

7
Ε'

E 4 XHM.

Γάιος (XK) Σαυγγορίδης (Π.ο.)

29/6

122

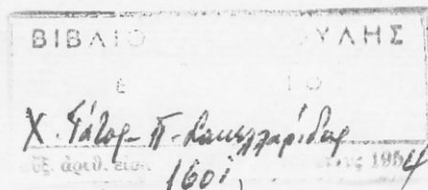
ΕΠΙΣΤΑΣΙΟΝ - ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΑ
ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΠΛΑΣΤΕΙΑ
Σ. Κ. Τ. ... ΥΛΟΥ
ΔΙΑΚΟΜΗ ...
ΑΘΗΝΑ

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΥΠΟ

Χ.Κ. ΓΑΤΟΥ - Π.Ο. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ

B



ΛΙΘΟΓΡΑΦΕΙΟΝ

ΙΩΑΝ. Θ. ΚΟΣΜΑΔΟΠΟΥΛΟΥ
ΟΔΟΣ ΑΜΑΛΙΑΔΟΣ 5^Α (ΑΜΠΕΛΟΚΗΠΟΙ)

ΑΘΗΝΑΙ

1946

052
W
ΣΤΣ
90

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΟΠΥ

Χ.Κ. ΓΑΤΟΥ - Π.Ο. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ

B

3 ΗΛΥ 12618
Χ. Γατού - Π. Σακελλάριδη
1981
ΛΙΒΡΑΡΕΙΟΝ
ΙΣΑΝ Θ. ΚΟΙΜΑΔΟΠΟΥΛΟΥ
ΟΔΟΣ ΑΜΑΛΙΑΔΟΣ 54 (ΑΝΕΚΔΟΤΟΙ)
ΑΘΗΝΑΙ
1982

ΜΕΡΟΣ Β'

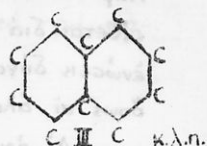
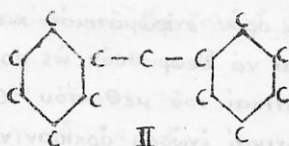
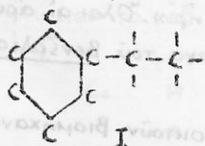
ΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

Α' ΙΣΟΚΥΚΛΙΚΑΙ

ΓΕΝΙΚΑ

Εἰς τό πρῶτον μέρος ἐξήτασθησαν ἐνώσεις μέ ἀνοικτάς ἀποκλειστικῶς ἀλύσεις εἰς τό μόριόν των. Εἰς ἐλάχιστας περιπτώσεις μόνον συνηντήσαμεν ἐνώσεις μέ κλειστόν δακτύλιον (π.χ. λακτόναι ἀνυδρίται δικαρβονικῶν ὀξέων κ.λ.π.). Ὁ δακτύλιος ὅμως τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι τόσον ἀσταθής ὥστε νά μὴν δυνάμεθα νά μελετήσωμεν αὐτάς εἰς τό δεύτερον μέρος, τῶν κυκλικῶν ἐνώσεων.

Γενικόν χαρακτηριστικόν τῶν ἰσοκυκλικῶν ἐνώσεων εἶναι ὅτι περιέχουν εἰς τό μόριόν των κλειστόν δακτύλιον, ὃ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀποκλειστικῶς ἀπό ἄτομα ἄνθρακος. Ὁ δακτύλιος τῶν ἰσοκυκλικῶν ἐνώσεων δέν εἶναι δυνατόν νά εἶναι ἀπεριορίστως μέγας. Μέχρι τώρα εἶναι γνωστά ἐνώσεις μέ δακτύλιον, ὃ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπό 3 ἕως 34 ἄτομα ἄνθρακος. Αἱ συνηθέστεραι καί σταθερώτεραι ἐνώσεις εἶναι ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι φέρουν ἑξαμελή ἢ πενταμελή δακτύλιον. Ἐν τούτοις ὁ ἀριθμός τῶν ἰσοκυκλικῶν ἐνώσεων δέν εἶναι περιορισμένος καθ' ὅσον πρὸς τόν δακτύλιον εἶναι δυνατόν νά ἐνωθῶν καί ἀνοικταί ἀλύσεις, πλευρικαί καλούμεναι. Ἐπίσης δύο ἢ περισσότεροι δακτύλιοι δύνανται νά συνδιασθῶν μεταξύ των εἴτε ἀμέσως εἴτε ἐκμέσως διὰ παρεμβολῆς ἁτόμων ἄνθρακος.

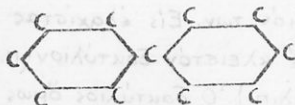


Αἱ ἰσοκυκλικαὶ ἐνώσεις ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν δακτυλίων ταῖς ὁποῖους φέρουν, διακρίνονται εἰς μονοκυκλικὰς (μέ ἓνα δακτύλιον I), δικοκυκλικὰς (μέ δύο δακτυλίους II), τρικυκλικὰς κ.λ.π. Αἱ ἐνώσεις μέ δύο ἢ περισσότερους δακτυλίους ὀνομάζονται καί πολυ-

κυκλικαί.

Συμπεπυκνωμένα συστήματα ονομάζονται ενώσει, εἰς τὰς ὁποῖ-
ας δύο δακτύλιοι ἔχουν περισσότερα τοῦ ἑνός ἄτομα ἄνθρα-
κος κοινά (III).

Ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ ενώσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν δύο
δακτύλιους μέ κοινόν ἓνα ἄτομον ἄνθρακος.



Αἱ ενώσεις αὗται ονομάζονται
σπειροκυκλικαί.

Αἱ ἰσοκυκλικαί ενώσεις διαιροῦνται εἰς ἀρωματικές καί ἀλεικυ-
κλικαί.

Ἀρωματικά καλοῦνται αἱ ενώσεις, αἱ ὁποῖαι φέρουν εἰς τό
μόριόν των ἑξαμελί δακτύλιον μέ τρεῖς ἐναλλασσομένους διπλοῦ
δεσμούς, δεικνύουν δέ χαρακτηριστικὰ ἰδιότιτα. Ὄνομάσθησαν ἀ-
ρωματικά, ἐπεὶδὴ οἱ κυριώτεροι ἀντιπρόσωποι αὐτῶν, εὐρέθη-
σαν διὰ πρώτην φοράν εἰς ἀρωματικές ὕλας.

Ἀλεικυκλικαί εἶναι ὅλαι αἱ ὑπολοίποι ἰσοκυκλικαί ενώσεις (δηλ. ὅσαι
δέν φέρουν «ἀρωματικόν δακτύλιον»). Ομοιάζουν πολὺ, εἰς τὰς χημι-
κὰς ἰδιότιτας, μέ τὰς ἀλειφατικές.

I. ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

Εἶναι, ὅπως εἶπομεν, ενώσεις αἱ ὁποῖαι διὰ πρώτην φοράν εὐ-
ρέθησαν εἰς ἀρωματικές φυτικές ὕλας, βάλσαμα, ριτίναι κ.λ.π.
Παρουσιάζουν ἰδιάζουσαν χημικὴν συμπεριφοράν ἡ ὁποία χαρακτη-
ρίζεται διὰ τοῦ ὅρου «ἀρωματικὸς χαρακτήρ». Ὅσαι αἱ ἀρωματικά
ἐνώσεις δύνανται νὰ θεωρηθῶν ὡς πορὰγωνα τοῦ βενζολίου C_6H_6
ὅπως αἱ ἀλειφατικά τοῦ μεθανίου CH_4 .

Αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις ἄρξισαν νὰ ἀποκτοῦν βιομηχανικὸν ἐν-
διαφέρον ἀπὸ τοῦ 1850 καὶ μετέπειτα, πρῶγμα τὸ ὁποῖον ὑπῆρ-
ξε ἀποτέλεσμα ἐπιστημονικῶν ἐρευνῶν ἐπὶ τῶν ἐνώσεων τούτων.
Σήμερον αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις παρουσιάζουν μεγάλην βιομη-
χανικὴν σπουδαιότητα. (βιομηχανία χρωμάτων, ἀρωματοποιίας,
φαρμάκων κ.λ.π.). Ὅσον ἀφορᾷ τὴν φύσιν καὶ τὴν σύνταξιν τῶν

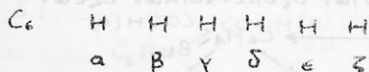
ἐξακολουθοῦν νά υπάρχουν ἀκόμη πολλά κενά. Κύριος ἐμπρόσωπος τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων εἶναι, ὡς καί προηγουμένως ἀνεφέραμεν, τὸ βενζόλιον. Ἡ μελέτη αὐτοῦ θά μᾶς διευκολύγῃ εἰς τὴν κατανόησιν τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

BENZOLION.

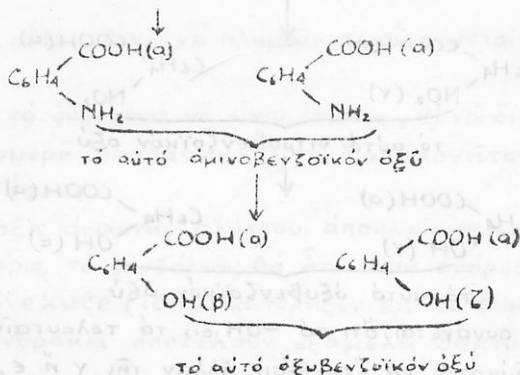
Ἀνεκαλύφθη τὸ 1825 ἀπὸ τὸν Faraday εἰς τὸ φωταέριον. Μετὰ 25 ἔτη ὁ Hofmann τὸ ἀπεμόνωσε ἀπὸ τὴν λιθανθρακοήϊσαν καί τὸ ἐμελέτισεν χημικῶς. Ἐκ τῆς ποιοτικῆς καί ποσοτικῆς ἀναλύσεως ($C = 92,3\%$, $H = 7,7\%$) καί τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους καταλήγομεν εἰς τὸν μοριακὸν τύπον τοῦ βενζολίου C_6H_6 . Ἐάν τὸ βενζόλιον εἶχε τὴν σύνταξιν τῶν ἀλειφατικῶν ὕδρογονανθράκων θά ἔπρεπε νά ἦτο ἐνῶσις λίαν ἀκόρεστος· θά ὀνόμαζε δηλ. εἰς σειράν ὕδρογονανθράκων τοῦ γεν. τύπου C_nH_{2n-6} , ἥτοι θά ἔφερε 4 διπλοῦς δεσμούς ἢ δύο τριπλοῦς. Τὸ βενζόλιον ὅμως εἶναι ἐνῶσις λίαν σταθερά· δεικνύει δέ ἰδιότητες ἀκόρεστου ἐνώσεως εἰς περιωρισμένον βαθμόν· οὕτω τὸ MnO_4K δέν προσβάλλει αὐτό ἐν ψυχρῷ· ἐπίσης τὸ βρώμιον δέν προστίθεται ταχέως ὅπως εἰς τὰς ὁλεφίνας ἢ τὰ ἀλκίνια (βλ. σελ. Α. 27, 28). Πρέπει συνεπῶς τὸ βενζόλιον νά ἔχῃ ἰδιόζουσας σύνταξιν, διάφορον ἀπὸ τὴν σύνταξιν τῶν ἀλειφατικῶν ὕδρογονανθράκων. Εἰς τὴν εὔρεσιν τῆς συντάξεως αὐτῆς μᾶς ὀδηγοῦν τὰ κατωτέρω:

Τὰ ἑξ ὕδρογόνα τοῦ βενζολίου εἶναι ἰσότιμα. Παρέλει δηλ. τὸ βενζόλιον ἓνα καί μόνον μονοπαράγωγον. Τοῦτο δύναται νά ἀποδειχθῇ ὡ κατωτέρω:

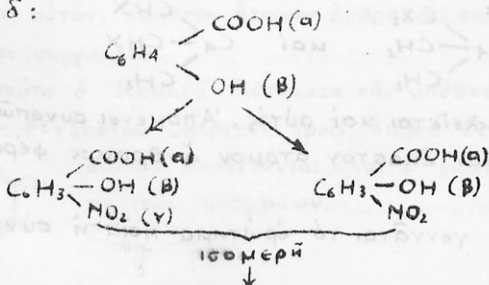
Ἄς καλέσωμεν τὰ ἑξ ὕδρογόνα τοῦ βενζολίου μέ τὰ γράμματα α-ζ

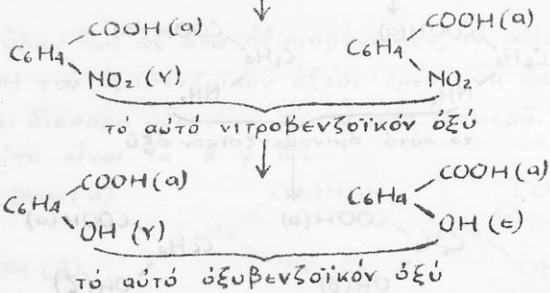


Λαμβάνομεν τὸ βενζοϊκόν ὀξύ (C_6H_5COOH), εἰς τὸ ὁποῖον δεχόμεθα ὅτι τὸ ὕδρογόνον α ἔχει ἀντικατασταθῇ ὑπὸ $-COOH$. Τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος υπάρχουν τρία ὀξυπαράγωγα (ὀξοβενζοϊκά ὀξέα). Εἰς τὰ ὀξέα αὐτά τὸ $-COOH$ ἐξακολουθεῖ νά ἔχῃ τὴν α θέσιν, ἐπειδὴ δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ $-OH$ ὑπὸ H λαμ-



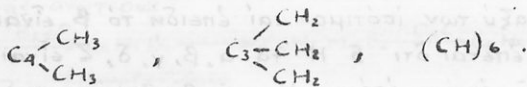
Εκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ἡ νιτροσομία εἰς τὰ δύο ἰσομερή νιτροβρωμοβενζοϊκά ὅξέα ἔχει ἀντικαταστήσει ὑδρογόνα τὰ ὅποια εἶναι ἰσότημα μεταξύ των καί συμμετρικά ὡς πρὸς τὸ καρβοξύλιον. Ἐπειδὴ ὅμως αὐτὸ δὲν συμβαίνει, ὡς ἐλέχθη, διὰ τὰ ὑδρογόνα β, γ, δ, ἔπεται ὅτι μία νιτροσομία ἔχει ἀντικαταστήσει τὸ ἓνα ἐκ τῶν ὑδρογόνων ε ἢ ζ ἔστω τὸ ζ· ὥστε τὸ ζ καὶ τὸ β εἶναι μεταξύ των ἰσότημα· καὶ ἐπειδὴ τὸ β εἶναι ἰσότημον μέ τὰ α, γ, δ, ἔπεται ὅτι δ ἢ τὰ α, β, γ, δ, ζ εἶναι ἰσότημα. Ὁ χαρακτήρ τοῦ ἔκτου ἀτόμου Η τοῦ βενζολίου προδίδεται ἐκ τῶν κάτωθι ἀντιδράσεων: Λαμβάνομεν ὀξυβενζοϊκόν ὅξύ τοῦ ὁποίου τὸ $-\text{COOH}$ εὑρίσκεται εἰς α θέσιν καὶ τὸ $-\text{OH}$ εἰς β. Διὰ νιτρώσεως αὐτοῦ λαμβάνονται δύο ἰσομερή νιτροξυβενζοϊκά ὅξέα. Ἐξ αὐτῶν δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ $-\text{OH}$ λαμβάνεται ἓνα καὶ τὸ αὐτὸ νιτροβενζοϊκόν ὅξύ. Δι' ἀντικαταστάσεως τῆς $-\text{NO}_2$ ὑπὸ $-\text{OH}$ λαμβάνεται ὀξυβενζοϊκόν ὅξύ, τὸ ὅποιον εἶναι διάφορον τοῦ ἔχοντος τοῦ $-\text{OH}$ εἰς β θέσιν· θὰ ἔχη συνεπῶς τὸ $-\text{OH}$ εἰς θέσιν γ ἢ δ:





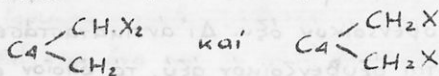
Ευκόλως συνάγεται ότι τό -OH εἰς τό τελευταῖον βενζοϊκόν όξύ δέν δύναται νά ἔχη θέσιν ἄλλαν τῆς γ ἢ ε, αἱ ὁποῖαι εἶναι ισότιμοι καί συμμετρικά μεταξύ των. Τό Η λοιπόν ε εἶναι ισότιμον μέ τό γ, τό ὁποῖον εἶναι ισότιμον μέ ὅλα τό ἄλλα ὑδρογόνα. Ὅλα συνεπῶς τά ὑδρογόνα τοῦ βενζολίου εἶναι ἰσότιμα.

Ἡ διάταξις τῶν ἑξ ἰσοτίμων ἀτόμων ὑδρογόνου εἰς τοὺς ἑξ ἄνθρακας τοῦ βενζολίου δύνανται γά εἶναι μία τῶν ἀκολουθων:

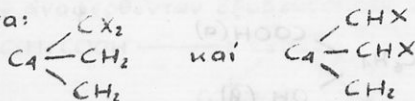


I II III

Ἀποδεικνύεται ὅμως ὅτι τό βενζόλιον ἔχει τρία ἰσομερῆ διπαράγωγα. Τό γεγονός αὐτό ἀποκλείει τόν πρῶτον τύπον διότι ἐξ αὐτοῦ προκύπτουν δύο μόνον ἰσομερῆ διπαράγωγα. Τά :



Ἀλλά καί ἀπό τόν τύπον II προκύπτουν μόνον δύο ἰσομερῆ διπαράγωγα:



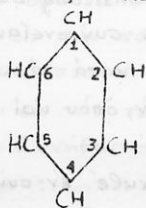
Ἐπομένως ἀποκλείεται καί αὗτός. Ἀπομένει συνεπῶς ὁ τύπος III εἰς τόν ὁποῖον ἕκαστον ἄτομον ἄνθρακος φέρει ἓνα ἄτομον ὑδρογόνου.

Ἡδη ὅμως γεννᾶται τό ἐρώτημα ποῖα ἡ σύνταξις τοῦ

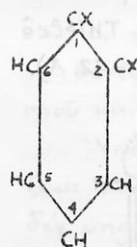
τύπου $(CH)_6$ ούτως ώστε να πληροῦνται αἱ γνωσταί προϋποθέσεις, ἤτοι :

1) Όλα τὰ ὑδρογόνα νὰ εἶναι ἰσότιμα, 2) νὰ δικαιολογούνται τρία ἰσομερῆ διπαραγώγα, 3) νὰ δικαιολογῆται τό κεκορεσμένον τῆς ἐνώσεως.

Ἡ ὑπαρξὶς ἀνοικτῆς ἀλύσεως ἀποκλείεται καθόσον, ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, τὸ βενζόλιον θὰ ἦτο λίαν ἀκόρεστος ἐνῶσις. Πρῶτος ὁ Κεκυλέ (1865) κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι οἱ ἐξ ἀνθρακес ἀποτελοῦν ἐξαμελὴ δακτύλιον καὶ ἕκαστος ἐξ αὐτῶν φέρει ἀνά ἓνα ὑδρογόνον.

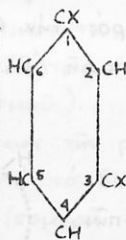


Ἐκ τῆς συντάξεως αὐτῆς ἐξηγεῖται ἡ ἰσοτιμία τῶν 6 ἀτόμων ὑδρογόνου, ὅπως καὶ ἡ ὑπαρξὶς ἰσομερῶν διπαραγῶγων τὰ ὁποῖα εἶναι :



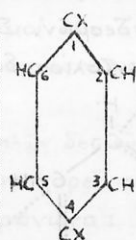
ὀρθο-Ο-
ἡ 1,2 διπαραγῶγον

τὰ διπαραγῶγα
1, 2
2, 3
3, 4
4, 5
5, 6
6, 1
συμπίπτουν



μετά-Η-
ἡ 1,3 διπαραγῶγον

τὰ διπαραγῶγα
1, 3
2, 4
3, 5
κ.λ.π.
συμπίπτουν

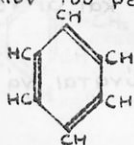


παρα-Π-
ἡ 1,4 διπαραγῶγον

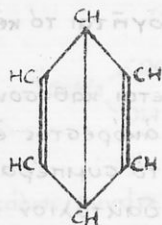
τὰ διπαραγῶγα
1, 4
2, 5
3, 6
κ.λ.π.
συμπίπτουν

Παραμένει ὅμως ἀνεξηγήτην διὰ τοῦ ὡς ἄνω τύπου, πῶς κορεννῶνται αἱ τέσσαρες μονάδες συγγενείας τῶν ἀτόμων τοῦ C, καθόσον εἰς τὸν τύπον αὐτόν, ἕκαστον ἄτομον ἀνθρακος φαίνεται ὅτι ἔχει τρεῖς μονάδας συγγενείας.

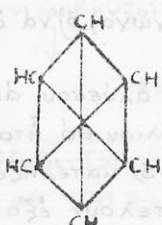
Πρὸς ταῦτο ὁ Κεκυλέ διετύπωσε τὴν ὑπόθεσιν ὅτι εἰς τὸν δακτύλιον τοῦ βενζολίου ὑπάρχουν τρεῖς διπλοὶ δεσμοί, διὰ τῶν ὁποίων κορεννῶνται ὅλοι οἱ μονάδες συγγενείας τῶν ἀνθρακων.



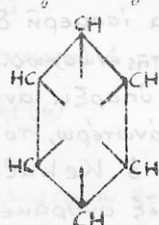
Υπό άλλων έρευνητών έπρουτάθισαν άλλοι τύποι πρὸς ἐξήγησιν τοῦ κορεσμοῦ τῶν τεσσάρων μονάδων συγγενείας τοῦ ἀνθράκος, ὡς ὑπὸ τοῦ Dewar, Claus καὶ Armstrong-Baeyer



τύπος Dewar



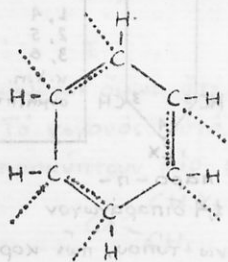
τύπος Claus



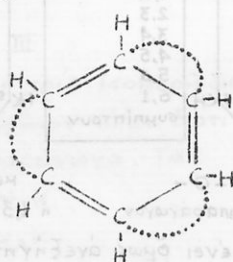
τύπος Armstrong-Baeyer

Κατὰ τὸν διαγωνισιὸν τύπον τοῦ Claus αἱ μονάδες συγγενείας ἐξουδετερῶνται μεταξύ τῶν ἀνθράκων διὰγωνίως, ἐνῶ κατὰ τὸν Armstrong καὶ Baeyer συγκλίνουν πρὸς τὸ κέντρον, ὅπου καὶ ἐξουδετερῶνται.

Σήμερον παραδεχόμεθα τὸν τύπον τοῦ Kekulé ἐν συνδιασμῷ μὲ τὴν θεωρίαν τοῦ Thiele καὶ τὴν ὑπόθεσιν τῆς ροῆς τῶν τριῶν διπλῶν δεσμῶν. Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Thiele ὁ τύπος τοῦ βενζολίου δύναται νὰ γραφῇ (βλ. καὶ σελ 41-42, Α).



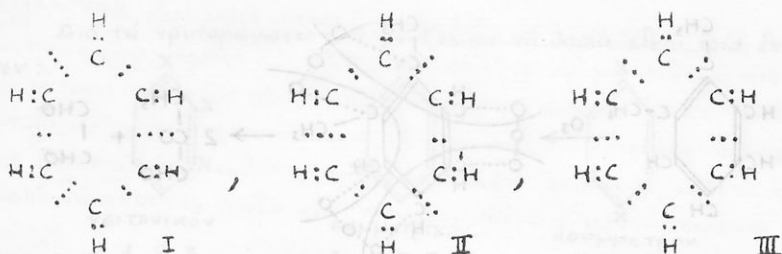
καὶ συνεπῶς



Αἱ μερικαὶ δηλ. μονάδες συγγενείας τῶν διπλῶν δεσμῶν ἐξουδετερῶνται ἀμοιβαίως καὶ τοιοῦτοτρόπως οἱ διπλαῖ δεσμοὶ τοῦ βενζολίου δὲν παρουσιάζουν τὸν ἀναμενόμενον ἀκόρεστον χαρακτῆρα.

Υπὲρ τοῦ τύπου τοῦ Kekulé συνηγοροῦν καὶ αἱ νεώτεραι ἠλεκτρονιακαὶ θεωρίαι.

Ὁ ἠλεκτρονιακὸς τύπος τοῦ βενζολίου δύναται νὰ γραφῇ ὡς ὁ I ἢ II :



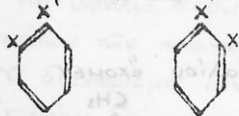
Εἰς ἕκαστον διπλ. δεσμόν τῶν ἀνθράκων ἀντισταχεῖ, κατὰ τὰ γνωστά, ἓνα ζεῦγος ἡλεκτρονίων. Ἡ μορφή ὅμως ὑπὸ τὴν ὁποίαν δρᾷ τὸ βενζόλιον εἶναι ἡ III, συμφώνως μέ ὅσα ἐξετέθεισαν εἰς τὴν σελ. 180 Α (μεσομορφία). Ἡ μορφή αὕτη, ἐνδιάμεσος κατάστασις τῶν δύο ὁριακῶν μορφῶν I καὶ II, ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον τὸν προκύπτοντα ἐκ τῆς θεωρίας τοῦ Thiele.

Συνήθως ὁμιλοῦμεν περὶ ροῦς τῶν διπλῶν δεσμῶν τοῦ βενζολίου:



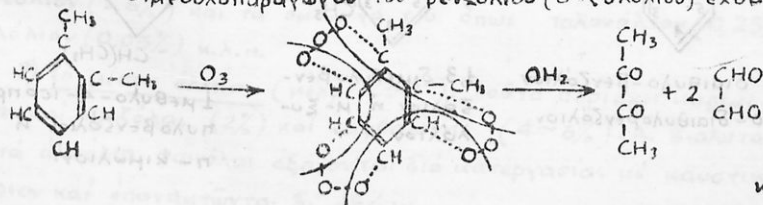
ἐνῶ εἰς τὴν πραγματικότητά, ὅλοι οἱ δεσμοὶ τῶν ἀνθράκων εἰς τὸ βενζόλιον εἶναι ἰσότιμοι (ἐνδιάμεσος κατάστασις μεταξύ ἀπλοῦ καὶ διπλοῦ δεσμοῦ).

Ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως τῆς ροῦς τῶν διπλῶν δεσμῶν ἢ τῆς ὑπάρξεως μεσομορφίης διὰ τὸ βενζόλιον, συνηγορεῖ τὸ γεγονός ὅτι δέν ὑπάρχουν δύο ἰσομερεῖ ὀρθο-διπαράγωγα:

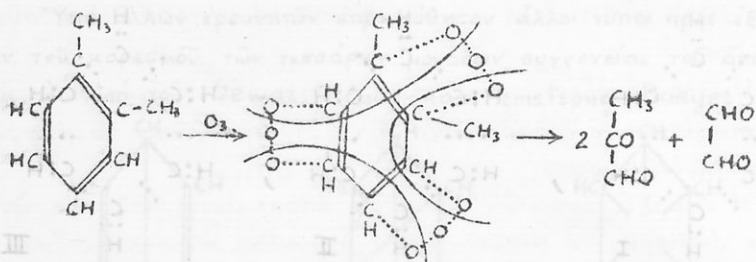


Τὰ δύο διπαράγωγα αὐτὰ θὰ ὑπῆρχον, εἰς τὸ βενζόλιον ὑπῆρχον διπλοὶ δεσμοὶ μέ καθωρισμέναι θέσεις.

Ἡ ἄλλειψις καθωρισμένης θέσεως τῶν διπλῶν δεσμῶν εἰς τὸ βενζόλιον ἐμφαίνεται καὶ ἐκ τοῦ ἑξῆς: διὰ σχηματισμοῦ τοῦ ὀξονιδίου τοῦ ο-διμεθυλοπαραγώγου τοῦ βενζολίου (ο-ξυλόλιου) ἔχομεν:



καί

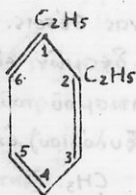


Ἦτοι κατὰ τὴν διάσπασιν αὐτὴν λαμβάνονται μεθυλογλυ-
ξάλη, διμεθυλογλυξάλη καὶ γλυξάλη, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀπο-
δείκνυει ἑλλειψὶν καθωρισμένης θέσεως τῶν διπλῶν δεσμῶν (ἢ ἁλ-
λως ἰσοτιμίαν ὅλων τῶν δεσμῶν τῶν ἀνθράκων).

Οἱ ἄνθρακες τοῦ βενζολίου κεῖνται ἐπὶ ἑνὸς ἐπιπέδου (ὁ δα-
κτύλιος εἶναι ἐπίπεδος), ὥς ἀποδεικνύεται φασματοσκοπιῶς. Ἄλλως
τε ἐάν αὐτὸ δὲν συνέβαινε θὰ ὑπῆρχον στερεοϊσομερεῖ παραγω-
γα τοῦ βενζολίου (βλ καὶ περὶ ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων), πρᾶγ-
μα τὸ ὁποῖον δὲν ἔχει παρατηρηθῇ.

Τὰ ὀνόματα τῶν παραγῶγων τοῦ βενζολίου προέρχονται ἐκ
τοῦ ὀνόματος τοῦ ὑποκαταστάτου καὶ τοῦ βενζολίου. Πολλὰ ἐν
τῶν παραγῶγων αὐτῶν ἔχουν ὀνόματα κοινά. Κατὰ τὴν προφορὰν
ἐνὸς παραγῶγου, ὀρίζεται καὶ ἡ θέσις τῶν ὑποκαταστατῶν ὅταν
αὐτοὶ εἶναι περισσότεροι τοῦ ἐνός. Ἡ θέσις ὀρίζεται ἢ δι' ἀριθμί-
σεως τῶν 6 ἀτόμων ἀνθράκος ἀπὸ τοῦ 6 ἢ διὰ τῶν ὀρων ὀρ-
θο-μετά-παρα- (ἢ ο-μ-π-).

Οὕτω π.χ. τὰ διπαραγῶγα τοῦ βενζολίου ἔχομεν



1,2 δισαιθυλο-βενζόλιον
ἢ ο-δισαιθυλοβενζόλιον



1,3 διμεθυλοβεν-
ζόλιον ἢ μ-ξυ-
λόλιον

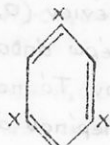


$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1 μεθυλο-4-ἰσοπρο-
πυλοβενζόλιον ἢ
π-κιμώλιον.

Διά τὰ τριπαράγωγα τοῦ βενζολίου τὰ ὅποια εἶναι τρ/α ἔχο-
 μέν :



γειτονικόν
 ἢ 1, 2, 3



συμμετρικόν
 ἢ 1, 3, 5



ἀσύμμετρον
 ἢ 1, 2, 4

Ἐπίσης υπάρχουν τρία ἰσομερή τετραπαράγωγα τοῦ βενζολίου, ἓ-
 να πενταπαράγωγον καί ἓνα ἑξαπαράγωγον.

ΕΥΡΕΣΙΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες παρασκευάζονται κυρίως τεχ-
 νητῶς διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν λιθανθράκων εἰς τοὺς 1000-1100°,
 ὅποτε λαμβάνεται φωταέριον, παραμένει εἰς τὰ κέρατα κῶκ καί
 ὡς παραπροϊόν σχηματίζεται λιθανθρακόπισσα. Ἡ λιθανθρακόπισ-
 σα εἶναι ἡ κυρία πηγή τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων. Τὸ προΐ-
 ὄν αὐτῆς ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων ἀνθράκων καί τῶν
 συνθιλικῶν, καθόσον τὰ πλεῖστα τῶν συστατικῶν τῆς λιθανθρακο-
 πίσεως δέν προϋπάρχουν εἰς τοὺς ἀνθράκας ἀλλὰ σχηματίζονται,
 λόγῳ τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας καί τῆς ἐπαφῆς μετὰ τῶν διαπύρων
 τοιχωμάτων τῶν κολλῶν.

Ὁ διαχωρισμός τῶν συστατικῶν τῆς λιθανθρακόπίσεως γίνε-
 ται ἐν μέρει διὰ χημικῆς ὁδοῦ ἐν μέρει διὰ κλασματικῆς ἀποστά-
 ξεως. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τῆς λιθανθρακόπίσεως λαμβάνονται :

1) Τὸ ἐλαφρὸν ἔλαιον (μέχρι 170°). Τοῦτο περιέχει κυρίως
 βενζόλιον (1,6%) καί τὰ ὁμόλογά του ὅπως τολουόλιον (0,25%),
 ξυλόλιον (0,03%) κ.λ.π.

2) Τὸ μέσον ἔλαιον (μέχρι 230°). Τοῦτο περιέχει κυρίως φαι-
 νόλαι καί κρετόλαι (2%) καί ναφθαλίνην (4-6%). Αἱ διαλυταί
 εἰς τὰ ἀλκάλια φαινόλαι ἐξάγονται διὰ κατεργασίας μέ καυστικὸν
 νάτριον καί ἐπανακτιῶνται δι' ὀξέων.

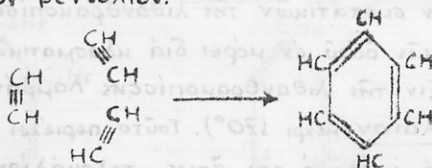
3) Άνθρακινέλαιον ή πράσινον έλαιον (άπό τούς 270°~400°). Τούτο περιέχει κυρίως άνθρακένιον (0,5~2%). Έχει πράσινον χρώμα καί φθορίζει. Δια περαιτέρω απόσταξεως τού ελαίου τούτου λαμβάνεται καθαρόν άνθρακένιον. Τό παραμένον είς τόν απόστακτῆρα υπόλειμμα κατά 60% περίπου αποτελείται από πίσσαν, ή όποία χρησιμοποιείται διά τήν στρώσιν τών οδών, κατασκευήν ασφαλτοσωλήνων κ.λ.π.

Έκτός τῆς λιθανθρακοπίσσης υπάρχουν καί άλλαι πηγαί εκ τών όποίων λαμβάνονται άρωματικοί ύδρογονάνθρακες. Ούτω μερικά είδη πετρελαίων (πετρελαίων Βορνεο) δύνανται νά χρησιμεύσουν ως πρώτη ύλη διά τήν έξαγωγήν βενζολίου καί τών δολόγων αούτου. Επίσης κατά τήν μέθοδον παρασκευῆς βενζίνης διά διασπάσεως τών πετρελαίων υπό πίεσιν (Haar) σχηματίζονται σημαντικά ποσότητες βενζολίου καί τολουολίου.

Συνθετική παρασκευή άρωματικών ύδρογονανθράκων

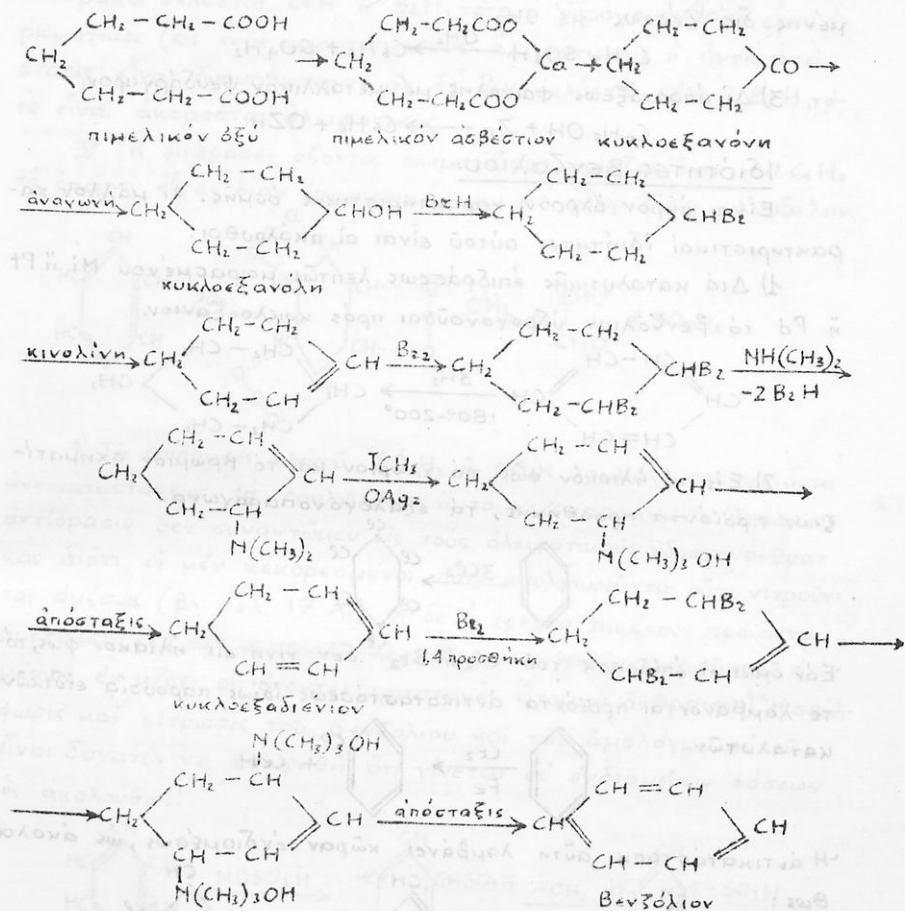
Είναί γνωσταί πολλαί περιπτώσεις μετατροπῆς αλειφατικών ενώσεων είς κυκλικάς είτε άμέσως είτε έμμέσως. Αναφέρομεν τήν πυρογενῆ σύνθεσιν τού Beuthe'llot. Η μέθοδος αούτή, ως καί αί ανάλογοι πρός αούτήν, δέν έχει θεωρητικώς διαλευκανθή

Ο Beuthe'llot εύρεν ότι τό άκετυλένιον, όπως καί άλλαι αλειφατικά ένώσεις, διά διαβιάσεως υπεράνω διαπύρων σωλήνων παρέκουν βενζόλιον.



Κατά Willstätter παρασκευάζεται βενζόλιον ως ακόλουθος: Λαμβάνεται πιμελικόν όξύ. Διά απόσταξεως τού μετ' αέρεστίου άλατος τούτου λαμβάνεται κυκλική ένωσις ή κυκλοεξανόνη, εκ τῆς όποιας εύκόλως λαμβάνεται τό κυκλοεξένιον. Τούτο εί έξαντλητικῆς μεθυλώσεως κατά Hόfmann παρέχει βενζόλιον. Η

σύνθεσις αὐτὴ ἀποδεκνύει καὶ τὴν σύνταξιν τοῦ βενζολίου.

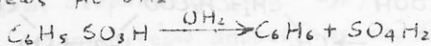


Τὰ ὁμόλογα τοῦ βενζολίου παρασκευάζονται συνθετικῶς κατὰ δύο κυρίως μεθόδους τὴν τοῦ Fittig καὶ Fziedel-Ciaft, τὰς ὁποίας θὰ ἐξετάσωμεν περαιτέρω.

Τὸ βενζόλιον ἐκτός τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθεισῶν μεθόδων δύναται γὰρ παρασκευασθῆ καὶ ἐκ τῶν παραγῶν του ὡς ἀκολούθως:

- 1) Δι' ἀποστάξεως τοῦ βενζοϊκοῦ ἀσβεστοῦ μετὰ $(\text{OH})_2 \text{Ca}$
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \text{Ca} + (\text{OH})_2 \text{Ca} \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 \text{Ca}$

2) Δι' υδρολύσεως τοῦ βενζολοσουλφονικοῦ ὀξέος, ἐπιτυγχανομένης διὰ ζέσεως μέ OH_2



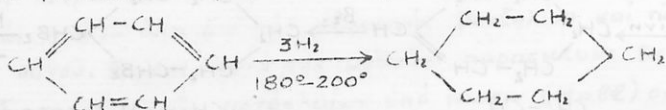
3) Δι' ἀποστάξεως φαινόλης μέ μεταλλικόν ψευδάργυρον.



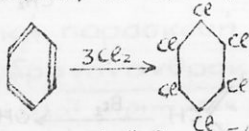
Ἰδιότητες Βενζολίου.

Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς. Αἱ μᾶλλον χαρακτηριστικαὶ ἰδιότητες αὐτοῦ εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

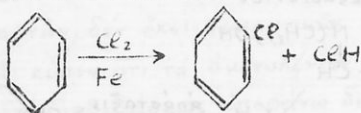
1) Διὰ καταλυτικῆς ἐπιδράσεως λεπτῶς μοιρασμένου Ni ἢ Pt ἢ Pd τὸ βενζόλιον ὑδρογονοῦται πρὸς κυκλοεξάνιον.



2) Εἰς τὸ ἡλιακὸν φῶς τὸ χλῶριον καὶ τὸ βρῶμιον σχηματίζουν προϊόντα προσθήκης, τὰ ἐξαλογογοπαράγωγα.

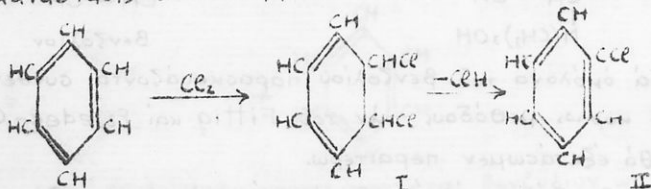


Ἐάν ὅμως ἡ ἐπίδρασις τοῦ Cl_2 ἢ Br_2 δέν γίνῃ εἰς ἡλιακὸν φῶς, τότε λαμβάνονται προϊόντα ἀντικαταστάσεως ἰδίως παρουσίᾳ εἰδικῶν καταλυτῶν



Ἡ ἀντικατάστασις αὕτη λαμβάνει κῶραν ἐνδιαμέσως, ὡς ἀκόλουθως:

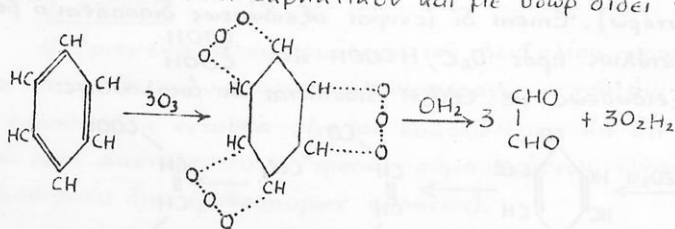
ὅπως:



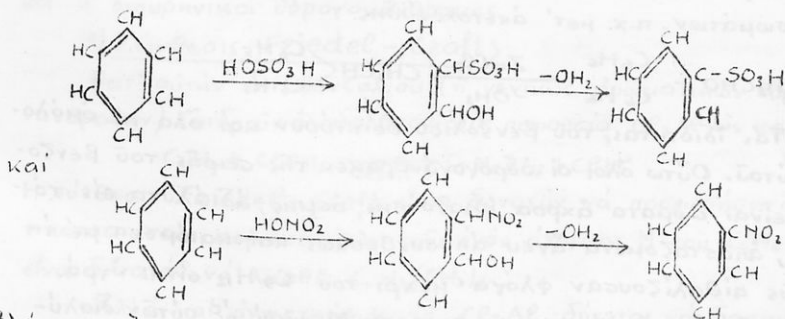
Τοῦτο συμβαίνει ἐπειδὴ τὸ σύστημα I εἶναι ἀσταθές καὶ τείνει, δι' ἀποβολῆς CH , νὰ μεταβῇ εἰς τὸ σταθερὸν σύστημα II, μέ τρεῖς ἐναλασσομένους διπλοὺς δεσμούς. Ἐκ τῆς ἀνωτέρω προσθήκης συνάγεται ὅτι, ἐάν κατὰ τὴν προσθήκην Cl_2 ἢ Br_2 εἰς ἓν ὑδρογο-

νάνθρακα εκλύεται C_2H_4 ή B_2H_4 , τότε ο υδρογονάνθραξ είναι άρωματικός (είς τούς κεκορεσμένους αλειφατικούς ή αντικατάστασις είναι δυσκολωτέρα), αν δε δεν εκλύεται C_2H_4 ή B_2H_4 , τότε είναι ακόρεστος αλειφατικός.

3) Τη επίδρασει ὀξόντος σχηματίζεται τριοζονίδιον τοῦ C_6H_6 τό ὁποῖον εἶναι λίαν ἐκκρικτικόν καί μέ ὕδωρ δίδει γλυοξάλιν.

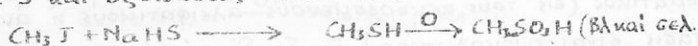


4) Τη επίδρασει πυκνοῦ SO_4H_2 ή NO_3H λαμβάνονται προϊόντα αντικαταστάσεως τὰ σουλφοξέα ή τὰ νιτροπαράγωγα. Ἀνάλογον ἀντίδρασιν δέν συναντῶμεν εἰς τούς αλειφατικούς υδρογονάνθρακας διότι, οἱ μέν κεκορεσμένοι οὔτε σουλφουρῶνται οὔτε νιτροῦνται ἀμέσως (βλ. σελ. 17. Α.), οἱ δέ ἀκόρεστοι πηρέχουν προϊόντα προσθήκης (εἰς τῶν κεκορεσμένων υδρογονανθράκων νιτροῦνται ἀμέσως ἐν μέρει, οἱ ἔχοντες τριτοταγές ἄτομον ἄνθρακος). Ἡ σουλφωσις καί νίτρωσις τοῦ βενζολίου καί τῶν ὁμολόγων αὐτοῦ, εἶναι δυνατόν νά θεωρηθῇ ὅτι γίνεται δι' ἐνδιαμέσων φάσεων ὡς ἀκολουθῶς:



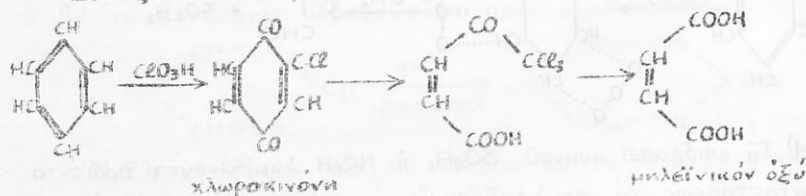
Βλέπομεν ὅτι σχηματίζεται ἀμέσως ή ἄλλωσος $C-SO_3H$. Εἰς τήν αλειφατικὴν χημείαν δέν λαμβάνονται ποτέ σουλφοξέα δι' ἀ-
ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Β.

μέσω επίδρασης SO_4H_2 , αλλά πάντοτε έμμέσως διά σχηματισμού αλυσσου C-S και όξειδώσεως αυτής. π.χ.

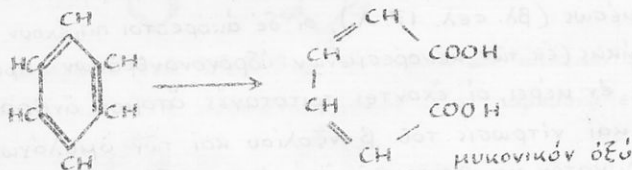


5) Ο βενζολικός δακτύλιος δύναται νά διασπασθί διά σχηματισμού του όξειδίου και υδrolύσεως, όποτε λαμβάνεται γλυοξάλη (βλ. άνωτέρω). Επίσης δι' ίσχυρας όξειδώσεως διασπάται ο βενζολικός δακτύλιος πρós O_2C , $HCOOH$ και $\begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$.

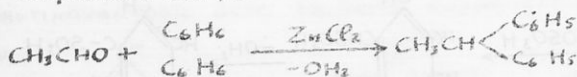
Δι' όξειδώσεως μέ CrO_3H διασπάται ως ακόλουθως:



Είς τούς ζώντας όργανισμούς διασπάται έν μερει πρós μυκονικόν όξύ. Η διάσπασις αυτή είναι χαρακτηριστική της συντάξεώς του:



Παρουσία Cl_2Zn , OsP_2 κ.τ.λ. συμπυκνóυται μετ' όξυγονούχων σωμάτων. π.χ. μετ' άκεταλδεΐδης.



Τάς ιδιότητες του βενζολίου δεικνύουν και όλα τά όμόλογα αύτου. Ούτω όλοι οί υδρογονάνθρακες τής σειράς του βενζολίου είναι σώματα άχροα ιδιαιτέρως όσμη, άδιάλυτα είς τό ύδωρ, άποσταζόμενα άνευ άποσυνθέσεως και καίόμενα μέ ίσχυρώς αίθαλίζουσαν φλόγα· μέχρι του C_9H_{12} είναι υγρά. Πολλοί δέ έκ των άνωτέρων στερεοί. Μερικοί έξ αύτων διαλύον καλώς όργανικά σώματα.

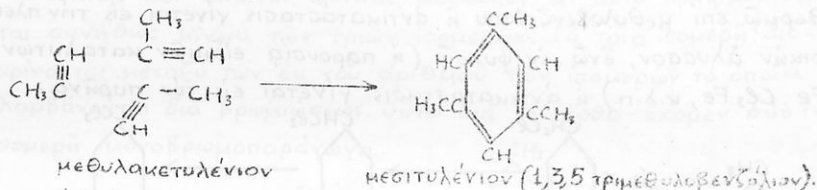
ΟΜΟΛΟΓΑ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

Ταῦτα διακρίνονται εἰς παράγωγα φέροντα ἓνα βενζολικόν πυρῆνα μέ πλευρικός ἀλυσσους (ἀλκυλοομόλογα) καί εἰς τὰ φέροντα περισσότερους τοῦ ἑνός βενζολικούς δακτυλίους συμπυκνωμένους ἢ μή.

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΜΕ ΠΛΕΥΡΙΚΑΣ ΑΛΥΣΣΟΥΣ

Σύνθεσις.

1) Ὅρισμένα ἀλκυλοομόλογα τοῦ βενζολίου παρασκευάζονται κατὰ τόν πολυμερισμόν ἀλκυλοπαραγώγων τοῦ ἀκετυλενίου. Ἡ συμπύκνωση ἐνταῦθα γίνεται εὐκολώτερον ἀπ' ὅτι προκειμένου περί ἀκετυλενίου. Ὁ τρόπος συμπυκνώσεως εἶναι ὁ αὐτός, (διαβίβασις διὰ ἐρυθροπύρων σωλῶνων).



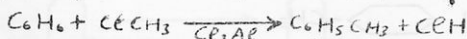
2) Σύνθεσις Fittig. Αὕτη εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν μέθοδον Wurtz ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται διὰ τοὺς ἀλειφατικούς ὑδρογονάνθρακες. (βλ. σελ. 14 Α.).



Κατὰ τὴν σύνθεσιν αὐτὴν δυνατόν νά ληφθοῦν καί ἀλειφατικοί ἢ διπυρηνικοί ὑδρογονάνθρακες.

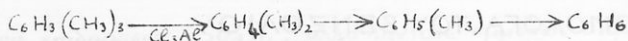
3) Σύνθεσις Fziedel - Crafts

Κατ' αὐτὴν ἐπὶ βενζολίου (ἢ γενικῶς ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων) ἐπιδρῶν ἀλκυλαλογονίδια παρουσίᾳ Cl_3Al ὡς καταλύτου.

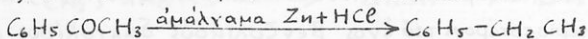


Ἡ σύνθεσις Fziedel - Crafts εἶναι δυνατόν νά προχωρήσῃ δι' ἀντικαταστάσεως περισσότερων τοῦ ἑνός ἀτόμων H τοῦ C_6H_6 . Οὕτω εἶναι δυνατόν νά ληφθῇ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Ἀλλὰ καί ἀντιστρόφως τὸ Cl_3Al δύναται νά εἰσάγῃ τὰ ἀλκυλοομόλογα τοῦ βενζολίου. Οὕτω διὰ τὸ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ δυνατόν νά συμβῇ:



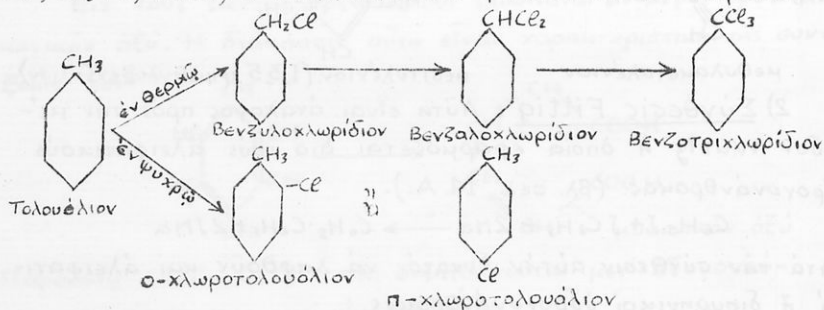
4) Εἰς πολλάς περιπτώσεις συνιστάται ἡ ἀναγωγὴ δι' [H]
(Zn+CeH) τῶν μικτῶν ἀρωματικο-ἀλειφατικῶν κετονῶν.



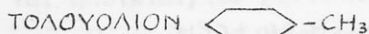
Ἰδιότητες τῶν ὁμολόγων τοῦ βενζολίου.

Τὰ κατώτερα ὁμόλογα συμπεριφέρονται ἀνόλογως πρὸς τὸ βενζόλιον ἔχουν ὀσμὴν βενζολίου καὶ εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ.

Τὰ ἀλκυλοπαράγωγα τοῦ βενζολίου διὰ NO_3H ἢ SO_4H_2 νιτροῦνται ἢ σουλφουρῶνται εἰς τὸν πυρῆνα. Ἡ ἀντικατάστασις δι' ἐπιδράσεως Cl γίνεται ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν ἢ εἰς τὸν πυρῆνα ἢ εἰς τὰ ἀλκύλια. Οὕτω π.χ. δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐν θερμῷ ἐπὶ μεθυλοβενζολίου ἡ ἀντικατάστασις γίνεται εἰς τὴν πλευρικήν ἀλυσσον, ἐνῶ ἐν ψυχρῷ (ἢ παρουσία εἰδικῶν καταλυτῶν Fe, Cl_3Fe , κ.λ.π.) ἡ ἀντικατάστασις γίνεται εἰς τὸν πυρῆνα:



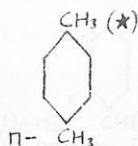
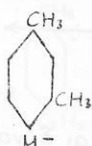
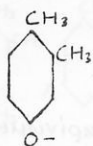
Δι' ἐπιδράσεως MnO_4K ὀξειδῶνται αἱ πλευρिकाὶ ἀλύσεις πρὸς καρβοξύλια. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται καὶ πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν πλευρικῶν ἀλύσεων εἰς τὸν πυρῆνα.



Ἀπαντᾷ εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν ἐκ τῆς ὁποίας καὶ παρασκευάζεται. Παρασκευάζεται ἐπίσης συνθετικῶς κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους. Αἱ ἰδιότητες τοῦ τολουολίου δέν διαφέρουν τῶν γενικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἀλκυλοπαραγῶγων τοῦ βενζολίου. Χρησιμεύει ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων, ἀρωμάτων, φαρμάκων.

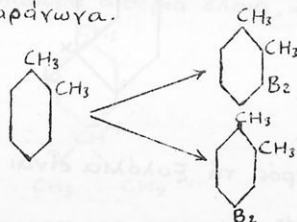
ΞΥΛΟΛΙΑ ἢ ΞΥΛΕΝΙΑ C_8H_{10}

Αὐτά εἶναι τρία.

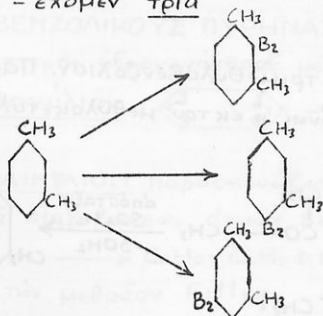


Ἀπαντοῦν εἰς τὴν πίσσαν ἐκ τῆς ὁποίας καὶ λαμβάνονται. Λαμβάνονται ἐπίσης κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους συνθετικῶς. Χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων, ὡς διαλυτικὰ μέσα τοῦ καουτσούκ κ. λ. π.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν τριῶν ἰσομερῶν παρουσιάζει πολλὰς δυσκολίας καὶ ἀπαιτεῖ εἰδικὰς μεθόδους. Δι' αὐτὸ χρησιμοποιεῖται συνήθως μίγμα τῶν τριῶν ἰσομερῶν. Τὰ τρία ἰσομερή διακρίνονται μετὰ τῶν ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰσομερῶν τὰ ὅποια λαμβάνονται διὰ βρωμιώσεως. Οὕτω διὰ τὸ ὀρθο-ἔχον ἐκ δύο ἰσομερῶν μονοβρωμοπαράγωγα.

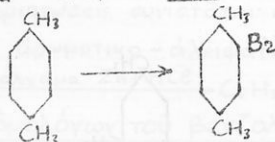


Διὰ τὸ μετὰ - ἔχον τρία



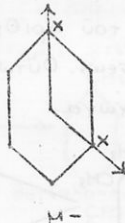
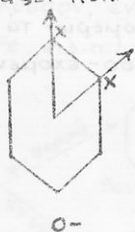
(*) Χάριν συντομίας δὲν ἀναγράφωμεν τοὺς διπλοὺς δεσμοὺς εἰς τοὺς ἀρωματικοὺς δακτυλίους.

Τέλος διά τό παρά- ἔχομεν ένα



Διά τοῦ τρόπου αὐτοῦ εἶναι δυνατόν νά διακρίνωμεν γενικῶς τὰ ἰσομερῆ διπαραγῶγα τοῦ βενζολίου (ο-, μ-, π-), ἥτοι ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰσομερῶν, τὰ ὁποῖα προκύπτουν δι' εἰσαγωγῆς τρίτου ὑποκαταστάτου εἰς τόν βενζολικόν δαυτύλιον.

Τά τρία ἰσομερῆ διπαραγῶγα τοῦ βενζολίου (ο-, μ-, π-) διακρίνονται καί ἐκ τῆς διπολικῆς των ροπῆς. Οὕτω τό ο-, εἶναι ἰσχυρῶς πολωμένῃ ἔνωση, τό μ- ὀλιγώτερον καί τό π- δέν παρουσιάζει πολικότητα, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ κατωτέρω σχήματος.

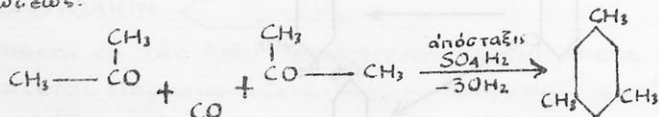


Ἰσομερές πρὸς τὰ ξυλόλια εἶναι καί τό αἰθυλοβενζόλιον

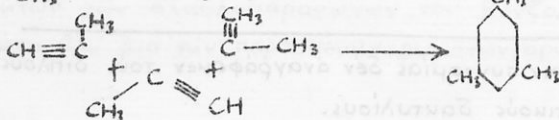


ΜΕΣΙΤΥΛΕΝΙΟΝ

Εἶναι τό 1,3,5 τριμεθυλοβενζόλιον. Παρασκευάζεται συνθετικῶς, ἢ ἐκ τῆς ἀκετόνης ἢ ἐκ τοῦ μεθυλακετυλενίου διά συμπύκνωσης:

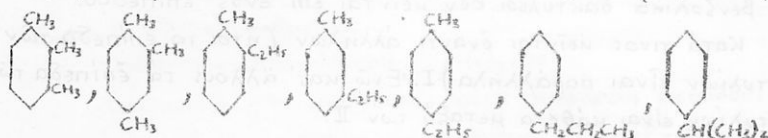


καί

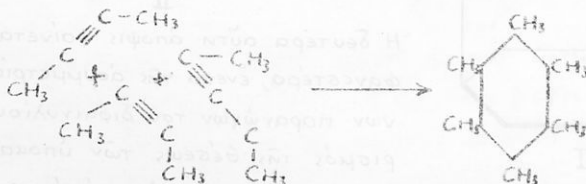


Είναι υγρόν εύαρέστου όσμης.

Ίσομερείς προς τό μεσιτυλένιον είναι οι έξής υδρογονάνθρακες.

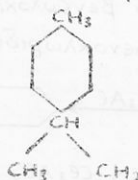


Μεταξύ των διακρίνονται έκ των προϊόντων όξειδώσεως. Κατ' ανάλογον τρόπον λαμβάνεται καί τό εξαμεθυλοβενζόλιον, ήτοι διά συμπυκνώσεως του κρωτονυλενίου (διμεθυλακετυλένιον).



ΚΙΜΩΛΙΟΝ (π-μεθυλο-ισοπροπυλο-βενζόλιον).

Εύρίσκεται εις διάφορα αέρια έλαια, ως τό κηρώνιου, θύρου, εύκαλύπτου κ.λ.π.



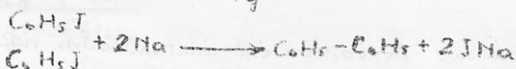
ΥΔΡΟΓΟΠΑΝΘΡΑΚΕΣ ΜΕ ΠΛΕΙΟΝΑΣ ΜΗ ΣΥΜΠΕΠΥΚΝΩΜΕΝΟΥΣ ΒΕΝΖΟΛΙΚΟΥΣ ΠΥΡΗΝΑΣ.

Ο απλούστερος υδρογονάνθραξ με δύο βενζολικούς πυρήνας είναι τό διφανύλιον

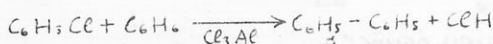


Τό ΔΙΦΑΙΝΗΜΙΟΝ παρασκευάζεται κατά την μέθοδον του Βεζθεβοί διά διαβρίσεως ατμών βενζολίου διά διαπόρων σωλήνων $2C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-C_6H_5 + H_2$

2) Κατά την μέθοδον Fittig

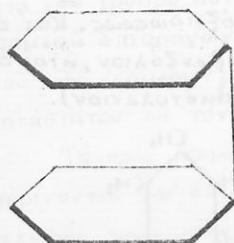


3) Κατά την μέθοδον Fiedel - Crafts



Ὅσον ἀφορᾷ τὴν στερεοχημείαν τὸ διφαινυλίου ἀποδεικνύεται, ὅτι οἱ δύο βενζολικοί δακτύλιοι δὲν κεῖνται ἐπὶ ἑνὸς ἐπιπέδου.

Κατὰ τινες κεῖνται ἑναντί ἀλλήλων (ἥτοι τὰ ἐπίπεδα τῶν δακτυλίων εἶναι παράλληλα) I. Ἐνῶ κατ' ἄλλους τὰ ἐπίπεδα τῶν δακτυλίων εἶναι κάθετα μεταξύ των II.



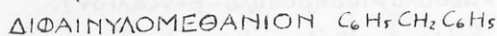
I



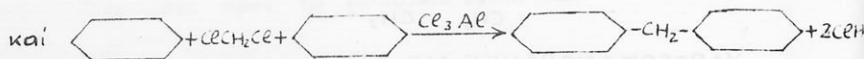
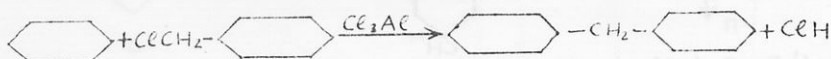
II

Ἡ δευτέρα αὕτη ἀποφῆς φαίνεται ἀληθοφανέστερα, ἔνεκα τῆς ἀσυμμετρίας ὠρισμένων παραγῶγων τοῦ διφαινυλίου. Ὁ καθορισμός τῆς θέσεως τῶν ὑποκαταστατῶν

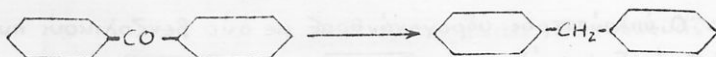
εἰς τοὺς ὑδρογονάνθρακες τούτους γίνεται ὡς καὶ εἰς τοὺς ἄλλους.



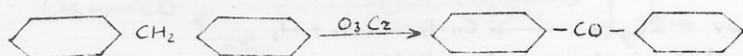
Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ βενζυλοχλωριδίου καὶ βενζολίου ἢ ἐκ τοῦ βενζολίου καὶ μεθυλενοχλωριδίου κατὰ Friedel-Craft



Ἐπίσης ἀπὸ τὴν διφαινυλοκετόνη δι' ἀναγωγῆς

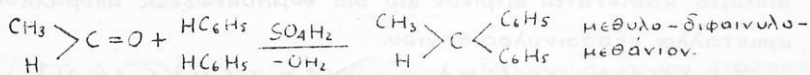


Εἶναι σῶμα στερεόν κρυσταλλικόν εὐαρέστου ὁσμῆς. Δι' ὀξειδωσῆς μέ χρωμικόν ὀξύ ἀντικαθίστανται τὰ δύο ὑδρογόνα τοῦ μεθανίου ὑπὸ O



Βενζοφαινόνη

Δι' ἐπιδράσεως βενζολίου ἐπὶ ἀκεταλδεΰδης παρουσία SO_4H_2 λαμβάνεται τὸ μεθυλοπαραγῶγον τοῦ διφαινυλίου.

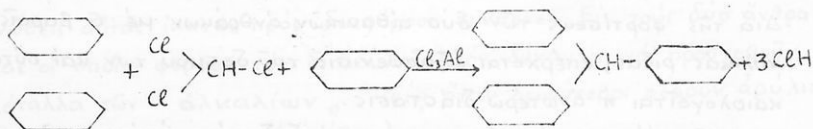


Γενικώς αἱ ἀλειφατικοὶ ἀλδεΐδες ἀντιδρῶν μέ ἀρωματικούς βεν-
ζολικούς ὑδρογονάνθρακας.

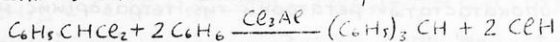
ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΝ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$

Παρασκευάζεται συνθετικῶς κατὰ διαφόρους μεθόδους:

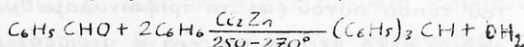
1) Ἐκ τοῦ χλωροφормίου διὰ συνθέσεως Fiedel - Graft:



2) Ἐπίσης κατὰ Fiedel - Graft ἐκ τοῦ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$



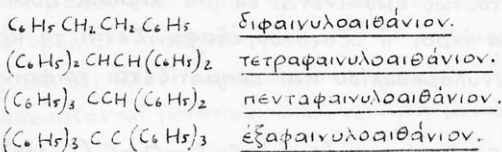
3) Ἐκ τῆς βενζαλδεΐδης διὰ συμπυκνώσεως μέ βενζόλιον



Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν. Τά παράγωγά του χρησιμοποιοῦνται ὡς
χρώματα.

Ὑπάρχει καί τετραφαινυλοπαράγωγον τοῦ μεθανίου τό τετρα-
φαινυλομεθάνιον $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$ ἄνευ ὅμως ἰδιαίτερας σημασίας. Ἀνά-
λογα φαινυλοπαράγωγα πρὸς τό μεθάνιον σχηματίζει καί τό αἰ-
θάνιον.

Οὕτω ἔχομεν:

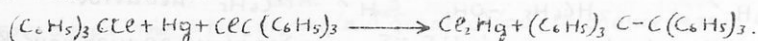


Τό τετραφαινυλοαιθάνιον δεικνύει κάποιαν τάσιν πρὸς δια-
στάσιν. Τά πένταφαινυλο- καί ἑξαφαινυλοαιθάνιον ἐνκόλως δια-
σπῶνται (ἢ καί δίστανται), ἀποδίδοντα ἐλευθέρας ρίζας.

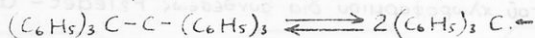
Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες μέ τρισθενῇ ἀνθρακα (ἐ-
λεύθεραι ρίζαι).

Δί ἀναταράξεως τριφαινυλομεθυλοχλωριδίου εἰς διάλυμα βεν-
ζόλιου μετά μετάλλιν ὡς Hg , Zn , Ag , Cu , ἀπουσία αἵρος, τό

διάλυμα καθίσταται κίτρινον καὶ διὰ συμπυκνώσεως ἀποβάλλονται κρύσταλλοι ἑξαφαινυλοαιθανίου.



Ὅπως ἔδειξεν ὁ Gomberg (κυρίως ἐκ τῆς νύξημένης ὡσμωτικῆς πίεσεως τῶν διαλυμάτων του), τὸ ἑξαφαινυλοαιθάνιον, διΐστανται ἐν μέρει πρὸς τριφαινυλομεθάνιον, εἰς τὸ ὁποῖον συμφώνως πρὸς τὴν κλασσικὴν θεωρίαν σθένους, ὁ C ἐμφανίζεται τρισθενής.

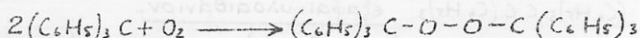


Διὰ τῆς φορτίσεως τῶν δύο αἰθανικῶν ἀνθράκων μέ 6 βαρεῖς φαινυλικᾶς ρίζας, ἐπέρχεται ἑξασθένισις τοῦ δεσμοῦ των καὶ οὕτω διακαίολογεῖται ἡ ἀνωτέρω διάστασις.

Συμφώνως πρὸς βαντομικχανικὰ δεδομένα, ἐπέρχεται ἐνεκα τοῦ βάρους τῶν ὑποκαταστατῶν μετατροπὴ τῆς τετραεδρικῆς μορφῆς, εἰς ἐπίπεδον, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον συνοδεύεται καὶ ἀπὸ ἔκλυσιν ἐνεργείας.

Ἐνώσεις τοῦ τύπου αὐτοῦ (ὡς τὸ τριφαινυλομεθύλιον) δὲν ἔχουν δομὴν ὀκτάδων, ἀλλὰ φέρουν καὶ ἓνα ἢ περισσότερα μονήρη ἡλεκτρόνια· διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν δεικνύουν παραμαγνητισμόν. Ἡ διότις τοῦ παραμαγνητισμοῦ μᾶς ἐπιτρέπει νὰ διαπιστώσωμεν τὴν ὑπαρξιν τοιούτων ἐνώσεων. (ριζῶν).

Ἡ ἰσορροπία τῆς διαστάσεως εἶναι μετατοπισμένη πρὸς τὸ ἑξαφαινυλοαιθάνιον, ἑξαρτᾶται δὲ κατὰ κύριον λόγον ἐκ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ὁ ἀκόρεστος χαρακτὴρ τῶν ἐνώσεων (ριζῶν) τούτων ἐμφαίνεται ἐκ τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς των. Οὕτω παρουσία ἀέρος ἢ ὀξυγόνου, ἑξαφανίζεται τὸ κίτρινον χρῶμα τοῦ τριφαινυλομεθυλίου καὶ σχηματίζεται τριφαινυλοὑπεροξειδιον.

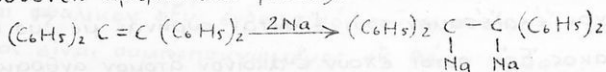


Ἀναλόγως τὸ τριφαινυλομεθύλιον προσλαμβάνει ἰώδιον, πρὸς σχηματισμόν $(C_6H_5)_3 CI$. Ἐπίσης καὶ μέ διάφορα κεκορεσμένα σώματα ὅπως μέ αἰθέρας, ἐστέρας, βενζόλιον, ὕδρογονάνθρακας, σχηματίζει μοριακὰς ἐνώσεις. Ἐκτός τοῦ τριφαινυλομεθυλίου ὑπάρχουν καὶ ἄλλαι ἐνώσεις ἢ μᾶλλον ρίζαι αἱ ὁποῖαι ἀπαντοῦν εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν ὅπως τὸ τρι-π-διφαινυλομεθύλιον

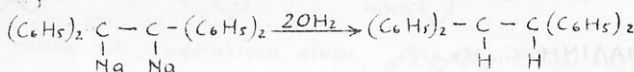
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ κ.λ.π. Η ρίζα αυτή είναι περισσότερο σταθερά καθ' ὅσον οἱ ὑποκαταστάται εἶναι βαρύτεροι.

ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οὗτοι εἶναι ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες περιέχοντες διόρε-
στον πλευρικήν ἄλυσσον. Ὁ διπλοῦς δεσμός τῆς πλευρικῆς ἄλυσ-
σου γίνεται ἀφορμὴ πλῆθους ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι καθιστοῦν τὰς
ἐνώσεις αὐτὰς ἱκανὰς πρὸς διαφόρους συνθέσεις. Εἰς τοὺς δύο ἀνθρα-
κας οἱ ὁποῖοι φέρουν τὸν διπλοῦν δεσμόν δύνανται νὰ προστεθοῦν,
μέταλλα τῶν ἀλκαλίων, ἰδίᾳ ὅταν ἀμφότεροι φέρουν ἀρύλια
(μονοσθενεῖς ἀρωματικὰς ρίζας).

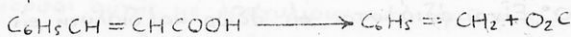


Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι σταθεραὶ ἀπουσία σωμάτων ἐχόντων εὐνίη-
τον H , καθ' ὅσον ἀντικαθιστοῦν τὸ νάτριον ὑπ' αὐτοῦ.



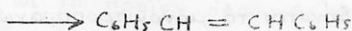
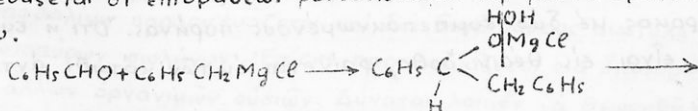
Στυρόλιον $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}=\text{CH}_2$. Ἀπαντᾷ εἰς τὸν στύρακα (εἶδος
βαλσαμίου).

Παρασκευάζεται δι' ἀποστάξεως τοῦ κινναμωμικοῦ ὀξέος.

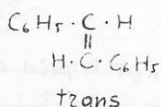
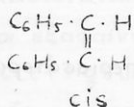


Τὸ στυρόλιον (ὡς περιέχον βινυλομάδα) πολυμερίζεται εὐκό-
λως (πολυστυρόλιον ἢ μεταστυρόλιον). Τὰ πολυμερῆ τοῦ στυρολίου
χρησιμοποιοῦνται πρὸς παρασκευὴν τεχνητῶν ὑλῶν, ἐκ τῶν ὁποί-
ων παρασκευάζονται μονωτικαὶ ὑλαι, τεχνητὴ μέταξα, ἄθραυστος ὑ-
άλος κ.λ.π.

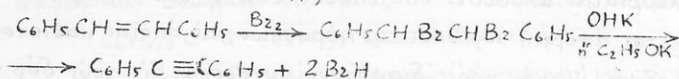
Στιλβένιον $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (α,β διφαινυλοαιθυλένιον). Πα-
ρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως βενζαλδεϋδῆς ἐπὶ βενζυλομαγνησιοχλω-
ριδίου.



Ἀπαντᾷ ὑπὸ δύο διαστερεοϊσομερεῖς μορφάς:



Τολάνιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv (\text{C}_6\text{H}_5)$ (Διφαινυλοακετυλένιον). Λαμβάνεται ἐκ τοῦ στιλβενοβρωμιδίου διὰ ἀποσπάσεως δύο μορίων BzH (μέ OHK ἢ ἀλκοολικόν κάλι)



ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΜΕ ΣΥΜΠΕΠΥΚΝΩΜΕΝΟΥΣ ΒΕΝΖΟΛΙΚΟΣ ΠΥΡΗΝΑΣ.

Αρωματικούς υδρογονάνθρακες μέ συμπεπυκνωμένους βενζολικούς πυρήνας ἐκαλέσαμεν τούς ἔχοντας πυρήνας μέ δύο κοινά ἄτομα ἄνθρακος. Ἐάν οὔτοι ἔχουν ἑνακοινόν ἄτομον ἄνθρακος καλοῦνται σπειροκυκλικοί καί εἶναι ἐλάχιστοι. Σπουδαιότεροι εἶναι αἱ ἔχουσαι δύο ἄτομα ἄνθρακος κοινά καί μάλιστα εἰς θέσιν ὀρθο.

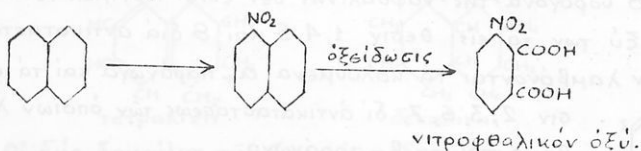
ΝΑΦΘΑΛΙΝΗ C_{10}H_8 .

Ἡ ναφθαλίνη εὑρίσκεται εἰς τούς λιθάνθρακας ἐκ τῶν ὁποίων καί λαμβάνεται διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως (ἀνώτερα κλάσματα λιθανθρακοπίσεσις). Κρυσταλλοῦται εἰς λάμποντα φυλλίδια, τὰ ὁποῖα τήκονται εἰς 80° . Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ὕδωρ καί διαλυτή εἰς θερμὴν ἀλκοόλιν καί αἰθέρα. Εἶναι χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς καί παρὰ τό ὑψηλόν σημείον ζέσεως εἶναι λίαν πτιτική. Ἀνευρίσκεται εἰς τό φωταέριον, ἡ δέ φωτιστικὴ τῆς ἱκαγότης εἶναι μεγίστη.

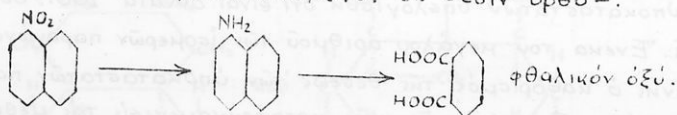
Διὰ ποιοτικῆς καί ποσοτικῆς ἀναλύσεως καί προσδιορισμοῦ τοῦ μ. βάρους εὑρίσκομεν διὰ τὴν ναφθαλίνην τὸν μοριακόν τύπον C_{10}H_8 . Ἡ εὐκόλος σούλφωσις καί νίτρωσις τῆς ναφθαλίνης ἀγεῖ εἰς τό συμπέρασμα ὅτι πρόκειται περὶ ἀρωματικοῦ υδρογονάνθρακος μέ δύο συμπεπυκνωμένους πυρήνας. Ὅτι ἡ συμπύκνωσις εἶναι εἰς θέσιν ὀρθο, φαίνεται ἐκ τῶν κάτωθι ἀντιδράσεων.

Δι' ἐπιδράσεως NO_3H λαμβάνεται τό μονονίτροπαράγωγον τῆς ναφθαλίνης. Δι' ὀξειδῶσεως αὐτοῦ μέ κατάλληλα ὀξειδωτικά μέ-

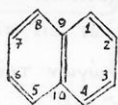
σα κατακαίεται ὁ δακτύλιος, ὁ ὁποῖος δέν φέρει τήν νιτρομάδα καί λαμβάνεται τό νιτροφθαλικόν ὅξύ, πρᾶγμα τό ὁποῖον δεικνύει ὅτι ὁ δακτύλιος, ὁ ὁποῖος δέν φέρει τήν νιτρομάδα, εἶναι συμπεπυκνωμένος εἰς θέσιν ὀρθο-



Ἐάν ἡ νιτροναφθαλίνη ἀναχθῇ πρὸς μονοαμινοπαράγωγον καί ὀξειδωθῇ κατακαίεται ὁ δακτύλιος ὁ φέρων τήν ἀμινομάδα καί σχηματίζεται φθαλικόν ὅξύ, ἐνδεικτικόν τοῦ γεγονότος ὅτι καί ὁ ἄλλος δακτύλιος εἶναι συμπεπυκνωμένος εἰς θέσιν ὀρθο-.



Ὅστε ὁ τύπος τῆς ναφθαλίνης εἶναι



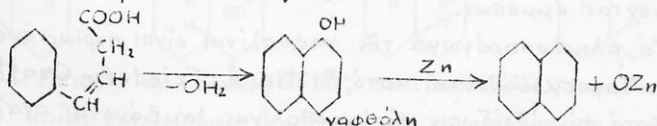
Εἶναι εὐνόητον ὅτι εἰς τήν ναφθαλίνην ἔλλειπει ἡ ροή τῶν

διπλῶν δεσμῶν, καθόσον ἐν ἐναντίᾳ περιπτώσει θὰ ἔπρεπε νά ὑπάρχουν καί μορφαί αὐτῆς μέ δακτυλίου χωρὶς τρεῖς ἐναλλασσομένους διπλοῦς δεσμούς ὡς



καί . Ἡ σύνταξις τῆς ναφθαλίνης

ἀποδεικνύεται καί διὰ διαφόρων συνθέσεων. οὕτω παρασκευάζεται ἐκ τοῦ φαινυλοϊσοκροτωνικοῦ ὀξέος.

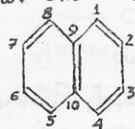


Ἡ ναφθαλίνη παρασκευάζεται καί διὰ διαβιβάσεως ἀκετυλενίου διὰ διαπύρων σωλίνων. Ἐπίσης παρασκευάζεται διὰ διαπύρωσεως καί ἄλλων ὀργανικῶν οὐσιῶν. Δύναται λοιπὸν νά θεωρηθῇ ἡ ναφθαλίνη ὡς τό προϊόν ἀποσυνθέσεως τῶν ὀργανικῶν οὐστῶν κατὰ τήν διαπύρωσιν. Ὁ χαρακτήρ τῆς ναφθαλίνης εἶναι καθαρῶς « ἄρωματικός »· οὕτω νιτροῦται καί σουλφουται, λαμβανομένων ἀ-

ναλόγως τῶν συνθηκῶν, μονο-δι-ἢ πολυπαραγώγων. Τό κλῆριον ἀντικαθιστᾷ διαδοχικῶς ὅλα τὰ ὑδρογόνα τῆς ναφθαλίνης λαμβανομένης τελικῶς ὑπερχλωροναφθαλίνης $C_{10}Cl_8$.

Παράγωγα τῆς ναφθαλίνης

Τά 8 ὑδρογόνα τῆς ναφθαλίνης δέν εἶναι ἰσοτιμα. Ἰσοτιμα εἶναι μεταξύ των τὰ εἰς θέσιν 1, 4, 5 καί 8 διὰ ἀντικαταστάσεως, τῶν ὁποίων λαμβάνονται τὰ καλούμενα α-παράγωγα καί τὰ εἰς θέσιν 2, 3, 6, 7, δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ὁποίων λαμβάνονται τὰ β-παράγωγα.

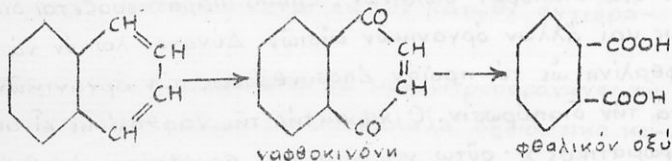


Ὁ ἀριθμός τῶν ἰσομερῶν διπαραγώγων τῆς ναφθαλίνης εἶναι μέγας. Ταῦτα προκειμένου περί ὁμοίων ὑποκαταστατῶν εἶναι 10 προκειμένου δέ περί ἀνομοίων 14. Μετά οὕτω διαφόρων ὑποκαταστατῶν ὑπελογίσθαι ὅτι εἶναι δυνατά 100.766.600 ἰσομερή. Ἐνεκα τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ τῶν ἰσομερῶν παραγώγων τῆς ναφθαλίνης ὁ καθορισμός τῆς θέσεως τῶν ὑποκαταστατῶν παρουσιάζει μεγάλας δυσκολίας. Γενικῶς καταφεύγομεν εἰς τὰς μεθόδους καθορισμοῦ τῆς θέσεως εἰς τὰς ὁποίας καταφεύγομεν καί προκειμένου περί τῶν παραγώγων τοῦ βενζολίου διλ. εἰς τήν μετατροπὴν τοῦ παραγώγου εἰς ἕτερον τοῦ ὁποίου ἡ θέσις τῶν ὑποκαταστατῶν εἶναι γνωστή. Ἐπίσης καταφεύγομεν πολλάκις εἰς ὀξειδῶσιν, ὅτε ἀναλόγως τοῦ ὑποκαταστάτου καί τῆς θέσεως αὐτοῦ κατακαίεται ὁ εἰς ἡ ὁ ἄλλος δακτύλιος (βλ. ἀνωτέρω).

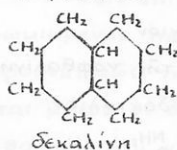
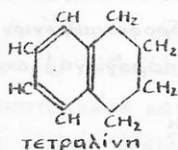
Κατά τὴν ἄμεσον εἰσαγωγὴν ἀλογόνου, νιτρομάδος, σουλφομάδος λαμβάνονται κυρίως τὰ α-παράγωγα, ἐνῶ τὰ β-παράγωγα λαμβάνονται ἐμμέσως.

Τὰ ἀλκυλοπαραγώγα τῆς ναφθαλίνης εἶναι περιωρισμένης σημασίας. Παρασκευάζονται κατὰ Fittig ἢ Fziedel-Craft.

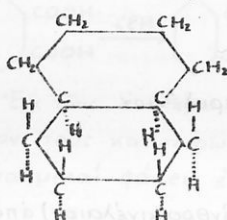
Κατά τὴν ὀξειδῶσιν τῆς ναφθαλίνης λαμβάνεται ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν καί τοῦ ὀξειδωτικοῦ μέσου ναφθοκινόνι 1,4 ἢ φθαλικόν ὄξύ:



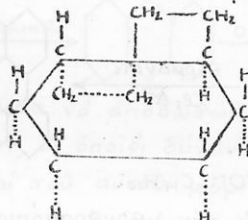
Δι' ἀναγωγῆς τῆς ναφθαλίνης ἀναλόγως τῶν συνθετικῶν λαμβάνεται διϋδροναφθαλίνη, τετραϋδρο - καὶ δεκαϋδροναφθαλίνη. Αἱ δύο τελευταῖαι καλούμεναι ἀντιστοίχως τετραλίνη καὶ δεκαλίνη, εὐρίσκουν πολλαπλὰς βιομηχανικὰς ἐφαρμογὰς.



Οἱ δύο δακτύλιοι τῆς δεκαλίνης δὲν εὐρίσκονται εἰς τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον, καθόσον αὐτὴ θὰ ἔπρεπε νὰ παρουσιάσῃ τὰς εἰς (βλ. περὶ ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων). Κατὰ τὸν Mohr συνεπῶς ὑπάρχουν στερεοϊσομερεῖς δεκαλῖναι, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ παρασταθοῦν:

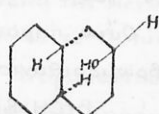
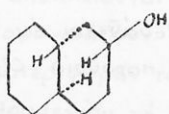
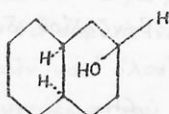
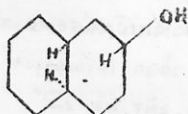


καὶ



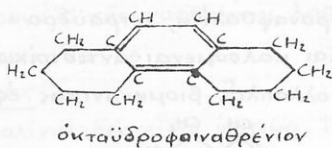
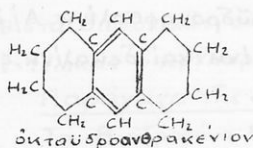
Πειραματικὴ ἀποδείξις κατωρθώθη ὑπὸ τοῦ Hüskel* δι' ἀναγωγῆς τῆς β ναφθόλης  -OH ἔλαβε τέσσαρας στερεοϊσομερεῖς δεκαϋδρο-

ναφθόλας (δεκαλόλας), αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ παρασταθοῦν ὡς κατωτέρω:

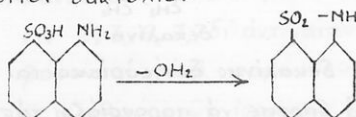


cis δεκαλόλη Σ.Τ. 105°, cis δεκαλόλη Σ.Τ. 170°, trans δεκαλόλη Σ.Τ. 75°, trans δεκαλόλη Σ.Τ. 53°

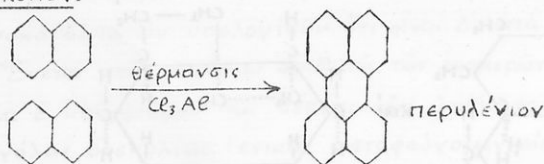
Δι' ὑπὸς ἐπιδράσεως $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}$ ἐπὶ τῆς τετραλίνης ἀποσπᾶται ὁ τετραμεθυλενικός δακτύλιος καὶ προσκολλᾶται εἰς δεύτερον μόριον τετραλίνης, σχηματιζομένων οὕτω οὐταϋδρογονομένων παραγῶν τοῦ ἀνθρακενίου ἢ φαινανθρενίου.



Τα 1,8 παράγωγα της ναφθαλίνης (περί-παράγωγα) σχηματίζουν εύκολως και τρίτον δακτύλιον



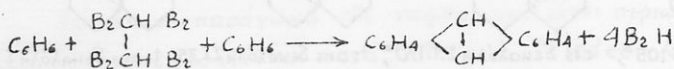
Διά θερμάνσεως παρουσία Cl_3Al η ναφθαλίνη συμπυκνώνεται προς περυλένιον.



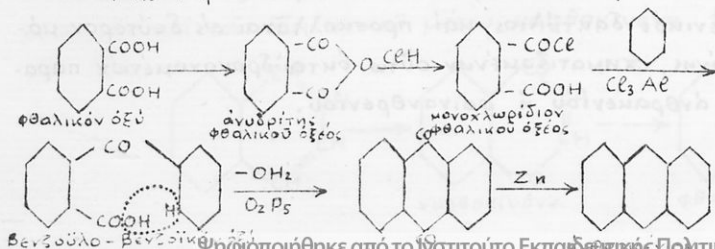
ΑΝΘΡΑΚΕΝΙΟΝ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

Εύρίσκεται εις την λιθανθρακόπισσαν (άνθρακινέλαιον) από την οποίαν καί λαμβάνεται. Είναι πρώτη ύλη διά την παρασκευήν σπουδαίων χρωμάτων (άλιζαρίνης κ.λ.π.). Κρυσταλλοῦται εις ἄχρσα φυλλίδια μέ ἰώδη φθορισμόν. Τό άνθρακένιον παρασκευάζεται συνθετικῶς κατὰ διαφόρους τρόπους ἐκ τῶν ὁποίων ἐμφαίνεται καί ἡ σύνταξις του.

Οὕτω παρασκευάζεται ἐκ τοῦ βενζολίου διά ἐπιδράσεως τετραβρωμοαιθανίου παρουσία Cl_3Al .

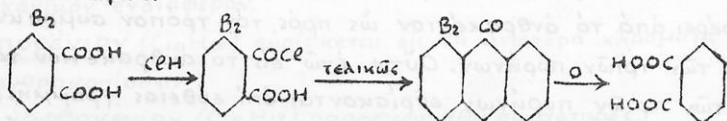


Ἐπίσης παρασκευάζεται συνθετικῶς ἀπό τό φθαλικόν ὄξύ.



Ἐπειδὴ τὸ φθαλικόν ὀξύ ἔχει τὰ δύο καρβοξύλια εἰς θέσιν ὀρθο, ἔπεται ὅτι καὶ εἰς τὸ ἀνθρακένιον ὁ πρῶτος δακτύλιος εἶναι συμπεπυκνωμένος μέ τόν δεύτερον εἰς θέσιν ἐπίσης ὀρθο.

Ἐάν ἀρχίσωμεν ἀπὸ τὸ βρωμιωμένον παράγωγον τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος καὶ ὀξειδῶσωμεν προσεκτικῶς τὴν ἀνθρακινόνην ἢ ὁποία προκύπτει, τότε κατακαίονται μόνον οἱ δύο πυρῆνες καὶ λαμβάνεται ὡς προϊόν ὀξειδῶσεως φθαλικόν ὀξύ καὶ ὄχι βρωμοφθαλικόν. Ἐπομένως τὸ ὀξύ αὐτὸ προκύπτει ἀπὸ τὸν τρίτον δακτύλιον ἄρα καὶ αὐτὸς εἶναι συμπεπυκνωμένος εἰς θέσιν ὀρθο μέ τόν δεύτερον.



Ἐκ τῶν ἀνωτέρω δυνάμεθα νὰ ἀποδῶσωμεν εἰς τὸ ἀνθρακένιον τοὺς κατωτέρω τύπους, οἱ ὁποῖοι δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς παλμικαὶ φάσεις ἐνός καὶ τοῦ αὐτοῦ μορίου.



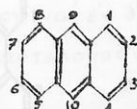
I



II



III



IV

Ἐκ τῶν τύπων τούτων οἱ I, II, III ἀποκλείονται ἔνεκα τῆς μεγάλης τάσεως τὴν ὁποίαν θὰ ἔπρεπε νὰ παρουσιάζουν. Ἄλλως τε ὁ τύπος IV συμφωνεῖ πρὸς τὴν καθ' ὅλου συμπεριφορὰν τοῦ ἀνθρακενίου.

Ὡς ἐκ τῆς συντάξεως τοῦ ἀνθρακενίου τὰ ἰσομερῆ παράγωγα αὐτοῦ εἶναι πολλὰ. Οὕτω υπάρχουν τρία ἰσομερῆ μονοπαράγωγα. Ἐκ τῶν 10 ὕδρογόνων τοῦ ἀνθρακενίου ἰσότημα μεταξύ των εἶναι τὰ 1, 4, 5, 8 (α θέσις) ἐπίσης τὰ 2, 3, 6, 7 (β θέσις) καὶ τέλος τὰ 9, 10 (γ θέσις). Ὁ ἀριθμὸς τῶν διπαραγώγων μέ ὁμοίους ὑποκαταστάτας ἀνέρχεται εἰς 15.

Ὁ καθορισμὸς τῆς θέσεως τῶν ὑποκαταστατῶν γίνεται ὅπως καὶ εἰς τὴν ναφθαλίνην. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ εὐκολία με-

τά τῆς ὁποίας τό ἀνθρακένιον σχηματίζει προϊόντα προσθήκης. Οὕτω τῇ ἐπιδράσει φωτός προσλαμβάνει ὀξυγόνον ἐκ τοῦ ἀέρος καί σχηματίζει τό ὑπεροξειδίον τοῦ ἀνθρακενίου

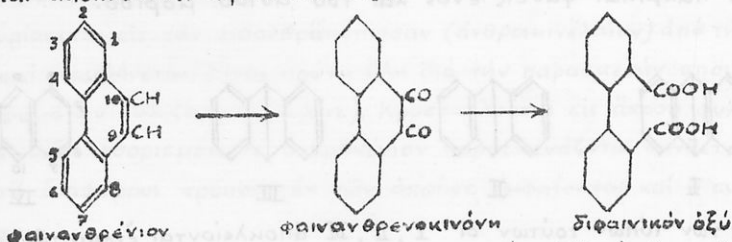


Ἐκ τῶν τριῶν δακτυλίων ὁ πλέον εὐπαθὴς εἶναι ὁ μεσαῖος.

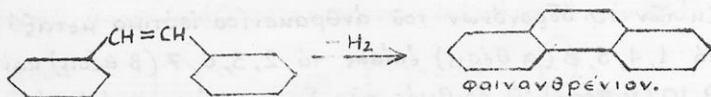
ΦΑΙΝΑΝΘΡΕΝΙΟΝ $C_{14}H_{10}$

Εἶναι ἴσομερὴς ὑδρογονάνθραξ πρὸς τό ἀνθρακένιον. Ἀπαντᾷ εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν. Κρυσταλλοῦται εἰς φυλλίδια, διαλυτὰ εἰς τὴν ἀλκοόλιν ὅπως καί τό ἀνθρακένιον. Τοιοῦτον ἀλκοολικόν διάλυμα φαινανθρενίου δεικνύει κωανοῦν φθορισμόν. Διαφέρει ἀπὸ τό ἀνθρακένιον ὥς πρὸς τὸν τρόπον συμπεκνώσεως τῶν τριῶν πυρήνων. Οὕτω ἐνῶ εἰς τό ἀνθρακένιον τὰ κέντρα τῶν τριῶν πυρήνων εὐρίσκονται ἐπὶ εὐθείας γραμμῆς (γραμμὴ συμπεκνώσεως), εἰς τό φαινανθρένιον σχηματίζουν γωνίαν.

Τό φαινανθρένιον δι' ὀξειδώσεως παρέχει φαινανθρενοκινόνην καί ἀκολουθῶς διφαινικόν ὀξύ.



Ἐξ αὐτοῦ συνάγεται ὅτι τό φαινανθρένιον φέρει δύο ἀμέσως ἠνωμένους βενζολικούς πυρήνας εἰς ταύς ὁποίους εἶναι συνδεδεμένη ἡ ὁμάς C_2H_2 εἰς ὀρθο-θέσιν. Ἡ σύνταξις τοῦ φαινανθρενίου ἐξάγεται καί ἐκ τῆς κάτωθι συνθετικῆς του παρασκευῆς:



(διαβίβασις ἀτμῶν διφαινοαιθυλενίου ὑπεράνω ἐρυθροπύρου σωλῆνος). Ὁ σχηματισμὸς αὐτὸς εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν σχηματισμὸν τοῦ διαφαινυλίου ἐκ τοῦ βενζολίου.

Τοῦ φαινανθρενίου ὑπάρχουν πέντε ἰσομερῇ μονοπαράγωγα καθόσον τὰ ὑδρογόνα αὐτοῦ εἶναι ἀνά δύο μεταξύ των ἰσότιμα ὡς κατωτέρω:

1) 1, 8 2) 3, 6 3) 2, 7 4) 4, 5 καὶ 5) 9, 10.

Παράγωγα τοῦ φαινανθρενίου μεγάλης σημασίας εἶναι ἡ μορφίνη καὶ αἱ σεξουαλικά ὁρμόναι (υπερασέρω)

ΑΝΩΤΕΡΟΙ ΣΥΜΠΕΠΥΚΝΩΜΕΝΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.

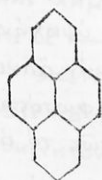
Ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων μέ περισσοτέρους τῶν τριῶν συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους ἀναφέρονται τοὺς ἔχοντας βιομηχανικὸν ἐνδιαφέρον.

Τό πυρένιον ($C_{16}H_{10}$) εὐρίσκεται εἰς τὰ ἀνώτερα κλάσματα τῆς λιθανθρακοπίσεως.

Τό ναφθακένιον ($C_{16}H_{12}$) παρασκευάσθη συνθετικῶς.

Τό ναφθανθρακένιον ($C_{18}H_{12}$). Ἴσομερές πρὸς τὸ ναφθακένιον παρασκευάσθη ἐπίσης συνθετικῶς.

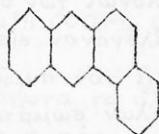
Τό χρυσένιον ($C_{18}H_{12}$) ἰσομερές πρὸς τὰ δύο ἀνωτέρω. Εὐρίσκεται εἰς τὰ ἀνώτερα κλάσματα τῆς λιθανθρακοπίσεως. Παρέχει ἐρυθροῦδι φθορισμὸν τόσον ἐν στερεᾷ καταστάσει ὅσον καὶ ἐν διαλύματι. Ὄξειδουται πρὸς χρυσοκινόνην $C_{18}H_{10}O_2$ ἀποτελοῦσαν ἐρυθρὰς βελόνας.



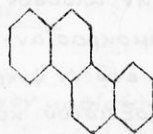
πυρένιον



ναφθακένιον



ναφθανθρακένιον



χρυσένιον.

Ἐκ τῶν ἐνώσεων μέ περισσοτέρους συμπυκνωμένους ὀλίγοι εἶναι εἰσέτι γνωσταί.

Ὅσον ὁ ἀριθμὸς τῶν δακτυλίων αὐξάνει τόσον ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνθράκων αὐξάνει καὶ τῶν ὑδρογόνων ἐλαττοῦται. Δυναμέθα συνεπῶς νὰ συμπεράνωμεν ὅτι καὶ τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τοῦ γραφίτου ἀποτελεῖται ἀπὸ πολυἀριθμα συμπυκνωμένα κυκλικά συ-

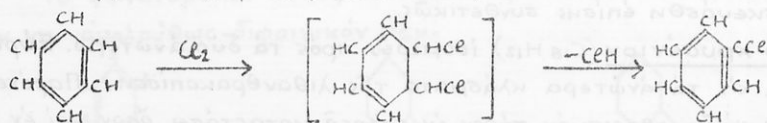
στήματα άνθρακος. Τοῦτο ἐνισχύεται ἐκ φασματικῶν, δι' αὐτίνων Röntgen, δεδομένων ὡς καί ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δι' ὀξειδῶσεως τοῦ γραφίτου λαμβάνομεν μελιλιθικόν ὄξύ.

ΑΛΟΓΟΝΟΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟ- ΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.

Ταῦτα διακρίνονται εἰς τὰ φέροντα τό ἀλογόνον εἰς τόν πυ-
ρῆνα καί εἰς τὰ φέροντα τό ἀλογόνον εἰς τήν πλευρικὴν ἄλυσσον.

Ἀλογονοπαράγωγα φέροντα τό ἀλογόνον εἰς τόν πυ- ρῆνα.

Τό χλωρίον καί τό βρώμιον δύνανται νά δώσουν ἀπ' εὐθεί-
ας προϊόντα ἀντικαταστάσεως μέ τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονάν-
θρακας. Πλὴν ὅμως ἀπουσία καταλυτῶν καί παρουσία ἡλια-
κοῦ φωτός σχηματίζονται καί προϊόντα προσθήκης. Ἡ ἀντικατά-
στασις τοῦ ὑδρογόνου διὰ χλωρίου ἢ βρωμίου εὐνοεῖται παρου-
σία καταλυτῶν « χλωριοφορέων » καλουμένων, ὡς ἰωδίου, χλω-
ριούχου ἀργιλλίου, τριχλωριούχου σιδήρου κ. ἄ.



Εἰς τοὺς ἀνωτέρους ὑδρογονάνθρακας ἡ ἀλογόνωσις εἶναι εὐ-
κολωτέρα. Εἰς τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας μέ πλευρικὴν ἄ-
λυσσον τό ἀλογόνον εἰσέρχεται ἢ εἰς τόν πυρῆνα ἢ εἰς τήν πλευ-
ρικὴν ἄλυσσον ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν. Οὕτω π.χ. εἰς ὑψηλὴν
θερμοκρασίαν τό ἀλογόνον εἰσέρχεται εἰς τήν πλευρικὴν ἄλυσ-
σον ἐνῶ ἐν ψυχρῷ εἰς τόν πυρῆνα. Ἐπίσης παρουσία φωτός ὑ-
περοξειδίου καί ἄλλων σωμάτων δρῶντων καταλυτικῶς τό ἀ-
λογόνον εἰσέρχεται εἰς τήν πλευρικὴν ἄλυσσον.

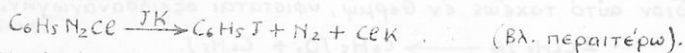
Τό ἰώδιον δυσκόλως δίδει ἰωδοπαράγωγα διὰ κατ' εὐθείαν
ἐπιδράσεως, καθόσον τό σχηματιζόμενον κατὰ τήν ἀντίδρασιν
JH ἀνάγει ἐκ νέου τό σχηματιζόμενον ἰωδίδιον.



Ἡ ἀντίδρασις ἐπιτυχάνει κάπως, παρουσίᾳ σωμάτων δυναμένων
νά διασπᾶσιν τό JH δι' ὀξειδῶσεως, ὅπως εἶναι τό NO_2H ,

τό SO_4H_2 κ.λ.π.

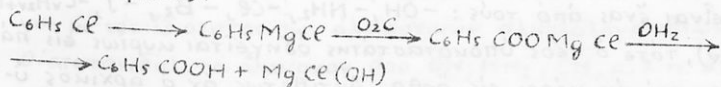
Τά ιωδιδια παρασκευάζονται συνήθως δι' επίδράσεως JK επί των διαζωενώσεων.



Κατά τήν μέθοδον αὐτήν εἶναι δυνατόν νά παρασκευασθοῦν καί χλωρίδια ἢ βρωμίδια ἂν ἀντί JK χρησιμοποιηθῇ Cl_2Cu_2 ἢ Br_2Cu_2 . Ἐπίσης ἀλογονωμένα παράγωγα δύνανται νά ληφθοῦν δι' επίδράσεως Cl_5P ἐπὶ φαινολῶν.

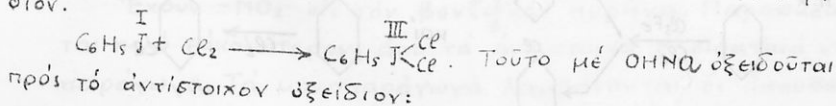
Τά φέροντα τό ἀλογόνον εἰς τόν πυρῆνα διαφέρουν τῶν ἀλειφατικῶν ἀλογονιδίων ἐκ τῆς ἑλλείψεως εὐκινισίας τῶν ἀλογόνων, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τὰ δευτέρα. Οὕτω δέν ἀντιδρῶν μέ ONHAg μέ ONHNH_4 εἰμή μόνον εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας. Ταιαύτη ἀδράνεια τοῦ ἀλογόνου παρατιρεῖται καί εἰς τὰ ἀλογονίδια τῶν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων οἱ ὁποῖοι φέρουν τοῦτο εἰς διπλοῦν δεσμόν, διλ. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (βλ. σελ. 151 Α). Ἐκ τῆς συγκρίσεως αὐτῆς συνάγεται, ὅτι καί εἰς τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονανθράκας τό ἀλογόνον εὐρίσκεται εἰς ἄνθρακα μέ διπλοῦν δεσμόν.

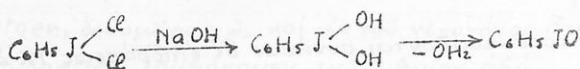
Τά ἀλογονοπαράγωγα παρ' ὅλην τήν ἑλλειψιν εὐκινισίας, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τό ἀλογόνον των, ἀντιδρῶν μέ μεταλλικόν μαγνήσιον εἰς αἰθερικόν διάλυμα καί παρέχουν ἀντιδραστήρια Gzignazd , τὰ ὁποῖα συμπεριφέρονται ἀναλόγως πρὸς τὰ τῆς ἀλειφατικῆς χιμείας:



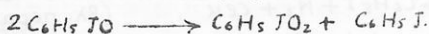
Εἰς τὰ ἀρωματικά ἀλογονοπαράγωγα τό ἀλογόνον καθίσταται εὐκίνητον ὅταν, εἰς θέσιν ὀρθο- ἢ πάρα- ὡς πρὸς αὐτό, ὑπάρχῃ ἡλεκτραρνητικὴ ρίζα ὅπως εἶναι ἡ NO_2 , CN , COOH . κ.α.

Τό ιωδοβενζόλιον παρουσιάζει θεωρητικὴν σημασίαν. Ὑπό ὠρισμένας συνθήκας ἐμφανίζεται μέ σθένος ἀνώτερον τοῦ κανονικοῦ. Οὕτω δι' επίδράσεως χλωρίου δίδει τό φαινυλοϊωδιόχλωρίδιον.



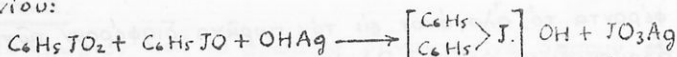


Τό ὀξειδίων αὐτό ταχέως ἐν θερμῷ, ὑφίσταται ὀξειδοαναγωγὴν.



Τό οὕτω σχηματιζόμενον ὑπέροξειδιον εἶναι ἐνῶσις ἐκκριτική.

Ἰσομοριακαὶ ποσότητες $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$ καὶ OHAg δίδουν τὴν βάσιν τοῦ ἰωδονίου, ἀνάλογον πρὸς τὴν βάσιν τοῦ τεταρτοταγοῦς ἀμμωνίου:



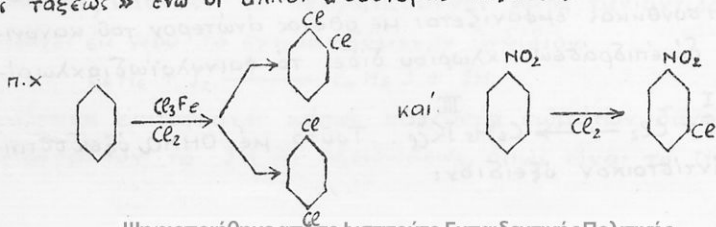
Ἡ βάση τοῦ ἰωδίου εἶναι ἰσχυρά βάση. Ἀντιδρᾷ μέ JH καὶ δίδει ἰωδιούχον ἄλας μέ τό ἐν ἰώδιον φορτισμένον θετικῶς καὶ τό ἄλλο ἀρνητικῶς:



Πολυαλογονωμένα παράγωγα τοῦ βενζολίου.

Διὰ παρατεταμένης ἐπιδράσεως Br_2 ἢ Cl_2 καὶ μάλιστα παρουσία καταλυτῶν (π.χ. Cl_3Fe), εἰσέρχεται εἰς τὸν πυρῆνα τοῦ βενζολίου καὶ δεύτερον ἄτομον ἀλογόνου. Ἡ θέσις τοῦ δευτέρου χλωρίου ἢ βρωμίου εἶναι πάρα ἢ ὀρθο ἐν σχέσει μέ τό πρῶτον.

Ἐχει παρατηρηθῇ ὅτι ἐάν ὁ ἀρχικός ὑποκαταστάτης εἰς τὸν πυρῆνα εἶναι ἓνας ἀπό τούς: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ κτλ (ἀλκύλιον), τότε ὁ νέος ὑποκαταστάτης ὀδηγεῖται κυρίως εἰς πᾶρα θέσιν, καὶ ἐν μέρει εἰς ὀρθο. Ἀντιθέτως ἂν ὁ ἀρχικός ὑποκαταστάτης εἶναι $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C=O}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, ἢ περιέχει γενικῶς διπλοῦνδεσμόν, τότε ὁ νέος ὑποκαταστάτης ὀδηγεῖται εἰς θέσιν μέτα. Οἱ πρῶτοι ὑποκαταστάται ὀνομάζονται «πρώτης τάξεως» ἐνῶ οἱ ἄλλοι «δευτέρας τάξεως».

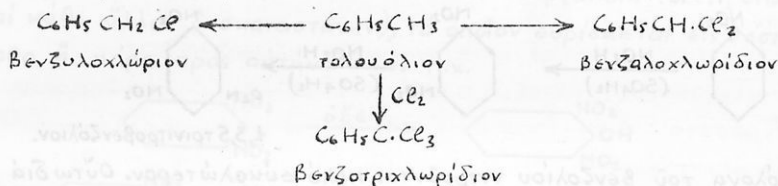


Ἐν τούτοις πολλάκις συμβαίνει οἱ νέοι ὑποκαταστάται νά μὴν καταλαμβάνουν τὰς προβλεπομένας θέσεις. Δέν ὑπάρχουν δηλ. ἀπόλυτα ὅρια μεταξὺ τῶν ὑποκαταστατῶν «πρώτης» καὶ «δευτέρας» τάξεως.

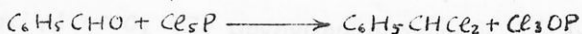
Διὰ παρατεταμένης κλωρίωσης τοῦ βενζολίου γραφῶνεται κατ' ἀρχάς τὸ 1,2,4 κλωροπαράγωγον καὶ τέλος τὸ ἐξακλωροπαράγωγον C_6Cl_6 .

Ἀλογονοπαράγωγα μέ τὸ ἀλογόνον εἰς τὴν πλευρικήν ἄλυσσον.

Σχηματίζονται δι' ἐπιδράσεως ἀλογόνου ἐπὶ τῶν ὁμολόγων τοῦ βενζολίου εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, χωρὶς καταλύτην. Ὁπ-
τω δι' ἐπιδράσεως Cl_2 ἐπὶ τολουολίου, ἀναλόγως τῆς ποσότητος τοῦ κλωρίου, λαμβάνομεν:



Τὰ ἐν λόγῳ ἀλογονοπαράγωγα λαμβάνονται καὶ δι' ἐπιδράσεως Cl_5P ἢ B_2S_5 εἰς ἀρωματικὰς ἀλδεΐδας ἢ κετόνας.



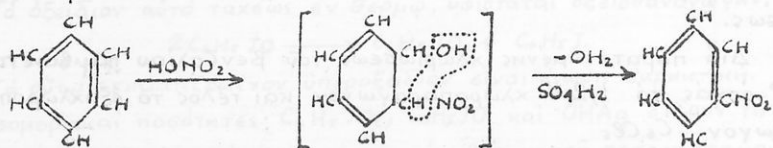
Αἱ ιδιότητες τῶν ἀλογονοπαράγωγων αὐτῶν εἶναι ἐντελῶς ἀνάλογοι μέ τὰς ιδιότητες τῶν ἀλειφατικῶν ἀλκυλαλογονιδίων. Ἀντικαθίσταται δηλ. τὸ ἀλογόνον ἀπὸ OH , NH_2 , CN , κ.λ.π. ὅταν ἐπιδράσῃ ONa , NH_3 , $CNNa$ κ.λ.π.

Τὸ βενζυλοχλωρίδιον εἶναι πολὺ περισσότερον ἐνεργὸν ἀπὸ τὸ κλωροτολουόλιον. Ἡ εὐκινεσία δηλ. τοῦ ἀλογόνου δέν ἐπιρεάζεται ἀπὸ τὸν πυρήνα. Τούναντίον, ἐξαφανίζεται ὅταν τὸ ἀλογόνον εἰσέλθῃ εἰς τὸν πυρήνα.

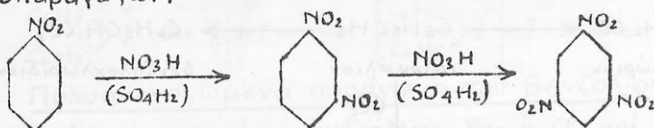
ΝΙΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΑ

Ἐχουν $-NO_2$ εἰς τὸν βενζοϊκόν πυρήνα. Παρασκευάζονται πολὺ εὐκολώτερον, ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ἀλειφατικά νιτροπαράγωγα. Τὰ μονοπαράγωγα λαμβάνονται δι' ἀπευθείας

ἐπιδράσεως πυκνού νιτρικού ὀξέος ἐπὶ ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων. Συνήθως χρησιμοποιεῖται μίγμα NO_3H καὶ SO_4H_2 , καθόσον τὸ SO_4H_2 ἀφαιρεῖ τὸ ὕδωρ τὸ ὁποῖον σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.

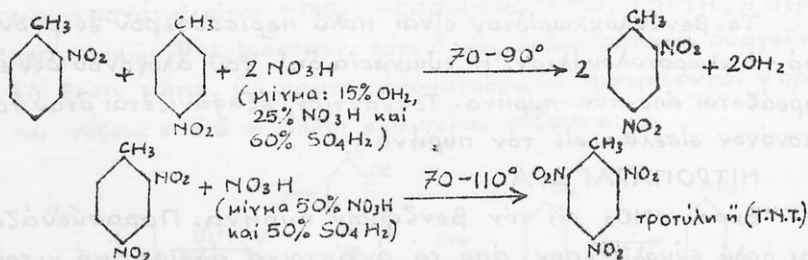
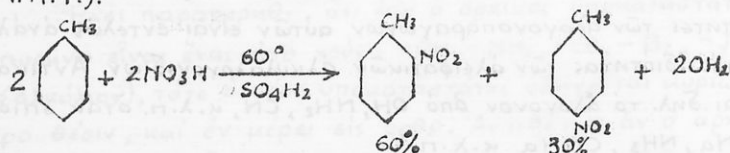


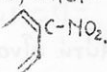
Διὰ τὴν εἰσαχθῆ καὶ δευτέρα νιτροσμάς εἰς τὸν πυρῆνα πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ μίγμα πυκνοῦ SO_4H_2 καὶ ἀτμίζοντος NO_3H . Ἡ δευτέρα $-\text{NO}_2$ εἰσέρχεται εἰς θέσιν μετὰ (ἂν καὶ ταυτοχρόνως σχηματίζονται καὶ ἐλάχιστα ποσὰ ὀρθο καὶ πέρα νιτροπαραγῶν). Διὰ περαιτέρω νιτρώσεως λαμβάνεται 1, 3, 5 τρινιτροπαραγῶν.



1,3,5 τρινιτροβενζόλιον.

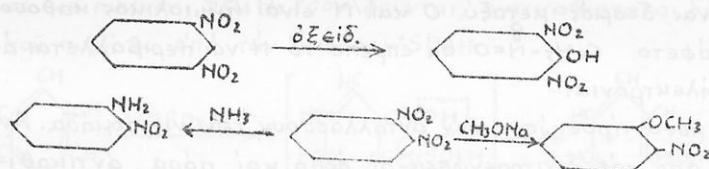
Τὰ ὁμόλογα τοῦ βενζολίου νιτροῦνται πολὺ εὐκολώτερον. Οὕτω διὰ νιτρώσεως τοῦ τολουολίου λαμβάνομεν τὸ τρινιτροπαραγῶν αὐτοῦ, σῶμα λίαν ἐκρηκτικόν γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα τροτύλι (ἢ Τ.Ν.Τ.).



Ιδιότητες. Τα νιτροπαραγωγά είναι άλλα υγρά καί άλλα στερεά, αδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, εὐδιάλυτα εἰς τὴν ἀλκοόλην καὶ τὸν αἰθέρα. Δέν ὑδρολύονται. Εἶναι τριτοταγῇ νιτροπαραγωγά, ἐπειδὴ ἡ ὁμάς $-NO_2$ εὐρίσκεται ἐπὶ τριτοταγοῦς ἀνθράκος  $C-NO_2$. Πράγματι αἱ ἰδιότητες τῶν εἶναι ἀνάλογοι μέ τὰς ἰδιότητες τῶν ἀντιστοίχων τριτοταγῶν ἀλειφατικῶν νιτροπαραγῶγων (βλ. καὶ σελ. 80 Α). Οὕτω δέν διαλύονται εἰς τὰ ἀλκάλια διὰ νὰ σχηματίσουν ἄλατα, καθόσον δέν ἔμπορουν νὰ ταυτομερισθοῦν πρὸς μορφὴν ὀξέος, ὅπως συμβαίνει με τὰς δευτεροταγεῖς καὶ πρωτοταγεῖς νιτροπαραφίνες.

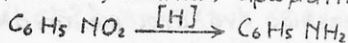
Παρουσιάζουν τὴν χαρακτηριστικὴν τάσιν νὰ σχηματίζουν προϊόντα προσθέτικας μέ SO_4H_2 , μέ ἀμόρεστους ἀρωμ. ὑδρογονανθράκας κ.λ.π.

Ἡ νιτροομάς ἔχει τὴν ἰδιότητα νὰ ἐνεργοποιῇ τὸ H (ὅπως καὶ κάθε ἄλλον ὑποκαταστάτην), τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς θέσιν ὀρθο ἢ πάρα πρὸς αὐτήν. Ὅπως π.χ.

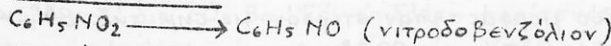


Ἐνῶ ἀντιθέτως τὸ $-NO_2$ τῶν μονονιτροπαραγῶγων, δέν ἀκτιδῶ οὔτε μέ NH_3 , οὔτε μέ CH_3ONa .

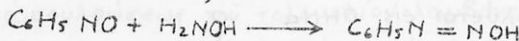
Μέ ἰσχυρά ἀναγωγικά μέσα, αἱ νιτροενώσεις δίδουν, ὅπως καὶ αἱ ἀλειφατικά, τελικῶς ἀρωματικές ἀμίνες.



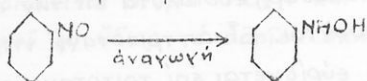
Ἐάν ἡ ἀναγωγή γίνῃ μέ ἀσθενῆ ἀναγωγικά μέσα, τότε λαμβάνονται νιτροδοενώσεις.



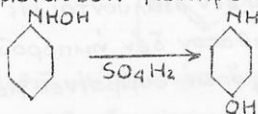
Αἱ νιτροδοενώσεις δεικνύουν τὰς χαρακτηριστικὰς ἰδιότητες τοῦ καρβονυλίου ($C=O$). Οὕτω ἀντιδρῶν μέ H_2NOH , $C_6H_5NHNH_2$ κ.λ.π. (βλ. καὶ σελ. 119 Α).



Τό νιτροδοβενζόλιον διά περαιτέρω αναγωγῆς δίδει φαινυλοϋ-δραξυλαμίνην



Αὐτή εἶναι σῶμα στερεόν, κρυσταλλικόν, ἰσχυρά βάσις, σχηματίζουσα μέ ὀξέα ἄλατα. Μέ πυκνόν ὁμως SO_4H_2 ὑφίσταται χαρακτηριστικὴν μετάθεσιν μετατρεπομένη εἰς π-ἀμινο-φαινόλιν.



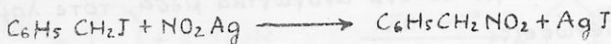
Γίνεται δηλ. ἀλλαγὴ τῆς θέσεως τῶν OH καὶ H τὰ ὅποια εὐρίσκονται εἰς π-θέσιν μεταξύ των.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν σύνταξιν τῶν ἀρωματικῶν νιτροπαραγῶν αὐτὴ εἶναι ἀνάλογος μέ τὴν τῶν νιτροπαραφινῶν (βλ. καὶ σελ. 82 Α).

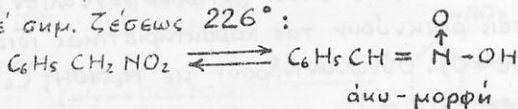
ἢτοι $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\rightarrow\text{O}$ ἢ ἡλεκτρονικῶς: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{O}^-$
ἢτοι ὁ ἕνας δεσμός μεταξύ O καὶ N εἶναι ἡμιπολικός καθόσον ἐάν ἐγράφετο $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}=\text{O}$ θὰ ἔπρεπε τό N νά περιβάλλεται ἀπό 10 ἡλεκτρόνια.

Αἱ μονονιτροενώσεις δέν ἀνταλλάσσουν τὴν νιτροομάδα. Ἀντιθέτως ἀπὸ τὰς δινιτροενώσεις αἱ ὀρθο καὶ πάρα, ἀντικαθιστοῦν τὴν μίαν, μέ OH, ἢ OR ἢ NH₂ διὰ ζέσεως μέ OHNa, ἀλκοολικά ἀλκάλια καὶ ἀλκοολικὴν ἀμμωνίαν. Αἱ μέτα δινιτροενώσεις δέν ἀνταλλάσσουν νιτροομάδα.

Ὅταν ἡ νιτροομάς εὐρίσκεται εἰς πλευρικὴν ἄλυσσον, τότε αἱ νιτροενώσεις εἶναι ἐντελῶς ἀνάλογοι μέ τὰς ἀλειφατικές: π.χ. τό $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ παρασκευάζεται ἀπὸ



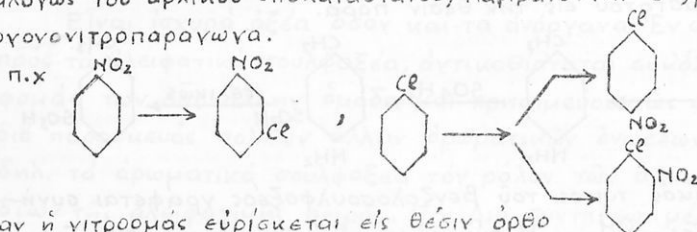
Ἀπαντᾷ ὑπὸ δύο μορφάς: μίαν στερεάν μέ σημ. τήξ. 84° καὶ μίαν ὑγρὴν μέ σημ. ζέσεως 226° :



ἡ ἀκυ-μορφὴ διαλύεται εἰς OHNa

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\text{ONa}$$

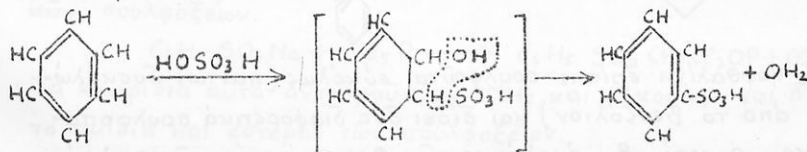
Άλογονονιτροπαράγωγα: Λαμβάνονται ή διά νιτρώσεως των άλογονοπαραγώγων, ή δι' άλογονώσεως των νιτροπαραγώγων. Αναλόγως του άρχικου ύποκαταστάτου, λαμβάνονται ο-, μ-, π- άλογονονιτροπαράγωγα.



Όταν ή νιτροομάς εύρίσκεται εις θέσιν όρθο ή πάρα ως προς τό άλογόνον, όπως και προηγουμένως έλέχθη, ένεργοποιεί πολύ τό άλογόνον τό όποϊον ούτω είναι δυνατόν νά αντικατασταθῇ από OH, NH₂, NHC₆H₅ κ.λ.π. Εις μερικάς περιπτώσεις ένεργοποιείται αντιθέτως, ή νιτροομάς.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΟΥΛΦΟΞΕΑ

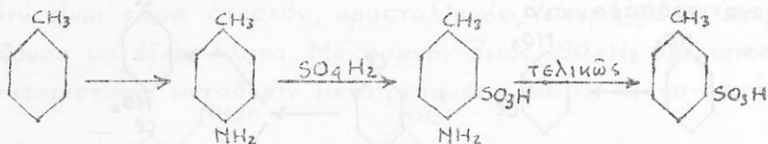
Όπως ανέφεραμεν, οί άρωματικοί ύδρογονάνθρακες διά ζέσεως μέ πυκνόν SO₄H₂ σουλφούνται, αντικαθίσταται διηλ. ένα H του πυρῆνος από την ομάδα -SO₃H



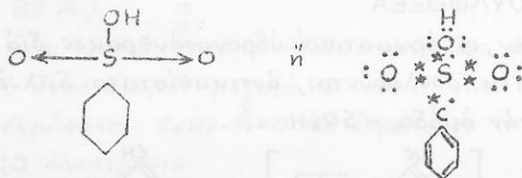
Εάν ή σουλφώσις γίνη έν ψυχρῷ, χρειάζεται μεγάλη περίσσεια SO₄H₂ έπειδή τό OH₂ τό όποϊον σχηματίζεται άραιώνει αυτό και τό καθιστά άνίκανον προς δράσιν (όταν ή περιεκτικότητα κατέλθῃ τά 65%). Αντιθέτως έν θερμῷ (άνω των 100°) τό ύδωρ τό όποϊον σχηματίζεται έξατμίζεται και ή ισορροπία της αντιδράσεως μετατοπίζεται προς τά δεξιά. Η περίσσεια του SO₄H₂ απομακρύνεται διά CO₂ Βα. Εάν επιδράσῃ περίσσεια άτμίζοντος SO₄H₂ και εις ύψηλωτέραν θερμοκρασίαν (130-150°), τότε εισέρχεται και δευτέρο σουλφομάς εις τόν πυρῆνα και μάλιστα εις θέσιν μετά - ως προς την πρώτην.

Διά σουλφώσεως του τολουολίου λαμβάνεται τά πάρα και όρθο τολουολοσουλφοξύ, καθόσον τό CH₃ είναι ύποκατα-

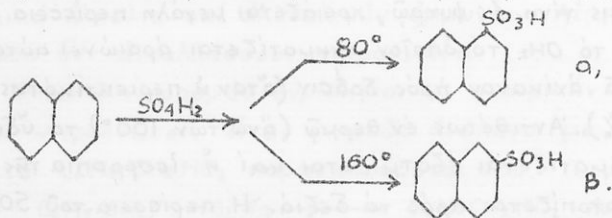
στάτης πρώτης τάξεως. Διά νά λιφθῇ τό μετα-, πρέπει πρό τῆς σουλφώσεως νά ἐνεργοποιηθῇ ἡ θέσις μέτα, διά προσθήκης νέου υποκαταστάτου εἰς τὴν θέσιν πάρα.



Ὁ συντακτικός τύπος τοῦ βενζολοσουλφοξέος γράφεται συνήθως ὡς ἐξῆς: $\text{O}=\text{S}(\text{OH})_2$. Ἡ σύνταξις αὕτη δέν εἶναι ὀρθή· δέν ὑπάρχουν δηλ. διπλοὶ δεσμοὶ μεταξὺ τοῦ θείου καὶ τοῦ ὀξυγόνου, καθόσον θά ἔπρεπε τό S νά ἔχῃ περίξ αὐτοῦ περισσότερα ἀπὸ 8 ἡλεκτρόνια. Τό S ἐνοῦται μέ τὰ ὀξυγόνα, δι' ἡμιπολικῶν δεσμῶν.



Καί ἡ ναφθαλίνη ἐπίσης σουλφούται εὐκόλως (παντὶς δυσκολώτερον ἀπὸ τό βενζόλιον) καὶ δίδει δύο διαφορετικὰ σουλφοπαράγωγα, α- καὶ -β, ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας τῆς σουλφώσεως.



ὡς καταλύται διά τὴν σουλφώσιν χρησιμοποιοῦνται ὁ SO_4Ag_2 ἢ SO_4Hg .

Ἰδιότητες. Εἶναι ἄχρσα σώματα κρυσταλλικά καὶ λίαν ὑγροσκοπικά, εὐδιάλυτα εἰς τό ὕδωρ. Διά προσθήκης CeH_4 εἰς υδατικά των διαλύματα λαμβάνονται τὰ μετὰ Na ἅλατά των. Μετὰ Ce_2Ba σχηματίζουν εὐδιάλυτα ἅλατα καὶ ἐπομέ-

νως είναι δυνατόν μέ Ce_2Ba νά ἀπομακρυνθῇ ἡ περίσσεια τοῦ SO_4H_2 .

Εἶναι ἰσχυρά ὀξέα ὅσον καί τὰ ἀνόργανα. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀλειφατικά σουλφοξέα, ἀντικαθίσταται εὐκόλως ἡ σουλφομάς των ἀπὸ ἄλλην ὁμάδα καί χρησιμεύουν ὡς ἐκ τούτου διὰ παρασκευᾶς πολλῶν ἄλλων ἀρωματικῶν ἐνώσεων. Παίξουν διηλ. τὰ ἀρωματικά σουλφοξέα τὸν ρόλον τῶν ἀλκυλαλογονιδίων τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς. Π.χ. Διὰ συντήξεως μέ OHNa παρέρχουν φαινόλας.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + \text{OHNa} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{SO}_3\text{Na}_2$
Μέ CNK ἐν θερμῷ δίδουν ἀρωματικά νιτρίλια.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{CNK} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{SO}_3\text{K}_2$
Ἀπὸ τὰ μέτὰ Na ἅλατα δι' ὑδρολύσεως εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας λαμβάνονται ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} \xrightarrow[\text{θερμ.}]{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_4\text{HNa}$
Δι' ἐπιδράσεως Ce_5P λαμβάνονται τὰ χλωρίδια τῶν ἀρωματικῶν σουλφοξέων.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + \text{Ce}_5\text{P} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ce} + \text{Ce}_3\text{OP} + \text{CeNa}$
Τὰ χλωρίδια αὐτὰ ἀντιδρῶν μέ NH_3 καί ἀλκοόλας καί δίδουν τὰ ἀμίδια καί ἐστέρες τῶν σουλφοξέων.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ce} + \text{HNNH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2 + \text{CeH}$
Βενζολοσουλφαμίδιον

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ce} + \text{HOCH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3 + \text{CeH}$

Τὰ χλωρίδια τῶν βενζολοσουλφοξέων ἀντιδρῶν ἐπίσης καί μέ ἀμίνας.

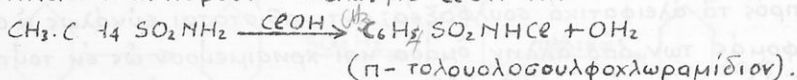
Οὕτω μέ πρωτοταγεῖς ἀμίνας δίδουν μονοαλκυλιωμένα παράγωγα διαλυτὰ εἰς τὸ OHK , λόγῳ τοῦ ὅτι ἔχουν εὐκίνητον H .

Μέ δευτεροταγεῖς δίδουν διαλκυλιωμένα παράγωγα ἀδιάλυτα εἰς τὰ ἀλκάλια ἐπειδὴ δέν ἔχουν εὐκίνητον H καί τέλος μέ τριτοταγεῖς δίδουν τὰ ἅλατα τοῦ ἀμμωνίου.

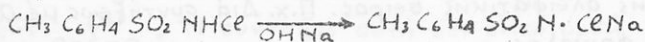
ἦτοι: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ce} + \text{HNNHCH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_3 + \text{CeH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ce} + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2 + \text{CeH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ce} + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Ce}^-$

Τοιουτοτρόπως είναι δυνατόν νά χωρισθούν πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καί τριτοταγεῖς ἀμίνοι.

Εἰς τὰ σουλφαμίδια τὰ δύο Η τῆς ἀμινομάδος εἶναι εὐκίνητα καί ἀντιδρῶν εὐκόλως μέ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ π.χ



Τό τελευταῖον τοῦτο λόγω τοῦ ὅτι περιέχει ἀκόμη εὐκίνητον ὕδρογονόν, διαλύεται εἰς ἀλκάλια.

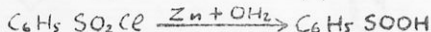


Τό μετά Na τοῦτο ἄλλας ὀνομάζεται ἀκτιβίνι ἢ χλωραμίνι (κόνις λευκή) καί χρисιμοποιεῖται ὡς λευκαντικόν εἰς ὕδατικά διαλύματα 1-2%.

Τό π- τολουολο-σουλφο-δихλωραμίδιον:

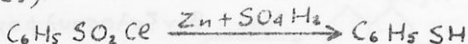
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}\cdot\text{Cl}_2$ φέρεται μέ CO_2Na_2 εἰς τό ἐμπόριον ὑπό τό ὄνομα ὑπερακτιβίνι ἢ δихλωραμίνι.

Δι' ἡπίας ἀναγωγῆς τῶν ἀρωματικῶν σουλφοξέων ἢ προτιμότερον τῶν χλωριδίων των λαμβάνονται τὰ σουλφινικά ὀξέα



Αὐτά ὀξειδοῦνται εὐκόλως πρὸς σουλφοξέα.

Δι' ἐντονωτέρας ἀναγωγῆς τῶν σουλφοξέων ἢ τῶν χλωριδίων των, λαμβάνονται θειοφαινόλαι (ἐνώσεις ἀντίστοιχοι πρὸς τίς μερκαπτάνες)



ΦΑΙΝΟΛΑΙ

ΜΟΝΟΣΘΕΝΕΙΣ ΦΑΙΝΟΛΑΙ

Φαινόλαι καλοῦνται τὰ παράγωγα τῶν ἀρωματικῶν ὕδρογονανθράκων, εἰς τὰ ὁποῖα ἓνα ἢ περισσότερα -OH (μονοσθενεῖς, δισθενεῖς κ.λ.π.) εὐρίσκονται κατ' εὐθείαν ἠγωμένα μέ ἀρωματικόν δαυτύλιον. Ὅταν τό -OH εὐρίσκεται ἠγωμένον μέ πλευρικὴν ἄλυσσον, ὀνομάζονται ἀρωματικά ἀλκοόλαι καί εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἀλειφατικές ἀλκοόλας.

Αἱ φαινόλαι ὀνομάζονται κατὰ τό ἴδιον σύστημα μέ τὰς

άλειφατικός αλκοόλος (φαινόλη = φαιν + ολη). Ἡ ρίζα φαιν-χα-
ρακτηρίζει τὸν δακτύλιον C_6H_5 ἢ δὲ κατάληξις -όλη τὸ OH .

Παρασκευαί.

1) Διὰ συντίξεως τῶν αλάτων τῶν ἀρωματικῶν σουλφοξέων
μέ καυστικά ἀλκάλια.

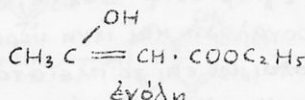
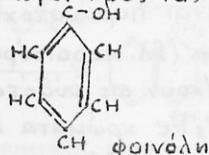


2) Δι' ἐπιδράσεως NO_2H ἐπὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν. Ἡ ἀντίδρασις
εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀλειφατικῶν ἀλκο-
ολῶν, μέ τὴν διαφορὰν ὅτι, ἐνῶ εἰς τὴν ἀλειφατικὴν σειρὰν λαμ-
βάνονται κατ' εὐθείαν ἀπὸ τὰς ἀμίνας ἀλκοόλαι, ἐδῶ
εἶναι δυνατόν νὰ ἀπομονωθοῦν ἐνδιάμεσα προϊόντα, αἱ δια-
ζωενώσεις (βλ. περαιτέρω).

3) Ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ἀλογονίδια, ἂν καὶ ἡ ἀντικατάστασις τῶν
ἀλογόνων ὑπὸ $-OH$ εἶναι δύσκολος. Ἐὰν χρησιμοποιηθῇ διάλυ-
μα $OHNa$ 8% παρουσία ὠρισμένων καταλυτῶν (Ca κ.λπ.) ἐν
θερμῷ, ἐπιτυχάνεται ἱκανοποιητικὴ ἀπόδοσις

Ἰδιότητες. Αἱ φαινόλαι δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς τρι-
τοταγεῖς ἀλκοόλαι, ἐφ' ὅσον τὸ ὕδροξύλιόν των, εἶναι ἠνωμέ-
νον μέ τριτοταγῇ ἄνθρακα. Δέν δύνανται, ὅπως καὶ αἱ τρι-
τοταγεῖς ἀλκοόλαι, νὰ ὀξειδωθοῦν πρὸς ἀλδεΐδας ἢ κετό-
νας μέ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων C . Πολλαὶ ἰδιότητες τῶν
ἀλειφατικῶν ἀλκοολῶν ἐμφανίζονται καὶ εἰς τὰς φαινόλας.
Οὕτω τὰ μετὰ Νατρίου ἅλατα αὐτῶν παρέχουν μέ ἀλκυλαλο-
γονίδια αἰθέρας. Σχηματίζουν μέ τὰ ὀξέα ἑστέρας. Δι' ἐπιδρά-
σεως Cl_2P ἀντικαθίσταται τὸ $-OH$ ὑπὸ ἀλογόνων, δυσκολώ-
τερον βεβαίως ἀπ' ὅτι εἰς τὰς ἀλκοόλας.

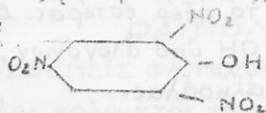
Ἐκτὸς ὅμως αὐτῶν αἱ φαινόλαι παρουσιάζουν καὶ ἰδιαί-
τερας χαρακτηριστικὰς ἰδιότητας· δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ἀ-
νάλογοι πρὸς τὰς ἐνόλας τῆς ἀλειφατικῆς χημείας.



Ὅπως αἱ ἐνόλαι οὕτω καί αἱ φαινόλαι δεικνύουν ὀξίνους ἰδιότητες. Οὕτω διαλύονται εἰς καυστικά ἀλκάλια, τὰ δέ ἄλα-
τά των ἐλαφρῶς ὑδρολύονται. Αἱ ὀξινοὶ ἰδιότητες των φαινο-
λῶν εἶναι δυνατόν νά δικαιολογηθῶν καί ἐκ τῆς ὑπάρξεως
τῆς φαινολικῆς ὁμάδος, ἥ ὁποία εἶναι ἀρκετά ἡλεκτροθετικῆ
ρίζα. Ἡ σταθερά ἡλεκτρολυτικῆς διαστάσεως των φαινολῶν εἶ-
ναι πολύ μικρά. Τὰ ἄλατα των φαινολῶν διασπῶνται ὑπό τοῦ
 O_2C καί ἐλευθεροῦνται αἱ φαινόλαι, καθόσον τό CO_2H_2 εἶ-
ναι ἰσχυρότερον ὀξύ των φαινολῶν. Τοῦτο δέν συμβαίνει μέ
τά ἄλατα των ὀξέων, πρᾶγμα τό ὁποῖον μᾶς ἐπιτρέπει τόν
διαχωρισμόν των φαινολῶν ἀπό τὰς καρβοξυλικὰς ἐνώσεις.
Αἱ φαινόλαι εἶναι ἄχροοι ἐνώσεις ἀποσταζόμεναι χωρίς νά
ἀποσυντίθενται. Ἐκουν χαρακτηριστικὴν ὁσμὴν. Εἶναι ἀδιά-
λυτοι εἰς τό OH_2 , εὐδιάλυτοι εἰς τόν αἰθέρα καί τὴν ἀλκο-
όλην. Ἐκουν ἀντισηπτικὰς ἰδιότητες.

Αἱ φαινόλαι δύνανται νά διαχωρισθοῦν ἀπό τό βενζό-
λιον διὰ προσθήκης διαλύματος CO_3Na_2 ἢ $OHNa$, ὁπότε
σχηματίζονται τὰ ἀντίστοιχα ἄλατα των φαινολῶν, εὐδιάλυ-
τα εἰς ὕδωρ, ἐνῶ τό βενζόλιον σχηματίζει ἰδίαν στιβάδα.

Διὰ εἰσαγωγῆς εἰς τόν πυρῆνα των φαινολῶν ἄλλων ἡ-
λεκτραρνητικῶν ριζῶν εἰς τὴν θέσιν ὀρθο- ἢ παρα- αὐξά-
νει ὁ ὀξινος χαρακτήρ των φαινολῶν. Οὕτω ἡ 2, 4, 6 τρι-
τροφαινόλη, (πικρικὸν ὀξύ), εἶναι ὀξύ ἰσχυρόν ὡς τό ἀν-
θρακικόν:



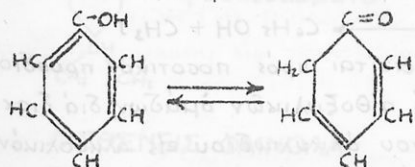
Αἱ περισσότεραι φαινόλαι εἶ-
ναι λίαν εὐαίσθητοι εἰς τὰ ὀ-
ξειδωτικά μέσα. Ἀναλόγως

των ὀξειδωτικῶν μέσων καί των συνθηκῶν λαμβάνομεν διά-
φορα προϊόντα ὀξειδώσεως. Οὕτω δι' ὀξειδώσεως τῆς φαι-
νόλης μέ O_2H_2 , παρουσία SO_4Fe , λαμβάνεται πυροκατεχί-
νη, ὀλίγη πυρογαλόλη καί ἴκνη ὑδροκινόνης (βλ. περαιτέρω).

Αἱ φαινόλαι, ὡς ἐπὶ τό πλεῖστον, παρέχουν εἰς οὐδέτε-
ρα ἢ ἐλαφρῶς ἀλκαλικά διαλύματα μέ Cl_3Fe χρώματα ὀ-
φειλόμενα εἰς τόν σχηματισμόν αλάτων τοῦ σιδήρου.

Αναλόγως της φύσεως της φαινόλης τό χρώμα είναι κόκκινον, κυανούν, ιώδες, πράσινος ή καστανόν. Επίσης χαρακτηριστικά χρώματα παρέχουν αἱ φαινόλαι μέ NO_3K εἰς ὅξινά διὰ SO_4H_2 διαλύματα (ἀντίδρασις Liebermann). Μέ $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ περιέχοντος καί ὀλίγον NO_2H αἱ περισσότεραι φαινολικαί ἐνώσεις χρωματίζονται ἐρυθραί (ἀντίδρασις Plagge).

Αἱ μονοσθενεῖς καί δισθενεῖς κυρίως φαινόλαι διαφέρουν ἀπό τὰς ἀλειφατικές ἐνόλας κατὰ τό ὅτι δέν παρουσιάζονται ὑπό τήν κετονικήν των μορφήν. Τοῦτο συμβαίνει λόγῳ τοῦ ὅτι τό κυκλικόν σύστημα μέ τοὺς δύο διπλοῦς δεσμοὺς εἶναι ἀσταθεῖς.



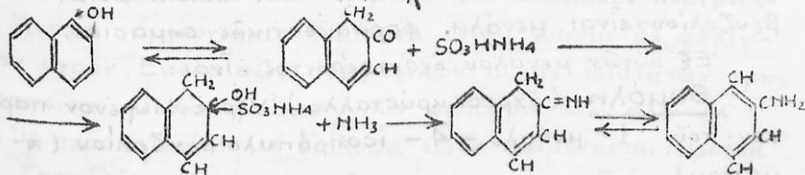
Ἐξαίρεσιν ἀποτελοῦν ὠρισμένα δισθενεῖς, καί αἱ τρισθενεῖς φαινόλαι, αἱ ὁποῖαι ἀπαντοῦν καί ὑπό κετονικήν μορφήν (βλ.

παραίτέρω). Δι' ἀποστόξεως μετὰ κόνεος Zn αἱ φαινόλαι ἀνάγονται πρὸς τοὺς ἀντισταίχους ὑδρογονάνθρακας



Μεγάλῃς σημασίᾳ εἶναι ἡ ἀντικατάστασις τοῦ $-\text{OH}$ τῶν φαινόλων ἀπὸ $-\text{NH}_2$. Αὕτη εἰς τὰς μονοσθενεῖς φαινόλας παρουσιάζει δυσκολίας. Οὕτω ἡ φαινόλη δι' ἐπιδράσεως ἀμμωνίας παρέχει εἰς 300° καί παρουσίᾳ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Zn}$ ἡμίμα φαινυλαμίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ καί διφαινυλαμίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Τουναντίον ἡ ἀντικατάστασις εἰς τὰς πολυσθενεῖς φαινόλας γίνεται πολὺ ἐυκολώτερον.

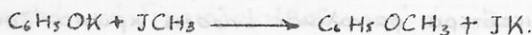
Ἡ ἀντικατάστασις τοῦ $-\text{OH}$ ὑπὸ $-\text{NH}_2$ εἰς τὰς φαινόλας τῆς σειρᾶς τῆς ναφθαλίνης γίνεται δι' ἐπιδράσεως SO_3HNNH_4 εἰς $100-150^\circ$. Οὕτω διὰ τὴν β-ναφθοχὴν ἔχομεν



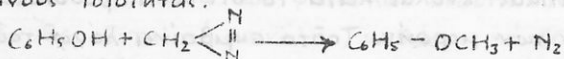
ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Β.

4.

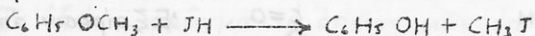
Παραδεχόμεθα δηλαδή ότι η β-ναφθόλη δρᾷ ὑπὸ τὴν καρβονυλικήν της μορφήν. Ὅπως καὶ προηγουμένως ἀνεφέρθη, αἱ φαινόλαι διόδουν αἰθέρας κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰς ἀλειφατικές ἀλκοόλας.



Οἱ αἰθέρες αὐτοὶ λαμβάνονται καὶ δι' ἀπ' εὐθείας ἀλκυλιώσεως τῶν φαινολῶν μέ διαζωμεθάνιον, λόγῳ τοῦ ὅτι αἱ φαινόλαι παρῶσι-άζουν ὀξίνους ιδιότητες.

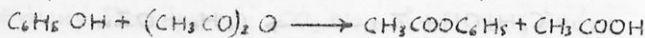


Αὐτοὶ ἀντιδρῶν ὡς ἔξῃς μέ HJ .



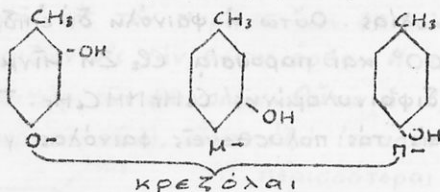
Ἡ διόσπαις αὕτη χρησιμοποιεῖται πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν μεθοξυλικῶν καὶ αἰθοξυλικῶν ὁμάδων, διὰ διοχετεύσεως τοῦ σχηματιζομένου ἀλκυλιωδίου εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα NO_3Ag ὅτε σχηματίζεται AgJ .

Ἡ ἑστεροποίησις τῶν φαινολῶν ἐπιτυχάνεται κυρίως δι' ἐπιδράσεως ἀνυδριτῶν ἢ ἀκυλαγονιδίων ἐπὶ ἀτμῶν αὐτῶν.



ΚΡΕΖΟΛΑΙ

Οὕτω καλοῦνται τὰ τρία ἱσομερῆ ὀξυ-τολουόλια.

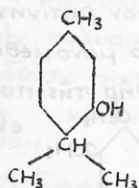


Αἱ τρεῖς ἱσομερεῖς ἐνώσεις ἀπαντοῦν εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν. Μεταξὺ τῶν διαχωρίζονται διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Τὰ ὕδροξυλιωμένα παράγωγα τῶν ἀλκυλομολῶν τοῦ βενζολίου εἶναι μεγάλης φαρμακευτικῆς σημασίας.

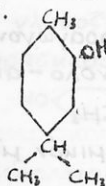
Ἐξ αὐτῶν μεγάλου ἐνδιαφέροντος εἶναι:

Θυμόλη (ἄχρσοι κρύσταλλοι). Ὑδροξυλιωμένον παράγωγον τοῦ 1-μεθυλο-4-ἰσοπρόπουλο βενζολίου (π-κυμόλιον).



Ἀπαντᾷ εἰς διάφορα αἰθέρια ἔλαια καὶ χρησιμο-
ποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν εἰς τὴν ἱατρικὴν.

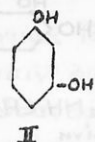
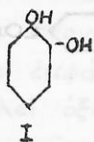
Καρβακρόλη (παχύρευστον ἔλαιον). Ἴσομερὴς τῆς θυ-
μόλης.



Ἀπαντᾷ ἐπίσης εἰς διάφορα αἰθέρια ἔλαια καὶ
εὐρίσκει ἐφαρμογὰς εἰς διάφορα ὀργανικὰ πα-
ρασκευάσματα.

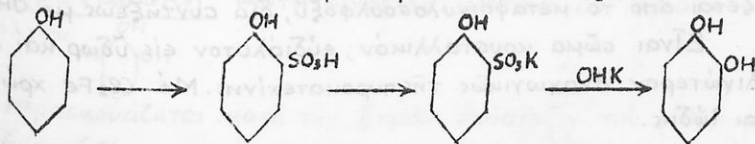
ΔΙΣΘΕΝΕΙΣ ΦΑΙΝΟΛΑΙ

Τὰ τρία θεωρητικῶς δυνατὰ ἰσομερῆ διοξυβενζόλια (ἔλα-
γνωστά)



εἶναι ἡ πυροκατεκίνη (I)
ἡ ρεσορκίνη (II) καὶ ἡ ὕ-
δροκινόνη (III).

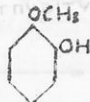
Πυροκατεκίνη. Αὕτη ἀπαντᾷ εἰς εἶδος φυτῶν τῆς Βρα-
ζιλίας (catechu), ἀπὸ τὰ ὁποῖα καὶ ἐλήφθη διὰ πρώτην φοράν.
Παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ ὀρθοδιχλωροβενζόλιον διὰ συντήξε-
ως μέ OHNa ἢ ἀπὸ τὴν βενζοφαινόλην ὡς ἑξῆς:



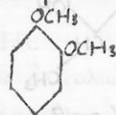
Ἡ πυροκατεκίνη ὀξειδοῦται εὐκόλως εἰς ἀλκαλικόν περιβάλ-
λον. Ἀναγεί ἀμμωνιακόν διάλυμα OAg_2 , ἐπίσης δέ φελίγ-
γειον ὑγρόν. Ἐνεκα τῶν ἀναγωγικῶν αὐτῆς ιδιοτήτων χρη-
σιμοποιεῖται εἰς τὴν ἐμφάνισιν τῶν φωτογραφικῶν πλακῶν.

Ἡ πυροκατεκίνη μέ διάλυμα Fe_2Fe χρωματίζεται πρασίνι.
Σπουδαῖον παράγωγον τῆς πυροκατεκίνης, διὰ τὰς ἱατρι-
κάς του ἐφαρμογὰς, εἶναι ἡ γουαῖακόλη. Αὕτη παρε-

σκευάσθαι διά πρώτην φοράν από τήν ὁμώνυμον ριτίνην. Σήμερον παρασκευάζεται καί συνθετικῶς. Εἶναι ὁ μονομεθυλαιθέρ τῆς πυροκατεχίνης



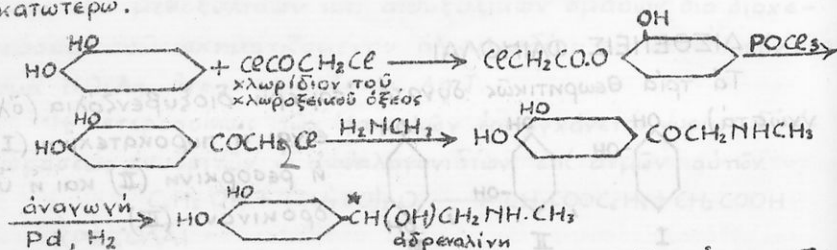
ὁ διμεθυλαιθέρ τῆς πυροκατεχίνης



ἡ βερatrόλη, χρησιμοποιουμένη ἐπίσης εἰς τήν ἱατρικήν.

Ἀναφέρομεν ἐδῶ καί ἄλλο σπουδαῖον παράγωγον τῆς ρεσορκίνης τήν ἀδρεναλίνην (3,4 διοξυφαινόλο-αἰθανόλο-μεθυλαμίνη) - NOc1ccc(O)c(CNCCNC)c1 -

Αὕτη παρασκευάζεται συνθετικῶς εἰς ρακεμικόν μίγμα ὡς κατωτέρω.

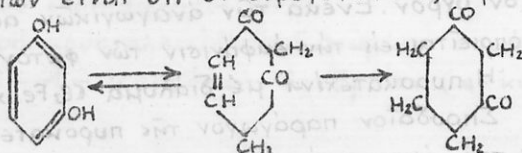


Ἡ ἀριστερόστροφος μορφή αὐτῆς χρησιμοποιεῖται ὡς καρδιολογικόν.

Ρεσορκίνη. Εἶναι τὸ μέτα-διοξυβενζόλιον. Εἰς τήν φύσιν εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν παραγῶγων. Συνθετικῶς παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ μεταφαινυλοσουλφοξύ, διά συντήξεως μέ OHNa.

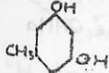
Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν, εὐδιάλυτον εἰς ὕδωρ καί δρᾷ ὀλιγώτερον ἀναγωγικῶς τῆς πυροκατεχίνης. Μὲ Cl_3Fe χρώννεται ἰώδης.

Ἡ ρεσορκίνη δρᾷ καί ὑπὸ τήν κετονικήν αὐτῆς μορφὴν πρᾶγμα τὸ ὅποσον δέν συμβαίνει εἰς τήν πυροκατεχίνη καί ὕδρακινόν. Ἀπόδειξις τούτων εἶναι ὅτι δι' ὕδρογονώσεως, παρέχει κλικὴν δικετόνιν:



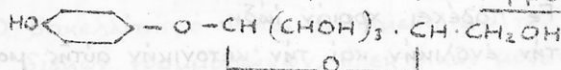
Ἡ ρεσορκίνη εἶναι σπουδαία πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν πολυαρίθμων χρωμάτων.

Σπουδαῖον παράγωγον τῆς ρεσορκίνης εἶναι ἡ όρκίνη, χρησιμεύον εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων.

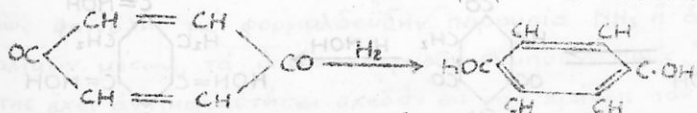


Ἡ Υδροκινόνη εἶναι τὸ παρα-διοξυβενζόλιον. Ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν, εἰς διαφόρους χρωστικὰς τῶν φυτῶν, ὑπὸ μορφὴν γλυκοζιτῶν.

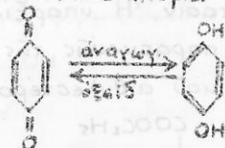
Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ γλυκοζίτου Ἀρβουτίνης.



Συνθετικῶς παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς τῆς κινόνης.

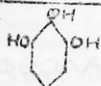


Ἐχει ἰσχυρῶς ἀναγωγικὰς ιδιότητες, διὰ τοῦτο καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐμφάνισιν φωτογραφικῶν πλακῶν. Διάλυμα αὐτῆς ἀποτελεῖ ὀξειδωαναγωγικὸν σύστημα καὶ χρησιμοποιεῖται πρὸς μέτρεισιν τοῦ ΡΗ. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς μέσον ἀποδλητιριάζσεως.



ΤΡΙΣΘΕΝΕΙΣ ΦΑΙΝΟΛΑΙ (ΤΡΙΟΞΥΒΕΝΖΟΛΙΑ).

Πυρογαλλόλη. Αὐτὴ εἶναι τὸ γειτονικὸν τριοξυβενζόλιον.



Παρασκευάζεται κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόστασιν τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος (βλ. περαιτέρω). Ἡ πυρογαλλόλη εἶναι ἐξαχνώσιμος καὶ ἀποστάζει ἄνευ διασπάσεως.

Εἶναι ἀπὸ τὰ ἰσχυρότερα ἀναγωγικὰ σώματα δυνάμενον νὰ ἀπορροφᾷ ποσοτικῶς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ὀξυγόνον. Ἡ ιδιότης αὐτὴ τὸ καθιστᾷ ἱκανὸν πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἐλευθέρου ὀξυγόνου. Χρησιμοποιεῖται, λόγω τῶν ιδιοτήτων του - αὐτῶν, εἰς τὴν φαρμακευτικὴν καὶ τὴν φω-

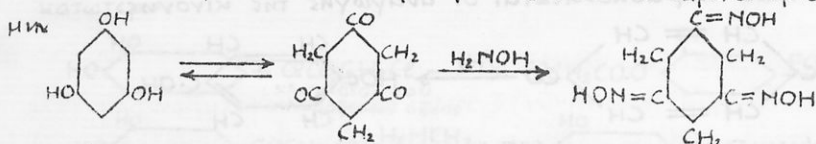
τογραφίαν

Οξυϋδροκινόννη. Είναι τό ασύμμετρον τριοξυβενζόλιον
 Είναι ισχυρόν άναγωγικόν σῶμα καί παρασκευάζεται έκ
 της υδροκινόννης, διά σουλφόσεως καί συντήξεως μέ OHNa
 κατά τά γνωστά.

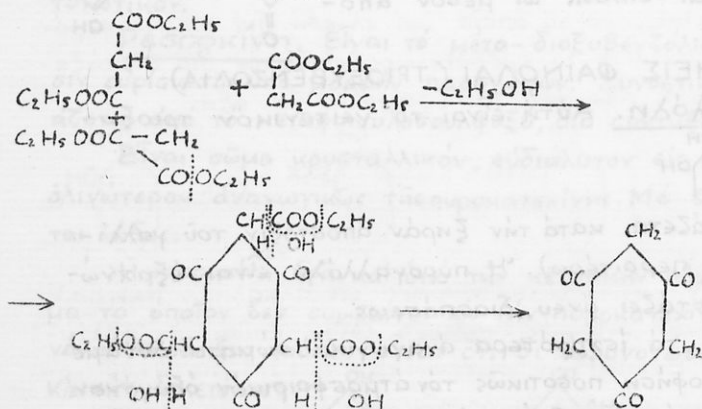
Φλωρογλυκίνη. Είναι τό συμμετρικόν τριοξυβενζόλιον
 Είναι συστατικόν πολλῶν φυτικῶν ὑλῶν. Συνθετικῶς
 παρασκευάζεται έκ τοῦ συμμετρικοῦ τριαμινοβενζολί-
 ου δι' ὑδρολύσεως. Είναι σῶμα κρυσταλικόν μέ άναγωγικάς ιδιο-
 τήτας. Μέ Ce_2Fe παρέχει χροιάν ῥῶδη.

Δρά ὑπό τήν ένολικήν καί τήν κετονικήν αὐτῆς μορφήν.

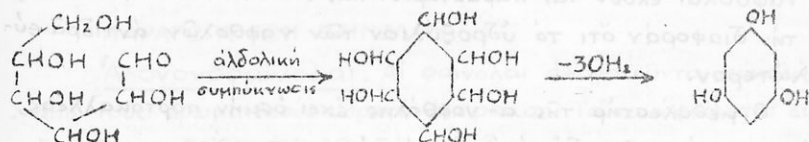
Οὕτω ἡ τρικετόνη άντιδρά μέ H_2NOH καί παρέχει τριοξι-



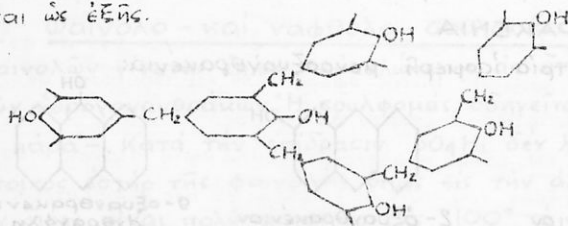
Ἡ κετονική μορφή δέν εἶναι γνωστή εἰς έλευθέραν κα-
 τάστασιν. Ἡ ὑπαρξίς της ὁμως άποδεικνύεται εἰς τόν τρό-
 πον παρασκευῆς τῆς φλωρογλυκίνης, διά συμπυκνώσεως τοῦ μη-
 λονικοῦ αἰθυλεστέρος.



Ἡ φλωρογλυκίνη έχει σχέσιν καί μέ τά σάκχαρα πιθανῶς εἰς τά φυτά
 νά σχηματίζεται άπό τά σάκχαρα ὡς ἑξῆς:



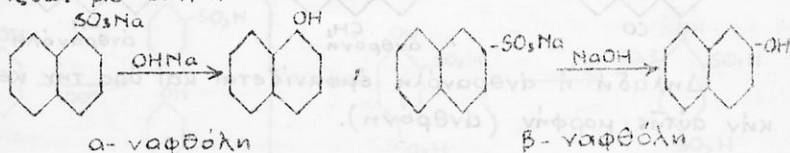
Ἡ ἀπλή φαινόλη εἶναι ἡ σπουδαιότερα ἀπὸ ὅλας τὰς φαινόλας. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν, διὰ τὴν παρασκευὴν πολλῶν χρωμάτων, φαρμάκων, ἐκκριτικῶν ὑλῶν κ.λ.π. Μεγάλα ἐπίσης ποσὰ φαινόλης χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν πικρικοῦ ὀξέος, ἰδιαίτερος δὲ τεχνητῶν πλαστικῶν ὑλῶν καὶ ρητινῶν (πᾶστες). Ὁ βακελλίτης, ὁ ὁποῖος χρησιμεύει διὰ τὴν κατασκευὴν κτενῶν, δίσκων γραμμοφῶνων, ἡλεκτρικῶν μονοτῆρων κ.λ.π., εἶναι συνθετικὴ πλαστικὴ ὕλη παρασκευαζομένη διὰ θερμάνσεως φαινόλης μὲ φορμαλδεϋδιν. παρουσία NH_3 ἢ ἄλλων ἀλκαλικῶν μέσων, τὰ ὁποῖα ἐνεργοῦν συμπυκνωτικῶς. Ὁ βακελλίτης ἔχει ἀντικαταστήσει σχεδὸν εἰς τὰς χρήσεις τὸν κελλουλοῖτιν, διότι ὑπερτερεῖ αὐτοῦ εἰς τὸ ὅτι δὲν καίεται. Ἡ σύνταξις τοῦ βακελλίτου δὲν εἶναι ἀκόμη τελείως καθωρισμένη. Πιθανῶς ἡ συμπύκνωσις τῆς φαινόλης καὶ τῆς φορμαλδεϋδιν γίνεταί ὡς ἑξῆς.



ΝΑΦΘΟΛΑΙ

Ὄνομαζονται οὕτω τὰ μονοϋδροξυλιωμένα ναφθαλίνια.

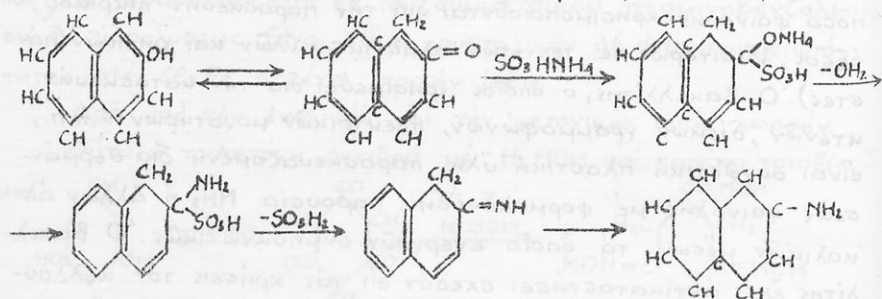
Ἡ α καὶ β ναφθόλη ἀπαντοῦν εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν. Συνθετικῶς παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν σουλφοξέων διὰ συντήξεως μὲ OHNa .



Αί ναφθόλαι έχουν τās χαρακτηριστικās ιδιότητες τών φαινολῶν, μέ τήν διαφοράν ὅτι τό ὑδροξύλιον τών ναφθολῶν ἀντιδρᾷ εὐ-
κολώτερον.

Ὁ μεθυλεστήρ τῆς α-ναφθόλης ἔχει ὀσμὴν πορτοκαλλέας,
καί χρησιμοποιεῖται δι' αὐτό εἰς τήν ἀρωματοποιίαν.

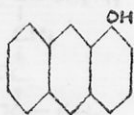
Ὁ αἰθυλεστήρ τῆς β-ναφθόλης ἔχει ὀσμὴν ἀνθρώγαμιας.
Ἡ β-ναφθόλη δρᾷ καί ὡς κετόνι, δυναμένη νά προσλάβῃ
 $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_4$ καί νά μετατραπῇ τελικῶς πρὸς β-ναφθιλαμίνην.



Ἡ β-ναφθιλαμίνι ὅπως καί ἡ β-ναφθόλη χρησιμοποιεῖται εἰς
τήν βιομηχανίαν τών χρωμάτων. Τά δι' καί τρι-ὀξυναφθαλίνια
εἶναι χωρὶς ἰδιαίτεράν σημασίαν.

ΟΞΥΑΝΘΡΑΚΕΝΙΑ

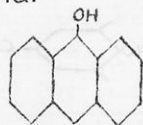
Υπάρχουν τρία ἰσομερῆ μονοοξυανθρακένια:



1-ὀξυανθρακένιον

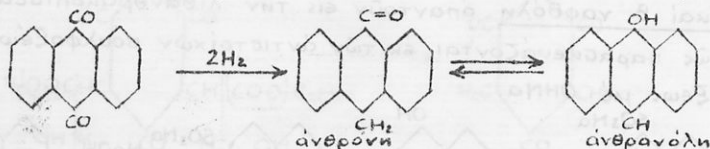


2-ὀξυανθρακένιον



9-ὀξυανθρακένιον ἢ
ἀνθρανόλη

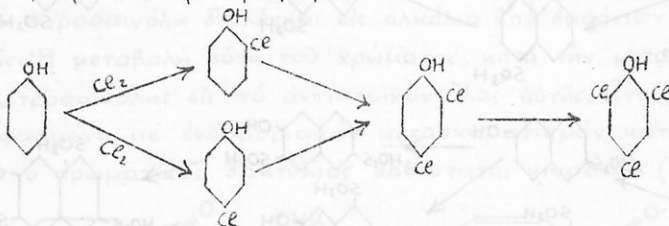
Ἐκ τών τριῶν ἰσομερῶν μεγαλύτεράν σημασίαν ἔχει ἡ
ἀνθρανόλη. Αὐτὴ παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς τῆς ἀνθρακινόνης.



Δηλαδή ἡ ἀνθρανόλη ἐμφανίζεται καί ὑπὸ τὴν κετονι-
κὴν αὐτῆς μορφήν (ἀνθρόνη).

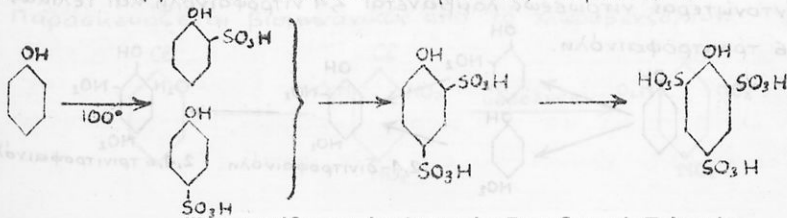
ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Άλογονοφαινόλαι. Αί φαινόλαι άλογονοϋνται εύκολώτερον από τούς άρωματικούς υδρογονάνθρακας. Τοϋτο ώφείλεται είς τήν ύπαρξιν τοϋ OH. Τό υδροξύλιον είναι ύποκαταστάτης πρώτης τάξεως καί έπομένως θά όδιγηί τούς νέους ύποκαταστάτας είς θέσιν όρθο- (κατά προτίμησιν) καί παρα-. Η άλογόνωσις προχωρεί μέχρι τοϋ τριπαραγώγου.

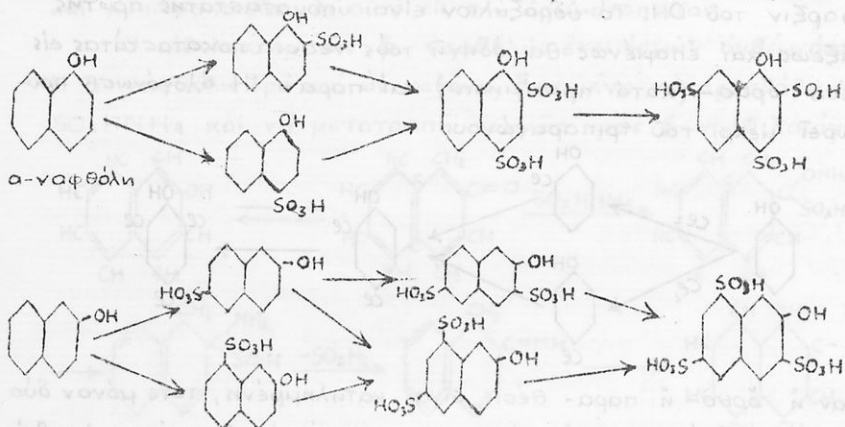


Έάν ή όρθο- ή παρα- θέσις είναι κατιλημμένη, τότε μόνον δύο άλογόνα εισέρχονται είς τόν πυρήνα. Κατά τήν βρωμίωσιν λαμβάνεται κατ' εύθείαν τό τριπαραγών (τριβρωμοφαινόλη), είναι δυνατόν δέ από τήν καταναλισκωμένην ποσότητα βρωμίου νά προσδιορισθί ποσοτικώς ή φαινόλη.

Φαινόλο - καί ναφθολο - σουλφοξέα. Η σούλφωσις τών φαινολών γίνεται επίσης εύκολώτερον απ' ότι ή τών άρωματικών υδρογονανθράκων. Η σουλφομάς όδιγεΐται είς θέσιν όρθο- ή παρα-. Κατά τήν επίδρασιν SO₂H₂ δέν λαμβάνεται ό αντίστοιχος έστέρ τής φαινόλης όπως είς τήν άλειφατικήν χημείαν διότι είναι πολύ άσταθής. Είς 100° τό όρθοξύ ίσομερίζεται πρός παρα-. Τό μετά-σουλφοξύ, λαμβάνεται από τό βενζολοδισουλφονικόν όξύ διά συντήξεως μέ OHK. Όλα τά σουλφοξέα είναι σώματα κρυσταλλικά. Διά παρατεταμένης σουλφουρώσεως λαμβάνεται τελικώς τό τρισουλφοπαραγών.



Πολύ μεγαλύτερας σημασίας είναι τα ναφθαλοσουλφοξέα, τα όποια είναι πρώτη ύλη διά την βιομηχανίαν των χρωμάτων. Λαμβάνονται εκ των α και β ναφθόλης δι' επιδράσεως SO_4H_2 . Αναλόγως των συνθηκών λαμβάνονται μονο ή πολυσουλφοξέα

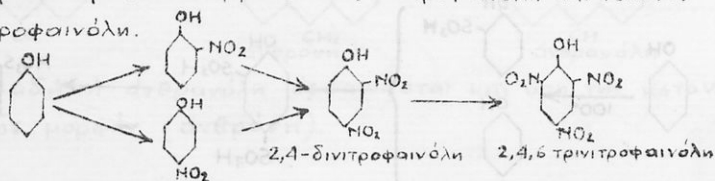


Είναι πολύ δύσκολον εκ των προτέρων γά καθορισθῇ ἡ θέσις εἰς τὴν ὁποίαν θά εἰσέλθῃ ἡ σουλφομας. Ὅλα τὰ σουλφοπαράγωγα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῶν χρωμάτων.

Παρατίσεις. Ἡ σουλφωσις εἰς τὸν δακτύλιον τὸν μὴ φέροντα $-\text{OH}$ γίνεται, ὡς ἐάν αὗτος ἔφερε $-\text{OH}$ εἰς τὴν ἰδίαν θέσιν εἰς τὴν ὁποίαν φέρει αὐτὸ ὁ ἕτερος δακτύλιος.

Νιτροφαινόλαι. Ὅπως ἡ ἀλογόνωσις οὕτω καὶ ἡ νίτρωσις διευκολύνεται ἐκ τῆς ὑπάρξεως τοῦ $-\text{OH}$. Αἱ φαινόλαι εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις νιτροῦνται δι' ἀπλῆς ἐπιδράσεως ἀραιοῦ NO_2H .

Κατὰ τὴν νίτρωσιν τῆς κοινῆς φαινόλης λαμβάνεται μίγμα ὀρθο- καὶ παρά- νιτροπαραγώγων, τὰ ὁποῖα διαχωρίζονται μεταξὺ των δι' ἀποστάξεως μεθ' ὑδατῶν καθ' ὅσον μόνον ἡ ὀρθο- εἶναι πτιτικὴ. Δι' ἐντονωτέρας νιτρώσεως λαμβάνεται 3,4 νιτροφαινόλη καὶ τελικῶς 2,4,6 τρινιτροφαινόλη.



Αἱ νιτροφαινόλαι εἶναι ὀξεᾶ ἰσχυρότερα τῶν ἀπλῶν φαινολῶν.

Ἡ παρουσία δηλ. τῆς ὁμάδος NO_2 προκαλεῖ αὐξήσιν τῆς σταθε-
ρᾶς ἡλεκτρολυτικῆς διαστάσεως. Οὕτω ἔχομεν:

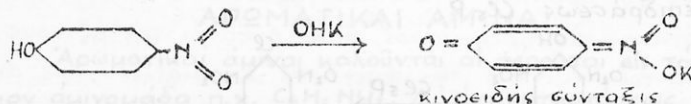
φαινόλη $K = 6,7 \times 10^{-10}$

μονονιτροφαινόλη $K = 5,7 \times 10^{-8}$

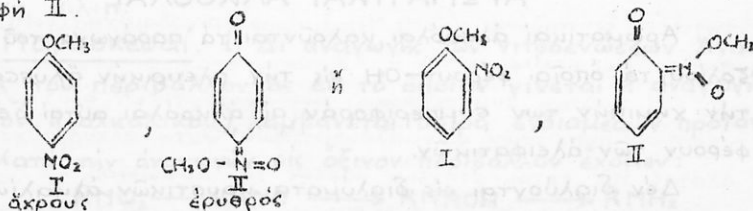
δινιτροφαινόλη $K = 5,7 \times 10^{-6}$

τρινιτροφαινόλη $K = 1,6 \times 10^{-2}$

Ἡ π- νιτροφαινόλη διαλύεται εἰς ἀλκάλια ὑπὸ ἐμφάνισιν κιτρίνης
χροῖας. Ἡ μεταβολὴ αὕτη τοῦ χρώματος, κατὰ τὴν μετατροπὴν
τῆς νιτροφαινόλης εἰς τὸ ἀντίστοιχον ἄλας αὐτῆς, εἶναι πιθανῶς
συνυφασμένη μὲ ἐνδομοριακὸν μετασχηματισμόν, κατὰ τὸν ὁ-
ποῖον ὁ ἀρωματικός δακτύλιος καθίσταται κινοειδής (βλ. περὶ αὐτ.)

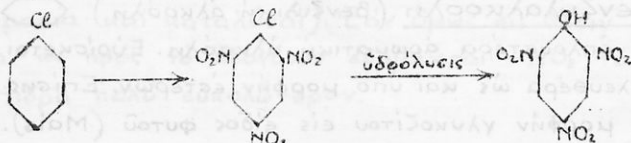


Ὑπὲρ τούτου συνηγορεῖ καὶ τὸ γεγονός ὅτι εἰς μερικὰς περι-
πτώσεις ἐπιτυγχάνεται παρασκευὴ ἰσομερῶν νιτροαλκυλαιθέ-
ρων ἐκ τῶν ὁποίων ὁ ἓνας εἶναι ἀχρὸς καὶ ὁ ἄλλος ἐγχρὸς.
Εἰς τοὺς ἀχρούς ἀποδίδεται ἡ μορφή I, εἰς τοὺς ἐγχρούς
ἡ μορφή II.



Σπουδαιότερα ἐκ τῶν τρινιτροφαινολῶν εἶναι ἡ 2,4,6, τρινιτρο-
φαινόλη ἢ πικρικὸν ὄξύ.

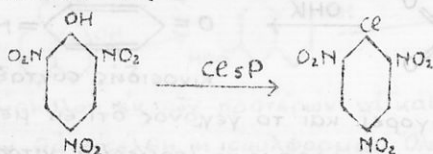
Ἡ παρασκευὴ τοῦ ἀπὸ φαινόλην δέν εἶναι συμφέρουσα.
Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς ἀπὸ τὸ κλωροβενζόλιον.



Σχηματίζεται κατά την επίδρασιν NO_3H επί διαφόρων οργανικῶν οὐσιῶν. (Η κιτρίνη χροαῖή ἐμφανιζομένη ἐπὶ τοῦ δέρματος κατὰ τὴν ἐπίδρασιν NO_3H ὠφέιλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν πικρικοῦ ὀξέος). Κρυσταλλοῦται εἰς ἀνοικτῶς κιτρίνους κρυστάλλους καὶ διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ χρωματίζουσα αὐτὸ κίτρινον. Κιτρίνην ἐπίσης χρωματίζει τὴν μέταξαν καὶ τὸ ἔριον.

Τὸ πικρικόν ὀξύ εἶναι σχετικῶς ἰσχυρόν ὀξύ. Τὰ ἅλατα τοῦ πικρικοῦ ὀξέος, ἰδίᾳ τὸ δι' ἀμμωνίου καὶ καλίου, κρυσταλλοῦνται καλῶς καὶ εἶναι λίαν ἐκκρικτικά.

Τὸ πικρικόν ὀξύ εἶναι δηλητηριῶδες. Σήμερον χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς ἐκκρικτικὴ ὕλη. Τὸ χλωρίδιον τοῦ πικρικοῦ ὀξέος εἶναι λίαν δραστικόν καὶ δύναται νὰ ληθῇ καὶ ἀπὸ τὸ ὀξύ δι' ἐπίδράσεως Ce_5P .



Ὁ μελανίτης εἶναι τετιγμένον πικρικόν ὀξύ.

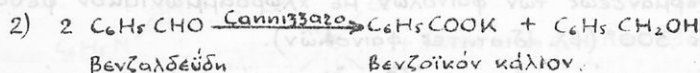
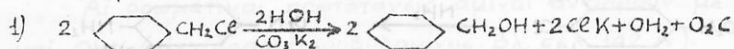
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΑΛΚΟΟΛΑΙ

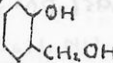
Αρωματικά αλκοόλαι καλοῦνται τὰ παράγωγα τοῦ βενζολίου, τὰ ὅποια φέρουν $-\text{OH}$ εἰς τὴν πλευρικήν ἄλυσσιν. Εἰς τὴν χημικὴν των συμπεριφορὰν αἱ αλκοόλαι αὗται δέν διαφέρουν τῶν ἀλειφατικῶν.

Δέν διαλύονται εἰς διαλύματα καυστικῶν ἀλκαλίων, εἶναι διλ. ὀξέα λίαν ἀσθενέστερα τῶν φαινολῶν. Παρασκευάζονται κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς τῶν ἀλειφατικῶν αλκοολῶν. Ἐχουν, ὡς ἐπὶ τῷ πλείστον, εὐχάριστον ὀσμήν καὶ ὡς ἐκ τούτου χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἀρωματοποιίαν.

Βενζυλαλκοόλη (βενζυλική αλκοόλη). $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Εἶναι ἡ ἀπλουστερά ἀρωματικὴ αλκοόλη. Εὐρίσκεται εἰς τὴν φύσιν ἐλευθέρα ὡς καὶ ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων. Ἐπίσης εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν γλυκοζίτου εἰς εἶδος φυτοῦ (Mais).

Παρασκευάζεται ως κατωτέρω.



Ἡ δευτέρα μέθοδος παρασκευῆς ἔχει κυρίως θεωρητικόν ἐνδιαφέρον. Ἀναφέρομεν ἐνταῦθα καί τήν σαλικυλαλκοόλην ἢ σαλιγενίνην, ἡ ὁποία εἶναι συγχρόνως φαινόλη καί ἀρωματική ἀλκοόλη. . Ἀπαντᾷ εἰς τὰ φύλλα τῆς ἱτίας καί τό κέλυφος τοῦ σαλικάρου. Παράγωγα τῶν φαινυλοαλκοολῶν εἶναι καί ἡ ἀδρεναλίνη καί ἡ ἐφεδρίνη (βλ. περαιτέρω).

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΑΜΙΝΑΙ

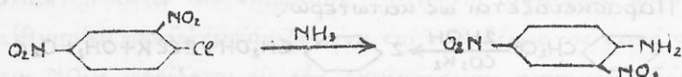
Ἀρωματικάι ἀμῖναι καλοῦνται αἱ φέρουσαι εἰς τόν δακτύλιον ἀμινομάδα π.χ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τῆς $-\text{NH}_2$ ὑπό ἀρυλίων προκύπτουν αἱ δευτεροταγεῖς καί τριτοταγεῖς ἀμῖναι. ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$ διφαινυλαμίνη, (C_6H_5)₃N τριφαινυλαμίνη). Ἐκτός τῶν καθαρῶς ἀρωματικῶν ἀμινῶν ὑπάρχουν καί αἱ μικταί, ὅπως $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ μεθυλοανιλίνη κ.λ.π.

Παρασκευαί. 1) Δι' ἀναγωγῆς τῶν νιτροενώσεων. Ἀναλόγως τοῦ περιβάλλοντος εἰς τό ὁποῖον γίνεται ἡ ἀναγωγή. (ὄξιον ἢ ἀλκαλικόν), λαμβάνεται σειρά ἐνδιαμέσων προϊόντων. Κατά τήν ἀναγωγήν εἰς ὄξιον περιβάλλον ἔχομεν:



Περί τῆς ἀναγωγῆς τῶν νιτροενώσεων εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον θά ὁμιλήσωμεν ἐκτενεστέρον περαιτέρω.

2) Αἱ ἀμῖναι παρασκευάζονται πολὺ δυσκόλως ἀπό τὰ ἀντίστοιχα ἀλογονίδια δι' ἐπιδράσεως ἀμμωνίας (πολὺ ὑψηλὴ θερμοκρασία καί καταλύται). Ἐάν ὅμως εἰς θέσιν ὀρθο-ἢ παρα-ὡς πρὸς τό ἀλογόνον εὑρίσκεται $-\text{NO}_2$, τό ἀλογόνον ἀντιδρᾷ πολὺ εὐκολώτερον.



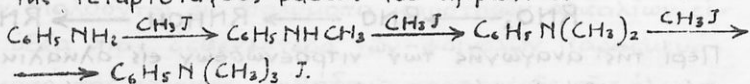
3) Διά θερμάνσεως τῶν φαινολῶν μέ χλωροαμμωνιακόν ψευδάργυρον εἰς 300° (βλ. ιδιότητες φαινολῶν).

4) Τά ἀρωματικά καρβονικά ὅξέα, ὅπως καί τὰ ἀλειφατικά, παρέχουν ἀμίνας δι' ἀποικοδομήσεως κατὰ Hofmann ἢ Curtius. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι τελείως ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἀντιδράσεις τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς (βλ. σελ. 139-140 Α).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ. Αἱ ἀρωματικά ἀμῖναι ἔχουν πολὺ ἀσθενέστερον ἀλκαλικόν χαρακτήρα τῶν ἀλειφατικῶν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ἀρύλιον*, τὸ ὁποῖον ἐξασθενίζει τὰς ἀλκαλικὰς ιδιότητας τῆς ἀμινομάδος, ὅπως αὐξάνει τὰς ὀξίνους ιδιότητας τοῦ -OH εἰς τὰς φαινόλας. Σχηματίζουν μέ ἀνόργανα ὅξέα σταθερά ἅλατα, δεικνύοντα βεβαίως εἰς τὸ ὕδωρ ὀξίνην ἀντίδρασιν.

Ὁ βασικὸς χαρακτήρ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν καθίσταται ἀσθενέστερος ὅταν ὑπάρχουν περισσότερα ἀρύλια. Οὕτω ἡ διφαινυλαμίνη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$) ἔχει ἀσθενεστέρας ἀλκαλικὰς ιδιότητας τῆς ἀνιλίνης ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), ἡ τριφαινυλαμίνη ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$) δέ ἀκόμη περισσότερον.

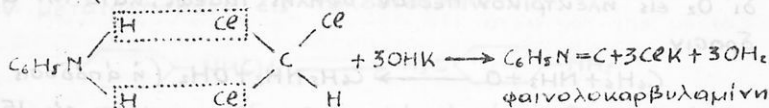
Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τῶν ἀλειφατικῶν. Οὕτω ἀλκυλιούνται μέχρι ἁλατος τῆς τεταρτοταγοῦς βάσεως τοῦ ἀμμωνίου.



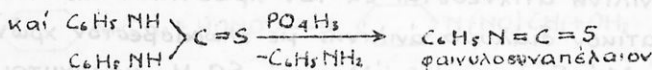
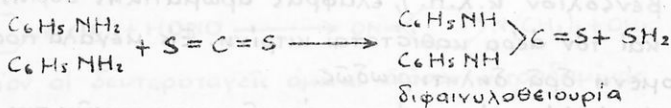
Αἱ τεταρτοταγεῖς βάσεις τοῦ ἀμμωνίου, ὅπως καί εἰς τὴν ἀλειφατικὴν σειρὰν, ἀντιδρῶν ἰσχυρῶς ἀλκαλικῶς.

* Ἀρύλια εἶναι αἱ μονοσθενεῖς ρίζαι· αἱ προκύπτουσαι ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων δι' ἀφαιρέσεως ἐνός αὐτοῦ ὑδρογόνου· εἶναι ἀντίστοιχα πρὸς ἀλκύλια τῆς ἀλειφατικῆς χημείας.

Αἱ ἀρωματικά πρωτοταγεῖς ἀμῖναι ἀντιδρῶν με CHCl_3 καὶ OHK (ἀντιδράσεις καρβυλαμίνης. Βλ. σελ. 142 Α).



Αἱ πρωτοταγεῖς ἐπίσης ἀμῖναι ἀντιδρῶν με S_2C καὶ παρέχουν παράγωγα τῆς θειουρίας, τὰ ὅποια δι' ἀποστάξεως ἀμίνης παρέχουν συναπέλαια.

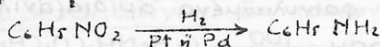


Περί τῆς ἐπιδράσεως τοῦ NO_2H ἐπὶ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν θά ὁμιλήσωμεν ἐκτενῶς περαιτέρω.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΜΟΝΟΑΜΙΝΑΙ - ΑΝΙΛΙΝΗ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Εἶναι ἡ ἀπλουτέρα καὶ σπουδαιότερα ἀρωματικὴ ἀμίνη. Ἀπαντᾷ εἰς τοὺς λιθάνθρακας (λιθανθρακόπισσα) εἰς μικρὰς ὁμως ποσότητας.

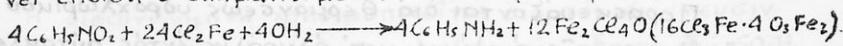
Παρασκευάζεται διὰ καταλυτικῆς ἀναγωγῆς τοῦ νιτροβενζολίου παρουσίᾳ καταλύτου Pt ἢ Pd.



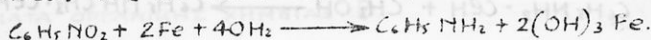
Εἰς τὴν βιομηχανίαν ὁ Pt καὶ Pd ἀντικαθίσταται ὑπὸ μίγματος $\text{Fe} + \text{CeH}$.



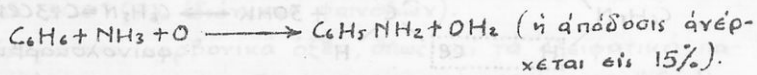
Εἰς τὴν πρᾶξιν καταναλίσκεται τὸ $\frac{1}{40}$ τῆς ποσότητος τοῦ CeH τῆς ὑπολογιζομένης ἐκ τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως. Τοῦτο συμβαίνει ἐπεὶδὴ ὁ σχηματιζόμενος Ce_2Fe δρᾷ περαιτέρω ἀναγωγικῶς.



Ἐπίσης δύναται νά παρασκευασθῇ ἡ ἀνιλίνη ἐκ τοῦ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ δι' ἐπιδράσεως OH_2 καὶ καταλλήλως παρασκευασθέντος Fe .



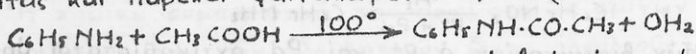
Σημείωσις. Θεωρητικῆς σημασίας εἶναι ἡ παρασκευὴ τῆς ἀνιλίνης συνθετικῶς ἐκ C_6H_6 καὶ NH_3 . Αὕτη ἐπιτυχάνεται δι' O_2 εἰς ἡλεκτρικὸν πεδίου ὑψηλῆς τάσεως, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



Ἰδιότητες. Εἶναι ὑγρὸν ἐλαιῶδες ἄκρου δυσδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, (μίγνυται εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν με' ἀλκοόλην, αἰθέρα, βενζόλιον κ.λ.π.), ἐλαφρᾶς ἀρωματικῆς ὁσμῆς. Εἰς τὸ φῶς καὶ τὸν ἀέρα καθίσταται κιτρίνι. Εἰς μεγάλα ποσὰ εἰσπνεομένην δρᾶ δηλητηριωδῶς.

Ἡ ἀνιλίνη ἀνιχνεύεται ἐκ τῶν χρωστικῶν τῆς ἀντιδράσεων. Ὑδατικὸν διάλυμα ἀνιλίνης με' χλωράσβεστον χρώννυται ἰῶδες. Με' διχρωμικὸν κάλλι καὶ SO_4H_2 χρώννυται ἐρυθρὰ καὶ ἔπειτα κυανή.

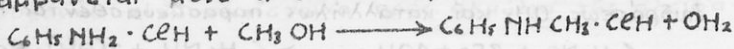
Ἡ ἀνιλίνη ὀξειδοῦται εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον (μέ MnO_4K) ἐν μέρει πρὸς ἀφωβενζόλιον $C_6H_5N=NC_6H_5$. Με' χρωμοθειϊκὸν ὀξύ ($O_3C_2 + SO_4H_2$) ὀξειδοῦται πρὸς κινόνιν (βλ. περαιτέρω). Εἰς ὄξινον περιβάλλον ὀξειδοῦται με' MnO_4K ἢ χλωρικά ἅλατα ἢ ἡλεκτρολυτικῶς πρὸς τὸ μέλαν τῆς ἀνιλίνης. Ἀντιδρᾶ με' ὀργανικά ὀξέα, χλωρίδια αὐτῶν ἢ ἀγυδρίτας καὶ παρέχει φαινυλιωμένα ἀμίδια (ἀνιλιδία):



Τὸ ἀνιλιδίου αὐτὸ ὀνομάζεται Antifebzin καὶ εἶναι τὸ πρῶτον ἀντιπυρετικόν, τὸ ὁποῖον παρεσκευάσθη. Με' NO_2H δίδει διαζωενώσεις (βλ. περαιτέρω).

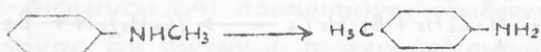
Ἀλκυλιωμένα ἀνιλίνα. Προέρχονται δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τῆς $-NH_2$ ὑπὸ ἀλκυλίων.

Παρασκευάζονται διὰ θερμάνσεως ὑδροχλωρικοῦ ἢ θειικοῦ ἁλατος τῆς ἀνιλίνης μετ' ἀλκοόλης ἐντὸς αὐτοκλείστων. Ἀναλόγως τῆς ποσότητος τῆς ἀλκοόλης καὶ τῆς θερμοκρασίας λαμβάνεται μονο ἢ διαλκυλιωμένη ἀνιλίνη.

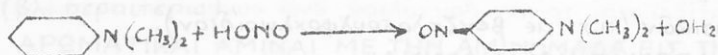




Ἡ μεθυλανιλίνη διὰ θερμάνσεως εἰς τοὺς 330° ὑφίσταται με-
τάθεσιν μετατρέπομένη εἰς τολουιδίνην.



Τῶν τριτοταγῶν ἀμινῶν (διμεθυλανιλίνη) τό εἰς θέσιν π- εὐρι-
σκόμενον ὑδροχόνον καθίσταται λίαν εὐκίνητον. Οὕτω ἀντιδρᾷ
μέ NO_2H καί παρέχει νιτροδοενώσεις.

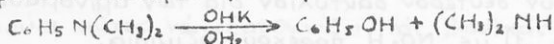


Τουναντίον αἱ δευτεροταγεῖς ἀμῖναι δίδουν νιτροδαμίνας.



Δεδομένου ὅτι αἱ πρωτοταγεῖς ἀμῖναι παρέχουν μέ NO_2H δι-
αζωενώσεις, δυνάμεθα διὰ NO_2H νά διακρίνωμεν μεταξύ τῶν
τῶν πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καί τριτοταγεῖς ἀμίνας.

Αἱ τριτοταγεῖς ἀμῖναι διὰ θερμάνσεως μέ καυστικά ἀλά-
λα, παρέχουν δευτεροταγεῖς ἀμίνας καί φαινόλιν.



Ἡ ιδιότης αὕτη δύναται νά χρησιμοποιηθῇ ὡς μέθοδος παρα-
σκευῆς δευτεροταγῶν ἀμινῶν.

Φαινυλιωμένα ἀμῖναι. Ἐκ τούτων σπουδαιότεραι εἴ-
ναι ἡ διφαινυλαμίνη. Παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως ὑδρο-
χλωρικοῦ ἁλτος τῆς ἀνιλίνης καί ἀνιλίνης ἐντός αὐτοκλεί-
στου εἰς 200-300°:

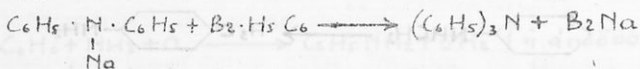


Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν δυσδιάλυτον εἰς ὕδωρ, διαλυτόν εἰς
οἰνέννευμα, αἰθέρα, λιγροΐνι.

Ἡ διφαινυλαμίνη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν
τῶν ἰόντων NO_3^- , μέ τὰ ὁποῖα εἰς ἰσχυρῶς ὄξινον διὰ SO_4H_2
διάλυμα, παρέχει ἐγτόνως κυανὴν χροιάν. Ἐπίσης χρησιμο-
ποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἰόντων NO_2^- , μετὰ τῶν ὁ-

ποιών επίσης παρέχει κυανήν χροιάν. Τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν παρέχουν καὶ ἄλλα ὀξειδωτικά μέσα.

Τριφαινυλαμίνη. Λαμβάνεται δι' ἐπιδράσεως βρωμοβεν-
ζολίου ἐπὶ τοῦ μετὰ Na ἁλατος τῆς διφαινυλαμίνης.



Δέν ἔχει βασικά ἰδιότητες καὶ δέν σχηματίζει ἄλλα με' ὅξέα.

Ὁ διαχωρισμός πρώτοταγῶν, δευτεροταγῶν καὶ τριτοταγῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν γίνεται ὅπως καὶ προκειμένου περὶ ἀλειφατικῶν (π.χ. μέ βενζολοσουλφοχλωρίδιον).

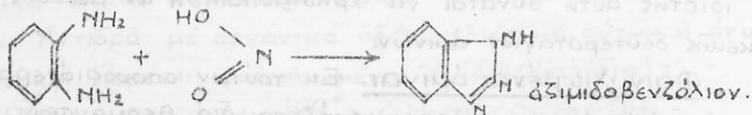
ΑΡΟΜΑΤΙΚΑΙ ΔΙΑΜΙΝΑΙ

Αὗται εἶναι μεγάλης σπουδαιότητος ἕνεκα τῆς βιομηχανικῆς τῶν ἐφαρμογῆς εἰς τὴν παρασκευὴν διαφόρων χρωμάτων.

Ἀπὸ τὸ βενζόλιον προέρχονται τρεῖς ἰσομερεῖς διαμῖναι. Ὁμοιάζουν μέ τὰς πολυθεμελεῖς φαινόλας εἰς τὴν εὐκολίαν μέ τὴν ὁποίαν ὀξειδοῦνται.

Όρθο-διαμήναι. Παρασκευάζονται από τὰ ἀντίστοιχα δι-
νιτροπαράγωγα. Χαρακτηριστική ιδιότης αὐτῶν εἶναι ὅτι τείνουν
νὰ σχηματίζουν δεύτερον δακτύλιον διὰ τῶν ἀμινομάδων.

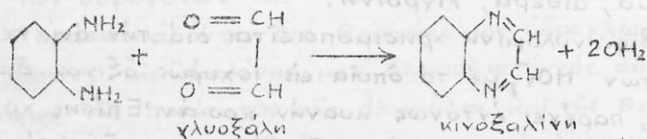
Οὕτω π.χ. 1) μέ NO_2H παρέχουν άζιμίδια.



2) Με λιπαρά όξέα παρέχουν παράγωγα του ιμιδαζολίου.



3) Με 1,2 δικαρβονυλικές ενώσεις δίδουν κίτοξαλίνες



Μετα-διαμίναι. Χαρακτηριστική ιδιότητα των μ-δια-

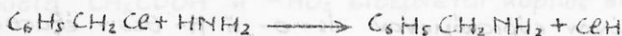
μινών είναι ότι μέ NO_2H διαζωτούνται (βλ. περαιτέρω). Μέ διαζω-
σώματα συζεύγνυνται προς άζωχρώματα της χρύσειδίνης (βλ.
περαιτέρω).

Παρα-διαμίναι. Αί παραδιαμίναι όξειδούνται εύκό-
λως προς κινόνες. Έκ τούτων ή π-φαινυλοδιαμίνη
 H_2N  NH_2 μέ SH_2 καί Cl_3Fe παρέχει τό ίδες τοῦ Lauth.
Αί διαμίναι διά συνοξειδώσεως μέ μοναμίνες ή μέ μ-
διαμίνες ή μέ φαινόλες παρέχουν ίνδαμίνες ή ίνδοφαινό-
λες (βλ. περαιτέρω).

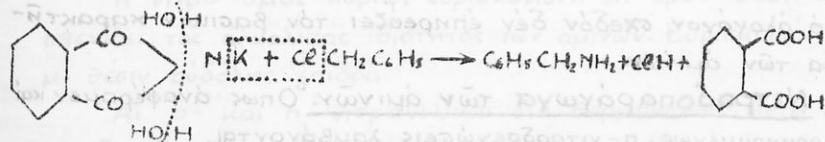
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΑΜΙΝΑΙ ΜΕ ΤΗΝ ΑΜΙΝΟΜΑΔΑ ΕΙΣ ΤΗΝ
ΠΛΕΥΡΙΚΗΝ ΑΛΥΣΣΟΝ. (ΒΕΝΖΥΛΑΜΙΝΙΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ).

Η άπλουστέρα τριαύτη αμίνη είναι ή βενζυλαμίνη
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ (ίσομερής της τολουιδίνης, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$).
Είναι υγρόν όσμής άμμωνίας, διαλυόμενον εις τό ύδωρ
μετ' αλκαλικής αντιδράσεως.

Αί ιδιότητες της βενζυλαμίνης καί γενικώς όλων αύτῶν
τῶν άρωματικῶν αμινῶν είναι ανάλογοι προς τās τῶν αλει-
φατικῶν αμινῶν. Εφ' όσον ή $-\text{NH}_2$ απομακρύνεται τοῦ πυ-
ρῆνος παύει οὔτος νά έξασθενίση τās βασικās της ιδιότη-
τας καί συνεπῶς αἱ αμίναι αὔται έχουν βασικόν χαρακτή-
ρα ανάλογον προς τόν τῶν αλειφατικῶν. Επίσης αἱ μέθοδοι
παρασκευής δέν διαφέρουν τούτων. Οὔτω ή βενζυλαμίνη πα-
ρασκευάζεται



Επίσης έκ τοῦ φθαλιμιδικοῦ καλίου ὅπως αἱ αλειφατικά.



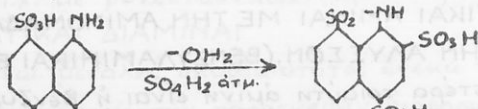
ΝΑΦΘΥΛΑΜΙΝΑΙ

Έκ τῶν δύο ίσομερῶν μονοαφθιλαμινῶν ή α-παρασκευ-
άζεται δι' αναγωγής της αντίστοιχου νιτροενώσεως, ένῶ ή
β- έκ της β-ναφθόλης διά προσθήκης $\text{SO}_3\text{H}\text{NH}_4$ (βλ. καί

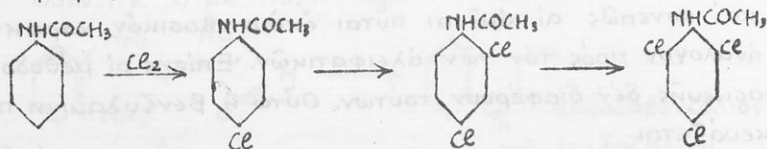
σελ. 498).

Αἱ ναφθαλιμίται δίδουν ὅλας τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν. Εἶναι καί αἱ δύο κρυσταλλικά σώματα. Ἡ α- ἔχει δυσάρεστον ὀσμήν. Δίδουν ὅλας τὰς ἀντιδράσεις τῆς ἀνιλίνης. Οὕτω ὀξειδοῦνται, διαζωτοῦνται κ. τ. λ.

Μεγίστην βιομηχανικὴν σημασίαν ἔχουν τὰ σουλφοπαράγωγα τούτων, λαμβανόμενα δι' ἀπευθείας σουλφώσεως. Ἐκ τούτων τό περι-παράγωγον (1,8) τῇ ἐπιδράσει ἀτμίζοντος SO_4H_2 σχηματίζει καί τρίτον δακτύλιον, ἐνῶ συγχρόνως σουλφοῦται.



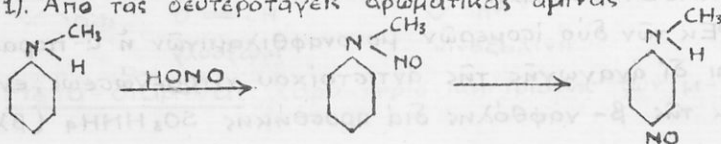
Ἀλογονοπαράγωγα ἀρωματικῶν ἀμινῶν. Ὅπως τό -OH, οὕτω καί ἡ ἀμινομάς διευκολύνει τὴν ἀλογόνωσιν, νίτρωσιν, σουλφώσιν κ.λ.π. τοῦ πυρῆνος. Διὰ τὴν ἀντιδράσιν ἡ ὁμάς -NH₂ κατὰ τὴν ἀλογόνωσιν, δεσμεύεται αὕτη π.χ. δι' ἀκυλιώσεως. Κατὰ τὴν χλωρίωσιν λαμβάνεται κατ' ἀρχὰς τό π-παράγωγον (καί ὀλίγον ὀρθο-) εἶτα τό 2,4 διπαράγωγον καί τέλος τό 2,4,6 τριπαράγωγον.



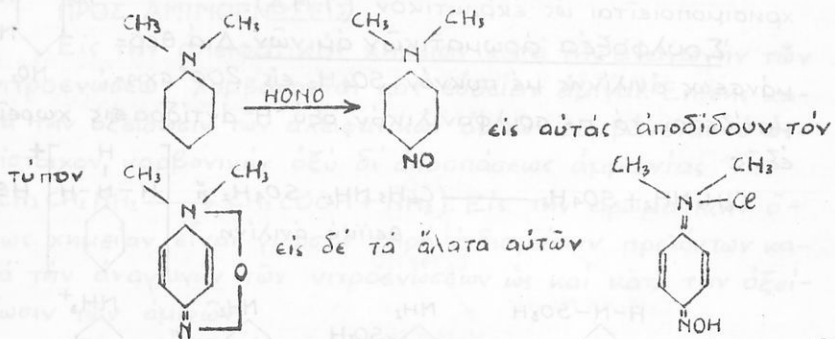
Τό ἀλογόνον εὐρίσκόμενον εἰς ο- ἢ π- θέσιν ἐξασθενίζει αἰσθητῶς τὰς βασικὰς ιδιότητες τῆς ἀμινομάδος. Εἰς θέσιν μ- τό ἀλογόνον σχεδόν δέν ἐπιρεάζει τὸν βασικὸν χαρακτῆρα τῶν ἀμινῶν.

Νιτροδοπαράγωγα τῶν ἀμινῶν. Ὅπως ἀναφέραμεν καί προηγουμένως, π-νιτροδοενώσεις λαμβάνονται.

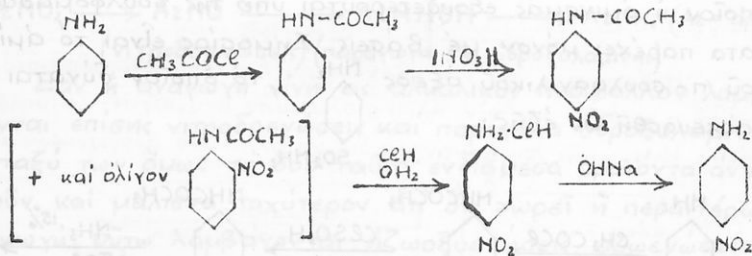
1). Ἀπὸ τὰς δευτεροταγεῖς ἀρωματικὰς ἀμίνης



2) Από τὰς τριτοταγεῖς ἀμύνας.



Νιτροπαραγωγή αρωματικών αμινών. Λαμβάνονται δι' απευθείας νιτρώσεως με την διαφοράν ὅμως ὅτι πρέπει ἡ αμινομάς νὰ ἔχῃ δεσμευθῇ, διότι ὀξειδοῦται καὶ ἀντικαθίσταται ὑπὸ $-OH$



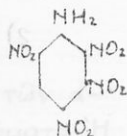
Ἐάν ἡ νίτρωση γίνῃ παρουσία πυκνοῦ SO_4H_2 λαμβάνονται περίπου ἴσαι ποσότητες μετά- καί παρά- νιτρανιλίνης. Παρουσία CH_3COOH ἢ $-\text{NO}_2$ εἰσέρχεται κυρίως εἰς ὀρθο-θέσιν.

* Η νιτρο-ομάς κυρίως εύρισκομένη εἰς ὀρθο-θέσιν ἐξασθενίζει τὰς ἀλκαλικὰς ἰδιότητες τῶν ἀμινῶν. Εὕρισκομένη εἰς μ-θέσιν οὐδὲν ἐπιδρᾷ.

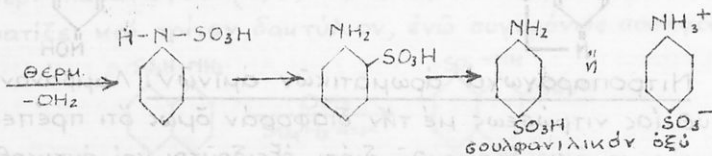
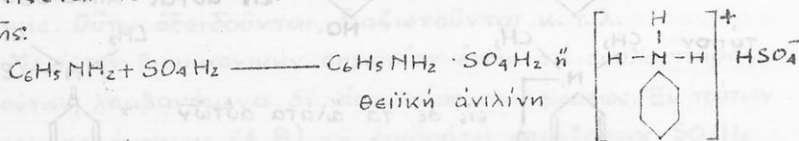
Αἱ ο- καὶ π- νιτρανιλίναι διὰ θερμάνσεως μετὰ καυ-
στικῶν ἀλκαλίων ἀντικαθιστοῦν τὴν ἀμινομάδα ὑπὸ -OH. Ἡ
ἀντικατάστασις αὕτη εἶναι συνέπεια τῆς ὑπάρξεως τῆς $-NO_2$,
ἡ ὁποία καθιστᾷ εὐκίνητον τὴν $-NH_2$

Διὰ νιτρώσεως τῆς μετα νιτρανιλίνης (μέ μέγμα NO_2H

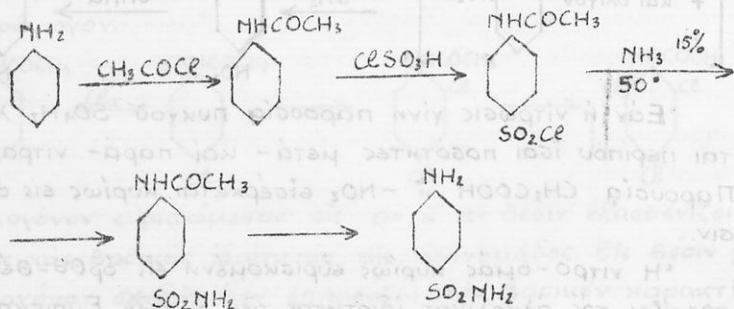
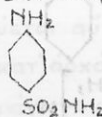
καί SO_4H_2). Λαμβάνεται ἡ τετρανιτρανιλίνη ἡποία χρησιμοποιεῖται ὡς ἐκρηκτικόν (Τ.Ν.Α).



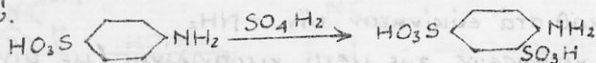
Σουλφοξέα ἀρωματικῶν ἀμινῶν. Διὰ θερμάνσεως ἀνιλίνης μέ πυκνόν SO_4H_2 εἰς 200°C χηματίζεται τό π-σουλφανιλικόν ὀξύ. Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ὡς ἑξῆς:



Διὰ τὸ π-σουλφανιλικόν ὀξύ εἶναι ἐσωτερικόν ἄλας εἰς τὸ ὅποιον ἡ ἀμινομάς ἐξουδετεροῦται ὑπὸ τῆς σουλφομάδος. Ἄλατα παρέχει μόνον μέ βάσεις. Σημασίας εἶναι τὸ ἀμίδιον τοῦ π-σουλφανιλικοῦ ὀξεος



Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπευτικὴν ἐναντίον τῶν πνευμονοκόκκων, μινιγγοκόκκων, στρεπτοκόκκων κ.λ.π. Εἶναι γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα Protonosil album. Δι' ἐντονωτέρας σουλφώσεως λαμβάνεται τὸ ἀνιλινοδισουλφονικόν ὀξύ.

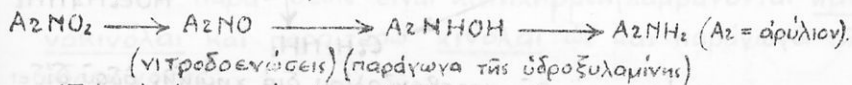


ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΕΝΩΣΕΩΝ ΠΡΟΣ ΑΜΙΝΟΕΝΩΣΕΙΣ.

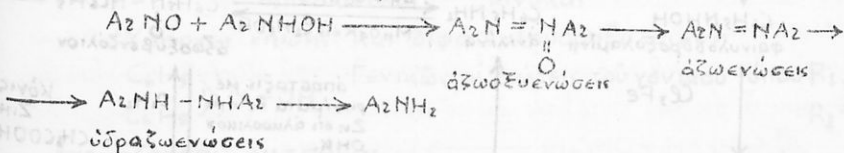
Εἰς τὴν ἀλειφατικὴν χημεῖαν κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν νιτροενώσεων λαμβάνονται κατ' εὐθείαν ἀμῖναι. Ἐπίσης κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν ἀλειφατικῶν ἀμινῶν λαμβάνεται τὸ ἀντίστοιχον καρβονικόν ὀξύ δι' ἀποσπάσεως ἀμμιωνίας ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$). Εἰς τὴν ἀρωματικὴν ὁμῶς χημεῖαν εἶναι γνωστὴ σειρά ἐνδιάμεσων προϊόντων κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν νιτροενώσεων ὡς καὶ κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν ἀμινῶν.

Ἐδῶ θὰ ἐξετάσωμεν τὰ ἐνδιάμεσα προϊόντα κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν νιτροενώσεων πρὸς ἀμινοενώσεις.

Ἐὰν ἡ ἀναγωγὴ γίνῃ εἰς ὄξινον περιβάλλον ἡ πορεία τῆς ἀναγωγῆς τῶν νιτροενώσεων εἶναι:



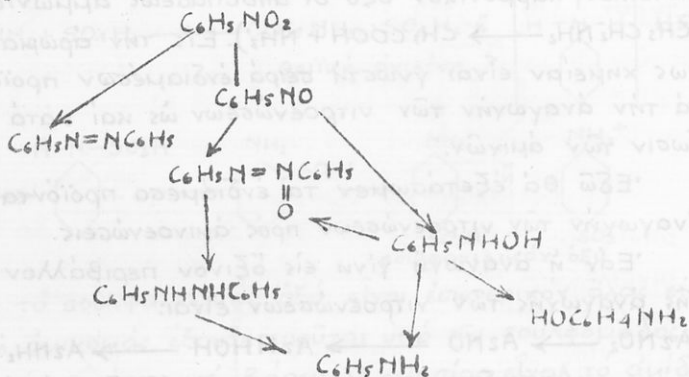
Ἐὰν ἡ ἀναγωγὴ γίνῃ εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον λαμβάνονται ἐπίσης νιτροδοενώσεις καὶ παράγωγα ὕδροξυλαμίνης. Μεταξύ των ὁμῶς τὰ δύο ταῦτα ἐνδιάμεσα προϊόντα ἀντιδρῶν καὶ μάλιστα ταχύτερον ἀπ' ὅτι χωρεῖ ἡ περαιτέρω ἀναγωγὴ. Οὕτω λαμβάνονται ἀζωοξυενώσεις, ἀζωενώσεις, ὕδραζωενώσεις καὶ τέλος ἀμῖναι.



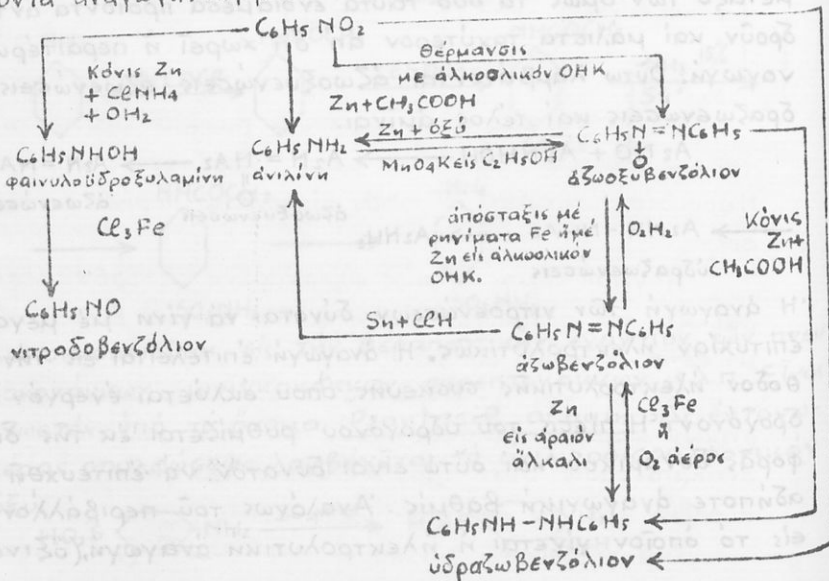
Ἡ ἀναγωγὴ τῶν νιτροενώσεων δύναται νὰ γίνῃ μέ μεγάλην ἐπιτυχίαν ἡλεκτρολυτικῶς. Ἡ ἀναγωγὴ ἐπιτελεῖται εἰς τὴν καθόδον ἡλεκτρολυτικῆς συσκευῆς ὅπου ἐκλύεται ἐνεργόν ὕδρογόνον. Ἡ πίεσις τοῦ ὕδρογόνου ρυθμίζεται ἐκ τῆς διαφοράς δυναμικοῦ καὶ οὕτω εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῇ οἱ ἀδήποτε ἀναγωγικὴ βαθμὶς. Ἀναλόγως τοῦ περιβάλλοντος, εἰς τὸ ὁποῖον γίνεται ἡ ἡλεκτρολυτικὴ ἀναγωγὴ, (ὄξινον

ή αλκαλικόν) λαμβάνεται ή μία ή ή άλλη ως άνω σειρά έν-
διαμέσων προϊόντων.

Ο Habez ό όποιος έπιτυχώς έφίηρσεν τήν ήλεκτρο-
λυτική άναγωγήν παρέχει τό κατωτέρω διάγραμμα διά τό
 $C_6H_5NO_2$



Η άναγωγή του νιτροβενζολίου διά χημικής όδου δίδει τά
αύτά προϊόντα μέ τήν ήλεκτρολυτική άναγωγήν. Τά διάφορα
όντα άναγωγής λαμβάνονται διά κατάλληλων άναγωγικών μέσων.

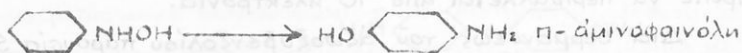


Νιτροδοενώσεις. Νιτροδοβενζόλιον $C_6H_5NO_2$. Είναι ήδη γνωστόν ὅτι αἱ νιτροδοενώσεις συμπεριφέρονται ὅπως αἱ καρβονυλικά ἑνώσεις. Οὕτω ἀντιδρῶν μέ ὕδροξυλαμίνην κ. λ.π. Λαμβάνονται δυσκόλως δι' ἡπίας ἀναγωγῆς τῶν νιτροενώσεων.

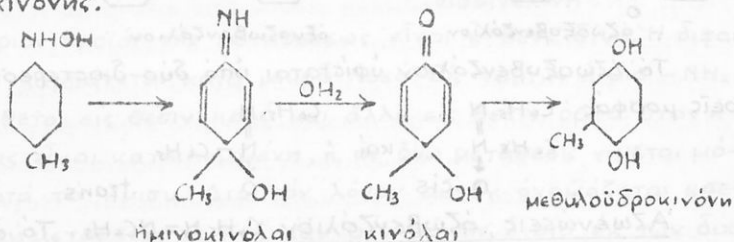
Ἀρυλοῦδροξυλαμίναι. Φαινυλοῦδροξυλαμίνη $C_6H_5NH_2OH$.

Ἡ φαινυλοῦδροξυλαμίνη εἶναι τό πρῶτον ἐνδιάμεσον προϊόν τό ὁποῖον εὐχερῶς δύναται νά ἀπομονοθῇ κατά τήν ἀναγωγήν τῶν νιτροενώσεων.

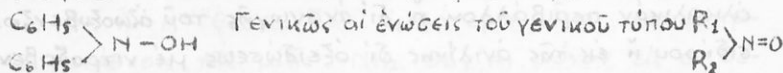
Χαρακτηριστική εἶναι ἡ μετάθεσις τοῦ OH τῆς φαινυλοῦδροξυλαμίνης εἰς παρα- θέσιν παρουσία SO_4H_2 .



Ἄν ἡ παρά- θέσις εἶναι κατιληρμένη λαμβάνονται ἡμινοκινόλαι καί περαιτέρω κινόλαι ὡς καί παράγωγα τῆς ὕδροκινόνης.



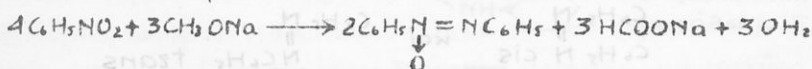
Υπάρχει ἐπίσης καί διφαινυλοῦδροξυλαμίνη



ὀνομάζονται νιτρόναι.

Ἀζωξυενώσεις ἀζωξυβενζόλιον $C_6H_5N=NC_6H_5$

Ἀπλούστερον λαμβάνεται τό ἀζωξυβενζόλιον διὰ ζέσεως νιτροβενζολίου μετ' ἀλκοολικῶν ἀλκαλίων.



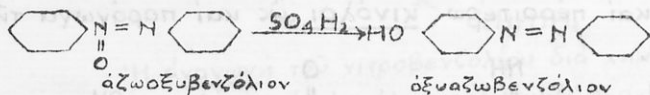
Ἐπίσης δύναται νά παρασκευασθῇ δι' ἐπίδράσεως $C_6H_5NO_2$ ἢ C_6H_5NO ἐπὶ $C_6H_5NH_2OH$.

Εἶναι κρυσταλλικόν ἀνοικτῶς κιτρίνου χρώματος. Παλαιότερον ἀπεδίδετο εἰς τὸ ἀζωαζοβενζόλιον καὶ γενικῶς εἰς τὰς ἀζωοξυ-
ενώσεις ὁ τύπος $C_6H_5 \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} N = N C_6H_5$.

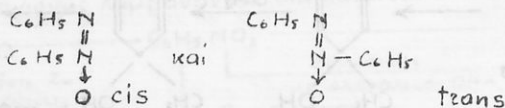
Ὁ Αγγελί παρατήρησεν ὅτι ὑπάρχουν δύο ἰσομερῆ προϊ-
όντα ἀντικαταστάσεως ἐνός ὑδρογόνου του. Διὰ τὰ ἐξηγή-
σῃ τὸ γεγονός αὐτό ἀπέδωκε τὸν ἐξῆς τύπον εἰς τὸ ἀζωο-
ξυβενζόλιον.

$Be C_6H_4 \overset{\text{O}}{\parallel} N = N C_6H_5$ καὶ $C_6H_5 \overset{\text{O}}{\parallel} N = N C_6H_4 Be$. Ὁ δεσμός με-
ταξὺ ἀζώτου καὶ ὀξυγόνου εἶναι ἡμιπαικός διότι ἄλλως τὸ N θὰ ἔ-
πρεπε νὰ περιβάλλεται ἀπὸ 10 ἡλεκτρόνια.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ ἀζωοξυβενζολίου παρουσίᾳ SO_4H_2
λαμβάνεται τὸ ὀξυαζωβενζόλιον.



Τὸ ἀζωαζοβενζόλιον ὑφίσταται ὑπὸ δύο διαστερεοϊσομε-
ρεῖς μορφάς

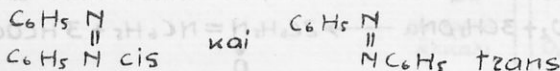


Ἀζωενώσεις, ἀζωβενζόλιον $C_6H_5 N = N C_6H_5$. Τὸ ἀζωβεν-
ζόλιον παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς τοῦ $C_6H_5NO_2$ μέ Cl_2 Sn εἰς
ἀλκαλικόν περιβάλλον ἢ δι' ἀναγωγῆς τοῦ ἀζωοξυβενζολίου διὰ
σιδήρου ἢ ἐκ τῆς ἀνιλίνης δι' ὀξειδώσεως μέ νιτροδοβενζόλιον



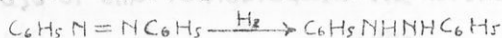
Εἶναι καλῶς κρυσταλλούμενον πορτοκαλιόχρουν σῶμα.

Ὑφίσταται ὑπὸ δύο στερεοϊσομερεῖς μορφάς ὅπως καὶ
τὸ ἀζωοξυβενζόλιον



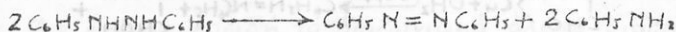
Ὑδραζωενώσεις. Ὑδραζοβενζόλιον $C_6H_5NHNHC_6H_5$
Τὰ ὕδραζοβενζόλιον (ὅπως καὶ ἄλλαι αἱ ὕδραζωενώσεις) εἶναι

συμμετρικόν παράγωγον τῆς ὑδροζίνης. Παρασκευάζεται δι' ἀ-
ναγωγῆς τοῦ $C_6H_5NO_2$ ἢ τῶν ἀζωενώσεων

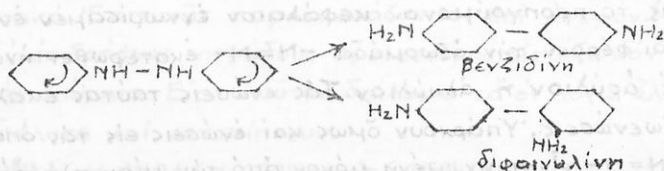


Εἶναι ἄχρουν κρυσταλλικόν σῶμα.

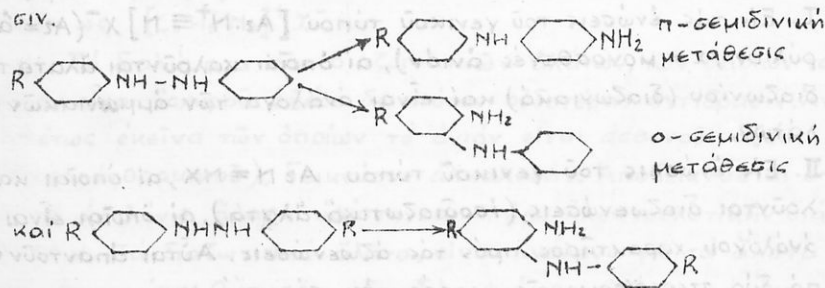
Κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ὑδραζωβενζολίου εἰς ξηρὰν κα-
τάστασιν (ἀπουσία ὀξέων διὰ νὰ μὴν ὑποστῇ μετάθεσιν) ὑφί-
σταται ὀξειδοαναγωγὴν παρέχον ἀζωβενζόλιον καὶ ἀνιλίνη.



Χαρακτηριστικὴ καὶ λίαν ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ μετάθεσις
τὴν ὁποίαν ὑφίσταται τὸ ὑδραζωβενζόλιον διὰ θέρμανσεως
μέ ὀξύ (SO_4H_2 , CSH) καλουμένη « βενζιδινικὴ μετάθεσις ».



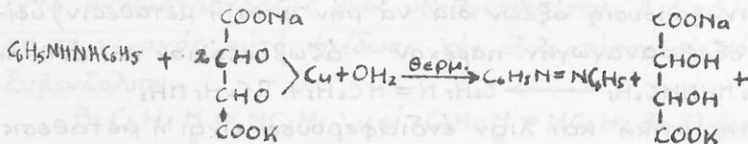
Τὸ κύριον προϊόν τῆς μεταθέσεως εἶναι ἡ βενζιδίνη. Ἡ διφαι-
νυλίνη λαμβάνεται κατὰ μικρὰ ποσά. Εἰς ταύτην ἡ μία $-NH_2$
μετατίθεται εἰς θέσιν παρὰ καὶ ἄλλη εἰς θέσιν ὀρθά. Ὄταν ἡ
π-θέσις εἶναι κατεληγμένη, ἡ ὡς ἄνω μετάθεσις γίνεται μό-
νον κατὰ τὸ ἥμισυ. Διὰ τὸν λόγον αὐτόν ὀνομάζεται « σε-
μιδινικὴ μετάθεσις ». Καὶ ἐὰν μὲν μόνον ἡ μία ἐκ τῶν δύο
π-θέσεων εἶναι κατεληγμένη, ἡ ἀμινομάς δύναται νὰ μετα-
τεθῇ εἰς ο- ἢ π- θέσιν. Ἐὰν ἀμφότεραι εἶναι κατεληγ-
μένα ἡ μετάθεσις τῆς μιᾶς $-NH_2$ θάγινι μόνον εἰς ο- θέ-
σιν.



Παρουσία αλκάλειας ή εις αλκοολικόν διάλυμα τό υδραζωβενζόλιον μετατρέπεται εις αζωβενζόλιον από τό όξυγόνον της ατμοσφαιρας.



Τό υδραζωβενζόλιον ανάγει τό αντιδραστήριον Fehling



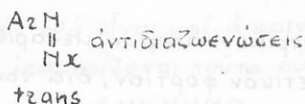
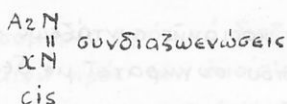
ΔΙΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ

Εις τό προηγούμενον κεφάλαιον έγνωρίσαμεν ένώσεις, αί όποϊαι φέρουν τήν αζωμαδα $-\text{N}=\text{N}-$ έκαστέρωθεν ήνωμένην μέ άρύλιον ή αλκυλίου. Τάς ένώσεις ταύτας έκάλεσαμεν αζωενώσεις. Υπάρχουν όμως καί ένώσεις εις τάς όποϊας ή όμας $-\text{N}=\text{N}-$ είναι ήνωμένη μόνον από τήν μίαν πλευράν μέ άνθρακα. Αί ένώσεις αύται καλοϋνται διαζωενώσεις. Αί διαζωενώσεις άνεκαλύφθησαν τό πρώτον εις τά έργαστήρια Pfeffer-Gziesz καί είναι μεγίστης σπουδαιότητας διά τήν βιομηχανίαν των χρωμάτων, έκτός της θεωρητικής των σημασίας. Σχηματίζονται ως ένδιάμεσα προϊόντα κατά τήν επίδρασιν NO_2H επί άρωματικών αμινών (διαζώτσεις). Τό ίδιο δέν παρατηρείται, ως γνωστόν, εις τήν αλειφατικήν χιμείαν, παρά μόνον εις τούς έστερος των αμινοξέων (βλ. σελ. 225 Α.).

Αί διαζωενώσεις δύνανται νά υπαχθούν εις δύο κατηγορίας.

I. Εις τάς ένώσεις του γενικού τύπου $[\text{Az} \cdot \text{N}^+ \equiv \text{N}] \text{X}^-$ (Az = άρύλιον, X = μονοσθενές ανιόν), αί όποϊαι καλοϋνται άλατα του διαζωνίου (διαζωνιακά) καί είναι ανάλογα των άμμωνιακών αλάτων.

II. Εις ένώσεις του γενικού τύπου $\text{Az} \cdot \text{N}=\text{NX}$, αί όποϊαι καλοϋνται διαζωενώσεις (ισοδιαζωτικά άλατα), αί όποϊαι είναι ανάλόγου χαρακτήρος προς τάς αζωενώσεις. Αύται άπαντοϋν υπό δύο στερεοϊσομερείς μορφάς τήν cis καί trans.



Τὰ διαζωνιακά ἄλατα παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν δι' ἐπιδράσεως NO_2H , ὑπὸ ὠρισμένης ὁμως συνθήκας:



Οὕτω ἀπαιτεῖται περίσσεια ὀξέος, ἵνα ἀποφεύγεται ἡ ὑδρόλυσις. Ἀφ' ἐτέρου, ἐπειδὴ τὰ διαζωνιακά ἄλατα διασπῶνται εὐκόλως ὑπὸ τῆς θερμοκρασίας, αὕτη πρέπει νὰ κυμαίνεται ἀπὸ $0^\circ - 5^\circ$. Ἡ ἀπομόνωσις τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων εἶναι πολὺ δύσκολος, ἐπειδὴ αὐτὰ εἰς ξηρὰν κατάστασιν εἶναι λίαν ἐκρηκτικὰ. Ἐπιτυχῶς παρασκευάζονται καὶ ἀπομονώνονται ταῦτα δι' ἐπιδράσεως νιτρώδους ἀμυλεστέρος εἰς ὀξεικόν ἢ ἀλκοολικόν διάλυμα. Εἰς τοιοῦτον διάλυμα τὰ ἐν λόγω ἄλατα εἶναι δυσδιάλυτα καὶ καταπίπτουν.



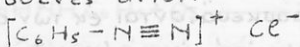
Ὅταν εἰς τὸν πυρῆνα τῆς ἀρίνης, ὑπάρχουν ὀξινοὶ δραστές, ἡ διαζώτισις ἐπιτυχάνεται δυσκολώτερον ἐπειδὴ αἱ βασικαὶ ἰδιότητες τῆς ἀρίνης ἐξασθενίζουν καὶ τὰ διαζωνιακά ἄλατα τούτης ὑδrolύονται εὐκόλως.

Τὰ ἀπλὰ διαζωνιακά ἄλατα εἶναι ἄχρσα κρυσταλλικά σώματα, ἐκρηγνύμενα διὰ κρούσεως καὶ θερμάνσεως.

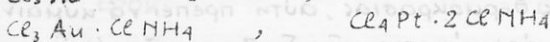
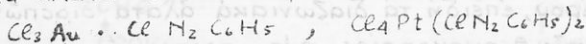
Σύνταξις διαζωενώσεων. Τὰ διαζωνιακά ἄλατα ἔχουν τὸν χαρακτῆρα τῶν κοινῶν ἀλάτων· εἶναι δηλ. καλοὶ ἀγωγοὶ τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος. Δύνανται ἐπομένως νὰ παρασταθοῦν ὡς $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+\text{X}^-$.

Τὰ διαλύματα τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων, τῶν ὁποίων τὸ ἀνιόν εἶναι ἰσχυροῦ ὀξέος δεικνύουν οὐδετέραν ἀντίδρασιν. Ἀντιθέτως ἐκεῖνα τῶν ὁποίων τὸ ἀνιόν εἶναι ἀσθενοῦς ὀξέος (ὅπως ἀνθραϊκοῦ), δεικνύουν ἀλκαλικίν. Ἀποδεικνύεται ὅτι τὰ ἐν λόγω ἄλατα ὑφίστανται πλήρη ἡλεκτρολυτικὴν διάστασιν. Τὰ διαζωνιακά ἄλατα, εἶναι ἀνάλογα μὲ τὰ ἄλατα τοῦ ἀμμωνίου. Οὕτω ἐκ τῶν δύο ἀτόμων ἀξώτου τὸ ἓνα

είναι κεντρικόν άτομον μέ αριθμόν ιωριακής συντάξεως 4, φέρει δέ θετικόν φορτίον, διά του οποίου συγκρατεί μέ δεσμόν ιονογόνον μονοσθενές ανιόν.

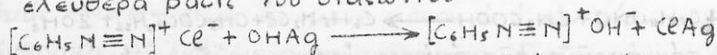


Ἡ ἀναλογία τῶν διαζωνιακῶν καί ἀμμωνιακῶν ἀλάτων γίνεται καταφανής καί ἐκ τοῦ ὅτι τὰ διαζωνιακά σχηματίζουν διπλά ἄλατα ἀνάλογα πρὸς τὰ ἀμμωνιακά.

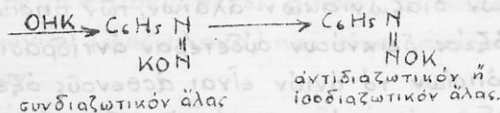
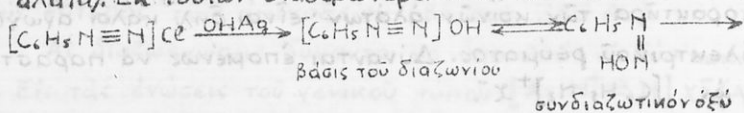


Ἐφ' ὅσον κατὰ τὰ ἀνωτέρω, τὰ μετ' ἰσχυρῶν ὀξέων διαζωνιακά ἄλατα δεικνύουν οὐδετέραν ἀντίδρασιν, πρέπει νά προέρχωνται ἐξ ἰσχυρᾶς βάσεως.

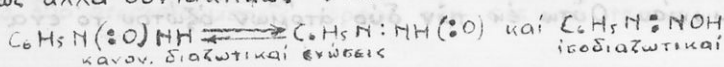
Πράγματι δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ χλωριούχου ἁλματος, $ONHAg$ ἢ ἐπὶ τοῦ θειϊκοῦ, $(OH)_2Ba$ ἐλευθεροῦται ἡ ἰσχυρά ἐλευθέρα βάση τοῦ διαζωνίου



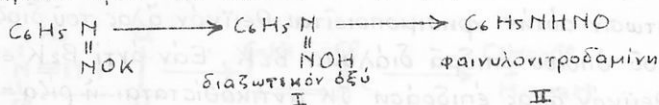
Ἡ βάση ὁμως αὕτη εἶναι ἀσταθής καί ἰσομερίζεται πρὸς τὴν κανονικὴν διαζωνέωσιν $C_6H_5-N=N-OH$. Αὕτη δὲν δεικνύει ἀλκαλικὰς ιδιότητες, τουναντίον δέ σχηματίζει μετ' ἀλκαλίων ἄλατα. Ὡς ἐλέχθη καί προηγουμένως, τὰ ἄλατα ταῦτα ἀπαντοῦν ὑπὸ δύο στερεοϊσομερεῖς μορφᾶς τὴν *cis* (συνδιαζωτικά ἢ κανονικά διαζωτικά ἄλατα) καί τὴν *trans* (ἀντιδιαζωτικά ἢ ἰσοδιαζωτικά ἄλατα). Ἐκ τούτων σταθερώτερα εἶναι τὰ ἰσοδιαζωτικά ἄλατα.



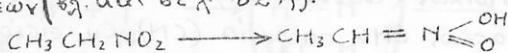
Ὁ Angeli παραδέχεται ὅτι μεταξύ τῶν τᾶ κανον. διαζωτικά καί τὰ ἰσοδιαζωτικά ἄλατα δὲν διαφέρουν στερεοχημικῶς ἀλλὰ συντακτικῶς δηλ.



Ίσομερές προς τό διαζωτικόν όξύ είναι καί ή φαινυλονιτροδαμίνι προς τήν όποίαν καί ίσομερίζεται τούτο εύκόλως.

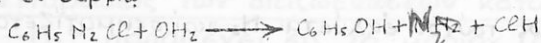


Μεταξύ τών μορφών I καί II υπάρχει σχέσις ανάλογος μέ τήν υπάρχουσαν μεταξύ τών νιτροενώσεων καί τών νιτρονικών όξέων (βλ. καί βελ. Β2 Α).



Αντιδράσεις τών διαζωενώσεων. Αί αντιδράσεις τών διαζωενώσεων μέ διαφόρους ενώσεις στηρίζονται επί του γεγονότος ότι ή όμάς $-\text{N} \equiv \text{N}-$ απομακρύνεται εύκόλως ως μοριακόν άζωτον καί αντικαθίσταται υπό άλλων. (π.χ. OH, OR, H, Cl, Br, I, CN, NO₂....).

1. Δί επίδράσεως ύδατος επί διαζωνιακών αλάτων, ή όμάς $-\text{N}_2-$ αντικαθίσταται υπό $-\text{OH}$, βραδέως έν ψυχρῷ ταχέως έν θερμῷ.



Επί τής αντιδράσεως επίδρα καί τό φῶς (φωτοχημική αντίδρασις).

2. Ανάλογος είναι ή επίδρασις αλκοολῶν, ότε ή όμάς $-\text{N}_2-$ αντικαθίσταται υπό $-\text{OR}$ (άλκοοξύ-όμάς).

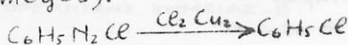


3) Δί επίδράσεως αλκοολῶν επί διαζωνιακῶν αλάτων αντικαθίσταται, υπό ώρισμένης συνθήκας, ή όμάς $-\text{N}_2-$ υπό ύδρογόνου. Κυρίως ή αντίδρασις αὔτη λαμβάνει χώραν, όταν εἰς τόν πυρῆνα υπάρχει ήλεκτραρνητική ρίζα



Οὕτω εἶναι δυνατόν από άμίνας νά ληφθοῦν οἱ αντίστοιχοι ύδρογονάνθρακες.

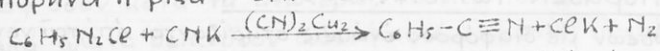
α) Παρουσία Cl_2Cu_2 αντικαθίσταται ή ρίζα $-\text{N}_2-$ υπό χλωρίου (Sandmeyer).



Ο $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ δρα ένταυθα καταλυτικῶς, σχηματίζον πιθανῶς ἀσταθὴ ἐνδιάμεσα προϊόντα.

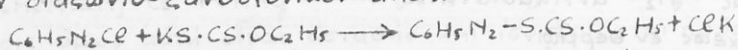
Ἀναλόγως ἀντικαθίσταται ἡ ρίζα $-\text{N}_2-$ ὑπὸ βρωμίου. Ἐκ τὴν περίπτωσιν αὐτὴν χρησιμοποιεῖται θεϊκόν ἄλας τοῦ διαζωγίου ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἐπιδρᾷ διάλυμα BzK . Ἐὰν ἀντὶ BzK εἰς τὸ ὡς ἄνω θεϊκόν ἄλας ἐπιδράσῃ JK ἀντικαθίσταται ἡ ρίζα $-\text{N}_2-$ ὑπὸ ἰωδίου. Ἡ ἀντικατάστασις δι' ἀλογόγου δύναται νὰ γίνῃ καὶ διὰ λεπτῆς κόνεως χαλκοῦ ὡς καταλύτου, παρουσία βεβαίως CeH ἢ BzH ἀντιστοίχως (Gottesman).

5. Δι' ἐπιδράσεως CNK παρουσία $(\text{CN})_2\text{C}_4\text{H}_2$ εἰσέρχεται εἰς τὸν πυρῆνα ἡ ρίζα $-\text{CN}$.



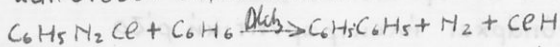
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι μεγάλης σημασίας διὰ τὴν σύνθεσιν ὀρωματικῶν ὀξέων.

6. Διὰ προσθήκης διαλύματος ξανθογονικοῦ καλίου εἰς διάλυμα διαζωνιακοῦ ἄλατος σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς δυσδιάλυτον διαζωνιο-ξανθογονικόν ἄλας.



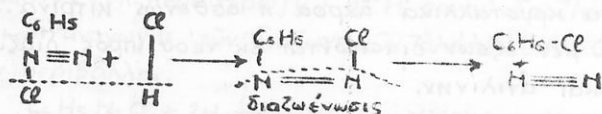
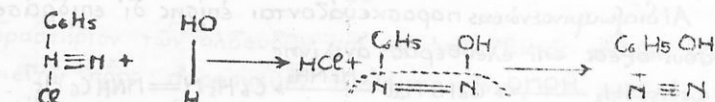
Διὰ θερμάνσεως τούτου ἐκλύεται N_2 καὶ σχηματίζεται φαινυλεστήρ τοῦ ξανθογονικοῦ ὀξέος $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Δι' ὀξειδώσεως τοῦ ἐστέρας τούτου λαμβάνομεν σουλφονικά ὀξέα. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐπιτρέπει τὴν εἰσαγωγὴν σουλφονικῆς ὁμάδος εἰς θέσιν τοῦ πυρῆνος, εἰς τὴν ὁποίαν δέν εἶναι δυνατόν νὰ εἰσαχθῇ δι' ἀπευθείας ἐπιδράσεως SO_4H_2 .

Παρουσία Ce_3Al τὰ διαζωνιακά ἄλατα ἀντιδρῶν μέ βενζόλιον καὶ δίδουν διφαινύλιον.

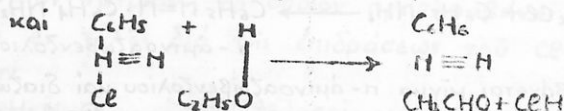
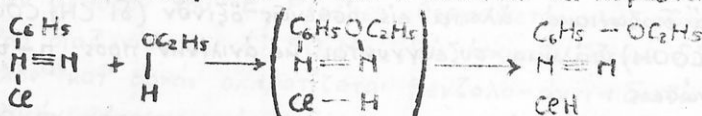


Ὅσον ἀφορᾷ τὸν μηχανισμόν τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων, παραδέχονται ὅτι ἡ πρώτη φάσις συνίσταται εἰς τὴν μετατροπὴν τοῦ διαζωνιακοῦ ἄλατος εἰς συγδιαζωέωσιν.

Οὕτω ἡ ἀντικατάστασις τῆς ὁμάδος $-\text{N}_2-$ ὑπὸ $-\text{OH}$ ἢ ἀλογόγου δύναται νὰ παρασταθῇ:



Επίσης αι αντιδράσεις 2 και 3 δύνανται να παρασταθῶν.

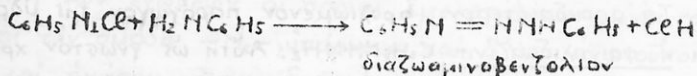


Αι ενδιαμέσως σχηματιζόμεναι συνδιαζωεύσεις είναι λίαν ασταθείς. Μεταπίπτουν ὅμως εὐκόλως καὶ πρὸς διαζωενώσεις αι ὁποῖαι εἶναι σταθεραί, ὅτε αι αντιδράσεις δὲν δύνανται νὰ προχωρήσουν κατὰ τὸν ἀνωτέρω μηχανισμόν.

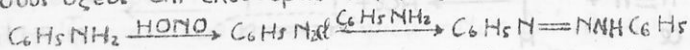
Αντιδράσεις τῶν διαζωενώσεων κατὰ τὰς ὁποίας ἡ -N₂- παραμένει εἰς τὸ μορίον (αντιδράσεις συζεύξεως).

Κατὰ τὰς αντιδράσεις ταύτας, αι ὁποῖαι καλοῦνται ἀντιδράσεις συζεύξεως, σχηματίζονται ἐνώσεις μεγάλης σημασίας. Ὁ σχηματισμὸς τῶν ἐνώσεων ὀφείλεται εἰς τὰ διαζωτικά ἅλατα καὶ ἰδίᾳ εἰς τὸν ὑδρίτιν τούτων (Az-N=N-OH). Ἐνεκα τούτου ἡ ἀντίδρασις ἐπιτυχάνεται εἰς ἀσθενῶς ὀξινὴν ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον, εἰς τὸ ὁποῖον ἐλευθεροῦται ὁ ὑδρίτης αὐτός.

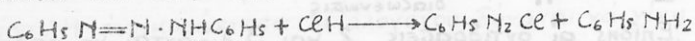
1. Δι' ἐπιδράσεως πρωτοταγῶν ἢ δευτεροταγῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν ἐπὶ διαζωνιακῶν ἀλάτων σχηματίζονται διαζωαμινοενώσεις.



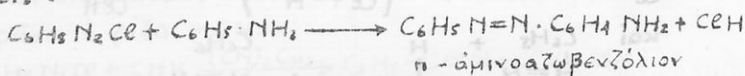
Αι διαζωαμινοενώσεις παρασκευάζονται επίσης δι' επίδρασεως νι-
τρώδους οξέος επί ελευθέρας ανιλίνης



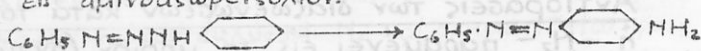
Είναι σώματα κρυσταλλικά άχροα ή ασθενώς κίτρινα. Διά
θερμάνσεως μετ' οξέων διασπώνται εκ νέου προς διαζωνια-
κά άλατα καί ανιλίνην.



Τά διαζωνιακά άλατα εις ασθενώς όξινον (δι' CH_3COOH ή
 HCOOH) διάλυμα συζεύγνυνται με ανιλίνην προς π-άμινοαζω-
ενώσεις :

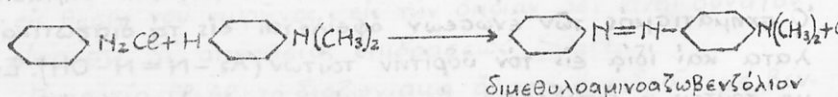


Συνήθως λαμβάνεται μίγμα π-άμινοαζωβενζολίου καί διαζωαμινοβεν-
ζολίου, εκτός βεβαίως εάν ή αντίδρασις γίνη εις όξινον διάλυμα
(δι' $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ή SO_4H_2), ότε σχηματίζεται σχεδόν αποκλειστικώς π-
άμινοαζωβενζόλιον. Παλαιότερον ενόμιζον ότι κατ' αρχάς σχη-
ματίζεται διαζωαμινοβενζόλιον, τό όποσον διά μεταθέσεως με-
ταπίπτει εις άμινοαζωβενζόλιον.

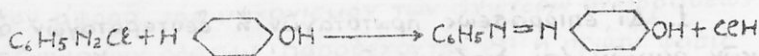


Τούτο όμως απέδειχθη έσφαλμένον.

2. Τά διαζωνιακά άλατα συζεύγνυνται με τριτοταγείς
αρωματικές άμίνας προς άμινοαζωενώσεις.



3. Με φαινόλας συζεύγνυνται προς όξυαζωενώσεις· ή συ-
ζευξις γίνεται απ' ευθείας εις θέσιν παρα- ως προς τό OH.



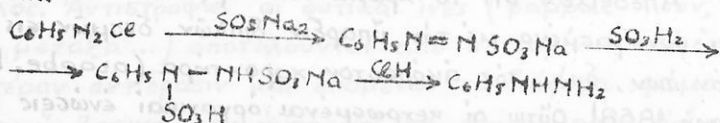
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΓΑ ΤΗΣ ΥΔΡΑΖΙΝΗΣ

Τό σπουδαιότερον άρωματιζόμενον παράγωγον τής υδραζίνης
είναι ή φαινυλιδραζίνη. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Αυτή ως γνωστόν χρησιμεύ-
ει προς άνίχνευσιν των σακχαρών. Είναι επίσης σπουδαίον

αντιδραστήριον τῶν ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν. Ἐκτός τούτων χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν τῆς αντιπυρίνης, τῶν χρωμάτων τῆς τετραλίνης (βλ. περαιτέρω) κ.λ.π. Ἡ φαινυλδραζίνη παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων ὑπὸ Ce_2S_n , εἰς ὅξινον περιβάλλον.



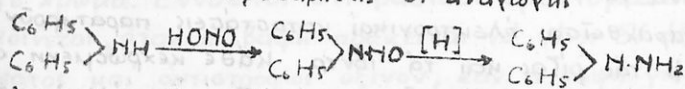
Κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ E. Fischer, θερμαίνεται χλωριούχον ἄλας τοῦ διαζωνίου μετὰ SO_3Na_2 , εἰς ἰσχυρῶς ὅξινον δι' ἐλὴ περιβάλλον· κατ' ἀρχάς σχηματίζεται βενζολο-ἀντι-διαζω σουλφονικόν νάτριον, τὸ ὁποῖον προσλαμβάνει SO_3H_2 καὶ παρέχει ἐν τέλει διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ CeH φαινυλδραζίνην.



Ἡ μέθοδος αὕτη εὐρίσκει καὶ βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν. Ἡ φαινυλδραζίνη εἶναι ἄχρους, καθισταμένη εἰς τὸν ἀέρα καστανόχρου. Δρᾷ διλιτηριωδῶς.

Δι' ἐντόνου ἀναγωγῆς διασπᾶται πρὸς ἀνιλίνην καὶ ἀμμωνίαν. Εἶναι λίαν εὐαῖσθτος ἐναντι τῶν διαφόρων ὀξειδωτικῶν μέσων. Ἀναγεί ἐν ψυχρῷ τὸ ἀντιδραστήριον Fehling.

Ἡ διφαινυλδραζίνη $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ παρασκευάζεται ἐκ τῆς ἀντιστοίχου νιτροδαμίνης δι' ἀναγωγῆς



Ἡ ἰσομερὴς πρὸς ταύτην συμμετρικὴ διφαινυλδραζίνη $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ εἶναι τὸ γνωστὸν ὑδραζωβενζόλιον.

Ἄλλαι ἀζωτοῦχοι ἐνώσεις.

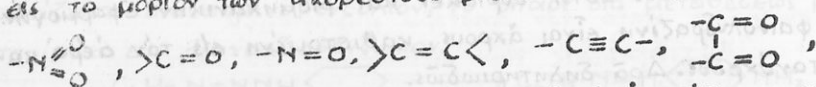
Πλὴν τῶν ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι ἐμελετήθησαν μέχρι τοῦδε φέρουσαι τὴν ὁμάδα $-\text{N}_2-$, ὑπάρχουν καὶ ἄλλαι ἀζωτοῦχοι ἀρωματικαὶ ἐνώσεις, ἄνευ ἰδιαίτερας σημασίας. Οὕτω ἔχομεν τὰς λιπαρωματικὰς ἀζωενώσεις ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCH}_3$ βενζολο-ἀζω-

μεθάνιον) τὰς ὑδραζόνας, τὰς φορμαζωλικὰς ἐνώσεις
 $\begin{array}{c} \text{H} = \text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{C} \equiv \text{N} - \text{NH} \text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$, τὰς ὑδροτετραζόνας παράγωγα τοῦ ἀγνώ-
 στου $\text{H}_2\text{NHNHNHNH}_2$ κ.λ.π

ΧΡΩΜΑΤΑ

ΓΕΝΙΚΑ. Ὅπως εἶναι γνωστὸν ἓνα σῶμα διὰ νὰ φαίνε-
 ται κεχρωσμένον πρέπει νὰ ἀπορροφᾷ ἀπὸ τὸ φάσμα τοῦ
 λευκοῦ φωτός, ἀκτίναι ἐνὸς ὁρισμένου μήκου κύματος (τοῦ
 ὁρατοῦ φάσματος).

Ἀπεδείχθη ὅτι τὸ χρῶμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων εἶ-
 ναι συνυφασμένο μέ τὴν ὑπαρξίν διπλῶν δεσμῶν εἰς τὸ μό-
 ριον των, δηλ. τὸν ἀκόρεστον χαρακτήρα (γιαεβε. Lieber-
 mann 1858). Οὕτω αἱ κεχρωσμέναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις φέρουν
 εἰς τὸ μόριόν των ἀκόρεστους ρίζας: τοιαῦται ρίζαι εἶναι αἱ



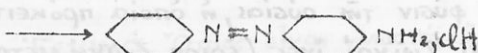
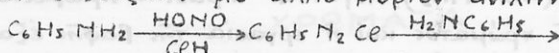
$-\text{N}=\text{N}-$, C_6H_6 = κ.λ.π. Αἱ ρίζαι αὗται ὀνομάζονται χρω-
μοφόροι, αἱ δὲ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι τὰς φέρουν χρωμογόνοι.

Συμφώνως πρὸς τὰς νεωτέρας ηλεκτρονικὰς θεωρίας τὸ
 χρῶμα ὀφείλεται εἰς ἀσταθὴν ηλεκτρονικὴν δομὴν. Ὡστε χρω-
 μοφόρα ἄτομα εἶναι τὰ ἄτομα τῶν ὁποίων τὰ ἠλεκτρόνια
 εἶναι ἱκανὰ νὰ ἀνέλθουν εἰς πλουσιωτέρας στάθμας ἐνεργεί-
 ας. Διαταραχθεῖσαι ηλεκτρονικαὶ καταστάσεις παρατιροῦνται
 κυρίως εἰς τὰς ρίζας καὶ τὰ ἰόντα. Κάθε κεχρωσμένη ὁ-
 μως οὐσία δὲν ἔπεται ὅτι εἶναι καὶ χρῶμα κατάλληλον εἰς
 τὴν βιομηχανίαν διὰ βαφῆν. Διὰ νὰ εἶναι τοιοῦτο πρέπει ἑ-
 κτός τῆς χρωμοφόρου ὁμάδος νὰ ἔχη καὶ ἄλλην ὁμάδα, ἡ ὁ-
 ποῖα νὰ σταθεροποιῇ τὸ χρῶμα ἐπὶ τῆς ἑνός καὶ νὰ κα-
 θιστᾷ τὴν οὐσίαν ἱκανὴν πρὸς βαφῆν. Αἱ ὁμάδαι αἱ ὁποῖαι
 ἔχουν τὴν ιδιότητα αὐτήν, νὰ καθιστοῦν τὸ χρῶμα ἱκανόν
 νὰ συγκρατῇται ἐπὶ τῶν ζωϊκῶν ἢ φυτικῶν ἰνῶν ὀνομάζον

φέροντα, ὡς αὐτοχρώμους ὁμάδας $-NH_2, -OH, -SO_2H$ κ.λ.π. Παρασκευάζονται συνήθως ἐκ τῆς ἀνιλίνης ἢ γενικῶς ἐξ ἀρωματικῶν ἀμινῶν διὰ διαζωτώσεως καὶ συζεύξεως.

ΚΙΤΡΙΝΟΝ ΤΗΣ ΑΛΙΖΑΡΙΝΗΣ.

Αὐτό εἶναι τὸ μετὰ CH ἄλας τοῦ p -ἀμινοαζωβενζολίου. Παρασκευάζεται ἐκ τῆς ἀνιλίνης διὰ διαζωτώσεως καὶ συζεύξεως με' ἄλλο μόριον ἀνιλίνης.

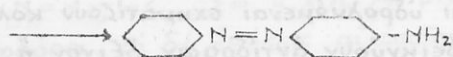
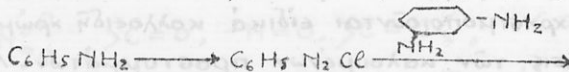


p -ἀμινοαζωβενζόλιον

Τό χρῶμα τοῦτο εἶναι λίαν εὐαίσθητον καὶ χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν ἄλλων χρωμάτων.

ΧΡΥΣΟΪΔΙΝΑΙ.

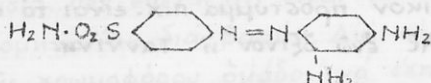
Καλοῦνται οὕτω χρώματα λαμβανόμενα διὰ συνένθεσιν διαζωενώσεως τινος μετὰ m -διαμίνης. Ἡ ἀπλουστερά χρυσοΐδινι εἶναι τὸ 2,4, διαμινιαζωβενζόλιον. Λαμβάνεται ἐκ τοῦ διαζωνιᾶκος ἁλατος, διὰ συζεύξεως με' m -φαινυλενοδιαμίνην.



m -χρυσοΐδινι

Ἡ χρυσοΐδινι βάφει τὸ ἔριον (μέ' πρόστυμμα ταννίνης) ἐρυθρόφαιον.

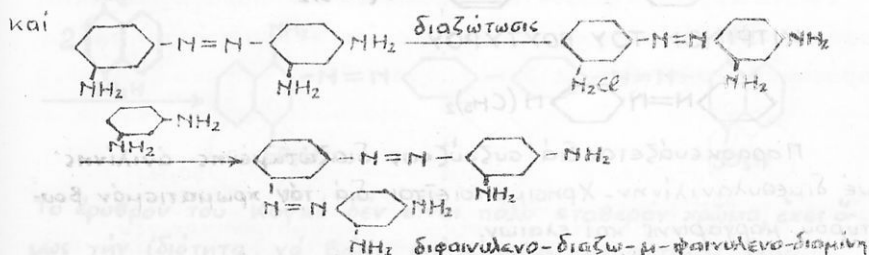
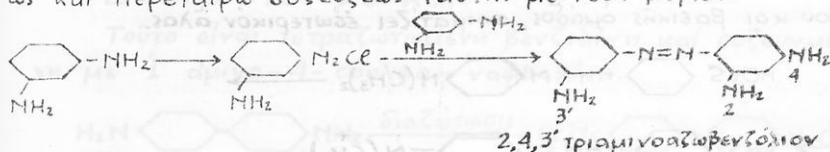
Ἐάν εἰς θέσιν p - τῆς χρυσοΐδινης εἰσέλθῃ ἡ ὁμάς $-SO_2NH_2$, λαμβάνεται τὸ ὑπὸ τὸ ὄνομα Ρεοντοσίλ φερόμενον εἰς τὸ ἐμπόριον φάρμακον (σουλφαμίδα).



ΚΑΣΤΑΝΕΡΥΘΡΟΝ ΤΟΥ ΒΙSΜΑRCK.

Τοῦτο εἶναι μίγμα διαφόρων ἄζωχρωμάτων, κυρίως δέ

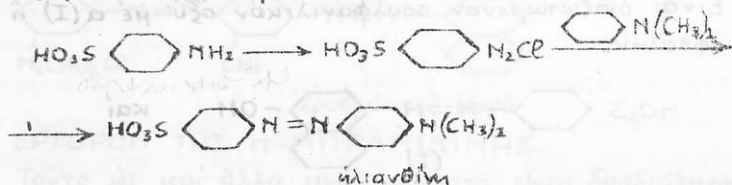
2,4,3' τριαμινοαζωβενζολίου καί φαινυλο-διαζω-μ-φαινυλενοδιαμίνης. Παρασκευάζονται ἀμφότερα τὰ συστατικά ἐκ τῆς ὑδροχλωρικῆς μ-φαινυλενοδιαμίνης διὰ μερικῆς διαζωτώσεως καί περεταιίρω συζεύξεως ταύτης μέ νέον μόριον.



Τὰ ἀνωτέρω ἐξετασθέντα χρώματα εἶναι βασικά καί προκειμένου νά χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν βαφὴν φυτικῶν ἰνῶν γίνεται χρῆσις ταννίνης ὡς προστύμματος

ΗΛΙΑΝΘΙΝΗ.

Αὕτη εἶναι τὸ π-π' διμεθυλαμινο-αζωβενζολοσουλφονικόν ὅξύ, τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς:

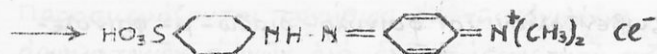


Εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον ἔχει χρῶμα κίτρινον.

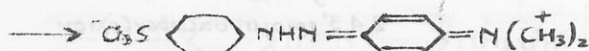


Εἰς ὄξινον περιβάλλον τὸ χρῶμα τῆς μετατρέπεται εἰς ἐρυθρόν λόγω ἀλλαγῆς τῆς συντάξεώς της.

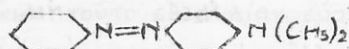




Ἡ μεταβολή τοῦ χρώματος γίνεται εἰς $\text{pH} = 4$. Καί τό ἐλεύθερον ὀξύ εἶναι ἐπίσης ἐρυθρόν, καθ' ὅσον λόγῳ τῆς παρουσίας ὀξίνου καί βαθειῆς ὁμάδος, σχηματίζει ἐσωτερικόν ἅλας.



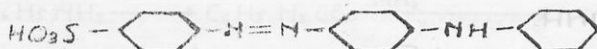
ΚΙΤΡΙΝΟΝ ΤΟΥ ΒΟΥΤΥΡΟΥ



Παρασκευάζεται διά συζεύξεως διαζωτωμένης ἀνιλίνης μέ διμεθυλανιλίνη. Χρησιμοποιεῖται διά τῶν χρωματισμῶν βουτύρου, μαργαρίνης καί ἐλαίων.

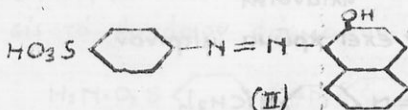
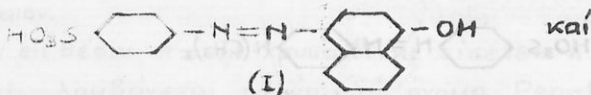
ΤΡΟΠΕΟΛΙΝΗ (ἡ πορτοκαλλιοχρουν IV).

Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ διαζωβενζολοσουλφονικοῦ ὀξέος καί ἁλικοσλικοῦ διαλύματος διφαινυλαμίνης

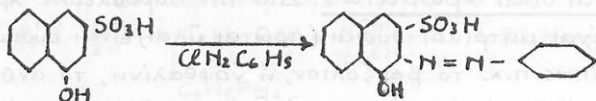


ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΧΡΟΥΝ I καί II

Εἶναι διαζωτωμένον σουλφανιλικόν ὀξύ μέ α(I) ἢ β(II) ναφθαλιν.

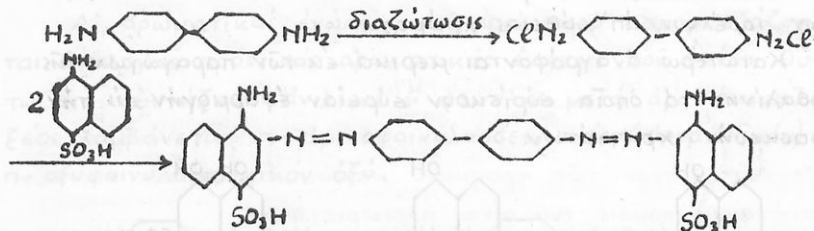


Σημείωσις. Γενικῶς ἡ διαζωομάς εἰσέρχεται εἰς π-θέσιν ὡς πρὸς τό -OH ἢ τὴν -NH₂ ἐφ' ὅσον αὕτη δέν εἶναι κατελιμμένη. Ἄλλως εἰσέρχεται εἰς θέσιν -O-. Ἐπίσης εἰς θέσιν -O- εἰσέρχεται καί ὅταν ἡ πρὸς τὴν ἐλευθεράν π-θέσιν, O- ἢ π-θέσις, εἶναι κατελιμμένη διὰ -SO₃H



ΕΡΥΘΡΟΝ ΤΟΥ ΚΟΓΚΟ.

Τούτο είναι τετραζωτωμένη βενζιδίνη καί συζευγμένη με 1 αμινο-4-σουλφο-ναφθαλίνη.

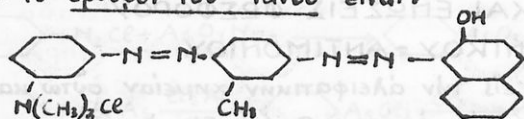


Τό έρυθρόν του Κογκό δέν είναι πολύ σταθερόν χρώμα, έχει όμως την ιδιότητα, να βάφει απ' ευθείας τάς φυτικές ίνας.

ΧΡΩΜΑΤΑ ΙΑΝΟΥ.

Ταύτα βάφουν τόσον τό έριον ὅσον καί τόν βάμβακα. Φέρουν αντί αμινομάδος, τετερτοταγώς ήνωμένον άτομον άζώτου καί μάλιστα την ρίζαν $-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$.

Ούτω τό έρυθρόν του ίανού είναι:

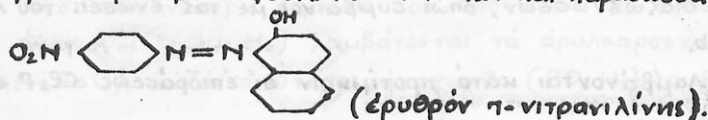


έρυθρόν του ίανού

ΕΡΥΘΡΟΝ ΤΗΣ Π-ΝΙΤΡΑΝΙΛΙΝΗΣ.

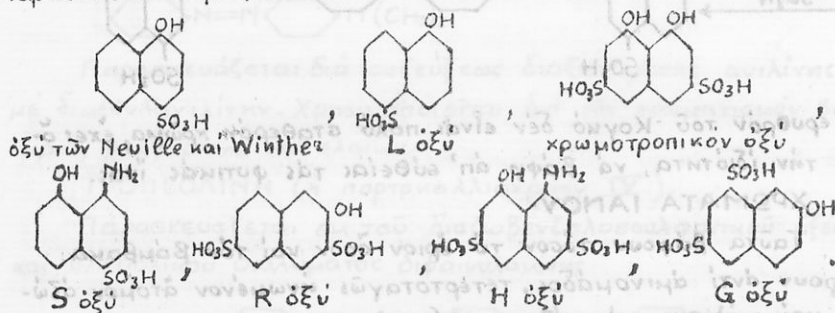
Τούτο ως καί άλλα πινά χρώματα είναι δυσδιάλυτα καί παρασκευάζονται ως έκ τούτου κατά την βαφήν καί δὴ μόνον προκειμένου περί φυτικών ίνών.

Τό χρώμα τούτο είναι διαζωτωμένη π-νιτρανιλίνη καί συζευγμένη με β-ναφθόλην. Έκ τούτων καί παρασκευάζεται.



Πρῶται ὕλαι χρωμάτων. Διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων ὠρισμένοι μιτρικαὶ οὐσίαι (πρῶται ὕλαι) εἶναι οὐσιώδους σημασίας, ὅπως π.χ. τὸ βενζόλιον, ἡ ναφθαλίνη, τὸ ἀνθρακένιον, ἡ φαινόλη, αἱ κρεζόλαι καὶ διάφορα ἄλλα παράγωγα τῆς λιθανθρακοπίσεως· αὐταὶ διὰ διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων (νίτρωση, σούλφωση, ἀλογόνωση, ἀλκυλίωση κ.λ.π.) μετατρέπονται εἰς παράγωγα, τὰ ὁποῖα πλέον δι' ἀπλῶν ἀντιδράσεων παρέχουν ἀπ' εὐθείας χρώματα.

Κατωτέρω δαναγράφονται μερικὰ ἐκ τῶν παραγῶγων τῆς ναφθαλίνης τὰ ὁποῖα εὐρίσκουν εὐρείαν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν χρωμάτων.



ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ- ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ-ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ.

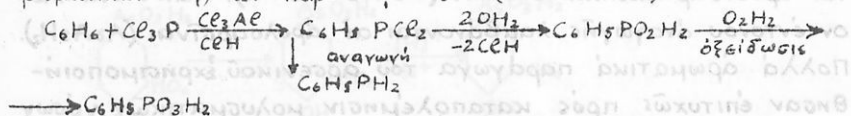
Γενικά. Ὅπως εἰς τὴν ἀλειφατικὴν χημεῖαν οὕτω καὶ ἐδῶ ὑπάρχουν ἀρωματικά ἐνώσεις P, As, Sb, ὡς καὶ μερικῶν ἄλλων μετάλλων, τῶν ὁποίων ὁμως αἱ μέθοδοι παρασκευῆς εἶναι διάφοροι ἀπὸ τὰς τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλειφατικῶν. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ φαρμακολογικὴ σημασία τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων τοῦ ἀρσενικοῦ.

1. ΕΝΩΣΕΙΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.

Αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις τοῦ P δὲν ἠμποροῦν νὰ ληφθοῦν ἐκ τῶν διαζωενώσεων, ὅπως συμβαίνει μὲ τὰς ἐνώσεις τοῦ As καὶ Sb.

1. λαμβάνονται κατὰ προτίμησιν δι' ἐπιδράσεως Cl_3P ἐπὶ

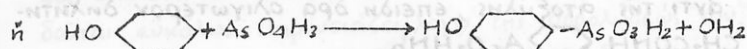
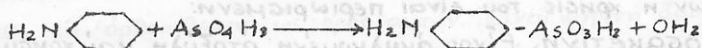
άρωματικών υδρ/κών παρουσία Ce_3As (Machaelis)



Μερικά άρωματικά παράγωγα του Ρ εύρισκουν εφαρμογές εις την φαρμακευτικήν.

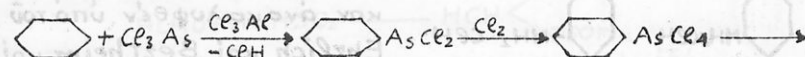
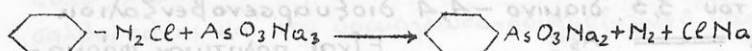
2. ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

Αι άρωματικά ένώσεις του άρσενικού παρασκευάζονται αναλόγως προς τας άρωματικές ένώσεις του θείου. Ούτω διά συντήξεως ανιλίνης ή φαινόλης μετά άρσενικοϋξέος λαμβάνεται π-άμινοφαινυλαρσενικικόν (άρσανιλικόν) ή π-όξυφαινυλαρσενικικόν όξύ.



(μέθοδος ανάλογος προς την σούλφωσιν των άρωματικών αμινών ή φαινολών).

Παράγωγα άρωματικά του άρσενικοϋξέος ήμπορούν να ληφθούν καί από τά διαζωνιακά άλατα ως εξής.



φαινυλαρσενικικόν όξύ

Τό $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ (διφαινυλαρσενοκλωρίδιον) καί τό $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl} \xrightarrow{\text{CNK}} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$ διφαινυλαρσενόκυανίδιον, έχρισιμοποιήθησαν ως πολεμικά αέρια.

Από τας άνωτέρω ένώσεις του άρσενικού διά προσεκτικής άναγωγής (SO_3H_2) λαμβάνονται τά άρυλοαρσενόξειδια (As_2-AsO), δι' έντονωτέρας άναγωγής (PO_2H_3) λαμβάνον-

ταί αρσενοαρωματικά ένώσεις ($As \cdot As = As \cdot As$). Τέλος διά πλέον έντόνου ανάγωγής λαμβάνονται αϊ άρσυλοαρσείναι ($AsAsH_2$). Πολλά άρωματικά παράγωγα του άρσενικού έχρησιμοποήθησαν έπιτυχώς πρὸς καταπολέμησιν μολυσματικῶν νόσων προερχομένων εκ μικροβακτηριδίων. Έξ αὐτῶν θα αναφέρωμεν τὰ σπουδαιότερα.

Άτοξύλη. Αὕτη εἶναι τὸ μετά νατρίου ἄλας τοῦ π-άμινοφαινυλο-άρσενικικοῦ ὀξέος.

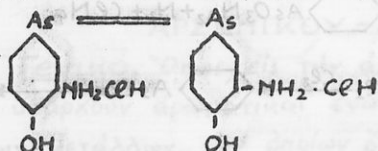


Χρησιμοποιεῖται ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ R. Koch ἐναντίον τῶν ἀσθενειῶν ὕπνου τῶν τροπικῶν χωρῶν. Ένεκα τῶν τοξικῶν ιδιοτήτων ἡ χρῆσις του εἶναι περιορισμένη.

Άρσακετίνη. Εἶναι ἀκυλιωμένη άτοξύλη καὶ χρησιμοποιεῖται ἀντὶ τῆς άτοξύλης, ἐπεὶ δὲ δρᾷ ὀλιγώτερον διληιτηριωδῶς $CH_3CONH \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} AsO_3HNa$

Τρυπαρσαμίδη. (φαινυλογλυκιναμιδο-π-άρσενικικόν ὀξύ) $H_2N \cdot CO \cdot CH_2NH \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} AsO_3H_2$. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ἐναντίον τῶν ἀσθενειῶν ὕπνου.

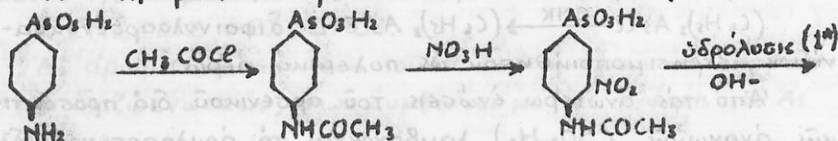
Σαλβαρσάνη (606). Αὕτη εἶναι τὸ δὺς ὕδροχλωρικόν ἄλας τοῦ 3,3' διαμινο-4,4' διοξυαρσενοβενζολίου.

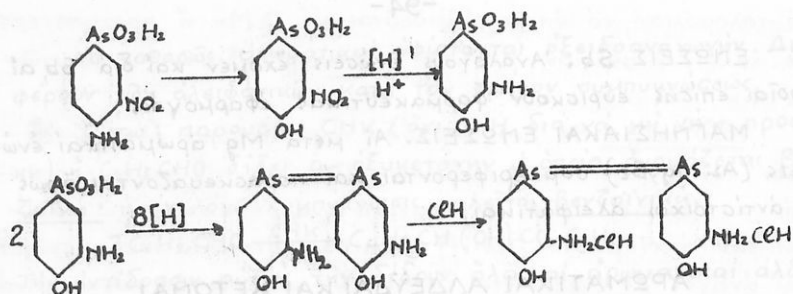


Εἶναι πολύτιμον φάρμακον ἀνακαλυφθέν ὑπὸ τοῦ Ehrlich καὶ Bertheim καὶ χρησιμοποιεῖται ἐναντίον

τῶν τρυπανοσωμιάσεων καὶ σπειροχαιτικῶν μολύνσεων (σύφιλις).

Ἡ σαλβαρσάνη παρασκευάζεται ὡς κατωτέρω.

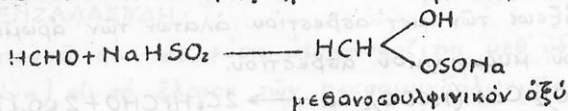




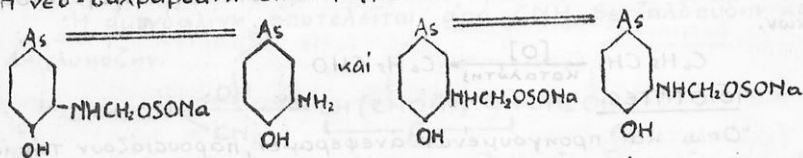
« Salvarsan »

Ἡ ὑδρόλυσις (1*) γίνεται σέ ἰσχυρῶς ἀλκαλικόν περιβάλλον δια νά ἀντικατασταθῇ ἡ NH_2 ἀμέσως ἀπὸ OH , λόγω τῆς ἐνεργοποιήσεως τὴν ὁποίαν ὑφίσταται ἐξ αἰτίας τῆς παρουσίας τοῦ NO_2 εἰς ὀρθο-θέσιν ὡς πρὸς αὐτήν. Εἶναι κιτρίνη ἄμορφος μάζα διαλυτή εἰς C_2H_5 καὶ OHNa . Εἶναι ἀσταθὴς καθ' ὅσον ὀξειδούται εὐκόλως. Παρουσιάζει, λόγω τῆς ὑδρόλύσεώς του, ἰσχυρῶς ὀξινον ἀντίδρασιν καὶ δι' αὐτό ἐνίεται δυσκόλως.

Ἀντὶ τῆς Σαλβαρσάνης χρησιμοποιεῖται ἡ νεο-Σαλβαρσάνη, ἡ ὁποία ἔχει ἀντίδρασιν οὐδετέραν καὶ ἐπομένως ἐνίεται εὐκόλως. Αὐτὴ εἶναι τὸ διοξυ-διαμινο-ἀρσено-βενζολο-μεθανο-σουλφινικόν νάτριον. Λαμβάνεται ἐκ τῆς σαλβαρσάνης καὶ τοῦ φορμαλδεΰδο-σουηφοξυμινοῦ νατρίου.



Ἡ νεο-σαλβαρσάνη εἶναι μίγμα τῶν κατωτέρων δύο ἐνώσεων



Ἡ παλαιὰ νεοσαλβαρσάνη ἡ νεοσαλβαρσάνη

Ἡ σαλβαρσάνη σχηματίζει μετὰ διαφόρων μετάλλων ἅλατα ($\text{Ag} - \text{Au} - \text{Cu}$), ἐκ τῶν ὁποίων τὸ μετ' ἀργύρου τοῦτο εὐρίσκει πρακτικὴν ἐφαρμογὴν.

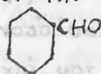
ΕΝΘΣΕΙΣ Sb. Αναλόγους ενώσεις έχομεν καί διά Sb, αἱ ὁποῖαι ἐπίσης εὐρίσκουν φαρμακευτικὰς ἐφαρμογὰς.

ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΑΙ ΕΝΘΣΕΙΣ. Αἱ μετα' Mg ἀρωματικά ἐνώσεις (Αλ. Mg, Βz) συμπεριφέρονται καί παρασκευάζονται ὅπως αἱ ἀντίστοιχοι ἀλειφατικά.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΑΛΔΕΥΔΑΙ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ

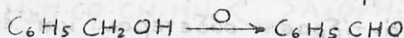
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΑΛΔΕΥΔΑΙ.

Αἱ ἀρωματικά ἀλδεῦδαι, τόσον εἰς τὰς μεθόδους παρασκευῆς των ὅσον καί εἰς τὰς χημικὰς τῶν ιδιότητας, ὁμοιάζουν μέ τὰς ἀλειφατικάς. Καθαρῶς ἀρωματικά εἶναι ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι φέρουν τὴν ἀλδεῦδομάδα ἀπ' εὐθείας εἰς τὸν δακτύλιον ὅπως π.χ.

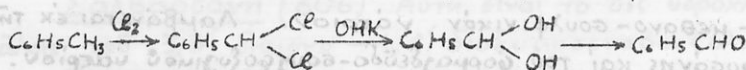


Παρασκευάζονται:

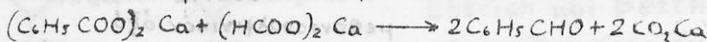
1) Δι' ὀξειδώσεως τῶν ἀντίστοιχων πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν



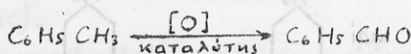
2) Ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα διχλωροπαράγωγα δι' ὑδρολύσεως.



3) Δι' ἀποστάξεως τῶν μετ' ἀσβεστίου ἀλάτων τῶν ἀρωματικῶν ὀξέων καί τοῦ μυρμηκικοῦ ἀσβεστίου.



4) Διὰ καταλυτικῆς ὀξειδώσεως τῶν ἀντίστοιχων ὑδρογονανθράκων.

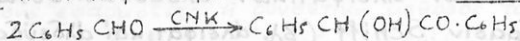


ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.

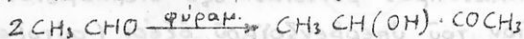
Ὅπως καί προηγουμένως ἀνεφέραμεν, παρουσιάζουν τὰς ιδιότητες τῶν ἀλειφατικῶν ἀλδεῦδων. Διηλ. ἔχουν ἀναγωγικάς ιδιότητες (ἀνάγουν τὸ φελίγγειον, ὑγρὸν) ὀξειδοῦνται πρὸς ὀξέα, ἀνάγονται πρὸς ἀλκοόλ, προσλαμβάνουν C₂H₅, ἀντιδρῶν μέ SO₃HNa, φαινυλϋδραζίνη, ὑδροξυλαμίνη κ.λ.π. (βλ. ιδιότητες ἀλειφατικῶν ἀλδεῦδων σελ. 116).

Αί καθαρῶς ἀρωματικά ὑφίστανται ὀξειδοαναγωγῇ. Διαφέρουν τῶν ἀλειφατικῶν κατὰ τὸν τρόπον συμπυκνώσεως.

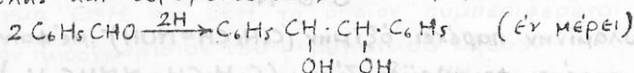
Οὕτω: παρουσία C₆H₅CHO (ὅχι C₆H₅CHO₂ διὰ τὸ μὴ γίνῃ προσθήκη), ἡ C₆H₅CHO δίδει α-ὀξυκετόνην ἢ ὁποῖα ὀνομάζεται βενζοΐνη: ἡ ἐν λόγῳ συμπύκνωσις καλεῖται βενζοΐνικὴ.



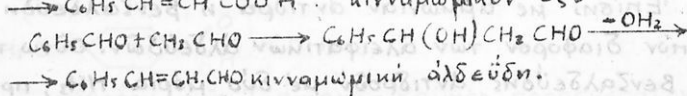
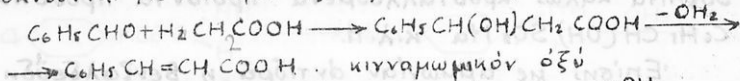
Τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν τὴν δίδουν ὅλαι αἱ ἀρωματικά ἀλδεῦδαι, ἐνῶ ἀπὸ τὰς ἀλειφατικῶν τὴν δίδει μόνον ἡ CH₃CHO καὶ αὐτὴ μόνον παρουσία φυράματος τὸ ὁποῖον ἀναπτύσσεται κατὰ τὴν ἀλκυλοκινὴν ζύμωσιν (βλ. καὶ σελ. 213Α).



Κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν πρὸς ἀλκοόλος δίδουν ἐκτὸς τῆς ἀλκοόλης καὶ ὕδροβενζοΐνην, ἐνεκα μερίκης συμπυκνώσεως.



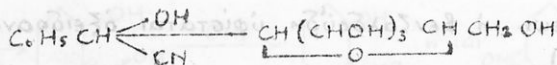
Συμπυκνῶνται μέ λιπαρά ὀξέα, ἀλδεῦδας, κετόνας κ.λ.π.



ΒΕΝΖΑΛΔΕΥΔΗ

Ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ὡς γλυκοζίτης μεθ' ὕδρουκυανίου (ἀμυγδαλίνης) εἰς τὸ ἔλαιον τῶν πικραμυγδαλῶν. Ἐπίσης ἀπαντᾷ εἰς τὰ σπέρματα διαφόρων ἄλλων φρούτων (πορτοκαλίων κ.λ.π.)

Ἡ ἀμυγδαλίνη ἀποτελεῖται ἀπὸ C₆H₅ βενζαλδεῦδην καὶ α-γλυκόζην.



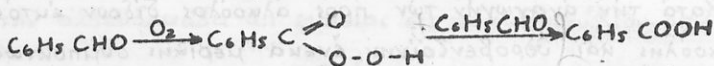
Αὐτὴ μέ κατάλληλα φυράματα, τὰ ὅποια διασποῦν τὸν γλυκοζιτικὸν δεσμόν, ὑδrolύεται εἰς τὰ συστατικά της.

Ἡ βενζαλδεῦδαι παρασκευάζεται κατὰ τοὺς ἀνωτέρω γενικοὺς τρόπους.

Διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν χρησιμεύει ἐνίοτε

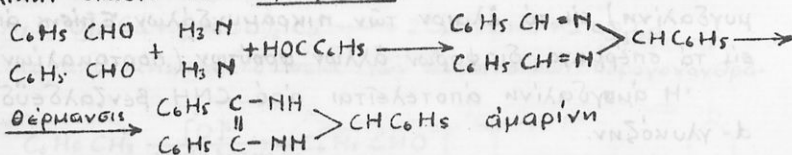
τό τολουόλιον, τό ὅποιον ὀξειδοῦται μέ O_2Mn ἢ προτιμωτερον μέ χλωριοχρωμύλιον $Cr_2Cr_2O_2$ παρουσία εἰδικῶν καταλυτῶν ὡς π.κ. χαλκοῦ.

Ἰδιότητες Ἡ βενζαλδεϋδῆ εἶναι ἄχρουν ἐλαϊῶδες ὑγρόν καί ὁσμῆς πικραμυγδάλων. Παρέχει τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλείφατικῶν ἀλδεϋδῶν. Οὕτω παρέχει τήν ἀντίδρασιν Schiff (βλ. ἀλείφατικαὶ ἀλδεϋδαὶ σελ.127) καί ἀνάγει ἐν θερμῷ τὰ ἄλατα τῶν εὐγενῶν μετάλλων. Ἀνδ-γει ἐπίσης τό φελίγγειον ὑγρόν καί παρέχει κάτοπτρον ἐξ ἀργύρου ἀπό ἀμμωνιακόν διάλυμα ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου. Ὄξειδοῦται εὐκόλως πρὸς βενζοϊκόν ὀξύ διερχόμενον πιθανῶς ἀπὸ τό στάδιον τοῦ ὑπερβενζοϊκοῦ ὀξέος (αὐτοξειδωσις)

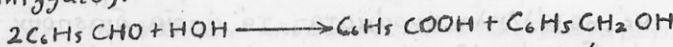


Μέ ὑδροξυλαμίνην παρέχει ὀξιμίνην ($C_6H_5CH=NOH$). μέ φαινυλοῦ-δραστίνην παρέχει φαινυλοϋδραζόνην ($C_6H_5CH=NNHC_6H_5$). μέ SO_2Na καλῶς κρυσταλλούμενα προϊόντα προσθέτικας $C_6H_5CH(OH)SO_2Na$ κ.λ.π.

Ἐπίσης μέ ἀμμωνίαν ἀντιδρᾷ ἡ βενζαλδεϋδῆ κατὰ τρόπον διάφορον τῶν ἀλείφατικῶν ἀλδεϋδῶν. Οὕτω τρία μόρια βενζαλδεϋδης ἀντιδροῦν μέ δύο μόρια NH_3 , πρὸς ὑδροβενζαμίδιν, ἡ ὁποία διὰ θερμάνσεως μεταπίπτει εἰς ἑτεροκυκλικὴν ἔνωσην τὴν ἀμαρίνην.



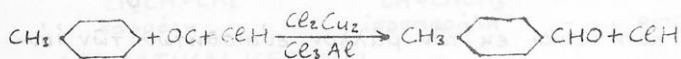
Διὰ θερμάνσεως ἡ βενζαλδεϋδῆ ὑφίσταται ὀξειδοαναγωγὴν (Cannizzaro).



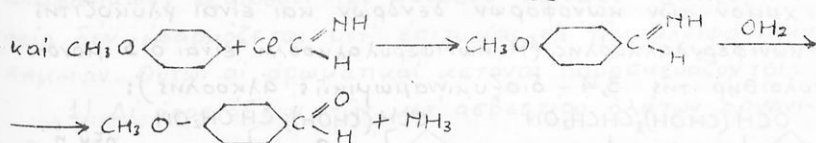
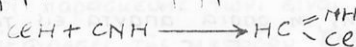
Μέ φαινόλας καί τριτοταγεῖς ἀμίναις ἡ βενζαλδεϋδῆ συμπυκνῶ-ται πρὸς παράγωγα τοῦ τριφαινυλομεθανίου τὰ ὅποια θά ἀ-ναφέρωμεν περαιτέρω.

Δι' επίδράσεως αντιδραστηρίου *grignard* επί βενζαλδεΰδης αὕτη μετατρέπεται εἰς δευτεροταγὴ ἀλκοόλην τοῦ τύπου $C_6H_5CH_2OH$ καὶ ὅπου τὸ R ἢμπορεῖ καὶ εἶναι ἡ ἀλκύλιον ἢ καὶ ἀ- R ρύλιον

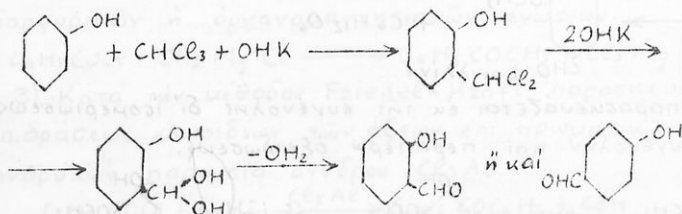
Ἄλλαι ἀλδεΰδαι. Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὁμολόγων τῆς βενζαλδεΰδης ἐφαρμόζεται ἡ συνθετικὴ μέθοδος τοῦ *gattermann*, κατὰ τὴν ὁποῖαν ἐπίδρα OC καὶ CEH ἐπὶ ἀρωματικῶν ὑδρογονανθεράκων. Τὸ OC καὶ τὸ CEH δρῶν ὡς τὸ ἄγνωστον χλωρίδιον τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος.



Πρὸς παρασκευὴν ὀξυαλδεϋδῶν (φαινολαλδεϋδῶν) ἡ φαινο-λαιθερο-ἀλδεϋδῶν, ἀντὶ μίγματος OC καὶ CEH χρησιμοποιεῖται μίγμα CNH καὶ CEH τὸ ὁποῖον συμπεριφέρεται ὡς τὸ ἄγνωστον ἱμίδιοχλωρίδιον τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος.



Κατ' ἄλλην μέθοδον τοῦ *Tiemann-Reimer* παρασκευάζονται αἱ ὀξυαλδεϋδαὶ ἐκ τῶν φαινολῶν δι' ἐπίδράσεως χλωροφόρμου καὶ ONK .

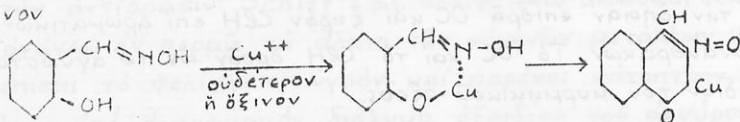


κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην, εἰς μικρὰς ποσότητας σχηματίζεται καὶ ἡ παρα-ὀξυ αλδεϋδῶν.

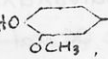
Αἱ ἐν λόγῳ ἀλδεϋδαὶ ὀξειδοῦνται δυσκόλως. Σχημα-
ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

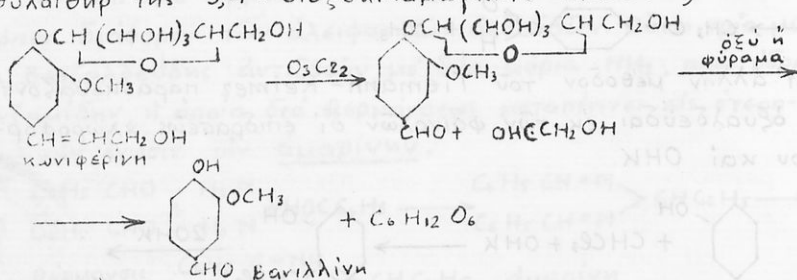
τίθεν αλατά, έστεράς, αιθέρας κ.λ.π. Η παρουσία τής αλδεϋδομάδος αύξίνει τās εξίνους ιδιότητες τού φαινολικού OH.

Σαλικυλική αλδεϋδη . Παρασκευάζεται κατά τή γνωστή. Η οξείμη τής αλδεϋδης αύτής δίδει μετ' ιόντων Cu^{++} ίζημα κίτρινοπράσινον, τό όποϊον δι' αλκαλίων μετατρέπεται είς πράσινον

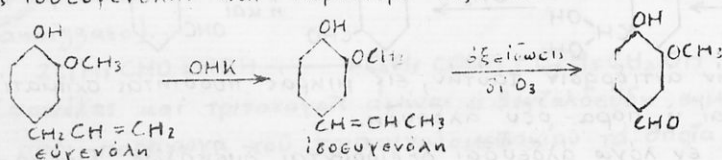


Η αντίδρασις αύτή είναι έκ τών μάλλον εύαισθήτων τών ιόντων Cu^{++} .

Βανιλλίνη  (3 μεθυλαιθέρ τής 3,4, διοξυβενζαλδεϋδης). Άπαντα είς τό φυτικό βασίλειον κυρίως υπό μορφήν γλυκοζίτου. Η βανιλλίνη άλλοτε παρεσκευάζετο έκ τής κωνιφερίνης, ή όποία άπαντα είς τόν καμβιακόν χυμόν τών κωνοφόρων δένδρων καί είναι γλυκοζίτης τής κωνιφερυλαλκοόλης. (Η κωνιφερυλαλκοόλη είναι ό 3 μονομεθυλαιθέρ τής 3,4 - διοξυκινναμωμικής αλκοόλης):



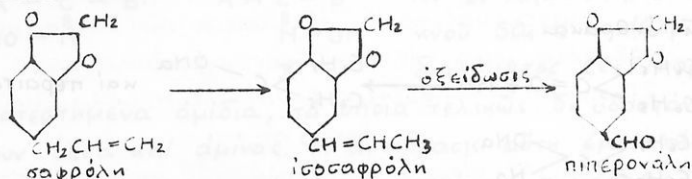
Σήμερον παρασκευάζεται έκ τής εύγενόλης δι' ισομεριώσεως πρός ισοευγενόλην καί περαιτέρω όξειδώσεως.



Η βανιλλίνη κρυσταλλούται είς άχρούς κρυστάλλους βελονοειδείς καί χρησιμοποιείται είς τήν άρωματοποιϊάν.

Άλλο παράγωγον της διοξυβενζαλδεΐδης (πυροκατεχίνης) είναι η πιπερονάλη. Έχει οσμὴν ἀνθέων ἡλιοτροπίου, καλεῖται δὲ ἔνεκα τούτου καὶ ἡλιοτροπίνη.

Παρασκευάζεται ἐκ τῆς σαφρόλης δι' ἰσομερίωσιν πρὸς ἰσοσαφρόλην καὶ ἔπειτα ὀξειδώσεως:

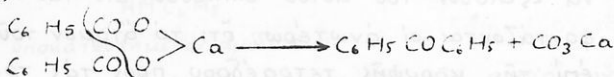


ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ.

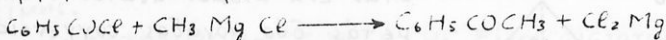
Αἱ ἀρωματικά κετόναι διακρίνονται εἰς καθαρῶς ἀρωματικές καὶ λιπαρὰ ἀρωματικές. Αἱ μὲν πρῶται εἶναι τοῦ τύπου Ar CO Ar αἱ δὲ δεύτεραι τοῦ R CO Ar .

Αἱ μέθοδοι παρασκευῆς των εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς τῶν ἀλειφατικών, ἔξαιρέσει τῆς μεθόδου Fiedel - Crafts, ἡ ὁποία εἴναι ἐφαρμόζεται μετ' ἐπιτυχίας εἰς τὴν ἀλειφατικὴν χημίαν. Οὕτω αἱ ἀρωματικά κετόναι παρασκευάζονται:

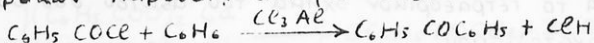
1) Δι' ἀποστάξεως των μετ' ἀσβεστίου ὁλάτων ὀργανικῶν ὀξέων



2) Ἐκ των χλωριδίων των ὀξέων δι' ἐπίδρασεως ὀργανοψευδαργυρικῶν ἢ ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων.



3). Κατὰ τὴν μεθόδον Fiedel - Crafts παρασκευάζονται δι' ἐπίδρασεως χλωριδίων των ὀξέων ἐπὶ ἀρωματικῶν οὐρογονανθράκων παρουσία ἀνύδρου AlCl_3 .

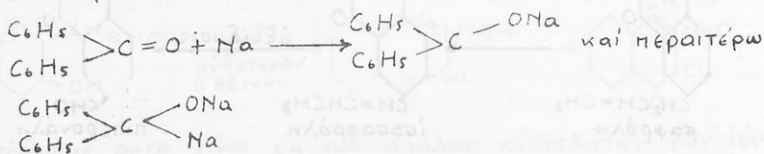


Ἡ καταλυτικὴ δράσις τοῦ AlCl_3 εἶναι ἑμμεσῆς. Σχηματίζει δηλ. ἐνδιαμέσως ἀσταθὴ προϊόντα προσθήκης, τὰ ἀπὸ τα τελικῶς ἐλευθερώνουν τὸν καταλύτην.

Ἰδιότητες. Αἱ ἀρωματικά κετόναι παρουσιάζουν τὰς

γενικῆς ιδιότητος τοῦ καρβονυλίου, εἰς ἡλαττωμένον ὅμως βαθμόν. Οὕτω ἀντιδρῶν μέ' ὕδραζίνην, ὕδροξυλαμίνην, ὕδροκυανιον κ.λ.π., δέν ἀντιδρῶν ὅμως μέ' $\text{SO}_2 \text{HNa}$. Δέν συμπυκνῶνται ὅπως αἱ ἀλειφατικά κετόνα ἐνεκα ἐλλείψεως ὑδρογόνων εἰς θέσιν α, ὡς πρὸς τὸ καρβονύλιον.

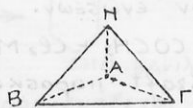
Μετὰ Na ἢ K δίδουν κατ' ἀρχάς ἐνώσεις μέ τρισθενῆ ἄνθρακα



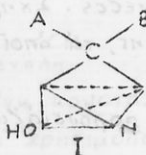
Ὄξῃται ἀρωματικῶν κετονῶν. Ὅς γνωστὸν αἱ ἀρωματικά κετόνα σχηματίζουν μέ H_2NOH ὀξίμας. Αἱ ὀξίται τῶν ἀσυμμέτρων ἀρωματικῶν κετονῶν ἐμφανίζονται ὑπὸ δύο στερεοϊσομερεῖς μορφάς, τὴν συν- καὶ ἀντι-

Πρὸς κατανόησιν καὶ ἐξήγησιν τούτου διετυπώθη ὑπὸ τῶν Hantzsch καὶ Wegner ἡ κάτωθι θεωρία ὅσον ἀφορᾷ τὴν στερεοσχίμειαν τοῦ ἀζώτου.

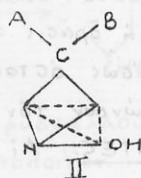
Αἱ τρεῖς μονάδες συγγενείας τοῦ ἀζώτου κεῖνται συνήθως ἐπὶ ἐνὸς ἐπιπέδου. Εἰς ὠρισμένας ὅμως περιπτώσεις εἶναι δυνατόν νὰ ἐξέλθουν τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς φαντάζονται οἱ ἀνωτέρω, ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ ἀζώτου κεῖται ἐπὶ τῆς κορυφῆς τετραέδρου, πρὸς τὰς τρεῖς ἁκμὰς τῆς ὁποίας διευθύνονται αἱ τρεῖς μονάδες συγγενείας αὐτοῦ



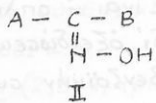
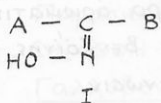
Ὅταν ἓνα ἄτομον ἀζώτου ἐνοῦται μέ τὰς δύο μονάδας συγγενείας τοῦ μέ ἄτομον ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον φέρει δύο διαφόρους ὑποκαταστάτας, τότε εἶναι δυνατόν νὰ ὑπάρξουν διὰ τὸ τετραεδρικὸν σχῆμα τοῦ ἀζώτου δύο συστήματα προσανατολισμοῦ



καὶ

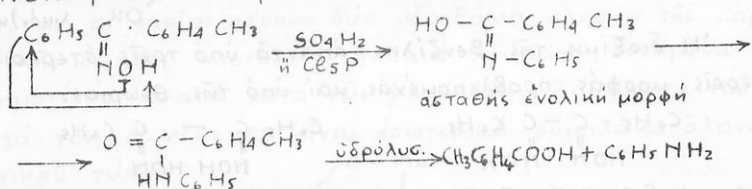


Διπλαδί τό OH τό ἠνωμένον μέ τήν τρίτην μονάδα συγγενείας τοῦ ἀζώτου δύναται νά ἔχη γειτονικῇν θέσιν μέ τό A ἢ μέ τό B . Ἡ ἰσομέρεια αὕτη τῶν ὀξιμῶν τῶν ἀσυμμέτρων ἀρωματικῶν κετονῶν παρίσταται εἰς τό ἐπίπεδον ὡς ἑξῆς :



Αἱ ἐν λόγῳ ὀξίμαι διά πυκνοῦ SO_4H_2 ἢ αἰθερικοῦ διαλύματος $\text{C}_2\text{S}_2\text{P}$ παρέχουν

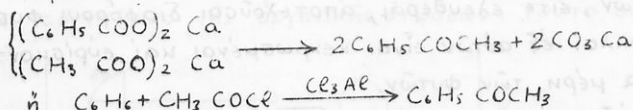
ὑποκατεστιμμένα ἀμίδια, τὰ ὁποῖα τελικῶς δι' ὑδρογόνου παρέχουν ὀξέα καί ἀμίνας. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐμελετήθη ὑπό τοῦ Beckmann καί εἶναι γνωστή ὡς « μετάβεσις Beckmann » (βλ. καί σελ. 135A). Κατ' αὐτήν λαμβάνει χώραν κατ' ἀρχάς ἀλλαγὴ τοῦ $-\text{OH}$ μέ ἓνα ἀρύλιον καί μάλιστα μέ τό εὐρισκόμενον εἰς θέσιν *trans* ὡς πρὸς αὐτό, καί ὄχι μέ τό εὐρισκόμενον εἰς θέσιν *cis*, ὅπως θά ἐφαίνετο φυσικόν ἐκ πρώτης ὀψεως π.χ.



ὑποκατεστιμμένον ἀμίδιον

Παρατιροῦμεν διὰ τοῦτο ὅτι ἐκ τῶν τελικῶν προϊόντων τῆς μεταθέσεως, εἶναι δυνατόν νά ἀποφανθῶμεν περί τῆς μορφῆς τῆς ὀξίμης.

ΑΚΕΤΟΦΑΙΜΟΝΗ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$. Εἶναι συστατικόν τῆς λιθανθρακοπίσεως. Παρασκευάζεται κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς :

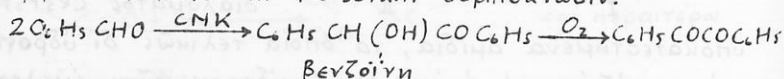


Εἶναι στερεόν καί ὁρᾷ ὑπνωτικῶς. Ἄλλοτε ἐχρησιμοποιοῖτο ὡς ὑπνωτικόν ὑπό τό ὄνομα ὑπνόν. Αἱ κετόναι τῆς μορφῆς $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ θεωροῦνται καί συμπερί-

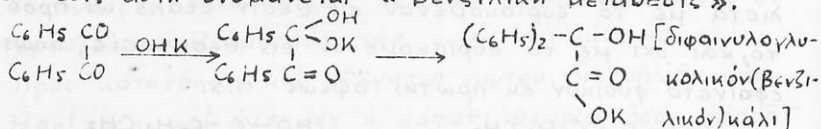
φέρονται ως αλειφατικά.

BENZOΦΑΙΝΟΝΗ. $C_6H_5COC_6H_5$. Υφίσταται υπό δύο κρυσταλλικές μορφάς.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΔΙΚΕΤΟΝΑΙ - ΒΕΝΖΙΛΗ ἢ ΔΙΒΕΝΖΟΥΛΙΟΝ $C_6H_5COCOC_6H_5$. Είναι ἡ ἀπλουστέρα ἀρωματική δικετόνη. Παρασκευάζεται δι' ὀξειδώσεως τῆς βενζοΐνης ἡ ὁποία λαμβάνεται κατὰ τὴν βενζοϊκὴν συμπύκνωσιν.



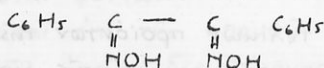
Μεγάλης σημασίας εἶναι ἡ μεταβολὴ τὴν ὁποίαν ὑφίσταται ἡ βενζίλη κατὰ τὴν σύντηξιν μέ' ΟΗΚ. Κατ' ἀρχὰς προστίθεται ἓνα μόριον ΟΗΚ καὶ τέλος λαμβάνεται βενζιλικόν ὀξύ. Ἡ μετάθεσις αὕτη ὀνομάζεται « βενζιλική μετάθεσις ».



Ἡ διοξίμη τῆς βενζίλης ἀπαντᾷ ὑπὸ τρεῖς στερεοϊσομερεῖς μορφάς, προβλεπομένης καὶ ὑπὸ τῆς θεωρίας.



α(αντι)-διβενζουλιδιοξιμίη β(συν)-διβενζουλιδιοξιμίη.

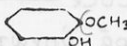


γ(ἀμφι)-διβενζουλιδιοξιμίη.

Ἡ συν-μορφή δίδει εὐκόλως ἐσωτερικόν ἀνυδρίτην

ΟΞΥΚΕΤΟΝΑΙ

Αἱ ὀξυκετόναι ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν εἴτε ὑπὸ μορφὴν γλυκαζιτῶν, εἴτε ἐλεύθεραι, ἀποτελοῦσαι διαφόρους φυσικὰς ὕλας. Πολλοὶ ἐξ αὐτῶν εἶναι κεχωρσμένοι καὶ εὐρίσκονται εἰς τὰ ἔγχροα μέρη τῶν φυτῶν.

ο-ὀξύ-ἀκετοφαινόνη . Ἀπαν-ᾷ εἰς τὸ ἔλαιον τῆς *Chione glabia*.

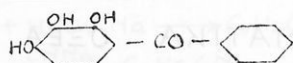
Ἀποκυνίνη. Είναι ὁ εἰς θέσιν 4 μονομεθυλαιθέρ τῆς

3,4 διοξυακετοφαινόνης. Είναι συστατικόν τῆς ρίζης τῆς καννάβης καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς διουρητικόν καὶ καρδιοτονωτικόν.

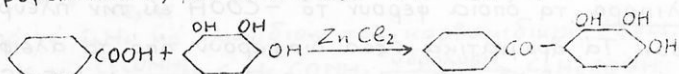
Γαλλοκετοφαινόνη (2,3,4 τριοξυ-άκετοφαινόνη)
 $\text{HO} \begin{array}{c} \text{OH} \text{ OH} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O} \cdot \text{CH}_3$. Φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς κίτρινον τῆς ἀλιζαρίνης G.

Παρασκευάζεται συνθετικῶς διὰ θερμάνσεως πυρογαλλόλης, CH_3COOH καὶ Cl_2Zn .

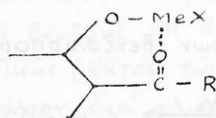
Γαλλοβενζόνη (2,3,4, τριοξυβενζοφαινόνη). Φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς κίτρινον τῆς ἀλιζαρίνης A



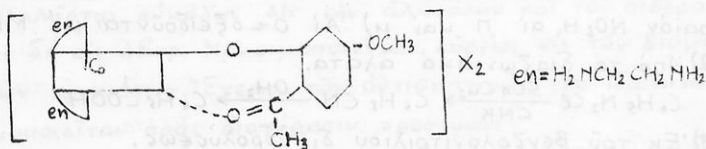
Παρασκευάζεται ἀναλόγως πρὸς τὴν γαλλοκετοφαινόνην, ἀπὸ πυρογαλλόλην, βενζοϊκόν ὀξύ καὶ Cl_2Zn .



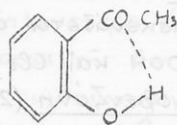
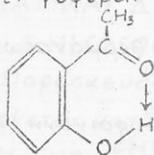
Οἱ Liebermann καὶ Kostanecki ἀπέδειξαν ὅτι αἱ ὀξυκετόναι, αἱ ὁποῖαι φέρουν δύο ὕδροξύλια πλησίον τῆς καρβονυλικῆς ὁμάδος ἀποτελοῦν βασικά χρώματα, δυνάμενα νὰ σχηματίσουν ἅλατα μετὰ τῶν μετάλλων. Τὰ ἅλατα ταῦτα κατὰ τὸν A. Wegner εἶναι ἐσωτερικά σύμπλακα ἅλατα τοῦ γενικοῦ τύπου



Τὸ μέταλλον δηλ. εἶναι διπλῶς ἠνωμένον μὲτὴν ὀργανικὴν ἔνωσιν. Ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως ταύτης συνηγορεῖ καὶ τὸ γεγονός ὅτι τοιαῦτα ἅλατα εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρξουν ὑπὸ δύο ὀπτικῶς ἐνεργούς μορφάς (Pfeiffer), ἕνεκα τῆς ἀσυμμετρίας ἣ ὁποία προκύπτει εἰς τὸ μόριον ἐκ τῆς διαθέσεως δύο μονάδων μοριακῆς συντάξεως τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως. Τοῦτο συμβαίνει π.χ. μετὰ τὸ :



Επίσης καί εἰς τὰς ἐλεύθερας Ο-ὀξυκετόνας παρατηρεῖται ἀλληλοεπιδράσεις τοῦ -OH καί τοῦ καρβονυλίου. Τό Η τοῦ OH σχηματίζει γέφυραν μεταξύ τοῦ ὀξυγόνου καί τοῦ -OH.

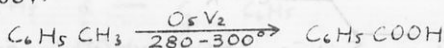


ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΟΞΕΑ

Διακρίνονται εἰς πυρηνκαρβονικά, τὰ ὁποῖα φέρουν τὸ -COOH κατ' εὐθείαν ἢ νωμένον εἰς τὸν πυρῆνα καί εἰς φαινυλο-λιπαρά, τὰ ὁποῖα φέρουν τὸ -COOH εἰς τὴν πλευρικὴν ἀλυσσον. Τὰ ἀρωματικά ὀξέα διαφέρουν ἀπὸ τὰ ἀλειφατικά ὀλιγώτερον ἀπὸ ὅσων διαφέρουν αἱ ἀρωματικαὶ ἀλδεύδαι καὶ κετόναι ἀπὸ τὰς ἀντιστοίχους ἀλειφατικές. Οὕτω παρασκευάζονται κατὰ μεθόδους ἀναλόγους πρὸς αὐτὰ καὶ παρέχουν ἀνάλογα παράγωγα. Εἶναι ὅλα σῶματα στερεὰ κρυσταλλινὰ διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ.

Παρασκευαί.

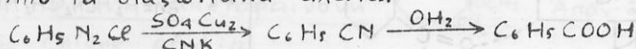
1) Δι' ὀξειδώσεως διαφόρων βενζολιοπαραγώγων με' πλευρικὴν ἀλυσσον.



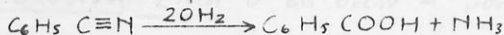
Ὅσονδήποτε μακρὰ καί ἂν εἶναι ἡ ἀλυσσον, τελικῶς θὰ ὀξειδωθῇ πρὸς -COOH. Ἐὰν ὑπάρχουν περισσότεροι τῆς μιᾶς ἀλύσσει, τελικῶς ὀξειδοῦνται ὅλαι πρὸς -COOH. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ εὐρίσκεται ὁ ἀριθμὸς τῶν πλευρικῶν ἀλύσσεων εἰς μίαν ἀρωματικὴν ἔνωσην.

Ὅταν αἱ ἀλύσσεις εἶναι δύο ὀξειδοῦνται εὐκόλως (μέσ-ραιοὶν NO_2H αἱ π καὶ μ) αἱ 0-ὀξειδοῦνται μέ MnO_4K .

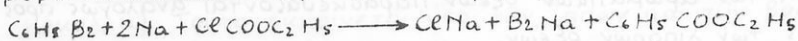
2) Απὸ τὰ διαζωνιακὰ ἅλατα.



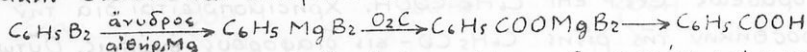
3) Ἐκ τοῦ βενζολονιτριλίου δι' ὑδρολύσεως.



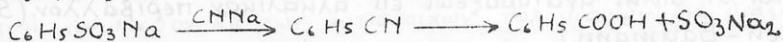
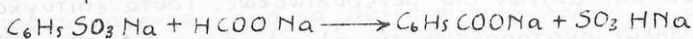
4) Δι' ἐπιδράσεως Na εἰς μίγμα, ἰσομοριακῶν ποσοτήτων βρωμοβενζολίου καὶ ἐστέρος τοῦ χλωρομυρμηκικοῦ ὀξέος.



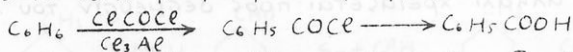
5) Ἐκ τοῦ βρωμοβενζολίου διὰ μετατροπῆς εἰς ὀργανομαγνησιακὴν ἔνωση καὶ ἐπιδράσεως O_2C .



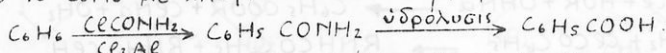
6) Δι' ἀποστάξεως τοῦ βενζολοσουλφονικοῦ νατρίου μέ μυρμηκικόν νάτριον ἢ $CNNa$



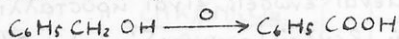
7) Ἀπὸ τὸ C_6H_6 μέ φωσγένιον (καρβοβενζολικὴ μέθοδος).



8) Ἀπὸ τὸ C_6H_6 μέ χλωρίδιον τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος.

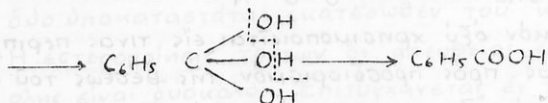
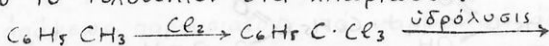


9) Δι' ὀξειδώσεως τῆς βενζαλδεΰδης ἢ τῆς βενζυλαλκοόλης



ΒΕΝΖΟΪΚΟΝ ΟΞΥ.

Εἶναι τὸ ἀπλούστερον καθαρῶς ἀρωματικόν ὀξύ* εὐρίσκεται εἰς διαφόρους ριτίνας. Διὰ πρώτην φοράν παρεσκευάσθη ἀπὸ τὸ βάλαμον τῆς βενζόης ἀπ' ὅπου καὶ ἡ ὀνομασία του. Παρασκευάζεται εἰδικῶς (ἐκτός τῶν ἀνωτέρω γενικῶν μεθόδων) ἀπὸ τὸ τολουόλιον διὰ χλωριώσεως.



Λαμβάνεται καὶ ἀπὸ τὴν λιθανθρακόπισσαν.

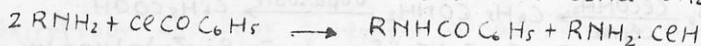
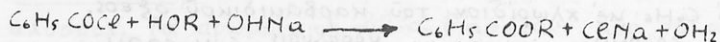
Ἰδιότητες. Κρυσταλλοῦται εἰς ἄχρσα φυλλίδια ἢ βελόνας. Διαλύεται εὐκόλως εἰς τὴν ἀλκοόλιν καὶ τὸν αἰθέρα. Δυσκόλως δέ εἰς ὕδωρ. Χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων. Ἔνεκα τῶν ἀντισηπτικῶν του ἰδιοτήτων χρησιμοποιεῖται πρὸς διατήρισιν τροφίμων.

Παράγωγα τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος

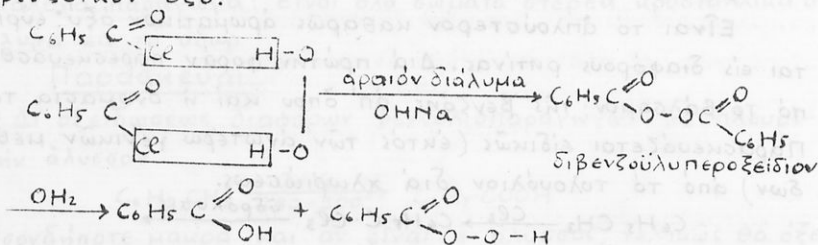
Ἑστέρες. Οἱ ἑστέρες τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος καί γενικῶς ὅλων τῶν ἀρωματικῶν ὀξέων παρασκευάζονται ἀναλόγως πρὸς τοὺς τῶν λιπαρῶν ὀξέων.

Βενζοῦλοχλωρίδιον (C_6H_5COCl). Παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως Cl_2 ἐπὶ C_6H_5COOH . Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν προσθήκην τῆς ρίζης C_6H_5CO- εἰς διαφόρους ἐνώσεις. Οὕτω χρησιμοποιεῖται πρὸς προσδιορισμὸν καί ἀποχωρισμὸν τῶν ἀλκοολῶν καί ἀμινῶν διὰ βενζοῦλίωσης. Τοῦτο ἐπιτυχάνεται δι' ἁπλῆς ἀναταράξεως εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον (Schotten-Baumann).

Σημ. Τὸ ἀλκαλί χρειάζεται πρὸς δέσμευσιν τοῦ ἐκλυομένου ὀξέος.

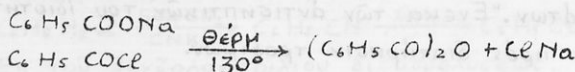


Αἱ ὡς ἄνω βενζοῦλιωμένοι ἐνώσεις εἶναι κρυσταλλικά. Δι' ἐπιδράσεως O_2H_2 ἐπὶ τοῦ βενζοῦλοχλωριδίου λαμβάνεται τὸ ὑπερβενζοϊκὸν ὀξύ:



Τὸ ὑπερβενζοϊκὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται εἰς τινὰς περιπτώσεις ἀντὶ τοῦ ὅζοντος πρὸς προσδιορισμὸν τῆς θέσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ὅταν τὸ ὅζον καταστρέφῃ τὴν ἑνωσιν (βλ. ὅζονίδια, ιδιότητις ἀλειφατικῶν ἀκορεστ. ὑδρ/κων).

Ἀνυδρίτης τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. (C_6H_5CO)₂O. Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ χλωριδίου καί τῶν ἀλάτων τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος.

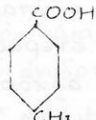
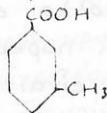
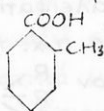


Χρησιμοποιείται διά βενζοϋλώσεις.

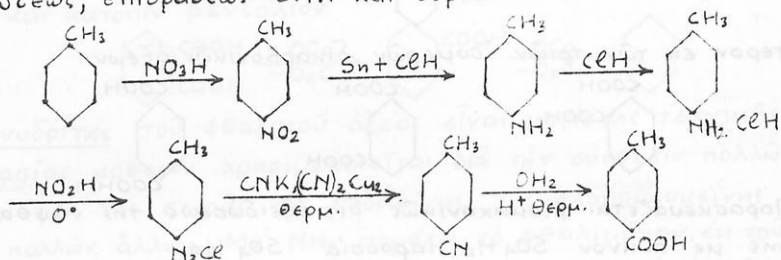
Ύππουρικόν ὄξύ $C_6H_5COHH \cdot CH_2COOH$ (βενζολοϋλογλυκόκολλα). Τοῦτο ἐκκρίνεται ὑπὸ τῶν ἵππων καὶ τῶν βοῶν.

ΟΜΟΛΟΓΑ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.

Υπάρχουν τρία μεθυλοβενζοϊκά ὄξέα ἢ τολουϋλικά ὄξέα:



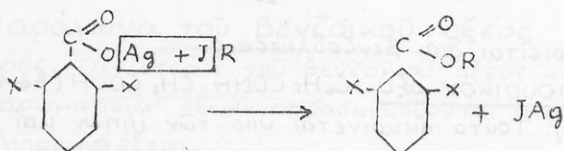
Παρασκευάζονται ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ξυλόλια δι' ὀξειδώσεως ἢ καλῦτερον ἐκ τῶν ἀντιστοίχων τολουϊδινῶν διὰ διαζωτώσεως, ἐπιδράσεως CHN καὶ ὑδρολύσεως.



Τὰ ὄξέα τῶν ὑδρογονανερῶν μέ συμπυκνωμένους δακτυλίους ὡς καὶ τὰ φέροντα τὸ $-COOH$ εἰς τὴν πλευρικὴν ἄλυσον παρασκευάζονται καὶ συμπεριφέρονται ἀναλόγως πρὸς τὸ βενζοϊκόν ὄξύ (χωρὶς ἰδιαιτέραν σημασίαν). Σημασίαν ἀπὸ θεωρητικῆς ἀπόψεως παρουσιάζουν τὰ καρβονικά ὄξέα τὰ φέροντα δύο ὑποκαταστάτας ἐκατέρωθεν τοῦ καρβοξυλίου ἡ ἐστεροποίησης τούτων δι' ἀπευθείας ἐπιδράσεως ἀλκοόλης εἶναι δύσκολος. Ἐπιτυγχάνεται ἐν τούτοις ὅταν ἐπὶ τοῦ μετ' Ag ἁλατος αὐτῶν ἐπιδράσῃ ἀλκυλαλογονίδιον. Τοῦτο δύναται νὰ ἐξηγηθῇ διὰ τῆς ὑποθέσεως ὅτι τὸ $-OH$ τοῦ $-COOH$ δεσμεύεται ἔνεκα τῆς ὑπάρξεως τῶν ὑποκαταστατῶν (στερεοχημικὴ παρεμπόδισις) καὶ δὲν δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ εὐκόλως ἡ ἀντίδρασις:

$$X - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} + \text{H} \end{array} \text{OR}$$

Εἶναι δυνατόν ὁμως νὰ πραγματοποιηθῇ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:

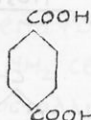
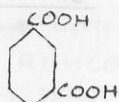
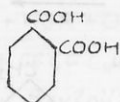


Ανάλογοι περιπτώσεις γγνωσταί ὡς « ὁστεροχημικαί παρεμποδίσσεις » ὑπάρχουν πολλαί εἰς τὴν ἀλειφατικήν χημείαν. Ἐνεκα στεροχημικῆς παρεμποδίσσεως π.χ. τὸ OH τῶν τριτοταγῶν ἀλκοολῶν δέν εἶναι εὐκίνητον $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{array} \text{C} - \text{OH}$. (βλ. καὶ σελ. 104 Α).

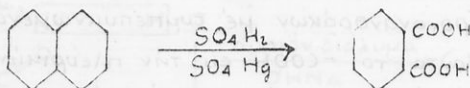
ΠΟΛΥΚΑΡΒΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ.

Ο-φθαλικόν ὀξύ  . Τοῦτο εἶναι τὸ σπουδαιότερον

ἐκ τῶν τριῶν ἰσομερῶν δикаρβονικῶν ὀξέων :

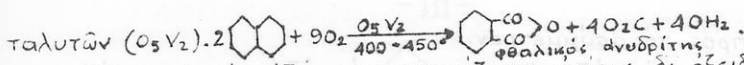


Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς δι' ὀξειδώσεως τῆς ναφθαλίνης μέ πυκνόν SO_4H_2 παρουσία SO_4Hg

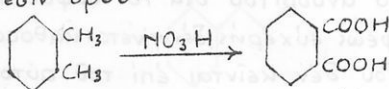


Ἡ μέθοδος αὕτη παρασκευῆς ὀφείλεται εἰς τυχαίαν σύμπτωσιν. Κατά τὴν ἐπίδρασιν SO_4H_2 ἐπὶ ναφθαλίνης πρὸς παρασκευὴν σουλφοξέων, παρετιρήθη εἰς τινα περίπτωσιν ὅτι λαμβάνεται φθαλικόν ὀξύ. Τοῦτο ἀπεδείχθη ὅτι ὠφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν Hg καὶ συνεπῶς SO_4Hg , ὁ ὁποῖος προῦλθεν ἀπὸ θραῦσιν τοῦ θερμομέτρου. Ἐκτοτε ἡ παρασκευὴ αὕτη ἔλαβε βιομηχανικὸν χαρακτῆρα καὶ ἐπιτρέπει τὴν οἰκονομικὴν σχετικῶς παρασκευὴν μεγάλων ποσοτήτων φθαλικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν βάσιν σειρᾶς χρωμάτων τῆς σειρᾶς τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος.

Σήμερον ἐπιτυχάνεται καὶ ἡ ἀπ' εὐθείας ὀξείδωσις τῆς ναφθαλίνης δι' ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου παρουσία κα-

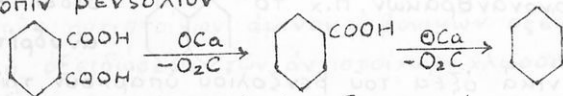


Τό φθαλικόν ὀξύ παρασκευάζεται ἐπίσης δι' ὀξειδῶσεως διὰ NO_3H ὁμολόγων τοῦ βενζολίου φερόντων δύο πλευρικά ἀλύσεις εἰς θέσιν ὀρθο-

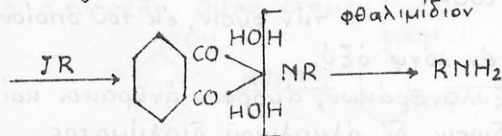
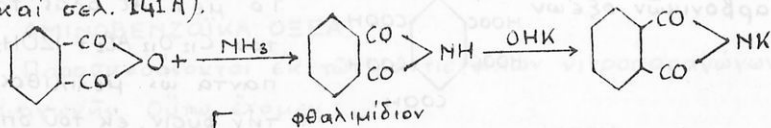


Τό φθαλικόν ὀξύ εἶναι λευκόν κρυσταλλικόν. Διὰ θερμάνσεως μέ' ἀφυδατικά μέσα παρέχει ἐσωτερικόν ἀνυδρίτιν.

OC(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)O • Τοιοῦτοτρόπως διακρίνεται ἐκ τοῦ μ- καί π- φθαλικοῦ ὀξέος. Διὰ θερμάνσεως τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος μέ' Ca λαμβάνεται βενζοϊκόν ὀξύ καί κατόπιν βενζόλιον



Ὁ ἀνυδρίτις τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος εἶναι μεγίστις τεχνικῆς σημασίας, καθόσον χρησιμοποιεῖται διὰ τήν σύνθεσιν πολλῶν χρωμάτων τῆς σειρᾶς τῆς ροδαρίνης, τῆς φλουρεσκεΐνης καί πολλῶν ἄλλων. Μέ' NH_3 παρέχει τό φθαλιμίδιον ἐκ τοῦ ὁποῦ λαμβάνονται ἀμίνας (Gabriel - παρασκευὴ ἀμινῶν βλ. καί σελ. 141A).



Δι' ἐπιδράσεως Cl_5P ἐπὶ φθαλικοῦ ὀξέος λαμβάνεται τό συμμετρικόν δichλωρίδιον αὐτοῦ ClC(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)Cl. Τοῦτο μετατρέπεται δι' ἐπιδράσεως

Cl_3Al εἰς τό ἀσύμμετρον δichλωρίδιον τοῦ τύπου: ClC(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)Cl

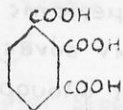
Κατὰ τήν ἐπίδρασιν φαινολῶν ἐπὶ τοῦ δichλωριδίου, παρουσία Cl_3Al λαμβάνονται παράγωγα τοῦ ἀσύμμετρου τοιούτου, καθόσον μεσολαβεῖ ἡ μετατροπὴ τοῦ συμ-

μετρικῶς πρὸς τὸ ἀσύμμετρον.

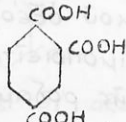
Ίσοφθαλικόν ὀξύ ἢ μ-φθαλικόν ὀξύ. Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ μετα-ξυλολίου δι' ὀξειδῶσεως μέ $MnO_4 K$. Ὁ σχηματισμός ἐσωτερικοῦ ἀνυδρίτου διὰ τὸ ἰσοφθαλικόν ὀξύ ἂν καί φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως εὐχερῆς, δὲν γίνεται καθόσον τὰ ἑξ ἄτομα ἄνθρακος τοῦ δακτυλίου δὲν κεῖνται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου καί ἀπαιτεῖται ὡς ἐκ τούτου τάσις διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ δακτυλίου, ὡς εὐκόλως φαίνεται ἐκ τῶν μοντέλλων.

Τὸ π-φθαλικόν ὀξύ (ἢ τερεφθαλικόν ὀξύ). Δὲν ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν. Ἀνάλογα εἶναι καί τὰ ἀντίστοιχα δι-καρβονικά ὀξέα τοῦ ναφθαλινίου, φαινανθρενίου καί ἄλλων ὕδρογονανθράκων, π.χ τὸ  δίδει ἐσωτερικόν ἀνυδρίτην.

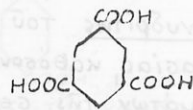
Τρικαρβονικά ὀξέα τοῦ βενζολίου ὑπάρχουν τρία ἐπίσης ἰσομερῆ.



ἡμιμελιθικόν

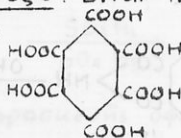


τριμελιθικόν



τριμεσινικόν

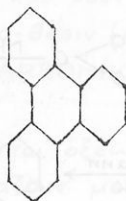
Μελιλιθικόν ὀξύ. Εἶναι τὸ σπουδαιότερον ἐκ τῶν πολυκαρβονικῶν ὀξέων



Τὸ μετ' Al_2 ἄλας τούτου $C_{12}O_{12}Al_2 + 12OH_2$ ἀπαντᾷ ὡς μελίλιθος εἰς τὴν φύσιν, ἐκ τοῦ ὁποίου

καί παρασκευάζεται τὸ ἐν λόγῳ ὀξύ.

Σχηματίζεται ἐκ ξυλανθράκων, ἀμόρφου ἄνθρακος καί γραφίτου κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν δι' ἀλκαλικοῦ διαλύματος, $MnO_4 K$. Συγκρίνοντας τὴν ὀξειδῶσιν αὐτὴν μέ τὴν ὀξειδῶσιν τοῦ ναφθαλινίου πρὸς φθαλικόν ὀξύ, δεδομένου ὅτι εἰς τὸ μελιλιθικόν ὀξύ παρασκευάζονται τρεῖς φορές τὰ 2-COOH τοῦ φθαλικοῦ, δυναμέθα νὰ υποθέσωμεν ὅτι ὁ γραφίτης, ἀμόρφ. καί ὁ ἀμόρφος ἄνθραξ, ἀποτελεῖται ἀπὸ σύμπλεγμα συμπεπυκνωμένων βενζοϊκῶν πυρηνῶν.



ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ

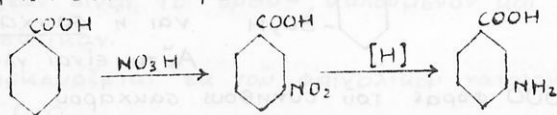
Άλογονοβενζοϊκά όξέα. Κατά την χλωρίωσιν του βενζοϊκού όξέος τό κλώριον όδηγείται είς μ- θέσιν καθόσον τό -COOH είναι υποκαταστάτης β' τάξεως.

Τό όρθο- καί παρα- χλωροβενζοϊκόν όξύ παρασκευάζονται έκ τών αντίστοιχων αμινοκαρβονικών όξέων διά διαζωτώσεως ή όξειδώσεως τών αντίστοιχων χλωροπαραγώγων του τολουολίου.

Νιτροβενζοϊκά όξέα. Διά νιτρώσεως του βενζοϊκού όξέος σχηματίζεται κυρίως τό μετα- νιτροβενζοϊκόν όξύ, 20% όρθο- καί 2% παρα- Τα δύο τελευταία νιτροβενζοϊκά όξέα παρασκευάζονται έκ τών αντίστοιχων νιτροτολουολίων δι' όξειδώσεως.

ΑΜΙΝΟΒΕΝΖΟΪΚΑ ΟΞΕΑ

Παρασκευάζονται έκ τών αντίστοιχων νιτροπαραγώγων δι' αναγωγής. Ούτω έχομεν :



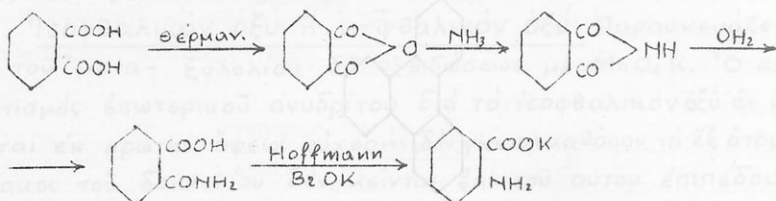
Τό εξύ τούτο όπως καί πάντα τά άρωματικά αμινοξέα έχουν πλέον έκδήλους τάς όξίνους των ιδιότητες από τάς αλκαλικάς τοιαύτας καθόσον, ως γνωστόν, ό δακτύλιος υποβοηθεύει σαφώς την έκδήλωσιν, των όξίνων ιδιοτήτων.

Έκ τών αμινοβενζοϊκών όξέων σπουδαιότερον είναι τό: Όρθο- αμινοβενζοϊκόν ή άνθρανιλικόν όξύ

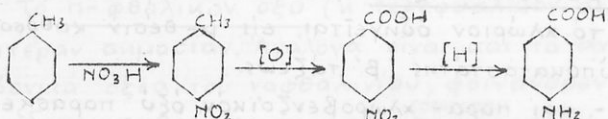
Τούτο χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν του ίνδικού καί διαφέρων άζωχρωμάτων.



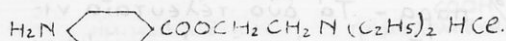
Παρασκευάζεται εκ του φθαλικού όξός ως εξής :



Τό η- αμινοβενζοϊκόν όξύ παρασκευάζεται ως γνωστόν εκ του τολουολίου:

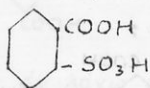


Παράγωγα τούτου έχουν φαρμακευτικήν σημασίαν χρησιμοποιούμενα συνήθως ως αναισθητικά αντί της κοκαΐνης. Ούτω ο αιθυλεστέρας αυτού αποτελεί την αναισθησίνη $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, ο προπυλεστέρας την προπεσίνη και τό υδροχλωρικόν άλας του η, διαιθυλαμινοαιθυλεστέρος την Νοβοκαΐνην



ΣΟΥΛΦΟΒΕΝΖΟΪΚΑ ΟΞΕΑ

Παρασκευάζονται εκ των αντίστοιχων σουλφοτολουολίων δι' όξειδώσεως. Τό σπουδαιότερον εκ τούτων είναι τό ο- σουλφοβενζοϊκόν όξύ

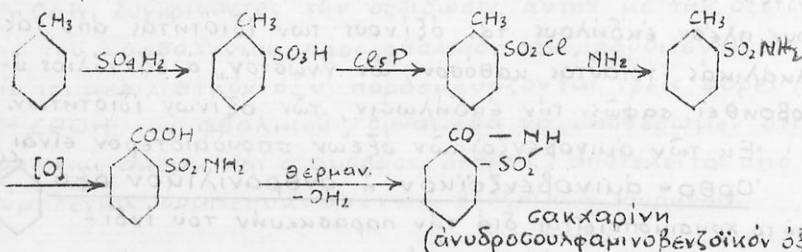


Παράγωγον τούτου είναι ή σακχαρίνη.

Αυτή είναι γλυκύτε-

ρα περίπου 500 φορές του συνήθους σακχάρου.

Παρασκευάζεται ως κατωτέρω:



Ἡ ἀφυδάτωσις εἶναι εὐκόλος καθ' ὅσον ἡ ἀμινομάς καί τὸ καρβοξύλιον εὐρίσκονται εἰς ο-θέσιν (πενταμελής δακτύλιος).

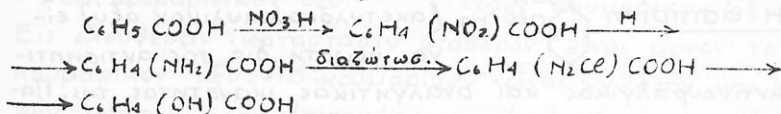
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΟΞΥΚΑΡΒΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

Α. Φαινολοξέα

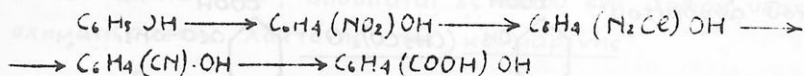
Φαινολοξέα ὀνομάζονται ὅξέα φέροντα $-COOH$ καί $-OH$ εἰς τὸν πυρῆνα· παρουσιάζουν μεγάλην βιομηχανικὴν καὶ βιολογικὴν σημασίαν.

Παρασκευάζονται:

1) Ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ὅξέα



2) Ἀπὸ τὰς ἀντιστοιχοῦς φαινόλας



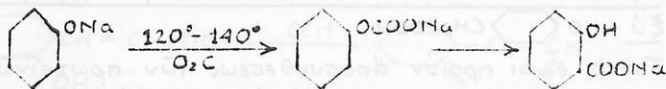
Εἶναι ἄχρσα κρυσταλλικά σώματα ἰσχυρότερα ὀξε-
α εἶναι τὰ φέροντα τὸ OH εἰς ὄρθο θέσιν ὡς πρὸς τὸ
 $COOH$. Ὀλιγώτερον τὰ μ καὶ ἀκόμη ὀλιγώτερον τὰ π . Τὰ ο-
καὶ π -διὰ θερμάνσεως μέ ClH εἰδουν φαινόλας.

Μονοκαρβονικά ὀξυοξέα.

Σαλικυλικόν ὄξύ.  $-OH$. Τὸ σπουδαιότερον ἐκ
τῶν τριῶν μονοοξυβεν-

ζοϊκῶν ὀξέων εἶναι τὸ ὄρθο-, καλούμενον καὶ σαλικυλι-
κόν ἢ Ἰτεϋλικόν.

Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ φαινολικοῦ νατρίου διὰ δια-
βίβάσεως O_2C .



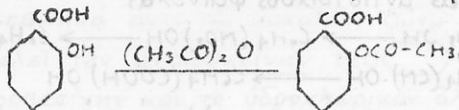
Χρησιμοποιεῖται πρὸς διατήρησιν τροφίμων, εἰς τὴν ἰατρικὴν
ὡς ἀντισηπτικόν, ὡς φάρμακον κατὰ τῶν ρευματισμῶν κ.λπ.

Ἐκ τῶν παραγόντων τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος σημασίας

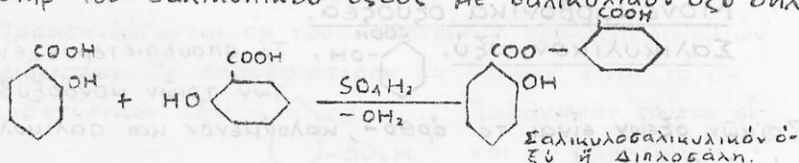
είναι ὁ φαινυλεσθέρ αὐτοῦ καί το αὐτετυχωμένον παράγωγον
Σαλικυλικός φαινυλεσθέρ.  Οὗτος εἶναι γνω-
 στός ὑπὸ τὸ ὄνο-

μα σαλόλη καί χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν. Ἡ ἀντιση-
 πτική του ἱκανότης ὀφείλεται κυρίως εἰς τὸ ὅτι διασπᾶ-
 ται πρὸς σαλικυλικόν ὀξύ καὶ φαινόλην, ἡ ὁποία καὶ δρᾷ
 ἀντισηπτικῶς. Παρασκευάζεται διὰ συντήξεως σαλικυλικοῦ ὀ-
 ξέος φαινόλης καὶ ὀξυχλωριούχου φωσφόρου.

Ἡ ἀσπιρίνη  (ακετυλοσαλικυλικόν ὀξύ) εἶ-
 ναι γνωστή διὰ τὰς ἀντισηπτι-
 κάς, ἀντινευραλγικὰς καὶ ἀναλγητικὰς ἱκανότητάς της. Πα-
 ρασκευάζεται ἐκ τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος τῇ ἐπίδρασει ὀ-
 ξεικοῦ ἀνυδρίτου



Ἡ ἐστεροποίησις αὕτη δέν δύναται νὰ γίνῃ ἀπ' εὐθείας δι'
 CH_3COOH , ὁπότε εἶναι ἀναγκαῖα ἡ ὑπαρξὶς SO_4H_2 (ὡς ἀ-
 φυδατικοῦ μέσου), καθόσον παρουσία τούτου σχηματίζεται
 ὁ ἐσθέρ τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος μέ σαλικυλικόν ὀξύ διπλ.



Ἡ διπλοσαλή χρησιμοποιεῖται ὡς φάρμακον. Τό μ-
 καὶ π- οξυβενζοϊκόν ὀξύ εἶναι ἀνευ ἰδιαίτερας σημασίας.

Ὄξυφαινυλολιπαρά ὀξέα. π- ὀξυφαινυλοξεικόν ὀ-
 ξύ $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

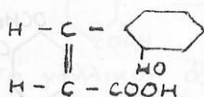
Ταῦτα εἶναι προϊόν ἀποσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν

B- ὀξυφαινυλοπροπιονικά ὀξέα ἢ ὕδροκουμαρι-
κά $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

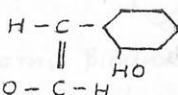
Ἐξ αὐτῶν σπουδαιότερον εἶναι τὸ ο-ὀξύ, τὸ ὁποῖον
 ἀπαντᾷ εἰς τὸν μελίλωτον τὸν φαρμακευτικόν, καλούμενον
 ὡς ἐκ τούτου καὶ μελίλωτινόν.

Όξυφαινυλολεφινικά όξέα.

Τά σπουδαιότερα ἐκ τούτων εἶναι τὰ μονοκυκλωμαρικά καὶ διὰ τὸ ο-όξυ κινναμωμικόν όξύ. Τοῦτο ἀπαντᾷ ὑπὸ δύο στερεοϊσομερεῖς μορφάς (*cis* καὶ *trans*) ἐκάστη τῶν ὁποίων ἔχει ἴδιον ὄνομα.

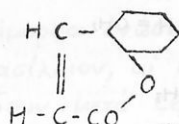
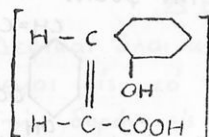


cis κουμαρινικόν όξύ



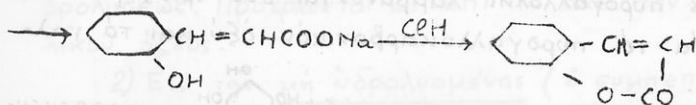
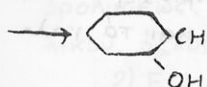
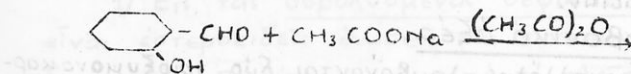
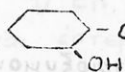
trans κουμαρινικόν όξύ

Εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν σταθερόν εἶναι μόνον τὸ ο-κουμαρινικόν όξύ. Τό κουμαρινικόν εἶναι γνωστόν ὑπὸ μορφὴν αλάτων· ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἐλευθερώσωμεν τὸ όξύ ἐκ τῶν αλάτων τοῦ, ἀποσπᾶται ἐξ αὐτοῦ ἓνα μόριον ὕδατος, σχηματιζομένης λακτόνης, τῆς κουμαρίνης



κουμαρίνη

Ἡ κουμαρίνη ἀπαντᾷ εἰς τοὺς κυάμους τῆς τῶγκας (σπέρματα δέντρου ἰθαγενοῦς τῆς Γουϊάνας), εἰς τραχύδιον τὸ εὖοσμον, εἰς μελίλωτον τὸν φαρμακευτικόν καὶ ἀλλαχοῦ. Βιομηχανικῶς ἡ κουμαρίνη παρασκευάζεται συνθετικῶς ἀπὸ σαλικυλικὴν ἀλδεύδην, όξεικόν νάτριον καὶ όξεικὸν ἀνυδρίτην.

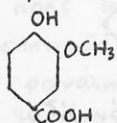


Διοξυκαρβονικά όξέα.

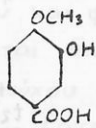
Σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὰ διοξυβενζοϊκά όξέα καὶ διὰ τὸ 3,4 διοξυβενζοϊκόν όξύ ἢ πρωτοκατεχικόν. Εἶναι ἀρκετὰ διαδεδομένον εἰς τὴν



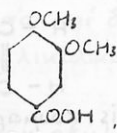
φύσιν. Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ π-όξυβενζοϊκοῦ ὀξέος διὰ χλωρίωσης, ὅτε σχηματίζεται τὸ μ-χλωρο-π-όξυβενζοϊκόν ὄξύ, τὸ ὁποῖον μέ ἄλκαλι καί ὑπὸ πίεσιν, παρέχει πρωτοκατεχικόν ὄξύ. Ἀπὸ τὸ πρωτοκατεχικόν ὄξύ λαμβάνονται δύο ἰσομερεῖς μονομεθυλοεστέρες καὶ ἕνας διμεθυλεστήρ



βανιλλικόν ὄξύ



ἰσοβανιλλικόν

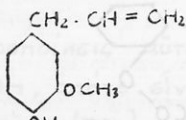


βερατρονικόν

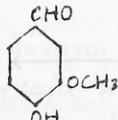
Τὸ βανιλλικόν ὄξύ παρασκευάζεται δι' ὀξειδώσεως τῆς βανιλλίνης.

Γενικῶς ὁ σκελετός τοῦ πρωτοκατεχικοῦ ὀξέος δηλ. δύο ὕδροξύλια εἰς θέσεις μ- καὶ π- ὡς πρὸς τὴν πλευρικὴν ἄλυσσον εἶναι πολὺ διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν.

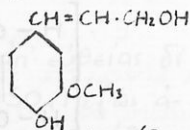
π.χ.



Εὐγενόλη (ὁ 3 μεθυλαιθέρ τῆς ἀλλυλοπρωκατεχίνης)

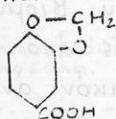


Βανιλλίνη



Κωνιφεραλκοόλη (3 μονομεθυλαιθέρ τῆς 3,4 διϋδροξυβενζυλικῆς ἀλκοόλης).

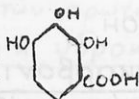
Ἀναφέρονται καὶ τὸ πιπερονυλικόν ὄξύ, τὸ ὁποῖον εἶναι ὁ μεθυλεναίθέρ τοῦ πρωτοκατεχικοῦ ὀξέος. Τὰ ἀντίστοιχα ὀξέα τοῦ τολουολίου εἶναι χωρὶς ἰδιαιτέραν σημασίαν.



Τριοξυκαρβονικά ὀξέα.

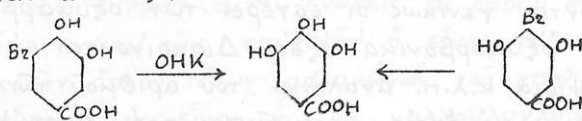
Ἐκ τῆς πυρογαλλόλης λαμβάνονται δύο τριοξυμονοκαρβονικά ὀξέα τὸ πυρογαλλοκαρβονικόν ὄξύ καὶ τὸ γαλλικόν ὄξύ.

Τὸ πυρογαλλοκαρβονικόν ὄξύ παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως πυρογαλλόλης μέ ἀνθρακικόν ἀμμώνιον ἢ κάλιον.

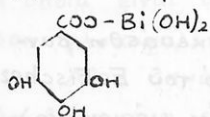


Γαλλικόν όξύ (3-4-5 τριοξυβενζοϊκόν)

Είναι σώμα στερεόν κρυσταλλικόν. Άπαντά είς τήν φύσιν υπό μορφήν τανινών, έκ τών οποίων καί λαμβάνεται δια ζέσεως μέ άραιόν SO_4H_2 . Συνθετικώς παρασκευάζεται ως έξής :



Τό γαλλικόν όξύ είναι μεγίστης βιομηχανικής σημασίας. Θερμινόμενον αποβάλλει O_2C καί μετατρέπεται είς πυρογαλλόλην. Από τά άλατα του γαλλικού όξέος σπουδαιότερον είναι τό γαλλικόν βασικόν βισμούθιον,



τό όποϊον χρησιμοποιείται είς τήν θεραπευτικήν υπό τό όνομα Δερματολή.

ΔΕΨΙΚΑΙ ΥΛΑΙ

Δεψικαί ύλαι καλοϋνται άμορφοι ένώσεις άφθόνως διαδεδομέναί είς τό φυτικόν βασίλειον, αϊ όποϊαι μετατρέπουν τήν δοράν είς δέρμα, δίδουν μετά Ce_2Fe ιδιομέλαινα ή πρασινομέλαινα χρώσιν, κατακρημνίζουν διάλυμα κόλλας, (θρομβωνουν τά λευκώματα), είναι εύδιάλυτα είς τό ύδωρ, έχουν στόφουσαν γεϋσιν. Μέ άλκαλοειδ ή μέ άλατα μολύβδου παρέχουν δυσδιάλυτα άλατα.

Άπό χημικής άπόψεως αϊ δεψικαί ύλαι διαιρϋνται είς δύο κατηγορίας.

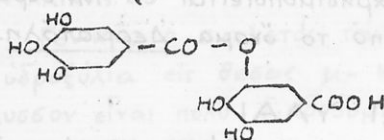
1) Είς τās ύδρολυομένας δεψικάς ύλας, αϊ όποϊαι είναι έστεροειδεϊς ένώσεις καί συνεπώς διασπώνται δι' ύδρολύσεως. Προέρχονται ως επί τό πλεϊστον έκ του γαλλικού όξέος.

2) Είς τās μή ύδρολυομένας (ή συμπεπυκνωμένας) δεψικάς ύλας, αϊ όποϊαι δέν είναι έστερες καί είναι όλιγώτερον γνωσταί τών ύδρολυομένων. Ένταϋθα ανήκει ή κατεχίνη καί άλλαι ούσίαι τās όποϊας θα έξετάσωμεν

περαιτέρω.

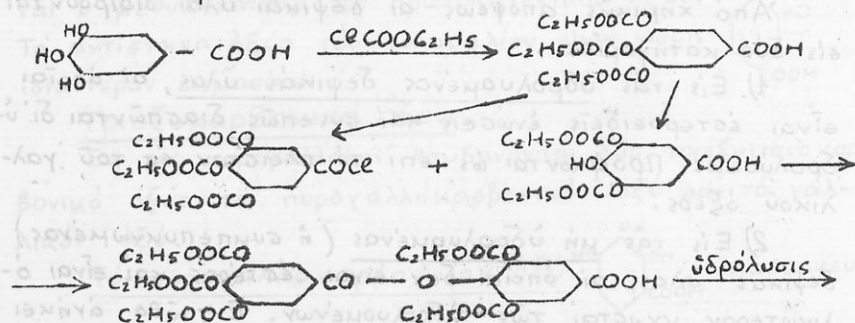
ΤΑΝΝΙΝΑΙ.

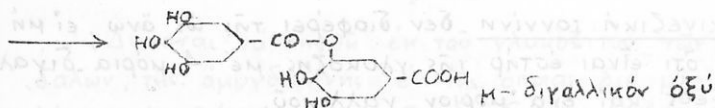
Αἱ ταννίνας, ὡς καὶ αἱ συγγενεῖς τῶν ἐνώσεις, ἀνήκουν εἰς τὰς ὑδρολυστέρας δεσφικὰς ὕλας καὶ εἶναι, ὡς ἐλέχθη, ἐστέρες, καλούμενοι δεσφίδια. Διὰ τοῦ ὅρου τούτου ὀρίζονται γενικῶς οἱ ἐστέρες τῶν ὀξυκαρβονικῶν ὀξέων μὲ ὀξυκαρβονικά ὀξέα. Διακρίνονται εἰς διδεσφίδια, τριδεσφίδια κ.λ.π. ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τοῦ ὀξυοξέος τὰ ὁποῖα συνεχοῦνται πρὸς ἀποτελέσιν των. Ἐκ τῶν σπουδαιότερων διδεσφιδίων ἀναφέρομεν τὸ λεκαγορικόν ὀξύ, τὸ ἐβερνικόν ὀξύ καὶ τὸ χλωρογεγικόν ὀξύ. Λίαν σπουδαῖον ἐπίσης δεσφίδιον εἶναι τὸ μ-διγαλλικόν ὀξύ (μ-γαλλοῦλογαλλικόν) ὀξύ.



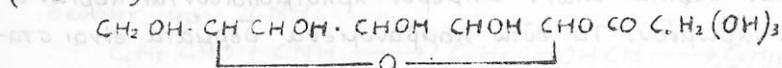
Τοῦτο παρεσκευάσθη συνθετικῶς ὑπὸ τοῦ E. Fischer ὡς ἐξῆς. Ἐν μόριον γαλλικοῦ ὀξέος καρβαθοξυ-

λιούται καὶ μετατρέπεται συγχρόνως εἰς χλωρίδιον διὰ CesP . Τὸ οὕτω τρικαρβαθοξυλιωμένον γαλλικόν ὀξύ ὑδrolύεται ἐκλεκτικῶς εἰς τὴν θέσιν π-. Διὰ περαιτέρω ἀντιδράσεως ἐνός τοιούτου δικαρβαθοξυλιωμένου γαλλικοῦ ὀξέος καὶ ἐνός μορίου χλωριδίου τοῦ τρικαρβαθοξυλιωμένου γαλλικοῦ ὀξέος καὶ ἀκολουθῶς ὑδrolύσεως, σχηματίζεται τὸ διγαλλικόν ὀξύ.





Δι' ἐστεροποιήσεως τῆς γλυκόλης μέ γαλλικόν ὄξύ καί μ-δισαλικόν ὄξύ σχηματίζονται ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὴν οἰκογένειαν τῶν ταννινῶν ἢ εἶναι παραπλήσιαί τούτων. Ἐκ τῶν ὁπλουτέρων παραγῶγων τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος σπουδαιότερον εἶναι ἡ β-γαλλοῦλογλυκόζη:

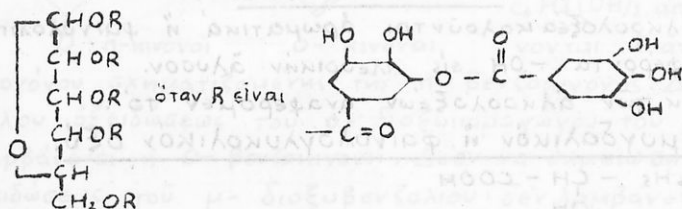


ἡ ὁποία εἶναι αὐτὴ αὕτη ἡ ἀνακαλυφθεῖσα ὑπὸ τοῦ Gibson γλυκογαλλίνη.

Λίαν σημαντικὸν ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ταννίνη, ἡ λαμβανομένη ἐκ τῆς δρυός (γαλλοδεφικόν ὄξύ). Αὕτη ὅταν τὰ εἰς τὸ τέϊον εἰς τὰ ξύλα τῆς δρυός (κηκίδας). Λαμβάνεται ἐκ τῶν κηκίδων δι' ἐκχυλίσσεως δι' ὕδατος. Εἶναι ἄχρους καὶ ἄμορφος μᾶζα. Ἡ σύνταξις τῆς συνάγεται ἐκ τῶν κατωτέρω:

Δι' ὕδρολύσεως παρέχει γλυκόζην καὶ γαλλικόν ὄξύ. Γλυκοζίτης ἐν τούτοις δέν εἶναι καθόσον δέν παρουσιάζει τὰς χαρακτηριστικὰς ιδιότητες τούτων. Κατὰ συνέπειαν προκρίνεται ἀσφαλῶς περὶ ἐστερός. Ἀλλὰ οὔτε πενταεστὴρ τῆς γλυκόζης εἶναι μέ γαλλικόν ὄξύ καθόσον ἐξ ἑνὸς μορίου τῆς ἐν λόγῳ ταννίνης λαμβάνονται ἐν τέλει ἑνὸς μόριον γλυκόζης καὶ δέκα μόρια γαλλικοῦ ὀξέος.

Ἀπέδειξεν ὁ Fischer, ὅτι ἡ ταννίνη εἶναι πενταεστὴρ τῆς γλυκόζης μέ δισαλικόν ὄξύ τοῦ τύπου:



Ἡ κινεζικὴ ταννίνη δὲν διαφέρει τῆς ὡς ἄνω, εἰ μὴ κατὰ τὸ ὅτι εἶναι ἐστὴρ τῆς γλυκόζης μὲ 4 μόρια διγαλ-
λικοῦ ὀξέος καὶ ἓνα μόριον γαλλικοῦ.

Αἱ ταννίνοι χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βυρσοδεφίαν διὰ
να μετατρέπουν, ὡς καὶ ἄνωτέρω ἐλέχθη, τὰς δορὰς εἰς
δέρματα. Πρὸς τοῦτο ἡ δορά διὰ μηχανικῆς κατεργασί-
ας ἀπαλλάσσεται τῆς ἐπιδερμίδος τῶν τριχῶν καὶ τοῦ συν-
δετικοῦ ἱστοῦ καὶ ὑποβάλλεται ἀκολούθως εἰς τὴν ἐπίδρα-
σιν τῶν δεφικῶν ὑλῶν. Σήμερον χρησιμοποιοῦνται κυρίως ἁ-
λατα χρωμίου. Τὰ οὕτω λαμβανόμενα δέρματα εἶναι στα-
θερώτερα.

Ὅπως καὶ προηγουμένως ἀναφέραμεν, αἱ ταννίνοι κα-
τακρημνίζουν τὰς πρωτεΐνας ἐκ τῶν διαλυμάτων των. Δί-
δουν μὲ Fe_2Fe ἰώδιομέλανα ἢ κυανομέλανα χρώματα,
λόγῳ τῶν ὑδροξυλίων τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος, τὰ ὅποια περιέ-
χουν. Ἄλλοτε ἡ μελάνη κατεσκευάζεται ἀπὸ ταννίνην καὶ
ἅλατα Fe^{++} , ἡ ὀξειδῶσις τοῦ Fe^{++} ἐγένετο κατὰ τὴν γρα-
φήν ἐπὶ τοῦ χάρτου, ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, ὅπου ἡ
μελάνη ἐλάμβανε τὸ βαθύ χρῶμα τῆς

Αἱ ταννίνοι χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης εἰς τὴν ἰατρικὴν, καὶ
ὡς προστύμματα εἰς τὴν βαφικὴν.

Μὴ ὑδρολυόμεναι δεφικαὶ ὑλαι.

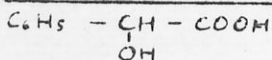
Αἱ σπουδαιότεραι ἀπὸ αὐτὰς εἶναι αἱ κατεκίναι, αἱ ὁ-
ποῖαι περιέχουν κυκλικόν σκελετόν ἀπὸ ἄνθρακος ὁ ὅπο-
ς μόνον διὰ τήξεως μὲ καυστικά ἀλκάλια διασπᾶται πρὸ
μονο προϊόντα.

Β. Ἀλκοολοξέα

Ἀλκοολοξέα καλοῦνται ἀρωματικά ἢ φαινυλολιπαρὰ
ὀξέα φέροντα $-\text{OH}$ εἰς πλευρικὴν ἄλυσον.

Ἐκ τῶν ἀλκοολοξεῶν ἀναφέρονται τὰ :

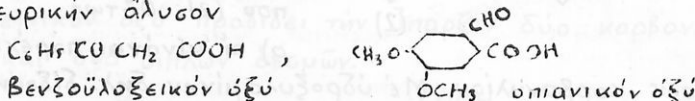
Ἀμυγδαλικόν ἢ φαινυλογλυκολικόν ὀξύ.



Δύναται νά ληφθῇ ἐκ τοῦ γλυκοζίτου τῶν πίκραμυ-
δάλων, τῆς ἀμυγαλίνης, ἐκ τῆς ὁποίας διὰ μερικῆς ὕδρο-
λύσεως λαμβάνεται ἡ βενζαλδεϋδοκυανωδρίνη, $C_6H_5CH(OH)CN$
καί διὰ περαιτέρω ὕδrolύσεως τό ἀμυγαλικόν ὄξύ.

Τό οὕτω λαμβανόμενον ἀμυγαλικόν ὄξύ ἀνήκει εἰς
τὴν β στερεοχημικὴν οἰκογένειαν. Ἡ α μορφή λαμβά-
νεται ἐξ ἄλλου γλυκοζίτου τῆς Σαμπουνιγρίνης. α, β, γ -
μυγδαλικόν ὄξύ παρασκευάζεται συνθετικῶς ἀπὸ βενζαλ-
δεϋδην καί CNH :

$C_6H_5CHO + CNH \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CN \longrightarrow C_6H_5CH(OH)COOH$
Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰ ἀλκοολοξέα ἔχομεν καί τὰ ἀλδεϋ-
δοξέα καί κετονοξέα, φέροντα καρβονυλο-ομάδα εἰς τὴν
πλευρικὴν ἄλυσον



Ταῦτα εἶναι ἄνευ ἰδιαίτερης σημασίας

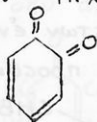
ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ ΑΡΩΜΑ- ΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΩΝ ΚΙΝΟΝΑΙ

ΒΕΝΖΟΚΙΝΟΝΑΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΩΝ

Κινόναι γενικῶς καλοῦνται αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι προ-
έρχονται δι' ἀντικαταστάσεως δύο ὑδρογόνων ἑνός καί τοῦ
αὐτοῦ ἀρωματικοῦ πυρῆνος, εὗρισκομένου εἰς θέσιν O - ἢ
 p -, ὑπὸ δύο ὀξυγόνων π.χ.



καί



p -κινόναι

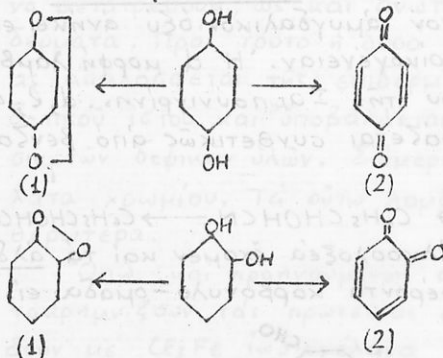
o -κινόναι.

Οὕτω δι' ὀξειδῶσεως
τῆς ὑδροκινόνης
 $C_6H_4(OH)_2$ ἀπομακρύν-
ονται 2 ἄτομα α -

δρογόνου σχηματιζομένης τῆς p -βενζοκινόνης. Διὰ κατα-
λήλου ὀξειδῶσεως τοῦ o -διοξυπαραγώγου τοῦ βενζολίου,
λαμβάνεται ἡ o -βενζοκινόνη. Δέον νά σημειωθῇ ὅτι δι' ὀ-
ξειδῶσεως τοῦ m -διοξυβενζολίου δέν λαμβάνεται ἡ $κ$ -

νώνη.

Δεδομένου ότι αί κινόναι λαμβάνονται ἐκ τῶν διοξυ-
παραγώγων δι' ἀφαιρέσεως δύο ἀτόμων Η, εἶναι δυνατόν νά
φαντασθῶμεν δι' αὐτάς δύο συντακτικούς τύπους, προκειμέ-
νου νά διατηρηθῇ τό διδθενές τοῦ ὀξυγόνου.

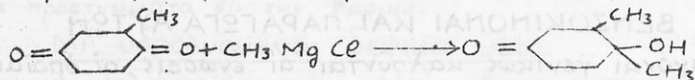


Διά τοῦ τύπου (1) αἱ κι-
νόναι παρίστανται ὡς ὑ-
περοξειδία, ἐνῶ διά τοῦ
τύπου (2) ὡς ἀκορέστοι
ἐνώσεις. Ἡ χημική ὁμῶς
ἐν γένει συμπεριφορά τῶν
κινόνων συνηγορεῖ ὑπέρ
τῆς παραδοχῆς τοῦ τύ-
που (2). Οὕτω:

α) αἱ κινόναι παρέχουν

ἀντιδράσεις καρβονυλίου. Μὲ ὕδροξυλαμίνην δηλ. δίδουν υε-
νοζίμην καί εἴτα διοζίμην κ.λ.π.

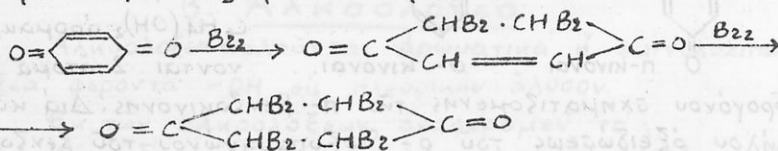
β) Μὲ ὀργανομαγνησιακάς ἐνώσεις ἀντιδρῶν ὅπως αἱ κε-
τόναι, παρέχουσαι τριτοταγεῖς ἀλκοόλας τὰς κινόλας. Ἡ ἀ-
πόδοσις εἶναι μικρά προκειμένου περὶ π- βενζοκινόνης, με-
γάλη ὁμῶς προκειμένου περὶ μεθυλο κινόνης



γ) Ἀνάγονται εὐκόλως πρὸς διοξυβενζόλια, πρᾶγμα τό ὅ-
ποιον συμφωνεῖ μὲ τὴν δικετονικήν παράστασιν.

Ἐκτός τῶν ὡς ἄνω καρβονυλικῶν ἀντιδράσεων παρέ-
χουν καί ἀντιδράσεις ἀκορέστων ἐνώσεων.

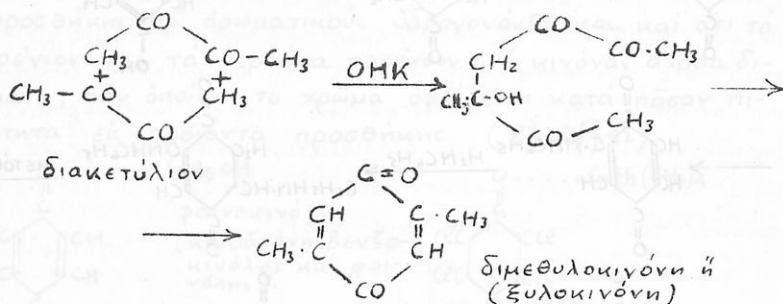
δ) Παρέχουν μὲ Βr₂ προϊόντα προσθήκης



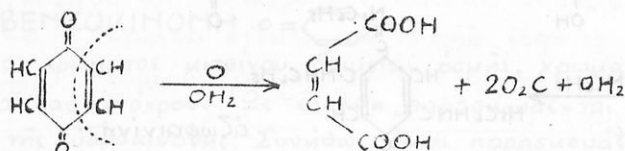
Ἐπίσης προϊόντα προσθήκης παρέχουν μὲ ἀμίνες καί ἀ-

νιλίνην.

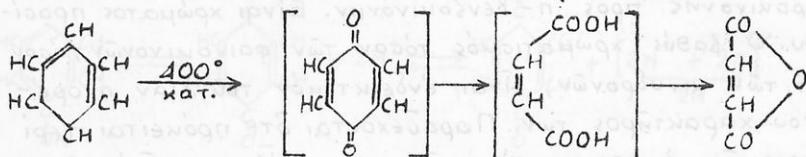
Υπέρ της κετονικής συντάξεως συνηγορούν καί ὠρισμέναι συνθέσεις κετονῶν. Οὕτω π.χ. ἐκ τοῦ διακετυλίου λαμβάνεται τελικῶς διμεθυλοκινόνη.



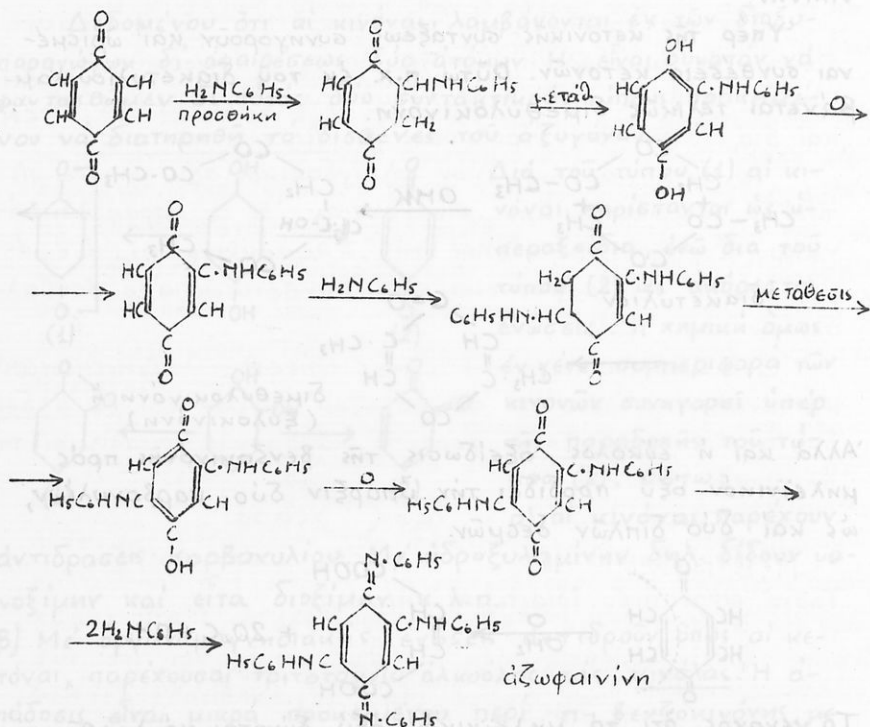
Ἀλλά καί ἡ εὐκόλος ὀξειδῶσις τῆς βενζοκινόνης πρὸς μηλεϊνικόν ὀξύ προδίδει τὴν ὑπαρξίν δύο καρβονυλίων, ὡς καί δύο διπλῶν δεσμῶν.



Τὸ γεγονός ὅτι τὸ μηλεϊνικόν ὀξύ δύναται νὰ ληφθῇ καί δι' ὀξειδῶσεως τοῦ βενζολίου διὰ θερμάνσεως εἰς 400° παρουσία καταλυτῶν, ἄγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι, κατὰ τὴν τοιαύτην ὀξειδῶσιν, σχηματίζεται ἐνδιαμέσως κινόνη, ἡ ὁποία ὁμῶς δέν δύναται ν' ἀπομονωθῇ ἔνεκα τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας, ἔνεκα τῆς ὁποίας ἄλλως τε δέν λαμβάνεται οὔτε μηλεϊνικόν ὀξύ ἀλλὰ ὁ ἀνυδρίτης αὐτοῦ.

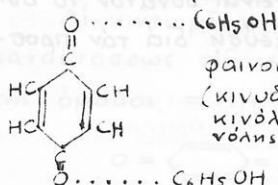


Χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις τῆς συντάξεως τῶν κινονῶν εἶναι ἡ κατωτέρω μέ $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$, κατὰ τὴν ὁποίαν τελικῶς λαμβάνεται ἄζωφαινίνη.

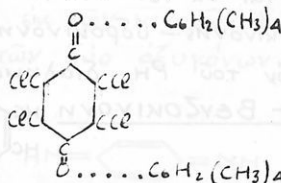


Ἡ ἀζωφαινίνη εἶναι χρῶμα, ὅχι ὅμως κατάλληλον διὰ τὴν βιομηχανίαν. Ἐπίσης αἱ κινόναι δίδουν προϊόντα προσθήκης μέ δύο μόρια μονοθενῶν φαινολῶν, τὰς φαινοκινόνας $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ὡς καί μέ ἓνα μόριον διθενῶν φαινολῶν παρέχουσαι τὰς κινυδρόνας $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Ἡ κινυδρόνη σχηματίζεται ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῆς ὑδροκινόνης πρὸς π-βενζοκινόνην. Εἶναι χρώματος πρασί-νου. Ὁ βαθὺς χρωματισμός τόσον τῶν φαινοκινονῶν, ὅσον καί τῶν κινυδρονῶν, εἶναι ἐνδεικτικὸν τοῦ λίαν ἀκορε-στοῦ χαρακτῆρος τῶν. Παραυέχονται ὅτι πρόκειται περὶ μοριακῶν ἐνώσεων, αἱ ὅπουαι σχηματίζονται διὰ τῶν πα-ρατομικοτήτων (δευτέρουσων μονάδων συγγενείας) τῆς καρβονυλικῆς ὁμάδος τῆς κινόνης ἀφ' ἑνός, καί τῶν τοῦ πυρήνος τῆς ἐτέρας ἀρωματικῆς ἐνώσεως ἀφ' ἑτέρου. Ὑπέρ

τῆς ἀπόψεως ταύτης συνηγορεῖ καί τὸ γεγονός ὅτι αἱ κινόναι σχηματίζουν σειράν ἀρωματικῶν ἐνώσεων μὲ ἀρωματικὰς ἀμίναις, ἀκόμη ὅτι ἡ τετραχλωροκινόνη σχηματίζει προϊόντα προσθήκης μὲ ἀρωματικούς υδρογονάνθρακες καὶ ὅτι τὸ ἰσοπρένιον καὶ τὰ τερπένια παρέχουν μὲ κινόνας ἄχρσα διαλύματα, τῶν ὁποίων τὸ χρῶμα ὀφείλεται κατὰ πᾶσαν πιθανότητα εἰς προϊόντα προσθήκης (Pfeiffer).



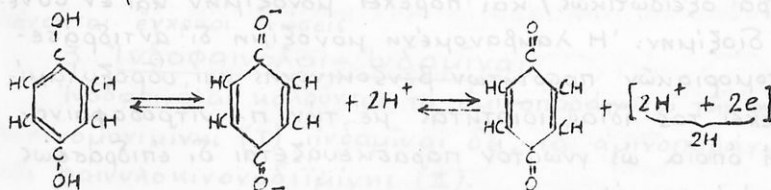
φαινοκινόνη
(κινυδρόνη βενζο-
κινόλης καὶ φαι-
νόλης).



πρόϊόν προσθήκης, τετρα-
χλωραβενζοκινόνης καὶ διου-
ρολίου (αιματέρουρον).

Π-BENZOKΙΝΟΝΗ $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$

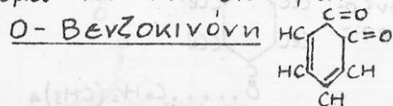
Εἶναι χρώματος κιτρίνου, δριμύτης ὁσμῆς, χρωματίζει ὅε τὸ δερμα καστανόχρουν. Ὡς ἐλέχθη, παρασκευάζεται δι' ὀξειδῶσεως τῆς υδροκινόνης. Συνήθως ὁμως παρασκευάζεται ἐκ τῆς ἀνιλίνης δι' ὀξειδῶσεως μὲ διχρωμικόν κάλιον καὶ θεικόν ὀξύ. Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν σχηματίζονται ἐνδιάμεσα προϊόντα, τὸ μέλαν τῆς ἀνιλίνης κ.λ.π. (βλ. περαιτέρω). Ἡ ἀντίδρασις τῆς ὀξειδῶσεως τῆς υδροκινόνης πρὸς π-βενζοκινόνην εἶναι ἀμφίδρομος, παραδέχονται δέ ὅτι λαμβάνει χώραν ὡς κατωτέρω:



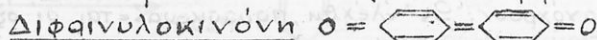
Δηλ. ἐνδιαμέσως σχηματίζεται κινόνη φορτισμένη μὲ δύο ἀρνητικά φορτία, τὰ ὁποῖα περαιτέρω ἀποβάλλει ($2e^-$) καὶ οὕτω λαμβάνεται ἡ οὐδέτερα κινόνη. Εἰς ἓνα διάλυμα υδροκινόνης ὑπάρχουν καὶ αἱ τρεῖς ὡς ἄνω μορφαί εἰς κατα-

σταθιν ισορροπίας.

Ἡ σχετικὴ ποσότης κινόνης καὶ ὕδροκινόνης εἰς ἓνα διάλυμα ἐλέγχεται ἡλεκτροχημικῶς ἐκ τῆς ἡλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως, ἡ ὁποία ἐμφανίζεται δι' ἐμβαπτίσεως σύρματος λευκοκρύσου, καθ' ὅσον ἡ ἡλεκτρεγερτικὴ αὐτὴ δύναμις εἶναι συνάρτησις τῶν ποσοτήτων κινόνης καὶ ὕδροκινόνης. Δεδομένου ἐπὶ πλέον ὅτι αἱ ποσότητες τῆς κινόνης καὶ ὕδροκινόνης ἐξορτῶνται ἐκ τοῦ ΡΗ τοῦ διαλύματος, εἶναι δυνατόν τό σύστημα κινόνης - ὕδροκινόνης νὰ χρησιμεύσῃ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ΡΗ διαλύματος τινος.



Σχηματίζεται δι' ὀξειδώσεως τῆς πυροκατεχίνης, εἰς καθαρῶς αἰθερικόν διάλυμα, διὰ ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου. Εἶναι χρώματος ἐρυθροῦ, ἄσμος καὶ ἀρκετὰ ἀσταθής. Ἡ ο - βενζοκινόνη δέν παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον.

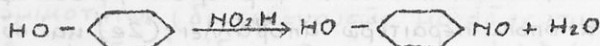


Εἶναι κινόνη τῆς σειρᾶς τοῦ διφαινυλίου. Παρασκευάζεται δι' ὀξειδώσεως τοῦ π, π' - διοξυδιφαινυλίου

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΒΕΝΖΟΚΙΝΟΝΩΝ

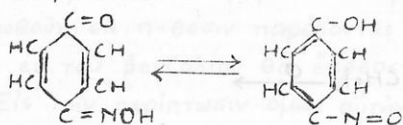
1. ΚΙΝΟΞΙΜΑΙ.

Ἡ π - βενζοκινόνη ἀντιδρᾷ μέ ὕδροξυλαμίνην (ἄλατα αὐτῆς μέ ἀνόργανα ὀξέα, καθόσον εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον δρᾷ ὀξειδωτικῶς) καὶ παρέχει μονοξίμιν καὶ ἐν συνεχείᾳ διοξίμιν. Ἡ λαμβανομένη μονοξίμη δι' ἀντιδράσεως ἰσομοριακῶν ποσοτήτων βενζοκινόνης καὶ ὕδροξυλαμίνης, ἔχει τὰς ἰδίας ιδιότητες μέ τὴν π - νιτροδοφαινόλην, ἡ ὁποία ὡς γνωστὸν παρασκευάζεται δι' ἐπίδράσεως NO_2H ἐπὶ φαινόλης.

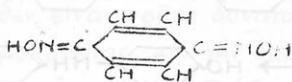


Πρέπει λοιπὸν νὰ παραδεχῶμεν ὅτι ἡ μονοξίμη εἶναι

δεσμότητος· δηλαδή συμπεριφέρεται ως οξίμη και ως η-νι-τροδοφαινόλη.



Με περίσσειαν υδραξυλαμίνης λαμβάνεται η διοξίμη.



2. Κινονιμίνας.

Αί κινονιμίνας προέρχονται εκ των κινονών δι' αντί-καταστάσεως του ενός ή και των δύο οξυγόνων υπό της ομάδος =NH.



κινονομονιμίνα



κινονοδιϊμίνα

Η κινονομονιμίνα λαμβάνεται δι' οξειδώσεως της η-αμινοφαινόλης

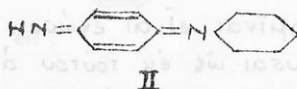
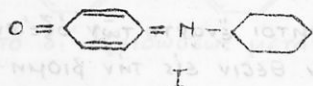


Καί αι δύο είναι σώματα άχρωα και άσταθῆ.

Διά θερμάνσεως με άραιόν SO₄H₂ υδρολύονται προς κινόνην και άμμωνίαν. Ανάγονται εύκόλως, όπως αι κινό-ναι, ή μὲν κινονομονιμίνα προς η-αμινοφαινόλην, ή δέ κινονοδιϊμίνα προς η-φαινυλοδιαμίνην. Χαρακτηριστικόν των κινονιμινών είναι, δι' αντικαταστάσεως του υδρο-γόνου των ομάδων =NH υπό άρυλίου ή αλκυλίου, λαμ-βάνονται έγχρωσι ένώσεις

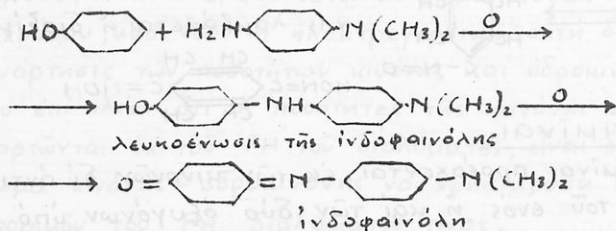
3. Ίνδοφαινόλαι - Ίνδαμίνας.

Ίνδοφαινόλαι καλούνται τὰ άμινοπαράγωγα της φαινυ-λοκινονομονιμίνης (I), ίνδαμίνας δέ, τὰ άμινοπαράγωγα της φαινυλοκινονοδιϊμίνης (II).

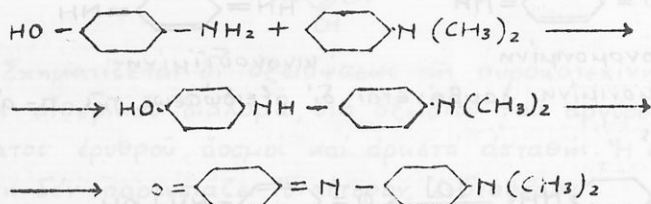


Αί άμινοφαινόλαι παρασκευάζονται δι' οξειδώσεως:

α) μίγματος ισομοριακῶν ποσοτήτων μιᾶς φαινόλης καὶ μιᾶς π-διαμίνης (ἡ ὁποία περιέχει τουλάχιστον μιᾶν πρωτοταγῆ ἀμινομάδα).

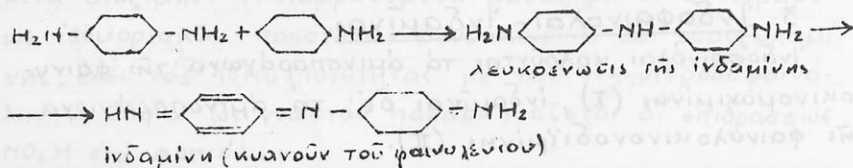


β) μίγματος μιᾶς π-ἀμινοφαινόλης καὶ μιᾶς ἀμίνης



Αἱ ἰνδοφαινόλαι εἶναι λίαν εὐαίσθητοι ἔναντι τῶν ὀξέων, διασπώμεναι ὑπὸ αὐτῶν πρὸς κινόνιν καὶ ἀμίνιν. Ἐνεκα τούτου δὲν εὐρίσκουν εὐρείαν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων.

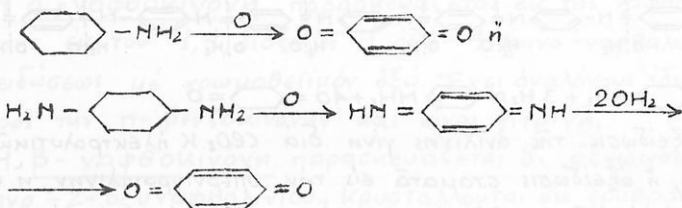
Αἱ ἰνδαμίναι παρασκευάζονται διὰ μεθόδων ἀναλόγων πρὸς τὰς ἰνδοφαινόλας. Π.χ. δι' ὀξειδῶσεως μιᾶς π-διαμίνης (ἡ ὁποία φέρει μιᾶν τουλάχιστον ἐλευθέραν ἀμινομάδα) καὶ μιᾶς ἀρωματικῆς μονοαμίνης.



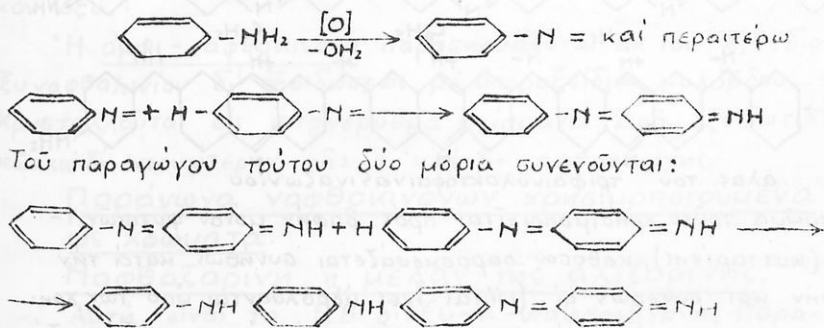
Αἱ ἰνδαμίναι εἶναι ἐνώσεις εὐαίσθητοι ἔναντι τῶν ὀξέων, μὴ ἔχουσαι ὡς ἐκ τούτου ἀξιόλογον θέσιν εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων.

ΟΞΕΙΔΩΣΙΣ ΤΗΣ ΑΝΙΛΙΝΗΣ ΠΡΟΣ ΜΕΛΑΝ ΤΗΣ ΑΝΙΛΙΝΗΣ

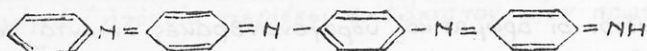
Ὡς γνωστόν οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες δύνανται νὰ ὀξειδωθῶσιν εἰς π-θέσιν παρέχοντες τὰς ἀντιστοιχοῦς κινόνας. Οὕτω ἐκ τοῦ βενζολίου θὰ ἔπρεπε νὰ λαμβάνεται βενζοκινόνη. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως αὐτὴν δὲν εἶναι τοῦτο δυνατόν ἕνεκα τῆς ἀπαιτουμένης ὑψηλῆς θερμοκρασίας, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ὀξείδωσις προχωρεῖ μέχρι σχηματισμοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος. Ἐὰν ὅμως εἰς τὸν βενζολικόν δακτύλιον ὑπάρχει $-NH_2$ ἢ OH ἢ καὶ ἀμφότερα, ἡ ὀξείδωσις ἐπιτυχάνεται δι' ἡπίων ὀξειδωτικῶν μέσων καὶ εἰς θερμοκρασίαν, εἰς τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατὴ ἡ ἀπομόνωσις τῆς κινόνης:



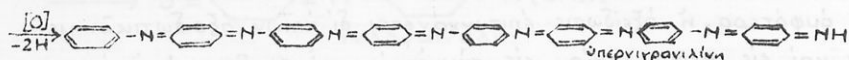
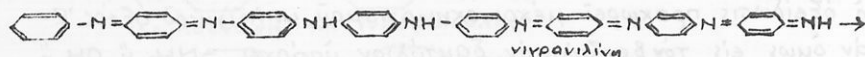
Κατὰ τὴν ἀνωτέρω ὀξείδωσιν τῆς ἀνιλίνης, ἡ ὁποία γίνεται διὰ $\text{CrO}_4 \text{K}_2$ καὶ $\text{SO}_4 \text{H}_2$ παραδέχονται ὅτι σχηματίζεται σειρά ἐνδι-αμέσων προϊόντων. Κατ' ἀρχὰς σχηματίζονται ἀσταθεῖς ρίζαι αἱ ὁποῖαι ἀνὰ δύο συνεχοῦνται.



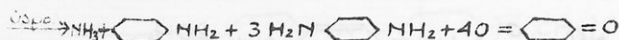
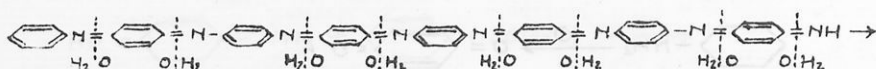
Τοῦτο δι' ὀξειδώσεως μετατρέπεται εἰς:



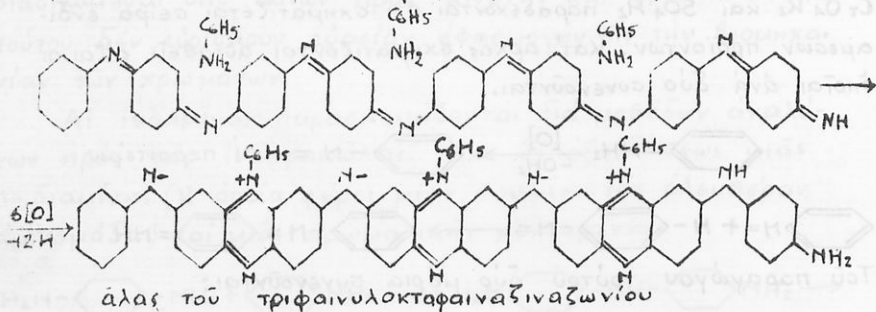
Περαιτέρω δύο μόρια τούτου παρέχουν την νιγρανιλίνη (Nigraniline), ή οποία δι' οξειδώσεως μετατρέπεται εἰς ὑπερνιγρανιλίνη.



Ἡ ἔνωση αὐτὴ ὑδρολύεται εὐκόλως ὡς κατωτέρω:



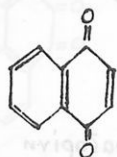
Εάν η οξείδωσις τῆς ἀνιλίνης γίνῃ διὰ CeO_2 κ' ἠλεκτρολυτικῶς ἐν θερμῇ, ἡ ἀξείδωσις σταματᾷ εἰς τὴν ὑπεριγρανιλίνην, ἡ ὁποία (ἀντὶ γὰρ ὑδρολυθῇ) προσλαμβάνει τρία μόρια ἀνιλίνης καὶ σχηματίζεται τοιουτοτρόπως χρῶμα μέλαν σταθερόν.



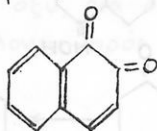
Τὸ χρώμα τοῦτο χρῆσιμοποιεῖται πρὸς βαφὴν μόνον φυτικῶν ἰ-
γῶν (κυτταρίνης), καθόσον παρασκευάζεται συνήθως κατὰ τὴν
βαφὴν καὶ συνεπῶς αἱ ῥιζομαί ἵναι ὑδρολύονται ὑπὸ τῶν χρῆ-
σιμοποιουμένων, διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χρώματος, ὀξέων. Τό
μέλον τῆς ἀνιλίνης δι' ἰσχυρᾶς ὀξειδώσεως διασπᾶται πρὸς κι-
νόνην. Εἶναι χρώμα σταθερόν καθόσον φέρει κινοειδεῖς ὁμά-
δας ἐν συνδυασμῷ μέ βενζολικοῦς πυρῆνας.

ΝΑΦΘΟΚΙΝΟΝΑΙ - ΦΑΙΝΑΝΘΡΕΠΟΚΙΝΟΝΑΙ

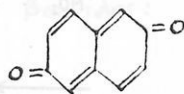
Ἐκ τῆς ναφθαλίνης προέρχονται τρεῖς κινόναι:



α-(η) ναφθοκινόνι
ἢ 1,4 ναφθοκινόνι



β-(ο) ναφθοκινόνι
ἢ 1,2 ναφθοκινόνι



ἀμφι-ναφθοκινόνι
ἢ 2,6 ναφθοκινόνι

Παρασκευάζονται κατὰ μεθόδους ἀναλόγους πρὸς τὰς βενζοκινόνας.

Ἡ α-ναφθοκινόνι παρασκευάζεται ἐκ τῆς ναφθαλίνης ὡς ἐπίσης ἐκ τοῦ 1,4, διοξυ ἢ 1 ὀξύ - 4 ἀμινο-ναφθαλινίου δι' ὀξειδώσεως μέ χρωμοθειϊκόν ὀξύ. Ἔχει ἀναλόγους ιδιότητες πρὸς τὴν π-βενζοκινόνην καὶ εἶναι κιτρίνη.

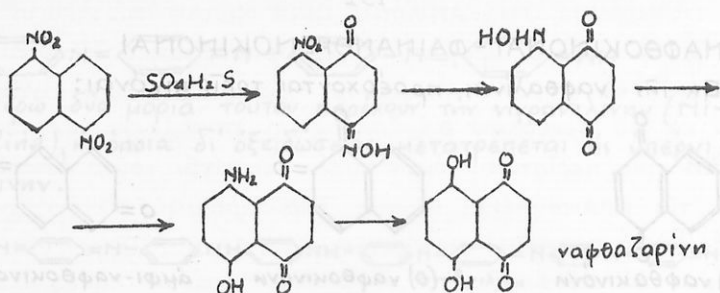
Ἡ β-ναφθοκινόνι παρασκευάζεται δι' ὀξειδώσεως τοῦ 1-ἀμινο-2-ὀξυναφθαλινίου, κρυσταλλοῦται ἐκ ἐρυθρὰς βελόνας. Ἡ ὀξειδωτικὴ τῆς ἱκανότης εἶναι μικροτέρα ἀπ' ὅτι ἢ τῶν βενζοκινονῶν. Παράγωγά τῆς χρησιμοποιοῦνται διὰ συνθέσεις χρωμάτων. Τοιαῦτα παράγωγά τῆς εἶναι π.χ. ἡ 4-σουλφόνι αὐτῆς καὶ τὸ β-ναφθοκινονο-2,6-δισουλφονικόν ὀξύ.

Ἡ ἀμφι-ναφθοκινόνι παρασκευάζεται ἐκ τοῦ 2,6, διοξυναφθαλινίου δι' ὀξειδώσεως μέ ὑπεροξειδίου μολύβδου. Κρυσταλλοῦται εἰς κιτρινέρυθρα πρίσματα. Δρᾷ ὀξειδωτικῶς καὶ δὴ ἐντονώτερον τῆς α- καὶ β-ναφθοκινόνης.

Παράγωγα ναφθοκινονῶν χρησιμοποιούμενα ὡς χρώματα.

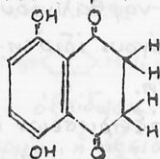
Ναφθαζαρίνη ἢ μέλαν τῆς ἀλιζαρίνης.

Αὐτὴ εἶναι τὸ 5,8 διοξυ-α-ναφθοκινόνι. Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ 1,5 καὶ 1,8 δινιτροναφθαλινίου διὰ θερμένσεως μέ ἀτμίζον SO_4H_2 καὶ θεῖον:



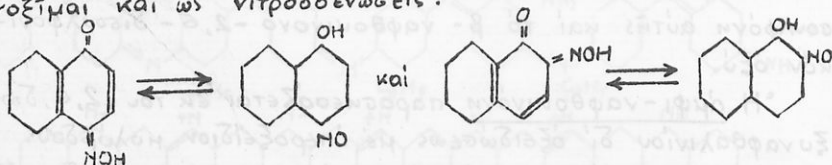
Είναι χρώμα μέλαν σταθερόν, φέρον ἑκτός τῆς χρωματοφόρου κινοειδοῦς ὁμάδος καί αὐξόχρωμον ταιαύτην τό $-OH$.

Δι' ἀναγωγῆς τῆς ναφθαζαρίνης μέ Cl_2Zn λαμβάνεται κίτρινον χρώμα ἢ ὑδροναφθαζαρίνη τοῦ τύπου



Πράσινον ναφθόλης.

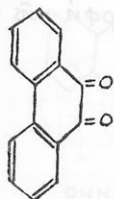
Τόσον ἡ α- ὡς καί ἡ β- ναφθοκινόνη παρέχει μονοξίμας αἱ ὁποῖαι δρῶν ὑπὸ δύο ταυτομερεῖς μορφάς, ὡς μονοξίμα καί ὡς νιτροδοενώσεις :



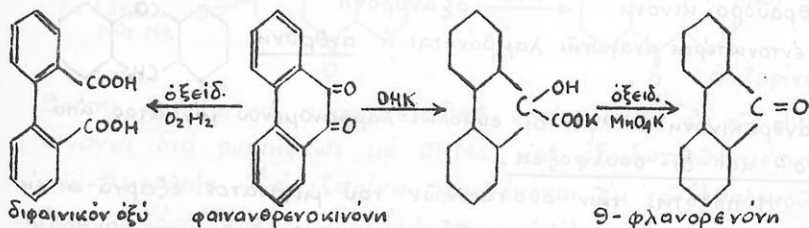
Ἡ μονοξίμη τῆς β- ναφθοκινόνης σχηματίζει μέ ἐνώσεις σιδήρου βαθέως πράσινον κεχρωσμένον σύμπλοκον ἄλας. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἐκ τούτου ὡς πράσινον βασικόν χρώμα μέ πρόστυμμα ἐνώσεις σιδήρου.

ΦΑΙΝΑΝΘΡΕΠΟΚΙΝΟΝΗ

Ἡ σπουδαιότερα κινόνη τῆς σειρᾶς τοῦ φαινανθρενίου εἶναι ἡ λαμβανομένη ἐκ τοῦ φαινανθρενίου δι' ὀξειδῶσεως μέ πρῶτον ὅξυ :



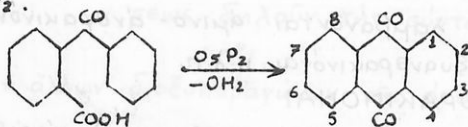
Ἡ φαινανθρενοκινόνη δι' ὀξειδῶσεως παρέχει διφαινικὸν ὀξύ, διὰ δέ ΟΗΚ ὑφίσταται μετὰ-θεσιν ἀνάλογον πρὸς τὴν τῆς βενζίνης:



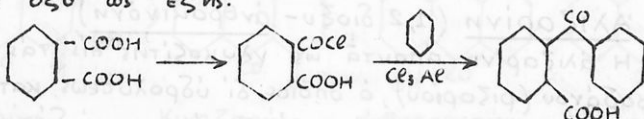
ΑΝΘΡΑΚΙΝΟΝΑΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΩΝ

Ἀνθρακινόνη

Εἶναι προϊόν μερίστης βιομηχανικῆς σημασίας. Παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον δι' ὀξειδῶσεως τοῦ ἀνθρακενίου με' HNO_3 . Ἡ ὀξειδῶσις αὕτῃ εἶναι τόσον εὐκολος, ὥστε γίνεται πρὶν ἢ νιτρωθῇ τὸ ἀνθρακένιον. Σήμερον διὰ τὴν βιομηχανικὴν τῆς παρασκευῆς ὡς πρώτη ὕλη χρησιμεύει ἐπίσης τὸ ἀνθρακένιον, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον χρησιμοποιεῖται διχρωμικὸν κάλιον. Ἡ σύνταξις τῆς ἀνθρακινόνης συνάγεται ἐκ τῆς συνθετικῆς τῆς παρασκευῆς ἀπὸ ο-βενζοῦλοβενζοϊκὸν ὀξύ διὰ OsP_2 .

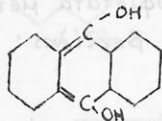


Τὸ ὡς ἄνω ο-βενζοῦλοβενζοϊκὸν ὀξύ λαμβάνεται ἀπὸ τὸ φθαλικὸν ὀξύ ὡς ἑξῆς.

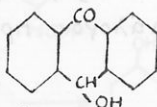


Ἡ ἀνθρακινόνη σχηματίζει κιτρίνους κρυστάλλους. Δέν εἶναι πολὺ εὐαίσθητος ἐναντι τῶν ἀναγωγικῶν σωμάτων. Τὸ πρῶτον

πρὸς ἀναγωγῇ τῆς ἀνθρακινόνης διὰ ράβδου Zn καὶ ἀλκάλειος εἶναι ἡ ἀνθραῦδρο-κινόνη ταυτομερὲς μορφή τῆς ὁποίας εἶναι ἡ ὀξανθρόνη

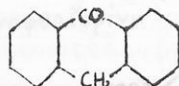


ἀνθραῦδρο-κινόνη



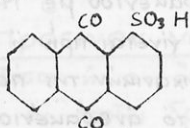
ὀξανθρόνη

Δι' ἐντονωτέρας ἀναγωγῆς λαμβάνεται ἡ ἀνθρόνη

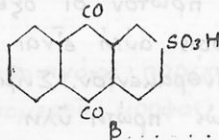


Ἡ ἀνθρακινόνη σουλφούται εὐκόλως λαμβανομένου μίγματος ἀπὸ μονο- καὶ δι- σουλφοξεία.

Ἡ ποσότης τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συνθηκῶν σουλφώσεως. Εἶναι γνωστὰ δύο μονο-ἀνθρακινονο-σουλφοξεία, ὡς ἄλλως τε προβλέπεται καὶ ὑπὸ τῆς θεωρίας, τὸ α, καὶ β. Ἐάν ἡ σουλφώσις γίνῃ παρουσία Hg λαμβάνεται τὸ α-μονοσουλφοξύ ἀπουσία δὲ Hg λαμβάνεται τὸ β.



α-μονο-ἀνθρακίνο-σουλφοξύ



β

Ἡ σουλφομάς τῶν ὡς ἄνω ὀξέων, ὡς καὶ τὸ γειτονικόν πρὸς αὐτὴν H (ἰδιαιτέρως τὸ εἰς θέσιν α-ὕδρογόνον τῶν β-σουλφοξέων) εἶναι λίαν εὐκίνητα. Οὕτω διὰ θερμάνσεως σουλφοξέων με ἀμμωνίαν λαμβάνονται ἀμινο-ἀνθρακινόναι, με (OH)₂Ca λαμβάνονται ὀξανθρακινόναι κ.λ.π.

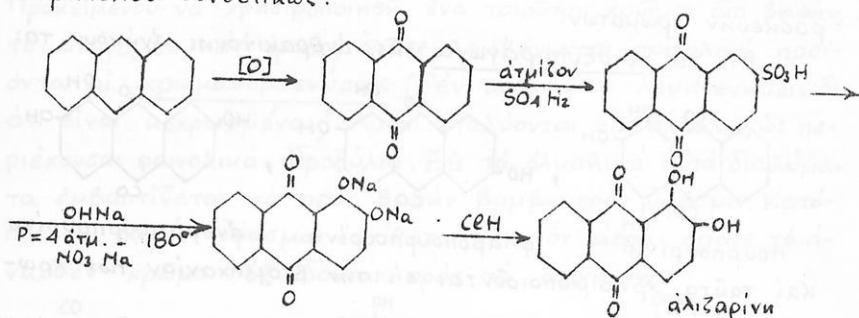
ΟΞΑΝΘΡΑΚΙΝΟΝΑΙ

Ἐξ ὅλων τῶν ὀξανθρακινόνων μεγαλυτέρας σημασίας εἶναι ἡ:

Ἀλίζαρίνη (1,2 διοξυ-ἀνθρακινόνη)

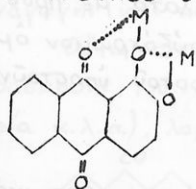
Ἡ ἀλίζαρίνη ἀπαντᾷ ὡς γλυκοζίτης εἰς τὰς ρίζας τοῦ ἐρυθροδάνου (ριζαρίου), ὁ ὁποῖος δι' ὑδρολύσεως κατὰ τὴν θέρμανσιν μετ' ὀξέων παρέχει ἀλίζαρίνην καὶ δύο μόρια γλυκόζης. Ἡ ἀλίζαρίνη βιομηχανικῶς παρασκευάζεται ἐκ τοῦ

άνθρακινίου συνθετικῶς:



Επίσης δύναται νά παρασκευασθῇ κατ' εὐθείαν ἐκ τῆς άνθρακινόνης διὰ συντίξεως μέ OHNa καί ὀξειδωτικῶν μέσων (εἰς τὴν Ἀμερικὴν ἡ αλίζαρίνι λαμβάνεται ἐκ τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος καθόσον τοῦτο μετατρέπεται εὐκόλως εἰς άνθρακινόνην)

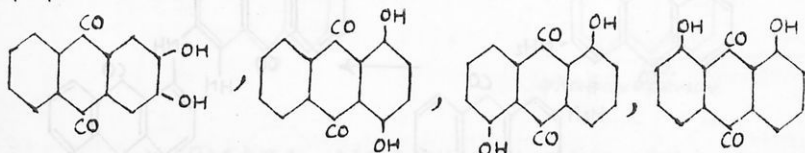
Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν χρώματος καστανοκιτρίνου. Εἶναι χρῶμα διὰ προστύψεως. Ἀναλόγως τοῦ χρησιμοποιουμένου προστύμματος (ἄλας ἀργιλίου, χρωμίου, σιδήρου κ.λ.π) τό χρῶμα τῆς αλίζαρίνης ποικίλλει. Ἡ αλίζαρίνι μετά τῶν προστυμμάτων σχηματίζει ἐσωτερικά ἅλατα, τά ὁποῖα κατὰ τόν Weizenbecker δύναται νά παρασταθοῦν:



Ἡ σύνταξις τῆς αλίζαρίνης συνάγεται ἐκ τῶν ιδιοτήτων τῆς ἀφ' ενός καί τῆς συνθετικῆς τῆς παρασκευῆς ἀφ' ἑτέρου. Ἐπίσης ἀντιδράσεις τινες ἀποικοδομήσεως δηλοῦν τὴν σύνταξιν τῆς αλίζαρίνης.

Ζαρίνης.

Ἐκ τῶν ἄλλων διοξυπαραγῶγων τῆς άνθρακινόνης ἀναφέρονται:



ΰσταζαρίνι

κίναζαρίνι

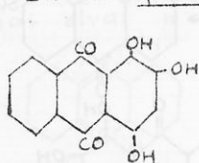
άνθραρουφίνι

χρυσάζινι

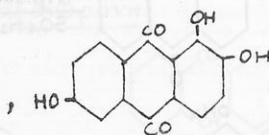
Χρησιμοποιοῦνται ὡς πρῶται ὕλαι διὰ τὴν συνθετικὴν πα-

παρασκευάζονται χρωμάτων.

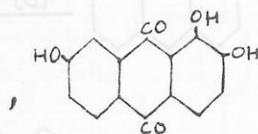
Εἰς τὰ τριοξυπαραγωγά τῆς ἀνθρακινόνης ἀνήκουν τὰ:



πορφυρίνη



φλαβοπορφυρίνη



ἀνθραπορφυρίνη

Καί ταῦτα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων.

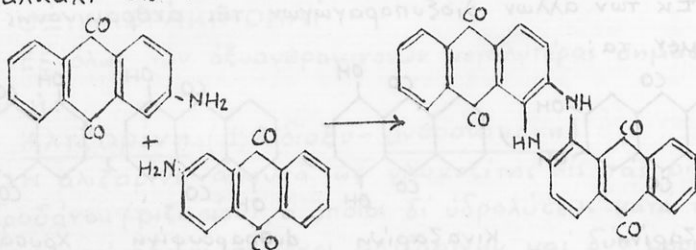
Ἐκτός τούτων εἶναι γνωστά καί πλείστα πολυοξυπαραγωγά τῆς ἀνθρακινόνης, πολύτιμοι πρῶτοι ὕλοι διὰ τὴν βαφικὴν.

ΧΡΩΜΑΤΑ ΙΝΔΑΝΘΡΕΝΙΟΥ

Τὰ χρώματα τοῦ ἰνδανθρενίου εἶναι πολὺ σταθερά, τὰ σταθερώτερα ἀπὸ τὰ γνωστά χρώματα. Εἶναι συμπυκνωμένα παραγωγά τῆς ἀνθρακινόνης. Χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν βαφὴν μόνον φυτικῶν ἰνῶν, καθόσον τὰ ἰσχυρῶς ἀλκαλικά διαλύματα εἰς τὰ ὅποια βάφουν, ἀλλοιοῦν (ὕδρολύουν) τὰς ζωϊκὰς ἰνὰς. Δὲν σχηματίζουν ἐσωτερικά ἅλατα μέ προστίμματα (λάκκας), καθόσον δὲν περιέχουν αὐξόχρωμον ὁμάδα. Ἄρα αὐτὰ καθ' ἑαυτὰ δὲν βάφουν προτοῦ ὑποστοῦν ὠρισμένην κατεργασίαν.

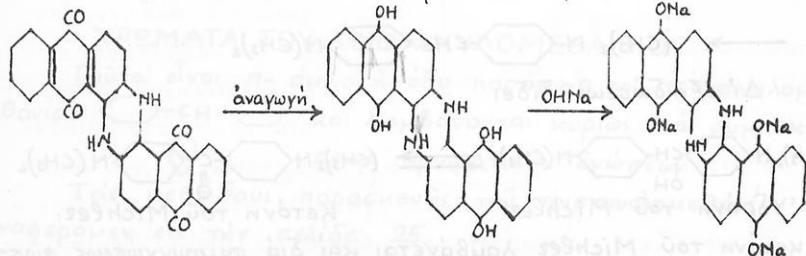
Κυανοὺν τοῦ ἰνδανθρενίου.

Παρασκευάζεται διὰ συντήξεως β-ἀμινοανθρακινόνης μέ ἀλκαλι εἰς τοὺς 250°.



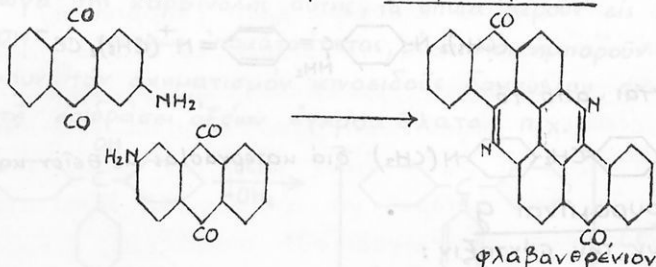
κυανοὺν τοῦ ἰνδανθρενίου

Προκειμένου νά χρησιμοποιηθῇ ἓνα τοιοῦτον χρῶμα διὰ βαφῆν, τό ἀνάγομεν κατ' ἀρχάς, ὅποτε λαμβάνωνται φαινολικά προϊ-
όντα αἱ χρωμοϋδροενώσεις (δέν καλοῦνται λευκοενώσεις δι-
ότι εἶναι κεχρωσμένοι). Αὐταί διαλύονται εἰς ἀλκάλια, ὡς πε-
ριέχουσαι φαινολικά ὑδροξύλια. Εἰς τὰ ἀλκαλικά αὐτά διαλύμα-
τα ἐμβαπτίζεται τό πρὸς βαφῆν βαμβακερόν ὕφασμα. Κατό-
πιν τό βαφέν ὕφασμα ἐκτίθεται εἰς τόν ἀέρα, ὅποτε τό ἀ-
ναχθέν χρῶμα ὀξειδοῦται πρὸς τό ἀρχικόν.



Ἐκτός τούτου ὑπάρχουν σειραὶ ὅλων χρωμάτων, προερχόμε-
νων διὰ συμπυκνώσεως ἀνθρακινόνης καὶ γενικῶς περιεχόντων συμπυκνω-
μένους βενζολικούς δακτυλίους· ταῦτα βάφουν κατόπιν ἀ-
ναγωγῆς καὶ καλοῦνται ὡς ἐκ τούτου χρώματα ἀναγωγῆς.

Οὕτω π.χ. ἐὰν μεταβληθοῦν οἱ ὅροι τῆς προηγουμένης πα-
ρασκευῆς τοῦ κυανοῦ τοῦ ἰνδαθρενίου (ὑψηλότερα θερμοκρα-
σία κ.λ.π.), λαμβάνεται κυρίως φλαβανθρένιον

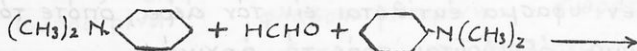


ΧΡΩΜΑΤΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

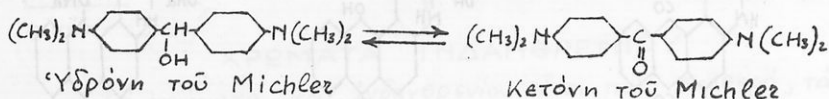
Τό διφαινυλομεθάνιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ εἶναι ἄχρουν στε-
ρεόν (σ.τ. 27°). Τὰς μεθόδους παρασκευῆς του ἀναφέραμεν

προηγούμενως (σελ. 24)

Τὰ χρώματα τὰ ὅποια ἀνήκουν εἰς τὴν σειράν τοῦ διφαι-
νυλομεθανίου ὀνομάζονται ἀουραμίνας καὶ ἔχουν ὡς μι-
τρικὴν ἔνωσησιν τὸ $(\text{CH}_3)_2 \text{N}$ -- CH_2 -- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (π, π', τετρα-
μεθυλοδιαμινοδιφαινυλομεθάνιον). Τοῦτο λαμβάνεται διὰ συμ-
πυκνώσεως $\text{H}\cdot\text{CHO}$ μέ διμεθυλανιλίνην



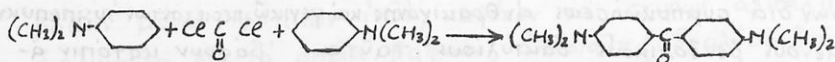
Δι' ὁξειδώσεως δίδει



Ἵδρόνι τοῦ Michler

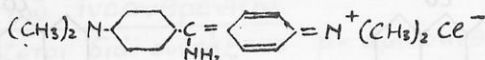
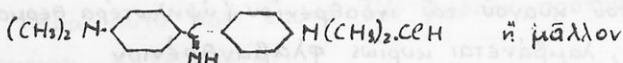
Κετόνι τοῦ Michler

Ἡ κετόνι τοῦ Michler λαμβάνεται καὶ διὰ συμπυκνώσεως φωσ-
γενίου μέ διμεθυλανιλίνην.

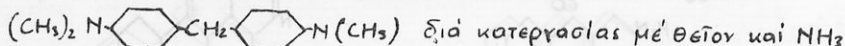


Αἱ ἀουραμίνας διακρίνονται εἰς δύο συντάξεις:

1) Αἱ ἀουραμίνας - O ἔχουν τὴν σύνταξιν

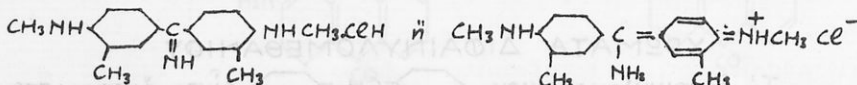


Προέρχονται ἀπὸ τὸ



2) Αἱ ἀουραμίνας g

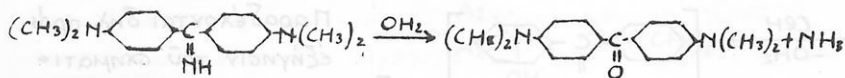
ἔχουν τὴν σύνταξιν:



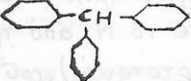
Προέρχονται ἀπὸ τὴν $\text{CH}_3 \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NHCH}_3$ διὰ κατεργα-

σίας επίσης μέ θεϊον καί NH_3 .

Αἱ δούραμῖναι ο καί ρ ἀνήκουν εἰς τὰ βασικά χρώματα καί κυρίως χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν βαφὴν τῶν δερμάτων. Κατὰ τὴν βαφὴν ἡ θερμοκρασία τοῦ λουτροῦ πρέπει νὰ εἶναι μικρή (κάτω τῶν 70°) διὰ νὰ μὴν ὑδρολυθῇ τὸ χρῶμα καί σκηματισθῇ ἡ κετόνη τοῦ Michler.

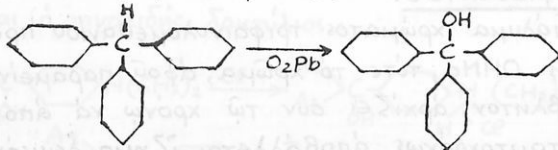


ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

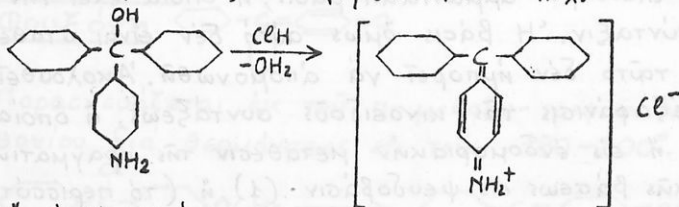
Ταῦτα εἶναι π-ἀμινο ἢ ὀξύ παράγωγα τοῦ τριφαίνυλομεθανίου  καί λαμβάνονται κυρίως διὰ συμπυκνώσεως ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

Τὰς μεθόδους παρασκευῆς τοῦ τριφαίνυλομεθανίου ἀναφέρομεν εἰς τὴν σελίδα 25.

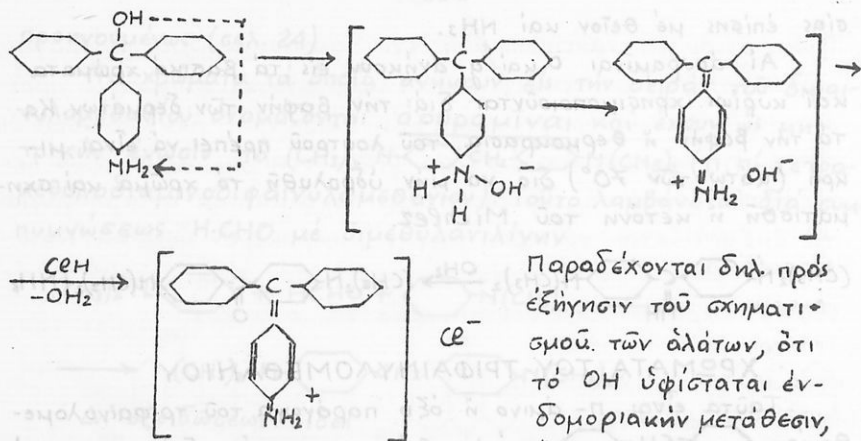
Τὸ τριφαίνυλομεθάνιον δι' ἀπ' εὐθείας ὀξειδῶσεως δίδει τριφαίνυλοκαρβινόλην, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον συμβαίνει μόνον εἰς ὠρισμένους ὑδρογονάνθρακας.



Παράγωγα τῆς καρβινόλης αὐτῆς, τὰ ὁποῖα φέρουν εἰς π θέσιν NH_2 , OH ἢ γενικῶς ὑποκαταστάτας, οἱ ὁποῖοι ἡμποροῦν νὰ ἐπιτρέψουν τὸν σχηματισμὸν κινουειδοῦς δακτυλίου, σχηματίζουν τῇ ἐπιδράσει ὀξέων ἐγχρῶα ἅλατα π.χ.



ἡ ἀναλυτικώτερον:



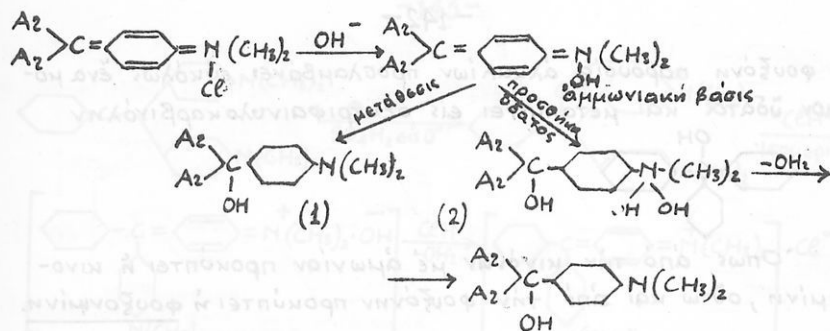
Παραδέχονται δηλ. πρὸς ἐξήγησιν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀλάτων, ὅτι τὸ OH ὑφίσταται ἐνδομοριακὴν μετάθεσιν, ὅτε τὸ N ἀπὸ τρισθενέος μετατρέπεται εἰς πεντασθενές (τεταρτοταγές), τοῦ ὁποῦ, ὡς γνωστὸν, ἡ μία μονὰς συγγενείας εἶναι ἰονογόνος.

Σχηματίζεται ἐπομένως μία ἐλευθερά βᾶσις ἐπὶ τῆς ὁποίας ἐπιδρᾷ τὸ C₆H₅ καὶ σχηματίζει τὸ ἀντίστοιχον ἅλας.

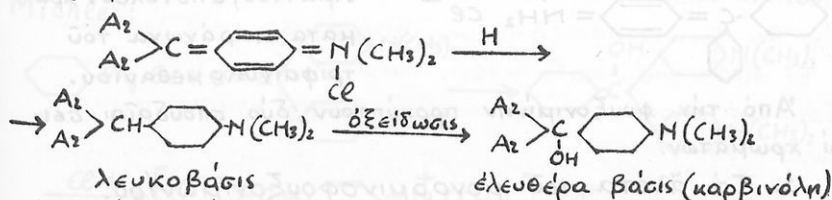
Ἐπίδρασις τῶν ἀλκαλίων ἐπὶ τῶν χρωμάτων τοῦ τριφαινυλομεθανίου.

Ἄν εἰς ἓνα διάλυμα χρώματος τριφαινυλομεθανίου προστεθοῦν σταγόνες OHNa, τότε τὸ χρῶμα, ἀφοῦ παραμείνῃ ἐπὶ ὀλίγον ἀμετάβλητον, ἀρχίζει συν τῷ χρόνῳ γὰ ἀποχρωματίζεται, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἀποβάλλεται ἰζημα λευκόν.

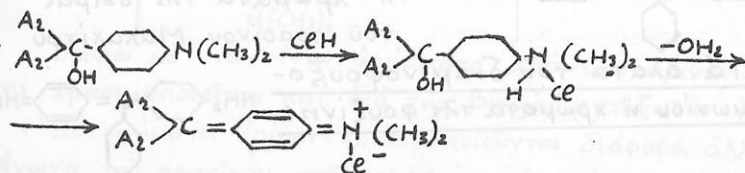
Τὸ ἰζημα αὐτὸ εἶναι ἡ ἐλευθερά βᾶσις (καρβινόλη). Τὸ χροκικὸ διάστημα κατὰ τὸ ὁποῖον τὸ χρῶμα παραμένει ἀμετάβλητον μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ἀλκάλους, ὑφίσταται ἡ ἐλευθερά ἀμμωνιακὴ βᾶσις, ἡ ὁποία ἔχει τὴν κινουεῖδῃ σύνταξιν. Ἡ βᾶσις ὅμως αὕτη δὲν εἶναι σταθερά καὶ διὰ τοῦτο δὲν ἔμπορεῖ γὰ ἀπομονωθῆ. Ἀκολουθεῖ ταχέως ἐξαφάνισις τῆς κινουεῖδους συντάξεως, ἡ ὁποία ὑφίσταται ἢ εἰς ἐνδομοριακὴν μετάθεσιν τῆς πραγματικῆς ἀμμωνιακῆς βᾶσεως εἰς ψευδοβάσιν (1) ἢ (τὸ περισσότερον πιθανόν) εἰς τὴν προσθηκὴν ὕδατος εἰς τὸ κινουεῖδές σύστημα (2).



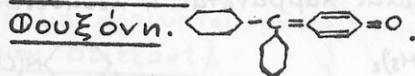
Δι' αγωγής του χρώματος λαμβάνεται η λευκοένωση (λευκοβάσις), η οποία δι' όξειδωσης δίδει την ελευθέραν βάση (καρβινόλην)



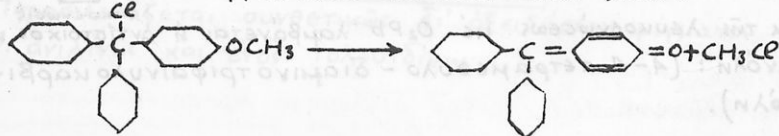
Εάν επί της ελευτέρας βάσεως επιδράση όξύ, επανασχηματίζεται ό κινουειδής δακτύλιος.



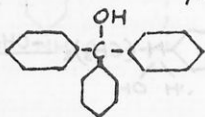
Κυριώτερα χρώματα παράγωγα του τριφαινυλομεθανίου.



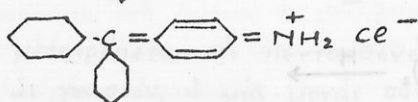
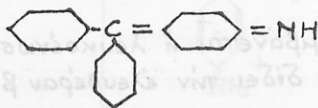
Παρασκευάζεται έκ του π-μεθοξυ-τριφαινυλοχλωρομεθανίου δια' θερμάνσεως εις τους 180-200°.



Ἡ φουζόνιν παρουσιάζει ἀλκαλίαν προσλαμβάνει εὐκόλως ἓνα μόριον ὕδατος καὶ μεταπίπτει εἰς ὀξυτριφαινυλοκαρβινόλην



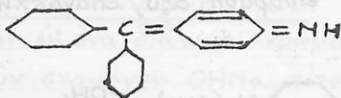
Ὅπως ἀπὸ τὴν κινόνιν μέ ἀμωνίαν προκύπτει ἡ κινονιμίνη, οὕτω καὶ ἀπὸ τὴν φουζόνιν προκύπτει ἡ φουξονιμίνη.



Ἄλατα αὐτῆς, ὅπως τὸ χλωρίδιον τοῦ φουξονιμωνίου, ἀποτελοῦν χρώματα παράγωγα τοῦ τριφαινυλομεθανίου.

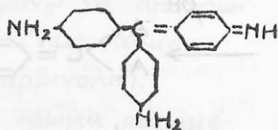
Ἀπὸ τὴν φουξονιμίνην προκύπτουν δύο σπουδαῖαι σειραὶ χρωμάτων.

1. Τὰ ἅλατα τοῦ μονοαμινοφουξονιμωνίου.



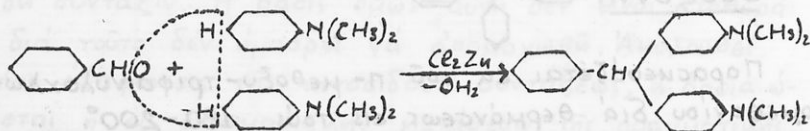
ἡ χρώματα τῆς σειράς τοῦ πρασίνου Μαλαχίτου

2. Τὰ ἅλατα τοῦ διαμινοφουξονιμωνίου ἢ χρώματα τῆς φουξίνης.

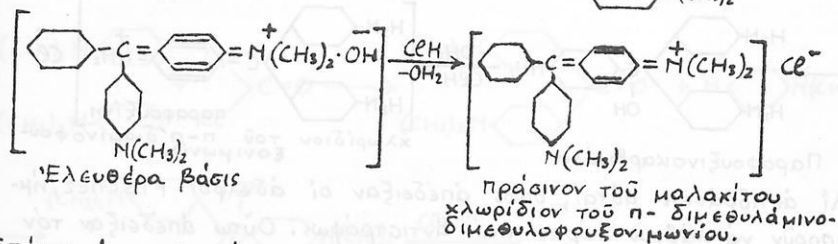
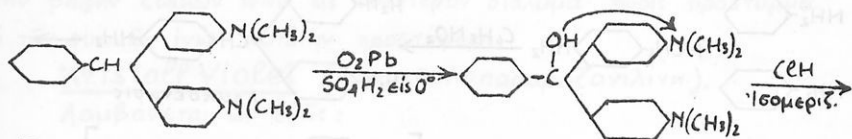


ΠΡΑΣΙΝΟΝ ΤΟΥ ΜΑΛΑΧΙΤΟΥ

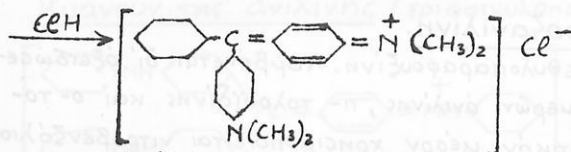
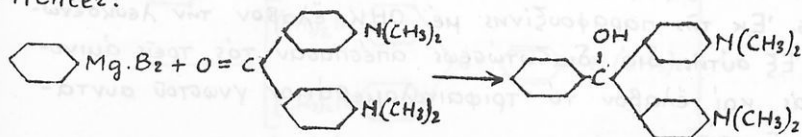
Παρασκευάζεται διὰ συμπυκνώσεως βενζαλδεΰδης μέ διμεθυλανιλίνη, ὅτε κατ' ἄρχας λαμβάνεται ἡ λευκοένωσις



Ἐκ τῆς λευκοένωσεως μέ O_2Pb λαμβάνεται ἡ ἀντίστοιχος καρβινόλη: (4-4 τετραμεθυλο - διαμινοτριφαινυλοκαρβινόλη).



Ἐπίσης ἡμπορεῖ νὰ παρασκευασθῇ καὶ ἀπὸ τὴν κετόνιν τοῦ Michler:



Βάφει μέ ταννίνην ὑφάσματα ἀπὸ κυτταρίνην. Ἐπί-
σης χρησιμοποιεῖται καὶ διὰ τὴν βαφὴν μεταξωτῶν ἱνῶν.
Ὅς χρώματα ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται διάφορα ἄλλα πα-
ράγωγα τοῦ πράσινου τοῦ μαλακίτου (κυρίως μεθυλοπαρά-
γωγα, σουλφοπαράγωγα, χλωροπαράγωγα κ.λ.π.). Ἐὰν τὰ με-
θύλια εἰς τὸ πράσινον τοῦ μαλακίτου ἀντικατασταθοῦν ἀ-
πὸ αἰθύλια προκύπτει χρῶμα σπουδαιοτάτης σημασίας (τὸ
πράσινον Bzilliant).

ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΟΥΞΙΝΗΣ.

Παραφουξίνη ἢ παραροζανιλίνη.

Παρασκευάζεται συνθετικῶς δι' ὀξειδῶσεως μίγματος
2 μόρ. ἀνιλίνης καὶ ἐνός τολουϊδίνης.



Φουξίνη ή ροζανιλίνη.

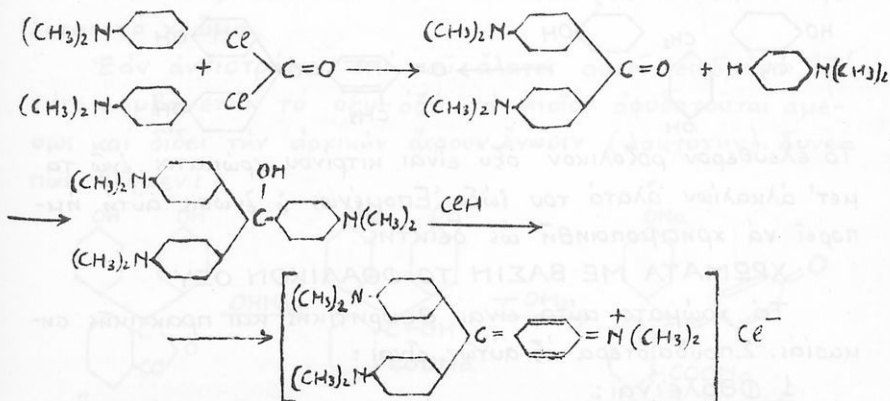
[illegible]

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

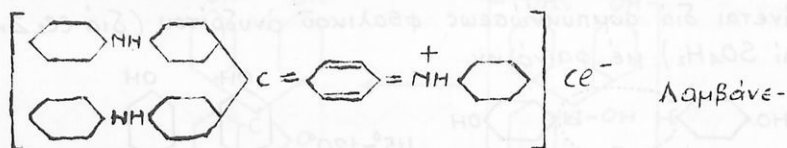
τὴν βαφὴν ζωϊκῶν ἰνῶν εἰς οὐδέτερον διάλυμα χωρὶς πρόστυγμα,
ἢ τῶν φυτικῶν ἰνῶν κατόπιν προστύψεως.

Kristall Violet (ἑξαμεθυλοπαράροζανιλίνη).

Λαμβάνεται ὡς ἑξῆς:



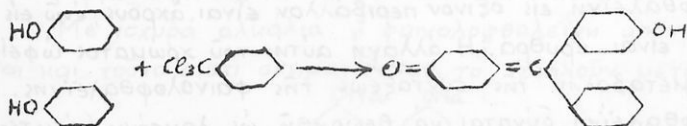
Κυανούρ της άνιλίνης (τριφαινυλοπαραφουζίνη).



ται διά συζεύξεως παραφουζίνης με άνιλίνην.

Όξυπαράγωγα της φουζόνης.

Βενζαουρίνη. Παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς:



Εἶναι πρασίνι καὶ διαλύεται εἰς τὰ ἀλκάλια με ἰώδη χρωμα-
τισμόν

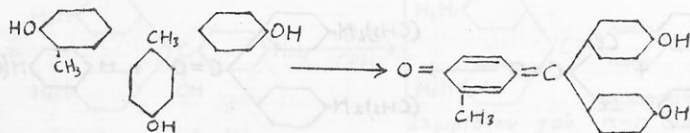
Άουρίνη:



Τό μετὰ Ha ἄλας τῆς
(έρυθρόν) χρησιμοποιοῦ-
εῖται διά τὴν βαφὴν

ταπήτων και χάρτου.

Ροζολικόν οξύ: Εἶναι μεθυλοπαράγωγον τῆς αουρίνης. Παρασκευάζεται διὰ συντήξεως, φαινόλης, ο- κρεζόλης καὶ π-κρεζόλης, παρουσία ἀρσενικικοῦ οξέος.



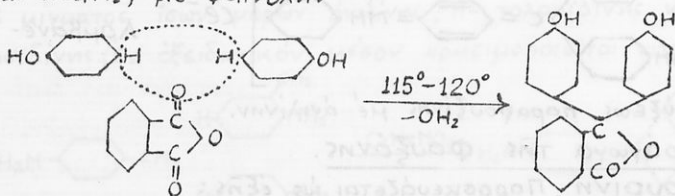
Τὸ ἐλεύθερον ροζολικόν οξύ εἶναι κιτρίνου χρώματος, ἐνῶ τὰ μετ' ἀλκαλίων ἀλατὰ του ἰώδι. Ἐπομένως ἡ ἐνώσις αὕτη ἢ μπορεῖ γὰ χρῆσιμοποιηθῇ ὡς δείκτης.

ΧΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΙΝ ΤΟ ΦΘΑΛΙΚΟΝ ΟΞΥ

Τὰ χρώματα αὐτὰ εἶναι θεωρητικῆς καὶ πρακτικῆς σημασίας. Σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι :

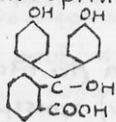
1 Φθαλεΐναι:

Φαινολοφθαλεΐνη: Εἶναι ἡ ἀπλουστερά φθαλεΐνη. Λαμβάνεται διὰ συμπυκνώσεως φθαλικοῦ ἀνυδρίτου (διὰ Ce_2Zn καὶ SO_4H_2) με φαινόλιν



Ἡ φαινολοφθαλεΐνη εἰς ὄξινον περιβάλλον εἶναι ἄχρους, ἐνῶ εἰς ἀλκαλικόν εἶναι ἐρυθρά. Ἡ ἀλλαγὴ αὕτη τοῦ χρώματος ὠφελεται εἰς μεταβολὴν τῆς συντάξεως τῆς φαινολοφθαλεΐνης.

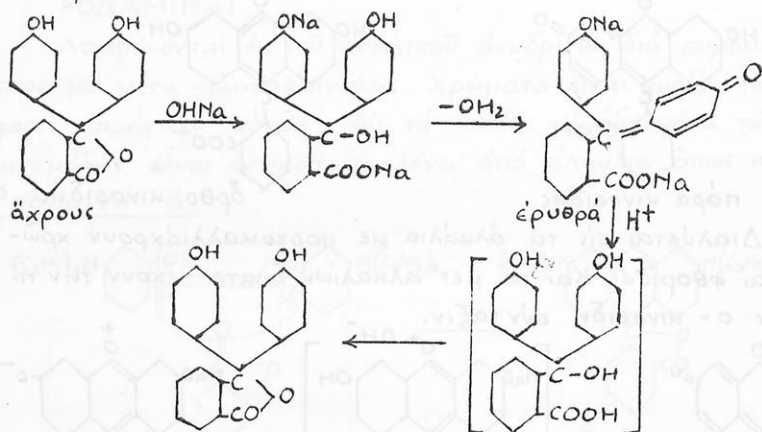
Ἡ φαινολοφθαλεΐνη δύναται γὰ θεωρηθῇ ὡς λακτόνη (ἐσωτερικὸς ἀνυδρίτης) τοῦ ἀγνώστου εἰς ἐλευθεράν κατάστασιν οξύ-οξέος:



Τὸ οξύ αὐτὸ εἰς ὄξινον περιβάλλον εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν ἀνυδρίτου, ὁ ὁποῖος εἶναι ἄχρους. Ἐάν λοιπὸν ἐπὶ τοῦ ἀνυδρίτου αὐτοῦ ἐπιδράσῃ ἀλκάλι, τότε σπάζει ὁ λακτονικὸς δεσμὸς καὶ σχηματίζεται τὸ μετὰ Na ἅλας τοῦ οξυοξέος, τὸ ὁ-

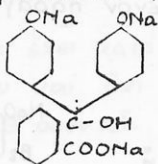
πότον είναι σταθερόν (λόγω τῆς ἐλλείψεως εὐκινήτου Η τὸ ὁποῖον δίδει ἀφορμὴν πρὸς ἀφυδάτωσιν). Τὸ ἄλλας αὐτὸ εἶναι παράγωγον τῆς π-ὀξυφαινυλοκαρβινόλης, ἀφυδατοῦται δέ ἀμέσως καὶ σχηματίζει κινεοειδὴ δακτύλιον, εἰς τὸν ὁποῖον ὀφείλεται τὸ χρῶμα.

Ἐὰν ἀντιστρόφως ἐπὶ τοῦ ἁλατος αὐτοῦ ἐπιδράσῃ ὀξύ, τότε λαμβάνεται τὸ ὀξύ-ὀξύ, τὸ ὁποῖον ἀφυδατοῦται ἀμέσως καὶ δίδει τὴν ἀρχικὴν ἄχρουν ἔνωσησιν (λακτόνην). Συνεπῶς ἔχομεν:

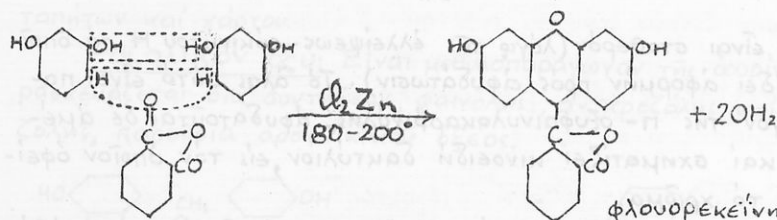


Ἡ φαινολοφθαλεΐνη χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὀγκομετρίαν ὡς δείκτης διὰ τὴν περιοχὴν $\text{pH} = 8-9$. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν φαρμακευτικὴν ὡς συστατικόν τῶν καθαρτικῶν.

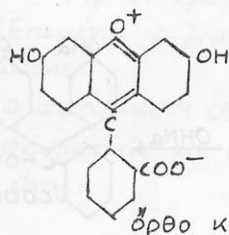
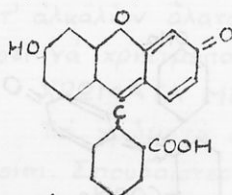
Με ἰσχυρά ἀλκάλια ἡ φαινολοφθαλεΐνη αποχρωματίζεται καὶ τοῦτο διότι σχηματίζεται τὸ τριπλὸν μετὰ Na ἁλας.



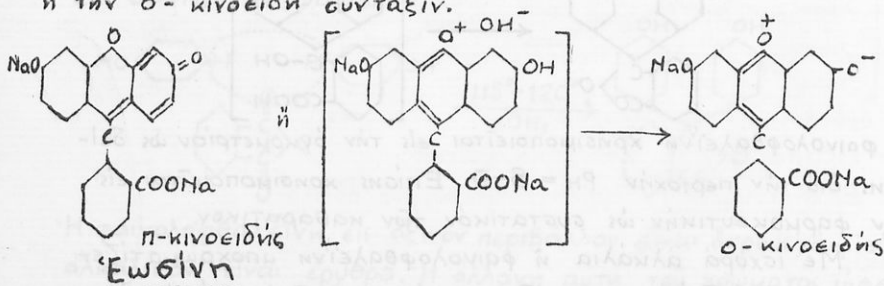
2. Φλουορεσκεΐνη. Λαμβάνεται διὰ συμπυκνώσεως φθαλικοῦ ἀνυδρίτου μέ ρεζορκίνη



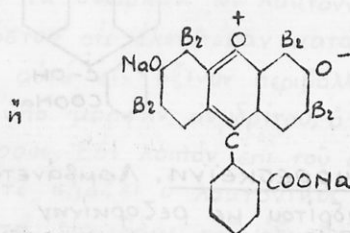
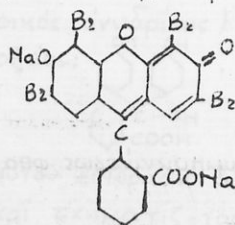
Ἐπειδὴ καὶ ἡ ἐλευθέρα φλουορεσκεΐνη εἶναι χρωματισμένη (σκοτεινοκιντρίνοι κρύσταλλοι), πιθανόν νά ἔχη κινοειδῆ σύνταξιν πάρα ἢ ὀρθο.



Διαλύεται εἰς τὰ ἀλκάλια μέ πορτοκαλλίochρουν χρῶμα καὶ φθορίζει. Καὶ τὰ μετ' ἀλκαλίων ἄλατα ἔχουν τὴν πῆ ἢ τὴν ο-κινοειδῆ σύνταξιν.

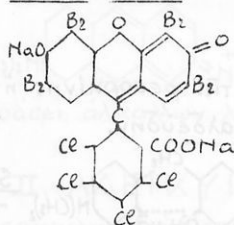


Εἶναι τὸ τετραβρωμιωμένον παράγωγον τοῦ μετὰ Na ἄλατος τῆς φλουορεσκεΐνης.



Ἡ ἑωσίνη εἶναι ἐρυθρά στερεά. Χρωματίζει τὰς ἴνας ἐν γένει, ἐρυθράς. Χρησιμοποιεῖται καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν ἐρυθρὰς μελάνης.

Κυανωσίνη.

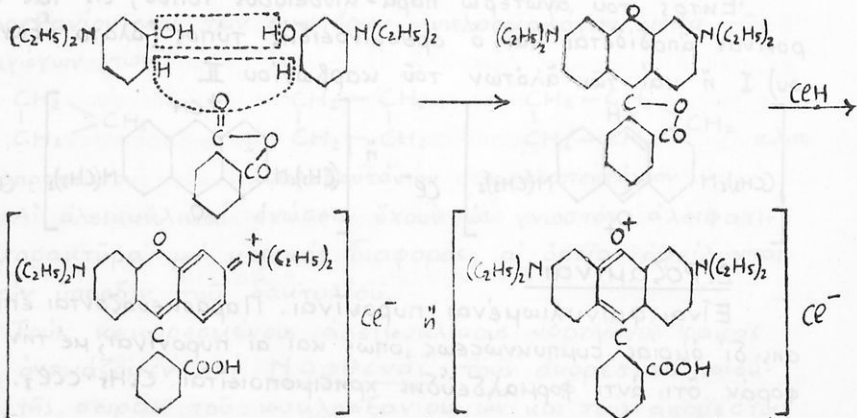


Λαμβάνεται διὰ συντήξεως ρεζορκίνης μέ τετραχλωροφθαλικόν ἀνυδρίτην καὶ συνεχεῖα βρωμιώσεως.

Διὰ ἰωσιώσεως λαμβάνονται ἀνάλογα χρώματα.

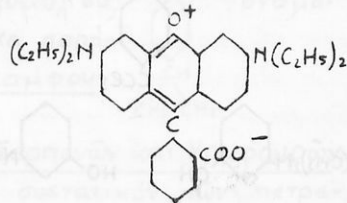
ΡΟΔΑΜΙΝΑΙ

Λαμβάνονται ἐκ τοῦ φθαλικοῦ ἀνυδρίτου διὰ συμπυκνώσεως μέ μέτα-ἀμινοφαινόλας. Χρώματα εἶναι κυρίως τὰ διὰ-φορα παράγωγα αὐτῶν, εἰς τὰ ὅποια τὰ ὑδρογόνα τῶν ἀμινομάδων εἶναι ἀντικατεστημένα ἀπὸ ἀλκύλια ὅπως π.χ ἡ Ροδαμίνη Β.



Ἡ ἐλευθέρα ροδαμίνη ἔχει κατὰ ἅλατος τοῦ ὀξωνίου καὶ ὄχι τὸν λακτονικόν, καθ' ὅσον εἶναι κεχρωσμένη

πᾶσαν πιθανότητα τὸν τύπον

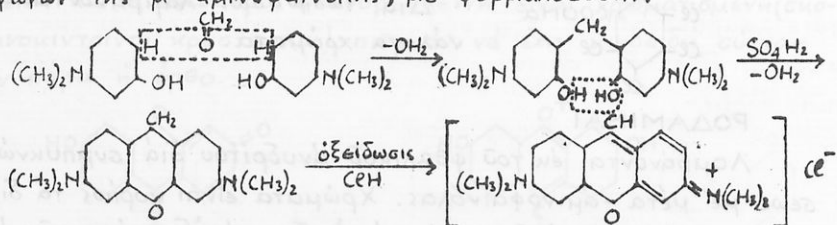


ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΞΑΝΘΕΝΙΟΥ

Τὰ χρώματα, τὰ ὁποῖα προέρχονται ἀπὸ τὸ ξανθένιον, ἔχουν εἰς τὰς θέσεις 3 ἢ 6 ἢ καὶ εἰς τὰς δύο OH ἢ NR_2 , οὕτως ὥστε νὰ εἶναι δυνατός ὁ σχηματισμὸς κινειδοῦς δακτυλίου.

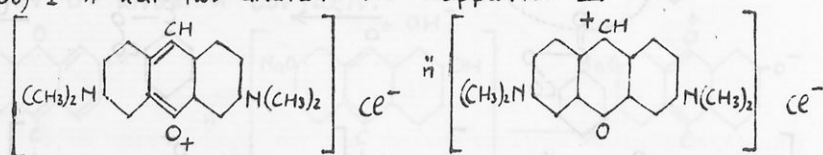
1. Πυρονΐναι:

Λαμβάνονται διὰ συμπυκνώσεως τῆς ρεσορκίνης ἢ παραγῶν τῆς μ -ἀμινοφαινόλης, μέ φορμαλδεΰδην.



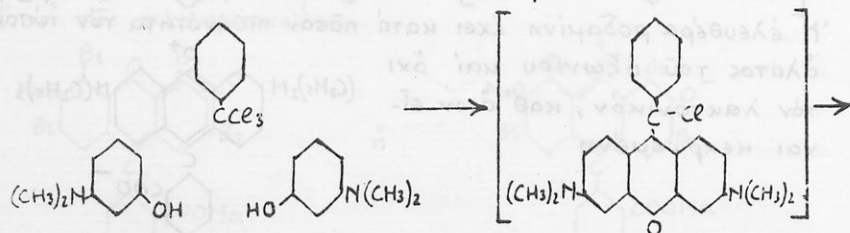
Βάφει ἐρυθράς τὰς ζωϊκὰς ἵνας ἀπ' εὐθείας, τὰς δὲ φυτικὰς κατόπιν προτύψεως μέ ταννίνην.

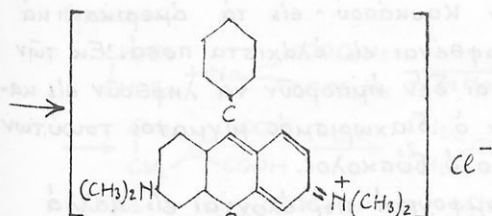
Ἐκτὸς τοῦ ἀνωτέρω παρα-κινειδοῦς τύπου, εἰς τὰς πυρονΐνας ἀποδίδεται καὶ ὁ ὀρθοκινειδῆς τύπος (ἅλατα ὀξωνίου) I ἢ καὶ τῶν ἁλᾶτων τοῦ καρβωνίου II



2. Ροζαΐναι:

Εἶναι φαινυλιωμένα πυρονΐναι. Παρασκευάζονται ἐπίσης δι' ὁμοίας συμπυκνώσεως, ὅπως καὶ αἱ πυρονΐναι, μέ τὴν διαφοράν ὅτι ἀντὶ φορμαλδεΰδης χρησιμοποιεῖται $C_6H_5 \cdot CSe_3$.

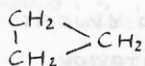




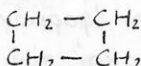
Τῇ ἐπιδράσει ἀλκαλίων λαμβάνεται κεχρωσμένη βᾶσις.

II. ΑΛΕΙΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

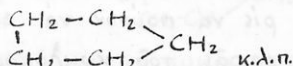
Ἀλεικυκλικαὶ ἐνώσεις ὀνομάζονται αἱ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν σκελετόν ἐκ κλειστοῦ ἀνθρακοδακτυλίου ἀλειφατικοῦ χαρακτῆρος. Ἐκ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐξηρέσαμεν ἐκείνας αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἐξαμελῇ ἀνθρακοδακτύλιον μέ τρεῖς ἐναλασσομένους διπλοῦς δεσμούς. Εἰς τὰς ἀλεικυκλικὰς δηλ. ἐνώσεις ἀνήκουν τὰ πολυμεθυλένια καὶ τὰ παράγωγάτων, ἥτοι αἱ σειραὶ τοῦ κυκλοπροπανίου, κυκλοβουτανίου, κυκλοπεντανίου, κυκλοεξανίου καὶ τῶν ἀνωτέρων κυκλομολῶγων μετὰ τῶν παραγῶγων τῶν.



κυκλοπροπάνιον



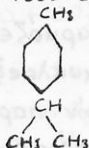
κυκλοβουτάνιον



κυκλοπεντάνιον

Αἱ ἀλεικυκλικαὶ ἐνώσεις ἔχουν, ὡς γνωστόν, ἀλειφατικόν χαρακτῆρα μέ μερικὰς διαφορὰς, αἱ ὁποῖαι ὀφείλονται εἰς τὴν ὑπαρξιν τοῦ δακτυλίου.

Τοὺς κεκορεσμένους ἀλεικυκλικούς ὑδρογονάνθρακας τοὺς ὀνομάζομεν καὶ Ναφθένας· τοὺς ἀκορέστους τοιούτους τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοεξανίου, ὡς καὶ τοὺς ἀκορέστους τοὺς προερχομένους ἐκ τοῦ π-κυμβίου, ὀνομάζομεν καὶ Τερπένας· τὰ ὀξυγονοῦχα παράγωγα τῶν τερπενῶν ὀνομάζομεν καμφουράς.



Προέλευσις τῶν Ναφθενῶν, Τερπενῶν καὶ Καμφουρῶν.

Αἱ ναφθέναι εἶναι σημαντικόν συστατικόν τῶν πετρε-

λαίων τῆς Γαλικίας καί τοῦ Καυκάσου· εἰς τὰ ἀμερικανικά πετρέλαια συναντῶνται ναφθέναι εἰς ἐλάχιστα ποσά. Ἐκ τῶν ὡς ἄνω πιγῶν αἱ ναφθέναι δέν ἡμποροῦν νά ληφθοῦν εἰς καθαράν κατάστασιν, καθόσον ὁ διαχωρισμός μίγματος τειούτων ὑδρογονανθράκων εἶναι πολύ δύσκολος.

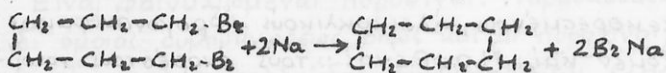
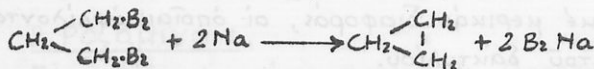
Αἱ τερπέναι καί καμφουραί περιέχονται εἰς πολλά αἰθέρια ἔλαια, εἰς τό αἷμα, ὡς καί εἰς τὰς ρίζας καί τὰ φύλλα πολλῶν φυτῶν.

Αἱ ἀλεικυκλικαί ἐνώσεις ἔχουν καί γενικωτέραν φυσιολογικὴν σημασίαν. Αἱ ὁρμόναι, αἱ βιταμῖναι, τὰ χολικά ὅξέα κ.λ.π. εἶναι παράγωγα τούτων.

Συνθετικά παρασκευαί ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων.

Αἱ μέθοδοι συνθετικῆς παρασκευῆς τῶν ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς μεθόδους παρασκευῆς τῶν ὑδρογονανθράκων τῆς αλειφατικῆς σειρᾶς. Εὐκολώτερον αἱ μέθοδοι αὗται ἐφαρμόζονται διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἐνώσεων μὲ πενταμελῆ καί ἑξαμελῆ δακτύλιον (θεωρία Βαγερ), χωρὶς νά παύουν νά εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν καί διὰ ἐνώσεις τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοπροπανίου καί τοῦ κυκλοβουτανίου.

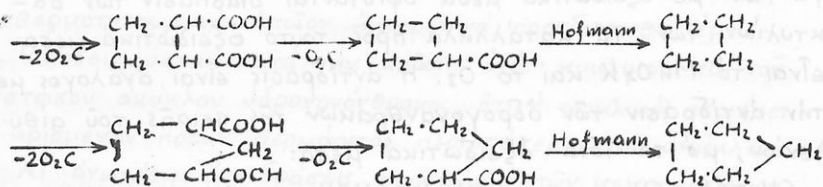
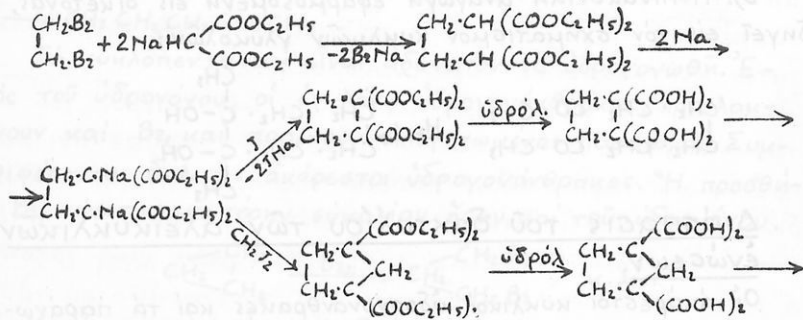
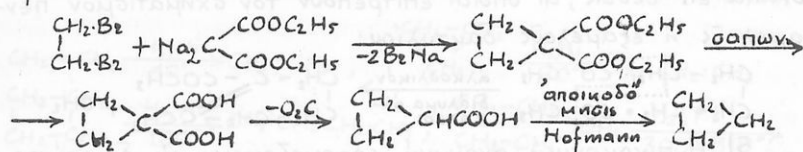
1) Δι' ἐπίδράσεως Na ἐπὶ διαλογονωμένων ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι δέν ἔχουν τὰ ἀλογόνα εἰς γειτονικούς ἀνθράκας :



Ἀντὶ τοῦ Na δύναται νά χρησιμοποιηθῇ Zn. Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται ἐπιτυχῶς μέχρι τοῦ κυκλοεξανίου. Πέραν τοῦ κυκλοεξανίου ἡ μέθοδος παρουσιάζει δυσχερείας κυρίως εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν καταλλήλων ἀλογονωμένων ὑδρογονανθράκων μὲ τὰ ἀλογόνα δηλ. εἰς καταλλήλους θέσεις.

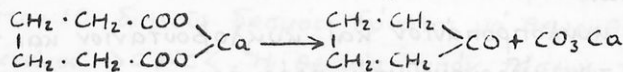
2). Δι' ἐπίδράσεως τῶν μετὰ Na ἐνώσεων τῶν ἐστέρων τοῦ μηλονικοῦ ὀξέος ἐπὶ διαλογονωμένων ὑδρογοναν-

θράκων.



Δηλαδή με τήν μέθοδον αὐτήν λαμβάνονται κυκλοπαράφιναι μέ ἓνα ἢ δύο ἄτομα ἄνθρακος περισσότερα τοῦ ἀρχικοῦ ὑδρογονάνθρακος.

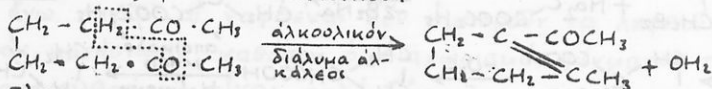
3). Διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν μετ' ἀβεστίου ἀλάτων τῶν δικαρβονικῶν ὀξέων, ἡμπορεῖ νά ληφθοῦν κυκλικαί κετόναι. Μετά μεγαλυτέρας ἐπιτυχίας ἐφαρμόζεται ἡ ἐν λόγω μέθοδος διὰ τό ἀδιπιδικόν καί πιμελικόν ὀξύ :



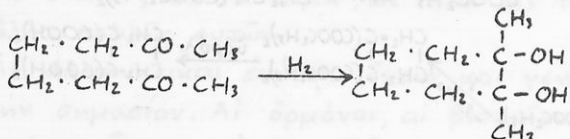
Ἐκ τῶν κετονῶν αὐτῶν δι' ἀναγωγῆς λαμβάνονται ἀντίστοιχοι ἀλκοόλαι καί ἐν συνεχείᾳ ὑδρογονάνθρακες.

4). Ὀρισμένα δικετόναι δι' ἐσωτερικῆς ἀποσπάσεως ὕδατος, παρέχουν κυκλικᾶς ἐνώσεις. Αἱ καταλληλότεραι διὰ τήν μέθοδον αὐτήν δικετόναι εἶναι αἱ φέρουσαι τό καρ-

βονύλια εἰς θέσεις, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν τὸν σχηματισμὸν πενταμελοῦς ἢ ἑξαμελοῦς δακτυλίου:

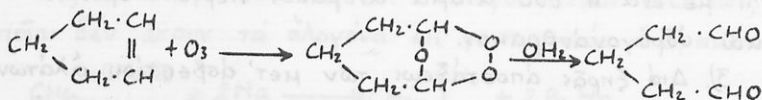
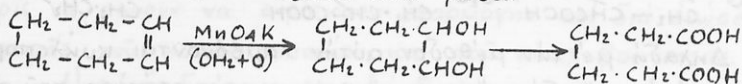


5). Ἡ πινακονικὴ ἀναγωγὴ ἐφαρμοζομένη εἰς δικετόνας, ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν κυκλικῶν γλυκολῶν:



Διάσπασις τοῦ δακτυλίου τῶν ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων.

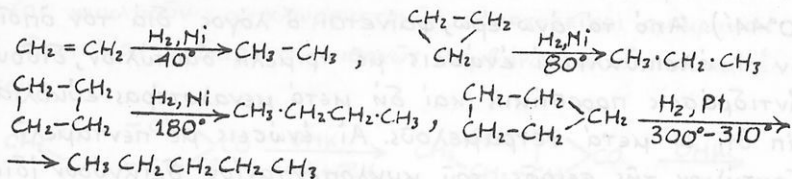
Οἱ ἀκόρεστοι κυκλικοὶ ὑδρογονάνθρακες καὶ τὰ παράγωγά των μέ ὀξειδωτικά μέσα ὑφίστανται διάσπασιν τῶν δακτυλίων των. Τὰ κατάλληλα πρὸς τοῦτο ὀξειδωτικά μέσα εἶναι τὸ MnO_4K καὶ τὸ O_3 . Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀνάλογος μέ τὴν ἀντίδρασιν τῶν ὑδρογονανθράκων τῆς σειρᾶς τοῦ αἰθυλενίου, μέ τὰ ἴδια ὀξειδωτικά μέσα:



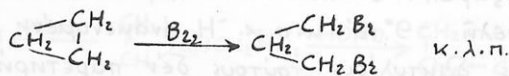
Αἱ ἀντιδράσεις αὗται ἔχουν μεγάλην σημασίαν διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς συντάξεως τῶν ἀκορέστων αὐτῶν ὑδρογονανθράκων.

Τὸ κυκλοπροπάνιον καὶ κυκλοβουτάνιον καὶ τὰ παράγωγά των ὑδρογονοῦνται πρὸς παραφίνας παρουσίᾳ καταλυτικῶς δρῶντος Ni . Διὰ τὸ κυκλοπροπάνιον ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ εὐκολώτερον ἀπ' ὅτι εἰς τὸ κυκλοβουτάνιον. Ἡ διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ὑδρογόνωσις τοῦ κυκλοπεντανίου δέν εἶναι δυνατή. Ἐπιτυχάνεται ἐν τούτοις διὰ Pt εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν. Αἱ ὑδρογόνώσεις αὗται ἡμποροῦν

να θεωρηθοῦν ἀνάλογοι πρὸς τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου:



Τὸ κυκλοπεντάνιον εἶναι ἀδύνατον νὰ ὑδρογονωθῇ. Ἐκτός τοῦ ὑδρογόνου, οἱ ἐν λόγῳ ὑδρογονάνθρακες, προσλαμβάνουν καὶ Bz_2 καὶ παρέχουν ἀλογονωμένας παραφίνας. Συμπεριφέρονται δηλ. ὡς ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες. Ἡ προσθήκη Bz_2 γίνεται μέ τὴν εὐκολίαν ὅσῃν καὶ τοῦ ὑδρογόνου.



Κατὰ τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ἐκλύεται ὠρισμένον ποσὸν θερμότητος, τὸ ὅποιον ἡμπορεῖ νὰ προσδιορισθῇ ἐμμέσως. Ἀποδεικνύεται κατὰ τὴν καύσιν ἐνὸς κυκλικοῦ καὶ τοῦ ἀντιστοίχου ἀκύκλου ὑδρογονάνθρακος, ὅτι ὁ κυκλικὸς περιέχει ἓνα ὠρισμένον ποσὸν θερμότητος περισσότερον τοῦ ἀκύκλου.

Αἱ ἀνωτέρω ἀντιδράσεις προσθήκης τῶν κεκορεσμένων ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων ἐξηγοῦνται διὰ τῆς θεωρίας τῆς τάσεως τοῦ Βαeyer.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι διὰ νὰ σχηματισθῇ διπλοῦς δεσμός πρέπει αἱ δύο μονάδες συγγενείας τῶν δύο ἀνθρώπων νὰ ἀποκλείουν κατὰ $54^\circ 44'$. Ἡ ἀπαιτουμένη διὰ τὴν ἀπόκλισιν ἐνέργεια ἀποταμιεύεται, ὡς ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν, ἡ ὁποία τείνει, εἰς πρώτην εὐκαιρίαν, νὰ διασπάσῃ τοῦτον. Ὁ διπλοῦς δεσμός δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς διμελὴς δακτύλιος $>\text{C}=\text{C}<$. Ἡ θεωρία λοιπὸν τάσεως τοῦ Βαeyer ἐπέκτείνεται καὶ διὰ τὸν τριμελῆ, τετραμελῆ κ.λ.π. δακτύλιον. Ἐκ τῶν μοντέλων ἀποδεικνύεται ὅτι διὰ νὰ σχηματισθῇ τριμελὴς δακτύλιος πρέπει νὰ ἀποκλείουν αἱ μονάδες συγγενείας τῶν ἀνθρώπων κατὰ $24^\circ 44'$. Διὰ τὸν τετραμελῆ δακτύλιον ἀπαιτεῖται ἀπόκλισις $9^\circ 44'$, ἐνῶ διὰ

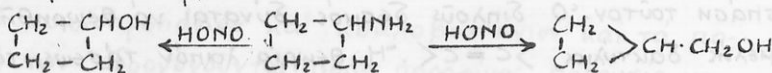
τὸν πενταμελῆ δὲν ἀπαιτεῖται οὐδεμίᾳ σχεδὸν ἀπόκλισις ($0^{\circ}44'$). Ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω, φαίνεται ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον αἱ ἀλεικυκλικαὶ ἐνώσεις μέ τριμελῆ δακτύλιον, δίδουν ἀντιδράσεις προσθήκης καὶ δὴ μετὰ μεγαλυτέρας εὐκολίας ἀπ' ὅτι αἱ μετὰ τετραμελοῦς. Αἱ ἐνώσεις μέ πενταμελῆ δακτύλιον τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοπεντανίου δεικνύουν ἰδιότητας κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων.

Διὰ τὰς ἐνώσεις μέ δακτύλιον μεγαλύτερον τοῦ πενταμελοῦς, ὑπελόγισεν κατ' ἐπέκτασιν ὁ Βαεγερ, ὅτι θὰ πρέπει νὰ παρουσιάζουν ἐπίσης τάσιν (ἀρνητικήν). Οὕτω διὰ τὸν ἑξαμελῆ δακτύλιον ὑπελόγισε ἀπόκλισιν $-5^{\circ}16'$ διὰ τὸν ἑπταμελῆ $-9^{\circ}16'$ κ.ο.κ. Ἡ ἀναμενομένη ὁμως ἀστάθεια διὰ τοὺς δακτυλίους τούτους δὲν παρετηρήθη εἰς τὴν πρᾶξιν. Ἡ ἀσυμφωνία αὕτη πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Βαεγερ, παρακάμπτεται διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι εἰς τὰς περιπτώσεις ἑξαμελοῦς δακτυλίου καὶ ἐντεῦθεν τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος δὲν εὐρίσκονται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου, γεγονός τὸ ὅποιον διαπιστώνεται καὶ ἀπὸ τὰ μοντέλα

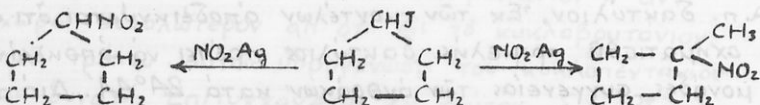
Μεταβολὴ τοῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων ἄνθρακων τῶν δακτυλίων.

Εἰς ὥρισμένας περιπτώσεις, εἴτε λόγῳ θεωρητικῆς, εἴτε λόγῳ πρακτικῆς ἀπόψεως, παρίσταται ἀνάγκη νὰ μετατραπῇ ἓνας δακτύλιος εἰς ἄλλον μέ ὀλιγώτερα ἢ περισσότερα ἄτομα ἄνθρακος. Ἀναφέρονται ὥρισμένα παραδείγματα:

1). Ἡ κυκλοβουτυλαμίνη μέ NO_2H μετατρέπεται εἰς κυκλοπροπύλοκαρβινόλην καὶ κυκλοβουτανόλην.

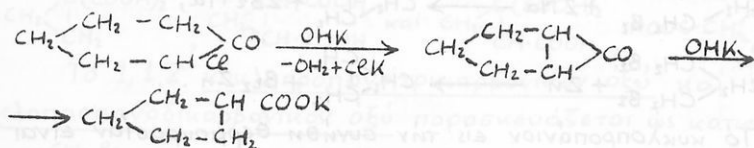


2). Ἐπίσης :

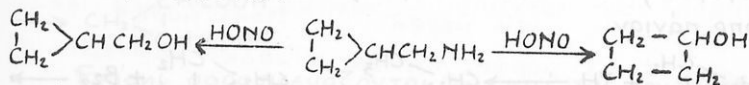


3). Συνήθως κατὰ τὴν ἐπίδρασιν καυστικῶν ἀλκαλίων

ων επί κυκλικῶν α-χλωροκετονῶν παρατηρεῖται σμίκρυνσις τοῦ δακτυλίου· ἐνδιαμέσως πιθανῶς λαμβάνονται δίκυκλικά ἔνωσησις:



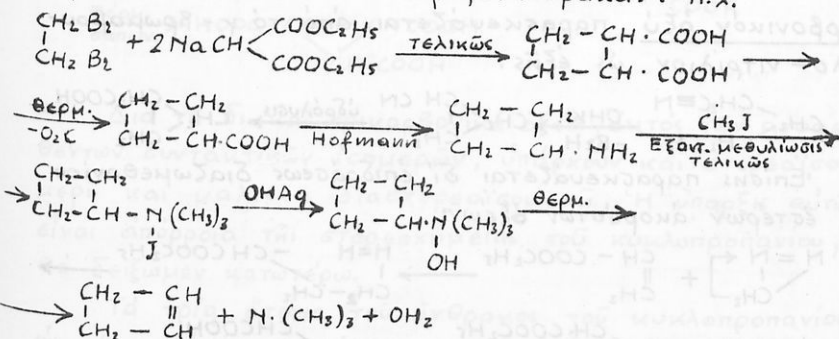
4). Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν NO_2H ἐπὶ κυκλοπροπυλομεθυλαμίνης λαμβάνεται ἐν μέρει κυκλοπροπυλοκαρβινόλη, ἐν μέρει κυκλοβουτανόλη:



ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΑΛΕΙΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ:

Καὶ οἱ ἀκόρεστοι ἀλεικυκλικοί ὑδρογονάνθρακες, ἐξαιρέσει τῶν ἀρωματικῶν ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$), συμπεριφέρονται ὡς καὶ οἱ ἀκόρεστοι κυκλικοί ὑδρογονάνθρακες μέ τριμελῆ καὶ τετραμελῆ δακτύλιον· παρουσιάζουν μεγάλην τάσιν, καθόσον ἐκτός τῆς τάσεως τοῦ δακτυλίου τῶν ἔχουν καὶ τὴν τάσιν τῶν διπλῶν δεσμῶν.

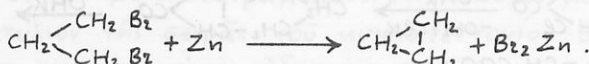
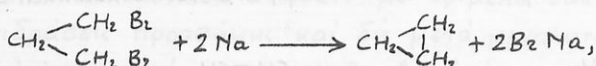
Παρασκευάζονται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τοὺς κεκορεσμένους κυκλικούς ὑδρογονάνθρακας: π.χ.



ΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟΝ (ΤΡΙΜΕΘΥΛΕΝΙΟΝ) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΟΥ.

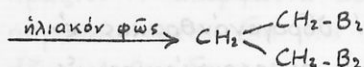
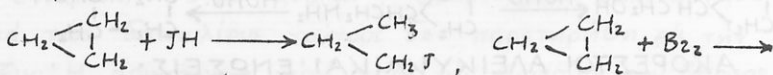
Τὸ κυκλοπροπάνιον ἢ τριμεθυλένιον παρασκευάζεται

ἐκ τοῦ 1,3 διβρωμοπροπανίου δι' ἐπιδράσεως νατρίου ἢ ψευδαργύρου.

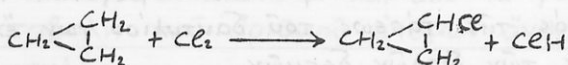


Τό κυκλοπροπάνιον εἰς τὴν συνήθει θερμοκρασίαν εἶναι αἰέριον.

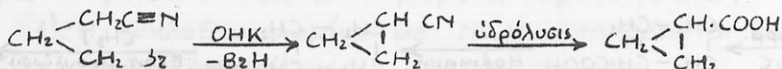
Τό JH μετατρέπει τὸ κυκλοπροπάνιον πρὸς ἰωδοπροπάνιον. Τὸ βρώμιον, εἰς τὸ ἥλιακόν φῶς, τὸ μετατρέπει πρὸς 1,3 διβρωμοπροπάνιον.



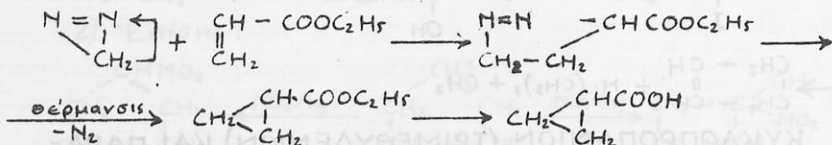
Τὸ χλώριον εἰς τὸ διάχυτον φῶς τῆς ἡμέρας παρέχει προϊόν ἀντικαταστάσεως.



Τὸ κυκλοπροπάνιον δίδει γενικῶς ἓνα μονοπαράγωγον. Οὕτω δίδει ἓνα μονοκαρβονικόν ὀξύ. Τὸ κυκλοπροπανοκαρβονικόν ὀξύ παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ γ-βρωμοβουτυλο-νιτρίλιον ὡς ἐξῆς:

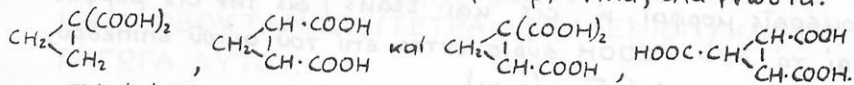


Ἐπίσης παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως διαζωμεθανίου ἐπὶ ἐστέρων ἀκορέστων ὀξέων:

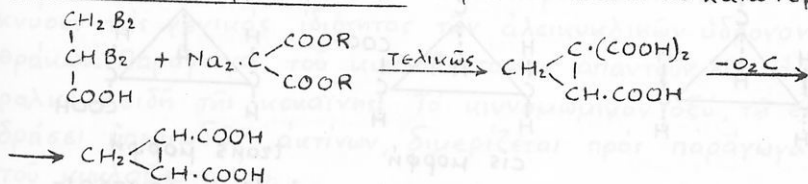


Ἐπίσης παρασκευάζεται ἐκ τῶν δικαρβονικῶν ὀξέων διὰ θερμάνσεως, ὅτε ἀποσπᾶται O_2C .

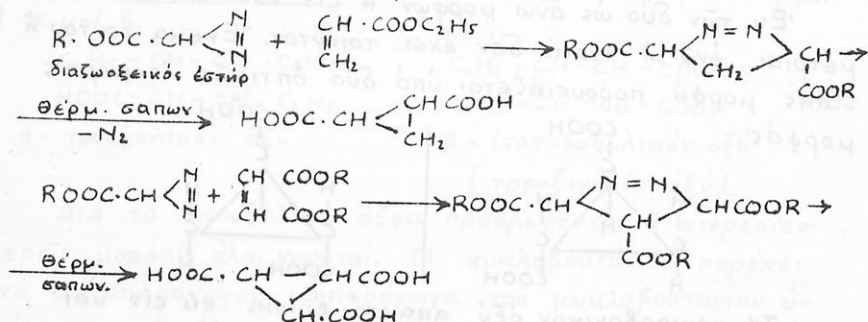
Τὰ δικάρβονικά καί τρικάρβονικά ὀξέα τοῦ κυκλοπροπανίου εἶναι περισσότερα τοῦ ἑνός. Οὕτω ὑπάρχουν δύο ἰσομερῆ δικάρβονικά καί δύο τρικάρβονικά, ὅλα γνωστά:



Τὸ 1,1,2 κυκλοπροπανοτρίκαρβονικόν ὀξύ καί 1,2 κυκλοπροπανοδικάρβονικόν ὀξύ παρασκευάζεται ὡς κατωτέρω:



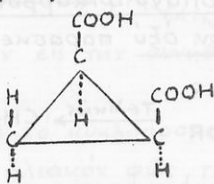
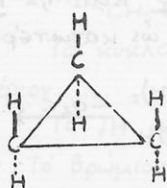
Ἐπίσης παρασκευάζονται ὡς καί τὰ μονοκάρβονικά ὀξέα, μέ τὴν διαφορὰν ὅτι ἀντὶ διαζωμεθανίου χρησιμοποιεῖται διαζωξείκος ἑστέρ



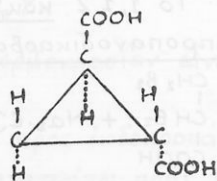
Διὰ τὰ δι- καί τρικάρβονικά ὀξέα, ἐκτός τῶν ἀναφερθέντων συντακτικῶν ἰσομερῶν, ὑπάρχουν καί στερεοϊσομερῆ καί μάλιστα διαστερεοϊσομερῆ. Ἡ ὑπαρξίς αὐτῶν εἶναι ἀπόρροια τῆς στερεοχημείας τοῦ κυκλοπροπανίου, ὡς θὰ δεῖξωμεν κατωτέρω.

Τὰ τρία ἄτομα τοῦ ἀνθράκα τοῦ κυκλοπροπανίου, ὡς εἶναι εὐνόητον, εὐρίσκονται ἐπὶ ἑνός ἐπιπέδου· κατὰ συνέπειαν αἱ ἑξ μονάδες συγγενείας τῶν ἀνθράκων εὐρίσκονται ἀνά τρεῖς εἰς δύο ἐπίπεδα ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἕνα

εύσκεται υπέρ, τό δέ υπό τό επίπεδον τῶν ἀνθράκων. Οὕτω διὰ τό 1,2 δικαρβονικόν ὅξύ προβλέπονται 2 διαστερεοϊσομερεῖς μορφαί, ἡ cis καί trans (εἰς τήν cis μορφήν καί τὰ δύο $-COOH$ εὑρίσκονται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου, εἰς τήν trans ἐπὶ διαφόρων)



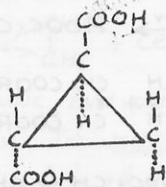
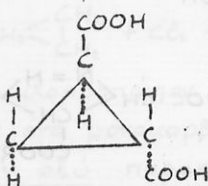
cis μορφή



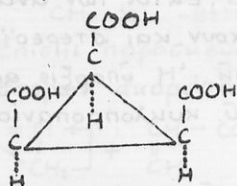
trans μορφή.

Ἀπό αὐτά ἡ cis μορφή παρέχει εὐκόλως ἐσωτερικόν ἀνυδρίτην, πρᾶγμα τό ὅποιον δέν παρατιρεῖται εἰς τήν trans.

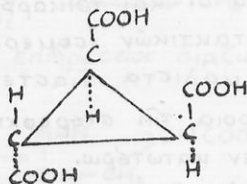
Ἐκ τῶν δύο ὡς ἄνω μορφῶν ἡ cis ἔχει ἐπίπεδον συμμετρίας, ἐνῶ ἡ trans δέν ἔχει τοιοῦτον. Ἔνεκα τούτου ἡ trans μορφή παρουσιάζεται ὑπό δύο ὀπτικῶς ἰσομερεῖς μορφάς.



Τό τρικαρβονικόν ὅξύ ἀπαντᾷ ἐπίσης εἰς cis καί trans μορφήν.



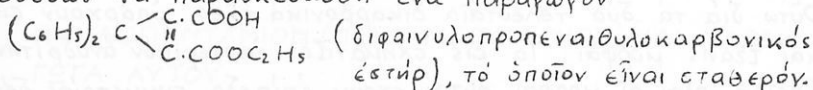
cis μορφή



trans μορφή

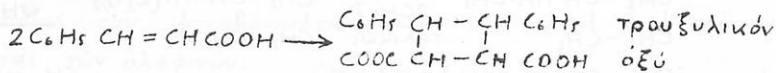
Οἱ ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες τῆς σειρᾶς τοῦ τριμεθυλενίου, ἔνεκα τῆς μεγάλης τάσεώς των, δέν εἶναι δυνατόν νά παρασκευασθοῦν. Κατωρῶθη ἐν τούτοις δι' εἰδικῶν

μεθόδων νά παρασκευασθῇ ἓνα παράγωγον

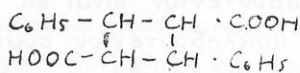


ΚΥΚΛΟΒΟΥΤΑΝΙΟΝ (ΤΕΤΡΑΜΕΘΥΛΕΝΙΟΝ) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΟΥ.

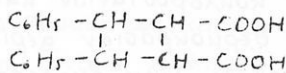
Τὸ κυκλοβουτάνιον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ παρασκευάζονται κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς. Ἐπίσης δεικνύουν τὰς γενικὰς ιδιότητες τῶν ἀλεικυκλικῶν ὑδρογονανθράκων. Παράγωγα τοῦ κυκλοβουτανίου ἀπαντοῦν εἰς τὰ παρακαλοειδῆ τῆς κοκαΐνης. Τὸ κινναμωμικόν ὄξύ, τῇ ἐπιδράσει ὑπεριωδῶν ἀκτίνων, διμερίζεται πρὸς παράγωγα τοῦ κυκλοβουτανίου.



Τοῦ τρουξυλικοῦ ὀξέος ὑπάρχουν δύο ἰσομερεῖς μορφαὶ α' καὶ β'.



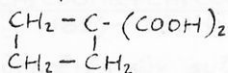
α- τρουξυλικόν ὄξύ



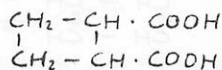
β- ἰσοτρουξυλικόν ὄξύ

(τρουξινικόν ὄξύ)

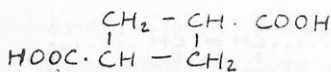
Διὰ τὰ τρουξυλικά ὀξέα προβλέπονται 5 στερεοῖσομερεῖς μορφαί, ὅλαι γνωσταί. Τὸ κυκλοβουτάνιον παρέχει ἓνα μονοπαράγωγον. Διπαράγωγα τοῦ κυκλοβουτανίου ὑπάρχουν τρία (συντακτικὰ) ἰσομερῆ. Οὕτω ἔχομεν τὰ ἑξῆς κυκλοβουτανοδικορβονικά ὀξέα.



κυκλοβουτανο 1,1 δικορβονικόν ὄξύ.



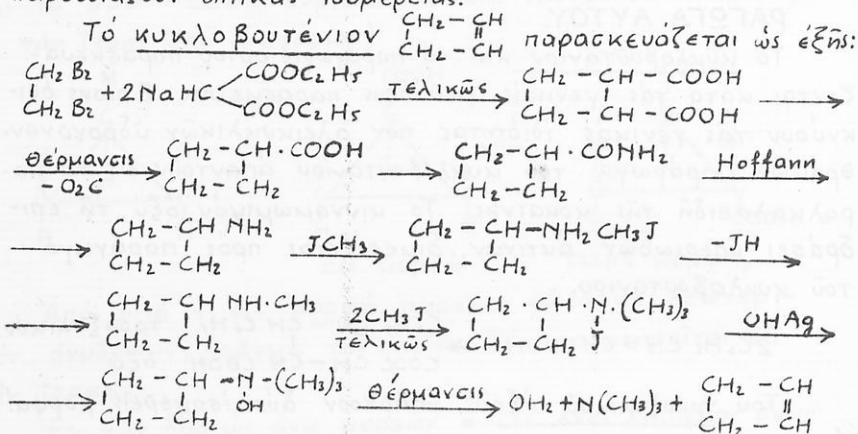
κυκλοβουτανο 1,2 δικορβονικόν ὄξύ



κυκλοβουτανο 1,3 δικορβονικόν ὄξύ.

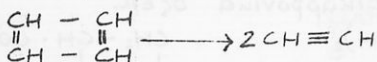
Αἱ στερεοῖσομερεῖαι τὰς ὁποίας συνηντήσαμεν εἰς τὰ παράγωγα τοῦ κυκλοπροπανίου, ὑπάρχουν καὶ ἐνταῦθα.

Οὕτω διὰ τὰ δύο τελευταῖα δικαρβονικά ὅξέα ὑπάρχουν *cis* καὶ *trans* μορφαί. Τὸ *cis* σχηματίζει ἐσωτερικὸν ἀνυδρίτην. Ἐπειδὴ ὅλαι αἱ μορφαί αὗται ἔχουν ἐπίπεδα συμμετρίας δὲν παρουσιάζουν ὀπτικές ἰσομερείας.

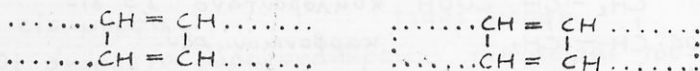


Τὸ κυκλοβουτάνιον καὶ κυκλοβουτένιον εἶναι εἰς τὴν συνηθὴ θερμοκρασίαν ἀέρια. Τὸ κυκλοβουτένιον συμπεριφέρεται ὡς λίαν ἀκόρεστος ἔνωσης καθόσον παρουσιάζει πλὴν τῆς τάσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ καὶ τὴν τάσιν τοῦ δακτυλίου.

Τὸ κυκλοβουταδιένιον δὲν κατωρθώθη νὰ παρασκευασθῇ καθόσον, κατὰ τὰς ἀντιδράσεις κατὰ τὰς ὁποίας προβλέπομεν τὴν παρασκευὴν του, λαμβάνεται ἀκετυλένιον ἔνεκα τῆς ἀμέσου διασπάσεώς του.



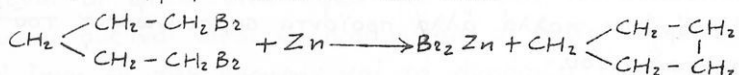
Ἡ ἀστάθεια αὕτη τοῦ κυκλοβουταδιενίου δὲν συμφωνεῖ μετὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Thiele κατὰ τὴν ὁποίαν τοῦτο θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι σταθερόν,



Ἐπειδὴ αἱ δευτερεύουσαι μονάδες συγγενείας, ὡς εὐρίσκόμεναι πλησίον, θὰ ἐξουδετεροῦνται ἀμοιβαίως.

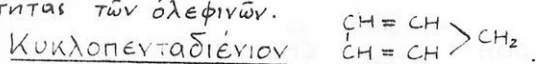
ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟΝ (ΠΕΝΤΑΜΕΘΥΛΕΝΙΟΝ) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΟΥ.

Τό κυκλοπεντάνιον εἶναι συστατικά τῶν πετρελαίων τοῦ Καυκάσου καὶ τῆς Ἀμερικῆς. Παρασκευάζεται συνθετικῶς ἐκ τοῦ 1,5 διβρωμοπεντανίου καὶ Zn.

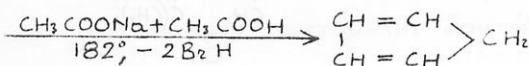


Τό κυκλοπεντάνιον εἶναι εὐκίνητον ὑγρὸν. Μετὰ τοῦ βρωμίου εἰς ἄπλετον φῶς παρέχει προϊόν ἀντικαταστάσεως ὑπὸ σύγχρονον ἔκλυσιν $\text{Br}_2 \text{H}$.

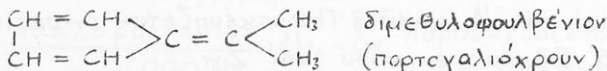
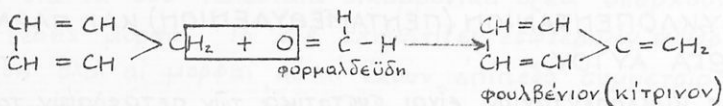
Τό κυκλοπεντενένιον $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ λαμβάνεται διὰ κατεργασίας τοῦ μονοβρωμοπεντανίου διὰ OHK . Ἔχει τὰς ιδιότητες τῶν ὀλεφινῶν.



Εἶναι ὑδρογονάνθραξ μεγάλης σημασίας. Εὐρίσκεται εἰς τὰ προϊόντα διασπάσεως τῆς λιθανθρακοπίσεως καὶ εἰς τὸ ἀκάθαρτον βενζόλιον, ἐκ τῶν ὁποίων δύναται νὰ ληφθῇ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως. Συνθετικῶς παρασκευάσθαι ἐκ τοῦ 1,2 διβρωμοπεντενίου διὰ θερμάνσεως μετὰ τετνηκότος ὀξεικοῦ κατρίου καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος, εἰς τοὺς 182° , ὅτε ἀποσπῶνται δύο μόρια $\text{Br}_2 \text{H}$



Ἡ ὑπαρξίς τῶν συζυγιακῶν δεσμῶν εἰς τὸ κυκλοπενταδιένιον καθιστᾷ τοῦτο ἀσταθές καὶ λίαν ἐνεργόν. Οὕτω διακερίζεται καὶ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν πρὸς δικυκλοπενταδιένιον $\text{C}_{10} \text{H}_{12}$. Ἡ ὁμάς $-\text{CH}_2$ τοῦ κυκλοπενταδιενίου εἶναι λίαν εὐκίνητος. Οὕτω εἶναι δυνατόν ὑδρογόνον αὐτῆς νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ Κ. Ἐπίσης ἀντιδρᾷ μέ κετόνας καὶ ἀλδεύδας, ὅτε λαμβάνονται τὰ φουβένια.

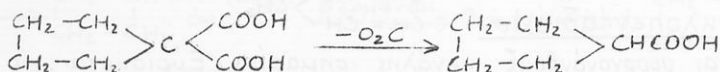


Υπάρχουν πολλά άλλα προϊόντα συμπυκνώσεως του κυκλοπενταδιενίου.

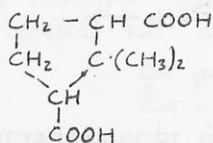
ΚΑΡΒΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟΥ

Εκ τῶν ρωσικῶν πετρελαίων ἀπεμονώθισαν ὀξέα τινά τοῦ κυκλοπεντανίου.

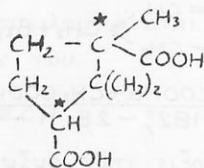
Τό κυκλοπενταμονοκαρβονικόν ὀξύ παρασκευάζεται κατὰ τὰ γνωστά:



Διὰ τό 1,2 δикаρβονικόν ὀξύ ἡ θεωρία προβλέπει μίαν cis, καί μίαν trans μορφήν. Ἀμφότεραι εἶναι γνωσταί. Διὰ τήν cis μορφήν ὑπάρχει ἀνυδρίτης ἐσωτερικός, πρᾶγμα τό ὁποῖον δέν συμβαίνει μέ τήν trans. Ἀξία μνείας εἶναι τὰ 1,3 δикаρβονικά τινά ὀξέα τοῦ κυκλοπεντανίου, ὡστό ἀποκαμφουρικόν ὀξύ καί τό καμφουρικόν ὀξύ, προϊόν ἀποικοδομήσεως τῆς Ἰαπωνικῆς καμφουράς.



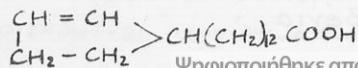
ἀποκαμφουρικόν ὀξύ



καμφουρικόν ὀξύ

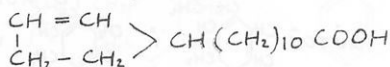
Τό καμφουρικόν ὀξύ ἔχει δύο ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος καί ἀπαντᾷ εἰς 4 ὀπτικῶς ἰσομερεῖς μορφάς.

Μεγάλῃς σημασίας εἶναι καί τό ἀνώτερον ἀκόρεστον ὀξύ τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοπεντανίου, τό σαλμαγρικόν ὀξύ

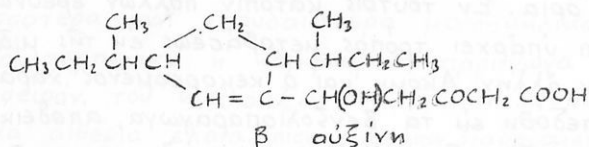
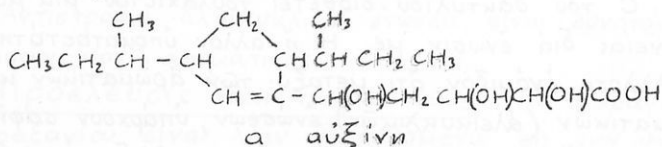


Τοῦτο χεῖρ βοηθῆται ἐν τήν θε-

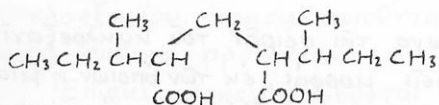
ραρείαν τῆς λέπρας. Διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν χρησιμοποιεῖται καί τὸ κατωτέρω ἀνάλογον ὅξύ.



Μεγίστης σημασίας παράγωγα τοῦ κυκλοπεντενίου εἶναι αἱ πρό τινων ἐτῶν ἀνακαλυφθεῖσαι αὐξίναι ἢ φυτικά ὁρμόναι αἱ ὁποῖαι εἶναι ὁξέα τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοπεντένιου. Αἱ αὐξίναι εἶναι χημικαὶ οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι εὕρισκόμεναι κατ' ἴχνη εἰς τὴν κορυφὴν καὶ τὰ ἀκρόριζα τοῦ φυτοῦ, προκαλοῦν τὴν κατὰ μῆκος αὐξησίν του. Κατωτέρω ἀναφέρομεν τὴν αὐξίνην α καὶ αὐξίνην β.



Τό ὅτι αἱ αὐξίναι ἔχουν πενταμεθυλενικόν δακτύλιον ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς ὀξειδωτικῆς των διασπάσεως μέ ὅζον ὅτε λαμβάνεται τὸ κατωτέρω δικαρβονικόν ὅξύ:



τό ὁποῖον εἶναι ὑποκα-
τεστημένον γλουταρικόν
ὅξύ. Ἀλλά ἐκ τοῦ γλου-

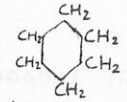
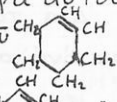
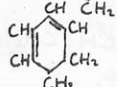
ταρικοῦ ὁξέος μόνον πενταμελὲς δακτύλιος ἡμπορεῖ νά προ-
έλθῃ.

Ἰδιότητας αὐξινῶν παρουσιάζει καὶ τὸ ἰνδολοξέ-
κόν ὅξύ  CH_2COOH . ἂν καὶ δέν ἔχει καμμίαν σχέ-
σιν μέ αὐτάς. Τοῦτο αὐξάνει κυ-

ρίως τὰς ρίζας τῶν φυτῶν.

ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟΝ (ΕΞΑΜΕΘΥΛΕΝΙΟΝ) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΟΥ.

Εἰς τὴν σειρὰν τοῦ κυκλοεξανίου ἀνήκουν:

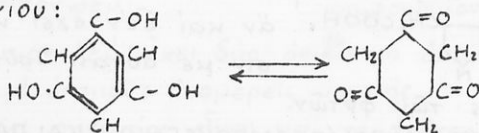
τὸ κυκλοεξανίον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ , τὸ κυκλοεξένιον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ , τὸ κυκλοεξαδιένιον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ  καὶ τέλος

τὸ βενζόλιον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ, περί τοῦ ὁποῖου ἔχομεν ἀσχοληθεῖ ἰδιαίτερως.

Οἱ δύο ἢ οἱ τρεῖς διπλοὶ δεσμοί, οἱ ὁποῖοι τυχόν ὑπάρχουν εἰς τὸ μόριον τοῦ κυκλοεξανίου ἢ τῶν ἄλλων ἀλεικυκλικῶν ὑδρογονανθεράκων, παρετιρήθη ἐκ πείρας ὅτι δέν εἶναι δυνατόν νά εἶναι συνεχόμενοι. Πάντοτε διηλ. κάθε ἄτομον C τοῦ δακτυλίου διαθέτει τουλάχιστον μία μονάδα συγγενείας διὰ ἔνωσιν μέ H ἢ ἄλλον ὑποκαταστάτην.

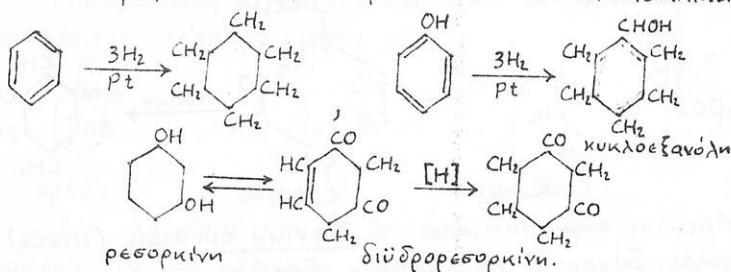
Ἄλλοτε ἐνόμιζον ὅτι μεταξύ τῶν ἀρωματικῶν καὶ ὑδραρωματικῶν (ἀλεικυκλικῶν) ἐνώσεων, ὑπάρχουν σαφῆ διακεκριμένα ὅρια. Ἐν τούτοις κατόπιν πολλῶν ἐρευνῶν διεπιστώθη ὅτι ὑπάρχει τρόπος μεταβάσεως ἐκ τῆς μιᾶς σειρᾶς εἰς τὴν ἄλλην. Ἀκόμη καὶ ὁ κεκορεσμένος χαρακτήρ, ὁ ὁποῖος ἀπεδόθη εἰς τὰ βενζολιοπαράγωγα, ἀποδεικνύεται βαθμιδόν ὅτι δέν εἶναι ἀπόλυτος, καθ' ὅσον συνεχῶς παρατηροῦνται φαινόμενα προσθήκης· παρ' ὅλα ταῦτα παραμένουν ἰσχυροὶ λόγοι ὅπως τὰ βενζολιοπαράγωγα ἐξετάζονται ἰδιαίτερως.

Πολλές φορές παράγωγα τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοεξανίου δοῦν ὑπὸ δύο ταυτομερεῖς μορφάς, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μία ἔχει ἀρωματικόν χαρακτήρα καὶ ἡ ἄλλη ἔχει τόν χαρακτήρα τῶν ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων. Ἀναφέρομεν ὡς παράδειγμα τὴν φλωρογλυκίνην ἡ ὁποία δρᾷ καὶ ὡς παράγωγον τοῦ κυκλοεξανίου:



Ἀναφέρομεν περιπτώσεις ἐνώσεων ἀρωματικῶν, αἱ ὁ-

ποῖαι δι' ὑδρογονώσεως μετατρέπονται εἰς ἀλεικυκλικάς:



Καί δι' ὀξειδώσεως δύναται νά μετατραπῇ μία ἀρωματική ἔνωση εἰς ἀλεικυκλικήν, ὅπως αἱ ὑδροκινόναι πρὸς κινόνας.

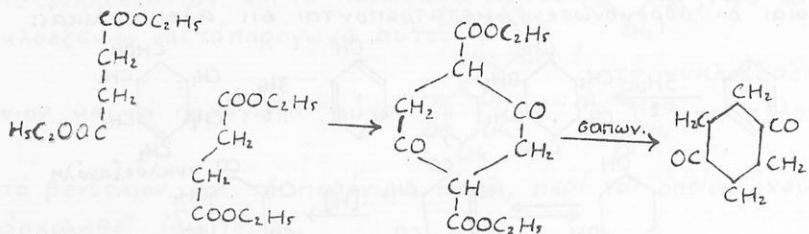
Ἀντιστρόφως ἀλεικυκλικαὶ ἔνσεις εἶναι δυνατόν νά μετατραποῦν πρὸς ἀρωματικές.

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Τὰ παράγωγα τοῦ κυκλοεξανίου εἶναι λίαν διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν. Τὰ περισσότερα καὶ σπουδαιότερα μογοκυκλικά καὶ δικυκλικά τερπενικά ἢ καμφουρικά παράγωγα ἀνήκουν εἰς τὴν σειράν τοῦ κυκλοεξανίου. Ἐπίσης εὐρίσκονται εἰς φυσικὰ αἰθέρια ἔλαια. Ἐπίσης εἶναι λίαν διαδεδομένα, πολυξυ-παράγωγα τοῦ κυκλοεξανίου. Τέλος παράγωγα τοῦ κυκλοεξανίου εὐρίσκονται εἰς τὰ πετρέλαια τῆς Γαλλικίας καὶ τοῦ Καυκάσου. Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν παραγῶγων τοῦ κυκλοεξανίου χρησιμοποιοῦνται συχνά ὡς πρῶται ὕλαι διάφορα φυσικὰ προϊόντα.

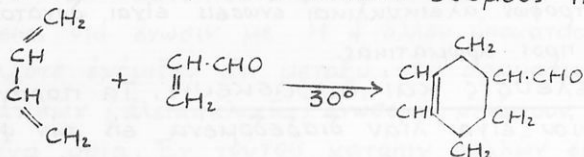
Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται ἀρωματικὰ παράγωγα, τὰ ὅποια δι' ὑδρογονώσεως μετατρέπονται πρὸς ἀλεικυκλικὰ τοιαῦτα.

Τέλος χρησιμοποιοῦνται πρὸς παρασκευὴν τῶν ἐνώσεων τῆς σειράς τοῦ κυκλοεξανίου, αἱ γνωσταὶ συνθετικαὶ μέθοδοι καὶ ὀρισμένα ἄλλα μέθοδοι διὰ συμπυκνώσεως ὡς π.χ.:

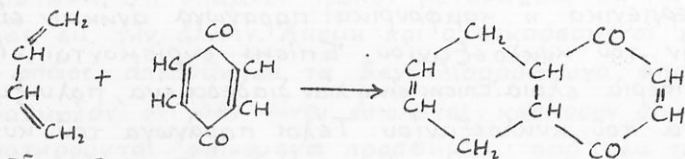
- 1) ἀπὸ τὸν ἑστέρη τοῦ ἡλεκτρικοῦ ὀξέος:



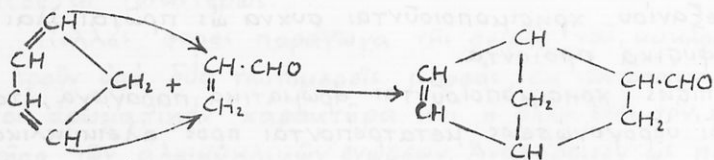
Μεγάλην σημασίαν ἔχει ἡ διενική σύνθεσις (Diels) δια τῆς ὁποίας δύνανται νά ληφθοῦν παράγωγα τοῦ κυκλοεξανίου. Κατ' αὐτήν γίνεται 1,4 προσθήκη ἀκορεστών ἀλδεϋδῶν, ὀξέων ἢ παραγῶγων αὐτῶν, καί ἄλλων ἐνώσεων, εἰς σῶματα φέροντα συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμούς π.χ.



Ἐπίσης μέ κινόνην:



Εἶναι δυνατόν ἐπίσης νά σχηματισθοῦν ἐνδιαμέσως γέφυραι:

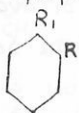


Ἡ σπουδαιότης τῆς συνθέσεως ἔγκειται εἰς τό ὅτι αὐτή γίνεται εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου.

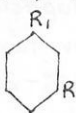
ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ τοῦ κυκλοεξανίου.

Ὅπως ἀναφέραμεν καί προηγουμένως, τὰ ἑξ ἄτομα C τοῦ κυκλοεξανίου δέν εὐρίσκονται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου, πρᾶγμα τό ὁποῖον ἔχει ὡς συνέπειαν ὁ ἑξαμελής δακτύλιος νά μὴν παρουσιάζῃ καμμίαν τάσιν.

Μονοπαράγωγον του κυκλοεξανίου υπάρχει μόνον ένα, διπαράγωγα τέσσαρα, τὰ:



ὀρθο- I



μετα- II

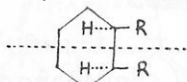


παρα- III

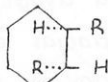


IV

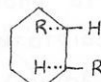
Διὰ τὰ τρία πρῶτα παράγωγα ὑπάρχουν *cis* καὶ *trans* ἰσομερῇ. Τὰ *cis* ἰσομερῇ τῆς I καὶ II παρουσιάζουν ἐπίπεδον συμμετρίας ἐνῶ τὰ *trans* δὲν παρουσιάζουν καὶ ἐπομένως ἐμφανίζονται εἰς δύο ὀπτικῶς ἐνεργοὺς ἀντίποδας. Οὕτω ἔχομεν διὰ τὸ I:



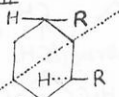
cis ἀνενεργόν



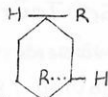
trans ἀντίποδες



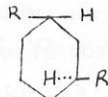
διὰ τὸ II



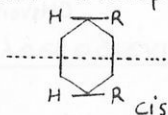
cis ἀνενεργόν



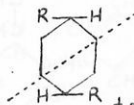
trans ἀντίποδες.



Ἀντιθέτως εἰς τὸ III καὶ τὸ *cis* καὶ τὸ *trans* παρουσιάζουν ἐπίπεδον συμμετρίας καὶ συνεπῶς εἶναι καὶ τὰ δύο ὀπτικῶς ἀνενεργά:



cis



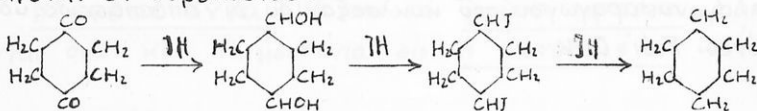
trans.

ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟΥ.

A. Κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες:

Κυκλοεξάνιον: Ἀπαντᾷ εἰς μεγάλα ποσά εἰς τὰ πετρέλαια τοῦ Καυκάσου καὶ τῆς Γαλικίας.

Παλαιότερον παρεσκευάζετο δι' ἀναγωγῆς τῆς κυκλοεξανόνης δι' ὑδροϊωδίου:



ὡς ἐπίσης ἐκ τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος διὰ θερμάνσεως μετ' ἀσβέστου.

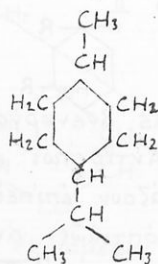
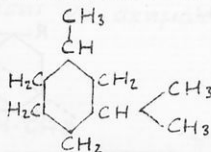
Σήμερον ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς τοῦ βενζολίου κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Sabatier & Senderzen παρουσιᾷ Ni εἰς τοὺς $180^{\circ}-250^{\circ}$.

Τὸ κυκλοεξάνιον εἶναι πολὺ σταθερὸς ὑδρογονάνθραξ. Εἰς τὸ σκότος δέν ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ Br_2 παρέχει ὅμως μετ' αὐτοῦ εἰς τὸ φῶς προϊόντα ἀντικαταστάσεως. Διὰ καπνίζοντος SO_4H_2 ἀφυδρογονοῦται σχηματιζομένου κυρίως βενζολοσουλφονικοῦ ὀξέος:

Παράγωγον τοῦ κυκλοεξανίου εἶναι καὶ τὸ **καροτίνιον** ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$), τὸ ὁποῖον θὰ ἀναφέρωμεν κατωτέρω.

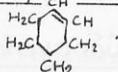
Σπουδαιόταται σημασίας ἐνώσεις εἶναι τὸ 1-μεθυλο-4-ἰσοπρόπυλοκυκλοεξάνιον ἢ π-μενθάνιον (ἐξαὑδροπαρακυμόλιον), ἐκ τοῦ ὁποῖου προερχονται πολλὰ τερπένια καὶ παράγωγα τῆς καμφουράς. Τοῦτο παρασκευάζεται δι' ὑδρογονώσεως τοῦ π-κυμολίου, ἐκ τοῦ μενθανίου (βλ. περαιτέρω) κ. λ. π.

Ἰσομερές τούτου εἶναι τὸ 1-μέθυλο-3-ἰσοπρόπυλοκυκλοεξάνιον ἢ μ-μενθάνιον:

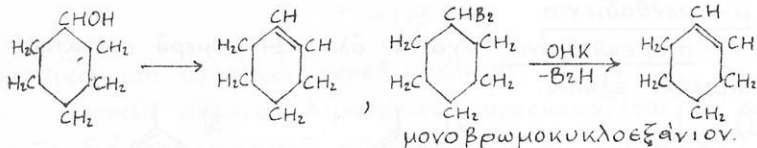


Β. Ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες:

Κυκλοεξένιον:

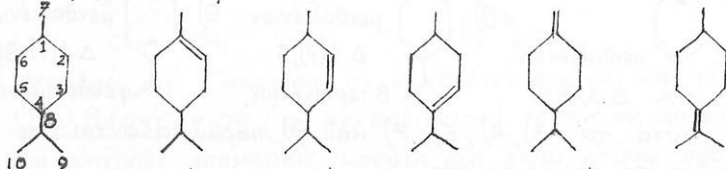


Παρασκευάζεται ἐκ τῆς κυκλοεξανόλης δι' ἀφυδάτωσης. Ἡ ἀφυδάτωσις γίνεται διὰ διαβίβασεως ταύτης ὑπεράνω θερμαινομένου ἀργίλλου. Ἐπίσης παρασκευάζεται ἐκ τοῦ μονοαλογονοπαραγώγου τοῦ κυκλοεξανίου δι' ἀποσπάσεως ὕδραλογόνου διὰ OHK :



Τὸ κυκλοεξένιον ἔχει βεβαίως ἀκόρεστον χαρακτήρα, αἱ ιδιότητες τοῦ εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς τῶν ὑδρογονανθράκων τῆς σειρᾶς τοῦ αἰθυλενίου.

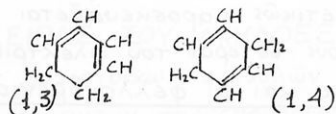
Ἐκ τοῦ η-μεθανίου προέρχονται 6 ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες (μενθένια) μὲ ἓνα διπλοῦν δεσμόν. Ταῦτα ὀνομάζομεν διὰ τοῦ συμβόλου Δ φέροντος ὡς δείκτην τὸν αὐξοῦντα ἀριθμὸν τοῦ ἀτόμου τοῦ C εἰς τὸν ὁποῖον εὐρίσκεται ὁ διπλοῦς δεσμός.



Τὰ ὡς ἄνω μενθένια ἀπαντοῦν μετ' ἄλλων γνωστῶν τερπενίων εἰς τοὶ αἰθέρια ἔλαια.

$\Delta_8(9)$ μενθένιον

Κυκλοεξαδιένια:



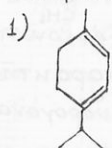
Παρασκευάζονται ἀμφότερα ἐν μίγματι, κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς. Εἰς μεγαλυτέραν ἀναλογίαν λαμβάνεται τὸ (1,3).

Ἡ σύνταξις τῶν κυκλοεξαδιενίων συάγεται ἐκ τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως των. Οὕτω τὸ (1,3) δι' ὀξειδώσεως παρέχει ὡξαλικόν καὶ ἡλεκτρικόν ὄξύ, τὸ δέ (1,4) παρέχει μηλεϊνικόν ὄξύ.

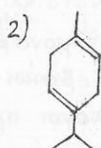
Μενθαδιένια: Εἶναι τὰ γνήσια τερπένια, διακρίνονται ὅπως καὶ τὰ μενθένια εἰς π μενθαδιένια καὶ

καί μ - μενθαδιένια

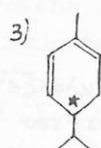
Τὰ π - μενθαδιένια εἶναι ἐν ὅλῳ 14 ἰσομερῇ συστατικά τῶν αἰθερίων ἐλαίων.



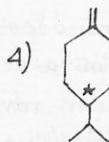
α τερπινένιον
 $\Delta 1,3$



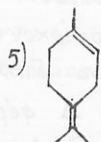
γ τερπινένιον
 $\Delta 1,4$



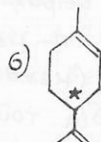
α φελλανδρένιον
 $\Delta 1,5$



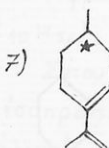
β φελλανδρένιον
 $\Delta 1(7), 2$



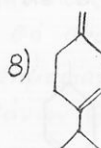
τερπινέλαιον
 $\Delta 1,4(8)$



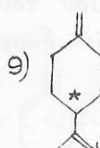
λιμονένιον
 $\Delta 1, 8(9)$



μενθαδιένιον
 $\Delta 3, 8(9)$



μενθαδιένιον
 $\Delta 1(7), 3$
β τερπινένιον



μενθαδιένιον
 $\Delta 1(7), 8(9)$
ψευδολιμονένιον

ἀπὸ αὐτὰ τὰ 3), 4), 6), 7) καὶ 9) παρουσιάζονται ὑπὸ δύο ὀπτικῶς ἰσομερεῖς μορφᾶς.

Τὸ α - τερπινένιον καὶ γ - τερπινένιον (ἐπίσης τὸ β - τερπινένιον) ἀπαντοῦν σχεδὸν μαζὺ εἰς πολλὰ αἰθέρια ἔλαια ὡς π.χ. τοῦ καρδαμώμου, τοῦ κορνάνδου, τοῦ ὀλεμίου κ.λ.π.

Συνθετικῶς παρασκευάζεται μῆγμα α καὶ γ τερπινένιων ἀπὸ τοὺς ἐστέρας τοῦ ἡλεκτρικοῦ ὀξέος.

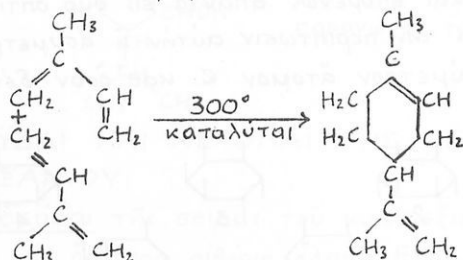
Τὸ α καὶ β φελλανδρένιον ἀπαντοῦν εἰς πολλὰ αἰθέρια ἔλαια.

Τὸ λιμονένιον, τόσοι ὡς δεξιόστροφον ἢ ἀριστερόστροφον, ὅσον καὶ ὡς ρακεμικόν μῆγμα ἀπαντᾷ εὐρῶς εἰς τὰ αἰθέρια ἔλαια. Οὕτω τὸ d - λιμονένιον εἶναι συστατικόν τοῦ ἐλαίου τοῦ φλοιοῦ των νεραντζίων, πορτοκαλλίων, λεμονίων, τοῦ σελινέλαίου, κ.λ.π. Τὸ l - λιμονένιον εἶναι συστατικόν τοῦ ἐλαίου τῶν φύλλων τῆς πιεύκης καὶ τῆς ἐλάτης καὶ ρωσικῆς μίνθης. Τέλος τὸ d, l - λιμονένιον (διπεντένιον) εὐρίσκεται εἰς τὸ ἔλαιον τοῦ αὐροτόνου τοῦ ἄρρενος καὶ αἰετοῦ.

ρωσσικόν καί σουηδικόν τερεβινθέλαιον.

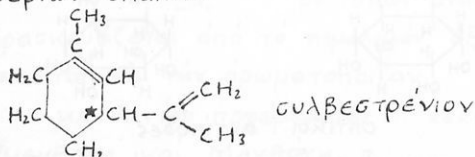
Όπτικῶς ἀδρανές λιμονένιον παρασκευάζεται καί συνθε-
τικῶς διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ ἰσοπρενίου εἰς τοὺς 300°.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν λαμβάνεται ταυτοχρόνως μέ
ἄλλα προϊόντα πολυμερισμοῦ.



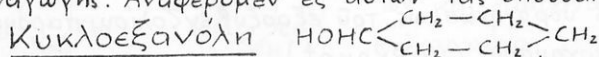
Ἰσομερές μέ τ' ἀνωτέρω π- μενθαδιένια εἶναι καί τό:

Συλβεστρένιον (μ-μενθαδιένιον), τό ὁποῖον ἀπαντᾷ ὑ-
πό δύο ὀπτικῶς ἰσομερεῖς μορφάς καί εἶναι ἐπίσης συστατι-
κόν τῶν αἰθερίων ἐλαίων:

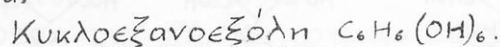


ΑΛΚΟΟΛΑΙ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟΥ

Λαμβάνονται ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν φαινολῶν ἢ κετονῶν
δι' ἀναγωγῆς. Ἀναφέρονται ἐξ αὐτῶν τὰς σπουδαιότερας.



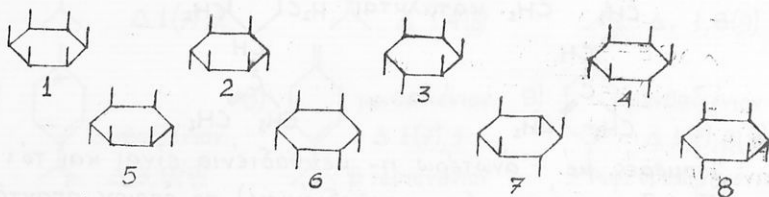
Λαμβάνεται διὰ καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως τῆς φαινό-
λης. Ἡ ὁσμὴ τῆς κυκλοεξανόλης ὁμοιάζει πρὸς τὴν τῆς καμ-
φουράς



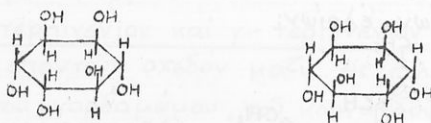
Συνήθως ὀνομάζεται ἰνositis διότι ἀνευρέθη εἰς τὰς
ἴνας καί τοὺς μύς πολλῶν ὀργάνων διαφόρων ζώων ὡς καί
τοῦ ἀνθρώπου. Ὁ ἰνositis εἶναι διαδεδομένος ἐπίσης εἰς τό
φυτικόν βασίλειον ἰδίως ὑπὸ μορφὴν ἐστέρος μετὰ τοῦ
 PO_4H_3 , γνωστός ὑπὸ τό ὄνομα φυτίνι. Τὰ μετ' Ca ἢ Mg

άλατα τῆς φυτίνης ἀπαντῶνται ἐπίσης εἰς τὴν φύσιν χρησιμο-
ποιῶνται εἰς τὴν ἰατρικὴν ὡς καταπραϋντικά.

Ὁ ἰνositis ἀπαντᾷ ὑπὸ 8 διαφόρους στερεοϊσομερεῖς μορ-
φάς (cis-trans) ἐκ τῶν ὁποίων αἱ 7 παρουσιάζουν ἐπίπε-
δον συμμετρίας καὶ ἐπομένως ἀπαντᾷ εἰς δύο ὀπτικῶς ἰσομε-
ρεῖς μορφάς. (Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἀσύμμετρία δὲν ὀ-
φείλεται εἰς ἀσύμμετρον ἄτομον C καθ' ὅσον δὲν ὑπάρχει
τοιούτου).

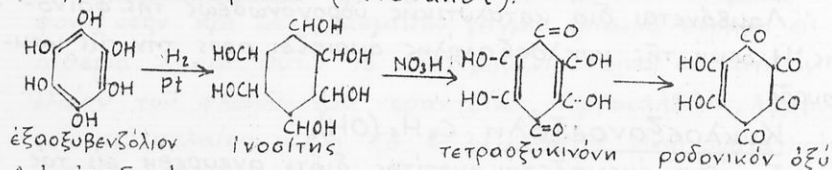


Οἱ δύο ὀπτικοὶ ἀντίποδες τῆς ὀπτικῶς ἐνεργοῦ μορφῆς
καὶ εἶναι :

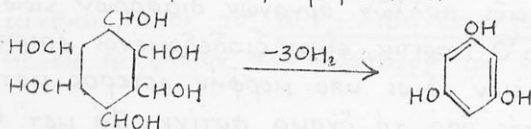


ὀπτικοὶ ἀντίποδες

Ἡ σύνταξις τοῦ εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ τοῦ ἐξαοξυῦδροβεν-
ζολίου, διότι δι' ὀξειδώσεως μὲ NO_3H παρέχει τετραοξυκινό-
νη καὶ περαιτέρω ροδινικόν ὄξύ. Ἐξ ἄλλου σχηματίζεται δι-
ὰ καταλυτικῆς ὑδρογνώσεως τοῦ ἐξαοξυβενζολίου παρουσία
σπόγγου λευκοχρύσου (Wieland).

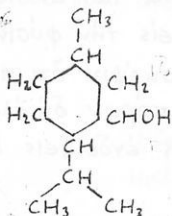


Δι' ἀφυδατώσεως παρέχει φλωρογλυκίνη.



Σπουδαιότητος σημασίας αλκοόλη της ἐν λόγω σειράς εἶναι ἡ Ξανθοφύλλη, ἡ ὁποία εἶναι διϋδροξυλιωμένον παράγωγον τοῦ καροτινίου (βλ. περαιτέρω).

Μενθόλη:



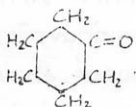
Εἶναι συστατικόν τοῦ ἡδύ-
σμου τοῦ πιπερώδους ἀπ' ὅ-
που καί λαμβάνεται. Εἶναι
παράγωγον τοῦ π-μενθανίου.

ΑΛΔΕΥΔΑΙ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ΚΥ-
ΚΛΟΕΞΑΝΙΟΥ.

Αἱ ἀλδεύδαι τῆς σειράς τοῦ κυκλοεξανίου ἀνευρίσκον-
ται συνήθως εἰς διάφορα αἰθέρια ἔλαια. Εἶναι χωρὶς ἰδιαίτε-
ραν σημασίαν.

Κετόναι:

Κυκλοεξανόνη

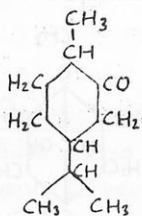


Εὐρίσκεται εἰς τὸ ξυλέλαι-
ον. Ὅπως ἀναφέραμεν προ-

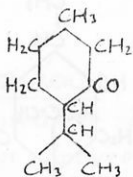
ηγουμένως παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ πινελικόν ὀξύ.

Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἀρωματοποιίαν.

Ἐκ τοῦ π-μενθανίου προέρχονται αἱ κεκορεσμένοι κε-
τόναι Καρβομενθόνι καὶ Μεχθόνι.



καρβομενθόνι



μενθόνι

Ἀπαντοῦν εἰς τὰ διάφορα
αἰθέρια ἔλαια ἐκ τῶν ὁποί-
ων καί λαμβάνονται. Αἱ κε-
τόναι αὗται γενικῶς ὀνομά-
ζονται καμφουραί.

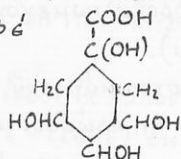
ΟΞΕΑ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟΥ

Τὰ ὀξέα αὐτὰ συμπεριφέρονται ὅπως καὶ τὰ ἀλειφατι-
κά. Εἶναι εὐρέως διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν.

Κινικόν ὀξύ.

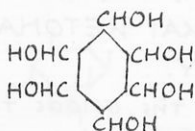
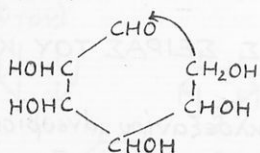
Εἶναι λίαν διαδεδομένον εἰς τὸ φυτικόν βασίλειον.

Συνοδεύει τὸ ἀλκαλοειδές κινίνη καὶ τὸ καφεϊνικόν ὅξυ εἰς τὸν καφέ



κινικόν ὅξύ

κνώσεως. Δὲν ὑπάρχουν ἐν τούτοις ἐγδείξεις διὰ τὴν ὑπόθεσιν αὐτήν.



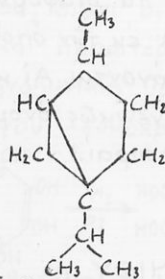
ὅξείδ.

ὅξέα

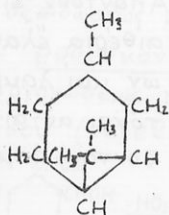
ΔΙΚΥΚΛΙΚΑ ΤΕΡΠΕΝΙΑ ΚΑΙ ΚΑΜΦΟΥΡΑΙ

Τὰ εὔρεως εἰς τὴν φύσιν ἀπαντῶντα μεγάλης σημασίας δικυκλικά τερπένια καὶ καμφουραὶ εἶναι παράγωγα τοῦ π-μενθανίου (ὑδροκυμολίου). Εἶναι μονακόρεστοι ἐνώσεις, φέρουν δέ εἰς τὸ μόριόν των δεσμόν (ἢ ἄλλως εἶναι συμπεπικνωμένα μέ τριμελῇ, τετραμελῇ ἢ πενταμελῇ δακτύλιον).

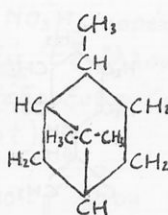
Ὅλα τὰ δικυκλικά τερπένια καὶ καμφουραὶ ἢμποροῦν γὰ θεωρηθοῦν παράγωγα τῶν κάτωθι ἐνώσεων:



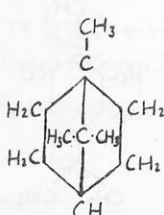
Σαβινάνιον



Καράνιον



Πινάνιον



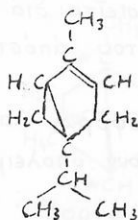
καμφάνιον

Ὁμάς τοῦ Σαβινανίου.

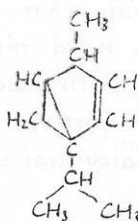
Εἰς τὴν ὁμάδα αὐτὴν ἀνήκουν τὰ δικυκλικά τερπενικά σώματα, τὰ ὅποια φέρουν τριμελῇ ἀνθρακοδακτύλιον συμπεπικνωμένον μέ τὸν ἑξαμελῇ. Εἶναι διαδεδομένα εἰς τὴν φύ-

σιν (κολοῦνται καὶ παράγωγα τοῦ θυανιίου ἐκ τοῦ φυτοῦ θύλας ἢ τρυγίας).

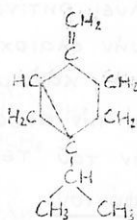
Ἀπὸ τὰ ἀπλούστερα ἀκόρεστα παράγωγα τοῦ σαβιανίου ἀναφέρονται:



α θυαένιον



β-θυαένιον

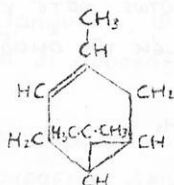


σαβινένιον

Εἰς τὰ παράγωγα τοῦ σαβιανίου παρατηρεῖται σχετικὴ σταθερότης παρ' ὅλον ὅτι ὁ τριμελής δακτύλιος εἶναι γενικῶς ἀσταθής.

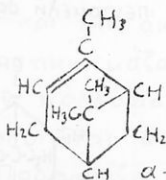
Ὁμάς τοῦ καρανίου:

Εἰς τὴν ὁμάδα αὐτὴν ὁ τριμελής δακτύλιος σχηματίζεται καὶ δι' C μὴ ἀνήκοντος εἰς τὸν ἑξαμελῆ δακτύλιον. Πολλὰ παράγωγα τοῦ καρανίου ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν. Ἀκόρεστον παράγωγον αὐτοῦ εἶναι τὸ καρένιον:

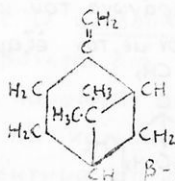


Ὁμάς τοῦ πιανίου:

Αὐτὸ τοῦτο τὸ πιανίον δὲν ἀνευρέθη μέχρι τοῦδε εἰς τὴν φύσιν. Εὐρέως ὅμως ἀπαντοῦν τὰ δύο ἀκόρεστα παράγωγα αὐτοῦ α καὶ β πινένια, τὰ ὅποια εἶναι κύρια ἀστατικά τοῦ τερεβινθελαίου.



α-πινένιον



β-πινένιον

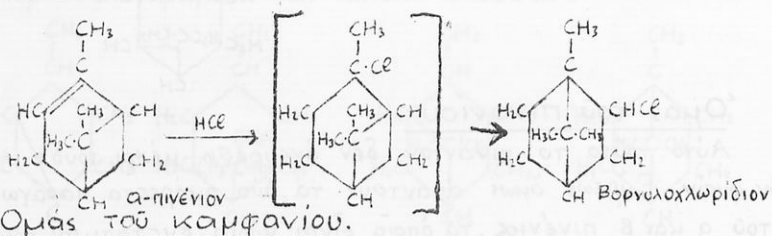
Τερεβινθέλαιον καλεῖται τὸ μεθ' ὕδατῶν λαμβανόμενον ἀπόσταγμα τῆς ρητίνης τῶν κωνοφόρων δένδρων. Κύριον συστατικόν αὐτοῦ, ὡς ἐλέγχθη, εἶναι τὰ πινένια καὶ ἰδίως τὸ α-πινένιον.

Διαλύει ρητίναις, λάκκας κ.λ.π. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἐλαιοχρωμάτων. Κατὰ τὴν ξηρὰν τοῦ ἀπόσταξιν λαμβάνονται καύσιμα ἄχρσα ρητινέλαια.

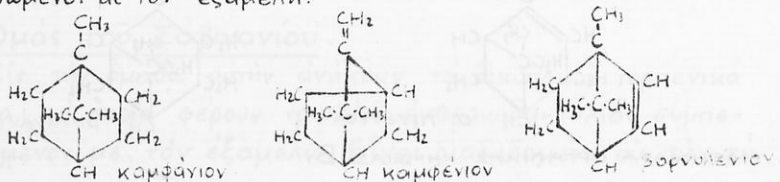
Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τῆς ρητίνης τῶν κωνοφόρων λαμβάνεται πλὴν τοῦ τερεβινθέλαιου καὶ καστανόχρουν ὑπόλειμμα τὸ κολοφώνιον.

Ὅπως φαίνεται ἐκ τοῦ τύπου τοῦ πινανίου καὶ τῶν ἀκορέστων του παραγώγων, εἰς τὴν ὁμάδα αὐτὴν τῶν ἐνώσεων ὑπάρχει τετραμελὴς δακτύλιος συμπεπικνωμένος μετὸν ἑξαμελῇ.

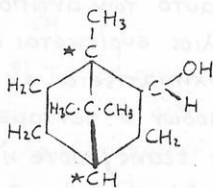
Μεγάλῃς πρακτικῆς σημασίας (διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς καμφουράς), εἶναι ἡ προσθήκη ξηροῦ C_2H_4 καὶ ἄλλων ἀνύδρων ὀξέων εἰς τὸ α-πινένιον. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ C_2H_4 εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν λαμβάνει χώραν μετὰθεσις, κατὰ τὴν ὁποῖαν ἡ γέφυρα, ἡ ὁποία ἐνώνει τὸ 2 καὶ 4 ἄτομα C, μετατίθεται οὕτως ὥστε νὰ ἐνώνῃ τὸ 1 καὶ 4 ἄτομα, μεταπιπτομένης ἐκ τῆς ὁμάδος τοῦ πινανίου εἰς τὴν ὁμάδα τοῦ καμφανίου.



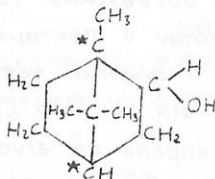
Τα παράγωγα τοῦ καμφανίου φέρουν πεντομελῇ δακτύλιον συμπεπικνωμένον μετὸν ἑξαμελῇ:



Από τας αλκοόλας τῆς ὁμάδος τοῦ καμφανίου σπουδαιότερα εἶναι ἡ βορνεόλη, λαμβανομένη ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν κατά τὴν ἐκ τοῦ τερεβυνθελαίου παρασκευὴν τῆς καμφουράς.

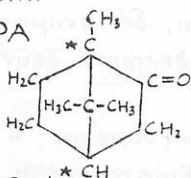


βορνεόλη



ἰσοβορνεόλη

ΚΑΜΦΟΥΡΑ



*CH

Εἶναι τὸ σπουδαιότερον παράγωγον τοῦ καμφανίου, σῶμα μεγάλης φαρμακευτικῆς καὶ βιομηχανικῆς σημασίας. Ἡ δεξιόστροφος καμφουρά εἶναι συστατικόν τοῦ ἐλαίου τῆς καμφουράς, τὸ ὁποῖον ἐξάγεται ἀπὸ τὸ ξύλον τοῦ φυτοῦ τῆς καμφουράς, εὗρισκόμενον εἰς τὴν Κίναν, Ἰαπωνίαν, Φορμόζαν κ.λ.π. Ἐκ τοῦ ξύλου αὐτοῦ λαμβάνεται δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδατων.

Εἶναι λευκὸν κρυσταλλικόν σῶμα χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς. Ξεσπινθάνεται εἰς τὴν συνήθει θερμοκρασίαν. Δεικνύει ὅλας τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλειφατικῶν κετονῶν. Ἡ δεξιόστροφος καμφουρά χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἰατρικὴν ὡς καρδιογενωτικόν καὶ δι' ἐντρίβας. Ἐπίσης παρουσιάζει καὶ μεγάλην βιομηχανικὴν σημασίαν χρησιμοποιουμένη εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ κελλουλοΐτου καὶ τῆς ἀκάπνου πυρίτιδος. Ὁ κελλουλοΐτης εἶναι ἄχρους ἐλαστικὴ μάζα, ἡ ὁποία λαμβάνεται διὰ ζελατινοποιήσεως τοῦ κολλοδιοβάμβακος, διὰ καμφουράς καὶ ἀλκοόλης. Χρησιμοποιεῖται ὡς γνωστὸν διὰ τὴν κατασκευὴν κτενῶν κ.λ.π. Παρουσιάζει ὅμως τὸ μειονέκτημα ὅτι ἀναφλέγεται.

Στερεοχημία τῆς Καμφουράς Ἡ καμφουρά ἔχει

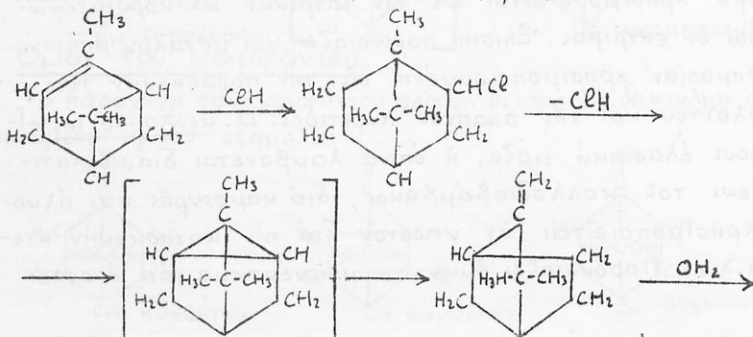
δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακος. Έπομένως θα έπρεπε να παρουσιάζει δύο ζεύγη αντιπόδων. Έν τούτοις ένα μόνον ζεύγος αντιπόδων τῆς καμφουράς καί εὑρέθη εἰς τὴν φύσιν καί παρασκευάσθη συνθετικῶς. Τό ζεύγος αὐτό τῶν αντιπόδων σχηματίζεται ὅταν ὁ πενταμελής δακτύλιος εὑρίσκεται εἰς θέσιν *cis* διλ. ἡ ἐνωτικὴ γέφυρα  σχηματίζεται εἰς θέσιν *cis*. Ἀντιθέτως διὰ τὸ ἄλλο ζεύγος αντιπόδων ὁ πενταμελής δακτύλιος θά έπρεπε νά εἶναι εἰς θέσιν *trans*, ὁπότε ἡ προβλεπομένη τάσις θά ἦτο πολὺ μεγάλη. Λόγφ λοιπόν τῆς μεγάλης ἀποκλίσεως ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται, δέν σχηματίζεται ἡ γέφυρα εἰς θέσιν *trans* καί οὕτω τὸ δεύτερον ζεύγος αντιπόδων δέν εἶναι γγνωστόν.

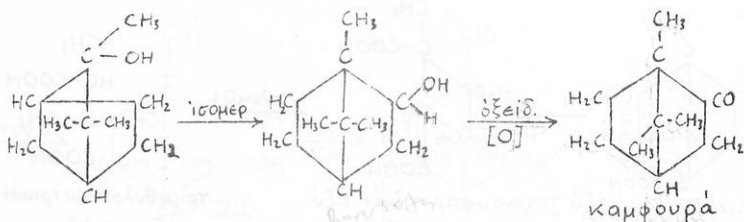
Ὅπως ἀναφέραμεν καί προηγουμένως, ἡ ἐκ τῶν φυτῶν λαμβανομένη καμφουρά εἶναι δεξιόστροφος. Ἡ συνθετικῶς βεβαίως παρασκευαζομένη εἶναι ὀπτικῶς ἀνενέργος (ρακεμικὸ μίγμα). Ἡ ἀνενέργος καμφουρά δέν ἔχει μὲν τὰς φυσιολογικὰς ιδιότητες τῆς δεξιόστροφου, δέν ὕστερεῖ ὁμως βιομηχανικῶς.

Παρασκευαί καμφουράς.

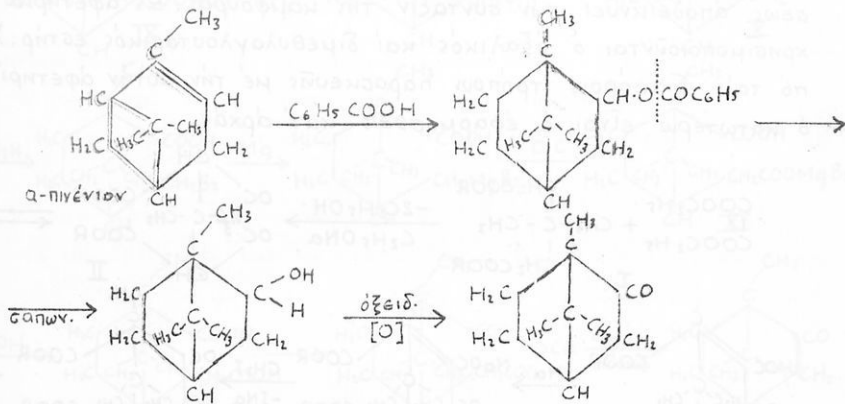
Βιομηχανικῶς παρασκευάζεται ἐκ τοῦ τερεβινθελαίου, κύριον συστατικόν τοῦ ὁποίου εἶναι τὸ α. πινένιον, κατὰ τοὺς ἐξῆς δύο τρόπους:

1) Τὸ α. πινένιον μετατρέπεται εἰς βορνυλοχλωρίδιον, βορνεόλην καί δι' ὀξειδῶσεως εἰς καμφουράν:



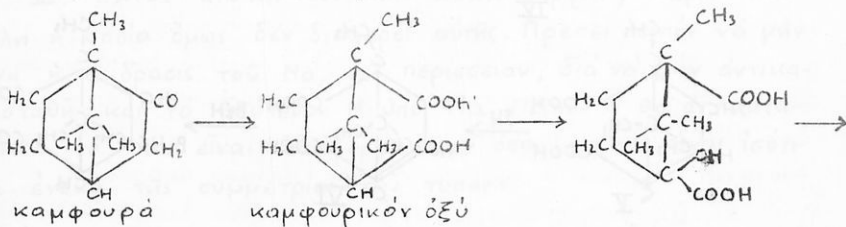


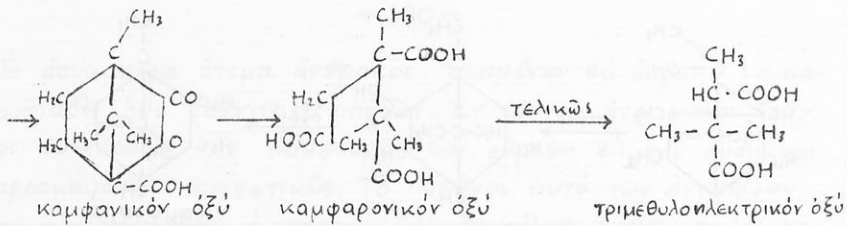
2) Τό α-πινένιον μετατρέπεται εἰς ἑστέρᾳ τῆς βορνεόλης ἐκ ὁποῦ διὰ σαπωνοποιήσεως καὶ περαιτέρω ὀξειδώσεως λαμβάνεται ἡ καμφορά:



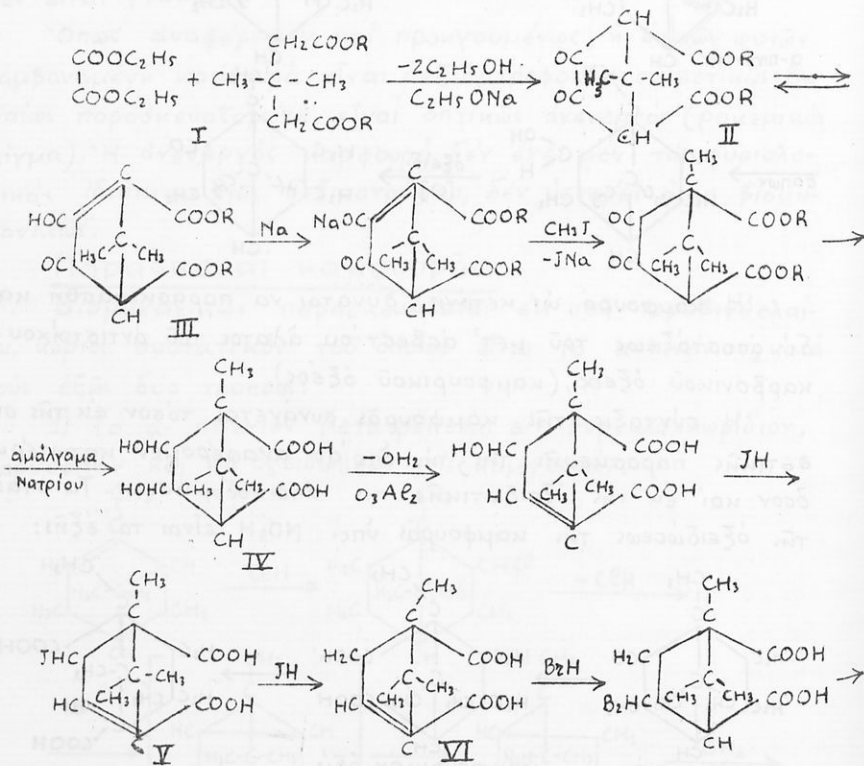
Ἡ καμφορά, ὡς κετόνη, δύναται νὰ παρασκευασθῇ καὶ δι' ἀποστάξεως τοῦ μετ' ἀσβεστοῦ ἁλτος τοῦ ἀντιστοίχου δι-καρβονικοῦ ὀξεός, (καμφορικοῦ ὀξεός).

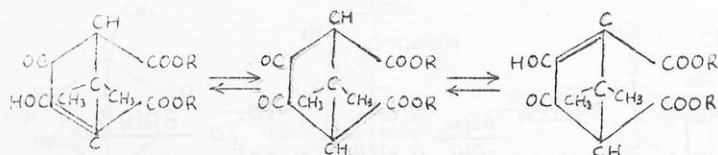
Ἡ σύνταξις τῆς καμφορᾶς συνάγεται τόσον ἐκ τῆς συνθετικῆς παρασκευῆς τῆς, τὴν ὁποῖαν ἀναφέρομεν κατωτέρω, ὅσον καὶ ἐκ τῆς ὀξειδωτικῆς τῆς ἀποικοδομήσεως. Τὰ στάδια τῆς ὀξειδώσεως τῆς καμφορᾶς ὑπὲρ NO_3H εἶναι τὰ ἑξῆς:





Συνθετική παρασκευή τῆς καμφουράς. Λόγῳ τοῦ ὅτι εἶναι πολὺπλοκος δὲν παρουσιάζει βιομηχανικόν ἐνδιαφέρον. Ἐχει ὁμῶς μεγάλην θεωρητικὴν σημασίαν, διότι ὁ τρόπος τῆς συνθέσεως ἀποδεικνύει τὴν σύνταξιν τῆς καμφουράς. Ὡς ἀφετιρία χρησιμοποιοῦνται ὁ ὀξαλικὸς καὶ διμεθυλογλουταρικός ἐστέρ. Ἀπὸ τοὺς διαφόρους τρόπους παρασκευῆς μέτῃ τὴν αὐτὴν ἀφετιρίαν, ὁ κατωτέρω εἶναι ὁ ἐφαρμοσθεὶς κατ' ἀρχάς.



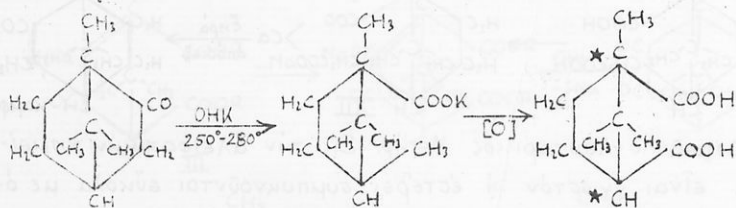


IV. Ἐπειδὴ ἡ ἀναγωγὴ γίνεται εἰς ἀλκοολικὸν περιβάλλον, σαπωνοποιεῖται κατ' αὐτὴν ὁ ἑστίρ. Ἡ ἔνωση ἡ ὁποία προκύπτει φέρει δευτεροταγῇ ἀλκοολικὴν ὁμάδα πλησίον εὐκινότητος ὕδρογόνου καὶ συνεπῶς ὑφίσταται εὐκόλῃ ἀφυδάτῳσιν.

V. Τὸ I_2H δὲν προστίθεται εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν ἀλλὰ δρᾷ ἀναγωγικῶς.

VI. Κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ B_2H τὸ B_2 δὲν προστίθεται εἰς τὸν ἄνθρακα μὲ τὰ ὀλιγότερα ὕδρογόνα, ἀλλὰ ἀπομακρύνεται ὅσον εἶναι δυνατόν ἀπὸ τὸ καρβονύλιον (συζυγιακοὶ διπλοὶ δεσμοί).

VII. Καμφουρικὸν ὄξύ. Τὸ ὄξύ αὐτὸ λαμβάνεται καὶ ἐκ τῆς καμφουράς ἢ τῆς βορνεόλης διὰ ζέσεως μὲ OHK καὶ ἐν συνεχείᾳ ὀξειδώσεως.



Τὸ καμφουρικὸν ὄξύ ἀπαντᾷ εἰς *cis* καὶ *trans* μορφάς, καθὼς καὶ εἰς δύο ζεύγη ἀντιπόδων. (ἔχει δύο ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος).

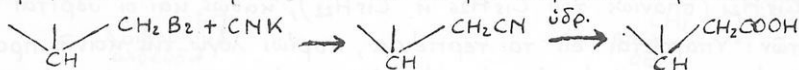
VIII. Τὸ καμφουρικὸν ὄξύ δίδει εὐκόλως ἀνυδρίτην, καθὼς ὁ σχηματιζόμενος δακτύλιος δὲν παρουσιάζει τάσιν.

IX. Ἐκ τοῦ ἀνυδρίτου, μὲ ἀλκοόλιν λαμβάνεται ὁ μονοεστίρ. Ὁ μονοεστίρ αὐτὸς διευκολύνει εἰς τὴν ἀναγωγὴν τῆς μιᾶς μόνον καρβοξυλομάδος (τὰ ὀξέα δὲν ἀνάγονται εὐκόλως), ὅτε καθίσταται εὐκόλος ἡ προσθήκη ἑνὸς ἀτόμου ἄνθρακος.

X. Ἐκ τοῦ σχηματιζομένου ὀξυοξέος λαμβάνεται εὐκό-

ως ή λακτόνη (έσωτερικός έστήρ).

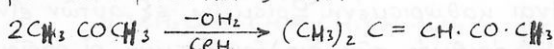
XI. Η προσθήκη του νέου ατόμου άνθρακος ήμπορεί νά γίνη και χωρίς θρζιγπασα, απ' εύθείας, διά προσθήκης CNK εϊς τό βρωμίδιον και ύδρολύσεως του σχηματιζομένου νιτριλίου.



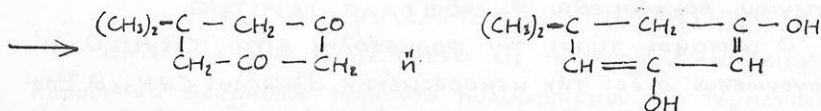
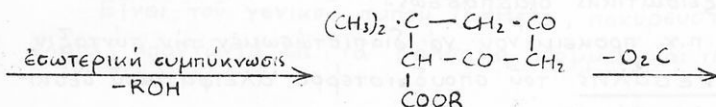
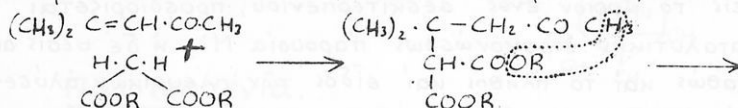
XII Η καμφουρά ως κετόνη λαμβανεται έκ του μετ' ασβεστίου άλατος του αντίστοιχου δικαρβονικού όξέος διά ξηράς άποστάξεως.

Τό διά τήν συνθετικήν παρασκευήν της καμφουράς χρησιμοποιούμενον διμεθυλογλουταρικό όξύ, παρασκευάζεται ως έξής.

Έκ της άκετόνης διά συμπυκνώσεως δύο μορίων της με CEN λαμβάνεται μεσυτιλοξειδίου

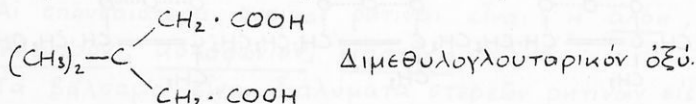


Διά προσθήκης εϊς αυτό μηλονικού έστέρος έχομεν:



διμεθυλιωμένη διυδροεσορβίνη (Διμεδόνη, αντίδραστήριον αλδεϋδών διδουσα μέ αυτάς δυσδιαλύτους ένώσεις).

Δί' όξειδώσεως αύτης μέ **Βρομ** έχομεν:



ΣΕΣΚΙΤΕΡΠΕΝΙΑ - ΠΟΛΥΤΕΡΠΕΝΙΑ

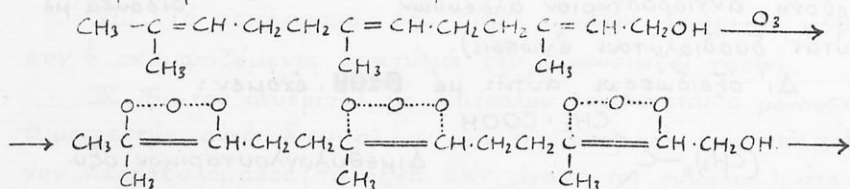
Σεσκιτερπένια.

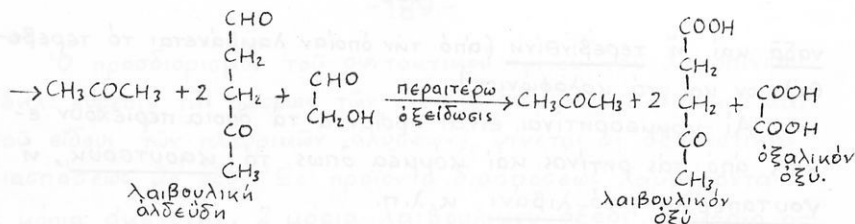
Εἰς τὰ σεσκιτερπένια ἀνήκουν ὑδρογονάνθρακες τοῦ τύπου $C_{15}H_{24}$ (σπανίως τοῦ $C_{15}H_{26}$ ἢ $C_{15}H_{22}$), καθὼς καὶ οἱ ὑδρῖται αὐτῶν. Ὑπάρχουν εἰς τὰ τερπένια, κυρίως λόγῳ τῆς κοινῆς προελεύσεως μέ αὐτὰ εἰς τὴν φύσιν. Ὅλα τὰ σεσκιτερπένια ἡμπορουν νὰ προκύψουν, θεωρητικῶς τουλάχιστον, ἐκ τοῦ ἰσοπρενίου διὰ πολυμερισμοῦ ἢ αὐξήσεως τῆς ἀλύσου αὐτοῦ. Ὑπάρχουν σεσκιτερπένια μέ τελείως ἀνοικτὴν ἄλυσον καὶ συνεπῶς μέ χαρακτηριστὰ τελείως ἀλειφατικόν, καὶ ἄλλα μέ κλειστὰς ἀλύσους.

Εἶναι ὑγρά ἀσθενῶς κεχρωσμένα. Ἀπαντοῦν εἰς τὰ αἰθέρια ἔλαια τῶν καρπῶν τῶν φυτῶν. Ἐξ αὐτῶν ἔχουν ἀπομονωθεῖ περὶ τὰ 70. Ἡ ἀκριβὴς σύνταξις ὅλων αὐτῶν τῶν σεσκιτερπενίων δὲν εἶναι καθωρισμένη. Ὁρισμένοι ἐξ αὐτῶν εἶναι τελείως γνωστὴ. Ὁ ἀριθμὸς τῶν διπλῶν δεσμῶν, οἱ ὁποῖοι ὑπάρχουν εἰς τὸ μόριον ἐνός σεσκιτερπενίου, προσδιορίζεται διὰ καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως παρουσία Ni , ἢ δὲ ὁξείας αὐτῶν καθὼς καὶ τὸ πλῆθος καὶ εἶδος τῶν πλευρικῶν ἀλύσεων, διὰ ὀξειδωτικῆς διασπάσεως.

Οὕτω π.χ. προκειμένου νὰ διαπιστώσωμεν τὴν σύνταξιν τῆς φαρνεσόλης τοῦ σπουδαιότερου ἀλειφατικοῦ σεσκιτερπενίου, ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς:

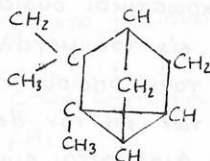
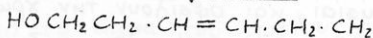
Ὁ μοριακὸς τύπος τῆς φαρνεσόλης εἶναι $C_{15}H_{26}O$. Δι' ὑδρογονώσεως δίδει τὴν κεκορεσμένην ἀλκοόλην $C_{15}H_{32}O$. Ἐπομένως φέρει τρεῖς διπλοῦς δεσμούς. Δι' ὀξειδωτικῆς διασπάσεως ἀφ' ἑτέρου μέ ὅσον ἔχουμεν:





Ἡ παρουσία τῆς ἀκετόνης εἰς τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδωτικῆς διασπάσεως προδίδει τὴν ὑπαρξιν τῆς ὁμάδος $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$. Τὸ λαιβουλικόν ὄξύ προδίδει τὴν ὑπαρξιν τῆς ὁμάδος $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_3$ ἐνῶ τὸ ὀξαλικόν ὄξύ τὴν ὁμάδα $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Τὰ σесκίτερπένια μέ κλειστάς ἀλύσεις εἶναι μονοκυκλικά δικυκλικά ἢ τρικυκλικά, ἢ καί μικτὰ κυκλικά μέ ἀλειφατικὴν ἀλυσον ὅπως π.χ. ἡ σανταλόλη.



Πολυτερπένια.

Εἶναι τοῦ γενικοῦ τύπου $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, παχύρευστα κίτρινα ἔλαια, ἀπαντῶντα εἰς τὰ βάλσαμα κόμμεια καί τίς ρητίνες.

ΡΗΤΙΝΑΙ-ΒΑΛΣΑΜΑ-ΚΟΜΜΕΟΡΗΤΙΝΑΙ

Εἶναι ὅλα λίαν διαδεδομένα εἰς τὸ φυτικόν βασίλειον. Ἡμποροῦν νά θεωρηθοῦν προϊόντα πολυμερισμοῦ τῶν τερπενίων. Αἱ ρητίναι εἶναι ἄμορφα σώματα, στιλπνῆς ὑαλώδους θραύσεως, ἐλεφρᾶς ἀρωματικῆς ὁσμῆς, συνήθως κίτρινα ἕως καστανόχροα. Ἐκτός ἀπὸ τὰς φυσικὰς ρητίνας χρησιμοποιοῦνται καί διάφοροι τεχνηταί ρητίναι.

Αἱ σπουδαιότεραι φυσικαί ρητίναι εἶναι: ἡ ἀλόη, βενζόη, ἤλεκτρον, κολοφώνιον, μαστίχι κ.λ.π.

Τὰ βάλσαμα εἶναι διαλύματα στερεῶν ρητινῶν εἰς αἰθέρια ἔλαια. Εἶναι μᾶλλον ὑγρά, ὅπως τὸ βάλσαμον τοῦ Κα-

ναδά καὶ ἡ τερεβινθίνη (ἀπὸ τὴν ὁποίαν λαμβάνεται τὸ τερεβινθέλαιον καὶ τὸ κολοφώνιον).

Αἱ κομμεοριτίναι εἶναι προϊόντα τὰ ὁποῖα περιέχουν ἑκτός ἀπὸ τὰς ριτίνας καὶ κόμμεα ὅπως τὸ καουτσούκ, ἡ γουταπέρκα, τὸ λιβάνι κ.λ.π.

ΚΑΡΟΤΙΝΟΕΙΔΗ ΧΡΩΜΑΤΑ

Οὕτω ὀνομάζονται μία κατηγορία σωμάτων, κυρίως φυσιολογικῆς σημασίας. Εἶναι συγγενῇ πρὸ τὰ σесκιτερπένια καὶ πολυτερπένια. Ἦμπορουν γὰ θεωρηθῶν ὡς παράγωγα τοῦ ἰσοπρενίου, ἀπὸ τὸ ὁποῖον θεωρητικῶς προκύπτουν ὅλα, μερικά δὲ καὶ πρακτικῶς. Ὀνομάζονται καροτινοειδῆ ἀπὸ τὸν κύριόν ἐκπρόσωπον αὐτῶν τὸ καροτίνιον. Ἀπαντοῦν εἰς τὰ διάφορα φυτὰ, ὡς χρωστικαὶ οὐσίαι, καὶ ὀφείλουν τὴν χρωστικὴν τῶν ἰδιότита εἰς τὸν μεγάλον ἀριθμὸν τῶν συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν τοὺς ὁποῖους περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των. Κατὰ τὴν ἑκθεσίν των εἰς τὸν ἀέρα, ἀποχρωματίζονται καθόσον ὀξυδοῦνται. Διαλύονται εὐκόλως εἰς τὰ ζωϊκὰ καὶ φυτικὰ λίπη, διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν ὀνομάζονται καὶ λιποχρώματα.

Ἔχουν ὅλα μεγάλο μοριακὸν βάρος καὶ δι' αὐτό εἶναι δύσκολος ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ των τύπου.

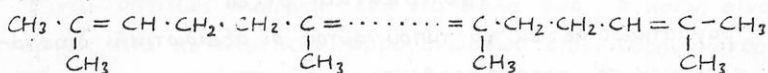
ΛΥΚΟΠΙΝΙΟΝ.

Ἀπαντᾷ εἰς διάφορα φυτὰ, κυρίως εἰς τὴν τομάτα, τῆς ὁποίας εἶναι ἡ χρωστικὴ. Εἶναι καστανέρυθρος κόνις ἀποχρωματιζομένη, ὅπως ἀναφέραμεν καὶ ἀνωτέρω, κατὰ τὴν ἑκθεσιν εἰς τὸν ἀέρα.

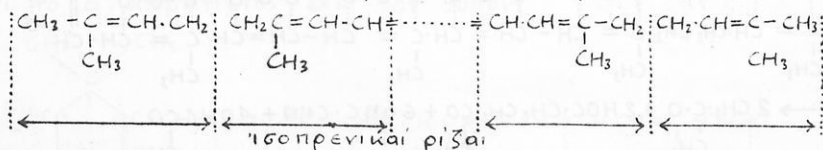
Ὁ μοριακὸς του τύπος προσδιορισθεὶς ἀπὸ τὸν Willstätter εὐρέθι $C_{40}H_{56}$. Διὰ καταλυτικῆς ὕδρογονώσεως δίδει ὕδρογονάνθρακα τῆς σειρᾶς τοῦ μεθανίου, $C_{40}H_{82}$. Προσλαμβάνει δηλ. 26 ὕδρογόνα. Ἐπομένως τὸ λυκοπίνιον πρέπει νὰ εἶναι ὕδρογονάνθραξ μὲ 13 διπλοῦς δεσμούς, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐξηγεῖ τὴν εὐκολίαν μὲ τὴν ὁποίαν ὀξειδοῦται καὶ τὸ ἔντονόν του χρῶμα.

Ὁ προσδιορισμός τοῦ συντακτικοῦ τύπου τοῦ λυκοπινίου (δηλ. εὗρεσις τῆς θέσεως τῶν διπλῶν δεσμῶν τοῦ ἀριθμοῦ καί τοῦ εἶδους τῶν πλευρικῶν ἀλύσεων), γίνεται δι' ὀξειδωτικῆς διασπάσεως μέ' ὅζον. Ὡς προϊόντα διασπάσεως λαμβάνονται: 2 μόρια ἀκετόνης, 2 μόρια λαιβουλικοῦ ὀξέος, 6 μόρια ὀξαλικοῦ ὀξέος, 4 μόρια ὀξεικοῦ ὀξέος καί 4 μόρια O_2C . Τά δύο μόρια ἀκετόνης προδίδουν τήν ὑπαρξιν δύο ὁμάδων $CH_3 - C =$ αἱ ὁποῖαι ἀναγκαστικῶς πρέπει νά εὐρίσκονται εἰς τὰ δύο ἅκρα τοῦ μορίου. Διηλαθὴ θά εἶναι:

$CH_3 \cdot C = \dots\dots\dots = C - CH_3$ Τά δύο μόρια τοῦ λαιβουλικοῦ ὀξέος προδίδουν τήν ὑπαρξιν δύο ὁμάδων $= CHCH_2C =$. Αἱ ὁμάδες αὗται πρέπει νά εὐρίσκονται εἰς τὰ ἅκρα τοῦ μορίου, μετὰ τὰς ἀνωτέρω κετονικάς ὁμάδας, ἥτοι θά εἶναι:

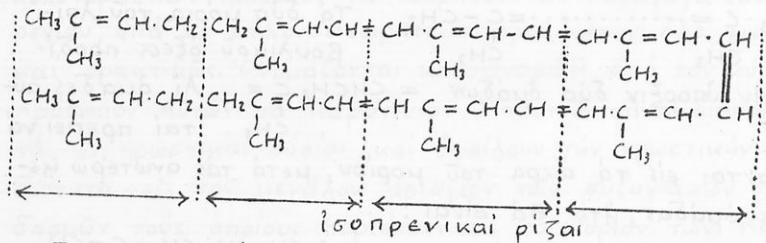


Τά ἕξ μόρια τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος προδίδουν τήν ὑπαρξιν ἕξ ὁμάδων $= CH - CH =$. Δύο ἀπό τὰς ἕξ αὐτάς ὁμάδας πρέπει νά εὐρίσκωνται εἰς τὰ ἅκρα μετὰ τὰς προηγουμένους ὥστε νά σχηματισθοῦν τέσσαραι ἐν ὅλῳ ἰσοπρενικαί ρίζαι:

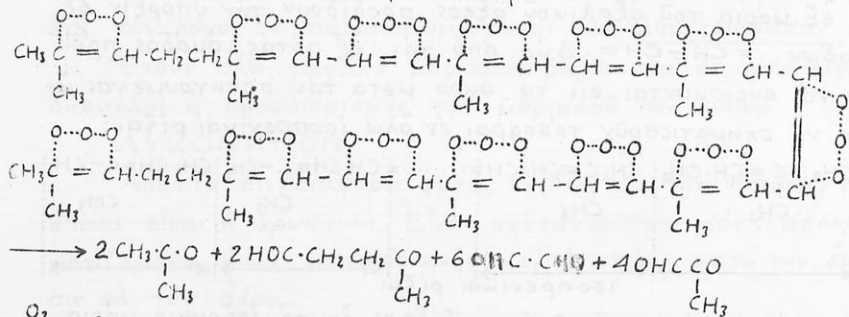


Τά 4 μόρια τοῦ O_2C προδίδουν ὅτι τὰ ἰσάριθμα μόρια τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος προῦλθον ἀπό τήν διάσπασιν τοῦ πυροσταφυλλικοῦ ὀξέος $CH_3CO \cdot COOH$, πρᾶγμα τό ὅποσον προδίδει τήν ὑπαρξιν τεσσάρων ὁμάδων $= C - CH =$. Αἱ μεθυλικάι ὁμάδες ἀσφαλῶς ὑπάρχουν εἰς τό μόριον τοῦ λυκοπινίου, καθόσον δέν εἶναι δυνατόν νά προῦλθον ἐκ τῆς ὀξειδώσεως. Αἱ τέσσαρες ὁμάδες αὗται, τοποθετοῦνται μετὰ τῶν τεσσάρων ὑπολοίπων ὁμάδων $= CH - CH =$

μεταξύ των δύο προηγούμενων άκρων του μορίου, κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε νά σχηματισθοῦν β ἐν ὄλῳ ἰσοπρενικάι ρίζαι, μέ τούς διπλοῦς δεσμούς ἀπό τοῦ δευτέρου καί ἐξῆς ἐναλασσομέ- νους, ὥστε νά ἐξηγεῖται τό ἰσχυρῶς κεχρωσμένον τῆς ἐνώσε- ως. Αἱ ὁμάδες $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ δέν θά ἦτο δυνατόν νά τοποθετηθοῦν εἰς ἄλλην θέσιν (π.χ. μία τοιαύτη ρίζα, νά ἦτο εἰς τήν θέσιν τῆς πρώτης ὁμάδος $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) διότι τότε δέν θά ἐσχηματίζοντο ἰσοπρενικάι ρίζαι. Συνεπῶς τελικῶς ἡ σύν- ταξις τοῦ λυκοπινίου εἶναι :

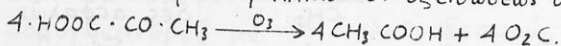


Πραγματικώς δέ ἐκ τοῦ τύπου αὐτοῦ δι' ὀξειδωτικῆς διασπά-
σεως πέρνομεν τὰ προαναφερθέντα προϊόντα



λαιβουλικόν ὄξύ.

καὶ ἐν συνεχείᾳ τὸ πυροσταφυλικόν δι' ὀξειδώσεως διασπᾶται:



Ὅπως ἀναφέραμεν καὶ προηγουμένως πολλὰ τερπενικά σώ-
ματα παρεσκευάσθησαν ἐκ τοῦ ἰσοπρενίου καὶ πρακτικῶς.

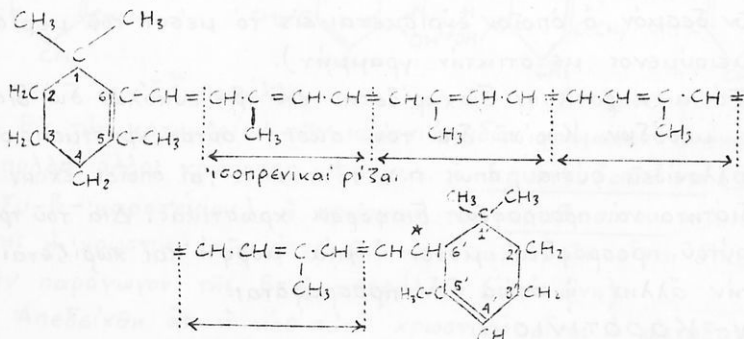
ΚΑΡΟΤΙΝΙΑ.

Ἔχουν τὸν μοριακὸν τύπον $C_{40}H_{56}$. Δηλ. ἰσομερῇ πρὸς τὸ λυκοπίνιον. Εἶναι τρία (τὸ α, β καὶ γ καρωτίνιον), ἔχουν δὲ ἀπομονωθεῖ καὶ τὰ τρία. Εἶναι ἐκ τῶν μᾶλλον διαδεδομένων χρωστικῶν ὑλῶν εἰς τὸν ἐνὸργανον κόσμον, κύριοι ἐκπρῶσοι τῆς οἰκογενείας τῶν καρωτινοειδῶν χρωμάτων. Δεικνύουν τὰς ιδιότητες τοῦ λυκοπίνιου (οὕτω π.χ. ἀποχρωματίζονται δι' ἐκθέσεως εἰς τὸν ἀέρα). Ἔχουν κίτρινον χρῶμα. Ἀπαντοῦν μέ τὴν χλωροφύλλιν καὶ τὴν ξανθοφύλλιν εἰς τὰ πράσινα φύλλα, ὅπως ἐπίσης εἰς πολλοὺς καρποὺς καὶ ρίζας (ιδίως καρόττα). Ἐπὶ πλεόν ἀπαντοῦν εἰς τὸν ὀρρόν τοῦ αἵματος καὶ ἔχουν μεγάλην φυσιολογικὴν σημασίαν κατὰ τὸν μεταβολισμόν τῆς ὕλης. Εἶναι συντελεστοὶ αὐξήσεως, μετατρεπόμενα εἰς τὸν ὀργανισμόν εἰς ζιταμίνην Α.

α-Καρωτίνιον.

Εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργὸν ἐνῶ τὰ ἄλλα δύο, β καὶ γ, εἶναι ἀνενεργά. Διὰ καταλυτικῆς ὑδρογνώσεως δίδει ὑδρογονάνθρακα τοῦ τύπου C_nH_{2n-2} .

$C_{40}H_{56} \xrightarrow[\text{Pt.Ni}]{22[H]} C_{40}H_{38}$, συνεπῶς θά ἔχῃ εἰς τὸ μόριόν του 11 διπλοὺς δεσμούς καὶ δύο δακτυλίους. Διὰ ὀξειδωτικῆς διασπάσεως κ.τ.λ. (βλ. λυκοπίνιον), συλλάγεται ὅτι τὸ α-καρωτίνιον ἔχει τὸν τύπον:

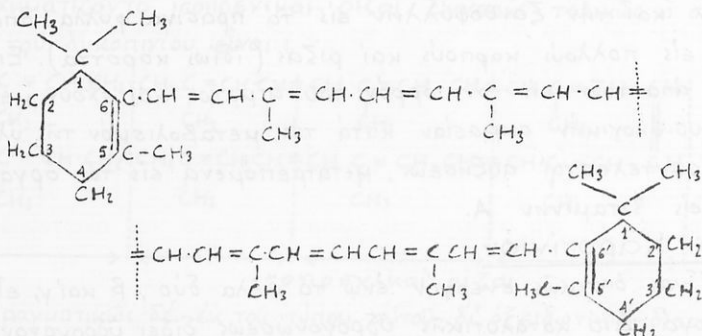


Δηλαδή τὸ α-καρωτίνιον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο δακτυλίου μεταξὺ τῶν ὁποίων εὐρίσκονται ἰσοπρενικαὶ ρίζαι. Εἰς τὸν ὀρ-

γανισμόν ἓνα μόριον καρτενίου α - μετατρέπεται εἰς ἓνα μόριον βιταμίνης Α.

Β Καροτένιον.

Δι' ὑδρογνώσεως ἀποδεικνύεται ὅτι καὶ αὐτὸ ἔχει 11 διπλοῦς δεσμούς εἰς τὸ μόριόν του. Διαφέρει ἀπὸ τὰ α-καροτίνιον, ὡς πρὸς τὴν θέσιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἰς τὸν ἕνα δακτύλιον, ὅπως ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν προϊόντων τῆς ὀξειδωτικῆς διασπάσεως.



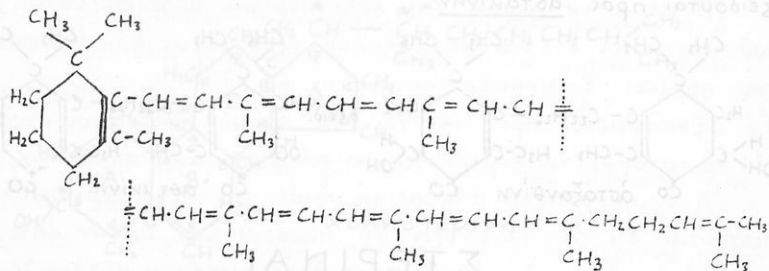
Τό β-καροτίνιον, ὡς μή περιέχον ἀσύμμετρον ἄτομον ἄν-
θρακος, εἶναι ὀπτικῶς ἀνενεργόν. Εἰς τόν ὀργανισμόν ἕνα μόρι-
ον καροτίνιου β- μετατρέπεται εἰς 2 μόρια βιταμίνης Α. Ἡ με-
τατροπή αὕτη γίνεται διὰ προσθήκης ἑνός μορίου ὕδατος εἰς
κάθε ἕνα ἀπό τούς δύο ἄνθρακας οἱ ὁποῖοι σχηματίζουν τόν
διπλοῦν δεσμόν, ὁ ὁποῖος εὑρίσκεται εἰς τό μέσον τοῦ μορίου
(ὁ σημειούμενος μέ στικτήν γραμμήν).

Τὸ α-καροτίνιον διαχωρίζεται τοῦ β-εὐκόλως διὰ διαφόρων μεθόδων. Κυρίως διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν χρησιμοποιοῦνται κολλοειδεῖς οὐσίαι, ὅπως π.χ. τὸ O_3Al_2 , αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὴν ιδιότητα καὶ προσροφῶν διαφόρους χρωστικὰς. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ προσροφᾶται μόνον ἡ μία μορφή καὶ χωρίζεται ἀπὸ τὴν ἄλλην, ἡ ὁποία δὲν προσροφᾶται.

γ-Καροτίνιον.

Τοῦτα εἶναι κατὰ τὸ ἓνα ἡμισυ καροτίνιον β-κα-
τὰ δὲ τὸ ἄλλο ἡμισυ λυκοπίνιον: "Ἦτοι ἔχει τὸν συντακτικὸν
Ψηφιοποιήθηκε ἀπὸ τὸ Ἰνστιτούτο Ἐκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς

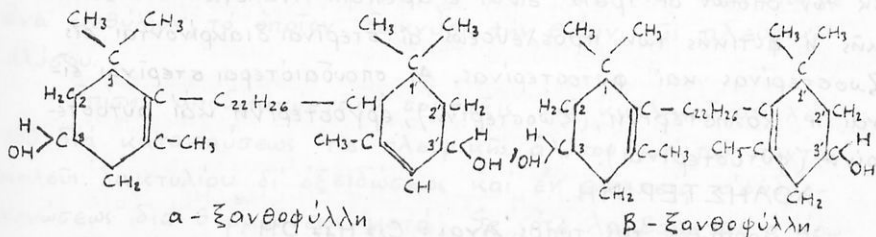
ΤΥΠΟΥ:



Ὅς μὴ περιέχον ασύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος εἶναι ἐπίσης ὀπτικῶς ἀνενεργόν. Εἰς τὸν ὀργανισμόν ἓνα μόριον γ-καροτινίου μετατρέπεται εἰς ἓνα μόριον βιταμίνης Α.

ΞΑΝΘΟΦΥΛΛΗ [C₄₀ H₅₆ O₂]

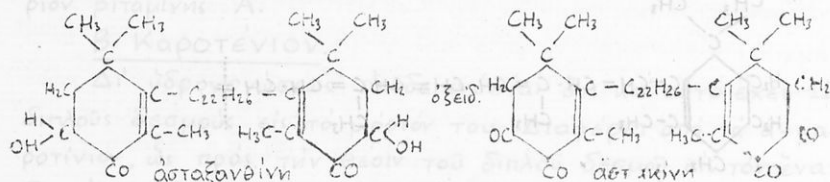
Εἶναι τὸ 3-3'-διϋδροξυ-α-καροτίνιον. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ φύλ-
λα μέ τὸ καροτίνιον καὶ τὴν χλωροφύλλην. Ὅπως εἰς τὰ καροτί-
νια, οὕτω καὶ ἐδῶ διακρίνονται τρεῖς ἰσομερεῖς ξανθοφύλλαι
α, β καὶ γ, ἐκ τῶν ὁποίων μόνον αἱ δύο πρῶται ἔχουν ἀπομο-
νωθεῖ. Συνεπῶς οἱ τύποι τῶν δύο ξανθοφυλλῶν α καὶ β θά
εἶναι ἀνάλογοι μέ τὰ α καὶ β-καροτίνια μέ δύο OH εἰς τὰς
θέσεις 3 καὶ 3' ἥτοι



Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν καροτινοειδῶν χρωμάτων ἀνήκουν καὶ πολλὰ ἄλλα χρώματα, ὅπως π.χ. ἡ κρυπτοξανθίνη (3'-ὕδροξυ-β-καροτένιον), ἡ χρωστικὴ τοῦ ἀραβοσίτου κ.λ.π. Ἐπίσης ἡ χρωστικὴ τῶν ἀστακῶν καὶ καβουριῶν εἶναι δικετογικόν παράγωγον τῆς β-ξανθοφύλλης (ἀστακίνη).

Απεδείχθαι ὅτι ἡ καθ' αὐτό χρωστική εἶναι ἡ ἀσταξανθίνη, ἡ ὁποία ὁμῶς κατὰ τὴν διαδικασίαν τῆς ἀπομονώσεως ὁμαθῆναι ὀργανικῆς χημείας B. 13.

Ξειδοῦται πρὸς ἀστακίνην.



ΣΤΕΡΙΝΑΙ

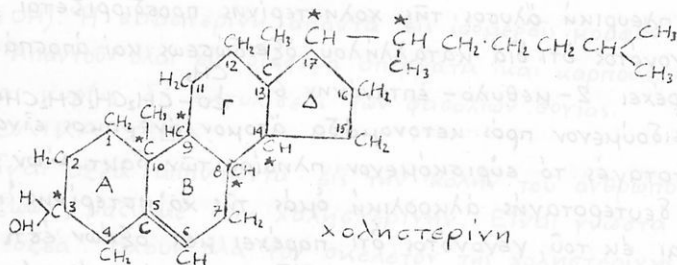
Οὕτω ὀνομάζονται ἀλκοόλαι περιεχόμεναι εἰς τὴν μὴ σαπωνοποιούμενον μέρος τῶν ζωϊκῶν καὶ φυτικῶν ἐλαίων καὶ λιπῶν. Εἶναι κρυσταλλικά σώματα τελείως ἀδιαλύτα εἰς τὸ ὕδωρ, δυσδιάλυτα εἰς τὴν μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Εἶναι σώματα μεγίστης φυσιολογικῆς σημασίας. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ ιδιότης τῶν νὰ σχηματίζουν μετὰ τὰς σαπωνίνας* δυσδιαλύτους διὰ προσθήκης ἐνώσεις. Ἡ φυσιολογικὴ τῶν σημασία δὲν εἶναι τελείως καθορισμένη. Φαίνεται ὅτι χρησιμεύουν διὰ τὴν δέσμευσιν τῶν σαπωνινῶν, τὰς ὁποίας καθιστοῦν τοιοῦτοτρόπως ἀβλαβεῖς. Εἶναι πολυπλόκου συντάξεως. Τὸ μόριον τῶν περιέχει 4 ὑδρογονωμένους δακτυλίους ἐκ τῶν ὁποίων οἱ τρεῖς εἶναι ἐξαμελεῖς. Ἀναλόγως τῆς ζωϊκῆς ἢ φυτικῆς τῶν προελεύσεως αἱ στερῖναι διακρίνονται εἰς ζωοστερίνας καὶ φυτοστερίνας. Αἱ σπουδαιότεραι στερῖναι εἶναι ἡ χοληστερίνη, (ζωοστερίνη), ἐργοστερίνη καὶ φυτοστερίνη (φυτοστερίναι).

ΧΟΛΗΣΤΕΡΙΝΗ.

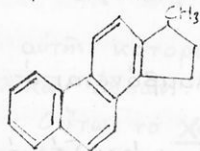
Ὁ μόριακός της τύπος εἶναι: $C_{27}H_{47}OH$

Εὐρίσκεται ὑπὸ μορφῇν ἑστέρος εἰς τὴν χολήν, τὸ αἷμα, τὸν ἐγκέφαλον, τὰ νεύρα καὶ εἰς ὅλους σχεδὸν τοὺς ζωϊκοὺς ἰστούς καὶ ζωϊκὰ ὑγρὰ. Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν ἐγκέφαλον τῶν βοῶν καὶ τῶν προβάτων. Ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς χοληστερίνης εὐρέθι ὅτι εἶναι:

* Σαπωνίνας εἶναι διηλιθιριώδεις γλυκοζίται ἀκαθορίστου συντάξεως (βλ. καὶ περαιτέρω).

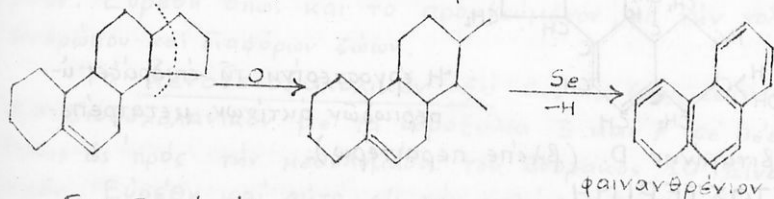


Τό σύμπλεγμα αὐτό τῶν συμπεπικνωμένων τριῶν ἑξαμελῶν δακτυλίων καί ἑνός πενταμελοῦς εἶναι μεγίστις σημασίας καθ' ὅσον ἀποτελεῖ τόν σκελετόν ὅχι μόνον τῶν στερινῶν ἀλλά καί τῶν χολικῶν ὀξέων καθώς καί πολλῶν ὁρμονῶν. Τήν σύνταξιν τοῦ σκελετοῦ αὐτοῦ ἀπέδειξεν ὁ Diebs δι' ἀποκοπῆς τῆς πλευρικῆς ἀλύσου καί ἀφυδρογονώσεως τῆς χοληστερίνης ὅτε κατέλιξεν εἰς τόν ὑδρογονάνθρακα: μεθυλο- 1,2 κυκλοπεντενοφαινανθρένιον,



τοῦ ὁποῦ ἡ σύνταξις ἀποδεικνύεται συνθετικῶς. Εἰς τόν ὑδρογονάνθρακα αὐτόν παραμένει ὅλος ὁ κυκλικός σκελετός μέ ἓνα μεθύλιον, τό ὁποῖον δεικνύει τήν θέσιν τῆς πλευρικῆς ἀλύσου.

Ἐπίσης ἀποδεικνύεται ἡ σύνταξις τοῦ κυκλικοῦ σκελετοῦ δι' ἀποκαύσεως τῆς πλευρικῆς ἀλύσου καί τοῦ πενταμελοῦς δακτυλίου δι' ὀξειδώσεως καί ἐν συνεχείᾳ ἀφυδρογονώσεως δι' θερμάνσεως μετά Se, ὅτε λαμβάνεται ὁ ἀρωματικός ὑδρογονάνθραξ φαινανθρένιον.



Γενικῶς οἱ ἀλεικυκλικοί ὑδρογονάνθρακες θερμαίνόμενοι μέ Se ἀφυδρογονοῦνται καί μετατρέπονται εἰς τοὺς ἀντιστοιχοῦς ἀρωματικούς.

Ἡ πλευρική ἄλυσος τῆς χολιστερίνης προσδιορίζεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι διὰ καταλλήλου ὀξειδώσεως καὶ ἀποσπάσεως τῆς, παρέχει 2-μεθυλο-ἐπτανόνιν 6 CH_3
 $\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 Τὸ ὀξειδούμενον πρὸς κετονομάδα ἄτομον ἀνθρακος εἶναι τὸ τρίτοταγὲς τὸ εὐρίσκόμενον πλησίον τῶν ἰακτωλίων.

Ἡ δευτεροταγὴς ἀλκοολική ὁμάς τῆς χολιστερίνης ἰσχυρίζονται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι παρέχει μετ' ὀξέων ἐσπίρας, καὶ διὰ προσεκτικῆς ὀξειδώσεως δίδει κετόνιν. Τέλος ὁ διπλοῦς δεσμός ἀναγνωρίζεται ἐκ τῆς ἱκανότητος τῆς χολιστερίνης νὰ παρέχῃ προϊόντα προσθήκης.

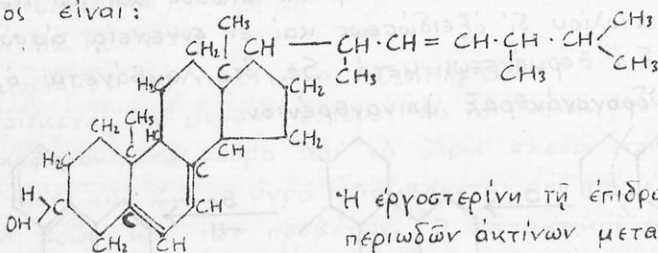
Ἡ χολιστερίνη ἔχει 8 ἀσύμμετρα ἄτομα ἀνθρακος καὶ συνεπῶς θὰ πρέπει νὰ ἀπαντᾷ ὑπὸ πολλὰς ὀπτικῶς ἰσομερεῖς μορφάς (256). Ἐκτὸς τούτων προβλέπονται καὶ πολλὰ παράγωγα τοῦ ὡς ἄνω σκελετοῦ ἀπαντῶντα εἰς *cis* καὶ *trans* μορφάς.

ΕΡΓΟΣΤΕΡΙΝΗ. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{OH}$.

Ἀπαντᾷ εἰς πολλὰ φυτὰ καὶ τρόφιμα. Λαμβάνεται ἀπὸ τὴν ζύμιν τῆς μύρας.

Ἐχει τὸν σκελετὸν τῆς χολιστερίνης, διαφέρει δὲ μόνον κατὰ τὴν πλευρικὴν ἄλυσον.

Ἡ ἐργοστερίνη ἔχει τρεῖς διπλοῦς δεσμούς, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ ἓνας εἰς τὴν πλευρικὴν ἄλυσον. Ὁ συντακτικὸς τῆς τύπος εἶναι:



Ἡ ἐργοστερίνη τῇ ἐπιδράσει ὑπεριώδων ἀκτίνων μετατρέπεται εἰς βιταμίνην D. (βλέπε περαιτέρω).

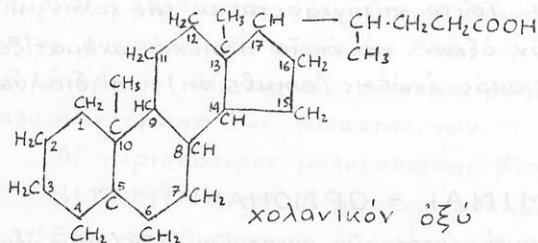
ΦΥΤΟΣΤΕΡΙΝΗ

Εἶναι μίγμα δύο στερινῶν, τῆς στιγμαστερίνης ($\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{OH}$) μέ δύο διπλοῦς δεσμούς καὶ τῆς σιτοστερίνης
 Ψηφιοποιήθηκε ἀπὸ τὸ Ἰνστιτούτο Εκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς

($C_{29}H_{49}OH$). Ἡ σιτοστερίνη ἀπαντᾷ εἰς ἰσομερεῖς μορφάς α, β καὶ γ. Ἀπαντοῦν ὅλοι εἰς διάφορα σπέρματα καὶ καρπούς. Λαμβάνονται κυρίως δι' ἐκχυλίσσεως τῶν φασολίων σόγιας.

ΧΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ.

Εἶναι ὀξεᾶ ἀπαντῶντα εἰς τὴν χολὴν τοῦ ἀνθρώπου καὶ ἄλλων ζώων, μαζύ μέ τὴν χολιστερίνην. Εἶναι γνωστά 4-5 χολικά ὀξεᾶ. Ἔχουν ὅλα τὸν σκελετόν τῆς χολιστερίνης, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον διαπιστοῦται ἐκ τοῦ ὅτι ὅλα δι' ὀξειδώσεως δι-



δουν χολανικόν ὄξύ, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἐπίσης δι' ὀξειδώσεως τῆς χολιστερίνης. Κατόπιν τῆς διαπιστώσε-

ως αὐτῆς κατορθῶθαι ὁ προσδιορισμὸς τῆς συντάξεως τῶν χολικῶν ὀξέων.

Οὕτω τὸ Χολικόν ὄξύ εἶναι: 3, 7, 12-τριόξυχολανικόν ὄξύ ($C_{23}H_{36}(OH)_3 \cdot COOH$). Τὰ ὑδροξύλια 3 καὶ 7 εὐρίσκονται σέ θέσιν *trans* ὡς πρὸς τὴν μεθυλικὴν ὁμάδα τοῦ ἀνθρακος 10. Εὐρέθῃ εἰς τὴν χολὴν τοῦ ἀνθρώπου, ἵηπου, σκύλου ἄλλων ζώων καὶ ἰχθύων. Εἶναι ἄχρουν στερεόν.

Τὸ Δεσοξυχολικόν ὄξύ $C_{23}H_{37}(OH)_2 \cdot COOH$ εἶναι: 3-12 διοξυχολανικόν μέ τὸ ὑδροξύλιον 3 εἰς θέσιν *trans* ὡς πρὸς τὴν μεθυλομάδα τοῦ ἀνθρακος 10. Εἶναι ἄχρουν στερεόν. Εὐρέθῃ ὅπως καὶ τὸ προηγούμενον, εἰς τὴν χολὴν τοῦ ἀνθρώπου καὶ διαφόρων ζώων.

Τὸ Χενοδεσοξυχολικόν ὄξύ $C_{23}H_{37}(OH)_2 \cdot COOH$ εἶναι 3, 7 διοξυχολανικόν μέ τὰ ὑδροξύλια 3 καὶ 7 σέ θέσιν *trans* ὡς πρὸς τὴν μεθυλομάδα τοῦ ἀνθρακος 10. Εἶναι στερεόν. Εὐρέθῃ καὶ αὐτὸ εἰς τὴν χολὴν τοῦ ἀνθρώπου καὶ διαφόρων ἄλλων ζώων.

Τὸ Λιθοχολικόν ὄξύ $C_{23}H_{39}(OH) \cdot COOH$ εἶναι 3-ὁ-

ψυχολογικόν ὀξύ μέ τό ΟΗ εἰς θέσιν τρεῖς ὡς πρός τήν μεθολομάδα τοῦ ἀνθρώπου 10. Εἶναι καί αὐτό στερεόν καί εὐρεθί εἰς τήν χολήν τοῦ ἀνθρώπου.

Ἡ φυσιολογική σημασία τῶν χολικῶν αὐτῶν ὀξέων εἶναι μεγάλη, καθ' ὅσον διευκολύνουν τήν φυραματικήν διάσπασιν τῶν λιπῶν καί ἐλαίων καί τήν ἀπορρόφησιν των. Ἡ διάσπασίς των ὡς γνωστόν, γίνεται διά τοῦ φυράματος τῶν ἐντέρων λιπάσι. Διὰ τὰ δράσι ὁμως τό φύραμα πρέπει τὰ λίπη καί ἐλαία νά εὐρίσκωνται ἐν διαλύσει. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται μέ τήν χολήν, ἡ ὁποία διά τῶν χολικῶν ὀξέων τὰ ὁποῖα περιέχει, σχηματίζει μετὰ τῶν λιπῶν μοριακάς ἐνώσεις (emulsion), καί διαλύει αὐτῶ αὐτά.

ΒΙΤΑΜΙΝΑΙ - ΟΡΜΟΝΑΙ

Οἱ ζωϊκοί ὀργανισμοί, ἐκτός τῶν θρεπτικῶν ὑλῶν (λίπη, ὕδα-τάνθρακες, λευκώματα), ἔχουν ἀνάγκην ὠρισμένων ὀργανικῶν ἐνώσε-ων, τας ὁποίας ἀδυνατοῦν νά συνθέσουν καί αἱ ὁποῖαι δροῦν εἰς πολ-λύ μικρά ποσά, καταλύουσαι διαφόρους βιολογικάς ἀντιδράσεις καί ἐξασφαλίζουσαι τήν κανονικὴν ἀνάπτυξιν, λειτουργίαν καί ἀναπαρ-γωγὴν τῶν ζώωντων ὀργανισμῶν. Ἡ ἔλλειψίς των προκαλεῖ σοβα-ράς διαταραχάς καί ἀσθενείας. Τας οὐσίας αὐτάς πρῶτος ὁ C. Funk (1912) τὰς ὠνόμασε Βιταμίναι (ἀπό τό Vita = ζωή καί amine = ἀμίνη). Ἡ ὀνομασία αὕτη ἐπεκράτησεν, καίτοι πολλαί βιταμῖναι οὔτε καν περιέχουν ἄζωτον.

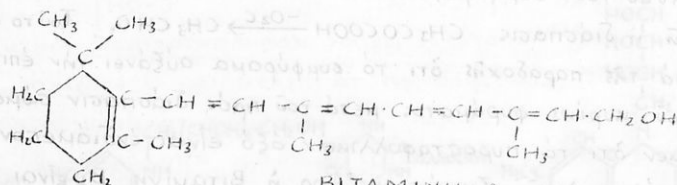
Αἱ βιταμῖναι εἶναι προϊόντα τοῦ φυτικοῦ βασιλείου. Ἐ-χουν πολύπλοκους συντακτικούς τύπους μὴ ἐξακριβωθέντας ἀ-κόμη πλήρως. Κάθε βιταμίνη ἔχει ἰδικήν τῆς βιολογικὴν ἐνέργει-αν καί συνεπῶς δέν ἔμπορεῖ νά ἀντικατασταθῇ ἀπό ἄλλας βι-ταμίναις. Δροῦν ὡς καταλύται διαφόρων ἀντιδράσεων εἰς τόν ὀρ-γανισμόν (π.χ. διάσπασις λιπῶν, σακχάρων κ.λ.π.), ὅπως ἀκρι-βῶς καί οἱ ἄνῳργανοι καταλύται. Αἱ βιταμῖναι εἰσάγονται εἰς τόν ὀργανισμόν ἔξωθεν.

Αἱ ὀρμόναι παρασκευάζονται, εἰς ὠρισμένα μέρη, ἐν-

τός του ὁργανισμοῦ ὑπό ἐνδοκρινῶν ἀδένων, ἀπὸ ὅπου μεταφέρο-
ται διὰ τοῦ αἵματος εἰς ἄλλα μέρη τοῦ ὁργανισμοῦ, ὅπου καταλύ-
ουν θετικῶς ἢ ἀρνητικῶς (ἐπιταχύνουν ἢ ἐπιβραδύνουν) διαφόρους
βιολογικὰς ἀντιδράσεις. Κάθε ὁρμόνι καταλύει ὠρισμένην ἀν-
τίδρασιν ἢ σειράν ἀντιδράσεων, ὅπως καὶ αἱ βιταμῖναι. Ἡ δρά-
σις δηλ. τῶν βιταμινῶν καὶ ὁρμονῶν εἶναι ἀνάλογοι μετὰ τὴν
δράσιν τῶν φυσαμάτων. Αἱ τρεῖς αὐταὶ κατηγορίαι βιταμῖναι -
ὁρμόναι - φυσατά, ὀνομάζονται βιοκαταλύται καὶ εἶναι με-
γίστης φυσιολογικῆς σημασίας. Σαφεῖ ὅρια μετὰ τῶν τριῶν
δέν ὑπάρχουν. Τὸ νευρικὸν σύστημα ρυθμίζει τὴν κανονικὴν κα-
ταλυτικὴν δράσιν τῶν βιοκαταλυτῶν.

Αἱ περισσότεραι μελετηθεῖσαι βιταμῖναι εἶναι αἱ ἑξῆς:
ΒΙΤΑΜΙΝΗ - Α ἢ ἀντιξηροφθαλμίνη ἢ τῆς αὐξήσεως.

Ἐχει τὰς βιολογικὰς ιδιότητες τοῦ καροτίνιου. Κατ' ἀρχὰς
ἐπιστεύετο ὅτι ἦτο αὐτὸ τοῦτο τὸ καροτίνιον. Σήμερον ἀπεδεί-
χθη ὅτι τὸ καροτίνιον, ἀφοῦ εἰσαχθῇ εἰς τὸν ὁργανισμόν, δια-
σπᾶται εἰς βιταμίνην Α (βλέπε καὶ περὶ καροτίνιων). Εἶναι
ἀλκοόλι συντακτικοῦ τύπου:



ΒΙΤΑΜΙΝΗ Α.

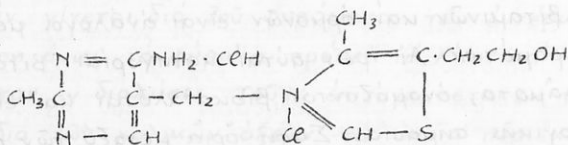
Ἡ καθαρὰ βιταμίνη Α εἶναι οὐσία ἐλαιώδους συστάσεως
ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὴ εἰς τὰ λίπη καὶ τοὺς διαλύτες
τῶν λιπῶν. Προσβάλλεται εὐκόλως ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον, ἀντέχει
περισσότερον εἰς τὰ ἀλκάλια καὶ εἶναι λίαν εὐαίσθητος εἰς
τὸ φῶς. Εὐρίσκεται κυρίως εἰς τὸ ἥπαρ, τὸ βούτυρον, τὰ σῆκα
καὶ τὸ μουρουνέλαιον. Ἡ ἀνεπάρκεια αὐτῆς προκαλεῖ κατ' ἀρχὰς
ξηροφθαλμίαν, κατόπιν δὲ τύφλωσιν. Εἶναι συντελεστὴς αὐξή-
σεως.

ΒΙΤΑΜΙΝΗ - Β ἢ ἀντινευρική.

Αὕτη εἶναι μίγμα πολλῶν βιταμινῶν Β₁, Β₂, Β₃, Β₄, Β₅,
Ψηφιοποιήθηκε ἀπὸ τὸ Ἰνστιτοῦτο Ἑκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς

B₆, B₇ καί Υ, αἱ ὁποῖαι δυσκόλως ἀποχωρίζονται.

Βιταμίνη Β₁. Ἡ ἔλλειψίς της ἐπιφέρει νευρικός διαταραχάς καί τήν ἀσθένειαν Βερί-Βερί. Ἀπαντᾷ εἰς τήν ζύμιν τῆς κριθῆς καί τήν ὄρουαν. Συνήθως ὡς ἐστίρ μετά τοῦ πυροφωσφορικοῦ ὀξέος. Εἶναι θειοῦχος καί ἀζωτοῦχος ἔνωσης. Ὁ συντακτικός της τύπος εὗρέθι ὑπό τοῦ ἀμερικανοῦ Williams.



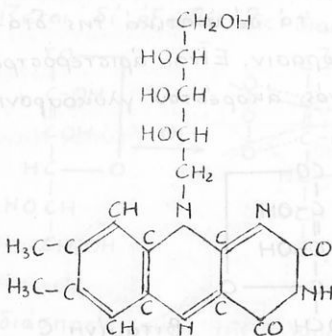
Ἐχει πεντασθενές ἀζωτον καί ἐπομένως πρέπει νά θεωρηθῇ ὡς τεταρτοταγής βάσις τοῦ ἀμμωνίου, τῆς ὁποίας τό ὕδροχλωρικόν ἄλας ἔχει τόν ἀνωτέρω τύπον.

Ἡ Βιταμίνη Β₁ ἀπαντᾷ εἰς τήν καρβοξυλάσιν, φύραμα, τό ὁποῖον, ὡς γγνωστόν, προκαλεῖ τήν διάσπασιν τοῦ πυροσταφυλλικοῦ ὀξέος. Ἡ καρβοξυλάσι αὐτή ἀποτελεῖται ἀπό δύο κυρίως μέρη. α) τό κυρίως φύραμα καί β) ἀπό ἓνα συμφύραμα τό ὁποῖον εἶναι ἡ βιταμίνη Β₁ (ὡς πυροφωσφορικός ἐστίρ). Ἄνευ τοῦ συμφυράματος τούτου εἶναι ἀδύνατον νά κατορθωθῇ ἡ διάσπασις $\text{CH}_3\text{COCOOH} \xrightarrow{-\text{O}_2\text{C}} \text{CH}_3\text{CHO}$. Τοῦτο ἐξηγεῖται διά τῆς παραδοχῆς ὅτι τό συμφύραμα αὐξάνει τήν ἐπιφάνειαν τοῦ κυρίως φυράματος μετά τοῦ πρὸς διάσπασιν σώματος. Γνωρίζομεν ὅτι τό πυροσταφυλλικόν ὀξύ εἶναι ἐνδιάμεσον προϊόν τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως. Ἀρα ἡ βιταμίνη Β₁ εἶναι ἀπαραίτητος διά τήν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.

Βιταμίνη-Β₂. Εἶναι διαδεδομένη εἰς τὰ ὄργανα πολλῶν φυτῶν καί ζώων. Ἀπεμονώθη ἀπό τήν ζύμιν. Ἡ ἔλλειψίς της προκαλεῖ περιορισμόν τῆς ἀναπτύξεως. Εἶναι κιτρίνου χρώματος, διαλυτή εἰς τό ὕδωρ, τὰ δέ διαλύματά της φθορίζουν.

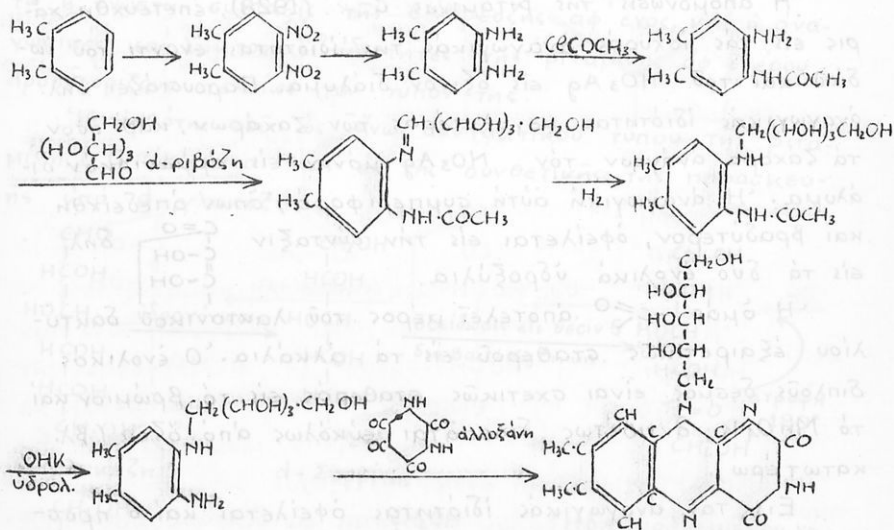
Ἡ βιταμίνη Β₂ καλεῖται καί Λακτοφλαβίνη καί εἶναι ἀπαραίτητον συστατικόν τοῦ « κιτρίνου ὀξειδωτικοῦ φυράματος » τό ὁποῖον θεωρεῖται ὡς ὁ ἀπαραίτητος καταλύτης τῶν ὀξειδωτικῶν ἀντιδράσεων ἐντός τῶν κυττάρων.

Ο τύπος της είναι ένα ετεροκυκλικόν συγκρότημα.



6-7-διμεθυλο-9-d-ριβοφλαβίνη

Παρασκευάζεται και συνθετικώς από ο-ξυλόλιον ως εξής



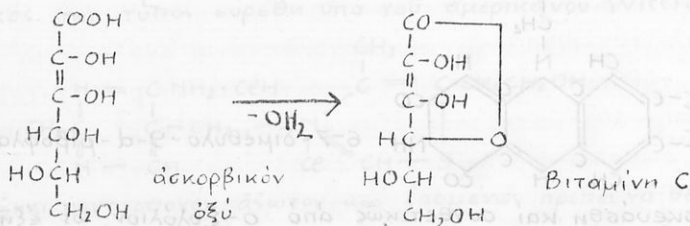
Αί υπόλοιποι βιταμίναι Β, δηλ. αἱ Β₃ Β₄ Β₅ κ.λ.π. ἔχουν ἀναλόγους ιδιότητες μέ τήν Β₂. Εἶναι δηλ. καί αὐταί συντελεστοί αὐξήσεως.

ΒΙΤΑΜΙΝΗ-С (ἡ ἀντισκορβουτική).

Εὐρίσκειται ἀφθόνως εἰς τά γινά φρούτα (πορτοκάλια, λεμόνια) εἰς τήν τομάταν, τό πιπέρι, τεῦτλα, κ.α.

Ἡ ἔλλειψις τῆς βιταμίνης С προκαλεῖ τό σκορβούτον. Δρά καί θεραπευτικῶς. Εἶναι ἡ καλλίτερον ἀπό χημικῆς ἀ-

πόψεως μελετηθείσα βιταμίνη. Είναι λευκή λεπτοκρυσταλλική κόνις, ευδιάλυτος εις τὸ ὕδωρ, τὰ δὲ ὕδατικά της διαλύματα ἔχουν ἰσχυρῶς ὀξινὸν ἀντίδρασιν. Είναι ἀριστερόστροφος. Ἀπεδείχθη ὅτι εἶναι λακτόνη ενός ἀκορεστοῦ γλυκουρονικοῦ ὀξέος, τοῦ ἀσκορβικοῦ.



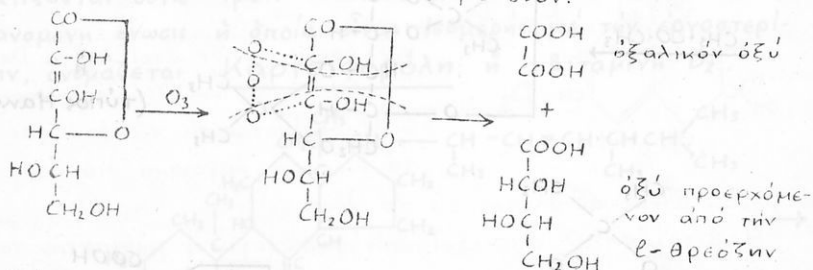
Ἡ ἀπομονωσις τῆς βιταμίνης C (1928), ἐπετεύχθη χάρις εἰς τὰς ἰσχυρὰς ἀναγωγικάς της ιδιότητες ἐναντι τοῦ ἰωδίου καὶ τοῦ NO_3Ag εἰς ὀξινὸν διάλυμα. Παρουσιάζει δηλ. ἀναγωγικάς ιδιότητας μεγαλυτέρας τῶν ζαχάρων, καθ' ὅσον τὰ ζάχαρα ἀνάγουν τὸν NO_3Ag μόνον εἰς ἀμμωνιακὸν διάλυμα. Ἡ ἀναγωγικὴ αὕτη συμπεριφορὰ, ὅπως ἀπεδείχθη καὶ βραδύτερον, ὀφείλεται εἰς τὴν σύνταξιν $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C-OH} \\ | \\ \text{C-OH} \end{array}$ δηλ. εἰς τὰ δύο ἐνολικά ὑδροξύλια.

Ἡ ὁμάς $-\text{C}=\text{O}$ ἀποτελεῖ μέρος τοῦ λακτονικοῦ δακτυλίου ἐξαιρετικῶς σταθεροῦ εἰς τὰ ἀλκάλια. Ὁ ἐνολικός διπλοῦς δεσμὸς εἶναι σχετικῶς σταθερὸς εἰς τὸ βρώμιον καὶ τὸ MnO_4K , ἀντιθέτως διασπᾶται εὐκόλως ἀπὸ ὄξον (βλ. κατωτέρω).

Εἰς τὰς ἀναγωγικάς ιδιότητας ὀφείλεται καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς βιταμίνης C. Μὲ Ce_2Fe δίδει σκοτεινὸν χρῶμα ὅπως ἐπίσης καὶ ὅλας τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν ἐνολῶν, ἐκ τῶν ὁποίων καὶ διαπιστοῦται ὅτι εἶναι ἐνὸλη.

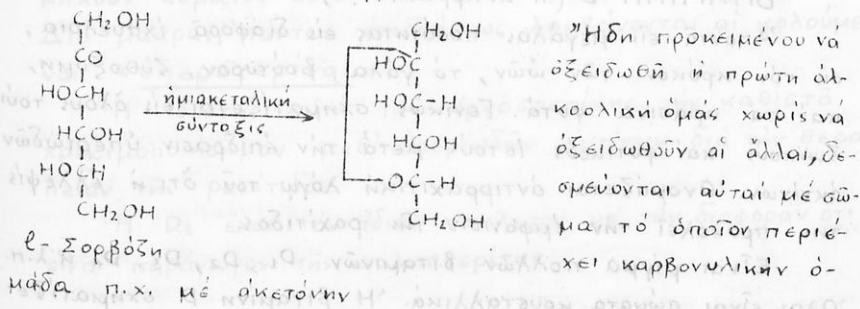
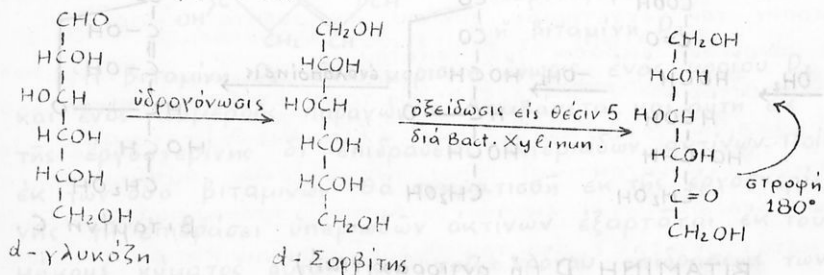
Ἐάν ἐπιδράσῃ ἐπ' αὐτῆς διαζωμεθάνιον (CH_2N_2) τότε τὰ δύο ἐνολικά ὑδροξύλια μεθυλιοῦνται καὶ λαμβάνεται ἡ διμεθυλοβιταμίνη, ἡ ὁποία δὲν παρουσιάζει πλέον ἰσχυρὰς ἀναγωγικάς ιδιότητας, καὶ στερεῖται καθὲς φυσιολογικῆς ἐνέργειας.

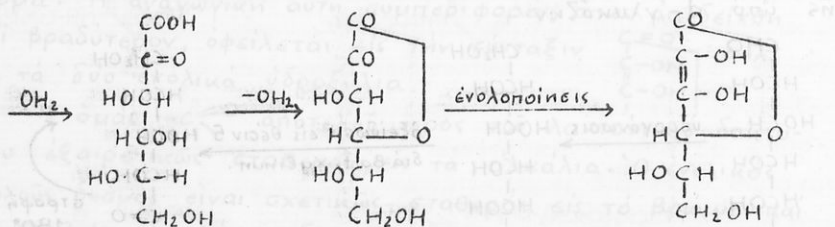
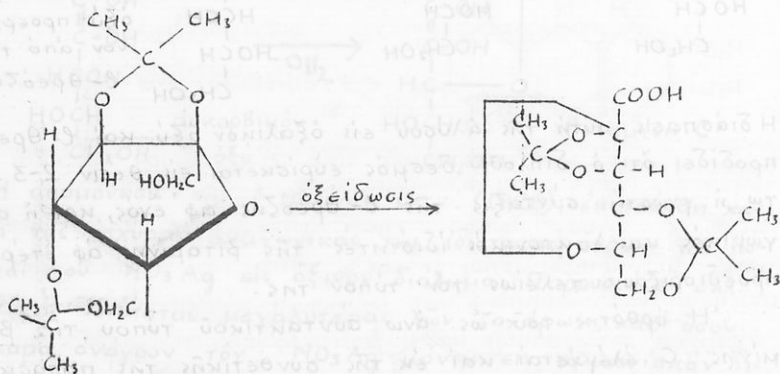
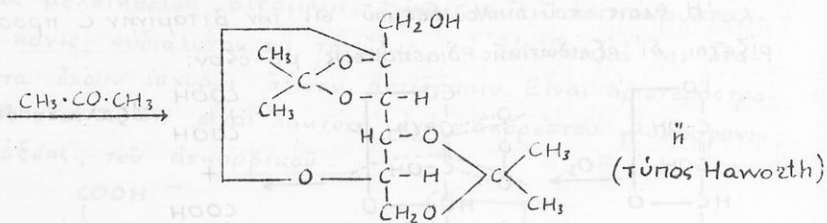
Ἡ θέσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἰς τὴν βιταμίνην C προσδιορίζεται δι' ὀξειδωτικῆς διασπάσεως μέ' ὄζον:



Ἡ διάσπασις αὐτὴ τῆς αλυσού εἰς ὄξαλικόν ὄξύ καὶ L-θρεόζην προδίδει ὅτι ὁ διπλοῦς δεσμός εὐρίσκεται εἰς θέσιν 2-3. Οὕτω ἡ γνωστὴ σύνταξις τῆς L-θρεόζης ἀφ' ἑνός, καὶ ἡ ἀναγωγικὴ καὶ λακτονικὴ ἰδιότητες τῆς βιταμίνης ἀφ' ἑτέρου, προσδιορίζουν τελείως τὸν τύπον τῆς.

Ἡ ὁρθότης τοῦ ὡς ἄνω συντακτικοῦ τύπου τῆς βιταμίνης C ἐλέγχεται καὶ ἐκ τῆς συνθετικῆς τῆς παρασκευῆς ἀπὸ d-γλυκόζην





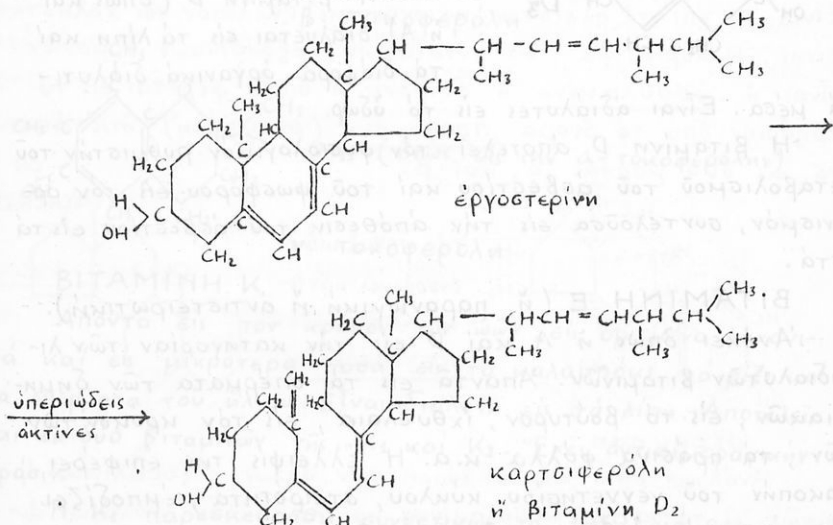
Βιταμίνη C.

ΒΙΤΑΜΙΝΗ D (ἡ ἀντιραχίτικῃ)

Ἀπαντᾷ εἰς μεγάλας ποσότητας εἰς διάφορα ἰχθυέλαια, εἰς τὸν κρόκον τῶν ὠῶν, τὸ γάλα, βούτυρον, ζυθοξύμη, καὶ τὰ πράσινα φυτά. Γενικῶς σχηματίζεται εἰς ὅλους τοὺς ζωϊκοὺς καὶ φυτικούς ἰστούς μετὰ τὴν ἐπίδρασιν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Ὀνομάζεται ἀντιραχίτικῃ λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ἔλλειψίς της προκαλεῖ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ραχίτιδος.

Εἶναι μίγμα πολλῶν βιταμινῶν D₁, D₂, D₃, D₄ κ.λ.π. Ὅλοι εἶναι σώματα κρυσταλλικά. Ἡ βιταμίνη D σχηματίζεται ἐκ τῆς ψιττακοστερίνης δι' ἐπίδρασιν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων.

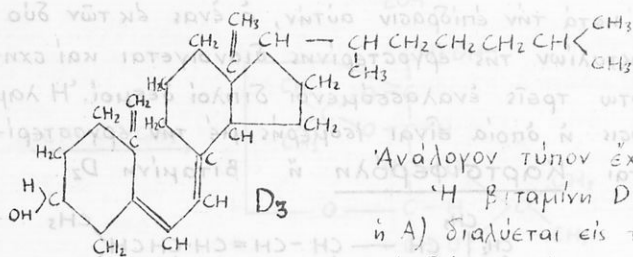
Ἀπεδείχθη ὅτι κατὰ τὴν ἐπίδρασιν αὐτὴν, ὁ ἓνας ἐκ τῶν δύο ἑξαμελῶν δακτυλίων τῆς ἐργοστερίνης διανοίγεται καὶ σχηματίζονται οὕτω τρεῖς ἐναλασσόμενοι διπλοὶ δεσμοί. Ἡ λαμβανομένη ἔνωσις ἡ ὁποία εἶναι ἰσομερὴς μετὰ τὴν ἐργοστερίνην, ὀνομάζεται Καρτσιφερόλη ἢ βιταμίνη D₂.



Ἡ βιταμίνη D₂ εἶναι μοριακὴ ἔνωσις ἑνὸς μορίου D₂ καὶ ἑνὸς ἰσομεροῦς παραγώγου. Λαμβάνεται καὶ αὕτη ἐκ τῆς ἐργοστερίνης δι' ἐπίδρασεως ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Ποία ἐκ τῶν δύο βιταμινῶν θὰ σχηματισθῇ ἐκ τῆς ἐργοστερίνης τῇ ἐπίδρασει ὑπεριωδῶν ἀκτίνων ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μήκους κύματος αὐτῶν καὶ τοῦ χρόνου ἐπίδρασεώς των. Διὰ μακρᾶς πάντως ἐπίδρασεως λαμβάνονται αἱ καλούμεναι «ὕπερστερίναι».

Ἡ ἰδιότης αὕτη τῆς ἐργοστερίνης τὴν καθιστᾷ χρησιμοποίησιμον μεθ' ὑπεριωδῶν ἀκτίνων διὰ τὴν θεραπείαν τῆς ραχίτιδος.

Ἡ D₃ ἔχει τὸν ἴδιον σκελετὸν μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι εἶναι παράγωγον τῆς χολιστερίνης.



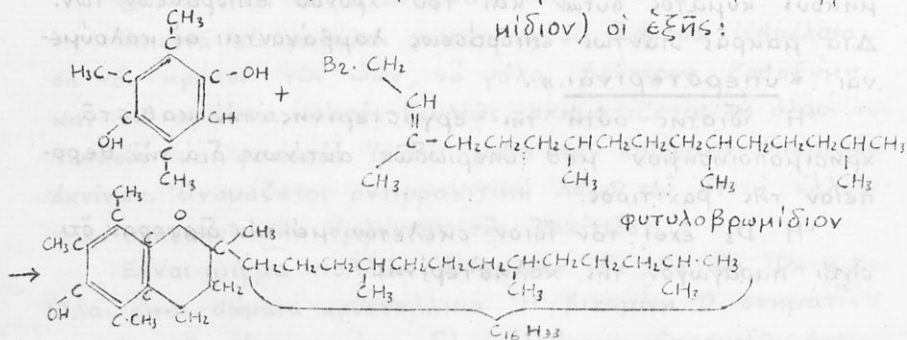
κά μέσα. Εἶναι ἀδιάλυτες εἰς τὸ ὕδωρ.

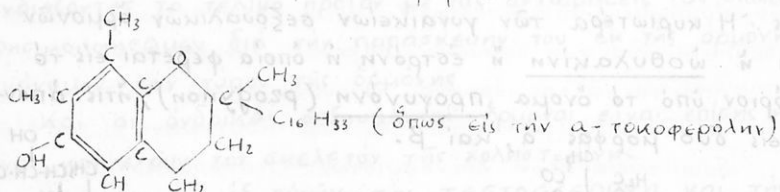
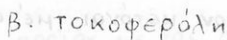
Ἡ βιταμίνη D ἀποτελεῖ τὸν φυσιολογικὸν ρυθμιστὴν τοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ ἀσβεστίου και τοῦ φωσφόρου εἰς τὸν ὀργανισμόν, συντελοῦσα εἰς τὴν ἀπόθεσιν τοῦ ἀσβεστίου εἰς τὰ ὅστα.

ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε (ἡ παραγωγικὴ ἢ ἀντιστερωτικὴ).

Ἀνήκει ὅπως ἡ Α και D εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν λιποδιαλυτῶν βιταμινῶν. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ σπέρματα τῶν διμητριάκων, εἰς τὸ βούτυρον, ἰχθυέλαια, εἰς τὸν κρόκον τῶν ὠν, τὰ πράσινα φύλλα κ.α. Ἡ ἔλλειψις της ἐπιφέρει διακοπὴν τοῦ γεννητισίου κύκλου, στειρότητα, ἐμποδίζει τὴν κανονικὴν ἑκβασιν τοῦ τοκετοῦ.

Ἡ βιταμίνη Ε συνίσταται ἐκ τριῶν ἐνώσεων: τῆς α- (C₂₉ H₅₀ O₂), β (C₂₈ H₄₈ O₂) και γ (C₂₈ H₄₈ O₂), τοκοφερόλης. Οἱ συντακτικοὶ τύποι τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι (ὅπως ἀποδεικνύεται ἐκ τοῦ συνθετικοῦ τρόπου παρασκευῆς κατὰ Καττγκεζ, ἀπὸ τριμεθυλοϋδροκινόνην και φυτυλοβρωμίδιον) οἱ ἑξῆς:

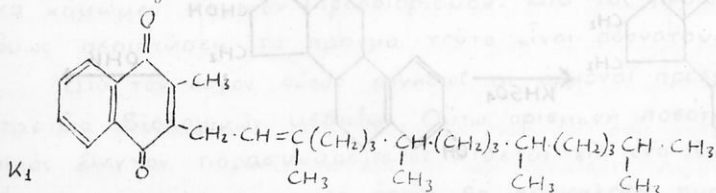




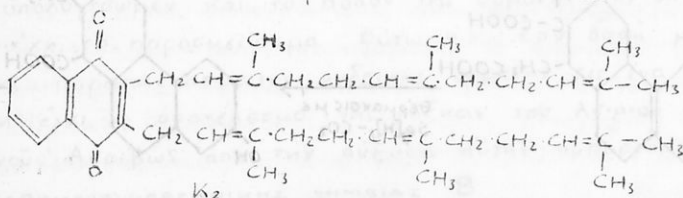
γ. τοκοφερόλη

Ἀποντᾶ εἰς τὸν κρόκον τῶν ὤων, εἰς ὀρισμένα λαχανικά καὶ εἰς μικρότερα ποσά εἰς τὸ καλαμπόκι, τὸ ρίζι καὶ τὰ σπέρματα τοῦ ἡλίου. Εἶναι διαλυτὴ εἰς τὰ λίπη. Ἀποτελεῖται ἐκ δύο βιταμινῶν τῆς K_1 καὶ K_2 . Ἕχει ἀντιαιμορραγικὴν δράσιν.

Ἡ K_1 παρεσκευάσθη συνθετικῶς τὸ 1939 διὰ θερμάν-
σεως φυτολίνης μέ περισσειαν 2-μεθυλοναφθοϋδροκινόνης,
παρουσία ἀνύδρου ὀξαλικοῦ ὀξέος καί ὀξειδώσεως ἐν συνε-
χείᾳ δι' OAg_2 .

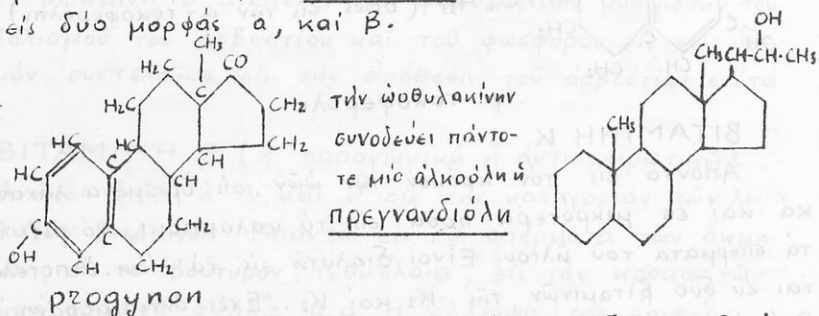


Επίσης και η K_2 παρασκευάσθη συνθετικώς.

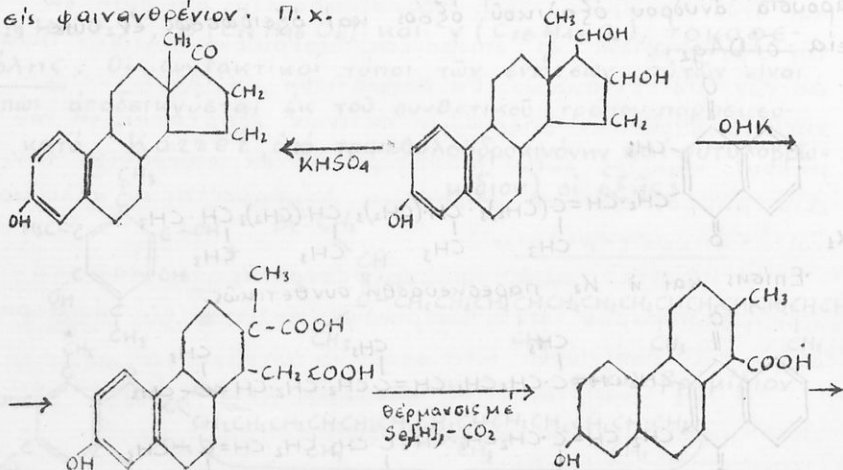


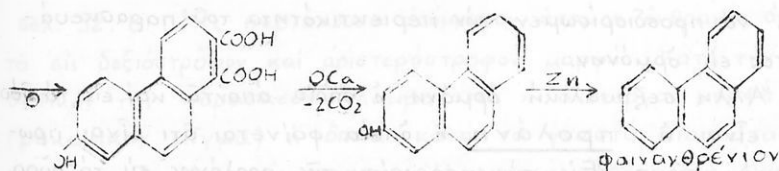
ΣΕΞΟΥΑΛΙΚΑΙ ΟΡΜΟΝΑΙ.

Ρυθμίζουν τούς γενετισίους χαρακτήρας. Αποβάλλονται διά τῶν οὐρῶν εἰς ἐλάχιστα ποσά. Διακρίνονται εἰς γυναικείας καί ἀνδρικές. Τελευταίως ἀπεμονώθησαν ἀπό τὰ γυναικεία οὖρα καί ἐμελετήθησαν πέντε τοιαῦται ὁρμόναι. Εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον κετόναι μέ σκελετόν τῆς χοληστερίνης. Ἡ κυριωτέρα τῶν γυναικείων σεξουαλικῶν ὁρμονῶν εἶναι ἡ ὠοθυλακίνη ἢ ἐστρόνι ἢ ὁποῖα φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ τὸ ὄνομα προγυνόνι (progynon), ἥτις ἀπαντᾷ εἰς δύο μορφάς α, καί β.



Ἀνάλογοι εἶναι καί οἱ τύποι τῶν ἄλλων σεξουαλικῶν ὁρμονῶν. Ὁ τύπος τῆς ὠοθυλακίνης καί τῶν ἄλλων ἀναλόγων ὁρμονῶν ἀποδεικνύεται ὡς ἐξῆς διὰ μετατροπῆς τῶν τελικῶς εἰς φαινανθρένιον. π.χ.

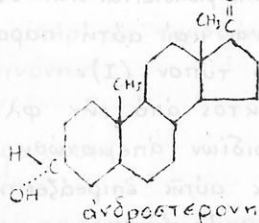
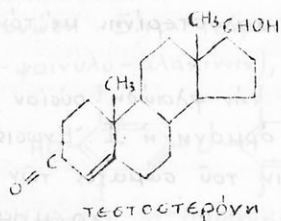




Συνδυάζοντας το τελικό προϊόν με τας αντιδράσεις τας οποίας έχρησιμοποιήσαμεν διά την παρασκευήν του εκ τῆς ορμόνης συνάγομεν τόν τύπον τῆς ὁρμόνης

καί αι ἀνδρικά βεξουαλικά ὁρμόνια εἶναι ἐπίσης κέ-
τόναί καί ἔχουν τόν σκελετόν τῆς χολιστερίνης.

Ἀναφέρομεν ἐξ αὐτῶν τήν τεστοστερόνην καί τήν ἀνδροστερόνην (ισομερές πρὸς τήν τεστοστερόνην).



Διὰ τὴν χρείαν καί τὴν θεραπευτικὴν παρουσιάζει ἑπι-
δαίτοτατον ἐνδιαφέρον ὁ προσδιορισμὸς τῶν ὁρμῶν.

Εἰς μερικὰς ὁρμόνας λόγῳ τῆς φύσεώς των ἠμποροῦμεν
να κόμωμεν χημικὸν προσδιορισμὸν. Διὰ τὰς περισστέρας
ὅπως προσηλώσει τὸ πρᾶγμα τούτο εἶναι ὀδονάτον.

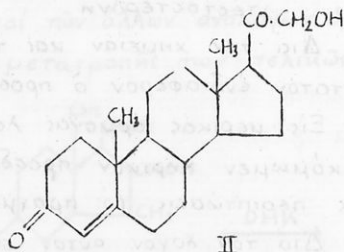
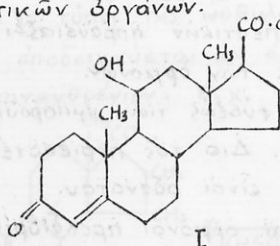
Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν συνιθεὶ αἱ ὁρμόναι προσδιορίζον-
ται διὰ βιολογικῶν μεθόδων. Οὕτω ὁρισμένη ποσότης τοῦ
πρὸς ἔλεγχον παρασκευάσματος δίδεται εἰς ἓνα ζῶον καί
ἐκ τῶν αποτελεσμάτων τὰ ὅποια θὰ προκαλεσθῇ ἠμποροῦμεν
να ὑπολογίσωμεν καί τὸ ποσὸν τῆς ὁρμόνης τὴν ὅποιαν θὰ
περιέχῃ τὸ παρασκεύασμα. Οὕτω π.χ. εἰς ὅσον μία πο-
σότης παρασκευάσματος ἀνδρικοῦ ὁρμονίου εἰς ἓνα πειραγνόν
αὐτὴ ἔχει τὸ ἀποτέλεσμα τὴν αὐξάνειν τοῦ λειρίου τοῦ πε-
τεινοῦ. Ἀκριβῶς ἀπὸ τὴν αὐξάνειν αὐτὴν ἠμποροῦμεν ἐκπι-
μαθῆναι τὸ ποσὸν τῆς ὁρμόνης.

ρικῶς νὰ προσδιορίσωμεν τὴν περιεκτικότητά τοῦ παρασκευά-
σματος εἰς ὁρμόνην.

Ἄλλη σεξουαλικὴ ὁρμόνη ἡ ὁποία ἀπαντᾷ καὶ εἰς τὰ δύο
γένη εἶναι ἡ προλάνη ἡ ὁποία φαίνεται ὅτι εἶναι πρω-
τεϊνικόν σῶμα. Εἰς τὴν παρουσίαν τῆς προλάνης εἰς τὰ οὖρα
τῶν ἐγκύων γυναικῶν στηρίζεται ἡ ἀντίδρασις Zondek -
Aschheim διὰ τὴν ἐγκαιρον διάγνωσιν τῆς ἐγγυμωσύνης.

Ἀπὸ τὰς ἄλλας ὁρμόνας σπουδαιότεραι εἶναι αἱ ἑξῆς·
ΦΛΟΙΪΝΗ (ἢ Κορτίνι ἢ Κορτικοστερόνι) (τῆς φλοιώ-
δους οὐσίας τῶν ἐπινεφριδίων. Ἡ ἀνεπάρκειά της προκα-
λεῖ τὴν ἀσθένειαν τοῦ Addison (μελάνωσις τοῦ δέρματος).
Χρησιμοποιεῖται καὶ θεραπευτικῶς κατὰ τῆς ἀσθενείας αὐ-
τῆς. Εἶναι καὶ αὕτη παράγωγον τῆς χοληστερίνης μέ τὸν κα-
τωτέρω τύπον (I).

Ἐκτός ἀπὸ τὴν φλοιΐνην εἰς τὴν φλοιώδη οὐσίαν τῶν
ἐπινεφριδίων ἀπεμονώθη καὶ ἄλλη ὁρμόνη ἡ II. Ἐννοεῖται τῆς
ὁρμόνης αὐτῆς ἐπιρᾶζει τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ σώματος τῶν γε-
ννητικῶν ὀργάνων.



Ἐκτός ἀπὸ τίς δύο αὐτές ὁρμόνες, ἡ φλοιώδης οὐσία τῶν
ἐπινεφριδίων περιέχει καὶ βιταμίνην C.

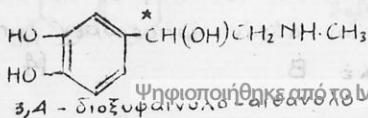
ΑΔΡΕΝΑΛΙΝΗ

Λαμβάνεται ἀπὸ τὴν μυελώδη οὐσία τῶν ἐπινεφριδίων ὅ-
που καὶ παράγεται. Ἡ παραλαβὴ της γίνεται δι' ἐκχειλίσεως τῶν
ἐπινεφριδίων. Εἶναι παράγωγον τῆς πυροκατεχίνης ἀδιάλυτος

εἰς τὸ ὕδωρ. Ἡ συνθε-

τικὴ παρασκευὴ της πε-

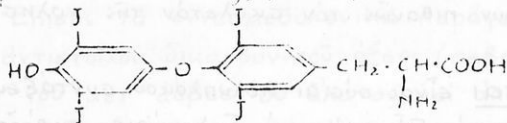
ριγράφεται εἰς τὴν



βελ. 52. Β. Ὡς περιέκρουσα ασύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος ἀπαν-
τᾷ εἰς δεξιόστροφον καὶ ἀριστερόστροφον μορφήν. Κατὰ τὴν συν-
θετικὴν τῆς παρασκευῆς λαμβάνεται ἡ ἀνενεργὸς μορφή
(ρακερικὸν μίγμα) ἡ ὁποία κατὰ τὰ γνωστὰ διασπᾶται εἰς
τὰς ὀπτικῶς ἐνεργοὺς μορφάς. Ἡ φυσικὴ ἀδρεναλίνη εἶναι ἀ-
ριστερόστροφος. Αὕτη προκαλεῖ διέγερσιν τοῦ συμπαθητικοῦ
νευρικοῦ συστήματος, ἡ ὁποία ἐκδηλώνεται μὲ αὐξισιν τῆς ἀρτη-
ριακῆς πίεσεως, ὀφειλομένην εἰς τὴν στένωσιν τῶν μικρῶν ἀρτη-
ριῶν. Ἐνεκα τούτου ἡ ἀριστερόστροφος ἀδρεναλίνη χρησιμο-
ποιεῖται ὡς καρδιογονωτικὸν εἰς τὴν θεραπευτικὴν.

ΘΥΡΟΞΙΝΗ

Ἐκκρίνεται ἀπὸ τὸν θυρεοειδῆ ἀδένα ἀπὸ τὸν ὁποῖον καὶ
ἀπεμονώθη. Εἶναι τετραϊωδιόμενος αἰθέρ τῆς τυροξίνης (4-
όξυ - φαινυλο - ἀλανίνης), μὲ ὑδροκινόνιν.



Ἡμπορεῖ νὰ παρασκευασθῇ καὶ συνθετικῶς. Εἶναι σῶμα
κρυσταλλικόν. Ἡ συνθετικῶς λαμβανόμενη θυροξίνη, εἰσαγομέ-
νη εἰς τὸν ὁργανισμόν δι' ἐνεσέων ἐνδοφλεβικῶς δὲν ἠμπορεῖ
νὰ ἀντικαταστήσῃ πλήρως τὴν τοχὸν ἀνεπάρκειαν τοῦ θυρεοει-
δοῦς ἀδένος. Τό γεγονός αὐτό μᾶς ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα,
ὅτι ἡ ὁρμόνι τοῦ θυρεοειδοῦς ἐκτὸς ἀπὸ τὴν θυροξίνην περι-
έχει καὶ ἄλλο ὀραστικόν σῶμα. Πράγματι τελευταῖα ἀνευρέθη
εἰς τὸν θυρεοειδῆ ἀδένα καὶ διϊωδοθυροξίνη ἡ ὁποία ὁ-
πως ἀπεδείχθη, χρησιμεύει εἰς τὸ νὰ ᾄρᾳ ἐξουδετεροτικῶς ἐ-
πὶ τῶν διλητηριωδῶν φαινομένων τῶν προερχομένων ἐκ τῆς
θυροξίνης. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν χρησιμοποιεῖται ἐναντίον τῆς
υπερμέτρου ἐκκριτικῆς λειτουργίας τοῦ θυρεοειδοῦς.

Ἡ θυροξίνη δρᾷ ἐπὶ τῆς διαπλάσεως καὶ αὐξήσεως τοῦ
σώματος καὶ τῆς ἐναλλαγῆς τῆς ὕλης. Εἰσαγομένη εἰς τὸν
ὁργανισμόν ἐξωθεν, αὐξάνει τοὺς παλμοὺς τῆς καρδίας καὶ
ἐπιδρᾷ καὶ ἐπὶ τῶν γεννητικῶν ὀργάνων. Ἡ ἀνεπάρκεια

θυροζίνης προκαλεί εξώφθαλμον βρογχοκήλην καὶ διόγκωσιν τοῦ θυροειδοῦς.

ΙΝΣΟΥΛΙΝΗ

Παράγεται ἀπὸ τὴν ἐνδοεκκριτικὴν μοῖραν τοῦ παγκρέατος. Ρυθμίζει τὴν ἐναλλαγὴν τῆς ὕλης τῶν ὑδατανθράκων. Διη. ὑποβοηθεῖ τὴν καύσιν τοῦ γλυκογόνου πρὸς CO_2 .

Χρησιμοποιεῖται θεραπευτικῶς κατὰ τοῦ διαβήτου. Εἶναι πρωτεϊνικὴ οὐσία.

ΓΛΥΚΟΖΙΤΑΙ ΤΗΣ ΔΑΚΤΥΛΙΤΙΔΟΣ ΚΑΙ ΣΑΠΩ- ΝΙΝΑΙ

Ἡ δακτυλίτις εἶναι φυτὸν τῆς ὁποίας τὰ φύλλα χρησιμοποιοῦνται πρὸς παρασκευὴν καρδιοτονωτικῶν παρασκευασμάτων. Εἰς τὰ φύλλα τις ἀπαντοῦν γλυκοζίται τῶν ὁποίων τὰ ἄγλυκα συστατικά ἀποτελοῦνται ἀπὸ συμπεπικνωμένους δακτυλίους. Εἶναι μεγάλης, θεραπευτικῆς κυρίως, σημασίας. Ἀπαντοῦν καὶ εἰς ἄλλα φυτά. Ἐχουν πιθανῶς τὸν σκελετὸν τῆς χολιστερίνης.

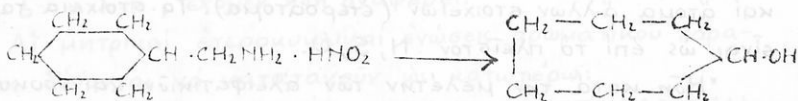
Αἱ σαπωνῖναι εἶναι οὐσῖαι πολυπλόκου συντάξεως, διατεωρμένα εἰς τὰ φυτά. Εἶναι ἰσχυρά διλητήρια, καθ' ὅσον δρῶν αἰμολυτικῶς. Ἀφρίζουν μέ τὸ ὕδωρ ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομά των. Εἶναι γλυκοζίται, ὃ δὲ τύπος των δέν ἔχει γελίωι ἐξακριβωθεί. Μέ τὴν χολιστερίνην σχηματίζουν διπλὰς ἐνώσεις καὶ ἀπομακρύνονται ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν. Ὁρισμένα σαπωνῖναι ὅπως ἡ «διχετονίνη» ἐλήφθησαν ἀπὸ τὰ φύλλα τῆς δακτυλίτιδος.

ΟΜΑΣ ΤΟΥ ΕΠΤΑΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΕΝΤΕΥΘΕΝ. ΠΑΡΑΓΟΓΑ ΑΥΤΩΝ.

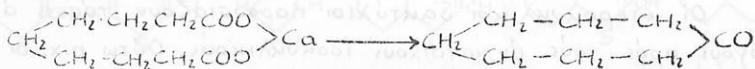
Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ ἐνώσεων τῆς σειρᾶς τοῦ κυκλοεπτανίου καὶ ἐντεῦθεν παρουσιάζει μεγαλύτερας δυσκολίας ἀπ' αὐτῆς τοῦ κυκλοπεντανίου καὶ κυκλοεξανίου. Κατὰ τὴν θεωρίαν Βαγερ ἡ δυσκολία αὕτη ὀφείλεται εἰς τὰς τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν οἱ δακτύλιοι αὐτοί. Ἀλλὰ ἡ τάσις ἡ προβλεπομένη ὑπὸ τῆς θεωρίας τοῦ Βαγερ εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς παρατηρουμένης

δυσκολίας πρὸς παρασκευὴν τοιούτων δακτυλίων. Τὸ γεγονός αὐτὸ μᾶς ὁδηγεῖ εἰς τὴν παραδοχὴν ὅτι εἰς τοὺς δακτυλίους μὲ περισσότερα ἀπὸ ἑξ ἄτομα ἄνθρακος, οἱ ἄνθρακες αὐτοὶ δέν εὐρίσκονται ἐπὶ τοῦ ἰδίου ἐπιπέδου.

Ἑπταμεθυλενικαὶ ἐνώσεις λαμβάνονται ἐκ τῶν ἑξαμεθυλενικῶν διὰ διευρύνσεως τοῦ δακτυλίου.



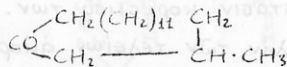
Αἱ ὀκταμεθυλενικαὶ λαμβάνονται ἐπίσης ἐκ τῶν ἑπταμεθυλενικῶν διὰ τῶν ἰδίων τρόπων. Τούτων γὰ ἀκόρεστα σχετίζονται μὲ τὸ καουτσούκ. Ἐπίσης μποροῦν νὰ λιφθοῦν καὶ ἐκ τοῦ ἀζελαϊκοῦ ἀρβεστίου δι' ἀποστάξεως.



Ἐπίσης τὰ ἐννεαμεθυλενικά παράγωγα ἐλήφθησαν ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου δικαρβονικοῦ ὀξέος (σεβακικοῦ) διὰ σχηματισμοῦ τοῦ μετ' ἀρβεστίου ἁλατος καὶ ἀποστάξεως.

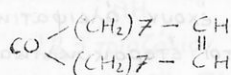
Τὰ δεκαμεθυλενικά μέχρι τριακονταδυομεθυλενικά παράγωγα ἐλήφθησαν ἀπὸ τὸν Ruizicka δι' ἀποστάξεως τῶν ἀντιστοίχων ἁλάτων τοῦ θαλλίου.

Ἐκ τῶν παραγῶγων αὐτῶν ἀναφέρομεν τὴν Μοσχόνην ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$) ἢ



ὀσμῆς μόσχου καὶ τὴν

Ζιβετόνην



ὀσμῆς ἐπίσης μόσχου ἢ ὀ-

ποῖα ἢμπορεῖ νὰ θεωρηθῇ καὶ ὡς παράγωγον τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος.

Β. ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

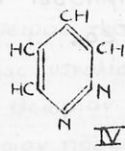
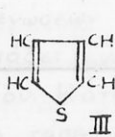
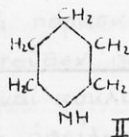
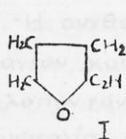
Γενικά.

Ἐκαλέσαμεν έτεροκυκλικάς ενώσεις εκείνας αἱ ὁποῖαι φέρουν κλειστόν δακτύλιον, ὃ ὁποῖος ἔκτός τῶν ἀτόμων C φέρει καί ἄτομα ἄλλων στοιχείων (έτεροάτομα). Τά στοιχεία ταῦτα εἶναι ὡς ἐπὶ τό πλεῖστον H, S, O.

Ἦδη κατὰ τὴν μελέτην τῶν ἀλειφατικῶν καὶ ἰσοκυκλικῶν ἐνώσεων μᾶς ἐδόθη πολλάκις εὐκαιρία νὰ μελετήσωμεν καὶ έτεροκυκλικάς τινάς ἐνώσεις ὅπως π.χ., τῆς λακτόνας τῶν ὀξυοξέων, τὰ ἱμίδια τῶν δικαρβονικῶν ὀξέων, τοὺς ὕδατάνθρακας, μερικά χρώματα κ. ἄ.

Οἱ έτεροκυκλικοί δακτύλιοι παρουσιάζουν τάσεις ἀναλόγους πρὸς τοὺς ἀντιστοίχους ἰσοκυκλικούς. Οὕτω π.χ. οἱ τριμελεῖς καὶ τετραμελεῖς έτεροκυκλικοί δακτύλιοι εἶναι ἀσταθεῖς, ἐνῶ οἱ πενταμελεῖς καὶ ἑξαμελεῖς παρουσιάζουν τὴν σταθερότητα τῶν ἀντιστοίχων ἰσοκυκλικῶν. Τοῦτο ἄγει εἰς τό συμπέρασμα ὅτι αἱ μονάδες συγγενείας τῶν έτεροατόμων σχηματίζουν περίπου τὴν αὐτὴν γωνίαν τῶν μονάδων συγγενείας τοῦ ἄνθρακος.

Ἡ συμπεριφορά τῶν έτεροκυκλικῶν ἐνώσεων ἐξαρτᾶται κατὰ πολὺ ἀπὸ τὴν κατάστασιν κορεσμοῦ των. Οὕτω ὅλαι αἱ έτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις, πλὴν τῶν τελείως ἀκορέστων, μέ πενταμελῇ ἢ ἑξαμελῇ δακτύλιον, ἔχουν ἀλειφατικόν χαρακτήρα. Αἱ ὡς ἄνω τελείως ἀκορέστοι έτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις εἶναι χαρακτῆρος ἀρωματικοῦ.



Οὕτω π.χ. ἡ ἐνῶσις I συμπεριφέρεται ὡς ἀλειφατικός αἰθέρ, ἡ ἐνῶσις II ἐπίσης συμπεριφέρεται ὡς ἀλειφατικὴ δευτε-

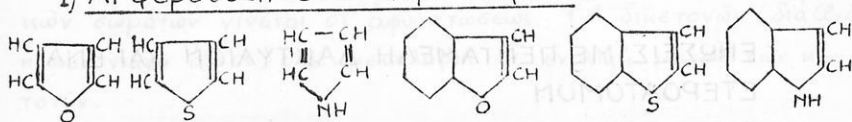
ροταγής αμίνης, ενώ αἱ ενώσεις III καὶ IV ἔχουν χαρακτῆρα ἀρωματικόν

Ἐκ τῶν ἐτεροκυκλικῶν ἐνώσεων, δέν θά ἀναφέρωμεν τὰς μέτριμελῆ ἢ τετραμελῆ δακτύλιον, κυρίως διότι εἶναι λίαν ἀσταθεῖς. Ἄλλως τε τὰς σπουδαιότερας ἐξ αὐτῶν ὅπως εἶναι τό διαζωμεθάνιον $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}$, αἰθυλεναμίνην $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$, τριμεθυλενοξείδιον $\text{CH}_2=\text{O}$ κ.λ.π., ἔχομεν ἥδη ἀναφέρει.

Αἱ μιτρικαὶ ἐτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις ἀρωματικοῦ χαρακτῆρα δύνανται νά καταταγοῦν ὡς κατωτέρω:

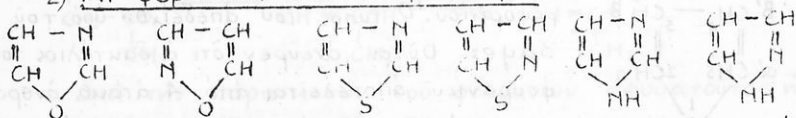
A. ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΠΕΝΤΑΜΕΛΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΝ

1) Αἱ φέρουσαι ἓνα ἐτεροάτομον.



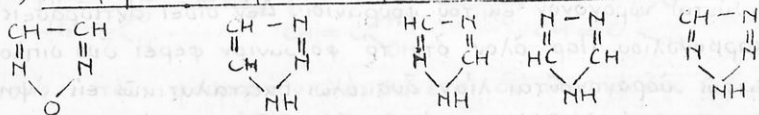
φουράνιον θειοφάνιον πυρρόλιον κουμαρόνι θειοκουμαρόνι ἰνδόλιον

2) Αἱ φέρουσαι δύο ἐτεροάτομα.



ὀξαζόλιον ἰσοξαζόλιον θειοζόλιον ἰσοθειοζόλιον ἡμιδασόλιον πυραζόλιον

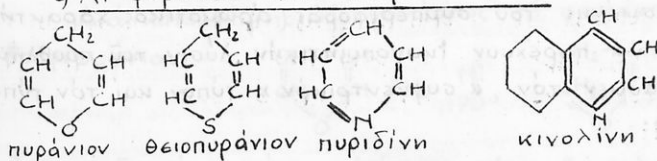
3) Αἱ φέρουσαι τρία ἢ περισσότερα ἐτεροάτομα.



Φουραζόνιον 1,2,3 τριαζόλιον 1,2,4 τριαζόλιον 1,3,4 τριαζόλιον Τετραζόλιον

B. ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΕΞΑΜΕΛΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΝ

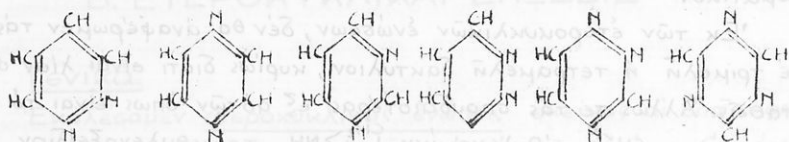
1) Αἱ φέρουσαι ἓνα ἐτεροάτομον.



πυράνιον θειοπυράνιον πυριδίνην

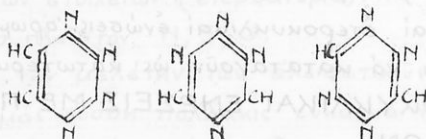
κινολίνην

2) Αἱ φέρουσαι περισσότερα τοῦ ἑνός ἑτεροάτομα.



Διαζίναι

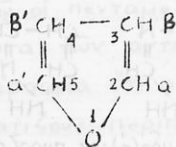
τριαζίναι



τετραζίναι

ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΠΕΝΤΑΜΕΛΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΝ ΚΑΙ ΕΝΑ
ΕΤΕΡΟΑΤΟΜΟΝ

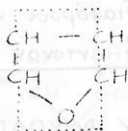
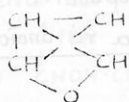
ΟΜΑΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΑΝΙΟΥ



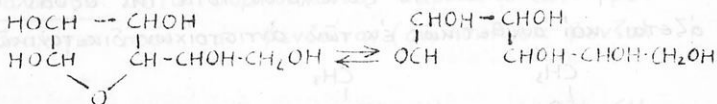
φουράνιν

Τό φουράνιον εἶναι ὑγρὸν ἄρρεον, ὁσμῆς κλω
μοφορμίου. Ὁ τύπος του ἀπεδείχθη ὑπό τοῦ
βαμπερ. Οὗτος ἀνεύρεν ὅτι ὁ δακτύλιος τοῦ
φουρανίου ἀποτελεῖται ἀπὸ 4 ἄτομα ἀνθρα-
κος καὶ ἓνα ὀξυγόνον ἀίθεροειτῶς ἢ ὡμέ-
νον καὶ τοῦτο, ἐπεὶ δὲ δι' ἐπιδράσεως Na δέν

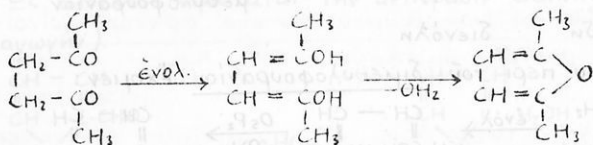
ἐκλύεται ὀξυγόνον ἐκ τοῦ φουρανίου. Δέν δίδει ἀντιδράσεις τοῦ
καρβονολίου. Παρ' ὅλον ὅτι τό φουρανίον φέρει δύο ὀπλοὺς ὁε-
σμῶν ὀδρογονοῦται λίαν δυσκόλως (καταλυτικῶς εἰς ὑψηλὰς
θερμοκρασίας). Ἐπίσης μέ H_2 δέν δίδει προϊόντα προσθήκης
ἀλλὰ προϊόντα ἀντικαταστάσεως κ.λ.π. Ὁ χαρακτήρ διλ. τοῦ
φουρανίου εἶναι ἀρωματικός. Ὅπως καὶ διὰ τό βενζόλιον οὐ-
τω καὶ ἐνταῦθα ἐπρουτάθισαν διάφοροι τύποι πρὸς ἐξήγησιν
τῆς κεκορεσμένης του συμπεριφορᾶς (ἀρωματικός χαρακτήρ)
χωρὶς ὅμως νὰ παρέχουν ἐκανοποιητικὴν λύσιν τοῦ προβλήμα-
τος. Ἀναγράφομεν τὸν « συγκεντρικόν » τύπον καὶ τὸν τύπον
τοῦ Thiele:



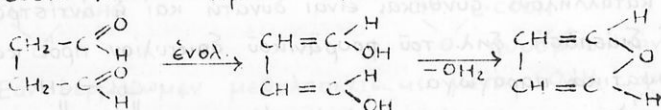
Μεταξύ της ομάδος του φουρανίου και των αλειφατικών ενώσεων υπάρχουν στενὰ σχέσεις. Οὕτω εἰς τινὰς περιπτώσεις σάκχαρα (ταυτομερῇ) δροῦν ἄλλοτε ὡς αλειφατικά ἀλδεύδαι καὶ ἄλλοτε ὡς ὀξείδια διηλ. παράγωγα τοῦ φουρανίου.



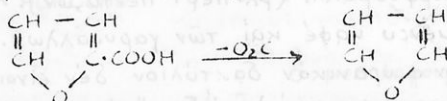
Ἀφ' ἐτέρου ἡ σπουδαιότερα μέθοδος παρασκευῆς φουρανικῶν σωμάτων γίνεται δι' ἀφυδατώσεως 1,4 δικετονῶν (διὰ Al_2Zn ἢ κετονικοῦ ὀξέος) ὅτε μεσολαβεῖ ἡ ἐνολικὴ μορφή τῶν κετονῶν.



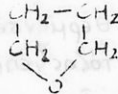
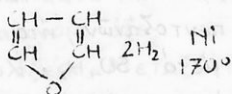
Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ φουρανίου ἀφυδατοῦται ἡ διαλδεῦδι τοῦ ἡλεκτρικοῦ ὀξέος:



Ἐπίσης τὸ φουρανίον λαμβάνεται δι' ἀποσπάσεως O_2C ἐκ τοῦ πυροβλεννικοῦ ὀξέος. (ὅπως τὸ βενζόλιον ἐκ τοῦ βενζοϊκοῦ).



Διὰ καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως τὸ φουράνιον δίδει τετραῦδροφουράνιον



Τελιωτικῶς τὸ φουράνιον ἀνάγεται μέχρι βουτυλαλκοόλης.

Τό φουράνιον δίδει διαφόρους χρωστικές ἀντιδράσεις.

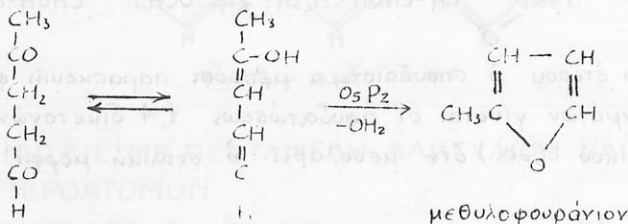
Ανιχνεύεται ἀπὸ τὸ ἔντονον πράσινο χρῶμα τὸ ὁποῖον παρέρχεται μέ C_6H_6 .

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΦΟΥΡΑΝΙΟΥ

Αλκυλωμένα παράγωγα τοῦ φουρανίου ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν, ὅπως εἶναι τὸ μεθυλοφουράνιον, διμεθυλοφουράνιον κ.λ.π.

α-ΜΕΘΥΛΟΦΟΥΡΑΝΙΟΝ ἢ ΣΙΛΒΑΝΙΟΝ.

Εὐρίσκεται εἰς τὸ ξυλέλαιον ἰδίᾳ τῆς ὀξυᾶς. Παρασκευάζεται καί συνθετικῶς ἐκ τῶν ἀντιστοιχίων δικετονικῶν σαμάτων.

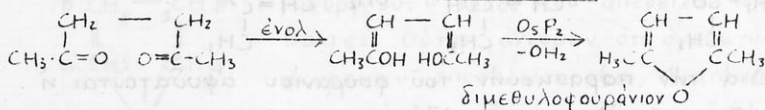


λεβουλική ἀλδεϋδῶν

διενόλη

μεθυλοφουράνιον

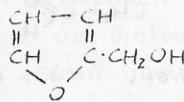
Προκειμένου περὶ τοῦ διμεθυλοφουρανίου ἔχομεν:



διμεθυλοφουράνιον

Υπὸ καταλλήλους συνθήκας εἶναι δυνατὴ καί ἡ ἀντίστροφα ἐργασία ἢ διάσπασις δηλ. τοῦ φουρανικοῦ δακτυλίου πρὸς κετονικά ἀλειφατικά παράγωγα

Ἀλκοόλαι. α-φουρφουριλαλκοόλαι.

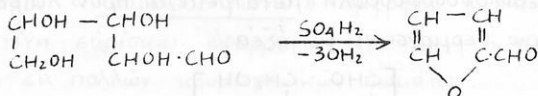


Αὕτη λαμβάνεται δι' ἀναγωγῆς τῆς ἀντιστοιχου ἀλδεϋδῆς τῆς φουρφουρόλης (βλ. περὶ πεντοζῶν). Ἀπαντᾷ εἰς τὸ ἔλαιον πεφρυγμένῳ καφέ καί τῶν γαρυφαλλῶν. Ἀλκοόλαι μέ τὸ $-\text{OH}$ εἰς τὸν φουρανικόν δακτύλιον δέν εἶναι γνωσταί

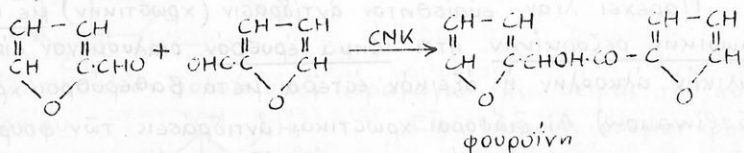
Ἀλδεϋδαί. α-φουρφουριλαλδεϋδῆ ἢ φουρφουρόλη.

Λαμβάνεται διὰ θερμάνσεως τῶν πεντοζῶν μετ' ὁξυῦ SO_4H_2 ἢ διὰ θερμάνσεως πεντοζάνων, ἥτοι πολυσακχαριτῶν περιεχόντων πεντοζᾶς ἐπίσης μετὰ SO_4H_2 . Κατάλληλος πρώτη ὕλη πρὸς τοῦτο εἶναι τὰ πύτυρα (fuzfuz) τῶν ὁποίων τὸ κύριον

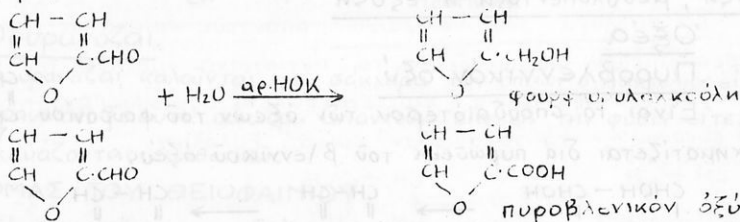
συστατικόν είναι πεντόζαι.



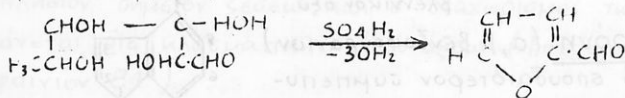
Ἡ φουρφουρόλη είναι ὑγρὸν ἄχρουν, τὸ ὁποῖον ὁμως χρῶνι-
ται εὐκόλως καστανόν. Παρέχει σειράν χρωστικῶν ἀντιδράσεων
(βλ. περὶ πεντοζῶν). Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως συμπεριφέρεται ὡς
ἀρωματικὴ ἀλδεύδη. Οὕτω συμπυκνῶνται παρούσῃ CN^- πρὸς
φουρσίνη ἀναλόγως πρὸς τὰς βενζοΐνας (συμπύκνωσις βενζαλ-
δεύδης).



Ὡς ἀλδεύδη ὑφίσταται τὴν ἀντίδρασιν Cannizzaro (ὀξει-
δοαναγωγὴν).



Ἐάν θερμάνωμεν μεθυλοπενταϋς μετὰ SO_4H_2 , ἀντὶ φουρ-
φουρόλης λαμβάνομεν μεθυλοφουρφουρόλην



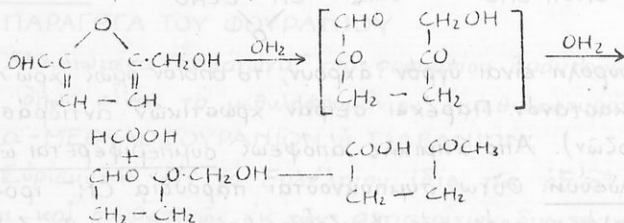
5-μεθυλοφουρφουρόλη

ω-ὀξύμεθυλοφουρφουρόλη

Αὕτη λαμβάνεται κατὰ τὴν $\text{HOHC} \cdot \text{C} \quad \text{CH} - \text{CH}$
 $\quad \quad \quad || \quad \quad ||$
 $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{C} \cdot \text{CHO}$

θέρμανσιν ἐξοζῶν παρουσίᾳ ὀξέ-
ων, ὡς π.χ. ὀξαλικοῦ ὀξέος. Μεταξύ ἀλδοζῶν καὶ κετοζῶν πλέ-
ον κατάλληλοι εἶναι αἱ κετόζαι

Η ω-όξυμεθυλοφουρφουρόλη μετατρέπεται πρὸς λαιβουλκόν ὀξύ διὰ περαιτέρω θερμάνσεως με' ὀξέα.



α-όξυ-λαιβουλκὴ ἀλδεΐδα

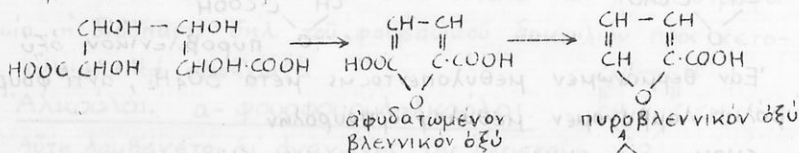
λαιβουλκόν ὄξύ

Παρέχει λίαν εὐαίσθητον ἀντίδρασιν (χρωστικὴν) με' ὕδρο-
χλωρικὴν ρεζορκίνην ἥτοι ἴζημα ἐρυθρὸν διαλυόμενον εἰς ἀ-
μυλικὴν ἀλκοόλην ἢ ὀξείκον ἐστέρα μετα βαθεύθρου χροαῖς
(ζεῶναιου). Αἱ διάφοροι χρωστικαὶ ἀντιδράσεις τῶν φουρφου-
ρόλης, μεθυλοφουρφουρόλης καὶ ω-όξυ μεθυλοφουρφουρόλης
μᾶς ἐπιτρέπουν νὰ διακρίνωμεν ἐὰν ἓνα σάκχαρον εἶναι πεν-
τόζη, μεθυλοπεντόζη ἢ ἐξόζη

Ὁξέα

Πυροβλεννικόν ὄξύ

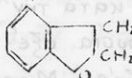
Εἶναι τὸ σπουδαιότερον τῶν ὀξέων τοῦ φουρανίου. Σχηματίζεται διὰ πυρώσεως τοῦ βλεννικοῦ ὀξέος.



Κουμαρόνη. (α, β βενζοφουράνιον)

Εἶναι τὸ σπουδαιότερον συμπευ-
κνωμένον παράγωγον τοῦ φουρανίου.

Τὸ ὕδρογονωμένον παράγωγον τῆς κουμαρόνης τὸ ὁποῖον λαμ-
βαίνεται διὰ προσλήψεως δύο Η εἰς τὸν φουρανικόν δακτύλιον
ὀνομάζεται κουμαράνιον.

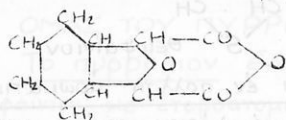


Ἡ κουμαρόνη ἐναντι τῶν ἀλκαλίων καὶ τῆς ἀμμωνίας εἶ-
ναι σταθερά. Δι' ἐπίδράσεως ὁμοῦ SO_4H_2 πολυμερίζεται εὐ-

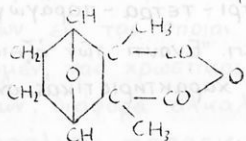
κόλως πρὸς «κουμαρορριτίνη» ἄμορφον λευκὴν μάζαν. Ἡ κουμαρορριτίνη εὐρίσκει ἐφαρμογὰς ὡς τεχνητὴ ριτίνη καὶ λαμβάνεται ἐκ πολλῶν κουμαρονικῶν σωμάτων.

Ἐπειδὴ κουμαρονικά παράγωγα εὐρίσκονται εἰς πύσσαν χρησιμοποιοῦνται κλάσματα τῆς πύσσης πρὸς παρασκευὴν τῆς «κουμαρορριτίνης».

Κανθαριδίνη. Αὕτη κατὰ πῦκα εἶναι ἀνυφίτης τοῦ 1,3 δικαρβονικοῦ ὀξέος τοῦ ὑδρογονωμένου ββ' βενζοφουρανίου.



Κατ' ἄλλους εἶναι πολυπλοκὸν παράγωγον τῆς σειράς τοῦ κυκλοεξανίου.



Εἶναι ἄχρουν ἄοσμον κρυσταλλικόν σῶμα καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπευτικὴν.

Φουρανόζαι.

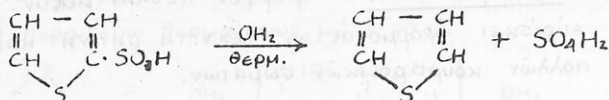
Φουρανόζαι καλοῦνται τὰ σάκχαρα τῶν ὁποίων ὁ δοκιπύλιος εἶναι φουρανικός. Τοιαῦτα σάκχαρα ἀπαιτοῦν εἴτε εἰς τὴν φύσιν εἴτε παρασκευάζονται συνθετικῶς.

ΟΜΑΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΦΑΙΝΙΟΥ

Τὸ θειοφαίνιον συνοδεύει πάντοτε τὸ βενζόλιον τὸ λαμβανόμενον ἐκ τῆς λιθανθρακοπίσεως. Τοῦτο συμβαίνει διότι ἔχουν παραπλήσιον σημεῖον ζέσεως καὶ ὁ διαχωρισμός των δὲν ἐπιτυχάνεται διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως (βενζόλιον 80,4°, θειοφαίνιον 84°).

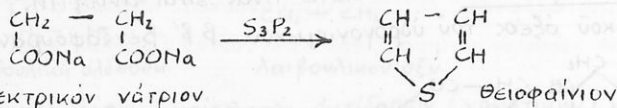
Πρὸς διαχωρισμόν των χρησιμοποιοῦμεν SO_4H_2 μικρὰς συγκεντρώσεως μετὰ τοῦ ὁποίου τὸ θειοφαίνιον σχηματίζει εὐκολώτερον τὸ ἀντίστοιχον σουλφονικόν ὄξύ τοῦ ὁποίου καὶ διαλύεται εἰς τὴν σπιράδα τοῦ SO_4H_2 .

Ἐκ τοῦ θειοφαινοσουλφοξέος λυμφάνεται πάλιν τὸ θειοφαίνιον διὰ θερμάνσεως με ὕδωρ.



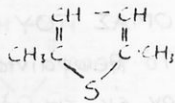
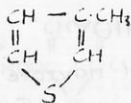
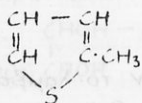
Σχηματίζει μέ Cl_2Hg_2 παράγωγα εύκολότερον του βενζολίου (άλλος τρόπος διαχωρισμού).

Τό θειοφαίνιον συνθετικῶς παρασκευάζεται:



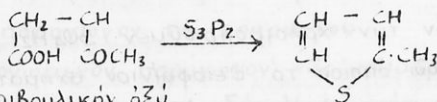
Ο χαρακτήρ του θειοφαινίου είναι έν πολλοῖς ἀρωματικός υπενθυμίζων τόν του βενζολίου. Οὕτω μέ χλώριον παρέχει προϊόντα ἀντικαταστάσεως (μονο-δι-τρι-τετρα-παράγωγα). Μέ SO_4H_2 παρέχει α σουλφονικόν ὅξύ κ.λ.π. Ἐναντι τῶν ὀξειδωτικῶν μέσων παρουσιάζει ἀδράνειαν. Δίδει χαρακτηριστικές ἀντιδράσεις (π.χ. μέ ἰσатыνην, κυανήν κ.λ.π.).

Τά ὁμόλογα του θειοφαινίου ἀπαντοῦν ἐπίσης εἰς τήν λιθανθρακόπισσαν καί συνοδεύουν τά ἀντίστοιχα ὁμόλογα του βενζολίου. Οὕτω τά μονο- καί διμεθυλοθειοφαινία (θειοτουλενία) συνοδεύουν τό τολουόλιον καί τό ξυλόλιον.

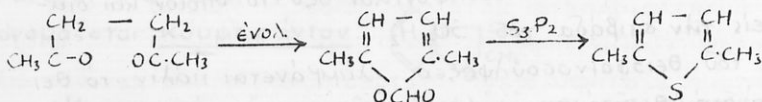


α. μεθυλοθειοφαίνιον β. μεθυλοθειοφαίνιον αα' διμεθυλοθειοφαίνιον

Διά τήν συνθετικὴν παρασκευὴν του θειοτουλενίου χρησιμοποιοῦνται μονο ἢ δικετονικά παράγωγα.



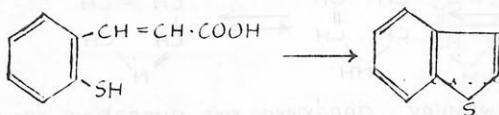
λαιβουλικόν ὅξύ



Τό ἀντίστοιχον παράγωγον πρὸς τήν κουμαρόνιν εἶναι τό θειοναφθένιον (α, β βενζοθειοφαίνιον) . Τοῦτο συνοδεύει

τὴν ναφθαλίνην εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν.

Τὸ θειοναφθένιον παρασκευάζεται συνθετικῶς ἐκ τοῦ ὀρθο-μερκαπτάνιο κιναμωμικοῦ ὀξέος δι' ὀξειδώσεως με' σιδηρὸ κυανιούχον κάλιον.

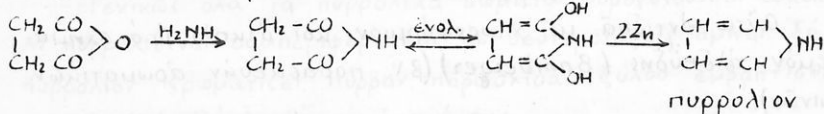


ΟΜΑΣ ΤΟΥ ΠΥΡΡΟΛΙΟΥ

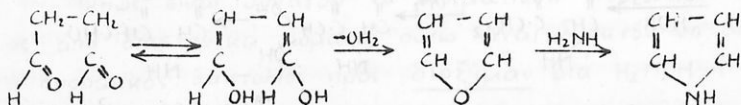
Τὸ πυρρόλιον εἶναι τὸ ἀντίστοιχον πρὸς τὸ φουράνιον καὶ θειοφαίνιον με' ἑτεροάτομον ἄζωτον, ἀποτελεῖ τὴν βάσιν σειρᾶς ἐνώσεων μεγίστης φυσιολογικῆς καὶ βιομηχανικῆς σημασίας. Ἐκ τῶν ἐνώσεων εἰς τὰς ὁποίας συναντῶμεν πυρρολικούς δακτυλίους ἀναφέρονται τὰς χρωστικὰς τοῦ αἵματος, τὰς χρωστικὰς τῶν πρασίνων φύλλων, διάφορα ἀλκαλοειδῆ, Ἰνδικόν κ.λ.π.

Τὸ πυρρόλιον παρασκευάζεται

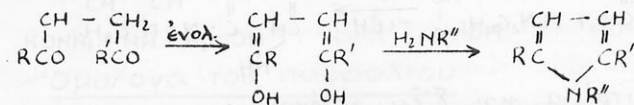
1). Ἐκ τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ ἡλεκτρικοῦ ὀξέος



2). Ἀπὸ τὴν διαλδεύδην τοῦ ἡλεκτρικοῦ ὀξέος.



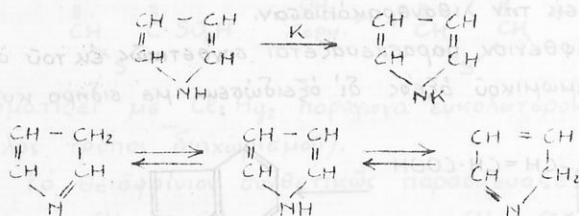
Ἐὰν ἀντὶ τῆς διαλδεύδης χρῆσιμοποιήσωμεν δικετόνην λαμβάνομεν ὁμόλογα τοῦ πυρρολίου



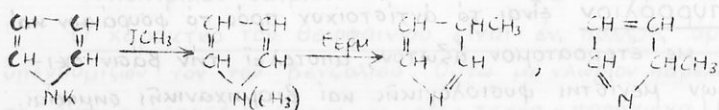
Τὸ πυρρόλιον εἶναι εὐαίσθητον ἔναντι τῶν ὀξέων μετὰ τῶν ὁποίων ρητινοποιεῖται. Ἐναντι τῶν ἀλκαλίων εἶναι σταθερόν.

Τὸ ὕδρογόνον τῆς ἱμινικῆς ὁμάδος εἶναι εὐκίνητον ἕνεκα τῆς ὑπάρξεως τῶν διπλῶν δεσμῶν. Τοῦτο ἐπιτρέπει τὸν σχηματισμὸν προϊόντων ἀφ' ὧν καὶ ποικίλας εἰς τὰς ἀλκαλίας (K, Na) ὡς

καί ροήν τῶν διπλῶν δεσμῶν.

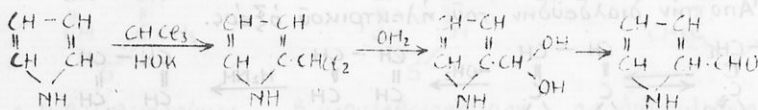


Πράγματι ἀπεμονώθισαν παράγωγα τοῦ πυρρολίου ἀντιστοιχούντα καί εἰς τοὺς τρεῖς ἀνωτέρω τύπους.



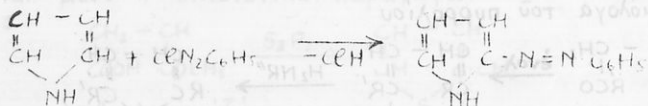
Τό πυρρόλιον καί τὰ παράγωγα αὐτοῦ δεικνύουν αρωματικόν χαρακτῆρα καί ἴδια ἀνάλογον πρὸς τῶν φαινολῶν μετὰ τῶν ὁπείων ἔχουν σειράν κοινῶν ἀντιδράσεων. Ἡ ἀναλογία αὕτη ὑφίεται εἰς τό γεγονός ὅτι ἡ ἱμινική ὁμάς ἐνεργοποιεῖ τὰ ὑπογόμενα τῶν γειτονικῶν ἀνθράκων:

Ὁὕτω ἀντιδρᾷ μέ χλωροφόρμιον καί ἄλκαλι ὑπὸ σχηματισμὸν ἀλδεύδης (Bamberger) (βλ. παρασκευὴν ἀρωματικῶν ἀμινῶν).

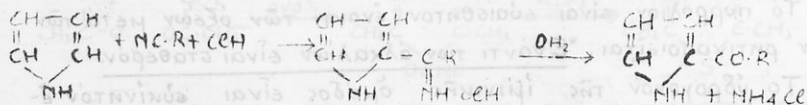


Ἀντίστροφος Beimer

Συζεύγνυνται μετὰ διαζωσωμάτων:

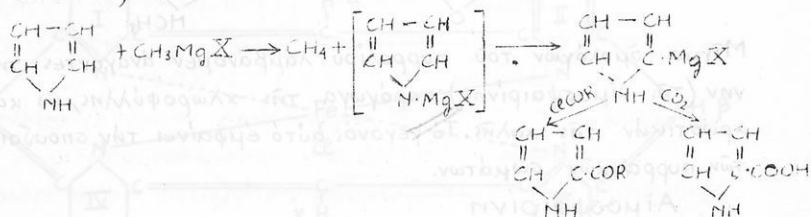


Ἀντιδρᾷ μέ νιτρίλια καί δίδει κέτόνας

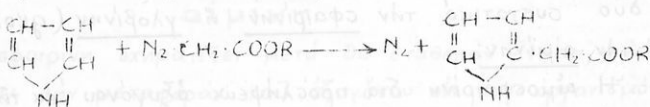


Ἐπίσης ἀντιδρᾷ μέ ἀντιδραστήρια αζιδιακά καί δίδει πυρρ-

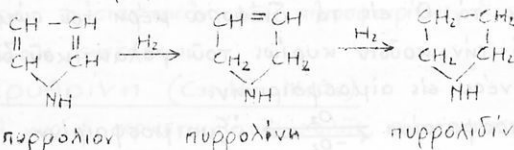
λομαγγισιακά άλατα, απ' όπου τελικώς ήμπορούμεν νά πάρου-
με κετόνες, όξέα κ.λ.π.



ήπίσης καί μέ διαζωοξεικόν έστερα.

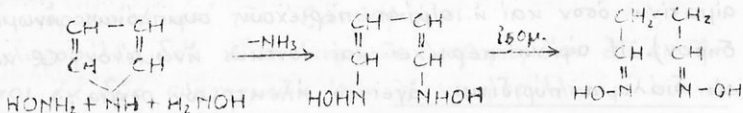


Τό πυρρόλιον ύδρογονούται καταλυτικώς πρὸς πυρρολιδίνη:



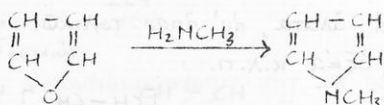
Γενικώς όλα τά πυρρολικά σώματα ύδρογονούνται εύκολα. Αί πυρρολιδίνας συμπεριφέρονται ως δευτεροταγείς αμίναι. Τό πυρρόλιον χρωματίζει πυρράν παρασχίδα ξύλου έμβαπτισθεί-
σα εις CeH έξ' ου καί τό όνομά του.

Όπως είναι δυνατόν νά σχηματισθῇ πυρρολικός δακτύλι-
ος από δικετονικά σώματα, ούτω είναι δυνατόν νά διασπασθῇ
ὁ πυρρολικός δακτύλιος πρὸς διοξίμας διά H₂NOH ἢ άλλων
μέσων.



Όμόλογα τοῦ πυρρόλιου

Ταῦτα άπαντοῦν εις τήν φύσιν. Αναφέραμεν άνωτέρω καί
μέθοδον παρασκευῆς των. Επίσης ήμποροῦν νά ληφθοῦν εις πόν
φουρανικῶν όμολόγων ἢ τοῦ φουρανίου δι' επίδράσεως αμινῶν.

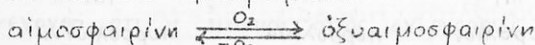


Μίγμα ομολόγων του πυρρολίου λαμβάνομεν ανάγοντες την αμίνην (τῆς αἰμοσφαιρίνης), παράγωγα τῆς χλωροφύλλης, ὡς καὶ τὴν χρωστικὴν τῆς χολῆς. Τὸ γεγονός αὐτό ἐμφαίνει τὴν σπουδαιότητα τῶν πυρρολικῶν σωμάτων.

Αἰμοσφαιρίνη

Ἡ αἰμοσφαιρίνη εἶναι χρωστικὴ τοῦ αἵματος. Ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο συστατικά τὴν σφαιρίνην ἢ γλοβίνην (globus = σφαῖρα) καὶ τὴν αἰμίνην.

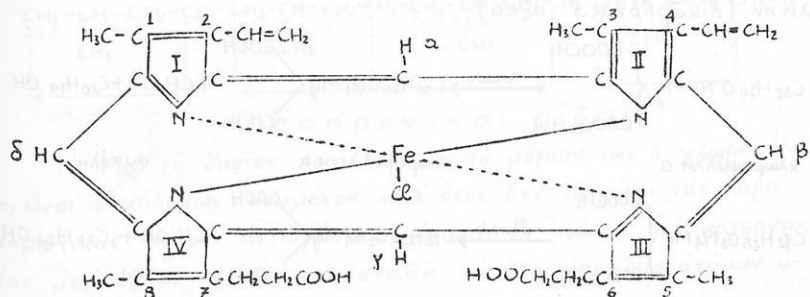
Ἡ αἰμοσφαιρίνη διὰ προσλήψεως ὀξυγόνου ἐκ τῆς ἀναπνοῆς μετατρέπεται εἰς τὸν ὀργανισμὸν πρὸς ὀξυαιμοσφαιρίνην ἢ ὁποῖα μεταφέρει οὕτω τὸ O εἰς τὰ διάφορα μέρη τοῦ σώματος καὶ τὸ προσφέρει διὰ τὴν καύσιν κυρίως τοῦ γαλακτικοῦ ὀξέος, μεταπίπτουσα ἐκ νέου εἰς αἰμοσφαιρίνην.



Ἡ αἰμοσφαιρίνη ἔχει χρῶμα ἐρυθρόν. Ἡ ὀξυαιμοσφαιρίνη ζωηρῶς ἐρυθρόν.

Ἐξω τοῦ ὀργανισμοῦ ἡ αἰμοσφαιρίνη μετατρέπεται πρὸς μεθαιμοσφαιρίνην, ἡ ὁποῖα διαφέρει τῆς ὀξυαιμοσφαιρίνης κατὰ τὸ ὅτι συγκρατεῖ ἰσχυρότερον τὸ ὀξυγόγον ἀφ' ενός, καὶ ἀφ' ἑτέρου παρέχει κατὰ τὴν διάσπασίν της ἀντὶ αἰμίνην, αἱματίνην. Ἡ αἱματίνη διαφέρει τῆς αἰμίνης, κυρίως κατὰ τὸ ὅτι συγκρατεῖ ἰσχυρότερον τὸν Fe (καθ' ὅσον εἶναι γνωστὸν ὅτι τόσοι ἢ αἱματίνι ὅσον καὶ ἡ αἰμίνη περιέχουν συμπλόκις ἠνωμένον σίδηρον). Ἡ αἰμίνη περιέχει καὶ ἰονικῶς ἠνωμένον Cl καθ' ὅσον εἰς διάλυμα πυριδίνης ἀγει τὸ ἡλεκτρικὸν ρεῖμα.

Ὁ μοριακὸς τύπος τῆς αἰμίνης εἶναι $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$ (ἐνῶ τῆς αἱματίνης εἶναι $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}(\text{OH})$). Ὁ Fischer κατάρθωσε νὰ συνθέσῃ ἐξ' ἀπλουστερῶν παραγῶγων τὴν αἰμίνην εἰς τὴν ὁποίαν καὶ ἀπέδωκεν τὸν ἐξῆς συντακτικὸν τύπον:



αἰμίνη

Ἡ αἰμοσφαιρίνη σχηματίζει μετὰ τοῦ σταθερὰν ἔνωσης, ἡ ὁποία δὲν ἐπιτρέπει τὴν μεταφορὰν τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὸν ὄργανισμόν, καὶ εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται καὶ ἡ δηλητηριώδης δράσις τοῦ τοῦ. Τό ἕτερον οὐσιαστικὸν τῆς αἰμοσφαιρίνης, ἡ σφαιρίνη, εἶναι λευκοματοειδοῦς συστάσεως.

Χολερυθρίνη (C₃₃ H₅₆ N₄ O₆)

Εἶναι ἡ κυρίως χρωστικὴ τῆς χολῆς, εἶναι κρυσταλλικὸν βαθύ-ρυθρον χρῶμα. Ἀποτελεῖται καὶ αὕτη ἐκ τεσσάρων πυρρολικῶν δακτυλίων μὴ συμπεπικνωμένων. Μετὰ τῆς χρωστικῆς αὐτῆς ἀνευρέθησαν εἰς τὴν χολὴν καὶ τοὺς χολολίθους, καὶ ἄλλαι χρωστικαί, χολοπρασίνη κ.λ.π.

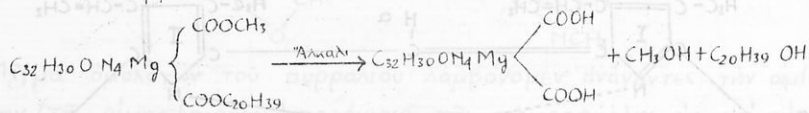
Χλωροφύλλη.

Εἶναι ἡ πρασίνη χρωστικὴ τῶν φύλλων καὶ τῶν νεαρῶν βλαστῶν τῶν φυτῶν, εἰς τοὺς χλωροπλάστας τῶν ὁποίων καὶ εὐρίσκεται. Ἡ χλωροφύλλη συνοδεύεται καὶ ὑπὸ ἄλλων δύο χρωστικῶν τοῦ καροτινίου καὶ τῆς ξανθοφύλλης.

Ἡ χλωροφύλλη δὲν εἶναι χημικῶς καθορισμένη ἔνωσις. Ἀποτελεῖται ἐκ δύο συστατικῶν τὴν α-χλωροφύλλην ἢ κυανοπρασίνην, μορ. τύπου (C₅₅ H₇₂ O₅ N₄ Mg) καὶ τὴν β-χλωροφύλλην ἢ κίτρινοπρασίνην μορ. τύπου (C₅₅ H₇₀ O₆ N₄ Mg). Αἱ δύο αὗται χλωροφύλλαι εὐρίσκονται εἰς ἀναλογίαν 3:1. Ἀμφότεραι περιέχουν Mg καὶ εἶναι δι-έστερες.

Δι' ἀλκαλίον, ἀμφότεραι αἱ χλωροφύλλαι παρέχουν φυτό-λην, μεθυλικὴν ἀλκοόλην, καὶ ἀντιστοίχως α ἢ β χλωροφυλ-

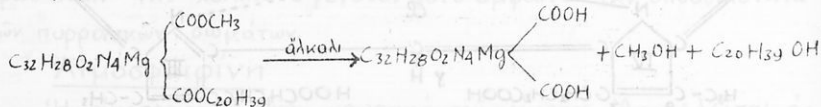
λίνιν (δικαρβονικά ὅξέα).



χλωροφύλλη α

χλωροφυλλίνη α

φυτόλη

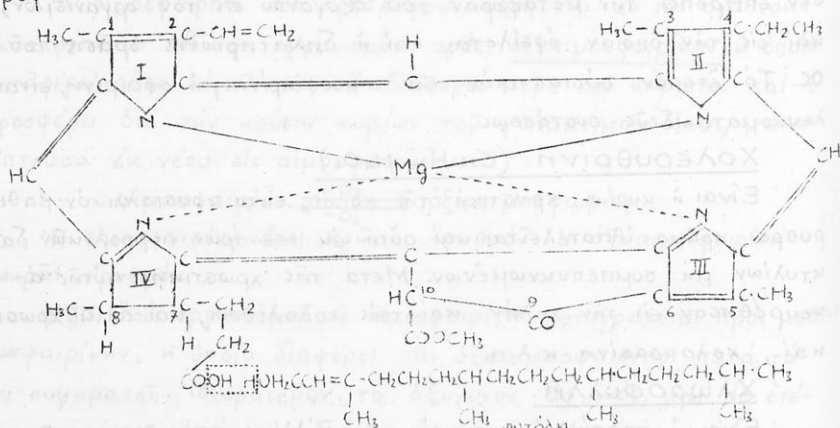


χλωροφύλλη β

χλωροφυλλίνη-β

φυτόλη

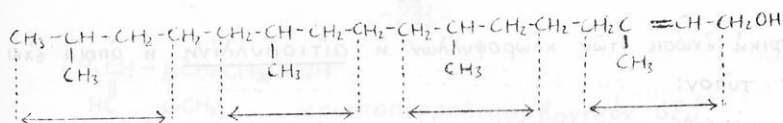
Ο προταθείς υπό του Willstätter τύπος διά τίν α χλωροφύλλην είναι:



Ἡ χλωροφύλλη β ἔχει τὴν αὐτὴν σύνταξιν μετὰ τὴν χλωροφύλλη α, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι εἰς θέσιν 3 ἀντὶ μεθυλίου (CH_3) ἔχει τὴν ρίζαν $-C(=O)H$.

Ἡ ἀπόδειξις τοῦ ὡς ἀνω τύπου τῆς χλωροφύλλης ὑπῆρξε λίαν κοπιώδης. Ἀναφέρονται τὰ σπουδαιότερα σημεῖα τῆς ἀποδείξεως:

Ὡς εἶδομεν ἀνωτέρω ἡ χλωροφύλλη διασπᾶται δι' ὑδρολύσεως εἰς δικάρβονικόν ὅξύ, φυτόλην καὶ μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Εἶναι συνεπῶς διεσπῆρ. ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς φυτόλης ($C_{20}H_{39}OH$) εὐκόλως ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι ὁ κατωτέρω:

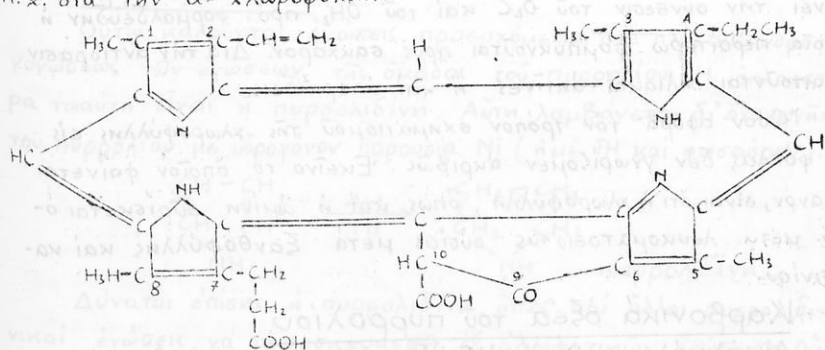


Ίσοπρενικά ρίζα

Τό Mg τό όποτον περιέχει εἰς τό μόριόν της ἡ χλωροφύλλη, εἶναι συμπλόκις ἠγωμέγον καθ' όσον δέν παρέχει τός χαρακτηριστικές αὐτοῦ ἀντιδράσεις. Δύναται ἐν τούτοις διά κατέργασίας μετ' όξέων νά ἀντικατασταθῇ τό Mg ὑπό δύο ἀτόμων ὑδρογόνου. Ἡ οὕτω λαμβανομένη ἔνωση καλεῖται φαιοφυτίνη.

Αἱ φαιοφυτίναι εἶναι κηρώδεις συστάσεις, καί δεικνύουν ἀσθενεῖς ἀλκαλικάς ἰδιότητες πρᾶγμα τό όποτον δηλοῖ ὅτι μετά τήν ἀπομάκρυνσιν τοῦ Mg ἐλευθερώθῃ ἡ ὁμάς >NH ἡ ὁποῖα καί παρουσιάζει ἀλκαλικάς ἰδιότητας.

Ο συντακτικός τύπος τῶν δικάρβονικῶν όξέων τά ὁποῖα προκύπτουν ἐκ τῆς ὑδρόλύσεως τῶν χλωροφυλλῶν, εἶναι ὁ ἑξῆς, ὅπως ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν προϊόντων τῆς περεταίρω διασπάσεως αὐτῶν: Π.χ. διά τήν α-χλωροφύλλιν.

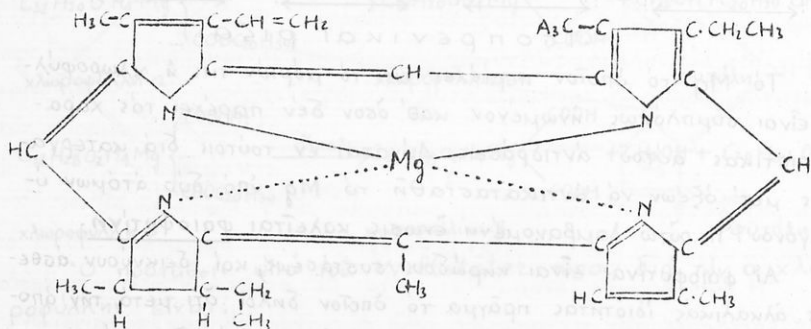


φυτοχλωρίνη β

Δι' ἀντικατάστασιν τοῦ COOH τοῦ 10 ἀνθρακος ὑπό H λαμβάνεται ἡ φυλλοερυθρίνη.

Εἰς τό μόριον τῆς χλωροφύλλης περιέχεται καί τρίτον μὴ ἐλεύθερον ὁμῶς καρβοξύλιον εἰς θέσιν 9. Τοῦτο ὡς καί τά δύο ἄλλα, μετά τήν ὑδρόλυσιν τῆς χλωροφύλλης πρὸς χλωροφυλλίνην (δικάρβονικόν όξύ) δύναται νά ἐκθλιθεῖν, ὅτε λαμβάνεται ἡ

μητρική ένωση των χλωροφυλλών ή αιτιοφυλλίνη ή όποια έχει τόν τύπον:



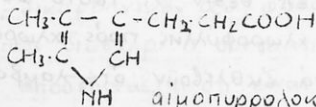
Δι' αναγωγικής αποικοδομήσεως τούτων της χλωροφύλλης όσον και των παραγώγων της λαμβάνονται έτεροκυκλικά ένώσεις της ομάδος του πυρρολίου, τέσσαρες τόν αριθμόν και τοιαύται ώστε να έμφανίζεται ή σύνταξις της χλωροφύλλης. Η φυσιολογική σημασία της χλωροφύλλης διά τά φυτά είναι μεγίστη. Η χλωροφύλλη έπιτυχ-χάνει τήν σύνθεσιν του O_2C και του OH_2 πρός φορμαλδεΰδην ή όποια περαιτέρω συμπυκνούνται πρός σάκχαρον. Διά τήν αντίδρασιν απαιτούνται ήλιακά ακτίνες ή και υπεριώδεις.

Όσον άφορά τόν τρόπον σχηματισμού της χλωροφύλλης είς τά φύλλα, δέν γνωρίζομεν άκριβώς. Έκείνο τό όποτον φαίνεται πιθανόν, είναι ότι ή χλωροφύλλη, όπως και ή άμινι εύρίσκεται ό-μού μετ' λευκοματσείδους ουσίας μετά ξανθοφύλλης και κα-ροτινίου.

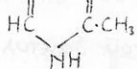
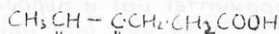
Καρβονικά όξέα του πυρρολίου.

Αί αλκοόλαι και αι άλδεΰδαι του πυρρολίου είναι άνευ ιδιαίτερας σημασίας. Αναφέρομεν ότι αλκοόλαι μέ τό $-OH$ επί του δακτυλίου δέν είναι γνωσταί.

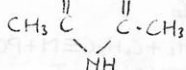
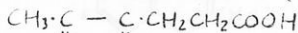
Έκ των όξέων του πυρρολίου σπουδαιότερα είναι τά φέ-ροντα τό $-COOH$ είς πλευρικήν άλυσσον έξ αύτων αναφέρο-μεν τά:



αίμοπυρρολοκαρβονικών όξέ (φονοπυρρολο-καρβονικών)



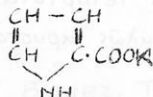
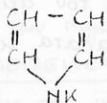
κρυπτοπυρρολοκαρβονικόν όξύ
(ίσοφονοπυρρολοκαρβονικόν)



φυλλοπυρρολοκαρβονικόν όξύ

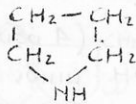
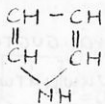
Τά ως άνω πυρρολιπαρά όξέα λαμβάνονται δι' άποικοδομήσεως τής αίμίνης.

Έκ τών έχόντων τό καρβοξύλιον είς τόν δακτύλιον άναφέρονεν τό πυρρολο-α καρβονικόν όξύ, τό όποιον παρασκευάζεται ως κατωτέρω.



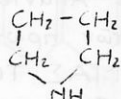
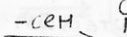
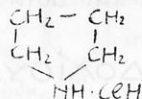
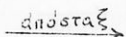
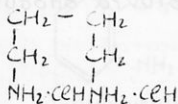
Προϊόντα άναγωγής τής ομάδος του πυρρολίου.
Πυρρολιδίνοι.

Ούτω καλούνται ένώσεις προερχόμεναι διá πλήρους ύδρογονώσεως τών ένώσεων τής ομάδος του πυρρολίου. Ή απλουστέρα τοιαύτη είναι ή πυρρολιδίνη. Αύτη λαμβάνεται δι' άναγωγής του πυρρολίου μέ ύδρογόνον παρουσία Ni (ήμέ JH καί φωσφόρον).



πυρρολιδίνη.

Δύναται επίσης ή πυρρολιδίνη, όπως καί άλλαι πυρρολιδινικάί ένώσεις, νά παρασκευασθί έξ άλειφατικών ένώσεων. Ούτω π.χ. εκ τής πουτρεσκίνης δι' άποστάξεως του μετά C₂H₅ αλατός τής λαμβάνεται ή πυρρολιδίνη.

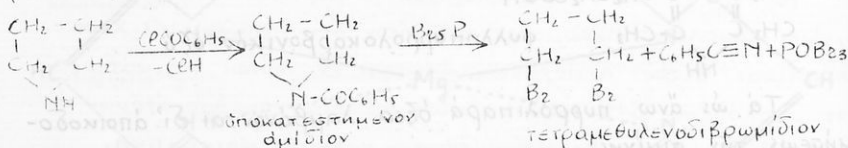


Υδροχλωρική-τετραμεθυλενοδιαμίνη ή πουτρεσκίνη

Έκ τής παρασκευής αύτης τής πυρρολιδίνης, συνάγεται καί Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

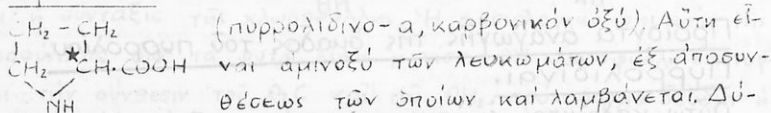
ὁ τύπος τοῦ πυρρολίου, ἐκ τοῦ ὁποῦ προκύπτει καὶ ἡ πυρρολιδίνη διὰ προσθήκης ὑδρογόνου.

Καὶ ἀντιστρόφως εἶναι δυνατὴ ἡ διάνοιξις τοῦ δακτυλίου πρὸς ἀλειφατικές ἐνώσεις.



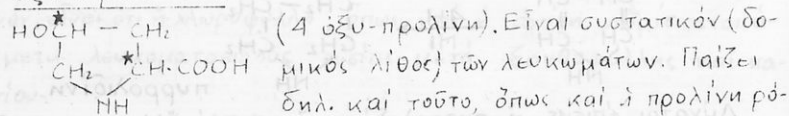
Τὸ τετραμεθυλενοδιβρωμίδιον χρησιμοποιεῖται διὰ συνθέσεως. Ἡ πυρρολιδίνη ἔχει ἰσχυρῶς βασικὰς ιδιότητες καὶ γενικῶς συμπεριφέρεται ὡς δευτεροταγὴς ἀλειφατικὴ ἀμίνη. Οὕτω ἀλυσιῶνται πρὸς ἅλατα τῆς τεταρτοταγοῦς βάσεως τοῦ ἀμμωνίου, σχηματίζει μὲ ὅξέα καλῶς κρυσταλλούμενα ἅλατα κ.λ.π.

Προλίνη.



ναται νὰ παρασκευασθῇ καὶ συνθετικῶς. Ἀπαντᾷ ὑπὸ δύο ὀπτικῶν ἐνεργειῶν μορφάς. Εἶναι ἓνα ἀπὸ τὰ κυριώτερα παράγωγα τῆς πυρρολιδίνης.

Ὄξυ-προλίνη.



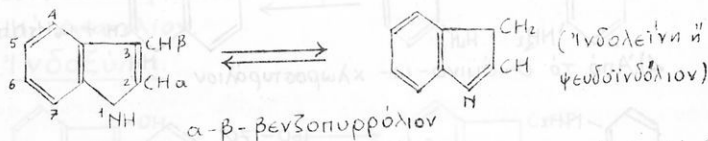
λον ἀμινοξέος καίτοι ἀντὶ τῆς ἀμινομάδος φέρει ἱμινομάδα. Ἐπεὶ δὲ φέρει δύο ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος, ἀπαντᾷ ὑπὸ 4 στερεοϊσομερεῖς μορφάς αἱ ὁποῖαι ἔχουν παρασκευασθῇ συνθετικῶς. Ἀπαντᾷ ἐπίσης καὶ αὕτη εἰς τὰ προϊόντα ἀποσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν.

ΟΜΑΣ ΤΟΥ ΙΝΔΟΛΙΟΥ.

Ινδολίον.

Ὁ ἰνδολικός δακτύλιος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα βενζολικόν, συμπεπικνωμένον μὲ ἓνα πυρρολικόν. Ἡ σύνταξις διπλ.

του ινδολίου είναι ανάλογος της κουμαρόνης. Είναι δυνατόν να δράσει υπό δύο δεσμοτρόπους (ταυτομερείς) μορφάς.

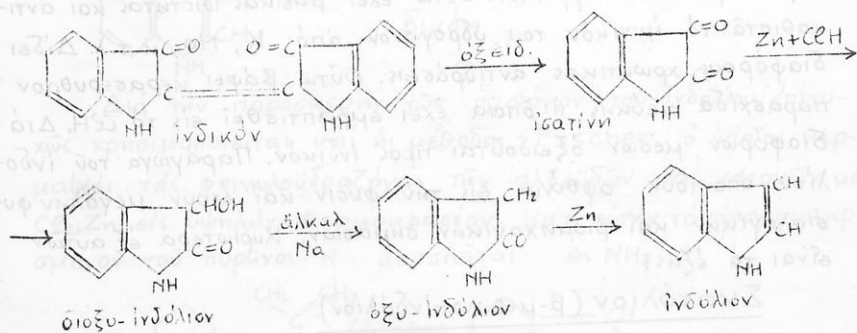


Τό ινδόλιον καί αἱ ἐνώσεις του δέν εἶναι σχετικῶς πολύ διαδεδομένα εἰς τήν φύσιν. Οὕτω τό ινδόλιον περιέχεται εἰς τό ἔλαιον τοῦ ἰασμίου, εἰς τό ἐκχύλισμα τῶν ἀνθέων τῆς ἀκακίας κ.λ.π. εἰς μικρά ποσά. Λαμβάνεται κατὰ τήν ἀποσύνθεσιν τοῦ ἰνδικοῦ καθὼς καί τῶν πρωτεϊνῶν.

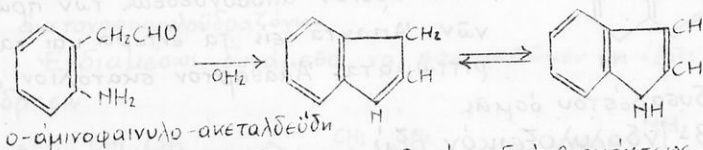
Υπάρχουν πολλαὶ μέθοδοι πύρασκευῆς τόσο τοῦ ινδολίου ὥσον καί τῶν παραγῶν του.

Παρασκευαί.

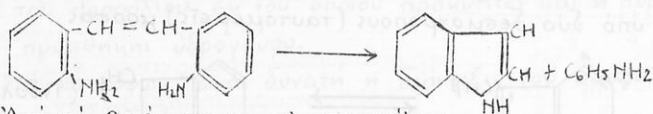
1) Ἐκ τοῦ ἰνδικοῦ κατὰ Baeyer. Τό προϊόν ὀξειδώσεως τοῦ ἰνδικοῦ, ἢ ἰσατίνη, διὰ διαφόρων μετασχηματισμῶν παρέχει ἰνδόλιον.



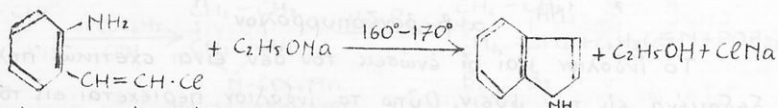
2) Ἀπό τήν ο-ἄμινοφαινυλο-ἀκεταλδεΰδιν.



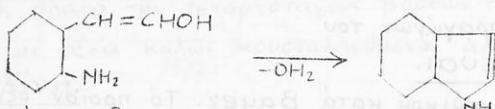
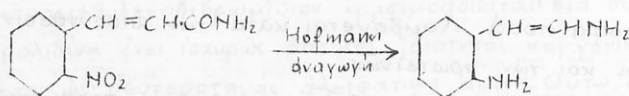
3) Ἐκ τοῦ ο-ὀ-διαμινωστιλβενίου διὰ θερμάνσεως.



4) Από τὸ ο-ἀμινο-ω-χλωροστενυρίδιον

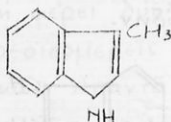


5) Από τὸ ἀμίδιον τοῦ ο-νιτρο-κινναμωμικοῦ ὀξέος



Τὸ ἰνδολίον εἶναι σῶμα κρυσταλλικὸν εὐαρέστου ὁσμῆς ὅταν εἶναι λίαν καθαρὸν. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως συμπεριφέρεται ἀναλόγως πρὸς τὸ πυρρόλιον. Οὕτω ἔχει βασικὰς ιδιότητες καὶ ἀντικαθιστᾷ τὸ ἱμινικὸν τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ Κ, Na, κ.τ.λ. Δίδει διαφόρους χρωστικὰς ἀντιδράσεις. Οὕτω βάφει κερασεῦθρον παρασχίδα πεύκης ἢ ὁποῖα ἔχει ἐμβαπτισθεῖ εἰς τὸ C_6H_6 . Διὰ διαφόρων μέσων ὀξειδοῦται πρὸς ἰνδικόν. Παράγωγα τοῦ ἰνδολίου ἀπαντοῦν ἀφθάνως εἰς τὴν φύσιν καὶ ἔχουν μεγάλην φυσιολογικὴν καὶ βιομηχανικὴν σημασίαν. Κυριώτερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὰ ἑξῆς:

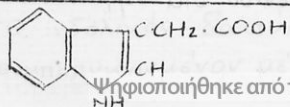
Σκατόλιον (β-μεθυλο-ἰνδολίον).



Εἶναι προϊόν ἀποσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ ἔντερα καὶ τα περιττώματα. Ἀκάθαρτον σκατόλιον εἶναι

λίαν δυσαρέστου ὁσμῆς.

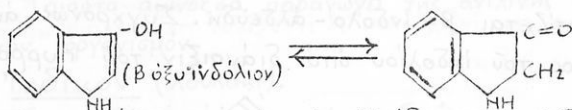
β-ἰνδολυλοξεικὸν ὀξύ.



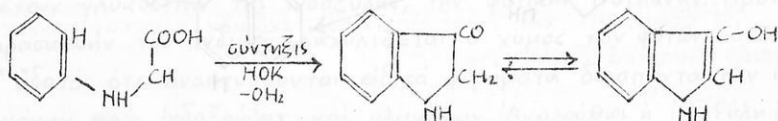
Καλεῖται έτεροαυξίνη καθ' ὅσον ἔχει ιδιότητες αὐξινῶν

δηλ. προκαλεί τὴν κατὰ μῆκος αὐξάνειν τῶν φυτῶν. Εἶναι σῶμα στερεόν. Διὰ θερμάνσεως ὑπὲρ τὸ σημεῖον τήξεως διασπᾶται εἰς CO_2 καὶ σκατόλιον.

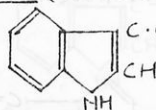
Ἰνδοξύλη.



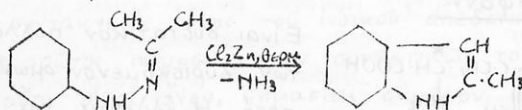
Σχηματίζεται κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τοῦ ἰνδολίου. Ἀπαντᾷ ὡς θεϊκὸς ἐσθῆρ εἰς τὸν ὄργανισμόν τῶν ζώων. Παρασκευάζεται συνθετικῶς ἀπὸ τὴν φαινυλογλυκίνη.



Ἕχει ιδιότητες φαινολῶν. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ οὖρα ὡς ἰν-δακόνη (θεϊκὸς ἐσθῆρ). Ἡ ἰνδοξύλη εἰς ἀλκαλικά διαλύματα ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ αἵρος πρὸν ἰνδικόν.

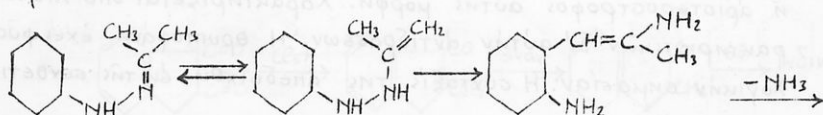


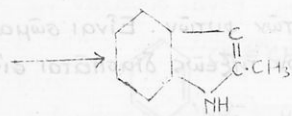
Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὁμολόγων τοῦ ἰνδολίου ἐπιτυχῶς χρησιμοποιεῖται καὶ ἡ μέθοδος Fischer, ὃ ὑποῖτος θερμαίνει τὰς φαινυλοϋδραζόνας τῶν ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν μὲ Cl_2Zn εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν. Κατ' αὐτὴν τὸ ἀπομετακρυσμένον τοῦ πυρῆνος N ἀποσπᾶται ὡς NH_3 .



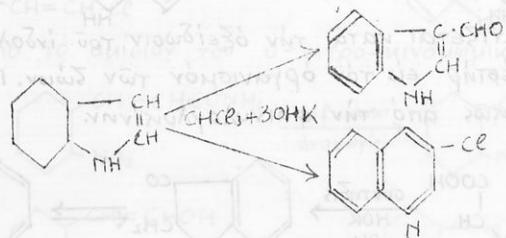
ἀκετονοφαινυλοϋδραζόνην

Ἐνδιαμέσως δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς ἐξῆς τὴν ἀντίδρασιν

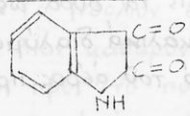




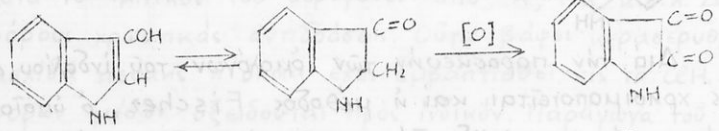
Κατά την επίδρασιν χλωροφορμίου και αλκάλειας επί ιν-
δολίου σχηματίζεται β-ινδολο-άλδεϋδη. Συγχρόνως αντιδρά
ένα άλλο μέρος του ινδολίου υπό διάνοξιν του πυρρολικού
δακτυλίου.



Ισατίνη.

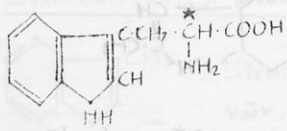


Είναι δηλ. α,β δικετοϊνδόλιον. Λαμβά-
νεται δι' οξειδώσεως της ινδοξύλης.



Αυτή όπως αναφέραμεν δίδει χαρακτηριστικήν αντίδρασιν μετά
θειοφαινίου.

Θρυπτοφάνη.



Είναι συστατικόν πολλών λευκωμά-
των, εύρισκόμενον όμως εις μικρά
ποσά. Η έλλειψις της από τας τρο-
φάς προκαλεί σοβαράς διαταραχάς.

Κατά την φυραματικήν διάσπασιν των λευκωμάτων λαμβάνεται
η αριστερόστροφος αυτής μορφή. Χαρακτηρίζεται υπό λίαν χα-
ρακτηριστικῶν δι' αὐτήν αντιδράσεων. Η θρυπτοφάνη έχει φυσιο-
λογικὴν σημασίαν. Η σύνταξις της απέδειχθη ἐκ τῆς συνθετικῆς

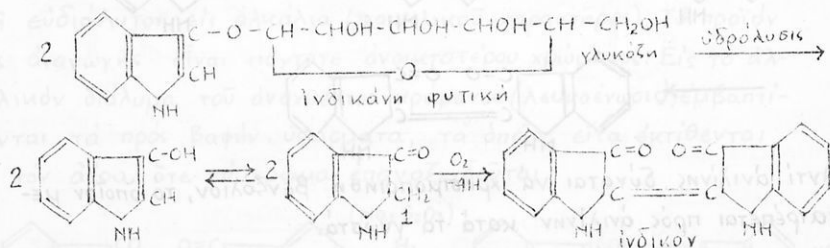
της παρασκευής.

Σημείωσις

Ἡ θρυποφάνη εἶναι παράγωγον τῆς ἀλανίνης προερχομένη δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς Η τῆς μεθυλομάδος ὑπὸ τῆς ἰνδολικῆς ρίζης. Τοιαῦτα ἀμινοξέα παράγωγα τῆς ἀνιλίνης εἶναι ἀπαραίτητα διὰ τὸν ὀργανισμόν.

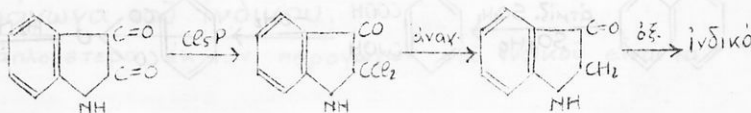
Ἰνδικόν (λουλάκι).

Εἶναι τὸ ἀρχαιότερον καὶ σπουδαιότερον φυτικὸν χρῶμα. Εἶναι χρῶμα ἐξ ἀναγωγῆς. Δέν λαμβάνεται κατ' ἐξοείαν ὡς ἰνδικόν ἐκ τῶν φυτῶν. Σειρά φυτῶν ἢ ἰνδικοφόροι, ἢ ἰσατίνι κ.λ.π. περιέχουν γλυκοζίνην τῆς ἰνδοξύλης, τὴν φυτικὴν ἰνδικάνην. Πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἰνδικοῦ ἐκχυλίζεται ὁ χυμὸς τῶν φυτῶν αὐτῶν δι' ὕδατος ὅτε ἀναπτύσσονται εἰδικὰ φυράματα διασπῶντα τὴν ἰνδοκάνην πρὸς ἰνδοξούλην καὶ γλυκόζην. Ἀκολουθεῖ ἡ ἰνδοξούλη διὰ καταλλήλου ἐπαφῆς τῆς μετ' τὸν ἀέρα ὀξειδοῦται πρὸς ἰνδικόν.



(1) εὐπρὸς μεθυλενικά ὄξωγ. λόγω τῆς γειτνιάσεως τῆς ἀμινομάδος καὶ τοῦ καρβονυλίου).

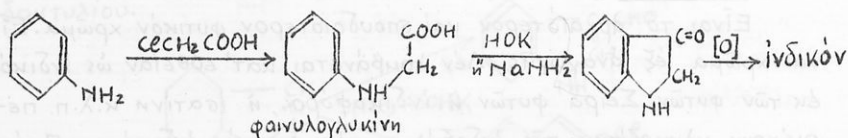
Ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ ἰνδικοῦ ἀπεδείχθη ὑπὸ τοῦ Βαγερ ὁ ὁποῖος πρῶτος παρεσκευάσεν συνθετικῶς τὸ ἰνδικόν. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἄνευ σημασίας σήμερον καθ' ὅσον ὑπάρχουν συμφερώτεροι μέθοδοι. Κατὰ τὸν Βαγερ μετατρέπεται ἡ ἰσατίνι διὰ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ εἰς ἰσατινοχλωρίδιον, τὸ ὁποῖον ἀναγεται πρὸς ἰνδοξούλην. Δι' ὀξειδώσεως εἴτα ταύτης λαμβάνεται ἰνδικόν.



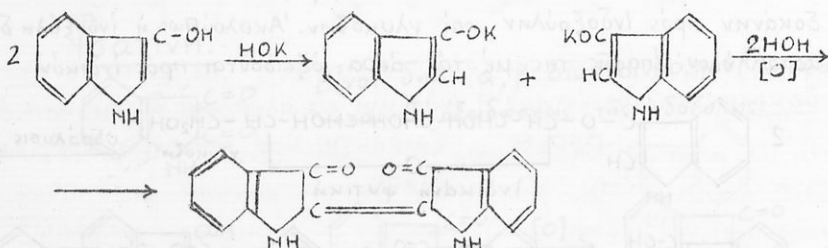
Ἐκ τῶν λοιπῶν συνθετικῶν παρασκευῶν τοῦ ἰνδικικοῦ ἀναφέ-
ρομεν:

1) Μέθοδος Heumann.

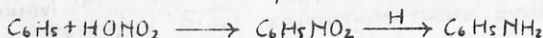
Οὗτος χρησιμοποιεῖ ὡς πρώτην ὕλην ἀνιλίνην. Αὕτη μέ-
χλωροξικόν ὀξύ παρέχει φαινυλογλυκίνην ἢ ἡποῖα διὰ συντίξεως
με ἀλκαλία παρέχει ἰνδοξύλι. Ἡ ἰνδοξύλη περαιτέρω κατὰ τὰ
γνωστά παρέχει ἰνδικόν.



Ἡ ὀξειδωσις τῆς ἰνδοξύλης πρὸς ἰνδικόν γίνεται ταχέως εἰς
ἀραιὰ ἀλκαλικά διαλύματα.

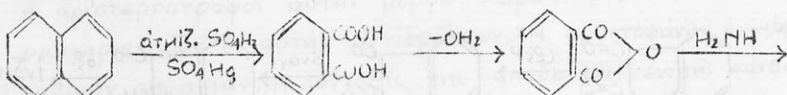


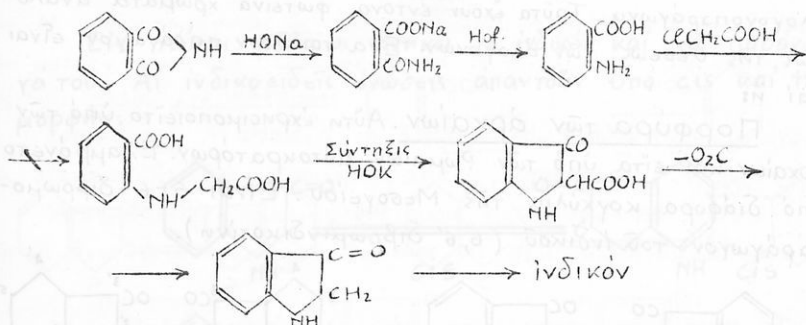
Ἀντὶ ἀνιλίνης δύναται νὰ χρησιμοποιοῦνται βενζόλιον, τὸ ὁποῖον με-
τατρέπεται πρὸς ἀνιλίνην κατὰ τὰ γνωστά.



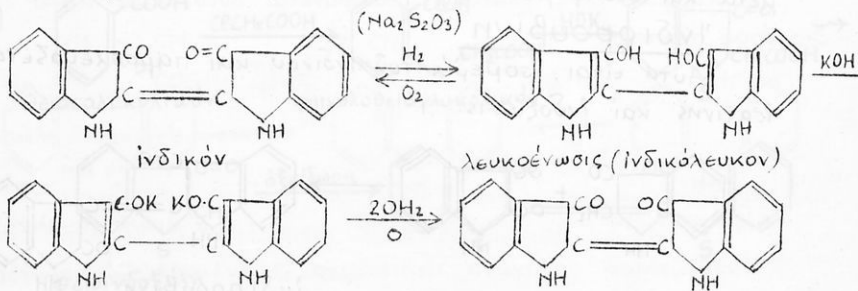
2) Μέθοδος Heumann.

Ἡ ἀρχὴ τῆς κατωτέρω μεθόδου ἀνήκει ἐπίσης εἰς τὸ Heu-
mann. Ἡ μέθοδος ὁμοῦς ὑπέρσφι τροποποιήσεις. Κατ' αὐτὴν χρησιμο-
ποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη τὸ ἀνθρακινικόν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ὁμοῦς δὲν
λαμβάνεται ἔτοιμον ἀλλὰ παρασκευάζεται ἐκ τοῦ ναφθαλινίου, τὸ
ὁποῖον καὶ δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὡς πρώτην ὕλην τῆς ὅλης
μεθόδου.





Τό ἰνδικόν εἶναι βαθυκίανος κόνις. Εἶναι σταθερόν χρῶμα. Δι' ἰσχυρᾶς ὀξειδῶσεως διασπᾶται πρὸς δύο μόρια ἰσατίνης. Εἰς ὕδωρ καὶ ἀλκοόλην εἶναι τελείως ἀδιάλυτον. Ἐνεκα τούτου ἡ βαφὴ δι' ἰνδικοῦ παρουσιάζει δυσχερείας. Εἰς ἀναλόγους περιπτώσεις καταφεύγουν εἰς εἰδικόν τρόπον βαφῆς, ὅταν τὰ χρησιμοποιούμενα χρώματα εἶναι δυνατόν νὰ ἀναχθῶν πρὸς τὴν ἀντίστοιχον λευκοένωσιν (χρώματα ἀναγωγῆς). Ἀνάγουν διηλ. τὸ χρῶμα ὥστε νὰ καταστῇ εὐδιάλυτον εἰς ἀλκάλια (φαινολικοῦ χαρακτῆρος). Τὸ προῖόν τῆς ἀναγωγῆς εἶναι πάντοτε ἀνοικτοτέρου χρώματος. Εἰς τὸ ἀλκαλικόν διάλυμα τοῦ ἀναχθέντος χρώματος (λευκοένωσις) ἐμβαπτίζονται τὰ πρὸς βαφὴν ὑφάσματα, τὰ ὅποια εἴτα ἐκτίθενται εἰς τὸν ἀέρα ὅτε τὸ χρῶμα ἐπανοξειδούται.



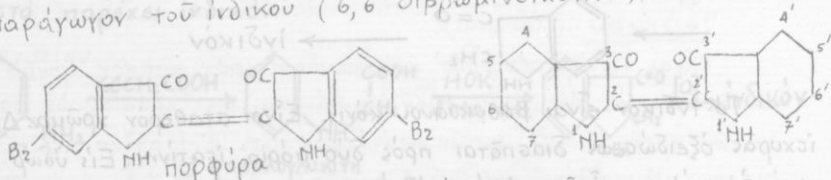
^cἩ βαφὴ μένδρικόν εἶναι πολὺ σταθερά.

Παράγωγα τοῦ ἰνδικοῦ.

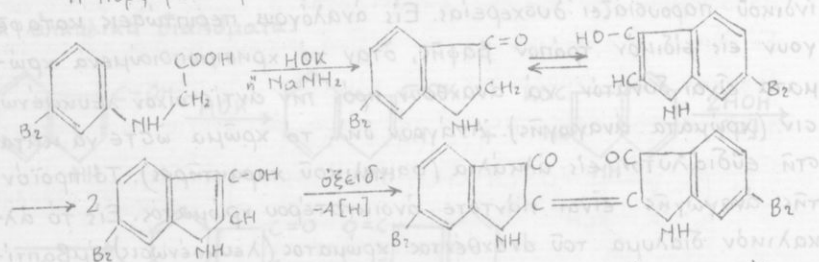
Τὰ ἀπλούστερα ἐκ τῶν παραγῶγων τοῦ ἰνδικοῦ εἶναι τὰ

αλογονοπαράγωγα. Ταῦτα ἔχουν ἔντονα φωτεινά χρώματα ἀναλόγως τῆς θέσεως τῶν ἀλογόνων. Ἐνα τοιοῦτον παράγωγον εἶναι καὶ ἡ:

Πορφύρα τῶν ἀρχαίων. Αὕτη ἐχρησιμοποιεῖτο ὑπὸ τῶν ἀρχαίων καὶ εἶτα ὑπὸ τῶν Ῥωμαίων αὐτοκρατόρων. Ἐλαμβάνετο ἀπὸ διάφορα κοχύλια τῆς Μεσογείου. Εἶναι 6-6'-διβρωμο-παράγωγον τοῦ ἰνδικοῦ (6,6'-διβρωμινδικοτίνι).



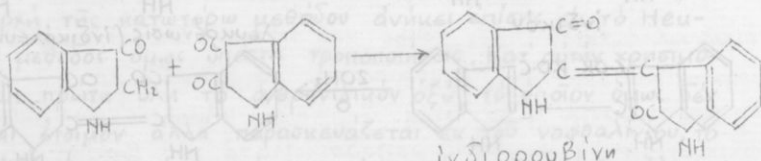
Ἡ πορφύρα παρασκευάζεται καὶ συνθετικῶς.



Διὰ βοφίν χρησιμοποιοῦνται σήμερον καὶ πολλὰ ἄλλα ἀλογονομένα καὶ σουλφομένα παράγωγα τοῦ ἰνδικοῦ.

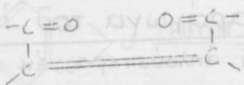
Ἰνδιρρουβίνη.

Αὕτη εἶναι ἰσομέρες τοῦ ἰνδικοῦ καὶ παρασκευάζεται ἐξ ἰσатίνης καὶ ἰνδοξύλης.

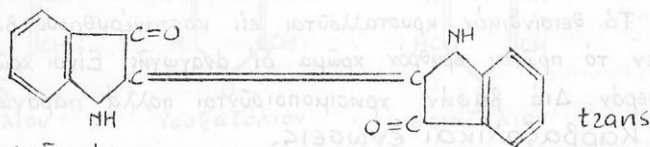
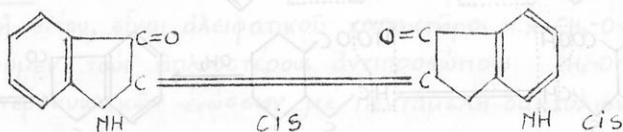


Βρωμοπαράγωγον αὐτῆς εἶναι τὸ ἕλιο τρόπιον ΣΙΒΑ

Ἰνδικοεδεῖς ἐνώσεις. Οὕτω καλεῖνται γενικῶς αἱ φε-ρουσὶ τὴν χρωμοφύρον ὁμάδα

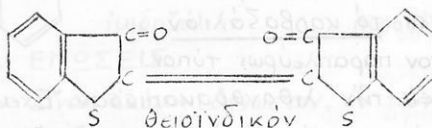


Εἰς ταύτας βεβαίως ἀνήκει τὸ ἰνδικόν καὶ τὰ παράγωγά του. Αἱ ἰνδικοεἰδεῖς ἐνώσεις ἀπαντοῦν ὑπὸ *cis* καὶ *trans* μορφῇν:

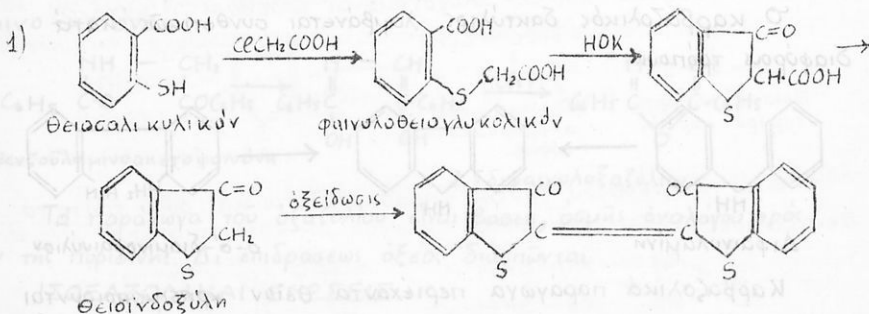


Θειοῖνδικόν

Εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ ἰνδικόν, φέρον ἀντὶ ἀζώτου θεῖον. (παράγωγον τοῦ θειοναφθενίου).

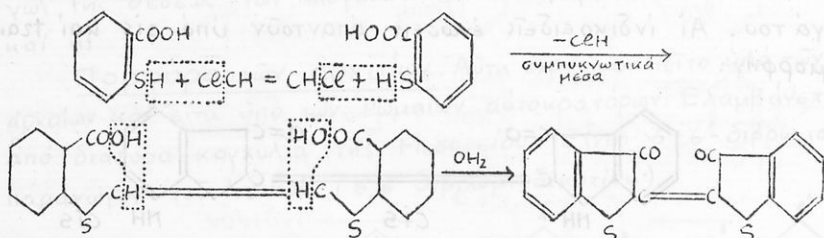


Τὸ θειοῖνδικόν παρασκευάζεται κατὰ διαφόρους μεθόδους.



Ἡ θειοῖνδοξύλη συμπεριφέρεται ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἀναλόγως πρὸς τὴν ἰνδοξύλην.

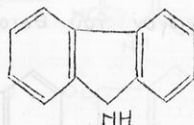
2) Ἐπίσης ἀπὸ τὸ θειοσαλικυλικόν ὀξύ καὶ δικτυλενοδιχλωρίδιον



Τό θεισίνδικόν κρυσταλλοῦται εἰς καστανέρυθρου βελόνας. Ὑ-
πῆρξεν τὸ πρῶτον ἐρυθρὸν χρῶμα δι' ἀναγωγῆς. Εἶναι χρῶμα λίαν
σταθερόν. Διὰ βαφὴν χρησιμοποιοῦνται πολλὰ παράγωγά του.

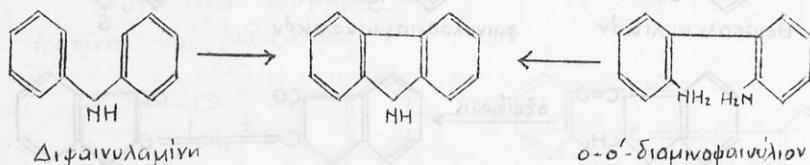
Καρβαζολικαὶ ἐνώσεις.

Οὕτω καλοῦνται αἱ ἐνώσεις αἱ φέρουσαι πυρρολικόν δα-
κτύλιον συμπεπικνωμένον μετὰ δύο
βενζολικῶν. Ἡ ἀπλουστερα καρβαζο-
λικὴ ἐνῶσις εἶναι τὸ καρβαζόλιον
τὸ ὁποῖον ἔχει τον παραπλεύρως τύπον.



Τοῦτο ἀπαντᾷ εἰς τὴν λιθανθρακοπύσσαν. Ἐχει πρακτικὴν ση-
μασίαν καθ' ὅσον χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν σύν-
θεσιν διαφόρων χρωμάτων.

Ὁ καρβαζολικός δακτύλιος λαμβάνεται συνθετικῶς κατὰ
διαφόρους τρόπους.



Διφαινυλαμίνη

ο-ο'-διαμνοφαινύλιον

Καρβαζολικά παράγωγα περιέχοντα θείον χρησιμοποιοῦνται
ὡς θειοχρώματα.

ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΠΕΝΤΑΜΕΛΟΥΣ ΔΑΚΤΥ- ΛΙΟΥ ΜΕΤΑ ΔΥΟ ΕΤΕΡΟΑΤΟΜΩΝ

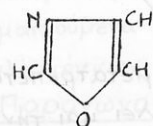
Αἱ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι φέρουν ἑτεροκυκλικόν πυρῆνα με-
δύο ἑτεροάτομα καὶ ἔχουν ἓνα τοιαύτιστον ἀπὸ τὰ ἑτεροάτομα

των Η χαρακτηρίζονται ως αζολικαί ενώσεις ή αζόλαι και διακρίνονται μεταξύ των διά προτάξεως εἰς τὸ ὄνομάτων τοῦ ὀνόματος τοῦ ἄλλου ἑτεροατόμου.

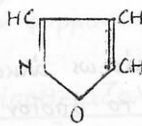
[Σημείωσις. Αἱ ενώσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἑτεροάτομα δύο ἄτομα ὀξυγόνου ἢ θείου, εἶναι ἀλειφατικοῦ χαρακτῆρος π.χ. $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{matrix} \text{CH}_2$]

Ἀναγράφομεν τοὺς ἀπλουστεροὺς ἀντιπροσώπους

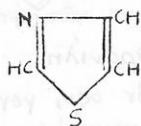
τῶν ὡς ἄνω ἑτεροκυκλικῶν ἐγώσεων μέ πένταμελῇ δακτύλιον.



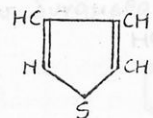
ὀξαζόλιον



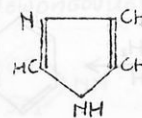
ἰσοξαζόλιον



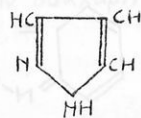
θειαζόλιον



ἰσοθειαζόλιον



ἰμιδαζόλιον

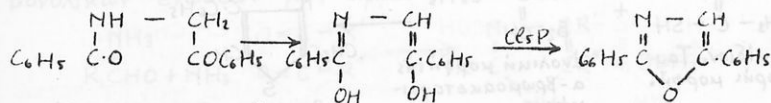


πυραζόλιον

ΟΞΑΖΟΛΙΚΑΙ ΕΠΙΣΕΙΣ..

Τὸ ὀξαζόλιον εἶναι ἀκόμη ἀγνώστον, ἐν τούτοις τὰ παράγωγα αὐτοῦ παρασκευάζονται κατὰ διαφόρους τρόπους.

Οὕτω παρασκευάζονται δι' ἐπίδρασεως $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ εἰς ὑκυλαμῖνο-κετόνας



βενζοϋλαμῖνοακετοφαινόνη

2.5 διφαινολοζαζόλιον

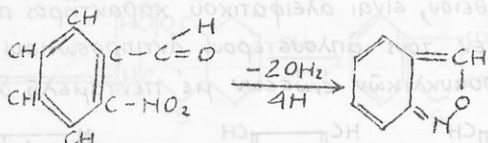
Τὰ παράγωγα τοῦ ὀξαζολίου εἶναι βάσεις, ὁμοίως ἀναλόγου πρὸς τὴν τῆς πυριδίνης. Δι' ἐπίδρασεως ὀξέος διασπῶνται.

ΙΣΟΞΑΖΟΛΙΚΑΙ ΕΠΙΣΕΙΣ.

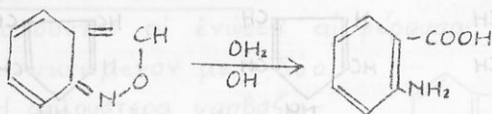
Εἶναι ενώσεις περιορισμένου ἐνδιαφέροντος. Παρασκευάζονται ἐκ τῶν μονοξιμῶν τῶν β-δικετονῶν ἢ β-κετοναλδεϋδῶν δι' ἀποσπάσεως ὕδατος



Ἐκ τῶν ἰσοξαζολικῶν ἐνώσεων ἀναφέρονται τὴν ἀνθρανί-
λην ἢ ὁποῖα λαμβάνεται ἐκ τῆς ο-νιτροβενζαλδεύδης δι' ἀ-
ναγωγῆς



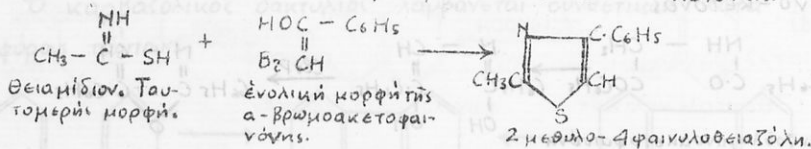
Ἡ ἀνθρανίλη δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλίων μετατρέπεται εἰς
ἀνθρανιλικόν οξύ, γεγονός εἰς τὸ ὁποῖον ὠφελεῖ καὶ τὴν ὀνο-
μασίαν του.



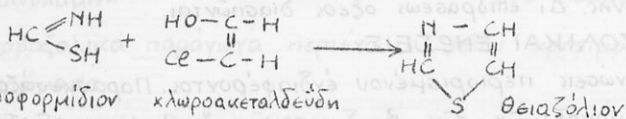
Εἶναι ἄχρουν ὑγρὸν - Ἀσθενὴς βάσις.

ΘΕΙΑΖΟΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Τὰ παράγωγα τοῦ θειαζολίου παρεσκευάσθησαν κατὰ δια-
φόρους μεθόδους συνθετικῶς. Οὕτω παρεσκευάσθησαν ἀπὸ θεια-
μίδια τῶν ὀξέων καὶ α-ἀλογονομένας ἀλδεύδαις ἢ κετόνας.



Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης παρασκευάζεται καὶ αὐτὸ τοῦτο τὸ
θειαζόλιον:

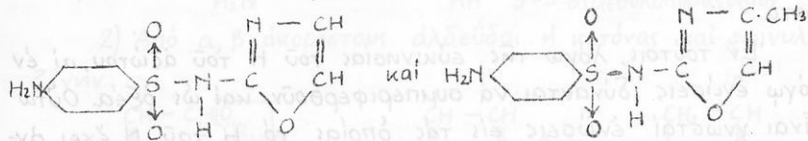


Τὸ θειαζόλιον εἶναι ἄχρουν ὑγρὸν λίαν σταθερὸν. Σχηματίζει
μέ ὀξέα σταθερά ἅλατα.

Καὶ τὰ παράγωγα τοῦ θειαζολίου εἶναι σταθερά. Δεικνύουν
ἀναλογίαν πρὸς τὰς πυριδινικάς ἐνώσεις ὁμοίας μέ ἐκείνας τὰς
ὁποίας δεικνύουν τὴν ἰσότητα τοῦ καύου τοῦ Εμπειρικοῦ Πολυτεχνικοῦ

γωγα του βενζολίου.

Δύο σπουδαία παράγωγα του θειαζολίου είναι τα εξής:



Sulfathiazole

Sulfamethylthiazole

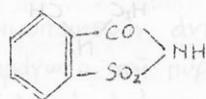
(2-Σουλφανιλαμινοθειαζόλιο)

(4-μεθυλο-2-Σουλφανιλαμινοθειαζόλιο)

Χρησιμοποιούμενα εις την φαρμακευτικήν κατά των πνευμοκόκκων σταφυλλοκόκκων κ.λ.π.

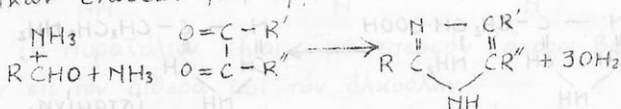
Παράγωγα του ισοθειαζολίου.

Ελάχιστα εξ αυτών είναι γνωστά. Ως παράγωγον του ισοθειαζολίου δυνάμεθα να θεωρήσουμεν και την σακχαρίνην (βλ.σελ.112B).

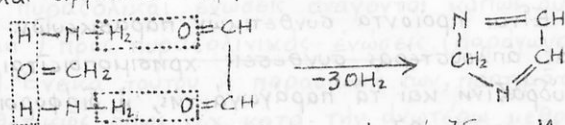


Ίμιδαζόλιον και παράγωγα αυτού.

Εκ των παραγώγων του ίμιδαζολίου πολλά άπαντούν εις την φύσιν και πολλά παρεσκευάσθησαν συνθετικώς. Έχουν φυσιολογικήν σημασίαν. Αξιόλογοι τρόποι συνθετικής παρασκευής ίμιδαζολικών ενώσεων είναι διά συμπυκνώσεως 1,2 δικαρβονικών ενώσεων μετ' άμμωνίας και αλδεύδης.



Εάν χρησιμοποιήσωμεν διά την σύνθεσιν γλυοξάλην, φορμαλδεύδην και άμμωνίαν λαμβάνεται το ίμιδαζόλιον



Είναι σωμα στερεόν ευδιάλυτον εις τό ύδωρ. Αρχικώς όνομάζετο γλυοξαλίνη. Έχει αλκαλικήν αντίδρασιν.

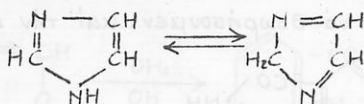
Αί ίμιδαζολικά ένώσεσ διακρίνονται των πυρρολικών εκ

των ισχυροτέρων βασικῶν των ιδιοτήτων. Εἶναι διη. αὔται μονοσθενεῖς βάσεις καὶ σχηματίζουν μετ' ὀξέων σταθερά ἄλατα.

Ἐν τούτοις, λόγω τῆς εὐκινισίας τοῦ Η τοῦ ἀζώτου, αἱ ἐν λόγω ἐνώσεις δύνανται νά συμπεριφερθοῦν καὶ ὡς ὀξέα. Οὕτω εἶναι γνωσταί ἐνώσεις εἰς τὰς ὁποίας τὸ Η τοῦ Ν ἔχει ἀντικατασταθεῖ ὑπὸ Κ.

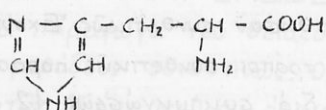
Αἱ ἱμιδαζολικαὶ ἐνώσεις εἶναι λίαν σταθεραί. Διανοίγονται εὐκόλως μόνον ὅταν φορτισθοῦν οἱ ἄνθρακες μέ ὀξυγόνα ἢ ὅταν μεταγραφῇ τὸ ἓνα τουλάχιστον ἄζωτον εἰς πεντασθενές.

Τὸ ἱμιδαζόλιον δύναται νά δράσῃ ὑπὸ δύο ταυτομερεῖς μορφάς.



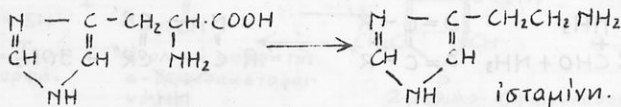
Ἰστιδίνη.

Αὕτη εἶναι σπουδαῖον παράγωγον τοῦ ἱμιδαζολίου εἶναι ἀμιγοῦ ἀπαντὸν εἰς τὰ λευκώματα.



Ἡ ἰστιδίνη διὰ θερμάνσεως μέ ἀνόργανα ὀξέα ἢ τῇ ἐπιδράσει εἰδικῶν βακτηρίων, ἀποβάλλει διοξειδίων τοῦ ἄνθρακος καὶ μετατρέπεται εἰς ἰσταμίνην.

Ἡ ἰστιδίνη διὰ θερμάνσεως μέ ἀνόργανα ὀξέα ἢ τῇ ἐπιδράσει εἰδικῶν βακτηρίων, ἀποβάλλει διοξειδίων τοῦ ἄνθρακος καὶ μετατρέπεται εἰς ἰσταμίνην.

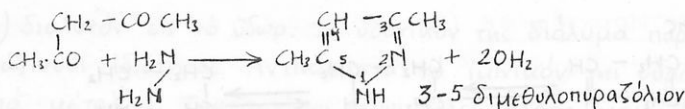


Πυραζόλιον καὶ παράγωγα αὐτοῦ.

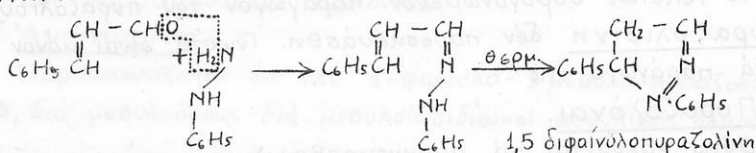
Αἱ ἐνώσεις τῆς ὁμάδος τοῦ πυραζολίου δέν ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν. Εἶναι προϊόντα συνθετικῶν παρασκευῶν.

Εἰς τὰς ἀπλουτέρας συνθέσεις χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη ἡ ὕδραζίνη καὶ τὰ παράγωγά της, ἢ διάφοροι ἀλειφατικοὶ διαζωενώσεις. Οὕτω παράγωγα τοῦ πυραζολίου παρασκευάζονται:

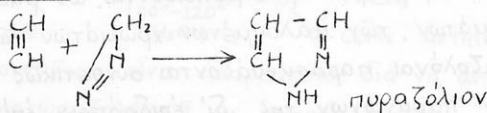
- 1) Ἀπὸ 1,3 δικαρβονικὰς ἐνώσεις καὶ ὕδραζίνην:



2) Από α, β ακορεστούς αλδεύδα, ή κετόνας και φαινυλϋδραζίνην.



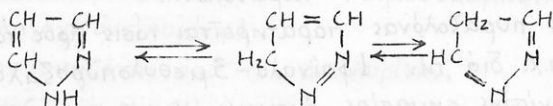
3) Έκ τού διαζωμεθανίου και τού άκετυλενίου οτε λαμβάνεται τó πυραζόλιον.



Έάν χρησιμοποιηθοῦν αντί άκετυλενίου παράγωγα αύτου, λαμβάνονται παράγωγα τού πυραζολίου.

Αί πυραζολικά ένώσεις είναι σταθεραί. Έχουν άσθενώς αλκαλικόν χαρακτήρα.

Παραδέχονται και είς τó πυραζόλιον ροήν τών διπλών δεσμών.



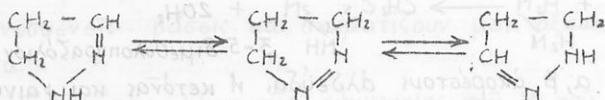
Τó πυραζόλιον είναι σωμα στερεόν (άχρoοι βελόναι), διαλυτόν είς τόν αϊθέρα και τήν άλκοόλην.

Τó ιμινικόν υδρογόνον τού πυραζολίου αντικαθίσταται υπό μετάλλου.

Αί πυραζολικά ένώσεις ανάγονται κάπως δυσκόλως (Na + άλκοόλη) πρós πυραζολινικάς ένώσεις. (παράγωγα τής πυραζολίνης). Ένεκα τούτου ή παρασκευή των, προτιμάται νά γίνε-ται συνθετικώς όπως π.χ. κατά τήν άνωτέρω μέθοδον 2.

Ούτω π.χ. τó διυδρογονωμένον παράγωγον τού πυραζολίου ή πυραζολίνη λαμβάνεται από άκρολείνιν τή έπιδράσει ύ-

δραζίνης

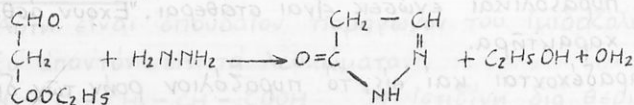


Τό τελείως υδρογονωμένον παράγωγον τοῦ πυραζολίου,
ἡ πυραζολιδίνη δέν παρεσκευάσθη. Γνωστά εἶναι μόνον
μερικά παράγωγά της

Πυραζολόναϊ.

Οὕτω καλοῦνται τὰ πυρινοκαρβονυλικά παράγωγα τοῦ πυραζολίου. Αὗται εἶναι μεγάλης φαρμακευτικῆς (θεραπευτικῆς) σημασίας. Ἀφ' ἐτέρου χρησιμοποιοῦνται ὡς βάσεις διὰ τὴν σύνθεσιν χρωμάτων, τῶν καλουμένων χρωμάτων τῶν πυραζολινῶν.

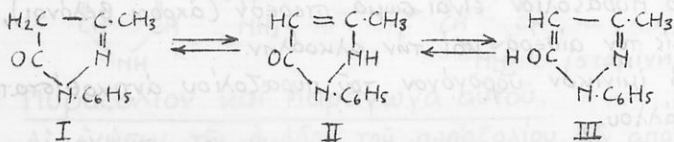
Αἱ πυραζολόνοι παρασκευάζονται συνθετικῶς ἐκ τῆς ὕδρα-
ζίνης ἢ τῶν παραγῶγων της, δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ ἐστέρων τῶν
β-κετονοξέων. Ἐάν χρησιμοποιήσωμεν φορμυλοξείκον ὅξυ λαμ-
βάνεται ἡ ἀπλουστερά πυραζολόνη.



φορμυλοξείκον όξύ

πυραζολόνη.

Καί εἰς τὰς πυραζολόνας παρατιρεῖται τάσις πρὸς ταυτομέρειαν. Οὕτω π.χ. διὰ τὴν 1 φαινυλο-3 μεθυλοπυροζαλόνην 5, παράγωγον μεγίστης σημασίας ἔχομεν:



Από τὰς τρεῖς αὐτὰς μορφάς αἱ δύο εἶναι καρβονυλικά
ἐνῶ ἡ τρίτη ὕδροξυλική (πυραζολόλη).

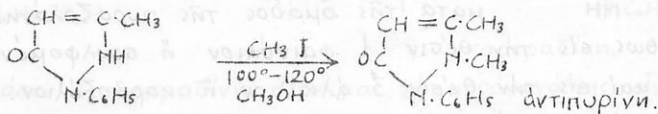
Ἡ ὕπαρξις τοῦ ταυτομερισμοῦ διαπιστοῦται καὶ κατὰ τὴν μεθυλίωσιν τῆς πυραζολόνης, ὅτε λαμβάνονται ὅλα τὰ ἰσομερῆ παράγωγα τὰ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰς τρεῖς ἀνωτέρω μορφάς.

• Ἡ ἀπλή πυραυολόνη εἶχει σῶμα κρυσταλλινόν (ἄχρσοι

βελόναι) διαλυτόν εἰς τὸ ὕδωρ. Τὸ ὕδατικόν τῆς διάλυμα παρουσιάζει ὀξίνους ἰδιότητες. Ἀντικαθιστᾷ τὸ ἱμινικόν τῆς ὑδρογόνον ἀπὸ μέταλλα. Ταυτοχρόνως ὁμοῦς δίδει ἅλατα καὶ μέ ὀξέα. Χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὴν παρασκευὴν ἀζωχρωμάτων καὶ φαρμακευτικῶν προϊόντων.

Ἀντιπυρίνη.

Παρασκευάζεται ἐκ τῆς 1-φαινυλο-3 μεθυλο-πυραζολόνης 5, διὰ μεθυλίωσης διὰ μεθυλοδιιδίου καὶ μεθυλικῆς ἀλκοόλης:



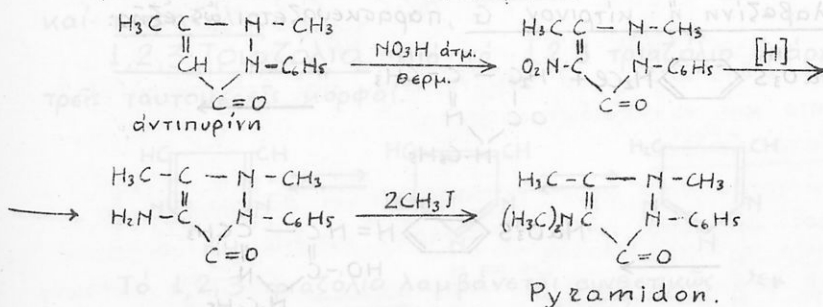
Αἱ ἀνωτέρω συνθεαὶ εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἀντιδρᾶσιν ἢ 1-φαινυλο-3 μεθυλοπυραζολόνης 5 ὡς ἱμινική ἔνωσης.

Ἡ ἀντιπυρίνη εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἰατρικὴν ὡς ἀντιπυρετικόν, ἀναλγητικόν καὶ ἀντινευραλγικόν. Εἶναι ἔνωσις σχετικῶς σταθερά καὶ παρέχει διαφορὰς χρωστικὰς ἀντιδράσεις.

Πυραμιδόνη (Pyramidon)

(1-φαινυλο-2,3-διμεθυλο-4 διμεθυλαμινοπυραζολόνης 5) ἢ (διμεθυλάμινο ἀντιπυρίνη)

Παρασκευάζεται ἀπὸ τὴν ἀντιπυρίνην.



Χρησιμοποιεῖται καὶ αὐτὸ ὡς ἀντιπυρετικόν, ἀντινευραλγικόν καὶ ἀναλγητικόν.

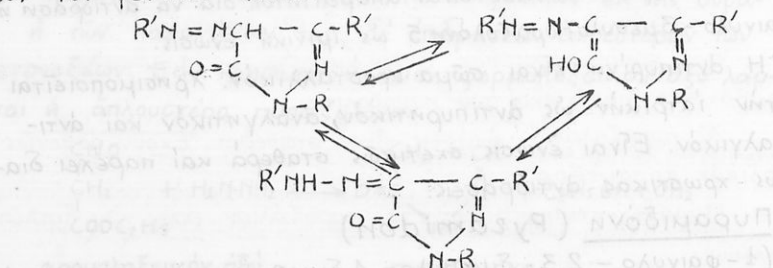
Παράγωγον ἐπίσης τῆς πυραζολόνης εἶναι καὶ τὸ φάρ-

μακον Νουαλγίνη (φαινυλο-μεθυλο-πυραζολόνη-μεθυλαμινο-μεθανοσουλφονικόν νάτριον), χρησιμοποιούμενον ως αναλγητικών, αντιρευματικών καί αντιπυρετικών.

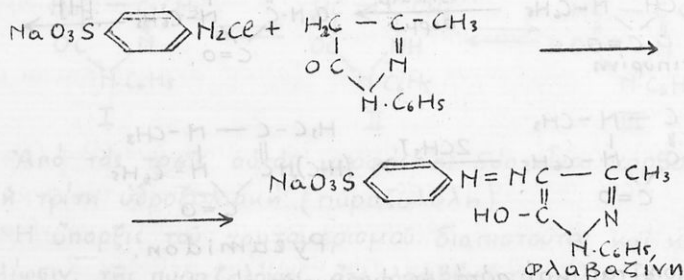
Χρώματα των πυραζολονών.

Εἶναι χρώματα ἀνήκοντα εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἀσχωμάτων προερχόμενα, ἐκ τῶν πυραζολονῶν καί τῶν παραγῶν τῶν, διὰ συζεύξεως μετὰ διαζωσωμάτων.

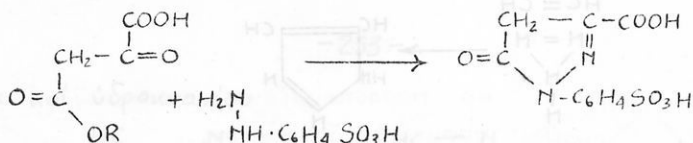
Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πυραζολονῶν ἡ συζεύξις γίνεται πάντοτε εἰς θέσιν 4. Τὰ χρώματα τῆς ὁμάδος τῆς πυραζολόνης φέρουν συνήθως εἰς τὴν θέσιν 1 φαινύλιον ἢ σουλφομένονραϊνύλιον καί εἰς τὴν θέσιν 3 ἀλκύλιον ἢ καρβοξύλιον. Ἀπλ. ἔχουν τὸν γενικὸν τύπον:



Τὰ χρώματα αὐτὰ παρασκευάζονται συνήθως δι' ἀπ' εὐθείας διαζωτώσεως τῶν παραγῶν τῶν πυραζολονῶν. Π.χ ἡ φλαβαζίνη ἢ κίτρινον G, παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς:

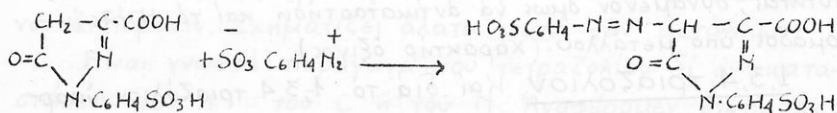


Ἐξαίρετον κίτρινον χρώμα παράγωγον τῆς πυραζολόνης εἶναι ἡ ταρτραζίνη ἡ ὁποία παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς:



όξαλοξικό οξύ

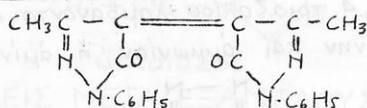
καί ἐξ αὐτοῦ διὰ συζευξέως μέ σουλφωμένον διαζωβενζόλιον λαμβάνεται ἡ ταρτραζίνη :



ταρτραζίνη.

Τόσον ἡ ταρτραζίνη ὅσον καί τὰ παράγωγά της εἶναι χρώματα σταθερά εἰς τό φῶς.

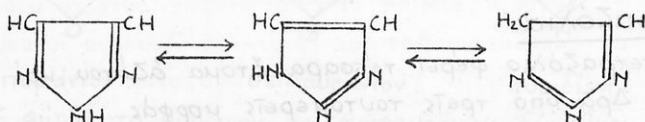
Χρῶμα παράγωγον ἐπίσης τῆς πυραζολόνης εἶναι καί τό κυανοῦν τοῦ πυραζολίου.



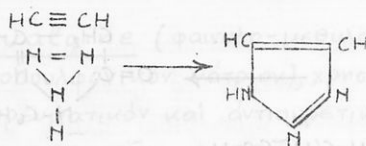
Πενταμελεῖς ἐνώσεις μετά τριῶν καί τεσσάρων ἑτεροατόμων.

Ἐκ τῶν ἐνώσεων τούτων σπουδαιότεραι εἶναι αἱ φέρουσαι ὡς ἑτεροάτομα 3 ἢ 4 ἄτομα ἀζώτου, δηλ. τὰ τριαζόλια καί τετραζόλια.

1,2,3 Τριαζόλια. Διά τό 1,2,3 τριαζόλιο ὑπάρχει τρεῖς ταυτομερεῖς μορφαί.



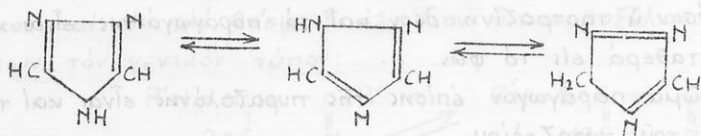
Τό 1,2,3 τριαζόλιο λαμβάνεται συνθετικῶς ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου καί τοῦ ὑδραζωτικού ὁξέος



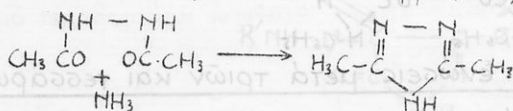
Ἐάν χρησιμοποιηθοῦν παράγωγα τοῦ ἀκετυλενίου καὶ τοῦ N_3H (ὕδραζωτικοῦ ὀξέος) λαμβάνονται παράγωγα τοῦ τριαζολίου.

Τό τριαζόλιον εἶναι σταθερόν. Ἐχει ἀσθενῶς ἀλκαλικὰς ιδιότητες, δυνάμενον ὁμῶς νὰ ἀντικαταστήσῃ καὶ τὸ H τῆς ἰμινομάδος ὑπὸ μετάλλου. (Χαρακτὴρ ὀξίνος).

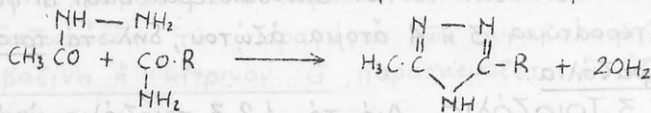
1,3,4 τριαζόλιον. Καὶ διὰ τὸ 1,3,4 τριαζόλιον ὑπάρχουν τρεῖς ταυτομερεῖς μορφαί.



Παράγωγα τοῦ 1,3,4 τριαζολίου λαμβάνονται ὡς ἑξῆς Ἀπὸ διακυλ-ὕδραζίνην καὶ ἀμμωνίαν, ἢ ἀμίνην.



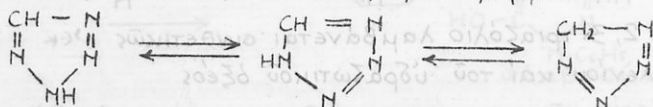
Ἐπίσης καὶ ἀπὸ μονοκυλ-ὕδραζίνην καὶ ἀμίδια



Τὰ 1,3,4 τριαζολικά σώματα εἶναι λίαν σταθερά εἰς τὴν θερμότητα καὶ τὰ ὀξειδωτικά μέσα.

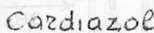
Τετραζόλια.

Τό τετραζόλιο φέρει τέσσαρα ἄτομα ἀζώτου καὶ ἓν ἄνθρακος. Δρᾷ ὑπὸ τρεῖς ταυτομερεῖς μορφῆς

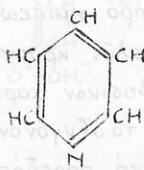
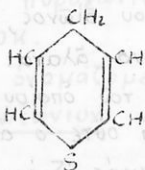


Τό τετραζόλιον παρασκευάζεται ἐκ τοῦ ὕδραζωτικοῦ

Εἶναι γνωστὰ παράγωγα τοῦ τετραζολίου δι' ἀντικα-
τάσεως τοῦ Η τοῦ C ἢ τοῦ Ν. Ἀναφέρονται ἕν παρά-
γωγον τοῦ τετραζολίου, τὸ πενταμεθυλενο-τετραζόλιον.
Τοῦτο ὑπὸ τὸ ὄνομα καρδιοζόλη χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν
ἰατρικὴν ὡς καρδιοτονωτικόν.



C1=CC=CC=C1O
C1=CC=CC=C1S
C1=CC=CC=C1N



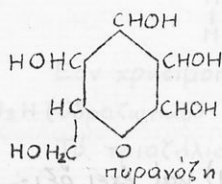
θειονυράγιον

पुरिडिनि

ΠΥΡΑΗΙΚΑΙ ΕΝΘΣΕΙΣ (παράγωγα τοῦ πυρανίου)
Πυρανόζαι.
 Ὅπως εἶδομεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῶν σακχαρῶν, τὰ πε-
 ρισσότερα ἀπὸ τὸν πυρανόζον ἀπὸ τοῦ πυρανίου εἰσπαύονται ἐν φύσιν.

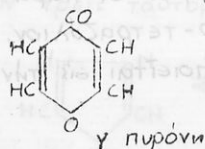
Πυρανόζαι.

Ὅπως εἶδομεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῶν σαυχάρων, τὰ πε-
ρισσότερα ἀπὸ τὴν ἰσχυρίαν τοῦ Ἰνσπύτου Ἐκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς τὴν φύσιν

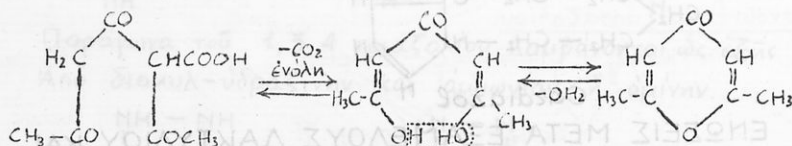


Πυρόνη.

Πυρόνη καλοῦνται τὰ καρβονυλικά παράγωγα τοῦ πυραγίου. Ἐκ τῶν πυρονῶν σπουδαιότεραι εἶναι αἱ γ-πυρόνη.

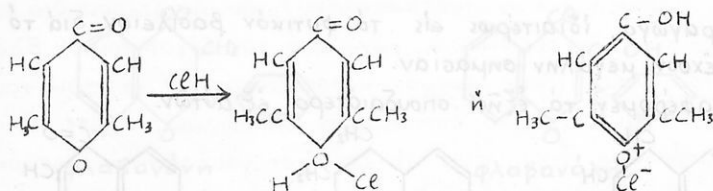


Αἱ πυρόνη δύνανται κατὰ διαφόρους τρόπους νὰ παρασκευασθοῦν συνθετικῶς. Οὕτω παρασκευάζονται ἐκ τῶν 1,3,5 τρικαρβονυλικῶν ἐνώσεων.

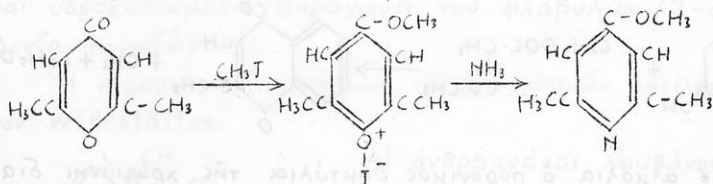


Ἀντιθέτως μέ ἀλκαλία διανοίγονται πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀλειφατικές ἐνώσεις.

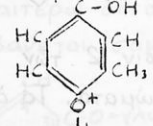
Ἡ ἐν λόγω ἐνωση ἐκίνησε τὴν προσοχὴν τῶν ἐρευνητῶν ἡδὴ πρὶ ἡμίσεως περίπου αἰῶνος, καθ' ὅσον μετ' ὀξέων σχηματίζει καλῶς κρυσταλλούμενα ἅλατα. Ἡ ἐνωση ἐπομένως αὐτὴ ἔχει βασικὸν χαρακτῆρα τοῦ ὁποίου ἡ ἑδρα δὲν ἡμπορεῖ παρά νὰ εἶναι τὸ ὀξύγονον, ἐπεὶδὴ οὔτε ὁ ἄνθραξ οὔτε τὸ ὕδρογονον ἡμποροῦν νὰ προσδόςουν βασικὰς ιδιότητες. Ἀνάλογα ἰσχύουν βεβαίως διὰ τὰς πυρόνας γενικῶς. Τὸ ὀξύγονον εἰς τὴν προκείμενην περίπτωσιν φαίνεται νὰ συμπεριφέρεται ὡς τετρασθενές (βλέπε καὶ περὶ ἀλειφατικῶν αἰθέρων) σχηματίζον ἅλατα τοῦ τετρασθενοῦς ὀξύγονου ἥτοι ἅλατα τοῦ ὀξωνίου. Εἰς τὸ περὶ αἰθέρων κεφάλαιον ἐξηγήσαμεν τὴν συμπεριφορὰν αὐτὴν τοῦ ὀξύγονου. Διὰ τὸ ὕδροχλωρικόν ἅλας τῆς 2,6 διμεθυλο-γ-πυρόνης δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

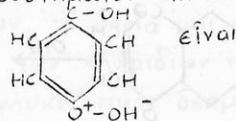


Ἐκ τῶν δύο τούτων τύπων ὁ δεύτερος ἀνταποκρίνεται περισσότερο πρὸς τὴν πραγματικότητα. Ὑπὲρ αὐτοῦ συνηγορεῖ καὶ τὸ γεγονός ὅτι διὰ προσθήκης μεθυλοϊωδίου λαμβάνεται τὸ ἄλλας μιᾶς ἰσχυρᾶς βάσεως (δεδομένου ὅτι τὸ ἄλλας εἶναι σταθερόν) τὸ ὅποιον ἄλλας εἶτα δι' ἀρμονίας παρέχει 2,6 διμεθυλο-4 μεθυλοξυπυριδίνην. Αἱ ἐν λόγω ἀντιδράσεις δύνανται νὰ ἐξηγηθῶν μόνον ὅταν γράψωμεν τὰς ἐξισώσεις:

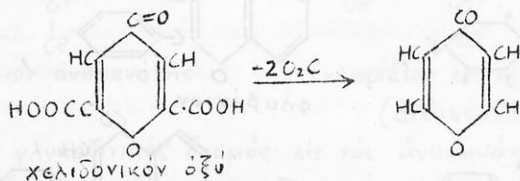


Ἄλλως τε τὸ σύστημα τῶν τριῶν ἐναλλασσομένων διπλῶν δεσμῶν εἶναι σταθερότερον παντός ἄλλου συστήματος διπλῶν δεσμῶν. Ἐλευθέρᾳ βάσει τοῦ πυροξωνίου εἶναι ἐξ' ἴσου σταθερά μετὰ τὸ ΗΟΚ.

Τὴν ρίζαν  τὴν ὀνομάζομεν πυροξώνιον.



Ἡ ἀπλουστερά πυρόνη φαίνεται ὅτι σχηματίζεται εἰς τὴν φύσιν ἐκ τοῦ (γ-πυρονοδι-carbonyl 2,6) ἢ χελιδονικοῦ ὀξέος

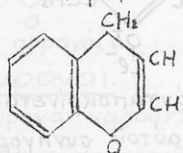


ΣΥΜΠΕΠΥΚΝΩΜΕΝΑΙ ΠΥΡΑΝΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ.

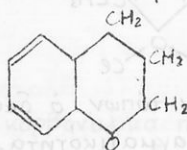
Εἰς τὴν φύσιν ἀπλοῦς ἐκ τῶν πολλῶν τῶν ἐκ τῶν ἀπλοῦς πύρα-

νικά παράγωγα, ιδιαιτέρως εἰς τὸ φυτικὸν βασίλειον διὰ τὸ ὅποιον ἔχουν μεγάλην σημασίαν.

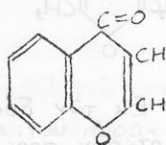
Ἀναφέρονται τὰ ἑξῆς σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν.



γ-χρωμένιον
(βεζο-γ-πυράνιον)

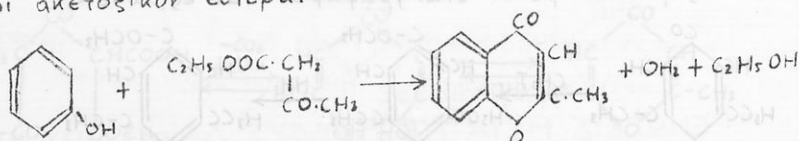


χρωμάνιον
(δ-υδρο-γ-χρωμένιον)

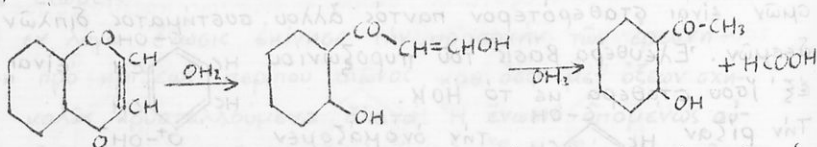


χρωμόνι
(βενζο-γ-πυρόνι)

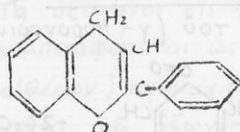
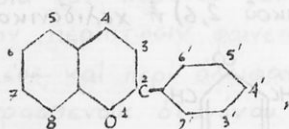
Παράγωγα τῆς χρωμόνης ἢμποροῦν συνθετικῶς γὰ παρασκευασθῶν κατὰ διαφόρους τρόπους ὅπως π.χ. ἀπὸ φαινόλης καὶ ἀκετοξικόν ἑστέρα.



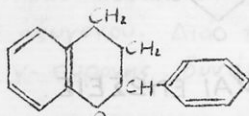
Μὲ ἀλκάλια ὁ πυρόνιος δακτύλιος τῆς χρωμόνης διασπάζεται.



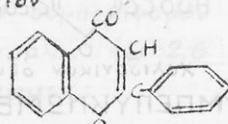
Τὰ φαινυλιωμένα παράγωγα εἰς θέσιν 2 τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων ἀνήκουν εἰς διάφορα φυσικὰ χρώματα. Τὰ ἀπλούστερα ἐξ αὐτῶν εἶναι:



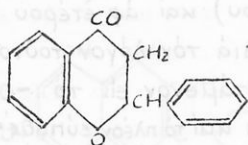
φλαβένιον



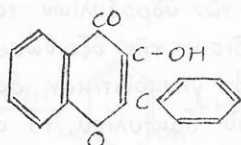
φλαβανόλιο



φλαβονόλιο



φλαβανόνη



φλαβανόλη.

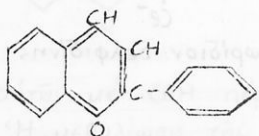
Ἡ ὀνομασία τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων προέρχεται ἀπὸ τὸ flavus (= ξανθός).

Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ ἡμποροῦν νὰ παρασκευασθοῦν συνθετικῶς.

ΑΝΘΟΚΥΑΝΑΙ

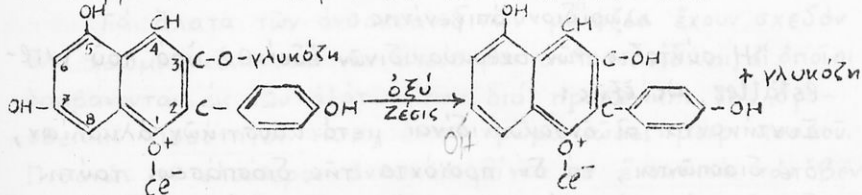
Αἱ ἀνθοκυάναι, φυσικὰ χρώματα τῶν φυτῶν, εἶναι γλυκοζῖται σακχάρων μετὰ ἀνθοκυανιδῶν. Αἱ ἀνθοκυανίδαι εἶναι ὑδροξυλιωμένα παράγωγα τοῦ φλαβυλίου (2-φαινυλοβενζο-πυροξώνιον).

Ἡ εὔρεσις τῆς συντάξεως τῶν ἀνθοκυανῶν ὀφείλεται εἰς τὸν Willstätter.



Αἱ ἀνθοκυάναι λαμβάνονται ἐκ τῶν ἀνθέων δι' ἐπιδράσεως C_6H_6 καὶ ἀλκοόλης, ὅτε σχηματίζονται χλωρίδια τούτων, τὰ ὅποια καὶ παρα-

λαμβάνονται δι' αἰθέρος. Διὰ ζέσεως τῶν χλωριδίων τούτων περαιτέρω δι' ὁξέων, διασπᾶται ὁ γλυκοζιτικός δεσμός καὶ λαμβάνεται σάκχαρον καὶ ἀνθοκυανιδίνη. π.χ.



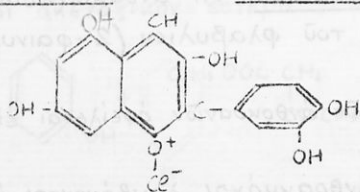
χλωρίδιον ἀνθοκυάνης

χλωρίδιον τῆς πελαργονιδίνης
(ἀνθοκυανιδίνη)

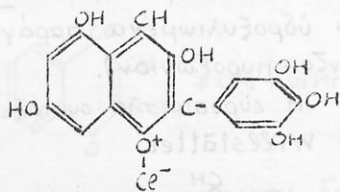
Ὁ γλυκοζιτικός δεσμός εἰς τὰς ἀνθοκυάνας χρησιμεύει ἀφ' ἑνὸς διὰ τὴν αὔξησιν τῆς διαλυτότητος τούτων (ἐνεκα τῆς ὑ-

πάρξεως των υδροξυλίων του σακχάρου) καί ἀφ' ἑτέρου διὰ τὴν παρεμπόδισιν τῆς ὀξειδώσεώς των. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον βλέπομεν τὸν γλυκοζιτικὸν δεσμὸν ὑφιστάμενον εἰς τὸ -OH τοῦ πυρανικοῦ δακτυλίου, τὸ ὁποῖον εἶναι καὶ τὸ πλέον εὐπαθές. Εἶναι δυνατόν μία ἀνθοκυανίνη νὰ ἔχῃ τὸν γλυκοζιτικὸν δεσμὸν εἰς ἓνα ἀπὸ τὰ ἄλλα υδροξύλια ὅπως ἐπίσης ἡμπορεῖ νὰ εἶναι καὶ διγλυκοζίτης. Ἀκόμη εἶναι δυνατόν νὰ ἔχῃ υδροξύλια τινὰ ἠνωμένα αἰθεροειδῶς.

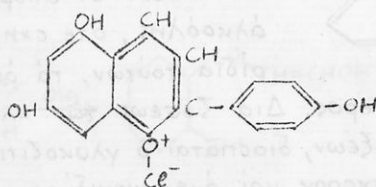
Μέχρι σήμερον κατωρθώθη δι' ὑδρολύσεως τῶν ἀνθοκυανινῶν νὰ ἀπομονωθοῦν τέσσαραις ἀνθοκυανιδίνοι ἢ Πελαργονιδίνη τῆς ὁποίας τὸ τύπον ἀναφέρομεν ἀνωτέρω, ἢ Κυανιδίνη, ἢ Δελφιδίνη καὶ ἡ Ἀπιγενίνη.



χλωρίδιον κυανιδίνης



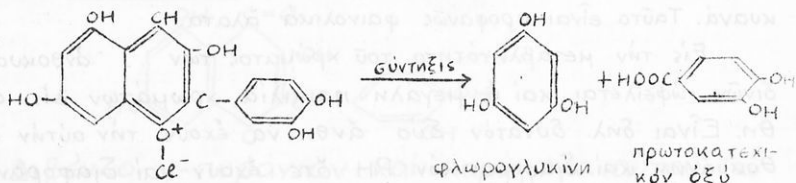
χλωρίδιον δελφιδίνης



χλωρίδιον ἀπιγενίνης

Ἡ σύνταξις τῶν ἀνθοκυανιδινῶν ἐδείχθη ὑπὸ τοῦ Wiestätter, ὡς ἑξῆς:

Συντίθενται αἱ ἀνθοκυανιδίνοι μετὰ καυστικῶν ἀλκαλίων, ὅτε διασπῶνται, τὰ δὲ προϊόντα τῆς διασπάσεως ταύτης ὁλοῦν τὴν σύνταξίν των. Οὕτω π.χ. διὰ συντίξεως τῆς κυανιδίνης λαμβάνεται φλωρογλυκίνη καὶ πρωτοκατεχικὸν ὀξύ:

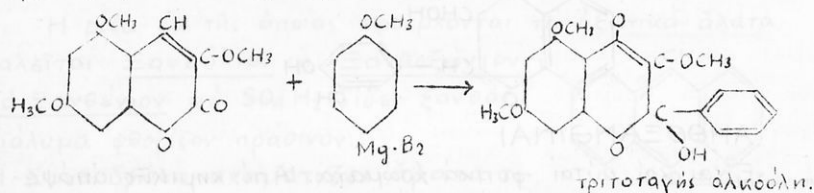


Καί άντιστρόφως ό Willstätter κατώρθωσε νά παρασκευάσθαι συνθετικώς άνθοκυανιδίνας (κυρίως πελαργονιδίνην).

Κατά τήν σύνθεσιν τών άνθοκυανών είναι δύσκολος ή είσαγωγή του πλευρικού πυρήνος.



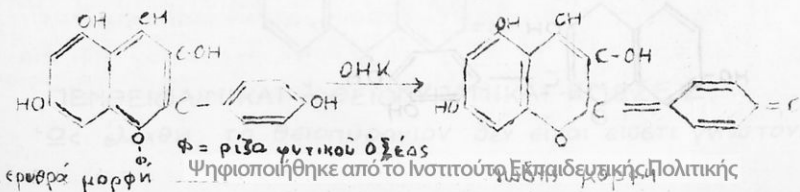
όργανομαγνησιακήν ένωσην.



Έξ αούτης μέ CHH πέρνομεν τήν πελαργονιδίνην.

‘Η μεθυλίωσις τής πελαργονιδίνης γίνεται εύκολα μέ διαζωμεθάνιον έπειδή πρόκειται περί φαινολικών (ένολικών) ύδροξυλίων. Λόγω δέ τών ύδροξυλίων αύτών αί άνθοκυανίαι έχουν όξινους ιδιότητας.

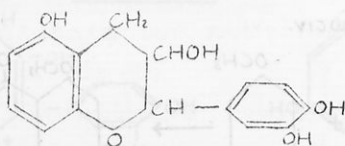
Τά άλατα τών άνθοκυανιδινών μέ όξέα έχουν σχεδόν όλα χρώμα κόκκινον. Αί έλεύθεραι άνθοκυανιδίνας, αί όποιαι λαμβάνονται έκ τών άλάτων των διά προσθήκης υπαλογισθείσης ποσότητος HOH , έχουν χρώμα ιώδες μέχρι κίανου. Πιθανώς αί έλεύθεραι άνθοκυανιδίνας νά έχουν είς τόν Βενζοϊκόν δοκτύλιον κινσιειδή σύνταξιν.



Τὰ δι' ἀλκαλίων τέλος ἄλατα τῶν ἀνθοκυανιδινῶν εἶναι κυανὰ. Ταῦτα εἶναι προφανῶς φαινολικά ἄλατα.

Εἰς τὴν μεταβλητότητα τοῦ χρώματος τῶν ἀνθοκυανιδινῶν ὠφεύλεται καὶ ἡ μεγάλη ποικιλία χρωμάτων εἰς ἄν-
θη. Εἶναι διπλ. δυνατόν δύο ἄνθη νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ἀν-
θοκυάνιν καὶ διαφορετικὸν ΡΗ ὅτε ἔχουν καὶ διάφορον
χρῶμα. Βεβαίως εἶναι καὶ ἄλλοι παράγοντες εἰς τοὺς ὁ-
ποίους ὠφεύλεται ἡ ποικιλία τῶν ἀποχρώσεων· οὕτω π.χ.
τοιούτοι παράγοντες εἶναι ἡ ἀναλογία μίξεως τῶν διαφό-
ρων ἀνθοκυανῶν, ἡ παρουσία καὶ ἄλλων χρωστικῶν κ.λ.π.

Δι' ὑδρογονώσεως τῶν ἀνθοκυανῶν λαμβάνονται κα-
τεχίνοι. Οὕτω ἐκ τῆς κυανιδίνης λαμβάνεται κατεχίνη.

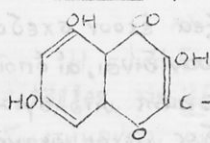


ΑΝΘΟΞΑΝΘΙΝΑΙ

Εἶναι καὶ αὐταὶ φυτικά χρώματα. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψε-
ως εἶναι γλυκοζῖται σακχάρων μετὰ ἀνθοξανθιδινῶν. Ὅς
ἀνθοξανθιδίνοι χαρακτηρίζονται τὰ ὀξυπαράγωγα τῆς φλα-
βονόλης (2 φαινυλο - βενζο - γ - πυρόνη).

Ἐκ τῶν ἀνθοξανθιδινῶν ἀναφέρομεν:

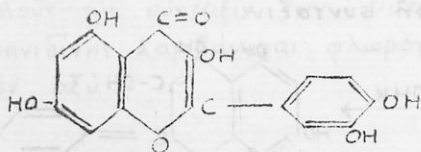
τὴν Μορίνιν (3,5,7,2',4', πενταοξυφλαβόνη)



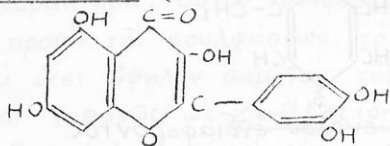
Αὕτη ἅπαντὰ εἰς τὸ κιτρινό-
ξυλον (Morus tinctoria).

Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βα-
φικίην.

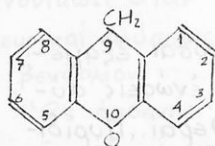
τὴν Καιμπφερόλην (3,5,7,4' τετραοξυφλαβόνη)



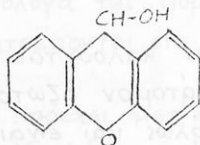
καί τήν Κερκετίνιν (3,5,7,3',4', πενταοξυφλαβόνη).



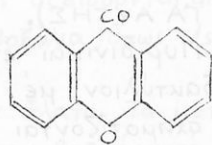
Διβενζο-γ-πυράνιον καί παράγωγα αὐτοῦ. Ταῦτα εἶναι παράγωγα ὀρθο- συμπυκνώσεως πυρανικοῦ πυρῆνος μετα δύο βενζολικῶν ἐκατέρωθεν:



Ξανθένιον



Ξανθοδρόλη



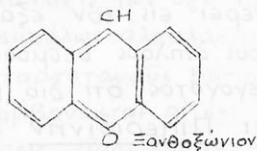
Ξανθόνη

Ἡ ρίζα ἐκ τῆς ὁποίας προέρχονται τὰ ὀξωνικά ἄλατα καλεῖται Ξανθύλιον ἢ Ξανθοζώνιον.

Τό Ξανθένιον μέ SO_4H_2 δίδει ξανθόν διάλυμα φθορίζον πράσινον.

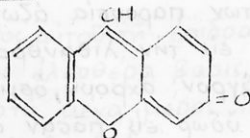
Ἡ Ξανθοδρόλη σχηματίζει ἄλατα τι-

νά ἄχρσα, καί ἄλλα κίτρινα ἐν στερεᾷ καταστάσει, διαλυόμενα μετά ἐντόνου κιτρίνης χροῖας· ταῦτα εἶναι συντάξεως μᾶλλον ὀξωνιακῆς. Τά εἰς θέσιν α- φαινυλιωμένα παράγωγα τοῦ ξανθενίου ἔχουν σχέσιν μέ τὰ τριφαινυλομεθανικά σώματα καί ἀποτελοῦν τόν σκελετόν τῶν φλουορεσκείνων.



Ξανθοζώνιον

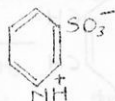
Δί' ὀξειδώσεως τῶν ὀξυπαραγῶγων τοῦ ξανθενίου εἰς τόν βενζολικόν δακτύλιον, λαμβάνονται κινσειδῇ σώματα αἱ φλουορόναι π.χ.



ΠΕΝΘΕΙΦΑΙΝΙΚΑΙ ἢ ΘΕΙΟΠΥΡΑΝΙΚΑΙ ΕΝΟΣΕΙΣ.

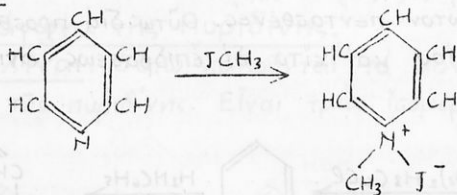
Ὡς ἐλέχθη, τό θειοπυράνιον δέν εἶναι εἰσέτι γνωστόν.

Ἔνεκα τῶν τριῶν ἐναλλασσομένων διπλῶν δεσμῶν τῆς ἔχει ἀρωματικὸν χαρακτῆρα. Οὕτω σουλφουρούται (εἰς β-θέσιν) εὐκόλως. Τὸ προϊόν τῆς σουλφόσεως, τὸ β-πυριδινοςουλφονικὸν ὅξύ ἔχει ὑψηλὸν σημεῖον τήξεως, καὶ ἡ σύνταξις του εἶναι πιθανῶς ὡς Zwitterion.

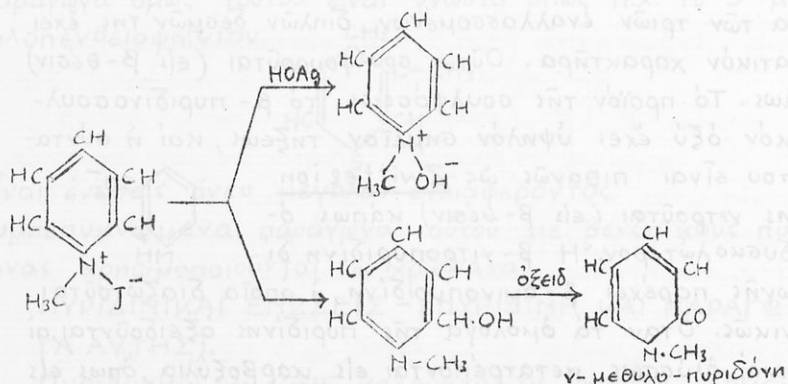


Ἐπίσης νιτρούται (εἰς β-θέσιν) κάπως ὁμῶς δυσκολώτερον. Ἡ β-νιτροπυριδίνη δι' ἀναγωγῆς παρέχει β-ἀμινοπυριδίνη, ἡ ὁποία διαζωτοῦται κανονικῶς. Ὅταν τὰ ὁμόλογα τῆς πυριδίνης ὀξειδωθῶνται, αἱ πλευρικαὶ ἀλύσεις μετατρέπονται εἰς καρβοξύλια, ὅπως εἰς τὸ βενζόλιον.

Ὡς ἀσθενὴς βάσις παρέχει μετ' ὀξέων ἅλατα. Τὰ μετ' ἰσχυρῶν ὀξέων τοιαῦτα ὑδρολύονται εἰς μέγαν βαθμὸν καὶ δρῶν σχεδόν ὡς ἐλεύθερα ὀξέα. Οὕτω ἅλατα τινὰ τῆς πυριδίνης μετ' ἰσχυρῶν ὀξέων, χρησιμοποιοῦνται ἀντὶ τῶν ὀξέων. Ὡς τριτοταγὴς ἀμίνη προσλαμβάνει εὐκόλως ἀλκυλαλογονίδια, ὅτε σχηματίζονται ἅλατα τῆς τεταρτοταγοῦς βάσεως. Ἐξ αὐτῶν δι' ἐπιδράσεως OHK ἢ OHAg λαμβάνονται αἱ ἐλεύθεραι βάσεις. Αἱ ἐλεύθεραι αὐταὶ βάσεις εἶναι δυνατόν νά δράσουν ὑπὸ ταυτομερεῖς μορφάς, ὡς ἀποδεικνύεται διὰ καταλλήλου ὀξειδώσεως ὅτε λαμβάνονται N-ἀλκυλοπυριδόναι.

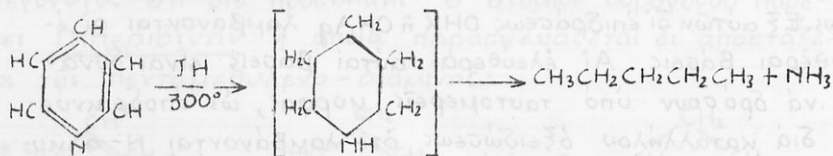


Οὕτω ἐκ τοῦ ἁλτος αὐτοῦ τῇ ἐπιδράσει μὲν HOAg λαμβάνεται ἡ ἀντιστοιχος ἐλεύθερα βάσις, ἐνῶ τῇ ἐπιδράσει HOK λαμβάνεται κατὰ μέγα μέρος ἰσομερές αὐτῆς, τὸ ὁποῖον ὀξειδούμενον μᾶς δίδει γ-μεθυλοπυριδόνη.

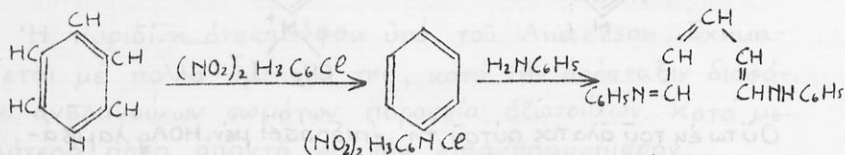


Μίγματα πυριδινικών βάσεων χρησιμοποιούνται διά την μετουσίωσιν της αλκοόλης. Διά μεθυλίσεως ἡ πυριδίνη χάνει τὴν σταθερότητα της καὶ διασπᾶται πρὸς ἀλειφατικές ἐνώσεις.

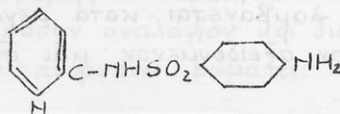
Γενικῶς ὁ πυριδινικός δακτύλιος καθίσταται ἀσταθής ὅταν τὰ συμπλέγματα τῶν τριῶν ἐναλλασσομένων διπλῶν δεσμῶν καταστραφῶν. Οὕτω π.χ. δι' ΗΙ ἡ πυριδίνη διασπᾶται ὡς ἀκολούθως:



Ὁ πυριδινικός δακτύλιος διανοίγεται ἐπίσης ὅταν καταστήσωμεν τὸ ἄζωτον πεντασθενές. Οὕτω διὰ προσθήκης δι-νιτροχλωροβενζολίου καὶ εἶτα δι' ἐπίδράσεως ἀνιλίνης ἔχομεν:

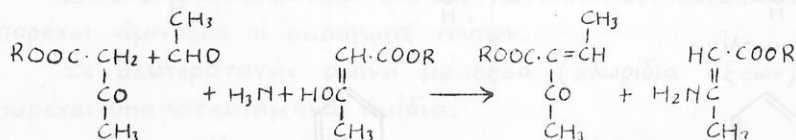


Τὸ παράγωγον τῆς πυριδίνης ἡ σουλφαπυριδίνη (2-σουλ-φανιλαμιδοπυριδίνη), λευκὸν κρυσταλικόν,

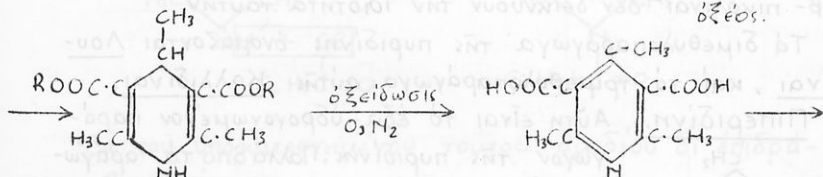


χρησιμοποιείται ως φάρμακον κατά των πνευμονοκόκκων

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὁμολόγων τῆς πυριδίνης ὑπάρχουν πολλαὶ μέθοδοι. Ἐκ τούτων ἀναφέρονται τὴν συμπύκνωσιν 2 μολ ἑστέρων τῶν β-κετονοξέων μεθ' ἑνὸς μολ ἀλδεύδης καὶ ἑνὸς μορίου ἀμμωνίας (Hantzsch).

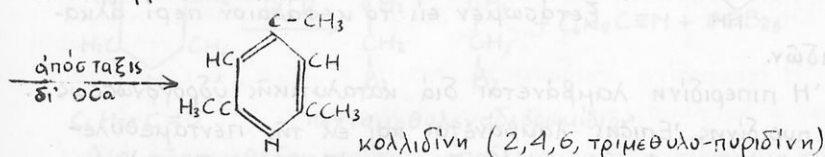


ἀκετοξικός ἑστέρ ἀκετοξικός ἑστέρ αἰθυλιδενοακε- ἑστέρ τοῦ β-ἄ-
(ἐνολική μορφή) τοξικοῦ ἑστέρ μινικροτρωνικοῦ
ὀξέος.



ἑστέρ τοῦ διϋδρο-κολλι-
δινὸ δι-καρβονικοῦ ὀξέος

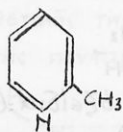
κολλιδινο-δικορβο-
νικόν ὀξύ



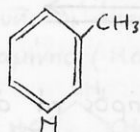
κολλιδίνη (2,4,6, τριμεθυλο-πυριδίνη)

Παράγωγα τῆς πυριδίνης.

Πικολίναι. Οὕτω καλοῦνται τὰ μονομεθυλιωμένα παράγωγα τῆς πυριδίνης. Εἶναι τρία ἰσομερῆ (α, β καὶ γ πικολίνας)



α-πικολίνη



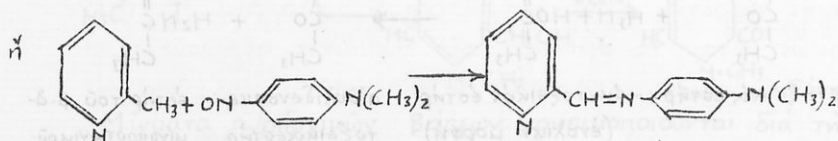
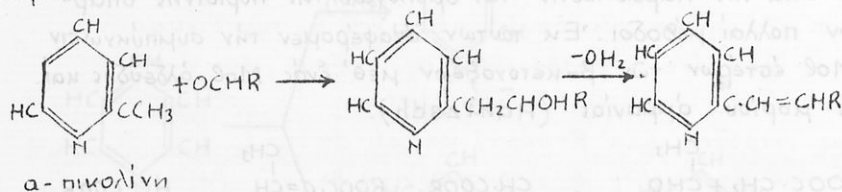
β-πικολίνη



γ-πικολίνη

Εἰς τὰς α- καὶ γ- πικολίνας τὰ ὑδρογόνα τοῦ μεθυλίου τούτων εἶναι εὐκίνητα, ὅπως τὰ τῆς μεθυλενικῆς ὁμάδος

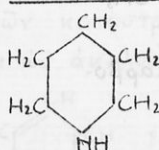
του άκετοξεικου έστερος. Ούτω αντίδρουν μέ άλδεύδας και νιτροδοενώσεις.



Αί β-πικολίνοι δέν δεικνύουν τήν ιδιότητα ταύτην.

Τά διμεθυλοπαράγωγα τής πυριδίνης ονομάζονται Λουτιδίναι, και τά τριμεθυλοπαράγωγα αútης Κολλιδίναι.

Πιπεριδίνη.

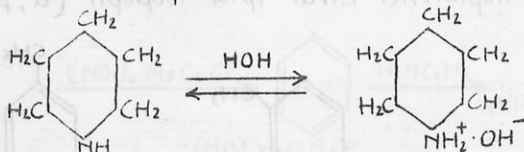


Αύτη είναι τό έξα-ύδρογονωμένον παράγωγον τής πυριδίνης. Πολλά από τά παράγωγα τής πιπεριδίνης όπως ή Πιπερίνη, Τροπίνη, Κοκαΐνη, Νικοτίνη κ.λ.π. θά τά έξετάσωμεν είς τό κεφάλαιον περί αλκα-

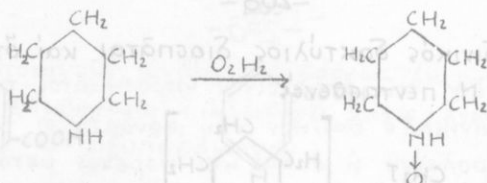
λοειδών.

Η πιπεριδίνη λαμβάνεται διά καταλυτικής ύδρογόνωσης τής πυριδίνης. Επίσης λαμβάνεται και εκ τής πενταμεθυλοδιαμίνης (βλ. ανωτέρω απόδειξιν συντάξεως πυριδίνης).

Συμπεριφέρεται ως αλεικυκλική ένωση. Ός δευτεροταγής αμίνι δεικνύει ισχυράς βασικάς ιδιότητας.

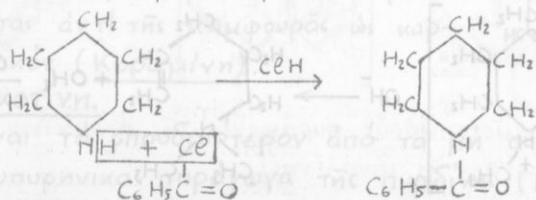


Μέ O_2H_2 όξειδούται πρός τά αντίστοιχα όξειδία (ένώσεις μέ δεσμόν ήμιπολικόν μεταξύ N και O).

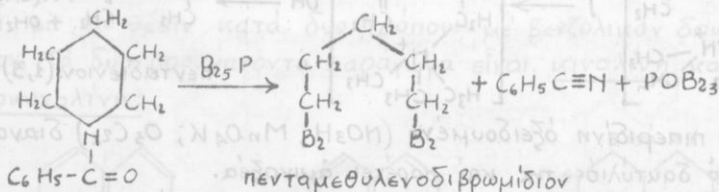


Δι' εντόνου οξειδώσεως καί εἰς καταλλήλους συνθήκας παρέχει ἀμινοξέα ἢ παράγωγα τούτων.

Ὅς δευτεροταγῆς ἀμίνη μέ ὀξέα (χλωρίδια ὀξέων) παρέχει ὑποκατεστημένα ἀμιδιά.

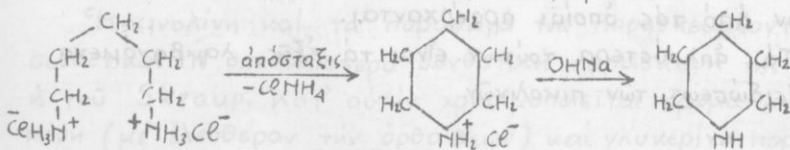


Ἐκ τοῦ ὑποκατεστημένου τούτου ἀμιδίου δι' ἐπιδράσεως B_{25}P ἔχομεν :

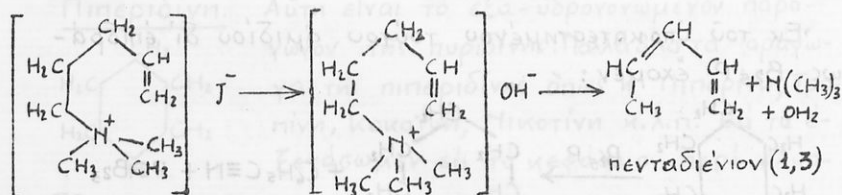
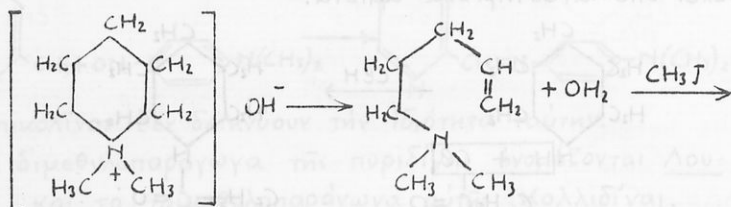
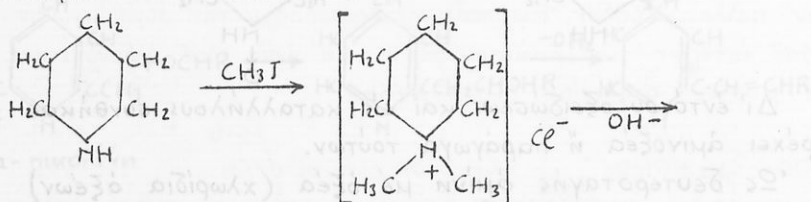


Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀποδεικνύεται ἡ σύνταξις τῆς πιπεριδίνης καί ἐπομένως καί τῆς πυριδίνης. Ἐπίσης διὰ τῆς μεθόδου ταύτης λαμβάνομεν πολύτιμον δι' ὀργανικᾶς συνθέσεως προϊόν, τὸ πενταμεθυλενοδιβρωμίδιον.

Ὁ τύπος τῆς πιπεριδίνης (καί πυριδίνης) συνάγεται καί ἐκ τῆς συνθετικῆς τῆς παρασκευῆς δι' ἀποστάξεως τοῦ μετ' C_6H_5 ἁλατος τῆς πενταμεθυλενοδιαμίνης (κοδαβερίνης).



Ὁ πιπεριδινικός δακτύλιος διασπᾶται καί ὅταν καταστήσωμεν τὸ Ν πεντασθενές



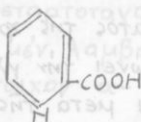
Ἡ πιπεριδίνη ὀξειδουμένη (NO_3H , MnO_4K , O_3Cr_2) διανοίγεται ὁ δακτύλιός της καί παρέχει ἀμινοξέα.

Παράγωγον τῆς πιπεριδίνης εἶναι ἡ κωνιίνη (2-προ-πυλοπιπεριδίνη). (βλέπε ἀλκαλοειδῆ).

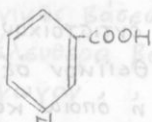
Καρβονικά ὀξέα τῆς σειρᾶς τῆς πυριδίνης.

Ταῦτα λαμβάνονται δι' ὀξειδωτικῆς ἀποικοδομήσεως τῶν ἀλκαλοειδῶν καί τῶν παραγῶγων τῆς κινολίνης. Δύναται νά ἔχουν συνήθως ἓνα, ἢ δύο ἢ τρία καρβοξύλια. Παίζουν σπουδαῖον ρόλον διὰ τὴν ἀπόδειξιν τῆς συντάξεως τῶν ἐγνώσεων ἀπὸ τὰς ὁποίας προέρχονται.

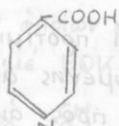
Τὰ ἀπλούστερα τούτων εἶναι τὰ ἐξῆς, λαμβανόμενα δι' ὀξειδώσεως τῶν πικολινῶν.



Πικολινικόν ὄξύ



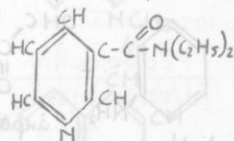
Νικωτινικόν ὄξύ



Ίσωνικωτινικόν ὄξύ

(2-πυριδινοκαρβονικόν) (3-πυριδινοκαρβονικόν) (4-πυριδινοκαρβονικόν)

Τό διαιθυλαμίδιον τοῦ νικωτινικοῦ ὀξέος ὥπως καί τό διμεθυλαμίδιον αὐτοῦ χρησιμοποιεῖται ἀντί τῆς καμφουράς ὡς καρδοτονωτικόν (Κοραμίνη)

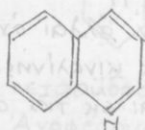


ΝΙΚΟΤΙΝΗ.

Εἶναι τό σπουδαιότερον ἀπό τά μὴ συμπυκνωμένα πολυπυρινικά παράγωγα τῆς πυριδίνης (βλέπε ἀλκαλοειδῆ).

ΚΙΝΟΛΙΝΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΗΣ.

Ὁ πυριδινικός δακτύλιος εἶναι δυνατόν νά συμπυκνωθῇ εἰς ο-θέσιν κατὰ δύο τρόπους μέ βενζολικόν δακτύλιον. Τά δύο προκύπτοντα παράγωγα εἶναι κινολίνη καί ἡ ἰσοκινολίνη:



κινολίνη



Ίσοκινολίνη

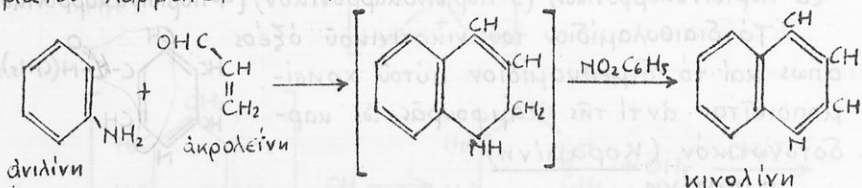
(α-β, βενζοπυριδίνη)

(β-γ, βενζοπυριδίνη)

Ἡ κινολίνη ἀπαντᾷ εἰς τήν λιθανθρακώσσαν. Ὁ δακτύλιος αὐτῆς ἀπαντᾷ εἰς τινά ἀλκαλοειδῆ (κίνα, κινίνη κ.λ.π.) ἐξ ὧν καί τό ὄνομά της.

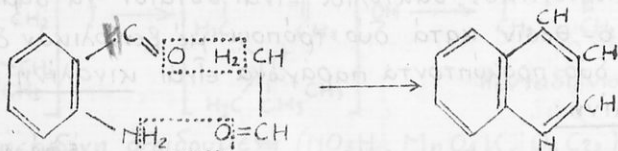
Ἡ κινολίνη καί τά παράγωγά της παρασκευάζονται καί συνθετικῶς. Ἡ σπουδαιότερα συνθετική παρασκευή της εἶναι ἡ τοῦ Skraup. Κατ' αὐτήν χρησιμοποιεῖται ἀρωματική ἀμίνη (μέ ἐλευθέραν τήν ὀρθο θέσιν) καί γλυκερίνη παρουσία θεικοῦ ὀξέος. Ἡ φηλοποιήθηκε ἀπό το Ἰνστιτούτο Εὐρωπαϊκῆς Πολιτικῆς

(κατά προτίμηνειν τοῦ ἀντιστοίχου νιτροσώματος τῆς χρησιμο-
ποιουμένης ἀμίνης). Τό θεϊκόν ὀξύ ἀφυδατώνει τὴν γλυκερί-
νην πρὸς ἀκρολείνη ἢ ὁποία καὶ παρέχει μετὰ τῆς ἀρω-
ματικῆς ἀμίνης διϋδροκινολίνη. Τῇ ἐπιδράσει τοῦ νιτροσώ-
ματος λαμβάνεται ἡ κινολίνη.



Ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν παράγωγα τῆς ἀκρολείνης λαμβά-
νονται παράγωγα τῆς κινολίνης.

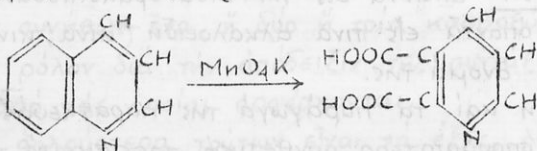
Κινολίνη ἐπίσης ἔμπορεῖ νὰ παρασκευασθῇ ἀπὸ
ο-ἀμινοβενζαλδεΰδην καὶ ἀκεταλδεΰδην (P. Friedlän-
der).



Ἄν ἀντὶ ἀκεταλδεΰδης χρησιμοποιηθοῦν ἄλλαι ἀγώ-
τεραι ἀλδεΰδαι, λαμβάνονται παράγωγα τῆς κινολίνης.

Ἡ σύνταξις τῆς κινολίνης ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς συν-
θετικῆς τῆς παρασκευῆς.

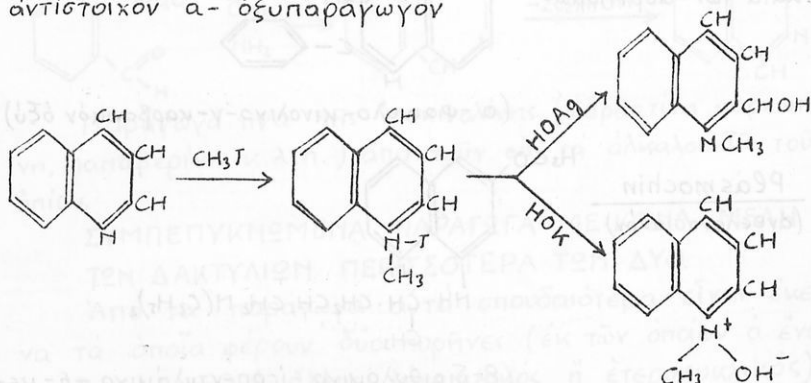
Ἡ κινολίνη μέ MnO_4K ὀξειδοῦται πρὸς πυριδινὸ α,
β, δικαρβονικόν ὀξύ (κινολινικόν ὀξύ).



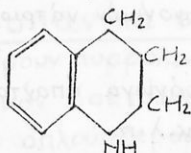
Ἐκ τούτου συμπεραίνομεν ὅτι ἡ συμπύκνωσις τοῦ πυ-
ριδινικοῦ δακτυλίου μετὰ τοῦ βενζοϊκοῦ γίνεται εἰς θέ-
σιν α, β.

Μέ ἀλλοτρίωσιν ἀπὸ τοῦ δακτυλίου ἑκαδευτερικῆς ἀλτά

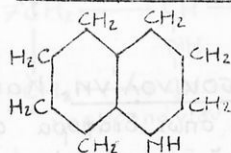
τῆς τεταρτοταγοῦς κινολινικῆς βάσεως ἐκ τῶν ὁποίων μέ HOAg μέν λαμβάνεται ἡ ἐλευθέρη βάση, ἐνῶ μέ HOK τὸ ἀντίστοιχον α- ὀξυπαράγωγον



Δι' ἀναγωγῆς τῆς κινολίνης λαμβάνεται ἡ τετραϋδροκινολίνη, ἰσχυρὰ δευτεροταγῆς βάση ἀνάλογος τῆς πιπεριδίνης. Δι' ἐντονωτέρας ἀναγωγῆς ὑδρογονοῦται καὶ ὁ βενζολικός δακτύλιος, ὅτε λαμβάνεται ἡ δεκαϋδροκινολίνη.

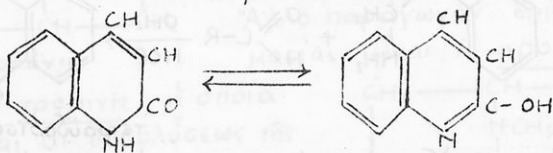


τετραϋδροκινολίνη



δεκαϋδροκινολίνη

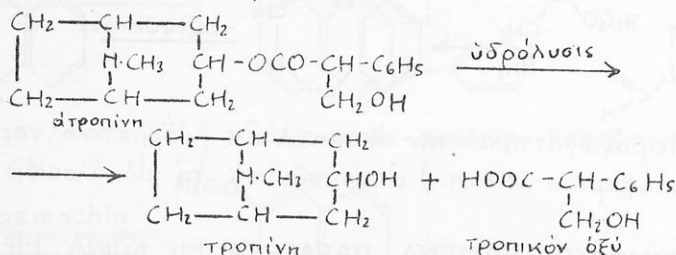
Ἀναφερόμεν ἐκ τῶν παραγῶγων τῆς κινολίνης τὴν ὀξυκινολίνη ἢ ὁποῖα εὐρέως χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημείαν.



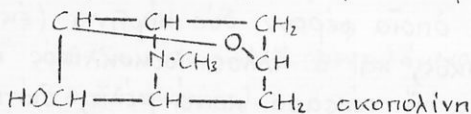
Τὰ α-μεθυλιωμένα παράγωγα τῆς κινολίνης συμπερινοῦνται μέ φθαλικὸν ἀνυδρίτην πρὸς κίτρινα χρώματα τὰς φθαλόνες. Σπουδαῖα παράγωγα τῆς κινολίνης εἶναι ἡ κινίνη καὶ κινχογίνη (βλέπε ἀλκαλοειδῆ).

ὁ μετὰ τροπικοῦ ὀξέος, ὀνομαζόμενος ἀτροπίνη.

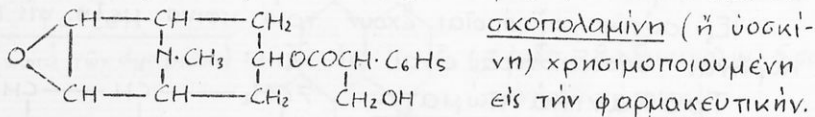
Ἡ ἀτροπίνη εἶναι ἰσχυρόν δηλητήριο. Δι' ὑδρόλυσεως δίδει τροπίνην καὶ τροπικόν ὀξύ.



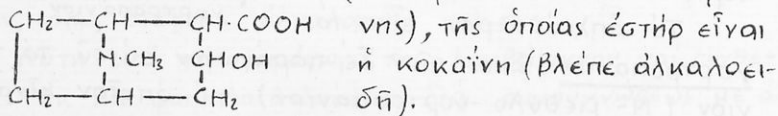
Παράγωγον ἐπίσης τοῦ τροπανίου εἶναι καὶ ἡ σκοπολίνη (ὁ 3,7 ἐσωτερικός αἰθήρ τῆς τροπανοτριόλης 3, 6, 7).



Τῆς τροπανοτριόλης 3, 6, 7 παράγωγον εἶναι καὶ ἡ



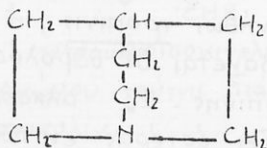
Ἀπὸ τὰ καρβονυλικά τροπανικά παράγωγα σπουδαιότερον εἶναι ἡ ξεκγονίνη (2. καρβονικόν ὀξύ τῆς τροπίνης), τῆς ὁποίας ἐστίρ εἶναι ἡ κοκαΐνη (βλέπε ἀλκαλοειδῆ).

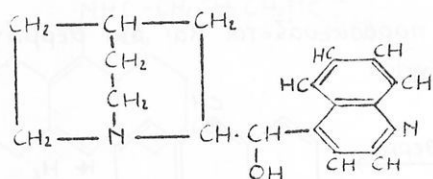


Γαργατανικά σώματα. Εἶναι καὶ αὐτὰ διπυρηνικά παράγωγα μέτριά κοινά μέλη, ἀλλὰ οἱ πυρῆνες των εἶναι καὶ οἱ δύο πιπεριδινικοί.

Ἀπὸ τὰ παράγωγα μέτριά κοινά μέλη εἰς τοὺς δακτυλίους ἀναφέρονται τὴν

κινουκλιδίνη (C₇H₁₃N)
καθὼς καὶ τὴν κινουκλιδινο-κινολινο-καρβινόλην



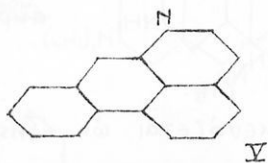
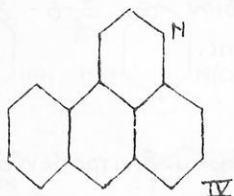
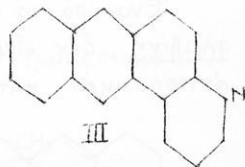
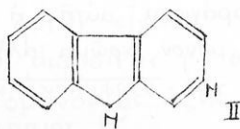
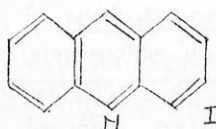


τῆς ὁποίας παράγω-
γα εἶναι τὰ ἀλκαλο-
εἶδη τῆς κίνης, με-
ταξύ τῶν ὁποίων
σπουδαιότερα εἶναι

ἡ κιχονίνη, κινίνη, κιχονιδίνη, κουπρεΐνη, κινιδίνη.
(βλέπε ἀλκαλοεἶδη).

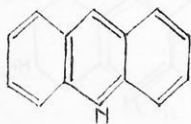
ΤΡΙ- κ.λ.π. ΣΥΜΠΕΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ.

Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τῶν κατωτέρω μορ-
φῶν.

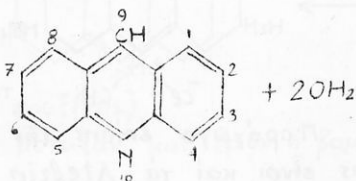
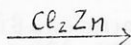
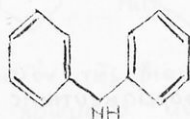
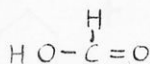


Εἰς τὴν μορφήν I ἀνήκει ἡ ἀκριδίνη καὶ τὰ παρά-
γωγά της, ἐνῶ εἰς τὴν μορφήν V ἡ μορφήν κωδεΐνη,
θηβαΐνη (βλέπε. ἀλκαλοεἶδη).

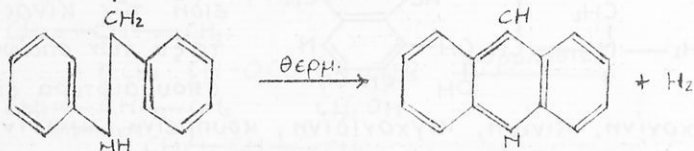
Ἀκριδίνη.



Περιέχεται εἰς τὸ ἀκάθαρτον ἀν-
θρακένιον. Παρασκευάζεται συνθετι-
κῶς ἀπὸ διφαινυλαμίνην καὶ μυρ-
μικικόν ὄξύ.



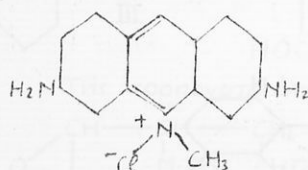
Επίσης η ακριδίνη παρασκευάζεται και διά θερμάν-
σεως της βενζυλανιλίνης:



Με ισχυρά οξέα σχηματίζει άλατα

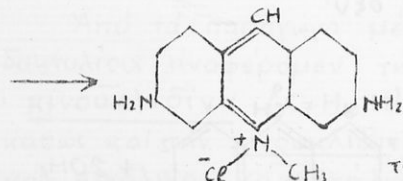
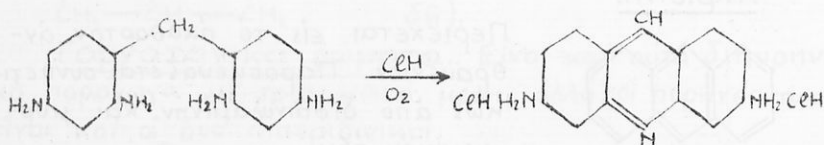
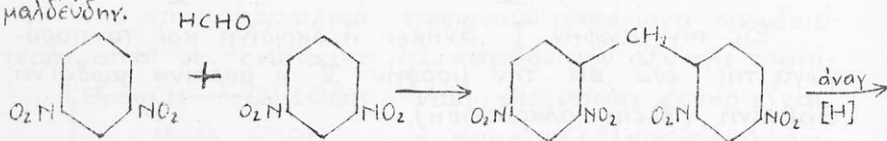
Παράγωγα της αμινοακριδίνης παρασκευαζόμενα συν-
θετικώς χρησιμοποιούνται ως χρώματα.

Ένα από τα παράγωγα αυτής η τριπαφλαβίνη ή ακρι-
φλαβίνη, δέν είναι μόνον χρώμα αλλά και χρησιμοποιείται ως
άντισηπτικόν κατά των σταφυλοκόκκων και στρεπτοκόκκων.



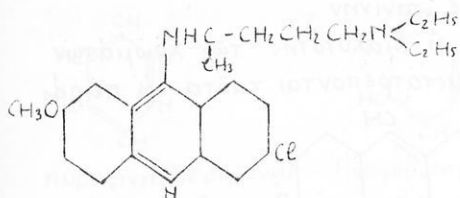
Η τριπαφλαβίνη είναι τό μεθυ-
λοχλωρίδιον της 3-6- διαμινο-
ακριδίνης.

Παρασκευάζεται ως εξής: από -μ-δινιτροβενζόλιον και φορ-
μαλδεύδην.

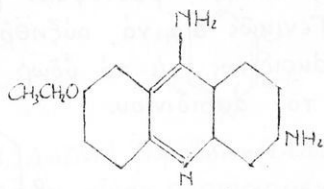


τριπαφλαβίνη

Παράγωγα επίσης της ακριδίνης φαρμακευτικής σημα-
σίας είναι και τα Atezrin και Rivanol.



Atebrin



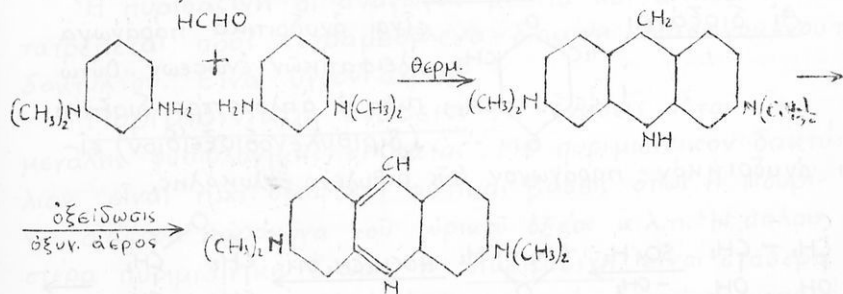
Rivanol

Καί τὰ δύο χρησιμοποιούνται ὡς ἀνθελονοσιακά.

Τὰ διάφορα χρώματα παράγωγα τῆς ἀκριδίνης ἔχουν συνήθως εἰς τὴν θέσιν 3 ἢ 6 ἢ καὶ τὶς δύο, R_2N . Πολλὰ ἐπίσης ἔχουν εἰς τὴν θέσιν 9 φαινύλιον.

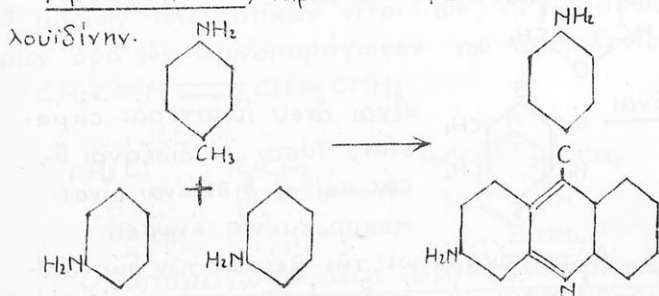
Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι:

τὸ Πορτογαλλιοχρὸν τῆς ἀκριδίνης (3-6 τετραμεθυλοδιαμινὸ ἀκριδίνη), παρασκευαζόμενον ὡς ἑξῆς.



πορτογαλλιοχρὸν τῆς ἀκριδίνης.

Χρυσανιλίνη, παρασκευαζόμενη ἀπὸ ἀνιλίνην καὶ μ-τολουιδίνη.

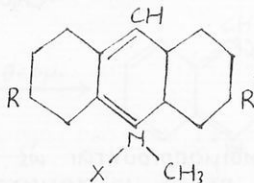


(παραπροϊὸν τῆς βιομηχανίας τῆς φορξίνης.)

Τὰ χρώματα αὐτὰ βάφουν μέταξαν καὶ ἔριον ἢ βαμ-

βακα, κατόπιν προστύψεως μέ τανίνην.

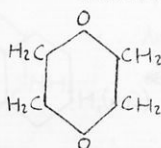
Γενικώς διά τὰ αύξηθῇ ἡ διαλυτότης τῶν χρωμάτων τῆς ἀκριδίνης εἰς τὸ ὕδωρ μετατρέπονται ταῦτα εἰς παράγωγα τοῦ ἀκριδινίου.



ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΕΞΑΜΕΛΟΥΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΔΥΟ ἢ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΩΝ ΕΤΕΡΟΑΤΟΜΩΝ.

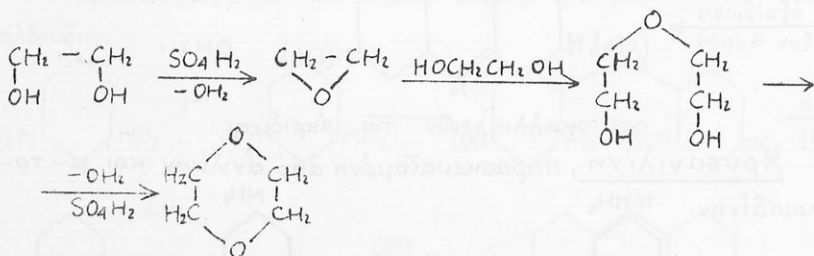
Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι δυνατόν νά φέρουν ὡς ἐτεροάτομα δύο ἄτομα ὀξυγόνου ὅτε καλοῦνται διοξάναι ἢ δύο ἄτομα θείου, ὅτε καλοῦνται διθειάναι ἢ δύο ἄτομα ἀζώτου ὅτε καλοῦνται διαζίναι.

Αἱ διοξάναι

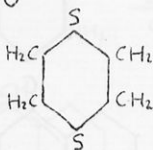


εἶναι ἀνυδριτικά παράγωγα ἀλειφατικών ἐνώσεων. Οὕτω π.χ. ἡ ἀπλουστερά διοξάνη (δισουλφενωδιοξειδίου) εἶ-

ναι ἀνυδριτικόν παράγωγον τῆς αἰθυλενο-γλυκόλης.

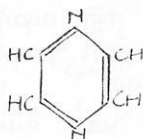
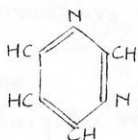
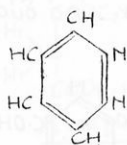


Αἱ διθειάναι



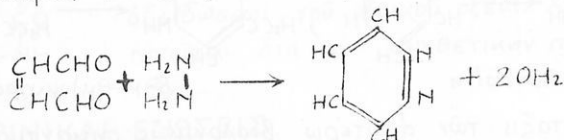
εἶναι ἄνευ ἰδιαίτερας σημασίας. Τόσον αἱ διοξάναι ὅσον καί αἱ διθειάναι εἶναι κεκορεσμένα ἐνώσεις.

Διαζίναι. Αὗται, ἀναλόγως τῆς θέσεως τῶν δύο ἀτόμων ἀζώτου διακρίνονται εἰς τρεῖς ὁμάδας τῶν ὁποίων αἱ ἀπλούστεραι ἐνώσεις εἶναι:



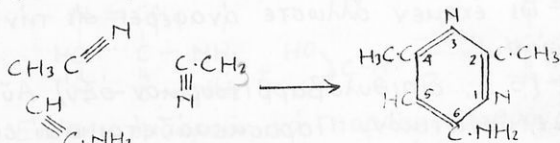
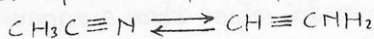
πυραζίνη (1,2 Διαζίνη) Πυριμιδίνη (1,3 Διαζίνη) Πυραζιδίνη (1,4 Διαζίνη)

Πυριδαζινικά ένωσησις. Αὗται εἶναι περιορισμένου ἐνδοσφύροντος. Ἡ ἀπλουστέρα πυριδαζίνη παρασκευάζεται συνθετικῶς κατὰ διαφόρους τρόπους ὅπως π.χ. ἀπὸ 1,4 δикаρβονυλικά παράγωγα ἀκόρεστα ἢ μὴ, καὶ ὕδραζίνην



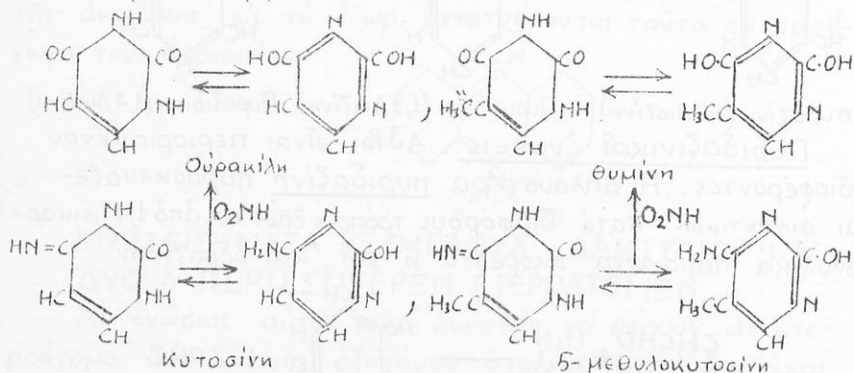
Ἡ πυριδαζίνη δι' ἀναγωγῆς μὲ Na καὶ ἀλκοόλην μετατρέπεται πρὸς τετραμεθυλενο-διαμίνη, διανοιγομένου τοῦ δακτυλίου. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν.

Πυριμιδινικά ένωσησις. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι μεγάλης φυσιολογικῆς σημασίας. Μὲ πυριμιδινικόν δακτύλιον εἶναι π.χ. διάφοροι φυτικά βάσεις ὅπως ἡ Πουρίνη, διάφορα παράγωγα τοῦ οὐρικού ὀξέος κ.λ.π. Ἡ ἀπλουστέρα πυριμιδινική ἐνωσησις ἡ πυριμιδίνη εἶναι σταθερά κρυσταλλική ἐνωσησις. Τὰ ὁμόλογα ταύτης καὶ ἀμινοπαράγωγα συγχρόνως, παρασκευάζονται διὰ πολυμερισμοῦ 3 μορίων ἀλειφατικῶν νιτριλίων, ἐκ τῶν ὁποίων τό ἐν μόνον δρᾷ ὡς ἀμινοπαράγωγον τοῦ ἀκετυλενίου



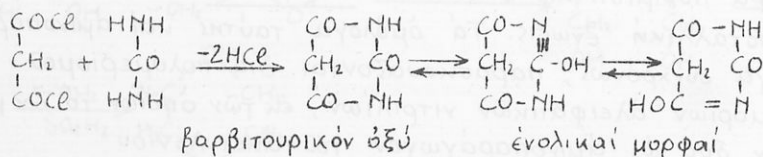
Ὁξυπαράγωγα καὶ ἀμινοξυπαράγωγα. Κατὰ τὴν ὕδρόλυσιν τῶν νουκλεινικῶν ὀξέων (βλ. περαιτέρω), λαμβάνονται δύο ὀξυπαράγωγα καὶ δύο ἀμινο-ὀξυ-πα-

ράγωγα των πυριμιδινικών ενώσεων ταῦτα δρουν ὑπὸ δύο ταυτομερεῖς μορφάς:



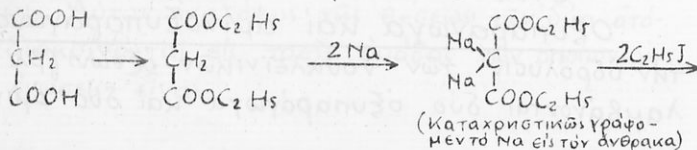
Ἡ σύνταξις τῶν ἀνωτέρω βιολογικῶς σημαντικῶν ἐνώσεων ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν συνθετικῶν τῶν παρασκευῶν.

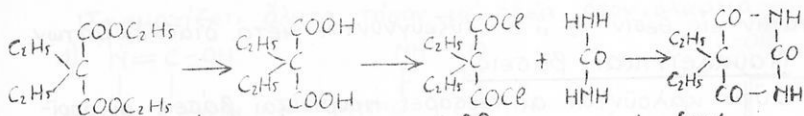
Ἐνταῦθα ἀνήκουν καὶ ἄλλα παράγωγα σημαντικῆς σπουδαιότητος τινὰ τῶν ὁποίων ἥδη ἔχομεν ἀναφέρει καὶ τὰ ὅποια ἀπλῶς θὰ ὑπενθυμίσωμεν ἐνταῦθα. Δι' ἐπίδράσεως διχλωριδίου τοῦ μιλονικοῦ ὀξέος ἐπὶ οὐρίας λαμβάνεται, ὡς γνωστὸν, τὸ Βαρβιτουρικὸν ὄξύ ἢ οὐρεΐδιον τοῦ μιλονικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον δρᾷ ὑπὸ διαφόρους ταυτομερεῖς μορφάς.



Παράγωγα τινὰ τοῦ βαρβιτουρικοῦ ὀξέος εἶναι θεραπευτικῆς σημασίας ὡς ἔχομεν ἄλλωστε ἀναφέρει εἰς τὴν ἀλειφατικὴν Χημείαν

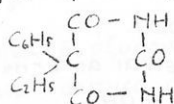
Βερονόλη. (5,5, διαιθυλοβαρβιτουρικὸν ὄξύ). Αὕτη χρησιμοποιεῖται ὡς ὑπνωτικόν. Παρασκευάζεται καὶ συνθετικῶς.



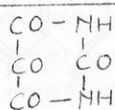


Λουμινάλη (5,5 φαιγυλαϊνίδη βαρβιτουρίο) όξύ

Χρησιμοποιείται ως πραιντικό



Αλλοξάνη. (τετραοξυπαράγωγο). Είναι το ούρεϊδιον

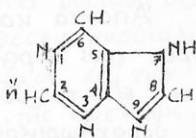
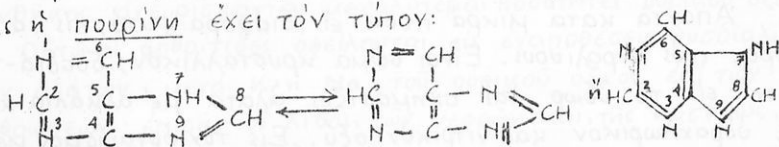


του μεσοξαλικού οξέος. Λαμβάνεται δι' οξειδώσεως του ούρικού οξέος. Χρησιμοποιείται διά τήν συνθετικήν παρασκευήν της βιταμίνης Β₂.

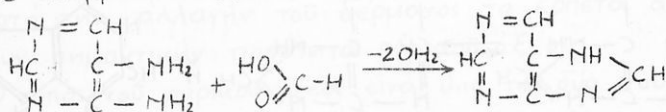
ΠΟΥΡΙΝΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ.

Αί πουρινικαί ενώσεις είναι συμπεπικνωμένα πυριμιδινικά παράγωγα. Φέρουν συμπεπικνωμένον πυριμιδινικόν δακτύλιον καί ιμιδαζολικόν μέ δύο κοινά άτομα άνθρακος.

Είναι ενώσεις απαντῶσαι εἰς τήν φύσιν καί ἔχουν μεγάλην φυσιολογικήν σημασίαν. Ἡ ἀπλουστερά πουρινική ἔνωση ἡ πουρίνη ἔχει τόν τύπον:



Αί πουρινικαί ενώσεις παρασκευάζονται καί συνθετικῶς ἐκ τῶν ο-διάμινοπυριμιδινικῶν ἐνώσεων διὰ ζέσεως μέ καρβονικά οξέα.



Ἐπίσης ἡμποροῦν γά παρασκευασθοῦν ἀπό τά μονοάμινο-πυριμιδινικά παράγωγα μέ ἰσοκυανικόν ὅξύ. (Βλέπε καί συνθετική παρασκευή ούρικού οξέος)

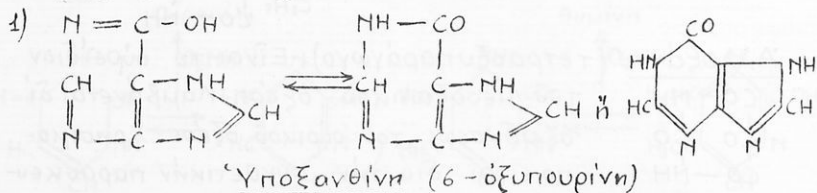
Αί πουρινικαί ενώσεις ὅταν δέν περιέχουν ὑποκα-

ταύτάτην εἰς θέσιν 7 ἢ 8 συζευγνύνται μετὰ διατωσμάτων.

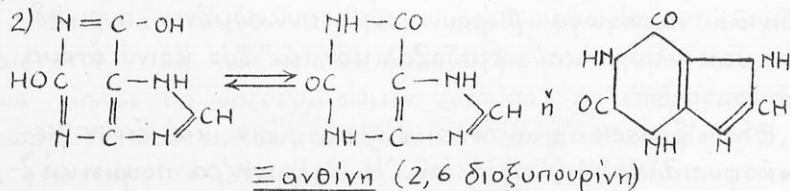
Που κλειίνονται βάσεις :

Οὕτω καλοῦνται αἱ τέσσαρες πουρινικαὶ βάσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται ἐκ τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων δι' ὑδρολύσεως (βλ. περαιτέρω).

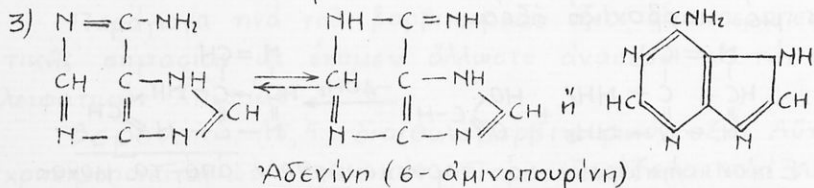
Αὗται εἶναι αἱ ἐξῆς :



Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν ἅπαντᾶ κατ' ἐλάχιστα ποσά
εἰς τὰ οὖρα, εἰς τὸ ἥπαρ, καὶ γενικῶς εἶναι λίαν διαδε-
δομένη εἰς τὸ ζωϊκόν καὶ φυτικόν βασίλειον.

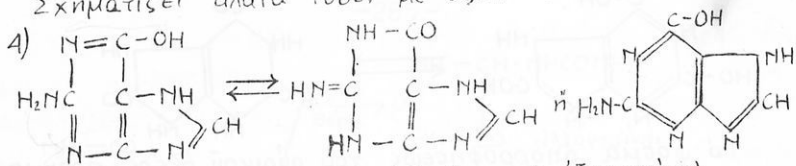


Ἀπαντᾷ κατὰ μικρὰ ποσὰ εἰς διάφορα φυτὰ, εἰς τὰ
οὔρα, τοὺς οὐρολίθους. Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν, δυσδιά-
λυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ σχηματίζει ἅλατα μέ ἀλκάλια καὶ
μέ ὑδροχλωρικόν καὶ νιτρικόν ὅξύ. Εἰς τὸν ὄργανισμόν με-
ταβάλλεται κυρίως εἰς οὐρικόν ὅξύ. Δι' ὅξειδωσέως της δι-
δαι ἀλλοξάνην καὶ οὐρίαν



Εἶναι ἄχρουν στερεόν. Εἶναι ἡ κυριώτερα γουγκλείνηκη
βάσις. Εἰς μικρά ποσά εὐρίσκεται εἰς πλείστα ζῶικά ὄρ-
γανα, εἰς διάφορα φυτά, τὰ οὖρα κ.λ.π.

Σχηματίζει ἅλατα τόσον μέ' ὀξέα ὅσον ἀλκάλια.



Γουανίνη (2-ἄμινο-6-ὀξυπουρίνη)

Ἀπαντᾷ καί αὕτῃ εἰς ζῳικά καί φυτικά ὄργανα. Δέν ἀνευρέθη εἰς τὰ οὖρα. Εἶναι στερεόν κρυσταλλικόν σῶμα. Σημαντικαί ποσότητες τῆς γουανίνης εὐρίσκονται εἰς τὰ λέπια καί τό δέρμα ἰχθύων καί ἐρπετῶν, αἱ λήμψουσες ἐπιφάνειες τῶν ὁποίων εἶναι κρυσταλλική γουανίνη.

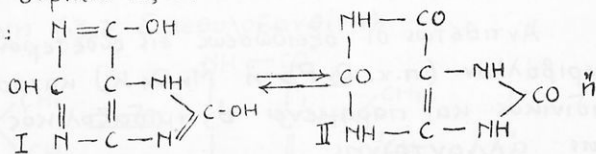
Εἶναι δυσδιάλυτος εἰς τό ὕδωρ, καί σχηματίζει ἅλατα μέ' ὀξέα καί ἀλκάλια.

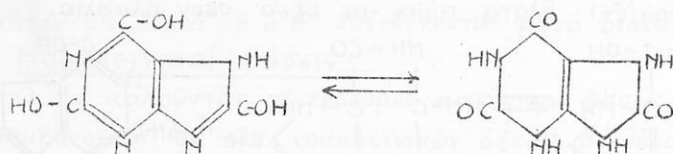
Οὐρικόν ὀξύ. (2, 6, 8 τριοξυ, πουρίνη).

Τό οὐρικόν ὀξύ ἀπαντᾷ κατὰ μικρά ποσά εἰς τόν ὀργανισμόν τοῦ ἀνθρώπου καί γενικῶς τῶν θυμαστικῶν. Εἰς τό αἷμα ἀπαντᾷ κατ' ἴχνη. Εἰς ἐλάχιστα ποσά ἀπαντᾷ εἰς τὰ οὖρα. Θεωρεῖται προϊόν τῆς ἐναλλαγῆς τῆς ὕλης. Καί ταῦτα περί φυσιολογικῶν ὀργανισμῶν. Ὑπό παθολογικάς συνθῆκας ἀνευρίσκονται μεγαλύτεραι ποσότητες οὐρικοῦ ὀξέος. Οὕτω αἱ ἀρθρίτιδες ὀφείλονται εἰς ἐναποθέσεις δυσδιαλύτων ἀλάτων μετά Κ ἢ Na τοῦ οὐρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν ἀρθρώσεων· ἐπίσης οἱ λίθοι τῶν νεφρῶν καί τῆς κύστεως ὀφείλονται εἰς οὐρικά ἅλατα.

Τό οὐρικόν ὀξύ, θεωρεῖται ὡς κύριον τελικόν προϊόν τοῦ μεταβολισμοῦ τῆς ὕλης τῶν ἐρπετῶν καί πτηνῶν. Οὕτω κατὰ τήν ἀλλαγὴν τοῦ δέρματος τὰ ἐρπετά ἀποβάλλουν σημαντικὴν ποσότητα οὐρικοῦ ὀξέος.

Ὁ τύπος τοῦ οὐρικοῦ ὀξέος εἶναι ὑπό τὰς δύο ταυτομερεῖς αὐτοῦ μορφάς:

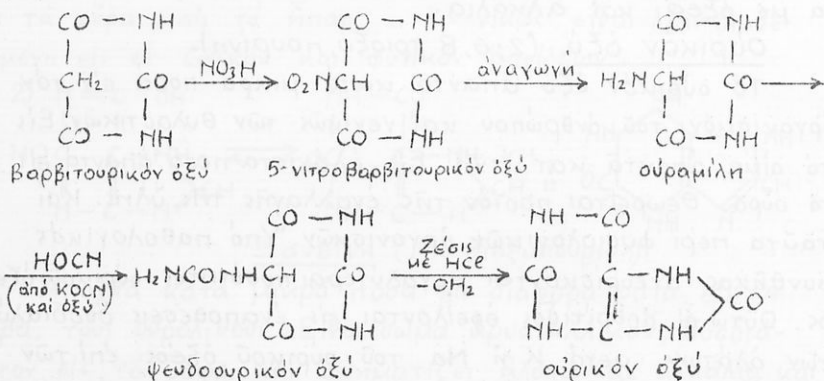




Τό φάσμα ἀπορροφῆσεως τοῦ οὐρικού ὀξέος, πράγματι συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς ἰσορροπίας τῶν δύο μορφῶν ἡ ὁποία ὁμῶς εἶναι μετατοπισμένη πρὸς τὴν μορφήν II.

Τό οὐρικόν ὀξύ παρασκευάζεται καὶ συνθετικῶς.

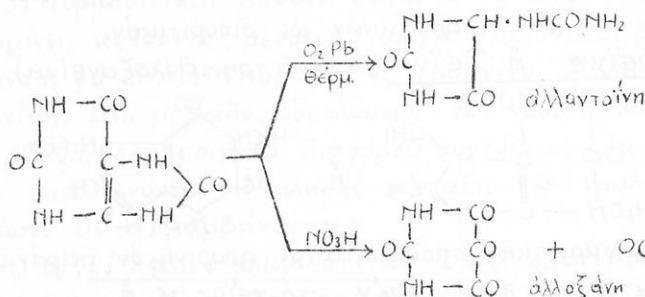
Τὰς πρῶτας ἐρεῦνας ἤρχισε ὁ Willstätter, ἐσυνέχισε ὁ Baeyer διὰ τὰ τελειῶσι ὁ Fischer. Κατὰ τὴν συνθετικὴν ταύτην παρασκευὴν ἀποδεικνύεται καὶ ἡ σύνταξις τοῦ οὐρικού ὀξέος.



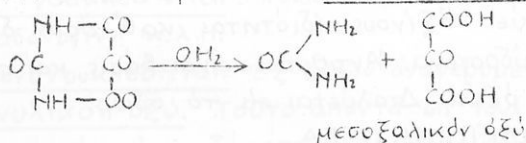
Ἡ σύνταξις τοῦ οὐρικού ὀξέος ἀποδεικνύεται καὶ ἐκ τῆς ὀξειδωτικῆς του ἀποικοδομήσεως. Οὕτω δι' ὀξειδῶσεως εἰς ὄξινον περιβάλλον (π.χ. HNO_3) καταστρέφεται ὁ ἱμιδαζολικός δακτύλιος καὶ παραμένει ὁ πυριδινικός.

Διὰ τῆς ὀξειδῶσεως αὐτῆς σχηματίζονται ὡς προϊόντα, ἀλλοξάνη καὶ οὐρία

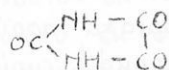
Ἀντιθέτως δι' ὀξειδῶσεως εἰς οὐδέτερον ἢ ἀλκαλικόν περιβάλλον (π.χ. D_2Pb ἢ MnO_4K) καταστρέφεται ὁ πυριδινικός καὶ παραμένει ὁ ἱμιδαζολικός, σχηματιζομένης ἀλλαντοίνης.



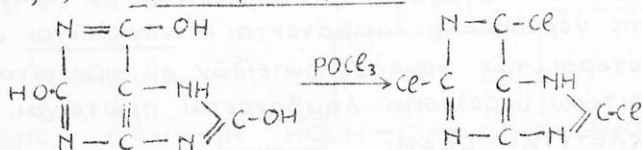
Ἡ αλλοξάνη (2,4,5,6 (1,3) πυριμιδινোটετράνη) δι' ὑδρολύσεως διασπᾶται εἰς οὐρίαν καὶ μεσοξαλικόν ὀξύ.



Ἀντιθέτως δι' ἰσχυρᾶς ὀξειδώσεως τῆς αλλοξάνης λαμβάνεται παραβανικόν ὀξύ



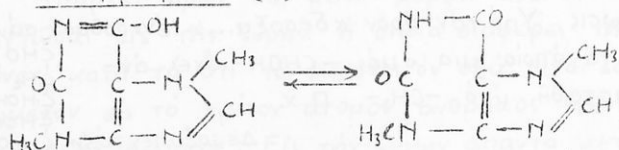
Δι' ἐπιδράσεως POCl_3 ἐπὶ οὐρικοῦ ὀξέος λαμβάνεται ἡ 2,6,8 τριχλωροπουρίνη:



2,6,8 τριχλωροπουρίνη.

Ἡ τριχλωροπουρίνη ἀντικαθιστᾷ εὐκόλως τὰ χλώρια τῆς ἀπὸ OH, H, NH₂, OR κ.τ.λ., δι' αὐτὸ καὶ χρησιμεύει διὰ τὴν σύνθεσιν διαφόρων πουρινικῶν σωμάτων.

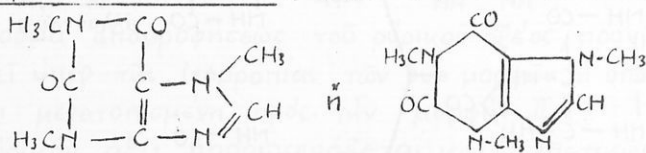
Θεοβρωμίνη (3,7 διμεθυλοξανθίνη)



Ἀπαντᾷ εἰς τὰ σπέρματα τοῦ κακάο. Παρασκευά-
 Ψηφιοποιήθηκε ἀπὸ τὸ Ἰνστιτούτο Ἑκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς

ζεται καί συνθετικῶς. Εἶναι εὐδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπευτικὴν ὡς διουρητικόν.

Καφεΐνη ἢ Τεΐνη. (1,3,7 τριμεθυλοξανθίνη).



Εἶναι σημαντικῆς σπουδαιότητος πουρινικόν παράγωγον. Ἀπαντᾷ εἰς τὸν καφέν, τὸ τεΐον κ. ἄ.

Χρησιμοποιεῖται ὡς εὐφραντικόν, ὡς ἐπίσης καί θεραπευτικόν μέσον. Διεγείρει τὸ νευρικόν σύστημα. Δέν δεικνύει ὀξίγους ιδιότητες καθ' ὅσον δέν περιέχει εὐκίνητα ὕδρογόνα. Ἀντιθέτως εἶναι βάσις καί σχηματίζει ἅλατα μέ' ὀξέα. Διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ.

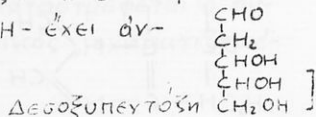
ΝΟΥΚΛΕΪΝΙΚΑ ΟΞΕΑ.

Τὰ νουκλεϊνικά ὀξέα (ἢ πολυνουκλεοτίται ὅταν εἶναι πολυμοριακά προϊόντα καί μονονουκλεοτίται ὅταν εἶναι μονομοριακά), εὐρίσκονται ἠνωμένα μέ' πρωτεΐνας, ἀποτελοῦντα τὰς νουκλεοπρωτεΐδας, σημαντικόν συστατικόν τοῦ πυρῆνος τῶν κυττάρων. Ἐκ τῶν νουκλεοπρωτεϊδῶν διὰ μερικῆς ὑδρολύσεως λαμβάνονται αἱ νουκλεΐναι ἐνώσεις πτωχότεραι τῶν νουκλεοπρωτεϊδῶν εἰς πρωτεΐνας. Διὰ περαιτέρω ὑδρολύσεως λαμβάνονται πρωτεΐναι.

Νουκλεΐνικά ὀξέα.

Δι' ὁλοκληρωτικῆς ὑδρολύσεως τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων λαμβάνονται: Φωσφορικόν ὀξύ, σάκχαρον, πυριμιδινικά καί πουρινικά βάσεις. Τὸ σάκχαρον τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων εἶναι συνήθως d-ριβόζη (διὰ τὰ φυτὰ ἢ d-2 δεσοξυριβόζη διὰ τὰ ζῶα).

[Σημείωσις. Ὑπὸ τὸν ὄρον «δεσοξυ...» ἐννοοῦμεν σάκχα-
ρα εἰς τὰ ὅποια μια ὁμάς -CHOH- ἔχει ἀν-
τικατασταθῇ ὑπὸ -CH₂- Π.χ.



Δεσοξυπευτόζη

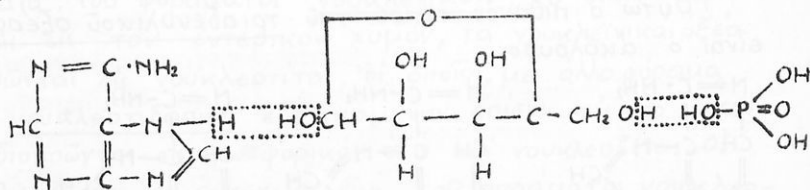
Πυριμιδινικάί βάσεις δύνανται νά εἶναι : ἡ οὐρακίλη, θυμίνη, κυτοσίνη, μεθυλοκυτοσίνη. Πουρινικάί βάσεις δύνανται νά εἶναι : Ὑποξανθίνη, γουανίνη, ξανθίνη καί ἀδενίνη. Διά μερικῆς ὑδρολύσεως τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων λαμβάνονται προϊόντα διαφόρου συντάξεως, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποδεικνύεται ἡ πλήρης σύνταξις τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων. Οὕτω λαμβάνονται :

α) Οἱ μονονουκλεοτίται. Οὗτοι εἶναι μονομοριακά νουκλεϊνικά ὀξέα. Τοιοῦτοι μονονουκλεοτίται εἶναι τό ἱνοζινικόν ὀξύ, τό ἀδενυλικόν ὀξύ, τό οὐριδυλικόν ὀξύ κ.λ.π.

β) Οἱ γουκλεοζίται. Τοιοῦτοι γουκλεοζίται εἶναι ἡ ἱνοζίνη, ἀδενοζίνη κ.λ.π.

α) Μονονουκλεοτίται. Ἐξ αὐτῶν ἀναφέρομεν τὰ :

Ἀδενυλικόν ὀξύ. Τοῦτο ἀπαντᾷ εἰς τοὺς μῦς καί ἔχει σχέσιν μέ τήν ἀποικοδόμησιν τῶν ὕδατανθράκων εἰς τοὺς ζωϊκοὺς ὀργανισμούς. Προβαθμῖς τούτου εἰς τόν ὀργανισμόν εἶναι τό ἀδενυλο- πυροφωσφορικόν ὀξύ, ἐκ τοῦ ὁποίου προέρχεται δι' ἀποσπάσεως δύο μορίων φωσφορικοῦ ὀξέος. Ὑπὸ εἰδικῶν φυραμάτων χάνει τήν ἀμινομάδα του καί μεταπίπτει εἰς τό ἀντίστοιχον ὀξύ παράγωγον τό ἱνοζινικόν ὀξύ

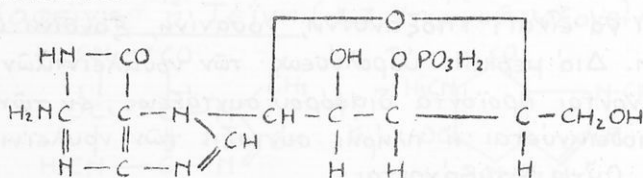


ἀδενυλικόν ὀξύ μῶν

Τό ἱνοζινικόν ὀξύ ἔχει τόν αὐτόν τύπον, μέ τήν διαφοράν ὅτι εἰς τήν θέσιν τῆς ὁμάδος NH₂ ἔχει -OH

Ὑπάρχει ὅμως καί ἄλλη μορφή ἀδενυλικοῦ ὀξέος ἀπαντῶσα εἰς τήν ζύμιν ἡ ὁποία διαφέρει τῆς ἀνωτέρω μόνον κατά τό ὅτι τό φωσφορικόν ὀξύ εἶναι ἐστεροειῶς ἠνωμένον εἰς τό τρίτον ἄτομον ἄνθρακος τοῦ σακχάρου καί ὄχι εἰς τό πέμπτον. Εἰς τήν ζύμιν ἀπαντᾷ μετά τοῦ γουα-

γυλικού όξέος.

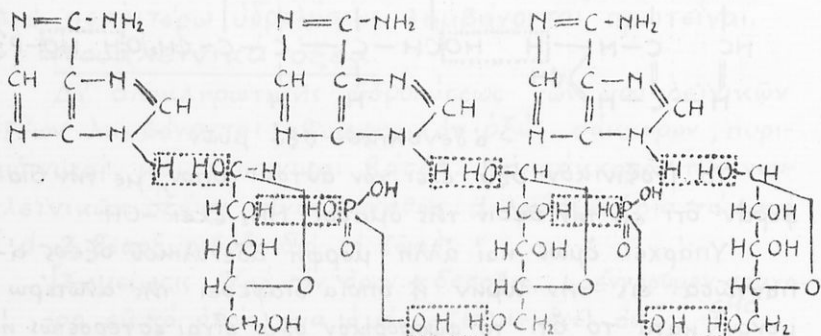


γουανιλικόν όξύ

Τό σάκχαρον είναι γλυκοζιτικώς ήνωμένον μέ τας πυριμιδινικάς ή πυρινικάς βάσεις ως τοῦτο ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τά νουκλεϊνικά όξέα δέν ἔχουν ἀναγωγικάς ιδιότητες ἤτοι ἐλευθέραν ἀλδεϋδομάδαν.

Ἐκ τῶν μονονουκλεοτιτῶν σχηματίζονται οἱ πολυνουκλεοτίται δι' ἐστεροειδοῦς δεσμοῦ μεταξύ τοῦ φωσφορικοῦ όξέος τοῦ ενός μορίου καί ενός ἀλκοολικοῦ ὕδροξύλιου τοῦ σακχάρου ενός ἐτέρου μορίου κ.λ.π. Οὕτω π.χ. τό τριαδενυλικόν όξύ ἀποτελεῖται ἐκ τριῶν μορίων ἀδενυλικού όξέος (τῆς ζύρης). Ἐκαστον μόριον συνδέεται, διά τοῦ φωσφορικοῦ τοῦ όξέος μέ τό ὕδροξύλιον τοῦ πέμπτου ἀνθράκος τοῦ σακχάρου.

Οὕτω ὁ πιθανός τύπος τοῦ τριαδενυλικού όξέος θά εἶναι ὁ ἀκόλουθος.



Τό τριαδενυλικόν όξύ παίζει ρόλον συμφύραματος. Ἀπό τοῦς ζωϊκοῦς πολυνουκλεοτίταις οἱ περισσότερον ἔξετασθέντες εἶναι τά θύμονονουκλεϊνικά όξέα

ἀπαντοῦν εἰς τὸν θυρεοειδῆ ἀδένα, εἰς τὸ πάγκρεας, σπλῆνα κ.ἄ. Εἶναι τετρανουκλεοτῖται δίδοντες δι' ὑδρολύσεως φωσφορικόν ὀξύ, 2-δεσοξυπεντόζην, γουανίνην, ἀδενίνην κυτοσίνην καὶ θυμίνην.

β). Νουκλεοζῖται.

Οὗτοι ὡς ἐλέχθη λαμβάνονται ἀπὸ τὰ νουκλεϊνικά ὀξέα διὰ φυραματικῆς, μερικῆς ὑδρολύσεως, ὅτε ἀποσπᾶται τὸ φωσφορικόν ὀξύ. Οὕτω ἐκ τοῦ ἀδενυλικοῦ ὀξέος λαμβάνεται ἡ ἀδενοζίνη, ἐκ τοῦ γουανυλικοῦ λαμβάνεται ἡ γουανοζίνη, ἐκ τοῦ ἰνοζιγικοῦ ὀξέος, ἡ ἰνοζίνη κ.λ.π.

Τὰ νουκλεϊνικά ὀξέα εἶναι μεγίστης φυσιολογικῆς σημασίας. Εἶναι ἀπαραίτητα συστατικά τῶν ζωϊκῶν καὶ φυτικῶν κυττάρων.

Ἡ φυσιολογικὴ σημασία αὐτῶν νύξῃσιν ὅσα διεπιστῶσιν ὅτι πολλὰ νουκλεϊνικά ὀξέα, ἢ ἐν γένει ἐνώσεις συγγενεῖς πρὸς αὐτά, παίζουν τὸν ρόλον συμφυραμάτων.

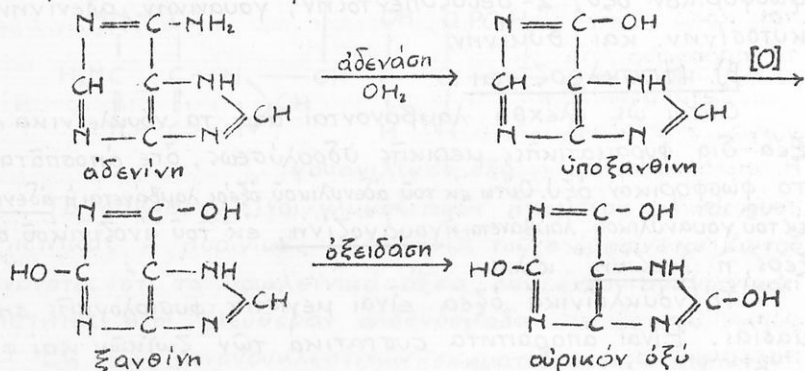
Ἡ φυραματικὴ διάσπασις τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων εἶναι βαθμιαία καὶ ἀκολουθεῖ τὰ ἑξῆς στάδια:

Διὰ τοῦ φυράματος νουκλεϊνάση, τὸ ὁποῖον εὗρσκεται εἰς τὸν ἐντερικόν χυμόν, τὰ νουκλεϊνικά ὀξέα διασπῶνται εἰς νουκλεοτῖτας, οἱ ὁποῖοι, μὲ ἄλλο φύραμα τὴν νουκλεοτιδάσην εὗρισκομένην ἐπίσης εἰς τὰ ἔντερα, διασπῶνται εἰς φωσφορικόν ὀξύ καὶ νουκλεοζῖτας. Οἱ νουκλεοζῖται ἐν συνεχείᾳ διὰ τοῦ φυράματος νουκλεοζιδάση, τὸ ὁποῖον εὗρσκεται μόνον εἰς τὰ ὄργανα, διασπῶνται πρὸς τὴν βάσιν καὶ τὰ σάκχαρα.

Ἡ περαιτέρω φυραματικὴ διάσπασις τῶν βάσεων γίνεται ἀπὸ ὀρισμένον φύραμα διὰ καθὲς βάσιν.

Οὕτω π.κ. τὰ φυράματα ἀδενάση καὶ γουανάση λίαν διαδεδομένα εἰς τὸ φυτικόν καὶ ζωϊκόν βασίλειον, μετατρέπουν, τὸ μὲν πρῶτον τὴν ἀδενίνην εἰς ὑπόξαν*

θίνην, ἡ ὁποία δι' ὀξειδῶσεως μετατρέπεται εἰς ξανθίνην καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ τοῦ φυράματος ὀξειδάση μετατρέπεται εἰς οὐρικόν ὀξύ.

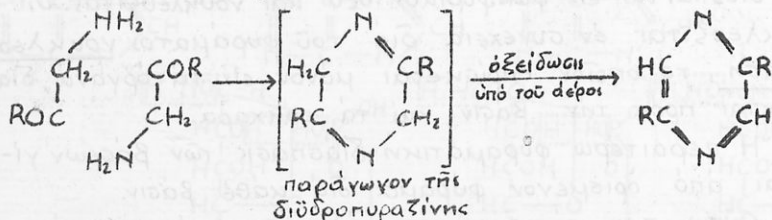


Τὸ δὲ δεύτερον (γουανάση) μετατρέπει τὴν γουανίνην εἰς ξανθίνην ἡ ὁποία καὶ πάλιν ὡς ἀνωτέρω ὀξειδοῦται πρὸς οὐρικόν ὀξύ.

Τὰ γουκυλεϊνικά ὀξέα εἶναι σώματα ἄμορφα, ἄχρoα, ὀξίνης ἀντιδράσεως. Μὲ ἄλατα βαρέων μετάλλων σχηματίζουν δυσδιάλυτα ἄλατα. Εἶναι δεξιόστροφα πλὴν τοῦ ἰνοζινικοῦ καὶ τοῦ γουανυλικοῦ ὀξέος.

ΠΥΡΑΖΙΝΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ.

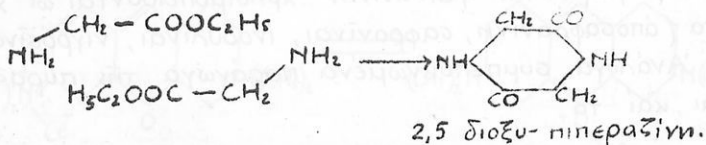
Αἱ πυραζινικαὶ ἐνώσεις παρασκευάζονται συνθετικῶς ἐκ τῶν α-ἀμινοκετονῶν αἱ ὁποῖαι ἔνεκα τῆς ἀσταθείας τῶν τείνουν νὰ συμπυκνωθοῦν:



Ἡ ἀπλουτέρα πυραζινικὴ ἐνωσις, ἡ πυραζίνη, εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, ἀρωματικῆς ὁσμῆς. Δι' ὑδρογονώσεως παρέχει πιπεραζίνη, ἡ ὁποία εἶναι τὸ ἐξαϋδρογονωμέ-

νον παράγωγόν της. Ἡ πιπεραζίνη σχηματίζει μετά τοῦ οὐρικού ὀξέος εὐδιάλυτα ἅλατα καί δι' αὐτό χρησιμοποιεῖται κατὰ τοῦ ἀθροτισμοῦ. Ἀναλόγως ὑδρογονοῦνται καί τὰ παράγωγα τῆς πυραζίνης.

Σημασίας εἶναι τὰ διοξυ-παράγωγα ἢ δικετοπαράγωγα τῆς πιπεραζίνης καί δι' ἐξ αὐτῶν τὰ 2,5 διοξυ... Ἡ σημασία των ἐγκείται εἰς τό ὅτι ἀνευρέθησαν εἰς τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως τῶν πρωτεϊνῶν. Δέν εἶναι ὁμως ἐξακριβωμένον ἐάν ὑπῆρχον ὡς τοιαῦτα εἰς τό μόριον τῶν πρωτεϊνῶν, ἢ ἐσχηματίσθησαν μετά τήν ὑδρόλυσιν ἐκ διαφόρων ἀμινοξέων. Πάντως συνθετικῶς εἶναι δυνατόν νά παρασκευασθοῦν ἐκ τῶν ἀμινοξέων ἢ καλλίτερον τῶν ἐστέρων αὐτῶν.

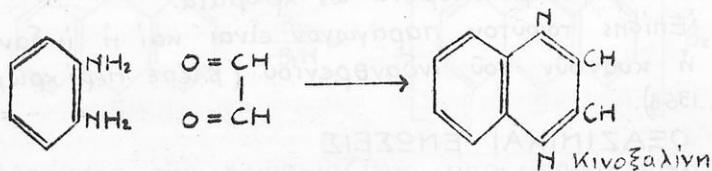


Αἱ 2,5 διοξυπιπεραζίναι ἢ 2,5 δικέτοπιπεραζίναι, δροῦν ὑπὸ δύο ταυτομέρεῖς μορφάς.

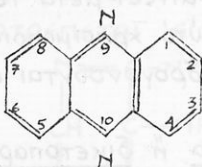


Συμπεπυκνωμένα παράγωγα τῶν πυραζινικών ἐνώσεων.

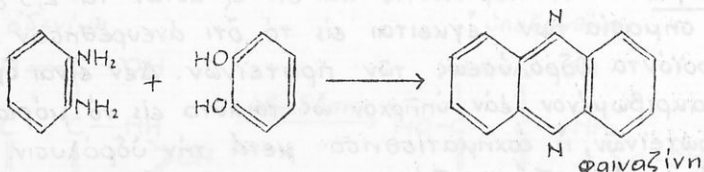
Τοιοῦτον συμπεπυκνωμένον παράγωγον εἶναι π.χ. ἡ κινοξαλίνη (βενζοπυραζίνη). Αὕτη λαμβάνεται ἐκ τοῦ ο-διαμινο-βενζολίου δι' ἐπίδράσεως γλυοξάλης



Φαιναζινικά ένωσησις.

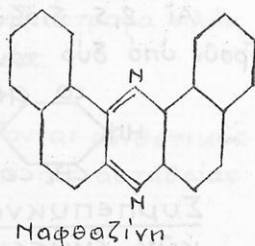
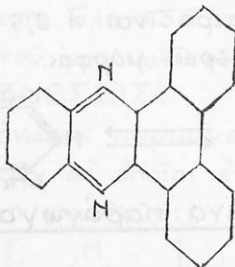
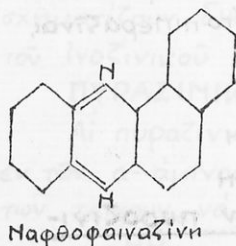


Ἡ ἀπλή φαιναζίνη παρασκευάζεται ἀπὸ ο-διαμίνας (τῆς σειρᾶς τοῦ βενζολίου). καὶ πυροκατεχίνῃ.



Τὰ φαιναζινικά σώματα σχηματίζουν ἅλατα τοῦ φαιναζωνίου (τοῦ τεταρτοταχοῦς ἀζώτου). Τοιαῦτα ἅλατα ἀμινοπαράγωγα τῆς φαιναζίνης χρησιμοποιοῦνται ὡς χρώματα (ἀποσαφρανίνη, σαφρανίνη, ἰνδουλίνη, νιγροσίνη κ.ἄ).

Ἀνάλογα συμπεπυκνωμένα παράγωγα τῆς πυραζίνης εἶναι καὶ τὰ



φαινανθοφαιναζίνη,

Καὶ αὐτὰ ἐπίσης σχηματίζουν ἀνάλογα ἅλατα μέτῃ φαιναζίνην, χρησιμοποιούμενα ὡς χρώματᾶ.

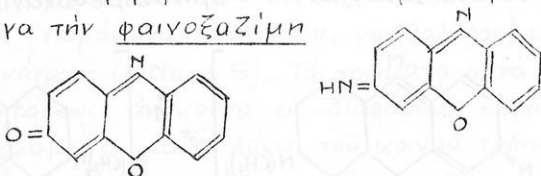
Ἐπίσης τοιοῦτον παράγωγον εἶναι καὶ ἡ ἰνδανθρόνη ἢ κυανοῦν τοῦ ἰνδανθρενίου (βλέπε περί χρωμάτων σελ. 136B).

ΟΞΑΖΙΝΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

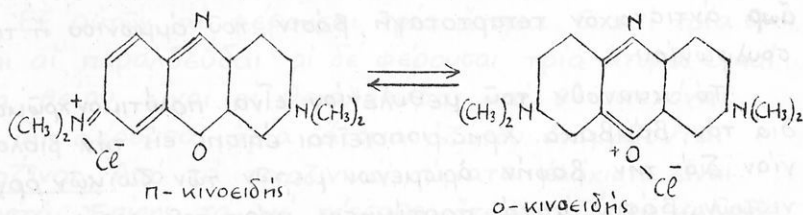
Καλοῦνται οὕτω αἱ περιέχουσαι **δύο** ἑτεροάτομα ἐξ

ῶν τὸ ἓν ἄζωτον καὶ τὸ ἕτερον ὀξυγόνον. Ἐκ τῶν ὀξα-
ζινικῶν ἐνώσεων εἶναι γνωστὰ μόνον τὰ συμπεπυκνωμένα
πυράγωγα αὐτῶν. Ἀναφέρονται τὰ ἀπλούστερα συμπεπυκνω-
μένα παράγωγα τὴν φαινοξαζίνη καὶ

φαινοξαζόνη



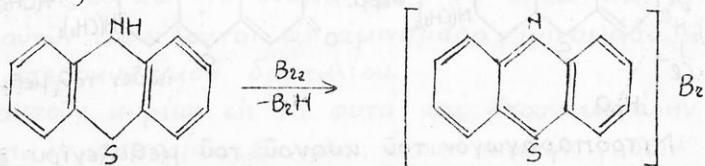
Τὰ παράγωγα αὐτὰ ἀποτελοῦν τὶς μητρικὲς ἐνώσεις
παραγῶγων, τὰ ὁποῖα, (ὑπὸ μορφὴν ἀλάτων), εἶναι γνω-
στὰ ὡς χρώματα τῆς ὀξαζίνης (π.χ. γαλλοκυανῖναι). Τὰ
ἅλατα αὐτὰ εἶναι δυνατόν νὰ εἶναι π- ἢ ο-κινουειδούς
συντάξεως (μέ τετραθενές ὀξυγόνον). Π. χ.



ΘΕΙΑΖΙΝΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ.

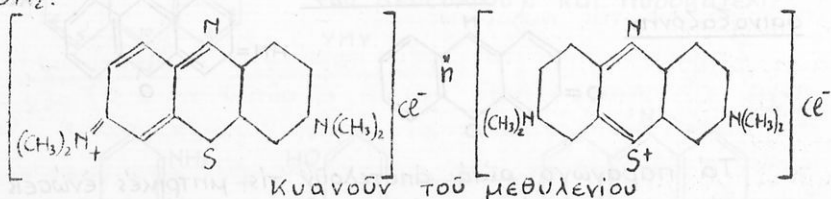
Καλοῦνται οὕτω αἱ περιέχουσαι δύο ἑτεροάτομα ἐξ
ῶν τὸ ἓν θεῖον καὶ τὸ ἕτερον ἄζωτον. Ἀ ἀπλούστεραι
θειαζινικαὶ ἐνώσεις εἶναι ἄγνωστοι.

Ἐκ τῶν συμπεπυκνωμένων παραγῶγων ἀναφέρονται
τὴν θειο-διφαινυλαμίνη (φαινθειαζίνη). Δι' ἐπιδράσεως
 B_{22} ἐπὶ ταύτης λαμβάνεται ἅλας θειαζινικῆς βόσεως (φαι-
ναζεωινίου).



Παράγωγα τῆς φαινθειαζίνης ὑπὸ μορφὴν ἀλάτων

τοῦ φαίναζθειωνίου χρησιμοποιούνται ὡς χρώματα, γνωστά ὑπὸ τὸ ὄνομα χρώματα τῆς θειαζίνης. Τό σπουδαιότερον ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου, λαμβανόμενον δι' ὀξειδῶσεως Ρ-ἀμινοδιμεθυλανιλίνης παρουσία SH_2 .

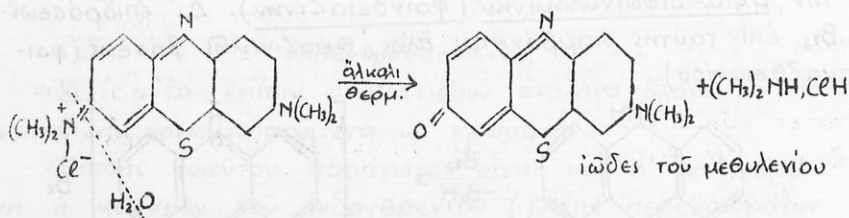


Χλωρίδιον τοῦ 3,6 τετραμεθυλοδιαμινοφαίναζθειωνίου H^+ Χλωρίδιον τοῦ 3-6 τετραμεθυλοδιαμινοφαίναζθειωνίου.

Τό ὕδαρές διάλυμα τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου δέν ἀποχρωματίζεται μέ HONa ἀλλὰ δίδει εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕψωρ ἀντιστοιχόν τεταρτοταγῇ βάσιν τοῦ ἀμμωνίου ἢ τοῦ σουλφωνίου.

Τό κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου εἶναι πολύτιμον χρώμα διὰ τὸν βάμβακα. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν βιολογίαν διὰ τὴν βαφὴν ὀρισμένων μερῶν τῶν ζωϊκῶν ὀργανισμῶν, βάφον κατὰ προτίμησιν μέρη τοῦ περιφερειακοῦ νευρικοῦ συστήματος (μικροσκοπικά παρασκευάσματα). Χρησιμοποιεῖται καί εἰς τὴν θεραπευτικὴν κατὰ τῶν ἐλαιογενῶν πυρετῶν.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου μέ ἀλκάλια λαμβάνεται τὸ ἰώδες τοῦ μεθυλενίου.



Νιτροπαράγωγον τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου εἶναι τὸ πράσινον τοῦ μεθυλενίου.

Ἐκτός ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω θειοῦλα χρώματα, καθὼς καὶ ἄλλα χρώματα περιέχοντα θεῖον, κυρίως θειοχρώματα ὀνομάζονται τὰ λαμβανόμενα διὰ συντήξεως διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων (παράγωγα βενζολίου, ναφθαλίνης) μέ S ἢ πολυθειοῦχον νάτριον ($SNa_2 + S$). Τὰ χρώματα αὐτὰ εἶναι ἀκαθορίστου συντάξεως, ἀνήκοντα εἰς διαφόρους χημικὰς τάξεις, κατατασσόμενα μαζὺ λόγῳ τοῦ κοινοῦ τρόπου παρασκευῆς καὶ βαφῆς των. Εἶναι μεγίστης βιομηχανικῆς σημασίας διὰ τὴν βαφὴν τῶν φυτικῶν ἰνῶν. Τὰ περισσότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι κυανὰ, μαῦρα (μέλαν θείου) κίτρινα (πριμουλίνη) καὶ καστανά.

ΕΞΑΜΕΛΗ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΑ ΑΠΟ ΔΥΟ ΕΤΕΡΟΑΤΟΜΑ.

Ἐξ αὐτῶν αἱ φέρουσαι τρία ἄτομα C καὶ τρία O εἶναι αἱ παραλδεῦδαι· αἱ δὲ φέρουσαι τρία ἄτομα C καὶ τρία θείου εἶναι αἱ θειολδεῦδαι καὶ θειοκετόναι.

Αἱ φέρουσαι τρία ἄτομα ἀζώτου ὀνομάζονται τριαζίναι. Ἀπὸ τὰ τριαζινικά σώματα ἐλάχιστα εἶναι γνωστά. Ἐπίσης τὰ μέ τέσσαρα ἄτομα ἀζώτου καλοῦνται τετραζίναι.

Ὅλα αὐτὰ τὰ παράγωγα εἶναι ἄνευ ἰδιαιτέρας σημασίας.

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ

ὑπὸ τὸν ὄρον ἀλκαλοειδῆ ἐννοοῦμεν σήμερον γενικῶς ἀζωτούχους ὀργανικὰς ἐνώσεις μέ ἀλκαλικὰς ἰδιότητες (ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομά των). Αἱ ἀλκαλικά ἰδιότητες αὐτῶν ὀφείλονται εἰς ἀμινομάδα, ἱμινομάδα ἢ ἄζωτον ἐτεροκυκλικοῦ δακτυλίου.

Ἀπαντοῦν κυρίως εἰς τὰ φυτὰ καὶ ἔχουν μεγάλην φυσιολογικὴν σημασίαν. Συνήθως ἔχουν πικρὰν γεῦσιν καὶ πολλὰ ἀπὸ αὐτὰ εἶναι διληιτήρια. Εἰς τὰ φυτὰ ἀπαντοῦν ὑπὸ μορφήν αλάτων μέ διάφορα ὀργανικά

όξέα (όξαλικόν, μηλικόν, κιτρικόν, ήλεκτρικόν, δεψικά όξέα κ.λ.π.). Τά έλεύθερα άλκαλοειδή είναι συνήθως στερεά, έλάχιστα δέ υγρά (π.χ. κωνιίνη και νικοτίνη).

Η διαλυτότις των είς τό ύδωρ είναι γενικώς μικρά, καθώς όμως διαλύονται είς τά όξέα ήμπορούν νά έξαχθοούν από τά φυτά διά έκχυλίσεως αὐτῶν μέ άραιά όξέα και έν συνεχεία κατεργασίας τοῦ έκχυλίσματος μέ άλκάλια, ότε έλευθεροῦνται τά άλκαλοειδή εκ τῶν όξέων των, και ποραλαμβάνονται μέ αίθερα ή χλωροφόρμιον.

Τά άλκαλοειδή σχηματίζονται είς τά φυτά, κυρίως είς τούς αύξανομένους ίστους, εκ τῶν προϊόντων διασπάσεως τῶν πρωτεϊκῶν και μετά μεταφέρονται και έξαποθηκεύονται είς διάφορα φυτικά μέρη, κυρίως δέ είς τά φύλλα, τούς καρπούς και τά σπέρματα καθώς και είς τās ρίζας και φλοιούς.

Τά περισσότερα είναι όπτικῶς ένεργά και μάλιστα άριστερόστροφα.

Τά άλκαλοειδή κατακρημνίζονται από τά ύδατικά διαλύματα των ή τά διαλύματα των είς άραιά όξέα μέ διάφορα άντιδραστήρια τά όποία διά τόν λόγον αὐτόν όνομάζονται «άντιδραστήρια άλκαλοειδῶν».

Τά σπουδαιότερα εκ αὐτῶν είναι τό φωσφορομο-
λυβδαινικόν όξι (άντιδραστήριον *Sonnenschein*), ταννίνη, πικρικόν όξύ, καλιοϋδραργυροϊωδίδιον (άντιδραστήριον *Mayer*), φωσ-
φοροβολφραμικόν όξύ (άντιδραστήριον *Scheibler*) κ.α.

Τά άντιδραστήρια αὐτά δέν ήμπορούν νά χρησιμοποιηθοούν, όταν μέ τά άλκαλοειδή συνυπάρχουν και άλλαι ένώσεις (π.χ. πρωτεΐναι) αί όποίαι κατακρημνίζονται επίσης από αὐτά.

Επίσης ή άνίχνευσις τῶν άλκαλοειδῶν γίνεται διά διαφόρων χρωστικῶν άντιδράσεων τās όποίας δίδουν αὐτά

μέ διάφορα αντιδραστήρια, π.χ. θειϊκόν μέ ὀλίγον νιτρι-
κόν ὀξύ (ἀντιδραστήριον Ez d m a n n), μολυβδαινοθειϊ-
κόν ὀξύ (ἀντιδραστήριον Fz ö h d e), χρωμικόν ὀξύ,
φορμαλδεϋδν κ. ἄ.

Ἡ σύνταξις τῶν περισσοτέρων ἀλκαλοειδῶν εἶναι
πολύπλοκος, καί πολλῶν ἐξ αὐτῶν ἀκόμη ἀκαθόρι-
στος. Γενικῶς τὰ περισσότερα εἶναι τριτοταγεῖς βά-
σεις, ἐνῶ ὀλιγώτερα εἶναι δευτεροταγεῖς, πρωτοταγεῖς
καί τεταρτοταγεῖς. Ἐλάχιστα ἀπό τὰ ἀλκαλοειδῆ γνω-
στῆς συντάξεως ἀνήκουν εἰς τὰς ἀλειφατικές ἐνώ-
σεις. Ἐλάχιστα ἐπίσης ἀνήκουν εἰς τὰς ἰσοκυκλικὰς ἐ-
νώσεις, ἐνῶ τὰ περισσότερα καί σπουδαιότερα ἀνή-
κουν εἰς τὰς ἑτεροκυκλικὰς.

Τὰ ἀλκαλοειδῆ κατατάσσονται εἰς ὁμάδας ἀναλό-
γως τῆς φυσικῆς των προελεύσεως ἢ τῆς χημικῆς των
συντάξεως.

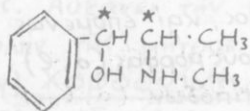
Ἡ χημική κατάταξις τῶν σπουδαιότερων ἀλκαλο-
ειδῶν ἔχει ὡς ἑξῆς:

1) ΑΚΥΚΛΑ.

Ὅπως ἀναφέραμεν καί ἀνωτέρω τὰ ἀλκαλοειδῆ
αὐτά εἶναι ἔλάχιστα, μεταξύ τῶν ὁποίων τὰ ἐξῆς
γνωστά ἤδη: μεθυλαμίνη, τριμεθυλαμίνη, πουτρε-
σκίνη, (σχηματιζομένη ἐκ τῆς ἀργινίνης), τετραμέθυλο-
πουτρεσκίνη, χολίνη καί βεταίνη.

2) ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΟΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗΣ.

α) Ἐφεδρίνη: (1-φαίνυλο-2 μεθυλάμινο-προ-
πανόλη 1)



Εἶναι τό κύριον ἀλκαλοειδές
τῶν φυτῶν ἐφέδρα, ἀπ' ὅπου
καί ἀπομονώθη. Ἀπαντᾷ ὡς

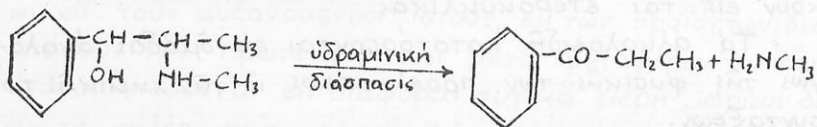
ε-μορφή μαζύ μέ ἄλλα συγγενῇ πρὸς αὐτὴν ἀλκαλο-
ειδῆ. Ἐχει φυσιολογικὴν ἐνέργειαν παρομοίαν μέ τὴν
ἀδρεναλίνη. Οὕτω στενεύει τὰ ἀγγεῖα καί ἀναβι-

βάζει τὴν πίεσιν τοῦ αἵματος καὶ διὰ τὸν λόγον αὐτὸν χρησιμοποιεῖται ὡς καρδιοτονωτικόν.

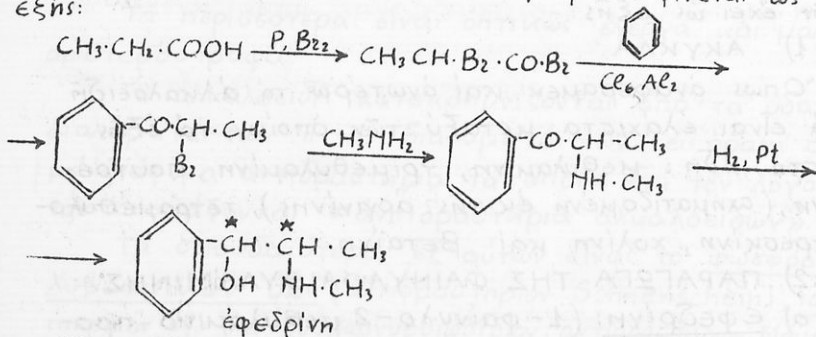
Ἡ σύνταξις τῆς ἀποδεικνύεται ἀφ' ἐνός μὲν δι' ἀποικοδομήσεώς τῆς, ἀφ' ἐτέρου δέ ἐκ τῆς συνθετικῆς παρασκευῆς τῆς.

Οὕτω π.χ. μέ νιτρῶδες ὅξυ ἀποδεικνύεται ὅτι περιέχει δευτεροταγῇ ἀμινικὴν ὁμάδα (βλ. περί ἀλειφατικῶν ἀμινῶν σελ. 142Α).

Διὰ θερμάνσεως ὑφίσταται τὴν καλουμένην « ὑδραμινικὴν διάσπασιν » τὴν ὁποίαν ὑφίστανται καὶ ἄλλα ἀλκαλοειδῆ φέροντα εἰς α-θέσιν ὡς πρὸς τὸν βενζοϊκόν πυρῆνα OH καὶ εἰς τὴν β-ἀμινομάδα.



Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῆς Ἐφεδρίνης γίνεται ὡς ἑξῆς:

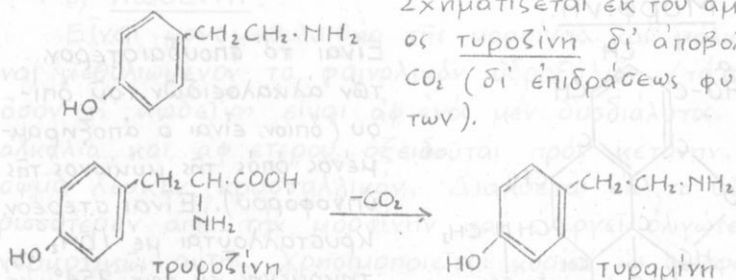


Ἐχει δύο ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος, καὶ ἐπομένως παρασκευάζεται εἰς δύο ὀπτικῶς ἀνενεργούς μορφάς (d, e) εὐκόλως διασπομένως εἰς δύο ζεύγη ἀντιπώδων.

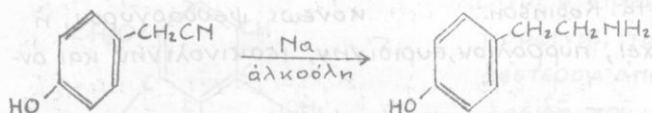
Ἡ συνθετικῶς λαμβανομένη (d, e) μορφή ὀνομαζομένη ἐφετονίνη παρουσιάζει τὴν ἴδιαν ἐνέργειαν ὡς ὑδροχλωρικόν ἅλας εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ.

β) Τυραμίνη (π-όξυφαινυλοαιθυλαμίνη).

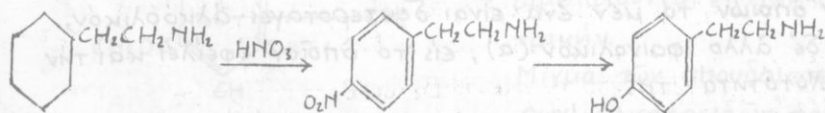
Σχηματίζεται ἐκ τοῦ ἀμινοξέ-
ος τυροζίνης δι' ἀποβολῆς
 CO_2 (δι' ἐπίδρασεως πυραμά-
των).



Συνθετικῶς ἡ τυραμίνη ἡμπορεῖ νὰ παρασκευασθεῖ
καί δι' ἀναγωγῆς τοῦ Ρ-όξυφαινυλοάκετονιτριλίου



Ἐπίσης ἀπὸ τὴν φαινυλοαιθυλαμίνη

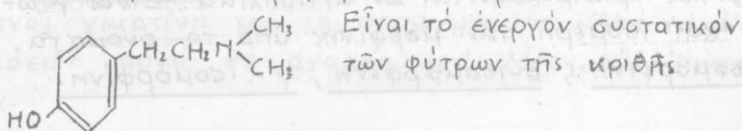


Ἡ τυραμίνη σχηματίζεται πάντοτε κατὰ τὴν οἷψιν
τοῦ τυροῦ. Εἰς τὸ σῶμα ἡ τυραμίνη δρᾷ ἀντιτοξικῶς εἰς
τὸ ἥπαρ ὅπου μερικῶς μετατρέπεται εἰς π-ὕδροξυφαινυ-
λοξεϊκὸν ὅξύ.

Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἰατρικὴν διὰ τὰς φυσιολο-
γικὰς τῆς ιδιότητος αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀνάλογοι τῆς ἐφε-
δρίνης. Αὐξάνει τὴν πίεσιν τοῦ αἵματος, καὶ προκαλεῖ
συστολὴν τῆς μήτρας.

γ) Χορδενίνη.

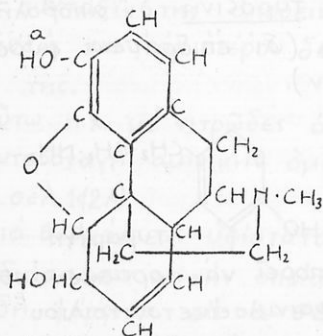
Εἶναι διμέθυλοπαράγωγον τῆς τυραμίνης.



Εἶναι τὸ ἐνεργὸν συστατικὸν
τῶν φύτρων τῆς κριθῆς

3) ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΑΝΘΡΕΠΙΟΥ

α) Μορφίνη.



τύπος κατά Robinson.

Είναι το απουδαϊότερον των αλκαλοειδών του όπιου (όπιον είναι ο αποξηραμένος όπος της μύκωνος της ύπνοφόρου). Είναι στερεόν. Κρυσταλλοῦται με $10H_2$, τηκομένη εις τους 254° μετ' αποσυνθέσεως.

Δι' αποστάξεως παρουσία κόνεως ψευδαργύρου, ή

μορφίνη παρέχει, πυρρόλιον, πυριδίνην, ίσοκινολίνην καί άνθρακένιον.

Η μορφίνη είναι τριτοταγής άμίνη φέρουσα μεθυλομάδα εις τό άζωτον. Επίσης φέρει δύο ύδροξύλια έκ των οποίων τό μέν ένα είναι δευτεροταγές αλκοολικόν, τό δέ άλλο φαινολικόν (α), εις τό όποϊον όφείλει καί την διαλυτότητα της.

Εις μικράς ποσότητας ενεργεί ως παυσίπονον. Επιφέρει τάχιστα έρεθισμόν. Είναι δηλητήριον παρालύον διάφορα κέντρα του έγκεφάλου.

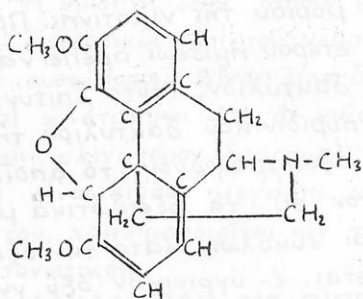
Διάφορα παράγωγα αύτης χρησιμοποιούνται ως φάρμακα, όπως ή ύδροχλωρική μορφίνη, καί ή διακετυλομορφίνη της οποίας τό ύδροχλωρικόν άλας αποτελεί την ήρωίνην ή οποία είναι λευκή κρυσταλλική κόνις ισχυρότερον δηλητήριον της μορφίνης, έχον τας παυσιπόρους καί ναρκωτικές ιδιότητας αύτης.

Καί τά δύο άνωτέρω έπειδή παρालύουν τό κέντρον του βήχός χρησιμοποιούνται ως άντιβηχικά. Είναι γνωστά καί ίσομερή της μορφίνης υπό τά όνόματα, α-ίσομορφίνη, β-ίσομορφίνη, γ-ίσομορφίνη.

β) Κωδεΐνη.

Είναι μονομεθυλαιθήρ της μορφίνης καί μάλιστα είναι μεθυλιωμένον τό φαινολικόν υδροξύλιον (τό α.) καθ' ὅσον ἡ κωδεΐνη εἶναι ἀφ' ἑνός μὲν δυσδιάλυτος εἰς τὰ ἀλκάλια, καί ἀφ' ἑτέρου ὀξειδοῦται πρὸς κετόνην. Εἶναι σῶμα λευκόν κρυσταλλικόν. Διαλύεται εἰς τό ὕδωρ περισσότερον ἀπὸ τὴν μορφίνην καί ἐνεργεῖ ὀλιγώτερον ναρκοτικῶς αὐτῆς. Χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς φωσφορικόν ἄλας ὡς ἀντιβηχικόν

γ) Θηβαΐνη.



Εἶναι ὁ διμεθυλαιθήρ της μορφίνης, τό δηλητηριώδεςτερον ἀπὸ τὰ ἀλκαλοειδῆ τοῦ ὀπίου.

Παράγωγα καί αὐτῆς χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἱατρικὴν.

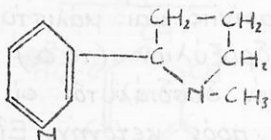
Μίγμα τῶν σπουδαιότερων ἀλκαλοειδῶν τοῦ

ὀπίου (μορφίνη, κωδεΐνη, θηβαΐνη, παπαβερίνη, ναρκωτίνη..) εἶναι τό γνωστὸν λάβδανον τό χρησιμοποιούμενον εἰς τὴν θεραπευτικὴν ὡς παυσίπονον.

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ ΜΕ ΠΥΡΡΟΛΙΔΙΝΙΚΟΝ ΔΑΚΤΥΛΙΟΝ

Τὰ σπουδαιότερα ἀλκαλοειδῆ της ὁμάδος ταύτης εἶναι τὰ ἀκόλουθα σταχυδρίνη, βετονικίνη καί τουρικήνη, τό ἀλκαλοειδὲς τῶν φύλλων της *Coca* ὑγρίνη καί κουσκυγρίνη ὡς ἐπίσης ἡ βᾶσις τῶν φύλλων τοῦ καπνοῦ νικοτίνη μέ τὰ παράγωγά της. Ἀπὸ τὰ ἀλκαλοειδῆ αὐτὰ θά ἀναφέρωμεν μόνον τὴν νικοτίνην.

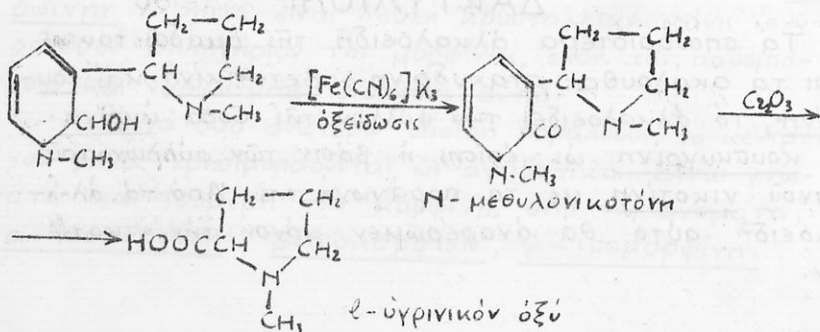
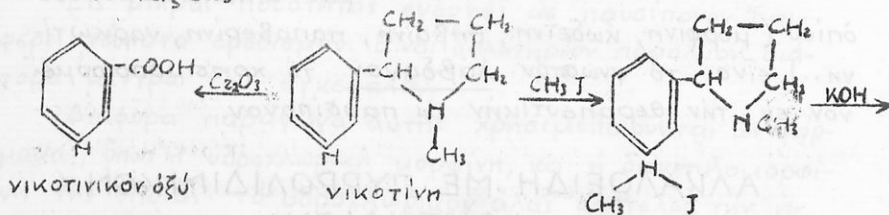
ΝΙΚΟΤΙΝΗ



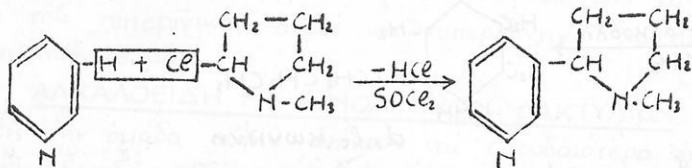
Ἀπαντᾷ εἰς τὰ φύλλα τοῦ καπνοῦ (συνοδευομένη καὶ ὑπὸ ἄλλων συγγενῶν ἀλκαλοειδῶν) ἀπ' ὅπου καὶ λαμβάνεται.

Ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς νικοτίνης ἀποδεικνύεται διὰ διαφόρων μεθόδων:

Δι' ἀμέσου ὀξειδώσεως τῆς βάσεως μέ χρωμικόν ὀξύ, λαμβάνεται νικοτινικόν ὄξύ δηλ. β-πυριδοκαρβονικόν ὄξύ· ἐκ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἀποδεικνύεται ἡ σύνταξις τοῦ ἡμίσεως τοῦ μορίου τῆς νικοτίνης. Πρὸς ἀπόδειξιν τῆς συντάξεως τοῦ ἑτέρου ἡμίσεως πρέπει νὰ κατακαύσωμεν τὸν πυριδινικόν δακτύλιον. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ μετατροπῆς τοῦ πυριδινικοῦ δακτυλίου τῆς νικοτίνης εἰς Ν-μεθυλο-α-ὄξυπαράγωγον, τὸ ὁποῖον εἶναι πολὺ εὐκόλως εὐαίσθητον εἰς τὰ ὀξειδωτικά μέσα καὶ ἐπομένως κατακαίεται εὐκόλως. Κατὰ τὴν ὀξείδωσιν λοιπὸν αὐτὴν λαμβάνεται ε-ὕγρινικόν ὄξύ γνωστῆς συντάξεως



Ἡ νικοτίνη δύναται νά παρασκευασθῇ συνθετικῶς κατὰ διαφόρους μεθόδους, αἱ ὁποῖαι ἐπιβαιβεοῦν καί τόν συντακτικόν τύπον αὐτῆς. Οὕτω π.χ. παρασκευάζεται ἀπό πυριδίνην καί 2 χλωρο - 1 - μεθυλοπυρολιδίνην, παρουσία θειονυλοχλωριδίου:

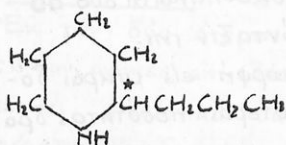


Ἡ νικοτίνη εἶναι ἄχρουν ἐλαιῶδες ὑγρόν. Ἡ *l*-νικοτίνη δρᾷ διεγερτικῶς ἐπὶ τοῦ νευρικοῦ καί περιφερειακοῦ νευρικοῦ συστήματος. Εἶναι λίαν δηλητηριῶδες. Ἀντίδοτον ταύτης εἶναι ἡ ἀτροπίνη. Ἡ *d*-νικοτίνη εἶναι κατὰ δύο ἕως τρεῖς φορές ὀλιγώτερον δραστήκη τῆς *l*. Τό νικοτινικοτινικόν ὄξύ εἶναι ἐπίσης μεγάλης σημασίας, τό διμιθυλαμίδιον τούτου, χρησιμοποιεῖται ὡς τό ὄνομα κοραμίνη ὡς καρδιοτονωτικόν.

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ ΜΕ ΠΙΠΕΡΙΔΙΝΙΚΟΝ ΔΑΚΤΥΛΙΟΝ.

Κωνιίνη (2-προπυλοπιπεριδίνη).

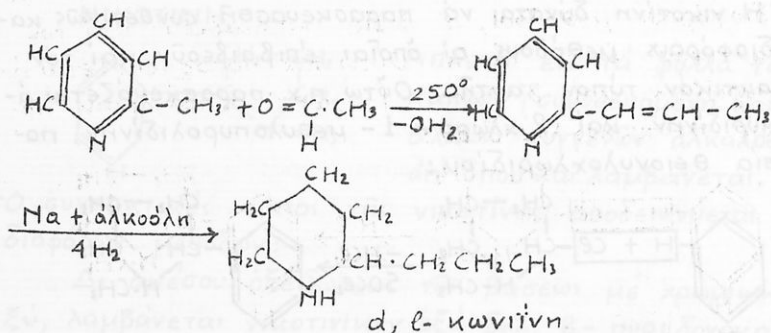
Ἀπαντᾷ εἰς τό κώνειον, συκοδευομένη καί ὑπό ἄλ-



λων ἀλκαλοειδῶν ἐκ τῶν ὑποίων αὕτη ἔχει τήν μεγαλυτέραν σημασίαν. Λαμβάνεται ἐκ τῶν σπερμάτων τοῦ κωνείου.

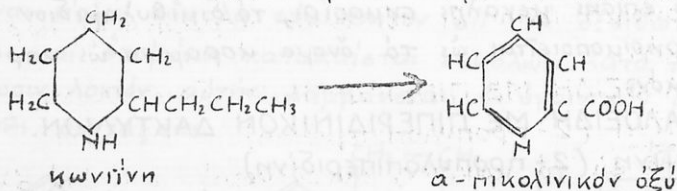
Εἶναι ἐλαιῶδες ὑγρόν. Ἡ εἰς τήν φύσιν ἀπαντῶσα κωνιίνη εἶναι δεξιόστροφος.

Ἡ κωνιίνη ἡμπορεῖ νά παρασκευασθῇ ἀπό 2-πικολίνην (τῆς ὁποίας εἶναι εὐκίνητα τὰ ὑδρογόνα τῆς μεθυλικῆς ὁμάδος) καί ἀκεταλδεϋδην διά συμπυκνώσεως καί ἀναγωγῆς τοῦ σχηματιζομένου προϊόντος.



Οὕτω λαμβάνεται ἡ ρακεμική μορφή, ἡ ὁποία διὰ προσθήκης d- τρυγικοῦ ὀξέος ἔμπορεί νὰ διαχωρισθῇ εἰς τὰς δύο μορφάς d καὶ l.

Με JH εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἡ κωνιΐνη μετατρέπεται πρὸς ὀκτάνιον ἀποδίδουσα καὶ ἀμμωνίαν. Δι' ὅξει- δώσεως μὲ MnO_4K μετατρέπεται πρὸς α- πικολινικόν ὄξύ.

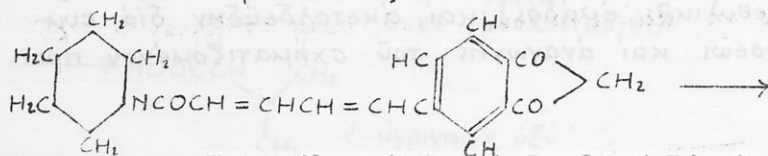


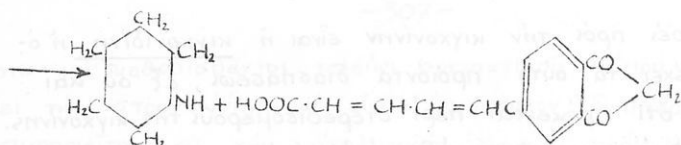
Οὕτω, ἐκτὸς τῆς συνθετικῆς παρασκευῆς. καὶ αἱ δύο αὐ- ταί ἀντιδράσεις καταδεικνύουν τὴν σύνταξιν τῆς.

Χρησιμοποιεῖται ἡ δεξιόστροφος μορφή εἰς μικρὰς δό- σεις ὡς θεραπευτικόν μέσον. Εἰς μεγαλύτερας ποσότητας δρᾷ θανατιφόρως.

ΠΙΠΕΡΙΝΗ.

Αὕτη ἀπαντᾷ εἰς τὸ πιπέρι, ἡ ὀξεῖα γεύσις τοῦ ὁποίου ὡ- φεῖλεται εἰς τὴν πιπερίνην. Δι' ὑδρολύσεως παρέχει πιπε- ριδίνην καὶ πιπερινικόν ὄξύ:



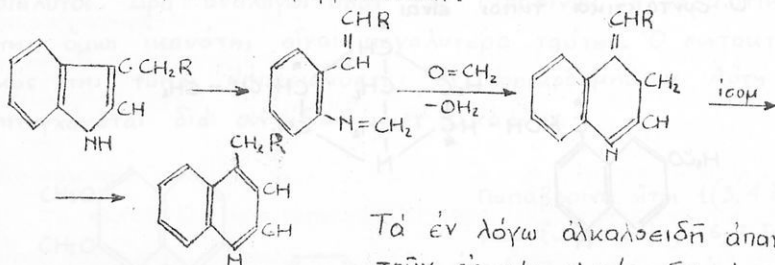


Πιπερινικόν ὄξύ

Ἀντιστρόφως ἡ πιπερίνη παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ χλωρίδιον τοῦ πιπερινικοῦ ὀξέος καὶ πιπεριδίνην. Εἶναι ἄχρουν κρυσταλλικόν σῶμα.

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ ΜΕ ΚΙΝΟΛΙΝΙΚΟΝ ΔΑΚΤΥΛΙΟΝ

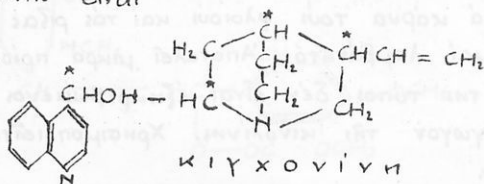
Εἰς τὴν ὁμάδα αὐτὴν ἀνήκουν τὰ σπουδαιότερα ἐκ τῶν ἀλκαλοειδῶν. Εἶναι πιθανόν ὅτι ὁ κινολινικός δακτύλιος ἐδῶ θὰ σχηματίζεται ἐκ τοῦ ἰνδολικοῦ συστήματος, ἀφοῦ προηγουμένως τὸ τελευταῖον τοῦτο ὑποστῇ διάσπασιν καὶ ἀκολουθῶς προστεθῇ φορμαλδεΐδη:



Τὰ ἐν λόγῳ ἀλκαλοειδῇ ἀπαντοῦν εἰς τὸν φλοιόν τῆς κίνας.

ΚΙΓΧΟΝΙΝΗ C₁₉ H₂₂ N₂O

Ἐκ τῶν δύο ἀτόμων τοῦ ἀζώτου, τὸ ἓν εἶναι τριτοταγές καὶ ἀνήκει εἰς δύο συστήματα δακτυλίων. Τὸ ἕτερον ἀνήκει εἰς κινολινικόν δακτύλιον. Τὸ ὀξυγόνον τῆς κιγχοίνης φέρεται εἰς δευτεροταγῇ ἀλκοολικὴν ὁμάδα διὰ τὸν λόγον αὐτόν ἡ κιγχοίνη ὀξειδοῦται πρὸς κετόνιν. Ὁ τύπος τῆς κιγχοίνης εἶναι

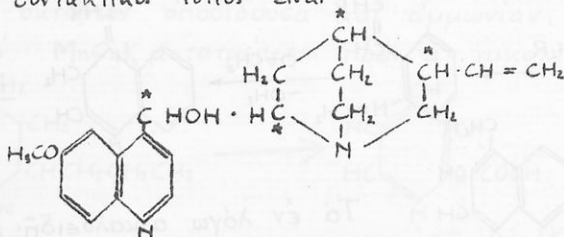


Ίσομερείς πρὸς τὴν κιχονίνην εἶναι ἡ κιχονιδίνη, ἡ ὁποία παρέχει τὰ αὐτὰ προϊόντα διασπάσεως, ἐξ ὧ καὶ συνάγεται ὅτι πρόκειται περὶ στερεοϊσομεροῦς τῆς κιχονίνης. Εἶναι δὲ ὀλιγώτερον δηλητηριώδης ἀπὸ αὐτὴν

ΚΙΝΙΝΗ.

Αὕτη εἶναι τὸ σπουδαιότερον ἀλκαλοειδές τοῦ φλοιοῦ τῆς κίνης. Ἀνεκαλύφθη τὸ 1820 ὑπὸ τῶν Pelletier καὶ Caumont. Ἐχει ἀνάλογον χημικὴν σύνταξιν πρὸς τὴν κιχονίνην τῆς ὁποίας εἶναι μεθοξυπαράγωγον. Ὡς ἐκ τούτου συμπεριφέρεται χημικῶς ἀναλόγως πρὸς αὐτὴν καὶ δίδει ἀνάλογα προϊόντα κατὰ τὴν ἀποικοδόμησιν. Ὅπως καὶ ἡ Κιχονίνη εἶναι καὶ αὕτη παράγωγος τῆς Κινουκλιδίνης - κινολίνης - καρβινόλης.

Ὁ συντακτικὸς τύπος εἶναι



Ἡ κινίνη ὅπως καὶ τὰ συγγενῇ πρὸς ταύτην παράγωγα παρασκευάζεται καὶ συνθετικῶς. Ἡ κινίνη εἶναι δυσδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ. Εὐδιάλυτος εἰς ἀλκοόλιν. Μετὰ τῶν ὀξέων παρέχει ἅλατα. Τὰ ἅλατα ταῦτα χρησιμοποιοῦνται ὡς ἀντιπυρετικά κατὰ τῆς ἐλονοσίας, μαλαρία κ.λ.π.

ΣΤΡΥΓΧΝΙΝΗ $C_{21}H_{22}O_2N_2$ καὶ ΒΡΥΚΙΝΗ $C_{21}H_{22}O_4N_2$

Ἡ στρυχνίνη εἶναι ἰσχυρότατον δηλητήριο. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ ἐμετικά κάρυα τοῦ φλοιοῦ καὶ τὰς ρίζας ἄλλων φυτῶν ἀπ' ὅπου καὶ λαμβάνεται. Ἀποτελεῖ μικρὰ πρίσματα. Ὁ συντακτικὸς τῆς τύπος δέν εἶναι ἐξηκριβωμένος, πάντως ὅμως εἶναι παράγωγος τῆς κινολίνης. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπευτικὴν.

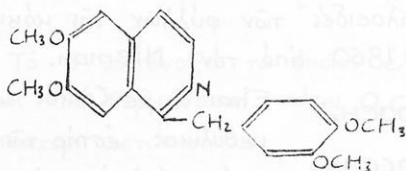
Καὶ ἡ Βρυκίνη εἶναι ἐπίσης παράγωγος τῆς Κινολίνης.

της μή καθορισθέντος τελείως συντακτικοῦ τύπου. Συνοδεύει τὴν στρυχνίνην καὶ εἶναι ἰσχυρότατον δηλητήριο. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημίαν πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν NO_3^- δίδουσα μέ αὐτὰ ἐρυθρὰν χροίαν.

ΑΛΚΑΛΟΕΔΗ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΗΣ ΙΣΟΚΙΝΟΛΙΝΗΣ ἢ ΤΗΣ ΟΜΑΔΟΣ ΤΗΣ ΠΑΠΑΒΕΡΙΝΗΣ.

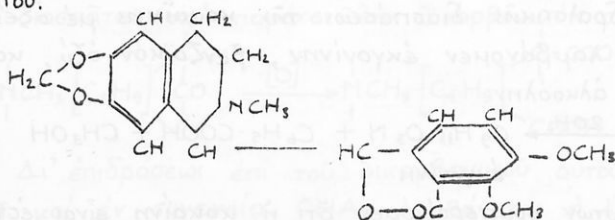
Ἐδῶ ἀνήκουν ἀλκαλοειδῇ τὰ ὅποια συντακτικῶς εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰ ἰσοκινολινικά βάσει. Τοιαῦτα ἀλκαλοειδῇ εἶναι ἡ παπαβερίνη, λαυδοносίνη, ὑδραστίνη, Μαρκοτίνη κ. ἄ. Θὰ ἀναφέρωμεν τὰ σπουδαιότερα:

ΠΑΠΑΒΕΡΙΝΗ. Ἀπεμονώθη τό 1848 ἐκ τοῦ ὀπίου. Εἶναι ὀπτικῶς ἀνεργός. Εἰς τὸ ὕδωρ εἶναι σχεδόν ἀδιάλυτος. Δρᾷ ἀναλόγως πρὸς τὴν Μορφίνην, ἡ γαρμωτικὴ τις ὁμῶς ἱκανότης εἶναι μεγαλυτέρα ταύτης. Ὁ συντακτικὸς τῆς τύπος ἀποδεικνύεται δι' ἀποικοδομήσεως. Αὕτη ἐπιτυχάνεται διὰ συντίξεως μετ' ἀλκαλίων.

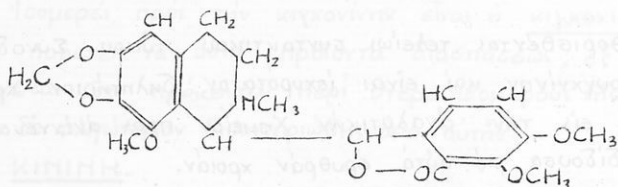


Παπαβερίνη ἢτοι 1(3,4' δι-μεθοξυ-βενζολο)-6,7 δι-μέθοξυ-ἰσοκινολίνη.

ΜΑΡΚΟΤΙΝΗ. Εἶναι ἐν τῶν κυρίων ἀλκαλοειδῶν τοῦ ὀπίου, καὶ εἰς ἀναλογίαν περίπου 10%. Εἶναι μεθοξυπαράγωγον τῇ ὑδραστίνῃ ἡ ὁποία εἶναι ἐπίσης ἀλκαλοειδὲς τοῦ ὀπίου.



ὑ δ ρ α σ τ ί ν η

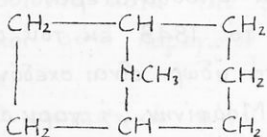


Ναρκεΐνη

Ἡ ὕδραστίνη χρησιμοποιεῖται ἑς τὰς αἱμορραγίας, αἱμορροΐδας καὶ δερματικὰς παθήσεις.

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΤΡΟΠΑΝΙΟΥ

Ὅπως ἔχομεν ἀναφέρει (σελ 273 Β) τὸ τροπανίουν ἀ-

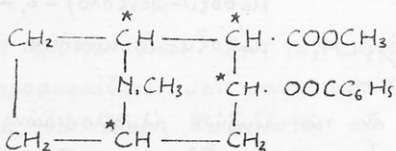


ποτελεῖται ἀπὸ ἓνα πιπεριδινικὸν δακτύλιον καὶ ἓνα πυρρολινικὸν συμπεπικνωμένους κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε νὰ ἔχουν

τρία κοινὰ μέλη. Παράγωγα τοῦ τροπανίου εἶναι διάφορα ἀλκαλοεῖδη ἐκ τῶν ὁποίων σπουδαιότερον εἶναι ἡ Κοκαΐνη.

ΚΟΚΑΪΝΗ

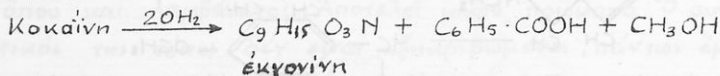
Εἶναι τὸ κύριον ἀλκαλοεῖδες τῶν φύλλων τῆς κόκκας ὅπου καὶ ἀπεμονώθη τὸ 1860 ἀπὸ τὸν Nieman.



Εἶναι ὁ βενζοϊκὸς καὶ μεθυλικὸς ἐστέρ τῆς ἐκγονίνης (ἡ ἐκγονίνη εἶναι τὸ 2-καρβονυλ-

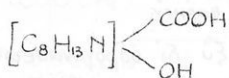
κὸν ὀξύ τοῦ 3-ὀξυτροπανίου).

Ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς κοκαΐνης ἀποδεικνύεται ὡς ἑξῆς: Δι' ὕδραυλικῆς διασπάσεως τῆς κοκαΐνης μέ ὀξεία ἢ ἀλκάλια λαμβάνομεν ἐκγονίνην, βενζοϊκὸν ὀξύ, καὶ μεθυλικὴν ἀλκοόλην

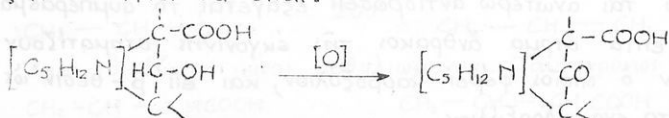


Ἐκ τούτων συμπεραίνομεν ὅτι ἡ κοκαΐνη εἶναι ἐστέρ τῆς ἐκγονίνης μέ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ καὶ CH_3OH . Ἐπομένως θὰ πρέπει ἡ κοκαΐνη νὰ εἶναι ἓνα καρ-

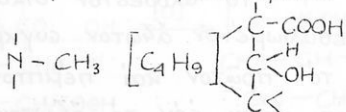
βοξύλιον καὶ ἓνα ἀλκοολικόν ὑδροξύλιον, καὶ συνεπῶς θὰ ἔ-
χωμεν:



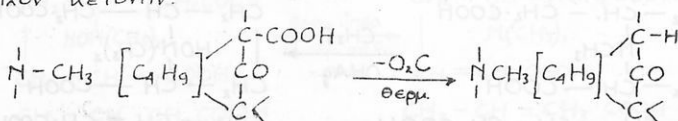
Ἡ ἐκγονίνη δι' ὀξειδῶσεως δίδει ἓνα β-κετονοξύ ἐκ
τοῦ ὁποίου συναγεται, ὅτι τὸ ἀλκοολικόν ὑδροξύλιόν της εἶ-
ναι δευτεροταγές καὶ εὐρίσκεται εἰς θέσις β ὡς πρὸς τὸ
καρβοξύλιον. Ἦτοι θὰ εἶναι:



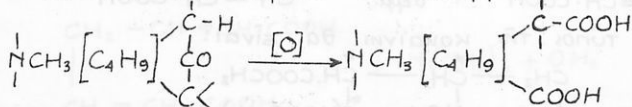
Ἡ ἐκγονίνη ἐπίσης διὰ θερμώσεως μ JH εἰς τοὺς 200°
δίδει ἓνα μόριον CH₃J, ἐκ τοῦ ὁποίου συναγεται ὅτι τὸ ἄ-
ζωτον τὸ ὁποῖον φέρει εἶναι μεθυλιωμένον



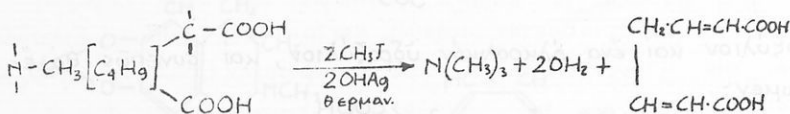
Τὸ β-κετονοξύ τὸ ὁποῖον ἐλήφθη δι' ὀξειδῶσεως τῆς ἐκ-
γονίνης διὰ θερμάνσεως χάγει O₂C καὶ μετατρέπεται εἰς τὴν
ἀντίστοιχον κετόνην.



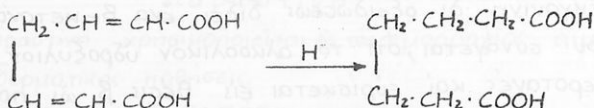
Ἐάν ὀξειδῶσωμεν ἐν συνεχείᾳ τὴν ἀνωτέρω κετόνην,
αὕτη διασπᾶται καὶ παρέχει ἓνα δικαρβονικόν ὄξύ.



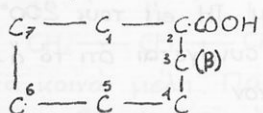
Δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ δικαρβονικοῦ αὐτοῦ ὀξέος
CH₃J καὶ ἐν συνεχείᾳ OHA₉ λαμβάνεται ἡ ἐλευθερά βά-
σις (τοῦ ἀζώτου), ἡ ὁποία τελικῶς διὰ θερμάνσεως δίδει ἓνα
ἀκόρεστο δικαρβονικόν ὄξύ μὲ δύο διπλοὺς δεσμούς, εἰς τὰς θέ-
σεις α-β καὶ δ-ε.



Τό ακόρεστον τοῦτο ὄξύ δι' ὑδρογόνωσης δίδει πιμελί-
κόν ὄξύ

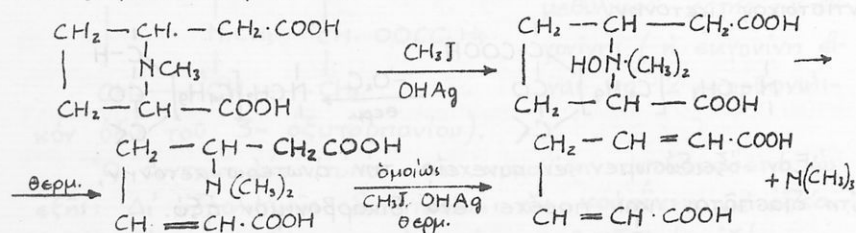


Ἀπό τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ἐξάγεται τό συμπέρασμα, ὅτι τὰ ἐπτά ἄτομα ἄνθρακος τῆς ἐκγονίνης σχηματίζουν δακτύλιον ὃ ὁποῖος φέρει καρβοξύλιον, καί εἰς β-θέσιν ὡς πρὸς αὐτό, ἓνα ὑδροξύλιον.

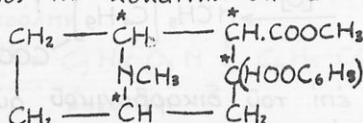


Ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς θέσεως τῶν δύο διπλῶν δεσμῶν εἰς τό ακόρεστον δикаρβονικόν ὄξύ,

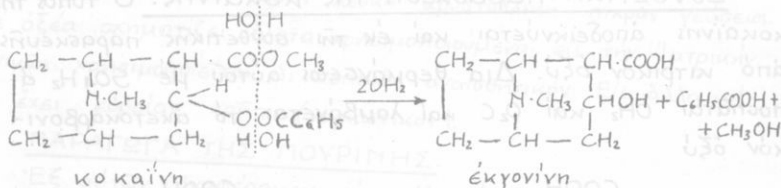
συνάγεται ὅτι τό μεθυλιωμένον ἄζωτον συγκρατεῖται εἰς τόν δακτύλιον ἀπὸ τό πρῶτον καί πέμπτον (1 καί 5) ἄτομα ἄνθρακος, διότι μόνον ἐάν τό ἄζωτον ἔχει τήν θέσιν αὐτήν ἡμπορεῖ νά προκύψῃ τό ακόρεστον ὄξύ μέ τούς διπλοῦς δεσμούς εἰς τὰς θέσεις α-β καί δ-ε.



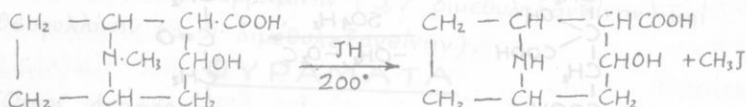
Ὡστε ὁ τύπος τῆς κοκαίνης θά εἶναι:



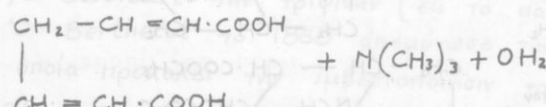
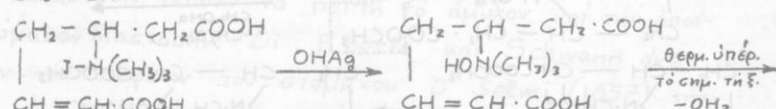
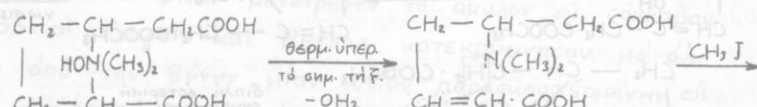
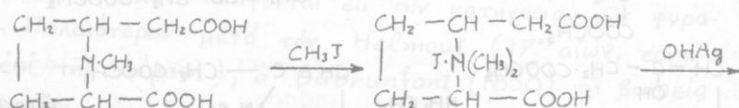
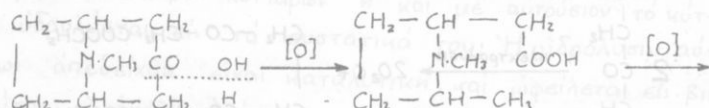
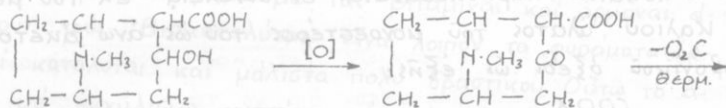
Ἡδὴ ἡμποροῦμεν νά γράψωμεν τὰς ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν πραγματικῶς εἰς τήν ἀνωτέρω ἐργασίαν δια τήν ἀποδείξιν τοῦ τυποῦ τῆς κοκαίνης:



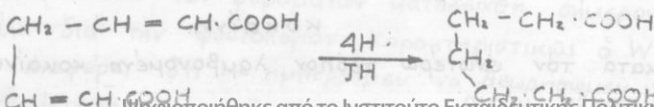
Έκ τῆς ἐκγονίνης ἔχομεν:



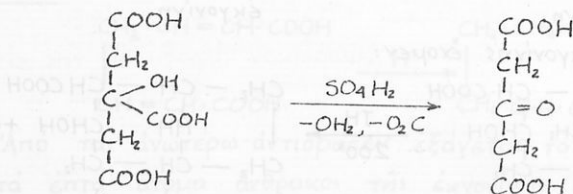
Ἄρα τὸ ἄζωτον εἶναι μεθυλιωμένον. Ταύτοχρόνως:



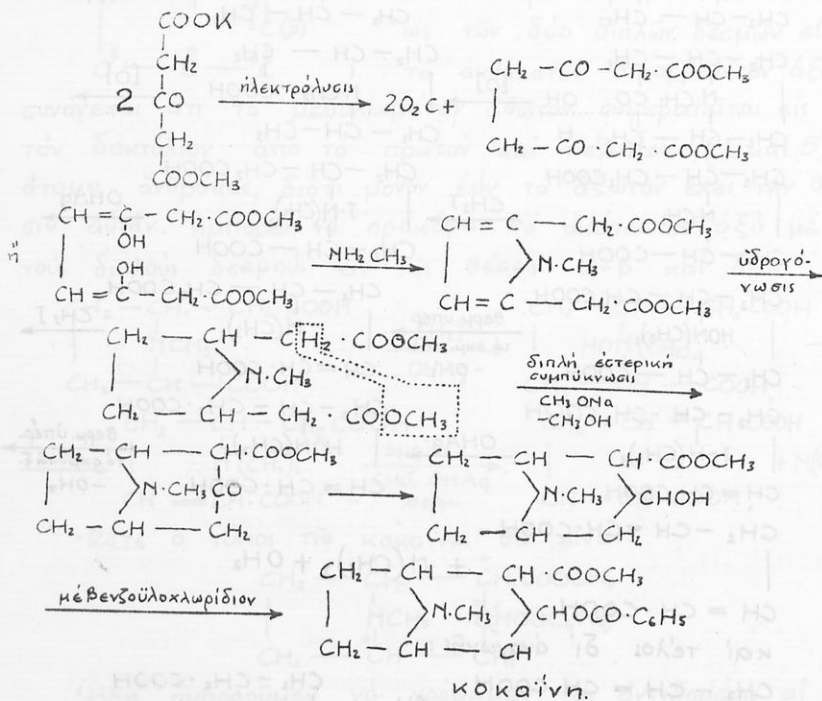
καὶ τέλος δι' ἀναγωγῆς:



Συνθετική παρασκευή της κοκαΐνης. Ο τύπος της κοκαΐνης αποδεικνύεται καί εκ της συνθετικής παρασκευής από κιτρικόν όξύ. Διά θερμάνσεως αὐτοῦ μέ SO_4H_2 ἀποσπᾶται OH_2 καί O_2C καί λαμβάνεται τό ἀκετοκαρβονικόν όξύ



Ἡ κοκαΐνη παρασκευάζεται ἐν συνεχείᾳ ἐκ τοῦ μετὰ καλίου ἁλατος τοῦ μονοεστέρος τοῦ ὡς ἄνω ἀκετοκαρβονικοῦ όξέος ὡς ἐξῆς:



Ἡ κατὰ τόν ἀνωτέρω τρόπον λαμβανομένη κοκαΐνη εἶναι ρακεμικόν μίγμα.

Ἡ κοκαΐνη εἶναι κόνις λευκή κρυσταλλική πικρᾶς γεύσεως. Μὲ ὀξέα σχηματίζει ἄλατα χρησιμοποιούμενα εἰς τὴν ἱατρικὴν. Γενικῶς χρησιμοποιεῖται ὡς τοπικὸν ἀναισθητικόν. Εἰς ἄλλα μέρη ἔχει εὐρείαν χρῆσιν. (ναρκωτικόν).

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΗΣ ΠΟΥΡΙΝΗΣ.

Ἐξ αὐτῶν ἀναφέραμεν τὴν καφεΐνην (1, 3, 7 τριμεθυλοξανθίνη) τὴν θεοβρωμίνην (3, 7 διμεθυλοξανθίνη) καὶ τὴν θεοφυλλίνην (1, 3 διμέθυλοξανθίνη).

ΦΥΡΑΜΑΤΑ

Ὅπως ἀναφέραμεν καὶ εἰς τὸ περὶ βιταμινῶν κεφάλαιον, τὰ φυράματα μαζύ μέ τὰς βιταμίναις καὶ ὁρμόνας ἀποτελοῦν τοὺς βιοκαταλύτες. Εἶναι λοιπὸν τὰ φυράματα ὀργανικοὶ καταλύτες καὶ μάλιστα πολὺ δραστικοί. Οὕτω τὸ ἄμυλον μέ ἐκχύλισμα куττάρων ἢ καὶ μέ αὐτούσιον τὸ κύτταρον, ὑδρολύεται εἰς τὰ συστατικά του. Ἡ ὑδρόλυσις αὐτῇ ὅπως ἀπεδείχθη εἶναι καταλυτική, καὶ ὠφείλεται εἰς βιοκαταλύται, οἱ ὁποῖοι ὑπάγονται εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν φυραμάτων. Παλαιότερον μετὰ τὸν Helmont (17^{ος} αἰὼν, ἐργασία ἐπὶ τῆς πέψεως), ὁ Dubrunfant (1830) τῇ βοήθειᾳ ἐκχυλίσματος τῆς βίνης μετέτρεφεν τὸ ἄμυλον εἰς σάκχαρον. Τὸ 1833 οἱ Payen καὶ Persoz κατεκρύνθησαν μέ ἄλκοόλην ἀπὸ τὴν βύνην μίαν οὐσίαν παρασκευασομένην εἰς ξηρὴν κατάστασιν ἱκανὴν νὰ πέπτῃ τὸ ἄμυλον καὶ τὴν ὁποῖαν ὀνόμασαν διαστάσιν. Οἱ Eberle καὶ Schwann ἀνεκάλυψαν τὴν πεψίνην τοῦ στομάχου. Ὁ Selmi (1857) τὴν πτύαν, ὁ Corvisart τὴν τριψίνην (εἰς τὸ παγκρεατικὸν ὑγρὸν). Ὁ Berthelot τὸ 1860 ἀπεμόνωσε τὴν ἱμβερτάσιν ἢ ὁποία προκαλεῖ τὴν ἱμβερτοποίησην τοῦ καλαμοσακχάρου κ. ο. κ.

Ἡ σπουδαιότης τῶν φυραμάτων κατεδείχθη σήμερον πολὺ μεγάλη διὰ τὴν φυσιολογίαν. Χαρακτηριστικῶς ὁ Wil-
lstätter ἀναφέρει ὅτι « ἡμποροῦμεν νὰ θεωρήσωμεν τὴν
ζωὴν ὡς σύστημα ^{ἡμερολογίου} μετατρέψεως ^{ἡμερολογίου} φυραμάτων ».

Τὰ φυράματα εἶναι συνήθως κολλοειδεῖς ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους. Διὰ διαλύσεως των ἐντὸς διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἐξατμίσεως αὐτοῦ μέχρι ξηροῦ, λαμβάνεται κόνις ἡ ὁποία μετὰ ὕδωρ δίδει πάλιν κολλοειδῆ διαλύματα (ὕδρόφυλα κολλοειδῆ). Ἐλάχιστα ἐξ αὐτῶν ὑπὸ εἰδικῆς συνθήκας δύνανται νὰ ληφθοῦν καὶ ὑπὸ κρυσταλλικῆν μορφήν. (π.χ. πεψίνη τοῦ στομάχου).

Συνήθως τὰ φυράματα ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν. εἰς μίγματα. Εἰς τοὺς Willstätter καὶ τοὺς Waldschmidt-Leitz, Grassmann ὠρεῖονται μέθοδοι μετὰ τὴν βοήθειαν τῶν ὁποίων ἀποχωρίζονται ἀπὸ τὰ μίγματα αὐτὰ διάφορα ὁμοιογενή φυράματα. Ἡ ὁμοιογένεια δὲ τῶν φυραμάτων ἐλέγχεται μετὰ τὴν μελέτην τῶν καταλυτικῶν ἐνεργειῶν των, καθ' ὅσον ἡ ὀργανικὴ χημεῖα δὲν ἔχει ἀκόμη μέσον διὰ νὰ τὰ ἐρευνήσῃ.

Γενικῶς τὰ φυράματα εἶναι ἐνώσεις εὐπαθεῖς ἄνω ὀρισμένης θερμοκρασίας (περίπ. 70°). Οἱ συντακτικοὶ των τύποι εἶναι ἄγνωστοι καὶ τοῦτο διότι ὅπως καὶ ἀνωτέρω ἀναφέρομεν λόγῳ τῆς κολλοειδοῦς φύσεώς των δύσκολα ἡμποροῦν νὰ ληφθοῦν εἰς ἐντελῶς καθαρὰν κατάστασιν (προσφοῦν ξένας οὐσίας). Τὰ περισσότερα πάντως τῶν φυραμάτων ἡμποροῦν νὰ διασπασθοῦν εἰς ἓνα πρωτεϊνικόν σῶμα καὶ μίαν ἄλλην ὁμάδα, δραστηκὴν καλουμένην. Χωριστὰ τὸ πρωτεϊνικόν σῶμα ἢ ἡ δραστηκὴ ὁμάς εἶναι ἀδύνατον νὰ δράσουν καταλυτικῶς. Τὸ πρωτεϊνικόν σῶμα καλεῖται συμφύραμα καὶ χρησιμεύει κατὰ πάσαν πιθανότητα διὰ νὰ αὐξάνῃ τὴν ἐπιφάνειαν ἐπαφῆς τοῦ κυρίου φυράματος (δραστηκῆς ὁμάδος) μετὰ τοῦ ὑποκειμένου. Δὲν ἀποκλείεται πάντως νὰ λαμβάνῃ μέρος καὶ εἰς τὴν κατάλυσιν. Ἡ χημικὴ σύστασις τῶν συμφυραμάτων εἶναι περισσότερον γνωστὴ. Οὕτω π.χ. κατὰ τὸν Lohmann συμφύραμα τῆς γλυκολύσεως εἶναι ἓνα μονονουκλεοτίτις τὸ ἀδενυλοπυροφωσφορικόν ὅξυ διαδεδομένον εἰς ὅλα τὰ ζωικά κύτταρα. Ἐπὶ τοῦ συμφυράματος τῆς αλκοολικῆς ζυμώ-

σεως είναι κατά τους Euler και Wyrbäck διουκλεσιτικής δι' υδρολύσεως του οποίου ελήφθη αδενίνη και τό άμίδιον του νικοτινικού όξέος. Περιέχει δέ ταυτοχρόνως έκτός αὐτῶν καί φωσφορικόν όξύ. Όπως αναφέραμεν άνωτέρω ή συμβολή του συμφυράματος είναι έπικουρική. Οὕτω π.χ. του προηγουμένου συμφυράματος τής αλκολικῆς ζυμώσεως ή δράσις συνίσταται εἰς τήν μεταφοράν υδρογόνου ή όποία γίνεται διά τής συνεχούς υδρογονώσεως καί αφυδρογονώσεως του πυριδινικού του δακτυλίου. Οὗτοι δηλ. υδρογονοῦται προσλαμβάνον υδρογόνον από τό υποκείμενον, καί κατόπιν αποδίδει τούτο τελικῶς (μέσω άλλων φυραμάτων, εἰς τό όξυγόνον καί άνασχηματίζεται).

Όνομασία φυραμάτων

Τά φυράματα όνομάζονται συνήθως ὡς έξής:

- 1) Διά τής προσθήκης τής καταλήξεως -άση εἰς τήν οὐσίαν τήν όποίαν προσβάλλουν, π.χ. άμυλάση.
- 2) Διά προσθήκης τής καταλήξεως -άση εἰς τά σχηματιζόμενα προϊόντα τής φυραματικῆς αντίδράσεως π.χ. αλκοολάση.
- 3) Διά τής καταλήξεως -άση εἰς τό είδος τής αντιδράσεως τήν όποίαν καταλύει τό φύραμα π.χ. όξειδάση, ίμβερτάση κ. λ. π.

Ειδίκευσις τῶν Φυραμάτων:

Ή δυσχέρεια καί διά τήν μελέτην τῆς ειδικεύσεως τῶν φυραμάτων ὡφείλεται εἰς τό δύσκαλον τής άπομονώσεως αὐτῶν εἰς τελείως καθαράν κατάστασιν. Σήμερον πόντος εἶναι δεκτόν καί καθημερινῶς έπαληθεύεται ὅτι τά φυράματα έχουν μέχρι άπιστεύτου βαθμοῦ μεγάλην ειδίκευσιν. Ή ειδίκευσις του φυράματος ὡφείλεται εἰς τήν δραστηκίν όμάδα αὐτοῦ. Τό κάθε φύραμα δηλαδή ένεργεῖ μόνον επί ενός σώματος τό όποῖον προσφέρει εἰς αὐτό κατακλήλου όμάδας πρός αντίδρασιν. Πρέπει λοιπόν τό σῶμα επί του οποίου έπιδρά τό φύραμα (γενικῶς υποκείμενον, όνομαζόμενον), νά έχη ὡρισμένον συν-

τακτικόν τύπον, καί ἐφ' ὅσον εἶναι ἀσυμμέτρου κατασκευῆς, νά ἔχη καί ὠρισμένην στερεοχημικήν διάταξιν. Χαρακτηριστικῶς διὰ τὴν εἰδίκευσιν τῶν φυραμάτων ὁ Fischer ἐλεγεῖν ὅτι « τὸ φύραμα πρέπει νά ταυριάζῃ μέ τὸ ὑποκείμενον ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἐπιδρᾷ ὡς κλείς καί κλείθρον. »

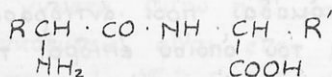
Εἶναι γνωστόν π.χ. ὅτι διάφορα φυράματα παράγουν διαφορετικά προϊόντα καίτοι δρῶν ἐπὶ τῶν αὐτῶν ἀρχικῶν ὁσιῶν π.χ. ἀπὸ τὴν ραρινόζιν + OH_2 , ἡ μὲν ἱμβερτάση δίδει μελιβιόζιν (δισακχαρίτης), καί d-φρουκτόζιν, ἡ δέ ἐμουλσίνη διασπᾷ αὐτὴν εἰς d-γαλακτόζιν καί καλαμοσακχαρον. Ἐπίσης ἡ ζυμάσι (τῶν σακχαρομυκήτων) παράγει ἀπὸ d-γλυκόζιν αἰθυλικήν ἀλκοόλην καί O_2C , ἐνῶ ἡ ζυμάσι τῶν μυῶν παράγει ἐπίσης ἀπὸ d-γλυκόζιν, γαλακτικόν ὄξύ.

Ὁ τρόπος τῆς ἐρεύνης, καί ἡ ἐρμηνεία τῆς στερεοχημικῆς εἰδικεύσεως τῶν φυραμάτων ὑφίεται εἰς τὴν θεωρίαν τῶν Zervas - Bergmann, γίνεται δέ καταφανὴς ἀπὸ τὰ κατωτέρω δύο παραδείγματα, ἐκ τῶν ἐργασιῶν αὐτῶν ἐπὶ τῆς στερεοχημικῆς εἰδικεύσεως τῶν φυραμάτων. Οὕτω διὰ τοῦ φυράματος διπεπτιδάσι ὑδρολύονται διάφορα διπεπτίδια παρασκευασθέντα τῇ βοιθεΐᾳ τῆς καρβοβενζοξικῆς μεθόδου, καί περιέχοντα διαδοχικῶς ὅλα σχεδόν τὰ γνωστὰ ἀμινοξέα. Παρετήρησαν ὅτι τὰ ὡς ἄνω διπεπτίδια ὑδρολύονται διὰ τῆς διπεπτιδάσεως ἐφ' ὅσον ἐκπληροῦν τοὺς ἐξῆς ὁρους:

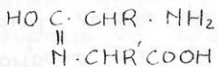
α) Ἡ ἀμινική καί καρβοξυλική ὁμάς πρέπει νά εἶναι ἐλεύθεραι καί νά εὐρίσκονται εἰς θέσιν α-α' ὡς πρὸς τὸν ἀμινοεὶδῆ δεσμόν.

β) Τὰ δύο ἀμινικά ὀξέα πρέπει νά ἔχουν τὴν l-στερεοχημικήν διάταξιν, καί

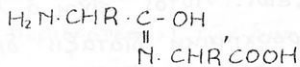
γ) πρέπει νά ὑπάρχη ὑδρογόνον εἰς τὸν ἀμινοεὶδῆ δεσμόν.



δηλαδή πρέπει ο αμινοξειδής δεσμός να ένολοποιηθῇ διὰ νὰ γίνῃ ὑδρόλυσις. Συνέπεια δὲ τῆς ένολοποιήσεως εἶναι ὅτι δύ- νονται νὰ παρασκευασθοῦν δύο ἴσομερῇ διπεπτίδια cis καὶ trans :

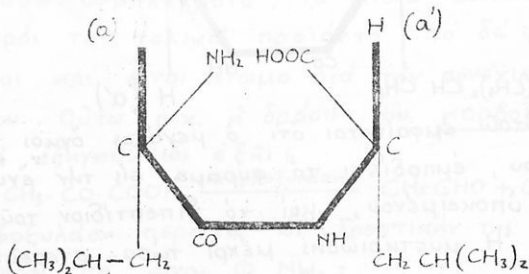


cis μορφή



trans μορφή

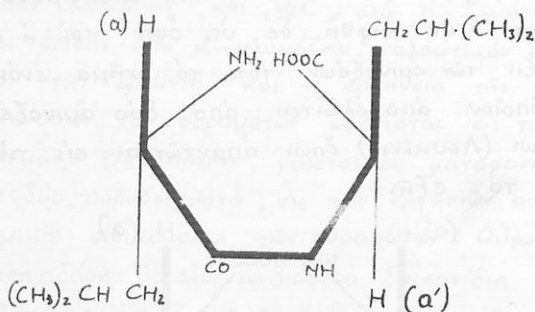
Ἐπειδὴ δὲ τὸ φύραμα ἐκτός τοῦ ἀμινοειδοῦς δεσμοῦ
χρειάζεται συγχρόνως καὶ δύο ἄλλαι ἐλευθέραι ὁμάδες, τὴν
ἀμινομάδα καὶ τὸ καρβοξύλιον, αἱ ὁποῖαι πρέπει νὰ εὗ-
ρίσκονται πλησίον ἢ μία εἰς τὴν ἄλλην, ἔπεται ὅτι μό-
νον ἢ εἰς μορφή εἶναι κατάλληλον ὑποκείμενον διὰ τὴν
διπεπτιδάσιν. Ἐάν ληφθῇ δὲ ὑπ' ὄψιν καὶ ἡ στερεοχη-
μικὴ διάταξις τῶν ἀμινοξέων τότε τὸ σχῆμα ἐνός διπεπτι-
δίου τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ἀμινοξέα τῆς
L-διατάξεως (Λευκίνη) ὅπως ἀπαντῶνται εἰς τὴν φύσιν,
θα εἶναι τὸ ἑξῆς:



Εἰς τὰ καταλυτικά φαινόμενα παραδέχονται ὅτι ὁ καταλύτης ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑποκειμένου εἰς πρόσκαιρα συμπλέγματα, ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἐλευθεροῦται κατόπιν καὶ εἶναι ἔτοιμοι διὰ τὴν ἐκ νέου ἔκθωσιν καὶ δράσιν. Εἰς τὴν περὶ ῥίπτωσιν αὐτὴν φαντάζονται ὅτι τὸ φύραμα πλησιάζει τὸ ὑποκείμενον ἀπὸ τὴν μίαν πλευράν, καὶ ἐνοῦται μὲ τρία τοῦλάχιστον σημεῖα ἐπαφῆς (ἀμειβοειδὲς δεσμός, ὁμινική καὶ καρβοξυλική ὁμάς). Ἀπὸ τὴν ἀνωτέρω στερεοχημικὴν εἰκόνα ὑποβλήθη καὶ ἐκείνη τοῦ Εὐταίου τοῦ ὑ-

δρογόνου α και α' λόγω του μικρού των όγκου δέν έμποδίζουν την έγωσιν του υποκειμένου μετά του φυράματος. Άλλά την θέσιν αυτήν κατέχουν τα υδρογόνα μόνον όταν ταυτα ανήκουν εις τα αμινοξέα της l στερεοχημικής διατάξεως. Αυτός είναι ο λόγος δια τον οποίον μόνον ή μία στερεοχημική διάταξις διασπᾶται υπό του φυράματος. Αυτή είναι ή εξήγησις δια την παρομοίωσιν του Fischer (κλείς και κλειθρον).

Έάν ένα διπεπτιδιον αποτελείται έστω και από ένα αμινοξύ, το οποίον είναι αντίπου, δηλαδή έχει την d- στερεοχημικήν διάταξιν, τότε έχομεν το κάτωθι γενικόν σχήμα :



Έξ αυτού έμφαίνεται ότι ο μεγάλος όγκος της πλευρικής αλυσού, έμποδίζει το φύραμα εις την έγωσιν του μετά του υποκειμένου, και το διπεπτιδιον τουτο δέν υδρολύεται. Η μυστηριώδης μέχρι τώρα στερεοχημική εί-
 δίκευσις των φυραμάτων είναι συνέπεια μιᾶς στερεοχημικής παρεμποδίσεως. Η ανωτέρω δοθείσα εξήγησις προβλέπει και μίαν περίπτωση, κατά την οποίαν δια το άνοιγμα του κλειθρου ήμπορούμεν γά χρησιμοποιήσωμεν και αντικλειδι. Τουτο συμβαίνει όταν το διπεπτιδιον περιέχει αλανίνην ή οποία έχει πλευρικήν αλυσον το μεθύλιον -CH₃, δηλ. μίαν σχετικῶς όχι όγκώδη αλυσον. Είς την περίπτωση αυτήν το διπεπτιδιον αν και έχει εν μέρει την d- μορφήν ήμπορεί να λυγρῇ εχε-
 ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

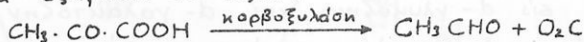
τικῶς βραδέως, νὰ ὑδρολυθῇ ὑπὸ τοῦ φυράματος, πράγμα τὸ ὁποῖον ἐπαλήθευσαν καὶ πειραματικῶς.

Τὸ κύριον σημεῖον τῆς ἀνωτέρω θεωρίας (Zeruas-Bergmann) εἶναι τὸ ἑξῆς: Διὰ νὰ ὑπάρχῃ ἀπόλυτος στερεοχημικὴ ἐκλεκτικότης (κλείς' - κλεῖθρον), πρέπει τὸ φύραμα νὰ ἐνοῦται μὲ περισσοτέρας τῶν δύο ομάδας τοῦ ὑποκειμένου. Ἐάν π.χ. ἦν οὗτο μόνον μὲ δύο ομάδας, δέν θα' εἶχε καμμίαν σημασίαν ἐάν τὰ ἀμινοξέα εἶχον τὴν α-μορφὴν. Ὅλα τότε θα' ἔπρεπε νὰ ὑδρολύωνται, πράγμα τὸ ὁποῖον δέν συμβαίνει.

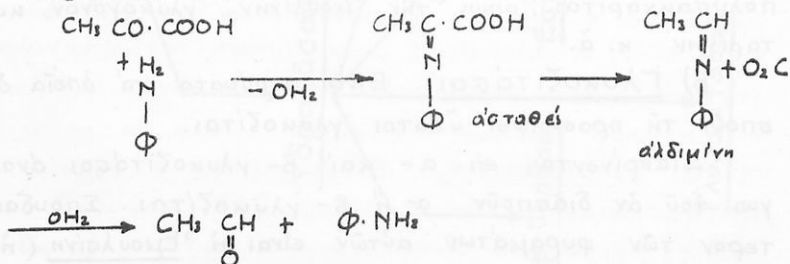
Ἡ θεωρία αὕτη τῇς πολλαπλῇς ἐνώσεως, ἐξηγεῖ σχεδόν ὅλα τὰ φαινόμενα τῇς στερεοχημικῆς εἰδικότητος καὶ ἄλλων φυραμάτων, ὅπως π.χ. ἐκείνων τὰ ὁποῖα διασποῦν τὰ λίπη, τὰ σάκχαρα, κ. λ. π.

Δράσεις τῶν φυραμάτων.

Ὅπως καὶ ἀνωτέρω ἀναφέραμεν παραδέχονται ὅτι τὸ φύραμα ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑποκειμένου πρὸς προσκαιρα ἀσταθῇ συμπλέγματα, τὰ ὁποῖα εὐκόλως διασπῶνται πρὸς τὰ τελικὰ προϊόντα, τὸ δὲ φύραμα ἐλευθερώνεται καὶ εἶναι ἕτοιμο διὰ τὴν συνέχισιν τῆς δράσεώς του. Οὕτω π.χ. ἡ δράσις τῇς καρβοξυλάσης ἡμπορεῖ νὰ ἐξηγηθῇ ὡς ἑξῆς:



Ἡ καρβοξυλάσις περιέχει ὡς δραστικὴν τῆς ομάδα τὴν NH_2 ἥτοι θα' εἶναι ΦNH_2 :



Ἡ σχηματιζομένη ἀλδιμίνην εἶναι ἀσταθὴς εἰς τὸ PH

τό ὅποιον ὁρᾷ ἡ καρβοξυλάση.

Τό συμπύραμα ὅπως ἀναφέραμεν, χρησιμεύει κατα πά-
σαν πιθανότητα διὰ νά αὐξάνῃ τήν ἐπιφάνειαν ἐπα-
φῆς:

Κατάταξις τῶν φυραμάτων.

Ἐπειδὴ δέν γνωρίζομεν τοὺς χημικοὺς τύπους τῶν
φυραμάτων κατατάσσομεν ταῦτα ἀναλόγως τῇ δράσεώς
των ἐπὶ διαφόρων χημικῶν ἐνώσεων.

Ἡ γενικὴ αὐτὴ κατάταξις ἔχει ὡς ἑξῆς:

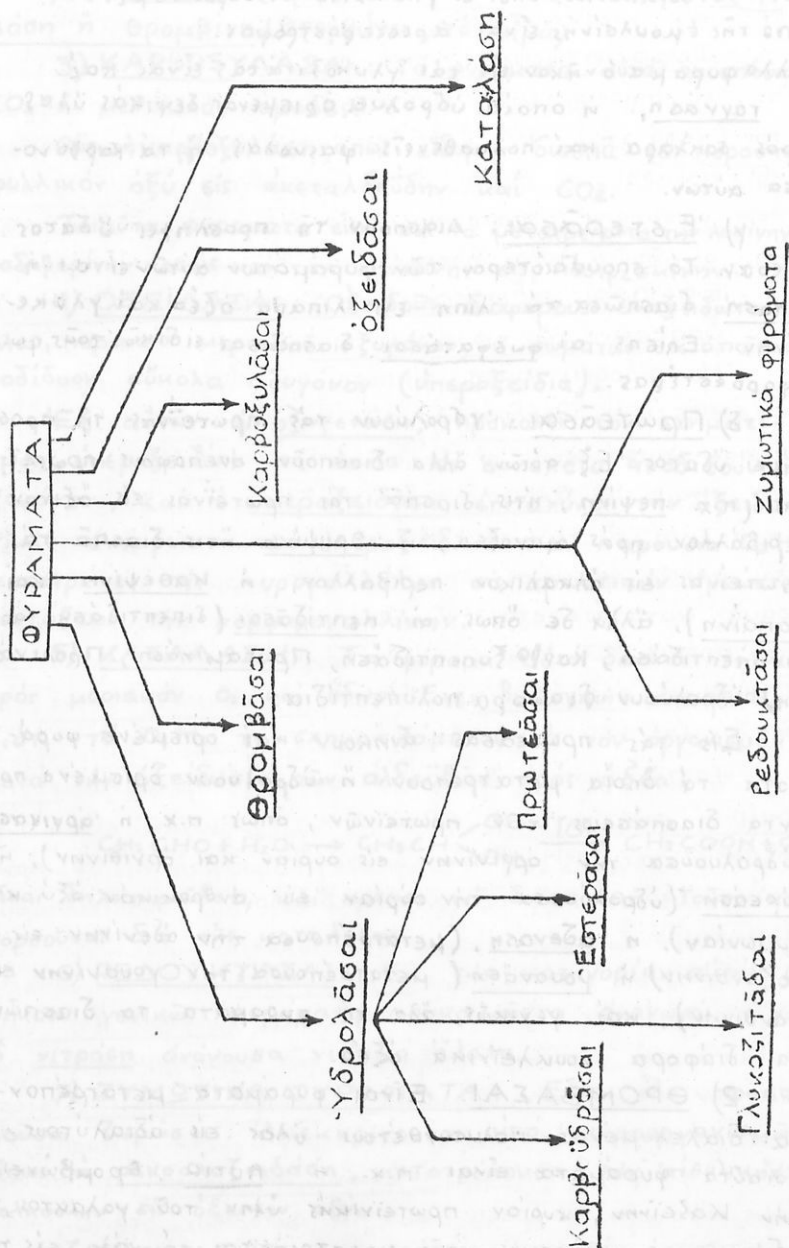
1) ΥΔΡΟΛΑΣΑΙ:

Οὕτω καλοῦνται τὰ φυράματα τὰ ὁποῖα τῇ προσλή-
φει ὕδατος διασποῦν ὠρισμέναι ὕλας εἰς ἀπλουτέρας. Ἀ-
ναλόγως τοῦ ὑποκειμένου ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἐνεργοῦν αἱ ὑ-
δρολάσαι διακρίνονται:

α) Καρβοϋδράσαι: Διασποῦν τοὺς ὕδατάνθρακες τῇ
προσλήφει ὕδατος εἰς ἀπλὰ σάκχαρα. Τοιοῦτα φυράματα
εἶναι π.χ. ἡ Ἰμβερτάση ἢ σακχαράση ἥτις διασπᾷ
τό καλαμοζάχαρον εἰς d-γλυκόζην καὶ d-φρουκτόζην,
ἡ Μαλτάση μετατρέπουσα τὴν μαλτόζην εἰς δύο μό-
ρια α-γλυκόζης, ἡ Ἀμυλάση μετατρέπουσα τὸ ἄμυ-
λον εἰς μαλτόζην, ἡ Λακτάση, μετατρέπουσα τὴν λακ-
τοζην εἰς d-γλυκόζην καὶ d-γαλακτοζην, ἐπίσης ἡ
Διαστάση, ἡ Πτυαλίνη κ.λ.π. καθὼς καὶ γενικῶς αἱ
πολυσακχαράσαι αἱ ὁποῖαι διασποῦν μὴ σακχοροειδεῖς
πολυσακχαρίτας, ὅπως τὴν ἱνουλίνην, γλυκογόνον, κυτ-
ταρίνην κ. ἄ.

β) Γλυκοζιτάσαι. Εἶναι φυράματα τὰ ὁποῖα δια-
σποῦν τῇ προσλήφει ὕδατος γλυκοζίτας.

Διακρίνονται εἰς α- καὶ β- γλυκοζιτάσαι ἀναλό-
γως τοῦ ἀν διασποῦν α- ἢ β- γλυκοζίτας. Σπουδαιό-
τερον τῶν φυραμάτων αὐτῶν εἶναι ἡ Ἐμμουλοίνη (ἢ ἀ-
μυγδαλάση ἢ συναπτάση). Διασπᾷ μόνον τοὺς β- γλυκο-
ζίτας ὅπως τὴν ἱνουλίνην, γλυκογόνον, κυτταρίνην, d-γλυ-



κόζην και υδροκυάνιον. Όλοι αὐτοὶ γλυκοζίται οἱ υδρολύομενοι ὑπὸ τῆς ἐμουλσίνης εἶναι ἀριστερότροφοι.

Ἄλλο φυράμα ὀνῆκον εἰς τὰς γλυκοζίτας εἶναι καὶ ἡ ταννάση, ἡ ὁποία υδρολύει ὀρισμένους δεφικὰς ὕλας πρὸς σακχαρα καὶ πολυσθενεῖς φαινόλας ἢ τὰ καρβονοξέα αὐτῶν.

γ) Ἑστεράσαι: Διασποῦν τῇ προσλήψει ὕδατος στέραν. Τὸ σπουδαιότερον τῶν φυραμάτων αὐτῶν εἶναι ἡ λίπησις διασπῶσα τὰ λίπη εἰς λιπαρά ὀξέα καὶ γλυκερίνην. Επίσης αὐτοὶ φωσφατάσαι διασπῶσαι εἰδικῶς τοὺς φωσφοεστέρας.

δ) Πρωτεῖναι: Ὑδρολύουν τὰς πρωτεΐνας τῇ προσλήψει ὕδατος. Ἐξ αὐτῶν ἄλλα διασποῦν ἀνεπαφους πρωτεΐνας (π.χ. πεψίνη, ἥτις διασπᾷ τὰς πρωτεΐνας εἰς ὀξινὸν περιβάλλον πρὸς ἀμινοξέα, ἡ θρυψίνη ἥτις διασπᾷ τὰς πρωτεΐνας εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, ἡ καθεψίνη καὶ παπαΐνη), ἄλλα δὲ ὅπως αὐτοὶ πεπτιδάσαι (διπεπτιδάση, ἀκινεπεπτιδάση, καρβοξυπεπτιδάση, Προταμινάση, Προλινάση) υδρολύουν διάφορα πολυπεπτίδια.

Εἰς τὰς πρωτεῖνας ἀνήκουν καὶ ὀρισμένα φυράματα τὰ ὁποία μετατρέπουν ἢ υδρολύουν ὀρισμένα προϊόντα διασπάσεως τῶν πρωτεϊνῶν, ὅπως π.χ. ἡ αργινάση (υδρολύουσα τὴν αργινίνην εἰς οὐρίαν καὶ ὀρνιθίνην), ἡ οὐρεάση (υδρολύουσα τὴν οὐρίαν εἰς ἀνθρακικὸν ὀξύ καὶ ἀμμωνίαν), ἡ ἀδενάση (μετατρέπουσα τὴν ἀδενίνην εἰς ὑποξανθίνην) ἡ γουανάση (μετατρέπουσα τὴν γουανίνην εἰς ξανθίνην), καὶ γενικῶς, ὅλα τὰ φυράματα τὰ διασπῶντα τὰ διάφορα νουκλεϊνικὰ ὀξέα.

2) Θρομβάσαι. Εἶναι φυράματα μετατρέποντα διαλελυμένους πολυσυνθέτους ὕλας εἰς ἀδιαλύτους. Τοιαῦτα φυράματα εἶναι π.χ. ἡ ρυτίτις, θρομβώνει τὴν καζεΐνην, κυρίαν πρωτεϊνικὴν ὕλην τοῦ γαλακτος, (διὰ τῆς χημικῆς ἀπὸ τῆς ἐκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς)

ρόν), ἡ πηκτάση (θρομβώνει πηκτινικὰς ὑλὰς) ἡ θρομβάση ἡ θρομβίνη (θρομβώνει τὸ αἷμα)

3) ΚΑΡΒΟΞΥΛΑΣΑΙ : Τὰ φυράματα αὐτὰ ἀποσποῦν CO_2 ἢ μεθυλικὰς ὁμάδας:

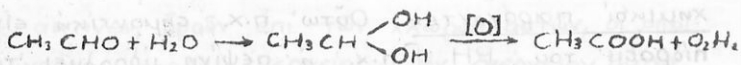
Οὕτω ἡ καρβοξυλάση ὡς εἶδομεν διασπᾷ τὰ πυροσταφυλικόν ὅξύ εἰς ἀκεταλδεΐδην καὶ CO_2 .

Τοιαῦτα φυράματα εἶναι καὶ τὰ μετατρέποντα τὴν λυσίνη εἰς καδαβερίνη καθὼς καὶ τὴν ὀρνιθίνη εἰς πούτρεσκίνη.

4) ΟΞΕΙΔΑΣΑΙ : Ὁξειδοῦν διαφόρους ἐναξειδῶτους ὑλὰς, παρουσία μοριακοῦ ὀξυγόνου, ἡ σωμάτων τὰ ὅποια ἀποδίδουν εὐκόλως ὀξυγόνον (ὑπεροξειδία).

Ἐξ αὐτῶν ἡ ὀξυγενάση, προκαλεῖ τὸν σχηματισμόν ὑπεροξειδίων τὰ ὅποια ἐν συνεχείᾳ ἀποδίδουν ὀξυγόνον, καὶ ἡ ὑπεροξειδάση, ἐπιταχύνει τὴν ὀξειδωτικὴν ἐνέργειαν τῶν ὑπεροξειδίων π.χ. παρουσία O_2H_2 μετατρέπει τὴν πυρογαλλόλην εἰς χρωστικὴν ἀγνώστου συντάξεως τὴν πορφυρογαλλίνην.

5) ΚΑΤΑΛΑΣΗ : Τὸ φύραμα αὐτὸ διασπᾷ τὸ O_2H_2 πρὸς μοριακόν O_2 καὶ ὕδωρ. Ἐχει βιολογικὴν σημασίαν, διότι τὸ O_2H_2 τὸ σχηματιζόμενον εἰς τὸν ὄργανισμόν κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν ἀλδεΐδων πρὸς ὅξέα:



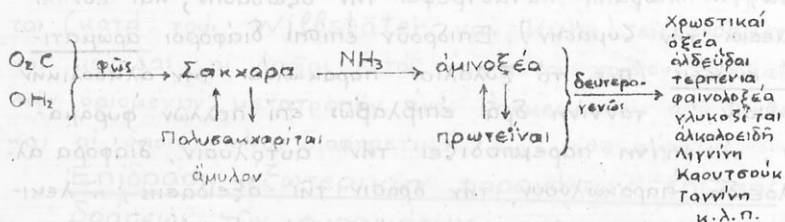
εἶναι δηλητηριῶδες, καὶ πρέπει νὰ διασποσθῇ. Τοῦτο κατορθοῦται διὰ τῆς καταλάσης.

6) ΡΕΔΟΥΚΤΑΣΑΙ : Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν γενικῶς φυράματα προκαλοῦντα ἀναγωγὰ, π.χ. ἡ νιτράση ἀνάγουσα νιτρικὰ ἅλατα.

7) ΖΥΜΩΤΙΚΑ ΦΥΡΑΜΑΤΑ : Εἶναι ὑλὰι προκαλοῦσαι ζυμώσεις. Ἀπεκκρίνονται ὑπὸ μικροοργανισμῶν, ὅπως ἡ ἀλκοολοξειδάση, μετατρέπουσα τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην εἰς ὀξέικόν ὅξύ.

καταρθοῦνται αὕτη μόνον παρουσία φωτός.

Ἐν συνεχείᾳ ἀπὸ τὰ σακκαρα καὶ τοὺς σχηματιζομένους πολυσακχαρίτας προκύπτουν δευτερογενῶς τὰ διάφορα ἄλλα φυτικά προϊόντα. Οὕτω δηλ. ἔχομεν:



Δηλαδή τα φυτά εκτός O_2C , προσλαμβάνουν διά των ριζών των από την Γην N_2 υπό μορφήν NH_3 ή νιτρικών αλάτων. Δί' επιδράσεως της NH_3 ή των άλλων άζωτούχων ενώσεων, επί των δια του CO_2 φωτοχημικώς σχηματιζομένων σακχαρών και πολυσακχαριτών, σχηματίζονται τα φυτικά αμινοξέα και εκ τούτων αι πρωτεΐναι.

Το αντίστροφο της ως άνω συνθέσεως είναι η καύσις. Τα ζῶα καὶ τὰ φυτὰ διὰ τὴν διατηροῦν τὴν ζωὴν των ἔχουν ἀνάγκην ἐνέργειας. Αὕτη λαμβάνεται ἐκ τῶν διαφο-
ρων ὀργανικῶν οὐσιῶν διὰ καύσεως αὐτῶν πρὸς O_2 (ἐ-
ξωθερμικὴ ἀντίδρασις), ὕδωρ, καὶ ὀξειδία ἀζώτου (ἐν-
πρόκειται περὶ ἀζωτούχων ἐνώσεων). Οὕτω π.χ. τὸ ἄμυλον
εἰς γὰ φυτὰ διασπᾶται καὶ ἀποδίδει ἐνέργειαν. Οὕτω καὶ
τὸ γλυκογόνον διασπᾶται εἰς γὰ ζῶα ἀποδίδουν ἐνέργειαν.

Парабіта:

Υπάρχουν διάφορα φυτά τα όποια δεν έχουν κλωροφύλλη (όπως π.χ. οι μύκητες και τα διάφορα βακτήρια). Αυτά βεβαίως δεν μπορούν να μεταβάλλουν το O_2C προς σάκχαρο. Διό να διατηρούν την ζωή των, λαμβάνουν έτοιμην την ενέργειαν την οποίαν χρειάζονται από τό περιβάλλον τό όποιον ζούν, προκαλούντα την βραδείαν καύσιν διαφόρων οργανικών ουσιών, (π.χ. ζυμώσεις).

Πολλά έξ αὐτῶν χρειάζονται καὶ N_2 διὰ νὰ ζή-

σουν. Πρὸς τοῦτο ἀφομοιώνουν τὸ H_2 τῆς ἀτμοσφαίρας με-
τατρέποντα, τοῦτο κατ' ἀρχαί μὲν εἰς NH_3 ἢ HNO_3 εἶ-
τα δὲ πρὸς ἀμινοξέα καὶ πρωτεΐνας.

Τὰ φυτὰ ταῦτα ὅπως καὶ ὅλα τὰ ζῶα, εἶναι παρὰσι-
τα ἤτοι ἔχουν ἀνάγκην ἐτοιμῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων σχημα-
τιζομένων εἰς τὰ πράσινα φυτὰ. Οὕτω π.χ. ὁ ἄνθρωπος
προσλαμβάνει διὰ τῶν φυτικῶν τροφῶν τὰς διαφόρους φυτι-
κὰς πρωτεΐνας καὶ ἄλλας ὀργανικὰς οὐσίας τὰς ὁποίας με-
τατρέπει εἰς τὸν ὀργανισμόν του πρὸς ζωϊκὰς πρωτεΐνας,
λίπη καὶ ἔλαια, καὶ τὰς ὁποίας τέλει κατακαίει πρὸς O_2C .

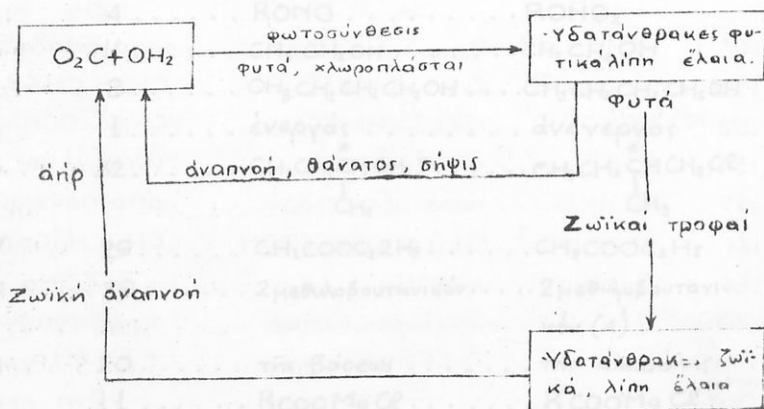
Θειοβακτηριδία:

Υπάρχει μία ὀρισμένη κατηγορία εἰδικῶν μυκήτων οἱ
ὁποῖοι καίτοι δὲν ἔχουν χλωροφύλλιν, ἐν τούτοις σχη-
ματίζουν σάκχαρα καὶ ἄλλας πολυπλόκους ἐνώσεις. Τὴν
ἐνέργειαν δὲ τὴν ἀπαιτουμένην πρὸς τὸν σκοπὸν τού-
τον, τὴν λαμβάνουν ἀπὸ τὴν ὀξείδωσιν τοῦ SH_2 πρὸς
 SO_4H_2 , καλούμενα διὰ τὸν λόγον αὐτὸν «θειοβακτηριδία»

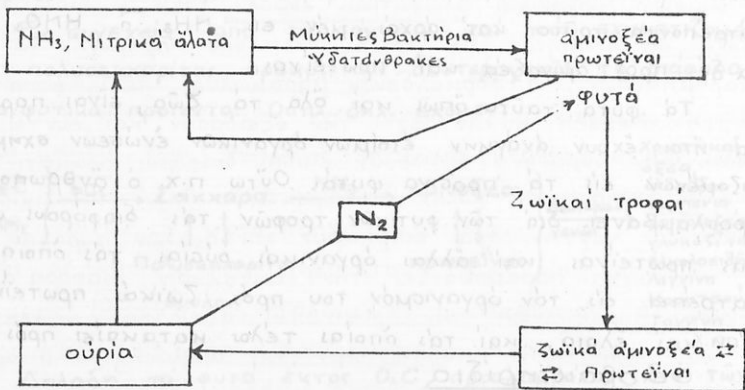
Βιολογικοὶ κύκλοι:

Ἐξ ὧν εἶπομεν προηγουμένως συνάγονται οἱ κα-
τωτέρω βιολογικοὶ κύκλοι:

1^{ος}) Κύκλος O_2C



2^α) Κύκλος N_2



Σημειώσεις: Η ενέργεια ή απαιτούμενη προς μετατροπήν τῆς NH_3 εἰς αμινοξέα (εἰς τὰ φυτά) καλύπτεται ἀπὸ τὴν ἐνέργειαν τὴν ἐλευθερουμένην ἐκ τῆς καύσεως τῶν ὑδατανθράκων.

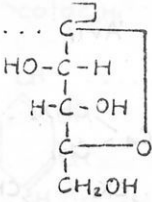
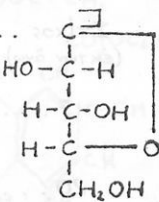
ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ Α' ΤΟΜΟΥ

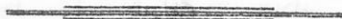
Σελίς	ΣΤΙΧΟΣ (ἐκ τῶν ἀνω)	Ἀντί	Να γραφῇ
26	22	 $C_{10}H_{21}CH_2CH_2COOC_{15}H_{31}$	$\begin{cases} C_{10}H_{21}CH_2CH_2OCOC_{15}H_{31} \\ C_{15}H_{31}COOCH_2CH_2C_{10}H_{21} \end{cases}$
31	3	 $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \quad \\ OH \quad ONO_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \quad \\ OH \quad ONO_2 \end{array}$
35	7	 $\begin{array}{c} CH_2 = CH_2 \\ \quad \\ Br \quad Br \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \quad \\ Br \quad Br \end{array}$
38	1	 $AgC \equiv CHAg$	$AgC \equiv CAg$
40	1	 ὄγον	ὄγκον
42	27	 $\begin{array}{c} CH = CH_2 \\ \\ CH \\ \\ CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH = CH_2 \\ \\ CH \\ \\ CH_2 \end{array}$
44	17	 2,3 Διμεθυλοβουτα- διένιον 1,2	2,3 Διμεθυλοβου- ταδιένιον 1,3
46	27	 $CH_2 = \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - CH = CH_2$	$CH_2 = \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - CH = CH_2$
47	5	 $2CH = CH$	$2CH \equiv CH$
51	4	 $RONO$	$RONO_2$
60	11	 CH_3CH_2OH	CH_3CH_2OH
62	8	 $OH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
63	1	 ἐνεργός	ἀνενεργός
63	32	 $CH_3CH_2\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}CH_2J$	$CH_3CH_2\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}CH_2Cl$
87	29	 $CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COOC_2H_5$
94	29	 2μεθυλοβουτανικόν	2μεθυλοβουτανι- κόν (4)
103	20	 τῆς βάσεως	τῆς ἀπιδόλης
104	11	 $RCOOMgCl$	$R'COOMgCl$
108	3	 $RC \equiv NH \cdot C_2H_5$	$RC \equiv NH \cdot C_2H_5 + POCl_3$

Σελίς	Στίχος (ἐκ τῶν ἀνω)	Ἀντί	Νά γραφῇ
114	1	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ O-O-O O-O-O	$\xrightarrow{\text{OH}_2}$
116	4	αἱ ἀνωτέρω	ἀνώτεραι
118	20	ἡ ἀλκάλια	ἡ ἀνθρακικά ἀλκάλια
121	23	$\text{>C}=\text{C}=\text{OH}$	$\text{>C}=\text{C}=\text{OH}$
124	3	$\begin{array}{c} \text{R} & \text{R} & \text{R} \\ & & \\ -\text{C}-\text{O}- & -\text{C}-\text{O}- & -\text{C}-\text{O}- \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} & \text{R} & \text{R} \\ & & \\ -\text{C}-\text{O}- & -\text{C}-\text{O}- & -\text{C}-\text{O}- \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
125	25	$\text{RCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{RCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$
132	11	$\text{H}_2\text{CH}=\text{COCH}_3$	$\text{H}_2\text{CH}-\text{COCH}_3$
134	7	τερεοχημικῆς	στερεοχημικῆς
136	18	$\text{CH}_3\text{NC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$
139	3	πρωτοταγῶν	πρωτοταγῶν
140	13	ὑδραζινῶν	ὑδραζιδίων
143	14	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{HNCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
144	14	ἀνωτέροι	ἀκόρεστοι
144	27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 : \text{N}^+ : \text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 : \text{N}^+ : \text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
147	5	κακωδολοξείδιον	κακωδολοξείδιον
152	6	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
152	17	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$
153	11	ὑδροξείδιον	ὑδροξύλιον
155	12	ἀποστάξεως	ἀποσπάσεως
161	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCOOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CCOOH}$
166	19	+ CeONa	+ 3CeONa
169	22	τριχλωροαιθάνιον	τριχλωροαιθυλένιον
170	20	+ CeNa	+ 3CeNa
172	7	$\xrightarrow{\text{OH}_2}$	$\xrightarrow{-\text{OH}_2}$
172	30	RCHCH_3	BCHCH_3

Σελίς	ΣΤΙΧΟΣ (ἐκ τῶν ἀνω)	Ἀντί	Νά γραφῇ
173	30	$\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$	$\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$
174	12	$\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$	$\text{H}-\text{N}=\text{C}$
175	8	O_2Si	πικρικοῦ ὀξέος
176	23	$+ \text{C}\ell\text{H}$	$+ 2\text{C}\ell\text{H}$
178	12	ἀμμωνιακοῦ	ἀμμωνιακοῦ διαλύ- ματος
185	7	$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)$	$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$
185	19	$[\text{NH}_2\text{C}=\text{NH}_2]^+$	$[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2]^+$
186	16	$\text{HNC} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$	$\text{HN} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$
186	23	Κρεατίνη	κρεατινίνη
191	5	$\text{Hg}(\text{ON}\equiv\text{C})_2$	$\text{Hg}(\text{ON}\equiv\text{C})_2$
191	10	$(\text{C}=\text{NH})_2$	$\text{C}(\text{=NH})_2$
191	18	$+ \text{NH}_3$	$+ 2\text{NH}_3$
192	5	$\text{NH}_3 + \text{O}_2\text{C}$	$2\text{NH}_3 + \text{O}_2\text{C}$
192	25	ROCS·S·SCOR	ROCS·S·S·SCOR
193	28	H_2NH	$2\text{H}_2\text{NH}$
196	6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
199	18	-ὕδροξύλιον	-ὕδροξείδιον
212	26	$\xrightarrow{\text{OH}_2}$	$\xrightarrow{-\text{OH}_2}$
212	28	Ὄξαζόνη	Ὄξαζόνη
214	7	ἀλκολικόν	ἀλκαλικόν
227	18	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$
230	19	$+ \text{OHNa}$	$+ 2\text{OHNa}$
231	2	σημασίαν	σημασίας
231	9	τοῦ O	τοῦτο
231	24	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$
232	3	ἐμφανῶς	ἐμφανεῖς
233	15	$+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$+ 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
233	19	$\text{C}_v\text{H}_{2v}(\text{COO})_2$	$\text{C}_v\text{H}_{2v}(\text{COOH})_2$

Σελίς	Στίχος (ἐκ τῶν ἀνω)	Ἀντί	Νά γραφῇ
234	19	μεθανοκαρβονικόν	μεθανοδικαρβονικόν
234	20	αἰθανοκαρβονικόν	αἰθανοδικαρβονικόν
234	21	προπανοκαρβονικόν	προπανοδικαρβονικόν
236	21	διακυνίου	δικυανίου
238	21	+OH ₂	+OH
239	1	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{OH} \\ \parallel \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{OH} \\ \parallel \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
239	10	CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH
239	16	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{ONa} \\ \parallel \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{ONa} \\ \parallel \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
240	6	ΔΕΣΜΟΤΟΠΙΑ	ΔΕΣΜΟΤΡΟΠΙΑ
246	3	ἐνεργόν	ἀνενεργόν
246	8	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \parallel \\ \text{HC} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \parallel \\ \text{HC} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
255	17	CHCOOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅
266	2	C ₆ H ₅ OCOCe	C ₆ H ₅ CH ₂ OCOCe
268	23	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH} \cdot \text{CONH} \cdot \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CONH} \cdot \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
284	22	ὄζαζόναι	ὄζοναι
286	7	ἀλδόλη	ἀλδόζη
287	6	(CH ₃ CO) ₂ O	2(CH ₃ CO) ₂ O
291	19	τοῦ πρώτου καὶ δευτέρου	τοῦ δευτέρου
294	22	(II) α Ξυλόζη	(II) α Λυξόζη
303	1	ἀλκόζης	ἀλκοόλης
303	4	CH ₂ AC	CH ₂ OAC

Σελίς	Στίχος (ἐκ τῶν ἄνω)	Ἀντί	Πά γραφή
308	23	ἄλληλα	ἄλληλα
312	4		
314	17	μελλοβιόζης	κελλοβιόζης
317	2	$PO_4 H_3$	$2PO_4 H_3$
325	3	κομβουράς	καμφουράς

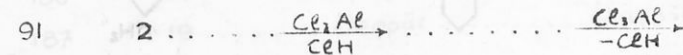
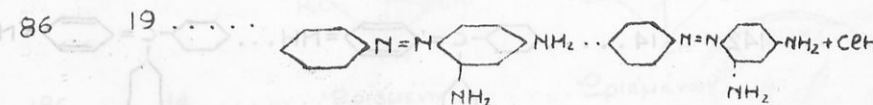
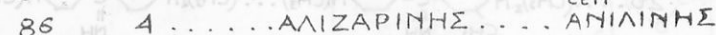
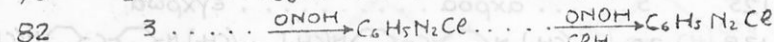
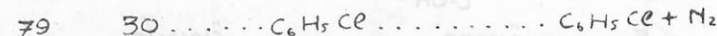
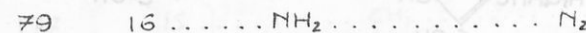
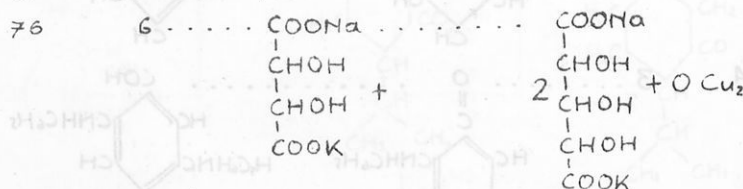
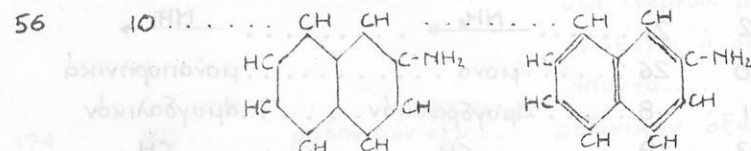
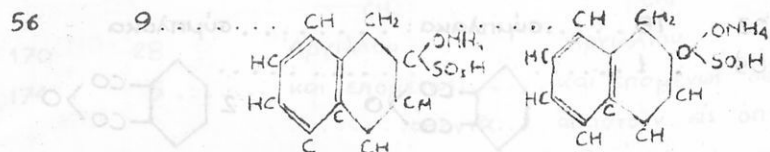
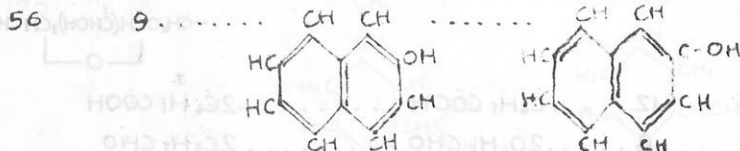


ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ Β' ΤΟΜΟΥ

Σελίς	Στίχος (ἐκτὼν ἀνω)	Ἀντί	Νὰ γραφῇ
3	17	$\begin{array}{c} \text{CHX}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHX}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
8	20	$\begin{array}{c} \text{CX}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_4 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CHX} \\ \diagup \\ \text{C}_4 - \text{CHX} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CX}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_3 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{ καὶ } \begin{array}{c} \text{CHX} \\ \diagup \\ \text{C}_3 - \text{CHX} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$
15	10	Friedel Craft	Friedel Kraft
17	17		
17	18		
22	19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$
23	7	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
23	15	Διφανύλιον	Διφανύλιον
27	18	$\text{C}_6\text{H}_5 = \text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$
37	32	OHNO	OHNa
41	30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NOH} + \text{OH}_2$
46	5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCE}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCE}$
49	29		

AvTi

На γραφῇ

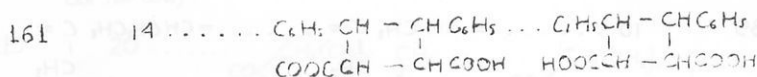


Σελίς	Στίχος (Εκτὼν ἄνω)	Ἀντί	Νὰ γραφῇ
95	26..... $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$	$\text{CH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})(\text{CN})\text{OCH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$
96	12..... $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		$2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
102	8..... $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$		$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
103	18.....σύμπλοκα		σύμπλοκα
109	1.....		2
112	21..... $\xrightarrow{\text{NH}_2}$		$\xrightarrow{\text{NH}_2}$
120	26.....μονο		μονοπυρηνικά
121	8.....ἀμυγδαλικόν		ἀμυγδαλικόν
123	19.....		
124	3.....		
125	5.....ἄχρσα		ἑγχρσα
138	20..... $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{NH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{NH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
142	14.....		
147	14.....τῶν καθαραικῶν		τῶν καθαραικῶν
156	19.....ἡχοποιήσας		ἡχοποιήσας

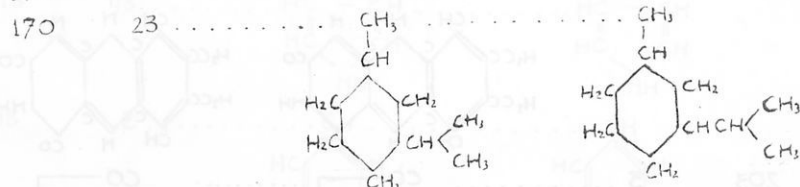
Σελίς ΣΤΙΧΟΣ
(ἐξιστῶν ἄνω)

Ἀντί

Νά γραφῇ



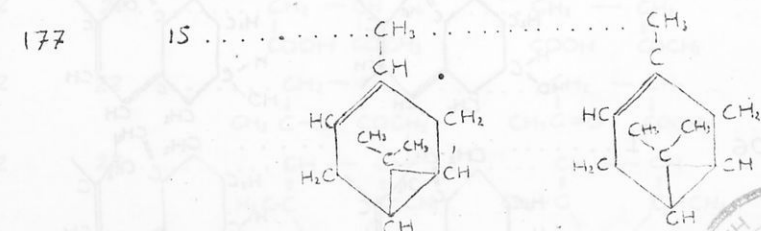
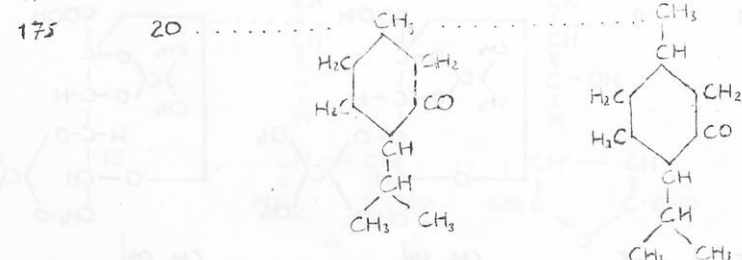
170 1 κυκλοεξακαρβονικόν κυκλοεξακαρβονικόν



170 28 Ἀργίλλου Ἀργίλλου

174 5 καί ἐπομένως καί ἐπομένως δέν
 ἅπαντᾶ ἅπαντουν εἰς ὅπτι-
 κως ἐνεργούς μορφήν,
 ἀντιθέτως ἢ ὁρῶν
 ἅπαντᾶ

174 20 ροδονικόν ὄξύ ροδονικόν ὄξύ



186 14 ὁρισμένη ὁρισμένων

187 19 ἑλεφράς ἐλαφρᾶς

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



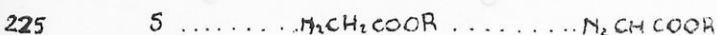
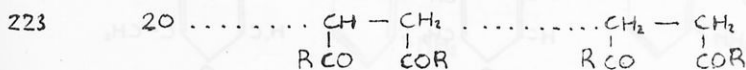
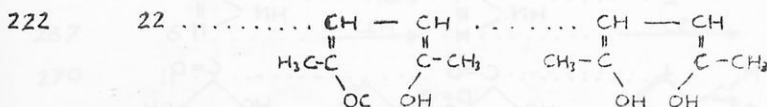
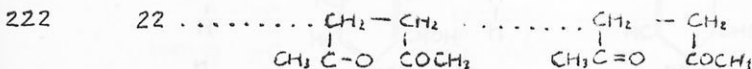
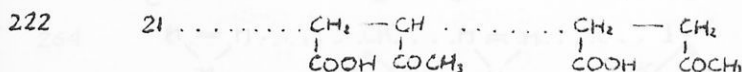
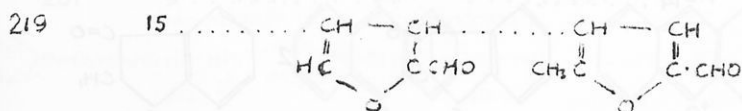
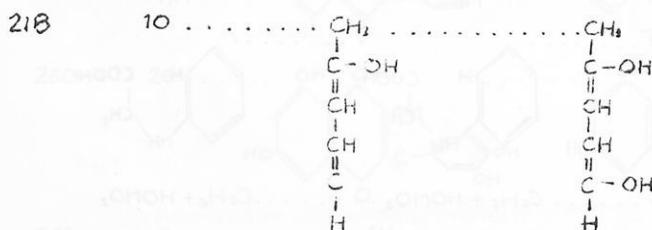
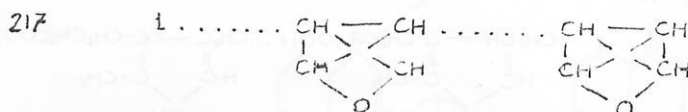
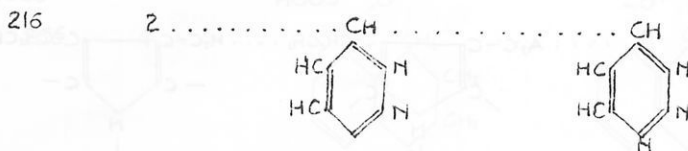
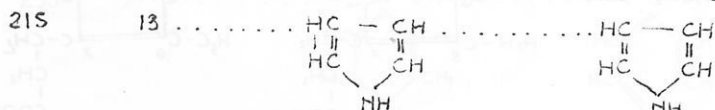
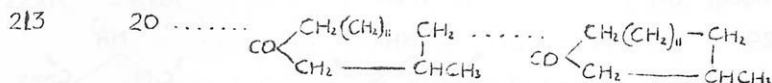
Σελίς

ΣΤΙΧΟΣ

(Εκ των άνω)

Αντί

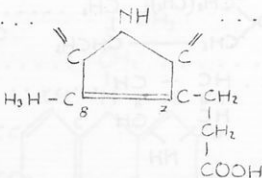
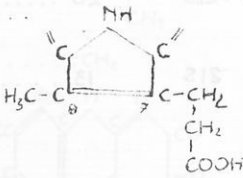
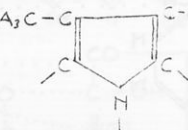
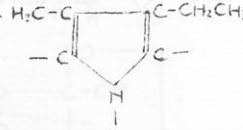
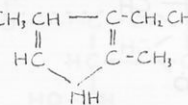
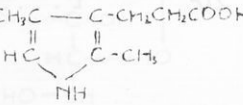
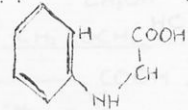
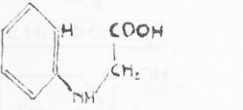
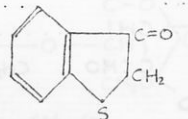
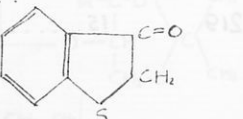
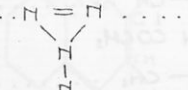
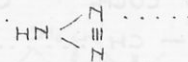
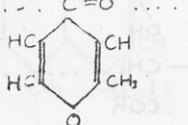
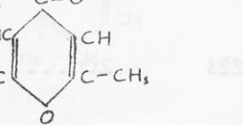
Νά γραφῇ



Σελίς Στίχος
(ἐκ τῶν ἄνω)

Ἄντι

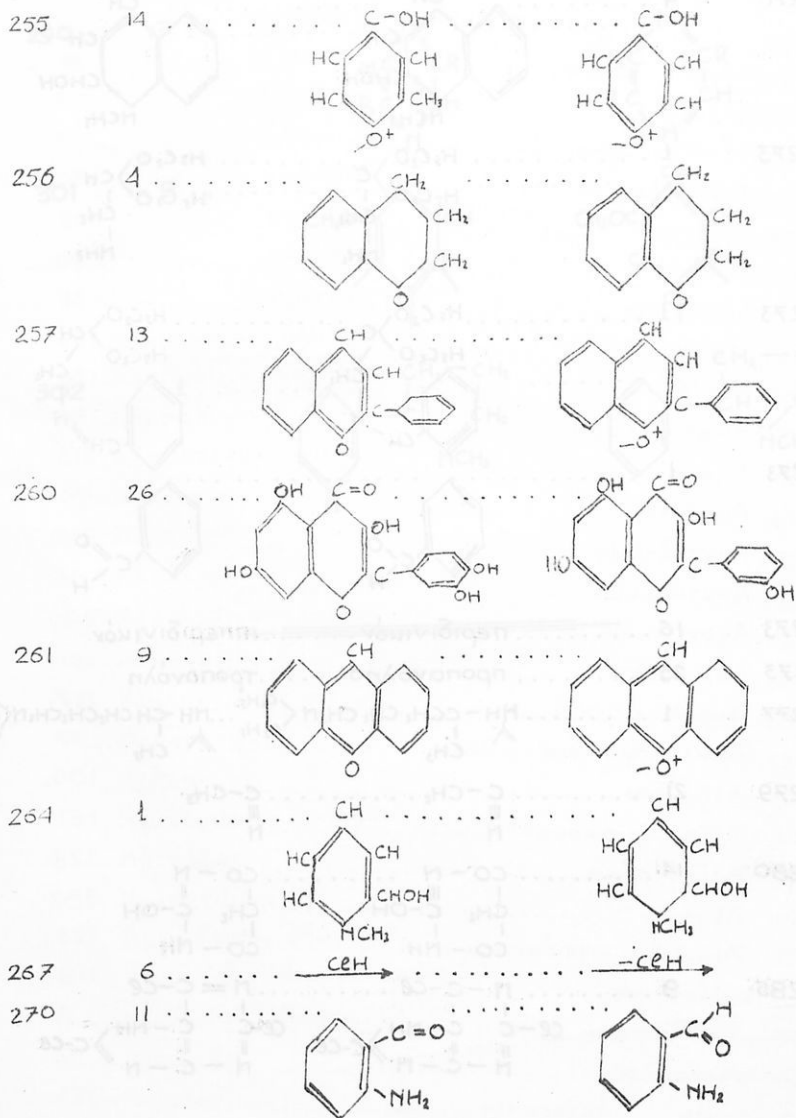
Νά γραφῇ

- 229 16  
- 230 3  
- 231 1  
- 235 9  
- 238 16 $C_6H_5 + HONO_2$ $C_6H_6 + HONO_2$
- 241 14  
- 252 1  
- 253 2  
- 255 1  

Σελίς Στίκος
(ἐκ τῶν ἄνω)

Ἀντί

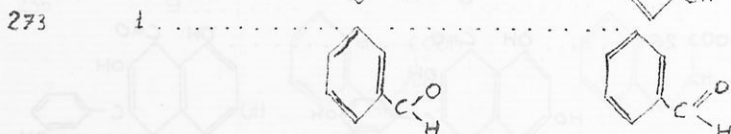
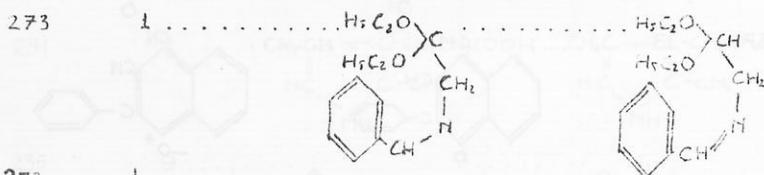
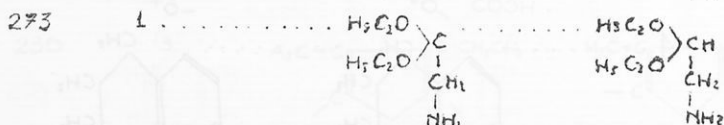
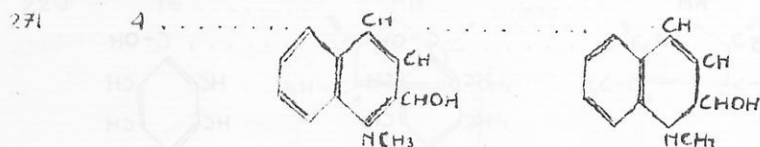
Ἡὰ γραφί



Σελίς Στίχος
(ἐκ τῶν ἀνω)

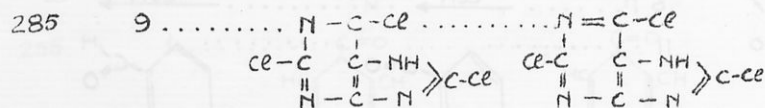
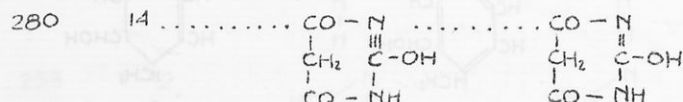
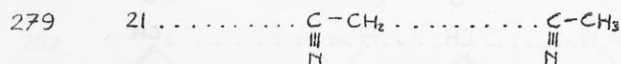
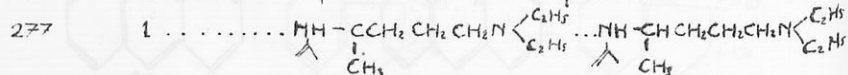
Ἀντί

Νά γραφῇ



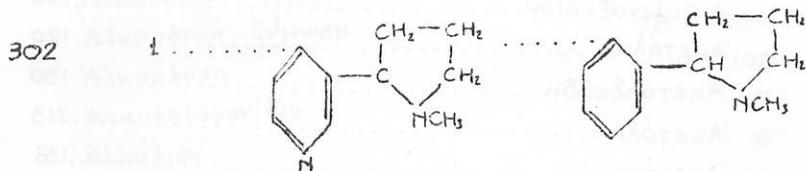
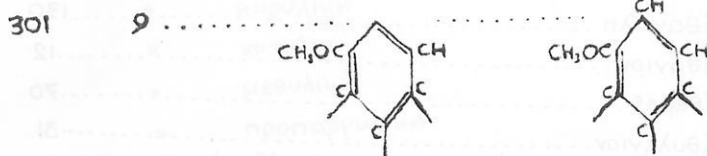
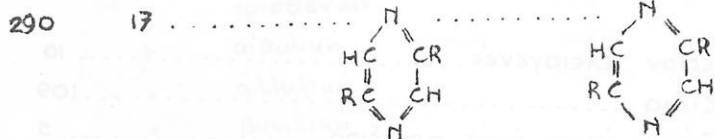
273 16 περιδινικόν πιπεριδινικόν

273 23 προπανόλη 3 τροπανόλη



Σελίς Στίχος Ἀντί Νά γραφῇ

(ἐκ τῶν ἄνω)



ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ Α' ΤΟΜΟΥ

Αέριον έλειογενές	10
Άζίδια	109
Άζώτου όργαν. ένώσ. προσδιορ.	5
Αιθανάλη	130
Αιθάνιον	12
Αιθέρες	70
Αιθυλένιον	31
Αιθυλενοξύδιον	196
Άκετάλαι	120
Άκεταλδεύδη	130
Άκετόλη	213
Άκετόνη	133
Άκετοξείκόν όξύ	230
Άκετυλένιον	36
Άκονιτικόν όξύ	280
Άκρολείνη	161
Άκρυλικόν όξύ	157
Άκυλαλογονίδια	97
Άλδεύδαι	109
» άκόρεστοι	161
Άλδεϋδοξέα	228
Άλδόζαι	382
Άλδολική συμπύκνωση	125
Άλδοξίμαι	119
Άλειφατικά ένώσεις	8
Άλκοόλαι	52
» άκόρεστοι	153
» άμυλικά	62
» άνώερα	66
» Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής ..	62
» βουτυλικά	

Ἀλκοόλαι	διπθενεῖς	194
»	προφυλικά	61
»	τριπθενεῖς	200
»	αἰθυλική	58
»	ἀλλυλική	153
»	βυνιλική	153
»	κηρυλική	66
»	κυτυλική	66
»	μεθυλική	57
»	προπαργυλική	154
Ἀλκοολικά	ἄλατα	67
Ἀλκοολική	ζύμωσις	58 , 314
Ἀλκοόλυσις		102
Ἀλκυαλογονίδια		47
Ἀλκύνιον		9
Ἀλλένιον		45
Ἀλλύνιον		152
Ἀλλυλοσιναπέλαιον		193
Ἀλοῦδρῖναι		196
Ἀμίδια		105
Ἀμιδοξίμαι		108
Ἀμῖναι		134
Ἀμινοειδής	δεσμός	264
Ἀμινοξέα		247
Ἀμινοξειδία		247
Ἀμινοξεικόν	όξύ	144
Ἀμινοξέων	στερεοχημεία	257
Ἀμμωνίου	βάσεις	137, 143
Ἀμυλόζη		320
Ἀμυλον		320
Ἀμυλοπηκτική		320
Ἀναστροφή	κατά Walden	257
Ἀνθράκον	βιοξείδιστον	176

Άνθρακος όργ. ένώσεως προσδιορισμός	5
» στερεοχημεία	11
Άνθρακικόν όξύ	176
Άνθρακικού όξέος παράγωγα	176
Ανυδρίται όξέων	99
Άραβινόζη	299, 305
Αργινίνη	186
Αρσίαι	146
Άσφαλτος	18
Βαeyer θεωρία τάσεως	31
Βαζελίνη	18
Βαλεριανικά όξέα	94
Βομβακοπυρίτης	324
Βαρβιτουρικόν όξύ	242
Βενζίνης συνθετικά	
παρασκευαί	19
Βερονάλη	242
Βεταΐναι	261
Βινύλιον	152
Βινυλοξαικόν όξύ	158
Βισκόζη	325
Βισμουθίται	147
Βουταδιένιον	43
Βουτυρικά όξέα	93
Βρασσιδινικόν όξύ	160
Γαλακτικόν όξύ	223
Γλυκερίδια	203
Γλυκεριναλδεύδη	213
Γλυκερίνη	200
Γλυκογόνον	322, 226
Γλυκόζη	306, 296

Γλυκαζίται	302, 299
Γλυκόκολλα	261
Γλυκόλαι	124
Γλυκολικόν όξύ	222
Γλυκόλυσis	318
Γλυκολών προϊόντα όξειδώσεως	211
Γλυκοφρονικόν όξύ	307
Γλυοξυλικόν όξύ	228
Γουανιδίνη	184
Δεξτρίναι	321
Διαζωεστέρες	255
Διαζωμεθάνιον	256
Διακετύλιον	214
Διαλδεύδα	213
Διαστάσις	321
Διαστεροϊσομερείς ενώσεις	25
Διθειάνθραξ	192
Διϊωδομεθάνιον	168
Δικαρβονικά όξέα	233
» » ακόρεστα	244
Δικετόναι	213
Δικετοπιπεραζίνη	254
Δικυάνιον	175
Διμεθυλογλυοξίνη	215
Διμεθυλοκετόλη	213
Διμεθυλοκετόνη	133
Διοξάνη	196
Διουρία	181
Δισακχαρίται	310
Δισουλφίδια	76
Δυναμίτις	203

Έλαια	203
» μή ξηραίνόμενα	206
» ξηραίνόμενα	206
Έλαϊδινικόν όξύ	160
Έλαϊκόν όξύ	159
Έλαίων φυτικῶν ύδρογόνωσις	205
Έμετική τρύξ	276
Έναντιοϊσομερεῖς ένώσεις	24
Ένόλαι	121
Ένώσεις μέ περισσότερα τοῦ ένός ασύμμετρα άτομα C	272
Έξάνιον	13
Έξόζαι	296, 306
Έπτάνιον	13
Έρυθρένιον	43
Έρυθρίτης	273
Έρουκικόν όξύ	160
Έστέρες ανοργάνων όξέων	68
» άρωματικοί	104
» λιπαρῶν όξέων	100
Ζυμάση	315
Haworth τύπος	303
Ήλεκτρικόν όξύ	243
Ήμιακεταλική σύνταξις	301
Ήμικυτταρόζαι	326
Θειαιθέρες	78
Θειαλκυόλαι	75
Θειογλυκόλαι	196
Θειοκυανικόν όξύ	192
Θειουρία	194

Ίμμερτοποίησης	306
Ίμμερτοσακχαρόν	306
Ίμιδοχλωρίδιον	108
Ίμινοαιθέρες	108
Ίνουλίνη	327
Ίονόνη	163
Ίηπουρικόν όξύ	261
Ίρόνη	164
Ίσουανικόν όξύ	188
Ίσουανουρικόν όξύ	189
Ίσονιτρίλια	171
Ίσοπρένιον	43
Ίωδοφόρμιον	168
Καδαβερίνη	200
Κακωδυλοενώσεις	147
Καλαμοσακχαρόν	311
Καουτσούκ	45
Καρβαμιδικόν όξύ	178
Καρβονικών όξέων άλογονοπαράγωγα	216
Κελλοβιόζη	313
Κελλουλοίτης	325
Κετένη	164
Κετόνη	109
» άκόρεστοι	160
Κετονική διάσπασις	231
Κετονοξέα	228, 233
Κετονοξίμαι	119
Κεφαλίνη	210
Κηροί	104
Κηρός καρνοαβικός	105
» σινικός	105
Κιτρικόν όξύ	280

Κολλώδιον	325
Κολλωδιοβαμβάζ	325
Κόμμεα φυσικά	327
Κρεατίνη	186
Κρεατινίνη	186
Κρεατινοφωσφορικών όξύ	187
Κροτικόń όξύ	190
Κροτωνικά όξέα	157
Κροτωνική αλδεύδη	162
Κυαμελίτης	190
Κυαναμίδη	191
Κυανικών όξύ	187
Κυανουρικών όξύ	183
Κυτταρίνη	322
Κώμ	21
Λαιβουλικών όξύ	233
Λακτάμια	255
Λακτίδια	222
Λακτόζη	314
Λακτόναι	227, 218
Λακτυλογαλακτικών όξύ	224
Λακτῖμοι	255
Λευκίθιναι	210
Λευκώματα	262
Λιγνίνη	326
Λίπη	203
» μαλακά	204
» σκληρά	204
Λουμινάλη	242
Λυξόζη	292, 294
Μαλτόζη	312

Μαννόζη	292, 308
Μαργαρίνη	205
Μεθανάλη	127
Μεθάνιον	10
Μεθυλοφουρφορόλη	305
Μερκαπτάλη	198
Μερκαπτάναι	75
Μεταμέρεια	74
Μεσομέρεια	240
Μεσοτρυγικόν όξύ	276
Μεταλδεύδη	124
Μέταξα τεχνιτή	325
Μηλεϊνικόν όξύ	244
Μηλικόν όξύ	274
Μηλονικόν όξύ	237
Μονοκαρβονικά όξέα	84
Μονοσακχαρίται	282
Μονοσακχαριτών άνοιχοδόμησις	286
» άποικοδόμησις	286
» στερεοχημεία	288
Μυρμηκικόν όξύ	90
Νευρίνη	154
Νιτρίλια	171
Νιτρογλυκερίνη	202
Νιτροουρία	183
Νιτροωαραφίνας	80
Ξανθογονικόν όξύ	192
Ξυλόζη	294, 292
Ξυλόπισσα	57

Ὁζονίδια	29
Ὁλεφῖναι	22
Ὁξαλικόν ὅξύ	235
Ὁξαλοξειακόν ὅξύ	279
Ὁξέα	84
» ἀκόρεστα	155
» ἀλογονομένα	216
» δικαρβονικά	233
» » ἀκόρεστα	244
Ὁξεικόν ὅξύ	92
Ὁξίται	134
Ὁξυγόνον ὄργαν. ἐνός. προσδιορ.	6
Ὁξυαλδεύδαι	212
Ὁξυκετόναι	212
Ὁξυοξέα	220
Ὁργανομαγνησιακαί ἐνώσεις	149
Ὁρθοεστέρες	170
Ὁρθομυρμικικόν ὅξύ	167
Ὁρθοξέα	170
Οὔρεθάναι	178
Οὔρεϊδία	183
Οὔρια	179
Οὔρονικά ὅξέα	327
Οὔροτροπίνη	128
Παλίτης	178
Παραλδεύδη	124
Παραφίνη	18
Πεντάχιον	13
Πεντόζαι	294, 304
Πετρέλαια	17
Πηκτῖναι	327
Πινακόναι	166

Πολυαλογονίδια	166
Πολυσακχαρίται	319
Πουτρεσκίνη	200
Προπαρυλιική Αλδεύδη	162
Προπενάλη	242
Προπιολικόν όξύ	160
Πρωτεΐναι	262
Πυροστοφιλικόν όξύ	229
Πτωμαΐναι	200
Ραφινόζη	319
Ριβόζη	305
Σάκχαρα	281
» έπιμερή	291
Σακχάρων κυλική σύνταξις	299
Σάπωνες	207
Σεμικαρβαζίδιον	133
Σουλφίδια	78
Σουλφόναι	80
Σουλφοξέα	77
Σουλφοξειδία	79
Σταφιλικόν όξύ	276
Στεαρολικόν όξύ	161
Στέγνωτικά	206
Στερεοϊσομέρεια	24, 65
Στερεοχημεία τριπλού δεσμού	224
Στερεοχημικοί τύποι	24
Ταυτομέρεια	240
Τετρασακχαρίται	319
Τετρακλωράνθραξ	167

Τετρόζαι	293, 304
Τετρολικόν όξύ	160
Thiele θεωρία	32, 41
Τρινιτροκυτταρίνη	324
Τριόζαι	304
Τρισακχαρίται	319
Τρυγικόν όξύ	274
Τρύξ	275
Υδατάνθρακες	281
Υδραζίδια	109
Υδρογονάνθρακες	8
» αήόρεστοι	22
» κεκορεσμένοι	8
» μεθ' ενός διπλού δεσμού	22
» μέ δύο διπλοφς δεσμούς	40
» μεθ' ενός τριπλού δεσμού	33
Υδρογόνου όργαν. ένως. προσδιορ.	5
Υδροκυάνιον	173
Υδροξαμικά όξέα	108
Υπερπαλίτης	177
Φορμαλδεΰδι	127
Φορμόλη	129
Φουμαρικόν όξύ	244
Φουρφορόλη	305
Φρουκτόζη	292, 308
Φωσγένιον	177
Φωσφατίδια	210
Φωσφίναι	145
Χάρτης	226
» περγαμινός	324

Χιτίνη	327
Χλωροκυάνιον	176
Χλωρομυρμικικοί έστερες	177
Χλωροξεικόν όξύ	219
Χλωροπρένιον	44
Χλωροπιυρίνη	167
Χλωροφόρμιον	166
Χολίνη	199



ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ Β ΤΟΜΟΥ

Ἀδενάση	289
Ἀδενίνη	282
Ἀδενοζίνη	289
Ἀδενυλικόν ὀξύ	287
Ἀδρεναλίνη	210
Ἄζωβενζόλιον	74
Ἄζοξυβενζόλιον	73
Ἀζωφαινίνη	123
Ἀζωχρώματα	85
Αἱματίνη	226
Αἰμίνη	226
Αἰμοσφαιρίνη	226
Ἀκετοφαινόνη	101
Ἀκοιδίνη	275
Ἀκτιβίνη	46
Ἀλδεύδαι ἀρωματικά	94
Ἀλεικυκληκαὶ ἐνώσεις	155
Ἀλιθαρίνη	134
Ἀλιθαρίνης κίτρινον Α	103
" " " G	103
Ἀλιθαρίνης παρασκευή	135
Ἀλιθαρίνης μέλαν	131
Ἀλκαλοειδή	295
Ἀλκυόλαι ἀρώματικά	60
Ἀλλαντοΐνη	284
Ἀλλοξάνη	281
Ἀλόη	187
Ἀμαρίνη	96
Ἀμίνοι ἀρωματ.	63
Ἀμυγδαλικόν ὀξύ	121
Ἀνοισθησίνη	112

Ἀνδροστερόνη	209
Ἀνθρακένιον	14, 32
Ἀνθρακινόνη	133
Ἀνθρανιλικόν ὄξύ	111
Ἀνθοκυάναι	257
Ἀνθοξανθίνας	260
Ἀνθρόνη	134
Ἀνθραῦδροκινόνη	134
Ἀνιλίνη	63
Ἀνιλίνης κίτρινον	86
Ἀνιλίνης κυανούνη	145
» μέλαν	129
Antifebrin	64
Ἀντιμωνίου ἄρωμ. ἐνώς.	94
Ἀντιπυρίνη	249
Ἀσφαίνας	138
Ἀσπρίνη	145
Ἀπιγένηνη	258
Ἀποκαμφουρικόν ὄξύ	164
Ἀπουάνηνη	102
Ἀρβουτίνη	53
Ἀρβακετίνη	92
Ἀρσενικού ἄρωμ. ἐνώσεις	91
Ἀσκορβιλικόν ὄξύ	201
Ἀσπρίνη	114
Ἀστακίνη	194
Ἀσταξανθίνη	194
Ἀτοξύλη	92
Atorphan	272
Αὐξίνη	165

baeyer θεωρία τάσεως	155
βάλσαμα	187
Βανιλίνη	98
Βανιλινικόν όξύ	116
Βαρβιτουρικόν όξύ	280
Beckman μετάθεσις	101
Βενζαλδεϋδη	95
Βενζουρίνη	145
Βενζιδινική μετάθεσις	75
Βενζίλη	102
Βενζιλικόν όξύ	102
Βενζόη	187
Βενζοϊκόν όξύ	105
Βενζοϊνή	95
Βενζοϊνική μετάθεσις	95
Βενζόλιον	5
Βενζοφαινόνη	102
Βενζυλαλκοόλη	60
Βερατρόλη	52
Βερονάλη	280
Bismarck καστανέρυθρον	86
Βιταμίνη	198
Βιταμίνη Α	199
» Β	199
» Β ₁	200
» Β ₂	200
» C	201
» D	204
» E	206
» Κ	207
Βορνέόλη	179
Βορνυλένιον	178
Brillant πρόσγινον	143

Βρυκίνη	306
Γαλλικόν όξύ	117
Γαλλοδεψικόν όξύ	118
Γαργατανικά σώματα	274
Γλυοξαλίνη	245
Γουαϊρκόλη	51
Γουανάση	289
Γουανιλικόν όξύ	288
Γουανίνη	283
Γουανοζίνη	289
Δαυταλίδος γλυκοζίται	212
Δεκαλίνη	31
Δελφιδίνη	258
Δερματολή	117
Δεσοξυχολικόν όξύ	197
Δεψίδια	118
Δεψικαί, ύλαι	117
Διαζίναι	216, 278
Διαζωενώσεις	76
Διαζωνικά άλατα	76, 77
Διγαλλικόν όξύ	118
Διενική σύνθεσις	168
Διθειάνα	278
Διμεδόνη	185
Διοξάνα	278
Διπλοσαλόλη	11
Διφαινικόν όξύ	34
Διφαινύλιον	23
Διφαινυλοαιθάνιον	23
Διφαινυλοκινόνη	126
Διφαινυλομεθανίου χρώματα	137

Διφαινυλιδραζίνη	83
Έβερνικόν οξύ	118
Έκγονίνη	308
Έλαιον έλαφρόν	13
» μέσον	13
Έξαφαινυλωμαάνιον	25
Έπταμεθυλένιον	212
Έργαστερίνη	196
Έτεροαυξίνη	234
Έτεροκυκλικαί ένώσεις	214
Εύγενόλη	98
Έφεδρίνη	297
Έωσίνη	148
Ζιβετόνη	213
Ηλεκτρον	187
Ηλιανθίνη	87
Ηλιοτρόπιον	99
Ημιδαζόλιον	215, 245
Ημινοκινόλαι	73
Ηρωίνη	200
Θειαζινικαί ένώσεις	293
Θειαζόλιον	215, 244
Θειοϊνδικόν	241
Θειοκουμαρόνη	215
Θειοπυρανικαί ένώσεις	261
Θειοπυράνιον	215
Θειοφαίνιον	215, 221
Θειοφαινόλαι	46
Θειοχρώματα	225

Θεοβρωμίνη	313, 285
Θεοφυλλίνη	313
Θηβαΐνη	301
Θρυπτοφάνη	236
Θυϊένιον	177
Θυμόλη	50
Θυροξίνη	211
Ίανου χρώματα:	89
Ίνδακόνη	235
Ίνδαμΐναι	
Ίνδανθρενίου κυανοϋν	136
» χρώματα	136
Ίνδικόν	237
Ίνδιρρουβίνη	240
Ίνδόλιον	215, 232
Ίνδολοξεικόν όξύ	165
Ίνδοξύλη	235
Ίνδοφαινόλαι	127
Ίνοζίνη	289
Ίνοζινικόν όξύ	287
Ίνσιτίης	173
Ίνσουλίνη	212
Ίππουρικόν όξύ	107
Ίσατίνη	236
Ίσθβανιλλικόν όξύ	116
Ίσθδιαζωνικά άλατα	76, 77
Ίσθθαζόλιον	215
Ίσοκινολίνη	272
Ίσοκυλικαί ένώσεις	3
Ίσονικστινικόν όξύ	269
Ίσθθαζόλιον	243, 215
Ίστιδίνη	216



Καιμπερόλη	260
Καμφανίου όμάς	178
Καμφουραί	151, 176, 179
Καμφουρικόν όξύ	164
Κανθαριδίνη	221
Καρανίου όμάς	177
Καρβαζόλιον	242
Καρβακρόλη	51
Καρβοξυλάση	319
Καροτίνη	191
Καροτινσειδή χρώματα	188
Καρτσιφερόλη	205
Καφείνη	313, 286
Κεκυλέ	9
Κερκετίνη	261
Κετόναι άρωματ.	99
Κιγχοινιδίνη	306
Κιγχοινίνη	305
Κιμώλιον	23
Κιναζαρίνη	135
Κινίνη	306
Κινικόν όξύ	175
Κινόλαι	73
Κινολίνη	215, 269
Κινόναι	121
Κινονιμίται	127
Κινοξαλίνη	291
Κινοξίται	126
Κινυδρόναι	124
Κογκό έρυθρόν	89
Κοκαΐνη	308
Κολλιδίναι	266
Κολοφώνιον	178, 187

Κοιμηορητῖναι	187
Κορίνη	260
Κουμαράνιον	220
Κουμαρικόν όξύ	115
Κουμαρίνη	115
Κουμαρινικόν όξύ	115
Κουμαρόνη	220, 215
Κρεζόλαι	50
Κristallviolett	145
Κρυπτοξανθίνη	193
Κυανωσίνη	149
Κυκλοβουταδιένιον	162
Κυκλοβουτάνιον	161
Κυκλοβουτένιον	162
Κυκλοεξαδιένια	171
Κυκλοεξανίον	165, 169
Κυκλοεξανοεζόλη	173
Κυκλοεξανόλη	173
Κυκλοεξανόνη	175
Κυκλοεξένιον	170
Κυκλοπενταδιένιον	165
Κυκλοπεντάνιον	163
Κυκλοπεντένιον	163
Κυκλοπροπάνιον	157
Κωδεΐνη	301
Κωνίίνη	303
Λάβδανον	301
Λαβδαοσίνη	307
Λιθανθρακόπισσα	13
Λιθοχολικόν όξύ	197
Λικοπίνιον	188
Λιμονένιον	172

Λιποχρώματα	188
Λουμινάλη	281
Λουτιδίαι	266

Μαλαχίτου	πράσινον	142
Μαστίχη		187
Μεθυλενίου	ίωδες	294
»	κυανοῦν	294
»	πράσινον	294

Μελιλιθικόν	όξύ	110
Μελιλωτικόν	όξύ	114
Μενθαδιένια		171
Μενθάνιον		170
Μενθένια		170
Μενθόλη		175
Μενθόνη		175
Μεσιτυλένιον		22
Μεσζαλικόν	όξύ	285
Μονονουκλεοτίται		286
Μορφίνη		300
Μοσχόνη		213

Ναφθαζαρίνη		131
Ναφθαζίνη		292
Ναφθακένιον		35
Ναφθαλίνη		28
Ναφθανθρακένιον		25
Ναφθέναι		151
Ναφθιλαμίνη		67
Ναφθοκινόνη		30
Ναφθόλαι		55
Ναφθόλης	πράσινον	132
Ναφθοφαινασίνη		292

Νεοσαλβασάνη	93
Νιγρανιλίνη	130
Νικοτίνη	269, 302
Νικοτινικών όξύ	269
Νικοτίνης όξειδωσις	302
Νιτρανιλίνης - π έρυθρόν	89
Νιτροδοβενζόλιον	73
Νιτροπαράγωγα άρωμ. ύδρ.	89
Νιτροφαινόλαι	58
Νοβρεκαΐνη	112
Νορτροπάνιον	273
Νουκλεοζίται	287
Νουκλεϊνικά όξέα	286
Νουκλεϊνικαί βάσεις	282
Νουκλεοπρωτεΐδαι	286
Ξανθίνη	282
Ξανθοφύλλαι	193
Ξανθουδρόλη	261
Ξανθύλιον	261
Ξυλόλια	21
Όξαζινικαί βάσεις	292
Όξαζόλιον	215, 243
Όξανθρόνη	134
Όξέα άρωματικά	104
Όξιμαι	100
Όξυανθρακένια	56
Όξυπρόλινη	232
Όξυϋδροκινόνη	54
Όρμόναι	198
» σεξουαλικά	208
Ούρικόν όξύ	283

Παπαβερίνη	307
Παραφουξίνη	143
Πελαργονιδίνη	258
Περυλένιον	32
Πικολίνα	265
Πικολινηκόν όξύ	269
Πικρικόν όξύ	48, 59
Πινένιον	177
Πιπεραζίνη	290
Πιπεριδίνη	262, 266
Πιπερίνη	303
Πιπερινικόν όξύ	305
Πιπερονυλικόν όξύ	116
Rheasmochin	272
Rheontosil	70
Πολυτερπένια	187
Πορτοκαλλιόχρουν I & II	88
Πορφύρα αρχαίων	240
Πουρίνη	281
Πουρπουρίνη	131
Προγυνόνη	208
Προλάνη	210
Προλίνη	232
Προστύμματα	85
Πρωτοκατεκτικόν όξύ	115
Πυραζίνη	290
Πυραζόλιον	215
Πυραμιδόνη	249
Πυράνιον	215
Πυρανόλαι	253
Πυριδαζίνη	279
Πυριδίνη	261
Πυριμιδίνη	279

Πυροβλενικόν όξύ	220
Πυρογαλλόλη	53
Πυρογαλλακαρβονικόν όξύ	118
Πυροζαλόνη	246
Πυροκατεχίνη	51
Πυρολίνη	225
Πυρονίνα	150
Πυρόνη	234
Πυρρολιδίνα	231
Πυρρολιδίνη	225
Πυρρόλιον	215, 223
Ρεσορκίνη	52
Ρητίνη	187
Ροδαμίνα	149
Ροδινικόν όξύ	174
Ροζαμίνα	149
Ροζανιλίνη	144
Ροζολικόν όξύ	146
Σαβινάνιον	218
Σακχαρίνη	112
Σαλβασάνη (606)	92
Σαλικιλική αλδεύδη	98
Σαλικιλικόν όξύ	113
Σαλμαγγρικόν όξύ	164
Σαλόλη	114
Σαπωνίνα	212
Σαφρόλη	99
Σεμιδινική μετάθεσις	75
Σιλβάνιον	218
Σκατόλιον	234
Σκοπολαρίνη	274

Σκοπολίνη	274
Σουλφανιλικόν όξύ	70
Σουλφαπυριδίνη	264
Σπειροκυκλικαί ενώσεις	28
Σταχυδρίνη	301
Στερίναι	194
Στιλβένιον	27
Στρυχνίνη	306
Συζεύξεως αντιδράσεις δια-	
ζωνιακών ενώσεων	81
Συλβεστρένιον	173
Σφαιρίνη	226
Ταννίται	118
Ταννίνη κινεζική	119
Ταρτραζίνη	250
Τείνη	286
Τερεβυνθέλαιον	178
Τερπέναι	151
Τερπένια δικυκλικά	176
Τερπινένια	172
Τετραμεθυλένιον	161
Τετραζίναι	216, 295
Τετροζόλια	215, 252
Τεστοστερόνη	209
Τοκοφερόλη	206
Τολουόλιον	20
Τουρικίνη	301
Τριαδενυλικόν όξύ	288
Τριαζόλια	215, 251
Τριμεθυλένιον	157
Τριπαφλαβίνη	276
Τοιφαινυλομεθανίου χρώματα	139

273	Τροπάνιον
273	Τροπείλαι
88	Τροισαδίν
273	Τροισήν
161	Τροισήκινδν όζεί
299	Τροισήν
272	Υάτην
301	Υάτην
74	Υάραζωβενζόχιν
307	Υάραστίν
53	Υάρακινδν
114	Υάρακουμαρικά όζεί
46	Υερακτιβίν
281	Υηόζανθίν
135	Υεταζαρίν
292	Ψαλαζίνικαί ένωσεις
34	Ψαλαθρενινδν
34	Ψαλαθρέλιον
46	Ψαλόχαι
293	Ψαλονζαρίν
113	Ψαλονζεία
57	Ψαλονσουαφόζεία
32	Ψαλονσορζαρίν
57	Ψαλονσορζήλαρίν
146	Ψαλονσορζαρίν
186	Ψαρεσοήν
172	Ψελλανδρένια
146	Ψεαλείναι
108	Ψεαλικά όζεία
271	Ψεαλόχαι
250	Ψαβασίν

256	Χαβανθέρνιον
256	Φαβαρίον
256	Φαβρόν
210	Φαίιν
147	Φλουρεσκείν
261	Φλουρόναι
54	Φλωρογλυνήν
163	Φουβέια
143	Φουζήν
141	Φουζόν
142	Φουζονήν
215	Φουρζόνιον
216, 215,	Φουράνιον
221	Φουράνοζαί
219	Φουροίν
218	Φουρφορούχ
229	Φυλάεσθριν
313	Φυράματα
196	Φυτοστέριν
229	Φυτοχάρπιν
98	Ψωφύρου αρμη. ενώσεις
226	Χαροφύλλαι
137	Χοανικόν όζυ
226	Χοαουθρίν
194	Χοχινστέριν
197	Χοχινά όζεα
299	Χορδελήν
277	Χρυσάχιν
35	Χρυσείον
86	Χρυσείδιαι
256	Χρωμάνιον

84	Χρώματα	»	αγαλμα	Χρωμάτων πρώτοι ύλοι	Χρωμοδρενώσεις	Χρωμένιον	Χρωμόν	208
137								
90								
137								
256								
256								
208								

352
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100



