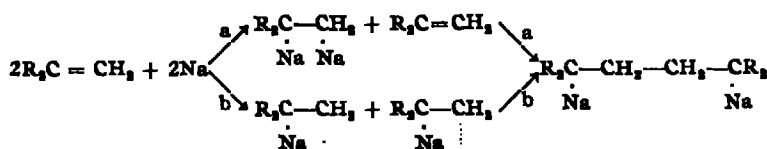


tetraphenyl-butan aus asymm. Diphenyläthylen und Natrium diskutiert worden. Für den Reaktionsverlauf a bringt *Schlenk* gewichtige Argumente; für den Vorgang b *Ziegler*, ohne daß eine bindende Entscheidung gefallen wäre:



Bei der Deutung des polymerisationseinleitenden Prozesses ist einer dritten Möglichkeit Rechnung zu tragen, der Polarisierung der C=C-Bindung durch den Polymerisationsbeschleuniger. Schon bei der induzierenden Wirkung des Sauerstoffs und von Peroxyden ist die Frage noch unentschieden, ob der an die Kohlenstoffdoppelbindung herantretende Sauerstoff Valenzelektronen bis zum Grenzzustand der Diylform:

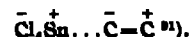


verschiebt, oder ob diese Verlagerung in einem Zwischenstadium stehen bleibt, das dann einer Polarisierung der Doppelbindungen entspricht:

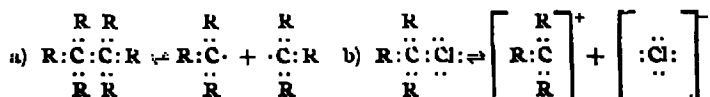


Die in den beiden Doppelbindungen induzierte Elektro-unsymmetrie würde ebenfalls die nachgewiesene Aktivität

sowohl des Sauerstoffs als auch der Äthylenverbindung erklären. Die Wirkung gewisser Polymerisationsbeschleuniger wie der anorganischen Halogenverbindungen, z. B. des Zinntetrachlorids, paßt in den Rahmen der dritten Möglichkeit entsprechend dem Primärakt:



Wir sehen, daß Aktivitätszustände nicht nur durch Aufspaltung eines Elektronenpaares in zwei Einzelelektronen, sondern auch durch Verlagerung eines Elektronendubletts im Sinne der Polarisierung zu deuten sind, die im Extremfall zu einer ionogenen Spaltung der Bindung führen wird. An den Beispielen des Hexaphenyläthans und des Triphenylmethylchlorids sei daran erinnert, daß sowohl der Zerfall in neutrale Bestandteile, in die Radikale, als auch der Zerfall in die Ionen:



zu hochaktiven Gebilden führt, welche Reaktionen nach der einen oder anderen Richtung vorwärtstreiben. Die Mitwirkung freier Radikale bei organischen Umsetzungen wird nur auf einen kleinen Bereich in der Mannigfaltigkeit des Reaktionsgeschehens beschränkt sein. [A. 103.]

<sup>11)</sup> Vgl. *Schmitz-Dumont* u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2189 [1937]; *Eisler*, ebenda 69, 2393 [1936].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über Reaktionsfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff

Von Dr.-Ing. HANS-JOACHIM HOFMANN

Aus dem Forschungslaboratorium der Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A.-G., Hamburg

Eingeg. 26. November 1938.

Verschiedene Beobachtungen bei Mineralöluntersuchungsmethoden veranlaßten uns, über die Reaktionsfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff mit Kohlenwasserstoffen Versuche anzustellen.

Verwendet man keine stark wirkenden Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und andere, oder extreme Versuchsbedingungen, so gilt Tetrachlorkohlenstoff als völlig indifferent. Diese Eigenschaft, verbunden mit einem ausgezeichneten Lösungsvermögen, läßt ihn als Lösungsmittel bei normalen Bedingungen ohne weitere Bedenken geeignet erscheinen. Bei Halogenierung tritt außerdem noch eine Steigerung des Reaktionsvermögens ein. Die Aktivität der Halogeneinwirkung z. B. wird durch Tetrachlorkohlenstoff beträchtlich erhöht, während das Lösungsmittel selbst als völlig chlorierter Kohlenwasserstoff gegen Halogen unbedingt beständig ist. Bei Behandlung von Bitumen mit Tetrachlorkohlenstoff hatte man aber eine Veränderung des bituminösen Materials festgestellt und vor Verwendung von chlorhaltigen Lösungsmitteln gewarnt. (*J. Greuter*<sup>1)</sup>, *H. Kamptner*<sup>2)</sup>, *H. Suida* und *H. Hoffmann*<sup>3)</sup>.)

Wir haben nun versucht, uns ein Bild über die wirkliche Reaktionsfähigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs zu machen.

#### Beobachtung einer Lösung von Anilin in CCl<sub>4</sub>.

Wir ließen eine Lösung von Anilin in CCl<sub>4</sub> in einem gewöhnlichen Glaskolben mit Schliffstopfen bei normalem diffusem Zimmerlicht stehen. Als CCl<sub>4</sub> wurde das Präparat

<sup>1)</sup> *J. Greuter*, Bitumen 8, 49 [1933].

<sup>2)</sup> *H. Kamptner*, Öl u. Kohle 18, 940 [1937].

<sup>3)</sup> *H. Suida* u. *H. Hoffmann*, Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 87, 502 [1937].

von Merck pro analysi, das über Chlorcalcium oder entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde, verwendet. Überraschenderweise ist schon nach 60 min in der Lösung eine beträchtliche Menge von Chlorionen nachweisbar. Diese Chlorionen liegen als Salzsäure bzw. als Anilinchlorhydrat vor und sind so durch Titration quantitativ erfaßbar. Die Salzsäure kann nur aus einer Reaktion des CCl<sub>4</sub> stammen, und so hat man durch eine einfache Titration die Möglichkeit, diese Umsetzung zu verfolgen.

#### Einfluß des Lichtes auf die Reaktion.

Am Sonnenlicht ist die Reaktion bedeutend stärker, während bei völligem Lichtabschluß auch nach 20 h keinerlei Umsetzung mit CCl<sub>4</sub> nachweisbar ist. Bei Bestrahlung mit U.V.-Licht ist die Reaktion am stärksten; schon nach 5 min ist eine deutliche Umsetzung nachweisbar.

1 g Anilin in 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> verbrauchte an <sup>1</sup>/<sub>10</sub> N KOH in cm<sup>3</sup>:

	Einwirkungszeit in min:					
	5	10	20	30	40	60
Im Tageslicht .....	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Im U.V.-Licht .....	0,2	0,4	0,9	1,0	1,2	1,7

(Die genauen Versuchsbedingungen finden sich im Versuchsteil.)

Es mußte nun die Entstehung des Chlorwasserstoffs geklärt werden.

*A. Benrath*<sup>4)</sup> hatte gezeigt, daß beim Bestrahlen eines Wasser-CCl<sub>4</sub>-Gemisches in Quarzgefäßen mit U.V.-Licht hydrolytische Spaltung erfolgt. *H. W. Doughty*<sup>5)</sup> untersuchte ein Wasser-CCl<sub>4</sub>-Gemisch in einem Glaskolben unter normalen Bedingungen und fand noch nach 12 Wochen keine Chlorionen.

<sup>4)</sup> *A. Benrath*, Liebigs Ann. Chem. 382, 222 [1911].

a) Wir konnten zeigen, daß bei unseren Versuchen, die in normalen Glasgefäßen ausgeführt wurden, bei Bestrahlung einer Mischung von Wasser und  $\text{CCl}_4$  bei unseren Versuchsbedingungen (d. h. Bestrahlung von höchstens 24 h) kein Chlorwasserstoff gefunden wurde.

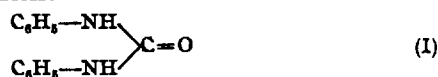
$\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ im U.V.-Licht:		Verbrauch an $\text{N}/_{100}$ KOH (in $\text{cm}^3$ ) nach:					
$\text{CCl}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	12	24 h
10 $\text{cm}^3$	1 $\text{cm}^3$	}					
10 $\text{cm}^3$	10 $\text{cm}^3$						
10 $\text{cm}^3$	20 $\text{cm}^3$						
sämtlich 0,0							

b) Durch Bestrahlung von  $\text{CCl}_4$  in normalen Glasgefäßen ohne Anilin konnte gezeigt werden, daß bei gleichen Bestrahlungszeiten und analoger Versuchsanordnung kein Zerfall des  $\text{CCl}_4$  im Sinne der Gleichung  $2\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$  eingetreten ist.

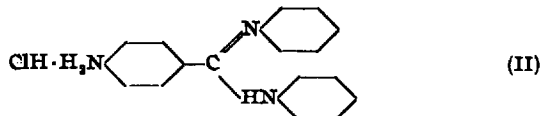
c) Es wäre nun noch möglich, daß Anilin als eine Art Sensibilisator den Zerfall des  $\text{CCl}_4$  in Hexachloräthan und Chlor bewirkt hätte, ohne daß  $\text{CCl}_4$  selber mit Anilin reagiert. Mackenzie<sup>6)</sup> und Alexander<sup>7)</sup>, die sich mit der Veränderung von Bitumen beim Lösen in  $\text{CCl}_4$  beschäftigten, haben einen derartigen Reaktionsverlauf angenommen.

Um diese Frage zu klären, wurde eine bestrahlte Lösung von Anilin und  $\text{CCl}_4$  aufgearbeitet. Es zeigte sich, daß tatsächlich eine Fülle von Umsetzungen des Tetrachlorkohlenstoffs mit Anilin erfolgt. Es konnten folgende Körper isoliert werden (die genauen Angaben der Isolierung befinden sich im Versuchsteil):

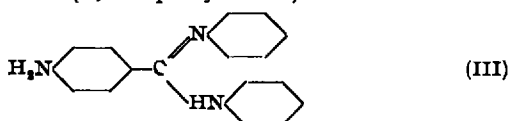
1. Symm. Diphenylharnstoff:



2. Das salzsaure Salz des 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidins)



3. 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidin)



4. Ein in blaßgrünen Blättchen aus  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisierender Körper der Bruttoformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl}$  (IV)

5. Ein in roten Nadeln aus Chloroform kristallisierender Körper der Bruttoformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$  (V)

6. Azobenzol (VI)

7. Anilinchlorhydrat (VII)

d) Die Luft ist ohne Einfluß auf die Reaktion von  $\text{CCl}_4$  mit Anilin, denn unter getrocknetem Stickstoff konnte ebenfalls die Entstehung von Chlorwasserstoff nachgewiesen werden.

Die unter a, b, c, d angeführten Ergebnisse zeigen also tatsächlich, daß  $\text{CCl}_4$  schon unter Bedingungen, wie sie bei seiner Verwendung als Lösungsmittel vorliegen, mit Anilin reagiert, und daß der gefundene Chlorwasserstoff aus dieser Reaktion stammt. — Eine Umsetzung von  $\text{CCl}_4$  ohne Katalysator findet sich bei A. W. Hofmann<sup>8)</sup>, der  $\text{CCl}_4$  auf Anilin bei 180° unter Druck einwirken ließ. Unter diesen extremen Versuchsbedingungen entstand das 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidin), das wir auch bei unseren Versuchen isolieren konnten.

Die Reaktionsfähigkeit des  $\text{CCl}_4$  mit Anilin ist nicht nur durch die freie Aminogruppe bedingt, denn unter analogen Bedingungen reagiert  $\text{CCl}_4$  auch mit Dimethylanilin.

Es wurde nun die Einwirkung von  $\text{CCl}_4$  auf weitere Kohlenwasserstoffe geprüft. Zur Prüfung wurde auf folgende

Weise verfahren: Je 10 cm<sup>3</sup>  $\text{CCl}_4$  wurden mit 1 g des betreffenden Kohlenwasserstoffes 18 h im U.V.-Licht bestrahlt. Die entstandene Chlorwasserstoffsäure wurde jodometrisch titriert. Reagiert der Kohlenwasserstoff selber mit Jodid-Jodat-Lösung, so wird nur auf Chlorionen geprüft.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

Nr.	Kohlenwasserstoff	Verbrauch an $\text{N}/_{100}$ Thiosulfat in cm <sup>3</sup>
1	Benzol	0,0
2	n-Heptan	0,0
3	Isooktan	0,0
4	Triphenylmethan	8,7
5	Crotonaldehyd	Cl <sup>+</sup> positiv
6	Ricinusöl	Cl <sup>+</sup> positiv

Um die Frage zu klären, ob auch Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht von über 400 mit  $\text{CCl}_4$  reagieren, wurden unter analogen Bedingungen (vom Kohlenwasserstoff Nr. 10 wurden jedoch zu den Umsetzungen nur 0,5 g angewandt) folgende Kohlenwasserstoffe untersucht:

Nr.	Kohlenwasserstoff	Verbrauch an $\text{N}/_{100}$ Thiosulfat in cm <sup>3</sup>
7	7,12-Dimethyl-9,10-di-n-hexyloktadekan $\text{C}_{30}\text{H}_{64}$	0,8
8	1-Phenyl-2-benzylheptadekan $\text{C}_{30}\text{H}_{64}$	0,0
9	1-Cyclohexyl-2-hexahydrobenzyl-heptadekan $\text{C}_{30}\text{H}_{64}$	0,0
10	1,3,5,7-Tetraphenylheptan $\text{C}_{30}\text{H}_{44}$	4,0

Der Kohlenwasserstoff Nr. 10 besitzt in den tertiären C-Atomen der 3- und 5-Stellung mit benachbartem Phenylkern reaktionsfähige Stellen, und so reagiert  $\text{CCl}_4$  mit ihm am stärksten. Ist der Phenylkern nicht mehr unmittelbar benachbart sondern durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe vom tertiären C-Atom getrennt, so verliert das Molekül die reaktionsfähigen Stellen, und so finden wir bei den Kohlenwasserstoffen Nr. 8 und 9 keine Chlorwasserstoffentwicklung. Die reaktionsfähigen Stellen des Kohlenwasserstoffes Nr. 7 dürften in den tertiären C-Atomen der 9- und 10-Stellung liegen.

Diese Ergebnisse haben uns gezeigt, daß  $\text{CCl}_4$  unter den angewandten Bedingungen auch mit höhermolekularen Kohlenwasserstoffen reagiert, falls im Molekül reaktionsfähige Stellen vorhanden sind. Umgekehrt können wir aus einer Umsetzung des  $\text{CCl}_4$  mit einem Kohlenwasserstoff auf reaktionsfähige Gruppen schließen. Nach dieser Erkenntnis wurde die Untersuchung auf Mineralölprodukte ausgedehnt.

### Reaktion von $\text{CCl}_4$ mit Mineralölprodukten.

#### a) Benzine.

Es wurden eine Reihe Benzine verschiedener geologischer Herkunft sowie auch Crackbenzine untersucht. Die Umsetzung sämtlicher untersuchter Proben ist bei diffusum Tageslicht nach 5 h noch nicht meßbar. Im U.V.-Licht zeigten die Benzine gegen  $\text{CCl}_4$  eine stark unterschiedliche Reaktionsfähigkeit. Durch jodometrische Bestimmung des entstandenen Halogenwasserstoffs wird die Reaktion gemessen. Da bei Parallelversuchen die gefundene Halogenwasserstoffmenge schwankt, sind alle angegebenen Werte Mittelwerte.

Tabelle 1.  
Reaktionen von  $\text{CCl}_4$  mit Benzinen, jodometrisch titriert:

Bezeichnung	Licht	Verbrauch an $\text{N}/_{100}$ Thiosulfat (in cm <sup>3</sup> ) nach h:		
		1	2	8
I (Venezuela).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,7	1,8	2,8
II (Venezuela).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,2	0,8	0,8
III (Rumänien).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,0	0,0	0,0
IV (Crackbenzin).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,7	1,3	2,0
V (Crackbenzin).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,1	0,3	0,7
VI (Rumänien).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,0	0,0	0,0
VII (Crackbenzin).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,0	0,3	0,4
VIII (Crackbenzin).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,0	0,0	0,8
IX (Hydrierbenzin).....	Tageslicht	0,0	0,0	0,0
	U. V.-Licht	0,0	0,0	0,0

<sup>8)</sup> H. W. Doughty, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2685 [1917].

<sup>6)</sup> Mackenzie, J. Ind. Engng. Chem. **2**, 124 [1910].

<sup>7)</sup> Alexander, ebenda **2**, 242 [1910].

<sup>8)</sup> A. W. Hofmann, Jber. Fortschr. Chem. **1858**, 351.

Die analytischen Daten der Benzine geben für dieses verschiedene Verhalten keine Erklärung.

Analyse der untersuchten Benzine.

Nr.	D/15	Aromaten	Naphthene	Paraffine	Dampfsp. n. Red. kg/cm <sup>2</sup>	A. S. T. M.-Destillation				
						Beginn	10%	50%	90%	Ende
I	0,747	25,9	10,9	88,2	0,408	38	60	127	176	197
II	0,765	34,8	30,5	34,5	0,292	45	73	100	142	174
III	0,734	9,0	27,9	63,1	0,361	37	66	104	136	166
IV	0,786	24,9	8,5	66,6	0,418	32	61	128	176	198
V	0,732	31,1	15,2	68,7	0,425	34	59	112	174	198
VI	0,725	16,5	31,1	62,4	0,465	31	54	109	157	178
VII	0,695	29,5	—	70,5	0,396	38	58	95	137	152
VIII	0,695	30,7	—	69,3	0,392	38	59	93	135	155
IX	0,752	9,3	41,7	48,9	0,402	36	62	119	177	192

## b) Schmieröle.

Von den Schmierölen wurden Gasöle, Maschinenöle, Zylinderöle sowie Weißöle untersucht. Mit Ausnahme von Weißöl reagierten alle untersuchten Öle mit  $\text{CCl}_4$ . Die Reaktion unterbleibt bei völligem Lichtabschluß, während sich beim normalen Tageslicht und vor allem im U.V.-Licht schon nach kurzer Zeit in  $\text{CCl}_4$  unlösliche Reaktionsprodukte abscheiden. Diese Produkte, ein schwarzgrünes Pulver, sind in Alkohol-Benzol (1:1) leicht löslich, sie enthalten Chlor und spalten durch Hydrolyse langsam Chlorwasserstoff ab. Auf eine weitere Untersuchung mußte verzichtet werden.

Mißt man die bei der Reaktion anfallende Salzsäure, so zeigen Schmieröle gleicher Herkunft mit hoch siedenden Bestandteilen eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit gegenüber  $\text{CCl}_4$ .

Tabelle 2.

Reaktion von  $\text{CCl}_4$  mit Schmierölen, Jodometrisch titriert.

Nr.	Art des Öles	Licht	Verbrauch an $\frac{N}{100}$ Thiosulfat:	
			(in cm <sup>3</sup> ) im Mittel nach	
X Gasöl (Venezuela)		Tageslicht	1,5	3,6
		U. V.-Licht	3,8	16,0
XI Maschinenöl (Venezuela)		Tageslicht	4,2	10,0
		U. V.-Licht	6,5	23,0
XII Zylinderöl (Venezuela)		Tageslicht	6,5	16,0
		U. V.-Licht	8,9	25,0
XIII Brightstock (Penna)		Tageslicht	1,0	4,1
		U. V.-Licht	4,6	22,8
XIV Weißöl		Tageslicht	0,0	0,0
		U. V.-Licht	0,0	0,0

Aus der völligen Inaktivität des  $\text{CCl}_4$  gegenüber Weißöl muß der Schluß gezogen werden, daß im Schmieröl Bestandteile mit „aktiven Gruppen“, die mit  $\text{CCl}_4$  reagieren, vorhanden sind, die sich jedoch durch eine erschöpfende Behandlung mit rauchender Schwefelsäure restlos entfernen lassen. Die Behandlung mit geringen Mengen Schwefelsäure, wie sie bei der normalen Raffination erfolgt, nimmt nur einen äußerst kleinen Anteil dieser „aktiven Gruppen“ heraus. Destillate zeigten z. B. fast die gleiche Reaktionsfähigkeit gegen  $\text{CCl}_4$  wie die entsprechenden Raffinate mit 96%iger Schwefelsäure.

Tabelle 3.

Vergleich der Reaktionsfähigkeit des  $\text{CCl}_4$  mit dem Destillat und dem Raffinat eines Öles im U.V.-Licht unter gleichen Bedingungen.

Nr.	Art des Öles	Licht	Verbrauch an $\frac{N}{100}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (in cm <sup>3</sup> )					
			1	2	3	4	5	6
XV Maschinenöl, Destillat	U. V.-Licht	6,5	10,6	16,0	20,0	22,0	23,0	23,0
XVI Maschinenöl, Raffinat	U. V.-Licht	6,8	9,8	15,1	18,4	22,4	23,0	23,0

Analyse der untersuchten Öle:

Nr.	D/20	Viskosität Engler	Flammpunkt o. T.	N. Z.	Stockpunkt	Schwefel %	Asche %
X	0,898	1,4/30	81°	1,9	-50° fl.	0,7	—
XI	0,936	11,4/50	225°	0,02	-23°	2,0	0,004
XII	0,942	3,9/100	278°	0,02	-11°	2,0	0,006
XIII	0,898	34,5/50	285°	0,02	—	—	—
XIV	0,881	4,2/50	204°	0,02	-21°	—	—
XV	0,944	14,1/50	215°	2,9	-21°	2,1	0,02
XVI	0,937	11,3/50	225°	0,02	-23°	2,0	0,008

Tab. 2 aber zeigt, daß die untersuchten Öle sich bei analogen Versuchsbedingungen in ihrem Verhalten gegen  $\text{CCl}_4$  unterscheiden. Ob auf Grund dieser Reaktion die Bestimmung einer Kennzahl zur Charakterisierung von Ölen aufgebaut werden kann, wird noch weiter untersucht.

Die angeführten Ergebnisse zeigen ferner, daß bei bestehenden Meßmethoden, bei denen  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel verwendet wird, große Vorsicht geboten ist, wenn man nicht den Einfluß des Lichtes völlig ausschaltet. Vor allem wirkt aber  $\text{CCl}_4$  als Fehlerquelle bei Bromzahlbestimmungen, wie in einer weiteren Arbeit berichtet wird.

Von weiteren Mineralölprodukten wurde noch ölfreie Naphthensäure, Säurezahl 284, auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen  $\text{CCl}_4$  untersucht. Die Naphthensäure reagiert nicht. Auch nach 7stündiger Bestrahlung konnte keine Erhöhung der Säurezahl festgestellt werden. Auch ließ sich in einem wäßrigen Auszug kein Chlorion nachweisen.

## Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß:

1.  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel schon unter normalen Bedingungen reaktionsfähig ist.
2. Die Reaktion hat photochemischen Charakter und ist im U.V.-Licht am stärksten.
3. Aus der Umsetzung mit Anilin konnten verschiedene Reaktionsprodukte isoliert werden.
4. Auch mit Mineralölprodukten erfolgt Umsetzung.
5. Die Stärke der Umsetzung von  $\text{CCl}_4$  mit Ölen gleicher Herkunft steigt vom Gasöl zum Zylinderöl.
6. Erschöpfende Behandlung mit Schwefelsäure nimmt dem Öl die mit  $\text{CCl}_4$  reaktionsfähigen Gruppen, und so reagiert Weißöl nicht mehr mit  $\text{CCl}_4$ .
7. Die Umsetzung mit  $\text{CCl}_4$  kann Anlaß zu Fehlern bei quantitativen Messungen geben.

## Versuchstell.

Reaktion von Anilin mit  $\text{CCl}_4$ .

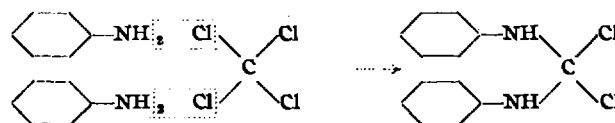
Je 1 g Anilin wird in einem 300-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyer mit Schliffstopfen mit 20 cm<sup>3</sup>  $\text{CCl}_4$  versetzt und 8 h im U.V.-Licht (Analysenquarzlampe Hanau, 220 V, 3,7 A, Abstand 50 cm) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird von den abgeschiedenen Kristallen abfiltriert. Die Kristalle werden erschöpfend mit heißem Wasser ausgekocht. Es hinterbleibt ein weißer, in heißem Wasser fast unlöslicher Rückstand. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man makroskopisch weiße Prismen. Fp. 234/235°.

## Analyse:

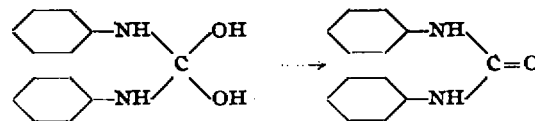
5,490 mg Subst. (b. 110° i. V. getr.): 14,850 mg  $\text{CO}_2$ ; 2,875 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 3,407 mg Subst.: 0,408 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (22°, 713 mm Hg).  
 4,902 mg Subst.: 0,578 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (21°, 714 mm Hg).  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (212). Ber.: C 73,58; H 5,66; N 18,20.  
 Gef.: C 73,77; H 5,66; N 18,20.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  entspricht dem symmetrischen Diphenylharnstoff (I), Fp. 235°.

Die Entstehung ist auf folgende Weise zu erklären:



mit  $\text{H}_2\text{O}$  verkochen:



Das wäßrige Filtrat dieses Diphenylharnstoffs wird stark eingengt. Es kristallisieren beim Erkalten kleine blaßgrüne Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser Fp. 280°.

## Analyse:

4,967 mg Subst. (b. 110° i. V. getr.): 12,855 mg  $\text{CO}_2$ ; 2,590 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 2,761 mg Subst.: 0,306 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (17°, 719 mm Hg).  
 2,422 mg Subst.: 1,010 mg  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$  (223,45). Ber.: C 70,49; H 5,56; N 12,98; Cl 10,96.  
 Gef.: C 69,68; H 5,84; N 12,38; Cl 10,92.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$  entspricht dem salzsauren 4-Amino-benzoesäure-(N, N'-diphenylamidin) (II) Fp. 280°.

Aus einem Teil des Filtrats des abgeschiedenen salzsauren 4-Amino-benzoesäure-(N, N'-diphenylamidins) wird mit verd. Ammoniak die freie Base gefällt. Aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln. Fp. 196°.

## Analyse:

2,815 mg Subst.: 0,877 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 714 mm Hg).  
C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (287) Ber.: N 14,68.  
Gel.: N 14,61.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> entspricht dem 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidin) (III).

Der andere Teil des Filtrates des salzsauren 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidins) wird völlig eingedampft. Es hinterbleibt eine Mischung von salzsaurem 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidin) und salzsaurem Anilin. Das salzsaure Anilin läßt sich hieraus durch Sublimation leicht rein erhalten.

In der filtrierten CCl<sub>4</sub>-Lösung können durch weitere CCl<sub>4</sub>-Zugabe neue Kristalle gefällt werden. Von den ausgeschiedenen Kristallen wird abfiltriert. Sie sind leicht in H<sub>2</sub>O löslich und kristallisieren beim Verdunsten des Wassers in grau-violetten Blättchen. Leichtsublimierbar. Fp. 192°. Färbt Anilinchlorhydrat (VII) vor.

Das CCl<sub>4</sub>-Filtrat dieses salzsauren Anilins wird eingengt und nicht umgesetztes Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Ist alles Anilin überdestilliert, so geht ein gelber Körper über, der alsbald kristallin erstarrt. Aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, orange gefärbte Nadeln. Fp. 68°. Der Mischschmelzpunkt mit Azobenzol ergab keine Depression. Azobenzol (VI).

Das im Kolben verbleibende Kondenswasser der Wasserdampfdestillation wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich gelbgrüne Kristalle aus. Nach Umkristallisieren aus Wasser Fp. 280°, also salzsaure 4-Amino-benzoesäure-(N,N'-diphenylamidin) (II).

Das Filtrat des Kondenswassers wird eingengt. Es kristallisieren blaß graugrüne Blättchen aus. Aus Wasser sehr gut umkristallisierbar. Nach mehrmaligem Umkristallisieren Fp. 248° (IV).

## Analyse:

4,411 mg Subst. (b. 110° i. V. getr.): 11,450 mg CO<sub>2</sub>; 2,225 mg H<sub>2</sub>O.  
3,976 mg Subst.: 0,482 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 719 mm Hg).  
8,481 mg Subst.: 1,400 mg AgCl.  
C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>Cl Ber.: O 70,49; H 5,54; N 12,68; Cl 10,98.  
Gel.: O 70,80; H 5,64; N 12,80; Cl 10,74.

Der feste Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit Petroläther von noch vorhandenem Azobenzol befreit und weiter mit heißem Alkohol erschöpfend behandelt. Es hinterbleibt ein roter Körper. Aus Chloroform rote Nadeln Fp. 248° (V).

## Analyse:

2,400 mg Subst. (b. 110° i. V. getr.): 0,274 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 719 mm Hg).  
2,918 mg Subst.: 8,495 mg CO<sub>2</sub>; 1,380 mg H<sub>2</sub>O.

Dieses Analysenresultat würde einer Bruttoformel C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (?) entsprechen.

Aus dem heißen Alkoholextrakt kristallisieren weiße Nadeln. Fp. 235°, also symmetrischer Diphenylharnstoff (I).

Weitere Reaktionen von CCl<sub>4</sub> mit organischen Substanzen.

Für die weiteren Untersuchungen wurde stets wie folgt vorgefahren:

Je 1 g der betreffenden Substanz wurde mit 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> versetzt und im U. V.-Licht bestrahlt. Ob eine Reaktion eintritt, wurde an der Entstehung von Salzsäure beobachtet, die jodometrisch gemessen wurde. Ist die Substanz selber eine Säure, so wurde auf Chlorionen geprüft.

Umsetzung von CCl<sub>4</sub> mit Mineralölprodukten.

Sämtliche Versuche erfolgten in Ansätzen von je 1 g Öl und 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>. Bei der Naphthensäure wurde durch Prüfung der Säurezahl und durch Prüfung der Chlorionen die Inaktivität gegenüber CCl<sub>4</sub> festgestellt. Bei den Versuchen unter Stickstoff wurden die gleichen Ansätze gewählt.

Für viele Anregungen und Hilfe bei dieser Arbeit habe ich Herrn Dozent Dr. habil. Carl Zerbe zu danken. [A. 107.]

## Bestimmungen von Olefinen in Mineralölen mit Halogenen und deren Fehlerquellen

Von Dr.-Ing. HANS-JOACHIM HOFMANN

Aus dem Forschungslaboratorium der Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A.-G., Hamburg

Eingeg. 24. November 1933

## Brauchbarkeit der üblichen Jod- und Bromzahlmethoden.

Um olefinische Doppelbindungen in organischen Substanzen zu bestimmen, ist u. a. eine große Reihe von Jod- und Bromzahlbestimmungsmethoden ausgearbeitet worden. Das Prinzip aller dieser Methoden besteht darin, unter festgelegten Bedingungen Halogen an die Doppelbindungen anzulagern und dann die Menge des addierten Halogens zu bestimmen. Man strebt hierbei als Idealfall eine Absättigung aller Doppelbindungen durch Addition an, ohne daß jedoch auch Substitution eintritt.

H. P. Kaufmann u. Mitarb.<sup>1)</sup> konnten zeigen, daß mit Pseudohalogenen (z. B. Jodrhodanzahl) tatsächlich die Reaktion weitestgehend im Sinne einer Addition erfolgt. Bei den in der Fettchemie üblichen halogenometrischen Methoden besteht jedoch stets die Gefahr, daß neben der beabsichtigten Addition auch Substitution erfolgt. Man muß also unbedingt die Möglichkeit haben, zu prüfen, ob das Halogen auch substituierend wirkt.

Selbst wenn man aber auf diese Unterscheidung verzichten wollte, sind die Methoden von Häbl-Waller<sup>2)</sup>, Wijs<sup>3)</sup>, Hanus<sup>4)</sup>, Margosches<sup>5)</sup> und Winkler<sup>6)</sup> wegen ihrer starken Abhängigkeit von der

Konzentration, Zeit, Temperatur und Lichtwirkung ungeeignet. Hierzu sei auf die Arbeiten von H. Pöll<sup>7)</sup> und H. Große-Ostringhaus<sup>8)</sup> verwiesen.

Eine Unterscheidung zwischen addiertem und substituiertem Brom sollte durch die Bromzahlbestimmung von McIlhiney<sup>9)</sup> ermöglicht werden.

Bei Benzinen der verschiedensten geologischen Herkunft und auch bei Crack- oder synthetischen Benzinen erhält man, wenn man nach genau festgesetzten Bedingungen arbeitet, reproduzierbare Werte. Bei Gasölen findet man trotz genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen schon geringe Schwankungen in der Bromzahl. Schmieröle zeigen jedoch so große Schwankungen, daß eine Reproduzierbarkeit der Bromzahl nicht möglich ist.

## Fehlerquellen der McIlhiney-Methode.

Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, wurde diese Methode von verschiedenen Autoren einer genauen Prüfung unterzogen. So veröffentlichten H. Buckwalter<sup>10)</sup> und fast gleichzeitig H. Pöll<sup>7)</sup> eine genaue kritische Untersuchung über die möglichen Fehlerquellen. Beide Arbeiten stellen fest, daß es sehr schwer ist, den genauen Endpunkt der Titration nach der Jodatzugabe zu erkennen, da sich die entfärbte Lösung außerordentlich rasch wieder verfärbt. Das heißt also, es entsteht nach Beendigung der Titration augenscheinlich neuer Bromwasserstoff, der dann

<sup>1)</sup> H. P. Kaufmann, Öl u. Kohle 14, 199 [1938].

<sup>2)</sup> Häbl-Waller, Dingl. Polytech. J. 253, 281 [1884]; Chemiker-Ztg. 19, 1796, 1831 [1895].

<sup>3)</sup> J. J. A. Wijs, diese Ztschr. 11, 291 [1898]; Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 750 [1898]; Z. Unters. Lebensmittel 5, 497, 1150, 1193 [1902].

<sup>4)</sup> Hanus, ebenda 4, 913 [1901].

<sup>5)</sup> Margosches, diese Ztschr. 37, 334, 982 [1924]; Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 996 [1924].

<sup>6)</sup> Winkler, Pharmacopoea Hungarica 8, 898 [1900].

<sup>7)</sup> H. Pöll, Petroleum 45, 817 [1931].

<sup>8)</sup> H. Große-Ostringhaus, Brennstoff-Chem. 19, 417 [1938].

<sup>9)</sup> McIlhiney, J. Amer. chem. Soc. 21, 1087 [1899].

<sup>10)</sup> H. Buckwalter, ebenda 52, 5241 [1930].