

Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Guajakol enthalten

Von

Nikolai A. Puschin und Božidar Vaić

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

Die chemische Natur der Schmelzen, die das Guajakol mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, Pyridin, β -Naphthylamin, Diphenylamin, Äthyluretan und Naphthalin bildet, wurde mittels der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die vollständigen Abkühlungskurven und die Krystallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur wurden bestimmt. In jenen Fällen, wo eine niedere Temperatur erforderlich war, wurde die Abkühlung mittels fester Kohlensäure durchgeführt, und die Temperatur mittels eines geeichten Penthanthermometers gemessen. Da die meisten Mischungen schlecht krystallisierten, mußten, um eine starke Unterkühlung zu vermeiden, Krystalle der betreffenden Phase eingimpft werden.

In den folgenden Tabellen bedeuten C = die Konzentration einer der Komponenten in der Mischung in Molprozenten ausgedrückt, t_1 = die Temperatur der Ausscheidung der ersten Krystalle aus der Mischung, t_2 = die Temperatur der eutektischen Krystallisation, z = die Dauer der eutektischen Krystallisation für 1 g Substanz in Minuten ausgedrückt.

1. Guajakol—Anilin.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 1 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm dieses Systems wird durch drei Äste charakterisiert, die zwei eutektische Punkte und ein offenes Maximum bilden. Letzteres entspricht einer Konzentration der Komponenten von 50 Molprozent, was auf die

Tabelle 1.
Guajakol—Anilin.

Molprozent Anilin (C).	0	10	15	20	30	33	38	40	50
t_1°	28	20·8	17·2	12·5	13·2	13·5	15	15·5	17
t_2°	—	—	9·0	10·2	—	10·3	—	—	—
z	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Molprozent Anilin (C).	60	65	70	80	85	90	95	100	
t_1°	15	13·6	9·6	0·1	— 3·8	—	— 9·7	— 6	
t_2°	— 13·5	—	— 15·8	— 13·4	— 12	— 12·7	— 13·8	—	
z	0·13	—	—	0·41	0·94	1·20	0·18	—	

Bildung einer bestimmten Verbindung, des Anilinguajakolats $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_3) \cdot OH$, das bei 17° schmilzt, hindeutet. Die eutektischen Punkte entsprechen: der eine der Temperatur von $10 \cdot 3^\circ$ und einer Anilinkonzentration von 22 Molprozent, der andere der Temperatur von -12° und einer Anilinkonzentration von 92 Molprozent. Das Dreieck *abc* auf Fig. 1 charakterisiert die Krystallisationsdauer bei letztgenannter eutektischer Temperatur.

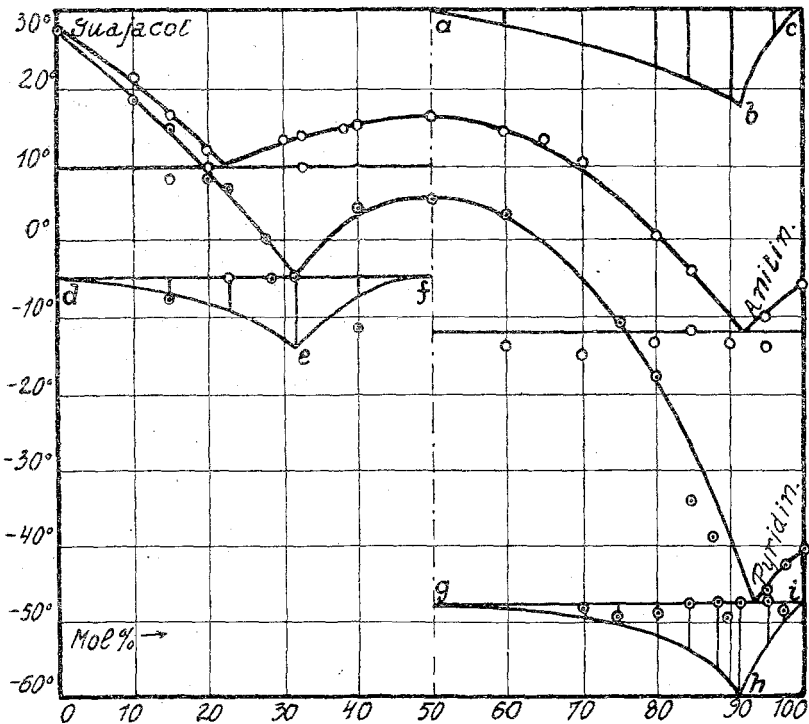


Fig. 1.

2. Guajakol—Pyridin.

Die Resultate sind in Tab. 2 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Pyridin gibt als Base mit Guajakol eine charakteristische Verbindung, die, der Zusammensetzung nach, jener mit Anilin ähnlich ist. Das Zustandsdiagramm besteht aus drei Ästen und wird durch die Anwesenheit eines offenen Maximums bei 50 Molprozent charakterisiert, was der Bildung von Pyridinguajakolat $C_5H_5N \cdot C_6H_4(OCH_3)OH$, das bei der Temperatur von $5 \cdot 6^\circ$ schmilzt, entspricht. Diese Verbindung bildet mit jeder der Komponenten je eine eutektische Mischung: mit Guajakol bei einer Pyridinkonzentration von 31 Molprozent und der Temperatur -5° , und mit Pyridin bei der Konzentration von 92 Molprozent Pyridin und bei der Temperatur

von -47.8° . Die Lage der eutektischen Punkte wurde durch die Bestimmung der Krystallisationsdauer der Mischungen bei den Temperaturen -5° und -47.8° kontrolliert, was graphisch durch die Dreiecke *def* und *ghi* dargestellt ist.

Tabelle 2.
Guajakol—Pyridin.

Molprozent Pyridin (C) ..	0	10	15	20	23	28	31
t_1°	28	18.8	15.6	9.4	7.2	0	—
t_2°	—	—	-7.8	—	-5	-5.2	-5.1
<i>z</i>	—	—	0.37	—	0.73	—	1.75
Molprozent Pyridin (C) ..	40	50	60	70	75	80	85
t_1°	3.6	5.6	3.6	—	-10.3	-18.7	-33.2
t_2°	-10.8	—	—	-48.8	-49.4	-49.3	-47.8
<i>z</i>	0.35	—	—	0.33	0.41	0.57	—
Molprozent Pyridin (C) ..	88	91	92	94	97	100	
t_1°	-39.0	—	—	-46.3	-42.6	-40.2	
t_2°	-47.8	48.4	-49.9	-47.8	-48.8	—	
<i>z</i>	0.81	1.24	—	0.70	0.47	—	

3. Guajakol—*o*-Toluidin.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 3 angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm ist nicht

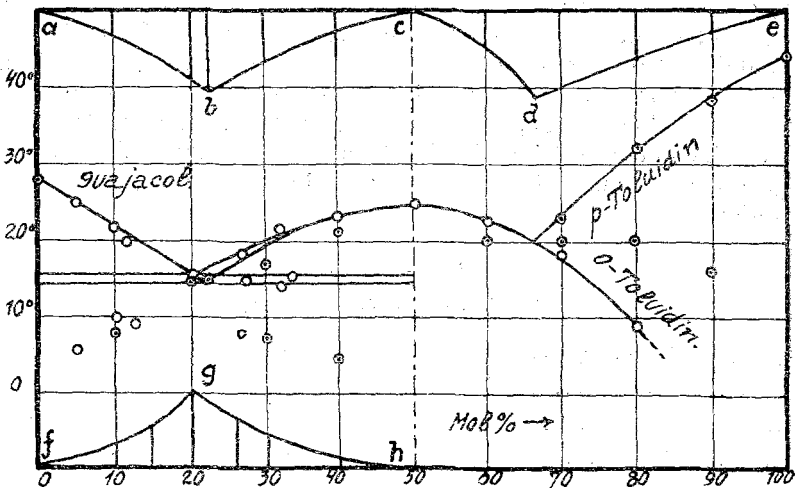


Fig. 2.

vollendet und nur in den Grenzen von 0 bis 80 Molprozent *o*-Toluidin verfolgt. Das Diagramm weist bei 50 Molprozent *o*-Toluidin

ein offenes Maximum auf, das einer bestimmten Verbindung, dem *o*-Toluidinguajakolat, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}$, das bei 24° schmilzt, entspricht. Der eutektische Punkt zwischen dieser Verbindung und reinem Guajakol liegt bei einer Temperatur von 15° und einer Konzentration von 20 Molprozent *o*-Toluidin. Das Dreieck *fgh* charakterisiert die Krystallisationsdauer dieser Mischungen bei dieser Temperatur.

Tabelle 3.

Guajakol—*o*-Toluidin.

Molprozent <i>o</i> -Toluidin (C) ..	0	5	10	12	20	27	32
t_1°	28	24.2	21	19.8	—	18	21
t_2°	—	6	9.9	9.0	15.0	13.8	12.9
<i>z</i>	—	—	1.21	1.76	4.25	2.28	—
Molprozent <i>o</i> -Toluidin (C) ..	33	40	50	60	70	80	
t_1°	—	23.0	24.0	23.0	18.0	9.0	
t_2°	14.9	—	—	—	—	—	

4. Guajakol—*p*-Toluidin.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 4 angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm besteht aus drei Ästen und hat bei 50 Molprozent ein offenes Maximum, das einer bestimmten Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung, dem *p*-Toluidinguajakolat, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}$, das bei 24.3° schmilzt, entspricht. Die zwei eutektischen Punkte entsprechen, der eine einer Temperatur von 14° und einer *p*-Toluidinkonzentration von 22 Molprozent, der andere einer Temperatur von 20° und einer *p*-Toluidinkonzentration von 66 Molprozent. Die Bestimmung der Dauer der eutektischen Krystallisation bei der Temperatur 14 und 20° (Dreiecke *abc* und *cde*) hat die Lage der oben angeführten eutektischen Punkte und des Maximums bestätigt.

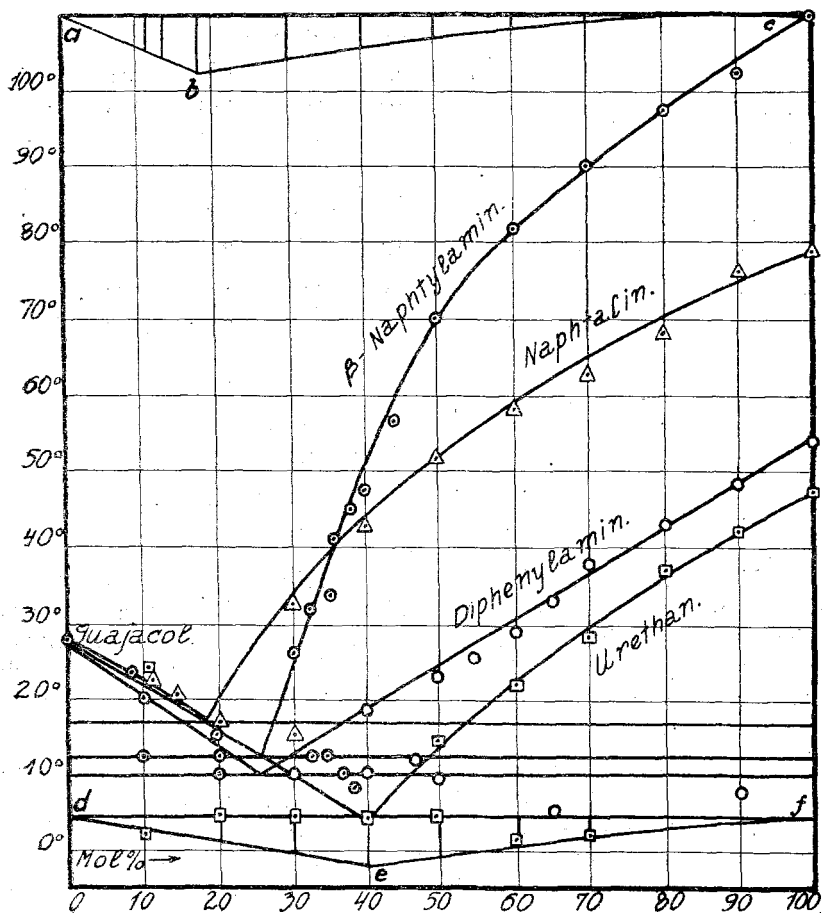
Tabelle 4.

Guajakol—*p*-Toluidin.

Molprozent <i>p</i> -Toluidin (C) ..	0	10	20	22	30	40
t_1°	28	21.4	15.0	—	17.0	22.2
t_2°	—	8	14	14	7	4.3
<i>z</i>	—	1.5	3.4	4.4	2.6	—
Molprozent <i>p</i> -Toluidin (C) ..	50	60	70	80	90	100
t_1°	24.3	22.7	23.0	31.5	38.0	43.5
t_2°	—	20.0	20.0	20.0	16.1	—
<i>z</i>	—	1.5	4.0	2.9	1.3	—

5. Guajakol— β -Naphthylamin.

Die Resultate sind in Tab. 5 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt. Das Zustandsdiagramm besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte schneiden, der einer β -Naphthylaminkonzentration von 26 Molprozent und einer Temperatur von



Fig

12° entspricht. Aus diesem Diagramm ist es klar, daß Guajakol mit β -Naphthylamin im kristallinen Zustande keine Verbindung, sondern nur mechanische Mischungen bildet. Daraus folgt, daß β -Naphthylamin eine schwächere Base ist, als α -Naphthylamin, welches, wie N. Puschin¹ und N. Masarowitsch gezeigt haben,

¹ N. Puschin und N. Masarowitsch, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 46, 1366 (1914).

mit Guajakol eine Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung bildet. Es ist interessant, zu bemerken, daß, nach den Angaben von N. Puschin und D. Basara, β -Naphthylamin auch mit Kresolen Verbindungen gibt, die weniger beständig sind als jene mit α -Naphthylamin.

Tabelle 5.

Guajakol— β -Naphthylamin.

Molprozent β -Naphthylamin (C) ..	0	9	10	20	30	33
t_1°	28	22·2	21·9	15·8	23·8	32·0
t_2°	—	11·8	5	12·0	—	12·0
Molprozent β -Naphthylamin (C) ..	34	36	39	40	45	50
t_1°	32·3	40·2	46·0	47·5	57	70
t_2°	12·0	10·6	8·8	10·5	—	—
Molprozent β -Naphthylamin (C) ..	60	70	80	90	100	
t_1°	81	90	97	103	110	
t_2°	—	—	—	—	—	

Die Systeme:

6. Guajakol—Diphenylamin,

7. Guajakol—Äthylurethan,

8. Guajakol—Naphthalin.

Wie man aus den Tab. 6 bis 8 ersehen kann, begegnen wir in keinem der drei Systeme bestimmten Verbindungen, sondern finden im krystallinischen Zustande nur mechanische Mischungen. Das Zustandsdiagramm für jedes der drei Systeme wird durch zwei Äste ausgedrückt, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Dieser entspricht:

1. im System Guajakol—Diphenylamin einer Diphenylaminkonzentration von 24 Molprozent und einer Temperatur von 10° .

2. im System Guajakol—Äthylurethan einer Äthylurethanzkonzentration von 40 Molprozent und der Temperatur 5° .

3. im System Guajakol—Naphthalin einer Naphthalinkonzentration von 18 Molprozent und einer Temperatur von 18° .

In den zwei letzten Systemen ist die Lage der eutektischen Punkte durch die Untersuchung der Krystallisationsdauer bei den eutektischen Temperaturen (Dreiecke abc und def) bestätigt worden.

Tabelle 6.

Guajakol—Diphenylamin.

Molprozent Diphenylamin (C).	0	10	20	30	40	50	55
t_1°	28	20·6			18·9	23·5	25·6
t_2°	—	6	10	10	10	9·5	—

Molprozent Diphenylamin (C).	60	65	70	80	90	100
t_1°	29.3	32.5	37.1	41.0	49.0	53.6
t_2°	—	6.0	—	—	6.0	—

Tabelle 7.

Guajakol—Äthylurethan.

Molprozent Äthylurethan (C) ..	0	10	20	30	40	50
t_1°	28	22	16.0	10.0	5.0	13.6
t_2°	—	2	5.2	5.0	5.0	5.0
z	—	—	—	2.7	4.0	3.1
Molprozent Äthylurethan (C) ..	60	70	80	90	100	
t_1°	21.6	29.8	37.5	42.5	48.3	
t_2°	2.5	3.2	—	—	—	
z	2.6	2.0	—	—	—	

Tabelle 8.

Guajakol—Naphthalin.

Molprozent Naphthalin (C) .	0	10	12	15	20	30	40
t_1°	28	23	21.7	20.2	18.3	35	44
t_2°	—	17	18	18	18	16	9.9
z	—	—	1.9	2.3	3.8	2.3	1.7
Molprozent Naphthalin (C) .	50	60	70	80	90	100	
t_1°	52	58	63	68.5	75	80	
t_2°	9	7	14	—	—	—	
z	1.2	1.1	—	—	—	—	

Zusammenfassung.

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurde das Gleichgewicht von acht binären Systemen untersucht, die einerseits aus Guajakol, andererseits aus Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, Pyridin, Diphenylamin, β -Naphthylamin, Urethan und Naphthalin zusammengesetzt sind. Für die ersten vier Amine wurde die Bildung bestimmter Verbindungen — Monoguajakolate — bewiesen, die nach dem Typus 1 Molekül Guajakol:1 Molekül Amin zusammengesetzt sind. Die vier letzten Substanzen bilden mit Guajakol im kristallinen Zustand nur mechanische Mischungen.

Zagreb, Chemisches Laboratorium der Universität.