

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLIV. Mitteilung

Die binären Zustandsdiagramme von Fenchon mit Phenolen

Von

Robert Kremann und Karl Dietrich

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1923)

Das Additionsvermögen von Phenolen an Ketone ist allgemein bekannt und größtenteils auch durch Aufnahme der entsprechenden Zustandsdiagramme untersucht worden.

Aus präparativen Versuchen ist bekannt, daß auch Fenchon, ein dem Kampfer nahestehender, ketonartiger Körper der Formel $C_{10}H_{16}O$, Phenole anzulagern vermag.¹

So hat Tardy² äquimolare Verbindungen mit Chloral, Phenol, Thymol und Eugenol angenommen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und nicht in krystallinischer Form erhalten wurden, sowie die Verbindungen mit α - und β -Naphthol vom Schmelzpunkt 51, beziehungsweise 57° im festen Zustande isoliert. Zwecks systematischer Untersuchung der Verbindungsfähigkeit von Fenchon mit Phenolen haben wir die einschlägigen Zustandsdiagramme aufzunehmen versucht. Dieselben sind auf Grund der in den Tabellen I bis XI wiedergegebenen Versuchsergebnisse in den Figuren 1 bis 3 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, lassen sich von diesen Systemen einmal die Systeme von Fenchon mit den beiden Naphtholen realisieren. Im System α -Naphthol—Fenchon liegt außer den Erstarrungslinien der Komponenten eine dritte Erstarrungskurve vor, die durch ein

¹ Beilstein III, Erg. Bd. III, 376.

² Bull. Soc. Chim. (3) 27, 604.

Maximum bei 60.5° und der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung, für die sich ein Gehalt von 51.5% Fenchon berechnet, verläuft.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Fenchon liegt bei 1° und 93% Fenchon, das der Verbindung mit α -Naphthol bei 55° und 38% Fenchon.

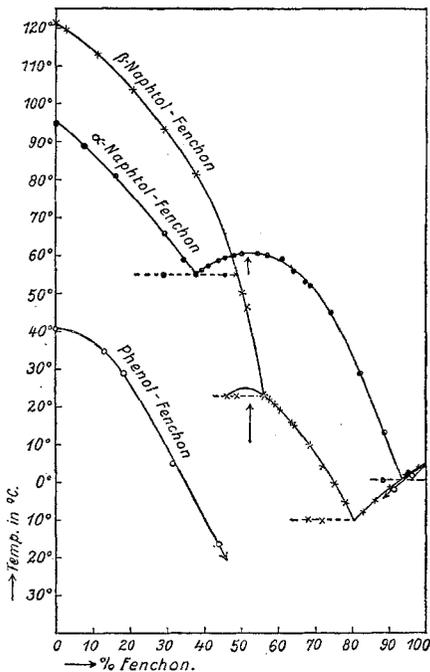


Fig. 1.

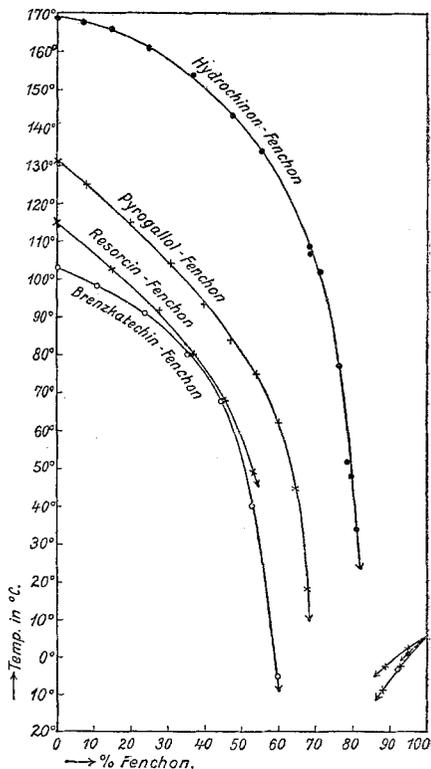


Fig. 2.

Die Verbindung mit β -Naphthol zeichnet sich durch einen Umwandlungspunkt bei 23° und 56% Fenchon aus und scheidet sich primär nur aus fenchonreicheren Mischungen bis zum Eutektikum mit Fenchon bei 10° und 81% Fenchon aus. Die Verbindung, die aus Analogiegründen und der Tatsache, daß ihre Schmelzlinie bei Verlängerung über den Umwandlungspunkt durch ein hypothetisches Maximum gleichfalls bei rund 52% Fenchon verläuft, gleichfalls als äquimolare anzusprechen ist, schmilzt also nicht homogen. Der von Tardy angegebene Schmelzpunkt entspricht also dem vollständigen Schmelzen des sich aus der Verbindung abscheidenden festen β -Naphthols.

In den Systemen von Fenchon mit Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, *p*- und *o*-Nitrophenol lassen

sich die Schmelzlinien beider Komponenten nur jeweils bis zu bestimmten Gehalten an der zweiten Komponente verfolgen. In zwischenliegenden Mischungsgebieten, und zwar im System:

Fenchon—Phenol	von 45 bis 90% Fenchon,
» —Brenzkatechin	» über 60 bis 90% Fenchon,
» —Resorcin	» 55 bis 85% Fenchon,
» —Pyrogallol	» 69 » 85 »
» — <i>o</i> -Nitrophenol	» 70 » 85 »
» — <i>p</i> -Nitrophenol	» 65 » 85 »

läßt sich aus den hochviskosen Schmelzen auch beim Impfen mit Keimen der Komponenten, als auch der beiden oberwähnten Naphtholverbindungen keine Krystallisation erzielen. Man kann in bekannter Weise aus diesem Verhalten den Schluß ziehen, daß in diesen sechs Systemen dem Gleichgewichtszustande gleichfalls primäre Krystallisation von Verbindungen entspricht, die aber mangels an geeigneten Keimen, beziehungsweise geringer Krystallisationsgeschwindigkeit, nicht rasch genug krystallisieren, über deren Zusammensetzungen sich also nichts Bestimmtes aussagen läßt.

Wir würden also sehen, daß bei Einführung von je einer Nitrogruppe, auch in *o*-Stellung, die Verbindungsfähigkeit des Phenols Fenchon gegenüber

erhalten bliebe. Dies ist nicht mehr der Fall bei Einführung einer zweiten oder dritten Nitrogruppe. Denn wir sehen, daß sich bei den Systemen von Fenchon mit 1, 2, 4-Dinitrophenol, beziehungsweise Trinitrophenol (der hochaffinen Pikrinsäure) die Zustandsdiagramme wieder über das gesamte Konzentrationsgebiet ausarbeiten lassen und das Fehlen von Verbindungen im festen Zustande anzeigen. Sie bestehen ausschließlich aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in eutektischen Punkten bei 2° und 6% Dinitrophenol, beziehungsweise 0° und 10% Pikrinsäure schneiden.

Die Einführung von mehr als einer Nitrogruppe in das Phenol hebt also dessen Verbindungsfähigkeit Fenchon gegenüber sicher auf, ähnlich wie das beispielsweise Succinimid gegenüber der Fall ist.

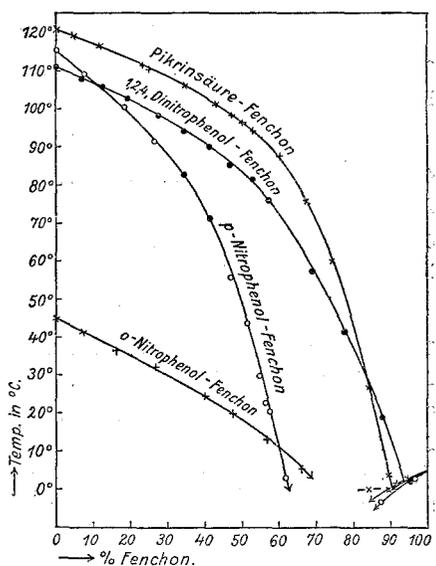


Fig. 3.

Tabelle I.

System Phenol—Fenchon.

a) Menge: Phenol 1·66 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon	0·0	13·1	18·6	31·8	43·8	49·3
Temp. der primären Krystallisation ...	41	35	29	4	-14	—1

b) Menge: Fenchon 1·76 g. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Fenchon		100	96·2	90·8	85·5
Temperatur der primären Krystallisation		5·3	+1·7	-2	—1

1 Eine Krystallisation war nicht zu erzielen.

Tabelle II.

System α -Naphthol—Fenchon.a) Menge: α -Naphthol 2·79 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon	0·0	7·5	16·4	29·1	38·2	41·0
Temp. der primären Krystallisation ..	95·0	89·5	81·5	66	55 ¹	57

b) Menge: Fenchon 1·90 g. Zusatz von α -Naphthol.

Gewichtsprozent Fenchon	100·0	95·0	88·4	81·9	74·0
Temperatur der primären Krystallisation...	5·3	3·2 ²	13 ²	29	45
Gewichtsprozent Fenchon	66·9	54·6	48·1	43·9	
Temperatur der primären Krystallisation...	53	60·5	60·0	59	

c) Menge: Fenchon 2·07 g. Zusatz von α -Naphthol.

Gewichtsprozent Fenchon	68·2	64·1	61·1	57·0	54·0	50·0
Temp. der primären Krystallisation	52	56	58·5	60	60·5	60·5
Gewichtsprozent Fenchon	45·6	39·4	34·5	29·2		
Temp. der primären Krystallisation	59 ³	56	59·3	66·5 ³		

1 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 0·8 bis 1·0°.

3 » » » » » 55°.

Tabelle III.

System Fenchon— β -Naphthol.a) Menge: Fenchon 2·77 g. Zusatz von β -Naphthol.

Gewichtsprozent Fenchon	100	98·3	94·3	90·0	85·8	82·5	78·3
Temp. der prim. Krystallisation ..	+5·3	+3·8	+2	-1·5	-5	-7·5	-5

b) Menge: β -Naphthol 3·70 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon	0·0	2·4	10·8	20·4	29·3
Temp. der primären Krystallisation ...	121	119·5	113·1	104	93
Gewichtsprozent Fenchon	38·1	45·6	51·7	56·4	60·1
Temp. der primären Krystallisation ...	81·5	65·2 ¹	46·6	23 ²	19·5

1 Sekundäre Krystallisation bei 23°.

2 Umwandlungspunkt.

c) Menge: β -Naphthol 1·68 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon	48·3	59·2	64·6	68·1
Temperatur der primären Krystallisation.....	55 ¹	21	15	10

d) Menge: β -Naphthol 2·00 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	50	57·5	63·6	68·0	71·9	75·0
Temp. der primären Krystallisation...	50	22	16	10 ²	4·7 ²	0

¹ Sekundäre Krystallisation bei 23°.

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei -9·8°.

Tabelle IV.

System Fenchon—Brenzkatechin.

a) Menge: Brenzkatechin 2·12 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon	0·0	10·9	23·9	35·3	44·7
Temp. der primären Krystallisation.....	103·5	98·5	91·5	80·5	68
Gewichtsprozent Fenchon	52·5	59·9	65·4		
Temp. der primären Krystallisation.....	50	-5	-1		

b) Menge: Fenchon 2·30 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	92·0	83·2
Temperatur der primären Krystallisation ..	+5·3	-3	-1

¹ Von diesem Zusatz jeweils der zweiten Komponente an tritt in den syrupösen Schmelzen keine Krystallisation mehr ein.

Tabelle V.

System Fenchon—Resorcin.

a) Menge: Resorcin 2·11 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	15·1	27·5	37·0	45·2	53·6	60·5
Temp. der prim. Krystallisation ..	115	103	92	80·5	68	49	-1

b) Menge: Fenchon 2·27 g. Zusatz von Resorcin.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	92·7	88·0	80·2
Temperatur der primären Krystallisation	+5·3	-2·5	-8·3	-1

¹ Bei weiterem Zusatz von jeweils der zweiten Komponente tritt in der zähen syrupösen Schmelze keine Krystallisation mehr ein.

Tabelle VI.

System Fenchon—Hydrochinon.

a) Menge: Fenchon 2·17 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	95·2	88·4	68·3
Temperatur der primären Krystallisation	+5·3	0	-1	109

¹ Bei diesen Zusammensetzungen (und naheliegenden) tritt in den hochviskosen Schmelzen keine Krystallisation ein.

b) Menge: Hydrochinon 1·36 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	79·1	81·2
Temperatur der primären Krystallisation.....	52	34

c) Menge: Hydrochinon 1·07 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	68·2	69·2	71·4	76·4	79·8	82·6
Temp. der primären Krystallisation...	109	107	102	77	48	—1

d) Menge: Hydrochinon 2·37 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	7·4	15·8	25·2	37·1
Temp. der primären Krystallisation...	169	168	166·2	161	154
Gewichtsprozent Fenchon.....	47·4	55·7			
Temp. der primären Krystallisation...	143	134			

¹ Bei diesen Zusammensetzungen (und naheliegenden) tritt in den hochviskosen Schmelzen keine Krystallisation ein.

Tabelle VII.

System Fenchon—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 2·24 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	8·1	20·2	31·1	40·1
Temp. der primären Krystallisation...	131	125·2	115	104·3	94
Gewichtsprozent Fenchon.....	47·3	54·1	60·1	68·1	
Temp. der primären Krystallisation...	84	75	62·6	18	

b) Menge: Fenchon 2·16 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	95·5	88·6	77·5	64·4
Temp. der primären Krystallisation....	+5	+2·5	-2·5	—1	45

¹ Bei Mischungen dieser und naheliegender Zusammensetzung tritt keine Krystallisation aus den zähen syrupösen Schmelzen ein.

Tabelle VIII.

System Fenchon—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 2·87 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	6·9	16·1	27·0	39·7	47·5
Temp. der primären Krystallisation.....	44·5	41·5	36·5	31·8	24·7	20

b) Menge: Fenchon 1·702 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	92·0	78·8	66·7	56·9
Temp. der primären Krystallisation.....	+5·3°	+1·5	—1	+6	+13·5

¹ Schmelzen dieser und naheliegender Zusammensetzung, die hochviskos sind, krystallisieren nicht.

Tabelle IX.

System Fenchon—*p*-Nitrophenol.a) Menge: *p*-Nitrophenol 4·21 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	7·4	18·3	26·5	34·5
Temp. der primären Krystallisation.....	115	109	100·5	91·5	83
Gewichtsprozent Fenchon.....	41·3	46·9	51·6	56·7	
Temp. der primären Krystallisation.....	72	56	44	22	

b) Menge: Nitrophenol 1·09 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	54·9	56·5	61·9	
Temp. der primären Krystallisation.....	30	23	-6	

c) Menge: Fenchon 2·07 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	95·9	87·4	78·5	71·7
Temp. der primären Krystallisation....	+5·3	+3·5	-2·8	-1	-1
Gewichtsprozent Fenchon.....	69·6	67·1	64·8	62·1	57·1
Temp. der primären Krystallisation....	-1	-1	-1	-1	21·0

¹ In diesem Mischungsgebiet kommt es in den hochviskosen Schmelzen nicht zur Krystallisation.

Tabelle X.

System Fenchon—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 3·24 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	5·9	12·5	18·8	27·4
Temp. der primären Krystallisation.....	111	108	106	103·5	98·5
Gewichtsprozent Fenchon.....	34·6	40·4	47·2	52·7	57·6
Temp. der primären Krystallisation.....	94	90	85·5	81·7	76

b) Menge: Fenchon 2·31 g. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	95·5	87·9	77·6	69·0
Temp. der primären Krystallisation....	+5·3	+2·5 ¹	9 ¹	41·5	57·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei +2°.

Tabelle XI.

System Fenchon—Pikrinsäure.

a) Menge: Fenchon 1·709 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Fenchon.....	100	94·5	89·1	83·9	74·4	67·4
Temp. der primären Krystallisation...	5·3	3·3	3·5 ¹	27 ¹	60	76
Gewichtsprozent Fenchon.....	60·2	53·1	47·4	34·6	23·1	
Temp. der primären Krystallisation...	88	94	98·5	106	111·5	

b) Menge: Pikrinsäure 3·58 g. Zusatz von Fenchon.

Gewichtsprozent Fenchon.....	0·0	4·7	12·1	24·8	34·8	43·2	50·3
Temp. der prim. Krystallisation. 121·3°	119·5	116·5	100·5	106	101	96·5	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 0°.