

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXV. Mitteilung

Die binären Systeme von Carbazol und Phenolen

Von

Robert Kremann und Ferdinand Slovak

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der
Universität Graz

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Aus den früheren Mitteilungen geht hervor, daß Anilin mit Phenol,¹ den drei isomeren Dioxybenzolen,² mit Pyrogallol,³ von den drei Nitrophenolen mit *m*- und *p*-Nitrophenol,² sowie mit 1,2,4-Dinitrophenol⁴ zu Verbindungen zusammentritt.

Diphenylamin gibt hingegen weder mit Phenol⁵ noch mit den obgenannten Derivaten des Phenols⁶ noch mit α - und

¹ Siehe Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem., 29, 581, 1899. — Lidbury, daselbst, 39, 401, 1902.

² II. Mitteilung R. Kremann und O. Rodinis, Monatshefte für Chemie, 27, 125, 1906.

³ XIII. Mitteilung R. Kremann und L. Zechner, Monatshefte für Chemie, 1918.

⁴ R. Kremann, Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften in Wien, 115, 116, 369, 190.

⁵ Philip, Journ. Chem. Soc. London, 83, 814, 1903.

⁶ XVII. Mitteilung R. Kremann und R. Schädinger, Monatshefte für Chemie, 39, 1919.

β -Naphthol¹ Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika. Erst durch Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Dinitrophenol wird die Affinität Diphenylamin gegenüber soweit gesteigert, daß Pikrinsäure und Diphenylamin eine äquimolekulare Verbindung geben, die sich allerdings aus den Schmelzen mit unverhältnismäßig langsamer Geschwindigkeit bildet.¹ Es schien uns nun von Interesse, das gegenseitige Verhalten des Phenols und dessen obgenannter Derivate Carbazol gegenüber zu studieren. Carbazol können wir ja als einen Diphenylabkömmling auffassen, in welchem infolge Imidbildung ein Ringschluß eingetreten ist. Wir vermuteten nämlich, daß Carbazol infolge seines molekularen Baues gegenüber Diphenylamin eine gesteigerte Neigung der Verbindungsfähigkeit mit Phenol und dessen Derivaten besitzen würde.

Wir ließen uns bei dieser Annahme von der Tatsache leiten, daß beispielsweise Akridin sowohl mit Phenol, den beiden Naphtholen und den drei isomeren Dioxybenzolen je eine oder mehrere Verbindungen liefern, wie durch die voranstehenden Untersuchungen ermittelt worden war. Die einschlägigen Versuche haben jedoch ergeben, daß obige Annahme nicht zutrifft, daß sich vielmehr das Carbazol in bezug auf seine Verbindungsfähigkeit Phenolen und dessen Derivaten gegenüber praktisch ebenso verhält wie das Diphenylamin.

Aus den in den Fig. 1 bis 9 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen geht hervor, daß α - und β -Naphthol, die drei isomeren Dioxybenzole, Pyrogallol sowie die drei isomeren Nitrophenole ebenso wie mit Diphenylamin, auch mit Carbazol keine Verbindungen im festen Zustande liefern, sondern nur einfache Eutektika. Auch bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe in das Phenol bleibt das Bild das gleiche, indem auch 1, 2, 4-Dinitrophenol, wie Fig. 10 es zeigt, mit Carbazol (ebenso wie mit Diphenylamin) bloß ein einfaches Eutektikum aufweist. Erst die Einführung einer dritten Nitrogruppe, also im System Trinitrophenol(Pikrinsäure)—Carbazol, kommt es, wie

¹ XVII. Mitteilung R. Kremann und R. Schädinger, Monatshefte für Chemie, 39, 1919.

Fig. 11 es zeigt, zum Auftreten einer äquimolekularen Verbindung, ebenso wie im System Pikrinsäure—Diphenylamin. Insofern liegt ein Unterschied in der Affinität des Carbazols und des Diphenylamins Pikrinsäure gegenüber vor, als die Dissoziation der Verbindung des Carbazols im Schmelzfluß kleiner ist als die der Verbindung des Diphenylamins, abgesehen von der weitaus geringeren Bildungsgeschwindigkeit der letzteren. In diesem unterschiedlichen Verhalten könnte man die einzige Stütze für die Annahme sehen, daß die Einzelnaffinität des Carbazols infolge des Ringschlusses erhöht erscheint gegenüber der des Diphenylamins.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von α - und β -Naphtol, den drei isomeren Dioxybenzolen, Pyrogallol mit Carbazol.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis VI wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 6 graphisch dargestellt.

Wie man aus den Zustandsdiagrammen sieht, liegen in keinem dieser Systeme andere Bodenkörper vor als die beiden reinen Komponenten. Es liegt das Eutektikum

im System α -Naphtol—Carbazol

bei $90\cdot0^\circ$ und $7\cdot0$ Gewichtsprozent Carbazol;

im System β -Naphtol—Carbazol

bei $115\cdot0^\circ$ und $9\cdot0$ Gewichtsprozent Carbazol;

im System Brenzkatechin—Carbazol

bei $102\cdot0^\circ$ und $4\cdot0$ Gewichtsprozent Carbazol;

im System Resorcin—Carbazol

bei $107\cdot0^\circ$ und $7\cdot0$ Gewichtsprozent Carbazol;

im System Hydrochinon—Carbazol

bei $163\cdot0^\circ$ und $15\cdot0$ Gewichtsprozent Carbazol;

im System Pyrogallol—Carbazol

bei $126\cdot0^\circ$ und $1\cdot0$ Gewichtsprozent Carbazol.

Tabelle I.
System α -Naphthol—Carbazol.

a) Menge: α -Naphthol 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	93·0°
0·187	5·187	3·6	91·4
0·529	5·529	9·5	99·8 ¹
0·956	5·956	16·0	122·0 ²
1·610	6·610	24·3	144·0 ³
2·179	7·179	30·3	156·0 ³
3·104	8·104	38·3	168·9
4·265	9·265	46·0	180·5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90·0°
 2 „ „ „ „ 89·4°
 3 „ „ „ „ 89·0°

b) Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	235·6°
0·323	5·323	93·9	231·1
0·682	5·682	87·9	226·1
1·237	6·237	80·1	218·8
2·100	7·100	70·4	209·1
3·047	8·047	62·1	200·0
3·967	8·967	55·7	192·5
5·013	10·013	49·9	185·1
6·191	11·191	44·6	177·8
7·486	12·486	40·0	171·5

Tabelle II.
System Carbazol— β -Naphthol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	235·5°
0·170	3·170	94·6	231·0
0·471	3·471	86·4	223·5
0·757	3·757	79·8	217·8
1·408	4·408	68·0	209·4
1·728	4·728	63·5	205·1
2·141	5·141	58·3	198·8
2·608	5·608	53·4	193·6

b) Menge: β -Naphthol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·110	3·110	3·5	118·5
0·293	3·293	8·8	115·0 ¹
0·574	3·574	16·0	133·6
0·935	3·935	23·7	152·0
1·479	4·479	33·0	165·2
2·079	5·079	40·9	177·5
2·688	5·688	47·2	186·5
3·227	6·227	51·8	192·2

1 Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Tabelle III.

System Carbazol—Brenzkatechin.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·137	3·137	95·6	232·0
0·451	3·451	86·9	226·0
0·671	3·671	81·7	221·0
0·867	3·867	77·5	217·0
1·104	4·104	73·0	213·0
1·373	4·373	68·6	209·0
1·594	4·593	65·3	205·9
2·057	5·057	59·3	201·0
2·400	5·400	55·5	197·5
2·704	5·704	52·5	194·6
3·134	6·134	48·9	191·0

b) Menge: Brenzkatechin 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	103·2°
0·075	3·075	2·4	102·5
0·213	3·213	6·7	112·5 ¹
0·438	3·438	12·7	137·0 ²
0·819	3·819	21·4	157·0 ²
1·191	4·191	28·4	167·5
1·480	4·480	33·0	173·0
1·752	4·752	36·8	178·0
2·213	5·213	42·4	184·0
2·644	5·644	46·8	189·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·8°
² „ „ „ „ „ „ „ „ 102·0

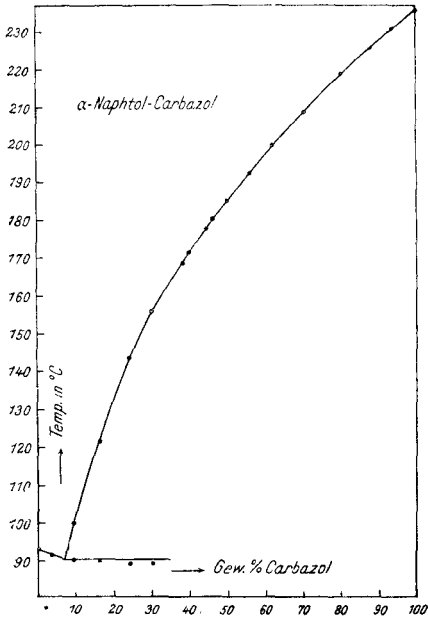


Fig. 1.

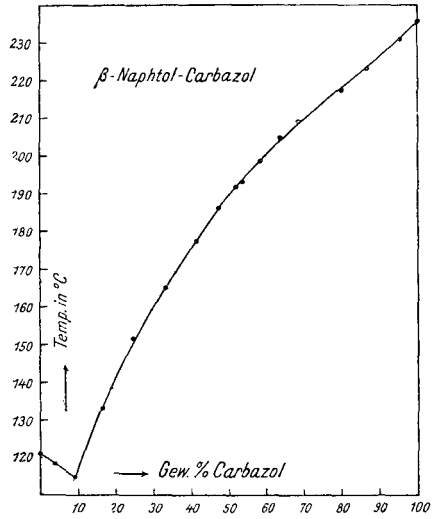


Fig. 2.

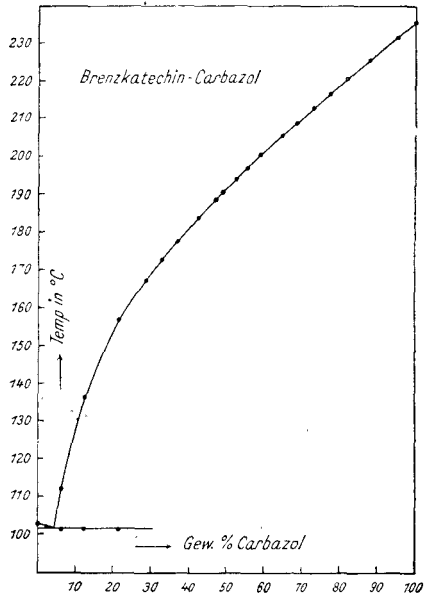


Fig. 3.

Tabelle IV.
System Carbazol—Resorcin.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·063	3·063	97·4	234·0
0·167	3·167	94·7	232·0
0·371	3·371	88·9	227·7
0·605	3·605	83·2	223·0
0·804	3·804	78·8	218·5
1·054	4·054	74·0	215·4
1·330	4·330	69·2	212·0
1·609	4·609	65·0	208·8
1·898	4·898	61·2	206·0
2·115	5·115	58·6	203·5
2·569	5·569	53·8	200·3
2·939	5·939	50·5	198·0

b) Menge Resorcin: 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	109·0°
0·115	3·115	3·6	108·0 ¹
0·396	3·396	11·6	140·0 ¹
0·594	3·594	16·4	159·1 ¹
0·894	3·894	22·9	170·0 ¹
1·277	4·277	29·8	179·0
1·569	4·569	34·3	183·7
1·885	4·885	38·5	188·0
2·233	5·233	42·6	192·0
2·570	5·570	46·1	194·5
2·888	5·888	49·0	197·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·2°

Tabelle V.
System Carbazol—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	168·0°
0·264	5·264	5·0	166·8
0·674	5·674	11·8	164·3
1·152	6·152	18·7	167·5 ¹
1·497	6·497	23·0	174·0 ¹
1·939	6·939	27·9	180·5
2·554	7·554	33·8	186·7
2·912	7·912	36·8	189·0
4·911	9·911	49·5	199·6

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 163·2° bis 163·1°

b) Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	235·8°
0·215	5·215	95·8	231·8
0·595	5·595	89·3	226·0
1·031	6·031	82·9	220·5
1·372	6·372	78·4	217·1
1·751	6·751	74·0	214·5
2·382	7·382	67·7	210·3
2·902	7·902	63·2	207·8
5·020	10·020	49·9	199·5
6·746	11·746	42·5	194·0

Tabelle VI.
System Carbazol—Pyrogallol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·139	3·139	95·5	232·5
0·370	3·370	89·0	228·0
0·877	3·877	77·3	220·9
1·184	4·184	71·7	217·6
1·567	4·567	65·6	214·1
1·943	4·943	60·6	212·2
2·232	5·232	57·3	210·8
2·782	5·782	51·8	207·9

b) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	126·5°
0·190	3·190	5·9	141·21
0·418	3·418	12·2	164·6 ¹
0·638	3·638	17·5	176·2
0·984	3·984	24·6	185·2
1·294	4·294	30·1	190·0
1·842	4·842	38·0	197·8
2·232	5·232	42·6	201·5
2·802	5·802	48·2	204·6
3·587	6·587	54·4	208·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 125·5°

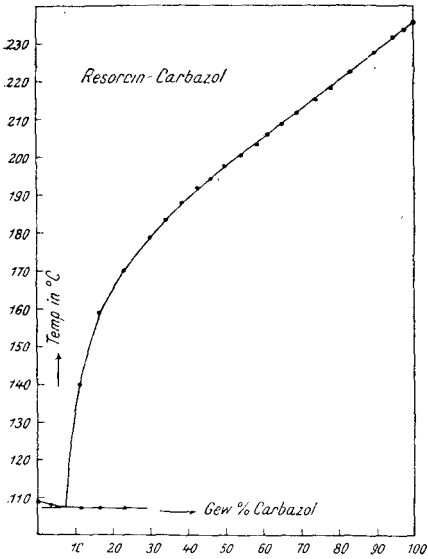


Fig. 4.

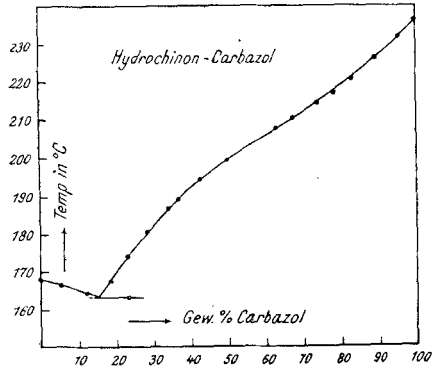


Fig. 5.

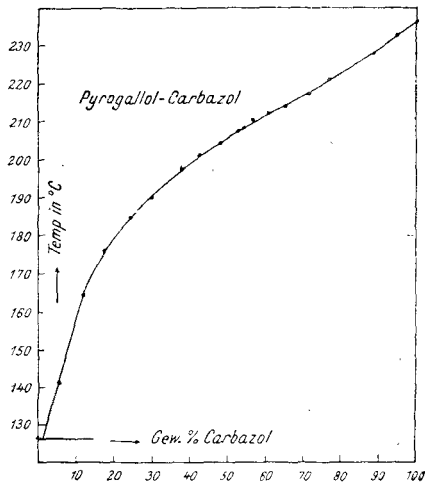


Fig. 6.

II. Die Systeme der drei isomeren Nitrophenole, von 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure mit Carbazol.

Wie aus der Wiedergabe der Versuchsergebnisse in den Tabellen VII bis X und deren graphischer Wiedergabe in den Fig. 7 bis 10 ersichtlich ist, geben die drei isomeren Nitrophenole und 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Carbazol keine Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika. Es liegt das Eutektikum

im System *o*-Nitrophenol—Carbazol

bei $43\cdot5^\circ$ und 3·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System *m*-Nitrophenol—Carbazol

bei $92\cdot0^\circ$ und 5·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System *p*-Nitrophenol—Carbazol

bei $106\cdot7^\circ$ und 6·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Carbazol

bei $98\cdot6^\circ$ und 17·0 Gewichtsprozent Carbazol.

Im System Pikrinsäure—Carbazol liegt, wie aus den in Tabelle XI wiedergegebenen und in Fig. 11 dargestellten Versuchsdaten hervorgeht, eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten von homogenem Schmelzpunkt vor. Denn das Maximum des der Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie bei 183° liegt bei rund 42 Gewichtsprozent Carbazol, einer Schmelze der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung.

Das Eutektikum der Verbindung mit Pikrinsäure liegt bei 113° und 5 Gewichtsprozent Carbazol, das Eutektikum der Verbindung mit Carbazol bei $181\cdot5^\circ$ und 51 Gewichtsprozent Carbazol. C. Graebe und C. Glaser¹ haben die äquimolekulare Verbindung von Carbazol und Pikrinsäure auf präparativem Weg isoliert und geben für dieselbe einen Schmelzpunkt von 182° an.

¹ Annalen, 163, 349, 1872.

Tabelle VII.
System Carbazol—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·462	3·462	86·6	225·5
0·764	3·764	79·7	220·0
0·926	3·926	76·4	214·8
1·228	4·228	70·9	210·3
1·649	4·649	64·5	203·8
2·200	5·200	57·5	195·5
2·625	5·625	53·3	187·1

b) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	44·6°
0·076	3·076	2·4	44·0 ¹
0·207	3·207	6·4	66·5 ¹
0·346	3·346	10·3	97·4
0·559	3·559	15·7	115·6
0·805	3·805	21·1	129·2
1·089	4·089	26·6	143·1
1·551	4·551	34·0	153·8
1·847	4·847	38·1	162·2
2·259	5·259	42·9	170·8
2·600	5·600	46·4	175·9
2·935	5·935	49·4	181·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·3°

Tabelle VIII.
System *m*-Nitrophenol – Carbazol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	95·0°
0·105	3·105	3·3	93·0 ¹
0·218	3·218	6·7	99·0 ²
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·4°			
² > > > > 91·8°			

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·500	3·500	14·2	127·0° ¹
0·674	3·674	18·3	138·8 ²
0·960	3·960	24·2	153·0
1·180	4·180	28·2	162·2
1·445	4·445	32·5	168·5
1·916	4·916	39·0	177·0
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92·0°			
² > > > > 91·8°			

c) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·1°
0·200	3·200	93·7	231·0
0·351	3·351	89·5	227·5
0·642	3·642	82·3	221·0
1·071	4·071	73·6	213·2
1·622	4·622	64·9	205·2
2·059	5·059	59·2	199·6
2·683	5·683	52·7	192·5
3·193	6·193	48·4	186·8
3·919	6·919	43·3	180·8

Tabelle IX.

System Carbazol—*p*-Nitrophenol.a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	111·8°
0·046	3·046	1·5	100·5
0·128	3·128	4·0	108·5
0·225	3·225	6·9	107·9 ¹
0·310	3·310	9·3	114·6 ²
0·400	3·400	11·7	123·5 ³
0·570	3·570	15·9	134·8
0·883	3·883	22·7	151·0
1·128	4·128	27·3	161·0
1·454	4·454	32·6	170·2
1·814	4·814	37·6	177·0
2·117	5·117	41·3	181·6
2·484	5·484	45·3	185·4
2·841	5·841	48·6	188·8
3·259	6·259	52·0	192·5
4·426	7·426	59·5	200·2

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·9°
2 > > > > 106·6°
3 > > > > 106·2°

b) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·168	3·168	94·6	231·9
0·348	3·348	89·6	227·8
0·613	3·613	83·0	221·8
0·726	3·726	80·5	218·8
0·918	3·918	76·5	214·4
1·136	4·136	72·5	211·2
1·448	4·448	67·4	207·0
1·811	4·811	62·3	202·3
2·100	5·100	58·8	199·7

Tabelle X.

System Carbazol — 1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Carbazol 4·000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	236·5°
0·394	4·394	91·0	230·5
0·860	4·860	82·3	223·0
1·065	5·065	78·9	220·5
1·503	5·503	72·6	213·2
1·873	5·873	68·1	208·0
2·292	6·292	63·5	203·1
3·054	7·054	56·7	195·0
3·644	7·644	52·3	188·2
4·290	8·290	48·2	181·2

b) Menge: Dinitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	110·0°
0·257	3·257	7·8	106·0
0·416	3·416	12·1	102·0
0·616	3·616	17·0	98·6 ¹
0·827	3·827	21·6	114·5 ²
1·115	4·115	27·0	133·0 ³
1·517	4·517	33·5	148·5
2·025	5·025	40·2	165·5
2·467	5·467	45·1	175·5

1 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.
2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 98·6°
3 „ „ „ „ 98·0°

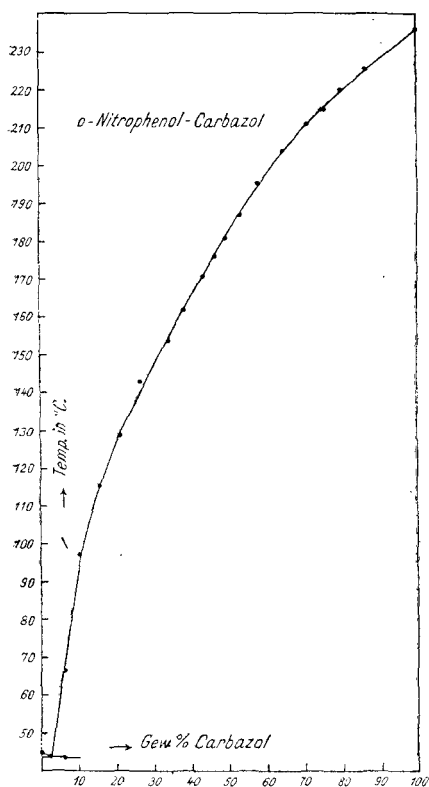


Fig. 7.

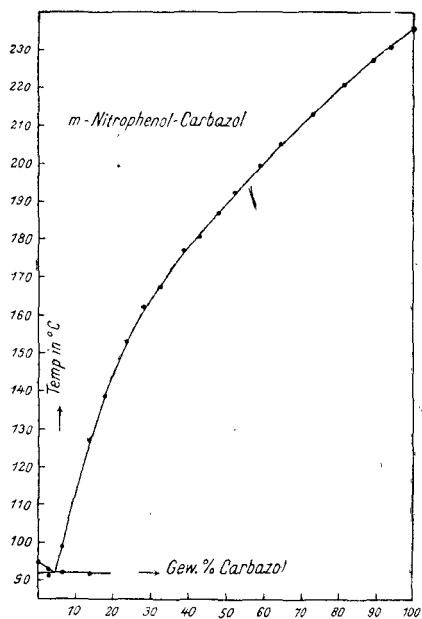


Fig. 8.

Tabelle XI.

System Pikrinsäure — Carbazol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·180	3·180	94·3	233·3
0·424	3·424	87·6	229·0
0·727	3·727	80·4	222·0
1·206	4·206	71·3	213·5

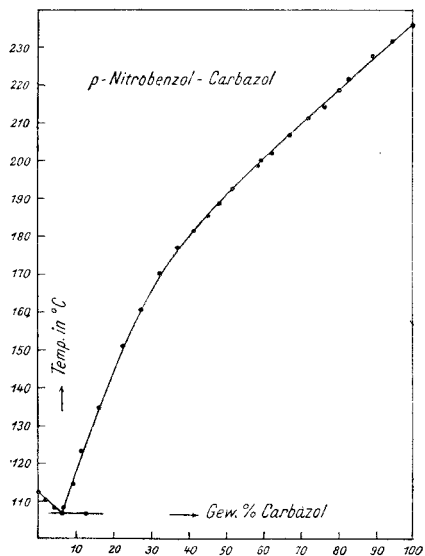


Fig. 9.

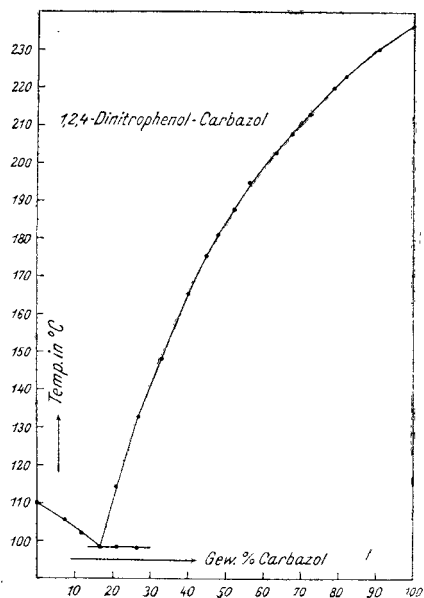


Fig. 10.

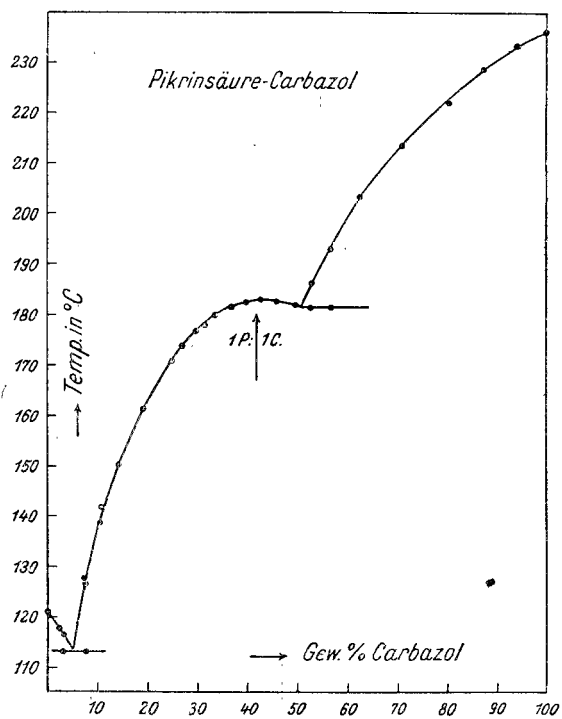


Fig. 11.

Zu Tabelle XI.

b) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
2·000	5·000	40·0	182·5°
2·249	5·249	42·8	183·2
2·553	5·553	45·9	182·7
2·989	5·989	49·9	182·1
3·384	6·384	53·0	186·5 ¹
3·933	6·933	56·7	193·0 ²
5·000	8·000	62·5	203·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 181·5°
² > > > > 181·2°

c) Menge: Carbazol 2·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
3·000	5·000	40·0	182·5°
3·419	5·419	36·9	181·5
3·954	5·954	33·5	180·0
4·337	6·337	31·5	178·0
4·695	6·695	29·8	177·0
5·343	7·343	27·2	174·0
5·934	7·934	25·2	171·0

d) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·086	3·086	2·7	117·8 ¹
0·253	3·253	7·7	128·0
0·375	3·375	11·1	142·0
0·503	3·503	14·3	150·5
0·722	3·722	19·3	161·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113·0°

Zu Tabelle XI.

e) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·122	3·122	3·9	117·0 ¹
0·262	3·262	8·0	127·1 ¹
0·366	3·366	10·8	138·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113·0°.