Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLIX. Mitteilung

Die binären Systeme von Zimmtaldehyd und Salizylaldehyd mit Phenolen

Von

Robert Kremann und Eduard Zechner

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

Die CO-Gruppe in Aldehyden trägt ähnlich, wie die in Ketonen, Restfelder, welche eine Bindung an Stoffe mit der OH-Gruppe, wie Phenole und Säuren, vermitteln. Dafür spricht die Tatsache, daß das Zustandsdiagramm des Systems Acetaldehyd—Äthylalkohol die Existenz zweier Verbindungen, und zwar von 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Alkohol und von 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol Alkohol erweist.[1] Das Trichlorsubstitutionsprodukt des Acetaldehyds, das Chloral, gibt mit Äthylalkohol jedenfalls infolge Steigerung des Polaritätsunterschiedes der Komponenten nur eine, und zwar die äquimolare Verbindung.[2] Ferner folgt auf Grund des Zustandsdiagrammes die Existenz der Verbindungen 1-Phenol-1-*p*-Oxybenzaldehyd,[3] 1-Trichloressigsäure-1-*p*-Oxybenzaldehyd,[4] sowie der auf präparativem Wege erschlossenen Verbindung 2-Zimmtaldehyd-1-Hydrochinon.[5]

Doch scheint die Intensität der Restfelder der CO-Gruppe in Aldehyden geringer zu sein als in Ketonen, indem sie ungemein empfindlich auf Konstitutionsveränderungen anzusprechen scheinen. Während, wie erwähnt, *p*-Oxybenzaldehyd mit Phenolen eine äquimolare Verbindung gibt, gibt *m*-Oxybenzaldehyd weder mit Phenol, nach den beiden Naphtholen, den Dioxybenzolen und den Mononitrophenolen Verbindungen im festen Zustande. Erst mit den hochaffinen Trinitrophenol (Pikrinsäure) und auch mit 1, 2, 4-Dinitrophenol bildet *m*-Oxybenzaldehyd im Schmelzfluß erheblich stark dissoziierte Verbindungen.[6]

Die Bindung in den letztgenannten Verbindungen dürfte immerhin auf die Wechselwirkung zwischen den Restfeldern der OH-Gruppen der höher nitrierten Phenole (und nicht der Nitrogruppen)

---

[1] Smits und de Leeuw, Versl. Akad. Amst., *19*, 283, 1910.
Leopold, Zeitschr. für phys. Chemie, *66*, 359, 1909.
Schmidlin und Lang, Ber., *45*, 899, 1912.

[4] Kendall und Gibbons, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1722, 1916.
Baeyer und Villiger, Ber., *35*, 1211, 1902.
Kremann und Pogantsch, *44*, 163, 1923. Monatshefte für Chemie, *44*, 163, 1923.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und der CO-Gruppe zurückzuführen sein, indem Trinitrokohlenwasserstoffe *m*-Oxybenzaldehyd gegenüber inert sind. Dieses unterschiedliche Verhalten von *p*- und *m*-Oxybenzaldehyd gegen Phenole äußert sich auch Säuren gegenüber. Während ersterer nach Kendall und Gibbons mit Trichloressigsäure eine äquimolare Verbindung gibt, gibt *m*-Oxybenzaldehyd mit Trichloressigsäure ein einfaches Entektikum, ebenso wie nach Kremann und Pogantsch mit Benzoesäure und Salizylsäure.

Es schien nun im Hinblick auf die auf präparativem Wege erhaltene Verbindung von 2-Zimmtaldehyd-1-Hydrochinon von Interesse, die Verbindungsfähigkeit der Phenole mit Zimmtaldehyd

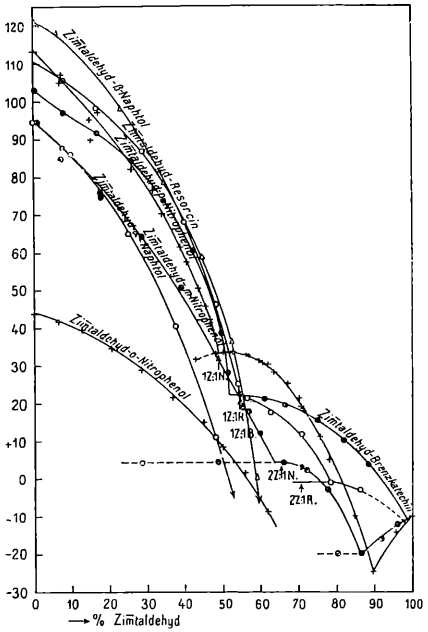

Fig. 1.

durch Aufnahme entsprechender Zustandsdiagramme zu untersuchen. Denn es konnte vermutet werden, daß die Restfelder der OH-Gruppen der Phenole auf je ein Restfeld der CO-Gruppe in Aldehyden wirken können, so daß also einwertige Phenole mit einem Molekül Zimmtaldehyd, die zweiwertigen Phenole, falls ihre beiden OH-Gruppenrestfelder sterisch nicht behindert werden, mit 2 Molekülen Aldehyd zu Verbindungen zusammentreten etc.

Nach unsern in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ergab sich, daß in einer Reihe von Systemen, und zwar von Zimmtaldehyd mit den beiden Naphtolen sowie mit *o*-Nitrophenol, sich nur die Schmelzlinien der genannten Phenole realisieren ließen. Von einem gewissen Gehalt an Zimmtaldehyd einerseits, bis nahe an reinen Zimmtaldehyd liegen Konzentrationsgebiete, in denen

aus den hochviskosen Schmelzen weder beim Impfen mit Keimen der Komponenten, noch solchen einer analogen Verbindung Krystallisation zu erzielen war.

Dagegen läßt sich in den Systemen mit Brenzkatechin, Resorcin, *p*- und *m*-Nitrophenol das Zustandsdiagramm völlig ausarbeiten. In allen drei Fällen liegen inhomogen schmelzende, durch

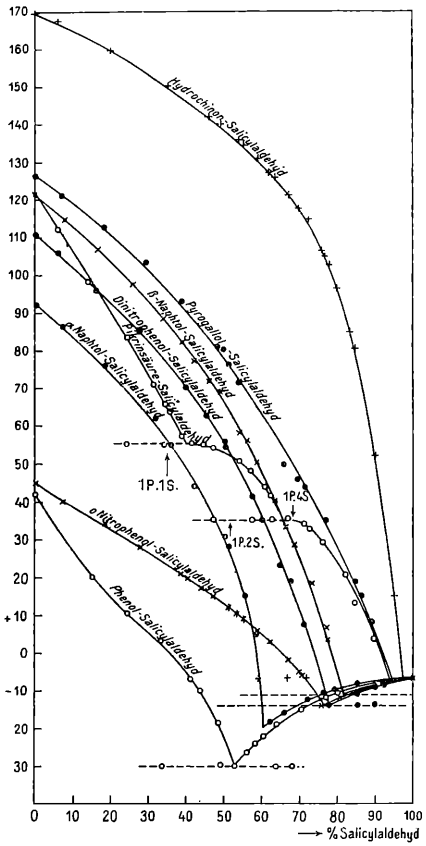

Fig. 2.

Umwandlungspunkte gekennzeichnete Verbindungen vor. Nach dem Verlauf der zugehörigen Schmelzlinien ergibt sich mit der größten Wahrscheinlichkeit die Existenz der folgenden Verbindungen:

1-Zimmtaldehyd-1-*p*-Nitrophenol, 2-Zimmtaldehyd-1-*m*-Nitrophenol, 1-Zimmtaldehyd-1-Brenzkatechin, 1-Zimmtaldehyd-1-Resorzin, 2-Zimmtaldehyd-1-Resorzin.

Man sieht also, daß der erwartete Normaltypus der Verbindungen von zweiwertigen Phenolen mit Zimmtaldehyd: 1-Dioxybenzol-2-Zimmtaldehyd, wie er der präparativ erschlossenen Verbindung 2-Zimmtaldehyd-1-Hydrochinon entspricht, auch im System Zimmtaldehyd—Resorzin vorliegt. Außerdem liegt hier die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

äquimolare Verbindung vor, die im System Brenzkatechin—Zimmtaldehyd die einzige ist, bedingt durch die öfter beobachtete Tatsache der sterischen Valenzbehinderung der zweiten OH-Gruppe durch die in *o*-Stellung befindliche erste Gruppe, so daß von beiden OH-Gruppenrestfeldern eben nur eines tätig ist und zur Bildung bloß einer äquimolaren Verbindung führt.

Auffallend scheint die Tatsache, daß *m*-Nitrophenol 2 Mol Zimmtaldehyd zu binden scheint, während *p*-Nitrophenol nur eine äquimolare Verbindung gibt. Man darf vielleicht bei der Bindung des zweiten Moles Zimmtaldehyd an eine Mitwirkung der Restfelder der Nitrogruppen denken.

Im weiteren haben wir die Systeme vom Salizylaldehyd mit Phenolen zu untersuchen. Aus den in Fig. 2 wiedergegebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Neigung des Salizylaldehyds zur Bildung von Verbindungen mit Phenolen erheblich geringer ist als des Zimmtaldehyds. Denn Salizylsäure gibt, wie Fig. 2 es zeigt, mit Phenol, den beiden Naphtholen, Pyrogallol, Hydrochinon, *o*-Nitrophenol und auch 1, 2, 4-Dinitrophenol einfache Eutektika. Erst mit der hochaffinen Pikrinsäure gibt Salicylaldehyd zwei durch Umwandlungspunkte gekennzeichnete Verbindungen von

1 Mol Pikrinsäure und 2 Mol Salizylaldehyd,
1 1

Es läßt sich naturgemäß nicht entscheiden, ob hier das CO-Gruppenrestfeld der Träger der Verbindungsfähigkeit ist. Viel wahrscheinlicher scheint die Wirksamkeit des OH-Gruppenrestfeldes der Salicylsäure, da ja Pikrinsäure mit Phenolen ganz allgemein zu Verbindungen zusammentritt. So existieren die aus Zustandsdiagrammen erschlossenen Verbindungen:

1-Phenol-1-Pikrinsäure,[2 3] 1-Resorzin-1-Pikrinsäure,[4]
1-Brenzkatechin-1-Pikrinsäure,[4] 1-β-Naphthol-1-Pikrinsäure,[1]
1-Guajakol-1-Pikrinsäure[4]

sowie die auf präparativem Wege erschlossenen Verbindungen:

1-Chlorphenol-1-Pikrinsäure,[5] 2-Kresol-3-Pikrinsäure,[5]
1-α-Naphthol-1-Pikrinsäure,[6] 5-Xylenol-4-Pikrinsäure.[5]

Diese Tatsachen legen die Möglichkeit nahe, daß auch bei Zimmtaldehyd die Verbindungsfähigkeit Phenolen gegenüber nicht oder nicht ausschließlich auf die Wirksamkeit des CO-Gruppenrestfeldes des Zimmtaldehyds zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf die Wirkung, beziehungsweise auf die Mitwirkung des der Nichtsättigung in der Seitenkette entsprechenden Restfeldes.

---

1 Kuriloff, Zeitschr. phys. Chem. *23*, 547, 1897.

2 Kremann, Monatshefte für Chemie, *25*, 1246, 1904.

3 Philip, Journ. chem. Soc., *83*, 833, 1903.

4 » und Smith, Journ. chem. Soc., *87*, 1735, 1905.

5 Gödike, Ber., *26*, 3042, 1893.
Marchetti, Gazz. chim. ital., *12*, 503, 1882.

Experimenteller Teil.

1. Die Systeme von Zimmtaldehyd mit Phenolen.

Die in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis VII unter Einbeziehung der Versuche mit Pogantsch wiedergegeben.

Wie erwähnt, ließen sich in den drei Systemen von Zimmtaldehyd mit α- und β-Naphthol sowie mit *o*-Nitrophenol nur die Schmelzlinien von α-, β-Naphthol, beziehungsweise *o*-Nitrophenol bis zu bestimmten Gehalten von Zimmtaldehyd realisieren. Dann folgt bis nahe an reinen Zimmtaldehyd ein Gebiet, in welchem aus den hochviskosen Schmelzen trotz Impfens mit den Komponenten, beziehungsweise analoger Verbindungen eine Krystallisation nicht zu erzielen war.

Dieses Intervall reicht im System:

Zimmtaldehyd—α-Naphthol	von	0	bis	50% Zimmtaldehyd
—β- »		0		60
—*o*-Nitrophenol		0		65

Nach den bisherigen Erfahrungen würde dieses Verhalten auf die Existenz von Verbindungen deuten, deren Krystallisationsgeschwindigkeit aus den hochviskosen Schmelzen nur gering ist. Das Zustandsdiagramm des Systems Zimmtaldehyd—*p*-Nitrophenol besteht außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten aus der Schmelzlinie einer äquimolaren Verbindung der Komponenten, für die sich ein Zimmtaldehydgehalt von 49·1% berechnet. Denn die Schmelzlinie der Verbindung verläuft bei dieser Zusammensetzung und einer Temperatur von 33·5° ganz flach zu einem Schnittpunkt mit der Schmelzlinie von *p*-Nitrophenol.

Andrerseits wird die Schmelzlinie der Verbindung begrenzt durch ein Eutektikum bei 90% Zimmtaldehyd und —25°, so daß auf die Nichtexistenz von zimmtaldehydreicheren Verbindungen geschlossen werden darf. Ganz ähnlich fällt im System Resorzin—Zimmtaldehyd der Schmelzpunkt der äquimolaren Verbindung, für die sich ein Zimmtaldehydgehalt von 55% berechnet, nahe mit dem Eutektikum mit Resorzin zusammen.

Tabelle I.

System Zimmtaldehyd—α-Naphthol (Versuche mit Pogantsch).

a) Menge: α-Naphtol 1·88 *g*. Zusatz vom Zimmtaldehyd.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	95
10·3	86
24·5	66
37·0	40
47·1	11
52·5	—[1]

[1] Schmelzen dieser Zusammensetzungen sind hochviskos und krystallisieren trotz Impfens mit den Komponenten, sowie der Verbindung Zimmtaldehyd-*p*-Nitrophenol nicht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

b) Menge: Zimmtaldehyd 2·55 *g*. Zusatz von α-Naphthol.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10
93·1	—[1]
84·5	—[1]
68·8	—[1]

[1] Schmelzen dieser Zusammensetzungen sind hochviskos und krystallisieren trotz Impfens mit den Komponenten sowie der Verbindung Zimmtaldehyd-*p*-Nitrophenol nicht.

Tabelle II.

System Zimmtaldehyd—β-Naphthol (Versuche mit Pogantsch).

a) Menge: β-Naphtol 1·81 *g*. Zusatz von Zimmtaldehyd.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	121
5·8	118
22·6	98
33·4	79
43·4	59
52·2	36
57·8	0
60·3	—[1]

b) Menge: Zimmtaldehyd 1·85 *g*. Zusatz von β-Naphthol

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10
90·3	—[1]
80·5	—[1]
78·1	—[1]
68·1	—[1]

[1] Schmelzen dieser Zusammensetzung sind hochviskos und krystallisieren trotz Impfens mit den Komponenten, beziehungsweise der Verbindung Zimmtaldehyd-*p*-Nitrophenol nicht.

Tabelle III.

System Zimmtaldehyd—*o*-Nitrophenol (Versuche mit Pogantsch).

a) Menge: *o*-Nitrophenol 2·84 *g*. Zusatz von Zimmtaldehyd.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	44·5
6·5	42·0
13·0	39·0
20·8	34·0
28·6	28·5
37·0	21·5
45·2	14·0

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
50·1	+ 7·5
56·3	1·5
61·8	— 8
65·8	—[1]
69·8	—[1]

b) Menge: Zimmtaldehyd 2·60 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10
96·3	— 12
92·9	—[1]

[1] Schmelzen dieser Zusammansetzung sind hochviskos und krystallisieren trotz Impfens mit den Komponenten und der Verbindung Zimmtaldehyd-*p*-Nitrophenol nicht.

Tabelle IV.

System Zimmtaldehyd—*p*-Nitrophenol.

a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·50*g*. Zusatz von Zimmtaldehyd (Versuche mit Zechner).

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	113	34·3	70
7·2	105·0	39·0	61
15·0	95·0	45·5	45
26·2	82	50·2	33

b) Menge: Zimmtaldehyd 4·0 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol (Versuche mit Zechner).

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10	75·7	+ 11·0
89·8	— 25	70·0	21·0
84·8	— 10	62·0	30

c) Menge: Zimmtaldehyd 3·24*g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol (Versuche mit Zechner).

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10	56·4	+ 32
96·2	— 14	52·6	+ 32·5
89·5	— 25	50·2	+ 33
78·1	+ 5	46·6	+ 32[1]
71·7	+ 18	43·4	+ 50
66·8	+ 25	40·7	+ 57
61·4	+ 30		

Eutektische Krystallisation.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

d) Menge: *p*-Nitrophenol 2·46 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol (Versuche mit Pogantsch).

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	113	46·5	42
7·3	107	52·3	33
17·0	97	55·9	32
31·5	76	59·4	31
38·6	61		

e) Menge: Zimmtaldehyd 2·55 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol (Versuche mit Pogantsch).

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10	70·7	+ 19
91·1	—[1]	63·5	28
79·2	—[1]	57·0	32

f) Menge: Zimmtaldehyd 2·75 *g*. Zusatz von *p*-Nitrophenol (Versuche mit Pogantsch).

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
81·2	—[1]	55·8	32
70·7	+ 19	53·0	32·5
67·0	25	48·2	33
62·8	28	42·8	50[2]
60·3	30·5		

[1] Schmelzen dieser Zusammensetzung sind hochviskos und krystallisierten nicht.
[2] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 31°

Tabelle V.

System Zimmtaldehyd—Resorzin.

a) Menge: Zimmtaldehyd 6·72 *g*. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10	62·6	17
85·9	— 3	56·0	21
77·9	— 1	53·7	25·5
70·3	12	47·6	47

b) Menge: Resorzin 4·09 *g*. Zusatz von Zimmtaldehyd.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	110
7·0	105·5
16·6	98
28·7	87
39·5	68

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle VI.

System Brenzkatechin—Zimmtaldehyd.

a) Menge: Brenzkatechin 4·81 *g*. Zusatz von Zimmtaldehyd.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	103·5	33·9	74
8·0	97	42·1	61
16·2	92	51 1	28
25·5	84·5		

b) Menge: Zimmtaldehyd 5·15 *g*. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10	66·7	19
94·5	—[1]	61·3	21
88·4	+	54·7	22
82·1	+ 10	49·8	39
75·0	15·5		

[1] Krystallisierte nicht.

Tabelle VII.

System Zimmtaldehyd—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 3·43 *g*. Zusatz von Zimmtaldehyd.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	95	28·4	64·0[1]
7·4	88	39·0	51·0
17·5	76	48·6	32·0[1]

b) Menge: Zimmtaldehyd 5·25 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 10
92·0	— 16
77·4	— 3
64·5	+ 4
55·0	+ 19
48·3	+ 32[1]

c) Menge: Zimmtaldehyd 2·87 *g*. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Zimmtaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	– 10	70·9	+ 3·5
95·7	— 12	66·0	+ 4
87·0	– 20[3]	59·8	+ 12
80·2	—	57·2	+ 18
72·3	+	54·1	+ 22

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei zirka + 4°
Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 20°

[3] Eutektische Krystallisation.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei zirka 21°. Nach der zimmtaldehydreicheren Seite verläuft die Schmelzlinie der äquimolaren Verbindung nach einem Umwandlungspunkt in eine zimmtaldehydreichere Verbindung bei 78% Zimmtaldehyd und — 1°. Als nächstliegende Verbindung kommt in Betracht die Verbindung: 2-Zimmtaldehyd-1-Resorzin, für die sich ein Zimmtaldehydgehalt von 70·5% berechnet. Die Zusammensetzung zimmtaldehydreicherer Verbindungen liegt bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie dieser zweiten Verbindung. Für das Eutektikum mit Zimmtaldehyd läßt sich extrapolatorisch eine Lage bei 98% Zimmtaldehyd und 12° festlegen.

Im System Brenzkatechin—Zimmtaldehyd liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten die Schmelzlinie nur einer, und zwar die der äquimolaren Verbindung vor, die bei 55% Zimmtaldehyd durch ein flaches Maximum bei 22° geht. Das Eutektikum mit Brenzkatechin liegt nahe der gleichen Temperatur und 52% Zimmtaldehyd, das mit Zimmtaldehyd bei zirka 98·5% Zimmtaldehyd und — 11°.

Im System *m*-Nitrophenol liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten ebenfalls eine dritte einer Verbindung beider entsprechende Schmelzlinie vor, die begrenzt wird von den beiden Eutektika mit *m*-Nitrophenol, beziehungsweise Zimmtaldehyd bei 63·5% Zimmtaldehyd und + 4°, beziehungsweise 86·5% Zimmtaldehyd und — 20°.

Die Schmelzlinie der Verbindung geht etwas über 4° durch ein Maximum bei einer der Zusammensetzung einer Verbindung von 2-Zimmtaldehyd und 1-*m*-Nitrophenol entsprechenden Schmelze, so daß wir annehmen können, daß diese Verbindung sich primär im Gebiete von 63·5 bis 86·5% Zimmtaldehyd abscheidet.

II. Die Systeme von Salizylaldehyd mit Phenolen.

Aus den in den Tabellen VIII bis XV wiedergegebenen und in Fig. 2 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen folgt, daß in den Systemen von Salizylaldehyd mit Phenol, α- und β-Naphthol, Hydrochinon, Pyrogallol, Nitrophenol und 1, 2, 4-Dinitrophenol es nicht zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande kommt, sondern nur einfache Eutektika vorliegen.

Tabelle VIII.

System Salizylaldehyd—Phenol.

a) Menge: Phenol 3·97 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	41	33·0	3[1]
14·8	20	41·0	— 7
24·2	10	48·9	— 19·5[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 30°

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

b) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	58·6	— 24[1]
91·1	— 8	48·9	— 19
68·1	—[1]		

c) Menge: Salizylaldehyd 3·78 *g*. Zusatz von Phenol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	60·2	— 22
80·3	— 10·5[1]	56·5	— 26·5
77·1	— 12	52·7	— 30[1]
70·7	— 15[1]	48·2	— 19
64·6	— 19[1]	40·0	— 10[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 30°

Tabelle IX.

System Salizylaldehyd—α-Naphthol.

a) Menge: α-Naphthol 3·06 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	92	42·0	44
7·1	86	50·0	30·5
18·4	76	58·3	
31·4	62		

b) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von α-Naphthol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7
76·1	— 10·5
59·2	+ 5

c) Menge: Salizylaldehyd 3·32 *g*. Zusatz von α-Naphthol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7
85·8	— 9
79·6	— 10
72·8	— 12·5
66·7	— 16
62·4	— 18
55·6	+ 15
50·9	+ 27·5[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 20°

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle X.

System Salizylaldehyd—β-Naphthol.

a) Menge: β-Naphthol 3·96 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	121	34·3	88
7·9	115	41·8	
16·8	107	49·5	69
25·8	98		

b) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von β-Naphthol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	66·2	33
90·7	— 8·5	56·3	56
77·3	+ 7	49·1	69

c) Menge: Salicylaldehyd 3·52 *g*. Zusatz von β-Naphthol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	—	54·4	58
78·0	4·0	46·3	72
73·6	19·0[1]	42·6	77
69·2	29·0[1]	38·8	82
63·3	40	34·1	88·5
59·3	50		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 11°

Tabelle XI.

System Salizylaldehyd—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 3·37 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	169·5	35·5	150·5
6·2	167·0	46·0	142
20·5	160	55·1	134

b) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	—
85·2	80
76·3	106
70·3	118
62·3	127
	134·5

c) Menge: Salizylaldehyd 3·43 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	63·6	126
80·9	97	59·4	131[1]
76·9	105	54·5	136
72·4	115[1]	49·1	140
67·3	121[1]		

d) Menge: Salizylaldehyd 3·01 *g*. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	—	83·6	85
95·0	15	78·4	103
90·5	52		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei etwas unter — 7°

Tabelle XII.

System Salizylaldehyd—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 3·07 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	132	29·3	103·5
6·9	121	38·9[1]	93·0
18·3[1]	112·5	49·4	80·4

b) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	—	66·0	50
86·8	15	53·5	72
69·6	46·0[1]	47·9	82[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 8°

c) Menge: Salizylaldehyd 2·91 *g*. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	—	77·6	35
95·5	— 6·5	71·5	44
89·3	+ 8	51·3	76
85·1	19·0[1]	48·5	81[1]

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei zirka — 8.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle XIII.

System Salizylaldehyd—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: Salizylaldehyd 3·73 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	—	59·1	+ 6[1]
84·8	— 10·5	54·4	+ 9
80·6	— 12	50·9	+ 12
75·7	— 14	47·1	+ 15
70·4	— 5	44·2	+ 17
67·1	— 2[1]	40·7	+ 20
62·4	+ 3		

b) Menge: *o*-Nitrophenol 3·12 *g*. Zusatz von Salicylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	44	38·8	21
7·5	40	47·2	15
18·7	34	55·2	9
28·1	28		

c) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	70·4	— 4[1]
86·0	— 10	53·6	10[1]
80·0	— 12		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 14°

Tabelle XIV.

System Salizylaldehyd—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	58·3	41
90·0	— 9[1]	50·7	56
88·4	— 9	45·6	63
67·7	+ 19		

b) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 4·89 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	111	27·4	85
5·8	106	39·8	70
15·8	96	50·4	

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 14°

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

c) Menge: Salizylaldehyd 2·95 *g*. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	65·1	28
92·3	— 8·5	60·0	35[1]
85·3	— 10·5[1]		
77·6	— 14		
70·9	+ 7[1]		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 14°.

Tabelle XV.

System Pikrinsäure—Salizylaldehyd.

a) Menge: Pikrinsäure 3·53 *g*. Zusatz von Salizylaldehyd.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
0·0	121	24·3	83·5[1]
6·1	112	35·8	64·1[1]
14·0	98	47	54[2]

b) Menge: Salizylaldehyd 5·84 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.
100·0	— 7	72·5	33
89·4	+ 4	62·0	41·5[2]
82·7	21		

c) Menge: Salizylaldehyd 4·50 *g*. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Salizylaldehyd	Temp. der prim. Krystall
100·0	— 7	54·2	51
93·8	— 6·5[3]	47·7	54[2]
84·3	+ 13	44·7	55
76·0	+ 29[3]	41·6	55·5
71·2	34	38·6	57
66·6	35[3]	34·4	65·5[1]
61·2	44	31·3	70
57·0	48		

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55 bis 54°
[2] 35°
[3] 6·5°

Ihre Lage ist die folgende:

Im System Salizylaldehyd
mit Phenol bei — 30° und 53% Salizylaldehyd,
α-Naphthol — 20 60

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mit β-Naphthol	bei	— 11°	und 82% Salizylaldehyd,
Pyrogallol		— 8	95%
Hydrochinon		— 7·5	97·5%
1, 2, 4-Dinitrophenol		— 14	78%

Im System Pikrinsäure—Salizylaldehyd dagegen liegen außer den Schmelzlinien der Komponenten noch zwei, verschieden zusammengesetzten Verbindungen entsprechende Äste des Zustandsdiagrammes vor, die sich durch Umwandlungspunkte kennzeichnen. Der salizylreicheren Verbindung entspricht ein Umwandlungspunkt bei 40% Salizylaldehyd und 55° Wir dürfen annehmen, daß es sich hier um die äquimolare Verbindung handelt, der ein Salizylaldehydgehalt von 37·4% entspricht. Der Umwandlungspunkt dieser Verbindung in die salizylreichere bei 35° und 65% Salizylaldehyd dürfte einer Verbindung von

1-Pikrinsäure-2-Salizylaldehyd

entsprechen, für die sich ein Salizylgehalt von 51·5% berechnet.

Denn die gleichfalls noch mögliche Zusammensetzung dieser Verbindung von 1-Pikrinsäure und 3-Salizylaldehyd erscheint unwahrscheinlich und die Verbindung von 1-Pikrinsäure-4-Salizylaldehyd, für die sich ein Gehalt von 68% Salizylaldehyd berechnet, liegt bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie der salizylreicheren Verbindung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Kremann Robert, Zechner Eduard

Artikel/Article: Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLIX. Mitteilung. Die binären Systeme von Zimmtaldehyd und Salizylaldehyd mit Phenolen. 177-192