

Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Amiden

(I. Mitteilung)

von

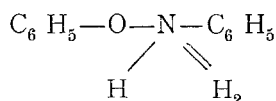
R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Dezember 1905.)

Schreinemakers¹ hatte die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Phenol und Anilin studiert und gefunden, daß diese beiden Stoffe miteinander in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verbindung zusammentreten. Zur Erklärung der Bildung derartiger Molekularverbindungen, die sich aus zwei aromatischen Komponenten zusammensetzen, nach der Valenzlehre, nehmen wir, wie bei den Verbindungen von Polynitrobenzolen und Naphtalin, oder der Verbindung Anthracen-Pikrinsäure, Lösung von doppelter Bindung an. Für die Verbindung Anilin-Phenol ist es nicht nötig, zu dieser Erklärung zu greifen. Die Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung läßt sich nach der Valenztheorie ganz einfach damit erklären, daß der Stickstoff der Amidogruppe fünfwertig wird, so daß der genannten Verbindung etwa folgende Konstitutionsformel zukommt:



Es war nun von einem gewissen Interesse zu sehen, ob die Bildung solcher Molekularverbindungen eine allgemeine Eigenschaft von Phenolen und Amiden ist.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 29, 581 (1899).

Zur Entscheidung dieser Frage wurden Erstarrungskurven nach bekannter Methode aufgenommen zwischen Anilin und den verschiedenen Kresolen einerseits, Phenol und *p*- und *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, β -Naphtylamin andererseits. Es ergab sich nun, daß sowohl Anilin mit allen drei höheren Homologen des Phenols, als auch Phenol mit den höheren Homologen des Anilins in äquimolekularem Verhältnis zu Verbindungen zusammentreten.

Bei der Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen von Dimethylanilin, das gleichfalls in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurde, konnte leider kein vollständiges Diagramm gegeben werden. Nach Zusatz einer gewissen Menge Dimethylanilin zu Phenol, und ebenso nach Zusatz einer gewissen Menge Phenol zu Dimethylanilin trat keine Erstarrung mehr ein.

Der Umstand, daß sowohl Kristallkeime von Phenol als auch solche von Dimethylanilin auf den Schmelzfluß unwirksam waren, deuten darauf hin, daß sich hier im Gleichgewichtszustande eine neue feste Phase ausscheiden sollte, eben Kristalle einer Verbindung von Dimethylanilin und Phenol, auf deren unterkühlten Schmelzfluß die Keime der Komponenten, Phenol und Dimethylanilin, nicht wirksam sind. Jedenfalls wird es von Interesse sein, durch Anwendung anderer Methoden die Existenz einer solchen Verbindung Phenol-Dimethylanilin festzustellen.

Doch erscheint mir auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials der Schluß nicht unerlaubt, daß es eine allgemeine Eigenschaft der Phenole zu sein scheint, mit Amidin additionelle Verbindungen zu liefern, ähnlich wie ganz allgemein Amide mit Nitrosodimethylanilin zu additionellen Verbindungen zusammenzutreten scheinen.¹

Zu untersuchen wird im weiteren sein, ob diese Additionsfähigkeit gewahrt bleibt, wenn statt oder neben der CH_3 -Gruppe andere Substituenten in den Benzolkern eintreten. Über die Abweichungen, welche in dieser Hinsicht beim Eintritt der Nitrogruppe eintreten, werde ich demnächst gemeinsam mit Herrn Rodinis berichten.

¹ R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 25, 1904.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der im folgenden mitgeteilten Schmelzdiagramme erfolgte in der bekannten bereits öfters von mir mitgeteilten Weise. Die von Kahlbaum bezogenen Präparate wurden in üblicher Weise teils durch fraktionierte Destillation, teils durch Umkristallisieren gereinigt. Die Temperaturmessung geschah teils mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer, teils mittels eines Thermoelements und Spiegelgalvanometers, besonders da wo tiefe Erstarrungstemperaturen beobachtet wurden, die durch Kühlung mittels eines Gemisches von Äther und fester Kohlensäure erreicht wurden. Die Ausschläge des Spiegelgalvanometers, die in der vierten Spalte der im folgenden mitgeteilten Tabellen eingetragen sind, wurden durch Division durch 2·4 auf Celsiusgrade umgerechnet, da einer Temperaturerhöhung von 0° auf 100°, durch Einbringen des Thermoelements aus schmelzendem Eis in siedendes Wasser, ein Galvanometerausschlag von 240 Teilstrichen entsprach.

a) Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Kresol und Anilin.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in nebenstehendem Diagramm anschaulich dargestellt.

Wie zu sehen ist, liefert *o*-Kresol mit Anilin eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis, vom Schmelzpunkt 8·3° C. Dementsprechend erhalten wir zwei eutektische Punkte, einerseits zwischen *o*-Kresol und der Verbindung, bei einer Zusammensetzung von 31 Molekülprozenten Anilin und 69 Molekülprozenten *o*-Kresol von einem Schmelzpunkt von 0°, zwischen Anilin und der Verbindung andererseits, bei einer Zusammensetzung von 83 Molekülprozenten Anilin und 17 Molekülprozenten *o*-Kresol von einem Schmelzpunkt von — 20°.

Der Umstand, daß die Verbindung in der Schmelze teilweise in ihre Komponenten gespalten ist, wie aus der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve ersichtlich ist, soll

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Kresol.a) Zusatz von *o*-Kresol zu Anilin.

Menge Anilin: 8·90 g.

Zusatz von <i>o</i> -Kresol	Gewichts- prozent Anilin	Molekül- prozent Anilin	Galvano- meter- ausschlag	Schmelz- punkt
0·00	100·0	100·0	— 16	— 6·8
0·51	94·6	95·3	— 23	— 9·8
1·15	88·6	90·0	— 30	— 12·5
2·29	79·5	81·8	— 40	— 16·7
3·55	71·5	74·4	— 17	— 7·1
4·97	64·2	67·5	+ 3	1·3
6·81	56·6	60·3	+ 19	7·9
8·89	50·0	53·7	+ 20	8·3
11·97	42·6	46·3	+ 20	8·3

b) Zusatz von Anilin zu *o*-Kresol.Menge *o*-Kresol: 12·677 g.

Zusatz von Anilin	Gewichts- prozent Anilin	Molekül- prozent Anilin	Galvano- meter- ausschlag	Schmelz- punkt
0·00	0·0	0·0	+ 73	30·4
1·43	10·1	11·0	+ 53	22·1
2·95	18·8	21·7	+ 31	12·9
3·65	22·3	25·0	+ 20	8·3
4·77	27·3	30·4	+ 4	1·7
5·89	31·7	35·0	+ 10	4·2
7·17	36·1	39·6	+ 18	7·5
9·74	44·4	47·1	+ 20	8·3
13·16	50·9	54·6	+ 20	8·3

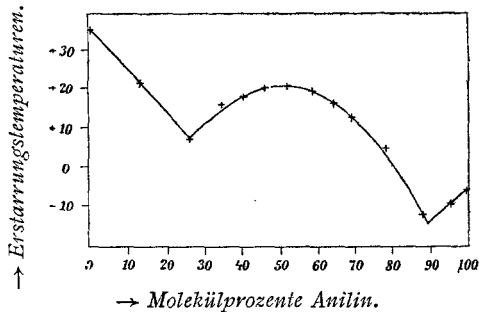


Fig 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Kresol.

weder hier, noch bei den übrigen Fällen besonders hervorgehoben werden, weil diese Erscheinung eine ganz allgemeine Eigenschaft der hier besprochenen Verbindungen ist.

b) Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Kresol und Anilin.

Wie aus den im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnissen und beistehendem Diagramm ersichtlich ist, gibt auch *p*-Kresol mit Anilin eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis von einem Schmelzpunkt von $+19\cdot2^\circ\text{C}$. Von den

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *p*-Kresol.

a) Zusatz von Anilin zu *p*-Kresol.Menge *p*-Kresol: 12·19 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Anilin	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	+ 82·0	33·2
1·56	11·3	12·9	+ 50·0	20·8
3·63	23·0	25·7	+ 14·0	5·8
5·48	31·0	34·3	+ 35·0	14·6
6·98	36·4	39·9	+ 40·0	16·7
8·89	42·2	45·9	+ 45·0	18·8
11·02	47·5	51·2	+ 46·0	19·2
14·75	54·7	58·4	+ 44·0	18·3
19·73	61·8	65·3	+ 37·0	15·4

b) Zusatz von *p*-Kresol zu Anilin.

Menge Anilin: 11·06 g.

Zusatz von <i>p</i> -Kresol	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Anilin	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	— 16	— 6·7
0·54	95·4	96·0	— 24	— 10·0
1·78	86·1	87·8	— 34	— 14·2
3·60	75·5	78·1	+ 9	3·7
5·75	65·8	69·1	+ 29	12·1
9·06	55·0	58·6	+ 44	18·3

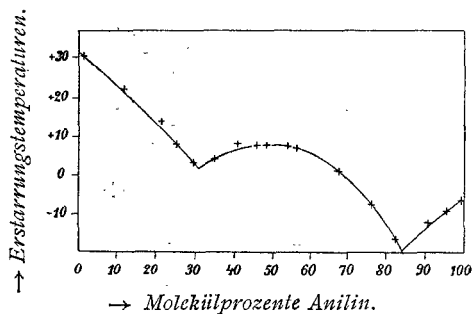


Fig. 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Kresol und Anilin.

beiden von der Theorie geforderten eutektischen Punkten liegt der eine zwischen *p*-Kresol und der Verbindung bei einer Zusammensetzung von 27 Molekülprozent Anilin und 73 Molekülprozent *p*-Kresol und hat einen Schmelzpunkt von 6° C. Der andere, zwischen der Verbindung und reinem Anilin, liegt bei 89 Molekülprozent Anilin und 11 Molekülprozent *p*-Kresol und hat einen Erstarrungspunkt von — 16° C.

c) Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Kresol und Anilin.

Wie *o*- und *p*-Kresol, so gibt auch *m*-Kresol mit Anilin eine Verbindung. Wie aus beistehender Tabelle und Diagramm zu ersehen ist, hat dieselbe einen Erstarrungspunkt von

— 14·6° C. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und *m*-Kresol liegt bei einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Anilin und 70 Molekülprozenten *m*-Kresol und hat einen Erstarrungspunkt von — 30° C. Der zweite eutektische

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Kresol.*a) Zusatz von *m*-Kresol zu Anilin.*

Menge Anilin: 6·84 g.

Zusatz von <i>m</i> -Kresol	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Anilin	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	— 16	— 6·6
0·50	93·2	94·2	— 24	— 10·0
1·78	79·3	81·6	— 55	— 23·4
2·79	71·0	74·0	— 64	— 26·7
4·41	60·8	64·3	— 45	— 18·7
6·01	53·2	56·9	— 35	— 14·6
8·16	45·6	49·3	— 35	— 14·6
10·84	38·7	42·3	— 39	— 15·8
14·16	32·6	35·9	— 57	— 23·8
18·79	26·7	29·7	— 72·5	— 30·2

*b) Zusatz von Anilin zu *m*-Kresol.*Menge *m*-Kresol: 9·52 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Anilin	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	+ 10	4·2
0·45	4·5	5·3	+ 0	0·0
0·75	7·3	8·5	— 11	— 4·6
1·79	15·8	17·7	— 30	— 12·5
2·64	21·7	24·3	— 50	20·9

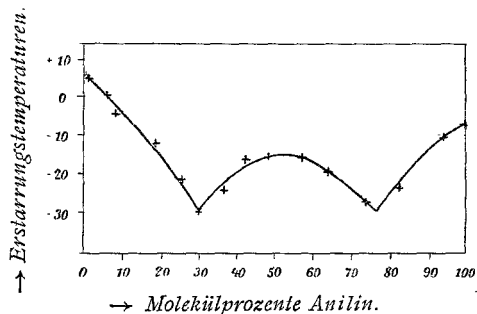


Fig. 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Kresol.

Punkt zwischen der Verbindung und Anilin liegt bei einer Zusammensetzung von 77 Molekülprozenten Anilin und 23 Molekülprozenten *m*-Kresol und zeigt gleichfalls einen Erstarrungspunkt von -30° C.

d) Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Toluidin.

Wie Anilin, so gibt auch *p*-Toluidin, wie schon in der Literatur angegeben, mit Phenol eine Verbindung vom Schmelz-

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Toluidin.

a) Zusatz von *p*-Toluidin zu Phenol.

Menge Phenol: 11·94 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gewichtsprozent Phenol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	41·0
0·65	94·8	95·2	38·0
1·48	89·0	90·0	32·0
2·77	81·1	83·1	24·0
4·40	73·1	75·6	9·0
6·79	63·8	66·8	22·0
8·38	58·8	61·9	26·0
10·52	53·2	56·5	28·5

b) Zusatz von Phenol zu *p*-Toluidin.Menge *p*-Toluidin: 9·95 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprocente Phenol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	42·5
1·11	11·0	12·4	37·0
2·00	16·7	18·6	32·5
3·24	24·5	27·2	23·0
4·72	32·9	35·9	23·0
6·05	37·8	41·0	27·5
7·15	41·8	45·0	28·5
8·29	45·5	48·7	29·0
10·27	50·8	54·0	29·0
13·00	56·5	59·8	27·0

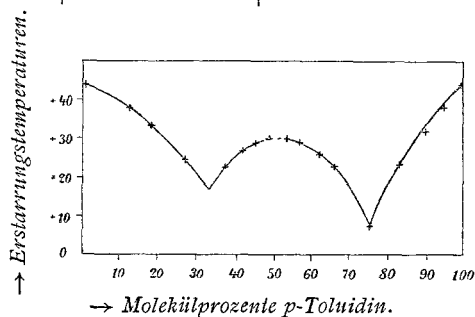


Fig. 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Toluidin.

punkt 29° C. Ihre Gleichgewichtsverhältnisse mit ihren Komponenten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. — Die beiden von der Theorie geforderten eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Phenol einerseits, *p*-Toluidin andererseits liegen bei einer Zusammensetzung von 32 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 68 Molekülprozenten Phenol, beziehungsweise 75 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 25 Molekülprozenten Phenol, von einem Schmelzpunkt von 17°, beziehungsweise 10° C.

e) Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *o*-Toluidin.

Gleich dem *p*-Toluidin liefert auch *o*-Toluidin mit Phenol eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 34° C., wie aus umstehenden Versuchsergebnissen ersichtlich ist.

Von den beiden eutektischen Punkten konnte nur der eine festgelegt werden, und zwar der zwischen Phenol und der Verbindung. Er liegt bei einer Zusammensetzung von 19 Molekülprozenten *o*-Toluidin und 81 Molekülprozenten Phenol und hat einen Schmelzpunkt von + 10° C. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und *o*-Toluidin war nicht zu

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *o*-Toluidin.

a) Zusatz von *o*-Toluidin zu Phenol.

α. Menge Phenol: 10·206 g.

Zusatz von <i>o</i> -Toluidin	Gewichtsprocente Phenol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	41·0
1·048	92·8	93·7	35·0
1·924	84·2	85·8	32·0
3·249	75·9	78·2	17·5
7·136	58·9	62·0	32·0
8·914	53·4	56·7	33·5
11·386	47·2	50·5	34·0
β. Menge Phenol: 2·465 g.			
7·970	23·6	26·0	23·0
12·628	16·7	18·6	11·0
18·663	11·7	13·1	0·0
28·242	8·0	9·0	— 15·0

b) Zusatz von Phenol zu *p*-Toluidin.Menge *o*-Toluidin: 9·268 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	kein Erstarren
1·400	13·1	14·5	23·0
2·861	23·6	26·0	28·0
3·900	29·6	31·6	32·0
5·259	33·8	36·8	34·0
7·028	43·1	46·4	34·0
9·249	49·9	53·1	33·0
12·484	57·4	60·5	26·5
19·402	67·6	70·5	26·5

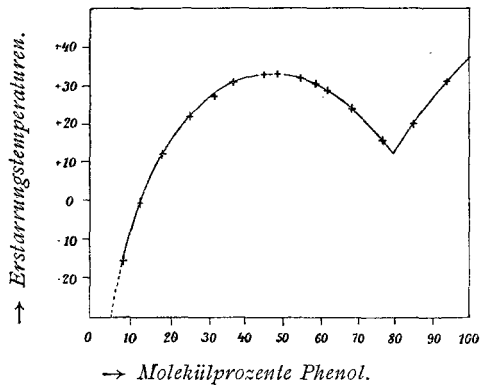


Fig. 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *o*-Toluidin.

ermitteln, da der Erstarrungspunkt reinen *o*-Toluidins nicht beobachtet werden konnte. Erstarrung einer Zusammensetzung von 9 Molekülprozenten Phenol und 91 Molekülprozenten *o*-Toluidin trat bei -15° C. ein. Bei dieser Zusammensetzung befinden wir uns aber bereits auf einem der Verbindung *o*-Toluidin-Phenol angehörigen Teil der Schmelzkurve.

f) Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *m*-Xylidin.

Als Repräsentant der höheren Homologen des Anilins wurde das leicht zugängliche *m*-Xylidin gewählt. Auch dieses gibt, wie aus umstehenden Versuchsergebnissen ersichtlich ist, mit Phenol eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis.

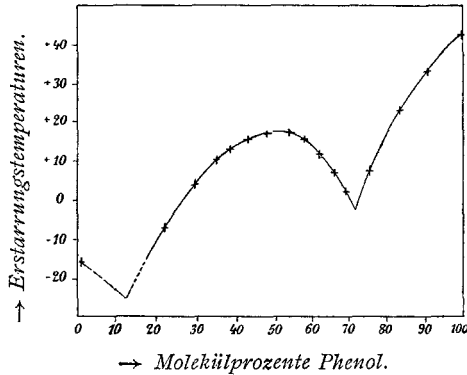


Fig. 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Xylidin und Phenol.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *m*-Xylidin.

a) Zusatz von *m*-Xylidin zu Phenol.

Menge Phenol: 10·849 g.

Zusatz von <i>m</i> -Xylidin	Gewichtsprozent Phenol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	41·0
1·509	87·8	90·3	33·0
2·614	80·6	84·3	25·0
4·554	70·4	75·4	8·0
6·171	63·8	69·4	2·0
7·209	60·1	66·0	7·0
8·597	55·8	61·9	10·5
10·058	51·9	58·1	14·5
12·037	47·4	54·0	16·0
15·066	41·9	48·1	16·0

b) Zusatz von *m*-Xylidin zu Phenol.

Menge Phenol: 4·839 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprocente Phenol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
5·675	46·0	52·3	16·0
6·658	42·1	48·4	16·0
8·052	37·6	43·6	14·5
9·656	33·4	39·3	13·0
11·296	30·0	35·6	10·0
14·422	25·1	30·2	5·0
22·130	17·1	22·0	— 6·0

c) Reines *m*-Xylidin erstarrt bei $-16\cdot6^\circ$ (gleich einem Galvanometerausschlag von -40 Teilstrichen). Bei Zusatz von geringeren Mengen Phenol trat keine Erstarrung mehr ein.

Diese Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 16°C .

Auch hier konnte von den beiden eutektischen Punkten nur der zwischen Phenol und der Verbindung Phenol-*m*-Xylidin, bei einer Zusammensetzung von 72 Molekülprozenten Phenol und 28 Molekülprozenten *m*-Xylidin liegend von einem Schmelzpunkt von -2°C . festgelegt werden. Der zweite eutektische Punkt zwischen der Verbindung und reinem *m*-Xylidin konnte nicht festgestellt werden, da zwar reines Xylidin zum Erstarren gebracht werden konnte, aber bei Zusatz von Phenol erst wieder bei einer Zusammensetzung der Schmelze von 22 Molekülprozenten Phenol und 78 Molekülprozenten *m*-Xylidin Erstarrung eintrat, also erst wenn man sich bereits auf dem der Verbindung Phenol-*m*-Xylidin angehörigen Teil der Schmelzkurve befindet.

Extrapolatorisch läßt sich jedoch schätzen, daß dieser eutektische Punkt etwa bei einer Zusammensetzung von zirka 12 Molekülprozenten Phenol und 80 Molekülprozenten Anilin liegen und einen Erstarrungspunkt von rund 25° haben dürfte.

g) Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und β -Naphthylamin.

Außer den Aminen des Benzols geben auch die des Naphthalins mit Phenol additionelle Verbindungen. So gibt das

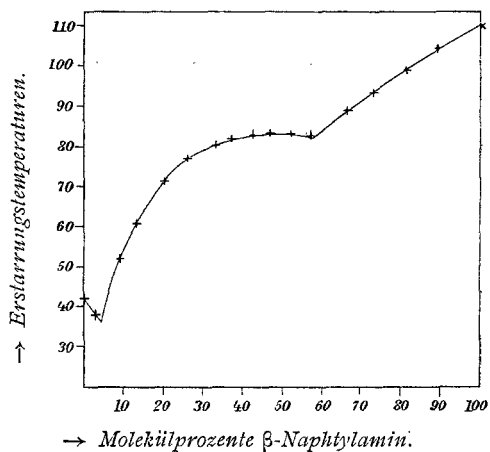


Fig. 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und β -Naphthylamin.

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und β -Naphthylamin.

a) Zusatz von Phenol zu β -Naphthylamin.

Menge β -Naphthylamin: 9.98 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Molekülprozent β -Naphthylamin	Schmelzpunkt
0.00	100.0	100.0	109.0
0.79	92.6	89.1	104.0
1.61	86.2	82.3	99.0
2.45	80.3	72.8	93.0
3.45	74.3	65.6	89.0
4.92	67.0	57.2	83.0
6.19	61.7	51.5	83.5
7.62	56.7	46.3	83.5
9.18	52.1	41.7	83.0
10.94	47.7	37.5	82.0
13.44	42.6	32.8	80.0

b) Zusatz von β -Naphthylamin zu Phenol.

Menge Phenol: 9·22 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gewichtsprocente β -Naphthylamin	Molekülprocente β -Naphthylamin	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	40·5
0·44	4·6	3·1	37·5
1·34	12·7	8·7	51·0
2·38	20·5	14·5	66·0
3·50	27·5	20·0	71·5
4·93	34·9	26·0	76·5

als Vertreter dieser Amine gewählte β -Naphthylamin mit Phenol eine solche Verbindung, und zwar, wie aus dem Maximum des Schmelzdiagrammes zu ersehen ist, in äquimolekularem Verhältnis. Sie hat einen Schmelzpunkt von $83\cdot5^\circ\text{C}$. und gibt mit β -Naphthylamin einen eutektischen Punkt von der Zusammensetzung von 58 Molekülprozenten β -Naphthylamin und 42 Molekülprozenten Phenol und vom Schmelzpunkt von $82\cdot5^\circ\text{C}$., mit Phenol einen eutektischen Punkt von der Zusammensetzung von 4 Molekülprozenten β -Naphthylamin und 96 Molekülprozenten Phenol und vom Schmelzpunkt 35°C .

h) Lösungsgleichgewicht zwischen Dimethylanilin und Phenol.

Von einem gewissen Interesse war es wegen der Art der Bindung der beiden Komponenten derartiger Molekularverbindungen, ob die Additionsfähigkeit zwischen Anilin und Phenol auch dann gewahrt bleibt, wenn die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe des Anilins durch die CH_3 -Gruppe ersetzt würden.

Wie beigefügte Tabelle der Versuchsergebnisse und deren graphische Darstellung zeigen, war es nicht möglich, ein vollständiges Schmelzdiagramm wechselnder Gemenge dieser

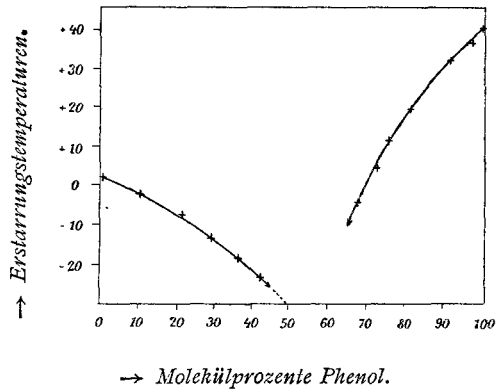


Fig. 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dimethylanilin und Phenol.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und Dimethylanilin.

a) Zusatz von Phenol zu Dimethylanilin.

Menge von Dimethylanilin: 11·14 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Molekülprozent Phenol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	+ 3·5	+ 1·5
0·92	7·7	9·7	— 5·5	— 2·3
2·27	16·9	20·8	— 17·5	— 7·3
3·51	24·0	28·9	— 30·0	— 12·5
4·88	30·4	36·0	— 42·5	— 17·7
6·45	36·7	42·7	— 57·0	— 23·8
8·31	42·7	49·0	— 78·0	— 32·5
10·93	49·5	55·6	— 150·0	keine Erstarrung

b) Zusatz von Dimethylanilin zu Phenol.

Menge Phenol: 7·00 g.

Zusatz von Dimethylanilin	Gewichtsprocente Phenol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	41·0
0·27	96·2	97·5	38·0
0·77	90·2	92·2	33·5
2·16	76·5	80·6	19·0
2·77	71·6	76·4	13·0
3·45	67·0	72·3	5·0
4·36	61·6	67·4	5·5
5·38	.	.	keine Erstarrung

beiden Stoffe zu liefern und damit einwandfrei zu entscheiden, ob hier Bildung einer additionellen Verbindung eintritt. Der Umstand jedoch, daß auf weiteren Zusatz von Phenol zu einem Gemenge von 49 Molekülprozenten Phenol und 51 Molekülprozenten Dimethylanilin, als auch beim Zusatz von weiteren Mengen Dimethylanilins zu einem Gemenge von 67 Molekülprozenten Phenol und 23 Molekülprozenten Dimethylanilin keine Erstarrung eintrat, selbst als die betreffenden Keime von Dimethylanilin und Phenol in den Schmelzfluß eingebracht wurden, läßt den Schluß zu, daß wir uns in dem genannten Intervall von zirka 50 Molekülprozenten und 67 Molekülprozenten Phenol auf einem Teil der Schmelzkurve befinden, in dem die Ausscheidung einer neuen festen Phase statt hat, wahrscheinlich einer äquimolekularen Verbindung von Phenol und Dimethylanilin, deren unterkühltem Schmelzfluß gegenüber sowohl Keime von Dimethylanilin als auch von Phenol unwirksam sind. Es wird die Aufgabe der weiteren Untersuchungen sein, mit Hilfe anderer Methoden die Existenz obgenannter vermuteter Verbindung einwandfrei zu erweisen.