

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLV. Mitteilung

Die binären Zustandsdiagramme von Benzhydrol mit Phenolen und Aminen

Von

Robert Kremann und Hans Dražil

(Mit 4 Textfiguren)

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1924)

Trimethylcarbinol gibt mit Phenol¹ und Brenzkatechin² je zwei Verbindungen der Zusammensetzung:

- 2-Trimethylcarbinol und 1 Mol phenolische Komponente,
- 1-Trimethylcarbinol und 2 Mol phenolische Komponente.

Im System von Trimethylcarbinol mit Resorzin,² wo gleichfalls zwei Verbindungen vorliegen, tritt an Stelle der trimethylcarbinolärmeren die äquimolare, während in den Systemen von Trimethylcarbinol mit α - und β -Naphthol, Pyrogallol,² *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol³ nur mehr eine Verbindung vorliegt, und zwar vom Typus der trimethylcarbinolreicheren Verbindung, während im System 1, 2, 4-Dinitrophenol³ als einzige Verbindung die äquimolare Verbindung vorliegt.

Man darf sagen, daß die Einführung von OH-Gruppen in schwächerem Maße, von Nitrogruppen, beziehungsweise die Anlagerung eines zweiten Benzolringes an das Phenol in stärkerem Maße den totalen Affinitätsunterschied der beiden Komponenten der oberwähnten Systeme herabmindert.

In noch stärkerem Maße kommt es zu einer Verminderung des totalen Affinitätsunterschiedes, wenn wir die drei Methylgruppen des Trimethylcarbinols durch drei elektronegativere Phenylgruppen ersetzen, also in den Systemen von:

Triphenylcarbinol mit phenolischen Komponenten.

Hier sehen wir, daß das Triphenylcarbinol mit Brenzkatechin, Hydrochinon⁴ und *m*-Nitrophenol je eine Verbindung der Zusammen-

¹ Paterno u. Montemartini, Gazz. chim, 24, II, 208, 1894.

² Kremann u. Wik, Monatshefte für Chemie. 40, 205, 1919.

³ Kremann, Mauermann, Müller II u. Rösler, Monatshefte für Chemie. 43, 321, 1922.

⁴ Kremann u. Wik, Monatshefte für Chemie. 40, 235, 1919.

setzung 1-Triphenylcarbinol-2-Dioxybenzol,¹ beziehungsweise 2-Nitrophenol², mit Pyrogallol, ähnlich wie mit β -Trinitrobenzol² je eine solche der Zusammensetzung: 2-Triphenylcarbinol-3-Pyrogallol, beziehungsweise 3-Trinitrobenzol und mit Pikrinsäure² eine äquimolare Verbindung gibt, mit Phenol¹ α -, β -Naphtol,¹ *o*-, *p*-Nitrophenol² den drei isomeren Dinitrobenzolen,² 1,2,4-Dinitrotoluol² und Trinitrotoluol² keine Verbindungen im festen Zustand, sondern nur mehr einfache Eutektika gibt.

Es schien uns nun von Interesse, systematisch die Verbindungsfähigkeit des Benzhydrols, des Diphenylcarbinols mit Phenolen zu untersuchen, da zu vermuten war, daß bezüglich des Polaritätsunterschiedes die Systeme von Diphenylcarbinol mit Phenolen eine Mittelstellung zwischen den Systemen von Trimethylcarbinol und Phenolen einerseits, den Systemen von Triphenylcarbinol und Phenolen andererseits einnehmen, und zwar näher den letzteren stehen würden.

Diese Vermutung konnte auf Grund unserer in den Figuren 1 bis 3 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zwar in gewisser Hinsicht bestätigt werden. Andererseits aber ist eine besonders starke Empfindlichkeit der Verbindungsfähigkeit des Diphenylcarbinols auf die Konstitutionsänderungen der zweiten (phenolischen) Komponente nicht zu verkennen. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß das Diphenylcarbinol mit Phenol aller Wahrscheinlichkeit nach nur eine Verbindung gibt, und zwar einwandfrei der Zusammensetzung von

1-Benzhydrol-2-Phenol,

die also in ihrer Zusammensetzung mit der trimethylcarbinolärmeren Verbindung im System Trimethylcarbinol-Phenol korrespondiert, während im System Triphenylcarbinol-Phenol keine Verbindung im festen Zustande zur Abscheidung kommt.³

In den Systemen mit α - und β -Naphtol macht sich gleichfalls einerseits die geringe Neigung des Benzhydrols zur Bildung von Verbindungen, als sie das Trimethylcarbinol zeigt, bemerkbar, sowie andererseits die in dieser Mitteilungsfolge oft betonte geringere Einzelaffinität des α -Naphtols.

Im System β -Naphtol-Diphenylcarbinol (Benzhydrol) liegt eine Verbindung der Zusammensetzung 2- β -Naphtol-3-Diphenylcarbinol vor, während 1 Mol β -Naphtol 2 Mol Trimethylcarbinol, Triphenylcarbinol aber nicht mehr soweit zu binden vermag, daß es zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustand kommt.

¹ Kremann u. Wlk, Monatshefte für Chemie, 40, 235, 1919.

² Kremann, Mauermann, Müller II u. Rösler, Monatshefte für Chemie, 43, 321, 1922.

³ Schmidlin und Lang, Ber. 45, 899, 1912, haben aus ihrem Zustandsdiagramm noch die sich durch einen Umwandlungspunkt gekennzeichnete äquimolare Verbindung ersehen. Wie im experimentellen Teil ausgeführt, möchten wir uns dieser Deutung nicht anschließen.

α -Naphtol hingegen, infolge seiner geringen Einzelaaffinität, gibt mit Diphenylcarbinol nur mehr ein einfaches Eutektikum, ebenso wie mit Triphenylcarbinol.

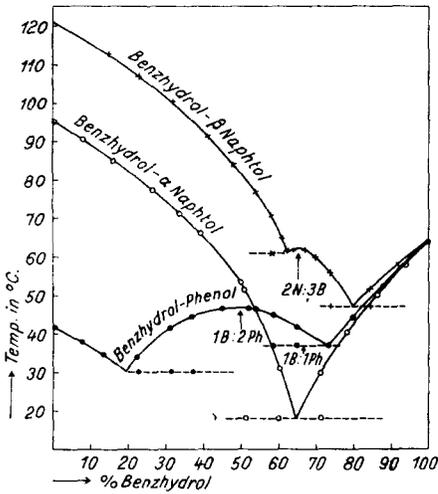


Fig. 1.

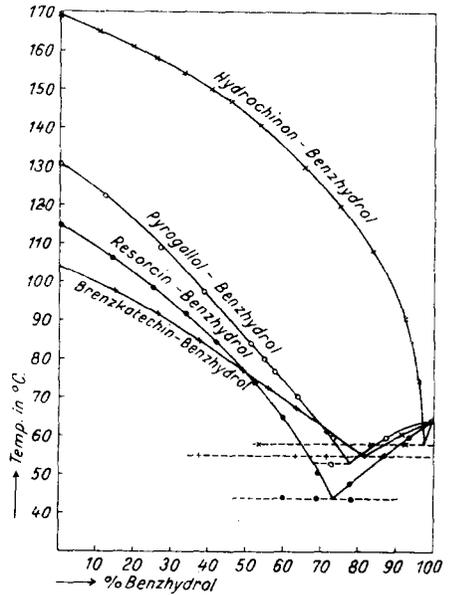


Fig. 2.

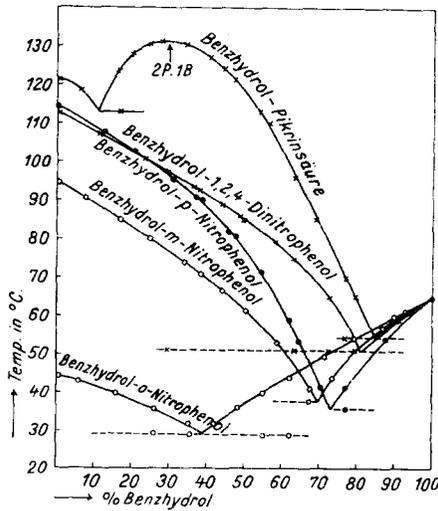


Fig. 3

Von der Mittelstellung weicht Benzhydrol den mehrwertigen Phenolen gegenüber ab, indem es, wie im besondern Fig. 2 zeigt, mit diesen ausschließlich einfache Eutektika gibt, obschon mit diesem sowohl Trimethyl- als Triphenylcarbinol Verbindungen im festen Zustande geben.

Ebenso geben mit Benzhydrol sämtliche Mononitrophenole und auch das 1, 2, 4-Dinitrophenol einfache Eutektika (vgl. Fig. 3).

Erst die hochaffine Pikrinsäure gibt wieder mit Benzhydrol eine Verbindung, die auf 1 Mol Benzhydrol 2 Mol Pikrinsäure enthält, in ihrer Zusammensetzung mit der Verbindung im System: Phenol-Benzhydrol korrespondiert, wogegen im System Pikrinsäure-Triphenylcarbinol der äquimolare Verbindungstypus vorliegt.

Die Sonderstellung des Benzhydrols macht sich auch Aminen gegenüber bemerkbar. Wie man aus Fig. 4 ersieht, gibt es mit α - und β -Naphthylamin, *o*- und *p*-Phenylendiamin einfache Eutektika, ebenso wie nach Schmidlin und Lang¹ mit Dimethylanilin, wo-

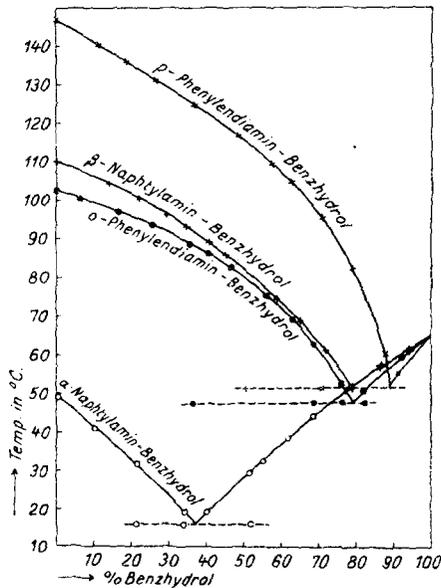


Fig. 4.

gegen sowohl Trimethyl- als Triphenylcarbinol, von den Aminen mit α - und β -Naphthylamin, allerdings nur mit diesen, mehrere stark dissoziierte Verbindungen geben.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis XVI wiedergegeben. Aus ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 1 bis 4 ersieht man, daß von den 16 Systemen nur drei neben den Schmelzlinien der Komponenten, je einen dritten, primärer Krystallisation einer Verbindung entsprechenden Ast des Zustandsdiagrammes aufweisen, der in allen drei Fällen durch ein Maximum verläuft.

¹ Ber. 45, 899, 1912.

Das Maximum liegt im System Benzhydrol-Phenol bei 47.3° und rund 50% . Es entspricht in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm von Schmidlin und Lang der Verbindung von 1-Benzhydrol-2-Phenol, für das sich ein Benzhydrolgehalt von 49.5% berechnet.

Schmidlin und Lang haben aus einem ungemein schwach ausgeprägten Knickpunkt bei 43° auf ein, auf der Seite der benzhydrolreichen Mischungen, verdecktes Maximum geschlossen, das der äquimolaren Verbindung mit 66% Benzhydrol entspricht.

Aus der Tatsache, daß wir aber im Gebiet 50 bis 66% Benzhydrol keine einem Umwandlungspunkt entsprechenden Haltpunkte finden konnten, sondern nur die eutektischen Haltpunkte der obgenannten Verbindung mit Benzhydrol, möchten wir den Knick des Schmidlin-Lang'schen Zustandsdiagrammes, der in unserer Schmelzkurve nicht zu ersehen war, nicht auf die Existenz einer benzhydrolreichen Verbindung, sondern auf Unterkühlungserscheinungen zurückführen.

Das Eutektikum der Verbindung 2-Phenol-1-Benzhydrol mit Phenol liegt bei 19% Benzhydrol und 30° , das Eutektikum mit Benzhydrol bei 37° und 73% Benzhydrol.¹

Im System β -Naphtol-Benzhydrol liegt das Maximum bei rund 62° und einer Zusammensetzung von rund 65% Benzhydrol, die also der Verbindung 2- β -Naphtol-3-Benzhydrol entspricht, für die sich ein Benzhydrolgehalt von 65.8% berechnet. Das Eutektikum dieser Verbindung mit Benzhydrol liegt bei 47° und 80% Benzhydrol, das mit β -Naphtol bei 61° und 62.5% Benzhydrol.

Im System Pikrinsäure-Benzhydrol schließlich liegt das Maximum etwas über 131° und bei der Zusammensetzung der Verbindung von 2-Pikrinsäure-1-Benzhydrol, für die sich ein Gehalt von 28.6% Benzhydrol berechnet.

Das Eutektikum der Verbindung mit Pikrinsäure liegt bei 11% Benzhydrol und 113° , das der Verbindung mit Benzhydrol bei 54.5° und 85% Benzhydrol. In den übrigen 13 Systemen besteht das Zustandsdiagramm aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in einfachen eutektischen Punkten schneiden.

Ihre Lage ist die folgende im System:

Benzhydrol-Brenzkatechin	bei 55°	und 82%	Benzhydrol	
»	- α -Naphtol	» 18	» 65	»
»	-Resorzin	» 44	» 73	»
»	-Hydrochinon	» 58	» 97.5	»
»	-Pyrogallol	» 53	» 78	»

¹ Es sei bemerkt, daß wir jeweils den beobachteten Haltpunkten das größere Gewicht beimaßen.

Benzhydrol— <i>o</i> -Nitrophenol	bei 29% und 39 ⁰ / ₀	Benzhydrol
» — <i>m</i> -Nitrophenol	» 38 » 70	»
» — <i>p</i> -Nitrophenol	» 36 » 73	»
» —1, 2, 4-Dinitrophenol	» 51 » 81	»
» — α -Naphthylamin	» 16 » 37·5	»
» — β -Naphthylamin	» 51 » 79	»
» — <i>o</i> -Phenylendiamin	» 47 » 79	»
» — <i>p</i> -Phenylendiamin	» 51 » 89	»

Zu erwähnen ist noch, daß sich die Löslichkeitskurven (Schmelzlinien) von Resorzin und Brenzkatechin bei 76·5° und 50⁰/₀ Benzhydrol schneiden, daß also bezüglich der Löslichkeit dieser beiden Isomeren und Benzhydrol ein Fall der Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson¹ vorliegt.

Tabelle I.

System Benzhydrol—Phenol.

a) Menge: Phenol 2·82 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol ..	0·0	7·5	13·2	22·5	30·8	36·3	44·8	51·9
Temp. der prim. Krystallisation	41·5	38	35	34 ¹	41·5 ¹	44 ¹	46·5	46·8

b) Menge: Benzhydrol 2·15¹/_g. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	87·8	80·3	73·7	64·8	58·3	54·1
Temp. der primären Krystallisation ..	64·5	52·5	44	37 ³	42·0 ²	45	46·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 30°.

² » » » » 37°.

³ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle II.

System Benzhydrol— β -Naphthol.

a) Menge: β -Naphthol 1·59 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	0·0	14·9	23·1	32·3	41·1	48·5	54·0	58·5	61·9
Temp. der prim. Krystallisation .	121	113	107	100·5	91·5	84	77	71 ¹	62

b) Menge: Benzhydrol 1·62 g. Zusatz von β -Naphthol.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	100	91·6	84·4	74·0	70·0	67·5	64·0	61·2
Temp. der prim. Krystallisation .	64·5	58·5	51·5 ²	56 ²	60	62	61·5	65

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°.

² » » » » 47°.

¹ Journ. chem. Soc. 53, 7283, 1883.

Tabelle III.

System Benzhydrol— α -Naphthol.a) Menge: α -Naphthol 3·10 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	8·0	16·2	26·3	33·7	39·6	49·8
Temp. der prim. Krystallisation ..	95	90·5	85	77·5	71	66	53·5

b) Menge: Benzhydrol 2·99 g. Zusatz von α -Naphthol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	93·8	86·5	78·1	71·3	60·3	50·9
Temp. der primären Krystallisation	64·5	58	50	40·5	30 ¹	31 ¹	51·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 18°.

Tabelle IV.

System Benzhydrol—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 2·23 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	87·2	72·9	63·9	55·2
Temp. der primären Krystallisation ...	65	60	60 ¹	71	80

b) Menge: Pyrogallol 2·32 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	12·1	27·2	38·4	51·0	57·8
Temp. der primären Krystallisation ..	131	122·5	109	67·5	84·2	77

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53°.

Tabelle V.

System Benzhydrol—Brenzkatechin.

a) Menge: Brenzkatechin 2·14 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	15·0	26·4	37·3
Temp. der primären Krystallisation ..	103·5	98	92	85 ¹

b) Menge: Benzhydrol 2·22 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	91·0	81·1	71·2	63·5	55·8	48·8
Temp. der primären Krystallisation	64·5	60·5	55 ²	61·5 ¹	67 ¹	72·5	77·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55°.² Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Tabelle VI.

System Benzhydrol—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 2·03 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol..	0·0	10·1	18·8	25·6	33·0	40·6	46·1	53·5
Temp. der prim. Krystallisation	169	165·0	161	158	154	150	147	140·5 ¹

b) Menge: Benzhydrol 1·77 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	96	92·7	83·5	75	65·6
Temperatur der primären Krystallisation.	64·8	75	91 ¹	108 ¹	120	130

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

Tabelle VII.
System Benzhydrol—Resorzin.

a) Menge: Resorzin 1·55 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	14·3	25·1	34·3	41·9	51·8
Temp. der primären Krystallisation . .	115	106	98·5	92	84·5	74

b) Menge: Benzhydrol 2·30 g. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	93·5	86·8	78·3	68·9	60·3
Temp. der primären Krystallisation . .	64·5	60	55·5	48 ¹	51 ¹	65 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0 bis 44·2°.

Tabelle VIII.
System Benzhydrol—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 2·99 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	5·9	16·0	26·1	35·0	42·1
Temp. der primären Krystallisation . .	44·5	43	39·5	35·5 ¹	32·0 ¹	32·0

b) Menge: Benzhydrol 2·00 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	89·7	79·4	71·5	62·2	55·0	48·1
Temp. der primären Krystallisation . .	64·5	60	54	49·5	44 ¹	40 ¹	36

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29·0°.

Tabelle IX.
System Benzhydrol—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 2·68 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	7·5	16·4	24·5	33·4	38·2	44·0
Temp. der primären Krystallisation . .	95	91	85·5	80·5	74	71	67

b) Menge: Benzhydrol 2·58 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	92·5	86·6	79·7	73·4	67·4	58·6	49·6
Temp. der primären Krystallisation .	64·5	61·5	57	51	44	41 ¹	53	62

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°.

Tabelle X.
System Benzhydrol—*p*-Nitrophenol.

a) Menge: *p*-Nitrophenol 2·63 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	0·0	12·3	20·3	30·7	38·5	45·7
Temp. der primären Krystallisation . .	114·5	108	103	95	90	82

b) Menge: Benzhydrol 1·77 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol	100	87·7	76·7	70·5	64·4	62·2	54·5	47·4	37·2
Temp. der prim. Krystallisation	64·5	54	41·8 ¹	42	54	59	71·5	81	91

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36°.

Tabelle XI.

System Benzhydrol—1, 2, 4-Dinitrophenol.

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

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	11·4	23·0	29·5	36·7	43·8	49·3
Temp. der primären Krystallisation...	112·5	108	101	97·5 ¹	93·5	89	85·5

b) Menge: Benzhydrol 1·74 g. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	91·6	79·9	72·5	63·1	57·7
Temperatur der primären Krystallisation	63·5	59	53	65 ¹	75·0 ¹	79·5 ¹
Gewichtsprozent Benzhydrol		49·6	43·7	37·8		
Temperatur der primären Krystallisation.....		85	89	93		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.

Tabelle XII.

System Benzhydrol—Pikrinsäure.

a) Menge: Pikrinsäure 3·22 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	6·6	16·3	20·4	24·4	27·6
Temperatur der primären Krystallisation	121·5	119	124 ¹	128	130·5	131
Gewichtsprozent Benzhydrol.....		34·2	40·9	44·0	47·3	
Temperatur der primären Krystallisation...	130	127	124	121·5		

b) Menge: Benzhydrol 1·58 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Benzhydrol....	100	88·3	79·4	76·7	69·3	63·2	56·5	54·0
Temp. der primären Krystallisation	64·5	57	65 ²	70 ²	85	96	110	113

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113°.² „ „ „ „ „ 54·5°.

Tabelle XIII.

System Benzhydrol— β -Naphtylamin.a) Menge: β -Naphtylamin 2·18 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	0·0	13·8	21·9	28·9	34·5	40·5	45·2	50·6
Temp. der prim. Krystallisation	110	104	100·5	96·0	93	88·8	86	81·5 ¹

b) Menge: Benzhydrol 2·41 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	93·8	86·4	79·1	71·4	65·2	59·4
Temp. der primären Krystallisation..	64·5	61	56·5	51 ²	61	68	76

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle XIV.

System Benzhydrol— α -Naphtylamin.a) Menge: α -Naphtylamin 2·47 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	10·1	21·5	33·9	39·7
Temperatur der primären Krystallisation..	49	41	31·5 ¹	19 ¹	19

b) Menge: Benzhydrol 2·54 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol...	100	93·4	86·2	77·7	68·3	61·6	55·0	51·5
Temp. der prim. Krystallisation ..		64·5	60·5	56·5	51	44	38	32·4

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16°.

Tabelle XV.

System Benzhydrol—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·03 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	6·4	16·8	25·7	35·7	40·6	46·5
Temp. der primären Krystallisation ..	102·5	100·5	97	93·5	88·5 ¹	86	82·5

b) Menge: Benzhydrol 2·09 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	100	92·1	82·0	76	68·6	62·8	56·2
Temp. der primären Krystallisation ..	64·5	59	50 ¹	52 ¹	62·5	69	74·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47°.

Tabelle XVI.

System Benzhydrol—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Benzhydrol 1·79 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzhydrol..	100	90·9	87·7	79·3	70·8	62·4	57·2	48·3
Temp. der prim. Krystallisation		64·5	55	60	81·5 ¹	95 ¹	104·5	109·5

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·78 g. Zusatz von Benzhydrol.

Gewichtsprozent Benzhydrol.....	0·0	10·8	18·4	26·4	36·7
Temperatur der primären Krystallisation..	147	140	136	131·5	124·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.