

Analyse:

2,815 mg Subst.: 0,877 cm³ N₂ (21°, 714 mm Hg).
C₁₂H₁₁N₃ (287) Ber.: N 14,68.
Gel.: N 14,61.

C₁₂H₁₁N₃ 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 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°. Färbt Anilinchlorhydrat (VII) vor.

Das CCl₄-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 salzsaures 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 CO₂; 2,225 mg H₂O.
3,976 mg Subst.: 0,482 cm³ N₂ (18°, 719 mm Hg).
8,481 mg Subst.: 1,400 mg AgCl.
C₁₂H₁₁N₃Cl 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 cm³ N₂ (18°, 719 mm Hg).
2,918 mg Subst.: 8,495 mg CO₂; 1,380 mg H₂O.

Dieses Analysenresultat würde einer Bruttoformel C₂₂H₂₂N₂O (?) entsprechen.

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

Weitere Reaktionen von CCl₄ mit organischen Substanzen.

Für die weiteren Untersuchungen wurde stets wie folgt vorgefahren:

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

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.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 Häbl-Waller²⁾, Wijs³⁾, 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⁾ Häbl-Waller, Dingl. Polyt. J. 253, 281 [1884]; Chemiker-Ztg. 19, 1796, 1831 [1895].

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

⁴⁾ Hanus, ebenda 4, 913 [1901].

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

⁶⁾ Winkler, Pharmacopoea 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].

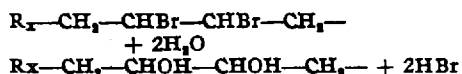
sofort wieder reagiert. Da die Menge der verbrauchten Thiosulfatlösung dieser Titration aber für die Ausrechnung des addierten Halogens verdoppelt werden muß, sind hier Ungenauigkeiten besonders schwerwiegend.

Der Grund für das rasche „Nachdunkeln“ bei der Titration nach Jodatzugabe soll nach den bisherigen Untersuchungen entweder in einer Hydrolyse der entstandenen Bromverbindungen oder aber auch in einer nachträglichen Abspaltung des Broms als Bromwasserstoff liegen. Diese Anschauung wird auch in einer Arbeit von *Casimir* u. *Dimitriu*¹¹⁾ vertreten. *Pöll* sowie *Buckwalter* beschreiben zwei im Prinzip völlig gleiche Methoden, bei denen man eine Hydrolyse des addierten Broms dadurch vermeidet, daß man nicht in dem Reaktionskolben, sondern in einer Vorlage das unverbrauchte Brom und den gebildeten Bromwasserstoff titriert. Die von *Buckwalter* vorgenommenen Untersuchungen ergaben bei vielen definierten organischen Substanzen bessere Werte als nach der *McIlhiney*-Methode. Bei Mineralölen findet jedoch *Buckwalter* — wie auch viele andere Forscher, die Mineralöle nach der *McIlhiney*-Methode untersuchten — oft sogar negative Werte, d. h. es wird mehr Halogenwasserstoff gemessen, als der Substitution entspricht. Vor allem traten die negativen Werte dann auf, wenn eine längere Einwirkung der Bromlösung erfolgte. Da bei der Anordnung nach *Buckwalter* eine Hydrolyse aber ausgeschlossen ist, konnte man diese negativen Werte nur durch eine nachträgliche Abspaltung von addiertem oder substituiertem Brom erklären.

Bei diesem Stande der Erkenntnisse wurden die Untersuchungen im hiesigen Laboratorium aufgenommen.

In einer großen Reihe von Versuchen konnte bestätigt werden, daß es unmöglich ist, mit der *McIlhiney*-Methode bei Mineralölen reproduzierbare Resultate zu erhalten.

Die bei längerer Einwirkungszeit häufig gefundenen negativen Werte zeigten aber, daß der Hauptfehler in der Art der Methode zu suchen ist und nicht nur in der manuellen Ausführung liegen kann. Es mußte vor allem zuerst genau das Auftreten von Brom- bzw. Halogenwasserstoff, der nicht der Substitutionsreaktion des Broms entsprach, geklärt werden. Da auch bei Vermeidung einer Hydrolyse des bromierten Öles negative Werte gefunden werden (*Buckwalter*), konnte die Abspaltung des Halogenwasserstoffs nicht nur eine Folge der hydrolytischen Spaltung in folgendem Sinne sein:



Von *H. Pöll*¹²⁾ wird auch der Nachweis geführt, daß die „Nachdunkelung“ nicht von organischen Säuren, die durch Oxydation entstanden sein können, herrührt. Es wurde nun untersucht, ob neben der Abspaltung von Halogenwasserstoff innerhalb des Kohlenwasserstoffmoleküls noch andere Gründe für das „Nachdunkeln“ gefunden werden konnten. Die von uns beschriebene Reaktionsfähigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs mit dem Mineralöl hat dies bestätigt.

Reaktion von Mineralölprodukten mit CCl₄.

Da diese Reaktion in der Arbeit mit dem Titel: „Über Reaktionsfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff“¹³⁾ ausführlich behandelt wurde, sei hier nur kurz das Folgende bemerkt:

An einer Lösung von Öl in CCl₄ (ohne Brom!) kann man das Entstehen von Chlorwasserstoff durch Titration verfolgen. Läßt man z. B. auf 1 g Öl 10 cm³ CCl₄ bei diffusem Tageslicht einwirken und titriert dann den entstandenen Chlorwasserstoff jodometrisch, so ergibt sich folgendes Bild:

Reaktion von Öl mit CCl₄ bei diffusem Tageslicht und Zimmertemperatur:

Art des Öles	Verbrauch an $\frac{N}{100}$ Thionat (in cm ³) nach:			
	5 min	10 min	20 min	30 min
I Gasöl	0,2	0,4	0,5	0,6
II Sphindöl	0,2	0,6	1,2	1,7
III Maschinöl	0,3	0,7	1,2	1,4
IV Zylinderöl	0,6	0,9	1,8	2,3
V Zylinderöl	0,6	1,5	2,9	3,5

Analyse der Öle:

Öl	D/20	Viskosität "Engler"	Flamm- punkt o. T.	N. Z.	Stock- punkt	Schwefel %	Asche %
I	0,868	1,4/20	81	1,9	—50° fl.	0,7	—
II	0,919	6,8/20	169	0,02	—49°	1,9	0,006
III	0,942	18,7/50	218	0,02	—17°	2,1	0,006
IV	0,968	31,6/50	247	0,02	—18°	2,0	0,004
V	0,954	4,6/100	281	0,02	—7°	2,1	0,004

Man titriert also bei der Bromzahlbestimmung nicht nur den Bromwasserstoff aus der Substitution, sondern auch den Chlorwasserstoff, herrührend aus der Umsetzung des Öles mit CCl₄.

Vor allem erklärt aber die Reaktion des CCl₄ das Auftreten von negativen Werten bei der Bromierung auch dann, wenn, wie bei der Anordnung nach *Buckwalter*, Hydrolyse vermieden wird. Es entsteht dadurch tatsächlich mehr Halogenwasserstoff, als der Substitution entspricht. Je länger nun eine Reaktion zwischen CCl₄ und Öl möglich ist, um so größer muß der Fehler werden. Deshalb findet auch *Buckwalter*, der die *McIlhiney*-Methode mit der Reaktionszeit von 18 h bei Schmieröl anwendete, ausnahmslos negative Werte. Wir konnten zeigen, daß eine Reaktion von Benzenen und CCl₄ bei normalem Licht innerhalb 24 h nicht stattfindet, und so erhält *Buckwalter* bei Anwendung der *McIlhiney*-Methode für Benzine trotz einer Einwirkungszeit von 18 h positive Werte.

CCl₄ als Fehlerquelle bei der Jodzahl nach J. O. Ralls¹⁴⁾.

Die Mikromethode zur Bestimmung der Jodzahl nach *J. O. Ralls* verwendet ebenfalls CCl₄ als Lösungsmittel. Bei einigen Substanzen, wie z. B. Ricinusöl und Crotonaldehyd, beobachtet man „abnorm große Mengen“ von Halogenwasserstoff. Auch war es schwer, einen genauen Endpunkt der Titration zu erkennen. Die Fehlerquelle liegt auch hier in einer Reaktion des CCl₄, denn eine Lösung von Ricinusöl oder Crotonaldehyd in CCl₄ enthält schon nach kurzer Zeit Halogenwasserstoff. Das von *Ralls* beobachtete „abnorme Verhalten“ verschiedener Substanzen bei der Mikromethode liegt also auch in einer Reaktion mit CCl₄, und nur Substanzen, die gegen CCl₄ völlig stabil sind, können bei dieser Methode reproduzierbare Werte liefern.

Ausschaltung des CCl₄-Fehlers.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, diesen Fehler auszuschalten: Entweder man vermeidet die Anwendung von CCl₄ überhaupt, oder man arbeitet bei völligem Lichtabschluß.

Einen Weg, ohne CCl₄ zu bromieren, hat *E. Roßmann*¹⁴⁾ in der Bromdampfmethodik entwickelt. Bei Anwendung dieser Methode auf Mineralöle haben wir die Titration nach *McIlhiney* durchgeführt. Es zeigte sich, daß trotz der Abwesenheit von CCl₄ kein genauer Endpunkt der Titration nach der Jodatzugabe zu erreichen ist. Der Grund hierfür kann dann nur noch in einer Hydrolyse oder in einer nachträglichen Bromwasserstoffabspaltung des bromierten Produktes liegen.

Schaltet man bei der *McIlhiney*-Methode durch Lichtabschluß den Einfluß des CCl₄ aus, so bleiben ebenfalls in der Hydrolyse und der Abspaltung von Bromwasserstoff zwei weitere Fehlerquellen bestehen. Es wird zurzeit untersucht, ob es möglich sein wird, beim Arbeiten mit Halogenen diese Fehlerquellen auszuschalten und eine reproduzierbare Bromzahlbestimmung zu entwickeln. [A. 108.]

¹¹⁾ *Casimir* u. *Dimitriu*, *Petroleum* 33, 1 [1935].

¹²⁾ Siehe S. 96.

¹³⁾ *J. O. Ralls*, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 121 [1934].

¹⁴⁾ *E. Roßmann*, diese Ztschr. 50, 187 [1937].