

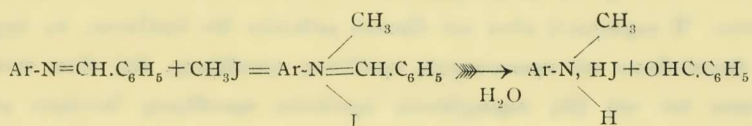
3<sup>ον</sup>. Όσον αφορά τὸ μέγα πλῆθος τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἷτινες ἔχουν βαθμὸν ζέσεως ἀνώτερον τοῦ 20° καὶ δύνανται νὰ σχηματισθῶσι δι' ἀμέσου ἐνώσεως ἀερίων ἢ ἀερίου καὶ στερεοῦ, τοιαῦται εἶναι ἐλάχιστοι, ὡς ὁ CH<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> κλ. καὶ ἀκολουθοῦν τὸν κανόνα Πλῆθος μεγαλύτερον ἐνώσεων, αἷτινες ἔχουν σημεῖον ζέσεως ἀνώτερον τοῦ 20° παράγεται ἐξ ὑγρῶν ἢ στερεῶν ἀκορέστων μετ' ἀερίων καὶ δὴ ὕδρογόνου καὶ ἀλατογόνων ἐνίοτε καὶ θείου ἢ ὀξυγόνου, αἷτινες ὡς εἶδομεν δὲν περιλαμβάνονται εἰς τὴν ἡμετέραν περίπτωσιν.

Ἐπομένως οἱ νόμοι καὶ αἱ κανονικότητες πᾶσαι, ἃς παρατηρήσαμεν εἰς τὰ κυρίως ἄερια, ἐφαρμόζονται καὶ ἐπὶ ὅλων τῶν εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν ἐξαερωτῶν σωμάτων, πλὴν μερικῶς εἰς τὴν περίπτωσιν, ἣν ἐσημειώσαμεν ἐπὶ ἀτμῶν τῶν μετάλλων, ὅτι πρόκειται περὶ ἐνώσεως ἀτόμων καὶ οὐχὶ μορίων.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περί τοῦ ὀξεικοῦ ἐστέρος τῆς N-Μεθυλο-π-ἀμιδοφαινόλης, ὑπὸ κ. **Α. Γαλάτη**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Πρὸ τινος περιέγραψα ἐν τοῖς Berichte (Τομ. **59**, σελ. 848) τὸν ὀξεικὸν ἐστέρα τῆς π-ἀμιδοφαινόλης CH<sub>3</sub>COO(1)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4)NH<sub>2</sub>. Κατόπιν τούτου ἐθεώρησα ἐνδix-φερον νὰ παρασκευάσω τὰ ἀνάλογα N-ἀλκυλοπαράγωγα, ἅτινα οὔτε δι' ἀπ' εὐθείας ἀκετυλίωσης τῆς N-μεθυλο- ἢ τῆς αἰθυλο-π-ἀμιδοφαινόλης δύνανται νὰ ληφθῶσιν, οὔτε δι' ἀναγωγῆς τῶν σχετικῶν νιτροπαραγῶγων.

Πρὸς παρασκευὴν τοῦ μεθυλο-παραγῶγου κατέφυγον καὶ πάλιν εἰς τὴν ὀξεικὴν βενζαλο-π-ἀμιδοφαινόλην CH<sub>3</sub>COO(1)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4)N=CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> μετὴν διαφορὰν ὅτι πρὸ τῆς ὕδρολύσεως προσέθηκα εἰς τὸ N ἐν μόριον ἀλκυλαλογονιδίου, ἀκολουθῶν τὴν ὑπὸ τοῦ DECKER (Annalen **395** σελ. 362: 1912) ἐπινοηθεῖσαν καὶ μελετηθεῖσαν μέθοδον ἀλκυλίωσης τῶν πρωτοταγῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν.

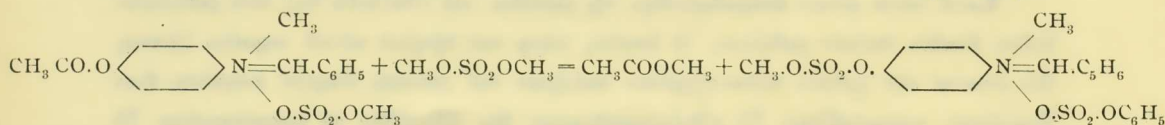


Κατὰ τοῦτο μόνον ἀπεμακρύνθη τῆς μεθόδου τοῦ DECKER ὅτι, ἀντὶ μεθυλοῦ-ιδίου ἔλαβον θεϊκὸν μεθύλιον, τὸ ὁποῖον, λόγῳ τοῦ ὑψηλοῦ αὐτοῦ σημείου ζέσεως, δὲν ἀπαιτεῖ τὴν χρῆσιν συντετηγμένων σωλῆνων καὶ γενικῶς ἐνεργεῖ ἀσφαλῶς ἄνευ ἰδιαιτέρων προφυλάξεων. Τὸ αἰθυλοπαράγωγον δὲν ἠδυνήθη νὰ παρασκευάσω. Τὸ ἐν τῇ προηγούμενῃ μου μελέτῃ γραφόμενον (ἔ. ἀ. σ. 849) ὅτι πρόκειται περὶ κρυσταλλικοῦ σώματος ὀφείλεται εἰς λάθος, τὸ ὁποῖον ἀνεγνωρίσθη μετὰ τὴν ἀποστολὴν

τοῦ χειρογράφου καὶ τὸ ὁποῖον παρωράθη κατὰ τὴν ἀνάγνωσιν τῶν διορθώσεων. Πάντως φαίνεται ὅτι παράγεται μικρὰ ποσότης τοῦ τεταρτοταγοῦς προϊόντος προσθήκης κατὰ τὴν ἐπίδρασιν αἰθυλοθρωμιδίου ἢ θειικοῦ αἰθυλίου ἐπὶ ὀξεικῆς βενζαλο-π-ἀμιδοφαινόλης. Περί τούτου μαρτυρεῖ τοῦλάχιστον ἡ ἄφθονος ἔκλυσις αἰθυλαμίνης κατὰ τὴν ζέσιν τοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος τοῦ προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως ὡς καὶ τῶν ἐκ τούτου δι' ἐξουδετερώσεως λαμβανομένων ἐλαίων μετ' ἀλκάλους. Εἰδικῶς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ θειικοῦ αἰθυλίου λαμβάνονται λευκὰ κρυσταλλικά προϊόντα ὡς καὶ κιτρίνη τις κρυσταλλικὴ οὐσία τηκομένη εἰς 210°, τὰ ὁποῖα δὲν ἀποτελοῦσι τὸ ζητούμενον προϊόν καὶ δὲν ἐξητάσθησαν περαιτέρω. Τὸ παράδοξον εἶναι ὅτι, ἡ μὴ ἀκετυλιωμένη βενζαλο-π-ἀμιδοφαινόλη κατεργαζομένη μὲ θειικὸν αἰθύλιον δίδει μὲ ἀρίστην ἀπόδοσιν τὴν N-αἰθυλο-π-ἀμιδοφαινόλην. Ἡ περιπλοκὴ αὕτη ὀφείλεται λοιπὸν εἰς τὸν διὰ τοῦ ἀκετυλίου ἀποκλεισμόν τοῦ ὕδροξυλίου. Σημειωτέον ὅτι ὁ DECKER (ἔ. ἀ. σ. 371) προσέκρουσεν εἰς ἀνάλογον δυσχέρειαν, ἐπιτυχὼν μὲν τὴν μεθυλίωσιν τῆς π-τολουϊδίνης, μὴ κατερθώσας ὅμως νὰ τὴν αἰθυλίωσῃ. Ὁ DECKER ἀποδίδει τὴν διάφορον ἐνέργειαν τοῦ αἰθυλοϊωδιδίου εἰς πιθανὸν σχηματισμὸν κυκλικῆς τιнос ἐνώσεως καὶ ὑπόσχεται νὰ ἀνακοινώσῃ πλείοτερα περὶ αὐτοῦ. Ἐν τούτοις δὲν ἠδυνήθην νὰ εὔρω τι σχετικὸν ἐν τῇ μεταγενεστέρᾳ βιβλιογραφίᾳ.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

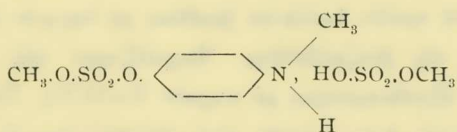
Τὸ θειικὸν μεθύλιον δεικνύει ἔναντι τῆς ἀκετυλιωμένης βενζαλο-π-ἀμινοφαινόλης ἰδιόζουσαν συμπεριφορὰν. Ἄν θερμάνωμεν ἴσα μόρια τῶν δύο τούτων ἐνώσεων εἰς 80°-85°, παράγεται βαθμηδὸν τὸ παραπλεύρως δεικνύμενον τεταρτοταγὲς προϊόν προσθήκης καὶ ἡ μᾶζα πῆγνυται μετὰ τινὰς ὥρας εἰς σκληρὸν κρυσταλλικὸν πλάκουντα. Ἄν ὅμως θερμάνωμεν ἐξ ἀρχῆς εἰς ἀνωτέραν θερμοκρασίαν, λ.χ. εἰς 100°, γίνεται εὐκρινῶς ἀντιληπτὴ ἡ ὁσμὴ ὀξεικοῦ μεθυλίου  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , ἀποστάζει μάλιστα ἐκ τοῦ φιαλίδιου καὶ ποσότης τις τοῦ σώματος τούτου. Ἡ παραγωγὴ αὕτη τοῦ ὀξεικοῦ μεθυλίου δὲν ὀφείλεται, ὡς ἀρχικῶς ἐνόμισα, εἰς ἀποσύνθεσιν τοῦ πρωτοταγοῦς προϊόντος προσθήκης, ἀλλ' εἶναι συνέπεια τῆς ἐπίδράσεως ἐπὶ τοῦ ἤδη παραχθέντος προϊόντος προσθήκης δευτέρου μορίου θειικοῦ μεθυλίου, ὡς δεικνύουσιν οἱ κάτωθι τύποι καὶ ὡς ἀποδεικνύει τὸ ἑξῆς πείραμα:



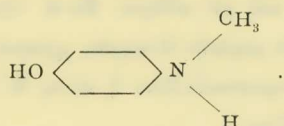
Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος παρεσκευάσθη πρῶτον διὰ 4 ὥρου θερμάνσεως ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ὀξεικῆς βενζαλο-π-ἀμινοφαινόλης καὶ θειικοῦ μεθυλίου εἰς



80-85° τὸ προϊόν προσθήκης. Κατόπιν προσετέθη καὶ δεύτερον μέροςν θειϊκοῦ μεθυλίου καὶ ἡ θερμανσις ἐξηκολούθησε. Ἡ μάζα ὑγροποιήθη καὶ πάλιν, ὅταν δὲ ἡ θερμοκρασία ἔφθασε τοὺς 135° ἰσχυρὰ ἀντίδρασις ἔλαβε χώραν, τὸ περιεχόμενον τοῦ σωλῆνος διωγκώθη καὶ σχεδὸν ὅλον τὸ θεωρητικῶς προϋπολογιζόμενον ποσὸν  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  ἀπέσταξεν εἰς τὸν πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ δευτέρου μορίου θειϊκοῦ μεθυλίου προταχθέντα ὑποδοχέα. Τὸ ἐν τῷ σωλῆνι ἀπομείναν στερεὸν σῶμα ἀποσυντίθεται ἀμέσως ὑπὸ τοῦ  $\text{H}_2\text{O}$  ὑπὸ ἰσχυράν ἀπορρόφησιν θερμότητος καὶ ἀποχωρισμὸν τῆς βενζαλδεϋδης. Τὸ ὕδαρὲς διάλυμα περιέχει προφανῶς τὸ μεθυλο-θειϊκὸν ἄλας τοῦ μεθυλο-θειϊκοῦ ἐστέρος τῆς Ν-μεθυλο-π-ἀμινοφαινόλης



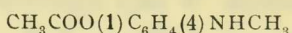
ὡς συμπεραίνομεν ἐκ τοῦ ὅτι ζεόμενον ἐπὶ μίαν ὥραν μεθ'  $\text{HC}$  καὶ συμπυκνούμενον καταλείπει θειϊκὴν Ν-μεθυλο-π-ἀμινοφαινόλην



Ἀνάλογον συμπεριφορὰν δεικνύει πρὸς τὸ θειϊκὸν μεθύλιον καὶ ἡ γνωστὴ διακετυλο-π-ἀμινοφαινόλη  $\text{CH}_3\text{COO}(1)\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NHCOCH}_3$ . Αὕτη δύναται νὰ παρασκευασθῇ καθαροτάτῃ καὶ εἰς οἰανδήποτε ποσότητα διὰ ζέσεως ὕδροχλωρικῆς-π-ἀμινοφαινόλης μετὰ τῆς θεωρητικῶς ἀπαιτουμένης ποσότητος ὀξέως ἀνυδρίτου καὶ ἴσου ὄγκου ἀνύδρου ὀξέως ἐν τολουόλῃ (7 μέρη) μέχρις ἐξαφανίσεως τοῦ στερεοῦ ἄλατος. Διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ὀξέως ὀξέος τριπλασιάζεται περίπου ἡ ταχύτης τῆς ἀκετυλιώσεως. Κατὰ τὴν ψύξιν τοῦ διαλύματος ἀποτίθεται καθαρὰ κρυσταλλικὴ διακετυλο-π-ἀμινοφαινόλη, ἣν ἐν ἀνάγκῃ δυνάμεθα νὰ ἀνακρυσταλλώσωμεν ἐκ τολουόλης. Ἡ ἀπόδοσις εἶναι σχεδὸν θεωρητικὴ. Διὰ τῆς ἀποστάξεως τῆς τολουόλης λαμβάνομεν τὸ ὑπόλοιπον τοῦ προϊόντος.

Ἄν θερμάνωμεν μίγμα ἰσομοριακὸν διακετυλο-π-ἀμινοφαινόλης καὶ θειϊκοῦ μεθυλίου ἐπέρχεται κατ' ἀρχὰς διάλυσις. Ὅταν ὅμως ἡ θερμοκρασία ὑπερβῇ τοὺς 100° ἐκλύεται βραδέως ὀξείκον μεθύλιον, εἰς 145° δὲ διογκοῦται αἰφνιδίως τὸ ὑγρὸν καὶ πῆγνυται εἰς λευκὴν σκληρὰν μάζαν, ἐν ᾗ χεῖμαρροι ὀξέως μεθυλίου ἐκλύονται. Ἄν ἀντὶ θειϊκοῦ μεθυλίου ληφθῇ θειϊκὸν αἰθύλιον, ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς 160° καὶ ἐκλύεται ὀξείκον αἰθύλιον. Ὁμοίως ἐνεργεῖ τὸ αἰθυλο-θειϊκὸν νάτριον. Τὸ μίγμα τήκεται ἀρχικῶς καὶ ἐκλύεται ὀξείκον αἰθύλιον εἰς 160°.

## ΟΞΕΙΚΟΣ ΕΣΤΗΡ ΤΗΣ Ν-ΜΕΘΥΛΟ-Π-ΑΜΙΝΟΦΑΙΝΟΛΗΣ



24 γρ. ( $1/10$  μορ. βάρους) καθαράς και ξηράς οξεικῆς ἀκετυλο-βενζαλο-π-ἀμινο-φαινόλης θερμαίνονται μετὰ 10 κ.έ. καθαροῦ θειϊκοῦ μεθυλίου ἐντὸς φιαλίδιου καλῶς πωματισμένου ἐπὶ 4 ὥρας εἰς 80-85°. Τὸ μίγμα ὑγροποιεῖται κατ' ἀρχὰς καὶ παράγεται καστανέρυθρος καὶ πυκνόρευστος μάζα. Τὸ τῆγμα ἀρχίζει ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον μετὰ τινα χρόνον νὰ κρυσταλλοῦται ἀπὸ τινος σημείου καὶ πῆγνυται τέλος εἰς κρυσταλλικὸν πλακοῦντα, ὅστις ἀποτελεῖ τὸ τεταρτοταγὲς προϊόν προσθήκης. Παραλαμβάνομεν μεθ' ὕδατος, ὅτε τὸ προϊόν διαλύεται βραδέως μὲ ἰσχυρὰν ἀπορρόφῃσιν θερμότητος ἐλευθερουμένης τῆς βενζαλδεϋδης. Ἐκχυλίζομεν τρις μὲ αἰθέρα πρὸς ἀπομάκρυνσιν ταύτης καὶ ἐξουδετεροῦμεν μὲ στερεὸν  $\text{NaHCO}_3$ . Τὸ ὑγρὸν πρέπει νὰ γίνῃ ἀνεπαισθήτως ἀλκαλικόν, διότι ὁ ἐστήρ εἶναι εὐπαθέστατος εἰς τὸ ἀλκαλι. Κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν ἐμφανίζεται οὗτος ὡς θόλωμα καὶ τέλος συλλέγεται εἰς τὴν ἐπιφανείαν ὑπὸ μορφὴν ἐλαϊώδους στιβάδος, τὴν ὁποίαν ἐκχυλίζομεν ἐπανειλημμένως μὲ βενζόλιον ἢ χλωροφόρμιον ἢ καὶ μὲ αἰθέρα. Μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ διαλύτου ἀπομένει ὁ ζητούμενος ἐστήρ ὑπὸ μορφὴν ἐλαφρῶς χρωματισμένου ἐλαίου, τὸ ὁποῖον εἴτε ἀφ' ἑαυτοῦ εἴτε τῇ βορθεῖα κρυσταλλιδίου ἢ τέλος δι' ἰσχυρὰς ψύξεως πῆγνυται εἰς στίλβουσαν κρυσταλλικὴν μάζαν.

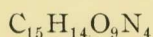
Πρὸς καθαρισμὸν ἀποστάζομεν πρῶτον ἐν τῇ κενῇ, ὅτε λαμβάνεται ὑπὸ πίεσιν 7 χιλ. καὶ θερμοκρασίαν 160° ὡς ἄχρουν, ἰσχυρῶς θλαστικὸν καὶ πυκνόρρευστον ἔλαιον, ταχέως ἐντὸς τοῦ ὑποδοχέως κρυσταλλούμενον. Ἀπόδοσις 13 γρ. Πρὸς τελικὸν αὐτοῦ καθαρισμὸν παραλαμβάνομεν τὸ προϊόν μὲ χλιαρὰν βενζίνην, φύχομεν εἰς 20°, διηθοῦμεν ἀπὸ τῶν ἀποτιθεμένων κρυστάλλων ἢ σταγονιδίων καὶ ψύχομεν τὸ διήθημα ἐντὸς πάγου. Οὕτω λαμβάνονται ἐντελῶς ἄχροι, στίλβουσαι βελόναι τηρόμεναι εἰς 43°. Σημεῖον ζέσεως ὑπὸ 9 χιλ. 168,05 (διορθ.). Ἐπειδὴ ἡ παρασκευὴ χημικῶς καθαροῦ δείγματος δὲν εἶναι ἀπηλλαγμένη δυσχερειῶν, ἐκρησιμοποιήθη διὰ τὴν ἀνάλυσιν τὸ κατωτέρω περιγραφόμενον πικρικὸν ἄλας.

Ὁ ἐστήρ εἶναι εὐδιάλυτος ἐν ὕδατι, διαλυτότατος εἰς τοὺς συνήθεις ὀργανικοὺς διαλύτες πλὴν τῆς ψυχρᾶς βενζίνης. Θερμῇ βενζίνῃ διαλύει αὐτὸν ἀφθόνως. Πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν τοῦ προϊόντος ὅμως εἶναι προτιμώτερον νὰ τὸ διαλύσῃ τις, ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, εἰς 20°, πρῶτον μὲν πρὸς ἀποφυγὴν τῆς συνδιαλύσεως καστανοχρῶων παραμιγμάτων καὶ δεύτερον ἵνα κατὰ τὴν ψύξιν ἀποτεθῶσιν ἀμέσως κρύσταλλοι, ὑπερ ἄλλως τε ἐξασφαλίζομεν ρίπτοντες εἰς τὸ διάλυμα, εὐθὺς μετὰ τὴν διήθησιν, ὀλίγην κόνιν τοῦ ἐστέρος. Ὁ ἐστήρ εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον εὐσταθῆς τῆς οξεικῆς π-ἀμινοφαινόλης. Ἐν ὀξίνῃ διαλύματι εἶναι ἀρκετὰ σταθερός, ἐν ἀλκαλικῇ δὲ ἀστα-

θέστατος. Τὸ διάλυμα αὐτοῦ ἐν ὕδατι δὲν χρωματίζεται ὑπὸ  $\text{FeCl}_3$ . Τὸ ὑδροχλωρικὸν διάλυμα θερμαίνόμενον μετὰ  $\text{FeCl}_3$  ἐκλύει ἄφθονον κινόνην.

## ΑΛΑΤΑ

Τὸ διάλυμα τοῦ μεθυλο-θειϊκοῦ ἁλατος τοῦ ἐστέρος, ὡς λαμβάνεται κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ προϊόντος προσθήκης δίδει μετὰ στερεοῦ μαγειρικοῦ ἁλατος πυκνὸν ἔζημα τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος. Τοῦτο εἶναι εὐδιάλυτον ἐν οἶνοπνεύματι, καταπίπτει δὲ ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου προσθήκῃ αἰθέρος εἰς μικρὰ στιλπνὰ φυλλίδια. Τήκεται εἰς  $200^\circ$ . Στερεὸν θειϊκὸν ἅλας δὲν κατωρθώθη νὰ παρασκευασθῇ, οὔτε ἐν ὕδατι καὶ οὔτε ἐν οἶνοπνευματικῇ διαλύσει. Κεκορεσμένον διάλυμα ὀξαλικοῦ ὀξέος δίδει μεθ' ὕδατι τοῦ διαλύματος τοῦ ἐστέρος πυκνὸν ἔζημα ἐκ φυλλιδίων. Δι' ἀναμίξεως βενζολικῶν διαλυμάτων τοῦ ἐστέρος καὶ πικρικοῦ ὀξέος λαμβάνεται ἄφθονον, κατ' ἀρχὰς ἐλαιώδες ἔζημα τοῦ πικρικοῦ ἁλατος, τὸ ὁποῖον μετὰ τινα χρόνον πήγνυται εἰς ζωηρῶς κιτρίνην κρυσταλλικὴν κόνιν ἀδιάλυτον ἐν βενζολίῳ. Τὸ ἅλας τοῦτο εἶναι εὐδιάλυτον ἐν θερμῷ οἶνοπνεύματι, ἀποτίθεται δὲ ἐξ αὐτοῦ κατὰ τὴν ψύξιν εἰς ὥραίας κιτρίνας βελόνας τηχομένας εἰς  $157^\circ,5$  (διορθ.). 0,1503 γρ. οὐσίας ἔδωκαν 19,1 κ. ἐκ. N ὑπὸ 761 χιλ. καὶ εἰς  $27^\circ$ .



N

Υπελ.

14,11

Εδρ.

14,21%