

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.

(IV. Mitteilung.)

Phenol und methylierte Harnstoffe

von

R. Kremann.

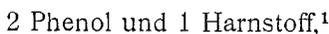
Nach experimentellen Aufnahmen durch die Herren **J. Daimer**, **F. Gugl** und **H. Lieb**.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Phenol bildet mit Harnstoff bekanntlich eine Verbindung der Zusammensetzung



deren Existenzfeld von mir vor einiger Zeit aufgenommen worden war.² Durch Substitution der Methylgruppe im Phenol ändert sich die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen, indem alle drei isomeren Kresole mit Harnstoff Verbindungen im äquimolekularen Verhältnisse liefern.³

Es war nun von Interesse zu sehen, ob und welche Verbindungen Phenol mit den methylierten Harnstoffen eingeht.

Zu diesem Zwecke wurden nach der bekannten, von mir öfter beschriebenen Methode die Gleichgewichtsdiagramme fest-flüssig nachstehender drei binärer Systeme:

¹ Eckenroth, Jahresber. für Chemie, 1886, p. 548.

² R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 26, 138 (1906).

³ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 116. Bd., Abt. II b, 4. Juli 1907.

1. Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff,
2. Phenol-Monomethylharnstoff,
3. Phenol-symmetrischer Dimethylharnstoff

aufgenommen.

Die betreffenden Versuchsdaten für das erstgenannte binäre System sind in Tabelle 1 mitgeteilt und in Fig. 1 graphisch dar-

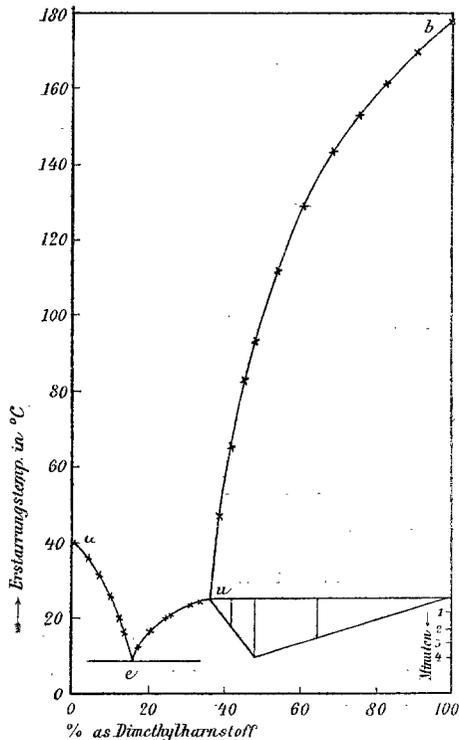


Fig. 1.

gestellt. Wie man aus letzterer sieht, zeigt das Gleichgewichtsdiagramm drei verschiedene Löslichkeitskurven, die

von reinem Phenol: ae ,

von reinem Harnstoff: bu ,

von einer Verbindung von Phenol und Harnstoff: eu .

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht ohne weiteres aus dem Diagramm zu entnehmen, da die Verbindung nicht ein Schmelzpunktmaximum aufweist, sondern einen

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff.

a) Menge asymmetrischer Dimethylharnstoff: 6·047 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	0·0	178°
0·615	9·2	170
1·272	17·4	162
2·020	25·0	153
2·749	31·2	144
3·902	39·2	129
5·139	46·0	112
6·569	52·1	92
7·282	54·7	83
8·588	58·7	65
9·951	62·2	47
12·066	66·5	25
13·633	69·3	24
17·457	74·2	21
20·726	77·4	18

b) Menge Phenol: 6·099 g.

Zusatz von asymmetrischem Dimethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	100·0	41·0°
0·239	96·7	37·0
0·492	93·4	32·0
0·780	90·0	26·0
1·163	85·8	16·5
1·472	32·6	9·0

c) Menge asymmetrischer Dimethylharnstoff: 2·039 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Resultate von Zeitabkühlungskurven
6·359	75·7	21·0	Primäre Ausscheidung einer Verbindung von Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff. Eutektische Haltzeit bei 9°.
7·955	79·6	18·0	
9·675	82·6	12·5	
10·412	83·6	11·0	
14·218	87·5	21·0	

Umwandlungspunkt bei 25.0 bis 25.5° und einer Zusammensetzung von 63% Phenol und 37% asymmetrischem Dimethylharnstoff. Der eutektische Punkt der Verbindung liegt, wie im besonderen aus den in Tabelle 1c mitgeteilten Resultaten von qualitativen Zeitabkühlungskurven hervorgeht, bei $+9^\circ$ und einer Zusammensetzung von 84% Phenol und 16% asymmetrischem Dimethylharnstoff.

Was nun die Zusammensetzung der Verbindung zwischen Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff anlangt, so konnte schon deshalb die Verbindung nicht aus 2 Phenol und 1 Dimethylharnstoff bestehen, da die diesbezügliche Konzentration (68.11% Phenol und 31.89% Dimethylharnstoff) im aufsteigenden Aste der Löslichkeitskurve der Verbindung *eu* liegt.

Es war also naheliegend, die Verbindungen ähnlich wie bei den Systemen Kresol-Harnstoff aus äquimolekularen Mengen Phenol und asymmetrischem Dimethylharnstoff zusammengesetzt anzunehmen. Die in Tabelle 2 mitgeteilten Versuchsdaten mit gleichen Mengen verschieden zusammengesetzter Mischungen bestätigten diese Vermutung, indem die Haltzeit des Umwandelungspunktes für die äquimolekulare Mischung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff (51.64% Phenol und 48.56% Dimethylharnstoff) ein Maximum wird. Es soll an dieser Stelle gleich bemerkt werden, daß schon in diesem System der der Verbindung angehörige Teil des Schmelzdiagramms *ue* nur schwer zu realisieren war, indem diese Mischungen große Neigung zur Unterkühlung zeigen; erst durch Abkühlung in einer Eis-Kochsalzmischung konnte KrySTALLISATION erzielt werden. Nur durch Impfen mit den so erhaltenen Krystallen konnte dann die genaue Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig ermittelt, sowie die in Tabelle 2 mitgeteilten quantitativen Zeitabkühlungskurven mit Sicherheit aufgenommen werden.

Die Versuchsdaten für das System Monomethylharnstoff-Phenol sind in Tabelle 3 mitgeteilt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Während sich die Löslichkeitskurven von reinem Phenol *ae* (Tabelle 3b) und die von reinem Monomethylharnstoff *bu* (Tabelle 3a) ohne weiteres realisieren ließen, waren Mischungen

Tabelle 2.

Zeitabkühlungskurven mit je 3 g verschiedener Phenol-
asymmetrischer Dimethylharnstoffmischungen.

Zusammensetzung der Mischung		Temperatur des Umwandlungs- punktes	Haltzeit desselben in Minuten
Prozent Phenol	Prozent asymmetrischer Dimethylharnstoff		
34·8	65·2	24·5	1·2
51·6	48·4	25·2	3·5
58·0	42·0	25·0	2·5

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Monomethylharnstoff
und Phenol.

a) Menge Monomethylharnstoff:

5·192 g.

Zusatz von Phenol	Gewichts- prozent Phenol	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig
0·000	0·0	98·0
0·345	6·2	93·0
0·739	12·5	89·0
1·467	22·0	81·0
1·997	27·7	77·0
2·659	34·0	70·0
3·872	42·7	55·5
5·262	50·4	43·0
6·363	55·0	31·0
7·336	58·4	16·0

b) Menge Phenol: 6·442 g.

Zusatz von Mono- methyl- harnstoff	Gewichts- prozent Phenol	Gleich- gewichts- temperatur fest-flüssig
0·0	100·0	41·0
0·309	95·4	34·0
0·737	89·7	24·5
1·166	84·7	13·0
1·602	80·1	2·0

c) Menge Monomethylharnstoff: 2·000 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig		Bemerkungen
		Galvanometerausschlag	Temperatur in Grad Celsius	
3·000	60·0	+25	8·3°	Krystallisation nur durch Impfen mit Krystallen der Verbindung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff erreichbar. Eutektische Krystallisation bei Galvanometerausschlag -21 = -7°.
3·140	61·1	+23	7·7	
3·740	65·1	+14	4·7	
4·250	68·0	+6	2·0	
5·880	74·6	-15	-5·0	

d) Resultate von Zeitabkühlungskurven mit verschiedenen Mischungen.

Menge Phenol	Menge Monomethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Beginn der Krystallisation		Eutektische, beziehungsweise Umwandlungshaltpunkte	
			Galvanometerausschlag	Temperatur	Galvanometerausschlag	Temperatur
3·508	1·412	71·8	-8	-2·7 ¹	-21	-7°
4·916	1·412	77·7	-18	-6·0 ¹	-21	-7
7·384	1·412	83·9	+39	+13·0 ²	-21	-7
2·798	2·202	56·0	+7·5	+25·0 ³	+24	+8 ⁴

¹ Primäre Abscheidung von Verbindung Phenol-Monomethylharnstoff.
² Primäre Abscheidung von Phenol.
³ Primäre Abscheidung von Monomethylharnstoff.
⁴ Umwandlungspunkt.

des Konzentrationsintervalles eu selbst beim Abkühlen in siedender Kohlensäure nicht zur Krystallisation zu bringen. Erst durch Impfen mit Krystallen der Verbindung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff gelang es, die hochgradige Unterkühlung aufzuheben und die Gleichgewichtstemperaturen des Konzentrationsintervalles eu festzulegen. Die diesbezüglichen Ablesungen erfolgten mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer. Drei Teilstriche der Skala entsprachen einem

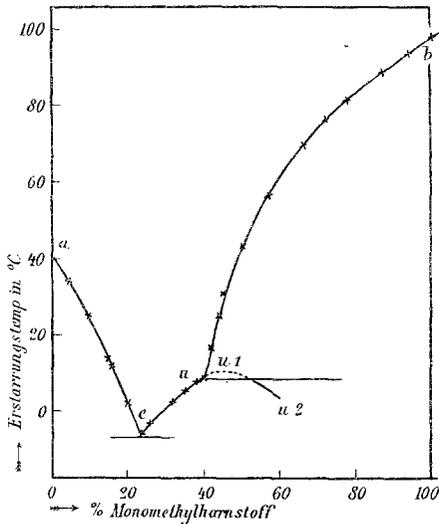


Fig. 2.

Grad Celsius, wie durch Eichung mit erstarrendem Quecksilber festgestellt wurde. Wie man aus Fig. 2 sieht, liegt in eu die Löslichkeitslinie einer Verbindung Phenol-Monomethylharnstoff mit einem Umwandlungspunkt u vor. Derselbe liegt, wie im besonderen aus den Daten der Tabelle 3 c und d hervorgeht, bei $+8^\circ$ und einer Konzentration von 40% Monomethylharnstoff und 60% Phenol.

Der eutektische Punkt liegt bei -7° und bei einer Konzentration von 23% Monomethylharnstoff und 77% Phenol.

Was die Zusammensetzung der Verbindung anlangt, so läßt sich dieselbe nicht wie früher aus quantitativen Zeitabkühlungskurven mit Sicherheit aufnehmen, da man infolge

der enormen Neigung zur Überkühlung Daten unter ganz vergleichbaren Bedingungen nicht erhält. Keinesfalls kann die Verbindung die Zusammensetzung 2 Phenol+1 Monomethylharnstoff haben, da eine Mischung dieser Zusammensetzung 71·75% Phenol und 38·25% Monomethylharnstoff im aufsteigenden Aste der Kurve *eu* liegt.

Durch extrapolatorische Verlängerung der Kurve *eu* gegen u_1 und u_2 (Fig. 2) ergibt sich aber, daß das hypothetische

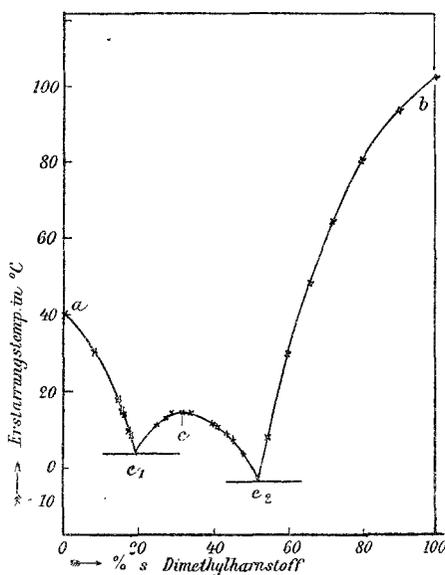


Fig. 3.

Maximum bei zirka 45% Monomethylharnstoff zu liegen kommt. Bei 44·05% Monomethylharnstoff liegt aber die Zusammensetzung einer äquimolekularen Mischung von Phenol-Monomethylharnstoff vor.

Wir können also mit einiger Sicherheit annehmen, daß Phenol und Monomethylharnstoff zu einer Verbindung im äquimolekularen Verhältnis zusammentreten.

Die beim System Phenol-symmetrischer Dimethylharnstoff gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen symmetrischem Dimethylharnstoff und Phenol.

a) Menge symmetrischer Dimethylharnstoff: 6·000 g.

b) Menge Phenol: 6·759 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von symmetrischem Dimethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	0·0	102·0°	0·000	100·0	41°
0·678	10·2	93·0	0·665	91·0	30
1·431	19·3	80·0	1·269	84·2	14
2·333	28·0	64·0			
3·073	33·9	48·5			
3·970	39·8	31·0			
4·956	45·3	8·0—10·0			

c) Menge asymmetrischer Dimethylharnstoff: 2·5 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig		Bemerkungen
		Galvanometer ausschlag	Temperatur in Grad Celsius	
3·02	54·7	+21	7°	} Krystallisation der Verbindung symmetrischer Dimethylharnstoff-Phenol nur durch Impfen mit Krystallen der Verbindung Phenol-asymmetrischer Dimethylharnstoff zu erzielen.
3·63	55·9	+25	8·3	
5·08	67·0	+40	13·3	
6·83	73·2	+38	12·7	
10·53	80·8	+9	3·0	} Primäre Phenolabscheidung.
12·08	82·8	+24	8·0	
14·11	84·9	+45	15·0	

d) Resultate von Zeitabkühlungskurven mit verschiedenen Mischungen.

Menge Phenol	Menge symmetrischer Dimethylharnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Primäre Erstarrung		Bemerkungen
			Galvanometer ausschlag	Temperatur	
3·405	1·595	68·1	42	14·0	Konstanz bei 14·0°.
3·405	1·762	67·2	41	13·7	} Sinken der Temperatur.
3·405	2·245	60·3	35	11·7	
2·580	2·420	51·6	11	3·7	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich -9 = -3·0°.
3·554	2·420	59·5	32	10·7	
3·600	1·400	72·0	42	14·0	
4·889	1·400	76·0	34	11·3	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich +14 = +4·7°.
6·710	1·400	82·7	28	9·3	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich +15 = +5·0°.
8·748	1·400	86·2	55	18·3	Sinken der Temperatur, dann Konstanzpunkt bei Teilstrich +16 = +5·3°.

Auch hier waren nur die Löslichkeitskurven von reinem Phenol ae_1 (Tabelle 4b) und von reinem symmetrischem Dimethylharnstoff be_2 (Tabelle 4a) ohne weiteres festzulegen, während Mischungen des Intervalles e_1e_2 auch nicht in siedender Kohlensäure erstarrten, sondern nur nach Impfen mit einer der beiden früher erwähnten Verbindungen.

Die zur Festlegung der Kurve e_1ce_2 aufgenommenen Daten, wie sie im besonderen in Tabelle 4c und d mitgeteilt sind, wurden wie früher durch Ablesung mit Spiegelgalvanometer und Thermoelement erhalten. Man sieht, daß die Löslichkeitskurve der Verbindung zwischen symmetrischem Dimethylharnstoff-Phenol ein Maximum c bei +14° aufweist, das bei einer Konzentration von rund 32% Dimethylharnstoff liegt.

Aus dieser Tatsache läßt sich ohne weiteres entnehmen, daß in diesem Falle die Verbindung aus 2 Mol Phenol und 1 Mol asymmetrischem Dimethylharnstoff besteht; denn die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht 31·89% Monomethylharnstoff und 68·11% Phenol.

Der eutektische Punkt zwischen Phenol und der Verbindung liegt bei $+5^{\circ}$ und einer Konzentration von 19% symmetrischem Dimethylharnstoff, der zwischen der Verbindung und symmetrischem Dimethylharnstoff bei -3° und 53% Dimethylharnstoff.

Als Resultat vorliegender Untersuchungen wäre hervorzuheben, daß von den methylierten Harnstoffen nur symmetrischer Dimethylharnstoff eine Verbindung mit 2 Mol Phenol liefert, wie der Harnstoff selbst, während der asymmetrische Dimethylharnstoff und Monomethylharnstoff nur mit 1 Mol Phenol zu Verbindungen zusammentreten.

Da man in den beiden letzten Fällen von einer asymmetrischen Substitution im Harnstoff reden kann, kann man hierin eine Bestätigung sehen für die seinerzeit bei den verschiedenen Dinitrotoluolen bemerkte Erscheinung,¹ daß asymmetrische Substitution die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen verringert, was bei symmetrischer Substitution nicht der Fall ist.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 125 (1906).