

**518. N. A. Puschin und F. Wilowitsch:**  
**Zustandsdiagramme binärer Systeme, die als eine Komponente**  
**Benzoessäure enthalten.**

(Eingegangen am 19. Oktober 1925.)

In der vorliegenden Arbeit sind die Zustandsdiagramme von acht binären Systemen untersucht worden, die einerseits aus Benzoessäure, andererseits aus Naphthalin, *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin, Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid, Äthylurethan (Amino-ameisensäure-äthylester) und Resorcin zusammengesetzt sind. Die Untersuchung wurde nach der Methode der thermischen Analyse ausgeführt und dabei für jede Mischung die vollständige Abkühlungskurve und die Dauer der eutektischen Krystallisation bestimmt. Das für die Versuche gebrauchte Präparat der Benzoessäure krystallisierte bei  $121^{\circ}$ .

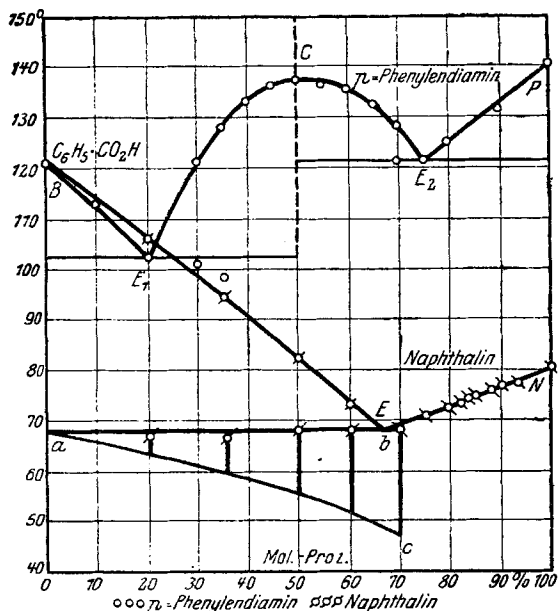


Fig. I.

Buguet<sup>1)</sup> weist darauf hin, daß das System Benzoessäure-Naphthalin keine Verbindung, sondern nur ein Eutektikum gibt. Genauere Daten führt er nicht an. Ferratini und Garelli<sup>2)</sup> haben das Gebiet von 100—90 Gew.-Proz. Naphthalin untersucht. Sie behaupten, daß sich innerhalb dieser Grenzen Mischkrystalle beider Substanzen ausscheiden. Vorläufig existiert noch keine genaue Untersuchung dieses Systems.

Die von uns erhaltenen Resultate sind in Tabelle I angeführt und graphisch auf Fig. I dargestellt.

<sup>1)</sup> C. r. **149**, 857 [1909].

<sup>2)</sup> C. **22**, II 249 [1892].

Tabelle I. Benzoesäure-Naphthalin.

Konzentration des $C_{10}H_8$ in der Mischung in Mol.-Proz.	T e m p e r a t u r ( $^{\circ}$ )		Dauer der eutektischen Krystallisation für 1 g Substanz, in Minuten ausgedrückt
	der Ausscheidung der ersten Krystalle	der eutektischen Krystallisation	
0		121	
20	106		0.4
35	94.1		0.8
50	82		1.2
60	73		1.4
70		68	2.1
75	70.5		
80	72		
82	73		
83.3	74		
85	74.5		
88	75.5		
90	76		
93	77		
100		80	

Wie man aus Tabelle I und Fig. 1 sehen kann, besteht das Zustandsdiagramm aus zwei geraden Linien, sie sich im eutektischen Punkt schneiden. Letzterer entspricht einer Konzentration von ca. 70 Mol.-Proz. Naphthalin und einer Temperatur von  $68^{\circ}$ . Diese Zusammensetzung der eutektischen Mischung ist durch die Untersuchung der Dauer der eutektischen Krystallisation bestätigt worden (Fig. 1, Dreieck abc). Innerhalb der Grenzen von 0–70 Mol.-Proz. Naphthalin zeigen alle Mischungen eine leicht bemerkbare eutektische Krystallisation und bilden mechanische Mischungen. Im Bereich von 70–100 Mol.-Proz. Naphthalin zeigten die Abkühlungskurven, trotz sehr sorgfältigen Experimentierens (langsame Abkühlung, Impfung mit Benzoesäure-Krystallen usw.), nicht ein einziges Mal eine eutektische Krystallisation und hatten die für feste Lösungen typische Form. Daraus folgt, daß sich aus der geschmolzenen Mischung längs des Astes BE reine Benzoesäure-Krystalle ausscheiden und längs NE die feste Lösung der Benzoesäure in Naphthalin. Im Punkt E erreicht letztere ihre maximale Konzentration, das heißt 30 Mol.-Proz. Benzoesäure. Leider ermöglichten die Abkühlungskurven nicht die genaue Bestimmung des „Fest“, weshalb die entsprechende Kurve am Diagramm nicht dargestellt ist.

Wie man aus Fig. 1 sehen kann, besteht das Zustandsdiagramm dieses Systems aus drei Ästen: BE von 0–20,  $E_1CE_2$  von 20–75,  $E_2P$  von 75–100 Mol.-Proz. *p*-Phenylendiamin. Es wird durch zwei eutektische Punkte  $E_1$  und  $E_2$  charakterisiert, denen die Koordinaten  $E_1$ —20 Mol.-Proz. *p*-Phenylendiamin und  $102.5^{\circ}$ ,  $E_2$ —75 Mol.-Proz. *p*-Phenylendiamin und eine Temperatur von  $121^{\circ}$  entsprechen, und durch ein Maximum bei 50 Mol.-Proz. jeder der Komponenten und einer Temperatur von  $137^{\circ}$ . Aus dem Diagramm ist klar zu ersehen, daß die Komponenten eine äquimolekulare Verbindung bilden von der Zusammensetzung  $p-C_6H_4(NH_2)_2$ ,  $C_6H_5$ .COOH. Es ist interessant, daß von zwei Aminogruppen nur eine bei der Bildung der Verbindung

Tabelle 2. Benzoesäure-*p*-Phenylendiamin.

Konzentration des <i>p</i> -Phenylendiamines in der Mischung in Mol.-Proz.	Temperatur (°)	
	der Ausscheidung der ersten Krystalle	der eutektischen Krystallisation
0		121
10	113	
20		102.5
30	121	
35	128	
40	133	
45	130	
50		137
55	136	
60	135	
65	132	
70	128	
75		121
80	125	
90	131.5	
100		110

mitwirkt. Eine Verbindung, in welcher einem Mol. *p*-Phenylendiamin zwei Mole Benzoesäure entsprechen würden, weist das Diagramm nicht auf. Zur Bildung solch einer Verbindung zeigte sich das *p*-Phenylendiamin als eine zu schwache Base.

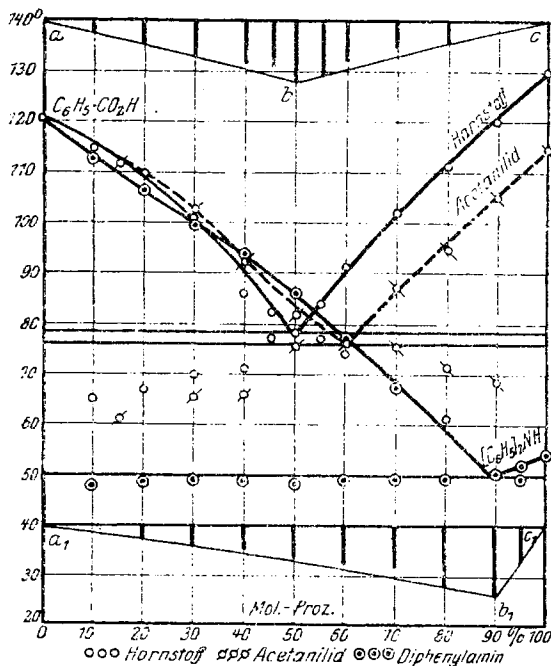


Fig. 2.

Die Systeme:

Benzoessäure-Diphenylamin	} Fig. 2.
Benzoessäure-Harnstoff	
Benzoessäure-Acetanilid	
Benzoessäure-Benzanilid	} Fig. 3.
Benzoessäure-Äthylurethan	
Benzoessäure-Resorcin	

Zeigte sich das *p*-Phenylendiamin als zu schwache Base, um zwei Molekeln der Benzoessäure zu binden, so gibt das Diphenylamin als sekundäres Amin überhaupt keine Verbindung mit Benzoessäure. Dieselbe Unfähigkeit, Verbindungen zu bilden, bemerkt man auch bei solchen Säure-amiden wie Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid und Urethan.

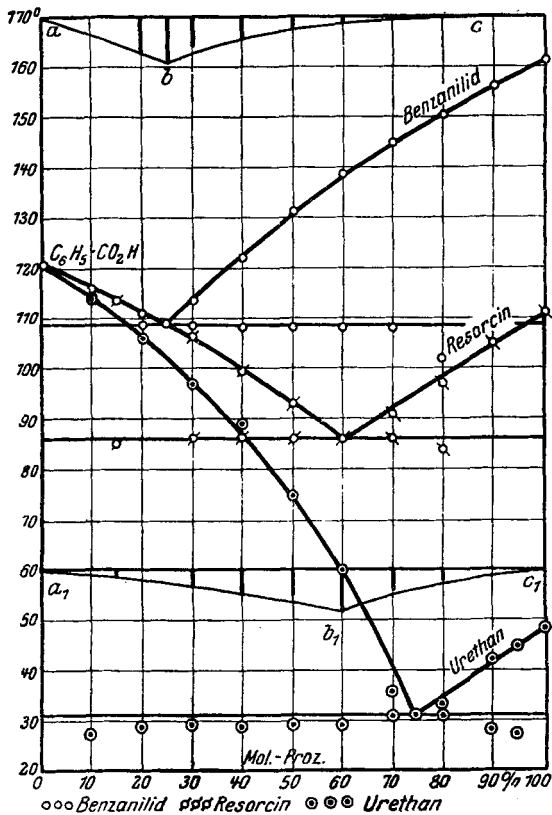


Fig 3.

Wie man aus den Tabellen 3—8 und Fig. 2 und 3 sehen kanu, sind, ihrer äußeren Form nach, alle 6 Diagramme einander ähnlich. Jedes besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden, welcher folgenden Koordinaten entspricht:

Im System Benzoessäure-Diphenylamin ca. 90 Mol.-Proz. Diphenylamin und 50°.

Im System	Benzoessäure-Harnstoff	50 Mol.-Proz. Harnstoff und 78°.
„	„	Benzoessäure-Acetanilid 60 Mol.-Proz. Acetanilid und 76°.
„	„	Benzoessäure-Benzanilid 25 Mol.-Proz. Benzanilid und 109°.
„	„	Benzoessäure-Urethan 75 Mol.-Proz. Urethan und 31°.
„	„	Benzoessäure-Resorcin 60 Mol.-Proz. Resorcin und 86°.

Die Lage der eutektischen Punkte ist durch die Bestimmung der Dauer der eutektischen Krystallisation bestätigt worden (Dreiecke abc und  $a_1b_1c_1$ ). Feste Lösungen einer merklich größeren Konzentration wurden in keinem der sechs Systeme wahrgenommen, da alle Mischungen eine deutliche eutektische Krystallisation zeigten.

Zusammenfassung: Die Zustandsdiagramme von acht binären Systemen, die einerseits aus Benzoessäure, andererseits aus Naphthalin, *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin, Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid, Äthylurethan und Resorcin zusammengesetzt sind, wurden untersucht. Es wurde bewiesen: 1. Die Benzoessäure bildet mit Naphthalin feste Lösungen mit einer Maximalkonzentration von 30 Mol.-Proz. Benzoessäure. 2. Mit *p*-Phenylendiamin bildet die Benzoessäure eine bestimmte Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung:  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOH}$ . 3. Mit Diphenylamin, Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid, Äthylurethan und Resorcin gibt Benzoessäure weder Verbindungen noch feste Lösungen und bildet im krystallisierten Zustande nur mechanische Mischungen.

Zagreb, Chemisches Laboratorium der Universität.

#### 514. W. König und R. Buchheim:

##### Zur Frage der Existenz der einfachsten monomeren Dihydro-chinoline.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 23. November 1925.)

In Heft 10 der „Berichte“<sup>1)</sup> bezweifeln J. Meisenheimer und E. Stotz, daß die von C. Rätch<sup>2)</sup> bei der Wechselwirkung von *o*-Toluidin und *N*-Methyl-*o*-toluidin mit Halogenacetal und  $\alpha$ -Brom-propionacetal erhaltenen Basen 1.2-Dihydro-chinoline seien. Sie konnten nämlich feststellen<sup>3)</sup>, daß ein von Freund<sup>4)</sup> herrührendes Verfahren — Umsetzung von Chinolin-Jodalkylaten mit Alkyl- und Aryl-magnesiumverbindungen — in allen Fällen echte, leicht in Chinoline übergehende, *N*, $\alpha$ -substituierte Dihydro-chinoline liefert, und daß ein auf diese Weise gewonnenes 1.2-Dimethyl-dihydro-chinolin verschieden ist von einem nach der Rätch'schen Methode erhaltenen Produkt, dem von seinem Entdecker die gleiche Konstitution zugeschrieben worden war.

Daß diese Zweifel Meisenheimers auch bezüglich des einfachsten monomeren Dihydro-chinolins — mag dies nun nach I als 1.2- oder nach II als tautomeres 1.4-Derivat formuliert werden — vollauf berechtigt sind, soll im Folgenden kurz dargetan werden<sup>5)</sup>.

1) B. 58, 2332 [1925].      2) B. 57, 550, 715 [1924].

3) B. 58, 2320 [1925].      4) B. 37, 4668 [1904].

5) vergl. hierzu auch Heller, B. 41, 2095 [1908], 44, 2106 [1911], 57, 764 [1924]