

SISTEMAS BINÁRIOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HOMÓLOGOS *

WALDOMIRO PREGNOLATTO

Químico do Instituto Adolfo Lutz

PARTE TEÓRICA

Foram pesquisados já numerosos sistemas binários de compostos orgânicos homólogos das mais diversas séries, especialmente sistemas constituídos por homólogos superiores de carbídretos e de ácidos carboxílicos alifáticos. Apresentamos neste trabalho a análise térmica dos cinco sistemas binários de homólogos inferiores imediatos seguintes:

- 1) Formanilida e acetanilida
- 2) α -Formnaftalida e α -acetnaftalida
- 3) β -Formnaftalida e β -acetnaftalida
- 4) Bis-feniletilenoglicoleter e bis-feniltrimetilenoglicoleter
- 5) Bis-p-toliletilenoglicoleter e bis-p-toliltrimetilenoglicoleter

Os três primeiros sistemas binários da série acima, podem ser considerados também como exemplos duma substituição de hidrogênio pelo grupo metilo.

Encontramos nos sistemas 1), 3), 4), e 5) a formação de simples conglomerados entre os componentes. Sòmente entre α -formnaftalida e α -acetnaftalida observamos a formação limitada de cristais mixtos, pertencendo o sistema ao tipo V, da classificação de Roozeboom (H.W.B. Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 30:385 (1899); Jahresber. Chem. 1899:100; Chem. Zent. 1900, I, 7), com uma muito grande lacuna de miscibilidade no estado sólido, lacuna:

(*) Da tese de doutoramento dirigida pelo prof. Dr. Heinrich Rheinboldt. Recebido para publicação em 20-9-48.

que se estende de 14 a 69% de α -acetnaftalida. Este resultado inesperado, sobretudo quando comparado com o obtido no sistema correspondente entre os isômeros da posição β - não tem explicação razoável.

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental dêste trabalho compreende a indicação dos métodos de preparação ou purificação das substâncias por nós usadas com a bibliografia dos diferentes pontos de fusão que são encontrados na literatura e a determinação dos gráficos de degelo-fusão dos sistemas binários.

I) PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS

1) *Preparação da formanilida.*

Segundo as indicações de G. Tobias¹ e F. K. Kleine², 10g de anilina recentemente destilada foram aquecidas a refluxo juntamente com 5g de ácido fórmico a 85% durante 3 horas. O produto resultante foi duas vezes destilado no vácuo e depois recristalizado 3 vezes de uma mistura de éter e éter de petróleo (30-50°). Agulhas brancas finíssimas. Rendimento: 12,5g.

A substância assim purificada apresentou:

P.D. = 45,0°

P.F. = 46,0°

A literatura indica para formanilida os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
46°	C. Tobias	1882	3
46°	Gerhardt	1847	4
46,2°	K. Grinakowski	1912	5
46,82°	F. Dreyer	1904	6
45-47°	R. S. Bly, G. A. Perkins e W. L. Lewis	1922	7
47°	O. Schmidt	1903	8
47-47,5°	A. N. Meldrum e W. E. S. Turner	1910	9
50°	H. H. Van der Linden	1911	10
47,5°	Hodgman's, "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	10

Os pontos de fusão registrados na literatura apresentam o intervalo de 5°. O ponto de fusão do nosso produto está de acôrdo com os valores mais baixos.

2) Preparação de α -formnaftalida.

Seguindo as indicações de G. Tobias¹¹ adicionamos 16g de α -naftilamina a 100 cm³ de ácido fórmico a 16,3% e a solução assim obtida foi levada à ebulição, a refluxo durante meia hora. Ao contrário da indicação do autor, a α -naftilamina não se dissolveu totalmente no ácido fórmico diluído, mesmo depois de uma hora de aquecimento. Adicionou-se então ácido fórmico a 85%, e assim toda a α -naftilamina se dissolveu; com isto deu-se por terminada a reação. Com o resfriamento separou-se a α -formnaftalida em forma de agulhas com brilho de sêda, que foram três vezes recristalizadas em água fervente, e por fim, uma vez de benzena e éter de petróleo (35-50°). Assim se obtiveram agulhas incolores. Rendimento: 84%.

P.D. = 138,4°
P.F. = 139,0°

Pontos de fusão indicados na literatura para α -formnaftalida:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
137°	C. Lübemann e P. Jacobson	1882	12
137,5°	H. R. Hirst e J. B. Cohen	1895	13
138,5°	G. Tobias	1882	11

De conformidade com as indicações de G. Tobias¹¹, 13g de três sòmente, variam de 1,5°. Nosso produto, fundindo a 139°, está praticamente de acôrdo com o valor mais elevado.

3) Preparação de β -formnaftalida.

De conformidade com as indicações de G. Tobias¹¹, 13g de β -naftilamina foram adicionadas a 100 cm³ de ácido fórmico a 16,3%, fervendo-se durante uma hora. Como, porém, findo êsse

tempo, nem tôda a β -naftilamina tinha-se dissolvido, precedemos à adição, como fizemos na preparação anterior, de ácido fórmico a 85%; com isto, a reação se completou. O produto bruto foi levado à ebulição com água, recristalizado uma vez de álcool-água e por fim, dissolvido em benzena e reprecipitado pela adição de éter de petróleo (35-50°). Rendimento: 90% do teórico.

P.D. = 128,8°

P.F. = 129,7°

Os pontos de fusão registrados na literatura para a β -formnaftalida são os da tabela abaixo:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
128°	H. Cosiner	1881	14
128°	G. Tobias	1882	11
129°	C. Liebermann e P. Jacobson	1882	15

Os pontos de fusão que a literatura registra, pouco numerosos aliás, variam de 1°. Nosso produto funde a uma temperatura um pouco mais alta (0,7°) do que o valor mais elevado registrado, mas a diferença, bastante pequena, entre o ponto de degêlo e o ponto de fusão acusada pela nossa substância, nos permite dizer achar-se ela quimicamente pura.

4) *Preparação do bis-feniletilenoglicoléter.*

Seguindo as indicações de *M. E. Lippmann*¹⁶ uma solução alcoólica de 10g de fenol, 10g de brometo de etileno e 4,2g de hidróxido de sódio foi aquecida em banho-maria, a refluxo, durante duas horas. Com o resfriamento separou-se o bis-feniletilenoglicoléter, o qual, depois de filtrado, foi duas vêzes recristalizado de álcool. Rendimento: 12g.

P.D. = 96,2°

P.F. = 97,0°

São em pequeno número — três — os pontos de fusão que vêm indicados na literatura para o bis-feniletilenoglicoléter.

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
97-98°	W. Solonina	1898	17
98°	Remart-Lucas e J. Hoch	1932	18
98-98,5°	A. C. Cope	1934	19
98,5°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic".	1944	

O ponto de fusão do produto que preparámos, encontra-se a 1º abaixo do valor inferior registrado na literatura.

5) *Preparação do bis-p-toliletilenoglicoleter.*

Segundo A. C. Cope²⁰ 12g de p-cresol destilado no vácuo, 10,4g de brometo de etileno e 4,5g de hidróxido de sódio foram dissolvidos em 20 cm³ de álcool e refluxados durante duas horas em banho-maria fervente. Ao resfriar, separou-se o bis-p-toliletilenoglicoleter, que foi filtrado e lavado com álcool frio. Rendimento: 12g (cêrca de 95% do teórico).

A substância depois de purificada pela recristalização de álcool (3 vêzes), apresentou:

P.D. = 134,6°

P.F. = 135,6°

Pontos de fusão indicados na literatura para o bis-p-toliletilenoglicoleter:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
134,5°	E. Fuchs	1869	21
135-136°	A. C. Cope	1934	22

O ponto de fusão do nosso produto está de acôrdo com o valor indicado por A. C. Cope, o qual preparou a substância pela segunda vez, analisou-a e corrigiu suas constantes físico-químicas.

6) *Purificação da acetanilida.*

A substância preparada por F. Berti, foi recristalizada de álcool etílico, apresentando:

P.D. = 113,8°
P.F. = 114,8°

Para a acetanilida a literatura indica os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
113°	J. Schmidlin e M. Bergman	1910	23
112-113°	H. W. Underwod Jr. e J. C. Gale	1934	24
112-113°	O. Wallach e M. Hoffmann	1875	25
113°	H. Franzen	1909	26
113-114°	Deutsches Arzneibuch	1926	27
114°	A. Elbner	1901	28
114°	J. H. Mathews	1917	29
114°	M. Raffo e O. Balduzzi	1917	30
114°	F. J. Sowa e J. A. N'euwland	1937	31
114°	S. M. Mestry e P. C. Guha	1930	32
114-115°	A. Wahl e C. Silberzweig	1912	33
115°	J. Gasopoulos	1926	34
115°	E. Sakellarios	1927	35
115-116°	Br. Pawlewski	1898	36
114°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28. ^a ed.	1944	

Os numerosos pontos de fusão registrados na literatura, mostram um intervalo de 4°. O ponto de fusão do nosso produto concorda com os valores mais elevados.

7) *Purificação da α -acetnaftalida.*

A substância, preparada por F. Berti, depois de recristalizada de álcool, apresentou:

P.D. = 158,9°

P.F. = 159,7°

A literatura registra para a α -acetnaftalida os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
157-159°	G. Schroeter e col.	1930	37
159°	C. Liebermann	1876	38
159°	G. Andreoni e R. Biedermann	1873	39
159°	A. Kaufmann	1909	40
159°	B. Pawlewski	1902	41
159°	W. M. Dehn	1912	42
159°	F. J. Sowa e J. A. Nieuwland	1937	43
160°	A. Calm	1882	44
160°	H. Gilmann e M. Furry	1928	45
159-160°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28. ^a ed.	1944	

Os valores indicados na literatura, assim como o por nós obtido, estão de acôrdo entre sí.

8) Purificação da β -acetnaftalida.

A substância, preparada por F. Berti, foi recristalizada de uma mistura alcoólica-aquosa, apresentando:

P.D. = 132,0°

P.F. = 132,8°

Os pontos de fusão registrados na literatura para β -acetnaftalida, são os contidos na tabela abaixo:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
131-132°	C. Liebermann e R. Jacobson	1882	46
132°	C. Liebermann e Fr. Scheiding	1875	47
132°	C. Cosner	1881	48
132°	A. Calm	1882	49
132°	A. Kaufmann	1909	50
132°	F. J. Sowa e J. A. Nieuwland	1937	51
134°	W. M. Dern	1912	52
134-136°	B. Pawlewski	1902	53
132°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28. ^a ed.	1944	

O ponto de fusão do nosso produto é, pois, como se vê, um pouco mais elevado que os valores mais frequentes da literatura.

9) *Purificação do bis-feniltrimetilenoglicoléter.*

A substância preparada por S. Mathias, depois de recristalizada de álcool, apresentou:

P.D. = 60,2°

P.F. = 61,0°

A literatura registra, para o bis-feniltrimetilenoglicoléter, os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
59-60°	E. Vere Bell, G. M. Bennett e A. L. Hoch	1927	54
60-61°	Ramart-Lucas e J. Hoch	1932	55
61°	J. Lohmann	1891	56
61°	J. von Braun	1909	57
61°	W. Solonina	1899	58

Os pontos de fusão que vêm indicados na literatura e o por nós determinado acham-se entre si em perfeita concordância.

10) *Purificação do bis-p-toliltrimetilenoglicoléter.*

A substância preparada por S. Mathias, foi recristalizada de álcool, apresentando:

P.D. = 92,0°

P.F. = 92,8°

Um único ponto de fusão vem indicado na literatura para o bis-p-toliltrimetilenoglicoléter, e que é o seguinte:

P. F.	AUTOR	ANO	LITER. N.º
94,0°	P. Blank	1892	59

O ponto de fusão do nosso produto acha-se a 1,2° mais baixo que o valor registrado na literatura.

II) ANÁLISE TÉRMICA DOS SISTEMAS BINÁRIOS

Na análise térmica destes cinco sistemas binários, empregamos o método de "degêlo-fusão" criado por H. Rheinboldt.*

As diferentes misturas dos componentes foram sempre obtidas pela fusão completa das substâncias.

Os pontos de degêlo e de fusão das misturas dos componentes foram determinados em capilares de vidro, salvo em alguns casos de concentrações extremas, quando então se recorreu ao auxílio do microscópio de aquecimento elétrico.

Os pontos de degêlo (P.D.) e os pontos de fusão (P.F.) foram sempre observados em provas separadas.

As porcentagens indicadas para as diferentes misturas, são sempre por cento em peso.

1) SISTEMA BINÁRIO: FORMANILIDA E ACETANILIDA

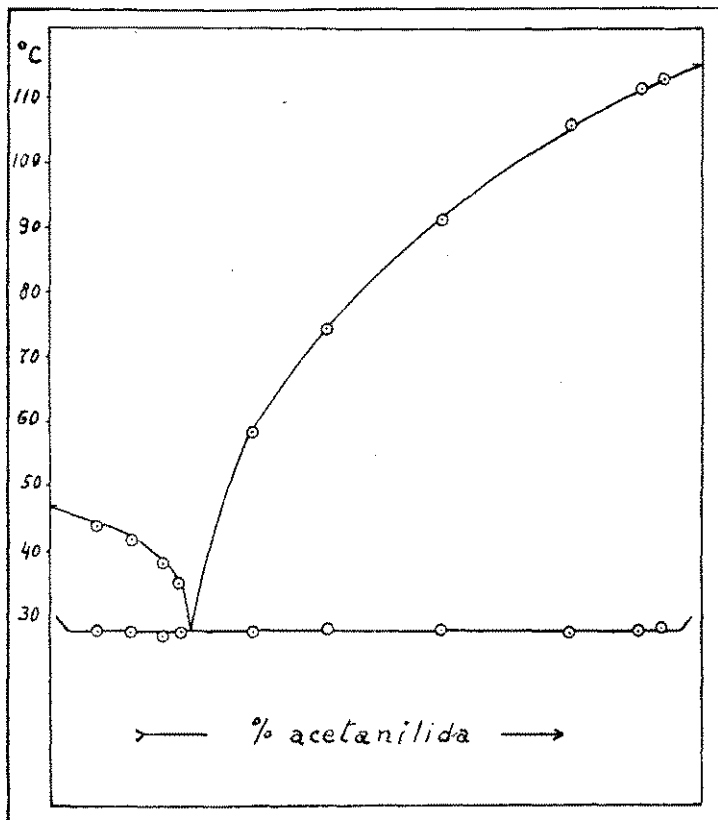


Fig. 1

% de acetanilida	P. D. °C	P. F. °C
0,00	45,0	46,0
7,62	27,2	43,8
12,90	27,0	41,4
17,98	26,2	38,0
20,43	27,4	35,4
31,83	27,2	58,8
43,31	27,8	74,2
60,33	27,6	91,0
80,20	27,6	105,5
91,06	27,8	111,4
94,70	28,0	112,8
100,00	113,8	114,8

Os componentes do sistema formam um simples conglomerado. Ao ponto eutético correspondem 27,0° e 22% de acetanilida.

(*) H. Rheinboldt, M. Kircheisen e K. Hennig, J. prakt. Chem. [2] 111, 242 (1925); 112, 187 (1926); 113, 199, 348 (1926); Ber. 74, 756 (1941); Chem. Abst. 35, 6503 (1941).

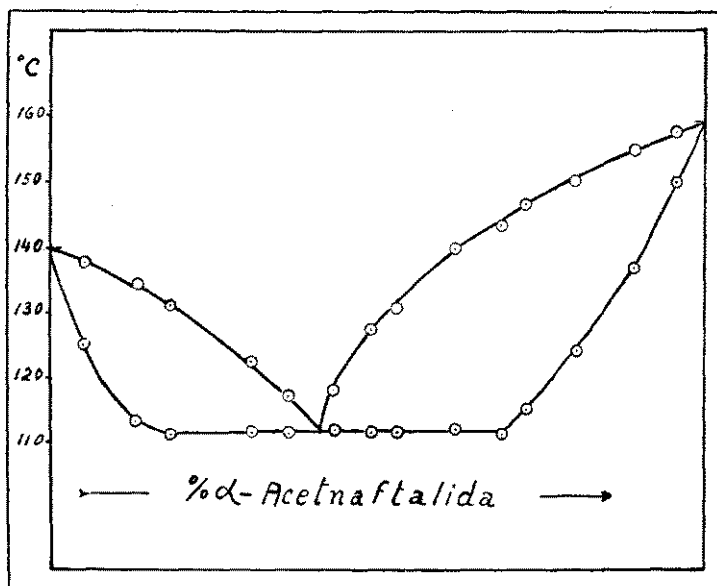
2) SISTEMA BINÁRIO: α -FORMNAFTALIDA E α -ACETNAFTALIDA

FIG. 2

% de α -acetnaftalida	P. D. °C	P. F. °C
0,00	138,4	139,0
4,89	125,3	138,0
12,83	113,2	134,4
17,87	111,4	131,4
20,14	111,4	122,2
36,23	111,4	117,0
42,83	111,4	118,0
48,97	111,4	127,4
52,19	111,4	130,4
61,57	111,6	139,8
68,97	111,2	143,5
72,65	115,0	146,6
80,19	124,0	150,0
89,24	137,0	155,0
95,76	150,0	158,0
100,00	158,9	159,7

O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes são parcialmente miscíveis no estado sólido, pertencendo pois o sistema, ao tipo V da classificação de Roozeboom. A lacuna de miscibilidade vai de 14 a 69% de α -acetnaftalida.

Ao ponto eutético correspondem 111,4° e 41% de α -acetnaftalida.

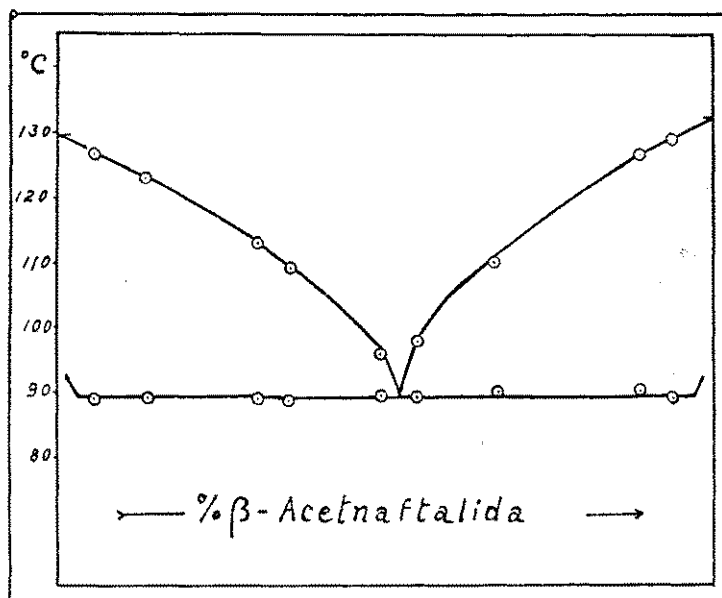
3) SISTEMA BINÁRIO: β -FORMNAFTALIDA E β -ACETNAFTALIDA

FIG. 3

% de β -acetnaftalida	P. D. $^{\circ}\text{C}$	P. F. $^{\circ}\text{C}$
0,00	129,0	129,7
5,70	89,0	126,8
13,42	89,0	123,4
30,53	89,0	113,2
35,29	89,0	109,5
49,95	89,8	96,8
54,83	89,6	98,2
66,73	90,6	110,8
89,34	90,6	126,8
94,05	89,0	129,4
100,00	132,0	132,8

O diagrama de estado deste sistema mostra que os componentes formam um simples conglomerado. Ao ponto eutético correspondem $89,0^{\circ}$ e 52% de β -acetnaftalida.

4) SISTEMA BINÁRIO: BIS-FENILETILENOGLICOLÉTER E BIS-FENILTRIMETILENOGLICOLÉTER

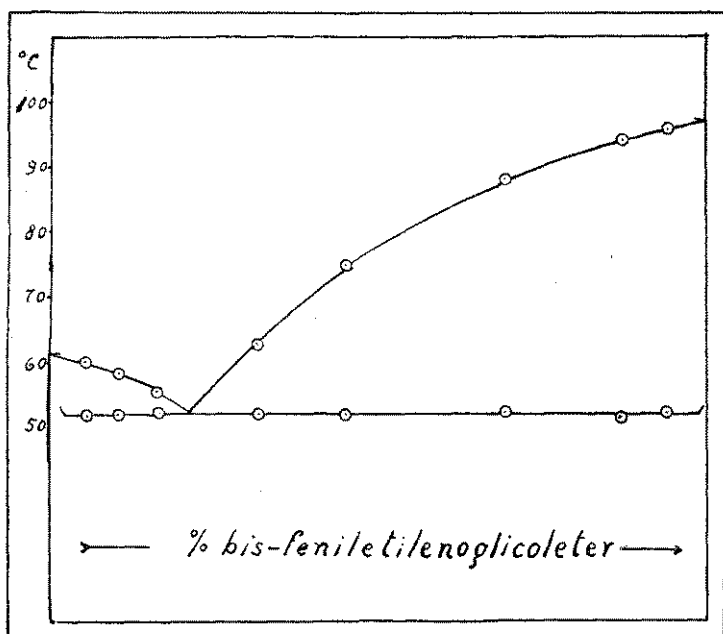


FIG. 4

% de bis-feniletilenoglicoléter	P. D. °C	P. F. °C
0,00	60,2	61,0
5,07	52,0	60,0
10,10	52,0	58,4
16,31	52,0	55,6
31,37	52,2	62,8
44,60	52,0	75,0
69,00	52,2	88,0
86,90	51,8	94,0
93,67	52,2	96,0
100,00	96,2	97,0

O diagrama de estado dêste sistema mostra que os componentes formam entre si um simples conglomerado. Ao ponto eutético correspondem 52,0° e 21% em bis-feniletilenoglicoléter.

5) SISTEMA BINÁRIO: BIS-*p*-TOLILETILENOGLICOLETER E BIS-*p*-TOLILTRIMETILENOGLICOLETER

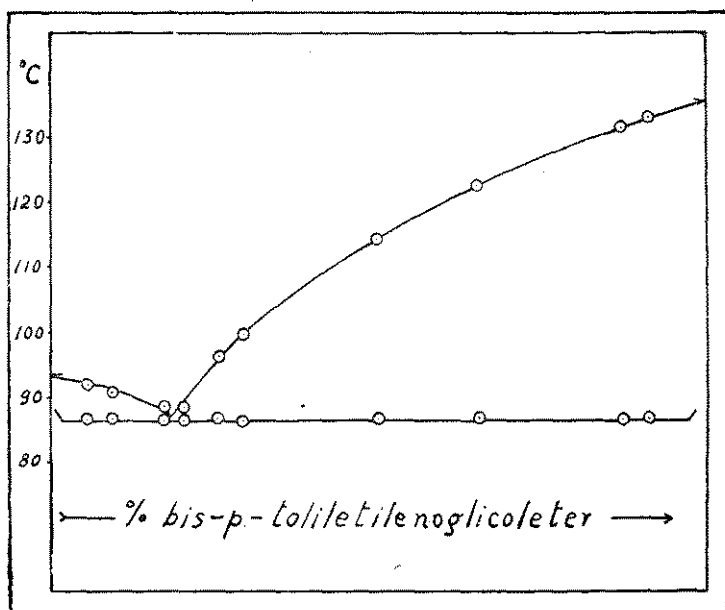


Fig. 5

% de bis- <i>p</i> -toliletilenoglicoleter	P. D. °C	P. F. °C
0,50	92,0	92,8
5,70	86,8	92,4
9,58	86,8	90,8
17,27	86,8	88,4
20,58	86,4	88,4
25,78	86,6	96,0
29,52	86,6	99,8
50,35	86,8	114,2
65,89	87,0	122,8
87,62	86,6	131,8
91,72	86,6	133,0
100,00	134,6	135,6

Os componentes do sistema formam um simples conglomerado. Ao ponto eutético correspondem 86,6° e 18% em bis-*p*-toliletilenoglicoléter.

RESUMO

O presente trabalho contém a elaboração da análise térmica de cinco sistemas binários, entre compostos orgânicos homólogos, que foram todos determinados pelo método de "degelo-fusão", criado por H. Rheinboldt.

Os resultados são os que se seguem:

- 1) Formanilida e acetanilida. Eutético.
- 2) α -Formnaftalida e α -acetnaftalida. Cristais mixtos V.
- 3) β -Formnaftalida e β -acetnaftalida. Eutético.
- 4) Bis-feniletilenoglicoleter e bis-feniltrimetilenoglicoleter. Eutético.
- 5) Bis-p-toliletilenoglicoleter e bis-p-toliltrimetilenoglicoleter. Eutético.

SUMMARY

The present paper contains the elaboration of the thermic analysis of five binary systems, between homologous organic compounds, which were all determined by the "thaw-melting" method, developed by H. Rheinboldt.

The results are the following:

- 1) Formanilide + acetanilide. Eutetic.
- 2) N- α -Naphthylformamide + N- α -Naphthylacetamide. Mixed crystals V.
- 3) N- β -Naphthylformamide + N- β -Naphthylacetamide. Eutetic.
- 4) 1,2-diphenoxyethane + 1,3-diphenoxypropane. Eutetic.
- 5) 1,2-ditoloxyethane + 1,3-ditoloxypropane. Eutetic.

LITERATURA

- 1 — Tobias, G. — 1882 — Ber., 15:2443
- 2 — Kleine, F. K. — Chem. Zent., 1897, I:179; Zeitschr. physiol. Chem. — 1896 — 22:327-32.
- 3 — Tobias, G. — 1882 — Ber., 15:2444
- 4 — Gerhardt — 1847 — Ann. 60:310; Beilst. XII:230
- 5 — Grinakowski, K. — Chem. Zent., 1912, II:667; Journ. russ. physic. chem. Ges. — 1912 — 44:789

- 6 — Dreyer, F. — Chem. Zent. 1904, II:434; Zeitschr. physik. Chem. — 1904 — 48:468
- 7 — Bly, R. S., Perkins, G. A. e Lewis, W. L. — 1922 — J. Am. Chem. Soc. 44:2900
- 8 — Schmidt, O. — 1903 — Ber. 36:2476
- 9 — Meldrum, A. N. e Turner, W. E. S. — Chem. Zent., 1910, II:1034; J. Chem. Soc. London — 1910 — 97:1607.
- 10 — Van der Linden, H. H. — 1911 — Ber., 44:715
- 11 — Tobias, G. — 1882 — Ber., 15:2447
- 12 — Liebermann, C. e Jacobson, P. — 1882 — Ann. 211:42; Beilst. XII:1229
- 13 — Hirst, H. R. e Cohen, J. B. — 1895 — J. Chem. Soc. London 67:830; Beilst. XII:1229
- 14 — Cosiner, H. — 1881 — Ber., 14:58
- 15 — Liebermann, C. e Jacobson, P. 1882 — Ann. 211:42; Beilst. XII:1284
- 16 — Lippmann, M. E. — Jahresber. Chem. 1869, 438; Bull. Soc. Chim. France — 1869 — [2] 12:119
- 17 — Solonina, V. — Chem. Zent., 1899, I:25; Journ. russ. physie. chem Ges. — 1898 — 30:606-32
- 18 — Ramart-Lucas e Hoch, J. — Chem. Zent. — 1932, II:2291; Bull. Soc. Chim. France — 1932 — [4] 51:824-38
- 19 — Cope, A. C. — Chem. Zentt. — 1935, I:3541; J. Am. Chem. Soc. — 1934 — 57:572-4
- 20 — Cope, A. C. — 1934 — J. Am. Chem. Soc. 57:574; Chem. Zent., 1935, I:3541
- 21 — Fuchs, E. — 1869 — Ber., 2:625
- 22 — Cope, A. C. — 1934 — J. Am. Chem. Soc. 57:573; Chem. Zent., 1935, I:3541
- 23 — Schmidlin, J. e Bergman, M. — 1910 — Ber., 43:2823
- 24 — Underwod Jr., H. W. e Gale, J. C. — Chem. Zent., 1935, I:46; J. Am. Chem. Soc. — 1934 — 56:2117
- 25 — Wallach, O. e Hoffmann, M. — 1875 — Ber., 8:1568; Jahresber. Chem. 1875, 671; Ann. 1876 — 184:86
- 26 — Franzen, H. — 1909 — Ber., 42:2468
- 27 — “Deutsches Arzneibuch” — 1926 — 6. Ausgabe, pag. 1 — (Berfim); Beilst. XII:238
- 28 — Eibner, A. — 1901 — Ber., 34:658
- 29 — Mathews, J. H. — 1917 — J. Am. Chem. Soc. 39:113; Chem. Zent. 1918, I:260
- 30 — Raffo, M. e Balduzzi, O. — Chem. Zent. 1918, I:1166; Gazz. Chim. Ital. — 1917 — 47:171
- 31 — Sowa, F. J. e Nieuwland, J. A. — Chem. Zent. — 1938, I:2527; J. Am. Chem. Soc. — 1937 — 59:1202
- 32 — Mestry, S. M. e Guha, P. C. — Chem. Zent. — 1931, I:1439; J. Indian. Chem. Soc. — 1930 — 7:793
- 33 — Wahl, A. e Silberweig, C. — Chem. Zent. — 1912, I:808; Bull. Soc. Chim. France — 1912 — [4] 41:66
- 34 — Gasopoulos, J. — 1926 — Ber., 59:2187
- 35 — Sakellarios, E. — 1927 — Ber., 60:219

- 36 — Pawlewski, Br. — 1898 — Ber., 31:661
37 — Schroeter, G. e col. — Chem Zent. — 1930, II:730; Ber., — 1930 — 63:1317
38 — Liebermann, C. — Chem. Zent. — 1877:115; Jahresber. Chem. — 1876:407; Ann., 1876:183, 229
39 — Andreoni, G. e Biedermann, R. — 1873 — Ber., 6:342
40 — Kaufmann, A. — 1909 — Ber., 42:3482
41 — Pawleswski, Br. — 1902 — Ber. 35, 112
42 — Dehn, W. M. — Chem. Zent. — 1912, II:2056; J. Am. Chem. Soc. — 1912 — 34:1405
43 — Sowa, F. J. e Nieuwland, J. A. — Chem. Zent. — 1938, I:2527; J. Am. Chem. Soc. — 1937 — 59:1202
44 — Calm, A. — 1882 — Ber., 15:615
45 — Gilman, H. e Furry, M. — Chem. Zent. — 1928, I:2823; J. Am. Chem. Soc. — 1928 — 50:1214
46 — Liebermann, C. e Jacobson, R. — Jahresber Chem. — 1882: 781; Ann., 1882 — 211:42.
47 — Liebermann, C. e Scheiding, Fr. — Chem. Zent. — 1875:691; Ann. 1876 — 183:267; Ber., 1875 8:1110.
48 — Cosiner, C. — 1881 — Ber., 14:59
49 — Calm, A. — 1882 — Ber., 15:611
50 — Kaufmann, A. — 1909 — Ber., 42:3482
51 — Sowa, F. J. e Nieuwland, J. A. — Chem. Zent. — 1938, I:2527; J. Am. Chem. Soc. — 1937 — 59:1202
52 — Dern, W. M. — Chem. Zent. 1912, II:2056; J. Am. Chem. Soc. — 1912 34:1405
53 — Pawlewski, Br. — 1902 — Ber., 35:112
54 — Bell, E. Vere, Bennett, G. M. e Hoch, A. L. — Chem. Zent. — 1927, II:1812; J. Chem. Soc. London — 1927:1803-9
55 — Ramart-Lucas e Hoch, J. — Chem. Zent. — 1932, II:2291; Bull. Soc. Chim. France — 1932 — [4] 51:824-38
56 — Lohmann, J. — 1891 — Ber., 24:2632
57 — von Braun, J. — 1909 — Ber., 42:2044
58 — Solonina, V. — Chem. Zent. 1899, I:248; Journ. russ. physio. chem. Ges. — 1899 — 30:826-42
59 — Blank, P. — 1892 — Ber., 25:3045