

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXIV. Mitteilung

## Die binären Systeme von Akridin mit Phenolen

Von

Robert Kremann und Ferdinand Slovák

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

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Aus den bisherigen Untersuchungen geht, wie schon des öfteren ausgeführt, hervor, daß Phenole mit Aminen zu Verbindungen zusammentreten, und zwar dermaßen, daß sich bei normaler Betätigung der Valenzkraftfelder je eine OH-Gruppe an je eine Aminogruppe zu binden vermag.

Es entsprechen also dem Normaltypus Verbindungen von

1 Mol einwertiger Phenole	und	1 Mol einwertiger Amine.
2 » » » »	1 » zweiwertiger »	
1 » zweiwertiger » »	2 » einwertiger »	

usf., sofern nicht durch sekundäre Einflüsse (sterische Valenzbehinderung usw.) eine Verminderung der gegenseitigen Aufnahmefähigkeit der beiden Komponenten zu solchen Verbindungen zutage tritt.

So wirkt beispielsweise Pyrogallol Aminen gegenüber nur wie ein zweiwertiges Phenol.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siehe XIV. Mitteilung, von R. Kremann und L. Zechner, Monatsh. f. Chemie.

Es schien uns nun von Interesse, das Verhalten relativ einfach gebauter zyklischer Aminbasen Phenolen gegenüber zu untersuchen, nachdem R. Kremann und O. Haas gezeigt hatten, daß beispielsweise im Antipyrin bei voller Betätigung der gelockerten Valenzelektronen je drei Valenzkraftfelder sich der OH-Gruppe in Phenolen gegenüber betätigen zu können scheinen.<sup>1</sup>

Nach Versuchen von Bramley<sup>2</sup> gibt Pyridin mit Phenol, den drei isomeren Kresolen und *o*-Chlorphenol äquimolekulare Verbindungen.

Das Chinolin gibt jedoch mit Phenol zwei Verbindungen im festen Zustande der Zusammensetzung:

2 Mol Phenol : 3 Chinolin,

2 Mol Phenol : 1 Chinolin.

Nach den Ausführungen in früheren Mitteilungen<sup>3</sup> dürfen wir aus diesem unterschiedlichen Verhalten auf eine Verminderung der Totalaffinität im System Phenol—Chinolin gegenüber der im System Phenol—Pyridin schließen.

Hierfür spricht auch der Umstand, daß, wenn man die Einzelnaffinität des Phenols durch Einführung der elektro-negativen Chlorgruppe und damit die Totalaffinität des Systems Phenol—Chinolin steigert, im System *o*-Chlorphenol—Chinolin, wie im System Pyridin—Phenol nach Bramley wieder eine äquimolekulare Verbindung vorliegt.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, das Verhalten des Akridins Phenolen gegenüber zu studieren, zu untersuchen, ob und wie weit eine weitere Verminderung der Einzelnaffinität beim Übergang von Chinolin zu Akridin Phenolen gegenüber eintritt.

Wir haben, wie aus Fig. 1 ersichtlich, feststellen können, daß sich Akridin Phenol gegenüber ebenso verhält wie Chinolin.

---

<sup>1</sup> Siehe R. Kremann und O. Haas, XIX. Mitteilung.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc., Bd. 109, p. 469 bis 496.

<sup>3</sup> Siehe XI. Mitteilung von R. Kremann und Petritschek, Monatsh. f. Chemie, Bd. 38, p. 405, 1917.

Es liegen auch hier zwei Verbindungen vor der analogen Zusammensetzung:

2 Mol Phenol : 3 Akridin,

2 Mol Phenol : 1 Akridin.

Auch in den Systemen von Akridin und den beiden Naphtolen liegen, wie Fig. 2 und 3 es zeigen, je zwei Verbindungen der Komponenten im festen Zustand vor. Doch unterscheidet sich einmal die Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen in beiden Fällen von der Zusammensetzung der beiden Verbindungen des Phenols mit Akridin, zum zweiten haben die akridinärmeren Verbindungen der beiden Naphtole je eine verschiedene Zusammensetzung. Während 1 Mol Akridin 2 Mol Phenol aufzunehmen vermag, kann es gewissermaßen nur mehr 1·5 Mol  $\beta$ -Naphtol (da die Zusammensetzung dieser Verbindungen 3 Mol  $\beta$ -Naphtol + 2 Mol Akridin entspricht), beziehungsweise nur 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol aufnehmen. Die Einzelnaffinität der genannten drei Stoffe Akridin gegenüber nimmt demnach in der Reihenfolge

Phenol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphtol  $\rightarrow$   $\alpha$ -Naphtol

ab. Es zeigt dieses Beispiel also wiederum die bereits früher beobachtete und ausgeführte Tatsache,<sup>1</sup> daß  $\beta$ -Naphtol *cet. par.* eine größere Neigung zur Bildung von Verbindungen aufweist als das  $\alpha$ -Naphtol. Was nun die akridinreicheren Verbindungen in diesen beiden Systemen anlangt, so haben sie beide die gleiche Zusammensetzung von

2 Mol Akridin und 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol, beziehungsweise

2 Mol Akridin und 1 Mol  $\beta$ -Naphtol.

Im Vergleich zur akridinreicheren Verbindung mit Phenol der Zusammensetzung 3 Mol Akridin—2 Mol Phenol, sieht man, daß auch in bezug auf diese Verbindung die Neigung des Akridins zur Aufnahme der beiden Naphtole eine weitaus geringere ist, als zur Aufnahme von Phenol, was übrigens auch aus der Tatsache hervorgeht, daß die akridinreicheren

<sup>1</sup> XIII. Mitteilung von R. Kremann und W. Strohschneider, Monatshefte f. Chemie, Bd. 39, p. 505 bis 570.

Verbindungen der beiden Naphtole im Schmelzfluß ziemlich weitgehend dissoziiert erscheinen.

Die Zustandsdiagramme der drei isomeren Dioxybenzole mit Akridin sind in den Fig. 4 bis 6 graphisch dargestellt. Man sieht, daß hier ausnahmslos nur je eine Verbindung der beiden Komponenten im festen Zustande vorliegt. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist die folgende:

2 Mol Akridin und 1 Mol Hydrochinon, beziehungsweise  
2 Mol Akridin und 1 Mol Resorcin;

d. h. jede der beiden OH-Gruppen vermag je 1 Mol Akridin zu binden.

Eine Änderung in der Zusammensetzung dieser Verbindungen tritt ein beim System Brenzkatechin—Akridin, jedenfalls beeinflußt durch die sterische Valenzbehinderung der beiden OH-Gruppen in der *o*-Stellung, indem 1 Mol Brenzkatechin nur 1 Mol Akridin zu binden vermag.

Bemerkt soll nur werden, daß im System Resorcin—Akridin sich zweifelsohne eine weitergehende sekundäre Reaktion abspielt, die im Konzentrationsintervall 45 bis 70 Gewichtsprozent Akridin eine Bestimmung der primären Krystallisation unmöglich macht. Doch ist das Auftreten einer weiteren Primärverbindung außer der erwähnten nach dem Verlauf des realisierbaren Teiles des Zustandsdiagrammes nicht anzunehmen.

## **Experimenteller Teil.**

### **I. Die binären Systeme von Akridin mit Phenol, beziehungsweise den beiden isomeren Naphtolen.**

Aus den in Tabelle I wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsdaten geht hervor, daß im System Phenol—Akridin außer den beiden Komponenten zwei Verbindungen als Bodenkörper vorliegen. Beide Verbindungen zeichnen sich durch homogene maximale Schmelzpunkte aus.

Bei der phenolreicheren Verbindung vom Schmelzpunkte von rund 87° liegt das Maximum des ihr entsprechenden

Astes der Schmelzlinie bei einer Zusammensetzung, die einer Verbindung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Akridin entspricht, für die sich ein Akridingehalt von 48·8 Gewichtsprozent Akridin berechnet. Die phenolärmere Verbindung weist auf dem ihr entsprechenden Aste des Zustandsdiagrammes ein Maximum bei 101° und bei einem Gehalt der Schmelze auf, der der Zusammensetzung der Verbindung 2 Mol Phenol + 3 Mol Akridin entspricht, für die sich ein Gehalt von 74·1 Gewichtsprozent Akridin berechnet. Die hier in Betracht kommenden drei Eutektika haben die folgende Lage:

Es liegt das Eutektikum zwischen:

Phenol und der Verbindung 2 Phenol + 1 Akridin bei 36°  
und 6·5 Gewichtsprozent Akridin;

der Verbindung 2 Phenol + 1 Akridin und der Verbindung  
2 Phenol + 3 Akridin bei 83° und 55·0 Gewichtsprozent  
Akridin;

der Verbindung 2 Phenol + 3 Akridin und Akridin bei 87·5°  
und 87·0 Gewichtsprozent Akridin.

Die Versuchsergebnisse mit dem System  $\beta$ -Naphthol—Akridin sind in Tabelle II wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Auch in diesem System liegen zwei Verbindungen vor. Der  $\beta$ -naphtholreicheren Verbindung entspricht ein durch ein Maximum bei 135° und rund 45 Gewichtsprozent Akridin gehender Ast der Schmelzlinie.

Da einer Verbindung von 3 Mol  $\beta$ -Naphthol und 2 Mol Akridin ein Gehalt von 45·3 Gewichtsprozent Akridin entspricht, dürfen wir der  $\beta$ -naphtholreicheren Verbindung diese Zusammensetzung einwandfrei zusprechen.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit  $\beta$ -Naphthol liegt bei 110° und 15% Akridin. Die akridinärmere Verbindung zeichnet sich durch einen Umwandlungspunkt bei 96° und 76% Akridin aus. Aus der flachen Einmündung in den Umwandlungspunkt dürfen wir schließen, daß die Zusammensetzung dieser akridinreicheren Verbindung nur unerheblich von der dem Umwandlungspunkt entsprechenden Zusammensetzung sich unterscheiden dürfte.

Tabelle I.  
System Akridin--Phenol.

a) Menge: Akridin 3·000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	106·5°
0·217	3·217	93·2	96·5
0·513	3·513	85·3	90·5 <sup>1</sup>
0·867	3·867	77·6	99·8
1·359	4·359	68·8	99·3
1·902	4·902	61·1	91·5
2·545	5·545	54·1	84·5
3·354	6·354	47·2	86·2
4·410	7·410	40·4	83·8
5·521	8·521	35·2	79·0
6·632	9·632	31·1	75·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5°

b) Menge: Phenol 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	40·5°
0·119	3·119	3·8	38·8
0·371	3·371	11·0	43·5 <sup>1</sup>
0·723	3·723	19·4	58·0 <sup>2</sup>
1·005	4·005	25·0	68·0
1·496	4·496	33·2	77·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·5°  
<sup>2</sup> „ „ „ „ 35·8°

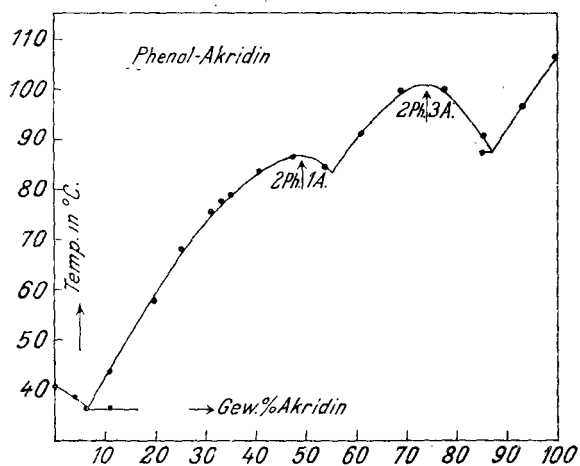


Fig. 1.

Tabelle II.  
System Akridin— $\beta$ -Naphthol.

a) Menge: Akridin 3·000 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	106·5°
0·157	3·157	95·0	101·5
0·434	3·434	87·3	92·7 <sup>3</sup>
0·723	3·723	80·5	94·5 <sup>1</sup>
1·156	4·156	72·1	103·0 <sup>2</sup>
1·634	4·634	64·7	117·0
2·207	5·207	57·6	127·1
2·612	5·612	53·4	132·1
3·208	6·208	48·3	135·0
3·884	6·884	43·5	135·0
4·768	7·768	38·6	133·1
5·672	8·672	34·6	130·5
6·484	9·484	31·6	127·5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92·5°  
 2 » » » » 95·5°  
 3 Gleichzeitige sekundäre eutektische Krystallisation.

b) Menge: Akridin 2·500 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphтол	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	106·5°
0·145	2·645	94·5	101·5
0·254	2·754	90·7	97·2
0·408	2·908	85·9	92·5 <sup>1</sup>
0·567	3·067	81·5	— <sup>2</sup>
0·696	3·196	78·2	95·8
0·847	3·347	74·6	95·9
1·029	3·529	70·8	105·5
1·315	3·815	65·5	112·0
1·965	4·465	55·9	131·1
2·589	5·089	49·1	135·1

<sup>1</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.  
<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·8°

c) Menge:  $\beta$ -Naphтол 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·125	3·125	4·0	118·1
0·508	3·508	14·4	110·0
0·763	3·763	20·2	114·0 <sup>1</sup>
1·042	4·042	25·7	122·0
1·552	4·552	34·0	130·6

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109·8°



Hier kommt von den Verbindungen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung vor allem die Verbindung 2 Mol Akridin + 1 Mol  $\beta$ -Naphthol, für die sich ein Gehalt von 71·6% Akridin berechnet, in Betracht, so daß wir für die akridinreichere Verbindung diese Zusammensetzung annehmen dürfen.

Das Eutektikum dieser Verbindung der Zusammensetzung von 1 Mol  $\beta$ -Naphthol + 2 Mol Akridin mit Akridin selbst liegt bei 87·5% Akridin und 92°.

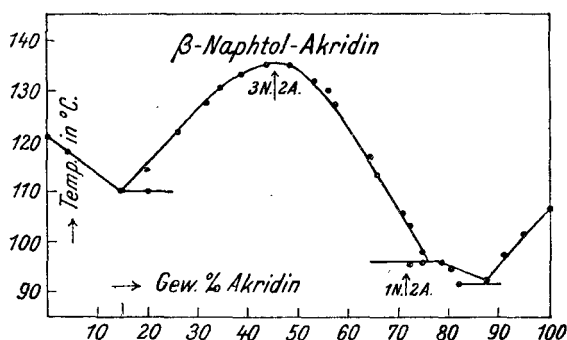


Fig. 2.

Auch im System  $\alpha$ -Naphthol, dessen Zustandsdiagramm auf Grund der Daten von Tabelle III in Fig. 3 wiedergegeben ist, liegen zwei Verbindungen vor, von denen sich die  $\alpha$ -naphtholreichere Verbindung durch einen homogenen maximalen Schmelzpunkt bei 115·5° und rund 55 Gewichtsprozent Akridin, die  $\alpha$ -naphtholärmere Verbindung durch einen Umwandlungspunkt bei 73% Akridin und rund 97° auszeichnet.

Die Zusammensetzung des Maximums entspricht einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 55·4% Akridin berechnet.

Für die durch den Umwandlungspunkt ausgezeichnete akridinreichere Verbindung gilt das gleiche wie für die akridinreichere Verbindung des  $\beta$ -Naphthols. Wir dürfen auch dieser Verbindung eine Zusammensetzung von 1 Mol  $\alpha$ -Naphthol und 2 Mol Akridin zusprechen, der ein Gehalt von 71·6% Akridin entspricht. In beiden Fällen läßt sich der exakte Nachweis für

die Zusammensetzung der Verbindung aus dem Maximum der Umwandlungshaltzeiten deshalb nicht durchführen, weil die Geschwindigkeit der sekundären Umwandlung zu gering ist. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthol liegt bei  $73^\circ$  und 25 Gewichtsprozent Akridin, das Eutektikum der Verbindung 1 Mol  $\alpha$ -Naphthol+2 Mol Akridin mit Akridin bei  $94^\circ$  und 89 Gewichtsprozent Akridin.

Tabelle III.  
System  $\alpha$ -Naphthol—Akridin.

a) Menge:  $\alpha$ -Naphthol 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	93·10
0·105	3·105	3·3	91·9
0·364	3·364	10·8	87·5
0·534	3·534	15·1	83·6
0·779	3·779	20·6	77·5
1·143	4·134	27·5	79·0 <sup>1</sup>
1·669	4·669	35·7	98·5
2·326	5·326	43·6	108·0
2·884	5·884	49·0	112·8
3·619	6·619	54·6	115·5
4·555	7·555	60·2	113·8 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $73\cdot1^\circ$   
<sup>2</sup> Von hier an Trübung der Schmelze, bedingt durch sekundäre Reaktion.

b) Menge: Akridin 3·000 g

Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	106·5°
0·298	3·298	90·9	97·3
0·486	3·486	86·0	94·2
0·652	3·652	82·1	95·5
0·894	3·894	77·0	96·5
1·287	4·287	69·9	102·5

c) Menge: Akridin 2·500 g.

Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	106·5°
0·151	2·651	94·3	98·9
0·309	2·809	88·9	92·5
0·436	2·936	85·1	95·0
0·603	3·103	80·5	96·2
0·752	3·252	76·8	96·1
0·880	3·380	73·9	96·5 <sup>1</sup>
1·042	3·542	70·5	100·5
1·405	3·905	64·0	109·5

<sup>1</sup> Von hier an Trübung, zurückzuführen auf sekundäre Reaktion.

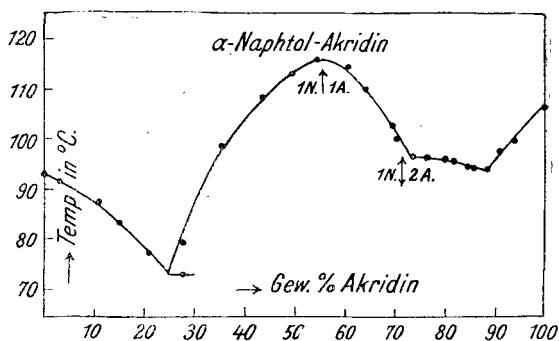


Fig. 3.

## II. Die binären Systeme der drei isomeren Dioxybenzole mit Akridin.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen IV bis VI wiedergegeben und in den Fig. 4 bis 6 graphisch dargestellt.

Im System Hydrochinon—Akridin liegt außer den Komponenten nur eine Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 209·5° der Zusammensetzung 1 Mol Hydrochinon + 2 Mol Akridin im festen Zustande vor. Denn der dieser

Verbindung entsprechende Akridingehalt von 76·5 Gewichtsprozent entspricht gleichzeitig der Zusammensetzung des Maximums.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit reinem Akridin fällt praktisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Akridins zusammen; das Eutektikum der Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 159° und 23·5 Gewichtsprozent Akridin.

Auch im System Resorcin—Akridin liegt eine Verbindung der analogen Zusammensetzung 1 Mol Resorcin—2 Mol Akridin vor, da das Maximum auf dem dieser Verbindung entsprechenden Aste der Schmelzlinie bei 179·5° wiederum einem Akridingehalt von 76·5 Gewichtsprozent der Zusammensetzung obiger Verbindung entspricht.

Knapp über dem Maximum gegen die hydrochinonreicheren Schmelzen zu, angefangen von einem Gehalt von rund 70 Gewichtsprozent Akridin läßt sich jedoch die primäre Krystallisation der Verbindung bis zu Gehalten von rund 45<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Akridin nicht mehr bestimmen, da innerhalb dieser Konzentrationsgebiete die Geschwindigkeit einer sekundären Reaktion so groß wird, daß bei wiederholter Bestimmung die Punkte primärer Krystallisation erheblich ansteigen (†).

Tabelle IV.  
System Akridin—Hydrochinon.

a) Menge: Akridin 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	106·0°
0·143	3·143	95·4	185·0 <sup>1</sup>
0·347	3·347	89·6	202·5
0·671	3·671	81·7	209·0
0·945	3·945	76·1	209·5
1·368	4·368	68·6	206·5
1·709	4·709	63·7	200·0

<sup>1</sup> Eutektische Krystallisation bei 105·5°

## Zu Tabelle IV.

b) Menge: Hydrochinon 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	169·0°
0·145	3·145	4·6	167·1
0·307	3·307	9·2	164·8
0·612	3·612	16·9	161·5
0·933	3·933	23·7	159·1 <sup>1</sup>
1·159	4·159	27·8	164·0 <sup>2</sup>
1·495	4·495	33·2	170·0
2·046	5·046	40·5	178·0
2·393	5·393	44·3	182·0
2·883	5·883	49·0	188·0

<sup>1</sup> Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.  
<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 159·1°

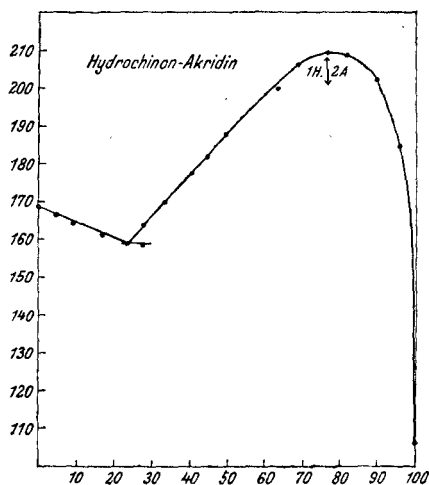


Fig. 4.

Tabelle V.  
System Resorcin—Akridin.

a) Menge: Resorcin 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	107·8°
0·078	3·078	2·5	106·5
0·330	3·330	9·9	103·0
0·597	3·597	16·5	99·0
0·874	3·874	22·5	96·4 <sup>1</sup>
1·155	4·155	27·7	109·2 <sup>2</sup>
1·527	4·527	33·7	120 <sup>3</sup>
1·829	4·829	37·8	131
2·284	5·284	43·2	142
2·814	5·814	48·4	160→192 <sup>4</sup>

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.  
 2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 95·8°  
 3       >               >               >               > 94·0°  
 4 Bei weiter steigendem Zusatz tritt ein pulveriger Niederschlag auf, der auf eine weitergehende Reaktion deutet und die Beobachtungen der primären Krystallisation unmöglich macht. Mit steigender Erwärmung steigen die Krystallisationspunkte stetig an.

b) Menge: Akridin 3·500 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·500	100·0	106·0°
0·187	3·687	94·9	128·0 <sup>1</sup>
0·499	3·999	87·5	126·0
0·836	4·336	80·7	176·0
1·284	4·784	73·1	179·0
1·737	5·237	66·8	— 1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 105°

## Zu Tabelle V.

c) Menge: Akridin 3·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·879	3·879	77·3	179·5°
1·440	4·440	67·5	— 1

1 Bei weiterem Zusatz von Resorcin tritt die Bildung eines pulverigen Niederschlages und eine Verschmierung der Reaktionsmassen immer deutlicher hervor, so daß eine weitere Bestimmung untunlich scheint.

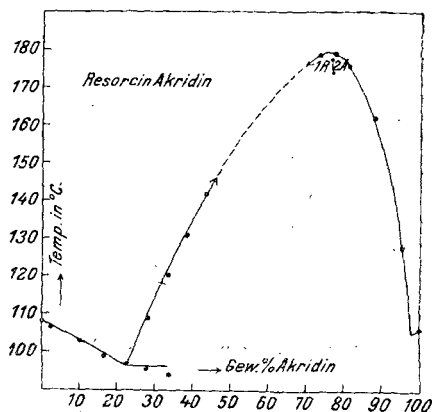
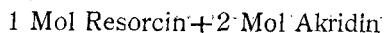


Fig. 5.

Aus der Tatsache jedoch, daß die real bestimmte Schmelzlinie vom Eutektikum der Verbindung mit Resorcin bei 22·5 Gewichtsprozent Akridin und 96<sup>(max.)</sup> bis zu Gehalten von zirka 45 Gewichtsprozent Akridin einerseits, der durch das Maximum gehende realisierte Teil des Astes der Schmelzlinie, der primärer Krystallisation der Verbindung entspricht andererseits, in stetigem Zusammenhange zu stehen scheinen, wie es der in Fig. 5 gestrichelte (nicht experimentell realisierte) Teil der Schmelzlinie zeigt, dürfen wir mit erheblicher Sicherheit schließen, daß die Verbindung



die einzige hier vorliegende primäre Additionsverbindung ist, die jedoch bei einem Überschuß mit Hydrochinon einer weiteren sekundären Reaktion unterliegt.

Tabelle VI.  
System Akridin—Brenzkatechin.

a) Menge: Akridin 3·501 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·501	100·0	106·5°
0·171	3·672	95·3	105·0 <sup>1</sup>
0·387	3·888	90·0	122·0 <sup>1</sup>
0·669	4·107	83·9	131·5
1·024	4·525	77·3	136·5
1·326	4·827	72·5	140·0
1·779	5·280	66·9	143·5
2·360	5·861	59·7	143·5
2·929	6·430	54·4	139·2
4·097	7·598	46·0	131·1

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 102—101°

b) Menge: Brenzkatechin 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	102·8°
0·180	3·180	5·6	99·5
0·461	3·461	13·3	— <sup>1</sup>
0·699	3·699	18·8	98·0 <sup>1</sup>
1·059	4·059	26·0	109·0
1·398	4·398	31·7	116·0
1·706	4·706	36·2	121·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 93·5°.



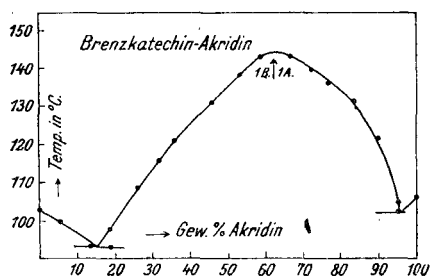


Fig. 6.

Eine solche Erscheinung, die mit gleichzeitiger Abscheidung eines amorphen Niederschlages im besagten Konzentrationsgebiet von 45 bis 70 Gewichtsprozent Akridin Hand in Hand geht, haben wir übrigens auch schon im System  $\alpha$ -Naphthol—Akridin innerhalb bestimmter Konzentrationsgebiete in untergeordnetem Maße beobachten können.

Abgesehen von einer leichten Trübung der Schmelze lassen sich jedoch in diesem Falle die Punkte primärer Krystallisation einwandfrei feststellen.

Es ist daher die Geschwindigkeit der sekundären Reaktion beim System  $\alpha$ -Naphthol—Akridin erheblich geringer als im System Resorcin—Akridin.

Was schließlich das System Brenzkatechin—Akridin anbelangt, so liegt auch hier außer den reinen Komponenten nur eine einzige Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt bei  $144.5^\circ$  vor. Das Maximum entspricht aber hier im Gegensatz zu den Systemen der beiden anderen Dioxymoleküle der Zusammensetzung nach einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 61.9 Gewichtsprozent Akridin berechnet. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit Brenzkatechin liegt bei  $93.5^\circ$  und 15 Gewichtsprozent Akridin, das mit Akridin bei  $102^\circ$  und 95.5 Gewichtsprozent Akridin.