀντιδράσεως μετὰ τοῦ π-τολουϊκοῦ νατρίου, ἐκτὸς τοῦ ἀναμενομένου π-τολουϊκοῦ αἰθυλεστέρος, διεπιστώθη καὶ ἡ ὑπαρξίς βενζοϊκοῦ αἰθυλεστέρος. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ βενζοϊκοῦ καὶ π-τολουϊκοῦ αἰθυλεστέρος κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀνιόντων τῶν ἀντιστοιχῶν ὀξέων μὲ βενζονιτριλοξείδιον, δικαιολογεῖται, ὡς ἀνεφέρθη προηγουμένως, διὰ τῆς παραδοχῆς λειτουργίας καὶ τοῦ διαμοριακοῦ μηχανισμοῦ (B). Διὰ τοῦ μηχανισμοῦ ὁμως αὐτοῦ δὲν δικαιολογεῖται ἡ παρουσία βενζοϊκοῦ αἰθυλεστέρος μεταξὺ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως τοῦ π-τολουϊκοῦ νατρίου καὶ μάλιστα ἐμφανιζομένου τούτου εἰς



Διάγραμμα 11. Αέριος χρωματογραφία τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως βενζοϊκοῦ νατρίου - βενζονιτριλοξειδίου ὑγροῦ ὑπολοίπου (.....) καὶ βενζοϊκοῦ αἰθυλεστέρου (—) Στήλη Dow-11, 5 ποδῶν, θερμοκρασία στήλης 110°, ἀνιχνευτοῦ 200°.

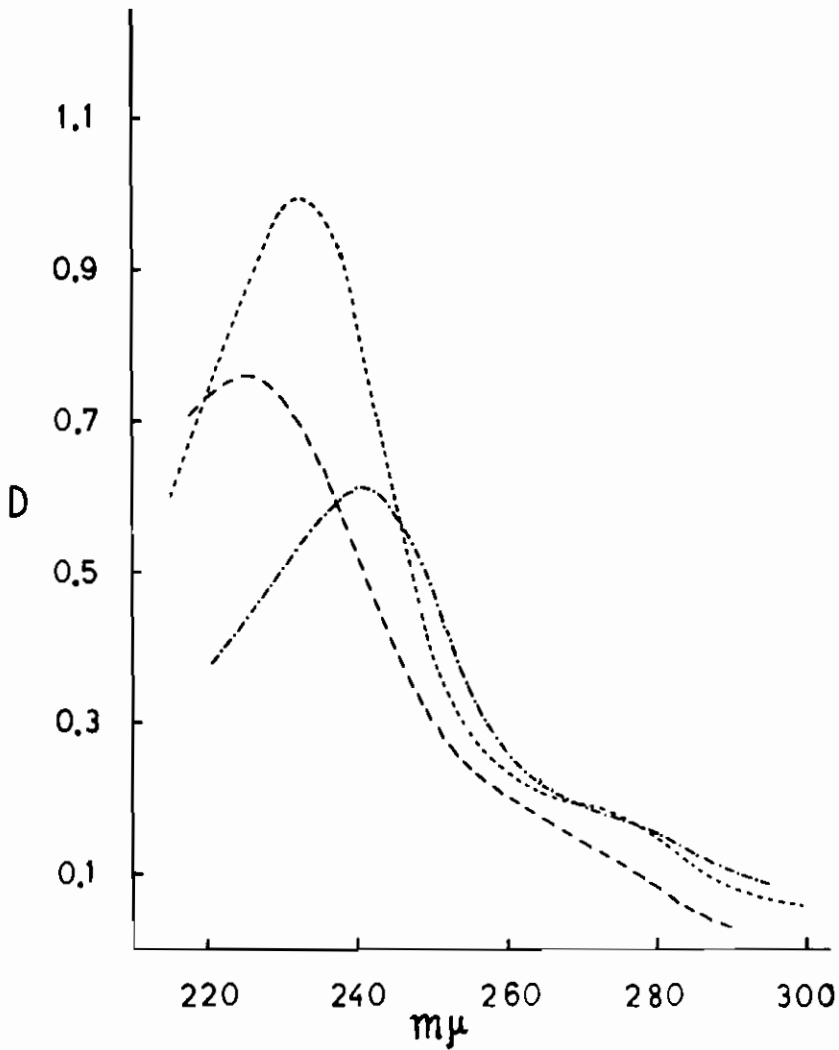
μεγαλυτέραν ποσότητα ἔναντι τοῦ π-τολουϊκοῦ αἰθυλεστέρου (διάγραμμα 12). Οὕτω γίνεται δεκτὸν ὅτι ἐκ τοῦ προστιθεμένου εἰς τὴν ἀντίδρασιν βενζονιτριλοξειδίου ἐν μέρος αὐτοῦ ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ἀνιόντων τῶν ὀξέων, ἐν μέρος αὐτοῦ διμερίζεται πρὸς 3,4-διφαινυλο-φουροξάνιον, τὸ ὑπόλοιπον δὲ ὑφίσταται μίαν ὠρισμένην μετατροπὴν, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτουν ἀφ' ἑνὸς μὲν βενζοϊκὸς αἰθυλεστέρος, ἀφ' ἑτέρου δὲ βενζαμίδιον καὶ τὰ ἀταυτοποίητα σώματα σ.τ. 56-57° καὶ σ.τ. 104-105°. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δικαιολογεῖται ὁ σχηματισμὸς τῶν σωμάτων αὐτῶν, ὡς κοινῶν προϊόντων ἐκ δύο ἀντιδράσεων, εἰς τὰς ὁποίας μοναδικὸν κοινὸν ἀντιδραστήριον, δικαιολογοῦν τὸν σχηματισμὸν τῶν, εἶναι τὸ βενζονιτριλοξείδιον. Ἡ ἄποψις αὕτη ἐνισχύεται καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι καὶ εἰς ἄλλας ἀναλόγους μελετηθείσας ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου μετὰ ἀλκοολικὰ καὶ ἐνολικὰ ἄλατα, ἀπεμονώθησαν ἀνάλογα προϊόντα. Οὕτω κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτοῦ μετὰ τοῦ μετὰ νατρίου ἄλατος τῆς ἐνολικῆς μορφῆς τῆς ἀκετυλακετόνης εἰς pH 10 ἀπεμονώθησαν τὰ ἀταυτοποίητα προαναφερθέντα σώματα σ.τ. 56-57° καὶ σ.τ. 104-105° ὡς καὶ βενζονιτρίλιον.



Λιάγραμμα 12. <sup>3</sup>Αέριος χρωματογραφία τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως βενζονιτριλοξειδίου - π-τολουϊκοῦ νατρίου ὑγροῦ ὑπολοίπου (.....) καὶ π-τολουϊκοῦ αἰθυλεστέρος (—). Στήλη Dow-11, 5 ποδῶν, θερμοκρασία στήλης 125°, θερμοκρασία ἀνιχνευτοῦ 200°.

Ἐπίσης κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου μὲ ἰσοβουτυλικὸν νάτριον  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONa}$  εἰς pH 10 καὶ μὲ φαινοξειδίου τοῦ νατρίου εἰς pH 11 ἀπεμονώθη βενζοϊκὸν δξύ. Ἡ ἀπομόνωσις τῶν ἀνωτέρω σωμάτων ἐγένετο διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης, τοῦ δὲ βενζονιτριλίου δι' αἰρίου χρωματογραφίας, ἐταυτοποιήθησαν δὲ ταῦτα διὰ συγκρίσεως τῶν σ.τ. καὶ τῶν φασμάτων ὑπεριώδους καὶ ὑπερύθρου αὐτῶν μὲ ἀβθεντικὰ δείγματα. Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ μετατροπὴ αὐτῆ τοῦ βενζονιτριλοξειδίου ὀφείλεται εἰς τὰς συνθήκας τῆς ἀντιδράσεως καὶ κυρίως εἰς τὸ ἀλκαλικὸν περιβάλλον, καθ' ὅσον εἰς ὅλας τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ὑπῆρχον γενικῶς παρόμοιοι συνθῆκαι.

Εἰς τὸ διάγραμμα 13 δίδονται τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως ὑπεριώδους εἰς αἰθανόλην τῶν σωμάτων XVIIA, XVIIB καὶ XVIIΓ. Εἰς ταῦτα, ὡς ἀνεμένετο, παρατηρεῖται μετατόπισις τοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος ἀπὸ τοῦ δέξικοῦ πρὸς τὸν βενζοϊκὸν καὶ π-τολουϊκὸν ἐστέρα τοῦ βενζυδροξαμικοῦ δξέος, λόγω αὐξήσεως τῆς συζυγίας τοῦ συστήματος.



Διάγραμμα 13. Ύπεριώδες φάσμα απορροφήσεως εις αϊθανόλην τῶν ἐνώσεων XVI A (.....), XVI B (-.....) καὶ XVI G (-----). Μεταβολὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος  $D$  ( $D = \log \frac{I_0}{I}$ ) συναρτήσῃ τοῦ μήκους κύματος εἰς  $m\mu$ .

Ἀνάλογος μετατόπισις παρατηρεῖται καὶ εἰς τοὺς ἀπλοῦς αἰθυλεστέρας τοῦ δξικοῦ, βενζοϊκοῦ καὶ π-τολουϊκοῦ ὀξέος.

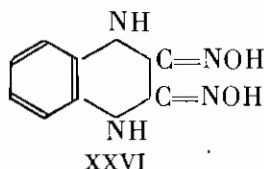
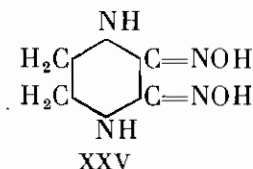
Γ' ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΔΙΝΙΤΡΙΛΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ  
ΜΕ ο-ΔΙΑΜΙΝΑΣ ΚΑΙ ο-ΑΜΙΝΟΦΑΙΝΟΛΑΣ

Κατά τὸν Grundmann<sup>20</sup> τὸ δινιτριλοξείδιον τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος (ἢ δικυανο-δὶς-N-οξείδιον)  $O \leftarrow N \equiv C - C \equiv N \rightarrow O$  (XXIV) ἀντιδρᾷ με ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι περιέχουν δύο δραστικὰς θέσεις ἢ ομάδας εἰς τὸ μόριόν των, ὡς ἀλκαδιένια, διακετυλένια καὶ διαμῖναι καὶ λαμβάνονται νέου τύπου πολυμερῆ.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἄποψιν αὐτὴν καὶ με βάσιν τὰς ἐπιτευχθείσας ἤδη ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου με ἀμίνιας καὶ φαινόλην, ἐπεδιώχθη ἀντιδράσις τοῦ XXIV με ο-διαμίνιας καὶ ο-ἀμινοφαινόλας πρὸς παρασκευὴν κυκλικῶν μονομερῶν ἐνώσεων. Ἐπεχειρήθη ἡ διὰ διπλῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης σύνθεσις διοξιμινο-ετεροκυκλικῶν ἐνώσεων, δυναμένων νὰ προκύψουν διὰ τῆς ἀντιδράσεως ἐνὸς μορίου τοῦ XXIV μεθ' ἐνὸς μορίου μιᾶς διαμίνης ἢ ἀμινοφαινόλης. Πρὸς τοῦτο ἐφηρμόσθησαν συνθήκαι εὐνοϊκαὶ ὑπὲρ τῶν ἐπιδιωκομένων ἀντιδράσεων, ἤτοι ἀραιὰ διαλύματα τῶν ἀντιδρωσῶν ἐνώσεων, πρὸς ἀποφυγὴν σχηματισμοῦ πολυμερῶν καὶ χαμηλαὶ θερμοκρασίαι, πρὸς ἀποφυγὴν αὐτοπολυμερισμοῦ τοῦ XXIV.

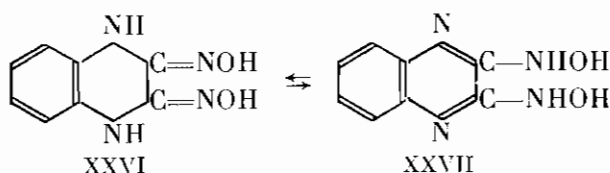
Ἀποτέλεσμα τῆς μελέτης ταύτης ὑπῆρξεν ἡ σύνθεσις δέκα ἐνώσεων, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ ἐννέα εἶναι νέαι, με τὴν ἐπιδιωχθεῖσαν κυκλικὴν μονομερῆ σύστασιν. Ἐκ τῶν νέων αὐτῶν ἐνώσεων τρεῖς προέκυψαν ἀπὸ ἀντιδράσεις ο-διαμινῶν καὶ αἱ ὑπόλοιποι ἀπὸ ἀντιδράσεις ο-ἀμινοφαινολῶν. Προσπάθειαι ἀντιδράσεως τοῦ XXIV με ο-διφαινόλας ἀπέτυχον.

Σημειωτέον ὅτι βραδύτερον ὁ Grundmann καὶ οἱ συνεργάται του<sup>21</sup> καὶ ἐνῶ ἤδη εἶχεν ἐπιτευχθῆ ἡ σύνθεσις μέρους τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων, ἀνεσκεύασαν τὴν ἀρχικῶς διατυπωθεῖσαν ἄποψιν περὶ σχηματισμοῦ πολυμερῶν, δεχθέντες ὅτι ἐκ τῶν διαμινῶν, κατ' ἐξάίρεσιν αἱ ο-διαμῖναι δύνανται νὰ ἀντιδράσουν μετὰ τοῦ XXIV ὑπὸ σχηματισμὸν οὐχὶ πολυμερῶν, ἀλλὰ ἀπλῶν μονομερῶν. Οὕτω διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐπέτυχον τὴν παρασκευὴν τῆς 2,3-διοξιμινο-πιπεραζίνης (XXV) ἀπὸ αἰθυλενο-διαμίνην καὶ τῆς 2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραῦδρο-κινοξαλίνης (XXVI) ἀπὸ ο-φαινυλενο-διαμίνην.



Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτῶν δὲν ἀναφέρονται λεπτομέρειαι τῆς ἀντιδράσεως, κυρίως ὅμως δὲν δίδονται στοιχεῖα, διὰ τῶν ὁποίων νὰ δικαιολογηται ἡ παραδοχὴ τῶν σωμάτων XXV καὶ XXVI ὡς μονομερῶν, ἐναντι τῶν δυνατῶν πολυμερῶν. Ἐπίσης δὲν μελετᾶται ὑπὸ, ποίαν ταυτομερῆ μορφήν ἀπαντοῦν

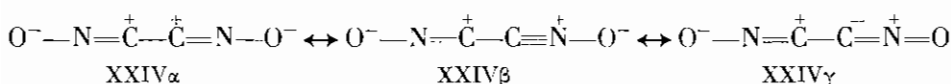
αί ἐν λόγῳ ἐνώσεις. Οὕτω π.χ. διὰ τὸ σῶμα XXVI ὑφίσταται δυνατότης ταυτομερείας μεταξὺ τῶν δύο τύπων XXVI καὶ XXVII.

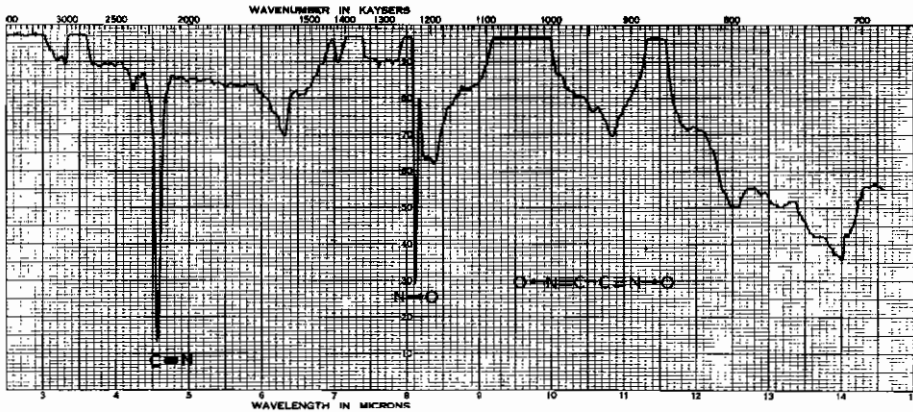


Ἄν καὶ διὰ τὰς ἀμιδοξίμας, ὡς προανεφέρθη, γενικῶς γίνεται δεκτὴ ἡ δομὴ τῆς ὀξίμας ἀντὶ τῆς ἰμίνης, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν σωμάτων αὐτῶν ἡ δομὴ XXVII δὲν δύναται νὰ ἀποκλεισθῇ μὲ βᾶσιν τὰ παραδεδογμένα περὶ τῶν ἀμιδοξιμῶν, καθ' ὅσον αὕτη ἐμφανίζει σύστημα δύο ἀρωματικῶν δακτυλίων καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀρκούντως σταθερά.

Εἰς τὰς μελετωμένας εἰς τὸ παρὸν μέρος ἀντιδράσεις κατεβλήθη προσπάθεια ὅπως ἀποδειχθῇ, ὅτι τὰ λαμβανόμενα προϊόντα εἶναι μονομερῆ καὶ ὅπως εὐρεθῇ ἡ ταυτομερῆς μορφή, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ταῦτα ἀπαντοῦν.

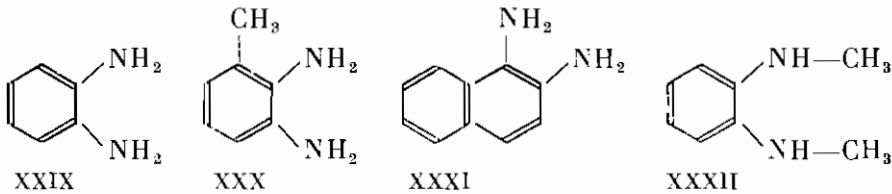
Τὸ ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιηθὲν δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος παρασκευάζεται<sup>20,21</sup> ἀπὸ διχλωρογλυοξίμην  $\text{HO-N}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=\text{N-OH}$  (XXVIII) διὰ κατεργασίας αἰωρήματος αὐτῆς εἰς χλωροφόρμιον μὲ ἀραιὸν διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου ὑπὸ ἀνατάραξιν καὶ ψύξιν. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀποτελεῖ βελτίωσιν τῆς μεθόδου, διὰ τῆς ὁποίας παρεσκευάσθη διὰ πρώτην φοράν<sup>19</sup> τὸ XXIV κατὰ τὸ 1911. Τὸ XXIV παρουσιάζει γενικῶς<sup>21</sup> τὰς εἰς τὴν εἰσαγωγὴν προαναφερθείσας ιδιότητες τῶν νιτριλοξειδίων. Ὡς ἀλειφατικὸν καὶ περιέχον εἰς τὸ μόριόν του δις τὴν ὁμάδα τῶν νιτριλοξειδίων  $-\text{CNO}$  εἶναι ἐξόχως ἀσταθές. Ἄνυδρα διαλύματα αὐτοῦ μόνον εἰς θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τῶν  $-78^\circ$  δύναται νὰ διατηρηθῶν ἀναλλοίωτα ἐπὶ μακρόν, ἐνῶ εἰς τοὺς  $-20^\circ$  ἤδη ἡ διάσπασίς του βαίνει μὲ αἰσθητὴν ταχύτητα. Προσφάτως παρασκευασθέντα διαλύματα αὐτοῦ εἰς μὴ πολικὸς διαλύτας εἶναι ἄχρσα μετατρέπόμενα ταχέως εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου πρὸς πορτοκαλλόχρσα. Ταῦτα ἐκρήγνυνται ἰσχυρῶς, ὅταν ἐπιδιωχθῇ ἡ συμπύκνωσις των. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἐπροτάθη<sup>21</sup> ὅπως μὴ χρησιμοποιοῦνται ἐκάστοτε ποσότητες μεγαλύτεραι τῶν 0,05 mol αὐτοῦ. Τὸ XXIV προσβάλλει εὐκόλως καὶ ἰσχυρῶς τοὺς ὀφθαλμοὺς καὶ τὰ ἀναπνευστικὰ ὄργανα. Εἰς τὸ φάσμα υπερύθρου (διάγραμμα 14) παρουσιάζει ἰσχυρὰς ἀπορροφήσεις εἰς  $2190 \text{ cm}^{-1}$  (δόνησις τάσεως τοῦ  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) καὶ εἰς  $1235 \text{ cm}^{-1}$  (δόνησις τάσεως τοῦ  $\text{N}-\text{O}$ ). Διὰ τὸ μόριόν του ἐπροτάθησαν<sup>21</sup> αἱ δομαὶ συντονισμοῦ XXIVα-γ, ἐξ ὧν κατὰ τὰς ἀντιδράσεις 1,3-διπολικῆς προσθήκης ὑπερτερῆ ἡ XXIVα.



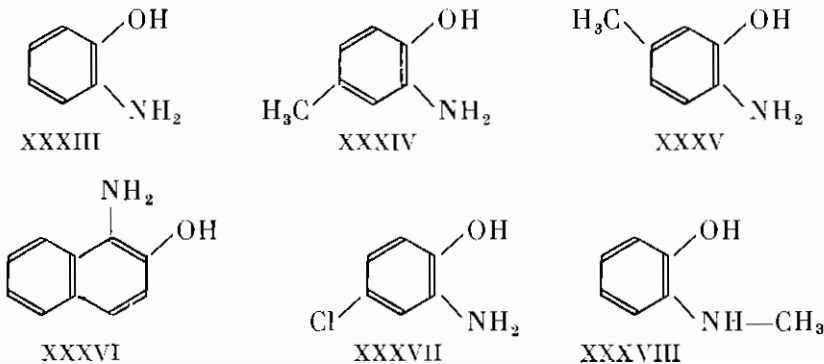


Διάγραμμα 14. Ύπερθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ διητυλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος XXIV εἰς διάλυμα γλωροφορίου.

Αἱ διὰ τὰς ἀντιδράσεις χρησιμοποιηθεῖσαι διαμῖνοι ἦσαν ἡ ο-φαινουλενοδιαμίνη (XXIX), τὸ 2,3-διαμινο-τολουόλιον (XXX), τὸ 1,2-διαμινο-ναφθαλίνιον (XXXI) καὶ ἡ N,N'-διμεθυλο-ο-φαινουλενο-διαμίνη (XXXII).



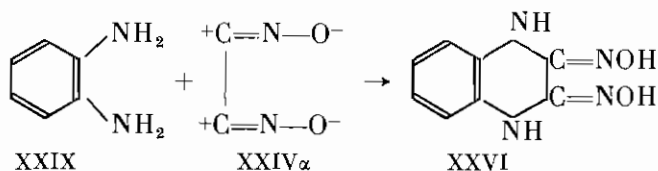
Ὡς ἀμινοφαινόλαι ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ ο-ἀμινοφαινόλη (XXXIII), ἡ ο-ἀμινο-π-κρεσόλη (XXXIV), ἡ ο-ἀμινο-μ-κρεσόλη (XXXV), ἡ 1-ἀμινο-2-ναφθόλη (XXXVI), ἡ ο-ἀμινο-π-χλωρο-φαινόλη (XXXVII) καὶ ἡ ο-μεθυλαμινο-φαινόλη (XXXVIII).



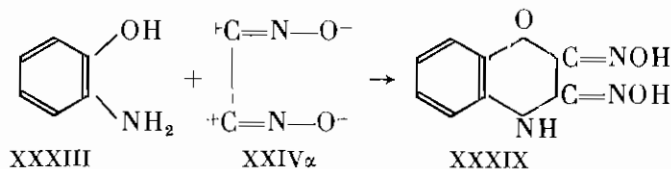


“Ολοι αὶ ἀντιδράσεις διεξήγοντο διὰ προσθήκης ὑπὸ ἀνακίνησιν ἀραιοῦ χλωροφορμικοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ XXIV, προσφάτως παρασκευαζομένου ἐκάστοτε, ἐντὸς ψυχομένου διαλύματος τῆς διαμίνης ἢ ἀμινοφαινόλης εἰς χλωροφόρμιον ἢ αἰθέρα καὶ παραμονῆς τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως ἐπὶ ἀρκετὰς ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 0°.

ἼΙ ἀντίδρασις μετὰ τὰς διαμίνας λαμβάνει χώραν κατὰ τὸ σχῆμα :

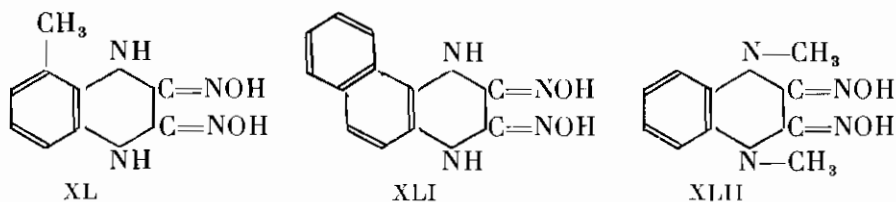


ἀναλόγως δὲ μετὰ τὰς ἀμινοφαινόλας:



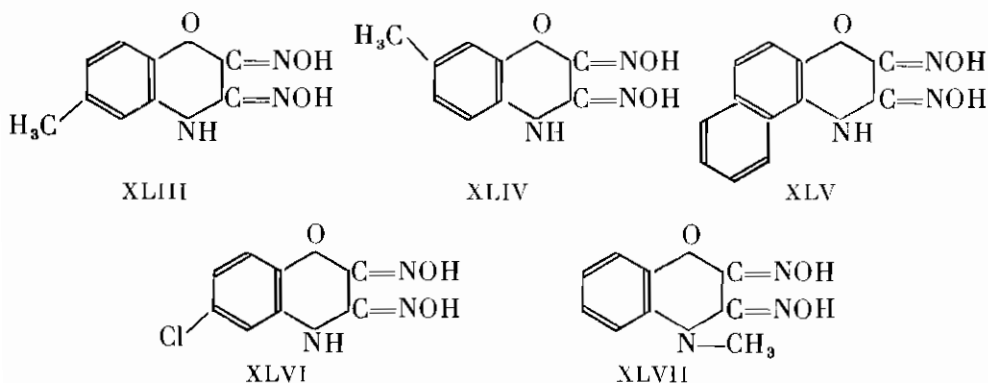
Τὰ προκύπτοντα σώματα, ἐξαιρετικῶς δυσδιάλυτα γενικῶς εἰς τοὺς διαλύτας τῆς ἀντιδράσεως, ἀπεβάλλοντο κατὰ τὴν ὑπὸ ψῦξιν παραμονὴν τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν διαμινῶν XXIX, XXX, XXXI καὶ XXXII ἐλήφθησαν ἀντιστοίχως τὰ σώματα 2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραῦδρο-κινοξαλίνη (XXVI), 2,3-διοξιμινο-5-μεθυλο-1,2,3,4-τετραῦδρο-κινοξαλίνη (XL), 5,6-βενζο-2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραῦδρο-κινοξαλίνη (XLI) καὶ 2,3-διοξιμινο-1,4-διμεθυλο-1,2,3,4-τετραῦδροκινοξαλίνη (XLII).



Ἐκ τῶν ἀμινοφαινολῶν XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII καὶ XXXVIII παρεσκευάσθησαν ἀντιστοίχως τὰ σώματα 2,3-διοξιμινο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνη-1,4 (XXXIX), 2,3-διοξιμινο-6-μεθυλο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνη-1,4 (XLIII), 2,3-διοξιμινο-7-μεθυλο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνη-1,4 (XLIV), 5,6-βενζο-2,3-διοξιμινο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνη-1,4 (XLV), 2,3-διοξιμινο-6-χλωρο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνη-1,4 (XLVI) καὶ

2,3-διοξιμινο-4-μεθυλο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνη-1,4 (XLVII).



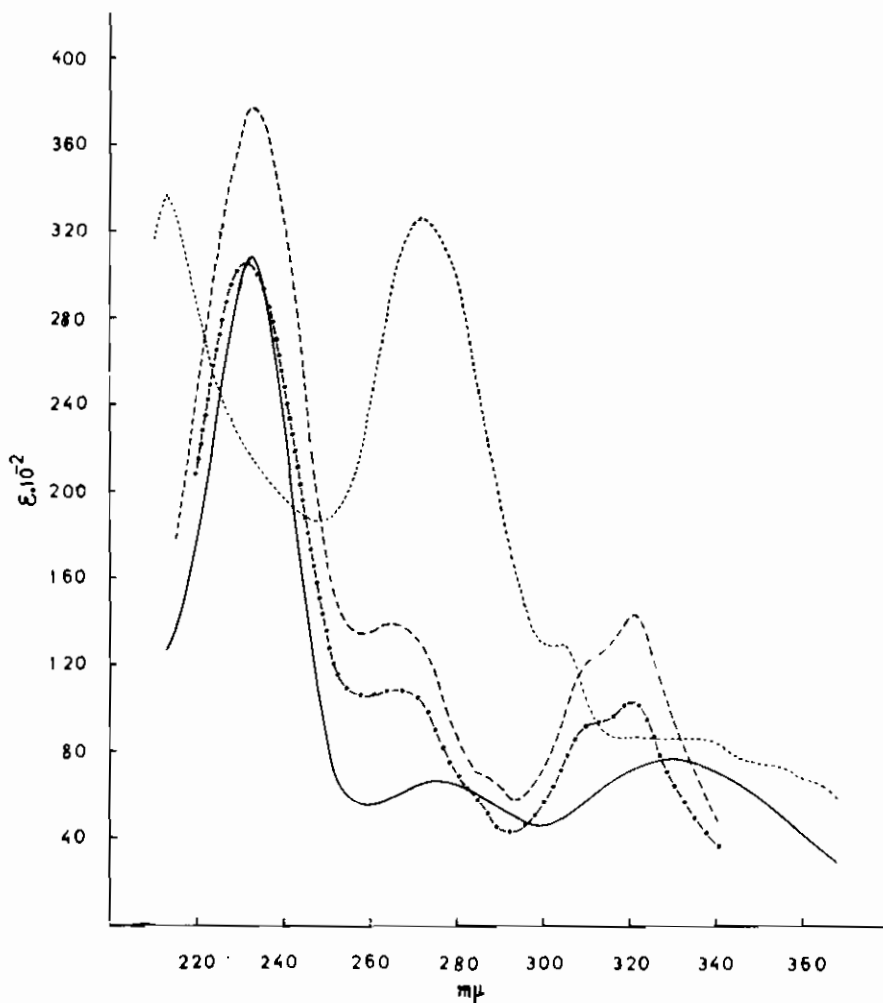
Αἱ ἀποδόσεις τῶν ἀντιδράσεων ὡς πρὸς τὰ ἀνωτέρω σώματα δὲν κατέστη δυνατὸν νὰ προσδιορισθοῦν, καθ' ἕσον ἦτο λίαν δυσχερὴς ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος τοῦ πρὸς ἀντίδρασιν προστιθεμένου ἐκάστοτε δινιτριλοξειδίου XXIV. Ὡς ἀνεφέρθη ἀνωτέρω, τὸ XXIV, λόγῳ τῆς ἀσταθείας του, ἐχρησιμοποιεῖτο ἀμέσως μετὰ τὴν παρασκευὴν του, ὑπὸ τὴν μορφήν χλωροφορμικοῦ ἐκχυλίσματος, ἄνευ ἀπομονώσεως αὐτοῦ. Ἐν τούτοις κατὰ προσέγγισιν ὑπολογισμοί, μὲ βᾶσιν τὴν χρησιμοποιουμένην ποσότητα τῆς διγλωρογλουξίμινης, δεικνύουν ὅτι αἱ ἀποδόσεις τῶν ἀντιδράσεων εἰς τὰ ἐν λόγω σώματα πρέπει νὰ κυμαίνονται εἰς 40-50%.

Ὁ καθαρισμὸς τῶν προκυπτόντων σωμάτων ἦτο λίαν δυσχερὴς, διότι ταῦτα, ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων, ἦσαν δυσδιάλυτα εἰς τοὺς συνήθεις διαλύτας.

Διὰ νὰ διαπιστωθῇ ἐὰν τὰ οὕτως εἰς καθαρὰν κατὰστασιν ληφθέντα σώματα ἦσαν μονομερῆ, ἐγένοντο προσπάθειαι προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ τύπου αὐτῶν. Ἐκ τῶν στοιχειακῶν ἀναλύσεων εὐρέθη, ὅτι ἡ σύστασις αὐτῶν ἀνταποκρίνεται πρὸς τοὺς προταθέντας τύπους, ὁ προσδιορισμὸς ὁμῶς τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῶν δὲν κατέστη δυνατὸν νὰ γίνῃ διὰ τῶν κλασικῶν μεθόδων, λόγῳ τῆς δυσδιαλυτότητος τῶν ἐν λόγω ἐνώσεων. Πρὸς τοῦτο ἐλήφθη τὸ φάσμα μαζῶν τοῦ σώματος XXVI (διάγραμμα 27), ἐκ τοῦ ὁποίου εὐρέθη ὅτι τοῦτο ἔχει μοριακὸν βᾶρος 192 καὶ συνεπῶς πρόκειται περὶ μονομεροῦς. Ἄν καὶ διὰ τὰ ὑπόλοιπα σώματα δὲν ἐγένετο προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῶν, τὰ δεδομένα τῶν στοιχειακῶν τῶν ἀναλύσεων, ἢ ἐν γένει φυσικὴ κατὰστασις καὶ τὰ σημεῖα τήξεώς των, ἐν συνδυασμῶ μετὰ φασματοσκοπικὰ τῶν δεδομένα, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπολύτως ἀνάλογα μὲ τὰ τοῦ σώματος XXVI, ὀδηγοῦν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι καὶ τὰ σώματα αὐτὰ θὰ πρέπει νὰ ἔχουν ἀνάλογον σύστασιν.

Ἡ περαιτέρω μελέτη τῆς δομῆς αὐτῶν γίνεται μὲ βᾶσιν τὰ φάσματα

υπεριώδους και υπέρυθρου. Είς τὸ διάγραμμα 15 δίδονται τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως ὑπεριώδους εἰς αἰθανόλην τῶν ἐνώσεων XXVI, XL, XLI καὶ XLII.

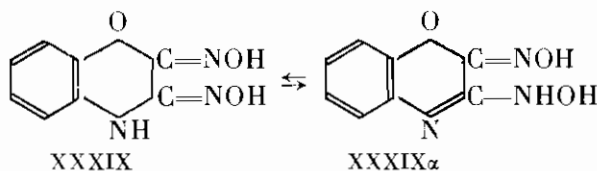


Διάγραμμα 15. Ὑπεριώδες φάσμα ἀπορροφῆσεως εἰς αἰθανόλην τῶν ἐνώσεων XXVI (-----), XL (-·-·-·-·-), XLI (.....) καὶ XLII (———). Μεταβολὴ μοριακοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως  $\epsilon$  συναρτήσει τοῦ μήκους κύματος εἰς  $\mu\text{m}$ .

Ἐκ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν μόνον ἡ XLII ὑπάρχει εἰς μίαν μορφήν, ἐνῶ αἱ ὑπόλοιποι δύνανται νὰ ἐμφανισθοῦν ὑπὸ δύο ταυτομερεῖς μορφῶς (σελ. 356, ἐξίσιωσις XXVI  $\rightleftharpoons$  XXVII).

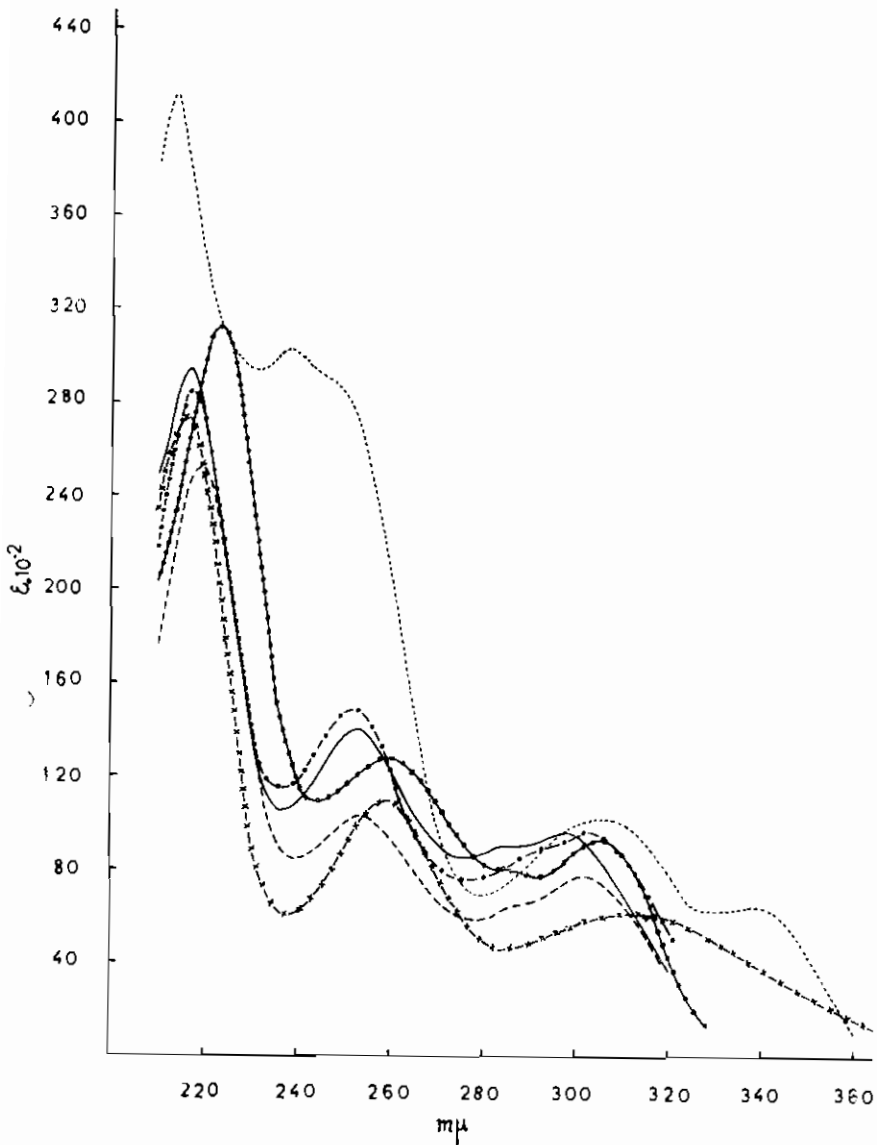
Ἐκ τοῦ διαγράμματος δεικνύεται, ὅτι ἡ XXVI παρουσιάζει μέγιστον εἰς 232 mμ (log<sub>e</sub> 4.57), 265 mμ (log<sub>e</sub> 4.14), 311 mμ (log<sub>e</sub> 4.09) καὶ 321 mμ (log<sub>e</sub> 4.15), ἡ XL εἰς 231 mμ (log<sub>e</sub> 4.48), 266 mμ (log<sub>e</sub> 4.03), 311 mμ (log<sub>e</sub> 3.97) καὶ 321 mμ (log<sub>e</sub> 4.01), ἡ XLI εἰς 213 mμ (log<sub>e</sub> 4.52), 272 mμ (log<sub>e</sub> 4.51), 304 mμ (log<sub>e</sub> 4.11) καὶ 322 mμ (log<sub>e</sub> 3.94) καὶ ἡ XLII εἰς 233 mμ (log<sub>e</sub> 4.49), 276 mμ (log<sub>e</sub> 3.82) καὶ 329 mμ (log<sub>e</sub> 3.88). Ἦτοι αἱ ἐνώσεις XXVI καὶ XL ἐμφανίζουν μέγιστα ἀπορροφήσεως εἰς τὰ αὐτὰ μήκη κύματος μὲ συντελεστὰς ἀπορροφήσεως παραπλησίας τιμῆς. Τὸ XLI παρουσιάζει διαφορὰς εἰς τὴν μορφήν τῆς καμπύλης καὶ τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως, ἀν καὶ οἱ συντελεσταὶ ἀπορροφήσεως δὲν διαφέρουν αἰσθητῶς. Αἱ διαφοραὶ εἰς τὸ φάσμα αὐτοῦ δικαιολογοῦνται, καθ' ὅσον εἰς τὸ μόνον του περιέχεται ναφθαλινικός ἀντὶ τοῦ βενζολικοῦ δακτυλίου. Ἰδιαιτέραν σημασίαν διὰ τὴν διευκρίνισιν τῆς δομῆς τῶν σωμάτων αὐτῶν παρουσιάζει τὸ γεγονός ὅτι καὶ τὸ σῶμα XLII, διὰ τὸ ὁποῖον ἡ διοξιμινική δομὴ εἶναι ἡ μόνη δυνατὴ, ἐμφανίζει μέγιστα ἀπορροφήσεως, τελείως ἀνάλογα πρὸς τὰς ἐνώσεις XXVI καὶ XL, μὲ μίαν μικρὰν μόνον μετατόπισιν, ὡς πρὸς τὸ μέγιστον ἀπορροφήσεως τῆς περιοχῆς 260-280 mμ, ἡ ὁποία δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν δύο μεθυλικῶν ομάδων.

Τὰ ἐκ τῶν ἀμινοφαινολῶν ληφθέντα βενζοξαζινικά παράγωγα εἶναι ἐπίσης δυνατὸν νὰ ἐμφανισθοῦν ὑπὸ δύο ταυτομερεῖς τύπους, ἐκτὸς τοῦ σώματος XLVII, διὰ τὸ ὁποῖον μόνον ἡ διοξιμινική δομὴ εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρχη.



Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδονται ὁμοίως τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως ὑπεριώδους εἰς αἰθανόλην τῶν βενζοξαζινικῶν παραγῶγων. Τὸ XXXIX ἐμφανίζει μέγιστα εἰς 217 mμ (log<sub>e</sub> 4.46), 253 mμ (log<sub>e</sub> 4.14) καὶ 298 mμ (log<sub>e</sub> 3.98), τὸ XLIII εἰς 219 mμ (log<sub>e</sub> 4.40), 253 mμ (log<sub>e</sub> 4.02) καὶ 302 mμ (log<sub>e</sub> 3.89), τὸ XLIV εἰς 217 mμ (log<sub>e</sub> 4.55), 252 mμ (log<sub>e</sub> 4.17) καὶ 302 mμ (log<sub>e</sub> 3.98), τὸ XLV εἰς 238 mμ (log<sub>e</sub> 4.48), 250 mμ (log<sub>e</sub> 4.45), 305 mμ (log<sub>e</sub> 4.01) καὶ 338 mμ (log<sub>e</sub> 3.81), τὸ XLVI εἰς 223 mμ (log<sub>e</sub> 4.49), 260 mμ (log<sub>e</sub> 4.10) καὶ 306 mμ (log<sub>e</sub> 3.96) καὶ τὸ XLVII εἰς 216 mμ (log<sub>e</sub> 4.43), 259 mμ (log<sub>e</sub> 4.04) καὶ 312 mμ (log<sub>e</sub> 3.79).

Διὰ συγκρίσεως τῶν δεδομένων αὐτῶν προκύπτει, ὅτι τὰ σώματα XXXIX, XLIII καὶ XLIV ἐμφανίζουν παραπλήσια μέγιστα καὶ συντελεστὰς ἀπορροφήσεως. Τὸ XLVI παρουσιάζει μικρὰς μετατοπίσεις, ἐνῶ τὸ XLV, λόγῳ τοῦ περιεχομένου ναφθαλινικοῦ πυρήνος, ἀντὶ τοῦ βενζολικοῦ, ἐμφανίζει μεγαλυ-



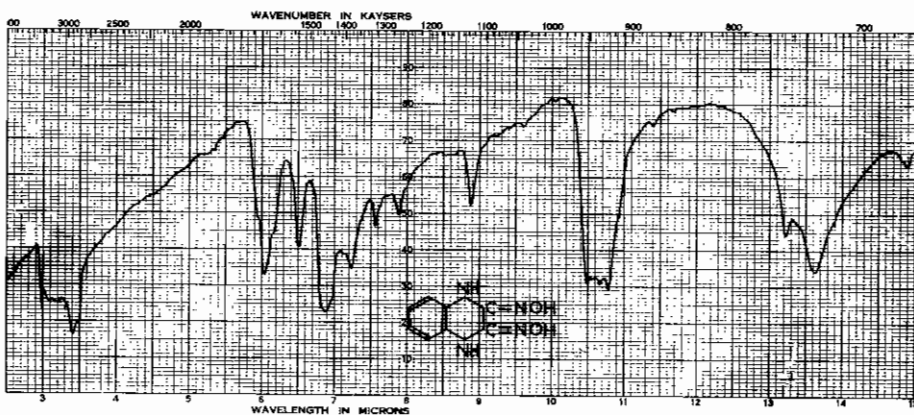
Διάγραμμα 16. Ὑπεριώδες φάσμα ἀπορροφῆσεως εἰς αἰθανόλην τῶν ἐνώσεων XXXIX (—), XLIII (-----), XLIV (-·-·-·-·-), XLV (.....), XLVI (————) καὶ XLVII (-x-x-x-x-). Μεταβολὴ μοριακοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως  $\epsilon$  συναρτήσῃ τοῦ μήκους κύματος εἰς  $m\mu$ .

τέρας διαφορᾶς ὡς πρὸς τὴν ὅλην μορφήν τοῦ φάσματος. Μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν παροῦσαν μελέτην παρουσιάζουν αἱ ἀπορροφῆσεις τοῦ σώματος XLVII,

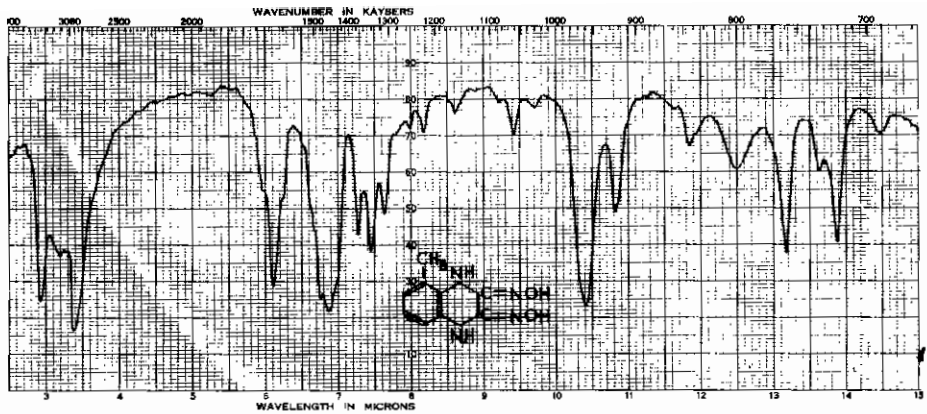
αί όποιαί έμφανίζονται εις τās ίδιας περιοχάς μήκους κύματος, εις τās όποιας έμφανίζονται και αι άπορροφήσεις τών σωμάτων XXXIX, XLIII, XLIV και XLVI. Έκ τής συγκρίσεως ταύτης προκύπτει, ότι άπαντα τά άνωτέρω σώματα θά πρέπει νά έχουν τήν αύτήν δομήν με τήν του σώματος XLVII, ήτοι νά είναι διοξιμινικά παράγωγα.

Έπίσης έλήφθησαν τά φάσματα υπέρυθρου εις Nujol όλων τών άνωτέρω ένώσεων. Ός γνωστόν<sup>96</sup>, διά τών φασμάτων υπέρυθρου διαπιστοϋται ή ύπαρξις χαρακτηριστικών ομάδων και δεσμών έντός του μορίου μιās ένώσεως. Έάν εξετάσωμεν τó ταυτομερές σύστημα XXVI $\rightleftharpoons$ XXVII, παρατηρούμεν ότι αι δύο μορφαί, άν και έμφανίζουν διαφοράς εις τά μόριά των, έν τούτοις έμφανίζουν γενικώς τούς αύτους δεσμούς και τās αύτάς χαρακτηριστικάς ομάδας. Ούτω και εις τās δύο δομάς έμφανίζονται αι ομάδες -OH, -NH και οι δεσμοί N-O και C=N. Αι διαφοραί εις τās άπορροφήσεις τών ομάδων αύτων εις τó υπέρυθρον, λόγω τής διαφορετικής συντάξεως τών δύο τύπων, είναι τόσον μικραί, ώστε τά εκ τής συγκρίσεως εξαγόμενα συμπεράσματα νά είναι περιωρισμένης σημασίας. Έπίσης ή δυνατότης έμφανίσεως τών άπορροφήσεων τώς ομάδων -NH και -OH εις τās αύτάς περιοχάς του φάσματος, καθιστά έτι δυσχερεστέραν τήν μελέτην. Ός εκ τούτου, ή εξέτασις τών έν λόγω ταυτομερών ένώσεων διά τών φασμάτων υπέρυθρου είναι μικροτέρας σημασίας τής τοιαύτης με τά φάσματα υπεριώδους.

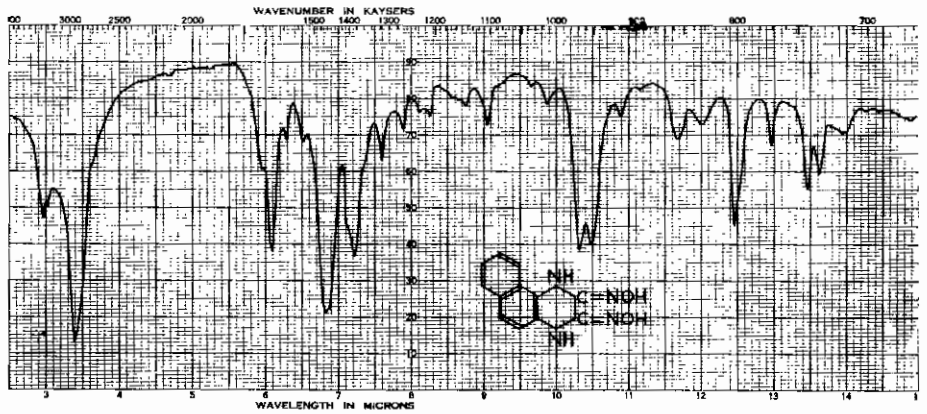
Εις τά διαγράμματα 17, 18, 19 και 20 δίδονται άντιστοίχως τά φάσματα υπέρυθρου τών κινολαλινικών παραγώγων XXVI, XL, XLI και XLII. Εις όλα τά φάσματα παρατηροϋνται ισχυραί άπορροφήσεις εις τās περιοχάς 3130-3410  $\text{cm}^{-1}$ , 1635-1655  $\text{cm}^{-1}$  και 953-967  $\text{cm}^{-1}$ . Η άπορρόφησις 1635-1655  $\text{cm}^{-1}$  όφείλεται εις δόνησιν τάσεως του δεσμού C=N. Άξιοσημείωτον τυγχάνει τó γεγονός, ότι και τó διοξιμινικής δομής σώμα XLII παρουσιάζει μέγι-



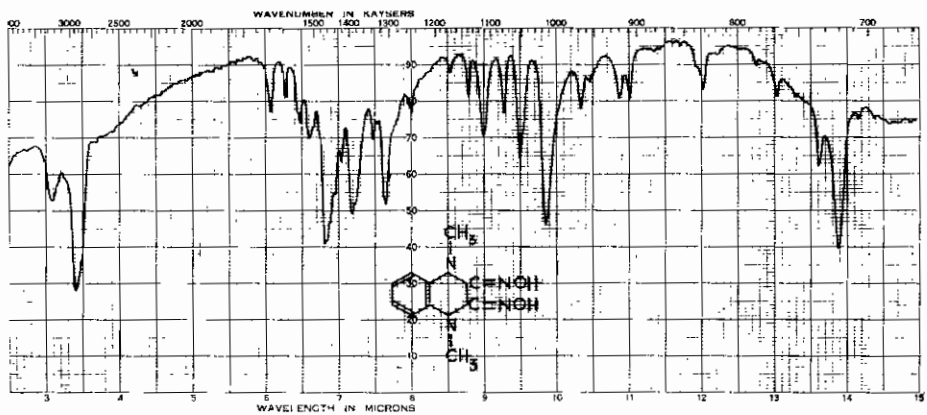
Διάγραμμα 17. Υπέρυθρον φάσμα άπορροφήσεως του σώματος XXVI εις Nujol.



Διάγραμμα 18. Υπέρορθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XI εἰς Nujol.

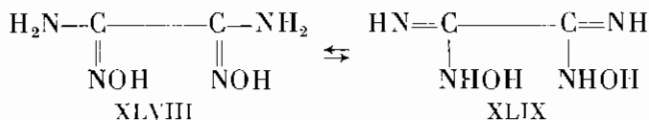


Διάγραμμα 19. Υπέρορθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLI εἰς Nujol.

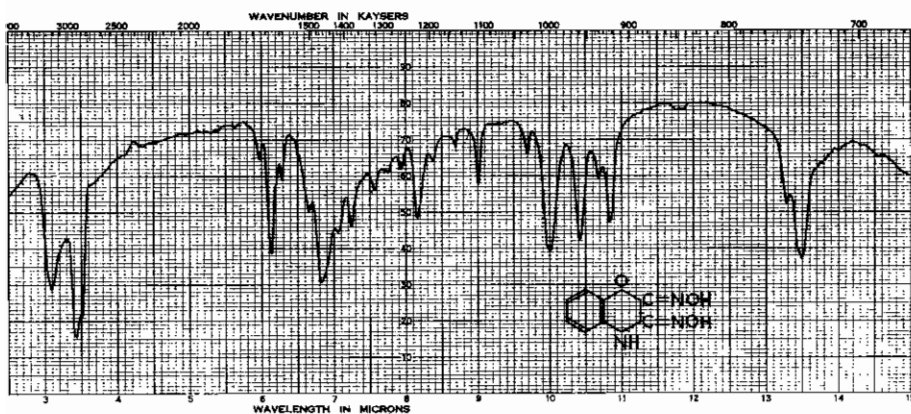


Διάγραμμα 20. Υπέρορθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLII εἰς Nujol.

στον εἰς τὴν αὐτὴν περιοχὴν, ἢτοι εἰς  $1647\text{ cm}^{-1}$ . Αἱ εἰς τὴν περιοχὴν  $3130\text{--}3410\text{ cm}^{-1}$  ἀπορροφήσεις ὀφείλονται εἰς δονήσεις τάσεως συνεζευγμένων ἢ ἀσυζεύκτων ὑδροξυλίων καὶ εἰς δόνησιν τάσεως τῆς ομάδος  $\text{-NX}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{R}$ ). Ἡ ἀπορρόφησης εἰς τὴν περιοχὴν  $955\text{--}970\text{ cm}^{-1}$  ὀφείλεται εἰς δόνησιν τάσεως τοῦ δεσμοῦ  $\text{N-O}$  καὶ ἐμφανίζεται εἰς ὅλας τὰς ἐνώσεις. Ἀναλόγους ἀπορροφήσεις εἰς τὸ ὑπέρυθρον ἐμφανίζει<sup>80</sup> καὶ τὸ ἀνάλογο δομῆς διοξαμίδιον, διὰ τὸ ὅποιον ἐπίσης εἶναι δυνατὰ αἱ δύο ταυτομερεῖς δομαὶ XLVIII, XLIX



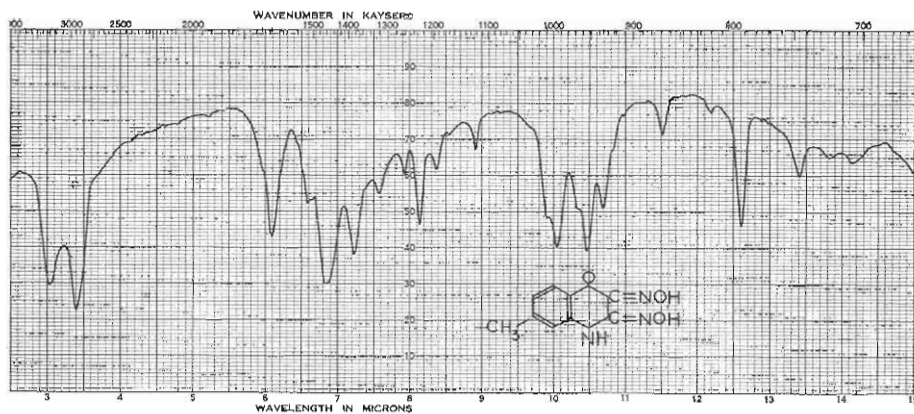
Εἰς τὰ διαγράμματα 21, 22, 23, 24, 25 καὶ 26 δίδονται τὰ φάσματα ὑπερύθρου τῶν βενζοξαζινικῶν παραγῶγων XXXIX, XLIII, XLIV, XLV, XLVI καὶ XLVII. Καὶ διὰ τὰ σώματα αὐτὰ ἡ σύγκρισις τῶν φασμάτων ὑπερύθρου δὲν δύναται νὰ δώσῃ βασικὰς πληροφορίας περὶ τῆς ταυτομεροῦς δομῆς, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἀπαντοῦν.



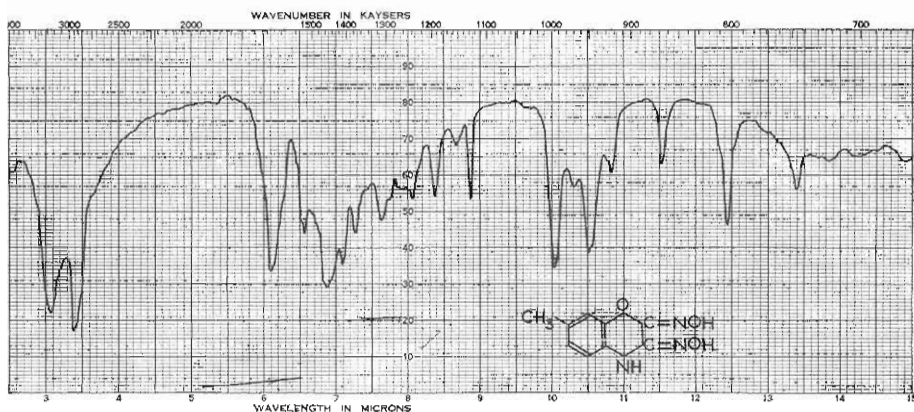
Διάγραμμα 21. Ὑπέρυθρον φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ σώματος XXXIX εἰς Nujol.

Εἰς τὰ φάσματα ὅλων τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων ἐμφανίζονται εἰς παραπλησίαις περιοχαῖς ἀπορροφήσεις τῶν ομάδων  $\text{-NH}$  καὶ  $\text{-OH}$  μεταξύ  $3245\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ . Εἰς τὰ XXXIX, XLIII, XLIV καὶ XLVI αἱ ἀπορροφήσεις τῶν ομάδων  $\text{-NH}$  καὶ  $\text{-OH}$  ἀλληλοεπικαλύπτονται. Αἱ ἀπορροφήσεις αἱ ὀφειλόμεναι εἰς τὴν δόνησιν τάσεως τοῦ δεσμοῦ  $\text{C=N}$  ἐμφανίζονται εἰς ὅλα τὰ σώματα μεταξύ  $1623\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ , ἡ δόνησις τάσεως τοῦ δεσμοῦ  $\text{N-O}$  μεταξύ  $952\text{--}967\text{ cm}^{-1}$  καὶ αἱ ἀπορροφήσεις τοῦ αἰθερικοῦ δεξυγόνου μεταξύ  $982\text{--}1004\text{ cm}^{-1}$ . Φάσματα NMR δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ληφθοῦν, λόγῳ τῆς μικρᾶς

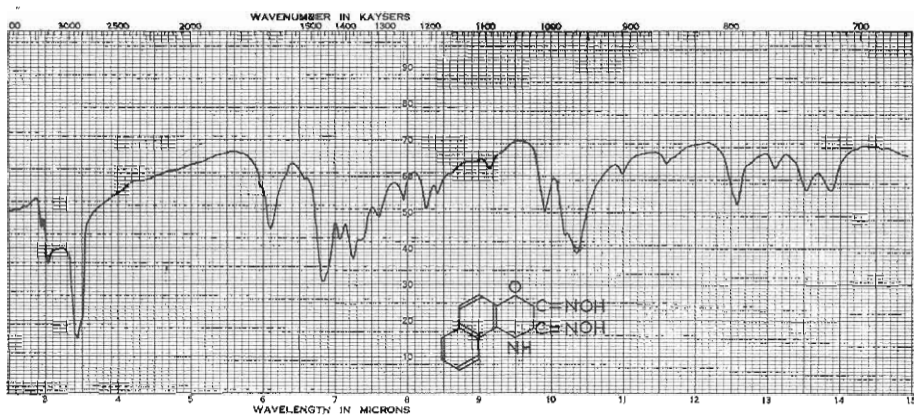




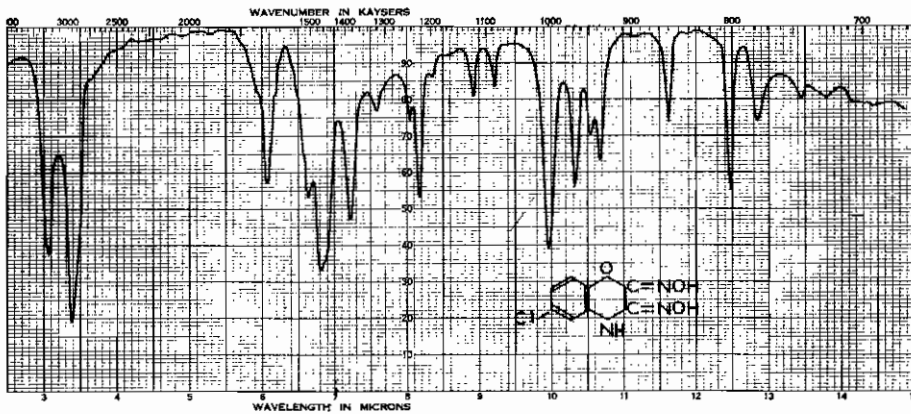
Διάγραμμα 22. Ύπερθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLIII εἰς Νιζολ.



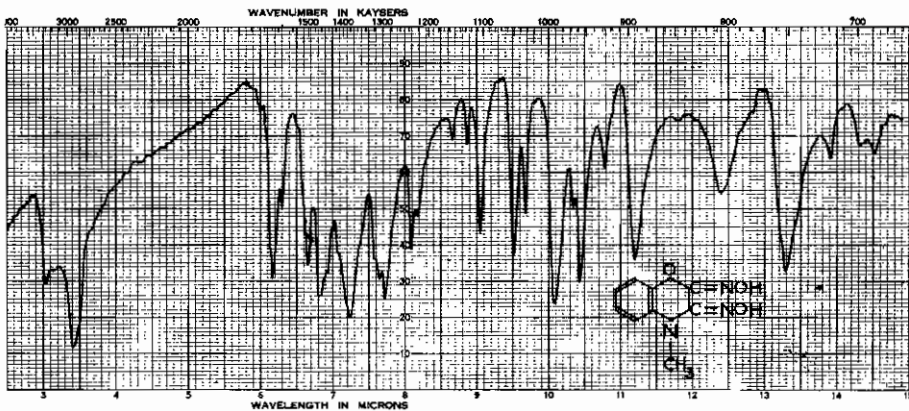
Διάγραμμα 23. Ύπερθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLIV εἰς Νιζολ.



Διάγραμμα 24. Ύπερθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLV εἰς Νιζολ.



Λιάγραμμα 25. Ύπερθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLVI εἰς Nujol.

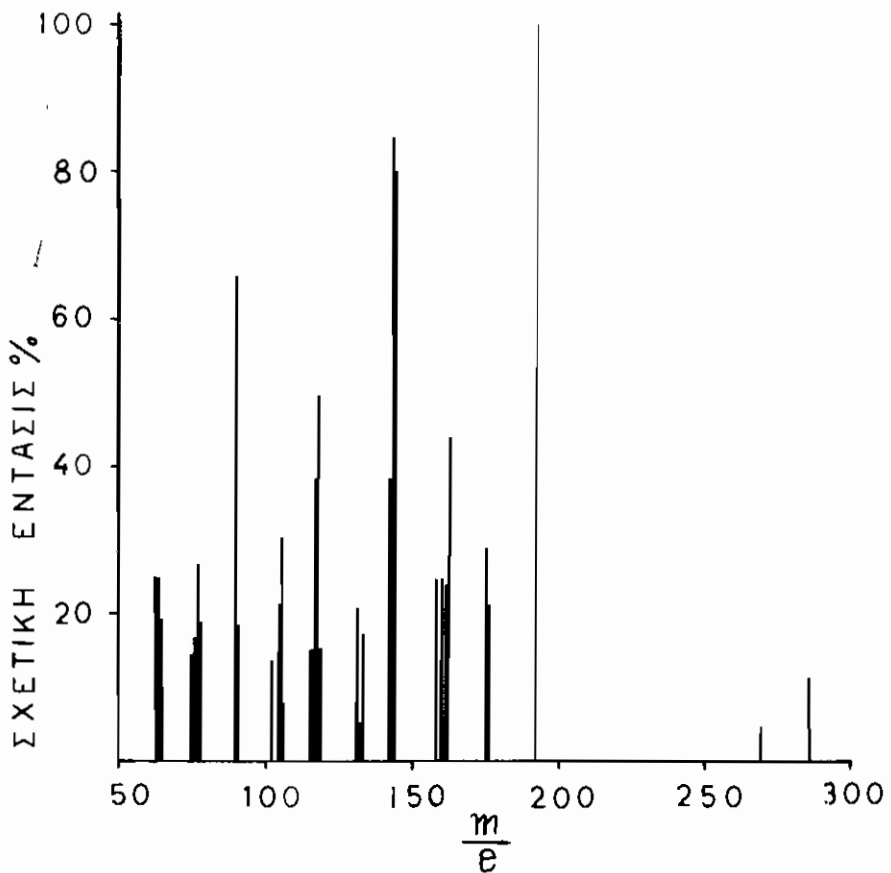


Λιάγραμμα 26. Ύπερθρον φάσμα απορροφήσεως τοῦ σώματος XLVII εἰς Nujol.

διαλυτότητος τῶν ἐν λόγῳ ἐνώσεων εἰς τοὺς συνήθεις διαλύτας.

Εἰς τὸ διάγραμμα 27 δίδεται τὸ φάσμα μαζῶν τοῦ σώματος XXVI. Ὡς γνωστόν, τὰ φάσματα μαζῶν λαμβάνονται διὰ βομβαρδισμοῦ τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίας, ὑπὸ δέσμησ ἠλεκτρονίων καὶ καταγραφῆς τῶν θετικῶς φορισμένων ἰόντων, τὰ ὅποια σχηματίζονται ἐκ διασπάσεως τῆς ἀρχικῆς οὐσίας, ὡς καὶ τῆς ἐντάσεως αὐτῶν. Ὁ διαχωρισμὸς τῶν διαφόρων ἰόντων γίνεται μὲ βάσιν τὸν λόγον  $m/e$  ( $m$ —ἡ μάζα τοῦ ἰόντος καὶ  $e$ —τὸ φορτίον αὐτοῦ). Τὰ σχηματιζόμενα ἰόντα συνήθως εἶναι ἀπλῶς φορισμένα, ἥτοι  $e=1$ .

Διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν ἐνὸς ἠλεκτρονίου ἐκ τοῦ μορίου μιᾶς ἐνώσεως, ἡ χρησιμοποιουμένη δέσμη ἠλεκτρονίων πρέπει νὰ ἔχη ἐνέργειαν τοὐλάχιστον



Διάγραμμα 27. Φάσμα μαζών του σώματος XXVI.

ΐσην πρὸς τὴν ἐνέργειαν ἰονισμοῦ τῆς ἐνώσεως, ἡ ἐνέργεια δὲ αὕτη συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 8-15 eV (ἠλεκτρονικὸν Volt). Διὰ τὴν λήψιν τοῦ φάσματος μαζῶν μιᾶς ἐνώσεως χρησιμοποιεῖται συνήθως δέσμη ἠλεκτρονίων ἐνεργείας 70 eV, ὅποτε ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας δὲν σχηματίζεται μόνον τὸ μοριακὸν ἰόν, ἀλλὰ ἐπέρχεται διάσπασις τῶν διαφόρων δεσμῶν τοῦ μορίου καὶ οὕτω σχηματίζονται πολλὰ ἰόντα, τὰ ὅποια ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐπὶ μέρους ὁμάδας τοῦ ἀρχικοῦ μορίου.

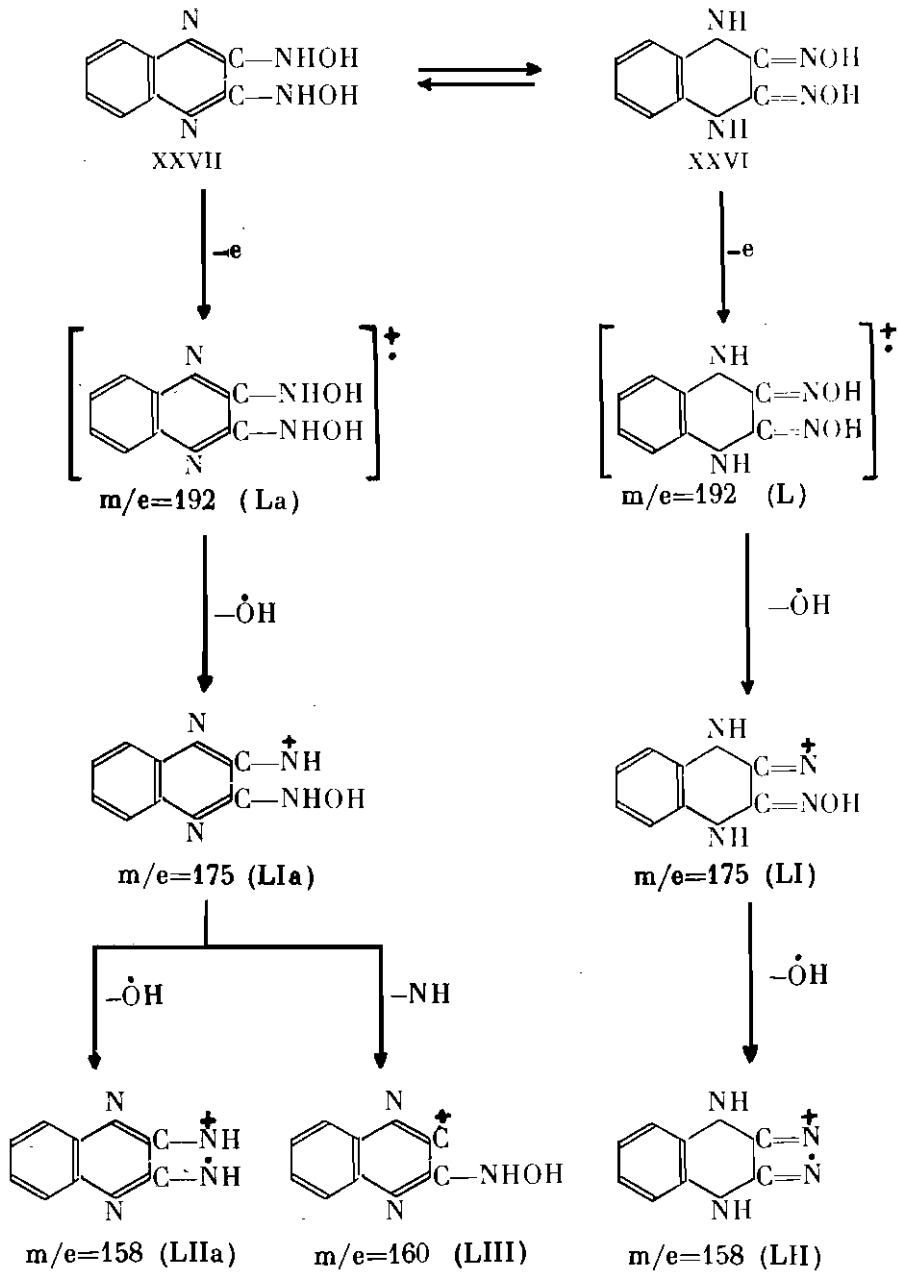
Ἡ μεγάλη ἀξία τῶν φασμάτων μαζῶν ἐγκριτῶς εἰς τὸ γεγονός, ὅτι ταῦτα δύνανται νὰ δώσουν πληροφορίας περὶ τῆς παρουσίας διαφόρων ὁμάδων καὶ γενικῶς περὶ τοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν διαφόρων ἀτόμων ἐντὸς τοῦ μορίου.

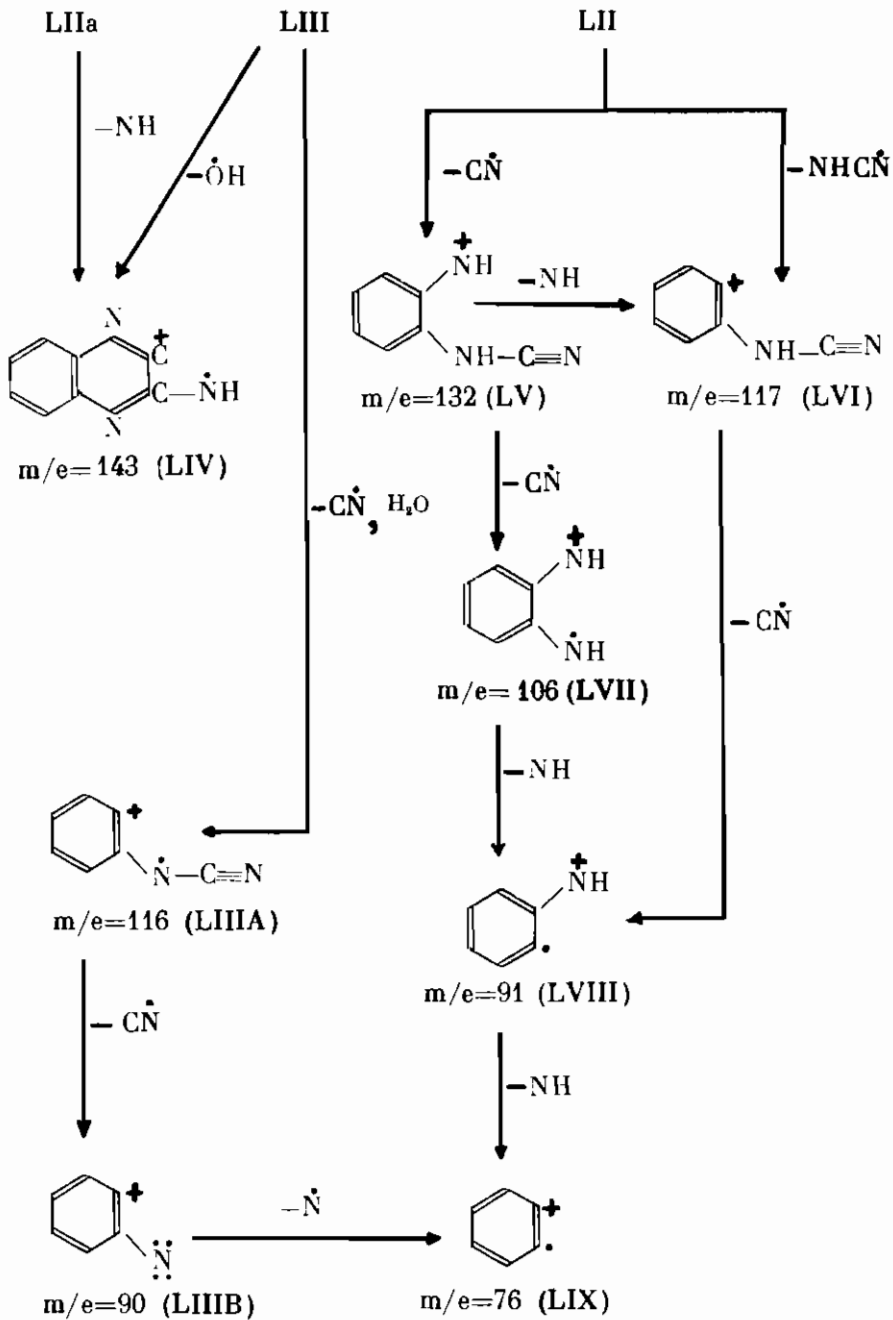
Εἰς τὸ ληφθὲν φάσμα ἡ βασικὴ κορυφὴ ἔχει τὴν τιμὴν  $m/e=192$ , ἀντι-

στοιχοῦσα εἰς τὸ μοριακὸν ἰὸν  $M^+$  (L, La). Εἰς  $m/e=175$  (LI, LIa) ἐμφανίζεται κορυφή, ἡ ὅποια ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀπόσπασιν ἑνὸς ὑδροξυλίου ἐκ τοῦ μοριακοῦ ἰόντος (M-17). Εἰς  $m/e=160$  (LIII) ἐμφανίζεται κορυφή, σχετικῶς μεγάλης ἐντάσεως, ἡ ὅποια ἀντιστοιχεῖ εἰς M-32, ἥτοι εἰς ἀπόσπασιν τῆς ὁμάδος  $NHOH$  ἐκ τοῦ μοριακοῦ ἰόντος, κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ὑπὸ τὴν ταυτομερῆ μορφήν αὐτοῦ La. Ἀπόσπασις δύο ὑδροξυλίων ἐκ τῆς ταυτομεροῦς δομῆς La ἢ ἑνὸς ὑδροξυλίου ἐκ τοῦ ἰόντος LIa ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν ἰόντος μὲ  $m/e=158$  (LIIa), ἐνῶ ἀπόσπασις μιᾶς ὁμάδος  $NH$  ἐκ τοῦ LIIa ἢ ἑνὸς ὑδροξυλίου ἐκ τοῦ LIII δύναται νὰ δώσῃ τὸ μεγάλης ἐντάσεως ἰὸν  $m/e=143$  (LIV). Ἐκ τοῦ ἰόντος LIII, ὑπὸ διάσπασιν τοῦ πυραζινοῦ δακτυλίου καὶ ἀπόσπασιν τῆς ὁμάδος  $CN$  καὶ ἑνὸς μορίου ὕδατος, προκύπτει τὸ ἰὸν  $m/e=116$  (LIIIA) καὶ ἐξ αὐτοῦ δι' ἀποσπάσεως τῆς ὁμάδος  $CN$  τὸ μεγάλης ἐντάσεως ἰὸν  $m/e=90$  (LIIIB). Ἐκ τοῦ ἰόντος LIIIB δι' ἀποσπάσεως ἀζώτου προκύπτει τὸ ἰὸν  $m/e=76$  (LIX). Οὕτως ὁ σχηματισμὸς τῶν μεγάλης ἐντάσεως ἰόντων LIII, LIV καὶ LIIIB ἐξηγεῖται καλλίτερον ὑπὸ τῆς ταυτομεροῦς δομῆς μὲ ἱμινο-σύνταξιν XXVII. Τὸ ἰὸν  $m/e=158$  (LII) δύναται νὰ προκύψῃ καὶ δι' ἀποσπάσεως δύο ὑδροξυλίων ἐκ τοῦ διοξιμινικῆς δομῆς μοριακοῦ ἰόντος M (L), ὡς καὶ δι' ἀποσπάσεως ἑνὸς ὑδροξυλίου ἐκ τοῦ ἰόντος  $m/e=175$  (LI). Ἐξ αὐτοῦ, ὑπὸ διάσπασιν τοῦ πιπεραζινοῦ δακτυλίου, δι' ἀποσπάσεως τῆς ὁμάδος  $CN$ , προκύπτει τὸ ἰὸν  $m/e=132$  (LV), ἐνῶ δι' ἀποσπάσεως τῆς ὁμάδος  $NHCN$ , τὸ μεγάλης ἐντάσεως ἰὸν  $m/e=117$  (LVI). Τὸ LV, διὰ νέας ἀποβολῆς τῆς ὁμάδος  $CN$ , μεταπίπτει εἰς τὸ ἰὸν μὲ  $m/e=106$  (LVII), τὸ ὁποῖον δίδει γένεσιν εἰς τὰ ἰόντα  $m/e=91$  (LVIII) καὶ  $m/e=76$  (LIX). Τὸ ἰὸν LVIII δύναται νὰ προκύψῃ καὶ ἐκ τοῦ ἰόντος LVI, δι' ἀποσπάσεως τῆς ὁμάδος  $CN$ . Ὁ σχηματισμὸς τῶν ἰόντων LVI, LVII καὶ LVIII ἐξηγεῖται καλλίτερον ἐκ τοῦ ταυτομεροῦς διοξιμινικοῦ τύπου XXVI, ὑπὲρ τοῦ ὁποίου συνηγοροῦν καὶ τὰ ἄλλα φασματοσκοπικὰ δεδομένα. Ὡς ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει, ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος μαζῶν δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ καταλήξωμεν εἰς ἀσφαλῆ δεδομένα, περὶ τῆς ἐπικρατεστέρας δομῆς τοῦ ταυτομεροῦς συστήματος, καθ' ὅσον εἶναι δυνατὸν, ὡς φαίνεται, νὰ λάβῃ χώραν ἀλληλομετατροπὴ τῶν δύο μορφῶν ἐντὸς τοῦ φασματογράφου μαζῶν, κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ ἰονισμοῦ τῆς ἐνώσεως.

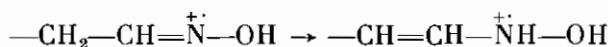
Τὸ φάσμα ἐμφανίζει ἐπίσης καὶ δύο μικρᾶς σχετικῶς ἐντάσεως κορυφὰς εἰς  $m/e=269$  καὶ  $m/e=286$ , αἱ ὁποῖαι ὀφείλονται προφανῶς εἰς προσμίξεις τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν σώματος. Ἐν πάσῃ περιπτώσει, οὐδεμία κορυφὴ ἐμφανίζεται εἰς τὴν τιμὴν  $m/e=192 \cdot X$  ( $X=2, 3, \dots, n$ ), ἀποκλειομένης οὕτω τῆς ἀρχικῶς προταθείσης ὑπὸ τοῦ Grundmann συντάξεως ἀνοικτῆς ἀλύσεως, ὑπὸ μορφήν πολυμεροῦς.

Ὁ περιγραφεὶς ἀνωτέρω πιθανὸς τρόπος διασπάσεως τοῦ XXVI συμφωνεῖ μὲ τοὺς εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ὑποδεικνυομένους τρόπους διασπάσεως τῶν





δξίμων, εμφανίζει όμως ώρισμένες διαφορές, εις ό,τι άφορᾷ τήν διάσπασιν τοῦ πιπεραζινικοῦ <sup>97</sup> ἢ ταυτομεροῦς πυραζινικοῦ <sup>98</sup> δακτυλίου. Οὕτως εις τὰς δξίμας ὁ δεσμός μεταξύ ὑδροξυλίου καί ἀζώτου εμφανίζεται <sup>99</sup> σταθερός, ἂν καί ὑπό ώρισμένες προϋποθέσεις δύνανται νά μετατραποῦν αὐται πρὸς τὸ ταυτομερές ἰόν, παράγωγον τῆς ὑδροξυλαμίνης.



Ἡ σταθερότης αὕτη δικαιολογεῖ τήν εὔρεσιν τοῦ μοριακοῦ ἰόντος  $m/e=192$ , ὡς βασικῆς κορυφῆς τοῦ φάσματος. Περαιτέρω, ὁ ἀνωτέρω μηχανισμός ἐπιβεβαιούται καί ἐκ τῶν εις τὸ φάσμα ἐμφανιζομένων μετασταθῶν κορυφῶν  $m^*$  (metastable peaks). Αὗται προκύπτουν διὰ διασπάσεως ἑνὸς ἰόντος  $M_1$  εις ἕτερον  $M_2$  κατὰ τήν διάρκειαν μετακινήσεως τοῦ  $M_1$  ἐντὸς τοῦ σωλῆνος τοῦ φασματογράφου μαζῶν. Διὰ τὰς μετασταθεῖς κορυφὰς ἰσχύει ἡ σχέσις

$$\frac{M_2^2}{M_1} = m^*$$

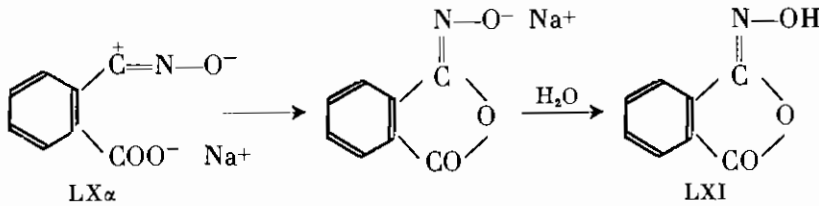
Ἡ μετασταθῆς κορυφή  $m^*=110,5$  (158→132) δύναται νά προκύψῃ διὰ μετατροπῆς τοῦ ἰόντος  $m/e=158$  (LII) εις τὸ ἰόν  $m/e=132$  (LV). Ὁμοίως ἡ μετασταθῆς κορυφή  $m^*=108,3$  σχετίζεται πάλιν μὲ τὸ ἰόν LII, τὸ ὁποῖον μετατρέπεται εις τὸ  $m/e=131$ , προερχόμενον ἐκ τοῦ  $m/e=132$  (LV), δι' ἀποσπάσεως ἑνὸς πρωτονίου. Ἐτέρα μετασταθῆς κορυφή ἐμφανίζεται εις τὰ 84,1 (160→116), δύναται δὲ αὕτη νά προκύψῃ, διὰ μετατροπῆς τοῦ ἰόντος  $m/e=160$  (LIII) εις τὸ ἰόν  $m/e=116$  (LIIIA). Ἡ ἀπομένουσα μετασταθῆς κορυφή  $m^* 69,8$  (116→90 ἢ 158→105) δύναται νά προκύψῃ διὰ μετατροπῆς ἢ τοῦ LIIIA εις τὸ LIIIB ἢ τοῦ LII εις  $m/e=105$ .

#### Δ' ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΗΣ 1,3-ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥ ο-ΚΑΡΒΟΞΥ-BENZONITΡΙΛΟΞΕΙΔΙΟΥ

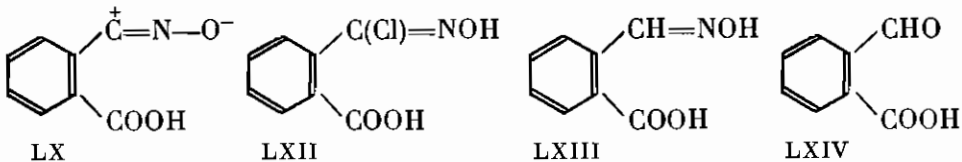
Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀνιόντων τῶν ὀργανικῶν ὀξέων μετὰ τοῦ βενζονιτριλοξειδίου ἔθεωρήθη, ὅτι ἀρχικῶς σχηματίζεται ἀσταθῆς ἱμινο-ανυδρίτης XV, ὁ ὁποῖος ἐν συνεχείᾳ μετατρέπεται διὰ 1,4-μεταθέσεως τοῦ ἀκυλίου του εις τὸ σταθερὸν σῶμα XVI. Ἡ περίπτωσις ἀπομονώσεως ἑνὸς σταθεροῦ σώματος, ἀναλόγου δομῆς πρὸς τὸ XV, κατὰ μίαν ἀντίδρασιν χωροῦσαν καί πάλιν μεταξύ ἑνὸς ἀνιόντος ὀργανικοῦ ὀξέος καί ἑνὸς νιτριλοξειδίου, θὰ παρουσίαζεν ὅπωςδῆποτε ἰδιαιτέραν σημασίαν, διὰ τήν ἐπιβεβαίωσιν τῶν προταθέντων μηχανισμῶν. Πέραν τῆς σημασίας αὐτῆς ὅμως, ἡ παρασκευὴ τοιούτων σταθερῶν σωμάτων ἐνδιαφέρει γενικῶς, καθ' ὅσον, τὰ ἱμινο-ανυδριτικῆς συντάξεως σῶματα εἶναι γενικῶς ἀσταθῆ, μὲ ἐλαχίστας μόνον ἐξαι-

ρέσεις σταθερών τοιούτων<sup>89</sup>. Είς τὸ μέρος αὐτὸ ἀναφέρονται προσπάθειαι διὰ τὴν ἀπομόνωσιν ἐνὸς τοιούτου σώματος.

Προκειμένου νὰ παρασκευασθῇ ἱμινο-ανυδρίτης, προερχόμενος ἐξ 1,3-διπολικῆς προσθήκης ἀνιόντος ὀργανικοῦ ὀξέος μὲ νιτριλοξειδίου, θὰ ἔπρεπε, κατὰ τινὰ τρόπον, νὰ παρεμποδισθῇ ἡ δυνατότης μετακινήσεως τοῦ ἀκυλίου, πρὸς σχηματισμὸν ἐστέρος τοῦ ὕδροξυαμικοῦ ὀξέος. Ὡς σύστημα πρόσφορον διὰ τοιαύτην μελέτην ἐπελέγη ἡ ἔνωσις, ἡ περιέχουσα ἐντὸς βενζολικοῦ πυρῆ-νος, εἰς ο- θέσιν, καρβοξύλιον καὶ ὁμάδα -CNO νιτριλοξειδίου, αἵτινες ἀντι-δρῶσαι μεταξύ των, θὰ ἠδύναντο νὰ σχηματίσουν σταθερόν, κατὰ πᾶσαν πι-θανότητα, ἱμινο-ανυδρίτην. Οὕτω, κατὰ τὴν ἐνδομοριακὴν 1,3-διπολικὴν προσθήκην τοῦ ἀνιόντος τοῦ ο-καρβοξυ-βενζονιτριλοξειδίου (LXa), θὰ ἔπρε-πε νὰ λαμβάνεται τὸ σῶμα LXI, θεωρούμενον κατὰ τὴν βιβλιογραφίαν<sup>100</sup> ὡς φθαλοξίμη.



Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀγνώστου σώματος LX ἐφηρμόσθησαν μέθοδοι, ἐκ τῶν συνήθως χρησιμοποιουμένων διὰ τὴν παρασκευὴν νιτριλοξειδίων. Οὕ-τως, ἀφ' ἐνὸς μὲν ἐφηρμόσθη ἡ μέθοδος τῆς ἀποσπάσεως ὕδροχλωρίου ἐκ τοῦ χλωριδίου τοῦ ο-καρβοξυ-βενζυδροξυαμικοῦ ὀξέος (LXII), ἀφ' ἐτέρου δὲ ἡ ἀπ' εὐθείας ὀξειδώσεως τῆς φθαλαλδεϋδοξίμης (LXIII) μὲ ὑποβρωμιῶδες νάτριον πρὸς τὸ νιτριλοξείδιον LX. (Περὶ τῶν μεθόδων αὐτῶν ἴδε εἰσαγωγή, παρασκευαὶ νιτριλοξειδίων, μέθοδοι 3 καὶ 2). Καὶ αἱ δύο μέθοδοι ἀπαιτοῦν ὡς πρῶτην ὕλην τὴν φθαλαλδεϋδοξίμην, ἡ ὁποία παρεσκευάσθη εὐκόλως ἀπὸ φθαλαλδεϋδικὸν ὀξύ (LXIV), δι' ἐπιδράσεως ὕδροχλωρικῆς ὕδροξυλαμίνης<sup>101</sup>, ἐνῶ τὸ LXIV παρεσκευάσθη δι' ὀξειδώσεως ναφθαλινίου μὲ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον, ὑπὸ εἰδικᾶς συνθήκας<sup>102</sup>.

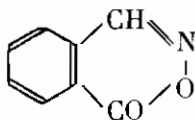


Τὸ διὰ τὴν πρῶτην μέθοδον ἀπαιτούμενον LXII, ἐκ τοῦ ὁποίου θὰ ἦτο δυνατὴ ἡ δι' ἀποσπάσεως ἐξ αὐτοῦ ἐνὸς μορίου ὕδροχλωρίου παρασκευὴ τοῦ σώματος LX, εἶναι ἐπίσης ἄγνωστον εἰς τὴν βιβλιογραφίαν. Οὕτως ἡ μέσῳ τοῦ χλωριδίου LXII σύνθεσις τοῦ σώματος LXI θὰ ἔπρεπε νὰ διέλθῃ μέσῳ

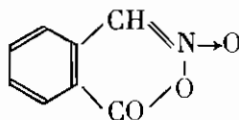


δύο άγνωστων ένώσεων, τών LXII και LX. 'Η μέθοδος αύτη έφαινετο πλεονεκτούσα, λόγω τών ήπιών συνθηκών έργασίας και διά τουτο έπροτιμήθη άρχικώς. Κατά την προσπάθειαν αύτην έλήφθη ύπ' ύψιν τó ένδεχόμενον, τά σώματα LXII και LX νά είναι άσταθή, ώς εις πλείστα έξ αύτών συμβαίνει. Ένεκα τούτου άπεφεύχθη άρχικώς ή άπομόνωσις αύτών και έπεδιώχθη ή άπ' εύθείας άπομόνωσις του τελικώς άναμενομένου σώματος LXI. Διά τής μεθόδου ταύτης δέν άπεμονώθη τó άναμενόμενον σώμα LXI και διά τουτο έγέγοντο προσπάθειαι άπομονώσεως τών ένδιαμέσων σταδίων, ώς και τών διαφόρων προϊόντων άντιδράσεως. Διά την παρασκευήν του χλωριδίου LXII έχρησιμοποιήθησαν διάφοροι διαλύται και έφηρμόσθησαν διάφοροι συνθήκαι, εις ό,τι άφορᾷ εις τόν χρόνον και την θερμοκρασίαν χλωρίωσης του LXIII και τόν τρόπον περαιτέρω άντιδράσεως του προκύπτοντος προϊόντος. Αί πρὸς την κατεύθυνσιν ταύτην προσπάθειαι έδωσαν τά ακόλουθα άποτελέσματα:

Κατά την διαβίβασιν χλωρίου ύπό ψύξιν, έντός διαλύματος του LXIII εις 8,3N ύδροχλωρικόν όξύ, άπεβλήθη στερεόν σώμα, σ.τ. 170-171°, με περαιτέρω έπαναστερεοποίησιν και νέαν τήξιν εις 223-224°. Στοιχειακή ανάλυσις αύτου έδειξε την άπουσίαν χλωρίου και έδωσε διά τó σώμα τόν έμπειρικόν τύπον  $C_8H_5NO_2$ . Έπαναληφθείσης τής άντιδράσεως διεπιστάθη, ότι ό σχηματισμός του έν λόγω σώματος έλάμβανε χώραν κατά την παραμονήν του LXIII εις τó όξινόν διάλυμα και έχώρει και άνευ τής παρουσίας του χλωρίου. 'Ο έμπειρικὸς τύπος αύτου, ή ούδετέρα του άντιδρασις, ό τρόπος του σχηματισμού του, τó διπλοϋν σημείον τήξεως και τά φασματοσκοπικά του δεδομένα (άπορροφήσεις εις τó φάσμα υπερύθρου εις 1723  $cm^{-1}$  και 1600  $cm^{-1}$ ) έδεικνουν ότι έπρόκειτο περι τής άνυδρο-φθαλαλδεϋδοξίμης (LXV). Τοϋτο έπεβεβαιώθη διά τής παρασκευής άνυδρο-φθαλαλδεϋδοξίμης, συμφώνως πρὸς την βιβλιογραφίαν<sup>108</sup> και συγκρίσεως του φάσματος υπερύθρου αύτης, με τó φάσμα του προϊόντος τής άντιδράσεως.



LXV

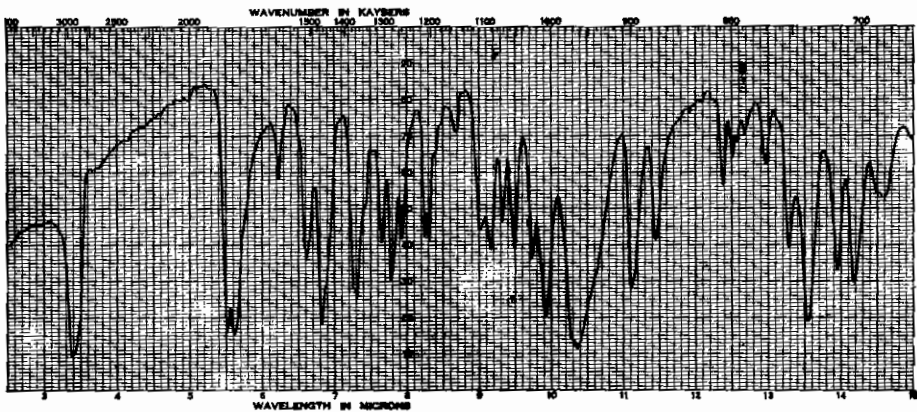


LXVI

Διά χρησιμοποίησεως περαιτέρω ώς διαλυτῶν χλωροφορμίου και τετραχλωράνθρακος, εις τούς όποιους ή φθαλαλδεϋδοξίμη έφέρετο ύπό μορφήν αιώρηματος, έγέγοντο χλωρίώσεις ταύτης ύπό ψύξιν, εις χρόνους ποικίλλοντας άπό 5 μέχρι 45 min. Τά εκ τής χλωρίωσης προκύπτοντα σώματα κατειργάζοντο έν συνεχείᾳ με άλκαλικά άντιδραστήρια, είτε άπ' εύθείας ύπό την μορφήν του διαλύματος, του προκύπτοντος εκ τής άντιδράσεως, είτε μετά την άπομάκρυνσιν του διαλύτου. Κατά την παρατεταμένη διαβίβασιν χλωρίου τó άρχικόν αίώρημα του LXIII έξηφανίζετο, ένῶ κατά την περιωρισμένην άπέμενεν ύπό-

λοιπον αιώρηματος, τὸ ὁποῖον ἀπεμακρύνετο διὰ διηθήσεως. Ὡς ἀλκαλικά ἀντιδραστήρια ἐχρησιμοποιήθησαν τριαιθυλαμίνη καὶ 5% διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου, προϊόντα δὲ λαμβανόμενα κατὰ τὰς κατεργασίας αὐτὰς ἦσαν κυρίως τὸ φθαλικὸν καὶ φθαλαλδευδικὸν ὄξύ, ταυτοποιηθέντα διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου αὐτῶν.

Τὸ ἐκ τῆς παρατεταμένης χλωρίωσης προκύπτον προϊόν, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ διαλύτου, ἦτο ἀρχικῶς ἐλαιῶδες, μετετρέπετο δὲ κατὰ τὴν παραμονὴν ἢ διὰ προσθήκης σταγόνων αἰθέρος ποσοτικῶς πρὸς στερεόν, σ.τ. 191-193°. Στοιχειακὴ ἀνάλυσις αὐτοῦ ἔδειξε τὴν ἀπουσίαν χλωρίου, συνδυασμὸς δὲ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῆς μὲ τὸ κατὰ προσέγγισιν, διὰ τῆς μεθόδου Rast, προσδιορισθὲν μοριακὸν βᾶρος τοῦ σώματος, ἔδωσαν δι' αὐτὸ τὸν μοριακὸν τύπον  $C_8H_5NO_3$ . Ἡ μετατροπὴ τοῦ σώματος πρὸς φθαλαλδευδικὸν ὄξύ κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκαλίων, ἢ οὐδετέρα ἀντίδρασις αὐτοῦ, ὡς καὶ αἱ ἀπορροφήσεις του εἰς τὸ φάσμα ὑπερύθρου εἰς  $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1770\text{ cm}^{-1}$  καὶ  $1820\text{ cm}^{-1}$  (διάγραμμα 28), ὑποδηλοῦσαι ἀντιστοίχως τὴν παρουσίαν τῶν ὁμάδων  $N \rightarrow O$ ,  $C=N$  καὶ καρβονυλίου τῆς ὁμάδος  $COO-N<$ , συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς παραδοχῆς, ὡς πιθανοῦ τύπου διὰ τὸ σῶμα, τοῦ LXVI ( $N$ -ὀξείδιον τῆς ἀνυδρο-φθαλαλδευδοξίμης).



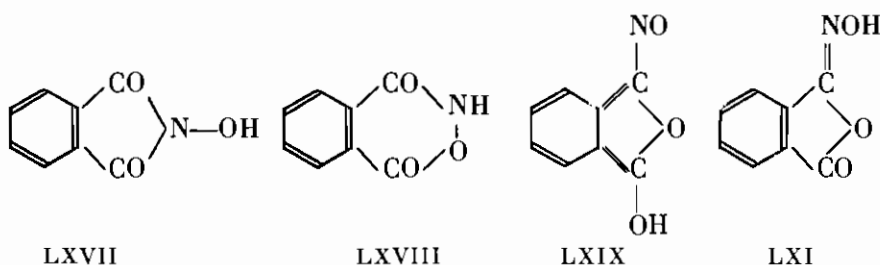
Διάγραμμα 28. Ὑπέρυθρον φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ σώματος LXVI εἰς Nujol.

Ἐν συνεχείᾳ ἐφηρμόσθη διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ σώματος LX ἡ μέθοδος τοῦ ὑποβρωμιώδους νατρίου. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐγένοντο ἐπίσης πολλαὶ ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἐφηρμόζοντο ἐκάστοτε διαφορετικαὶ συνθῆκαι, κυρίως εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ εἰς τὸν χρόνον καὶ τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀντιδράσεως, χωρὶς νὰ καταστῇ δυνατὴ ἡ ἀπομόνωσις τοῦ σώματος LXI. Ὡς ἐκ τούτου ὑπετέθη, ὅτι οὐδόλως σχηματίζεται τὸ νιτριλοξείδιον LX, ἢ ὅτι σχηματιζόμενον ἐνδιαμέσως, ἀντέδρα περαιτέρω πρὸς σχηματισμὸν τοῦ σώματος

LXI, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ διεσπᾶτο, λόγω τοῦ ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος, ἢ τέλος σχηματιζόμενον τὸ LX, ὑφίστατο περαιτέρω ἄλλην ἀγνωστον μετατροπὴν. Πρὸς τοῦτο καὶ διὰ τὰ διαπιστωθῆ ὁ σχηματισμὸς τοῦ νιτριλοξειδίου, ἐπεχειρήθη ἡ ἔγκαιρος ἀπομόνωσις αὐτοῦ ἐκ τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἡ ταυτοποίησίς του, εἴτε ἐκ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ, εἴτε διὰ σχηματισμοῦ ἄλλης ἐνώσεως, ὡς π.χ. δι' ἀντιδράσεως τῆς νιτριλοξειδικῆς του ὁμάδος με ἀνιλίνην. Ἐπίσης διὰ τὰ ἐρευνηθῆ ἐὰν τὸ σῶμα LXI ἐσχηματίζετο καὶ ἐν συνεχείᾳ διεσπᾶτο, ἐμελετήθη ἡ συμπεριφορὰ αὐτοῦ, παρασκευασθέντος συμφώνως πρὸς τὴν βιβλιογραφίαν, ἐναντι τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως. Κατὰ τὴν συγκριτικὴν αὐτὴν μελέτην τῆς συμπεριφορᾶς τοῦ ἀθθεντικοῦ LXI, διεπιστώθη ὅτι, ἀφ' ἐνὸς μὲν τοῦτο ταχέως μετατρέπεται κατὰ τὴν παραμονὴν πρὸς N-ὑδροξυ-φθαλιμίδιον (LXVII), ἀφ' ἐτέρου δὲ διασπᾶται εἰς τὸ ἀλκαλικὸν περιβάλλον τῆς ἀντιδράσεως. Πρὸς ὁλοκλήρωσιν τῆς μελέτης αὐτῆς, ἤρευνήθη ἐπίσης καὶ ἡ συμπεριφορὰ τῆς ὡς πρώτης ὕλης χρησιμοποιουμένης φθαλαλδεϋδοξίμης (LXIII), εἰς τὸ ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

Ἡ φθαλοξίμη (LXI) ἐθεωρήθη ὅτι παρεσκευάσθη διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τοῦ Cohn<sup>100</sup>, δι' ἀντιδράσεως φθαλυλοχλωριδίου με ὑδροξυλαμίνην. Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ σώματος αὐτοῦ ἀνεφέρθησαν ἔκτοτε πολλαὶ μέθοδοι παρασκευῆς, ὡς ἀπὸ φθαλικὸν ἀνυδρίτην καὶ ὑδροχλωρικὴν ὑδροξυλαμίνην<sup>104</sup>, ἀπὸ N-αίθοξυ-καρβονυλο-φθαλιμίδιον καὶ ὑδροξυλαμίνην<sup>105</sup>, ἀπὸ N-καρβοαιθοξυ-φθαλιμίδιον καὶ ὑδροχλωρικὴν ὑδροξυλαμίνην παρουσίᾳ τριαμιθλαμίνης<sup>106</sup>, ἀπὸ φθαλικὸν ἀνυδρίτην δι' ἐπιδράσεως βενζυλοξυ-αμίνης καὶ περαιτέρω ὑδρογονώσεως<sup>107</sup> καὶ ἀπὸ τὸ δινάτριον ἄλας τοῦ φθαλοῦδροξαμικοῦ ὀξέος, δι' ἐπιδράσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος<sup>108</sup>. Διὰ τὴν δομὴν ἡμῶς τοῦ κατὰ τὰς μεθόδους αὐτὰς λαμβανομένου σώματος ὑπῆρχον ἀμφισβητήσεις καὶ διαφοραὶ ἀπόψεων. Οὕτω παλαιότερον ἐθεωρήθη<sup>104</sup>, ὅτι ἡ φθαλοξίμη ὑφίσταται εἰς δύο ἰσομερεῖς μορφάς, μίαν κιτρίνην καὶ μίαν λευκὴν, με τὰς αὐτὰς φυσικὰς σταθερὰς καὶ τὴν αὐτὴν χημικὴν συμπεριφορὰν, τῆς ἰσομερείας αὐτῶν χαρακτηριθείσης<sup>109</sup> ὡς ξανθοῖσομερείας. Ἀργότερον ἀπεδείχθη<sup>110</sup>, ὅτι ἐπρόκειτο περὶ τοῦ αὐτοῦ σώματος, ἡ δὲ κιτρίνη χροιά, τὴν ὁποίαν ἠδύνατο νὰ ἐμφανίξῃ τοῦτο ἐνίοτε, ὀφείλετο εἰς ἴχνη δυσκόλως ἀπομακρυνομένης προσμίξεως. Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς τοῦ σώματος, μελέται τῶν διαφόρων χημικῶν καὶ φυσικῶν σταθερῶν αὐτοῦ, μελέται ἐπὶ τῶν ἀπορροφήσεων αὐτοῦ εἰς τὸ φάσμα ὑπεριώδους καὶ ὑπερύθρου, ὠδήγησαν εἰς τὴν κατὰ καιροὺς ἀπόδοσιν εἰς τὸ σῶμα τοῦτο διαφόρων τύπων, ὡς οἱ LXVII, LXI, LXVIII καὶ LXIX.

Ἐπεὶ τῆς δομῆς LXVII συνηγοροῦν<sup>107,100,111</sup> ὁ τρόπος συνθέσεως, φασματοσκοπικὰ δεδομένα καὶ ἡ τιμὴ  $pK_a$  7.0 τοῦ σώματος. Ἡ δομὴ LXVIII ἐγένετο δεκτὴ<sup>113</sup>, με βᾶσιν τὸ γεγονός ὅτι, ὡς γνωστόν, ὑπάρχει δυνα-



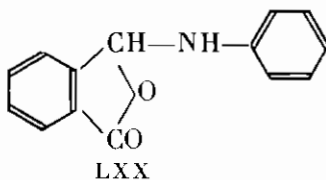
τότης διπλῆς ἀκυλιώσεως τῆς ὑδροξυλαμίνης, εἰς τὸ ἄζωτον καὶ τὸ ὀξυγόνον αὐτῆς, ἐνῶ ἡ δομὴ LXIX ἐπροτάθη ὑπὸ τοῦ Mathis <sup>112</sup>, βάσει τῶν φασμάτων ὑπερύθρου τοῦ σώματος. Ἡ δομὴ LXI, τὴν ὁποίαν κατὰ καιροὺς ἐδέχθησαν καὶ ἄλλοι ἐρευνῆται <sup>114</sup>, ὑπεστηρίχθη κυρίως ὑπὸ τοῦ Carpino <sup>111</sup> διὰ τὸ ὑπ' αὐτοῦ παρασκευασθὲν σῶμα κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τοῦ LXIII μὲ N-βρωμο-σοουκινιμίδιον, παρουσίᾳ πυριδίνης. Τὸ οὕτως ὑπ' αὐτοῦ παρασκευασθὲν σῶμα, τοῦ αὐτοῦ μοριακοῦ τύπου μὲ τὸ κατὰ τὰς προηγουμένας μεθόδους παρασκευαζόμενον, ἔχει διαφόρους φυσικὰς ιδιότητας καὶ φάσμα ὑπερύθρου, εὐκόλως ὁμῶς μετατρέπεται πρὸς τὸ παλαιόν, ἐὰν κατὰ τὴν παρασκευὴν του δὲν τηρηθοῦν αὐστηρῶς ὠρισμέναι συνθήκαι. Οὕτω, μετὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Carpino ἐπιτευχθεῖσαν σύνθεσιν τῆς γενικῶς ἀσταθοῦς φθαλοξίμης LXI, ἀπεδείχθη ὑπ' αὐτοῦ, ὅτι τὸ κατὰ τὰς ἄλλας παλαιότερας μεθόδους παρασκευαζόμενον σῶμα δὲν ἦτο φθαλοξίμη, ἀλλὰ τὸ N-ὑδροξυ-φθαλιμίδιον LXVII, ὡς ἐδείχθη διὰ συγκρίσεως τῶν φασμάτων ὑπερύθρου τῶν δύο σωμάτων.

Ἡ φθαλοξίμη εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸν αἰθέρα, μετρίως διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὴ εἰς τὰ ἀλκάλια, ὑπὸ ἐμφάνισιν ἐντόνου ἐρυθρᾶς χροιάς. Διαλυομένη εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἀλκαλίων ἐπανακτᾶται ἀναλλοίωτος κατὰ τὴν ὀξίνισιν αὐτῶν, ἐνῶ πυκνά διαλύματα ἀλκαλίων ἀποσυνθέτουν αὐτὴν πρὸς <sup>109</sup> φθαλικὸν ὀξύ καὶ ὑδροξυλαμίνην, ἢ πρὸς <sup>114</sup> ο-καρβοξυ-βενζυδροξαμικὸν ὀξύ. Ἐπίσης μετατρέπεται <sup>109</sup> πρὸς ἀνθρανικὸν ὀξύ, ὅταν διάλυμα ταύτης εἰς ἀμυλικὴν ἀλκοόλην κατεργάζεται ἐν θερμῷ μὲ ὑδροξείδιον τοῦ καλίου καὶ πρὸς φθαλικὸν ἀνυδρίτην διὰ θερμάνσεως.

Μετὰ τὴν ἀποτυχίαν παρασκευῆς τῆς φθαλοξίμης (LXI) κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ἐπιδράσεως ὑποβρωμιώδους νατρίου ἐπὶ τῆς φθαλαλδεϋδοξίμης (LXIII), ἐπανελήφθη ἡ ἀντίδρασις ὑπὸ ἥπιωτέρας συνθήκας, ὡς πρὸς τὸν χρόνον ἀντιδράσεως καὶ τὴν ἀλκαλικότητα τῶν χρησιμοποιουμένων ἀντιδραστηρίων (διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου 5% ἀντὶ 1N ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου), πλὴν ὁμῶς καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς ἀπεμονώθη καὶ πάλιν τὸ αὐτὸ προϊόν, ἧτοι φθαλικὸν ὀξύ.

Διὰ νὰ πιστοποιηθῇ ἐὰν ἡ νιτριλοξειδικὴ ὁμάς σχηματίζεται ἔστω καὶ στιγμιαίως, ἐγένετο προσπάθεια δεσμεύσεως ταύτης, δι' ἀντιδράσεως τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως προκύπτοντος μίγματος μὲ ἀνιλίνη. Ἐκ τῆς ἀντιδράσεως

ταύτης με άνιλίνην έλήφθησαν ως προϊόντα φθαλικόν όξύ και σώμα σ.τ. 168-172°, του τύπου  $C_{14}H_{11}NO_2$ , τὸ ὁποῖον με βάσιν τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ (ἀπορροφήσεις εἰς  $3320\text{ cm}^{-1}$  διὰ τὴν ὁμάδα N-H καὶ  $1750\text{ cm}^{-1}$  διὰ C=O λακτονικόν) ἐταυτοποιήθη ὡς 3-άνιλινο-φθαλίδιον (LXX). Ἐπιβεβαίωσις τῆς συντάξεως αὐτοῦ ἐγένετο διὰ συνθέσεως τοῦ 3-άνιλινο-φθαλιδίου, συμφώνως πρὸς τὴν βιβλιογραφίαν καὶ συγκρίσεως τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ με τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως λαμβανομένου σώματος.



Τὰ ἀνωτέρω προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἀποδεικνύουν τὴν παρουσίαν τῆς νιτριλοξειδικῆς ὁμάδος, διὰ τὸν λόγον αὐτόν, ἐπειδὴ ὑπετέθη ὅτι τὸ νιτριλοξείδιον σχηματίζεται εἰς μικρὰν ποσότητα, ἐπεδιώχθη περαιτέρω ἢ πιστοποιήσις τῆς ὑπάρξεως αὐτοῦ διὰ φασμάτων ὑπερύθρου. Πρὸς τοῦτο, προσφάτως παρασκευασθὲν διάλυμα φθαλαλδεϋδοξίμης εἰς 5% διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου κατεϊργάσθη ἐπὶ 5 min ὑπὸ ψῦξιν με διάλυμα ὑποβρωμιώδους νατρίου. Ἀμέσως μετὰ τὴν ἀντίδρασιν τὸ διάλυμα ἐγένετο ὄξινον (pH=1), διὰ προσθήκης ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐξεχυλίσθη με χλωροφόρμιον. Τὸ χλωροφορμικὸν ἐκχύλισμα ἐξηράνθη συντόμως (ἐπὶ 2 min) με ἄνυδρον θεικὸν νάτριον καὶ ἐλήφθη τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα. Τὸ διάλυμα ἀρχικῶς ἐνεφάνιζεν ἀσθενοῦς ἐντάσεως κορυφὴν εἰς  $2350\text{ cm}^{-1}$ , ἣ ὁποία ἐμειοῦτο με τὴν πάροδον τοῦ χρόνου, συγχρόνως δὲ ἐνεφάνιζετο νέα κορυφὴ εἰς  $2210\text{ cm}^{-1}$ . Με βάσιν τὸ γεγονός τῆς μειώσεως τῆς ἐντάσεως ἀπορροφήσεως τῆς κορυφῆς εἰς  $2350\text{ cm}^{-1}$  δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν, ὅτι ἡ κορυφὴ αὕτη ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀπορρόφησιν τῆς νιτριλοξειδικῆς ὁμάδος, ἣ ὁποία, μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινὸς διαστήματος, μετατρέπεται εἰς διάφορα ἄλλα σώματα. Ἡ κορυφὴ εἰς  $2210\text{ cm}^{-1}$  δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι ὀφείλεται εἰς παρουσίαν νιτριλικῆς ὁμάδος, ἣ ὁποία πιθανὸν νὰ ἀποτελῇ προϊόν διασπάσεως τῆς νιτριλοξειδικῆς τοιαύτης.

Ἡ ἀνωτέρω προσπάθεια ἐνδομοριακῆς ἀντιδράσεως 1,3-διπολικῆς προσθήκης, ἣ ὁποία, καθ' ὅσον γνωρίζομεν, ἀποτελεῖ τὴν πρώτην μελετηθεῖσαν περίπτωσιν, δὲν ἐπιτρέπει νὰ ἀποφανθῶμεν μετὰ βεβαιότητος ἐὰν αὕτη λαμβάνη χώραν ἢ μή, εἴτε διότι τὸ νιτριλοξείδιον σχηματίζεται δυσκόλως καὶ εἰς μικρὰν ἀπόδοσιν, ὡς τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται ἐκ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου, εἴτε διότι τοῦτο σχηματιζόμενον ἀντιδρᾷ κατὰ διαφορετικὸν τρόπον, εἴτε τέλος διότι λαμβάνει χώραν μὲν 1,3-προσθήκη ὑπὸ σχηματισμὸν τῆς

φθαλοξίμης, αυτή όμως, λόγω της ασταθείας της, μετατρέπεται εις διάφορα προϊόντα. Θά πρέπει να τονισθῆ, ὅτι εἶναι πιθανόν, μέρος τοῦλάχιστον τῶν ἀπομονωθέντων προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, να προέρχεται ἐκ τῆς τοιαύτης διασπάσεως τῆς φθαλοξίμης.

Ὡς συμπέρασμα τῶν ἀνωτέρω ἐπανειλημμένων προσπαθειῶν ἀναφέρομεν, ὅτι εἰς οὐδὲν θετικὸν ἀποτέλεσμα δυνάμεθα να καταλήξωμεν.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Τὰ σημεῖα τήξεως εἶναι διωρθωμένα, ἐλήφθησαν δὲ μὲ συσκευὴν θερμοινομένης τραπέζης τύπου Koffler. Τὰ φάσματα ὑπεριώδου ἐλήφθησαν μὲ φασματοφωτόμετρον Beckman IR-4. Τὰ φάσματα ὑπεριώδους ἐλήφθησαν μὲ φασματοφωτόμετρον διπλῆς δέσμης τύπου Perkin - Elmer 137 UV ἢ ἀπλῆς ἀκτίνος τύπου Beckman-DU. Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι κυψελίδες ἦσαν ἐκ χαλαζίου, πάχους 1 cm. Διὰ τὰς ἀναλύσεις ἀερίου χρωματογραφίας ἐχρησιμοποιήθη συσκευὴ μὲ ἀνιχνευτὴν θερμοκῆς ἀγωγιμότητος τύπου Aerograph A-90-P. Τὰ φάσματα NMR ἐλήφθησαν μὲ συσκευὴν Varian A60A εἰς 60 Mc/s, αἱ δὲ τιμαὶ χημικῆς μετατοπίσεως δίδονται εἰς μονάδας<sup>116</sup> τ, μὲ ἐσωτερικὸν πρότυπον τετραμεθυλοσιλάνιον. Τὸ φάσμα μαζῶν ἐλήφθη μὲ συσκευὴν Atlas CH4, μὲ ἐνέργειαν δέσμης ἡλεκτρονίων 70 eV.

Ἄπασαι αἱ μετρήσεις, ὡς καὶ αἱ στοιχειακαὶ ἀναλύσεις, ἐγένοντο εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ὀργανικῆς Χημείας, πλὴν τοῦ φάσματος μαζῶν, τὸ ὁποῖον ἐλήφθη εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Illinois.

Π α ρ α σ κ ε υ ἦ β ε ν ζ α λ δ ο ξ ί μ η ς. Βενζαλδεϋδὴ ἀναμιγνύεται<sup>107</sup> μὲ διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν προστίθεται ὑδροχλωρικὴ ὑδροξυλαμίνη. Τὸ διάλυμα κορέννεται μὲ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, παραλαμβάνεται ἢ βενζαλδοξίμη μὲ αἰθέρα καὶ ἀποστάζεται κλασματικῶς εἰς 98-102° ὑπὸ πίεσιν 4 mm Hg.

Τὸ ὑπεριώδες φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς αἰθανόλην δίδει μέγιστα εἰς 252 mμ (log<sub>e</sub> 4.10), 284 mμ (log<sub>e</sub> 3.19) καὶ 291 mμ (log<sub>e</sub> 2.94).

Π α ρ α σ κ ε υ ἦ β ε ν ζ ο ν ι τ ρ ι λ ο ξ ε ι δ ί ο υ. Βενζαλδοξίμη μετατρέπεται ἀρχικῶς πρὸς βενζυδροξαμοῦλο-χλωρίδιον<sup>118,119</sup>, διὰ διαλύσεως εἰς ἑξαπλασίαν ποσότητα 8,3N ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ διαβιβάσεως χλωρίου ὑπὸ ψῦξιν μέχρι κορεσμοῦ. Τὸ βενζυδροξαμοῦλο-χλωρίδιον ἀπομονοῦται διὰ διηθήσεως ὑπὸ ψῦξιν, πλύνεται μὲ ὕδωρ (σ.τ. 42-48°, ἀπόδοσις 76%) καὶ ἄνευ περαιτέρω καθαρισμοῦ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βενζονιτριλοξειδίου<sup>22</sup>. 1,9 g βενζυδροξαμοῦλο-χλωριδίου φερονται εἰς 18 ml ψυχροῦ ὕδατος καὶ εἰς τὸ αἰώρημα αὐτὸ προστίθενται 9 ml ψυχροῦ ὕδατικοῦ διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου 14%, κατὰ σταγόνας, ὑπὸ ψῦξιν διὰ πάγου καὶ μὲ σύγχρονον ἀνάδευσιν. Τὸ σχηματιζόμενον ἐλαιῶδες προϊόν ἐχυλιζέται μὲ αἰθέρα ἢ τετραχλωράνθρακα καὶ ξηραίνεται μὲ χλωριούχον ἀσβέστιον ἐπὶ 20 min εἰς 0°. Τὸ διάλυμα τοῦτο χρησιμοποιεῖται ἀμέσως πρὸς

αντίδρασιν, καθ' ὅσον τὸ βενζονιτριλοξειδίου κατὰ τὴν παραμονὴν διμερίζεται πρὸς 3,4-διφαινυλο-φουροξάνιον, σ.τ. 115°. Πρὸς εὐρεσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ βενζονιτριλοξειδίου, ἐκ τοῦ διαλύματος λαμβάνεται μικρὰ ποσότης δείγματος καὶ μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ διαλύτου ἐν κενῷ, τὸ ὑπόλοιπον ζυγίζεται ὑπὸ μορφήν φουροξάνιου.

Τὸ ὑπέριθρον φάσμα τοῦ βενζονιτριλοξειδίου, προσφάτως παρασκευασθέντος, εἰς διάλυμα χλωροφορμίου, δίδεται εἰς τὸ διάγραμμα 1.

Ἀντίδρασις βενζονιτριλοξειδίου μὲ ἀνιλίνην. Εἰς διάλυμα 1 g ἀνιλίνης εἰς 10 ml αἰθέρος προστίθεται διάλυμα 1 g βενζονιτριλοξειδίου, προσφάτως παρασκευασθέντος, εἰς 25 ml αἰθέρος. Τὸ διάλυμα θερμαίνεται ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 5 ὥρας. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως, μέρος τοῦ αἰθέρος ἀπομακρύνεται δι' ἐξατμίσεως καὶ προστίθεται μικρὰ ποσότης πετρελαϊκοῦ αἰθέρος (σ.ζ. 30-60°). Κατὰ τὴν παραμονὴν ὑπὸ ψῦξιν λαμβάνεται στερεόν, 0,8 g, σ.τ. 105-115°, τὸ ὅποιον εἶναι μίγμα φουροξάνιου καὶ τῆς N-φαινυλο-βενζαμιδοξίμης (XIIA). Δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπὸ ἀλκοόλην λαμβάνεται ἡ ἔνωσις XIIA, εἰς ἀπόδοσιν 42%, σ.τ. 136-137° (βιβλιογρ.<sup>121</sup> 136°).

Κατὰ τὴν ἐπανάληψιν τῆς ἀντιδράσεως, ὑπὸ παραμονὴν τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως ἐπὶ 24 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν -15°, ἐλήφθη καὶ πάλιν τὸ XIIA, εἰς ἀπόδοσιν 49%.

Υπολογ. διὰ C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O:	C 73,6,	H 5,7,	N 13,2%
Εὐρεθὲν	C 73,4,	H 5,8,	N 13,2

Τὸ φάσμα ὑπεριώδους τοῦ σώματος XIIA εἰς αἰθανόλην δίδεται εἰς τὸ διάγραμμα 2. Τὸ φάσμα NMR αὐτοῦ εἰς ἀκετόνην δίδεται εἰς τὸ διάγραμμα 4.

Ἀντίδρασις βενζονιτριλοξειδίου μὲ μεθυλανιλίνην. Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀνιλίνης ἀναφέρεται. Ἡ N-μεθυλο-N-φαινυλο-βενζαμιδοξίμη XIIB, σ.τ. 93-94°, 5, λαμβάνεται εἰς ἀπόδοσιν 40%, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπὸ μίγμα αἰθέρος-πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Υπολογ. διὰ C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O:	C 74,3,	H 6,2,	N 12,4%
Εὐρεθὲν	C 74,0,	H 6,3,	N 12,3

Τὸ φάσμα ὑπεριώδους τοῦ σώματος XIIB εἰς αἰθανόλην δίδεται εἰς τὸ διάγραμμα 2. Τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος εἰς χλωροφόρμιον ἐμφανίζει κορυφὰς εἰς 3400, 1620, 1515, 1360, 1115 καὶ 955 cm<sup>-1</sup>. Τὸ φάσμα NMR αὐτοῦ εἰς δευτεριοχλωροφόρμιον δεικνύει μίαν ἀπλῆν κορυφήν εἰς 6.70 καὶ μίαν πολλαπλῆν μὲ κέντρον εἰς 3.10 καὶ 2.65 τ.

Ἀντίδρασις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου μὲ βενζυλαμίνην. Ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται, ὡς εἰς τὰς δύο ἄλλας ἀμίνας ἀναφέρεται. Ἡ N-βενζυλο-βενζαμιδοξίμη (XIIIΓ) παρασκευάζεται εἰς ἀπόδο-



σιν 45%, σ.τ. 112-114<sup>ο</sup>, έξ αναχρυσταλλώσεως από μύγμα αιθέρος - αιθανόλης. (βιβλιογρ.<sup>143</sup> 114-115<sup>ο</sup>)

Υπολογ. δια C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O:	C 74,3,	H 6,2,	N 12,4%
Εύρεθέν	C 74,4,	H 6,5,	N 12,1

Τò φάσμα υπεριώδους του σώματος ΧΙΙΓ εις αιθανόλην δίδεται εις τò διάγραμμα 2. Τò φάσμα NMR αυτού εις δευτεριοχλωροφόρμιον δίδεται εις τò διάγραμμα 5.

Αντίδρασις του βενζονιτριλοξειδίου με φαινόλην και με φαινοξειδιον του νατρίου. Ισομοριακάι ποσότητες φαινόλης και βενζονιτριλοξειδίου, προσφάτως παρασκευασθέντος, θερμαίνονται ήπιώς υπό κάθετον ψυκτήρα επί 5 ώρας. Μετά την απομάκρυνσιν του διαλύτου παραμένει ελαιώδες προϊόν, επί του οποίου γίνεται χρωματογραφική ανάλυσις επί στήλης. Πρòς τούτο χρησιμοποιεῖται ως προσροφητικόν υλικόν οὐδέτερον τριοξειδιον του άργιλίου Fluka Typ 507 C. Δια χρησιμοποίησεως χλωροφορμίου, περιέχοντος 5% μεθανόλην, απομονοῦται ποσότης α-φαινοξυ-βενζαλδοξίμης (ΧΙΙΙ), αντίστοιχούσα εις απόδοσιν τῆς αντιδράσεως 5%, ή οποία δι' αναχρυσταλλώσεως από αιθανόλην δίδει σ.τ. 143-145<sup>ο</sup>.

Η αντίδρασις επαναληφθεῖσα με φαινοξειδιον του νατρίου, αντί φαινόλης, εις θερμοκρασίαν 25<sup>ο</sup> και συνεχῆ ανάδευσιν επί 5 ώρας, έδωσεν όμοίως τò σώμα ΧΙΙΙ, τò όποιον απεμονώθη, άνευ χρωματογραφίας, εις απόδοσιν 20%. Πρòς τούτο, μετά τò πέρας τῆς αντιδράσεως, προσετέθη ύδωρ και τò ΧΙΙΙ παραληφθέν υπό τῆς αιθερικῆς στιβάδος απεμονώθη μετά την απομάκρυνσιν τῆς περισεείας του διαλύτου και την παραμονήν υπό ψύξιν.

Υπολογ. δια C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O:	C 73,2,	H 5,2,	N 6,6%
Εύρεθέν	C 73,4,	H 5,8,	N 6,5

Κατά την διεξαγωγήν τῆς αντιδράσεως υπό ψύξιν εις -15<sup>ο</sup> δέν έσχηματίσθη τò ΧΙΙΙ. Εις τò διάγραμμα 2 δίδεται τò φάσμα υπεριώδους του σώματος ΧΙΙΙ εις αιθανόλην, εις τò διάγραμμα 3 τò φάσμα υπερύθρου αυτού εις Nujol και εις τò διάγραμμα 6 τò φάσμα NMR αυτού εις δευτεριοχλωροφόρμιον.

Αντίδρασις του βενζονιτριλοξειδίου με βενζοϊκό νάτριον. Εις διάλυμα 2,5 g βενζοϊκού νατρίου εις 35 ml αιθανόλης 80% προστίθενται 40 ml αιθέρος, περιέχοντος 2 g βενζονιτριλοξειδίου, προσφάτως παρασκευασθέντος. Τò όμογενές διάλυμα άφίεται επί 4 ώρας εις θερμοκρασίαν περίπου 25<sup>ο</sup>, πρòς συμπλήρωσιν τῆς αντιδράσεως (pH διαλύματος 6-7,5). Μετά τò πέρας τῆς αντιδράσεως προστίθενται περίπου 100 ml ύδατος και υπό ψύξιν δια πάγου προστίθεται διάλυμα άνθρακικού νατρίου 5%, μέχρις ότου τò pH του διαλύματος γίνη 8,7. Τò μύγμα, μετά ισχυράν άνακίνησιν, έκχυλίζεται με αιθέρα. Εις τò άλμόλοιπον προστίθεται ύδροχλωρικόν όξύ N/4 μέχρι pH 2 και έκχυλίζεται εκ νέου με αιθέρα. Τά

αιθερικά έκχυλίσματα ξηραίνονται με άνυδρον θεικόν νάτριον.

Έκ του πρώτου αιθερικού έκχυλίσματος, μετά την απομάκρυνση του αιθέρος υπό κενόν, λαμβάνεται ύγρον υπόλειμμα, εκ του οποίου διά προσθήκης αιθέρος και πετρελαϊκού αιθέρος λαμβάνονται κατά την παραμονήν υπό ψύξιν 0,14 g στερεού προϊόντος, σ.τ. 150-155°, το όποιον είναι ακάθαρτος βενζοϊκός έσθρη του βενζυδροξυαμικου δξέος (XVIA). Έκ του δευτέρου αιθερικού έκχυλίσματος απομακρύνεται ο αιθήρ και το παραμένον στερεόν υπόλοιπον, το όποιον είναι μίγμα του XVIA και βενζοϊκού δξέος, διαλύεται εις διάλυμα δξίνου άνθρακικού νατρίου 5% (pH διαλύματος 8,2) και έκχυλίζεται με χλωροφόρμιον. Το έκχύλισμα ξηραίνεται με άνυδρον θεικόν νάτριον, απομακρύνεται ο διαλύτης και προστίθεται μικρά ποσότης αιθέρος. Κατά την παραμονήν υπό ψύξιν αποβάλλονται 0,23 g του XVIA. Το συνολικώς ληφθέν ακάθαρτον XVIA άναχρυσταλλούται από μίγμα άλκοόλης - αιθέρος - πετρελαϊκού αιθέρος, σ.τ. 158-159°, άπόδοσις 10% (βιβλιογρ.<sup>94</sup> 158-159°)

Υπολογ. διά C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> :	C 69,70,	H 4,59,	N 5,80%
Εύρεθέν	C 70,12,	H 4,58,	N 5,93

Έπί των άλμολοιπίων, των ληφθέντων μετά την απομόνωσιν του XVIA, έγένετο χρωματογραφική άνάλυσις επί στήλης και άέριος χρωματογραφία. Ός μέσον πληρώσεως τής στήλης έχρησιμοποιήθη ουδέτερον δξείδιον του άργιλίου Fluka Typ 507 C. Έκ τής χρωματογραφικής άναλύσεως άπεμονώθησαν κατά σειράν, διά χρησιμοποίησεως ως έκλουστικού τετραχλωράνθρακος, περιέχοντος 25% χλωροφόρμιον, 0,06 g στερεού σώματος, μη ταυτοποιηθέντος, σ.τ. 56-57°, διά χρησιμοποίησεως χλωροφορμίου, περιέχοντος 10% αιθανόλην, 0,03 g στερεού, μη ταυτοποιηθέντος επίσης, σ.τ. 104-105°, διά τής χρησιμοποίησεως δέ ως έκλουστικού χλωροφορμίου, περιέχοντος 20% αιθανόλην, άπεμονώθη βενζαμίδιον και 3,4-διφαινυλο-φουροξάνιον. Διά στοιχειακής άναλύσεως εύρέθη διά το άταυτοποιήτον σῶμα, το έχον σ.τ. 56-57°, C 62,68, H 3,63, N 7,36%, διά δέ το έχον σ.τ. 104-105°, C 73,87, H 4,41, N 12,59%.

Εις την συσκευήν άερίου χρωματογραφίας έχρησιμοποιήθη στήλη Dow-11, 5 ποδών και θερμοκρασία στήλης 110° ή 125°. Ο χρόνος συγκρατήσεως του βενζοϊκού αιθυλεστερος ήτο εις μέν την πρώτην θερμοκρασίαν 15,5 min, εις δέ την δευτέραν 8,5 min (διαγράμματα 10 και 11).

Παρασκευή του βενζοϊκού έστερος του βενζυδροξυαμικου δξέος (XVIA). Εις άλκαλικόν δι' άνθρακικού νατρίου διάλυμα βενζοϋλοχλωριδίου προστίθεται<sup>123</sup> διάλυμα ύδροχλωρικής ύδροξυλαμίνης υπό άνακίνησιν. Το αποβαλλόμενον XVIA άπαλλάσσεται από το συμπαρασκευαζόμενον βενζυδροξυαμικόν δξυ διά πλύσεως με άλκοόλην,

όποτε τὸ XVIA παραμένει ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ. Τὸ οὕτως ἀπομονούμενον XVIA ἔχει σ.τ. 155-157° (βιβλιογρ. <sup>94</sup> 158-159°).

Ἀντίδρασις βενζονιτριλοξειδίου μὲ π-τολουϊκὸν νάτριον. Ἡ αντίδρασις λαμβάνει χώραν, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βενζοϊκοῦ νατρίου ἀναφέρεται. Ὁ π-τολουϊκὸς ἐσθῆρ τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος (XVIB), ἀπομονούμενος ὡς εἰς τὴν προηγούμενην περίπτωσιν ἀναφέρεται, λαμβάνεται εἰς ἀπόδοσιν 8%, ὡς λευκὸν κρυσταλλικὸν σῶμα, σ.τ. 152-154°, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπὸ αἰθέρα. Ἡ ταυτοποίησις αὐτοῦ ἐγένετο διὰ συγκρίσεως τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ μὲ τὸ φάσμα ὑπερύθρου π-τολουϊκοῦ ἐστέρος τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος, παρασκευασθέντος συμφώνως πρὸς τὴν βιβλιογραφίαν <sup>124</sup>.

Ἐπὶ τῶν ἀλμολοίπων τῆς ἀπομονώσεως τοῦ XVIB ἐγένετο ἐπίσης χρωματογραφία ἐπὶ στήλης καὶ ἀέριος χρωματογραφία. Διὰ τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ στήλης ἐχρησιμοποιήθη καὶ πάλιν ὡς προσροφητικὸν οὐδέτερον ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου Fluka Typ 507 C καὶ ἀπεμονώθησαν τὰ αὐτὰ σώματα, μὲ τὰ ἀπομονωθέντα κατὰ τὴν προαναφερθεῖσαν ἀντίδρασιν τοῦ βενζοϊκοῦ νατρίου, ἦτοι δύο ἀαυτοποίητα σώματα σ.τ. 56-57° καὶ σ.τ. 104-105°, βενζαμίδιον καὶ 3,4-διφαινυλοφουροξάνιον. Εἰς τὴν ἀέριον χρωματογραφίαν, διὰ χρησιμοποίησεως ἐπίσης στήλης Dow-11, 5 ποδῶν, μὲ θερμοκρασίαν στήλης 125°, ἀπεμονώθησαν βενζοϊκὸς αἰθυλεστήρ, μὲ χρόνον συγκρατήσεως 8,3 min καὶ π-τολουϊκὸς αἰθυλεστήρ, μὲ χρόνον συγκρατήσεως 14,9 min (διάγραμμα 12).

Εἰς τὸ διάγραμμα 13 δίδεται τὸ φάσμα ὑπεριώδους τοῦ σώματος XVIB εἰς αἰθανόλην, εἰς δὲ τὸ διάγραμμα 8 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς NuJol.

Παρασκευὴ τοῦ π-τολουϊκοῦ ἐστέρος τοῦ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος (XVIB). Εἰς διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύεται ποσότης βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος καὶ προστίθεται <sup>124</sup> κατὰ σταγόνας, ὑπὸ ἀνακίνησιν, π-τολουόλο-χλωρίδιον. Ἐκ τοῦ ἀποβαλλομένου ἰζήματος παραλαμβάνεται τὸ XVIB διὰ διαλύσεως εἰς ἀλκοόλην. Τοῦτο δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ αἰθανόλης λαμβάνεται μὲ σ.τ. 153-154° (βιβλιογρ. <sup>124</sup> 155°).

Παρασκευὴ βενζυδροξαμικοῦ ὀξέος. Εἰς ἀλκαλικὸν δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου διάλυμα ὑδροχλωρικῆς ὑδροξυλαμίνης προστίθεται <sup>123</sup> κατὰ σταγόνας ὑπὸ ἀνακίνησιν καὶ ψῆξιν διὰ πάγου βενζοῦλοχλωρίδιον. Ἐκ τοῦ ἀποβαλλομένου ἰζήματος παραλαμβάνεται τὸ βενζυδροξαμικὸν ὀξύ, διὰ διαλύσεως εἰς μικρὰν ποσότητα ψυχρᾶς αἰθανόλης. Τοῦτο ἀνακρυσταλλούμενον ἀπὸ μῆγμα αἰθανόλης - αἰθέρος δίδει σ.τ. 124-127° (βιβλιογρ. <sup>123</sup> 130°).

Ἀντίδρασις βενζονιτριλοξειδίου μὲ ὀξικὸν νάτριον. Ἡ αντίδρασις διεξάγεται, ὡς ἀναφέρεται εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βενζοϊκοῦ νατρίου. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως προστίθεται διπλάσιος ὄγκος ὕδατος καὶ ὑπὸ ψῆξιν διὰ πάγου προστίθεται διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου

5%, μέχρι pH 8,5 και το μίγμα εκχυλίζεται με αιθέρα. Είς το άλμλόλιπον προστίθεται υδροχλωρικών όξυ N/4 μέχρι pH 1 και εκχυλίζεται με αιθέρα. Τα αιθερικά εκχυλίσματα ξηραίνονται με άνυδρον θεικόν νάτριον. Έκ του πρώτου αιθερικού εκχυλίσματος, μετά την απομάκρυνσιν του αιθέρος, το λαμβανόμενον στερεόν υπόλειμμα δίδει διά κλασματικής κρυσταλλώσεως από μίγμα αιθέρος - πετρελαϊκού αιθέρος μικράς ποσότητος 3,4-διφαινυλοφουροξανίου και ενός ακαθάρτου προϊόντος σ.τ. 122-145°. Έκ του προϊόντος αυτού, διά κλασματικής κρυσταλλώσεως από αιθέρα, λαμβάνονται δύο μη ταυτοποιηθέντα σώματα σ.τ. 142-145° και σ.τ. 163-166°, είς ελάχιστας ποσότητας. Έκ του δευτέρου αιθερικού εκχυλίσματος, μετά την απομάκρυνσιν του αιθέρος, λαμβάνεται ό όξιός έστήρ του βενζυδροξυαμικού όξέος (XVIIΓ), είς απόδοσιν 7%, ό όποιος δι' ανακρυσταλλώσεως από αιθανόλην δίδει σ.τ. 120-123°.

Είς επανάληψιν τής αντίδράσεως, όταν μετά το πέρας αυτής έγένητο το διάλυμα περισσότερον άλκαλικόν (pH 10), διά προσθήκης άραιου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, άπεμονώθη έξ αυτού δι' εκχυλίσεως με αιθέρα είς pH 7 μικρά ποσότης N-N'-διφαινυλουρίας, σ.τ. 233-234°, ή όποία έταυτοποιήθη, διά συγκρίσεως του φάσματος υπερύθρου αυτής, με το φάσμα υπερύθρου δείγματος, παρασκευασθέντος κατά την βιβλιογραφίαν <sup>128</sup>.

Είς το διάγραμμα 9 δίδεται το φάσμα υπερύθρου του σώματος XVIIΓ, είς δέ το διάγραμμα, 13 το φάσμα υπεριώδους αυτού είς αιθανόλην.

Π α ρ α σ κ ε υ ή τ ο υ ό ξ ι κ ο υ έ σ τ έ ρ ο ς τ ο υ β ε ν ζ υ δ ρ ο ξ α μ ι κ ο υ ό ξ έ ο ς (XVIIΓ). Είς διάλυμα βενζυδροξυαμικού όξέος έντός ξηρού βενζολίου προστίθεται <sup>95</sup> άκετυλοχλωρίδιον κατά σταγόνας, υπό ψύξιν και άνακίνησιν. Μετά το πέρας τής αντίδράσεως το μίγμα καθίσταται όξινον και δι' εκχυλίσεως αυτού με αιθέρα παραλαμβάνεται το XVIIΓ, σ.τ. 120-123°, έξ ανακρυσταλλώσεως από αιθανόλην (βιβλιογρ. <sup>125</sup> 125-126°).

Π α ρ α σ κ ε υ ή Ν, Ν' - δ ι φ α ι ν υ λ ο υ ρ ί α ς. Παρασκευάζεται <sup>126</sup> διά θερμάνσεως άνιλίνης με ούριαν είς τούς 150-170°. Δι' ανακρυσταλλώσεως από αιθανόλην λαμβάνεται αυτή με σ.τ. 235°.

Π α ρ α σ κ ε υ ή γ λ υ ο ξ ί μ η ς. Είς ύδατικόν διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης προστίθεται <sup>127</sup> γλυοξάλη 30%. Το διάλυμα, μετά παραμονήν 12 ώρων είς θερμοκρασίαν 25°, άποβάλλει κρυσταλλικήν γλυοξίμη, σ.τ. 167-171°, είς απόδοσιν 45% (βιβλιογρ. <sup>144</sup> 178°).

Π α ρ α σ κ ε υ ή δ ι χ λ ω ρ ο - γ λ υ ο ξ ί μ η ς (XXVIII). ΈΗ διχλωρο-γλυοξίμη παρασκευάζεται <sup>128</sup> διά διαβιβάσεως χλωρίου είς διάλυμα γλυοξίμης είς 10% υδροχλωρικών όξυ και θερμοκρασίαν -15°. Κατά την διαβίβασιν του χλωρίου το XXVIII άποβάλλεται ως ίζημα και παραλαμβάνεται διά διηθήσεως, υπό μορφήν λευκών κρυστάλλων, σ.τ. 214-216°, είς απόδοσιν 50%. Δι' ανακρυσταλλώσεως από ύδωρ δίδει σ.τ. 218-219° (βιβλιογρ. <sup>128</sup> 221°).

Παρασκευή του δινιτριλοξειδίου του όξாலικού όξέος (XXIV). Τοῦτο παρασκευάζεται ἀναλόγως πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ Grundmann<sup>20</sup> ὑποδειχθεῖσαν μέθοδον. Αἰώρημα ἐξ 1 g κωνιοποιηθείσης διχλωρο-γλυοξίμης, εἰς 35 ml προψυχθέντος εἰς 0° χλωροφορμίου, κατεργάζεται δι' ἰσχυρᾶς ἀναταράξεως ἐπὶ 40-50 sec, μὲ 30 ml προψυχθέντος εἰς 0° διαλύματος 2N ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἐντὸς φιάλης κλειομένης στεγανῶς δι' ἐσφυρισμένου πώματος. Κατὰ τὰς διακοπὰς τῆς ἀναταράξεως ἡ φιάλη φέρεται ἐντὸς παγολούτρου, ὑπὸ ἀπομάκρυνσιν τοῦ πώματος. Τὸ μίγμα μεταφέρεται ταχέως, ἀμέσως μετὰ τὴν ἀνατάραξιν, εἰς προψυχθεῖσαν διαχωριστικὴν χοάνην. Διαχωρίζεται ἡ κατωτέρα στοιβάς τοῦ χλωροφορμίου καὶ μεταφέρεται αὕτη ταχέως εἰς τὸ πρὸς ἀντίδρασιν διάλυμα. Ἐπακολουθεῖ δευτέρα ἐκχύλισις τῆς ὕδατικῆς στοιβάδος μὲ 10 ml προψυχθέντος χλωροφορμίου, τὸ ὁποῖον προστίθεται ἐπίσης εἰς τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται κατωτέρω διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀπαιτουμένου ἐκάστοτε δινιτριλοξειδίου τοῦ όξாலικοῦ όξέος. Ἡ ἀπόδοσις εἰς δινιτριλοξείδιον δὲν ὑπολογίζεται, καθ' ὅσον τοῦτο εἶναι λίαν ἀσταθὲς εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, πολυμερίζομενον ταχέως. Ἐπίσης ὁ προσδιορισμὸς αὐτοῦ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πολυμεροῦς εἶναι λίαν δυσχερὴς καὶ ἐπικίνδυνος, καθ' ὅσον, ὡς προανεφέρθη, διαλύματα τοῦ πολυμεροῦς αὐτοῦ ἐκρήγνυνται κατὰ τὴν συμπύκνωσίν των.

Εἰς τὸ διάγραμμα 14 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος XXIV εἰς Nujol.

Παρασκευὴ τῆς 2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραυδρο-κινόξαλίνης (XXVI). Εἰς ψυχόμενον διὰ πάγου διάλυμα 0,63 g ο-φαινυλενο-διαμίνης (σ.τ. 101-102°), εἰς 15 ml χλωροφορμίου, προστίθενται ὑπὸ ἀνακίνησιν 50 ml χλωροφορμικοῦ ἐκχυλίσματος, περιέχοντος τὸ ἐξ 1,57 g διχλωρο-γλυοξίμης προσφάτως παρασκευασθὲν δινιτριλοξείδιον τοῦ όξாலικοῦ όξέος. Τὸ διάλυμα ἀφίεται ἐπὶ 12 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 0°. Κατὰ τὴν παραμονὴν ἀποβάλλεται τὸ XXVI, ὑπὸ μορφήν ἰζήματος καὶ παραλαμβάνεται διὰ διηθήσεως ἐπὶ ὑαλοθημοῦ. Τὸ ἰζήμα πλύνεται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ μὲ αἰθέρα καὶ ἐξ αὐτοῦ λαμβάνεται ὡς ἀδιάλυτον ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ 0,7 g τοῦ XXVI, σ.τ. 224-230° καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπὸ διοξάνιον, σ.τ. 244-245° (βιβλιογρ.<sup>21</sup> 238-240°, ἐξ ἀλκοόλης).

Ὑπολογ. διὰ C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> :	C 49,99,	H 4,20,	N 29,16%
Εὔρεθὲν	C 49,93,	H 4,15,	N 28,78

Εἰς τὸ διάγραμμα 15 δίδεται τὸ φάσμα ὑπεριώδους τοῦ σώματος XXVI εἰς αἰθανόλην, εἰς τὸ διάγραμμα 17 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 27 τὸ φάσμα μαζῶν αὐτοῦ.

Παρασκευὴ τοῦ 2,3-διαμινο-τολουολίου (XXX). ο-Τολουιδίνη ἀκετυλοῦται<sup>129</sup> ὑπὸ ψύξιν, δι' ἐπιδράσεως όξινοῦ ἀνυδρίτου,

πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ἀκετυλο-τολουϊδίνη, ἡ ὁποία νιτροῦται περαιτέρω, διὰ προσθήκης πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ὑπὸ ψύξιν, πρὸς μίγμα τῶν 4- καὶ 6-νιτρο-ακετυλο-τολουϊδινῶν. Τὸ μίγμα τῶν νιτρο-ακετυλο-τολουϊδινῶν ὑδρολύεται δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς τὰς ἀντιστοίχους νιτρο-τολουϊδίνας καὶ ἐξ αὐτῶν ἡ 3-νιτρο-ο-τολουϊδίνη ἀποχωρίζεται δι' ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατμῶν, ὑπὸ μορφὴν κιτρίνων βελονῶν, σ.τ. 92-94°, εἰς ἀπόδοσιν 55% (βιβλιογρ. <sup>129</sup> 95-96°). 5 g 3-νιτρο-ο-τολουϊδίνης φέρονται εἰς 100 ml ὕδατος, περιέχοντος 30 ml διαλύματος ἀμμωνίας 20% καὶ προστίθεται αἰθανόλη, μέχρι πλήρους διαλύσεως. Τὸ μίγμα αὐτὸ προστίθεται κατὰ δόσεις εἰς διάλυμα 38 g ὑδροθειώδους νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) εἰς 150 ml ὕδατος. Τὸ ἀρχικῶς πορτοκαλλέρυθρον διάλυμα τῆς νιτρο-τολουϊδίνης μετατρέπεται μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἀσθενὲς κίτρινον. Ἐκχυλίζεται τὸ διάλυμα με' αἰθέρα καὶ μετὰ τὴν ξήρανσιν τοῦ αἰθερικοῦ ἐκχυλίσματος με' ἀνυδρον θεικὸν νάτριον καὶ τὸν ἀποχρωματισμὸν αὐτοῦ με' ἐνεργὸν ἄνθρακα, λαμβάνονται δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ αἰθέρος 2 g 2,3-διαμινο-τολουολίου, με' ἀπόδοσιν 40%, σ.τ. 61-62° (βιβλιογρ. <sup>130</sup> 63-64°).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ῆ ς 2, 3 - δ ι ο ξ ι μ ι ν ο - 5 - μ ε θ υ λ ο - 1, 2, 3, 4 - τ ε τ ρ α ὑ δ ρ ο - κ ι ν ο ξ α λ ί ν η ς (XL). Διὰ τὴν ἀντίδρασιν, ἡ ὁποία διεξάγεται ὡς εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ σώματος XXVI ἀναφέρεται, χρησιμοποιοῦνται 0,5 g 2,3-διαμινο-τολουολίου (σ.τ. 61-62°) καὶ 1 g διχλωρογλυοξίμης. Ἐξ αὐτῆς λαμβάνονται 0,53 g τοῦ σώματος XL, σ.τ. 234-237° καὶ δι' ἀναχρυσταλλώσεως ἀπὸ διοξάνιον, σ.τ. 241-242° (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Ὑπολογ. διὰ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ :	C 52,42,	H 4,89,	N 27,17%
Εὑρεθὲν	C 51,88,	H 4,77,	N 27,04

Εἰς τὸ διάγραμμα 18 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος XL εἰς  $\text{Nujol}$  καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 15 τὸ φάσμα ὑπεριώδους αὐτοῦ εἰς αἰθανόλην.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ῆ ς N, N' - δ ι μ ε θ υ λ ο - ο - φ α ι ν υ λ ε ν ο - δ ι α μ ί ν η ς (XXXII). ο-Φαινυλενοδιαμίνη, διαλελυμένη εἰς ἀπόλυτον πυριδίνην, μετατρέπεται <sup>131</sup> διὰ προσθήκης π-τολουολο-σουλφοχλωριδίου, διαλελυμένου εἰς ἀπόλυτον πυριδίνην, πρὸς N,N'-δισ-τολουολο-π-σουλφονυλο-ο-φαινυλενο-διαμίνην, ἡ ὁποία ἀπομονομένη διὰ προσθήκης 15% ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος δίδει δι' ἀναχρυσταλλώσεως ἐξ αἰθανόλης, σ.τ. 203°. Ἡ διαμίνη αὕτη εἰς διάλυμα 4N ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου μεθυλιούται δι' ἐπιδράσεως θεικοῦ διμεθυλίου πρὸς N,N'-διμεθυλο-N,N'-δισ-τολουολο-π-σουλφονυλο-ο-φαινυλενο-διαμίνην, σ.τ. 177-178° (ἐξ ἀλκοόλης). Αὕτη θερμαίνεται με' πυκνὸν θεικὸν ὀξύ, ἐξουδετεροῦται ὑπὸ ψύξιν με' 10 N ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου, ὅποτε λαμβάνεται N,N'-διμεθυλο-ο-φαινυλενο-διαμίνην, ἡ ὁποία ἐκχυλίζεται με' αἰθέρα καὶ κατόπιν ἀπομακρύνσεως αὐτοῦ ἀποστάζεται εἰς θερμοκρασίαν 93°, ὑπὸ πίεσιν 2 mm Hg. Ἡ οὕτω λαμβανομένη

άμινη έχει σ.τ. 30,5-31° (βιβλιογρ. <sup>131</sup> 30,5-31°).

Παρασκευή τῆς 2,3-διοξιμινο-1,4-διμεθυλο-1,2,3,4-τετραϋδρο-κινόξαλίνης (XLII). Ἡ ἔνωσις αὕτη παρασκευάζεται ἀναλόγως πρὸς τὸ σῶμα XXVI. Διὰ χρησιμοποίησεως 1 g N,N'-διμεθυλο-ο-φαινυλενο-διαμίνης καὶ 2 g διχλωρο-γλυοξίμης λαμβάνεται, μετὰ πλύσιν δι' αἰθέρος, 1 g τοῦ XLII, σ.τ. 155-157° καὶ διὰ διαδοχικῶν ἀνακρυσταλλώσεων ἀπὸ διοξάνιον καὶ αἰθέρα, σ.τ. 158-159° (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Ὑπολογ. διὰ C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> :	C 54,54,	H 5,49,	N 25,44%
Εὐρεθὲν	C 54,41,	H 5,23,	N 25,58

Εἰς τὸ διάγραμμα 20 δίδεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου τοῦ σώματος XLII εἰς Nujol καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 15 τὸ φάσμα ὑπεριώδους αὐτοῦ εἰς αἰθανόλην.

Παρασκευή τοῦ 1,2-διαμινο-ναφθαλινίου (XXXI). β-Ναφθυλαμίνη, διαλυθεῖσα εἰς 80% αἰθανόλην, συζεύγνυται <sup>132</sup> μετὰ διαζωτωθεῖσαν ἀνιλίνην, πρὸς α-φαινυλαζω-β-ναφθυλαμίνην, ἡ ὁποία διὰ προσθήκης ὀξεικοῦ ὀξέος ἀποβάλλεται κατὰ τὴν ψύξιν καὶ παραλαμβάνεται διὰ διηθήσεως. Τὸ προκύπτον χρῶμα, δι' ἀναγωγῆς μετὰ ψευδάργυρον καὶ ὀξικόνην ὀξύ, δίδει δι' ἀποχύσεως εἰς ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ τὸ θεικὸν ἄλας τοῦ 1,2-διαμινο-ναφθαλινίου. Ἐκ τοῦ ἄλατος αὐτοῦ, διὰ κατεργασίας μετὰ διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἀπελευθεροῦται ἡ διαμίνη XXXI, ἡ ὁποία παραλαμβάνεται μετὰ αἰθέρα, ἀποχρωματίζεται μετὰ ἐνεργὸν ἄνθρακα καὶ δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ αἰθέρος δίδει εἰς ἀπόδοσιν 75% τὸ XXXI, σ.τ. 95-96° (βιβλιογρ. <sup>145</sup> 96°).

Παρασκευή τῆς 5,6-βενζο-2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραϋδρο-κινόξαλίνης (XLI). Καὶ ἡ ἔνωσις αὕτη παρασκευάζεται ἀναλόγως πρὸς τὰς προαναφερθεῖσας κινόξαλίνας. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται 0,7 g 1,2-διαμινο-ναφθαλινίου σ.τ. (95-96°) καὶ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης καὶ λαμβάνονται, μετὰ τὴν πλύσιν δι' αἰθέρος, 1,35 g τοῦ XLI, σ.τ. 179-182° καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ διοξάνιου, σ.τ. 212-214° (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Ὑπολογ. διὰ C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> :	C 59,50,	H 4,16,	N 23,13%
Εὐρεθὲν	C 59,20	H 4,27,	N 22,66

Εἰς τὸ διάγραμμα 15 δίδεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως ὑπεριώδους τοῦ σώματος XLI εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 19 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol.

Παρασκευή ο-ἀμινο-φαινόλης (XXXIII). Φαινόλη νιτροῦται <sup>133</sup> δι' ἐπιδράσεως μίγματος ἐξ ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος 35% καὶ νιτρικοῦ νατρίου, ὑπὸ ψύξιν. Τὸ ἐκ τῆς νιτρώσεως μίγμα, ἀποτελούμενον ἐξ ο- καὶ π-νιτροφαινόλης, ἐξουδετεροῦται μετὰ διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ ἀποσάζεται μεθ' ὕδρατμῶν, πρὸς παραλαβὴν τῆς ο-νιτροφαινόλης,

σ.τ. 45-46<sup>0</sup>. Ἡ ο-νιτροφαινόλη διαλύεται εἰς 10% ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου καὶ δι' ἐπιδράσεως ὑδροθειώδους νατρίου ἀνάγεται <sup>134</sup> πρὸς ο-ἀμινο-φαινόλην, σ.τ. 170-172<sup>0</sup> (βιβλιογρ. <sup>134</sup> 174<sup>0</sup>).

Παρασκευῆ τῆς 2,3-διοξιμινο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνης-1,4 (XXXIX). Εἰς ψυχόμενον διὰ πάγου διάλυμα 0,5 g ο-ἀμινο-φαινόλης (σ.τ. 170-172<sup>0</sup>), εἰς 20 ml αἰθέρος, προστίθεται ὑπὸ ἀνακίνησιν 50 ml χλωροφορμικοῦ ἐκχυλίσματος, περιέχοντος τὸ ἐξ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης προσφάτως παρασκευασθὲν δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξάλικοῦ ὀξέος. Τὸ μῆγμα παραμένει ὑπὸ ψῦξιν 0<sup>0</sup> ἐπὶ 12 ὥρας. Τὸ κατὰ τὴν παραμονὴν ἀποβαλλόμενον ἴζημα διηθεῖται ἐπὶ ὑαλοθημοῦ, πλύνεται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ μὲ αἰθέρα καὶ λαμβάνεται ὡς ἀδιάλυτον ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ 0,51 g τοῦ XXXIX, σ.τ. 250-254<sup>0</sup> καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ἀκετόνης, σ.τ. 266-267<sup>0</sup> (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Ὑπολογ. διὰ C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> :	C 49,74,	H 3,65,	N 21,76
Εὔρεθὲν	C 49,64,	H 3,52,	N 22,17

Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως ὑπεριώδους τοῦ σώματος XXXIX εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 21 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol.

Παρασκευῆ τοῦ 3-ἀμινο-4-υδροξυ-τολουολίου (XXXIV). π-Κρεσόλη (σ.τ. 36<sup>0</sup>) διαλύεται εἰς βενζόλιον καὶ νιτροῦται <sup>135</sup> δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, πρὸς μῆγμα νιτροπαραγώγων, ἐκ τοῦ ὀποίου ἢ ο-νιτρο-π-κρεσόλη παραλαμβάνεται δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδα-τιμῶν τῆς βενζολικῆς στοιβάδος, εἰς ἀπόδοσιν 80%, μὲ σ.τ. 32-36<sup>0</sup>, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ αἰθανόλης. Ἡ νιτροκρεσόλη, διὰ προσθήκης ὑδροθειώδους νατρίου, εἰς ἀμμωνιακὸν διάλυμα αὐτῆς, ἀνάγεται <sup>136</sup> περαιτέρω πρὸς τὸ 3-ἀμινο-4-υδροξυ-τολουόλιον, σ.τ. 133-134<sup>0</sup>, εἰς ἀπόδοσιν 80% (βιβλιογρ. <sup>136</sup> 134-135<sup>0</sup>).

Παρασκευῆ τῆς 2,3-διοξιμινο-6-μεθυλο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνης-1,4 (XLIII). Ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται ὡς εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ σώματος XXXIX ἀναφέρεται. Διὰ χρησιμοποιήσεως 0,5 g 3-ἀμινο-4-υδροξυ-τολουολίου (σ.τ. 133-134<sup>0</sup>) καὶ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης, μετὰ τὴν πλύσιν τοῦ ἀποβληθέντος ἰζήματος μὲ αἰθέρα, λαμβάνονται 0,43 g τοῦ XLIII, σ.τ. 273-275<sup>0</sup> καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ διοξάνιου, σ.τ. 286-287<sup>0</sup> (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Ὑπολογ. διὰ C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> :	C 52,17,	H 4,38,	N 20,28%
Εὔρεθὲν	C 51,95,	H 4,34,	N 20,12

Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως ὑπεριώδους τοῦ σώματος XLIII εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 22 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol.



Παρασκευή τοῦ 3-ὕδροξυ-4-αμινο-τολουολίου (ἢ ο-ἀμινο-μ-κρεσόλης) (XXXV). μ-Κρεσόλη διαλύεται εἰς δξικόν δξὺν καὶ νιτροῦται<sup>137</sup> δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Τὸ μίγμα τῶν προκυπτόντων ο- καὶ π-νιτρο-μ-κρεσολῶν κρυσταλλοῦται δι' ἀραιώσεως τοῦ μίγματος μὲ ὕδωρ καὶ ἡ ο-νιτρο-μ-κρεσόλη παραλαμβάνεται δι' ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατμῶν ὑπὸ μορφὴν κιτρίνων κρυστάλλων, σ.τ. 54-55°. 2,5 g τῆς ο-νιτρο-μ-κρεσόλης διαλύονται εἰς 50 ml ὕδατος καὶ προστίθεται αἰθανόλη μέχρι διαλύσεως. Εἰς τὸ διάλυμα προστίθενται 15 ml ἀμμωνίας 20% καὶ τοῦτο προστίθεται ἐν συνεχείᾳ κατὰ δόσεις, εἰς διάλυμα 20 g ὑδροθειώδους νατρίου εἰς 75 ml ὕδατος. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀναγωγῆς, ἐκχυλίζεται τὸ διάλυμα μὲ αἰθέρα, ξηραίνεται τὸ αἰθερικὸν ἐκχύλισμα μὲ ἄνυδρον θεικὸν νάτριον καὶ δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ αἰθέρος λαμβάνονται 1,4 g ο-ἀμινο-μ-κρεσόλης, σ.τ. 156-157°, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ βενζολίου. Ἀπόδοσις 70% (βιβλιογρ.<sup>146</sup> 157-159°).

Παρασκευὴ τῆς 2,3-διοξιμινο-7-μεθυλο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξιαζίνης-1,4 (XLIV). Αὕτη παρασκευάζεται ἐπίσης ἀναλόγως πρὸς τὸ σῶμα XXXIX, ὡς προηγουμένως ἀναφέρεται. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται 0,35 g ο-ἀμινο-μ-κρεσόλης (σ.τ. 156-157°) καὶ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης, λαμβάνονται δὲ μετὰ τὴν πλύσιν δι' αἰθέρος τοῦ ἀποβαλλομένου ἰζήματος, 0,47 g τοῦ XLIV, σ.τ. 266-269° καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ἀκετόνης, σ.τ. 275-276° (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Ὑπολογ. διὰ $C_9H_9N_3O_3$ :	C 52,17,	Π 4,38,	N 20,28%
Εὑρεθὲν	C 51,90,	H 4,26,	N 20,22

Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως ὑπεριώδους τοῦ σώματος XLIV εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 23 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol.

Παρασκευὴ τοῦ 1-ἀμινο-2-υδροξυ-ναφθαλινίου (XXXVI). Διαζωτωθεῖσα<sup>139</sup> ἀνιλίνη συζεύγνυται<sup>139</sup> ὑπὸ ψῦξιν, εἰς ἀлкаλικὸν περιβάλλον, μὲ β-ναφθόλην, πρὸς φαινυλαζω-β-ναφθόλην, σ.τ. 128-130°, ἡ ὁποία ἐν συνεχείᾳ ἀνάγεται μὲ χλωριοῦχον κασσίτερον καὶ ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ, πρὸς τὸ ὑδροχλωρικὸν ἅλας τῆς 1-ἀμινο-2-ναφθόλης. Ἡ ἐλευθέρᾳ ἀμίνη λαμβάνεται διὰ διαλύσεως τοῦ ἁλατος εἰς διάλυμα ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ ἐκχυλίσεως μὲ αἰθέρα, σ.τ. 163-168° (βιβλιογρ.<sup>140</sup> 175°).

Παρασκευὴ τῆς 5,6-βενζο-2,3-διοξιμινο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξιαζίνης-1,4 (XLV). Αὕτη παρασκευάζεται ἐπίσης συμφώνως πρὸς τὴν μέθοδον παρασκευῆς τοῦ σώματος XXXIX. Διὰ χρησιμοποίησεως 0,65 g 1-ἀμινο-2-υδροξυ-ναφθαλινίου (σ.τ. 163-168°) καὶ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης, μετὰ τὴν πλύσιν τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως

άποβαλλομένου ιζήματος με αιθέρα, λαμβάνονται 0,48 g του XLV, σ.τ. 230-239<sup>ο</sup> και δι' ανακρυσταλλώσεως από διοξάνιον, σ.τ. 254-255<sup>ο</sup> (υπό άποσύνθεσιν).

Υπολογ. δια C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> :	C 59,26,	H 3,73,	N 17,28%
Εύρεθέν	C 58,95,	H 3,70,	N 17,46

Είς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ὑπεριώδους τοῦ σώματος XLV εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 24 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ ο - ἄ μ ι ν ο - π - χ λ ω ρ ο - φ α ι ν ὄ λ η ς (XXXVII). Δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ π-χλωρο-φαινόλης, σ.τ. 39-41<sup>ο</sup>, λαμβάνεται <sup>141</sup> ἡ 2-νιτρο-4-χλωρο-φαινόλη, σ.τ. 83-85<sup>ο</sup>. Αὕτη διαλύεται εἰς ὕδωρ διὰ προσθήκης ἀμμωνίας 20% καὶ ἀνάγεται περαιτέρω, ὑπὸ διαλύματος ὕδροθειώδους νατρίου, πρὸς ο-ἀμινο-π-χλωρο-φαινόλην, σ.τ. 137-138<sup>ο</sup> (βιβλιογρ. <sup>147</sup> 137,5-138,5<sup>ο</sup>).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ῆ ς 2, 3 - δ ι ο ξ ι μ ι ν ο - 6 - χ λ ω ρ ο - 2, 3, 4 - τ ρ ι υ δ ρ ο - β ε ν ζ ο ξ α ζ ι ν ῆ ς - 1, 4 (XLVI). Πρὸς παρασκευὴν αὐτῆς ἐφαρμόζεται ἡ ἀναφερθεῖσα ἀνωτέρω μέθοδος παρασκευῆς τοῦ σώματος XXXIX. Ἐκ 0,5 g ο-ἀμινο-π-χλωρο-φαινόλης, σ.τ. 137-138<sup>ο</sup> καὶ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης λαμβάνονται, μετὰ τὴν πλύσιν τοῦ ἀποβληθέντος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ιζήματος μετὰ αιθέρα, 0,63 g τοῦ XLVI, σ.τ. 252-259<sup>ο</sup> καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπὸ διοξάνιον, σ.τ. 279-280<sup>ο</sup> (υπό άποσύνθεσιν).

Υπολογ. δια C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> :	C 42,21,	H 2,66,	N 18,46%
Εύρεθέν	C 42,46,	H 2,83,	N 18,19

Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ὑπεριώδους τοῦ σώματος XLVI εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 25 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς Nujol.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ ο - μ ε θ υ λ α μ ι ν ο - φ α ι ν ὄ λ η ς (XXXVIII). Διὰ θερμάνσεως <sup>142</sup> ο-ἀμινο-φαινόλης μετὰ οὐρίαν καὶ ὕδροχλωρικὸν ὀξὺ λαμβάνεται βενζοξαζολόνη, σ.τ. 138-139<sup>ο</sup>, εἰς ἀπόδοσιν 75%. Ἡ βενζοξαζολόνη, διὰ μεθυλίωσης μετὰθεικὸν διμεθύλιον, εἰς διάλυμα ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, μετατρέπεται <sup>122</sup> πρὸς τὴν 3-μεθυλο-1,3-βενζοξαζολόνην-2, σ.τ. 85-86<sup>ο</sup>, ἡ ὁποία περαιτέρω διὰ θερμάνσεως μετὰ διάλυμα ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου δίδει τὴν ο-μεθυλαμινο-φαινόλην, σ.τ. 88-92<sup>ο</sup>, εἰς ἀπόδοσιν 30% (βιβλιογρ. <sup>122</sup> 92-95<sup>ο</sup>).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ῆ ς 2, 3 - δ ι ο ξ ι μ ι ν ο - 4 - μ ε θ υ λ ο - 2, 3, 4 - τ ρ ι υ δ ρ ο - β ε ν ζ ο ξ α ζ ι ν ῆ ς - 1, 4 (XLVII). Αὕτη παρασκευάζεται ἐπίσης κατὰ τὴν γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς, τὴν ἀναφερομένην εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ σώματος XXXIX. Κατ' αὐτὴν, διὰ χρησιμοποίησεως 0,7 g ο-μεθυλαμινο-φαινόλης, σ.τ. 88-92<sup>ο</sup> καὶ 1 g διχλωρο-γλυοξίμης, λαμβάνεται, μετὰ τὴν πλύσιν δι' αἰθέρος, τοῦ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως ἀποβαλλο-

μένου ιζήματος, 0,7 g του XLVII, σ.τ. 173-179<sup>ο</sup> καὶ δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ἀκετόνης, σ.τ. 193-194<sup>ο</sup> (ὑπὸ ἀποσύνθεσιν).

Υπολογ. διὰ $C_9H_9N_3O_3$ :	C 52,17,	H 4,38,	N 20,28%
Εὐρεθὲν	C 51,66,	H 4,28,	N 20,20

Εἰς τὸ διάγραμμα 16 δίδεται τὸ φάσμα ὑπεριώδους τοῦ σώματος XLVII εἰς αἰθανόλην καὶ εἰς τὸ διάγραμμα 26 τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς  $Nu_{101}$ .

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ο ὦ φ θ α λ α λ δ ε ὕ δ ι κ ο ὦ ὀ ξ έ ο ς (LXIV). Κεκορεσμένον διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου προστίθεται <sup>102</sup> ἐν θερμῷ κατὰ σταγόνας, ἐντὸς διαλύματος ναφθαλινίου, εἰς 0,5N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου. Ἐκ τῆς ὀξειδώσεως προκύπτει φθαλαλδεϋδικὸν δξύ, τὸ ὁποῖον μετατρέπεται εἰς τὴν διὰ προσθήκης ἔνωσιν αὐτοῦ με ὄξινον θειῶδες νάτριον, ἀπελευθεροῦται ἐν συνεχείᾳ διὰ προσθήκης ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ παραλαμβάνεται τελικῶς δι' ἐκχυλίσεως με βενζόλιον εἰς ἀπόδοσιν 40%, σ.τ. 96-96,5<sup>ο</sup>, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐξ ὕδατος (βιβλιογρ. <sup>102</sup> 96-96<sup>ο</sup>,5).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ῆ ς φ θ α λ α λ δ ε ὕ δ ο ξ ί μ η ς (LXIII). Ἄραιον διάλυμα φθαλαλδεϋδικοῦ ὀξέος ἀναμιγνύεται <sup>101</sup> με ἄραιον διάλυμα ὕδροχλωρικῆς ὕδροξυλαμίνης. Κατὰ τὴν παραμονὴν τοῦ μίγματος ἐπὶ 12 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 25<sup>ο</sup>, ἀποβάλλεται τὸ LXIII, εἰς ἀπόδοσιν 70%, ὑπὸ μορφὴν λευκῶν κρυστάλλων, σ.τ. 113-116<sup>ο</sup> (βιβλιογρ. <sup>101</sup> 100-120<sup>ο</sup>, ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς ταχύτητος τῆς θερμάνσεως. Τὸ σῶμα τοῦτο θερμαίνόμενον περαιτέρω, μετατρέπεται ὑπὸ ἐπαναστερεοποίησης εἰς φθαλιμίδιον, σ.τ. 230<sup>ο</sup>).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ο ὦ N - ὕ δ ρ ο ξ υ - φ θ α λ ι μ ι δ ί ο υ (LXVII). Πυκνὸν ὕδατικὸν διάλυμα φθαλικοῦ ἀνυδρίτου, ὕδροχλωρικῆς ὕδροξυλαμίνης καὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου θερμαίνεται <sup>104</sup> ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς 60<sup>ο</sup>. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως λαμβάνεται τὸ LXVII εἰς ἀπόδοσιν 70%, ὑπὸ μορφὴν ἀχρόων βελονῶν, σ.τ. 220-226<sup>ο</sup> (βιβλιογρ. <sup>111</sup> 235-237<sup>ο</sup>).

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ φ θ α λ ο ξ ί μ η ς (LXI). Αἰώρημα κονιοποιηθείσης φθαλαλδεϋδοξίμης εἰς μεθυλενοχλωρίδιον ὀξειδοῦται <sup>111</sup> πρὸς φθαλοξίμην, με N-βρωμοσουκινιμίδιον <sup>120</sup>, ὑπὸ ψῦξιν, παρουσίᾳ πυριδίνης. Τὸ LXI ἀποβάλλεται διὰ προσθήκης ὕδατος, εἰς ἀπόδοσιν 45%, ὑπὸ μορφὴν λευκῶν κρυστάλλων, σ.τ. 225-232<sup>ο</sup>. Ἐὰν τὸ σῶμα τεθῇ ἀπ' εὐθείας εἰς λουτρόν θερμοκρασίας 175<sup>ο</sup>, παρατηρεῖται ἀμέσως τῆξις καὶ ἐπαναστερεοποίησις αὐτοῦ, ὑπὸ νέαν τῆξιν εἰς τὴν θερμοκρασίαν 225-232<sup>ο</sup> (βιβλιογρ. <sup>111</sup> 175<sup>ο</sup> καὶ 222-232<sup>ο</sup>).

Ἐ π ἰ δ ρ α σ ι ς ὕ δ ρ ο χ λ ω ρ ι κ ο ὦ ὀ ξ έ ο ς ἐ π ἰ φ θ α λ α λ δ ε ὕ δ ο ξ ί μ η ς. Διὰ διαλύσεως 1 g φθαλαλδεϋδοξίμης εἰς 25 ml 8,3N ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ παραμονῆς τοῦ διαλύματος εἰς θερμοκρασίαν 25<sup>ο</sup>, ἀποβάλλεται ταχέως 0,4 g ἀνυδρο-φθαλαλδεϋδοξίμη (LXV), σ.τ. 184-185<sup>ο</sup>, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἀπὸ βενζόλιον.

Υπολογ. διὰ $C_8H_5NO_2$ :	C 65,30,	H 3,43%
Εὐρεθὲν	C 65,55,	H 3,53

Ἡ ταυτοποίησις τοῦ LXV ἐγένετο διὰ συγκρίσεως τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ, μὲ τὸ φάσμα ὑπερύθρου τῆς ἀνυδρο-φθαλαλδεύδοξιμης, παρασκευασθείσης κατὰ τὴν βιβλιογραφίαν<sup>103</sup>.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ ἄ ν υ δ ρ ο - φ θ α λ α λ δ ε ὑ δ ο ξ ῖ μ η ς (LXV). Εἰς διάλυμα φθαλαλδεύδοξοῦ ὀξέος εἰς αἰθανόλην, προστίθεται<sup>103</sup> ὕδροχλωρική ὕδροξυλαμίνη. Κατὰ τὴν παραμονὴν ἀποβάλλεται τὸ LXV, εἰς ἀπόδοσιν 55%, σ.τ. 185-186<sup>0</sup>, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ βενζολίου (βιβλιογρ.<sup>103</sup> 185-186<sup>0</sup> καὶ διὰ περαιτέρω ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας, ὑπὸ ἐπαναστερεοποίησιν, νέα τήξις εἰς 222-225<sup>0</sup>).

Π ρ ο σ π ᾶ θ ε ι α ι π α ρ α σ κ ε υ ῆ ς φ θ α λ ο ξ ῖ μ η ς (LXI) μ ἔ σ ω τ ο ὦ ο - κ α ρ β ο ξ υ - β ε ν ζ υ δ ρ ο ξ α μ ο ὕ λ ο - χ λ ω ρ ι δ ῖ ο υ (LXII) καὶ τοῦ ο - κ α ρ β ο ξ υ - β ε ν ζ ο ν ι τ ρ ι λ ο ξ ε ι δ ῖ ο υ (LX). Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς ἐπιδιώκεται ἡ παρασκευὴ τοῦ ο-καρβοξυβενζυδροξαμουλο - χλωριδίου (LXII), δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ τῆς φθαλαλδεύδοξιμης (LXIII) καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ παρασκευὴ τοῦ ο-καρβοξυβενζονιτριλοξειδίου (LX), δι' ἀποσπάσεως ὕδροχλωρίου ἐκ τοῦ LXII μὲ τριαιθυλαμίνην ἢ ἀραιὸν διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἢ κατ' ἄλλην μέθοδον ἢ ἀπ' εὐθείας μετατροπῆ τοῦ LX πρὸς φθαλοξίμην (LXI), εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Ἐκ τῶν ἐφαρμοζομένων μεθόδων, εἰς τὴν πρώτην ἐπιδιώκεται ἡ ἀπομόνωσις τοῦ LXI, διὰ κατεργασίας τοῦ ἐκ τῆς παρατεταμένης χλωριώσεως προκύπτοντος μίγματος μὲ τριαιθυλαμίνην. Εἰς τὴν δευτέραν μέθοδον παραλαμβάνεται τὸ μετὰ τὴν περιορισμένην διαβίβασιν χλωρίου παραμένον αἰώρημα καὶ κατεργάζεται ἀμέσως μὲ τριαιθυλαμίνην ἢ ἀνθρακικὸν νάτριον. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς παρατεταμένης χλωριώσεως ἐγένετο ἐπίσης ἀπομάκρυνσις τοῦ διαλύτου ὑπὸ κενόν, πρὸς μελέτην τοῦ παραμένουτος ὑπολείμματος. Αἱ ἀντιδράσεις διεξάγονται ὡς ἀκολούθως:

Εἰς ψυχόμενον διὰ πάγου αἰώρημα 0,5 g τοῦ LXIII εἰς 20 ml τετραχλωράνθρακος, διαβιβάζεται χλώριον ἐπὶ 25 min. Ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τοῦ χλωρίου ὑπὸ κενόν καὶ προστίθεται διάλυμα τριαιθυλαμίνης 20% εἰς περίσσειαν. Τὸ μίγμα παραμένει ἐπὶ 12 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 20-25<sup>0</sup>, ὅποτε ἀποβάλλεται 0,21 g στερεοῦ σώματος, σ.τ. 173-179<sup>0</sup>. Τὸ ἀλμόλοιπον ὀξινίζεται διὰ προσθήκης ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀπὸ μὲν τὴν ὕδατικὴν στοιβάδα αὐτοῦ ἀπομονοῦται, κατὰ τὴν συμπύκνωσιν αὐτῆς, ὕδροχλωρική τριαιθυλαμίνη, ἀπὸ δὲ τὴν ὀργανικὴν στοιβάδα, μετὰ τὴν ξήρανσιν μὲ ἀνυδρὸν θεικὸν νάτριον καὶ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ διαλύτου, 0,5 g στερεοῦ σώματος, σ.τ. 174-178<sup>0</sup>, ὁμοίου μὲ τὸ προηγουμένως ληφθέν, ὡς ἐδείχθη διὰ συγκρίσεως τῶν φασμάτων ὑπερύθρου αὐτῶν. Τὸ σῶμα αὐτὸ ἀνακρυσταλλωθὲν ἀπὸ μεθανόλην ἔδωκε σ.τ. 191-193<sup>0</sup>. Τὸ μοριακὸν βᾶρος αὐτοῦ, προσδιορισθὲν κατὰ τὴν μέθοδον Rast, εὔρεθη 165 (μέσος ὄρος τριῶν μετρήσεων). Ἀνίχνευσις χλωρίου ἐπ' αὐτοῦ ἦτο ἀρνητικὴ. Διὰ τὸ σῶμα γίνεται δεκτός, ὡς πι-

θανός, ο τύπος του N-όξειδίου της άνυδρο-φθαλαλδευδοξίμης (LXVI).

Υπολογ. διά $C_8H_5NO_3$ :	C 58,90,	H 3,09,	N 8,59%
Εύρεθέν	C 58,73,	H 3,07,	N 8,60

Είς το διάγραμμα 28 δίδεται το φάσμα υπέρυθρου του σώματος εις Nujol.

Κατά την δευτέραν μέθοδον ή χλωρίωσις του σώματος LXIII διεξάγεται, ως ανωτέρω, επί 5 min, μετά το πέρας δέ ταύτης, παραμένει αιώρημα εντός του διαλύματος της αντιδράσεως, εμφανίζον διάφορον ύφήν, έναντι του αρχικοῦ αιώρηματος του LXIII. Παραλαμβάνεται το αιώρημα διά ταχείας διηθήσεως με υαλοθημόν πορσελάνης υπό ψύξιν και κατεργάζεται άμέσως υπό ψύξιν, μέρος αυτού μὲν με διάλυμα τριαιθυλαμίνης 20%, το δὲ υπόλοιπον με διάλυμα άνθρακικοῦ νατρίου 5%, παρουσία τετραϋδροφουρανίου, ως διαλύτου. Το μίγμα της τριαιθυλαμίνης, μετά παραμονήν 14 ὥρων εις θερμοκρασίαν 20-25°, καθίσταται ὄξινον (pH 2) διά προσθήκης ὕδροχλωρικοῦ ὄξεος. Ἀπὸ τὴν ὕδατικὴν στοιβάδα αὐτοῦ, δι' ἐκχυλίσεως με αἰθέρα και μετά ξήρανσιν με άνυδρον θεικὸν νάτριον, λαμβάνεται σχεδὸν ποσοτικῶς φθαλικὸν ὄξύ, διά συμπυκνώσεως δὲ του ἄλμολοιπού, ὕδροχλωρικὴ τριαιθυλαμίνη. Ἀπὸ τὴν ὀργανικὴν στοιβάδα ἀπομονοῦται, διά συμπυκνώσεως, μικρὰ ποσότης ὕδροχλωρικῆς τριαιθυλαμίνης. Το περιέχον το άνθρακικὸν νάτριον μίγμα, μετά παραμονήν 2 ὥρων εις θερμοκρασίαν 20-25°, ὄξινίζεται και ἐκχυλίζεται, ως ανωτέρω, με αἰθέρα. Ἐξ αὐτοῦ ἀπομονοῦται ἐπίσης φθαλικὸν ὄξύ. Ἡ ταυτοποίησις τῶν σωμάτων αὐτῶν ἐγένετο συγκριτικῶς, διά τῶν φασμάτων υπέρυθρου αὐτῶν.

Διά τὴν μελέτην του σχηματιζομένου σώματος κατά τὴν παρατεταμένην χλωρίωσιν του LXIII, χρησιμοποιεῖται ως διαλύτης χλωροφόρμιον, ή δὲ χλωρίωσις παρατείνεται ἐπὶ 30 min, μέχρι πλήρους ἐξαφανίσεως του αιώρηματος. Μετά τὴν ἀπομάκρυνσιν του διαλύτου υπό κενόν, παραμένει ἐλαιῶδες προϊόν, το ὕποϊον κατά τὴν παραμονήν, ἣ διά προσθήκης σταγόνων αἰθέρος, μετατρέπεται πρὸς στερεὸν σῶμα, σ.τ. 160-172° και δι' ἀναχρυσταλλώσεως ἀπὸ μεθανόλην, σ.τ. 191-193°.

Ἐκ της συγκρίσεως του φάσματος υπέρυθρου αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι πρόκειται περὶ του σώματος LXVI. Μέρος αὐτοῦ διαλύεται εις ἀκετόνην και κατεργάζεται με διάλυμα άνθρακικοῦ νατρίου 5%. Μετά παραμονήν του διαλύματος αὐτοῦ ἐπὶ 1 ὥραν εις θερμοκρασίαν 20-25°, ἀπομακρύνεται ή ἀκετόνη, ὄξινίζεται το υπόλοιπον (pH 1) και δι' ἐκχυλίσεως με αἰθέρα ἀπομονοῦται ἐξ αὐτοῦ ποσοτικῶς φθαλαλδευδικὸν ὄξύ. Ἐτερον μέρος του LXVI διαλύεται εις ὕδροξείδιον του νατρίου 2%. Μετά παραμονήν του διαλύματος ἐπὶ 14 ὥρας εις θερμοκρασίαν 20-25°, ἀπομονοῦται ἐξ αὐτοῦ, ως ανωτέρω, φθαλαλδευδικὸν ὄξύ.

Προσπάθειαι παρασκευῆς φθαλοξίμης (LXI) δι' ὄξειδῶσεως της φθαλαλδευδοξίμης (LXIII) με ὑπο-

βρωμιωδες νάτριον. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἐπιδιώκεται ἡ παρασκευὴ τῆς φθαλοξίμης (LXI), δι' ὀξειδώσεως τοῦ LXIII μὲ ὑποβρωμιωδες νάτριον, πρὸς ο-καρβοξυ-βενζονιτριλοξειδίου (LX) καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ μετατροπὴ αὐτοῦ πρὸς φθαλοξίμην. Κατὰ τὰς προσπαθείας αὐτάς, ἀρχικῶς ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται ὑπὸ δραστηκᾶς συνθήκας, ἤτοι παρατεταμένους χρόνους ἀντιδράσεως καὶ ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Εἰς τὰς ἐπακολουθησάσας ὅμως ἐπαναλήψεις τῆς ἀντιδράσεως, ἐγένετο βαθμιαίως περιορισμὸς τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως καὶ ἀντικατάστασις μερικῆ ἢ ὀλικῆ τοῦ 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, μὲ διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου 5%. Οὕτω:

Προψυχθὲν διάλυμα 3,9 g τοῦ LXIII εἰς 48 ml 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, προστίθεται κατὰ σταγόνας, εἰς διάστημα 40 min, ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδουσι καὶ ψῦξιν διὰ πάγου, εἰς προσφάτως παρασκευασθὲν διάλυμα 3,9 g βρωμίου, εἰς 120 ml 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς προσθήκης, ἡ ἀνάδουσις συνεχίζεται ὑπὸ ψῦξιν ἐπὶ 1 ὥραν. Ὄξεινίζεται τὸ μίγμα (pH 1) δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα. Μετὰ τὴν ξήρανσιν μὲ ἀνυδρον θεικὸν νάτριον καὶ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος, λαμβάνεται ποσοτικῶς φθαλιμίδιον, ταυτοποιηθὲν διὰ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ, διὰ συγκρίσεως μὲ τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐθεντικοῦ δείγματος φθαλιμιδίου.

Εἰς ἐπανάληψιν τῆς ἀντιδράσεως, περιορίζεται ὁ συνολικὸς χρόνος ἀντιδράσεως εἰς 80 min. Ἐκ τοῦ προκύπτοντος μίγματος, δι' ὀξίνισεως αὐτοῦ καὶ ἐκχυλίσεως μὲ αἰθέρα, ἀπομονοῦται, ὡς ἀποκλειστικὸν προϊόν, φθαλικὸν ὀξύ.

Ἡ ἀντίδρασις ἐπαναλαμβάνεται μὲ χρόνον ἀντιδράσεως 5 min, ὑπὸ ψῦξιν εἰς  $-15^{\circ}$ . Ἀμέσως μετὰ τὸ πέρασ αὐτῆς ἐπακολουθεῖ ὀξίνισις τοῦ μίγματος μὲ ὕδροχλωρικὸν ὀξύ (pH 1) καὶ ἐκχύλισις μὲ αἰθέρα. Εἰς τὸ αἰθερικὸν ἐκχύλισμα προστίθεται ἀνιλίνη, προκειμένου νὰ πιστοποιηθῇ ἡ παρουσία τῆς νιτριλοξειδικῆς ὁμάδος. Τὸ μίγμα ἀντιδράσεως παραμένει εἰς  $0^{\circ}$  ἐπὶ 6 ὥρας. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνεται, ἀντὶ τοῦ ἀναμενομένου σώματος, μίγμα φθαλικοῦ ὀξέος καὶ 3-ἀνιλινο-φθαλιδίου (LXX), σ.τ. 171-175<sup>ο</sup>, δι' ἀνακρυσταλλώσεως ἐκ μίγματος χλωροφορμίου - μεθανόλης. Ἡ ταυτοποίησις τοῦ σώματος LXX γίνεται, μὲ βάσιν τὰ δεδομένα τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως καὶ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου αὐτοῦ.

Ὑπολογ. διὰ $C_{14}H_{11}NO_2$ :	C 74,73,	H 4,93,	N 6,23%
Εὔρεθὲν	C 74,55,	H 4,65,	N 6,28

Πρὸς ἐφαρμογὴν ἠπιωτέρων συνθηκῶν, ἐπαναλαμβάνεται ἡ ἀντίδρασις, μὲ διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου 5%, ἀντὶ 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, τὸσον διὰ τὴν διάλυσιν τοῦ LXIII, ὅσον καὶ διὰ τὸ διάλυμα τοῦ βρωμίου. Ὁ χρόνος ἀντιδράσεως παρατείνεται εἰς 25 min. Μετὰ τὴν ὀξίνισιν τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως καὶ τὴν ἐκχύλισιν αὐτοῦ μὲ αἰθέρα, παραλαμβάνεται ποσοτικῶς

ἀναλλοίωτος ἡ φθαλαλδεϋδοξίμη LXIII, ὁμοῦ μὲ μικρὰν ποσότητα φθαλικοῦ ὀξέος.

Τέλος διάλυμα τοῦ LXIII εἰς ἀνθρακικὸν νάτριον 5% προστίθεται ὑπὸ ψῦξιν  $-15^{\circ}$ , εἰς διάλυμα βρωμίου εἰς 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, εἰς διάστημα 5 min. Τὸ μίγμα ὀξινίζεται ἀμέσως προσεκτικῶς μὲ ἀραιὸν ὕδροχλωρικὸν ὀξύ μέχρι pH 1, ἐκχυλίζεται ταχέως μὲ χλωροφόρμιον, ξηραίνεται τὸ χλωροφορμικὸν ἐκχύλισμα μὲ ἄνυδρον θεικὸν νάτριον ἐπὶ 2 min καὶ λαμβάνεται τὸ φάσμα ὑπερύθρου αὐτοῦ εἰς διαδοχικοὺς χρόνους. Διὰ τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς, ἐπιδιώκεται ἡ ταχέια ἀπομόνωσις καὶ πιστοποίησις, διὰ τοῦ φάσματος ὑπερύθρου, τοῦ τυχόν σχηματισθέντος ο-καρβοξυ-βενζονιτριλοξειδίου.

Π α ρ α σ κ ε υ ῆ τ ο ῦ 3 - ἀ ν ι λ ι ν ο - φ θ α λ ι δ ί ο υ (LXX). Θερμὸν διάλυμα φθαλαλδεϋδικοῦ ὀξέος εἰς ἀκετόνην, προστίθεται<sup>115</sup> εἰς θερμὸν διάλυμα ἀνιλίνης εἰς ἀκετόνην. Τὸ LXX ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφὴν λευκῶν κρυστάλλων, σ.τ. 177-178<sup>0</sup> (βιβλιογρ.<sup>148</sup> 176-177<sup>0</sup>).

Ἐ π ἰ δ ρ α σ ι ς ὑ π ο β ρ ω μ ι ῶ δ ο υ ς ν α τ ρ ί ο υ ἐ π ἰ τ ο ῦ N - ὕ δ ρ ο ξ υ - φ θ α λ ι μ ι δ ί ο υ (LXVII). Διὰ τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς μελετᾶται ἡ συμπεριφορὰ τοῦ σώματος LXVII, ὑπὸ τὰς κατὰ τὰς ἀνωτέρω ἀναφερομένας ἀντιδράσεις, διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς φθαλοξίμης, ἐπικρατούσας συνθήκας. Προψυχθὲν διάλυμα 2 g τοῦ LXVII εἰς 50 ml 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, προστίθεται εἰς διάστημα 40 min, ὑπὸ ψῦξιν διὰ πάγου καὶ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν, εἰς προσφάτως παρασκευασθὲν διάλυμα 2 g βρωμίου, εἰς 60 ml 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου. Μετὰ τὸ πέρας τῆς προσθήκης, ἡ ἀνάδευσις συνεχίζεται ἐπὶ 45 min. Μέρος τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως ὀξινίζεται δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος (pH 1) καὶ ἐκχυλίζεται ἀμέσως μὲ αἰθέρα, ἕτερον μέρος αὐτοῦ ὀξινίζεται καὶ μετὰ παραμονὴν 8 ὥρων εἰς θερμοκρασίαν 0<sup>0</sup>, ἐκχυλίζεται ὁμοίως μὲ αἰθέρα, τὸ δὲ ὑπόλοιπον, ἀφοῦ παραμείνει ἐπὶ 8 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 0<sup>0</sup>, ὀξινίζεται καὶ ἐκχυλίζεται ὁμοίως. Ἐκ τῶν αἰθερικῶν ἐκχυλισμάτων, μετὰ τὴν ξήρανσιν αὐτῶν μὲ ἄνυδρον θεικὸν νάτριον καὶ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος, λαμβάνεται ἀποκλειστικῶς φθαλικὸν ὀξύ, συνολικῶς 1,6 g.

Ἐ π ἰ δ ρ α σ ι ς ἀ λ κ α λ ι κ ῶ ν ἀ ν τ ι δ ρ α σ τ η ρ ί ω ν ἐ π ἰ N - ὕ δ ρ ο ξ υ - φ θ α λ ι μ ι δ ί ο υ (LXVII). Καὶ κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς, ὡς καὶ κατὰ τὴν προηγουμένην, μελετᾶται ἡ συμπεριφορὰ τοῦ LXVII, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων. Οὕτω κατὰ τὴν παραμονὴν διαλύματος τοῦ LXVII εἰς διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου 5% ἐπὶ 12 ὥρας, εἰς θερμοκρασίαν 0<sup>0</sup>, τὸ LXVII παραμένει ἀναλλοίωτον, ἀποβαλλόμενον ἐκ νέου κατὰ τὴν ὀξίνισιν τοῦ διαλύματος. Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ N-ὕδροξυφθαλιμιδίου (LXVII) εἰς 5% ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου καὶ παραμονὴν τοῦ διαλύματος ἐπὶ 4 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 0<sup>0</sup>, μετὰ τὴν ὀξίνισιν τοῦ διαλύματος καὶ τὴν παραμονὴν αὐτοῦ, ἀποβάλλεται μικρὰ ποσότης φθαλικοῦ ἀνυδρίτου, ἐκ τοῦ ἀλλομοίπτου δὲ διὰ συμπυκνώσεως λαμβάνεται φθαλικὸν ὀξύ. Ἐπίσης

φθαλικόν όξύ λαμβάνεται κατά τήν διάλυσιν τοῦ LXVII εἰς τριαυθλαμίνην 20%, μετὰ τήν παραμονήν τοῦ διαλύματος ἐπὶ 12 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 0°, καί τήν όξίνισιν (pH 1) τοῦ διαλύματος.

Ἐπίδρασις ἀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων ἐπὶ τῆς φθαλαλδεϋδοξίμης (LXIII). Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς μελετᾶται ἡ συμπεριφορὰ τοῦ σώματος LXIII κατὰ τήν ἐπίδρασιν ἀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων, καθ' ὅσον τὸ LXIII χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη, διὰ τήν εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον παρασκευῆν τῆς φθαλοξίμης, ὡς ἀναφέρεται ἀνωτέρω.

Διάλυμα φθαλαλδεϋδοξίμης (LXIII) εἰς ἀνθρακικὸν νάτριον 5%, μετὰ παραμονήν 24 ὡρῶν εἰς θερμοκρασίαν 20-25°, όξινίζεται διὰ προσθήκης ὕδροχλωρικοῦ όξέος μέχρι pH=1, ὅποτε ἀποβάλλεται ἐξ αὐτοῦ ἀναλλοίωτον τὸ LXIII.

Φθαλαλδεϋδοξίμη διαλύεται εἰς 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου καί τὸ διάλυμα παραμένει ἐπὶ 10 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 20-25°. Ὁξινίζεται τὸ διάλυμα με ὕδροχλωρικὸν όξύ, ἐκχυλίζεται με αἰθέρα, ὅποτε, μετὰ τήν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος, λαμβάνεται ἀναλλοίωτος ἡ φθαλαλδεϋδοξίμη, με μικρὰν πρόσμιξιν ἐκ φθαλικοῦ όξέος.

Ἡ ταυτοποίησις ἀπάντων τῶν ἀνωτέρω ἀναφερομένων σωμάτων ἐγένετο διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου αὐτῶν, διὰ συγκρίσεως με τὰ φάσματα ἀντιστοίχων αὐθεντικῶν δειγμάτων.



## Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Ἐκ τῆς παρουσίας ἐργασίας προκύπτουν τὰ κάτωθι συμπεράσματα:

Τὸ βενζονιτριλοξειδίου ἀντιδρᾶ εὐκόλως καὶ μὲ καλὰς ἀποδόσεις μὲ ἀρωματικές, λιπαρωματικές καὶ ἀλειφατικές ἀμίνες καὶ δίδει δι' 1,3-διπολικῆς προσθήκης ἀνοικτῆς ἀλύσεως, N-ὑποκατεστημένης βενζαμιδοξίμας. Αἱ ἀντιδράσεις χωροῦν ἐξ ἴσου καλῶς, εἴτε δι' ἐλαφρᾶς θερμάνσεως τοῦ μίγματος ἀντιδράσεως, εἴτε διὰ παραμονῆς αὐτοῦ ὑπὸ ψῦξιν. Ἄν καὶ διὰ τινὰ τῶν ληφθέντων σωμάτων ὑπάρχει δυνατότης ἐμφανίσεως ταυτομεροῦς συστήματος, τὰ δεδομένα ἐκ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων NMR καὶ κυρίως ὑπεριώδους αὐτῶν, συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς δομῆς τῆς ἀμιδοξίμης, διὰ τὰ ἐν λόγῳ σώματα.

Τὸ βενζονιτριλοξειδίου ἀντιδρᾶ ἐπίσης μὲ φαινόλην καὶ δίδει δι' 1,3-διπολικῆς προσθήκης α-φαινοξυ-βενζαλδοξίμη, εἰς μικρὰν ἀπόδοσιν. Ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως βελτιοῦται δι' ἀντικαταστάσεως τῆς φαινόλης, ὑπὸ τοῦ πλέον πυρηνοφιλοῦ ἀντιδραστήριου, τοῦ φαινοξειδίου τοῦ νατρίου.

Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τοῦ βενζονιτριλοξειδίου μὲ ἀνιόντα ὀργανικῶν ὀξέων, δὲν λαμβάνονται ὡς τελικὰ προϊόντα τὰ ἐκ τῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης αὐτοῦ ἀναμενόμενα σώματα, διότι ταῦτα, σχηματιζόμενα ἐνδιαμέσως, ὑφίστανται, λόγῳ τῆς ἰμινο-ανυδριτικῆς ἀσταθοῦς δομῆς των, περαιτέρω μετατροπῆν. Ἡ μετατροπῆ αὕτη συνίσταται εἰς τὴν σπανίαν καὶ λίαν ἐνδιαφέρουσαν 1,4-μετάθεσιν τοῦ ἀκυλίου τοῦ ἰμινο-ανυδρίτου, ἀπὸ ἄτομον ὀξυγόνου εἰς ἄτομον ὀξυγόνου, ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ ἀντιστοίχου ἐστέρος τοῦ βενζυδροξυαμικοῦ ὀξέος, ὁ ὁποῖος εἶναι καὶ τὸ τελικῶς ἀπομονούμενον ἐκάστοτε προϊόν. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται παρουσιάζουν ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον, καθ' ὅσον ὑπάρχει δυνατότης δι' αὐτῶν, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, παρασκευῆς σταθερῶν ἰμινο-ανυδριτῶν.

Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις τοῦ δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος μὲ ο-διαμίνες καὶ ο-ἀμινοφαινόλας λαμβάνονται διὰ διπλῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης, εἰς καλὴν ἀπόδοσιν, διοξιμινο-ετεροκυκλικαὶ ἐνώσεις. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐλήφθησαν ἀπὸ ο-διαμίνες τρεῖς νέαι ἐνώσεις, παράγωγα τῆς 2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραῦδρο-κινολαλίνης καὶ ἀπὸ ο-ἀμινοφαινόλας ἐξ νέαι ἐνώσεις, παράγωγα τῆς 2,3-διοξιμινο-2,3,4-τριυδρο-βενζοξαζίνης-1,4. Ἐκ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων ὑπεριώδους τῶν ἐνώσεων αὐτῶν, προκύπτει δι' ὅλας αὐτάς, ὡς πιθανή, ἡ διοξιμινικὴ δομῆ, ἐναντι

τῆς ἱμινο-δομῆς, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τινὰ ἐξ αὐτῶν δύνανται νὰ ἐμφανισθοῦν. Ἐπίσης γίνεται μελέτη τῶν φασμάτων ὑπερύθρου τῶν νέων ἐνώσεων. Ἐπὶ τῆς 2,3-διοξιμινο-1,2,3,4-τετραῦδρο-κινόξαλίνης, ὡς ἀντιπροσωπευτικῆς ἐνώσεως τῆς τάξεως τῶν κινόξαλινικῶν παραγῶγων, μελετᾶται ὁ τρόπος διασπάσεως τῆς ἐν λόγῳ τάξεως εἰς τὰ φάσματα μαζῶν.

Ἡ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἀντίδρασις τοῦ δινιτριλοξειδίου τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος μὲ ο-διαμίνας καὶ ο-ἀμινοφαινόλας, δύνανται προφανῶς νὰ ἀποτελέσῃ γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων, διὰ χρησιμοποίησεως καὶ ἄλλων ο-δὶς-υποκατεστημένων ἀρωματικῶν συστημάτων, τὰ ὁποῖα νὰ περιέχουν ἀντὶ τῆς ἀμινο-ομάδος καὶ τοῦ ὕδροξυλίου καὶ ἄλλους συνδασμοὺς δραστηκῶν ομάδων.

Ἐγένοντο προσπάθειαι παρασκευῆς τοῦ ο-καρβοξυ-βενζονιτριλοξειδίου, πρὸς μελέτην ἐνδομοριακῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης, ἡ ὁποία θὰ εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν παρασκευὴν τῆς φθαλοξίμης. Αἱ προσπάθειαι αὗται ὅμως δὲν ἔδωσαν θετικὰ ἀποτελέσματα, ἀν καὶ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν ἐγένοντο πλεόν τῶν εἴκοσιν ἀντιδράσεις. Ἐκ τῆς μελέτης ταύτης ἐλήφθησαν ὡς προϊόντα ἀντιδράσεως, ταυτοποιηθέντα διὰ τῶν φασμάτων ὑπερύθρου αὐτῶν, κυρίως φθαλικὸν καὶ φθαλαλδεῦδικὸν ὀξύ, ἐνίοτε δὲ καὶ φθαλιμίδιον, ἀν καὶ κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς διέφερον αἰ ἐφαρμοζόμεναι ἐκάστοτε συνθῆκαι, ὡς καὶ τὰ χρησιμοποιούμενα ἀντιδραστήρια. Τὸ γεγονός ὅμως, ὅτι ὑπὸ ἀναλόγους συνθήκας, ἡ φθαλοξίμη καὶ τὸ προϊόν σταθεροποιήσεως αὐτῆς, τὸ Ν-ὑδροξυ-φθαλιμίδιον, μετατρέπονται ἐπίσης πρὸς φθαλικὸν ὀξύ, δημιουργεῖ ὑπονοίαν περὶ σχηματισμοῦ τῆς φθαλοξίμης, ὡς ἐνδιαμέσου προϊόντος τῶν ἀντιδράσεων καὶ περαιτέρω διασπάσεως αὐτῆς. Αἱ ὑπόνοιαι αὗται ἐνισχύονται καὶ ἐκ τῆς ταυτοποίησεως, διὰ φασμάτων ὑπερύθρου, τῆς νιτριλοξειδικῆς ομάδος, εἰς τὸ μίγμα τῶν ἐν λόγῳ ἀντιδράσεων, καθ' ὅσον ἡ παρουσία τοῦ νιτριλοξειδίου δύνανται ἐπίσης νὰ δικαιολογήσῃ τὸν σχηματισμὸν τῆς φθαλοξίμης, δι' ἐνδομοριακῆς 1,3-διπολικῆς προσθήκης. Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς ἀπεμονώθη ἐπίσης καὶ ἐν σῶμα, εἰς τὸ ὁποῖον, βάσει τοῦ μοριακοῦ τύπου καὶ τῶν φασματοσκοπικῶν του δεδομένων, ἀπεδόθη ὁ τύπος τοῦ Ν-ὀξειδίου τῆς ἀνδρο-φθαλαλδεῦδοξίμης, ἀγνώστου εἰς τὴν βιβλιογραφίαν.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) *A. Werner, H. Buss*: Ber., **27**, 2193 (1894).
- 2) *K. v. Auers*: *ibid.*, **61**, 1041 (1928).
- 3) *R. Huisgen*: Angew. Chem., **75**, 604 (1963).
- 4) *R. Huisgen*: Proc. Chem. Soc., 362 (1961).
- 5) *R. Huisgen*: *ibid.*, 359 (1961).
- 6) *C. Grundmann, J. Dean*: Angew. Chem., **76**, 682 (1964).
- 7) *G. Calmels*: C.r., **99**, 794 (1894). *C. Grundmann, Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, G. Thieme, Stuttgart, 1965, Band 10/3 1, 843.
- 8) *H. Wieland*: Ber., **42** 803 & 4207 (1909).
- 9) *C. Grundmann, J. Dean*: J. Org. Chem., **30**, 2809 (1965).
- 10) *G. Just, K. Dahl*: Tetrahedron Letters, 2441 (1966).
- 11) *O. Piloty, H. Steinbock*: Ber., **35**, 3112 (1902).
- 12) *G. Pongio, G. Busti*: Atti. della R. Accad. delle Scienze di Torino, **41**, 13/5. Chem. Zentralblatt, 232 (1906<sub>a</sub>).
- 13) *R. Ciusa, E. Parisi*: Gazz. Chim. Ital., **53**, 143 (1923). Chem. Zentralblatt, 1920 (1924<sub>1</sub>).
- 14) *L. Horner, L. Hockenberger, W. Kirmse*: Ber., **94**, 290 (1961).
- 15) *M. Jovitschisch*: *ibid.*, **28**, 1213 (1895).
- 16) *M. Jovitschisch*: *ibid.*, **35**, 154 (1902).
- 17) *W. Steinkopf, B. Jurgens*: J. prakt. Chem., **84**, 686 (1911). Chem. Zentralblatt, 561 (1912<sub>1</sub>).
- 18) *R. H. Wiley, B. J. Wakefield*: J. Org. Chem., **25**, 546 (1960).
- 19) *W. Steinkopf, B. Jurgens*: J. prakt. Chem., **83**, 453 (1911). Chem. Zentralblatt, 78 (1911<sub>a</sub>).
- 20) *C. Grundmann*: Angew. Chem., **75**, 450 (1963).
- 21) *C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H. D. Frommelt*: Liebigs Ann., **687**, 191 (1965).
- 22) *A. Quilico, G. Speroni*: Gazz. Chim. Ital., **76**, 148 (1946). Chem. Abstr., **41**, 961i (1947).
- 23) *R. Huisgen, W. Mack*: Tetrahedron Letters, 583 (1961). Chem. Abstr., **56**, 12880e (1962).
- 24) *G. Zinner, H. Günther*: Angew. Chem., **76**, 440 (1964).
- 25) *C. Grundmann, R. Richter*: J. Org. Chem., **32**, 2308 (1967).
- 26) *H. Wieland, L. Semper*: Ber., **39**, 2522 (1906).
- 27) *T. Mukaiyama, T. Hoshino*: J. Am. Chem. Soc., **82**, 5339 (1960).
- 28) *T. Hoshino, M. Mukaiyama*: Japan Pat., 9855 (1959). Chem. Abstr., **54**, 7738h (1960).
- 29) *F. Eloy*: Bull. Soc. Chim. Belg., **73**, 793 (1964). Chem. Abstr., **62**, 4024e (1965).

- 30) *H. Wieland*: Ber., **40**, 1667 (1907).
- 31) *C. Grundmann*: *ibid.*, **97**, 575 (1964).
- 32) *P. Grünanger, M. R. Langella*: Atti accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat., **36**, 387 (1964). Chem. Abstr., **62**, 3973g (1965).
- 33) *H. Wieland*: Ber., **42**, 803 (1909).
- 34) *S. Gabriel, M. Koppe*: *ibid.*, **19**, 1145 (1886).
- 35) *Γ. Βάρβογλης, Ν. 'Αλεξάνδρου*: 'Οργανική Χημεία, 2α Έκδοσις, Θεσσαλονίκη, 1967, σελ. 465.
- 36) *A. Dondoni, A. Mangini, S. Chersevani*: Tetrahedron Letters, 4789 (1966).
- 37) Παραπομπή 3, σελ. 742.
- 38) Παραπομπή 5, σελ. 357.
- 39) *A. Quilico, G. S. D'Alcontres, P. Grünanger*: Gazz. Chim. Ital., **80**, 479 (1950). Chem. Abstr., **45**, 3836d (1951).
- 40) *C. Grundmann, H. Frommelt*: J. Org. Chem., **31**, 4235 (1966).
- 41) *G. S. D'Alcontres*: Gazz. Chim. Ital., **82**, 627 (1952). Chem. Abstr., **48**, 5859b (1954).
- 42) *G. S. D'Alcontres, P. Grünanger*: *ibid.*, **80**, 741 (1950). Chem. Abstr., **46**, 971d (1952).
- 43) *G. S. D'Alcontres, P. Grünanger*: *ibid.*, **80**, 831 (1950). Chem. Abstr., **46**, 4527h (1952).
- 44) *P. Grünanger*: *ibid.*, **84**, 359 (1954). Chem. Abstr., **49**, 5436e (1955).
- 45) *M. S. Chang, J. U. Lowe*: J. Org. Chem., **32**, 1577 (1967).
- 46) *N. Barbulescu, P. Grünanger*: Gazz. Chim. Ital., **92**, 138 (1962). Chem. Abstr., **57**, 5899i (1962).
- 47) *P. Grünanger, M. R. Langella*: *ibid.*, **91**, 1112 (1961). Chem. Abstr., **56**, 15494h (1962).
- 48) *P. Grünanger, E. Fabri*: *ibid.*, **89**, 598 (1959). Chem. Abstr., **54**, 13098b (1960).
- 49) *A. Quilico, P. Grünanger, R. Mazzini*: *ibid.*, **82**, 349 (1952). Chem. Abstr., **48**, 2039e (1954).
- 50) *G. S. D'Alcontres, G. De Giacomo*: Atti Soc. Peloritana Sci. Fis. mat. e nat., **5**, 159 (1958). Chem. Abstr., **54**, 19646h (1960).
- 51) *E. Mugnaini, P. Grünanger*: Atti Accad. nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat., **14**, 95 (1953). Chem. Abstr., **48**, 2684i (1954).
- 52) *P. Grünanger, M. R. Langella*: Gazz. Chim. Ital., **91**, 1449 (1961). Chem. Abstr., **57**, 11176h (1962).
- 53) *G. Leandri, M. Palloti*: Ann. Chimica, **47**, 376 (1957). Chem. Abstr., **51**, 15502c (1957).
- 54) *F. Monforte, G. Lo Vecchio*: Gazz. Chim. Ital., **83**, 416 (1953). Chem. Abstr., **49**, 296h (1955).
- 55) *F. Monforte, G. Lo Vecchio*: *ibid.*, **82**, 130 (1952). Chem. Abstr., **47**, 4876b (1953).
- 56) *P. Grünanger, M. R. Langella*: *ibid.*, **89**, 1784 (1959). Chem. Abstr., **55**, 4481h (1961).
- 57) *A. C. Coda, P. Grünanger, G. Veronesi*: Tetrahedron Letters, 2911 (1966).
- 58) *G. W. Perold, F. V. K. von Reiche*: J. South African Chem. Inst., **10**, 5 (1957). Chem. Abstr., **52**, 1145b (1958).
- 59) *N. E. Alexandrou, D. N. Nicolaidis*: Tetrahedron Letters, 2497 (1966).
- 60) *A. Quilico, G. S. D'Alcontres*: Gazz. Chim. Ital., **80**, 140 (1950). Chem. Abstr., **45**, 606c (1951).

- 61) *G. S. D'Alcontres, G. Lo Vechio*: *ibid.*, **90**, 1239 (1960). *Chem. Abstr.*, **56**, 5943g (1962).
- 62) *G. S. D'Alcontres, G. Fenech*: *Acta scientifica venezolana*, **4**, 95 (1953). *Chem. Abstr.*, **49**, 170b (1955).
- 63) *A. Quilico, P. Grünanger*: *Rend. Inst. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. Mat. natur.*, **88**, 990 (1955). *Chem. Zentralblatt*, **130**, 8138 (1959).
- 64) *V. N. Chistokletov, A. T. Troshenko, A. A. Petrov*: *Doklady Akad. Nauk. S.S. S.R.*, **135**, 631 (1960). *Chem. Abstr.*, **55**, 11393h (1961).
- 65) *R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser*: *Tetrahedron Letters*, 587 (1961). *Angew. Chem.*, **73**, 656 (1961). *Chem. Abstr.*, **56**, 7306g (1962).
- 66) *W. Foye, J. M. Kauffman*: *J. Org. Chem.*, **31**, 2417 (1966).
- 67) *P. Grünanger, P. Vita - Finzi*: *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat.*, **31**, 277 (1961). *Chem. Abstr.*, **57**, 2214b (1962).
- 68) *F. Minisci, R. Galli, A. Quilico*: *Tetrahedron Letters*, 785 (1963). *Chem. Abstr.*, **59**, 7514b (1963).
- 69) *P. Rajagopalan*: *Tetrahedron Letters*, 887 (1964).
- 70) *R. Huisgen, H. Blashke, E. Brunn*: *ibid.*, 405 (1966).
- 71) *G. Lo Vechio, M. Grisafulli, M. C. Aversa*: *ibid.*, 1909 (1966).
- 72) *P. Rajagopalan, H. U. Daeniker*: *Angew. Chem.*, **75**, 91 (1963).
- 73) *R. Huisgen, J. Wulff*: *Tetrahedron Letters*, 917 (1967).
- 74) *P. Grünanger, I. Grasso*: *Gazz. Chim. Ital.*, **85**, 1271 (1955). *Chem. Zentralblatt*, **129**, 8632 (1958).
- 75) *C. Grundmann, H. D. Frommeld*: *J. Org. Chem.*, **31**, 157 (1966).
- 76) *P. Rajagopalan, C. N. Talaty*: *Tetrahedron Letters*, 2101 (1966).
- 77) *G. Palazzo*: *Gazz. Chim. Ital.*, **77**, 214 (1947). *Chem. Abstr.*, **42**, 904h (1948).
- 78) *N. E. Alexandrou, D. N. Nicolaidis*: *Chimica Chronika*, **30A**, 49 (1965).
- 79) *A. Werner, T. Herberger*: *Ber.*, **32**, 2690 (1899).
- 80) *H. E. Ungnade, L. W. Kissinger, A. Narath, D. C. Barham*: *J. Org. Chem.*, **28**, 134 (1963).
- 81) *C. L. Bell, C. N. V. Nambury, L. Bauer*: *ibid.*, **29**, 2873 (1964).
- 82) *J. Mollin, F. Kasperek*: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **26**, 1882, (1961). *Chem. Abstr.*, **55**, 23424d (1961).
- 83) *D. Prevorsek*: *Compt. rend.*, **247**, 1333 (1958). *Chem. Abstr.*, **54**, 6308g (1960).
- 84) *F. Eloy, R. Lenaers, C. Moussebois*: *Helv. Chim. Acta*, **45**, 437 (1962).
- 85) *R. Buyle, F. Eloy, R. Lenaers*: *ibid.*, **46**, 1073 (1963).
- 86) *P. Grammatikakis*: *Bull. Soc. Chim. France*, 979 (1948).
- 87) *O. Wheeler, P. Gore*: *J. Org. Chem.*, **26**, 3298 (1961).
- 88) *O. Mumm, H. Hesse, H. Volquartz*: *Ber.*, **48**, 379 (1915).
- 89) Περὶ σταθερῶν ἱμινο-ανודριτῶν ἴδε:
- a) *D. Y. Curtin, N. E. Alexandrou*: *Tetrahedron*, 1697 (1963).
- b) *D. Y. Curtin, L. L. Miller*: *Tetrahedron Letters*, 1869 (1965).
- c) *R. J. Cotter, C. K. Sauers, J. M. Whelan*: *J. Org. Chem.*, **26**, 10 (1961).
- d) *W. R. Roderick, P. L. Bhatia*: *ibid.*, **28**, 2018 (1963).
- 90) *R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel*: *Ber.*, **94**, 2503 (1961).
- 91) *E. E. Tamelen*: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5773 (1951).
- 92) *P. Grünanger, P. Vita Finzi*: *Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat.*, **26**, 386 (1959). *Chem. Abstr.*, **54**, 3379h (1960).
- 93) *A. Werner, W. Skiba*: *Ber.*, **32**, 1654 (1899).

- 94) *Beilstein*: Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage, Verlag Springer Berlin, 1926, Band IX, s. 303.
- 95) *A. Hantzsch*: Ber., **27**, 1256 (1894).
- 96) Παραπομπή 35, σελ. 39.
- 97) *K. Biemann*: Mass Spectrometry, Mc Graw - Hill, New York, 1962, s. 185.
- 98) *H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams*: Mass Spectrometry of organic compounds, Holden - Day, San Francisco, 1967 s. 583.
- 99) Παραπομπή 98, σελ. 368.
- 100) Παραπομπή 94 (1935), Band XXI, s. 500.
- 101) *L. W. F. Kampscmidt, J. P. Wibaut*: Rec. trav. chim., **71**, 601 (1952). Chem., Abstr., **47**, 2141g (1953).
- 102) *J. H. Gardner, C. A. Naylor*: Organic Synthesis, Coll. Vol. II, s. 523.
- 103) *O. Allendorf*: Ber., **24**, 2347 (1891).
- 104) *W. R. Orndorf, D. Pratt*: Ber., **42**, 2825 (1909). Chem. Zentralblatt, 1007 (1912).
- 105) *Putokhin*: J. Russ. Phys. Chem. Soc., **62**, 2203 (1930). J. Chem. Soc., 3518 (1955).
- 106) *G. H. L. Ncfkens, G. I. Tesser*: J. Am. Chem. Soc., **83**, 1263 (1961).
- 107) *D. E. Ames, T. F. Grey*: J. Chem. Soc., 3518 (1955).
- 108) *C. D. Hurd, C. M. Buess, L. Bauer*: J. Org. Chem., **19**, 1140 (1954). Chem. Abstr., **50**, 356i (1956).
- 109) *D. L. Brady, L. C. Baker, R. F. Goldstein, S. Harris*: J. Chem. Soc., 529 (1928).
- 110) *W. R. Roderick, W. G. Brown*: J. Am. Chem. Soc., **79**, 5196 (1957).
- 111) *L. A. Carpino*: *ibid.*, **79**, 101 (1957).
- 112) *M. F. Mathis*: Bull. Soc. Chim. France, **20**, 797 (1953).
- 113) *Houben - Weyl*: Methoden der Organischen Chemie, G. Thieme Stuttgart, 1952, Band VIII, s. 688.
- 114) *L. Bauer, S. V. Miraka*: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1983 (1957).
- 115) *D. D. Wheeler, D. C. Young, D. S. Erley*: J. Org. Chem., **22**, 547 (1957). Chem., Abstr., **52**, 1103h (1958).
- 116) *G. Tiers*: J. Phys. Chem., **52**, 1151 (1958). Chem. Abstr., **53**, 864g (1959).
- 117) *A. Vogel*: Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co., London 1948, s. 683.
- 118) *O. Piloty, H. Steinbock*: Ber., **35**, 3112 (1902).
- 119) *G. W. Perold, A. P. Steyn, F. V. K. von Reiche*: J. Am. Chem. Soc., **79**, 464 (1957).
- 120) *J. Lecoq*: Annales de Chimie, **3**, 79 (1948).
- 121) *F. Minisci, R. Galli, A. Quilico*: Tetrahedron Letters, 785 (1963). Chem. Abstr., **59**, 7514c (1963).
- 122) *G. W. Anderson, F. Bell*: J. Chem. Soc., 2670 (1949).
- 123) *Lossen*: Liebigs Ann., **161**, 348 & 358 (1872). Παραπομπή 94, σελ. 301.
- 124) *Lossen*: *ibid.*, **281**, 225 (1894). Παραπομπή 94, σελ. 491.
- 125) *A. Werner*: Ber., **25**, 43 (1892).
- 126) Παραπομπή 94 (1929), Band XII s. 352.
- 127) *C. Ulpiani, A. Dominieis*: Gazz. Chim. Ital., **42**, 207 & 243 (1912). Chem. Zentralblatt, 1545 (1912).
- 128) *J. Houben, H. Kauffmann*: Ber., **46**, 2826 (1913).
- 129) *J. C. Howard*: Organic Synthesis, Vol. 35, s. 3.
- 130) *S. Gabriel, A. Thieme*: Ber., **52**, 1081 (1919).

- 131) *G. W. H. Cheeseman*: J. Chem. Soc., 3309 (1955).
- 132) *E. Bamberger, W. J. Schieffelin*: Ber., **22**, 1376 (1889).
- 133) Παραπομπή 117, σελ. 648.
- 134) *E. Grandmougin*: Ber., **39**, 3562 (1906).
- 135) *G. Schultz*: *ibid.*, **40**, 4324 (1907).
- 136) *H. M. Woodburn, C. F. Stutz*: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1364 (1950).
- 137) *K. G. Blaikie, W. H. Perkin, Jr.*: J. Chem. Soc., **125**, 307 (1924).
- 138) Παραπομπή 117, σελ. 574.
- 139) Παραπομπή 117, σελ. 595.
- 140) *Ruggli - Courtin*: Helv. Chim. Acta, **15**, 96 (1932). Παραπομπή 94 (1930), Band 13, II, s. 413.
- 141) *S. Takagi, M. Tanaka*: J. Pharm. Soc., Japan, **517**, 15 (1925). Chem. Zentralblatt, 182 (1926<sub>1</sub>).
- 142) *S. F. Mae Donald, A. J. Chechak*: Can. J. Research, **26** B, 432 (1948). Chem. Abstr., **42**, 6807d (1948).
- 143) *M. Tavella, G. Strani*: Ann. Chim. (Rome), **51**, 361 (1961). Chem. Abstr., **55**, 23506h (1961).
- 144) Παραπομπή 94 (1918), Band I, s. 761.
- 145) Παραπομπή 94 (1930), Band XIII, s. 196.
- 146) *K. Auwers, E. Borsche, R. Weeler*: Ber., **54**, 1314 (1921).
- 147) *M. Mottier*: Arch. sci. phys. nat., **16**, 301 (1934). Chem. Abstr., **29**, 3322<sup>1</sup> (1935).
- 148) *J. H. Gardner*: J. Am. Chem. Soc., **49**, 1833 (1927).
- 149) *P. Diehl, H. Christ, F. Mallory*: Helv. Chim. Acta, **45**, 504 (1962).
- 150) *R. Harris, A. Katritzky, S. Oksne, A. Bailey, W. Paterson*: J. Chem. Soc., 197 (1963).
- 151) Παραπομπή 113 (1965), Band 10/3, s. 856.

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

	Σελις
ΠΡΟΛΟΓΟΣ . . . . .	327
ΕΙΣΑΓΩΓΗ . . . . .	329
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ . . . . .	337
Α' Αντιδράσεις βενζονιτριλοξειδίου με αμίνας και φαινόλας . . . . .	337
Β' Αντιδράσεις βενζονιτριλοξειδίου με άνιοντα οργανικων δξέων . . . . .	344
Γ' Αντιδράσεις του δινιτριλοξειδίου του δξαλικου δξέου με ο-διαμίνας και ο-άμινοφαινόλας . . . . .	355
Δ' Αντιδράσεις ένδομοριακής 1,3-διπολικής προσθήκης. Προσπάθειαι παρασκευής του ο-καρβοξυ-βενζονιτριλοξειδίου . . . . .	372
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ . . . . .	380
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ . . . . .	398
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ . . . . .	401