

Analyse:

2,815 mg Subst.: 0,377 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 714 mm Hg).  
 $C_{12}H_{11}N_2$  (287) Ber.: N 14,68.  
 Gef.: N 14,61.

$C_{12}H_{11}N_2$  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 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°. Es liegt Anilinchlorhydrat (VII) vor.

Das CCl<sub>4</sub>-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 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 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 CO<sub>2</sub>; 2,225 mg H<sub>2</sub>O.  
 3,976 mg Subst.: 0,462 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 719 mm Hg).  
 3,491 mg Subst.: 1,400 mg AgCl.  
 $C_{12}H_{11}N_2Cl$ . 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 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 719 mm Hg).  
 2,918 mg Subst.: 8,495 mg CO<sub>2</sub>; 1,390 mg H<sub>2</sub>O.

Dieses Analysenresultat würde einer Bruttoformel  $C_{23}H_{22}N_2O$  (?) entsprechen.

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

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

Für die weiteren Untersuchungen wurde stets wie folgt vorgegangen:

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 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.<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 Höhl-Waller<sup>2)</sup>, Wijé<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-Oetringhaus<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> Höhl-Waller, Dingl. Polyt. J. 258, 281 [1884]; Chemiker-Ztg. 19, 1796, 1831 [1895].

<sup>3)</sup> J. J. A. Wijé, diese Ztschr. 11, 291 [1898]; Ber. dtsch. 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. 87, 334, 982 [1924]; Ber. dtsch. 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-Oetringhaus, 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].

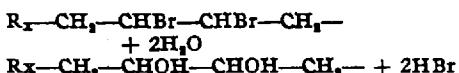
sofort wieder reagiert. Da die Menge der verbrauchten Thiosulfatlösung dieser Titration aber für die Ausrechnung des addierten Halogens verdoppelt werden muß, sind hier Ungenauigkeiten besonders schwerwiegend.

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<sup>11)</sup> 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<sup>12)</sup> 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 $\text{CCl}_4$ .

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

An einer Lösung von Öl in  $\text{CCl}_4$  (ohne Brom!) kann man das Entstehen von Chlorwasserstoff durch Titration verfolgen. Läßt man z. B. auf 1 g Öl 10 cm<sup>3</sup>  $\text{CCl}_4$  bei diffusem Tageslicht einwirken und titriert dann den entstandenen Chlorwasserstoff jodometrisch, so ergibt sich folgendes Bild:

#### Reaktion von Öl mit $\text{CCl}_4$ bei diffusem Tageslicht und Zimmertemperatur:

Art des Öls	Verbrauch an $\text{P}_{250}$ Thiosulfat (in cm <sup>3</sup> ) nach:			
	5 min	10 min	20 min	30 min
I Gasöl	0,2	0,4	0,5	0,6
II Spindelöl	0,2	0,6	1,2	1,7
III Maschinenöl	0,8	0,7	1,2	1,4
IV Zylinderöl	0,6	0,9	1,8	2,8
V Zylinderöl	0,6	1,5	2,9	3,5

Analyse der Öle:							
Öl	D/20	Viskosität ° Engler	Flammpunkt o. T.	N. Z.	Stockpunkt	Schwefel %	Asche %
I	0,868	1,4/20	81	1,9	—50° f.	0,7	—
II	0,919	6,8/20	169	0,02	—49°	1,9	0,006
III	0,942	18,7/60	218	0,02	—17°	2,1	0,006
IV	0,958	31,6/60	247	0,02	—15°	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  $\text{CCl}_4$ .

Vor allem erklärt aber die Reaktion des  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$  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 Benzinen und  $\text{CCl}_4$  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.

#### $\text{CCl}_4$ als Fehlerquelle bei der Jodzahl nach J. O. Ralls<sup>14)</sup>.

Die Mikromethode zur Bestimmung der Jodzahl nach J. O. Ralls verwendet ebenfalls  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel. Bei einigen Substanzen, wie z. B. Ricinusöl und Crotonaldehyd, beobachtet man „abnorme große Mengen“ von Halogenwasserstoff. Auch war es schwer, einen genauen Endpunkt der Titration zu erkennen. Die Fehlerquelle liegt auch hier in einer Reaktion des  $\text{CCl}_4$ , denn eine Lösung von Ricinusöl oder Crotonaldehyd in  $\text{CCl}_4$  enthält schon nach kurzer Zeit Halogenwasserstoff. Das von Ralls beobachtete „abnorme Verhalten“ verschiedener Substanzen bei der Mikromethode liegt also auch in einer Reaktion mit  $\text{CCl}_4$ , und nur Substanzen, die gegen  $\text{CCl}_4$  völlig stabil sind, können bei dieser Methode reproduzierbare Werte liefern.

#### Ausschaltung des $\text{CCl}_4$ -Fehlers.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, diesen Fehler auszuschalten: Entweder man vermeidet die Anwendung von  $\text{CCl}_4$  überhaupt, oder man arbeitet bei völligem Lichtabschluß.

Einen Weg, ohne  $\text{CCl}_4$  zu bromieren, hat E. Roßmann<sup>14)</sup> in der Bromdampfmethode entwickelt. Bei Anwendung dieser Methode auf Mineralöle haben wir die Titration nach McIlhiney durchgeführt. Es zeigte sich, daß trotz der Abwesenheit von  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$  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.]

<sup>11)</sup> Casimir u. Dimitriu, Petroleum 38, 1 [1935].

<sup>12)</sup> Siehe S. 96.

<sup>13)</sup> J. O. Ralls, J. Amer. chem. Soc. 56, 121 [1934].

<sup>14)</sup> E. Roßmann, diese Ztschr. 50, 187 [1937].