

ΧΗΜΕΙΑ. — Ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τῶν ἀρωματικῶν νιτροενώσεων ὑπὸ Μαγνησίου, ὑπὸ *Στ. Κ. Μπέτση* καὶ *Κ. Π. Καζαντζῆ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

1) Ἀναγωγή νιτροβενζολίου καὶ ο- καὶ π-νιτροφαινόλων.

Ἡ ἀναγωγή τῶν ἀρωματικῶν νιτροενώσεων ὑπὸ Μαγνησίου ἠρευνήθη ὑπὸ τῶν László Zechmeister καὶ Paul Rom (Ber. 59, 867 - 873, 1926), οἵτινες, ἐργαζόμενοι ἐν μεθυλοπνευματικῷ διαλύματι καὶ ἐπὶ παρουσίᾳ χλωριούχου ἀμμωνίου, λαμβάνουν ὡς προϊόντα ἀναγωγῆς τὰ ἀντίστοιχα ἀζωτοξυπαραγώγα. Κυρίως ἠρευνήθη ἡ ἀναγωγή τῶν τριῶν νιτροτολουολίων καὶ τῶν ἀλογονοπαραγώγων τοῦ νιτροβενζολίου (χλωριοπαραγώγων καὶ βρωμιοπαραγώγων). Τὴν ἔρευναν ταύτην ἐπεξέτειναν οὗτοι καὶ ἐπὶ τοῦ ἀζωτοξυβενζολίου καὶ ἀζωτοβενζολίου.

Ἐκ τοῦ νιτροβενζολίου παρὰ τὰς προσπαθείας τῶν οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ δὲν ἠδυνήθησαν νὰ ἀπομονώσουν σαφῆς προϊόν ἀναγωγῆς (Ber. 56, 869, 1926), πειράματα δέ τινα συμπτωματικῶς ἔδωσαν ὡς προϊόν ἀναγωγῆς ἀζωτοξυβενζόλιον μὲ ἀπόδοσιν μέχρι 41% τῆς θεωρητικῆς. Ἐπίσης προσπάθειαι ἀναγωγῆς τοῦ νιτροβενζολίου ἐν ὕδατικῷ αἰωρήματι ἀπέβησαν ἀρνητικὰ πρὸς φαινυλοδροξυλαμίνην, ἀμφιβάλλον δὲ ἐὰν τὸ Mg ἐνδείκνυται διὰ τὴν ἀναγωγὴν ταύτην.

Ἡ παρ' ἡμῶν ἐπανάληψις τῆς ἀναγωγῆς τοῦ νιτροβενζολίου ὑπὸ Mg ἐπὶ παρουσίᾳ καὶ χλωριούχου ἀμμωνίου, ἔδωσαν ἡμῖν ἐν αἰθυπνευματικῷ μὲν διαλύματι σταθερὸν προϊόν ἀναγωγῆς ἀζωτοξυβενζόλιον (σημ. τήξ. 35° - 36°) μὲ ἀπόδοσιν 47%, ἐν ὕδατικῷ δὲ αἰωρήματι φαινυλοδροξυλαμίνην μὲ ἀπόδοσιν μέχρις 95% τῆς θεωρητικῆς.

Ἀξιοσημείωτον τυγχάνει ὅτι οὔτε τὸ ὑπὸ τῶν ἄνω ἐρευνητῶν χρησιμοποιηθὲν Mg (ταινίαι πάχους 0,2 καὶ μήκους 0,5 ἐκ.), οὔτε ἡ εἰς τὸ ἐμπόριον φερομένη (διὰ φωτογραφικοὺς κυρίως σκοποὺς) λεπτόκοκκος κόνις Μαγνησίου δίδει τὰ παρ' ἡμῶν ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα, ἅτινα λαμβάνονται μόνον ὑπὸ ἐλαφρᾶς κίνεως Μαγνησίου (Merck 5815, Vol. 3) φερομένης ἐντὸς φιαλῶν. Ἐκτὸς τούτου δέ, ὡς τονίζει καὶ ὁ Bamberger (A. (316) 1901, 257 - 292), λόγῳ τῆς λεπτότητος τῶν ἀναγωγικῶν τούτων ἀντιδράσεων καὶ τῆς εὐπαθείας τῶν λαμβανομένων προϊόντων, ἀπαιτεῖται ποιά τις ἄσκησης καὶ ἐπανάληψις τῶν πειραμάτων πρὸς συγκομιδὴν καλῆς ἀπόδοσεως.

Ἡ παρ' ἡμῶν χρησιμοποιουμένη συσκευὴ ἀποτελεῖται ἐξ εὐρυλαίμου σφαιρικῆς φιάλης, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἐτίθετο τὸ πρὸς ἀντίδρασιν ὑγρόν, ὁ δὲ μερισμὸς τοῦ αἰωρήματος τοῦ νιτροβενζολίου ἐπετυγχάνετο διὰ μηχανικοῦ ἀναδευτήρος.

Τὸ εἰς μικρὰ ποσὰ προστιθέμενον Μαγνήσιον ἐλαμβάνετο ἐκ προεξυλισμένης

ποσότητος κόνεως, τὸ δὲ πείραμα ἐθεωρεῖτο ληξάν, ὅταν ἐξηφανίζετο ἡ ὄσμη τοῦ νιτροβενζολίου.

Ἐκ δὲ τῆς διαφορᾶς τῆς παραμενούσης ποσότητος τῆς κόνεως καὶ τῆς ἀρχικῆς ἐλαμβάνετο ἡ χρησιμοποιοηθεῖσα κόνις τοῦ Μαγνησίου.

Τὴν ἐν ὕδατικῷ αἰωρήματι ἀναγωγὴν ἐπεξετείναμεν καὶ ἐπὶ τῶν ο καὶ π-νιτροφαινολῶν, διεπιστώθη δὲ ὅτι αὗται ἀνάγονται μόνον ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ βρα-
σμοῦ πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀμινοενώσεις μετ' ἀξιοσημειώτων ἀποδόσεων.

Πρὸς σαφεστέραν ταυτοποίησιν τῶν παραγώγων τούτων, λόγῳ τῆς ταχίστης ὀξειδώσεως αὐτῶν ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, μετετρέψαμεν ταῦτα εἰς τὰ ἀντί-
στοιχα διοξυλιοπαραγώγα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Ἀναγωγή νιτροβενζολίου πρὸς ἀζωτοξυβενζόλιον.

Ἐντὸς φιάλης ζέσεως 250 κ.έ. τίθενται 100 κ.έ. οἰνοπνεύματος (95°), 10 κ.έ. ὕδατικοῦ διαλύματος ἀμμωνίας (22⁰/ο), 5 γρμ. νιτροβενζολίου (4,2 κ.έ.) καὶ 4 γρμ. στερεοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου.

Τὸ Μαγνήσιον προσετίθετο ὀλίγον κατ' ὀλίγον εἰς τὴν διὰ μικρᾶς φλογὸς θερ-
μαινομένην φιάλην εἰς τρόπον, ὥστε ἡ ἀναγωγή νὰ διατηρῆται ζωηρά, διεκόπτετο δὲ ἡ θέρμανσις, ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις ἀπέβαιεν ὀρμητικῇ.

Τὸ ὑγρὸν καθίσταται ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον ἀνοικτὸν πορτοκαλόχρουν καὶ μετὰ προσθήκην 3,7 γρμ. Μαγνησίου, τὸ πείραμα θεωρεῖται περατωθέν.

Διηθήθη διὰ κενοῦ· εἰς τὸ διήθημα προστίθενται 50 κ.έ. ὕδατος καὶ ψύχεται ἐξωτερικῶς διὰ πάγου καὶ μαγειρικοῦ ἁλατος.

Οἱ ἀποβληθέντες κρύσταλλοι διηθοῦνται δι' ἀντλίας κενοῦ, πιέζονται μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου καὶ ἀφίενται πρὸς ξήρανσιν ἐν ξηραντῆρι χλωριούχου ἀσβεστίου ἐπὶ 24ωρον. Σημ. τήξεως 35°.

Ἐκ τοῦ ψυχομένου ἀλμολοίπου, μετὰ προσθήκην κεκορεσμένου διαλύματος χλω-
ριούχου Νατρίου, ἀποβάλλονται μετὰ τρίωρον νέοι κρύσταλλοι, τηρόμενοι περὶ τοὺς 30°. Κατεργάζονται δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ μετὰ πλύσιν καὶ ξήρανσιν τήκονται εἰς 34° - 35°.

Σύνολον ληφθέντων κρυστάλλων γρμ. 1,89· ἀπόδοσις 47⁰/ο.

2. Ἀναγωγή νιτροβενζολίου πρὸς φαινυλδροξυλαμίνην.

Ἐντὸς εὐρυλαίμου σφαιρικῆς φιάλης 250 κ.έ. προστίθενται 10 κ.έ. οἰνοπνεύμα-
τος (95°) καὶ 5 γρμ. νιτροβενζολίου, ἀκολούθως 120 κ.έ. ὕδατος καὶ 4 γρμ. χλω-
ριούχου ἀμμωνίου καὶ τίθεται ἐν κινήσει ὁ μηχανικὸς ἀναδευτήρ (60-80 στροφαί
ἀνὰ 1').

Ἡ ὅλη συσκευὴ θερμαίνεται εἰς 35° - 45° καὶ ἡ θέρμανσις διακόπτεται, ὅταν ἡ θερμοκρασία ὑπερέβαινε τὸ ἀνώτατον ὄριον τῆς θερμοκρασίας, κυρίως δὲ κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ Μαγνησίου, φερομένου ἐντὸς τοῦ διαλύματος κατὰ μικρὰς ποσότητας.

Μετὰ δύο ἕως τρεῖς ὥρας ἡ ὁσμὴ τοῦ νιτροβενζολίου ἐξαφανίζεται καὶ τὸ ὄλον ὑγρὸν διηθεῖται δι' ἀεραντλίας καὶ τὸ διήθημα ψύχεται διὰ πάγου καὶ μαγειρικοῦ ἄλατος.

Οἱ μετὰ δίωρον ἀποβληθέντες βελονοειδεῖς κρύσταλλοι διαλύονται ἐν ὀλίγῳ βενζολίῳ καὶ τὸ ληφθὲν διάλυμα χεῖται ἐντὸς πενταπλασίας ποσότητος καταψύχου πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Οἱ ληφθέντες κρύσταλλοι διηθοῦνται, πιέζονται μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου καὶ ἀφίενται πρὸς ξήρανσιν ἐν ξηραντήρι κενοῦ ἐπὶ μίαν ὥραν. Συγκομιδὴ 4 - 4,01. Ἀπόδοσις περίπου 92% τῆς θεωρητικῆς τοῦ χρησιμοποιηθέντος νιτροβενζολίου. ΣΤ = 56° .

Ἀνάλυσις.

1) 0,1784 γρμ. οὐσίας.

Ἀπέδωσαν ὄγκον N_2 $v=21,2$ $t=27^{\circ}$ $p=755$, $g=1,095$

(πίνακες) N_2 εὐρεθὲν $12,96\%$

ὑπολογισθὲν διὰ C_6H_5NHOH $12,84\%$.

2) 0,185 γρμ. οὐσίας.

Ἀπέδωσαν ὄγκον N_2 $v=21,6$ $t=27^{\circ}$, $p=754$, $g=1,083$

(πίνακες) N_2 εὐρεθὲν $12,64\%$

ὑπολογισθὲν διὰ τὸν τύπον C_6H_5NHOH $12,84\%$.

Ὑδατικὸν διάλυμα ταύτης ἀνάγει τὸ φελίγγειον ὑγρὸν.

3. Ἀναγωγὴ π-νιτροφαινόλης πρὸς π-ἀμινοφαινόλην.

Ἐν εὐρυλαίμῳ φιάλῃ 300 κ.έ. συνδεομένη δι' ἀνατενοῦς ψυκτῆρος τίθενται 4 γρμ. χλωριούχου ἀμμωνίου, διαλυθέντα ἐκ 120 κ.έ. ὕδατος καὶ 2,5 γρμ. π-νιτροφαινόλης. Ἐντὸς τοῦ σχεδὸν μέχρι βρασμοῦ θερμαινομένου ὑγροῦ προστίθεται ὀλίγον κατ' ὀλίγον ἡ κόνις τοῦ Μαγνησίου καὶ μετὰ τὴν πλήρη λεύκανσιν τοῦ ὑπερκειμένου ἀφροῦ τὸ πείραμα θεωρεῖται περατωθὲν (3 ὥραι).

Χρησιμοποιηθεῖσα κόνις 3,2 - 3,5 γρμ.

Τὸ θερμὸν ἔτι ὑγρὸν διηθεῖται δι' ἀεραντλίας καὶ ψύχεται.

Οἱ ἀποβαλλόμενοι κρύσταλλοι, ὑποκίτρινοι κατ' ἀρχάς, ἐρχόμενοι εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ἀέρος, καθίστανται καστανοὶ (βάρους κρυστ. 1,38 γρμ.).

Τὸ ἀλμύλοιπον ἐξιμάζομεν δι' αἰθέρος, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὁποίου ἀπολαμβάνονται κρύσταλλοι βάρους 0,25 γρμ. ἀπόδοσις 83⁰/₀.

Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι πλύνονται δι' ὀλίγου ὕδατος ψυχροῦ καὶ ξηραίνονται ἐπὶ πορώδους πινακίου ἐν ξηραντῆρι ἐπὶ μίαν ὥραν. Σ.Τ. 184°.

³ *Ἀνάλυσις.*

1) 0,21 γρμ. οὐσίας N₂ v=18,9 εἰς t=30°, p=758

g=1,077 (ἐκ τῶν πινακίων)

N₂ εὐρεθὲν=9,69⁰/₀.

Ὑπολογισθὲν διὰ τὸν τύπον C₆H₇ON 12.84⁰/₀.

Πρὸς σαφέστερον καθορισμὸν τῆς ἐνώσεως, λόγῳ τῆς ταχίστης ἀλλοιώσεως αὐτῆς ἐν τῷ ἀτμοσφαιρικῷ ἀέρι, ἐκρίθη σκόπιμος ἡ παρασκευὴ τοῦ διοξυλιοπαραγώγου.

Παρασκευὴ τοῦ διοξυλιοπαραγώγου C₁₀H₁₁O₃N.

2,18 γρμ. (0,02 Mol.) π-ἀμινοφαινόλης διαλύονται ἐντὸς 100 κ.έ. ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρος καὶ προστίθενται 8 γρμ. (0,08 Mol) ἀνυδρίτου τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος.

Μετὰ βρασμὸν 2 - 2,30' ὥρῶν ἀποστάζεται σχεδὸν ἅπαν τὸ διαλυτικὸν μέσον καὶ τὸ ὑπόλειμμα χεῖται ἐντὸς 150 κ.έ. ὕδατος. Τὸ ἀποβαλλόμενον ἐλαιῶδες ὑγρὸν μετὰ ψύξιν πῆγνυται πρὸς κρυσταλλικὴν μάζαν, ἣτις διηθεῖται καὶ ἀνακρυσταλλοῦται τρις ἐξ ὕδατος ἐπὶ παρουσίᾳ καὶ ζωϊκοῦ ἄνθρακος. Σ.Τ. 151° - 152°.

³ *Ἀνάλυσις.*

1) 0,1376 γρμ. οὐσίας ἀπέδωσαν N₂ v=9,2 κ.έ. εἰς t=27° καὶ p=757

N₂ εὐρεθὲν 7,31⁰/₀

Ὑπολογισθὲν διὰ τὸν τύπον C₁₀H₁₁O₃N 7,25⁰/₀.

2) 0,2031 γρμ. οὐσίας ἀπέδωσαν N₂ v=13,9 εἰς t=30° p=758

N₂ εὐρεθὲν 7,37⁰/₀.

4) ³ *Ἀναγωγὴ ο-νιτροφαινόλης πρὸς ο-ἀμινοφαινόλην.*

Ἐντὸς εὐρυλαίμου φιάλης 250 κ.έ. συνδεομένης μετ' ἀνατενοῦς ψυκτῆρος φέρονται 4 γρμ. χλωριούχου ἀμμωνίου διαλυθέντος εἰς 100 κ.έ. ὕδατος καὶ 2,5 γρμ. νιτροφαινόλης. Θερμαίνομεν σχεδὸν μέχρι βρασμοῦ καὶ εἰς διάστημα 2 - 3 ὥρῶν προστίθενται κατὰ μικρὰς ποσότητας 4 γρμ. μεταλλικοῦ Μαγνησίου.

Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀναγωγῆς (ἀποχρωματισμὸς ὑπερκειμένου ἀφροῦ) διηθεῖται ἐν θερμῷ δι' ἀντλίας κενοῦ. Μετὰ τὴν ψύξιν ἀποβάλλονται ὑποκίτρινοι κρύσταλλοι ο-ἀμινοφαινόλης, οἵτινες ξηραίνονται ταχέως διὰ πίεσεως ἐπὶ πορώδους πινακίου τῆ-

κονται εις 173° - 174°. Έκ τοῦ άλμολοιπίου κατόπιν κορεσμοῦ διὰ χλωριούχου νατρίου ἀποβάλλονται ἀκόμη περί τὰ 0,5 γρμ. ο-ἀμινοφαινόλης.

Συγκομιδὴ 1,70 γρμ., ἤτοι 86,5% εἰς ἀργὸν προϊόν.

Δυνάμεθα διὰ πλύσεως τοῦ ὑποστήματος διὰ θερμοῦ ὕδατος (40 - 50 κ.έ.) κορεσμοῦ τῶν ὑγρῶν τῆς πλύσεως διὰ χλωριούχου νατρίου καὶ ἐξικμάσεως δι' αἰθέρος νὰ συγκομίσωμεν μικρὰν ἀκόμη ποσότητα ἀργοῦ προϊόντος. Συνολικὴ ἀπόδοσις 87,2%.

Ἀνάλυσις.

0,1542 γρμ. οὐσίας

ἀπέδωσαν N_2 $v=13,2$ κ.έ. εἰς $t=30^\circ$ $p=759$.

Ἄζωτον εὔρεθὲν 9,23%

Ἄζωτον ὑπολογισθὲν διὰ τὸν τύπον C_6H_7ON 12,84%.

Παρασκευὴ τοῦ διοξυλιοπαραγώγου $C_{10}H_{11}O_3N$.

Εἰς 1,75 γρμ. (περίπου 0,016 Mol) ο-ἀμινοφαινόλης καὶ 7 γρμ. (περίπου 0,069 Mol) ἀνυδρίτου τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος προστίθενται 100 κ.έ. ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρου ἐν φιάλῃ 250 κ.έ., ἀφίεται τὸ ὄλον ἐπὶ 48ωρον ἐν ψυχρῷ καὶ εἶτα ζέεται ἐπὶ 1 ὥρ. 30' καὶ περὶ τὸ τέλος προστίθενται κυβικά τινα ἑκατοστόμετρα οἴνοπνεύματος, πρὸς σχᾶσιν τῆς περισσείας τοῦ ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου.

Ἀποστάζεται ἀκολούθως τὸ πλεῖστον τοῦ αἰθυλεστέρος καὶ τὸ ὑπόλειμμα χεῖται ἐντὸς 150 κ.έ. ὕδατος.

Μετὰ τὴν ψύξιν ἀποβάλλονται βελονοειδεῖς λευκοὶ κρύσταλλοι, οἵτινες καθαιρόμενοι δι' ἐπανειλημμένων κρυσταλλώσεων καὶ ξηραίνόμενοι ὑποβάλλονται εἰς ἔλεγχον. Σ.Τ. 124° - 125°.

Ἀνάλυσις.

0,145 γρμ. οὐσίας

ἀπέδωσαν N_2 $v=9,8$ κ.έ. εἰς $t=28^\circ$ καὶ $p=756$ $g=1,086$.

Ἄζωτον εὔρεθὲν 7,33%.

Ἰπολογισθὲν διὰ τὸν τύπον $C_{10}H_{11}O_3N$ 7,25%.

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρεται σημ. τήξεως 124,59 (Bamberger, Ber. 36 2050) καὶ 123° - 124° (Meldola Woolcott, Wray, Soc. 69,1323).

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Ἀναλυτικῆς Χημείας καὶ τοῦ Ἐργαστηρίου Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσόβ. Πολυτεχνείου).