

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ παρασκευῆς τῆς διβρωμοδιφαινυλαμίνης δι' ἀπ' εὐθείας βρωμιώσεως τῆς διφαινυλαμίνης*, ὑπὸ *Λουκά Γαλάτη* καὶ *Ι. Μεγαλοικονόμου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν μιᾶς ἐρεύνης ἐπὶ τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς διφαινυλαμίνης διὰ βρωμιώσεως, τῆς ὁποίας τὰ ἀποτελέσματα ἐδημοσιεύθησαν εἰς τὸ τεῦχος τοῦ Σεπτεμβρίου π. ἔ. (σ. 273) τῆς Zeitschrift für das gesamte Schiess- u. Sprengstoffwesen, παρετηρήσαμεν ὅτι ἡ τετραβρωμο-διφαινυλαμίνη δὲν εἶναι τὸ χαμηλότερον προῖον τῆς ἀμέσου ἐπιδράσεως βρωμίου ἐπὶ τῆς διφαινυλαμίνης ἐν ἀλκοολικῷ διαλύματι, ὡς ἐκ τῆς βιβλιογραφίας θὰ ἠδύνατο τις νὰ συναγάγῃ, ἀλλ' ὅτι δι' ἐπιδράσεως τῆς ὑπολογισθείσης ποσότητος βρωμίου καὶ καταλλήλου ἐκλογῆς τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος λαμβάνεται ὡς κύριον προῖον ἡ 4.4'-διβρωμο-διφαινυλαμίνη. Τὸ σῶμα τοῦτο εἶχε ληφθῆ ὑπὸ ἄλλων¹ ὡς προῖον διασπάσεως κατὰ διαφόρους ἀντιδράσεις, οὐδέποτε ὅμως δι' ἀπ' εὐθείας βρωμιώσεως τῆς διφαινυλαμίνης.

Ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ ταύτῃ παρετηρήσαμεν ὅτι μονοβρωμοδιφαινυλαμίνη δὲν παράγεται, ἔστω καὶ ἂν προσθέσωμεν μόνον τὸ ἀνάλογον ποσὸν βρωμίου καὶ μὲ τὰς ἀπαραιτήτους προφυλάξεις.

Περὶ τῆς τετραβρωμο-διφαινυλαμίνης ἤτο γνωστὸν ὅτι ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος μέρος τοῦ βρωμίου ἀντικαθίσταται διὰ NO_2 ὁμάδων παραγομένων βρωμονιτρο-διφαινυλαμινῶν. Ἦτο ὅθεν ἐνδιαφέρον νὰ ἴδῃ τις κατὰ πόσον ἡ διβρωμο-διφαινυλαμίνη θὰ παρουσίαζε τὴν αὐτὴν συμπεριφορὰν. Πρόχειρα πειράματα ἀπέδειξαν ὅτι πράγματι καὶ ἐκ τῆς διβρωμο-διφαινυλαμίνης τὸ βρώμιον ἐκδιώκεται ὑπὸ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Κατὰ πόσον ἡ ἐκδιώξις εἶναι πλήρης ἢ μερική, ὁπότε θὰ λαμβάνωνται ἄγνωστα μέχρι τοῦδε μονοβρωμιωμένα νιτροπαραγώγα τῆς διφαινυλαμίνης, θὰ ἐξετάσωμεν εἰς προσεχῆ μελέτην.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ. 4.4'-διβρωμο-διφαινυλαμίνη.—8,5 γρ. (1/20 μορ.) διφαινυλαμίνης διαλύονται ἐντὸς 150 κ. ἑ. ἀλκοόλης καὶ τὸ διάλυμα ψύχεται διὰ πάγου. Διὰ προχοϊδος προστίθεται εἰς τὸ ψυχρὸν διάλυμα τῆς διφαινυλαμίνης κατὰ σταγόνας καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν ἀλκοολικὸν διάλυμα βρωμίου παρασκευασθὲν ὁμοίως ἐν ψυχρῷ διὰ διαλύσεως 5,5 κ. ἑ. βρωμίου (4/20 ἄτομ.) εἰς 50 κ. ἀλκοόλης. Κατὰ τὴν βρωμίωσιν τὸ μίγμα ψύχεται συνεχῶς. Αἱ σταγόνες τοῦ βρωμίου ἀποχρωματίζονται ἀμέσως καὶ σχηματίζεται μικρὰ ποσότης τετραβρωμο-διφαινυλαμίνης ὑπὸ μορφῆν λεπτῶν ἀχρῶν βελονῶν. Μετὰ ἡμίσειαν ὥραν διηθοῦμεν πρὸς ἀποχωρισμὸν τῆς τετραβρωμοδιφαινυλαμίνης (0,3 γρ. περίπου). Τὸ διήθημα χύνεται εἰς δοχεῖον περιέ-

* **L. GALATIS und J. MEGALOKONOMOS.**—Über die Darstellung von Dibrom-diphenylamin durch direkte Bromierung. Ἐκ τοῦ ἐν Ναυστάθμῳ Παραρτήματος τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους.

¹ B. 15, 1882, σ. 830.—45, 1912, σ. 1103.

χον 500 κ. έ. ύδατος ύπό ανάδευσιν πρὸς διάσπασιν τῶν ύδροβρωμικῶν άλάτων, όποτε καταπίπτει βαρὺ βαθέως κεχρωσμένον έλαιον, ένῶ τὸ ύπεράνω ύγρὸν παραμένει θολόν. Μετὰ πολύωρον παραμονήν ἢ μετὰ ίσχυράν άνατάραξιν όλίγων λεπτῶν, ίδίως μετὰ έμβολιασμόν διά κρυστάλλων καθαρῶς ούσίας τὸ έλαιον συσσωματοὔται πρὸς στερεάν μάζαν. Άποχόνομεν τὸ ύδωρ, κατεργαζόμεθα τὸν πλακοὔντα μετὰ θερμοὔ ύδατος καί άφήγομεν πρὸς ψύξιν. Τήν έπομένην ήμέραν ή τετηκυῖα μάζα πήγνυται εἰς στερεόν πλακοὔντα έκ διβρωμο-διφαινυλαμίνης (13 γρ.), τὸν όποῖον συντριβομεν καί φέρομεν έπὶ άπορροφητικῆς πλακός πρὸς άπελευθέρωσιν άπό τοὔ συνυπάρχοντος έλαιου. Τήν έπομένην ήμέραν ή μάζα εἶναι λευκή καί ζυγίξει 10 περίτου γραμμάρια. Τὸ εἰς τὸν πλακοὔντα συνυπάρχον έλαιον συνίσταται έκ μίγματος διβρωμο-διφαινυλαμίνης καί διφαινυλαμίνης.

Διά κρυσταλλώσεως έκ βενζίνης, ήτις διαλύει έν ψυχρῶ άφθόνως μόνον τήν διφαινυλαμίνην, καί εἶτα έξ άλκοόλης λαμβάνομεν τὸ προῖόν εἰς χαρακτηριστικά χιονόλευκα πρίσματα τηκόμενα εἰς 107°, ένῶ δι' άλκοόλης μόνης άπαιτοὔνται πολλαί κρυσταλλώσεις, συνεπαγόμεναι μεγάλας άπωλείας, διά νά ληφθῆ καθαρόν προῖόν.

$C_{12}H_9NBr_2$	0,2726 γρ. ούσίας	έδωκαν	0,3140 AgBr
	ύπολ. Βρώμ.		48,93 %
	εύρεθέν >		48,88 %

Ύπό τὰς συνθήκας αὐτὰς μονοβρωμιωμένον παράγωγον τῆς διφαινυλαμίνης δέν παράγεται καθ' όσον διά χρησιμοποίησεως ένός μορ. βρωμίου δέν άνευρέθη τι έκτός ίχνῶν τετραβρωμο-διφαινυλαμίνης, διβρωμο-διφαινυλαμίνης καί άναλλοιώτου διφαινυλαμίνης.

ZUSAMMENFASSUNG

Tetrabrom-diphenylamin ist nicht das niedrigste Produkt der direkten Bromierung des Diphenylamins. Bei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Diphenylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte entsteht in der Hauptsache das bekannte 4,4'-Dibrom-diphenylamin, das auf diese Weise leicht zugänglich ist.

In eine kalte, ca 5 %ige alkoholische Lösung von Diphenylamin lässt man tropfenweise unter Kühlen und Rühren die berechnete Menge einer kaltbereiteten ca 20 %igen alkoholischen Bromlösung zufließen. Nach dem Absetzen von geringen Mengen Tetrabrom-diphenylamin filtriert man, giesst das Filtrat in Wasser und wäscht das ausgefallene ölige Dibrom-diphenylamin, welches bis zum nächsten Tage zu einer halbfesten Masse erstarrt. Man streicht auf Ton, lässt über Nacht stehen und kristallisiert die nunmehr feste Masse aus Benzin um, wodurch sie von geringen Mengen Diphenylamin befreit wird.

Das Dibrom-diphenylamin zeigt gegenüber Salpetersäure ein ähnliches Verhalten wie Tetrabrom-diphenylamin. Ob das ganze Brom oder nur die Hälfte davon verjagt wird, werden wir nächstens feststellen.