

SÓBRE ALGUNS SISTEMAS BINÁRIOS DE BÉTA DERIVADOS DA NAFTALENA (*)

GERMINIO NAZÁRIO

Químico do Instituto Adolfo Lutz

Encontra-se na literatura uma já apreciável série de estudos referentes a sistemas binários da naftalena com 2-halogenonaftalenas e pseudo-halogenonaftalenas (-OH, -NH₂, -CH₃), como também desses derivados naftalênicos entre si.

Tanto L. Klemm, W. Klemm e G. Schiemann¹ quanto H. C. Grimm, M. Günther e H. Tittus², aos quais se deve a maior parte dos sistemas pesquisados e que trabalharam segundo o método de "degêlo-fusão" (3), não incluíram nas suas publicações os dados experimentais, contentando-se com a publicação de gráficos e especialmente os primeiros publicaram-nos de tamanho tão pequeno e sem destacar nele os valores experimentais, que a interpretação dos mesmos, em certos casos, se torna duvidosa. Em vista disso é que resolvemos estudar uma série de sistemas já elaborados pelos autores acima mencionados. Discutiremos a seguir os resultados de nossos estudos. Começaremos por examinar aqueles sistemas binários em que um dos componentes é a própria naftalena.

C.M. — significa a formação de Cristais Mistos entre os componentes.

I,II,III,IV, e V — indicam os tipos dos sistemas de cristais mistos, segundo a classificação de Bakhuis-Roozeboom (4).

E — significa que as substâncias puras do sistema binário formam um simples eutético (sem miscibilidade no estado sólido).

(?) — significa que os dados do autor não se prestam para uma interpretação razoável.

Sistema binário:

(*) Parte extraída da tese de doutoramento apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras da Universidade de São Paulo, em 1946, para o título de "Doutor em Ciências". (Trabalho elaborado sob a direção do Prof. H. Rheinboldt).

I — Naftalena + 2-fluornaftalena (Fig. 1). Foi elaborada por Klemm e Schiemann¹. O minúsculo gráfico publicado pelos autores mostra que as duas substâncias formam uma série contínua de cristais mistos. A curva "solidus" que se estende de 0 até cerca de 40 mol.% de naftalena, na mesma temperatura de degêlo da própria fluornaftalena, toma depois uma direção regularmente ascendente. A curva "liquidus", porém, não tem um traçado ascendente regular, mostrando no meio do diagrama um aspecto côncavo, mantendo-se contudo sempre afastada da curva "solidus". Os próprios autores não dão interpretação do tipo do sistema.

J. Timmermans⁵, registra em 1936 este sistema sob a designação: "C.M.I." F. Holz¹⁵, porém caracteriza o sistema por "C.M.III ou Ia". A formação de cristais mistos do tipo III parece muito pouco provável pois que nem a curva de degêlo, nem a curva de fusão, passam por um mínimo que se ache mais baixo do que as temperaturas correspondentes ao componente de menor ponto de fusão. O tipo Ia. de R. Ruer⁷ é admissível em razão da pronunciada inflexão da curva "liquidus"; trata-se porém de caso encontrado só muito raramente. Do nosso estudo resulta um gráfico (fig. 1) característico para o tipo I, com série contínua de cristais mistos; desapareceu a inflexão da curva "liquidus" e ambas sobem até cerca de 40% de naftalena só pouco acima do ponto de partida, elevando-se, com porcentagem crescente de naftalena, mais acentuadamente.

Naftalena forma com 2-cloro e 2-bromonaftalena segundo Klemm e Schiemann¹, sem dúvida, série contínua de cristais mistos do tipo III, passando as respectivas curvas "liquidus" e "solidus" por um mínimo pronunciado e tocando-se no mesmo. Ao contrário disso, naftalena forma com 1-fluor, 1-cloro, e 1-bromonaftalena, eutéticos, não se podendo porém afirmar, baseados nos gráficos apresentados por Klemm, e Schiemann¹, tratar-se, nesses casos, ou de eutéticos simples dos componentes puros ou, talvez, de sistemas pertencentes ao tipo V: formação mais ou menos limitada de cristais mistos. Em todo o caso, quanto à possibilidade de formação de cristais mistos evidencia-se diferença entre as substituições das posições 1 e 2 da naftalena.

Sistema binário:

II — 2-Naftalena + 2-cloronaftalena (fig. 2). Foi pesquisado por Klemm e Schiemann¹ e o gráfico das curvas por eles publicado mostra uma forma tipicamente côncava e aparentemente

simétrica, tendo as curvas de degêlo e de fusão um percurso aparentemente paralelo e bem próxima uma da outra. O mínimo parece encontrar-se na mistura de 50 mol.% sem, porém, as duas curvas se aproximarem mais nesse ponto. Timmermans⁸ caracteriza esse sistema de acôrdo com a nossa interpretação do gráfico por: "C.M.III". F. Holzl⁹, porém, dá extranhamente a interpretação: "cristais mistos contínuos I (?)". Esta interpretação se baseia, provavelmente, no fato de não se observar um mínimo pronunciado no traçado das curvas; tratando-se, porém, de uma série de cristais mistos do tipo I, as curvas não poderiam ser côncavas descendo abaixo dos pontos de fusão dos componentes, pontos que neste caso, são quasi iguais. Nosso estudo desse sistema confirma plenamente o resultado obtido pelos pesquisadores anteriores. Trata-se, sem dúvida, de uma série contínua de cristais mistos do tipo III, encontrando-se o mínimo das curvas a cerca 50% e cerca 52°.

Sistema binário:

III — 2-Fluornaftalena+2-bromonaftalena (fig. 3). Klemm e Schiemann¹ observaram curvas de degêlo e de fusão muito semelhantes às do sistema precedente, só que bastante mais côncavas do que as acima referidas. Consequentemente o sistema foi caracterizado por Timmermans⁸ como pertencente ao tipo III enquanto F. Holzl⁹ o caracteriza por "C.M.I ou III". Nosso estudo confirma a formação de uma série contínua de cristais mistos com mínimo nas curvas de degêlo e de fusão, isto é, tipo III. O mínimo do nosso gráfico, que se encontra a cerca 47% em 2-fluornaftalena, é, porém, também pouco destacado, não se confundindo as curvas de degêlo e de fusão num ponto certo, que ao contrário ficam distanciadas de 4°. A 1-fluornaftalena forma ao contrário com 1-cloro e 1-bromonaftalena eutéticos, segundo a pesquisa de Klemm e Schiemann¹, não se podendo, contudo, excluir uma pequena solubilidade no estado sólido conforme o tipo V.

Sistema binário:

IV — 2-Cloronaftalena+2-bromonaftalena (fig. 4). O gráfico apresentado por Klemm e Schiemann¹ para o sistema mostra uma série contínua de cristais mistos, ficando as curvas de degêlo e de fusão muito próximas uma da outra. Evidentemente, baixa o ponto de fusão da bromonaftalena um pouco, por adição de 2-cloronaftalena. A interpretação exata do sistema é, porém, muito di-

ficultada pelo minúsculo tamanho do gráfico de só 20 x 8 mm. Talvez o mínimo das curvas se encontre a cerca 80 mol.% de 2-bromonaftalena e a cerca 53°, o que significa uma depressão máxima da curva de 4°. O traçado das curvas não mostra porém um mínimo nítido. Timmermans⁸ registra o sistema como sendo do tipo III. F. Holzl⁹, porém, indica para ele "C.M.I ou III". Nosso estudo revela de fato um perfeito sistema do tipo I sem nenhuma depressão, tendo as curvas "solidus" e "liquidus" que se mantem muito próximas, um traçado perfeitamente linear entre os pontos de degêlo e de fusão dos dois componentes. 1-Cloro e 1-bromonaftalena formam segundo Klemm e Schiemann¹ uma série contínua de cristais mistos do tipo III, mostrando o gráfico dos autores um mínimo bem definido das curvas. É este o único caso em que os autores encontraram formação de cristais mistos em α — derivados da naftalena, o que corresponde aliás ao fato de cloro e bromo derivados de compostos orgânicos formarem cristais mistos quasi sem exceção.

Sistema binário:

V — 2-Cloronaftalena+2-naftol (figura 5). Foi pesquisado por Grimm, Günther e Tittus² pelo método de "degêlo-fusão"³. Os autores caracterizaram o sistema, como pertencente ao tipo IV, apresentando uma lacuna de miscibilidade no estado sólido de cerca 50 mol%. De fato, o gráfico da curva "liquidus" mostra um pronunciado ponto de transição a cerca 62° e 82 mol.% de 2-cloronaftalena. A curva "solidus", porém, desce primeiro a partir do ponto de degêlo da 2-cloronaftalena, como se vê na figura 6 que reproduz o gráfico publicado pelos autores. F. Holzl¹⁰ registra o sistema com a indicação: — "C.M.IV, L.M.=38—80 mol.% 2-cloronaftalena" (*). Timmermans¹¹ considera, porém, o sistema como sendo uma combinação dos tipos IV e III e traz na figura 462 de seu livro, um gráfico por ele mesmo construído que reproduzimos na figura 7. Do nosso estudo do sistema, resulta tratar-se de um verdadeiro tipo IV. Achamos o ponto de transição a 62° (conforme o achado dos autores anteriores) e a 83% (=81,2 mol.%) de 2-cloronaftalena. A lacuna da miscibilidade, se estende de 34 a 79% (31,3 a 76,9 mol.%) de 2-cloronaftalena. Para serem comparados com os gráficos das figuras 6 e 7, apresentamos na figura 8 o diagrama por nós estabelecido também desenhado em porcentagem molar.

(*) L. M. — Lacuna de miscibilidade no estado sólido.

Sistema binário:

VI — 2-Cloronaftalena+2-naftilamina (fig. 9). O gráfico elaborado por Grimm e colaboradores² pelo método “degêlo-fusão” é muito difícil de se interpretar. Os autores consideram-no como pertencente ao tipo IV, com uma lacuna de miscibilidade de ca. 30 mol.%. Como se vê pela figura 10 que reproduz o gráfico publicado pelos autores, a curva de fusão não mostra marcado ponto de transição e talvez não apresente nenhum. A curva de degêlo, sóbe desta vez diretamente a partir do ponto correspondente à 2-cloronaftalena; é, porém, impossível reconhecer-se a extensão da lacuna de miscibilidade, — si tal existe —, e isto porque os autores não pesquisaram o número suficiente de misturas nessa região do diagrama. É por isso que Timmermans¹², considera este sistema como sendo do tipo I, desprezando assim qualquer ponto de transição na curva “liquidus” e também não acreditando na presença de uma lacuna indicada pelo traçado da curva “solidus”. F. Holzl¹⁰, registra, porém, o sistema com a indicação: “C.M.IV,L.M.—35—75 mol.% 2-cloronaftalena”; conforme o gráfico dos autores, entretanto a lacuna da miscibilidade se pode estender no máximo só até cerca 70 mol.%. O gráfico resultante da nossa própria observação, que para fins de comparação com os dos autores anteriores apresentamos na figura 11, desenhado em porcentagem molar de 2-cloronaftalena, revela indubitavelmente o tipo IV de cristais mistos. O ponto de transição se encontra a 67° e 68,5 mol.% e a lacuna de miscibilidade se estende entre cerca 30 e 65 mol.% de 2-cloronaftalena.

Como último desta série estudamos o sistema binário:

VII — 2-Naftol+2-metilnaftalena (fig. 12). Anteriormente foi pesquisado por Grimm, Günther e Tittus². Empregaram os autores, misturas obtidas pela fusão completa dos componentes, e observaram seu comportamento quando aquecidas em capilares de vidro fechados à lâmpada. Do gráfico dos autores que apresentamos na figura 13 vê-se que a curva de fusão mostra um típico ponto de transição a 44° e 84 mol.% de 2-metilnaftalena. A curva de degêlo é, porém, acentuadamente irregular entre cerca 85 a 95%. Os autores assinalam 3 pontos dessa curva e que se acham cerca 5° mais baixos do que o ponto de degêlo da 2-metilnaftalena. Apesar disso, consideram eles esse sistema como pertencente ao tipo IV,

com pequena lacuna de miscibilidade de só 10 mol.%. F. Hölzl¹³ registra o sistema com a indicação: "C.M.IV". J. Timmermans¹⁴, porém, considera o sistema como sendo do tipo I; deve ele pois, ter considerado não só falha a observação do ponto de transição, como também a do abaixamento da curva "solidus" no lado da 2-metilnaftalena. Nosso estudo do sistema, cujo gráfico foi desenhado também em porcentagem molar de 2-metilnaftalena e representado na fig. 14, revela um perfeito sistema do tipo IV. Encontra-se o ponto de transição a 40° e cerca 88,2% (= 88,3 mol.%) de 2-metilnaftalena. A lacuna de miscibilidade tem muito maior extensão do que a indicada pelos autores citados, estendendo-se de 32 a 84% (= 32,3 a 84,3 mol.%). O traçado da curva "solidus" por nós achado, é pois totalmente diferente do indicado pelos autores anteriores. Em outros pares de compostos orgânicos, não se observou até hoje substituição isomorfa do grupo hidroxílico pelo metílico¹⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

Esta parte contém a descrição do estudo experimental de 7 sistemas binários.

Ao relato dos diversos sistemas binários realizados, juntamos, quando aparecem pela primeira vez os componentes considerados, a descrição da sua preparação ou purificação. Esta última foi utilizada predominantemente, em nosso trabalho, e tendo como fonte produtos comerciais de diversas origens.

O método de pesquisa foi o de "degêlo-fusão"³. O pontos de degêlo e de fusão das misturas foram, de modo geral, observados em capilares de vidro, abertos, com um fio de vidro servindo de agitador; em certos casos recorreu-se, complementarmente, ao microscópio com placa de aquecimento. (Aparelho de Kofler).

Tôdas as porcentagens das misturas reunidas nas tabelas significam porcentagens em peso, si não for dada outra indicação.

P.D. significa ponto de degêlo.

P.F. significa ponto de fusão.

I — SISTEMA BINÁRIO

NAFTALENA + 2-FLUORNAFTALENA

Fig. 1

NAFTALENA

O produto comercial foi sucessivas vezes cristalizado de álcool etílico e depois bisublimado. Obtivemos os pontos

P. D. = 79,4

P. F. = 80,1°

PONTOS DE FUSÃO DA NAFTALENA

P. F.	Autores	Ano	Cit. N.º
79°	E. Knoevenagel	1914	16
79,60-79,64°	A. A. Noyes e C. G. Abbot	1897	17
79,7°	L. Mascarelli e V. Babini	1909	18
80°	H. Rheinboldt e M. Kircheisen	1926	19
79,9-80°	R. Schiff	1883	20
80°	G. S. Parks e H. M. Huffman	1931	21
80°	G. A. Hulett	1899	22
80°	L. Vignon	1891	23
80,05°	A. Bogojawlenski	1904	24
80,05°	A. Jaquerod e E. Wassmer	1904	25
80,05°	(P. solidif.) K. P. Monroe	1919	26
80,06°	F. Burriel	1931	27
80,06°	E. J. Mills	1882	28
80,08°	Stelzner; Register 1914-15		
80,1°	J. Timmermanis e F. Burriel	1931	29 *
80,1°	O. Scheuer	1910	30
80,1°	A. M. Wassiljew	1917	31
80,15°	H. Block	1911	32
80,23°	P. de Beule	1931	33
80,4°	C. W. Waidner e G. K. Burgess	1911	34 *
80,4°	V. Meyer e W. Riddle	1893	35
80,5°	H. Rheinboldt	1925	36
80,4-80,5°	Stelzner; Register 1916-18		
80,4-80,5°	Idem; idem 1919-21		
80,8°	R. Kempf	1908	37
80,98°	V. Ssobolewa	1902	38

Nosso ponto de fusão está de acordo com as medidas de institutos de padronização de contantes cit. 29

2 — FLUORNAFTALENA

Servimo-nos de um produto preparado por F. Berti³⁹ pela decomposição térmica do fluoborato de 2-naftalenodiazonio, segundo Balz e Schiemann⁴⁰.

O produto foi destilado novamente com vapor d'água em meio fracamente alcalino. Cristalizado depois de álcool etílico diversas vezes; obtivemos, por fim, os pontos

P.D. = 59,4°

P.F. = 60,1°

PONTOS DE FUSÃO DE 2-FLUORNAFTALENA

P. F.	AUTORES	ANO	CIT. N.º
58°	N. Nakata	1931	41
59°	A. Ekbon e R. Mauzelius	1889	42
59°	Valentiner e Schwarz	1898	43
60°	L. Klemm, W. Klemm e G. Schiemann	1933	44
60,2°	A. Parts	1930	45
61°	G. Schiemann, W. Gueffroy e W. Winkel Mueller	1931	46

Nosso ponto de fusão está de acôrdo com a citação mais recente.

Tôdas as misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes. Os pontos de degêlo e de fusão foram observados em provas separadas.

% Naftalena	P. D. C.	P. F. C.
0,0	59,4	60,1
5,2	59,4	60,3
9,9	59,4	60,8
20,3	59,5	61,1
29,7	59,7	61,4
40,5	59,8	62,1
45,8	60,0	63,0
55,6	61,1	66,0
64,7	62,0	69,2
74,8	65,0	72,8
84,8	69,0	76,2
95,0	76,0	79,0
100,0	79,4	80,1

Os componentes deste sistema formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

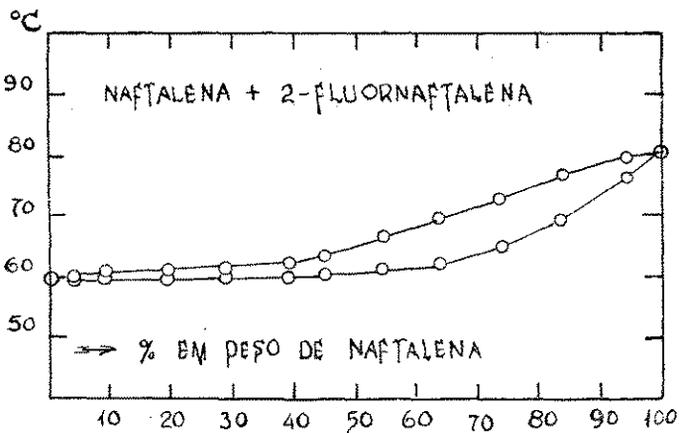


Fig. 1

II — SISTEMA BINÁRIO
2-FLUORNAFTALENA + 2-CLORONAFTALENA
FIG. 2

2 — CLORONAFTALENA

Um produto da "Eastman Kodak Co." foi diversas vezes cristalizado de álcool etílico e água e por fim de álcool etílico.

P.D. = 57,5°

P.F. = 58,2°

PONTOS DE FUSÃO DE 2-CLORONAFTALENA

P. F. °C	AUTORES	Ano	Cit. N.º
55	E. J. Van der Kan	1926	47
56	H. Rymkarenko	1876	48
56	Auwers e Frühling	1921	49
56	Menschutkin	1876	50
56,7	Jeffremow	1923	51
57-57,9	H. Rheinholdt e F. Berti	1942	52
58	L. Roux	1888	53
58,5	L. Klemm, W. Klemm e Schiemann	1933	54
58-59	A. Parts	1930	55
58,6	Ch. C. Price, Chapin, Goldamm Krebs e Shafer	1941	56
60	Heumann e Köchlin	1883	57
61	C. Liebermann e Palm	1876	58
61	Fr. Palm	1876	59

O nosso ponto de fusão está de acôrdo com os dados mais recentes: citações 52, 53, 54, 55 e 56.

As misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão, foram observados em provas separadas.

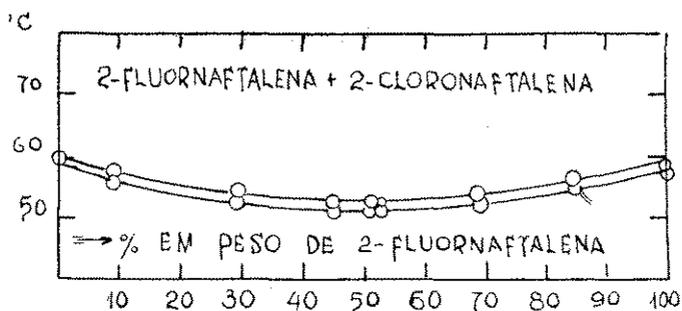


Fig. 2

% 2-Fluornaf.	P. D. C	P. F. C
0,0	57,5	58,2
9,8	55,5	57,8
29,8	53,0	54,6
45,0	51,8	52,9
50,9	51,4	52,3
52,8	51,6	52,6
68,3	55,2	54,4
87,9	52,5	57,2
100,0	59,4	60,1

Os componentes deste sistema formam uma série contínua de cristais mistos do tipo III, cujo mínimo contém cerca 50% de 2-fluoronaftalena e funde a cerca 52°.

III — SISTEMA BINARIO

2-FLUORNAFTALENA + 2-BROMONAFTALENA

FIG. 3

2 — BROMONAFTALENA

Preparamos 2-bromonaftalena seguindo as instruções dadas por M. S. Newmann e P. H. Wise que utilizaram a decomposição térmica do complexo tetrabromomercuroato de 2-naftalenodiazônio⁶⁰.

I — *Diazotação de 2-naftilamina*: 50 g de 2-naftilamina (0,35 moles) são agitados com 140 cm³ de ácido clorídrico concentrado e 670 cm³ de água, num balão de 2 litros, resfriando-se externamente com mistura de gelo e sal moidos. Diazota-se o cloreto de 2-naftilamonio com solução de nitrito de sódio a 20%, mantendo-se a temperatura abaixo de 5°. A adição de nitrito de sódio é interrompida quando evidencia-se haver pequeno excesso de ácido nitroso, pela reação com papel amido iodetado.

II — *Preparação da solução de Brometo duplo de Mercúrio II e sodio*. Enquanto diazota-se a 2-naftilamina, prepara-se ao lado uma solução de 57g de nitrato de mercúrio II em 100cm³ de água à qual se adiciona outra solução de 83g de brometo de sódio em 120 cm³ de água.

III — *Preparação do complexo brometo de 2-naftalenodiazonio + brometo de mercúrio II*.

A solução de cloreto de 2-naftalenodiazonio, fortemente agitada, adiciona-se a solução de brometo duplo de mercúrio-II e sódio. Forma-se imediatamente um precipitado amarelo que se retém num funil de Büchner, após ter sido agitado meia hora. Lava-se o precipitado com água gelada e depois com acetona. Escoam-se os líquidos de lavagem e seca-se pela passagem de ar. Coloca-se depois o produto amarelo num dessecador sobre ácido sulfúrico concentrado durante dois dias.

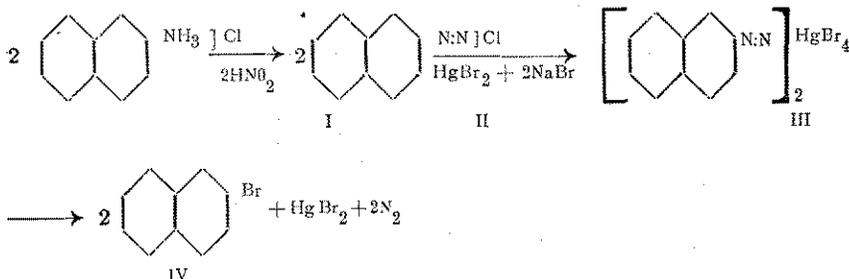
Obtivemos assim 139g do complexo, ou seja, 95,3% calculado na base da fórmula $[C_{10}H_7N_2Br]_2 + HgBr_2 = [(C_{10}H_7N_2)_2][HgBr_4]$

IV — *Decomposição térmica do complexo*: O complexo seco é colocado vagarosamente num balão de um litro com 2 tubuladuras, e que se encontra mergulhado num banho de glicerol a 100°. Numa das tubuladuras liga-se um refrigerante réto, e noutra um frasco de Erlenmeyer ligado por um tubo de borracha de diâmetro largo, frasco em que se coloca o complexo a ser decomposto. Por cuidadosa adição de pequenas porções do complexo evitamos o gasto de 300g de NaBr que Newmann e Wise misturaram ao complexo, para diluí-lo. Finda a decomposição, lava-se o aparelho com benzina que extrai tôda a mistura. Evapora-se a benzina e o resíduo duro e preto com reflexo brilhante é destilado no vácuo. A 1 mm. de pressão recolhe-se a fração que passa entre 85° a 90°. A 2-bromonaftalena apresentou P. F. 55-57° num aparelho de aquecimento elétrico (Kofler).

Obtivemos 42g de 2-bromonaftalena, 58,1% do rendimento teórico, calculado a partir de 2-naftilamina.

Os autores obtiveram em duas preparações 38,4g e 43,1g de 2-bromonaftalena, respectivamente 53 e 59%, com P. F. 55,00 — 56,4°.

As fases da preparação são assim representadas:



A 2-bromonaftalena foi purificada pela cristalização de álcool etílico e posta sob vácuo a 50° (vapor de éter de petróleo) durante uma hora, no aparelho de Abderhalden. Obtivemos P. D. 54,8 e P. F. 56,2°.

Novamente cristalizada de álcool etílico e posta sob vácuo a 50° durante 2 horas, obtivemos P.D. 55,0 e P.F. 56,1°. Distilado com vapor d'água (meio fracamente alcalino), depois cristalizado de álcool etílico e posto uma hora sob vácuo a 50°, obtivemos:

P.D. = 55,6°

P.F. = 56,2°

PONTOS DE FUSÃO INDICADOS PARA 2-BROMONAFTALENA

P. F. °C	AUTORES	ANO	CIT. N.º
55,8	F. Berti (P. D. = 54,8)	1942	61
55-56	A. Willemart	1937	62
55-56,4	M. S. Newmann e P. H. Wise	1941	63
55,8	A. Parts	1930	64
56-57	O. Brunel	1884	65
57	L. Klemm, W. Klemm e Schiemann	1933	66
58	E. Lellmann e A. Remy	1886	67
58-59	P. P. T. Sah	1941	68
68	C. Liebermann e F. Palm	1876	69

O ponto de fusão do nosso preparado está de acôrdo com os das citações 61, 62, 63 e 64.

Tôdas as misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão foram observados em provas separadas.

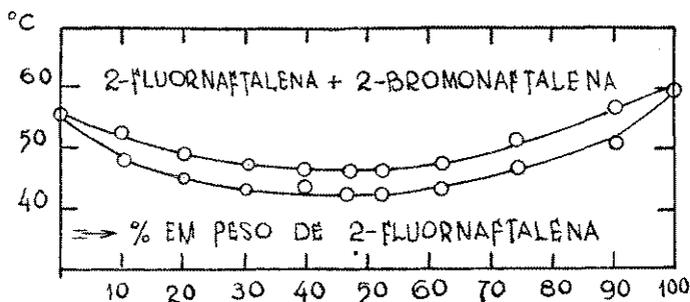


FIG. 3

% 2-Fluornaf.	P. D. °C	P. F. °C
0,0	55,6	56,2
10,4	48,5	52,4
20,9	45,2	49,1
30,3	43,6	47,4
39,8	43,2	46,2
47,3	42,0	46,0
52,4	42,4	46,2
61,8	43,7	47,6
73,9	46,4	51,2
90,5	50,6	56,2
100,0	59,4	60,1

Os componentes deste sistema formam uma série contínua de cristais mistos do tipo III, cujo mínimo contém cerca de 47% de 2-fluornaftaleno.

IV — SISTEMA BINÁRIO
 2-CLORONAFTALENA + 2-BROMONAFTALENA
 FIG. 4

Tôdas as misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão, foram determinados em provas separadas.

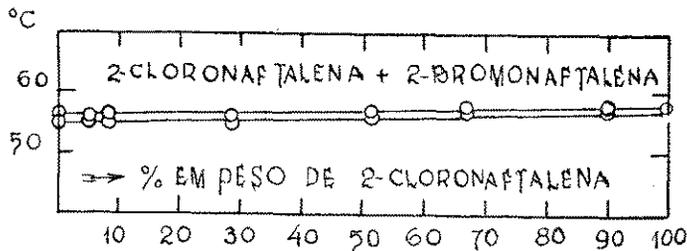


FIG. 4

% 2-Cloronaf.	P. F. °C	P. F. °C
0,0	55,6	56,2
5,5	55,7	56,7
8,7	55,8	56,8
28,6	55,9	56,9
51,2	56,4	57,4
67,3	57,0	57,9
90,5	57,3	58,2
100,0	57,5	58,2

Os componentes deste sistema formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

V — SISTEMA BINÁRIO
2-CLORONAFTALENA + 2-NAFTOL

Fig. 5

2 — NAFTOL

O produto "2-naftol para análise" da "Rhodia" foi cristalizado diversas vezes de tetracloreto de carbono e depois de sêco no vácuo a trompa apresentou os pontos:

P.D. = 121,4°

P.F. = 122,1°

PONTOS DE FUSÃO DO 2-NAFTOL

P. F.	AUTORES	ANO	CIT. N.º
119-120°	H. Hey e E. R. B. Jackson	1936	70
121°	G. Schroeter e col.	1938	71
121°	E. Bamberger, M. Baum e L. Schlein	1922	72
122°	H. Rheinboldt e M. Kirscheisen	1926	73
122°	L. Schaeffer	1869	74
122°	J. Loevenich e A. Loeser	1927	75
122°	Fr. Palm	1876	76
122°	C. Liebermann e Fr. Palm	1873	77
122,5°	H. G. Grimm, M. Guenther e H. Tittus	1931	78
123°	B. Maikopar	1869	79

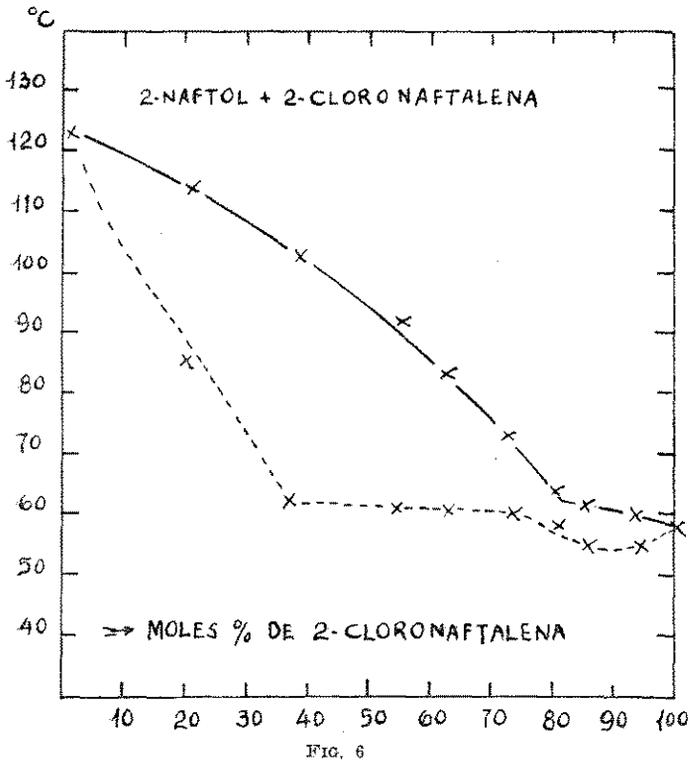
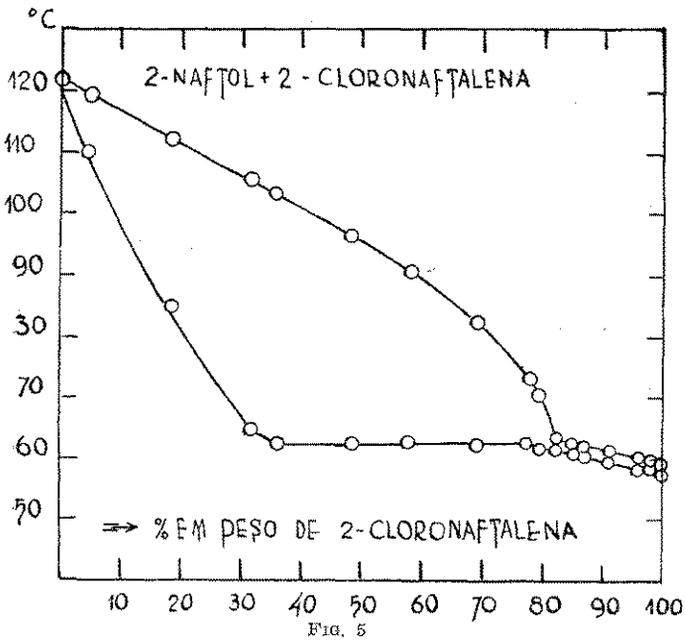
Nosso ponto de fusão está aproximadamente de acôrdo com os dados das citações 73, 74, 75 e 76.

Tôdas as misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão foram examinados em provas separadas.

% 2-Cloronaf.	% Moles	P. D. °C	P. F. °C
0,0	0,0	121,4	122,1
5,7	5,0	110,5	119,2
19,0	17,1	85,0	112,4
32,0	29,4	64,4	105,6
36,1	33,3	62,6	103,2
48,6	45,6	62,6	96,8
58,1	55,1	62,4	90,6
69,5	66,8	62,6	82,4
78,3	76,1	62,2	73,0
79,9	77,8	61,5	70,8
82,7	80,9	61,2	63,6
85,5	83,9	60,6	62,6
86,8	85,3	60,2	61,6
91,8	90,6	59,4	61,0
96,1	95,6	58,1	60,1
98,2	97,9	57,8	59,4
100,0	100,0	57,6	58,2

Os componentes deste sistema formam um diagrama do tipo IV. O ponto de transição da curva de fusão, acha-se a uma temperatura de 62° com 83% em peso de 2-cloronaftalena. A lacuna de miscibilidade estende-se de 34% a 79% de 2-cloronaftalena.



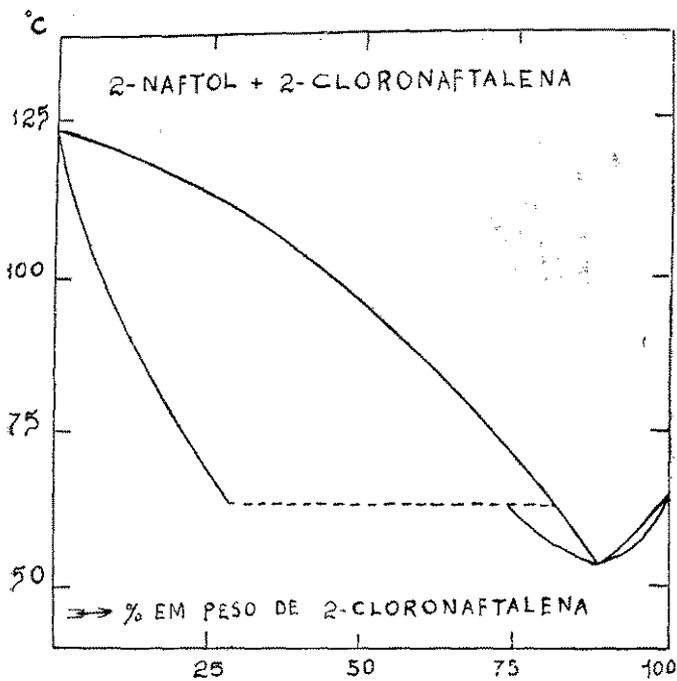


Fig. 7

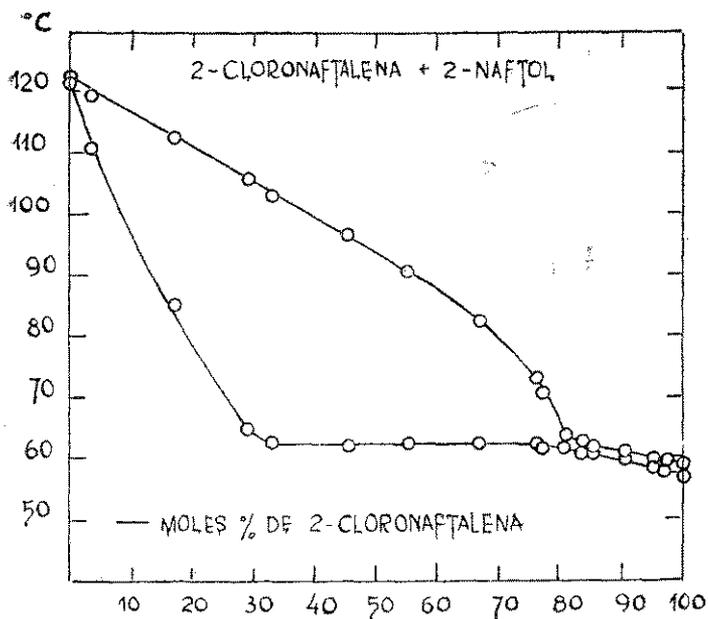


Fig. 8

VI — SISTEMA BINÁRIO

2-CLORONAFTALENA + 2-NAFTILAMINA

Fig. 9

2 — NAFTILAMINA

O produto técnico da “Schering-Kahlbaum” foi destilado com vapor d’água e depois sêco.

Procedeu-se então sua cristalização de benzena, éter de petróleo (50-70°) e carvão ativo “Norit”, duas vezes. O produto depois de sêco no vácuo a trompa deu os pontos seguintes:

P.D. = 109,8

P.F. = 110,8

P. D.	AUTORES	ANO	CIT. N.º
109°	Chem. Zentr. 1936.I.3684	1936	
109,5°	E. L. Skau	1935	80
109,5-110°	R. Majima, T. Unno e K. Ono	1922	81
110°	H. Franzen e G. Staeuble	1929	82
108-111°	V. Vesely e L. K. Chudozilov	1925	83
111°	H. Rheinboldt, K. Hennig e M. Kircheisen	1925	84
111°	N. Menshutkin e N. Butkow	1926	85
111,3°	Joniaux	1912	86
111,5°	A. Baskow	1918	87
112°	V. Merz e W. Weith	1880	88
111-112°	W. H. Perkin	1896	89
112°	C. Liebermann e Fr. Scheiding	1876	90
112°	C. Cosiner	1881	91
111-112°	C. Liebermann e P. Jacobson	1882	92
112-113°			
113°	O. Kruber	1933	93

Tôdas as misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão foram observados em provas separadas. Tôdos os pontos de fusão foram obtidos sem haver decomposição.

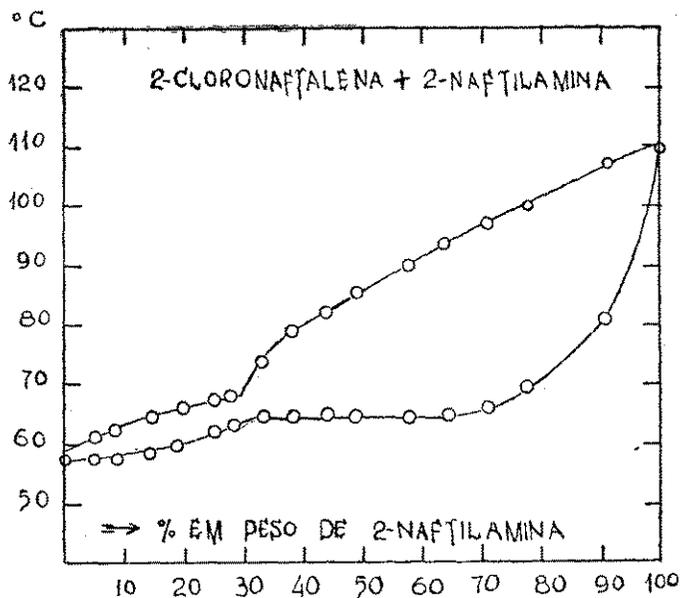


Fig. 9

% 2-Naftila- mina	% Moles 2-Cloronaf- talena	P. D. °C	P. F. °C
0,0	100,0	57,6	58,2
5,1	94,1	57,6	61,0
8,8	90,1	57,8	62,4
14,4	83,9	58,6	64,6
19,2	78,7	59,8	65,8
25,2	72,3	62,1	66,7
29,1	68,2	63,2	67,4
33,2	63,9	64,5	73,8
38,0	58,9	64,8	77,7
43,5	53,3	64,8	82,3
49,3	47,5	64,8	85,5
58,1	38,8	64,7	90,0
64,8	32,3	64,8	94,1
71,4	26,0	66,7	97,0
78,2	19,7	69,0	100,4
91,3	7,7	80,4	107,0
100,0	0,0	109,3	110,8

Os componentes deste sistema formam um diagrama do tipo IV. O ponto de transição da curva de fusão, acha-se a uma temperatura de 67°, com 29% de 2-naftilamina. A lacuna de miscibilidade vai de 32% a 65% de 2-naftilamina.

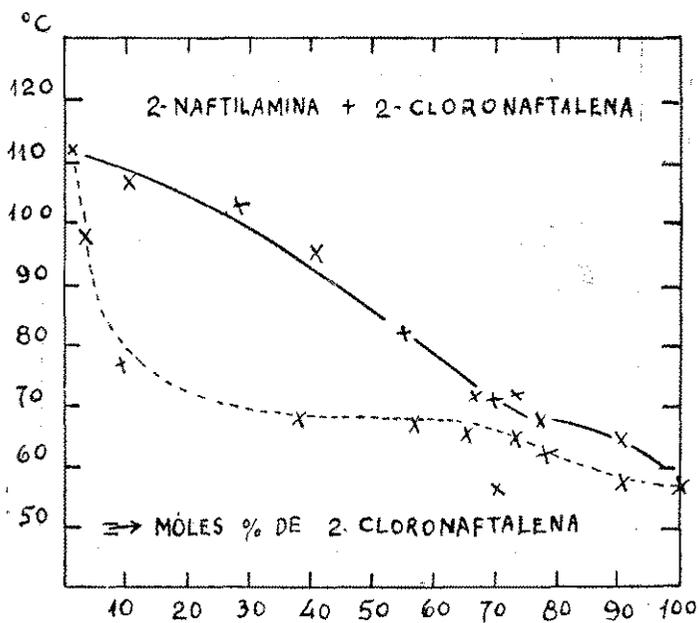


FIG. 10

Gráfico de Graham, Günther e Tittus

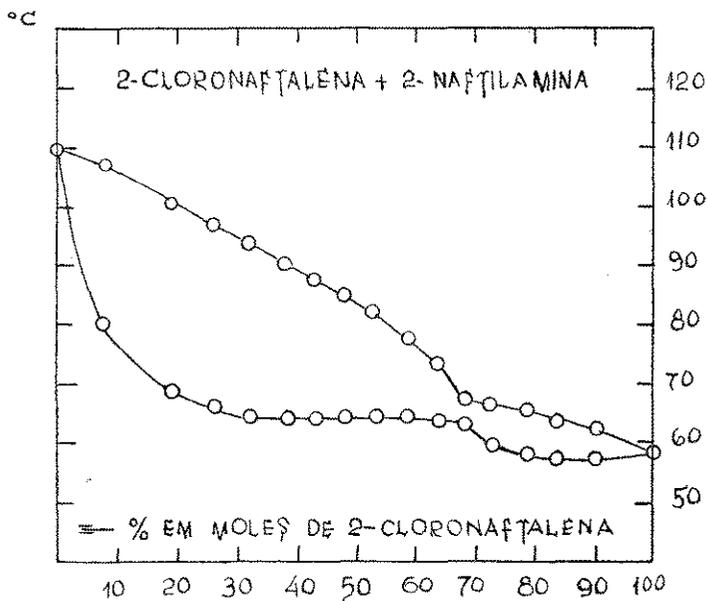


FIG. 11

VII — SISTEMA BINÁRIO

2 - NAFTOL + 2 - METILNAFTALENA

Fig. 12

2 — METILNAFTALENA

O produto da "Eastman Kodak Co." foi destilado no vácuo a 1 mm. Hg., recolhendo-se a fração de 91-92°, que foi diversas vezes cristalizada de álcool etílico.

Obtivemos por fim:

P.D. = 33,6°

P.F. = 34,5°

PONTO DE FUSÃO DA 2-METILNAFTALENA

P. F.	AUTORES	ANO	CIT. N.º
32°	S. C. Sengupta	1938	94
32°	G. Tammann	1897	95
32°	R. Weissgerber e O. Kruber	1919	96
31,5-32,5°	K. v. Auwers e A. Fruehling	1921	97
32,5°	K. E. Schulze	1884	98
32-33°	R. Lesser	1914	99
32-33°	G. T. Morgan e E. A. Coulson	1934	100
32-33°	V. Vesely e F. Stursa	1934	101
32-33°	Ch. C. Price, E. C. Chapin, A. Goldman, E. Krebs e H. M. Shafer	1941	102
32,5-33°	R. Meyer e H. Fricke	1914	103
34°	W. H. Mc Vicker, J. K. Marsh e A. W. Stewart	1925	104
34,1°	M. H. Huffman, G. S. Parks e M. Barmore	1931	105
34,1°	G. S. Parks e H. M. Huffman	1891	106
34,5°	S. C. J. Olivier e J. Wit	1938	107
34-35°	Ch. C. Price, E. C. Chapin, A. Goldman, E. Krebs e H. M. Schafer	1940	108
35°	A. V. Grosse e V. N. Ipatieff	1937	109
37°	P. P. T. Sah	1940	110
37°	(Ponto de solidificação) H. G. Grimm, M. Guenther e H. Tittus	1931	111
37-38°	H. Wichelhaus	1891	112
37-38°	R. Fittig e L. Liebmann	1889	113
39°	Stelzner; (Register 1916-18)		
	M. Bamberger e H. v. Klimburg (?)	1917	114
41-42°	A. Fock	1895	115

Os pontos de fusão registrados na literatura tem diferença entre si até 10°C.

Nosso ponto de fusão está de acordo com os valores mais recentes da literatura.

Tôdas as misturas foram preparadas por fusão completa dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão foram examinados em provas separadas.

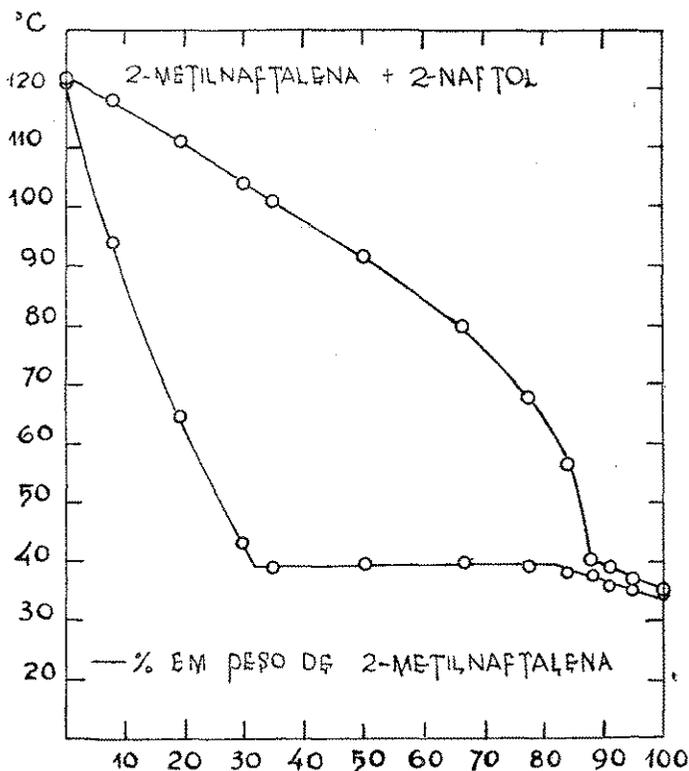


FIG. 12

% 2-metilnaf- talena	% moles	P. D. °C	P. F. °C
0,0	0,0	121,4	122,1
8,1	8,2	94,0	118,0
19,5	19,7	64,5	111,2
30,1	30,4	43,2	104,0
35,4	35,7	39,2	101,0
50,5	50,8	29,2	91,5
66,8	67,1	39,2	79,5
78,8	78,6	39,0	67,4
84,3	84,9	38,4	56,6
88,1	88,2	37,2	40,9
90,8	91,0	36,2	39,2
95,0	95,0	35,2	37,5
100,0	100,0	34,8	35,7

Os componentes deste sistema formam um diagrama do tipo IV. O ponto de transição da curva de fusão, acha-se a temperatura de 40,0° com cerca 88% de 2-metilnaftalena.

A lacuna de miscibilidade vai de cerca 32% a cerca 84% de 2-metilnaftalena.

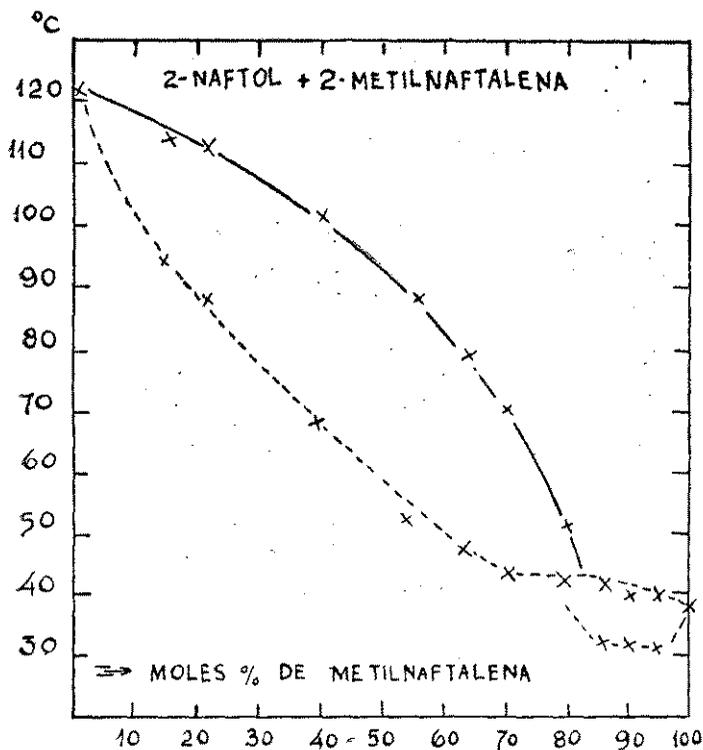


Fig. 13

Gráfico de Grimm, Günther e Tittus

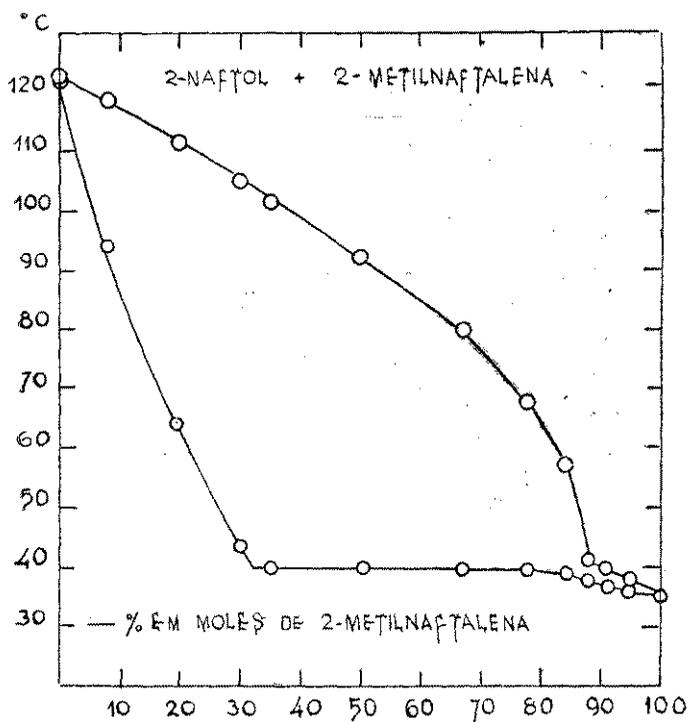


Fig. 14

RESUMO

Foi estudado pela análise térmica, segundo o método de H. Rheinboldt de "Degêlo-fusão", o comportamento de 7 sistemas binários formados por halogeno — e pseudohalogeno — (CH_3 , NH_2 , OH) naftalenas substituídas na posição beta.

Obtiveram-se os seguintes resultados:

- 1 — Naftalena e 2-Fluornaftalena — C. M. I.
- 2 — 2-Fluornaftalena (A) e 2-Clornaftalena (B) — C.M.III. min. a 52° e 50% (A).
- 3 — 2-Fluornaftalena (A) e 2-Bromonaftalena (B) — C.M.III. min. a 42° e 47% (A).
- 4 — 2-Clornaftalena e 2-Bromonaftalena — C.M.I.
- 5 — 2-Clornaftalena (A) e 2-Naftol (B) — C.M.IV., L.M. 34-79% (A), P.T. $63,6^\circ$ e $82,7^\circ$ (A).
- 6 — 2-Clornaftalena (A) e 2-Naftilamina (B) — C.M.IV, L.M. 32-65% (B), P.T. 67° e 29% (B).
- 7 — 2-Naftol (A) e 2-Metilnaftalena (B) — C.M.IV, L. M. 32-84% (B), P. T. 40° e 88% (B).

C.M. — Cristais mistos (Tipos I, II, III, IV e V) seg. B. Roozeboom.

L.M. — Lacuna de miscibilidade.

P. T. — Ponto de transição da curva de fusão.
min. — mínimo.

SUMMARY

By means of the thermic analysis carried out by the "Thaw-melting method", 7 binary systems of 2-substituted halogen and pseudohalogen (CH_3 , NH_2 , OH) — Naphtalenes were analysed.

The following diagrams were obtained:

- 1 — Naphtalene + Fluoronaphtalene — M.C.I. (Fig. 1).
- 2 — 2-Fluoronaphtalene + 2-Chloronaphtalene — M.C.III (Fig. 2).
- 3 — 2-Fluoronaphtalene + 2-Bromonaphtalene — M.C.III (Fig. 3).

- 4 — 2-Chloronaphtalene + 2-Bromonaphtalene — M.C.I.
(Fig. 4).
- 5 — 2-Chloronaphtalene + 2-Naphtol — M.C. (Fig. 5).
- 6 — 2-Chloronaphtalene + 2-Naphthylamine — M.C.IV
(Fig. 9).
- 7 — 2-Naphtol + 2-Methylnaphtalene — M.C. IV (Fig. 12).

BIBLIOGRAFIA

- 1 — KLEMM, L., W. KLEMM e G. SCHIEMANN — 1933 — Z. physik. Chem. (A) 165:379-390; Chem. Zentr. 1933:II.1965.
- 2 — GRIMM, H. G., M. GÜNTHER e H. TITTUS — 1931 — Z. physik. Chem. (B) 14:169-218; Chem. Zentr. 1932:I.5.
- 3 — RHEINOLDT, H. e col. — 1925 — J. prakt. Chem. (2) 111:242, — 1926 — 112:187, 1926 — 113:199 e 348; Chem. Zentr. — 1926:I.2069,2873, 1926:II.1113, 2031; Ber., — 1941 — 74:756; Chem. Abstracts. 1941 — 35:6503.
- 4 — BAKHUIS-ROOZEBOOM, H. W. — 1899 — Z. physik. Chem. 30:385; Chem. Zentr. 1900:I.7; Jahresber. Chem. 1899:100.
- 5 — TIMMERMANS, JEAN — 1936 — "Les solutions concentrées" (Masson & Cie., Paris, pag. 194).
- 6 — HÖLZL, F., em Londolt-Börnstein — 1935 — "Physikalisch-Chemische Tabellen", 5a. ed., Erg. Bd. III, tabela 122, pag. 563-578; esp. pag. 573.
- 7 — RUER, R. — 1907 — Z. physik. Chem. 59:4; Chem. Zentr. 1907:II.4.
- 8 — TIMMERMANS, J. — veja citação nº 5, pag. 95.
- 9 — HÖLZL, F. — veja citação nº 6, pag. 568.
- 10 — HÖLZL, F. — veja citação nº 6, pag. 569.
- 11 — TIMMERMANS, J. — veja citação nº 5, pag. 453 e fig. 462.
- 12 — TIMMERMANS, J. veja citação nº 5, pag. 262.
- 13 — HÖLZL, F. — veja citação nº 6, pag. 575.
- 14 — TIMMERMANS, J. — veja citação nº 5, pag. 402.
- 15 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK e W. LEGE — 1936 — Ber., 69:1151; Chem. Zentr. 1936:II.601.
- 16 — KNOEVENAGEL, E. — 1914 — J. prakt. Chem. [2] 89:35; Chem. Zentr. 1914:I.892.
- 17 — NOYES, A. A. e C. C. ABBOT — 1897 — Z. physik. Chem. 23:63; Chem. Zentr. 1897:II.90.
- 18 — MASCARELLI, L. e V. BABINI — 1909 — Atti. Accad. Lincei. [5] 18:II.222; Chem. Zentr. 1909:II.2149.
- 19 — RHEINOLDT, H. e M. KIRCHEISEN — 1926 — J. prakt. Chem. [2] 113:203 e 205; Chem. Zentr. 1926:II.1113.
- 20 — SCHIFF, R. — 1883 — Ann. Chem. 223:262; Jahresber. Chem. 1884:62; Chem. Zentr. 1884:580.
- 21 — PARKS, G. S. e H. M. HUFFMAN — 1931 — Ind. Eng. Chem. 23:1138; Chem. Zentr. 1931:II.3087.

- 22 — HULETT, G. A. — 1899 — Z. physik. Chem. 28:629; Chem. Zentr. 1899:I.1147.
- 23 — VIGNON, L. — 1891 — Comptes rend. 113:133; Chem. Zentr. 1891: II.539.
- 24 — BOGOJAWLENSKI, A. — 1904 — Schriften Dorpater Naturfor. Ges. 13:1; Chem. Zentr. 1905:II.946.
- 25 — JAQUEROD, A. e E. WASSMER — 1904 — Ber., 37:2532; Chem. Zentr. 1904:II.337; J. chim. phys. 2:52 — 1903.
- 26 — MONRGE, K. P. — 1919 — Ind. Eng. Chem. 11:1119; Chem. Zentr. 1921:I.285.
- 27 — BURRIEL, F. — 1931 — Anales Soc. espan. fis. quim. 29:89; Chem. Zentr. 1931:I.2732. (Bruessel, Univ. "Bureau des Étalons Phys.-Chim.).
- 28 — MILLS, E. J. — 1882 — Phil. Mag. [5] 14:27; Jahresber. Chem. 1882: 104; Proc. Roy. Soc. 33:208; Chem. Zentr. 1882:292.
STELZNER; Register 1914-15.
- 29 — TIMMERMANS, J., e F. BURRIEL — 1931 — Chimie & Industrie 25 Sond.-Nr. 3 bis 196. (Bruessel, Univ. "Bureau des Étalons Physico-Chimiques"); Chem. Zentr. 1931:II.875.
- 30 — SCHEUER, O., — 1910 — Z. physik. Chem. 72:513; Chem. Zentr. 1910:II.1.
- 31 — WASSILJEW, A. M. — 1917 — J. Russ. physik. Chem. Ges. 48:1779; Chem. Zentr. 1923:I.1501.
- 32 — BLOCK, H. — 1911 — Z. physik. Chem. 78:397; Chem. Zentr. 1912:I.705.
- 33 — BEULE, P. de — 1931 — Bull. soc. chim. Belg. 40:195; Chem. Zentr. 1931:II.970 (valor corrigido).
- 34 — WILDNER, C. W. e G. K. BURGESS — 1911 — Chem. News. 103:25. (Washington Bur. of Standards); Chem. Zentr. 1911:I.705.
- 35 — MEYER, V. e W. RIDDLE — 1893 — Ber., 26:2446.
- 36 — RHEINBOLDT, H. — 1925 — J. prakt. Chem. [2] 111:250 e 255; Chem. Zentr. 1926:I.2070.
STELZNER; Register 1916-18.
Idem; idem 1919-21.
- 37 — KEMPF, R. — 1908 — J. prakt. Chem. [2] 78:256; Chem. Zentr. 1908: II.1407 valor corr.
- 38 — SSOBOLEWA, V. — 1902 — Z. physik. Chem. 42:80; Chem. Zentr. 1902: II.1378.
- 39 — BERTI, F. — 1942 — "Estudo sôbre sistemas binários orgânicos", Tese de doutoramento da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (Departamento de Química), pag. 111-130.
- 40 — SCHIEMANN, G. e C. BALZ — 1927 — Ber., 60:1186; J. prakt. Chem. [2] 140:97 (1934) — Chem. Zentr. 1934:II.1116.
- 41 — N. NAKATA — 1931 — Ber., 64:2066; Chem. Zentr. 1931:II.2701.
- 42 — EKBOM, A. e A. MAUZELIUS — 1889 — Ber., 22:1846.
- 43 — VALENTINER e SCHWARZ — 1898 — D.R.P. 96153; Chem. Zentr. 1898: I.1224; Z. angew. Chem. 1898:441.

- 44 — KLEMM, L., W. KLEMM e G. SCHIEMANN — 1933 — Z. physik. Chem. (A) 165:384; Chem. Zentr. 1933:II.1965.
- 45 — PARTS, A. — 1930 — Z. physik. Chem. (B) 10:265; Chem. Zentr. 1931: I.901.
- 46 — SCHIEMANN, G., W. GUEFFROY e W. WINKELMULLER — 1931 — Ann. Chem. 487:276; Chem. Zentr. 1931:II.1281.
- 47 — VAN der KAN, E. J. — 1926 — Rec. trav. chim. 45:564; Chem. Zentr. 1926:II.1272.
- 48 — RYMARENKO, H. — 1876 — Ber., 2:664; Jahresber. Chem. 1876:404.
- 49 — AUWERS, KARL. e A. FRÜHLING — 1921 — Ann. Chem. 422:133-139; Chem. Zentr. 1921:I.768.
- 50 — MENSCHUTKIN — J. Russ. physik. Chem. Ges. 44:1084; Chem. Zentr. 1912:II.1436.
- 51 — JEFFREY, N. N. — J. Russ. physik. Chem. Ges. 50:381; Chem. Zentr. 1923:II.380.
- 52 — RHEINBOLDT, H. e F. BERTI — 1942 — Química nº 1, Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, pag. 22.
- 53 — ROUX, L. — 1886 — Bull. soc. chim. [2] 45:510; Jahresber. Chem. 1886:651.
- 54 — KLEMM, L., W. KLEMM e G. SCHIEMANN — veja citação nº 1.
- 55 — PARTS, A. — 1930 — Z. physik. Chem. (B) 10:264; Chem. Zentr. 1931:I.901.
- 56 — PRICE, CHAPIN, GOLDMAN, KREBS, SHAFER — 1941 — J. Am. Chem. Soc. 63:1861; Chem. Abstracts — 1941 — 35:5889.
- 57 — HEUMANN e KOCHLIN — 1883 — Ber., 16:1627; Jahresber. Chem. 1883:297.
- 58 — LIEBERMANN e PALM — Ann. Chem. 183:270; Jahresber. Chem. 1876:404.
- 59 — PALM, F. — 1876 — Ber., 9:500; Jahresber. Chem. 1876:721.
- 60 — NEWMANN, M. E. e P. H. WISE — 1941 — J. Am. Chem. Soc. 63:2847; Chem. Abstracts 1942 — 36:452.
- 61 — BERTI, F. — 1942 — Química nº 1, Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, pag. 23 do produto Kodak, P.F. = 55,56°.
- 62 — WILLEMART A. — 1937 — Bull. soc. chim. (5), 4:361; Chem. Zentr. 1937:I.3329.
- 63 — NEWMANN, M. E. e P. H. WISE — veja citação 60.
- 64 — PARTS, A. — 1930 — Z. physik. Chem. (B) 10:264; Chem. Zentr. 1931:I.901.
- 65 — BRUNEL, O. — 1884 — Ber., 17:1179; Jahresber. Chem. 1884:558.
- 66 — KLEMM, L., W. KLEMM e G. SCHIEMANN — veja citação nº 1.
- 67 — LELLMANN, E. e A. REMY — 1886 — Ber., 19:810; Jahresber. Chem. 1886:1047.
- 68 — SAH, P. P. T. — 1940 — Rec. trav. chim. 59:1021; Chem. Zentr. 1941:I.212; Chem. Abstracts — 1941 — 35:4763.
- 69 — LIEBERMANN, C. e F. PALM — 1876 — Ann. Chem. 183:269; Jahresber. Chem. 1876:403.

- 70 — HEY, H. e E. R. B. JACKSON — 1936 — J. Chem. Soc. 1936:1783; Chem. Zentr. 1937:I.3327.
- 71 — SCHROETER, G. e col. — 1938 — Ber., 71:1040; Chem. Zentr. 1938:II.311.
- 72 — BAMBERGER, E., M. BAUM e L. SCHLEIN — 1922 — J. prakt. Chem. (2) 105:273; Chem. Zentr. 1923:III.141.
- 73 — RHEINOLDT, H. e M. KIRCHEISEN — 1926 — J. prakt. Chem. (2) 113:203; Chem. Zentr. 1926:II.1113.
- 74 — SCHAEFFER, L. — 1869 — Ann. Chem. 152:282; Jahresber. Chem. 1869:486; Chem. Zentr. 1869:278; Ber., 2:91.
- 75 — LOEVENICH, J. e A. LOESER — 1927 — Ber., 60:324; Chem. Zentr. 1927:I.1677.
- 76 — PALM, Fr. — 1876 — Ber., 9:499; Jahresber. Chem. 1876:721.
- 77 — LIEBERMANN e Fr. PALM — 1873 — Ann. Chem. 183:268; Jahresber. Chem. 1876:403.
- 78 — GRIMM, H. G., M. GUENTHER e H. TITUS — 1931 — Z. physik. Chem. (B) 14:186; Chem. Zentr. 1932:I.5.
- 79 — MAIKOPAR, B. — 1869 — J. Russ. physik. Chem. Ges. 1:124; Z. Chem. 1869:216; Chem. Zentr. 1869:350; Jahresber. Chem. 1869:490.
- 80 — SKAU, E. L. — 1935 — J. phys. Chem. 39:761; Chem. Zentr. 1935:II.2199.
- 81 — MAJIMA, R., T. UNNO e K. ONO — 1922 — Ber., 55:3858; Chem. Zentr. 1923:I.322.
- 82 — FRANZEN, H. e G. STAEUBLE — 1920 — J. prakt. Chem. (2) 101:65; Chem. Zentr. 1921:I.286.
- 83 — VESELY, V. e L. K. CHUDOZILOV — 1925 — Rec. trav. Chim. 44:352; Chem. Zentr. 1926:I.86.
- 84 — RHEINOLDT, H., K. KENNING e M. KIRCHEISEN — 1925 — J. prakt. Chem. (2) 111:251; Chem. Zentr. 1926:I.2071.
- 85 — MENSCHUTKIN, N. e N. BUTKOW — 1926 — Ann. Inst. Anal. phys. chim. Leningrado 3:405; Chem. Zentr. 1927:I.2651.
- 86 — JOUNIAUX — 1912 — Bull. soc. chim. (4) 11:550; Chem. Zentr. 1912:II.190.
- 87 — BASKOW, A. — 1918 — J. Russ. physik. Chem. Ges. 50:592; Chem. Zentr. 1923:III.1026.
- 88 — MERZ, V. e W. WEITH — 1880 — Ber., 13:1301.
- 89 — PERKIN, W. H. — 1896 — J. Chem. Soc. 69:1212; Chem. Zentr. 1896:II.699.
- 90 — LIEBERMANN, C. e Fr. SCHEIDING — 1876 — Ann. Chem. 183:265.
- 91 — COSINER, C. — 1881 — Ber., 14:58; Chem. Zentr. 1881:363.
- 92 — LIEBERMANN, C. e P. JACOBSON — 1882 — Ann. Chem. 211:41; Chem. Zentr. 1882:258.
- 93 — KRUBER, O. — 1933 — Ber., 66:1653; Chem. Zentr. 1934:I.159.
- 94 — SENGUPTA, S. C. — 1938 — J. prakt. Chem. (2) 151:82; Chem. Zentr. 1938:II.2585.
- 95 — TAMMANN, O. — 1897 — D.R.P. 95579; Chem. Zentr. 1898:I.812.
- 96 — WEISSGERBER, R. e O. KRUBER — 1919 — Ber., 52:346; Chem. Zentr. 1919:I.454.
- 97 — AUWERS, K. v. e A. FRUEHLING — 1921 — Ann. Chem. 422:192; Chem. Zentr. 1921:I.769.

- 98 — SCHULZE, K. E. — 1884 — Ber., 17:844.
- 99 — LESSER, R. — 1914 — Ann. Chem. 402:1.10 (Ann.2), 30; Chem. Zentr. 1914:I.466.
- 100 — MORGAN, G. T. e E. A. COULSON — 1934 — Soc. Chem. Ind. 531:73; Chem. Zentr. 1934:II.172.
- 101 — VESELY, V. e F. STURSA — 1934 — Collection trav. chim. tchèques 6:137; Chem. Zentr. 1934:I.3589.
- 102 — PRICE, Ch. C., E. C. CHAPIN, A. GOLDMAN, E. KREBS, e H. M. SCHAFER — 1941 — J. Am. Chem. Soc. 63:1860.
- 103 — MEYER, R. e H. FRICKE — 1914 — Ber., 47:2770; Chem. Zentr. 1914:II.1297.
- 104 — McVICKER, W. H., J. K. MARSH e A. W. STEWART — 1925 J. Chem. Soc. 127:999; Chem. Zentr. 1925:II.520.
- 105 — HUFFMAN, M. H., G. S. PARKS e M. BARMORE — 1931 — J. Am. Chem. Soc. 53:3876; Chem. Zentr. 1931:II.3087.
- 106 — PARKS, G. S. e H. M. HUFFMAN — 1931 — Ind. Eng. Chem. 23:1138; Chem. Zentr. 1931:II.3086.
- 107 — OLIVIER, S. C. J. e J. WIT — 1938 — Rec. trav. chim. 57:92; Chem. Zentr. 1938:I.3042.
- 108 — PRICE, Ch. C., E. C. CHAPIN, A. GOLDMAN, E. KREBS, e H. M. SHAFER — 1941 — veja citação n.º 102.
- 109 — GROSSE, A. V. e V. N. IPATIEFF — 1937 — J. Org. Chem. 2:458; Chem. Zentr. 1938:II.846.
- 110 — SAH, P. P. T. — 1940 — Rec. trav. chim. 59:1021; Chem. Zentr. 1941:I.212.
- 111 — GRIMM, H. G., M. GUENTHER, e H. TITTUS — 1931 — Z. physik. Chem. (B) 14:186; Chem. Zentr. 1932:I.5.
- 112 — WICHELHAUS, H. — 1891 — Ber., 21:3920.
- 113 — FITTIG, R. e L. LIEBMANN — 1889 — Ann. Chem. 255:264-273; Jahrbuch. Chem. 1890:1485.
- 114 — BAMBERGER, M. e H. v. KLIMBURG — 1917 — Monatsh. 38:457; Chem. Zentr. 1918:II.1042.
- 115 — FOCK, A. — 1895 — Z. Krist. 23:215; Chem. Zentr. 1895:II.591.