

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLVII. Mitteilung

## Die binären Zustandsdiagramme von Säuren, beziehungsweise Estern und Phenolen

Von

Robert Kremann, Eduard Zechner und Hans Dražil

(Mit 7 Textfiguren)

Aus dem physikal.-chem. Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924)

Die Komponenten der Systeme von Säuren, beziehungsweise Estern mit Phenolen, sowie Alkoholen scheinen im allgemeinen inert zu sein. Denn in den Systemen von

$\alpha$ -Monochloressigsäure—Äthylalkohol<sup>1</sup>

$\beta$ -Monochloressigsäure—Äthylalkohol<sup>1</sup>

Propionsäure—Methylalkohol<sup>2</sup>

Methoxyzimtsäure—Hydrochinon<sup>3</sup>

Essigsäure—Thymol<sup>4</sup> und

Diacetyltartrat—Phenol<sup>5</sup>

liegen einfache Eutektika vor und in dem ausgearbeiteten Teil der Zustandsdiagramme der Systeme:

Essigsäure—Methylalkohol (ausgearbeitet bis 58·30% Methylalkohol)<sup>6</sup>

» —Äthylalkohol » » 73·6 Äthylalkohol)<sup>6</sup>

» —Propylalkohol « » 81·1 Propylalkohol)<sup>6</sup>

konnte kein Anhaltspunkt für die Existenz von Verbindungen im festen Zustande ersehen werden.

Eine Ausnahme machen von den untersuchten Systemen diejenigen, welche Oxalsäure, beziehungsweise Diaethyloxalat als eine Komponente enthalten, indem die Existenz der Verbindungen:

1 Oxalsäure—1 Phenol<sup>7</sup>

1 Oxalsäure—1 *m*-Kresol<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Mameli u. Mannesier, *Gaz. chim.* 43, II, 586, 1913.

<sup>2</sup> Baum'e u. Pamfil, *C. r.* 155, 426, 1912.

<sup>3</sup> de Kock, *Z. f. phys. Chem.* 48, 129, 1904.

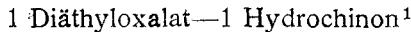
<sup>4</sup> Paternò u. Ampola, *Gaz. chim.* 27, 481, 1897.

<sup>5</sup> Scheuer, *Z. f. phys. Chem.* 72, 528, 1910.

<sup>6</sup> Pickering, *Journ. chem. Soc.* 63, 998, 1893.

<sup>7</sup> Schmidlin u. Lang, *Ber.* 45, 899, 1912.

erwiesen wurde, denen sich die auf präparativen Wege erschlossene Verbindung:



anschließt.

Wir dürfen zunächst sagen, daß es sich dabei um eine spezifische Eigenschaft der Oxalsäure oder vielleicht zweibasischen Säuren überhaupt handelt. Dagegen können stark negativierte Säuren, wie Trichloressigsäure mit Phenol, *o*-, *m*- und *p*-Kresol<sup>2</sup> zu äquimolaren Verbindungen zusammentreten.

Es schien daher von Interesse, durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen von Systemen von Säuren, beziehungsweise

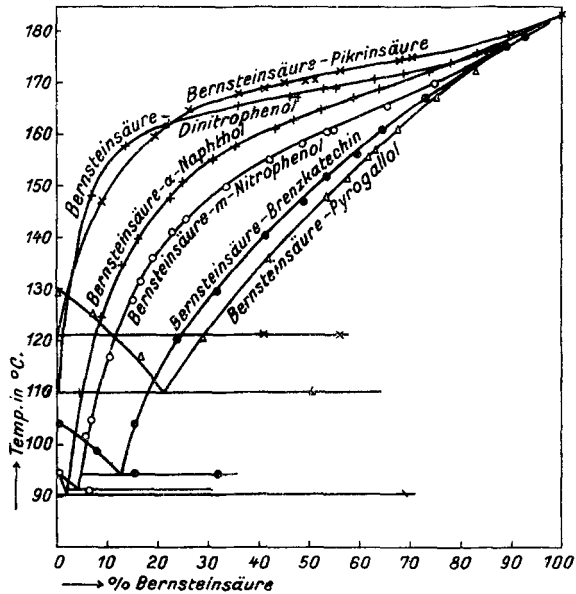


Fig. 1.

Estern mit Phenolen ein weiteres Untersuchungsmaterial beizubringen.

Von Säuren wurde Zimmtsäure und als Vertreter der zweibasischen Säuren Bernsteinsäure ins Bereich der Untersuchung gezogen, da die Systeme mit Oxalsäure infolge ihrer Zersetzlichkeit sich schwer exakt untersuchen ließen. Was die Systeme von Estern mit Phenolen anlangt, wurden die Zustandsdiagramme von Dimethyl-oxalat mit einer Reihe von Phenolen sowie solche von Diäthyl-oxalat mit einzelnen Phenolen aufgenommen.

### I. Die Systeme von Bernsteinsäure mit Phenolen.

Es wurden die Zustandsdiagramme von Bernsteinsäure mit Phenol, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol, Pikrinsäure,

<sup>1</sup> Bayer u. Villiger, Ber. 35, 1211, 1900.

<sup>2</sup> Kendall, Journ. Amerik. chem. Soc. 38, 1309.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon und Pyrogallol aufgenommen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis XI wiedergegeben und in den Figuren 1 und 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man aus den Zustandsdiagrammen ersieht, kommt es in keinem der untersuchten Systemen zur Abscheidung von Verbin-

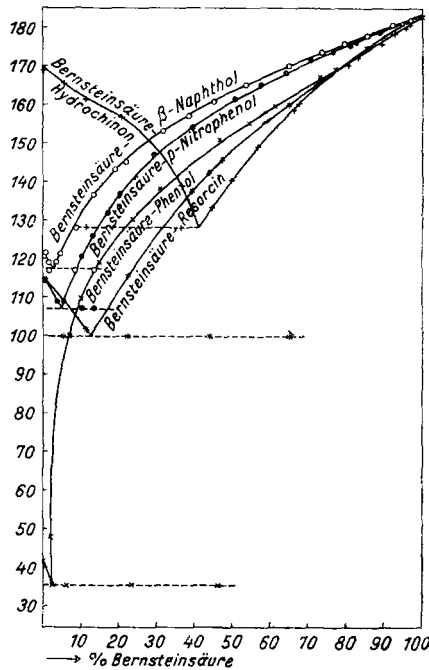


Fig. 2.

dungen im festen Zustande. Die Zustandsdiagramme bestehen ausschließlich aus den Schmelzen der Komponenten, die sich in einfachen eutektischen Punkten schneiden.

Tabelle I.

System Bernsteinsäure—Phenol (mit Dražil).

a) Menge: Phenol 6·22 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0	2	6·7	9·8	14·9	23·7	30·5
Temperatur der primären Krystallisation	41	48 <sup>1</sup>	100 <sup>1</sup>	109	119	130 <sup>1</sup>	138

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . . 46·3 54·5 60·9

Temperatur der primären Krystallisation . . 151<sup>1</sup> 155 160

b) Menge: Bernsteinsäure 7·76 g. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	100	97·1	92·8	82·9	72·8
Temperatur der primären Krystallisation . . .	183	181	179	172·5	167

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36°.

Tabelle II.

System Bernsteinsäure— $\alpha$ -Naphtol (mit Zechner).a) Menge: Bernsteinsäure 2·00 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphtol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ..	100	95·2	90·9	87·0	83·3	76·9	74·1
Temp. der prim. Krystallisation ...	183	181	179	177·5	176	174	173
Gewichtsprozent Bernsteinsäure ...	69·0	64·5	58·8	52·4	47·6	43·5	
Temp. der primären Krystallisation ..	170·5 <sup>1</sup>	168·5	167 <sup>1</sup>	165	162·5 <sup>1</sup>	161	

b) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 2·00 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	0·0	4·8	9·1	13·0	16·7	23·1	
Temp. der primären Krystallisation ....	96	110	125 <sup>1</sup>	135	140 <sup>1</sup>	148 <sup>1</sup>	
Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	25·1	31·0	35·5				
Temperatur der primären Krystallisation ..	151	155	157·5 <sup>1</sup>				

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90°—90·5°.

Tabelle III.

System Bernsteinsäure— $\beta$ -Naphtol (mit Dražil).a) Menge:  $\beta$ -Naphtol 3·17 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ..	0	4·5	8·3	13·1	19·1	21·7	31·5
Temp. der primären Krystallisation ..	121·5	121	128 <sup>1</sup>	136·5 <sup>1</sup>	143	145	153

b) Menge:  $\beta$ -Naphtol 2·08 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	1·4	3·6	28·5	38·2			
Temperatur der primären Krystallisation .....	119 <sup>1</sup>	119	150·5	157			

c) Menge:  $\beta$ -Naphtol 3·16 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	38·1	44·9	53·4	64·8			
Temperatur der primären Krystallisation .....	157	161	165	170			

d) Menge: Bernsteinsäure 2·64 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphtol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	100	92·0	85·5	78·7	72·9		
Temperatur der primären Krystallisation ..	183	181	178·5	176·0	173		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117°.

Tabelle IV.

## System Bernsteinsäure—Resorzin (mit Dražil).

a) Menge: Resorzin 3·41 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ..	0·0	5·5	11·2	22·3	43·4	39·7	46·9
Temp. der prim. Krystallisation ...	115	109·5 <sup>1</sup>	102	116 <sup>1</sup>	143 <sup>1</sup>	138	146

b) Menge: Bernsteinsäure 6·29 g. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	100	96·1	90·3	80·7	65·3		
Temperatur der primären Krystallisation .....	183	179·9	176·5	170·5	159·8 <sup>1</sup>		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100°.

Tabelle V.

## System Bernsteinsäure—Hydrochinon (mit Dražil).

a) Menge: Hydrochinon 5·06 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0	4·8	11·3	20·4	28·6	36·6
Temp. der primären Krystallisation ..	169·5	165·5	161·5 <sup>1</sup>	157	150	139 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	44·3	49·6	56·7			
Temp. der primären Krystallisation . . . .	133·5	140·5	149·5			

b) Menge: Bernsteinsäure 4·68 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	89·5	83·6	76·8	66·1
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	176	173·5	169	159

c) Menge: Bernsteinsäure 7·23 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ..	100	95·8	89·2	84·8	79·6	75·8	67·5
Temp. der prim. Krystallisation ..	183	181	177	175	171	167·5	160·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 128°.

Tabelle VI.

## System Bernsteinsäure—Brenzkatechin (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 4·27 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .	100·0	92·9	83·4	72·9	64·6	59·4	53·6	49·1
Temp. der prim. Krystallisation ..	183	178	173·5	167	161	156·5	152	147

b) Menge: Brenzkatechin 4·84 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .	100·0	92·2	85·0	76·0	68·1	59·0	52·3	46·9
Temp. der prim. Krystallisation ..	104	99	104 <sup>1</sup>	120	129·5 <sup>1</sup>	140	146·5	151·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 94°.

Tabelle VII.

## System Bernsteinsäure—Pyrogallol (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 3·44 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	100·0	94·0	82·5	75·7	67·5
Temperatur der primären Krystallisation .	183	179·5	172	167	161·5
Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	61·5	57·6	53·2		
Temperatur der primären Krystallisation .	156	152	148		

b) Menge: Pyrogallol 2·44 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0·0	6·9	172·2	28·7	42·0
Temperatur der primären Krystallisation .	130	125	117	121	136
Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	50·7	58·0	63·0		
Temperatur der primären Krystallisation .	146 <sup>1</sup>	152	157		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110°.

Tabelle VIII.

System *p*-Nitrophenol—Bernsteinsäure (mit Dražil).a) Menge: *p*-Nitrophenol 6·88 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	0	3·5	10·0	13·2	17·0
Temp. der primären Krystallisation.....	114·5	108·7	120·5 <sup>1</sup>	126 <sup>1</sup>	132
Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	19·0	29·2	39·0		
Temperatur der primären Krystallisation.	137	147	154		

b) Menge: *p*-Nitrophenol 4·84 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ..	50·6	57·4	64·1	70·6	76·6	80·8
Temp. der prim. Krystallisation..	161·5	165	168·5	171·5	174	175·5

c) Menge: Bernsteinsäure 6·30 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	100	96·5	92·7	87·8	82·3
Temperatur der primären Krystallisation ..	183	182	180·5	179	176

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107°.

Tabelle IX.

System Bernsteinsäure—*m*-Nitrophenol (mit Zechner).a) Menge: Bernsteinsäure 4·70 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	100·0	89·2	82·1	74·7	65·7
Temperatur der primären Krystallisation..	183	177	172·5	170	166
Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	62·5	54·0	47·5		
Temperatur der primären Krystallisation.	162	160	156		

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·49 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure..	0·0	6·4	16·3	25·4	33·6	42·1	48·8	54·7
Temp. der prim. Krystallisation..	95·0	105	131·5	144	150	155	158	161

c) Menge: *p*-Nitrophenol 3·02 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	0·0	5·6	10·6	15·2	19·2	23·0
Temp. der prim. Krystallisation .....	96	101 <sup>1</sup>	117	128 <sup>1</sup>	136 <sup>1</sup>	141 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·5°.

Tabelle X.

## System Bernsteinsäure—1,2,4-Dinitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 4·27 g. Zusatz von 1,2,4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ....	100·0	90·1	78·0	69·1	63·0	54·9	47·6
Temp. der prim. Krystallisation .....	183	178	174	172	171	169	167·5

b) Menge: Dinitrophenol 4·31 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure ....	0·0	6·3	13·9	23·8	35·8	46·2	52·8
Temp. der prim. Krystallisation ....	112	148	158	162·5	166·0	167·5	169

Tabelle XI.

## System Bernsteinsäure—Pikrinsäure (mit Zechner).

a) Menge: Bernsteinsäure 3·05 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	100·0	90·2	70·5	56·0	51·3	45·2	40·8
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	183·0	179	175	173 <sup>1</sup>	171	170	169 <sup>1</sup>

b) Menge: Pikrinsäure 3·64 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0·0	8·0	19·2	26·2	36·0	41·1	44·0
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	121·5	147·5	160	165·1	168·0	168·5	169·5

c) Menge: Bernsteinsäure 1·0 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	100·0	87·8	68·1	49·3
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	183	178	175	171

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 121°.

Ihre Lage ist die folgende: Im System

Bernsteinsäure—Phenol	bei 36° und 1·5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Bernsteinsäure,	
» — <i>p</i> -Nitrophenol	» 107	» 4·5
» — $\beta$ -Naphtol	» 117	» 2·5
» —Resorzin	» 100	» 12·5
» —Hydrochinon	» 128	» 41
» — $\alpha$ -Naphtol	» 90·5	» 2
» — <i>m</i> -Nitrophenol	» 91·5	» 4
» —Brenzkatechin	» 94	» 13·5
» —Pyrogallol	» 110	» 21
» —1, 2, 4-Dinitrophenol	» 111	» 1
» —Pikrinsäure	» 121	» 0

## II. Die Systeme von Zimmtsäure mit Phenolen.

Aus den in den Tabellen XII bis XXIII wiedergegebenen und in den Figuren 3 und 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß in den Systemen von Zimmtsäure mit Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Pyrogallol, Hydrochinon, Resorzin, Brenzkatechin, *p*- und *o*-Nitrophenol keine Verbindungen im festen Zustand sich abscheiden, sondern nur einfache Eutektika vorliegen.

Ihre Lage ist die folgende: Im System

Zimmtsäure—Phenol	bei 29° und 15 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Zimmtsäure	
» — <i>p</i> -Nitrophenol	» 83	» 39
» — $\beta$ -Naphtol	» 87	» 48
» —Resorzin	» 87	» 41
» —Hydrochinon	» 117	» 81
» — $\alpha$ -Naphtol	» 68	» 37

Zimmtsäure—Pyrogallol	bei 101° und 56%	Zimmtsäure
» — Brenzkatechin	» 81 » 46	»
» — <i>o</i> -Nitrophenol	» 42 » 11	»

Abweichend verhalten sich die Systeme von Zimmtsäure mit Pikrinsäure sowie mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und *m*-Nitrophenol.

In diesen drei Fällen schiebt sich, wie man im besonderen aus Fig. 4 ersieht, zwischen die Schmelzlinien der Komponenten

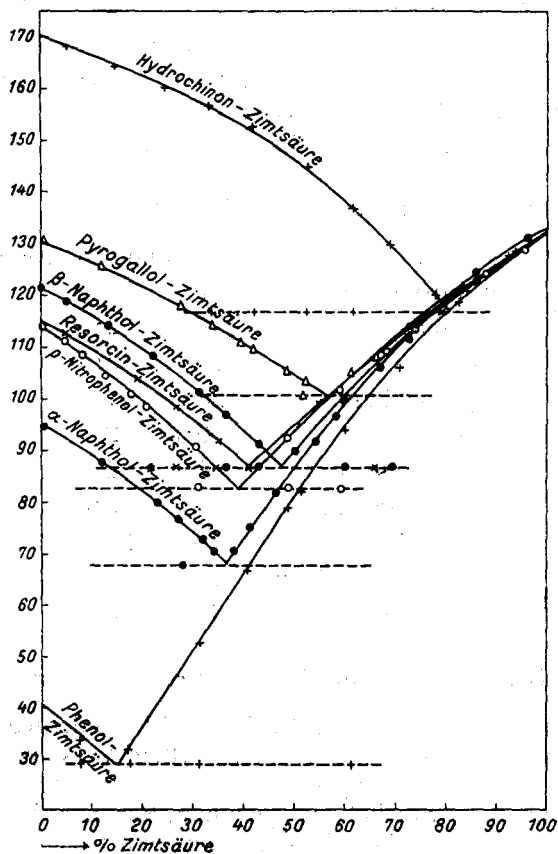


Fig. 3.

je ein dritter primärer Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes ein.

Derselbe läuft im System Pikrinsäure—Zimmtsäure ungemein flach durch ein Maximum bei 106·5° und bei der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung beider Komponenten, für die sich ein Gehalt von 39·3% Zimmtsäure berechnet, vom Eutektikum der Verbindung mit Pikrinsäure bei 103° und 22% Zimmtsäure zum Eutektikum mit Zimmtsäure bei 105° und 50% Zimmtsäure.



Zimmtsäure und Pikrinsäure geben also eine äquimolare Verbindung, die im Schmelzfluß stark dissoziiert ist. Die Dissoziation der Verbindungen von Zimmtsäure mit 1, 2, 4-Dinitrophenol, beziehungsweise *m*-Nitrophenol ist so weitgehend, daß bei gleichzeitiger Verminderung des Konzentrationsbereiches der primären Krystallisation der Verbindung, das primärer Krystallisation der Verbindung entsprechende Stück der Schmelzlinie praktisch eine

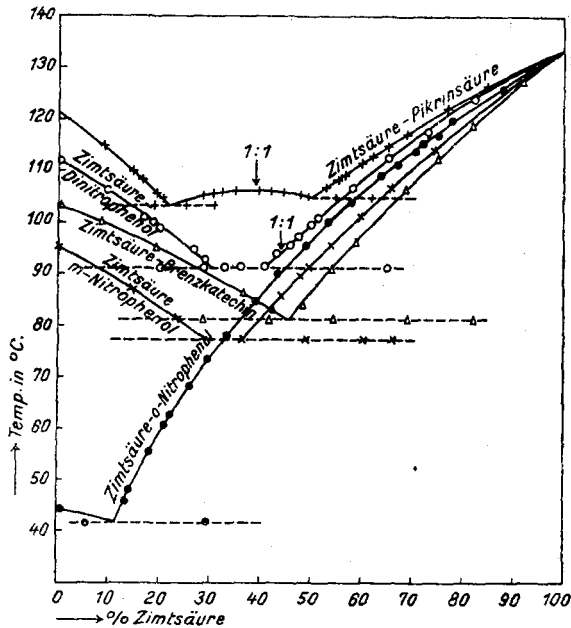


Fig. 4.

zwischen den beiden Eutektika gleicher Temperatur verlaufende Horizontale darstellt. Dieses Stück liegt im System:

Zimmtsäure—*m*-Nitrophenol bei  $77.5^\circ$  und zwischen 29 bis  $36\%$  Zimmtsäure,

im System Zimmtsäure—1, 2, 4-Dinitrophenol bei  $91^\circ$  und zwischen 30 bis  $41\%$  Zimmtsäure.

Es läßt sich in diesen Fällen die Zusammensetzung der Verbindung naturgemäß nicht exakt ermitteln. Aus Analogiegründen erscheint der Schluß auf Äquimolarität dieser Verbindungen erlaubt.

Für eine äquimolare Verbindung von Zimmtsäure und Dinitrophenol errechnet sich ein Zimmtsäuregehalt von  $44.5\%$ , woraus folgt, daß die äquimolare Verbindung nicht homogen schmelzen würde.

Tabelle XII.

## System Phenol—Zimmtsäure (mit Dražil).

a) Menge: Zimmtsäure 1·52 g. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	100	82·3	70·8	60·1	50·9
Temperatur der primären Krystallisation...	133·0	119	106	94 <sup>1</sup>	82

b) Menge: Phenol 2·28 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	0	8·0	17·6	31·3	40·7	48·6
Temp. der primären Krystallisation...	40·5	33·8 <sup>1</sup>	32 <sup>1</sup>	53 <sup>1</sup>	67	79

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

Tabelle XIII.

System Zimmtsäure— $\beta$ -Naphtol (mit Dražil).a) Menge:  $\beta$ -Naphtol 2·15 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure ..	0	4·8	13·6	21·9	31·0	36·7	43·1	49·8
Temp. der prim. Krystallisation.	121	119	114	108·5 <sup>1</sup>	101·5	97·5 <sup>1</sup>	91·5 <sup>1</sup>	90

b) Menge: Zimmtsäure. 2·64 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphtol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	100	93·3	86	78·8	74·2	68·4	59·8
Temp. der prim. Krystallisation...	133	127	123	118	114	108·5 <sup>1</sup>	100 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87°.

Tabelle XIV.

System Zimmtsäure— $\alpha$ -Naphtol (mit Zechner).a) Menge: Zimmtsäure 4·01. Zusatz von  $\alpha$ -Naphtol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	100·0	96·2	86·0	73·7	66·4	58·5
Temp. der primären Krystallisation.	133	131	124·0	112	106	97
Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	54·6	47·0	38·0	32·3		
Temp. der primären Krystallisation..	92 <sup>1</sup>	82 <sup>1</sup>	70·5 <sup>1</sup>	73·0 <sup>1</sup>		

b) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 5·6 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	0·0	12·0	23·7	28·0	34·5	41·5
Temp. der primären Krystallisation.	95·0	88	80	77 <sup>1</sup>	71	75

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 68°.

Tabelle XV.

## System Zimmtsäure—Brenzkatechin (mit Zechner).

a) Menge: Brenzkatechin 2·03 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure ....	0·0	8·6	18·8	26·8	36·2	41·9	48·6
Temp. der prim. Krystallisation..	103·5	100	95·5	91·5 <sup>1</sup>	86·5	83·0 <sup>1</sup>	84·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation 81°.

b) Menge: Zimmtsäure 2·27 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100·0	92·7	82·3	75·2	68·6
Temperatur der primären Krystallisation..	133	127·5	119 <sup>1</sup>	113	106·5 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	59·3		54·4	48·0	
Temperatur der primären Krystallisation..	96		91 <sup>1</sup>	84	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 81°.

### Tabelle XVI.

System Zimmtsäure—Hydrochinon (mit Dražil).

a) Menge: Hydrochinon 9·07 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0	5·2	14·7	24·3	33·5	41·8
Temp. der primären Krystallisation ..	170	168	164·3	160·5	157 <sup>1</sup>	154 <sup>1</sup>

b) Menge: Zimmtsäure 2·55 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100	93·8	85·9	78·2	69·7	61·5	52·6
Temp. der prim. Krystallisation ..	133	128	119	120 <sup>1</sup>	130	137 <sup>1</sup>	145 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117°.

### Tabelle XVII.

System Zimmtsäure—Resorzin (mit Dražil).

a) Menge: Zimmtsäure 2·52 g. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100	92	83·5	75·7	65·7	54·5	44·7
Temp. der prim. Krystallisation ..	133	127	122	116 <sup>1</sup>	108·5 <sup>1</sup>	99 <sup>1</sup>	90 <sup>1</sup>

b) Menge: Resorzin 3·24 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0	5·8	12·2	19·6	26·8	34·8	41·3
Temp. der prim. Krystallisation ..	115	113	109·2	104·3	99	92 <sup>1</sup>	87·2 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87°.

### Tabelle XVIII.

System Zimmtsäure—Pyrogallol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 3·60 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100·0	92·3	81·8	66·7	60·0	53·6	48·6
Temp. der prim. Krystallisation ..	133	126	118·0	107·5 <sup>1</sup>	104 <sup>1</sup>	103 <sup>1</sup>	106 <sup>1</sup>

b) Menge: Pyrogallol 3·93 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0·0	12·6	27·2	34·5	39·5
Temperatur der primären Krystallisation..	130·5	126	118	115 <sup>1</sup>	111 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	42·1		52·6	57·7	
Temperatur der primären Krystallisation..	110		104 <sup>1</sup>	103 <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101°.

Tabelle XIX.

System Zimmtsäure—*p*-Nitrophenol (mit Dražil).a) Menge: Zimmtsäure 2·24 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100	95	87·2	77·0	67·9	59·2	49·0
Temp. der prim. Krystallisation . . .	133	129	123·5	117	109	102 <sup>1</sup>	93 <sup>1</sup>

b) Menge: *p*-Nitrophenol 4·49 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0	4·8	8·7	12·8	18·0	21·1	30·7
Temp. der prim. Krystallisation . . .	114	111	108·5	104·5	101·0	98·5 <sup>1</sup>	91·1 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83°.

Tabelle XX.

System Zimmtsäure—*m*-Nitrophenol (mit Zechner).a) Menge: Zimmtsäure 5·61 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100·0	88·7	82·3	74·7	66·2
Temp. der primären Krystallisation . . .	133	124·5	120	133·5	107 <sup>1</sup>

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	59·8	53·5	48·6
Temperatur der primären Krystallisation . .	101 <sup>1</sup>	95·5 <sup>1</sup>	90·0 <sup>1</sup>

b) Menge: *m*-Nitrophenol 5·20. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0·0	14·7	23·0	29·6	37·5	44·2	50·2
Temp. der prim. Krystallisation . . .	95	87	82	77·5 <sup>1</sup>	77·5 <sup>1</sup>	86	91 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77·5°.

Tabelle XXI.

System Zimmtsäure—*o*-Nitrophenol (mit Zechner).a) Menge: Zimmtsäure 4·94 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100	88·3	78·3	72·0	64·1	57·8	53·5	49·0
Temp. der prim. Krystallisation . . .	133	126	120	115	109	104	100	96

b) Menge: *o*-Nitrophenol 6·64 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0·0	13·4	22·2	29·3	33·5	39·2	43·8 <sup>1</sup>
Temp. der prim. Krystallisation . . .	44·5	46	63	73·5	78·5	85	90

c) Menge: Zimmtsäure 2·36 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100	98·6	93·7	89·4	83·1
Temperatur der primären Krystallisation .	133	132·5	130	128	123

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	79·0	75·5	71·0	67·3
Temp. der primären Krystallisation . . .	120	117	114	111

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 64°.

d) Menge: *o*-Nitrophenol 2·00 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	0·0	5·2	9·9	14·2	18·0
Temperatur der primären Krystallisation...	44·5	—	—	48 <sup>1</sup>	56 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	21·57	25·9	29·8		
Temperatur der primären Krystallisation...	61 <sup>1</sup>	68·5 <sup>1</sup>	74 <sup>1</sup>		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·0°.

### Tabelle XXII.

System Zimmtsäure—1, 2, 4-Dinitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Zimmtsäure 3·51 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	100·0	92·7	82·4	73·3	65·2
Temp. der primären Krystallisation...	133	130	124·5	117·5	112·5 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	58·2	51·5	45·8		
Temp. der primären Krystallisation ..	107·0	101 <sup>1</sup>	96		

b) Menge: Dinitrophenol 3·32 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure ....	0·0	9·7	18·4	26·8	36·0	43·1	50·1
Temp. der prim. Krystallisation ...	112	106	100	95 <sup>1</sup>	91	94	100·0 <sup>1</sup>

c) Menge: Dinitrophenol 2·00. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	0·0	16·7	20·0	23·1	28·6
Temp. der prim. Krystallisation.....	112	101	99·0 <sup>1</sup>	97 <sup>1</sup>	93 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	33·3	41·0	47·4	51·2	
Temp. der primären Krystallisation.	91	91	97 <sup>1</sup>	101 <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91°.

### Tabelle XXIII.

System Pikrinsäure—Zimmtsäure (mit Zechner).

a) Menge: Pikrinsäure 3·00 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure ....	0·0	19·3	23·5	28·6	32·1	39·4
Temp. der prim. Krystallisation ...	121·5	105·5 <sup>1</sup>	104	105 <sup>1</sup>	106	106·5
Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	44·5	49·3	56·8	62·1		
Temperatur der primären Krystallisation.	106	105 <sup>2</sup>	109	113 <sup>3</sup>		

b) Menge: Zimmtsäure 3·27 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	100·0	84·8	77·4	69·2
Temperatur der primären Krystallisation.....	133·0	126·5	122	117·5

c) Menge: Pikrinsäure 5·44 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	0·0	8·9	14·6	20·5	28·4
Temperatur der primären Krystallisation.	121·5	115	110	105	105
Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	35·2	42·2	48·2	53·1	
Temperatur der prim. Krystallisation.	106	106	105·5	107	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 103°.

<sup>2</sup> Eutektische Krystallisation.

<sup>3</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 105°.

d) Menge: Pikrinsäure 2·00 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0·0	16·7	20·0	25·9	31·0	35·3
Temperatur der prim. Krystallisation.	121·5	108	105 <sup>1</sup>	— <sup>1</sup>	105·5	106
Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	39·4	44·4	50·0	55·6	60·0	65·5
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	106·5	106 <sup>2</sup>	— <sup>2</sup>	109 <sup>2</sup>	111·5 <sup>2</sup>	115 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 103°.

<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 105°.

Vom valenzchemischen Standpunkt darf aus der Tatsache, daß Bernsteinsäure mit Phenolen in keinem der untersuchten Fälle Verbindungen im festen Zustand gibt, vermutet werden, daß bei den Verbindungen von Zimmtsäure mit den obgenannten nitrierten Phenolen nicht die Carboxylgruppe den Träger der Verbindungsfähigkeit darstellt, sondern die eine ungesättigte Bindung (Doppelbindung) tragende Seitenkette.

Andrerseits ist es wenig wahrscheinlich, daß die Restfelder der OH-Gruppen der Phenole hier wirksam sind, indem es zur Bildung von Verbindungen im festen Zustand erst dann kommt, wenn Nitrogruppen eingeführt werden, und zwar wird, wie wir oben sahen, die Affinität der Komponenten mit steigender Zahl der Nitrogruppen sichtlich größer.

### III. Die Systeme von Dimethyloxalat mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen XXIV bis XXXV wiedergegeben und in den Figuren 5 und 6 zur graphischen Darstellung gebracht.

Man sieht, daß in den Systemen von Dimethyloxalat mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, Brenzkatechin, Resorzin, Pyrogallol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure einfache Eutektika vorliegen, ebenso wie in dem anschließend untersuchten System von Dimethyloxalat mit *p*-Toluidin.

Die Lage der Eutektika ist die folgende: Im System

Dimethyloxalat—Brenzkatechin	bei 30° und 61% Dimethyloxalat	
» —Resorzin	» 28	» 57
» —Pyrogallol	» 35	» 67
» — <i>o</i> -Nitrophenol	» 26	» 37
» — <i>m</i> -Nitrophenol	» 24	» 54
» — <i>p</i> -Nitrophenol	» 32	» 59
» —1,2,4-Dinitrophenol	» 43	» 72
» —Pikrinsäure	» 38	» 56
» — $\alpha$ -Naphthol	» 26	» 59
» — $\beta$ -Naphthol	» 39	» 69
» — <i>p</i> -Toluidin	» 20	» 41·5

In den Systemen Phenol—Dimethyloxalat sowie im System Hydrochinon—Dimethyloxalat liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten je ein dritter, primärer Krystallisation einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Derselbe durchläuft im erstgenannten System vom Eutektikum mit Phenol bei  $32^{\circ}$  und  $12.5\%$  zum Eutektikum mit Dimethyloxalat bei  $28^{\circ}$  und  $64\%$  Dimethyloxalat ein Maximum bei  $47.5^{\circ}$  und 24 bis  $25\%$  Dimethyloxalat.

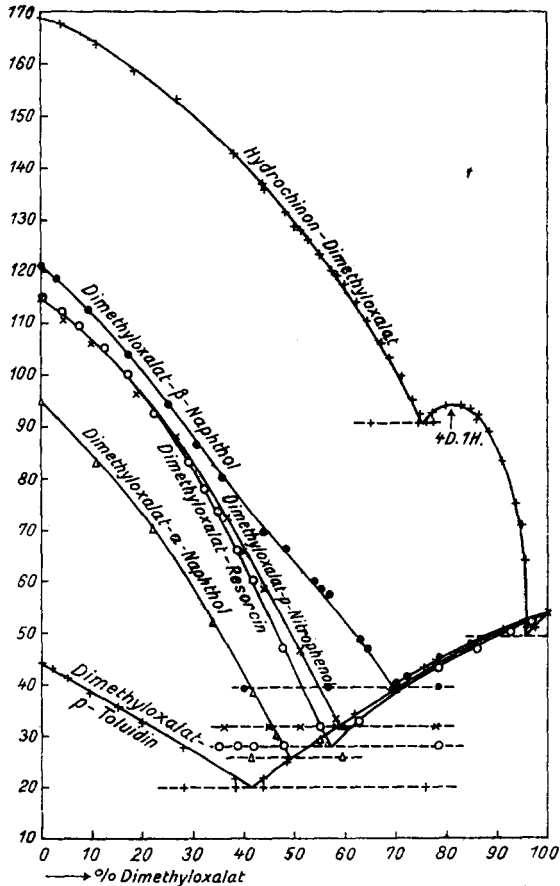


Fig. 5.

Die Zusammensetzung dieser bei  $47.5^{\circ}$  homogen schmelzenden Verbindung entspricht demnach 4 Mol Phenol und 1 Mol Dimethyloxalat, für welche Verbindung sich ein Dimethyloxalatgehalt von  $23.9\%$  berechnet. Im System Dimethyloxalat—Hydrochinon geht die Schmelzlinie der Verbindung bei  $94^{\circ}$  und  $81\%$  Dimethyloxalat durch ein Maximum. Es liegt also hier eine Verbindung von

4 Dimethyloxalat. 1 Hydrochinon

vor, für die sich ein Dimethyloxalatgehalt von 81% berechnet. Ihr Eutektikum mit Hydrochinon liegt bei 91° und 75·5% Dimethyloxalat, ihr Eutektikum mit Dimethyloxalat bei 49·5° und 96·5% Dimethyloxalat.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung schien von vornherein deshalb auffällig, weil die auf präparativem Wege von Bayer und Villiger dargestellte homologe Verbindung von Diäthyl-oxalat—Hydrochinon äquimolare Zusammensetzung hat.

Doch macht auf Grund der Restfeldtheorie die Erklärung derartiger kompliziert zusammengesetzter Verbindungen natürlich

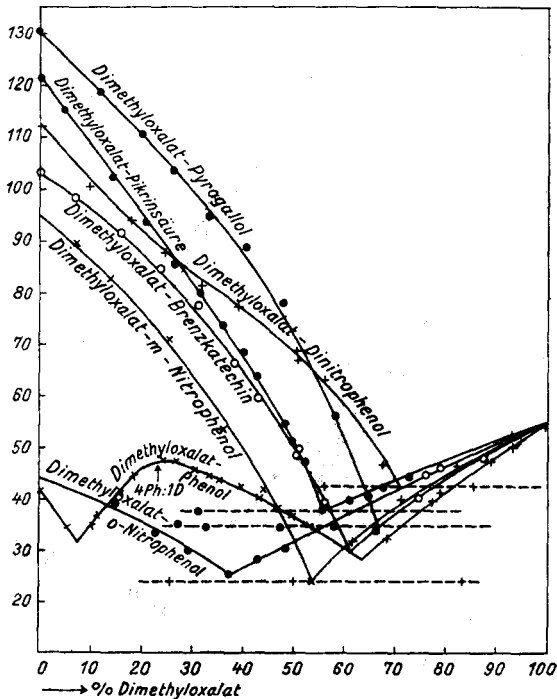


Fig. 6.

gar keine Schwierigkeit. Es scheint im Hinblick auf die Zusammensetzung der beiden erwähnten Verbindungen von Dimethyloxalat mit Phenol, beziehungsweise Hydrochinon eine stark von der äquimolaren abweichende Zusammensetzung für die Verbindungen von Phenolen mit Dimethyloxalat charakteristisch.

Dies, wie die Tatsache, daß Dimethyloxalat mit den übrigen Phenolen nur einfache Eutektika gibt, deutet darauf hin, daß Dimethyloxalat eine größere Anzahl von Restfeldern nicht allzu-großer Intensität enthält, die sich nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen unter Bildung von Verbindungen in solchen Konzentrationsbeträgen, daß sie im festen Zustand sich abscheiden, betätigen und wenn sie es tun, die Möglichkeit zur Bildung von



Verbindungen bieten, deren Zusammensetzung von der äquimolaren abweicht. Dies ist in den Systemen mit Phenol einerseits, mit Hydrochinon andererseits der Fall. Im ersten Falle darf man vermuten, daß vier Restfelder eines Mol Dimethyloxalats sich je einem Restfeld eines Mol Phenols gegenüber betätigen, im zweiten Falle aber je 2 Moleküle Dimethyloxalat, vermittelt jeweils des stärksten der zahlreichen Restfelder des Dimethyloxalats an jedes der beiden OH-Gruppenrestfelder des Hydrochinons sich binden.

Tabelle XXIV.

## System Dimethyloxalat—Phenol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 2·71 g. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	100	93·5	78·8	77·4	68·0	60·0	50·0
Temperatur der prim. Krystallisation	54	50	41·5	40	33	30·5	37

b) Menge: Phenol 4·4 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	11·3	18·6	26·6	30·7	35·7
Temperatur der prim. Krystallisation	41·5	37·0	45	47	46	44

Gewichtsprozent Dimethyloxalat

Temp. der primären Krystallisation

c) Menge: Phenol 3·03 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	5·6	10·6	16·0	19·2	25·1
Temp. der prim. Krystallisation	41·5	34·0	36	42	45·5	47·5

Gewichtsprozent Dimethyloxalat

Temperatur der primären Krystallisation

Tabelle XXV.

System Dimethyloxalat—Brenzkatechin (mit Zechner).

a) Menge: Brenzkatechin 4·88 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0·0	6·8	6·2	23·9	31·6
Temp. der primären Krystallisation	103·5	99	92	85	78

Gewichtsprozent Dimethyloxalat

Temp. der primären Krystallisation

b) Menge: Dimethyloxalat 4·08 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	100·0	87·8	74·8	66·4	56·6	49·0
Temp. der primären Krystallisation	54	48	40·5	34	39	49

Tabelle XXVI.

System Dimethyloxalat—Resorzin (mit Dražil).

a) Menge: Resorzin 4·48 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat	0	4·1	7·3	12·1	16·9	22·1
Temp. der primären Krystallisation	115	112	109	104·8	100	92·5

b) Menge: Dimethyloxalat 4·39 g. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	96·7	92·4	86·1	78·7	70·2	62·6
Temp. der primären Krystallisation...	54	52	50	47	43 <sup>1</sup>	39	33 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	55·0	47·6	41·6	38·5	34·8	32·2	29·1
Temp. der primären Krystallisation...	32 <sup>1</sup>	47 <sup>1</sup>	60 <sup>1</sup>	66 <sup>1</sup>	74 <sup>1</sup>	78	83

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 28°.

### Tabelle XXVII.

System Hydrochinon—Dimethyloxalat (mit Dražil).

a) Menge: Dimethyloxalat 3·85 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	95·5	90·8	86·2	80·2	76·1	71·6
Temp. der primären Krystallisation...	54	64 <sup>1</sup>	83·5 <sup>1</sup>	91·5 <sup>1</sup>	94	91 <sup>2</sup>	100
Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	67·5	64·7	58·3	50·5	44·0		
Temp. der primären Krystallisation.	106	110 <sup>3</sup>	119·0	128·5	137·0		

b) Menge: Hydrochinon 4·27 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	4·0	11·0	18·6	26·9	38·0	
Temp. der primären Krystallisation...	169	168	164	160	153	143	

c) Menge: Hydrochinon 3·98 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	44·6	48·6	51·3	52·5	55·0	57·4	
Temp. der primären Krystallisation...	136	131·5	128	126	123	120	
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	60·1	62·7					
Temp. der primären Krystallisation...	117·5	114					

d) Menge: Dimethyloxalat 4·12 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	95·5	94·0	90·5	86·5	85·0	80·5	75·0
Temp. der primären Krystallisation..	64	75	83	91·5	93·5	94	92·5 <sup>3</sup>

e) Menge: Dimethyloxalat 3·87 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	97·3	95·0	89·2	86·6	83·1	
Temp. der prim. Krystallisation.....	54	51	71 <sup>4</sup>	89	92	94	
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	77·1	73·3	68·8				
Temp. der primären Krystallisation...	93 <sup>5</sup>	95	103				

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·5°.

<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

<sup>3</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91°.

<sup>4</sup> > > > > 49°.

<sup>5</sup> > > > > 90·7°.

### Tabelle XXVIII.

System Dimethyloxalat—Pyrogallol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 4·54 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·0	98·1	94·8	89·0	80·3	71·1	
Temp. der primären Krystallisation...	54	53	52	49	45	40	
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	65·5	58·3	54·8	49·1			
Temp. der primären Krystallisation...	41	56·5	65	73·5			

b) Menge: Pyrogallol 3·23 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	11·5	19·8	26·4	33·5	40·6
Temp. der primären Krystallisation..	130·5	119	111	104 <sup>1</sup>	95 <sup>1</sup>	89·0
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	47·8	53·7				
Temp. der primären Krystallisation....	78·0 <sup>1</sup>	65				

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°.

Tabelle XXIX.

System Dimethyloxalat— $\alpha$ -Naphtol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 4·65 g. Zusatz  $\alpha$ -Naphtol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	100·0	88·5	78·6	69·7	59·1	51·4	46·4
Temp. der primären Krystallisation.	54	49	44	39	32	27	30

b) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 3·41 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat .....	0·0	10·7	22·5	34·6	42·6	48·3
Temp. der primären Krystallisation...	95	83	70	52	39	28

c) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 2·00 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	0·0	41·1	45·9	48·7	54·5	59·0
Temp. der primären Krystallisation..	95	39·5 <sup>1</sup>	30 <sup>1</sup>	26 <sup>1</sup>	29·0 <sup>1</sup>	32 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 26°.

Tabelle XXX.

System Dimethyloxalat— $\beta$ -Naphtol (mit Dražil).

a) Menge:  $\beta$ -Naphtol 3·97 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	0	3·1	9·5	17·4	24·8	31·0	35·7
Temp. der primären Krystallisation..	121	119	112·3	103·5	94	86·5	80
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	43·3	47·9	55·7				
Temp. der primären Krystallisation...	70	66	58·5				

b) Menge: Dimethyloxalat 4·05 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphtol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	95·1	90·6	85·3	78·5	70·6
Temp. der primären Krystallisation...	54	51·5	50·5	48	45·5	40 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	63·5	56·8	50·8			
Temp. der primären Krystallisation...	49 <sup>1</sup>	57·6 <sup>1</sup>	63			

c) Menge:  $\beta$ -Naphtol 1·91 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	40·5	54·0	64·5	68·5	71·9
Temperatur der primären Krystallisation..	75 <sup>1</sup>	60	47	42	41·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 39·6 und 39°.

Tabelle XXXI.

System Dimethyloxalat—*p*-Nitrophenol (mit Dražil).

a) Menge: Dimethyloxalat 3·75 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	97·7	86·3	78	69	58·6	51·1
Temp. der primären Krystallisation...	54	52	48	44·5	39·1	33·5 <sup>1</sup>	47 <sup>1</sup>

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	44·2	40	36·6
Temp. der primären Krystallisation... <sup>1</sup>	59	65·8	72·5

b) Menge: *p*-Nitrophenol 5·02 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0	4·3	10·0	19·1	26·3	33·1
Temp. der primären Krystallisation...	114·5	110·5	106	96·5	88·0	78·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°.

### Tabelle XXXII.

System Dimethyloxalat—*o*-Nitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: *o*-Nitrophenol 4·95 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	15·2	22·0	29·4	36·8	48·4
Temp. der primären Krystallisation...	44·5	39·0	33·5	30	26	30

b) Menge Dimethyloxalat 3·19 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat...	100·0	91·4	79·5	67·1	57·9	49·7	42·5
Temp. der prim. Krystallisation...	54	51	46	40	35	31	28

### Tabelle XXXIII.

System Dimethyloxalat—*m*-Nitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 3·93 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·0	90·8	83·1	71·5	61·9	54·6
Temp. der primären Krystallisation..	54	50	47	40	32	24

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·51 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat..	0·0	7·0	14·3	25·9	36·5	43·6	50·5
Temp. der prim. Krystallisation..	95	90	83	71	54	42	32

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 24°.

### Tabelle XXXIV.

System Dimethyloxalat—1, 2, 4-Dinitrophenol (mit Zechner).

a) Menge: Dimethyloxalat 4·32 g. Zusatz von 1, 2, 3-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·0	92·9	84·7	76·1	68·1
Temp. der primären Krystallisation.....	54	52	48	45·5	47

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....56·4

Temp. der primären Krystallisation...63

b) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 4·30 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat .....	0·0	10·3	18·0	25·2	32·5
Temperatur der primären Krystallisation, 112·5	101	94	89	82	

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....39·5

Temperatur der primären Krystallisation. 78<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43°.

Tabelle XXXV.

## System Dimethyloxalat—Pikrinsäure (mit Zechner).

a) Menge: Pikrinsäure 3·01 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	4·8	14·4	21·0	26·8	31·7
Temp. der primären Krystallisation...	121·5	115·5	102·5	94	86	80 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Dimethyloxalat....	35·5	39·9	43·3	48·2	52·3	
Temp. der primären Krystallisation..	74	69 <sup>1</sup>	64	55 <sup>1</sup>	47 <sup>1</sup>	

b) Menge: Dimethyloxalat 2·92. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100·00	95·9	86·7	79·1	72·82	
Temp. der primären Krystallisationk...	54	52·5	49·5	47·0	44·8	
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	67·8	61·9	56·1	50·3		
Temp. der primären Krystallisation...	42·8 <sup>1</sup>	40·5 <sup>1</sup>	38·5	51·5		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°.

Tabelle XXXVI.

System Dimethyloxalat—*p*-Toluidin (mit Dražil).a) Menge: *p*-Toluidin 3·47 g. Zusatz von Dimethyloxalat.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	0·0	2·3	5·2	9·6	15·3	20·3
Temp. der primären Krystallisation....	44	43	41	38·5	35·8	33
Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	27·8	37·9	43·8	48·6		
Temp. der primären Krystallisation...	28 <sup>1</sup>	22 <sup>1</sup>	22	25 <sup>1</sup>		

b) Menge: Dimethyloxalat 3·24 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent Dimethyloxalat.....	100	91·3	75·8	61·9		
Temperatur der primären Krystallisation....	54	51	42·8 <sup>1</sup>	34·8		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20°.

## IV. Die Systeme von Diäthylloxalat mit Phenolen (Versuche mit Dražil).

Von den Systemen mit Dioxalat wurden die Systeme mit Resorzin,  $\beta$ -Naphthol und Hydrochinon untersucht. Aus der tabellari-schen Wiedergabe der Versuchsergebnisse in den Tabellen XXXVII bis XXIX und ihrer graphischen Wiedergabe in der Fig. 7 ersieht man, daß sich von diesen Zustandsdiagrammen nur die Schmelzlinien der phenolischen Komponenten aufnehmen lassen; dieselben reichen im System:

Diäthylloxalat—Resorzin	bis 62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Diäthylloxalat
» — $\beta$ -Naphthol	» 75 »
» —Hydrochinon	» 97 »

Wir sehen, daß dieselben stetig verlaufen und keine Anzeichen für die Abscheidung von Verbindungen der Komponenten zeigen. Dementsprechend wurden auch in den untersuchten Mischungs-

gebieten keine thermischen sekundären Effekte unter denen der primären Krystallisation gefunden.

Man darf vermuten, daß die in Fig. 7 dargestellten Schmelzlinien mit steigenden Dimethyloxalatgehalt nach tieferen Temperaturen verlaufen, um in Eutektikum mit Diäthyloxalat zu enden. Es dürfte also in den genannten Systemen keine Verbindung im festen Zustande vorliegen.

Dies ist so gut wie sicher im System Hydrochinon—Diäthyloxalat, wo sich die Hydrochinonschmelzlinie bis nahe an reines

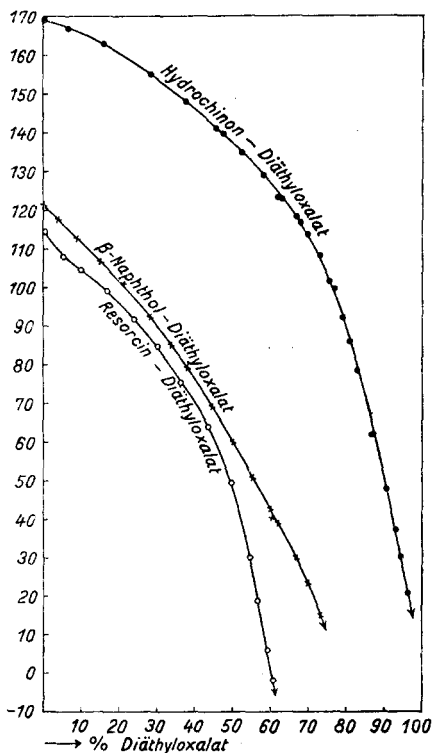


Fig. 7.

Diäthyloxalat verfolgen ließ (bis 97% Diäthyloxalat). Dieses Ergebnis ist deshalb von besonderem Interesse, da Bayer und Villiger auf präparativem Wege die Existenz einer äquimolaren Verbindung nachwiesen, die sie durch Abdunsten einer Mischung von 10 Teilen Diäthyloxalat mit 1 Teil Hydrochinon über Schwefelsäure erhielten. Wir haben daher die primär aus einer Mischung von zirka 94% bei 30° sich primär abscheidenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt und auf Tonscherben getrocknet. Die Krystalle schmolzen etwas über 160°, erwiesen sich also keinesfalls als solche einer äquimolaren Verbindung, die 58% Diäthyloxalat enthalten würde und demgemäß nach dem Diagramm

bei 130° restlos geschmolzen sein müßten, sondern als ein Hydrochinon, das etwa mechanisch adhärirt oder in Form fester Lösung eine relativ geringe Menge Diäthyloxalat enthält. Jedenfalls geht aus unseren Versuchen hervor, daß die äquimolare Verbindung unter den Bedingungen der Aufnahme des Zustandsdiagrammes in fester Form sich nicht abscheidet oder überhaupt nicht existiert.

Tabelle XXXVII.

## System Diäthyloxalat—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 3·79 g. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	0·0	5·9	16·1	28·6	38·4
Temperatur der primären Krystallisation..	169	167	163	155	148
Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	46·3	53·0	57·7		
Temp. der primären Krystallisation..	141	135	129		

b) Menge: Diäthyloxalat 3·61 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	96·8	93·6	90·8	87·2	83·2	77·0
Temp. der primären Krystallisation..	21	37	48	62	79	100
Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	75·7	72·8	70·0	66·9	63·6	
Temp. der primären Krystallisation..	102	108·5	114	119	123	

c) Menge: Hydrochinon 1·83 g. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	47·7	52·4	61·8	67·8	72·8	78·8
Temp. der primären Krystallisation..	140	135	123	117	108	82
Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	81·0	94·3				
Temp. der primären Krystallisation..	86	30				

Tabelle XXXVIII.

## System Diäthyloxalat—Resorzin.

a) Menge: Resorzin 4·48 g. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	0·0	4·9	10·7	17·2	23·8	30·6
Temp. der primären Krystallisation..	114·5	108	104·3	99	92	85
Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	36·6	44·0	49·9	54·7		
Temp. der primären Krystallisation..	75·5	64	49·5	30		

b) Menge: Diäthyloxalat 4·67 g. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	100—61·2	56·4			
	—1	19			

c) Menge Resorzin 3·62 g. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat . . . . .	59·2	60·9	64·1		
Temperatur der primären Krystallisation..	6	—2	—1		

<sup>1</sup> In diesen Gebieten gelang uns die Erzielung einer Krystallisation aus den hochviskosen Schmelzen nicht.

Tabelle XXXIX.

System  $\beta$ -Naphthol—Diäthyloxalat.

a) Menge:  $\beta$ -Naphthol 3·74 g. Zusatz von Diäthyloxalat.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat ..	0·0	3·6	9·0	14·8	20·9	28·3	33·9
Temp. der prim. Krystallisation .	121·5	118	113	107	101	92	85
Gewichtsprozent Diäthyloxalat ...	37·8	44·4	50·1	55·4	59·7	61·7	70
Temp. der prim. Krystallisation...	79	69·3	60	51	42·5	39·5	24

b) Menge: Diäthyloxalat 2·71 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthol.

Gewichtsprozent Diäthyloxalat .....	100	79·2	73·3	66·3	60·7
Temperatur der primären Krystallisation...	—1	—1	15	30	40

<sup>1</sup> In diesem Gebiet trat keine Krystallisation ein.