

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

XVI. Zweiwertige Phenole und ihre Äther

Von

Georg Weißenberger, Richard Henke und Lazar Bregmann

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

Da sowohl die einwertigen als auch die dreiwertigen Phenole mit aliphatischen Alkoholen, Äthern und Ketonen Molekülverbindungen eingehen, war anzunehmen, daß sich auch die zweiwertigen Phenole ähnlich verhalten werden. Die Restvalenzfelder der dreiwertigen Phenole haben sich jedoch als recht verschieden von denen der einwertigen Phenole erwiesen und es war daher von Wichtigkeit, die Molekülverbindungen der zwischen beiden Gruppen liegenden zweiwertigen Phenole näher kennenzulernen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate der Messungen. Den Rechnungen wurden bekannte Konstanten zugrunde gelegt, nur die van der Waals'schen Konstanten a und b für Guajakol, Veratrol und Salicylaldehyd mußten neu bestimmt werden. Wir erhielten für:

	a in Literatm.	b in Litern
Guajakol	20·075	0·0945
Veratrol	20·560	0·1121
Salicylaldehyd	10·472	0·0795

Da wir die Beobachtung machen konnten, daß sich bei einigen Systemen die Zusammensetzung des Gemisches, welches der maximalen Verbindungsbildung entspricht, durch einen bemerkenswerten Punkt in der Viskositäts-, beziehungsweise Oberflächenspannungskurve zu erkennen gibt, haben wir auch die innere Reibung der einzelnen Gemische und ihre Oberflächenspannungswerte gemessen.

Tabelle 1.

Brenzkatechin—Äthylalkohol,
Löslichkeitsgrenze $(1-x)=0·64$.

$1-x$	p'	p	Δ
0·64	23·4	14·8	— 8·6
0·66	24·5	15·0	— 9·5
0·75	27·6	22·5	— 5·1
0·80	29·4	25·2	— 4·2
0·86	31·6	30·8	— 0·8

Tabelle 2.

Brenzkatechin—Äthyläther,
Löslichkeitsgrenze $(1-x)=0·56$.

$1-x$	p'	p	Δ
0·56	219·2	138·7	— 80·5
0·60	232·6	161·9	— 70·7
0·66	258·4	210·9	— 47·5
0·71	276·9	245·2	— 31·7
0·78	301·5	285·3	— 16·2
0·80	310·1	295·1	— 15·0
0·82	317·1	300·7	— 16·4

Tabelle 3.

Brenzkatechin—Azeton,
Löslichkeitsgrenze $(1-x) = 0.50$.

$1-x$	p'	p	Δ
0.52	81.2	30.9	-50.3
0.60	93.7	48.7	-45.0
0.66	104.1	63.5	-40.6
0.71	111.5	76.6	-34.9
0.80	124.9	102.5	-22.4

Tabelle 4.

Resorzin-Äthylalkohol,
Löslichkeitsgrenze $(1-x) = 0.64$.

$1-x$	p'	p	Δ
0.66	24.5	12.6	-11.9
0.71	26.3	16.0	-10.3
0.75	27.6	18.6	-9.0
0.80	29.4	22.3	-7.1
0.83	30.6	25.4	-5.2
0.86	31.5	26.8	-4.7
0.89	32.7	29.0	-3.7

Tabelle 5.

Resorzin—Äthyläther,
Löslichkeitsgrenze $(1-x) = 0.50$.

$1-x$	p'	p	Δ
0.54	211.2	112.4	-98.8
0.60	232.6	150.4	-82.2
0.66	258.4	195.0	-63.4
0.75	290.7	255.9	-34.8
0.80	310.1	286.6	-23.5

Tabelle 6.

Resorzin—Azeton,
Löslichkeitsgrenze $(1-x) = 0.50$.

$1-x$	p'	p	Δ
0.50	77.7	19.6	-58.1
0.52	81.8	23.6	-58.2
0.60	93.7	40.6	-53.1
0.66	104.1	58.6	-45.5
0.75	117.1	82.1	-35.0
0.80	124.9	100.2	-24.7

Tabelle 6a.

Resorzin—Azeton.
(Messung bei 20°.)

$1-x$	p'	p	Δ
0.50	90.5	19.6	-70.9
0.60	107.8	44.7	-63.1
0.66	119.7	70.4	-49.3
0.75	134.7	103.2	-31.5
0.80	143.7	119.0	-24.7

Tabelle 7.

Guajakol—Äthylalkohol.

$1-x$	p'	p	Δ
0.20	7.8	7.8	—
0.33	12.3	(12.0)	(+0.3)
0.50	18.4	14.5	-3.9
0.60	22.1	21.8	-0.3
0.66	24.5	(25.0)	(+0.5)
0.71	26.3	(27.0)	(+0.7)

Tabelle 8.

Guajakol—Äthyläther.

$1-x$	p'	p	Δ
0.20	77.5	61.8	-15.7
0.33	129.2	107.2	-22.0
0.43	166.1	145.6	-20.5
0.50	193.8	176.0	-17.8
0.66	258.4	245.8	-12.6

Tabelle 9.

Guajakol—Azeton.

$1-x$	p'	p	Δ
0.20	31.6	14.4	-17.2
0.33	52.7	30.2	-22.5
0.50	77.7	56.0	-21.7
0.60	93.7	74.7	-19.0
0.66	104.1	87.6	-16.5
0.71	111.5	95.3	-16.2

Die Versuchstemperatur betrug in allen Fällen 17°; bei einem System (Resorzin—Azeton) wurde die Messung außerdem noch bei 20° vorgenommen, was in den Tabellen besonders vermerkt erscheint. Die meisten der untersuchten Stoffe bilden feste Körper, deren Löslichkeit beschränkt ist. Wir haben unsere Messungen bis zu dieser Löslichkeitsgrenze fortgesetzt und dieselbe in den Tabellen festgelegt.

Tabelle 10.

Guajakol—Benzol.

$1-x$	$P'L$	$P'R$	P	ΔR
0·33	22·9	22·8	28·4	+ 5·6
0·50	34·3	34·2	41·6	+ 7·4
0·60	41·1	40·8	47·4	+ 6·6
0·66	46·5	45·6	51·7	+ 6·1
0·75	54·0	51·3	53·6	+ 2·3

Tabelle 11.

Veratrol—Äthylalkohol.

$1-x$	$P'L$	$P'R$	P	ΔR
0·20	10·0	7·4	18·1	+ 10·7
0·33	15·7	12·3	24·6	+ 12·3
0·50	21·0	18·4	27·0	+ 8·6
0·66	26·7	24·5	30·3	+ 5·8
0·75	29·6	27·6	31·7	+ 4·1

Tabelle 12.

Veratrol—Äthyläther.

$1-x$	$P'L$	$P'R$	P	ΔR
0·20	81·5	77·5	124·8	+ 47·3
0·33	140·0	129·2	202·6	+ 73·4
0·50	203·1	193·8	262·7	+ 68·9
0·66	262·4	258·4	303·4	+ 45·0
0·80	315·3	310·1	336·5	+ 26·4

Tabelle 13.

Veratrol—Azeton.

$1-x$	$P'L$	$P'R$	P	ΔR
0·20	31·9	31·6	(31·3)	(— 0·3)
0·33	53·0	52·7	(52·5)	(— 0·2)
0·50	78·0	77·1	79·8	+ 2·1
0·66	104·6	104·1	105·3	+ 1·2
0·75	117·5	117·1	117·2	+ 0·1
0·80	124·9	124·9	126·0	+ 1·1
0·84	130·1	131·5	(129·5)	(— 2·0)

Tabelle 14.

Veratrol—Benzol.

$1-x$	$p'L$	$p'R$	p	ΔR
0·20	13·7	13·7	14·5	+ 0·8
0·33	22·9	22·8	24·6	+ 1·8
0·50	34·2	34·2	34·3	+ 0·1
0·66	45·6	45·6	(44·3)	(- 1·3)
0·80	55·5	55·3	55·3	--

Tabelle 15.

Salizylaldehyd—Äthylalkohol.

$1-x$	$p'L$	$p'R$	p	ΔR
0·33	16·5	12·3	16·3	+ 4·0
0·50	22·4	18·4	27·3	+ 8·9
0·60	25·4	22·1	28·6	+ 6·5
0·66	27·5	24·5	29·8	+ 5·3
0·71	29·0	26·3	30·7	+ 4·4
0·75	30·0	27·6	31·3	+ 3·7
0·80	30·7	29·4	32·4	+ 3·0

Tabelle 16.

Salizylaldehyd—Äthyläther.

$1-x$	$p'L$	$p'R$	p	ΔR
0·20	77·5	77·5	106·5	+ 29·0
0·33	129·2	129·2	164·6	+ 35·4
0·50	193·8	193·8	234·0	+ 40·2
0·60	232·5	232·6	270·1	+ 37·5
0·75	290·7	290·7	310·0	+ 19·3
0·80	310·1	310·1	326·5	+ 16·4

Tabelle 17.

Salizylaldehyd—Azeton.

$1-x$	$p'L$	$p'R$	p	ΔR
0·20	36·2	31·6	30·6	-- 1·0
0·33	57·7	52·7	50·2	-- 2·5
0·50	84·2	77·7	75·8	-- 1·9
0·66	106·9	104·1	103·6	-- 0·5
0·75	119·5	117·1	116·1	-- 1·0
0·80	126·1	124·9	124·9	--
0·84	133·0	131·5	129·0	-- 2·5
0·86	136·5	135·6	132·0	-- 3·6

Tabelle 18.
Salizylaldehyd—Benzol.

$1-x$	p^L	p^R	p	ΔR
0·20	14·4	13·7	19·4	+ 5·7
0·33	23·6	22·8	29·1	+ 6·3
0·50	34·9	34·2	39·6	+ 5·4
0·66	46·1	45·6	47·6	+ 2·0
0·75	51·1	51·3	52·7	+ 1·4
0·80	55·0	55·3	(55·0)	(- 0·3)

Wir schließen an die Tabellen der Dampfdruckmessungen die Zahlenreihen an, in welchen die Ergebnisse der Viskositätsmessung und der Bestimmungen der Oberflächenspannung festgehalten sind.

Tabelle 19.
Brenzkatechin—Äthylalkohol.

$1-x$	η	σ
0·64	7·8	0·40
0·65	4·6	0·39
0·67	6·3	0·40
0·68	6·8	0·40
0·69	6·1	0·39
0·71	5·2	0·39
0·73	6·4	0·39
0·75	4·3	0·38
0·78	3·6	0·38
0·80	3·2	0·38
0·82	2·9	0·38

Tabelle 20.
Brenzkatechin—Äthyläther.

$1-x$	η	σ
0·56	2·9	0·34
0·60	2·4	0·33
0·71	1·0	0·31
0·78	0·7	0·30
0·80	0·6	0·30
0·82	0·5	0·29

Tabelle 21.
Brenzkatechin—Azeton.

$1-x$	η	σ
0·52	5·8	0·43
0·54	4·8	0·42
0·58	3·6	0·42
0·60	3·1	0·42
0·66	2·0	0·41
0·71	1·4	0·40
0·75	1·2	0·39
0·78	0·9	0·39

Tabelle 22.
Resorzin—Äthylalkohol.

$1-x$	η	σ
0·64	26·3	0·41
0·66	19·6	0·41
0·67	16·8	0·40
0·71	12·6	0·40
0·78	7·1	0·39
0·80	6·0	0·38
0·82	5·1	0·38
0·83	—	0·38

Tabelle 23.
Resorzin—Äthyläther.

$1-x$	η	σ
0·54	—	0·42
0·60	6·0	—

Tabelle 24.
Resorzin—Azeton.

$1-x$	η	σ
0·56	9·9	0·52
0·60	7·0	0·49

(Zu Tabelle 23.)

$1-x$	η	σ
0·66	2·8	0·34
0·75	1·1	0·30
0·80	0·6	0·28
0·82	0·5	0·26

Tabelle 25.

Guajakol—Äthylalkohol.

$1-x$	η	σ
0·33	5·2	0·55
0·50	4·1	0·50
0·60	3·3	0·47
0·66	3·0	0·45
0·71	2·6	0·43

Tabelle 27.

Guajakol—Azeton.

$1-x$	η	σ
0·20	4·1	0·63
0·33	3·0	0·60
0·50	2·0	0·55
0·60	1·5	0·52
0·66	1·0	0·49
0·71	0·9	0·48

Tabelle 29.

Veratrol—Äthylalkohol.

$1-x$	η	σ
0·20	2·5	0·53
0·33	2·0	0·48
0·50	1·7	0·45
0·66	1·4	0·43
0·75	1·3	0·41

Tabelle 31.

Veratrol—Azeton.

$1-x$	η	σ
0·20	2·1	0·65
0·33	1·5	0·58
0·50	1·0	0·53
0·66	0·8	0·48
0·75	0·7	0·46
0·80	0·6	0·44

(Zu Tabelle 24.)

$1-x$	η	σ
0·66	3·6	0·47
0·75	1·7	0·42
0·80	1·2	0·39

Tabelle 26.

Guajakol—Äthyläther.

$1-x$	η	σ
0·20	3·4	0·54
0·33	2·2	0·50
0·50	1·3	0·45
0·66	0·7	0·38

Tabelle 28.

Guajakol—Benzol.

$1-x$	η	σ
0·33	2·4	0·58
0·50	1·5	0·55
0·60	1·2	0·53
0·66	1·1	0·52
0·75	0·9	0·51

Tabelle 30.

Veratrol—Äthyläther.

$1-x$	η	σ
0·20	1·9	0·52
0·33	1·2	0·45
0·50	0·9	0·42
0·66	0·6	0·37
0·80	0·5	0·35

Tabelle 32.

Veratrol—Benzol.

$1-x$	η	σ
0·20	2·4	0·64
0·33	1·8	0·57
0·50	1·4	0·55
0·66	0·9	0·52
0·80	0·7	0·51

Tabelle 33.

Salizylaldehyd—Äthylalkohol.

$1-x$	η	σ
0.33	2.1	0.52
0.50	1.8	0.50
0.60	1.7	0.49
0.66	1.6	0.47
0.75	1.4	0.45

Tabelle 34.

Salizylaldehyd—Äthyläther.

$1-x$	η	σ
0.20	1.7	0.71
0.33	1.1	0.65
0.50	0.8	0.58
0.60	0.7	0.55
0.66	0.6	0.53
0.75	0.5	0.50
0.80	0.4	0.48

Tabelle 35.

Salizylaldehyd—Azeton.

$1-x$	η	σ
0.20	1.8	0.61
0.33	1.7	0.57
0.50	1.0	0.52
0.66	0.7	0.49
0.75	0.6	0.46
0.80	0.6	0.45
0.83	0.6	0.44

Tabelle 36.

Salizylaldehyd—Benzol.

$1-x$	η	σ
0.20	1.8	0.62
0.33	1.5	0.59
0.50	1.2	0.55
0.66	1.0	0.52
0.80	0.9	0.51

Die Komponenten der von uns untersuchten Systeme enthalten sämtlich negative Gruppen oder Atome (OH, CO, COH, O, OCH₃) und wir werden daher im Sinne der Stark'schen Valenzhypothese annehmen können, daß ein Polaritätsunterschied zwischen ihnen durch die Verschiedenheit der negativen Kraftfelder entsteht.

Im System Brenzkatechin—Äthylalkohol tritt die maximale Abweichung der gefundenen Dampfdruckkurve von der berechneten beim stöchiometrischen Verhältnis 1 Brenzkatechin:2 Alkohol ein. Beim gleichen Punkt zeigt auch die Viskositätskurve einen sehr charakteristischen Knick und die Kurve der Oberflächenspannung besitzt in dieser Gegend ebenfalls einen abnormalen Verlauf. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß die Zusammensetzung der gebildeten Molekülverbindung wahrscheinlich durch die Formel 1:2 gegeben ist. Es ist bemerkenswert, daß die erwähnte doppelte Spitze in der Viskositätskurve, die wir in dieser ausgeprägten Form bisher noch nicht beobachten konnten, auch dann noch erhalten bleibt, wenn an Stelle von reinem Alkohol ein 96% iger genommen wird, also wenn man statt im binären im ternären System Brenzkatechin—Äthylalkohol-Wasser arbeitet.

Die Zusammensetzung der Molekülverbindung Resorzin—Äthylalkohol scheint ebenfalls beim Molverhältnis 1:2 zu liegen. Der Übergang von der Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen zur Metastellung bringt also keine Veränderung in der Zusammensetzung der Verbindung mit sich, wohl aber ändert sich die Affinität, welche

die beiden Komponenten gegeneinander geltend machen. Man erkennt dies am besten aus den ϑ_{\max} -Werten, welche für Brenzkatechin 0·39, für Resorzin aber 0·49 gegenüber Äthylalkohol betragen (Tabelle 37). Die Dampfdruckdifferenzen im System Resorzin—Äthylalkohol sind höher als im System Brenzkatechin—Äthylalkohol, die Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen scheint also eine Schwächung des Kraftfeldes jeder einzelnen Hydroxylgruppe zur Folge zu haben, da die Kraftlinien der beiden gleichartigen Gruppen einander abstoßen. Dasselbe Verhalten zeigen Resorzin und Brenzkatechin auch Azeton und Äther gegenüber, die statische Behinderung in der Orthostellung gilt demnach auch für die anderen Komponenten.

Kremann hat an verschiedenen Systemen mit den isomeren Dioxybenzolen (Dioxybenzole—Anilin, Dioxybenzole—*m*-Amidophenol usw.) die gleiche Reihenfolge für die Affinitätsäußerung festlegen können, nämlich von der Para- über die Meta- zur Orthostellung. Im Gegensatz dazu haben wir in früheren Untersuchungen bei den Kresolen die Reihenfolge *o-p-m* gefunden. Es scheint demnach, daß die gegenseitige Beeinflussung zweier substituierender Gruppen im Benzolkern nicht allein von der Stellung, sondern auch vom Charakter der Gruppen abhängt, selbst wenn sie für die Verbindungsbildung nicht in Betracht kommen. Gleichartige Gruppen schwächen sich in der Wirkung gegenseitig ab, wenn sie einander nahe rücken, ungleichartige können sich in der Wirkung steigern, je näher sie stehen.

In den Systemen Brenzkatechin—Äthyläther und Resorzin—Äthyläther besitzen die Molekülverbindungen wahrscheinlich äquimolekulare Zusammensetzung. Wiewohl nun die absoluten Werte der Dampfdruckerniedrigung bei Äther größer sind als bei Azeton, läßt sich doch an den Werten von ϑ erkennen, daß die Affinität bei den Systemen mit Azeton größer ist. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte von ϑ_{\max} bei 15, 17, beziehungsweise 18° für einige Systeme vergleichsweise zusammengestellt.

Tabelle 37.

	Äthylalkohol	Äthyläther	Azeton
Brenzkatechin (17°)	0·39	0·37	0·62
Resorzin (17°)	0·49	0·47	0·75
Phenol (15°)	0·45	0·58	0·69
<i>o</i> -Kresol (18°)	0·44	0·59	0·66
<i>m</i> - » (18°)	0·29	0·52	0·59
<i>p</i> - » (18°)	0·39	0·56	0·65
Guajakol (17°)	0·21	0·17	0·42

In allen Fällen betätigen die Oxybenzole dem Azeton gegenüber die weitaus größte Affinität. Bei den zweiwertigen Phenolen wird der Äther am schwächsten gebunden, dann kommt der Alkohol und schließlich Azeton. Bei den einwertigen Phenolen ist die Reihenfolge Alkohol → Äther → Azeton. Der Unterschied zwischen Brenzkatechin

und Resorzin kommt deutlich zur Geltung: die Metastellung bewirkt kräftigere Bindung. Das *o*-Dioxybenzol ist jedoch hinsichtlich des Kraftfeldes schwächer in seiner Wirkung als das Phenol.

In den Systemen Brenzkatechin—Azeton und Resorzin—Azeton ist eine Molekülverbindung vom Typus 1:1 anzunehmen. Diese Systeme zeigen deutlich, daß die Dioxybenzole gegenüber den anderen Komponenten elektronegativer sind. Wenn man nämlich eine oder beide OH-Gruppen durch die schwächer negative Gruppe OCH_3 ersetzt, so wird die Neigung zur Verbindungsbildung herabgemindert. Ersetzt man umgekehrt die CH_3 -Gruppen des Azetons durch die negativere Phenylgruppe, so zeigen die entstehenden Körper nur eine geringe Affinität gegenüber den Dioxybenzolen, denn durch die Einführung dieser Gruppen wird der negative Charakter des Azetons erhöht und damit der Polaritätsunterschied gegenüber den Dioxybenzolen verkleinert.

Die Verbindung Brenzkatechin—Azeton (1:1) wurde von Schmidlin und Lang¹ auf präparativem Wege isoliert. Die Herstellung der entsprechenden Resorzinverbindung gelang nicht, doch konnten diese Autoren eine Verbindung zwischen Resorzin und Azeton gewinnen, die dem Typus 1:2 entspricht. Die von ihnen isolierte Verbindung Hydrochinon—Azeton hat wieder die Formel 1:1. Wir haben bei unseren Messungen keine Andeutung der aus der Reihe fallenden Verbindung Resorzin—Azeton (1:2) gefunden, denn die Dampfdruckdifferenzen steigen nach unseren Bestimmungen bis zum Molverhältnis 1:1. Es ist also anzunehmen, daß Resorzin mit Azeton zwei Arten von Verbindungen gibt, und zwar eine äquimolekulare und eine von der Form 1:2. Daß die zweite Verbindung im Verlauf der Dampfdruckkurve nicht zum Ausdruck kommt, liegt offenbar in der Überlagerung beider Einflüsse begründet. Solche Fälle sind mehrfach bekannt geworden. Wir konnten in einer früheren Untersuchung mittels Dampfdruckmessungen die Existenz einer Verbindung 2 Pyrogallol:3 Azeton nachweisen, während Schmidlin und Lang eine Verbindung 1 Pyrogallol:3 Azeton präparativ hergestellt haben. Ein ähnlicher Fall betrifft das System Kampfer—Resorzin.² Aus dem unabhängig von vier Autoren untersuchten Zustandsdiagramm dieses Systems ergibt sich nur die Existenz einer äquimolekularen Verbindung, während die auf präparativem Weg erschlossene Verbindung 2 Kampfer:1 Resorzin nicht in Erscheinung tritt.

Das System Resorzin—Azeton wurde außer bei 17° auch noch bei 20° gemessen. Man erkennt aus Tabelle 6a, daß mit steigender Temperatur zwar die Affinität sinkt, daß aber die Abnahme nur sehr geringfügig ist. Die vorliegende Molekülverbindung scheint also ein großes Beständigkeitsgebiet zu besitzen.

¹ Berl. Ber. 43, 2872 (1910).

² Kremann, Restfeldtheorie der Valenz, Stuttgart 1923.

Aus früheren Untersuchungen wissen wir, daß der Ersatz des Wasserstoffatoms in der Hydroxylgruppe der Phenole durch ein Alkyl die Fähigkeit dieser Gruppe, als Bindungsstelle für aliphatische Alkohole, Äther und Ketone zu dienen, vollständig aufhebt. Es war daher von größtem Interesse, Monoäther der Dioxybenzole zu untersuchen. Wir wählten zu diesem Zweck das Guajakol. Bei dieser Substanz ist also eine Hydroxylgruppe erhalten geblieben, die benachbarte jedoch verbindungsunfähig gegenüber den genannten Komponenten geworden. Diesem Zustand entspricht das Ergebnis der Messungen. Das Guajakol bildet zwar mit allen drei Stoffklassen Molekülverbindungen, aber es vermag nur mehr halb soviel Moleküle der zweiten Komponente zu binden als das Brenzkatechin, seine Muttersubstanz. Die Zahl der gebundenen Mole der Komponente kann in diesem Fall als Maß für die Zahl der tätigen Kraftfelder angesehen werden. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der betreffenden Molekülverbindungen, wobei zum Vergleich die der einwertigen Phenole angeschlossen und die des Pyrogallols vorausgestellt sind.

Tabelle 38.

	Alkohol	Äther	Azeton
Pyrogallol.....	?	?	2:3
Brenzkatechin.....	1:2	1:1	1:1
Resorzin.....	1:2	1:1	1:1
Guajakol.....	1:1	2:1	2:1
Phenol.....	2:1	2:1	2:1
<i>o</i> -Kresol.....	2:1	2:1	2:1
<i>m</i> - ».....	2:1	2:1	2:1
<i>p</i> - ».....	2:1	2:1	2:1

Wie man sieht, ist in der Reihe der Azeton- und Ätherverbindungen streng die Gesetzmäßigkeit gewahrt, daß die Zahl der gebundenen Moleküle der Komponenten in einem festen Verhältnis zur Zahl der tätigen Gruppen in dem betreffenden Phenol steht. Auf je 2 Moleküle eines einwertigen Phenols kommt 1 Molekül der Komponente, bei einem zweiwertigen Phenol 2 Moleküle und endlich bei einem dreiwertigen 3 Moleküle. In der Reihe des Alkohols ist die Symbasie gestört. Die Ursache davon ist vielleicht darin zu suchen, daß sich bei den zweiwertigen Phenolen aliphatischen Alkoholen gegenüber der benzoide Kern mit seinem Kraftfeld an der Bindung beteiligt, wie es Kremann¹ bei den Systemen der Phenole mit Anilin annimmt.

Wenn man den Aufbau der Molekülverbindung ins Auge faßt, ist das Guajakol, welches nur eine wirksame Hydroxylgruppe enthält, den einwertigen Phenolen an die Seite zu stellen und es drängt

¹ Monatsh. 39, 505 (1918).

sich der Vergleich mit *o*-Kresol auf, welches ebenfalls in Orthostellung zur Hydroxylgruppe eine für die Verbindungsbildung nicht in Betracht kommende zweite Gruppe enthält. Hier ergeben sich nun sehr bemerkenswerte Unterschiede. Während im *o*-Kresol, wie aus Tabelle 37 hervorgeht, eine kräftige Bindung der Komponenten stattfindet, hält das Guajakol den Verbindungsgenossen nur schwächlich an sich. Es ist also nicht gleichgültig, welche in Beziehung auf die Verbindungsbildung unwirksame Gruppe sich in der Nachbarschaft der Hydroxylgruppe befindet. Wie Tabelle 37 zeigt, bewirkt gegenüber dem Phenol der Zutritt der Methylgruppe in Orthostellung eine geringe Vertiefung der Wirksamkeit, hingegen die Nachbarschaft der Methoxylgruppe eine beträchtliche Abschwächung. Diese geht beim System Guajakol—Äthylalkohol so weit, daß die Dampfdruckdifferenzen bei 17° kaum mehr meßbar sind.

Zu den Phenolderivaten, welche in Orthostellung zur Hydroxylgruppe eine mit Alkohol und Äthern nicht verbindungs-fähige Gruppe tragen, gehört auch der Salizylaldehyd. Diese Substanz gibt nun nur mehr mit derjenigen Komponente Anzeichen von Verbindungsbildung, die auch von allen übrigen Phenolen und Phenolderivaten am stärksten gebunden wird, nämlich mit Azeton. Die Systeme Salizylaldehyd—Äthylalkohol und Salizylaldehyd—Äthyläther zeigen durchwegs positive Dampfdruckkurven. Aber auch mit Azeton tritt nur eine sehr schwache und unklare Bindung ein; der Wert von δ_{\max} beträgt ungefähr 0·05. Man erkennt den großen Unterschied zwischen dieser Verbindung und den entsprechenden verwandter Art beim Vergleich dieser Zahl mit den Angaben der Tabelle 37.

Die Gegenwart der Gruppe COH in Orthostellung zur Hydroxylgruppe eines Phenols beeinträchtigt also die Verbindungsfähigkeit dieser Gruppe so stark, daß sie sich kaum mehr zu erkennen gibt. Ein derartiges Verhalten wurde auch von anderen Autoren beobachtet. Schmidlin und Lang¹ fanden bei der Untersuchung der Systeme zwischen den isomeren Oxybenzaldehyden und Phenol, daß wohl das *p*-Produkt eine Molekülverbindung eingeht, nicht aber das *o*-Oxybenzaldehyd. Ähnliches gilt nach Kendall und Gibbons² für die Systeme Oxybenzaldehyd—Trichloressigsäure.

Vollständig ausgelöscht ist die Verbindungsfähigkeit gegenüber aliphatischen Alkoholen, Äthern und Ketonen im Veratrol. Hier sind beide Hydroxylgruppen des Brenzkatechins durch Methoxylgruppen substituiert, die gegen die genannten Komponenten nicht ansprechen. Wir finden daher bei den Systemen mit Veratrol nur positive Kurven. Die Systeme Veratrol—Azeton und Veratrol—Benzol (Tabellen 13 und 14) sind deshalb bemerkenswert, weil sie streng additiv verlaufen. Die Δ -Werte sind so klein, daß sie kaum meßbar werden und sowohl positiv als auch negativ ausfallen. In diesen Systemen haben wir daher zwei Fälle ideal normalen Verhaltens.

¹ Berl. Ber. 45, 899 (1912).

² Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 149 (1915).

Wir haben auch das Verhalten von Benzol gegenüber den Phenolderivaten geprüft (Tabellen 10, 14 und 18), fanden jedoch durchwegs positive Kurven. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den bisher erhaltenen überein und wir dürfen es wohl als allgemeine Regel ansehen, daß Phenole und ihre Derivate Benzol gegenüber keinerlei Restfeld betätigen.

Für die Systeme 10 bis 18 haben wir die Werte der van Laar'schen Dampfdruckkurve berechnet, wobei die Konstanten teils der Literatur entnommen, teils von uns selbst bestimmt wurden. Die Tabellen 10 bis 18 zeigen, daß in allen untersuchten Fällen die van Laar'sche Kurve sich mit der Raoult-van't Hoff'schen beinahe deckt. Die Abweichungen sind so gering, daß sie praktisch nicht in Betracht kommen; sie liegen im allgemeinen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Wir haben diesen Umstand bereits an vielen Systemen beobachten können. Wenn sich einmal eine größere Abweichung zeigt, besteht immer begründeter Zweifel, ob die Konstanten richtig ermittelt sind und ihre Neubestimmung läßt die Differenz stets verschwinden. Es ist daher zumindest vom experimentellen Standpunkt aus in der Mehrzahl der Fälle gerechtfertigt, sich bei Beurteilung der Dampfdruckkurven auf die Raoult-van't Hoff'sche Formel zu beziehen.
