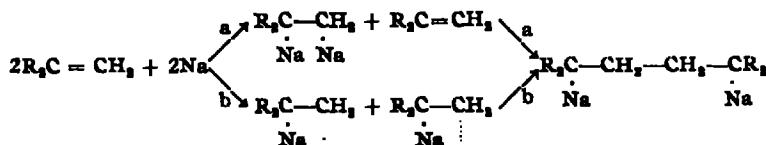


tetraphenyl-butan aus asymm. Diphenyläthylen und Natrium diskutiert worden. Für den Reaktionsverlauf bringt Schlenk gewichtige Argumente; für den Vorgang b Ziegler, ohne daß eine bindende Entscheidung gefallen wäre:



Bei der Deutung des polymerisationeinleitenden Prozesses ist einer dritten Möglichkeit Rechnung zu tragen, der Polarisation 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 Polarisation der Doppelbindungen entspricht:

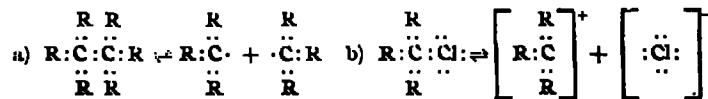


Die in den beiden Doppelbindungen induzierte Elektrounsymmetrie würde ebenfalls die nachgewiesene Aktivität

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 Elektronenpaars in zwei Einzelelektronen, sondern auch durch Verlagerung eines Elektronendubletts im Sinne der Polarisation 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 vorwärts treiben. Die Mitwirkung freier Radikale bei organischen Umsetzungen wird nur auf einen kleinen Bereich in der Mannigfaltigkeit des Reaktionsgeschehens beschränkt sein. [A. 103.]

^{a)} Vgl. Schmitz-Dumont u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2189 [1937]; Eistert, 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. 24. 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. Greuter¹⁾, H. Kamptner²⁾, H. Suida und H. Hoffmann³⁾.)

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

Beobachtung einer Lösung von Anilin in CCl_4 .

Wir ließen eine Lösung von Anilin in CCl_4 in einem gewöhnlichen Glaskolben mit Schliffstopfen bei normalem diffusem Zimmerlicht stehen. Als CCl_4 wurde das Präparat

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_4 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_4 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 ³ CCl_4 verbrauchte an 1/10 KOH in cm ³ :						
	Einwirkungszeit in min:						
	5	10	20	30	40	50	60
Im Tageslicht	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
Im U.V.-Licht	0,2	0,4	0,9	1,0	1,2	1,3	1,7

(Die genauen Versuchsbedingungen finden sich im Versuchsteil.)

Es mußte nun die Entstehung des Chlorwasserstoffs geklärt werden.

A. Benrah⁴⁾ hatte gezeigt, daß beim Bestrahlen eines Wasser- CCl_4 -Gemisches in Quarzgefäß mit U.V.-Licht hydrolytische Spaltung erfolgt. H. W. Doughty⁵⁾ untersuchte ein Wasser- CCl_4 -Gemisch in einem Glaskolben unter normalen Bedingungen und fand noch nach 12 Wochen keine Chlorionen.

⁴⁾ A. Benrah, Liebigs Ann. Chem. 388, 222 [1911].

¹⁾ J. Greuter, Bitumen 8, 49 [1933].

²⁾ H. Kamptner, Öl u. Kohle 18, 940 [1937].

³⁾ H. Suida u. H. Hoffmann, Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 37, 502 [1937].

a) Wir konnten zeigen, daß bei unseren Versuchen, die in normalen Glasgefäßen ausgeführt wurden, bei Bestrahlung einer Mischung von Wasser und CCl_4 bei unseren Versuchsbedingungen (d. h. Bestrahlung von höchstens 24 h) kein Chlorwasserstoff gefunden wurde.

$\text{OCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ im U.V.-Licht:
Verbrauch an NaOH (in cm³) nach:

OCl_4	H_2O	1	2	8	8	12	24 h
10 cm ³	1 cm ³						
10 cm ³	10 cm ³	10 cm ³	10 cm ³	sämtlich 0,0			
10 cm ³	20 cm ³						

b) Durch Bestrahlung von CCl_4 in normalen Glasgefäßen ohne Anilin konnte gezeigt werden, daß bei gleichen Bestrahlungszeiten und analoger Versuchsanordnung kein Zerfall des CCl_4 im Sinne der Gleichung $2\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$ eingetreten ist.

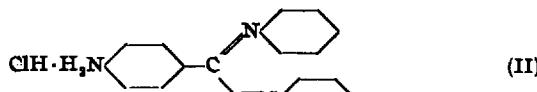
c) Es wäre nun noch möglich, daß Anilin als eine Art Sensibilisator den Zerfall des CCl_4 in Hexachloräthan und Chlor bewirkt hätte, ohne daß CCl_4 selber mit Anilin reagiert. Mackenzie⁶⁾ und Alexander⁷⁾, die sich mit der Veränderung von Bitumen beim Lösen in CCl_4 beschäftigten, haben einen derartigen Reaktionsverlauf angenommen.

Um diese Frage zu klären, wurde eine bestrahlte Lösung von Anilin und 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):

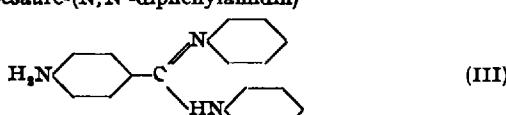
1. Symm. Diphenylaminostoff:



2. Das salzaure Salz des 4-Amino-benzoësäure-(N,N'-diphenylamidins)



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



4. Ein in blaßgrünen Blättchen aus H_2O kristallisierender Körper der Bruttoformel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$

(IV)

5. Ein in roten Nadeln aus Chloroform kristallisierender Körper der Bruttoformel $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$

(V)

6. Azobenzol

(VI)

7. Anilinchlorhydrat

(VII)

d) Die Luft ist ohne Einfluß auf die Reaktion von 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 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 CCl_4 ohne Katalysator findet sich bei A. W. Hofmann⁸⁾, der CCl_4 auf Anilin bei 180° unter Druck einwirken ließ. Unter diesen extremen Versuchsbedingungen entstand das 4-Amino-benzoësäure-(N,N'-diphenylamidin), das wir auch bei unseren Versuchen isolieren konnten.

Die Reaktionsfähigkeit des CCl_4 mit Anilin ist nicht nur durch die freie Aminogruppe bedingt, denn unter analogen Bedingungen reagiert CCl_4 auch mit Dimethylanilin.

Es wurde nun die Einwirkung von CCl_4 auf weitere Kohlenwasserstoffe geprüft. Zur Prüfung wurde auf folgende

Weise verfahren: Je 10 cm³ 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in cm ³
1	Benzol	0,0
2	n-Heptan	0,0
3	Isooctan	0,0
4	Triphenylmethan	8,7
5	Ortonaldehyd	Cr positiv
6	Ricinusöl	Cr positiv

Um die Frage zu klären, ob auch Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht von über 400 mit 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in cm ³
7	7,12-Dimethyl-9,10-di-n-hexyloktadekan $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$	0,8
8	1-Phenyl-2-benzylheptadekan $\text{C}_{19}\text{H}_{36}$	0,0
9	1-Cyclohexyl-2-hexahydrobenzyl-heptadekan $\text{C}_{19}\text{H}_{36}$	0,0
10	1,8,5,7-Tetraphenylheptan $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$	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 CCl_4 mit ihm am stärksten. Ist der Phenylkern nicht mehr unmittelbar benachbart sondern durch eine 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 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 CCl_4 mit einem Kohlenwasserstoff auf reaktionsfähige Gruppen schließen. Nach dieser Erkenntnis wurde die Untersuchung auf Mineralölprodukte ausgedehnt.

Reaktion von 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 diffusem Tageslicht nach 5 h noch nicht meßbar. Im U.V.-Licht zeigten die Benzine gegen 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 CCl_4 mit Benzinen, jodometrisch titriert:

Bezeichnung	Licht	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (in cm ³) 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	0,3	0,3
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

⁵⁾ H. W. Doughty, J. Amer. chem. Soc. 89, 2685 [1917].
⁶⁾ Mackenzie, J. Ind. Engng. Chem. 2, 124 [1910].
⁷⁾ Alexander, ebenda 2, 242 [1910].
⁸⁾ 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	Aro- maten	Naphthe- ne	Paraf- fine	Dampf- sp. n.	A. S. T.	M.-Destillation			
					Reid	Beginn	10%	50%	90%	Ende
					kg/cm ²	in °C				
I	0,747	25,9	10,9	68,2	0,408	88	60	127	176	197
II	0,765	34,8	30,5	84,5	0,292	45	73	100	142	174
III	0,724	9,0	27,9	63,1	0,361	37	68	104	136	166
IV	0,786	24,9	8,5	66,6	0,418	32	61	128	176	198
V	0,782	31,1	15,2	69,7	0,425	84	59	112	174	198
VI	0,726	16,5	21,1	62,4	0,465	31	54	105	157	178
VII	0,695	28,5	—	70,5	0,396	38	58	95	137	152
VIII	0,698	30,7	—	69,9	0,362	38	59	98	135	155
IX	0,762	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 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 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.

Müßt man die bei der Reaktion anfallende Salzsäure, so zeigen Schmieröle gleicher Herkunft mit hoch siedenden Bestandteilen eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit gegenüber CCl_4 .

Tabelle 2.

Reaktion von CCl_4 mit Schmierölen, iodometrisch titriert.

Nr.	Art des Öles	Licht	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (in cm ³) im Mittel nach:	
			1 h	6 h
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 (Penns.)	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 CCl_4 gegenüber Weißöl muß der Schluß gezogen werden, daß im Schmieröl Bestandteile mit „aktiven Gruppen“, die mit 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 CCl_4 wie die entsprechenden Raffinate mit 96%iger Schwefelsäure.

Tabelle 3.

Vergleich der Reaktionsfähigkeit des CCl_4 mit dem Destillat und dem Raffinat eines Öles im U.V.-Licht unter gleichen Bedingungen.

Nr.	Art des Öles	Licht	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (in cm ³) im Mittel nach h:					
			1	2	3	4	5	6
XV	Maschinenöl, Destillat	U. V.-Licht	6,5	10,6	16,0	20,0	22,0	23,0
XVI	Maschinenöl, Raffinat	U. V.-Licht	6,8	9,6	15,1	18,4	22,4	23,0

Analyse der untersuchten Öle:

Nr.	D/20	Viskosität Engler punkt o. T.	Flam- mepunkt o. T.	N. Z.	Stock- punkt	Schwefel	Asche	
						%	%	%
X	0,868	1,4/20	81°	1,9	-50° fl.	0,7	—	—
XI	0,986	11,4/50	225°	0,02	-29°	2,0	0,004	—
XII	0,942	8,9/100	278°	0,02	-11°	2,0	0,005	—
XIII	0,898	84,6/60	295°	0,02	—	—	—	—
XIV	0,881	4,2/50	204°	0,02	-21°	2,1	0,02	—
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 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 CCl_4 als Lösungsmittel verwendet wird, große Vorsicht geboten ist, wenn man nicht den Einfluß des Lichtes völlig ausschaltet. Vor allem wirkt aber 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 CCl_4 untersucht. Die Naphthensäure reagiert nicht. Auch nach 7ständiger Bestrahlung konnte keine Erhöhung der Säurezahl festgestellt werden. Auch ließ sich in einem wässrigen Auszug kein Chlorion nachweisen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß:

1. 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 CCl_4 mit Ölen gleicher Herkunft steigt vom Gasöl zum Zylinderöl.
6. Erschöpfende Behandlung mit Schwefelsäure nimmt dem Öl die mit CCl_4 reaktionsfähigen Gruppen, und so reagiert Weißöl nicht mehr mit CCl_4 .
7. Die Umsetzung mit CCl_4 kann Anlaß zu Fehlern bei quantitativen Messungen geben.

Versuchsteil.

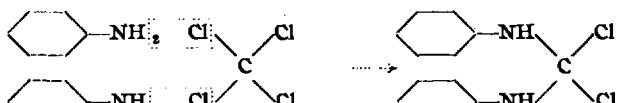
Reaktion von Anilin mit CCl_4 .

Je 1 g Anilin wird in einem 300-cm³-Erlenmeyer mit Schliffstopfen mit 20 cm³ 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°.

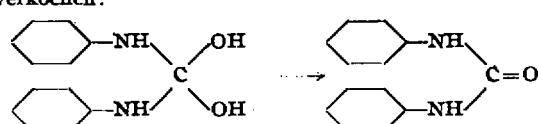
Analyse:
 5,490 mg Subst. (b. 110° i. V. getr.): 14,850 mg CO_2 ; 2,875 mg H_2O .
 3,407 mg Subst.: 0,408 cm³ N₂ (22°, 718 mm Hg).
 4,902 mg Subst.: 0,579 cm³ N₂ (21°, 714 mm Hg).
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (212). Ber.: C 73,58; H 5,66; N 18,20.
 Gef.: C 73,77; H 5,86; N 12,70, 12,89.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ entspricht dem symmetrischen Diphenylaminostoff (I), Fp. 235°.

Die Entstehung ist auf folgende Weise zu erklären:



mit H_2O verkochen:



Das wässrige Filtrat dieses Diphenylaminostoffs wird stark eingengt. Es kristallisiert beim Erkalten kleine blaßgrüne Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser Fp. 280°.

Analyse:
 4,967 mg Subst. (b. 110° i. V. getr.): 12,655 mg CO_2 ; 2,590 mg H_2O .
 2,761 mg Subst.: 0,806 cm³ N₂ (17°, 719 mm Hg).
 2,422 mg Subst.: 1,010 mg AgCl.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}$ (223,45). Ber.: C 70,49; H 5,56; N 12,98; Cl 10,96.
 Gef.: C 69,68; H 5,84; N 12,98; Cl 10,92.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}$ entspricht dem salzauren 4-Amino-benzoesäure-(N, N'-diphenylamidin) (II) Fp. 280°.

Aus einem Teil des Filtrats des abgeschiedenen salzauren 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.: 0,377 cm³ N₂ (21°, 714 mm Hg).
 C₁₄H₁₁N₂ (287) Ber.: N 14,68.
 Gef.: N 14,61.

C₁₄H₁₁N₂ entspricht dem 4-Amino-benzoësäure-(N,N'-diphenylamidin) (III).

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

In der filtrierten CCl₄-Lösung können durch weitere CCl₄-Zugabe neue Kristalle gefällt werden. Von den ausgeschiedenen Kristallen wird abfiltriert. Sie sind leicht in H₂O löslich und kristallisieren beim Verdunsten des Wassers in grau-violetten Blättchen. Leichtsublimierbar. Fp. 192°. Es liegt Anilinchlorhydrat (VII) vor.

Das CCl₄-Filtrat dieses salzauren Anilins wird eingeeignet und nicht umgesetztes Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Ist alles Anilin überdestilliert, so geht ein gelber Körper über, der alsbald kristallisiert 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 gelb-grüne Kristalle aus. Nach Umkristallisieren aus Wasser Fp. 280°, also salzaures 4-Amino-benzoësäure-(N,N'-diphenylamidin) (II).

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

Analyse:

4,411 mg Subst. (b. 110° L V. getz.): 11,460 mg CO₂; 2,225 mg H₂O.
 3,976 mg Subst.: 0,462 cm³ N₂ (18°, 719 mm Hg).
 3,491 mg Subst.: 1,400 mg AgCl.
 C₁₄H₁₁N₂Cl. Ber.: O 70,49; H 5,56; N 12,98; Cl 10,96.
 Gef.: O 70,80; H 5,64; N 13,90; 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:

2,499 mg Subst. (b. 110° L V. getz.): 0,274 cm³ N₂ (19°, 719 mm Hg).
 2,918 mg Subst.: 8,425 mg CO₂; 1,390 mg H₂O.

Dieses Analysenresultat würde einer Bruttoformel C₂₃H₂₂N₂O (?) entsprechen.

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

Weitere Reaktionen von CCl₄ mit organischen Substanzen.

Für die weiteren Untersuchungen wurde stets wie folgt vorgegangen:

Je 1 g der betreffenden Substanz wurde mit 10 cm³ CCl₄ 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 CCl₄ mit Mineralölprodukten.

Sämtliche Versuche erfolgten in Ansätzen von je 1 g Öl und 10 cm³ CCl₄. Bei der Naphthensäure wurde durch Prüfung der Säurezahl und durch Prüfung der Chlorionen die Inaktivität gegenüber CCl₄ 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

Ringg. 24. November 1938

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.¹⁾ 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 Höhl-Waller²⁾, Wijé³⁾, Hanus⁴⁾, Margosches⁵⁾ und Winkler⁶⁾ wegen ihrer starken Abhängigkeit von der

Konzentration, Zeit, Temperatur und Lichtwirkung ungeeignet. Hierzu sei auf die Arbeiten von H. Pöll⁷⁾ und H. Große-Ostringhaus⁸⁾ verwiesen.

Eine Unterscheidung zwischen addiertem und substituiertem Brom sollte durch die Bromzahlbestimmung von McIlhiney⁹⁾ 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. Buckwalter¹⁰⁾ und fast gleichzeitig H. Pöll⁷⁾ 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

¹⁾ H. P. Kaufmann, Öl u. Kohle 14, 199 [1938].

²⁾ Höhl-Waller, Dingl. Polyt. J. 258, 281 [1884]; Chemiker-Ztg. 19, 1796, 1831 [1895].

³⁾ J. J. A. Wijé, diese Ztschr. 11, 291 [1898]; Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 750 [1898]; Z. Unters. Lebensmittel 5, 497, 1150, 1193 [1902].

⁴⁾ Hanus, ebenda 4, 913 [1901].

⁵⁾ Margosches, diese Ztschr. 87, 334, 982 [1924]; Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 996 [1924].

⁶⁾ Winkler, Pharmacopoeia Hungarica 8, 898 [1900].

⁷⁾ H. Pöll, Petroleum 45, 817 [1931].

⁸⁾ H. Große-Ostringhaus, Brennstoff-Chem. 19, 417 [1938].

⁹⁾ McIlhiney, J. Amer. chem. Soc. 21, 1087 [1899].

¹⁰⁾ H. Buckwalter, ebenda 52, 5241 [1930].