

mais uma edição

UNIVERSIDADE DE S. PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

BOLETIM N.º CXXIX = 129

62

QUÍMICA

N.º 3



S. PAULO — BRASIL

1951

Os Boletins da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo são editados pelos Departamentos de suas diversas seções.

Toda correspondência deverá ser dirigida para o Departamento de Química, Caixa Postal 8105, São Paulo, Brasil.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor:

Prof. Dr. Ernesto de Moraes Leme

Diretor da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras:

Prof. Dr. Euripedes Simões de Paula

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Cadeira de Química Geral e Inorgânica e Química Analítica:

Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt — Professor — Diretor
do Departamento.

Dr. Paschoal Senise — Assistente

Dr. Ernesto Giesbrecht — Assistente

Dra. Madeleine Perrier — Assistente

Bach. Março Cechini — Auxiliar de Ensino

Bach. Luiz Roberto Moraes Pitombo - Auxiliar de Ensino

Cadeira de Química Orgânica e Química Biológica:

Prof. Dr. Heinrich Hauptmann — Professor Catedrático

Dra. Jandyra França Barzaghi — Assistente

Dr. Marcello de Moura Campos — Assistente

Dra. Lucy B. L. Nazario — Assistente

Dra. Blanka Wladislaw — Auxiliar de Ensino

Cadeira de Físico-Química e Química Superior:

Prof. Dr. Simão Mathias — Professor

Bach. Eurico de Carvalho Filho — Assistente

UNIVERSIDADE DE S. PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

BOLETIM N.º CXXIX

Q U I M I C A

N.º 3



S. PAULO — BRASIL
1951

XIV.	<i>H. Rheinboldt e E. Giesbrecht</i> : Sistemas binários de benzoato e tiobenzoato com selenobenzoato de fenilo .	154
XV.	<i>H. Rheinboldt, F. Berti, G. Cilento</i> : Sistemas binários de amidas e tioamidas	158
XVI.	<i>H. Rheinboldt, M. A. Cecchini, W. Pregnolato, G. Cilento</i> : Sôbre a possibilidade da substituição isomorfogênea de oxigeneo ou enxofre pelo imino- ou metileno-grupo, como tambem dos dois ultimos, em compostos orgânicos acíclicos	161
XVII.	<i>H. Rheinboldt, E. Giesbrecht, M. Perrier, M. A. Cecchini</i> : Relações de isomorfia entre substancias de dupla e diversa intersubstituição isomorfogênea	172

INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos acumulou-se um material muito grande, constituído por diagramas de fases sólido-líquido de sistemas binários orgânicos, do qual publicamos no presente Boletim uma certa parte.

Finalidade geral dos trabalhos. Empreendemos o estudo desses sistemas binários com a finalidade de investigar as “relações de isomorfia” entre diversos compostos orgânicos, um ramo importante porém ainda mal conhecido quando, em 1939, iniciávamos nossos trabalhos.¹ O tema principal dos artigos deste Boletim abrange uma parte especial do problema. Substituindo-se numa molécula apropriada um certo átomo por um de outra espécie (p. e. Cl por Br, ou O por S), ou um átomo por um grupo atômico (p. e. Cl por CH₃, ou O por NH), ou também tal grupo por um outro (p. e. NH por CH₂), examina-se se existem “relações de isomorfia” entre os dois compostos. É a isto que chamamos de “intersubstituição isomorfogênea”, tendo G. BRUNI introduzido o conceito de átomos e grupos “isomorfogêneos”². Fala-se também da “diadoquia”³.

Os “átomos intersubstituídos” em nossas pesquisas são os de hidrogênio e dos quatro halogêneos de um lado e dos três “elementos isólogos” oxigênio, enxofre e selenio de outro lado. Na escolha dos grupos atômicos intersubstituídos nos serviu de guia em primeiro lugar a “tese do deslocamento dos hidretos” de GRIMM⁴ que diz: “Os átomos que se encontram [no sistema periódico dos elementos químicos] nos quatro lugares que precedem um gás nobre, modificam suas propriedades pela adição de a átomos de hidrogênio ($a = 1, 2, 3, 4$) de modo que os novos agrupamentos assim formados se comportam como pseudo-átomos, que se assemelham aos átomos dos elementos colocados no sistema periódico, de a grupos à direita dos átomos aos quais se adicionou o hidrogênio”. Colocam-se assim

-
- (1) Compare p.e. a) A. NEUHAUS: Über Isomorphie und Mischbarkeit typisch organischer Substanzen (Molekelgitter), Die Chemie 57, 33-40 (1944); b) W. NOWACKI: Zur Kristallchemie organischer Verbindungen, Mitt. Naturf. Ges. Bern 2, 43-74 (1945).
 - (2) G. BRUNI: Feste Lösungen (Stuttgart, 1901); Feste Lösungen und Isomorphismus (Leipzig, 1908), pg. 59.
 - (3) “Diadochie”, P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie (Berlin, 1941); comp. ref. (1b), 59.
 - (4) “Hydridverschiebungssatz”, H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925), C. 1926. I. 294; Naturw. 17, 535 (1929); Z. physik. Chem. (B) 14, 169-218 (1931); Handb. d. Physik (GEIGER-SCHEEL), vol. XXIV (1927), pg. 519.

num mesmo grupo de "átomos isólogos" também certos grupos atômicos hidrogenados como "pseudoátomos" também chamados de "isómeros".⁵

Para critério das "relações de isomorfia" de duas substâncias nós nos baseamos no seu poder de formação de "cristais mistos" ou de sua "miscibilidade no estado sólido". Duas substâncias orgânicas cristalizando em grade molecular e que formam uma série contínua de cristais mistos, devem aparentemente ter estrutura de cristal igual ou muito semelhante, devem ser "isoestruturais".⁶ Baseando-se nisso, conclue-se reciprocamente que a formação de uma série contínua de cristais mistos prova a isomorfia de duas substâncias, sua "miscibilidade isomorfa". Estando os nós da grade de cristal ocupados pelas moléculas inteiras e simples, a miscibilidade isomorfa deve ter sua origem na natureza dos átomos e pseudoátomos intersubstituídos.

Os cristais mistos, apresentando em vista termodinâmica uma única fase, os diagramas das fases do estado sólido-líquido de sistemas binários revelam a miscibilidade isomorfa ou também a formação de simples conglomerados (sistemas eutécticos) ou de compostos dos componentes. Classificamos em nossos trabalhos os diversos tipos de sistemas de cristais mistos segundo a proposta de ROOZEBOOM⁷ que foi o primeiro a deduzi-los termodinamicamente. Os tipos I a III designam séries contínuas de cristais mistos sendo que nos sistemas do tipo I as curvas do "liquidus" e do "solidus" sobem regularmente do componente de ponto de fusão menor ao de ponto de fusão maior, enquanto que nos do tipo II (muito raro) e tipo III essas curvas passam por um ponto máximo ou mínimo respectivamente. Os tipos IV e V designam ao contrário, sistemas de séries não contínuas de cristais mistos com "lacunas de miscibilidade" no estado sólido e que apresentam duas séries de cristais mistos da mesma espécie que se cortam num ponto singular, situado no tipo IV entre os pontos de fusão dos componentes (ponto de transição) e no tipo V abaixo do menor dos pontos de fusão das duas substâncias (ponto eutéctóide). Acontece porém que os sistemas dos tipos IV e V nem sempre são causados pela "miscibilidade limitada" dos componentes, mas podem resultar da formação de duas séries de cristais mistos de espécie diferente, devido à isodimorfia dos componentes. Essas duas séries de cristais mistos, formadas cada uma pela forma estável de um dos componentes com uma forma polimorfa estabilizada (em certas concentrações) do outro componente podem cortar-se nos diagramas de fases num ponto de transição (sistema de isodimorfia do tipo IV) ou num ponto eutéctóide (sistema de isodimorfia do tipo V). Veja p. e. os gráficos VI, 4, 5, 6, 7, 8. Acon-

(5) I. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1543 (1919). H. ERLLENMEYER e col., Helv. Chim. Acta **15**, 1171 (1932), **16**, 897 (1933), e numerosas outras publicações posteriores na mesma revista.

(6) A. NEUHAUS, Z. Kryst. (A) **101**, 184 (1939).

(7) A. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. **30**, 385 (1899).

tece também que dentro de certas concentrações se estabilizam séries de cristais mistos formados por duas formas metaestáveis dos componentes. Tais "fases intermediárias estabilizadas"⁸ podem apresentar-se p. e. entre dois pontos de transição ou entre um ponto eutectóide e um ponto de transição. Compare p. e. os gráficos IV, 2, 3, 5; XIV, 1B. Pode-se ainda prever sistemas de isodimorfismo mais complicados.

Dos sistemas binários referentes à intersubstituição isomorfogênea, elaborados em nossa escola, vários são encontrados nas seguintes publicações:

H. RHEINBOLDT e S. MATHIAS, Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene in organischen Verbindungen, Ber. 73, 433-435 (1940).

H. RHEINBOLDT e F. BERTI, Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene und Pseudochalkogene in organischen Verbindungen, Ber. 74, 1046-47 (1941).

H. RHEINBOLDT e F. BERTI, Sôbre a possibilidade da substituição isomorfa do ciano-grupo pelos halogêneos em compostos orgânicos, ESTE BOLETIM, N.º 1, 21-26 (1941).

H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, The configuration of sulfoxides. Mixed crystals of sulfoxides and sulfones, J. Amer. Chem. Soc. 68, 973-978 (1946).

H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, The configuration of organic selenoxides. Mixed crystals of selenoxides with sulfoxides, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2671-2673 (1946).

H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, Sôbre a substituição isomorfogênea de cloro, bromo e iodo em ligação alifática, ESTE BOLETIM, N.º 2, 110-123 (1947).

H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, Sistemas binários das p-nitro e p-aminohalogenobenzenas, ESTE BOLETIM, N.º 2, 124-138 (1947).

H. RHEINBOLDT e F. BERTI, Sôbre a possibilidade da substituição isomorfa do ciano-grupo pelos halogêneos em compostos orgânicos, II., ESTE BOLETIM, N.º 2, 139-142 (1947).

H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, Mixed crystals of sulfoxides, sulfones, selenoxides and selenones, J. Amer. Chem. Soc. 69, 644-46 (1947).

H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, The configuration of organic telluroxides. Mixed crystals of telluroxides with selenoxides, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2310-13 (1947).

H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, Thiocyanates d'acides sélénéniques aromatiques, Bull. soc. chim. France [5] 17, 245-53 (1950). Intersubstituição de S e Se.

H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, Seienenylthiolate, Ann. 568, 197-217 (1950). Intersubstituição de S e Se.

H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, Thiocyanates d'acides sélénéniques aromatiques, II, Bull. soc. chim. France [5] 17, 759-63 (1950). Intersubstituição de S e Se.

(8) "Stabilisierte Zwischenphasen", A. KOFLER, Z. Elektrochem. 50, 104 (1944).

Métodos de investigação. Os diagramas de fases sólido-líquido dos sistemas binários foram estabelecidos pelo método de degelo-fusão.⁹ Este fornece com a série dos pontos de degelo (P. D.) a curva do "solidus" e com a dos pontos de fusão (P. F.) a curva do "liquidus" do método clássico da análise termica. Prepararam-se as diversas misturas de diferentes concentrações dos componentes, em geral, por fusão homogênea das mesmas em pequenos tubinhos de vidro num banho de temperatura regulável. Após a cristalização total das fusões transferiu-se a massa solidificada quantitativamente num pequeno almofariz de ágata triturando-a cuidadosamente. Dessas misturas pulverizadas, guardadas em dissecador, tiraram-se pequenas amostras colocando-as em tubinhos capilares de vidro. Aquecendo-se estes, lentamente, num banho apropriado observa-se, quando possível na mesma amostra, com o auxílio de uma lente os pontos de degelo e de fusão. Os pontos de degelo de misturas extremas determinaram-se muitas vezes por meio de um microscópio de aquecimento. Os valores comunicados são em geral médias de repetidas determinações.

Investigámos assim as relações cristal químicas das formas estáveis ou espontaneamente estabilizadas, de pares de compostos. Mais tarde, familiarizados com o "método de contacto" de A. KOF-
LER¹⁰ usamos também este método para o controle do resultado obtido pelo método de degelo-fusão e por enquanto somente em alguns casos, afim de completar os diagramas de sistemas de isodimorfia do tipo V no seu território de instabilidade.

Carater dos trabalhos. Trata-se pronunciadamente de trabalhos de equipe. Daí o numero, as vezes grande dos colaboradores em certos trabalhos. Muitas vezes as substancias usadas na elaboração de um sistema foram preparadas por outro colaborador. Assim, a participação dos colaboradores mencionados no titulo dos diversos artigos sendo as vezes muito desigual, a parte que cabe a cada um deles é indicada na parte experimental pelas iniciais de seu nome. Nos controles participaram especialmente M. A. CECCHINI e M. PERRIER.

Uma parte dos sistemas e dos compostos novos, publicados neste Boletim, está contida nas seguintes Teses de Doutorado:

FRANCISCO BERTI: Estudos sobre sistemas binários organicos (São Paulo, 1942), 130 pgs. com 29 sistemas e 33 gráficos.

GERMINIO NAZÁRIO: Estudo sobre a substituição isomorfa dos halogeneos e pseudohalogeneos na posição beta da

(9) H. RHEINBOLDT e col., J. prakt. Chem. [2] 111, 242 (1925), 112, 187 (1926), 113, 199 e 348 (1926). Ber. 74, 756 (1941).

(10) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) 187, 363 (1940).

molecula da naftalena (São Paulo, 1946), 97 pgs. com 30 sistemas e 38 gráficos.

WALDOMIRO PREGNOLATTO: Análise termica de sistemas binários de compostos organicos (São Paulo, 1946), 117 pgs. com 35 sistemas e 36 gráficos.

GIUSEPPE CILENTO: Isosterismo, isologia e isomorfismo (São Paulo, 1946), 131 pgs. com 43 sistemas e 42 gráficos.

ERNESTO GIESBRECHT: Estudo sistemático sôbre a isomorfia de éteres, sulfetos, selenetos e teluretos (São Paulo, 1947), 206 pgs. com 65 sistemas e 65 gráficos.

MADELEINE PERRIER: Estudo sistemático sôbre a "substituição isomorfogênea" dos atomos e pseudoatomos halogeneos e de grupos pseudohalogeneos na posição 1- da 2,4-dinitrobenzena (São Paulo, 1947), 166 pgs. com 56 sistemas e 56 gráficos.

ALFREDO LEVY: Estudo sôbre a influencia do comprimento da cadeia carbonica na formação de soluções sólidas em compostos organicos (São Paulo, 1948), 235 pgs. com 73 sistemas e 95 gráficos.

Partes (não reproduzidas neste Boletim) de algumas dessas teses foram publicadas em outras revistas, a saber:

W. PREGNOLATTO: Estudo da possibilidade da substituição isomorfa dos halogeneos e grupos pseudo-halogeneos na orto- e para-posição do ácido benzoico, Rev. Inst. Adolfo Lutz 7, 85-149 (1949).

G. NAZARIO: Sôbre alguns sistemas binários de beta-derivados da naftalena, Rev. Inst. Adolfo Lutz 8, 137-167 (1949).

G. CILENTO: Some binary systems of analogous organic derivatives, J. Physic. and Colloid Chem. 54, 564-9 (1950).

G. CILENTO: Binary systems between phenyl benzoate derivatives. The formation of molecular compounds, J. Physic. and Colloid Chem. 55, 716-8 (1951).

Apresentação dos trabalhos. Afim de podermos publicar neste Boletim o maior numero possivel de sistemas binários elaborados, tornou-se necessário adotar várias medidas relativas tanto à representação tipográfica quanto à redação dos trabalhos afim de aproveitarmos ao máximo o espaço, devido ao elevado preço da impressão. Quanto à apresentação tipográfica escolhemos tipos menores do que nos numeros anteriores, transformámos todas as tabelas verticais em forma linear e reduzimos o tamanho dos gráficos o quanto possivel. Na redação dos trabalhos nós nos afastamos totalmente da dicção extensa, comum de boletins e teses, empregando o estilo lapidar do atual modo de publicação em revistas científicas. Limitámos, ao mínimo, o texto das partes teóricas dos trabalhos, delas eliminando por completo introduções históricas e maiores discussões literárias. Nas partes experimentais não damos mais receitas detalhadas da preparação de substancias já conhecidas a não ser que se trate de novos métodos ou de modificações. Desistimos da reprodução das tabelas dos pontos de fusão, as vezes bastante com-

pridas e organizadas para cada substancia na base de cuidadosa revisão da literatura, sendo elas muito uteis não só para o critério da pureza das substancias por nós usadas como também para o julgamento de uma eventual polimorfia, damos porém no rodapé os dados mais importantes, mas não repetimos as indicações da literatura registradas no manual de Beilstein.¹¹ Quanto aos gráficos, seu numero foi muito reduzido. Não apresentamos nenhum gráfico de sistemas eutéticos simples. Também nos casos relativamente frequentes de sistemas do tipo V damos os gráficos somente nos poucos casos em que provámos ser este tipo causado pela isodimorfia dos componentes.

Isto talvez é deploravel, mas a apresentação de todos os gráficos desse tipo teria aumentado demasiadamente o volume do Boletim. Apresentamos porém os gráficos de todos os sistemas de séries continuas de cristais mistos (tipo I, II, III) como também os do tipo IV e os mais complicados.

Essas diversas medidas de restrições nos possibilitam publicar neste Boletim 236 sistemas binários e a descrição de 22 compostos novos. É talvez necessário dizer, em vista de um eventual julgamento futuro da atividade de meus assistentes e colaboradores, que o tamanho dos diversos trabalhos publicados neste Boletim é unicamente o resultado de um extremo esforço premeditado de economia e que ele facilmente poderia ter sido o triplo ou o quadruplo.

Literatura. Nas citações de literatura indicamos exclusivamente os trabalhos por nós consultados. Si nos foi possível lêr o trabalho original damos somente sua indicação bibliográfica. Nos casos em que por causa da deficiencia ainda grande de nossa biblioteca o trabalho original não nos foi acessivel apesar de ter sido publicado numa das revistas usuais, damos ao lado da citação do lugar original (para facilitar sua consulta aos colegas mais afortunados em vista bibliográfica), o lugar de um órgão de relatórios responsável por nossa citação, p. e.

Jber. Chem. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (1848-1908).

C. = Chemisches Zentralblatt (1873-1939).

Chem. Abstr. = Chemical Abstracts (1936-1949).

Quando o trabalho original foi publicado numa revista verdadeiramente rara indicamos somente sua citação num desses órgãos de relatórios.

(11) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4.^a ed. (1918-1938) com os suplementos da série I e II. Abreviação: BEILST., e BEILST., E. I, resp. E. II.

Análises. Todas as determinações quantitativas de enxofre foram executadas pelo método de GROTHE e KREKELER¹², as de selenio segundo o método de FREDGA.¹³

Abreviações. Abbreviations. Abréviations. Abkürzungen.

P.D. = Ponto de degêlo. Thawing point. Point de dégel. Auftaupunkt.

P.F. = Ponto de fusão. Melting point. Point de fusion. Schmelzpunkt.

F. = Intervalo entre os pontos de degêlo e fusão de uma substancia, usado na caracterização de produtos brutos, de sua purificação progressiva e da pureza da substancia final. Interval between the thawing and melting point used to characterize crued products, their progressive purification and the purity of the final substance. Intervalle entre les points de dégel et de fusion d'une substance, employé pour caractériser les produits bruts, leurs purifications progressives et la pureté de la substance finale. Abstand zwischen Auftau- und Schmelzpunkt einer Substanz, benutzt zur Kennzeichnung von Rohprodukten, ihrer fortschreitenden Reinigung und der Reinheit der Endsubstanz.

% = A composição das misturas binárias dos sistemas é sempre dada em porcentos de peso do componente de ponto de fusão mais alto. The composition of the binary mixtures of the systems is always given in weight per cents of the component of higher melting point. On a donné la composition des mélanges binaires des systèmes en poids pour-cent du constituant de point de fusion plus élevé. Die Zusammensetzung der binären Gemische der Systeme ist immer in Gewichtsprozenten der höher schmelzenden Komponente angegeben.

Calc. = Calculado. Calculated. Calculé. Berechnet.

Enc. = Encontrado. Found. Trouvé. Gefunden.

Agradecimentos. Apresentamos nossos sinceros agradecimentos pela ajuda material desses trabalhos à ROCKEFELLER FOUNDATION, New York, ao Sr. PAULO AYRES, e à COMISSÃO DE PESQUISA CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

Na composição do manuscrito prestou valioso auxilio a dra. M. PERRIER que desenhou tambem os gráficos deste Boletim.

São Paulo,

H. RHEINBOLDT.

Novembro de 1950.

(12) W. GROTHE e H. KREKELER, *Angew. Chem.* **46**, 106 (1933). A. SCHÖBERL, *ibid.* **50**, 334 (1937).

(13) A. FREDGA, *J. prakt. Chem.* [2] **121**, 57 (1929).

I. SISTEMAS BINARIOS DE MONODERIVADOS ISÓMEROS DA NAFTALENA.

Por

*Heinrich Rheinboldt, Francisco Berti, Madeleine Perrier,
Waldomiro Pregnotatto, Giuseppe Cilento e
Germinio Nazário*

Isômeros de posição, geralmente não são capazes de formar cristais mistos, antes constituindo soluções tipicamente ideais. Esta regra, que se baseia num numero muito grande de exemplos investigados e cujas exceções são bem raras, se refere a derivados da benzena di-, tri- e tetrasubstituída.¹

O comportamento recíproco dos monoderivados isômeros da naftalena não era porém suficientemente conhecido. Quando, em 1940, iniciámos este trabalho², conhecia-se somente três exemplos a esse respeito: 1- e 2- naftól (eutético)³, benzilideno-1- e -2-naftilamina (cristais mistos do tipo V com grande lacuna de miscibilidade no estado sólido)⁴ e 1- e 2-naftil-fenil-cetona (eutético)⁵. J. TIMMERMANS⁶, baseando-se nesse escasso material, era de opinião que devido ao fato de ser o nucleo naftalenico bastante mais volumoso do que o benzenico, as diferenças na posição dos substituintes se tornariam "relativamente desprezíveis" (relativement négligeables) de modo que "a formação de cristais mistos é favorecida".

- (1) Compare os sistemas binários registrados em: a) R. KREMANN, Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organischen Molekülverbindungen (F. Enke, Stuttgart, 1923). b) LANDOLDT-BOERNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen (5. Aufl.), vol. I (1923), pg. 604-706; Erg. I (1927), pg. 264-269; Erg. II (1931), pg. 373-377; Erg. III (1935), pg. 563-578. c) International Critical Tables, vol. IV (1928), pg. 97-167. d) Tables Annuelles Internationales de Constantes, vol. I (1910), pg. 316-324, vol. II (1911), pg. 95-100; vol. III (1912), pg. 91-99; vol. IV (1913-16), pg. 214-257; vol. V (1917-22), pg. 136-196; vol. VI (1923-4), pg. 128-143; vol. VII (1925-6), pg. 176-186; vol. VIII (1927-8), pg. 205-226; vol. IX (1929), pg. 141-156; vol. X (1930), pg. 147-151. e) J. TIMMERMANS, Les solutions concentrées (Masson & Cie., Paris, 1936), pg. 50-57.
- (2) F. BERTI, Tese de Doutorado (São Paulo, 1942); capítulo II: "Sistemas binários de isômeros monosubstituídos da naftalena", pg. 58-90.
- (3) Veja N.º 1 da parte experimental.
- (4) P. PASCAL e L. NORMAND, Bull. soc. chim. France [4] 13, 884 (1913). H. RHEINBOLDT e M. KIRCHEISEN, J. prakt. Chem. [2] 113, 209 (1926).
- (5) F. M. JAEGER, Z. Kryst. 42, 272 (1907). O Autor determinou somente os pontos de fusão de quatro misturas de modo que não se exclue o tipo V.
- (6) Ref. (1e), pg. 49 e 50.

Para melhor esclarecer o comportamento dos isômeros α e β dos compostos naftalênicos estudamos os equilíbrios de fases sólido-líquido de 22 sistemas binários reunidos na Fig. 1.

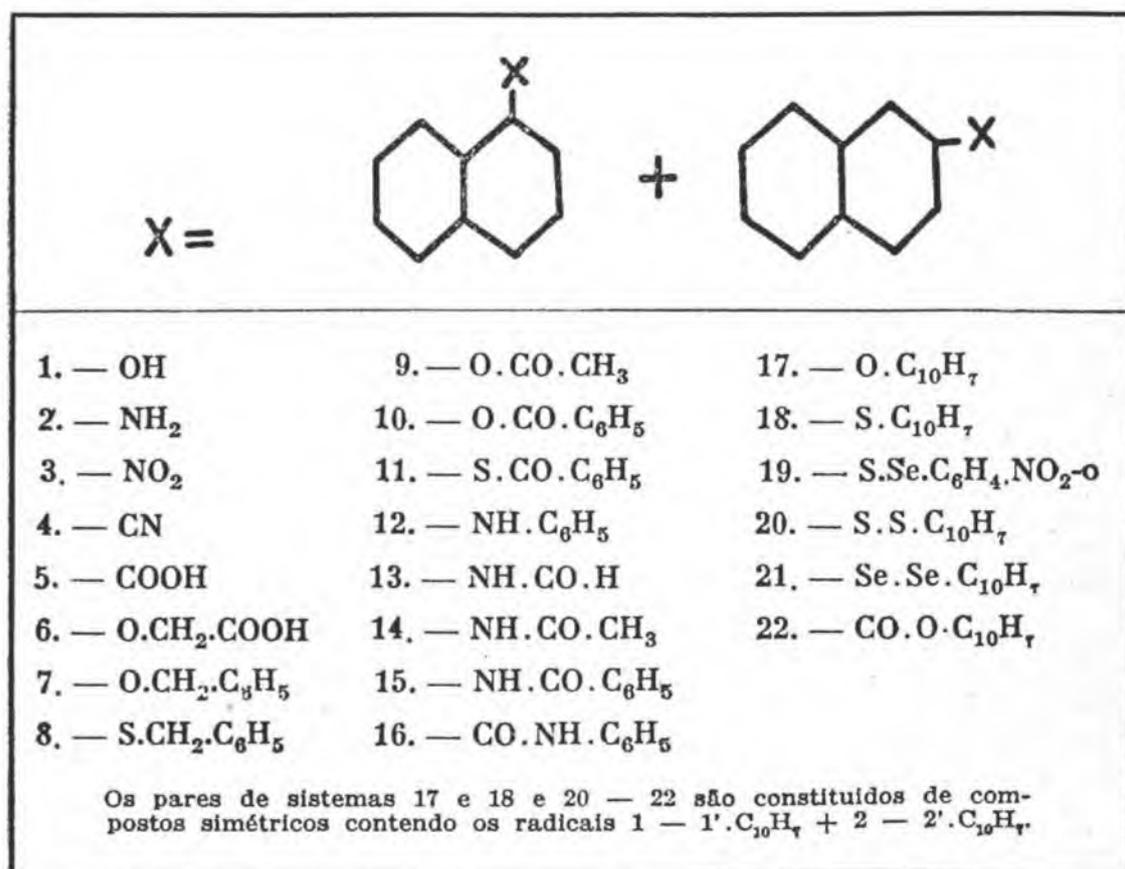


Fig. 1.

Em nenhum desses casos observou-se formação de cristais mistos dos componentes; todos os sistemas binários apresentam um simples eutético. À base desse resultado podemos estabelecer a regra que os isômeros de compostos naftalênicos monosubstituídos, em geral, não são capazes de formar cristais mistos.

E X P E R I E N C I A S

Com contribuições preparativas de *ERNESTO GIESBRECHT* e *MARCO ANTONIO CECCHINI*.

As misturas dos sistemas, com exceção das de N.º 19, foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e subsequente íntima trituração das fusões solidificadas. Os pontos de degelo e de fusão foram geralmente observados na mesma amostra das misturas.

1. Sistema binário: 1-Naftól + 2-Naftól. (G.N.)

% 2-Naftól:	0,0	5,4	16,3	30,2	43,9	52,0	71,9	89,6	95,2	100
P.D. °C :	95,0	72,4	72,2	72,1	72,3	72,4	72,3	72,3	72,5	121,6
P.F. °C :	96,0	92,9	87,3	77,8	80,4	87,4	104,0	116,3	120,0	122,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 72,3° e 36% de 2-naftól.

L. VIGNON⁷ que investigou em primeiro lugar os pontos de fusão de uma série de misturas dos dois naftoes, encontrou um mínimo na curva dos pontos de fusão, fato que interpretou como prova da formação de um composto entre as duas substâncias em proporção definida. H. CROMPTON e A. WHITELEY⁸ acharam o eutético a 37% de 2-naftól e 72°. K. HRYNAKOWSKI e M. SZMYT⁹ o encontraram a 33,4% de 2-naftól e 70,5°. Vários anos depois de nosso estudo A. KOFLER e M. BRANDSTÄTTER¹⁰ pesquisaram o mesmo sistema com seu método microscópico, indicando para o eutético 37% de 2-naftól e 72° o que concorda bem com o resultado obtido com nosso método; as curvas do liquidus coincidem praticamente.

2. Sistema binário: 1-Naftilamina + 2-Naftilamina. (F.B.).

% Comp. β :	0,0	7,5	15,2	20,4	39,7	60,9	78,2	93,5	100
P.D. °C :	48,0	36,4	36,2	36,4	36,5	36,5	36,6	36,6	109,3
P.F. °C :	49,0	44,3	38,6	42,8	69,0	87,4	98,8	107,0	110,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 36,5° e 17,5% de 2-naftilamina. A. KOFLER e M. BRANDSTÄTTER¹¹ acharam mais tarde com seu método microscópico o eutético a 37° e 18% de 2-naftilamina o que concorda bem com o encontrado por nós; as curvas do liquidus concordam satisfatoriamente apesar que os

(7) *Compt. rend.* 113, 471 (1891); *C.* 1891. II. 937; *Ber.* 24, Ref., 886 (1891).

(8) *J. Chem. Soc.* 67, 327 (1895); *C.* 1895. I. 735; *Jber. Chem.* 1895, 145.

(9) *Z. physik. Chem. (A)* 173, 58 (1935).

(10) *Z. physik. Chem.* 192, 229 (1943); *Chem. Abstr.* 38, 2556 (1944).

(11) *Z. physik. Chem.* 192, 251 (1943); *Chem. Abstr.* 38, 2556 (1944).

Autores usaram um preparado de 2-naftilamina do P.F. 112°. As numerosas indicações da literatura sobre o P.F. dessa substancia encontram-se entre 109° e 113°.

3. Sistema binário: 1-Nitronaftalena + 2-Nitronaftalena. (F.B.)

1-Nitronaftalena, preparada com o rend. de 95% segundo receita conhecida¹², foi recristalizada tres vezes em metanol e uma vez em etanol. Finissimas agulhas amareladas e inodoras de F. 55,8°-56,5°. Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 53,5° e 61,5°¹³; os Autores que se dedicaram especialmente à purificação do produto, como SENDEN (1923), ENZ e PFISTER (1930), FIERZ-DAVID e SPONAGEL (1943), dão porém pontos de fusão entre 56,5° e 57,8° considerando todos os produtos de P. F. superior como impurificados por dinitronaftoes.

2-Nitronaftalena foi preparada segundo as indicações de MEISENHEIMER e WITTE¹⁴. O produto bruto, distilado com vapor de agua superaquecido de ca. 140° (rend. ca. 10% do teórico), foi distilado no vácuo, tratado em alcool etílico fervente com carvão ativo, e cristalizado por adição de pouca agua. Finissimas agulhas amarelas com fraco cheiro de naftalena. Afim de eliminar esta ultima aqueceu-se o preparado durante algum tempo numa capsula aberta em banho-maria fervente. Recristalizou-se depois de alcool

-
- (12) L. ORTHNER e L. REICHEL, *Organisch-Chemisches Praktikum* (Berlín, 1929), pg. 47; ed. espanhola (Labor, S. A., Barcelona, 1934), pg. 49 — P. F. 61°!
- (13) P. F. 58,5°; 61°; 61,5°: BEILST., vol. V, pg. 553. P. F. 53°-54°: SHOWA STEEL MILL INC., *Chem. Abstr.* 41, 5150 (1947). P. F. 54°: P. S. VARMA e D. A. KULKARNI, *J. Amer. Chem. Soc.* 47, 145 (1925). P. F. 54,4°: H. E. WITTAKER e W. WOLLASTON, *C.* 1926. II. 295. P. F. 55°: H. J. WEILAND e J. GUBELMANN, *C.* 1932. I. 2095; NEWPORT CHEMICAL Co., *C.* 1932. II. 3015. P. F. 55,8°: A. L. BERNOULLI e E. A. VEILLON, *Helv. Chim. Acta* 15, 818 (1932). P. F. 55,8°-56,0°: O. A. NELSON e L. E. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 1057 (1942). P. F. 56°: D. T. TSAKALOTOS, *Bull. soc. chim. France* [4] 11, 287 (1912); *Tabl. Ann. Intern.*, vol. III (1912), pg. 96; A. WOGGINZ e P. VARI, *C.* 1920. I. 115. P. F. 56,175°: E. J. MILLS, *Jber. Chem.* 1882, 103. P. F. 56,5° (corr.): W. ENZ e P. PFISTER, *Helv. Chim. Acta* 13, 195 (1930). P. F. 56,7°: L. DESVERGNES, *C.* 1926. I. 3229. P. F. 57°: B. MENSCHUTKIN, *C.* 1912. II. 1437; M. BATTEGAY e Ph. BRANDT, *Bull. soc. chim. France* [4] 31, 910 (1922), *C.* 1923. I. 528. P. F. 57°-57,5°: W. H. HUNTER e M. M. SPRUNG, *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 1432 (1931). P. F. 57,2°-57,5°: P. SENDEN, *C.* 1923. III. 305. P. F. 57,8°: H. E. FIERZ-DAVID e R. SPONAGEL, *Helv. Chim. Acta* 26, 104 (1943). P. F. 57°-58,5°: P. P. SHORYGIN, A. V. TOPSCHIEV e V. A. ANAN'INA, *Chem. Abstr.* 33, 3781 (1939). P. F. 58°: C. LIEBERMANN, *Ann.* 183, 236 (1876); C. LIEBERMANN e P. JACOBSON, *Ann.* 211, 66 (1882); L. MAS-CARELLI, *C.* 1906. II. 1832. P. F. 85,5°: A. H. R. MÜLLER, *Z. physik. Chem.* 86, 229 (1914), *C.* 1914. I. 1726; E. B. STARKEY *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 1479 (1937). P. F. 59,5°: W. HÜCKEL e M. v. SCHALSCHAEHRENFELD, *J. prakt. Chem.* (2) 154, 59 (1939). P. F. 59°-61°: K. B. GOLDBLUM e R. E. MONTONNA, *J. Org. Chem.* 13, 179 (1948). P. F. 61°: H. TRYLLER, *C.* 1899. I. 720; J. v. BRAUN, E. HAHN e J. SEEMANN, *Ber.* 55, 1696 (1922); G. W. WATT, C. M. KNOWLES e L. O. MORGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 1657 (1947).
- (14) J. MEISENHEIMER e K. WITTE, *Ber.* 36, 4157 (1903). Os Autores não comunicam o P. F. de seu preparado.

etílico diluído, distilou-se novamente no vácuo e cristalizou-se a fração que passou a 154,2°/4 mm em álcool etílico. Agulhas amarelas de cheiro puro de canela; F. 76,1°-77,0°. Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 76° e 79° sendo que a maioria dos Autores indica o P. F. mais alto, o qual porém em repetidas preparações não conseguimos realizar.¹⁵

% Comp. β	:	0,0	7,0	18,0	29,1	39,5	50,1	60,7	79,9	92,2
P. D. °C	:	55,8	30,5	30,3	30,3	30,5	30,3	30,3	30,3	30,5
P. F. °C	:	56,5	53,4	47,9	41,8	34,5	40,3	50,4	64,6	72,5
		100								
			76,1							
				77,0.						

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 30,4° e 43% de 2-nitronaftalena.

O sistema foi mais tarde também elaborado por FIERZ-DAVID e SPONAGEL¹⁶ que acharam o ponto eutéctico na mesma porcentagem (44% de 2-nitronaftalena) mas a 18°, isto é ca. 12,5° mais baixo do que nós. Os Autores empregaram o método de congelação determinando os pontos da cristalização inicial e final (eutética) pelas curvas temperatura/tempo no resfriamento das misturas. A divergência de nosso resultado pode ser explicada ou pelo fenómeno do superresfriamento sendo a notar que os Autores partindo de nitronaftalenas do P. F. 57,8° e 78,7° acharam seus pontos de congelação a 54,6° e 75,5°.¹⁷ Outra explicação seria que os Autores observaram um eutéctico metaestável formado por formas metaestáveis de uma ou ambas das nitronaftalenas.¹⁸ As misturas de nossas substâncias cristalizaram rapidamente depois de sua fusão à temperatura ordinária na qual se mantinham totalmente secas o que não teria sido possível com uma fusão eutéctica a 18°.

4. Sistema binário: 1-Naftonitrila + 2-Naftonitrila. (F.B.).

As substâncias, produtos da EASTMAN KODAK Co., foram distiladas com vapor de água superaquecido. A primeira foi depois repetidamente recristalizada em ligroina; cristais incolores de F.

- (15) P. F. 78°; 79°: BEILST., vol. V, pg. 555. P. F. 76°: TETRALIN G. m. b. H., C. 1921. II. 805. P.F. 77°: G. R. LEVI e A. QUILICO, Giorn. Chim. Ind. e Applic. 7, 127 (1925). P.F. 78°-79°: T. SANDMEYER, Ber. 20, 1497 (1887). P.F. 78,7° (corr.): H. E. FIERZ-DAVID e R. SPONAGEL, Helv. Chim. Acta 26, 99 e 109 (1943). P. F. 79°: J. v. BRAUN, E. HAHN e J. SEEMANN, Ber. 55, 1696 (1922); W. M. CUMING e G. S. FERRIER, J. Chem. Soc. 125, 1109 (1924); H. H. HODGSON e E. KILNER, *ibid.* 1926, 9; K. DZIEWONSKI e W. KAHL, C. 1935, I. 2169; H. H. HODGSON e R. L. ELLIOTT, J. Chem. Soc. 1937, 124.
- (16) H. E. FIERZ-DAVID e R. SPONAGEL, Helv. Chim. Acta 26, 108 (1943).
- (17) Os pontos da cristalização eutéctica dos Autores variam de fato entre 17,0° e 20,0° sendo o valor médio dos 9 determinados de 18,8°.
- (18) A 1-nitronaftalena é polimorfa, K. SCHAUM, Ann 411, 161 (1916), 462, 194 (1928); C. 1916. I. 978, 1928. I. 2900. A. H. R. MÜLLER, Z. physik. Chem. 86, 229 (1914), menciona uma forma metaestável do P. F. 52°. Sobre uma polimorfia da 2-nitronaftalena aparentemente nada se sabe.

35°-35,7°.19 A segunda substancia foi primeiro cristalizada em alcool diluido e recristalizada de ligroina; pó cristalino, ligeiramente rosado, de F. 65,2°-66.20

% Comp. β :	0,0	7,0	21,2	28,8	41,8	55,8	80,4	91,7	100
P.D. °C :	35,0	14,6	14,5	14,9	14,4	14,6	15,5	15,7	65,2
P.F. °C :	35,7	32,2	25,2	20,7	24,0	38,5	55,5	61,9	66,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 15° e 35% de 2-naftonitrila.

5. Sistema binário: Acido 1-Naftoico + Acido 2-Naftoico. (F.B.)

As substancias, produtos da EASTMAN KODAK Co. de F. 154°-162° e 173°-183°, apresentavam-se em forma de pequenas agulhas de cor amarelo-clara e com cheiro de naftalena. Cristalizou-se de benzena com o que os produtos se tornaram inodoros, tratou-se em solução alcoolica com óxido de aluminio ativado até obter-se substancias incolores e recristalizou-se várias vezes de alcool diluido. Composto α , finas agulhas incolores de F. 160,1°-161,5°.21 Compos-

- (19) As indicações da literatura sobre o P. F. da 1-naftonitrila encontram-se entre 31,5° e 38°. P. F. 33,5°; 35°-36°; 37°; 37,5°; BEILST., vol. IX, pg. 649. P. F. 31°-32°: J. F. NORRIS e A. J. KLEMKA, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1433 (1940). P. F. 34°: L. ROUSSET, Compt. rend 123, 60 (1896), C. 1896. II. 382. P. F. 34°-35°: M. S. NEWMAN, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2472 (1937). P. F. 35°: E. RICHTER, Ber. 22, 2450 (1889). P. F. 35,4°-36°: H. GOCKEL, Z. physik. Chem. (B) 29, 85 (1935). P. F. 35,5°: K. GASIOROWSKI e V. MERZ, Ber. 18, 1007 (1885). P. F. 35°-36°: A. WAHL, M. L. GOEDKOOP e E. HEBERLEIN, Bull. soc. chim. France (5) 6, 537 (1939). P. F. 36°-37°: H. G. RULE e A. MAC-LEAN, J. Chem. Soc. 1931, 690. P. F. 37°: E. BAMBERGER e M. PHILIP, Ber. 20, 241 (1887); V. GRIGNARD, E. BELLET e Ch. COURTOT, Ann. Chim. [9] 4, 28 (1915), C. 1916. I. 53; P. PFEIFFER, I. ENGELHARDT e W. ALFUSS, Ann. 467, 158 (1928), C. 1929. I. 885. P. F. 37°-38°: J. v. BRAUN, Ber. 37, 2817 (1904); B. L. WEST, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1662 (1920). P. F. 38°: G. LOCK, Monatsh. Chem. 74, 77 (1942), Chem. Abstr. 38, 90 (1944); M. T. DANGYAN, S. A. T. DANIELYAN e B. A. AKOPYAN, Chem. Abstr. 40, 3421 (1946).
- (20) A literatura dá para o P. F. da 2-naftonitrila valores entre 60,5° e 63°. P. F. 60°-61°; 63°; 66°; 66,5°: BEILST., vol. IX, pg. 657. P. F. 60°-62°: H. GOLDSTEIN e F. CHASTELLAIN, Helv. Chim. Acta 17, 1483 (1934). P. F. 65°-66°; NORRIS e KLEMKA, l. c. (19). P. F. 66°: PFEIFFER et al., l. c. (19). P. F. 66°: WAHL, GOEDKOOP e HEBERLEIN, l. c. (19). P. F. 66°-67°: E. BAMBERGER e O. BOECKMANN, Ber. 20, 1116 (1887); M. S. NEWMAN e M. ORCHIN, J. Amer. Chem. Soc. 60, 538 (1938). P. F. 68°: M. GOMBERG e F. W. SULLIVAN, *ibid.*, 44, 1814 (1922).
- (21) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 156° e 163° sendo a maioria das indicações porém a 159°-161°. — P. F. 160°; 160,5°-161°; 162°: BEILST., vol. IX, pg. 647 e IX, E. I, pg. 274. P. F. 155°-157°: G. SCHROETER, H. MÜLLER e J. Y. S. HUANG, Ber. 62, 655 (1929). P. F. 158°-159°: P. CHOVIN e J. GUNTART, Bull. soc. chim. France [5] 12, 105 (1945), Chem. Abstr. 40, 869 (1946). P. F. 159°: P. RUGGLI e M. REINERT, Helv. Chim. Acta 9, 77 (1926); K. DZIEWONSKI e W. KAHL, C. 1935. I. 2160. P. F. 159°-160°: R. HEIM, Ber. 16, 1779 (1883); S. F. ACREE, Ber. 37, 627 (1904); S. GABRIEL e J. COLMAN, Ber. 33, 449 (1910); RUGGLI e REINERT, l. c., 79; A. MORTON et al., J. Amer. Chem. Soc. 64, 2251 (1942). P. F. 160°: A. EGHIS, Ann. 154, 250 (1870); O. HAUSMANN, Ber. 9, 1513 (1876); V. MERZ e W. WEITH, Ber. 10, 748 (1877); K. GASIEROWSKI e V. MERZ, Ber. 18, 1007 (1885); L. GATTERMANN e G. SCHMIDT, Ber. 20, 861 (1887); L. GATTERMANN, Ann. 244, 57 (1888); C. LIEBERMANN e M. ZSUFFA, Ber. 44, 208 (1911); E. ERLLENMEYER e J. KUNLIN, Ber. 35, 385 (1902); F. W. KAY e A. MOR-

to β , finas agulhas incolores de F. 180,7°-182,0°.22 Apesar de repetidas tentativas, não foi possível diminuir mais o intervalo entre P.D. e P.F.

% Comp. β :	0,0	5,5	9,5	28,7	35,8	49,0	59,1	69,9	88,1	94,4
P.D. °C :	160,1	127,7	127,9	127,8	127,7	127,6	127,4	127,9	127,8	127,8
P-F. °C :	161,5	159,0	156,4	142,0	135,0	140,2	154,8	165,4	177,0	180,4

100

180,7

182,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 127,7° e 42% do ácido 2-naftoico.

6. Sistema binário: *Ácido 1-Naftoxiacético + Ácido 2-Naftoxiacético. (M. P.).*

Ácido 1-naftoxiacético foi preparado segundo as indicações de KOELSCH²³, mas recristalizado de benzena. F. 193,8°-194,5°²⁴.

-
- TON, J. Chem. Soc. 105, 1571 (1914); P. PFEIFFER, Ann. 440, 283 (1925); F. F. BLICKE, J. Amer. Chem. Soc. 47, 238 (1925); J. LOEVENICH e A. LOESER, Ber. 60, 322 (1927); J. P. ZUCKERWANIK e I. TERENTJEWA, C. 1938. I. 579. P. F. 160°-161°; Ch. C. PRICE et al., J. Amer. Chem. Soc. 63, 1859 (1941). P. F. 161°; F. C. WHITMORE e A. L. FOX, ibid. 51, 3363 (1929); J. A. McRAE, ibid. 52, 4551 (1930); H. WIELAND, Ann. 514, 172 (1934); T. SLEBODZINSKI, J. prakt. Chem. [2] 143, 121 (1935); N. J. LEONARD e A. M. HYSON, J. Org. Chem. 13, 167 (1948). P.F. 161,5°-162,5°; L. F. FIESER, H. L. HOLMES e M. S. NEWMAN, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1055 (1936). P. F. 162°; G. J. LEUCK, R. P. PERKINS e F. C. WHITMORE, ibid. 51, 1831 (1929); A. HIGGINBOTTOM e W. F. SHORT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 53, 1141 (1934), C. 1935, I. 3134. P.F. 162°-163°; M. S. NEWMAN, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2472 (1937). P. F. 162,5°-163,5°; J. F. WALKER e N. D. SCOTT, ibid. 60, 954 (1938).
- (22) A literatura traz pontos de fusão de 180° a 185,5° sendo numerosos os de 182°. P. F. 182°; 182°-182,5°; 184° (corr.); 185,5°: BEILST., vol. IX, pg. 656 e IX, E. I, pg. 276. P. F. 179°-180,5°: SCHROETER et al., l. c. (21). P. F. 180°: P. MASTAGLI, Compt. rend. 204, 1656 (1937), C. 1937. II. 4183; ZUCKERWANIK e TERENTJEWA, l. c. (21). P. F. 180°-182°: J. KENNER e F. S. STATHAM, Ber. 69, 16 (1936). P. F. 181°: HAUSMANN, l. c. (21); W. BORSCH e H. SAUERNHEIMER, Ber. 47, 1647 (1914). P. F. 181°-182°: HEIM, l. c. (21), 1778; ZUCKERWANIK e TERENTJEWA, l. c. (21). P. F. 182°: P. VIETH, Ann. 180, 312 (1875); G. CIAMICIAN, Ber. 11, 272 (1878); GASIOROWSKI e MERZ, l. c. (21), 1008; A. v. BAEYER e E. BESEMFELDER, Ann. 266, 187 (1891); LIEBERMANN e ZSUFFA, l. c. (21); Farbenfabriken vorm. Fr. BAYER & Co., C. 1913. I. 1741; LOEVENICH e LOESER, l. c. (21), 325; M. MIGITA, C. 1933. I. 1618; WIELAND, l. c. (21); ZUCKERWANIK e TERENTJEWA, l. c. (21). P. F. 182°-182,5°: GABRIEL e COLMAN, l. c. (21). P. F. 181,5°-183°: RUGGLI e REJNERT, l. c. (21), 74. P. F. 182°-183°: E. MÜLLER e L. HERDEGEN, J. prakt. Chem. [2] 102, 147 (1921). P. F. 182°-184°: MORTON, l. c. (21). P. F. 183°: BUU-HOI, Ann. 556, 1 (1944), Chem. Abstr. 40, 4669 (1946). P. F. 183°-185°: J. F. WALKER e N. D. SCOTT, l. c. (21). P. F. 184°-185° (corr.): FIESER et al., l. c. (21). P. F. 185°: K. E. SCHULZE, Ber. 17, 1530 (1884); G. R. CLEMO e R. SPENCE, J. Chem. Soc. 1928, 2818; H. WAHL e H. BASILIOS, Compt. rend. 221, 446 (1945), Chem. Abstr. 40, 3746 (1940). P. F. 185,5°: C. A. COLVER e W. A. NOYES, J. Amer. Chem. Soc. 43, 902 (1921).
- (23) C. F. KOELSCH, J. Amer. Chem. Soc. 53, 304 (1931).
- (24) P. F. 190°: M. SPICA, Gazz. chim. it. 16, 438 (1880), Ber. 20, Ref., 213 (1887), Jber. Chem. 1886, 1509; E. MAMELI, E. GAMBETTA e G. RIMINI, ibid. 50, I. 166 (1920), C. 1920. III, 279. P. F. 191°-192°: KOELSCH, l. c. (23), 305. P. F. 193,5°: R. SHIBATA e M. OKUYAMA, C. 1936. II. 617.

Acido 2-naftoxiacético foi obtido segundo a receita de SPITZER²⁵ e recristalizado de agua quente. F. 155,0°-156,0°²⁶.

% Comp. α	:	0,0	4,7	15,0	25,1	34,8	41,8	44,6	60,4	70,2
P. D. °C	:	155,0	142,0	142,1	142,2	142,1	142,3	142,2	142,1	142,2
P. F. °C	:	156,0	153,9	149,5	145,0	145,5	154,5	158,0	171,3	177,9
		84,8	94,9	100						
		142,2	142,2	193,8						
		187,3	192,5	194,5.						

Sistema eutético com ponto eutético a 142,2° e 32% de acido 1-naftoxiacético.

7. *Sistema binário: Eter 1-Naftilbenzilico + Eter 2-Naftilbenzilico. (W.P.).*

Eter 1-naftilbenzilico (benziloxi-1-naftalena) foi obtido agitando-se mecanicamente durante 4 horas uma solução alcoólica de 1-naftól (5 g), cloreto de benzilo (4,1 g) e hidróxido de sódio (1,4 g). Ficando depois em repouso, toda a massa cristalizou com o tempo. Filtrou-se, lavou-se com agua, recristalizou-se várias vezes de etanól (folhinhas) e de alcool diluido. Agulhas incolores de F. 77,2°-78,2°²⁸.

Eter 2-naftilbenzilico (benziloxi-2-naftalena) foi preparado aquecendo-se a refluxo uma solução alcoólica de 2-naftól (10 g), cloreto de benzilo (8,2 g) e hidróxido de sódio (2,8 g) durante duas horas. Ao resfriar separou-se o éter. Rend. 13 g (80%). Recristalizou-se repetidamente de etanól. Cristais incolores de F. 101,0°-101,8°²⁹.

% Comp. β	:	0,0	5,1	11,0	21,4	31,8	50,3	69,3	89,0	94,6
P. D. °C	:	77,2	60,8	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,5	61,5
P. F. °C	:	78,2	76,0	73,6	67,0	66,0	78,5	89,2	98,2	100,1
		100								
		101,0								
		101,8.								

Sistema eutético simples com ponto eutético a 61° e 26% de eter 2-naftilbenzilico.

8. *Sistema binário: Sulfeto 1-Naftilbenzilico + Sulfeto 2-Naftilbenzilico. (W. P.).*

Sulfeto 1-naftilbenzilico (benziltio-1-naftalena) foi preparado por adição de hidróxido de sódio (2 g) a uma solução alcoólica, me-

(25) F. SPITZER, Ber. 34, 3192 (1901).

(26) P. F. 151°-152°: SPICA, l. c. (24). P. F. 153°-154,5°: KOELSCH, l. c. (23), 305. P. F. 155°: K. FRIES, Ber. 54, 714 (1921). P. F. 156°: SPITZER, l. c. (25); MAMELI, GAMBETTA e RIMINI, l. c. (24); SHIBATA e OKUYAMA, l. c. (24).

(28) P. F. 74,5°-75°; 77°-77,5°: BEILST., vol. VI, E. II, pg. 579. — P. F. 61°: J. v. BRAUN e H. REICH, Ann. 445, 225 (1925), C. 1926. I. 1178.

(29) P. F. 95°; 98°; 99°; 99°-100°: BEILST., vol. VI, pg. 642, VI, E. I, pg. 313, VI, E. II, pg. 599. — P. F. 98,5°: A. B. WANG, C. 1933. II. 2985. P. F. 101,5°-102°: V. H. DERMER e O. C. DERMER, J. Org. Chem. 3, 291 (1939).

canicamente agitada, de 1-tionaftól (2 g)³⁰ e cloreto de benzilo (1,6 g). Após duas horas separou-se o sulfeto que, tres vezes recristalizado de etanol, fundiu a 82,4°-83,0°. A literatura indica o P.F. 78°-80°.³¹

Sulfeto 2-naftilbenzilico (benziltio-2-naftalena), ainda desconhecido, foi obtido pela adição de hidróxido de sódio (1,4 g) e alguns pedacinhos de estanho metálico a uma solução alcoólica de 2-tionaftól (5 g)³² e cloreto de benzilo (4,1 g) que foi aquecida sob refluxo durante tres horas. Com o resfriamento separou-se o sulfeto sob forma de uma massa branco-amarelada. Rend. 8 g. Após duas recristalizações de alcool fervente, em presença de carvão ativo, obteve-se cristais incolores que fundem a 90,0°-90,7°.

Análise: 0,1100 g subst.: 8,68 cm³ Na₂CO₃ N/10

C₁₇H₁₄S (250,34) Calc. S 12,80%
Enc. S 12,65%.

% Comp. β :	0,0	5,5	10,5	29,8	51,2	68,3	90,1	94,8	100,0
P. D. °C :	82,4	60,8	60,8	60,8	60,8	60,8	60,8	61,2	90,0
P. F. °C :	83,0	80,8	78,8	71,1	65,8	77,8	87,0	88,8	90,7.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 60,8° e 45% de sulfeto 2-naftilbenzilico.

9. Sistema binário: Acetato de 1-Naftilo + Acetato de 2-Naftilo. (F. B.).

Os compostos foram preparados por aquecimento dos naftóes com cloreto de acetilo. O primeiro composto foi duas vezes distilado no alto vácuo, tratado com carvão ativo em alcool fervente e quatro vezes recristalizado de alcool diluido; F. 44,2°-44,9°.³³ O segundo composto foi purificado por recristalizações em alcool diluido; F. 68,5°-69,5°.³⁴

(30) Sobre a preparação do 1-tionaftól veja ref. (54).

(31) F. TABOURY, Bull. soc. chim. France [3], 31, 1183 (1904); C. 1905. I. 80; Jber. Chem. 1904. II. 1451.

(32) Sobre a preparação do 2-tionaftól veja ref. (57).

(33) A literatura indica pontos de fusão de 42° até 49°. P. F. 46°; 49°: BEILST., vol. VI, pg. 608. — P. F. 42°: H. LEDERER, J. prakt. Chem. [2] 135, 52 (1932). P. F. 43°-44°: D. M. MUSSER e H. ADKINS, J. Amer. Chem. Soc. 60, 668 (1938). P. F. 44,8°: J. KENDALL e J. E. BOOGE, ibid. 38, 1719 (1916); Tabl. Ann. Intern., vol. IV, pg. 224. P. F. 48°-49°: F. D. CHATTAWAY, J. Chem. Soc. 1931, 2496; P. C. BARTA e O. W. ROZDON, Chem. Abstr. 43, 9043 (1949). — Aparentemente esses valores pertencem a várias formas diferentes. O P.F. de nosso preparado não corresponde a nenhum desses dados, todavia no "Handbook of Chemistry and Physics", editor Ch. M. HODGMAN (Cleveland, Ohio, U.S.A.), ed. 28 (1944), N.º 5956, é indicado o P. F. 44,8°, correspondente ao nosso, mas cuja indicação original não encontramos na literatura.

(34) Os pontos de fusão, mais concordantes, encontram-se a 67°-72°. P. F. 70°; 70°: BEILST., vol. VI, pg. 644. — P. F. 67°-68°: S. L. FRIESS, J. Amer. Chem. Soc. 71, 14 (1949). P. F. 68,5°: KENDALL e BOOGE, l. c. (33). P. F. 68°-69°: MUSSER e ADKINS, l. c. (33). P. F. 70°: BATRA e ROZDON, l. c. (33). P. F. 71°-72°: CHATTAWAY, l. c. (33).

% Comp. β :	0,0	8,7	19,0	30,4	39,9	47,1	59,5	68,1	77,3	89,7	92,1
P.D. °C :	44,2	28,2	27,9	27,8	28,4	28,2	28,3	28,2	28,2	28,5	28,5
P.F. °C :	44,9	41,2	36,5	30,0	34,8	40,0	48,8	54,4	59,6	65,5	66,9
	100										
		68,6									
			69,5.								

Simple sistema eutéctico com ponto eutéctico a 28° e 33% de acetato de 2-naftilo.

10. *Sistema binário: Benzoato de 1-Naftilo + Benzoato de 2-Naftilo. (F.B.).*

Os compostos, preparados pelo método de SCHOTTEN e BAUMANN, foram repetidas vezes recristalizados, em presença de carvão ativo, o primeiro de metanól e o outro de etanól.³⁵ Algumas das misturas fundidas ficaram à temperatura ambiente, durante vários dias no estado de superfusão.

% Comp. β :	0,0	5,0	13,0	23,6	35,5	55,3	71,1	79,9	83,8
P. D. °C :	55,9	45,8	45,6	45,6	45,4	45,4	45,6	45,5	45,5
P. F. °C :	56,5	54,5	50,6	55,9	69,2	84,5	94,0	98,4	100,0
		87,2	89,8	93,5	95,1	100			
		45,6	45,5	46,0	45,6	106,4			
		101,5	102,5	104,2	104,8	107,0.			

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 45,5° e 17,5% de benzoato de 2-naftilo.

11. *Sistema binário: Tiobenzoato de 1-Naftilo + Tiobenzoato de 2-Naftilo. (G.C.).*

As substancias, preparadas segundo KRAFFT e SCHÖNHERR³⁶, foram repetidamente recristalizadas, a primeira de etanól e a segunda de ligroina e depois de etanól.

% Comp. α :	0,0	7,6	27,7	35,2	43,7	63,2	82,0	93,0	100
P.D. °C :	107,1	84,3	84,0	84,0	84,2	83,8	84,2	84,4	117,2
P.F. °C :	108,0	104,3	93,7	89,4	86,0	98,0	109,5	114,6	118,0.

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 84° e 42% de tiobenzoato de 1-naftilo.

(35) P. F. do composto α : 56°; 56°: BEILST., vol. IX, pg. 125. — Composto β . P. F. 106°; 107°: BEILST., vol. IX, pg. 125. — P. F. 105°: St. E. HAZLET, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2156 (1940). P. F. 107°: W. AUTENRIETH e P. MÜHLINGHAUS, Ber. 40, 749 (1907). P. F. 110° (estavel, 97° metaestavel): A. GLAZUNOV e K. SEFL, C. 1933. I. 1636.

(36) F. KRAFFT e R. SCHÖNHERR, Ber. 22, 823 e 825 (1889); P.F. 116°-117° e 108°. Veja também ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 151 e 152.

12. Sistema binário: *N-Fenil-1-naftilamina* + *N-Fenil-2-naftilamina*. (F.B.).

As substancias, produtos de EASTMAN KODAK Co., degelaram muito distante da fusão completa. A primeira foi purificada por repetidas recristalizações em alcool diluido e secada no alto vácuo a 55°. Cristais incolores de F. 59,5°-60,0°³⁷. A outra substancia foi repetidas vezes recristalizada de etanol em presença de carvão ativo, depois de éter de petróleo e finalmente outra vez de alcool. Cristais incolores de F. 107°-108°³⁸.

% Comp. β	:	0,0	5,5	16,6	25,8	40,8	60,0	79,8	94,9	100
P.D. °C	:	59,5	45,8	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,8	107,0
P.F. °C	:	60,0	57,9	52,2	54,2	73,6	86,4	97,7	105,4	108,0.

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 45,7° e 23% de fenil-2-naftilamina.

13. Sistema binário: *N-Formil-1-naftilamina* (*Formo-1-naftalida*) + *N-Formil-2-naftilamina* (*Formo-2-naftalida*). (G.N.).

Das substancias, preparadas segundo a receita de G. TOBIAS³⁹, a primeira (rend. 84%) foi recristalizada três vezes de agua fervente e depois de uma mistura de benzena e éter de petróleo (30°-50°). Agulhas incolores de brilho sedoso, F. 138,4°-138,8°. A outra substancia (rend. 90%) foi cristalizada uma vez de alcool diluido, precipitada da solução benzenica pela adição de éter de petróleo e cristalizada de benzena. Folhinhas incolores brilhantes, F. 128,5°-129°.

% Comp. α	:	0,0	4,9	10,0	29,6	40,7	50,2	59,8	73,1	87,5
P. D. °C	:	128,5	98,6	98,5	98,6	98,3	98,5	98,6	98,3	98,5
P. F. °C	:	129,0	126,6	124,2	112,3	103,7	105,9	113,9	124,0	132,8
			95,4	100						
			98,6	138,4						
			137,0	138,8.						

Sistema eutéctico simples; ponto eutéctico a 98,5° e 45% de 1-formonaftalida.

- (37) Os valores do P. F. da literatura encontram-se entre 58° e 62° sendo o mais frequente o de 60°. P. F. 60°; 60°; 62°: BEILST., vol. XII, pg. 1224 e XII, E. I. pg. 522. P. F. 58°: W. M. CUMMING e G. D. MUIR, C. 1934. II. 245. P.F. 59°: H.H. HODGSON e E. MARSDEN, J. Chem. Soc. 1938, 1181. P. F. 60°: W. KNAPP, Monatsh. Chem. 70, 251 (1937). C. 1937. II. 3002.
- (38) Os dados da literatura, encontrando-se a 107,5°-108°, concordam entre si e com o P. F. encontrado por nós. P. F. 107,5°-108°; 108°; 108°: BEILST., vol. XII, pg. 1275 e XII, E. I, pg. 535. — P.F. 107,5°-108°: J. LOEVENICH e A. LOESER, Ber. 60, 324 (1927); G. I. GERSHZON, Chem. Abstr. 38, 1479 (1944). P. F. 108°: GOODYEAR TIRE & RUBBER Co., C. 1934. I. 126; WINGFOOT Corp., C. 1937. I. 188.
- (39) G. TOBIAS, Ber. 15, 1447 (1882); P. F. 138,5° e 128°. — C. LIEBERMANN e P. JACOBSON, Ann. 211, 42 (1882); P. F. 137° e 129°. H. R. HIRST e J. B. COHEN, J. Chem. Soc. 67, 830 (1895); P. F. 137,5°.

14. Sistema binário: *N*-Acetil-1-naftilamina (Aceto-1-naftalida)
+ *N*-Acetil-2-naftilamina (Aceto-2-naftalida). (F.B.).

As substâncias preparadas segundo KAUFMANN⁴⁰, foram repetidamente recristalizadas de álcool. P.F. do composto α : 159,6°⁴¹, do composto β : 132°⁴².

% Comp. α :	0,0	5,3	14,7	20,0	30,4	38,6	40,0	58,2	60,5	76,5
P.D. °C :	131,0	99,8	99,8	99,8	100,0	99,6	99,8	99,8	99,8	99,8
P.F. °C :	132,0	129,7	125,3	122,4	111,4	109,3	111,0	131,2	133,0	144,5
		79,9	93,2	100,0						
		99,8	100,0	158,6						
		147,0	155,7	159,6,						

Sistema eutético simples com ponto eutético a 99,8° e 34,5% de acetil-1-naftilamina.

15. Sistema binário: *N*-Benzoil-1-naftilamina (Benzo-1-naftalida)
+ *N*-Benzoil-2-naftilamina (Benzo-2-naftalida). (F.B.).

Os compostos foram preparados pelo aquecimento das naftilaminas com cloreto de benzoilo. Da solução alcoólica do composto α obtiveram-se pela adição de ca. 8 partes de água quente agulhas incolores que foram duas vezes recristalizadas de ácido acético glacial; F. 160,6°-161,6°⁴³. O composto β foi quatro vezes recristalizado de benzena quente; agulhas incolores de F. 159°-160°⁴⁴.

- (40) A. KAUFMANN, Ber. 42, 3482 (1909); P. F. 159° e 132°.
- (41) Os pontos de fusão da literatura encontram-se praticamente todos a 159° e 160°. — P. F. 159°; 159°; 160°: BEILST., vol. XII, pg. 1230 e XII, E. I, pg. 524. P.F.* 157°-159°: G. SCHROETER, Ber. 63, 1317 (1930). P.F. 159°: C. LIEBERMANN, Ann. 183, 229 (1876); B. PAWLEWSKI, Ber. 35, 112 (1902); A. KAUFMANN, Ber. 42, 3482 (1909); W. KÖNIG e K. KÖHLER, Ber. 54, 986 (1921); F. J. SOWA e J. A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1202 (1937). P. F. 160°: H. GILMAN e M. FURRY, ibid. 50, 1216 (1928); O. KRUBER, Ber. 66, 1653 (1933).
- (42) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 131° e 136°, na sua grande maioria porém a 132°. — P. F. 132°; 134°; 134°-136°: BEILST., vol. XII, pg. 1254 e XII, E. I, pg. 538. — P. F. 131°: H. E. FIERZ-DAVID e R. SPONAGEL, Helv. Chim. Acta 26, 106 (1943). P.F. 131°-132°: C. LIEBERMANN e P. JACOBSON, Ann. 211, 42 (1882); R. F. BROWN et al., J. Org. Chem. 11, 166 (1946). P. F. 132°: C. COSINER, Ber. 14, 59 (1881); A. CALM, Ber. 15, 611 (1882); A. KAUFMANN, l. c. (41); KRUBER, l. c. (41); SOWA e NIEUWLAND, l. c. (41). P.F. 132°-133°: N. J. LEONARD e S. N. BOYD, J. Org. Chem. 11, 416 (1946); P. A. S. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 70, 325, (1948). P. F. 132°-134°: SMITH, ibid., 322.
- (43) Os valores do P.F. da literatura encontram-se entre 155° e 165° sendo o mais frequente ao redor de 160°. P.F. 156°; 159°-160°; 159°-160°; 161°-162°: BEILST., vol. XII, pg. 1233 e XII, E. I, pg. 525. P. F. 155°: S. ISHIKAWA, C. 1927. II. 1268. P. F. 156°: R. WORMS, Ber. 15, 1814 (1882); W. KÖNIG e K. KÖHLER, Ber. 54, 987 (1921). P. F. 158°-161°: E. BECKMANN, O. LIESCHE e E. CORRÈNS, Ber. 56, 348 (1923). P.F. 159°: R. C. SHAH e R. K. DESHPANDE, C. 1934. II. 3110. P. F. 159°-160° (corr.): J. LOEVENICH e A. LOESER, Ber. 60, 322 (1927). P. F. 160°: SCHERING-KAHLBAUM, A. G., C. 1934. I. 129. P. F. 160°-161°: C. A. BISCHOFF e P. WALDEN, Ann. 279, 150 (1894). P. F. 161°: H. GILMAN e M. FURRY, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1216 (1928). P. F. 165°: W. M. DEHN e A. A. BALL, ibid. 36, 2091 (1914), C. 1915. I. 785.
- (44) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 156,5° e 165° dividindo-se aparentemente em dois grupos de 157°-158° e 161°-163°. P. F. 157°;

% Comp. α	:	0,0	7,1	17,0	33,2	40,0	48,5	60,2	71,6	80,5
P. D. °C	:	159,0	122,6	123,0	122,5	123,7	122,4	123,0	123,8	123,0
P. F. °C	:	160,0	156,7	151,8	140,4	135,9	128,4	130,3	141,9	149,0
			92,7	100						
			123,0	160,6						
			157,6	161,6.						

Sistema eutético simples com ponto eutético a 123° e 53% de 2-benzonaftalida.

16. Sistema binário: *N-1-Naftoilanilina (1-Naftanilida) + N-2-Naftoilanilina (2-Naftanilida)*. (W.P.).

Os compostos, preparados por aquecimento dos cloretos dos ácidos naftoicos com anilina em solução benzenica, foram diversas vezes recristalizados de benzena e secados a 100°. Cristais prismáticos incolores. F. da 1-naftanilida: 163°-163,5°⁴⁵ e da 2-naftanilida: 173,2°-173,8°⁴⁶.

% Comp. β	:	0,0	8,8	11,8	30,6	50,3	70,4	88,1	94,8	100
P. D. °C	:	163,0	133,0	133,0	132,8	133,0	132,8	133,2	134,0	173,2
P. F. °C	:	163,5	158,5	156,0	143,0	138,0	154,2	165,2	170,0	173,8.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 133° e 45% de 2-naftanilida.

17. Sistema binário: *Óxido de 1,1'-Dinaftilo + Óxido de 2,2'-Dinaftilo*. (M.P.).

Óxido de 1,1'-dinaftilo foi preparado⁴⁷ pelo aquecimento de 1-naftól (50 g) com cloreto de zinco anidro (100 g) a 180°-200° (termómetro dentro da massa) durante 10 horas⁴⁸. A massa castanha e vítrea resultante da reação foi extraída à quente primeiro com uma solução aquosa a 25% de hidróxido de sódio até afastamento total do naftól, depois com ácido clorídrico diluído para afastar o cloreto de zinco, e finalmente com água fervente. Depois de bem secado a 110° e reduzido à um pó fino, o produto foi submetido a uma

161°; 162°-163°: BEILST.: vol. XII, pg. 1286. — P. F. 156,5°-157° (corr.): LOEVENICH e LOESER, l. c. (43), 323. P. F. 157°: BISCHOFF e WALDEN, l. c. (43), 152; BECKMANN et al., l. c. (43). P. F. 157°-158°: P. POCCIANI, Gazz. chim. it. 45. II. 111 (1915), C.1915. II. 1103. P. F. 162°: SHAH e DESHPANDE, l. c. (43). P. F. 165°: L. MUSAJO, Gazz. chim. it. 61, 910 (1931), C. 1932. I. 1531.

(45) P. F. 160°; 160°-161°; 161°: BEILST., vol. XII, pg. 280 e XII, E. I. pg. 205. — P. F. 160°: R. C. SHAH e R. K. DESHPANDE, C. 1934. II. 3110. P. F. 161°: E. BECKMANN, O. LIESCHE e E. CORRENS, Ber 56, 348 (1923). P. F. 162°-163°: C. S. GIBSON et al., J. Chem. Soc., 1926, 2259.

(46) P. F. 170°; 172°-173°: BEILST., vol. XII, pg. 280 e XII, E. I, pg. 205. — P. F. 167°: SHAH e DESHPANDE, l. c. (45). P. F. 171°: GIBSON, l. c. (45), 2257. P. F. 170°-173°: BECKMANN, LIESCHE e CORRENS, l. c. (45).

(47) E. GIESBRECHT, Tese de Doutorado (São Paulo, 1947), pg. 29-30.

(48) V. MERZ e W. WEITH, Ber. 14, 195 (1881); P. F. 109°-110°. Também preparado por outros métodos e cristalizado de outros solventes, o óxido foi obtido com o mesmo ponto de fusão: 109,5°. F. ULLMANN e P. SPONAGEL, Ann. 350, 93 (1906); 110°, A. BRINER e A. A. BRON, Helv. Chim. Acta 15, 1240 (1932). O rendimento com os dois outros métodos é ainda mais baixo.

distilação sob pressão reduzida. A fração principal que passou sob 20 mm a 270°-280° em forma de um óleo viscoso avermelhado (10 g, 22%) que não solidificou, foi dissolvida em éter (30 cm³); juntou-se etanol (100 cm³) e evaporou-se a ca. de um terço do volume. Por resfriamento a 0°, fricção das paredes internas do vaso e frequente agitação separou-se um corpo sólido, cristalino, amarelo, que depois de repetidas recristalizações em etanol forneceu folhinhas incolores e brilhantes que fundiram, de acôrdo com as indicações da literatura ⁴⁸, a 109°-110°.

Óxido de 2,2'-dinaftilo foi obtido aquecendo-se a refluxo 2-naftól (35 g) com ácido sulfúrico diluído (500 cm³, d. 1,4) durante 8 horas ⁴⁹. Extraiu-se depois com éter, lavou-se o extrato etérico com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 25% para afastar o excesso de naftól, secou-se sobre sulfato de sódio anidro e evaporou-se o éter. O resíduo sólido (7 g; 22%), fundindo ao redor de 102°, deu após várias cristalizações de etanol placas brilhantes que fundiram a 104°-105°, em correspondência com as indicações da literatura ⁵⁰.

% Comp. α :	0,0	7,7	20,2	40,6	50,0	58,9	79,1	94,4	100
P.D. °C :	104,0	76,3	76,2	76,5	76,3	76,3	76,4	76,3	109,0
P.F. °C :	105,0	101,4	96,4	85,4	78,0	83,6	96,8	105,8	110,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 76,3° e 49% do óxido de 1,1'-dinaftilo.

18. *Sistema binário: Sulfeto de 1,1'-Dinaftilo + Sulfeto de 2,2'-Dinaftilo. (M.P.).*

Sulfeto de 1,1'-dinaftilo foi preparado ⁵¹, conforme a receita de KRAFFT e BOURGEOIS ⁵², pelo aquecimento de 1-bromonaftalena (50 g) ⁵³ com 1-naftilmercapteto de chumbo (58 g) ⁵⁴ a 230°-240° (termo-

(49) E. GIESBRECHT, ref. (47), pg. 30-33.

(50) C. GRAEBE, Ber. 13, 1851 (1880), Ann. 209, 149 (1881); P. F. 105°. Também com outros métodos de preparação e cristalização obteve-se o composto com o mesmo ponto de fusão: P. F. 104°: E. BRINNER e A. A. BRON, l. c. (48). P. F. 104°-105°: V. MERZ e W. WEITH, Ber. 14, 199-201 (1881). P. F. 105°: MERZ e WEITH, ibid.; R. NIETZKI, Ber. 15, 306 (1882), H. WICHELHAUS, Ber. 36, 2943 (1903); E. BERGER, Compt. rend 141, 1027 (1905), C. 1906. I. 364; P. SABATIER e A. MAILHE, Compt. rend. 155, 262 (1912), C. 1912. II. 1276; W. M. RODIONOW e S. J. MANZOW, J. Soc. Chem. Ind. 42, T. 509 (1923), C. 1924, I. 1665; J. LOEVENICH e A. LOESER, Ber. 60, 323 (1927); G. R. CLEMO e R. SPENCE, J. Chem. Soc. 1928, 2811.

(51) E. GIESBRECHT, Tese de Doutorado (São Paulo, 1947), pg. 76-79.

(52) F. KRAFFT e E. BOURGEOIS, Ber. 23, 3046 (1890); P. F. 110°-110,5°.

(53) Preparada segundo a receita de "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, pg. 121 (1941).

(54) 1-Tionaftól (P. E. = 162°-163° a 20 mm, 139° a 9 mm) foi preparado com um rendimento de 73% pela redução do cloreto de 1-naftalenosulfonilo (77 g) com pó de zinco (120 g) em meio sulfúrico (130 cm³ de ácido sulfúrico conc. + 720 g de gelo picado) aplicando-se o método descrito para a preparação de tiofenól em "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, pg. 504 (1941). O cloreto do ácido sulfônico foi preparado com o rend. de 63-70% segundo a receita de E. BOURGEOIS (BEILST., vol. XI, pg. 157) pela reação de pentacloreto de fósforo sobre 1-naftalenosulfonato de sódio que foi preparado com o rend. de 87% exatamente conforme a receita de H. E. FIERZ e P. WEISSENBACH, Helv. Chim. Acta 3, 315 (1920). O 1-naftilmercapteto de chumbo foi obtido pela adição de uma solução do trihidrato de acetato de chumbo (43 g) numa mistura de água (100 cm³) e álcool (100 cm³), acidulada com algumas gotas de ácido acético, a uma solução do tionaftól (36 g) em álcool (300 cm³). O precipitado amarelo foi lavado com álcool diluído e bem secado a 120° durante 24 horas. Rend. 58 g.

metro dentro da massa) durante 5 horas. Após o resfriamento extraiu-se o produto da reação com sulfeto de carbono, a solução foi secada sobre sulfato de sódio anidro, o dissolvente evaporado e o residuo, um óleo viscoso avermelhado, destilado no vácuo. A fração que passou sob 6 mm entre 255° e 260° em forma de um óleo amarelado, logo solidificou. Rend. 30 g, ou 97% do teórico; F. 98°-102°. Após várias cristalizações de isopropanol quente, em presença de carvão ativo, obtiveram-se minúsculas agulhas incolores cujo P.F. não ultrapassava 107°. Recristalizou-se então de etanol e obteve-se agulhas maiores que secadas a 100°, fundiram a 109,3°-110,3°⁵⁵.

Sulfeto de 2,2'-dinaftilo foi preparado⁵⁶ pelo aquecimento de 2-naftilmercapteto de chumbo (38 g)⁵⁷ bem secado a 110°, com 2-bromonaftaleno (30 g)⁵⁸ a 240°-250° durante 48 horas. Este processo não está descrito na literatura. Os produtos da reação de cor acastanhada foram extraídos com sulfeto de carbono fervente. A solução foi secada com cloreto de cálcio, o dissolvente afastado por destilação e o residuo, um óleo avermelhado, submetido à destilação no vácuo. Recuperou-se 17 g de bromonaftaleno (P.E. = 110°/8 mm). O residuo foi extraído com benzena fervente (30 cm³) em presença de carvão ativo. Juntando-se à solução benzenica resfriada, álcool etílico precipita um sólido flocoso amarelado. Por concentração do filtrado obteve-se uma maior quantidade desse sólido. Rend. 6 g; F. 140°-141°. Por recristalização em etanol obtiveram-se pequenas placas brancas que, secadas a 110°, fundiram a 150,4°-151,0°, de acordo com as indicações da literatura⁵⁹.

% Comp. β :	0,0	4,7	15,2	19,6	28,5	39,6	52,2	65,9	90,7	100
P.D. °C :	109,3	95,2	95,0	95,0	95,2	95,1	95,0	95,2	95,2	150,4
P.F. °C :	110,3	107,0	100,5	96,8	108,1	120,2	129,5	138,0	148,1	151,0

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 95° e 22% do sulfeto de 2,2'-dinaftilo.

- (55) Com outros métodos de preparação e purificação observaram-se os seguintes pontos de fusão: 110°: F. KRAFFT e R. SCHÖNHERR, Ber. 22, 823 (1889); 107°, R. LEUCKART, J. prakt. Chem. [2] 41, 217 (1890), C. 1890. I. 760, Jber. Chem. 1890, 1154; 106°-107°, O. HINSBERG, Ber. 43, 1876 (1910); 106°, K. W. ROSENMUND e H. HARMS, Ber. 53, 2239 (1920); ca. 100°, H. E. ARMSTRONG, Ber. 7, 407 (1874). Parece pois, de acordo com nossa própria observação, que o sulfeto existe em duas formas dimorfas dos pontos de fusão 106°-107° e 110°.
- (56) E. GIESBRECHT, ref. (51), pg. 80-83.
- (57) 2-Tionaftól foi preparado com um rendimento de 65% pela redução do cloreto de 2-naftalenosulfonilo (87 g) com pó de zinco (150 g) em meio sulfúrico (160 cm³ de ácido sulfúrico conc. + 900 g de gelo picado); P. E. = 158°-160°/20 mm; rend. 40 g. O cloreto do ácido sulfônico foi preparado pela reação de pentacloreto de fósforo sobre 2-naftalenosulfonato de sódio que foi obtido conforme a receita em C. A. ROJAHN y F. GIRAL "Preparacion de Productos Químicos y Químico-Farmacéuticos (Mexico, D. F., 1942), vol. II, pg. 630-31. O 2-naftilmercapteto de chumbo foi obtido pela junção de uma solução do trídrido de acetato de chumbo (40 g) numa mistura de água (100 cm³) e álcool (100 cm³), com algumas gotas de ácido acético, a uma solução do tionaftól (32 g) em álcool (150 cm³). O precipitado castanho-amarelado foi lavado com álcool diluído e depois secado a 110°. Rend. 59 g.
- (58) 2-Bromonaftaleno foi preparada segundo as indicações de M. S. NEWMANN e P. H. WISE, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2847 (1941). P. E. = 106°/6 mm. Rend. 55%.
- (59) Pontos de fusão da literatura: 149°-150,5°: C. COURTOT e PAIVAR, C. 1942. I. 193; Chem. Abstr. 37, 2366 (1943). P. F. 151°: F. KRAFFT e R. SCHÖNHERR, Ber. 22, 825 (1889), F. KRAFFT e E. BOURGEOIS, Ber. 23, 3048 (1890), F. KRAFFT e W. VORSTER, Ber. 26, 2816 (1893), N. A. LANGE e H. S. HAUPT, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2278 (1929).

19. *Sistema binário: 1-Naftalenotiolato de o-Nitro-benzenoselenenilo + 2-Naftalenotiolato de o-Nitro-benzenoselenenilo. (M.P.).*

As duas substâncias são descritas por H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, Ann. 568, 212 (1950).

As misturas deste sistema foram preparadas por íntima trituração dos componentes.

% Comp. α :	0,0	4,8	16,2	30,5	44,4	58,0	79,0	91,9	100
P.D. °C :	87,0	70,5	70,6	70,5	70,4	70,6	70,5	70,7	110,5
P.F. °C :	88,0	85,5	79,5	72,9	80,1	90,4	101,5	107,3	111,5.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 70,5° e 35% de 1-naftalenotiolato de o-nitrobenzenoselenenilo.

20. *Sistema binário: Disulfeto de 1,1'-Dinaftilo + Disulfeto de 2,2'-Dinaftilo. (M.P.).*

Disulfeto de 1,1'-dinaftilo foi preparado (M.C.) por oxidação de 1-tionaftól⁵⁴ pelo oxigênio do ar deixando-se passar pela solução do tionaftól (5 g) em metanól (100 cm³), saturado de amoníaco, uma corrente de ar durante 24 horas com o que se separou um óleo que em seguida solidificou. Lavado algumas vezes com metanól amoniacal, depois com metanól puro e secado, o produto fundiu a 72°-84°. Rend. 4,5 g ou 90%. F. da substância recristalizada de etanól 87,2°-88,4°. Os pontos de fusão da literatura variam de 85° a 91°⁶⁰.

O disulfeto do P.F. indicado é obtido em forma de cristais prismáticos amarelo-claro e brilhantes si os cristais ficam muito tempo dentro da água mãe. Recristalizando-se de etanól a substância cristaliza a princípio sob forma de palhetas brilhantes e quasi incolores que fundem parcialmente ao redor de 72°, solidificando-se novamente e fundindo depois a 86,5°. Estas palhetas ficando porém em contacto com a água mãe se transformam lentamente nos cristais acima descritos que fundem a 88,4° sem prévia fusão parcial a 72°. Estas observações indicam a existencia de formas polimorfas.

Disulfeto de 2,2'-dinaftilo foi preparado (M.C.) de modo análogo, fazendo-se passar uma corrente de ar por uma suspensão de 2-tionaftól (5 g)⁵⁷ em metanól (100 cm³) saturado com amoníaco. O produto da reação, constituido de pequenas palhetas brancas, foi várias vezes lavado com metanól amoniacal e depois com metanól puro. Rend. 4,9 g, F. 135°-140°. Após sucessivas recristalizações em acido acético glacial, acetato de etilo e acetona, obtiveram-se placas incolores e brilhantes de F. 139,2°-140,6° (secadas a 75° e 20 mm). A literatura contém numerosas indicações de pontos de

(60) P. F. 85°; 91°: BEILST., vol. VI, pg. 625. — P. F. 85°: R. OTTO, A. RÖSSING e J. TRÜGER, J. prakt. Chem. [2] 47, 94 (1893), C. 1893. I. 349. P. F. 85°-86°: F. TABOURY, Ann. chim phys. [8] 15, 5 (1908), Jber. Chem. 1905-1908, V, 1999; F. FICHTER e W. TAMM, Ber. 43, 3033 (1910). P. F. 86,8°-88,5° e 88°-89,5°: A. H. KOHLHASE, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2445 (1932). P. F. 89°-91°: G. T. MORGAN, H. D. K. DREW e T. V. BARKER, J. Chem. Soc. 121, 2453 (1922).

fusão desse disulfeto que vão de 132° a 141° sendo porém o P.F. mais frequentemente encontrado 139°⁶¹.

% Comp. 2,2'- :	0,0	5,5	11,4	19,7	31,7	49,6	78,9	94,4	100
P.D. °C :	87,2	76,0	75,8	75,8	76,0	75,9	76,1	76,2	139,2
P.F. °C :	88,4	84,2	80,5	80,5	92,0	107,8	128,8	137,2	140,6.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 76° e 16% do disulfeto de 2,2'-dinaftilo.

21. Sistema binário: Diseleneto de 1,1'-Dinaftilo + Diseleneto de 2,2'-Dinaftilo (M.P.).

Diseleneto de 1,1'-dinaftilo foi preparado (M.C.) deixando-se passar durante algumas horas uma corrente de ar por uma solução de 1-selenonaftól (4,9 g)⁶² em metanól (100 cm³) saturado de amoníaco. O sólido precipitado, constituído de cristais amarelo-alaranjados bem formados, foi lavado algumas vezes com metanól amoniacal e depois com metanól. O produto bruto (3,5 g = 71%, F. 76°-86°) foi varias vezes recristalizado de etanól. Cristais prismáticos brilhantes de côr amarelo-alaranjado, F. 86,6°-87,7°. A única indicação da literatura dá o P.F. 87°-88°⁶³.

Diseleneto de 2,2'-dinaftilo foi preparado (M.C.) por saponificação de selenocianato de 2-naftilo bruto⁶⁴ com uma solução aquosa de hidróxido de potássio e oxidação simultanea pelo ar atmosférico. O produto bruto (F. 115°-134°) foi suspenso em metanól saturado de amoníaco e tratado por uma corrente de ar atmosférico. Recristalizou-se uma vez de etanól (sem bom resultado), passando-se a recristalizar sucessivamente em isopropanól, dioxana, acido acético glacial e acetato de etilo. Obtiveram-se placas brilhantes de côr de ouro de F. 137,6°-139,2° (constante), após secagem a 75°.

- (61) P. F. 132°: O. BILLETER, Ber. 8, 463 (1875). P. F. 132°-133°: Th. CURTIUS e F. LORENZEN, J. prakt. Chem. [2] 58, 160 (1895), C. 1898. II. 1126. P. F. 136°: B. MALKOPAR, Jber. Chem. 1869, 480; O. HINSBERG, Ber. 41, 4297 (1908). P.F. 136°-137°: B. LEUCKARDT, J. prakt. Chem. [2] 41, 179 (1890), Jber. Chem. 1890, 1155, C. 1890. I. 760. P. F. 137°: Th. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 125, 387 (1930); C. 1930. I. 3762. P. F. 138°-139°: V. N. BELOV e M. Z. FINKELSHTEIN, Chem. Abstr. 42, 1238 (1948). P. F. 139°: P. T. CLEVE, Ber. 21, 1100 (1888); J. TRÖGER e W. MEINE, Ber. 35, 2167 (1902); C. SCHWALBE, Ber. 39, 3104 (1906); F. FICHTER e W. TAMM, Ber. 43, 3034 (1910); J. TRÖGER e C. PAPE, J. prakt. Chem. [2] 114, 210 (1926); S. S. BHATNAGAR e B. SINGH, C. 1931. I. 3661. P. F. 139°-140°: P. De SMET, C. 1934. I. 2273. P. F. 140°: A. SCHÖNBERG e L. v. VARGHA, Ber. 63, 180 (1930). P. F. 139°-141°: G. T. MORGAN, H. D. K. DREW e T. V. BARKER, J. Chem. Soc. 121, 2453 (1922).
- (62) Preparado pela reação de selenio vermelho sobre uma solução etérica de brometo de 1-naftilmagnésio, adaptando-se a esta reação a receita da preparação de selenofenól de "Organic Syntheses", vol. 24, (1944), pg. 89. A grignardação da 1-bromonaftalena executou-se segundo a receita em "Organic Syntheses", Coll. Vol. II. (1943), pg. 425. Usou-se 12 g de magnésio, 103,5 g de bromonaftalena e 500 cm³ de éter absoluto; recolheu-se a fração (37 g = 36%) que distilou a 176°-185° sob 32-34 mm. (P. E. 165°-167° a 20 mm., BEILST., vol. VI, pg. 626).
- (63) F. TABOURY (1903), BEILST., vol. VI, pg. 626.
- (64) Preparado segundo J. LOEVENICH, H. FREMDLING e M. FÖHR, Ber. 62, 2861 (1929). Os Autores dão para o selenocianato puro o P. F. 68°. Em outra preparação (H. VIEIRA DE CAMPOS) em que o produto bruto foi cuidadosamente purificado, encontramos F. 63°-64°.

2-Naftoato de 2-naftilo foi preparado pela primeira vez por F. BERTI de modo análogo⁶⁷. A substancia recristalizada três vezes em acetato de etilo, uma vez de éter de petróleo (90°-110°), mais uma vez em acetato de etilo e secada no alto vácuo a 100° fundiu a 147,2°-149,0°.

Análise: 0,3953 g subst. : 0,075 g KOH
 $C_{21}H_{14}O_2$ (298,32) Ind. de saponificação, Calc. 190,2
 Enc. 188,2.

O método da esterificação foi modificado por G. CILENTO⁶⁸ do seguinte modo: Gotejou-se a uma solução de quantidades equimolares de naftól e ácido 2-naftoico em piridina seca a quantidade calculada de cloreto de tionilo. Após algumas horas, jogou-se a mistura numa solução de carbonato de sódio a 2%. O precipitado sólido foi lavado com ácido clorídrico diluído e depois com água, secado, recristalizado repetidas vezes de acetato de etilo e ligroina e secado no vácuo sobre parafina. Cristais incolores de F. 148,6°-149,6°.

*Análise*⁶⁶: 3,017 mg subst. deram 9,37 mg CO₂ e 1,33 mg H₂O
 $C_{21}H_{14}O_2$ (298,32) Calc. C 84,55 H, 4,73%
 Enc. C 84,75 H 4,93%.

Na redação deste trabalho ficamos sabendo que este éster foi entretanto também preparado por JADHAV e ASLAM⁶⁹ pelo aquecimento de uma mistura do ácido, naftól e POCl₃, dando os Autores o P.F. 149°-150°, correspondente ao achado por nós.

% Comp. 2,2'- :	0,0	5,0	19,3	25,0	33,2	50,3	65,3	79,8	95,0
P. D. °C :	124,0	108,8	108,6	108,8	108,8	109,0	109,2	108,8	109,2
P. F. °C :	124,5	122,5	115,6	113,0	111,2	125,0	134,0	140,6	147,4
	100								
	148,6								
	149,6.								

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 108,8° e 31% de 2-naftoato de 2-naftilo.

S U M M A R Y

Binary Systems of Isomeric Naphtalene Monoderivatives

The reciprocal behavior of isomeric naphtalene monoderivatives has not yet been sufficiently studied. J. TIMMERMANS (1936) established the opinion that due to the enlargement of the principal

(67) Tese de Doutorado (São Paulo, 1942), pg. 45-48.

(68) Tese de Doutorado (São Paulo, 1946), pg. 45.

(69) G. V. JADHAV e M. ASLAM, J. Univ. Bombay, Sect. A. 15, N.º 21, 16 (1947); Chem. Abstr. 42, 1250 (1948).

part of the molecules in the naphthalene group in comparison with that of the benzene group the differences of the position of the substituents were "relatively negligible". Thus, the formation of mixed crystals of the isomers may be favoured in this series.

The study of the solid-liquid phase diagrams of 22 binary systems of 1- and 2-naphthalene isomers, executed by the thaw-melting method (C.A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14, 35, 6503), showed however in all cases the formation of simple eutectics of the components. On the basis of this result the thesis may be established that 1- and 2-naphthalene isomers, are not generally able to form mixed crystals together.

The investigated binary systems are the following:

1- and 2-Naphthol (I), eutectic at 72.3° and 36 wt.% I (cf. C.A. 38, 2556). 1- and 2-Naphthylamine (II), eutectic at 36.5° and 17.5% II (cf. C.A. 38, 2556). 1- and 2-Nitronaphthalene (III), eutectic at 30.4° and 43% III (not at 18°, 44%; cf. C.A. 37, 5961). 1- and 2-Naphthonitrile (IV), eutectic at ab. 15° and 35% IV. 1- and 2-Naphthoic acid (V), eutectic at 127.7° and 42% V. 1- and 2-Naphthoacetic acid (VI), eutectic at 142.2° and 68% VI. Benzyloxy-1-naphthalene and -2-naphthalene (VII), eutectic at 61° and 26% VII. Benzythio-1-naphthalene and -2-naphthalene (VIII), eutectic at 60.8° and 45% VIII. 1- and 2-Naphthyl acetate (IX), eutectic at 28° and 33% IX. 1- and 2-Naphthyl benzoate (X), eutectic at 45.5° and 17.5% X. 1- and 2-Naphthyl thiobenzoate (XI), eutectic at 84° and 58% XI. N-Phenyl-1- and 2-naphthylamine (XII), eutectic at 45.7° and 23% XII. 1- and 2-Formonaphthalide (XIII), eutectic at 98.5° and 55% XIII. 1- and 2-Acetonaphthalide (XIV), eutectic at 99.8° and 65.5% XIV. 1- and 2-Benzonaphthalide (XV), eutectic at 123° and 53% XV. 1- and 2-Naphthoanilide (XVI), eutectic at 133° and 45% XVI. 1,1'- and 2,2'-Dinaphthyl oxide (XVII), eutectic at 76.3° and 51% XVII. 1,1'- and 2,2'-Dinaphthyl sulfide (XVIII), eutectic at 95° and 22% XVIII. 2-Nitrobenzeneselenenyl 1- and 2-naphthalene-thiolate (XIX), eutectic at 70.5° and 65% XIX. 1,1'- and 2,2'-Dinaphthyl disulfide (XX), eutectic at 76° and 16% XX. 1,1'- and 2,2'-Dinaphthyl diselenide (XXI), eutectic at 70° and 31% XXI. 1-Naphthyl 1-naphthoate and 2-naphthyl 2-naphthoate (XXII), eutectic at 108.8° and 31% XXII.

New Compounds are:

Benzylthio-2-naphthalene, $C_{17}H_{14}S$, m.p. 90.7, colorless crystals; prepared by heating equivalent parts of 2-thionaphthol, sodium hydroxide and benzyl chloride in ethanol. Recrystallised from hot alcohol.

1-Naphthyl 1-naphthoate, $C_{21}H_{14}O_2$, m.p. 124.5°, colorless crystals; prepared by heating in the water bath a mixture of 1-naphthoyl chloride and 1-naphthol. Recrystallised from ethanol and isopropanol.

2,2'-Dinaphtyl diselenide, prepared by saponification of 2-naphtyl selenocyanate in methanol by introduction of ammonia at 20°, was found to melt at 139.2° and not at 126-7° (cf. LOEVENICH et al., Ber. 62, 2862 (1929)).

1,1'-Dinaphtyl disulfide, m.p. 88.5°, had a metastable form melting at about 72° which after melting or after remaining for a long time in the mother liquor transforms into the stable form.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIENCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SAO PAULO
BRASIL

II. INTERSUBSTITUIÇÃO ISOMORFOGÊNICA DE CLORO E BROMO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Por

Heinrich Rheinboldt, Madeleine Perrier, Ernesto Giesbrecht, Alfredo Levy, Marco Antonio Cecchini e Hercules Vieira de Campos

(Com 17 figuras)

Neste capítulo reunimos uma série de 17 sistemas binários de cloro- e bromocompostos orgânicos, com uma exceção (N.º 1) aromáticos. Todos estes pares de compostos de tipos diversos dão séries contínuas de cristais mistos e, com uma única exceção (N.º 2, tipo III), do tipo I.

São os seguintes os sistemas investigados:¹

- | | |
|--|---|
| 1. Colesteril-Cl | + Colesteril-Br |
| 2. p-Cl.C ₆ H ₄ .NH.CO.H | + p-Br.C ₆ H ₄ .NH.CO.H |
| 3. p-Cl.C ₆ H ₄ .NH.CO.CH ₃ | + p-Br.C ₆ H ₄ .NH.CO.CH ₃ |
| 4. p-Cl.C ₆ H ₄ .NH.CO.CH ₂ .CH ₃ | + p-Br.C ₆ H ₄ .NH.CO.CH ₂ .CH ₃ |
| 5. p-Cl.C ₆ H ₄ .NH.CO.C ₆ H ₅ | + p-Br.C ₆ H ₄ .NH.CO.C ₆ H ₅ |
| 6. p-Cl.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).S.CH ₂ .CO.CH ₃ | + p-Br.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).S.CH ₂ .CO.CH ₃ |
| 7. p-Cl.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).Se.CH ₂ .CO.CH ₃ | + p-Br.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).Se.CH ₂ .CO.CH ₃ |
| 8. p-Cl.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).S.C ₆ H ₄ .N(CH ₃) ₂ -p | + p-Br.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).S.C ₆ H ₄ .N(CH ₃) ₂ -p |
| 9. p-Cl.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).Se.C ₆ H ₄ .N(CH ₃) ₂ -p | + p-Br.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).Se.C ₆ H ₄ .N(CH ₃) ₂ -p |
| 10. p-Cl.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).Se.S.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p | + p-Br.C ₆ H ₃ (NO ₂ -o).Se.S.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p |
| 11. 1,2,4,5-Cl ₄ C ₆ H ₂ | + 1,2,4,5-Br ₄ C ₆ H ₂ |
| 12. p-Cl.C ₆ H ₄ .S.C ₆ H ₄ .Cl-p | + p-Br.C ₆ H ₄ .S.C ₆ H ₄ .Br-p |
| 13. p-Cl.C ₆ H ₄ .Se.C ₆ H ₄ .Cl-p | + p-Br.C ₆ H ₄ .Se.C ₆ H ₄ .Br-p |
| 14. p-Cl.C ₆ H ₄ .SO.C ₆ H ₄ .Cl-p | + p-Br.C ₆ H ₄ .SO.C ₆ H ₄ .Br-p |
| 15. p-Cl.C ₆ H ₄ .SO ₂ .C ₆ H ₄ .Cl-p | + p-Br.C ₆ H ₄ .SO ₂ .C ₆ H ₄ .Br-p |
| 16. p-Cl.C ₆ H ₄ .S.S.C ₆ H ₄ .Cl-p | + p-Br.C ₆ H ₄ .S.S.C ₆ H ₄ .Br-p |
| 17. p-Cl.C ₆ H ₄ .Se.Se.C ₆ H ₄ .Cl-p | + p-Br.C ₆ H ₄ .Se.Se.C ₆ H ₄ .Br-p |

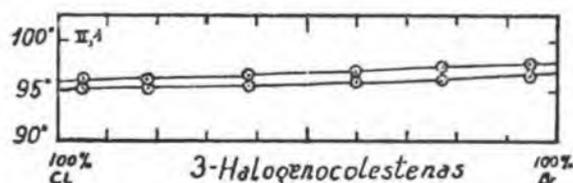
(1) Compare também o sistema: 1-cloro-2,4-dinitrobenzena + 1-bromo-2,4-dinitrobenzena (tipo I) n'ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 82.

Nas acilanilidas (n.º 2-5) conserva-se pois a miscibilidade isomorfa das próprias anilinas² apesar que nos pontos de fusão mostra-se uma divergencia no sentido que o P.F. do clorocomposto é superior ao do bromocomposto nas anilinas e acetanilidas mas inferior nos três outros pares de compostos.

EXPERIÊNCIAS

As misturas dos sistemas, com excepção das de n.º 10, foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e subsequente trituração íntima das fusões solidificadas. Os pontos de degêlo e fusão foram geralmente determinados na mesma amostra das misturas.

1. Sistema binário: Cloreto de Colesterilo + Brometo de Colesterilo. (H.V.C.). Fig. 1.



Cloreto de colesterilo foi preparado pela reação de cloreto de tionilo (purificado por destilação em presença de quinolina e outra vez de óleo de linhaça) sobre colesterol purificado e seco (P.F. 148°)³. O produto bruto (F. 93°-94,6°) foi tratado em éter com carvão ativo e algumas vezes recristalizado de metanol. Os cristais obtidos (F. 94,8°-96,0°) foram secados a 75° e 3 mm. Plaquinhas brilhantes incolores de F. 95,2°-96°⁴. A substância fundida cristaliza só lentamente passando por um estado viscoso em que apresenta uma fluorescência azul-violácea clara que desaparece pelo resfriamento total.

Brometo de colesterilo foi preparado pela reação de tribrometo de fósforo (recentemente destilado) sobre colesterol em solução benzênica⁵. O produto bruto algo amarelado foi dissolvido em pouco

(2) H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, ESTE BOLETIM, N.º 2 (1947), pg. 136.

(3) O. DIELS e E. ABDERHALDEN, Ber. 37, 3102 (1904).

(4) P. F. 86°-90°: H. WIELAND, E. HONOLD e J. PASCUAL-VILA, Z. physiol. Chem. 130, 326 (1923), C. 1924. I. 206. P. F. 95°: R. E. MARKER, F. C. WHITMORE e O. KAMM, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2358 (1935); J. H. BEYNON, I. M. HEILBRON e F. S. SPRING, J. Chem. Soc. 1937, 408 e 1461; Y. WASIZU, Chem. Abstr. 35, 2901 (1941). P.F. 95°-96°: P. I. DAUGHENBAUGH e J. B. ALLISON, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3667 (1929). P. F. 96°: DIELS e ABDERHALDEN, l.c. (3); O. DIELS e P. BLUMBERG, Ber. 44, 2848 (1911); E. MONTIGNIE, Bull. soc. chim. France [4] 45, 302 (1929), C. 1929. II. 432; F. PIRRONE, Gazz. chim. ital. 62, 63 (1932), C. 1932. I. 2721; L. RUZICKA, H. WIRZ e J. MEYER, Helv. Chim. Acta 18, 998 (1935); H. LETTRÉ, H. BARNBECK e W. LEGER, Ber. 69, 1154 (1936). P. F. 96,8°: J. ROBBERECHT, C. 1939. II. 1225.

(5) R. KOLM, Monatsh. Chem. 33, 447 (1912), C. 1912. II. 490.

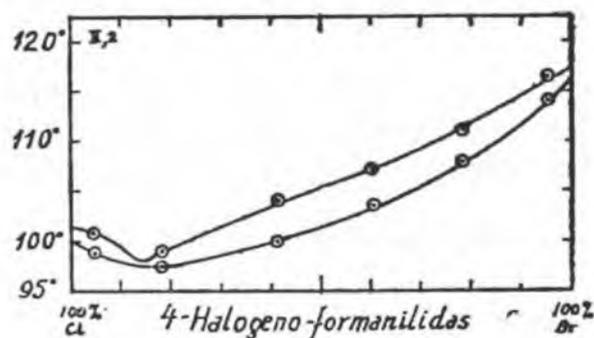
éter e precipitado pela adição de álcool etílico a 94% resultando plaquinhas brancas muito pequenas (F. 95,7°-97,1°). Estas foram tratadas em solução etérica com carvão ativo, cristalizadas por evaporação parcial do solvente (F. 96,9°-98,0°) e secadas a 55° e 3 mm. Plaquinhas incolores, brilhantes de F. 97,0°-98,0°⁶. A substancia fundida mostra ao resfriar uma fluorescencia análoga à do cloreto, que no inicio é verde passando depois gradualmente para amarelo-alaranjada, verde-amarelada, amarela e desaparece por resfriamento total.

Os dois compostos são roentgenograficamente isomorfos⁷.

% Brometo	:	0,0	5,0	17,9	38,3	59,7	77,1	94,4	100
P. D. °C	:	95,2	95,3	95,4	95,7	95,9	96,3	96,6	97,0
P. F. °C	:	96,0	96,2	96,3	96,8	97,0	97,6	97,8	98,0.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. Também as misturas fundidas dos componentes apresentam no resfriamento, uma fluorescencia transitória de côr verde-azul sendo mais azul quanto maior a proporção do cloreto e tanto mais verde quanto maior a do brometo.

2. Sistema binário: *N*-Formil-*p*-cloroanilina + *N*-Formil-*p*-bromoanilina (A.L.). Fig. 2.



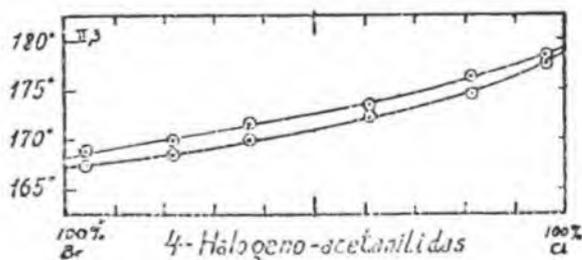
Os compostos, preparados aquecendo-se à refluxo as anilinas com ácido fórmico a 90%, foram lavados com ácido clorídrico diluído, depois com água e recristalizados de álcool etílico diluído. Clorocomposto (rend. 100%), F. 100°-101,2°⁸. Bromocomposto (rend. 70%), F. 116,3°-117,2°⁹; uma recristalização ulterior não aumentou o P.F. ao unico valor citado tres vezes na literatura.

% Brometo	:	0,0	4,5	18,2	41,3	60,4	78,3	95,4	100
P. D. °C	:	100,0	98,9	97,5	99,9	105,2	108,0	114,1	116,3
P. F. °C	:	101,2	101,0	99,0	103,9	107,1	111,2	116,6	117,2

- (6) P. F. 98°: R. KOLM, l.c. (5); J. H. BEYNON, J. M. HEILBRON e F. S. SPRING, J. Chem. Soc. 1936, 907.
 (7) J. D. BERNAL e D. CROWFOOT, Trans. Faraday Soc. 29, 1032 (1933), C. 1933. II. 3236.
 (8) F. F. 101°; 102°: BEILST., vol. XII, pg. 611. P. F. 102°-102,5°: J. MEYBECK, Ann. Chim. [10], 17, 129 (1932), C. 1932. II. 206.
 (9) P. F. 119°: M. DENNSTEDT, Ber. 13, 234 (1880); F. D. CHATTAWAY e K. J. P. ORTON, Ber. 32, 3579 (1899); S. E. CAIRNCROSS e M. T. BOGERT, Chem. Abstr. 30, 2973 (1936).

Série contínua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 97,5°-98° e 15% de p-bromoformanilida (depressão de só 2° (!) de modo que com substancias mais puras talvez resultasse também um tipo I).

3. Sistema binário: *N*-Acetil-*p*-cloroanilina + *N*-Acetil-*p*-bromoanilina (A.L.). Fig. 3.



N-Acetil-*p*-cloroanilina, preparada de acordo com as indicações de LOBRY DE BRUYN¹⁰ (rend. 100%), foi tratada com carvão ativo em etanol fervente e depois recristalizada de álcool etílico de 70%. Grandes agulhas incolores de F. 178,6°-179°¹¹.

N-Acetil-*p*-bromoanilina foi preparada e purificada de modo análogo. Rend. 80%. F. 167,2°-168,2°¹².

% Cloreto :	0,0	4,2	21,6	36,8	60,6	81,0	96,0	100
P. D. °C :	167,2	167,6	168,4	170,0	172,1	174,6	177,6	178,6
P. F. °C :	168,2	168,7	169,9	171,6	173,6	176,2	178,4	179,0.

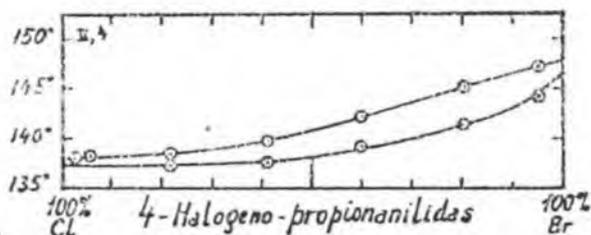
Série contínua de cristais mistos do tipo I.

(10) BEILST., vol. XII, E. I., pg. 306.

(11) Os pontos de fusão da literatura variam de 172,5° até 180°. P. F. 172,5°; 173°-175°; 174°; 178,2°; 179°-180°: BEILST., vol. XII, pg. 612 e XII, E. I., pg. 306. P. F. 172,5°: A. R. OLSON, R. S. HALFORD e J. C. HORNEL, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1613 (1937). P. F. 173°: A. LEULIER, Bull. soc. chim. France [4] 35, 1325 (1924), C. 1925. I. 221. P. F. 174°: E. CREPAZ, C. 1936. I. 1412, Chem. Abstr. 31, 6209, 6629. P. F. 176°: E. WEDEKIND e E. BRUCH, Ann. 471, 73 (1929), C. 1929. II. 750. P. F. 178,4°: N. V. SIDGWICK e H. E. RUBIE, J. Chem. Soc. 119, 1014 (1921). P. F. 179°: B. GOSSNER, Z. Kryst. 38, 156 (1904), dimorfo; W. J. JONES e K. J. P. ORTON, J. Chem. Soc. 95, 1056 (1909), C. 1909. II. 515, dimorfo. P. F. 180°: V. N. UFIMTSEV, Chem. Abstr. 41, 3771 (1947).

(12) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 164,5° e 168,8°. P. F. 165,4°; 165,5°; 167°-168°; 168°: BEILST., vol. XII, pg. 642 e XII, E. I., pg. 319. P. F. 164°-165°: A. H. C. P. GILLIESON, W. O. KERMACK e W. T. SPRAGG, J. Chem. Soc. 1935, 471. P. F. 164,5°-166°: E. H. INGOLD (USHERWOOD), ibid. 125, 1534 (1924). P. F. 166°: O. MÜGGE, Z. Kryst. 4, 335 (1880). P. F. 166,7°: P. RUGGLI e B. HEGEDIUS, Helv. Chim. Acta 24, 703 (1941). P. F. 167°: F. D. CHATTAWAY e K. J. P. ORTON, Ber. 32, 3577 (1899); L. VECCHIOTTI, Gazz. chim. ital. 58, 231 (1928), C. 1928. II. 442; BUU-HOI, Ann. 556, 1 (1944), Chem. Abstr. 40, 4669 (1946). P. F. 167,5°: B. GOSSNER, l.c. (11), P. F. 168,8°: W. M. D. BRYANT, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1399 (1938). — Sobre a polimorfia do composto veja GOSSNER, l.c., BRYANT, l.c., N. V. SIDGWICK, J. Chem. Soc. 107, 676 (1915) e F. D. CHATTAWAY e W. J. LAMBERT, ibid. 107, 1766 (1915).

4. Sistema binário: *N*-Propionil-*p*-cloroanilina + *N*-Propionil-*p*-bromoanilina (A.L.). Fig. 4.



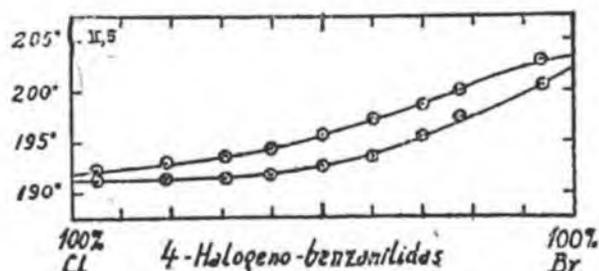
N-Propionil-*p*-cloroanilina foi obtida aquecendo-se a 170° durante uma hora *p*-cloroanilina (6,9 g) e ácido propionico (8 cm³). Junto-se depois ácido clorídrico de 5% (40 cm³) e metanol (5 cm³), aqueceu-se à ebulição, resfriou-se com agitação e separou-se o sólido que foi lavado com ácido clorídrico diluído, água, solução diluída de hidróxido de sódio e outra vez com água. O produto bruto (5,5 g) foi tratado com carvão ativo em etanol fervente, recristalizado duas vezes de álcool etílico diluído e secado na estufa a 100°. Cristais incolores de F. 137,2°-137,9°. Não foi possível elevar o P. F. ao único mencionado na literatura¹³.

N-Propionil-*p*-bromoanilina foi preparada de modo análogo pelo aquecimento de *p*-bromoanilina (7,5 g) com ácido propionico (8 cm³) a 180° durante uma hora. Recristalizou-se o produto bruto (9 g) várias vezes de álcool etílico diluído e depois de metanol e secou-se no vácuo à temperatura ambiente. Cristais incolores de F. 146,6°-147,0°.¹⁴

% Brometo :	0,0	2,5	5,6	21,7	41,1	59,8	80,2	95,3	100
P. D. °C :	137,2	—	—	137,2	137,6	139,2	141,4	144,3	146,6
P. F. °C :	137,9	138,0	138,2	138,5	139,8	142,1	145,1	147,3	147,9.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra a formação de cristais uniformes cujo modo de fundir confirma o tipo I.

5. Sistema binário: *N*-Benzoil-*p*-cloroanilina + *N*-benzoil-*p*-bromoanilina. (A.L.). Fig. 5.



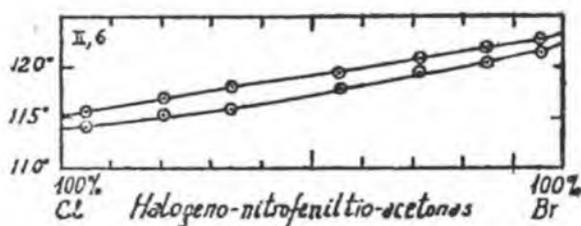
- (13) P. F. 141°: F. D. CHATTAWAY, J. Chem. Soc. 81, 639 (1902), C. 1902. I. 1052.
- (14) P. F. 147°: W. M. D. BRYANT, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1399 (1938), dimorfo. P. F. 149°: F. D. CHATTAWAY, J. Chem. Soc. 81, 817 (1902), C. 1902. I. 1327.

As substâncias preparadas pelo método de SCHOTTEN e BAUMANN, foram cristalizadas de etanol. Clorocomposto (rend. 65%), F. 191,2°-191,8°.15. Bromocomposto (rend. 50%), F. 202,2°-203,2°.16

% Brometo :	0,0	5,1	18,6	30,4	39,7	50,0	60,0	69,7	77,7
P. D. °C :	191,2	191,2	191,4	191,4	191,8	192,6	193,5	195,6	197,3
P. F. °C :	191,8	192,2	192,8	193,5	194,3	195,7	196,8	198,6	200,1
	93,8	100							
	200,6	202,2							
	203,0	203,2.							

Série contínua de cristais mistos do tipo I.

6. Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofeniltio-acetona + 2-Nitro-4-bromofeniltio-acetona. (M.P.). Fig. 6.



2-Nitro-4-clorofeniltio-acetona foi preparada segundo as indicações de ZINCKE e BAEUMER¹⁷ e recristalizada de etanol. F. 114°-115°.

2-Nitro-4-bromofeniltio-acetona obteve-se mantendo-se uma solução de cloreto de 1-nitro-4-bromobenzenosulfenilo (1,0 g)¹⁸ em acetona pura e seca (10 cm³) num frasco fechado durante 24 horas a ca. 24°. Não se formou nenhum precipitado. Por evaporação total do dissolvente obteve-se um corpo cristalino amarelo (1,05 g, 97%) de F. ca. 122°. Uma recristalização de metanol não alterou o P.F., nem forneceu cristais bem formados. Dissolveu-se então a substância em pouco clorofórmio e juntou-se éter de petróleo com o que se formaram belas agulhas amarelas de F. 122,5°-123,5°.

Análise: 30,3 mg subst. deram 1,40 cm³ N (24°, 694 mm)
 $C_9H_8O_3NBrS$ (290,14) Calc. N 4,83%
 Enc. N 4,85%.

- (15) Os pontos de fusão da literatura estendem-se sobre ca. 25°(!); duas das indicações são próximas de nosso valor. P. F. 187°-187,5°; 192°-193°: BEILST., vol. XII, 612. P. F. 170°-175° (!): P. KRISHNAMURTI, C. 1929. I. 2156. P. F. 192,1°-192,5°: W. O. LUKASCHEWITSCH, C. 1936. I. 1858. P. F. 195°: W. B. VAN HORSSSEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 245 (1936), Chem. Abstr. 30, 5199 (1936).
- (16) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 202° e 205°. P. F. 202°; 202°: BEILST., vol. XII, pg. 643. P. F. 204°: F. D. CHATTAWAY e K. J. I. ORTON, Ber. 32, 3581 (1899). P. F. 205°: R. C. SHAH e R. K. DESHPANDE, C. 1934. II. 3110; VAN HORSSSEN, l.c. (15).
- (17) Th. ZINCKE e J. BAEUMER, Ann. 416, 103 (1918); P. F. 114°-115°.
- (18) Este composto será descrito no Bull. soc. chim. France.

% Brometo	:	0,0	5,0	20,5	34,1	55,4	71,3	84,7	95,6	100
P. D. °C	:	114,0	114,0	115,2	115,8	118,0	119,5	120,4	121,5	122,5
P. F. °C	:	115,0	115,5	117,0	117,8	119,5	120,9	122,0	122,8	123,5

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra uma só especie de cristais cuja fusão começa de um dos lados indo para o outro.

7. *Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofenilselena-acetona + 2-Nitro-4-bromofenilselena-acetona. (M.P.). Fig. 7.*



Os dois compostos são descritos por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER no Bull. Soc. Chim. France [5], 17, 761 (1950).

% Brometo	:	0,0	5,4	10,2	25,3	38,8	57,3	70,5	84,6	94,1
P. D. °C	:	104,0	104,4	104,7	105,0	105,2	105,8	106,0	106,5	107,0
P. F. °C	:	105,0	105,4	105,5	106,0	106,2	107,1	107,3	107,8	107,9

100
107,3
108,2.

Série contínua de cristais mistos do tipo I formando as curvas do liquidus e sólidas linhas retas entre os pontos de fusão e degelo dos componentes puros. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra a formação de cristais mistos homogêneos que atravessam a zona do contacto, começam a fundir numa de suas extremidades terminando a fusão no lado oposto.

8. *Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofeniltio-4'-N-dimetilanilina + 2-Nitro-4-bromofeniltio-4'-N-dimetilanilina. (M.P.). Fig. 8.*



2-Nitro-4-clorofeniltio-4'-N-dimetilanilina. Juntando-se à uma solução de uma parte de cloreto de 2-nitro-4-clorobenzenosulfenilo¹⁹

(19) Preparado segundo a indicação de Th. ZINCKE e J. BAEUMER, Ann. 416, 94 (1918).

em dez partes de benzena seca, uma parte e meia de dimetilanilina recém-distilada há reação imediata com coloração vermelha-profundo. Aqueceu-se a solução até começo de fervura e evaporou-se depois a benzena. Formou-se um óleo vermelho-escuro que lavado com um pouco de éter e depois com bastante agua, forneceu um sólido vermelho. Este foi extraído com ácido acético glacial quente, deixando um pouco de disulfeto de 2-nitro-4-clorodifenilo e depois recristalizado algumas vezes do mesmo dissolvente. Grandes bastõezinhos vermelhos de F. 145°-146°.

Análise: 18,3 mg subst. deram 1,57 cm³ N (23°, 694 mm)
 $C_{14}H_{13}O_2N_2ClS$ (308,78) Calc. N 9,07%
 Enc. N 9,03%.

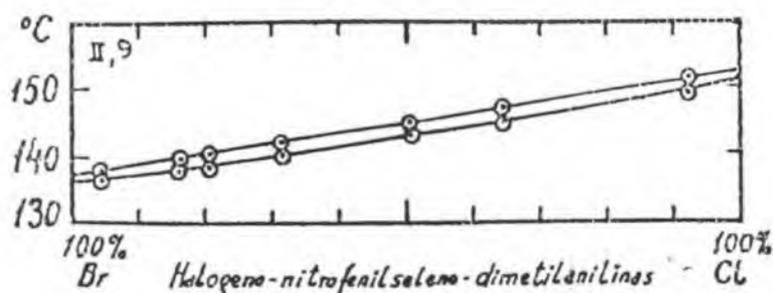
2-Nitro-4-bromofeniltio-4'-N-dimetilanilina. Juntou-se à uma solução de cloreto de 2-nitro-4-bromobenzenosulfenilo (2 g)¹⁸ em benzena seca (20 g) dimetilanilina recém-distilada (3 g). Houve reação imediata. Aqueceu-se até inicio de fervura e evaporou-se a benzena formando-se um óleo vermelho-escuro. Este foi lavado com pouco éter e em seguida com bastante agua, cristalizando assim uma substancia de côr vermelha (2,5 g) já praticamente pura. Recristalizou-se de ácido acético glacial, não se notando formação de disulfeto. Grandes bastõezinhos vermelhos de F. 131°-132°.

Análise: 18,5 mg subst. deram 1,39 cm³ N (22°, 698 mm)
 $C_{14}H_{13}O_2N_2BrS$ (353,24) Calc. N 7,93%
 Enc. N 7,98%.

% Cloreto	:	0,0	5,6	19,3	34,8	50,7	69,5	84,5	93,9	100
P. D. °C	:	131,0	131,0	131,5	132,4	134,5	138,0	141,0	143,0	145,0
P. F. °C	:	132,0	132,2	133,0	134,5	137,0	140,0	143,0	145,0	146,0.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. Um preparado de contacto mostra no exame microscópico uma unica espécie de cristais cuja fusão se inicia de um lado progredindo até chegar ao lado oposto.

9. *Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofenilselena-4'-N-dimetilanilina + 2-Nitro-4-bromofenilselena-4'-N-dimetilanilina. (M.P.). Fig. 9.*

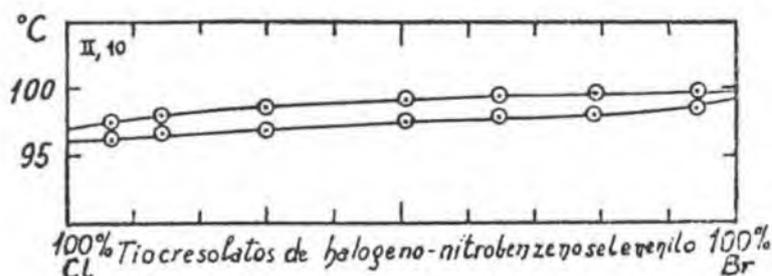


Os dois compostos estão descritos no Bull. Soc. Chim. France [5], 17, 249 e 250 (1950) por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER.

% Cloreto	:	0,0	4,8	16,2	20,4	31,3	50,6	64,3	92,1	100
P. D. °C	:	136,5	136,5	138,0	138,5	140,2	143,0	145,1	149,4	151,5
P. F. °C	:	137,5	138,0	139,6	140,4	142,1	145,2	147,3	151,5	152,5

Série contínua de cristais mistos do tipo I. As substâncias formam cristais homogêneos que atravessam um preparado de contacto de um lado para outro e começam a fundir numa das extremidades acabando na outra.

10. Sistema binário: 4-Tiocresolato de 1-Nitro-4-clorobenzenoselenenilo + 4-Tiocresolato de 1-Nitro-4-bromobenzenoselenenilo. (M.P.). Fig. 10.

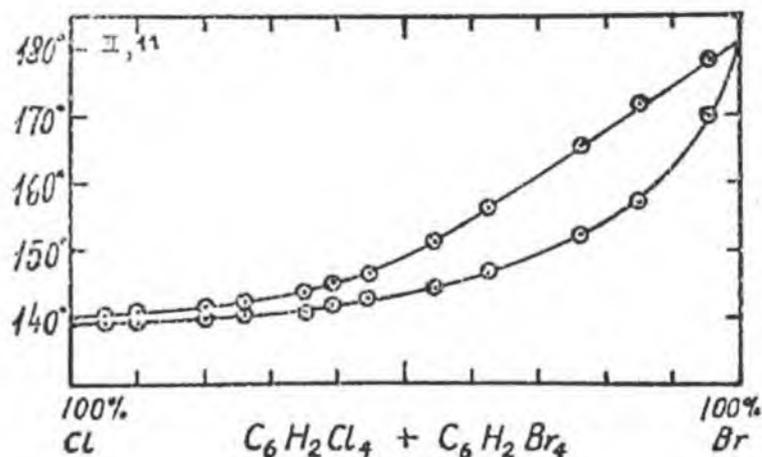


As duas substâncias são descritas por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, no Bull. soc. chim. France [5], 17, 249 e 250 (1950). As misturas foram preparadas por íntima trituração dos componentes.

% Brometo	:	0,0	6,5	14,1	29,8	50,8	64,5	79,1	94,1	100
P. D. °C	:	96,0	96,2	96,5	96,8	97,6	97,9	98,0	98,5	99,3
P. F. °C	:	97,0	97,5	98,0	98,6	99,2	99,5	99,7	99,7	99,8.

Série contínua de cristais mistos do tipo I.

11. Sistema binário: 1.2.4.5-Tetraclorobenzena + 1.2.4.5-Tetrabromobenzena. (M.P.). Fig. 11.



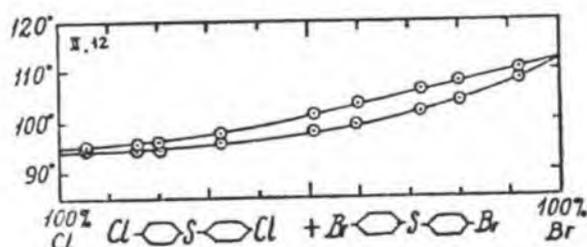
As substâncias, produtos da EASTMAN KODAK Co., foram purificadas por repetidas recristalizações em etanol. F. do clorocom-

posto 139°-140°²⁰; F. do bromocomposto 179,5°-180,5°²¹. Os dois compostos são cristalograficamente isomorfos, si bem que os angulos apresentam diferenças relativamente grandes²².

% Brometo	:	0,0	4,8	9,9	20,1	26,1	35,0	39,3	44,8	54,8
P. D. °C	:	139,0	139,4	139,5	140,2	140,4	141,0	142,0	143,0	144,5
P. F. °C	:	140,0	140,4	141,1	141,8	142,2	144,0	145,2	146,8	151,4
		62,5	76,3	85,2	95,6	100				
		146,5	152,2	157,1	170,0	179,6				
		156,4	165,5	171,6	178,3	180,5.				

Série continua de cristais mistos do tipo I. Num preparado de contacto aparecem cristais uniformes que atravessam a zona de contacto e cuja fusão se inicia de um lado atravessando os cristais lentamente até chegar ao lado oposto.

12. Sistema binário: Sulfeto de 4,4'-Diclorodifenilo + Sulfeto de 4,4'-Dibromodifenilo. (E.G.). Fig. 12.



Sulfeto de 4,4'-diclorodifenilo foi preparado pela reação a 0° de clorobenzena (50 g) com monocloreto de enxofre (27 g)²³ em presença de cloreto de alumínio anidro (40 g), completando-se a reação por um pequeno aquecimento em banho-maria²⁴. O produto

- (20) Os pontos de fusão deste composto, encontrados na literatura, variam de 136° a 141°. P. F. 137°-138°; 137,5°; 138°; 138°; 139°; 139°; 140°-141°: BEILST., vol. V, pg. 205. P. F. 136°: A. QUILICO, Gazz. chim. ital. 57, 793 (1927); C. 1928. I. 1395. P.F. 137°: Fr. FICHTER e G. GLANTZ-STEIN, Ber. 49, 2481 (1916); O. LITVAY, E. RIESZ e L. LANDAU, Ber. 63, 1867 (1929). P. F. 137,5°: SHO-E TEI e S. KOMATSU, C. 1928. I. 2370. P. F. 138°: A. F. HOLLEMAN e C. VAN DER HOEVEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 39, 736 (1920), C. 1921. III. 621. P.F. 139°: E. GEBAUER-FÜLNEGG e H. FIGDOR, Monatsh. Chem. 48, 627 (1927), C. 1928. I. 678. P. F. 139,5°-140,5°: S. C. J. OLIVIER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 39, 411 (1920), C. 1921. I. 809; W. QVIST, C. 1934. II. 795; W. QVIST e A. SALO, C. 1936. I. 540. P. F. 141°: O. SILBERRAD, J. Chem. Soc. 121, 1020 (1922).
- (21) Os pontos de fusão da literatura variam de ca. 172° a 182°. P.F. 173°-174°; 175°; 175°; 177°-178°; 180-181°: BEILST., vol. V, pg. 214 e vol. V, E. II, pg. 64. P.F. 168°-172°: M. CARMACK et al., J. Amer. Chem. Soc. 69, 789 (1947). P. F. 176°-179°: H. SCHMID, Helv. Chim. Acta 29, 1148 (1946). P. F. 178°: S. A. KOOPAL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 34, 115 (1914), C. 1915. II. 332. P. F. 180°: P. S. VARMA e S. SHANKARNARAYANAN, C. 1936. II. 1906. P. F. 182°: T. VAN DER LINDEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 57, 782 (1938).
- (22) G. FELS, Z. Kryst. 32, 365 (1900). P. GROTH, "Chemische Krystallographie", vol. IV (1900), pg. 3 e 7.
- (23) Preparado e purificado segundo a receita em L. VANINO: "Handbuch der Präparativen Chemie" (Stuttgart, 1925), vol. I, pg. 97.
- (24) J. BOESEKEN e D. A. W. KONING, Rec. trav. chim. Pays-Bas 30, 116 (1911), C. 1911. II. 17 (sem P. F.), BEILST., vol. VI, pg. 327, P. F. 93°.

bruto (42 g) forneceu após repetidas recristalizações em éter de petróleo (70°-90°), nas quais sempre se separou pequena quantidade de enxofre, um corpo cristalino incolor, isento de enxofre livre, de F. 94,4°-95°²⁵.

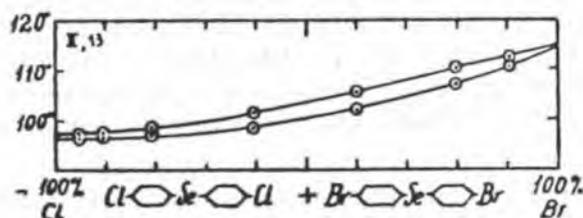
Sulfeto de 4,4'-dibromodifenilo foi preparado pela bromação de sulfeto de difenilo²⁶ em ácido acético glacial. Rend. 90%. Purificou-se o produto bruto (F. 108°-110°) por repetidas recristalizações de etanol. Placas brilhantes de F. 111,8°-112,4°²⁷.

% Brometo	:	0,0	5,3	15,7	20,0	32,3	51,0	59,8	72,2	79,9
P. D. °C	:	94,4	94,5	94,6	94,8	96,0	98,1	99,4	102,1	104,0
P. F. °C	:	95,0	95,1	95,8	96,1	97,8	101,5	103,7	106,4	108,0

92,0 100
108,2 111,8
110,3 112,4.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico revela a formação de cristais homogêneos mistos dos componentes cuja fusão, num preparado de contacto avança de um lado para o outro.

13. *Sistema binário: Seleneto de 4,4'-Diclorodifenilo + Seleneto de 4,4'-Dibromodifenilo. (E.G.). Fig. 13.*



Seleneto de 4,4'-diclorodifenilo foi preparado por dois processos diferentes resultando com P.F. idêntico. No primeiro, aqueceu-se, segundo a receita de KRAFFT e LYONS²⁸, dicloreto de difenilselenio

- (25) Os pontos de fusão da literatura, do composto obtido por outros métodos, encontram-se entre 88° e 98°. P.F. 88°-89°; 93°; 98°: BEILST., vol. VI, pg. 327. P. F. 88°: A. MICHAELIS e E. GODCHAUX, Ber. 24, 763 (1891); F. LOTH e A. MICHAELIS, Ber. 27, 2548 (1894). P. F. 93°: J. BOESEKEN e H. WATERMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 29, 326 (1910), C. 1911. I. 477. P. F. 94,2°-94,5° (corr.): G. C. HAMPSON, R. H. FARMER e L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc. London (A), 143, 151 (1934). P. F. 95°-96°: E. BERGMANN e M. TSCHUDNOWSKY, Z. physik. Chem. (B), 17, 107 (1932), C. 1932. II. 28. Esta grande divergência ainda está sem explicação.
- (26) Preparado segundo a receita em "Organic Syntheses", Coll. Vol. II (2.a ed., 1945), pg. 242.
- (27) Os pontos de fusão registrados na literatura, variam de 109,5° a 117°, encontrando-se porém entre eles uma série de valores concordantes. P. F. 109°-110°; 111,5°; 112°-113°; 112°-113°; 112,8°; 117°: BEILST., vol. VI, pg. 331, vol. VI, E. I, pg. 151. P. F. 112°-112,5°: K. W. ROSENMUND e H. HARMS, Ber. 53, 2334 (1920). P. F. 112,6°-112,8°: C. P. SMYTH e W. S. WALLS, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3230 (1932).
- (28) F. KRAFFT e R. E. LYONS, Ber. 27, 1764 (1894). Os Autores não indicam o rendimento.

(38 g) ²⁹ em tubo hermeticamente fechado durante uma hora a 148° e em seguida a 170° durante meia hora. Abriu-se o tubo deixando escapar a super-pressão de gas clorídrico, fechou-se o mesmo novamente à lampada e aqueceu-se outra vez nas mesmas condições. Como o produto oleoso não cristalizava mesmo após longo tempo na geladeira, separou-se o seleneto de difenilo formado, por distilação no vácuo. O óleo restante, guardado durante 15 dias na geladeira, separou certa porção de cristais que foram afastados da parte oleosa e secados no disseccador sobre cloreto de calcio. Rend. 3,5 g (18%), F. 91°-94°. Recristalizou-se de pouco etanol. Pequenas plaquinhas brancas de F. 96,6°-97,2°.

No segundo processo fez-se reagir uma solução de poliseleneto de potassio sobre uma solução de cloreto de p-clorobenzenodiazonio³⁰. Extraiu-se o produto formado com alcool etílico fervente, filtrando-se do selenio e obteve-se da solução alcoolica concentrada e resfriada 22 g (70%) do seleneto bruto de F. 82°-85°. Recristalizou-se duas vezes de alcool etílico quente, dissolveu-se em seguida a substancia no menor volume de clorofórmio quente, juntou-se um volume tres vezes maior de metanol fervente e deixou-se resfriar lentamente. Folhinhas brancas brilhantes de F. 96,6°-97,0°³¹.

Seleneto de 4,4'-dibromodifenilo foi preparado por aquecimento de dibrometo de difenilselenio³² em tubo fechado³³ a 148° durante uma hora e a 170° durante meia hora. Afastada a superpressão do gas bromídrico aqueceu-se outra vez nas mesmas condições. Juntando-se ao conteudo do tubo um pouco de alcool etílico separa-se um sólido castanho e um óleo pesado. Filtrou-se e lavou-se sobre o filtro com pouco alcool etílico. Produto bruto de côr amarela-acastanhada (8 g, 64%) de F. 104°-106°. Tratou-se em alcool etílico fervente com carvão ativo e recristalizou-se várias vezes do mesmo dissolvente. Plaquinhas brilhantes, algo amareladas, de F. 114,0°-114,8°³⁴.

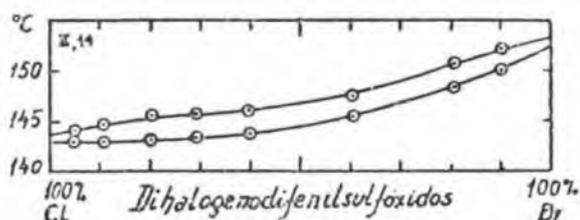
Preparou-se a substancia também pela reação de uma solução de poliseleneto de potassio sobre uma solução de cloreto de p-bromobenzenodiazonio operando-se do mesmo modo como o acima mencionado. Rend. de produto bruto (F. 104°-108°) 67%. Recristalizado como o clorocomposto. Plaquinhas brilhantes amareladas de F. 114,2°-115,0°³⁴.

-
- (29) Preparado segundo a receita de F. KRAFFT e R. E. LYONS, Ber. 29, 424 (1896). Rend. 83%. F. 181°-182°. O seleneto de difenilo necessário, foi preparado segundo a receita em "Organic Syntheses", Coll. Vol II (1943), pg. 238.
- (30) Aplicação do método descrito para a preparação do seleneto de difenilo, l.c. (29). Compare também ROGERS e CAMPBELL, l.c. (31).
- (31) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 94° e 97°. P. F. 94°; 95°-96°; 96,5°-97°: BEILST., vol. VI, pg. 346, vol. VI, E. II, pg. 320. P.F. 95°: M. STOECKER e F. KRAFFT, Ber. 39, 2199 (1906). P.F. 96°: M. T. ROGERS e T. W. CAMPBELL, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2039 (1947).
- (32) Preparado segundo a indicação de F. KRAFFT e W. VORSTER, Ber. 26, 2818 (1893). Rend. 99%.
- (33) F. KRAFFT e R. E. LYONS, Ber. 27, 1765 (1894). A pequena indicação dos Autores não menciona nenhum rendimento.
- (34) Os pontos de fusão da literatura encontram-se na sua maioria entre 114° e 116°. P. F. 114°-115°; 115,5°; 115,5°; 116°: BEILST., vol. VI, pg. 347, vol. VI, E. II, pg. 320. P. F. 112°: C. CHABRIÉ, Compt. rend. 109, 182 (1889), Ber. 22, Ref., 685 (1889). P. F. 115°: W. E. BRADT e J. F. GREEN, J. Org. Chem. 1, 541 (1937).

% Brometo	:	0,0	4,9	9,3	19,0	39,6	60,1	79,8	90,3	100
P. D. °C	:	96,6	96,7	96,8	97,0	98,6	102,1	107,2	110,6	114,2
P. F. °C	:	97,0	97,2	97,4	98,5	101,7	105,8	110,1	112,6	115,0.

Série continua de cristais mistos do tipo I. As substâncias formam cristais mistos homogêneos cuja fusão, num preparado de contacto, se inicia num dos lados, atravessa os cristais e termina no outro lado.

14. Sistema binário: 4,4'-Diclorodifenilsulfóxido + 4,4'-Dibromodifenilsulfóxido. (E.G.). Fig. 14.



4,4'-Diclorodifenilsulfóxido foi preparado adicionando-se à uma mistura de clorobenzena (60 g, seca e recém destilada) e cloreto de tionilo (40 g), resfriada com água, cloreto de alumínio anidro (60 g) em pequenas porções e sob forte agitação mecânica. Terminada a adição do AlCl_3 , continuou-se a agitação por mais duas horas à temperatura do ambiente e aqueceu-se depois em banho-maria até cessar o desprendimento de HCl . Após o resfriamento jogou-se a mistura em água gelada acidulada com ácido clorídrico. Separou-se um sólido amarelado que foi lavado com ácido clorídrico diluído, depois com água e secado. Rend. 52 g (57%); F. $138^\circ\text{-}140^\circ$. Por cristalização em álcool etílico, após tratamento com carvão ativo no mesmo dissolvente, obtiveram-se cristais brancos, que secados na estufa a 120° e depois no vácuo sobre cloreto de cálcio, fundiram a $142,9^\circ\text{-}143,5^\circ$.³⁵

Sobre a preparação do bromocomposto veja H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, J. Amer. Chem. Soc. 68, 976 (1946).

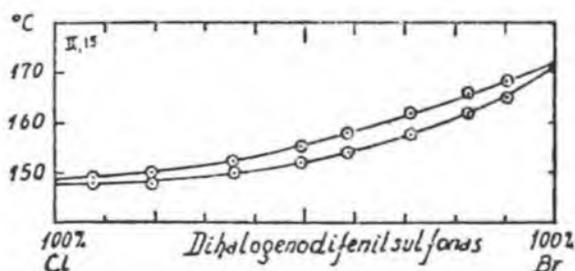
% Brometo	:	0,0	4,8	10,5	20,2	29,0	39,9	60,4	80,7	90,1
P. D. °C	:	142,9	143,0	143,0	143,1	143,4	143,9	145,5	148,3	150,0
P. F. °C	:	143,5	144,0	144,8	145,6	145,8	146,0	147,6	151,2	152,2

100
152,4
153,4.

Série continua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico confirma a formação de cristais mistos homogêneos.

(35) Os pontos de fusão da literatura estão entre 139° e 145° . P. F. 139° ; 143° : BEILST., vol. VI, E. I, pg. 149. P. F. $143,4^\circ\text{-}143,7^\circ$: G. C. HAMPSON, R. H. FARMER e L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc. London (A) 143, 151 (1934). P. F. $143^\circ\text{-}145^\circ$: E. BERGMANN e M. TSCHUDNOWSKY, Ber. 65, 461 (1932).

15. Sistema binário: 4,4-Diclorodifenilsulfona + 4,4'-Dibromodifenilsulfona. (E.G.). Fig. 15.



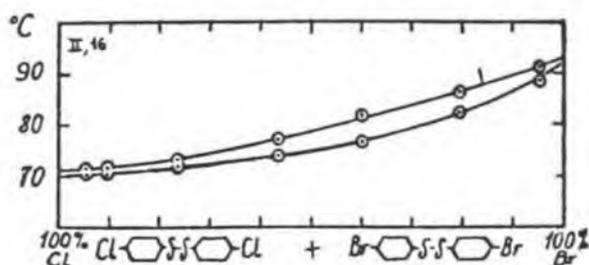
4,4'-Diclorodifenilsulfona foi obtida por oxidação do sulfóxido (5,0 g) com água oxigenada a 30% (2,5 g) em ácido acético glacial (20 cm³). Aqueceu-se esta mistura numa capsula coberta, durante 15 minutos em banho-maria fervente e evaporou-se depois totalmente o líquido. Rend. 5,2 g; F. 142°-143°. Após repetidas recristalizações em álcool etílico, placas incolores brilhantes de F. 147,7°-148,5°.³⁶

Sobre a preparação do bromocomposto veja H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, J. Amer. Chem. Soc. 68, 977 (1946) ³⁷.

% Brometo	:	0,0	7,5	19,3	35,8	49,1	58,7	71,3	82,4	90,2
P. D. °C	:	147,7	147,9	148,2	149,8	152,0	154,2	157,8	162,0	165,2
P. F. °C	:	148,5	149,0	150,1	152,6	155,5	158,1	162,0	165,9	168,6
		100								
		171,1								
		172,1.								

Série contínua de cristais mistos do tipo I. Pelo exame microscópico confirma-se a formação de cristais mistos uniformes.

16. Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Diclorodifenilo + Disulfeto de 4,4'-Dibromodifenilo. (M.C.). Fig. 16.



Disulfeto de 4,4'-diclorodifenilo foi preparado por oxidação de p-clorotiofenól (10g)³⁸, dissolvido em acetona (40 cm³), por água

(30) P. F. 146°; 146°; 147°; 147°; 148°; 149°: BEILST., vol. VI, pg. 327, VI, E.I. pg. 149, VI, E.II, pg. 297. P.F. 147,5°: J. HUISMANN, Chem. Abstr. 36, 98 (1942), patente. P. F. 147,8°-149,2°: H. HEYMANN e L. F. FIESER, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1982 (1945).

(37) A literatura citada neste lugar, junte-se a indicação mais recente, P. F. 170°: J. TOUSSAINT, Chem. Abstr. 42, 7128 (1948).

(38) Obtido por adaptação do método da preparação de tiofenól descrito em "Organic Syntheses", Coll. Vol. I (1941), pg. 504.

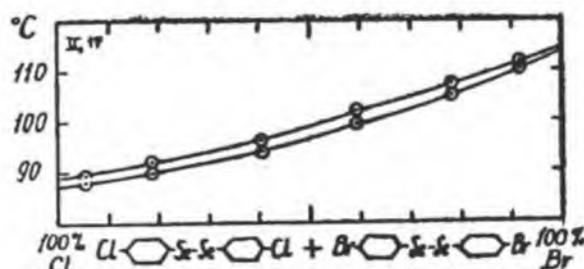
oxigenada (5 cm³ a 25%) em presença de hidróxido de sódio. Rend. 9 g (90%), F. 65°-71°. Recristalizou-se o produto bruto em etanól. Placas ligeiramente amareladas de intenso brilho; F. 70,2°-71,3°. ³⁹

Disulfeto de 4,4'-dibromodifenilo foi obtido de modo análogo à partir de p-bromotiofenól (10 g). Rend. 10 g (100%), F. 91°-93°. Recristalizado de etanól, placas brancas de F. 92,1°-93,1°. ⁴⁰

% Brometo	:	0,0	5,4	9,8	23,4	43,6	60,0	79,3	95,3	100
P. D. °C	:	70,2	70,7	70,8	72,0	74,0	76,8	82,6	88,8	92,1
P. F. °C	:	71,3	71,8	71,9	73,5	77,2	81,2	86,8	91,5	93,1.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra que os dois disulfetos sincristalizam em cristais homogêneos cuja fusão se inicia no lado do componente de P.F. mais baixo avançando lentamente para o lado oposto do componente de P.F. mais alto.

17. *Sistema binário: Diseleneto de 4,4'-Diclorodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Dibromodifenilo. (M.C.). Fig. 17.*



Diseleneto de 4,4'-diclorodifenilo foi preparado por saponificação do selenocianato de p-clorofenilo (11 g) ⁴¹ por hidróxido de potássio (100 cm³ de sol. aquosa a 2%) em meio alcoólico (80 cm³) à frio. Rend. 9,8 g, F. 75°-88°. Recristalizou-se várias vezes de etanól. Agulhas brilhantes, amarelo-alaranjadas de F. 87,7°-89,0°. ⁴²

- (39) Seis indicações da literatura sobre o P. F. deste disulfeto encontram-se todas entre 70,5° e 71,5°. P. F. 70°-71°; 71°: BEILST., vol. VI, pg. 330. P. F. 70°-71°: F. CHALLENGER e A. D. COLLINS, J. Chem. Soc. 125, 1380 (1924). P. F. 71°: J. TRÖGER e J. KESTENBACH, J. prakt. Chem. [2] 114, 231 (1926). P. F. 71°-71,5°: P. DE SMET, C. 1934. I. 2273. P. F. 71,5°: S. S. BHATNAGAR e B. SINGH, C. 1931. I. 3661.
- (40) Os pontos de fusão da literatura encontram-se, com uma excepção, a 92,5°-94°. P. F. 92°-93°: F. CHALLENGER e A. D. COLLINS, J. Chem. Soc. 125, 1379 (1934). P. F. 93°: F. TABOURY, Ann. chim. phys. [8] 15, 5 (1908), C. 1908. II. 1350; J. W. DIENSKE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 50, 21 (1931), C. 1931. I. 1905. P. F. 93,5°: H. HÜBNER e J. ALSBERG, Ann. 156, 328 (1870); E. BOURGEOIS e A. ABRAHAM, Rec. trav. chim. Pays-Bas 30, 422 (1911), C. 1912. I. 798; J. TRÖGER e J. KESTENBACH, l.c. (39). P. F. 93,7°: E. N. GUR'YANOVA, Chem. Abstr. 44, 8181 (1950). P. F. 93,8°: S. S. BHATNAGAR e B. SINGH, l.c. (39). P. F. 93°-94°: F. CHALLENGER e A. D. COLLINS, l.c. (39). P. F. 93,5°-94°: P. D. SMET, l.c. (39). P. F. 101°-102°: P. G. SSERGEJEV, C. 1931, II. 3102.
- (41) Preparado segundo as indicações de O. BEHAGHEL e M. ROLLMANN, J. prakt. Chem. [2] 123, 336 (1929). Rend. 79%. Usou-se um produto destilado com vapor de água de F. 45°-53°.
- (42) Os pontos de fusão da literatura encontram-se a 85,5° e 89°. P. F. 85°-86°: F. TABOURY, Bull. soc. chim. France [3] 35, 673 (1906), C. 1906. II. 1120. P. F. 85°-87°: F. CHALLENGER, A. T. PETERS e J. HALÉVY, J. Chem. Soc. 1926, 1655. F. 87°-89°: D. G. FOSTER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 53, 405 (1934), C. 1934. I. 3849. P. F. 89°: F. CHALLENGER e A. T. PETERS, J. Chem. Soc. 1928, 1370.

Diseleneto de 4,4'-dibromodifenilo foi preparado de modo análogo por saponificação de selenocianato de p-bromofenilo (10 g)⁴³. Rend. 9 g (98%), F. 103°-113°. Recristalizou-se repetidas vezes de etanol sendo a purificação completa difícil. Agulhas amarelo-alaranjadas brilhantes de F. 113,6°-114,8°. Observando-se o comportamento da substância ao aquecer na placa elétrica de um microscópio, nota-se ao redor de 107° um movimento dos cristais, aparecendo cristais aciformes antes não existentes, fato que leva a suspeitar uma polimorfia do composto.⁴⁴

% Brometo	:	0,0	5,3	18,6	40,3	59,3	78,0	91,3	100
P. D. °C	:	87,7	88,0	90,0	94,6	99,6	105,3	110,3	113,6
P. F. °C	:	89,0	89,6	92,1	96,7	102,3	107,6	111,8	114,8.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto revela a formação de cristais uniformes que atravessam o preparado todo e cuja fusão começa numa das extremidades (a 89°) e progride lentamente para a outra alcançando 115°.

S U M M A R Y

Isomorphogeneous Replaceability of Chlorine and Bromine in Organic Compounds.

In this paper the solid-liquid phase diagrams of 17 binary systems of organic chloro- and bromocompounds are described. They were investigated by the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120, 21, 14; 35, 6503) and controlled by microscopical methods. In every case continuous mixed crystal series was observed all, with one exception only, being of the type I.

The investigated systems are the following: Cholesteryl chloride and bromide; 4-chloro- and 4-bromoformanilide (type III, minimum at 97,5°-98° and 15% Br-cpd); 4-chloro- and 4-bromoacetanilide; 4-chloro and 4-bromopropionanilide; 4-chloro and 4-bromobenzanilide; 2-nitro-4-chlorobenzenethio-acetone and 2-nitro-4-bromobenzenethio-acetone; 2-nitro-4-chlorobenzeneseleno-acetone and 2-nitro-4-bromobenzeneseleno-acetone; 2-nitro-4-chlorobenzenethio-4'-N-dimethylaniline and 2-nitro-4-bromobenzenethio-4'-N-dimethylaniline; 2-nitro-4-chlorobenzeneseleno-4'-N-dimethylaniline and 2-nitro-4-bromobenzeneseleno-4'-N-dimethylaniline; 2-nitro-4-chlorobenzeneselenenyl 4-thio-

(43) Preparado segundo o método geral de BEHAGHEL e ROLLMANN, l.c. (41). Rend. 69%. Usou-se um produto destilado com vapor de água de F. 61°-70°.

(44) Na literatura encontram-se dois pontos de fusão diferentes; um ao redor de 108° e outro ao redor de 114°, podendo ser que esta divergência é devida a uma polimorfia ou também à difícil purificação do composto. P. F. 106°-107°: CHALLENGER, PETERS e HALÉVY, l. c. (42). P. F. 107°-108°: F. TABOURY, l. c. (42). P. F. 108°: M. T. ROGERS e T. W. CAMPBELL, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2039 (1947). P. F. 113°: CHALLENGER e PETERS, l. c. (42). P. F. 114°-115°: G. FOSTER, l. c. (42).

cresolate and 2-nitro-4-bromobenzeneselenenyl 4-thiocresolate; 1,2,4,5-tetrachloro and tetrabromobenzene; 4,4'-dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl sulfide; 4,4'-dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl selenide; 4,4'-dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl sulfoxide; 4,4'-dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl sulfone; 4,4'-dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl disulfide; 4,4'-dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl diselenide.

New Compounds are : *2-Nitro-4-bromobenzenethio-acetone* (2-nitro-4-bromophenyl acetyl sulfide), $C_9H_8O_3NBrS$, m.p. 123,5°, yellow needles (from chloroform-petroleum ether); prepared from the correspondent sulfenyl chloride and acetone at room temperature.

2-Nitro-4-chlorophenylthio-4'-N-dimethylaniline (2-nitro-4-chlorophenyl 4-N-dimethylaminodiphenyl sulfide), $C_{14}H_{13}O_2N_2ClS$, m.p. 146°, small lustrous red rods (from glacial acetic acid); prepared from the corresponding sulfenyl chloride and dimethylaniline (2 mol) by heating to incipient boiling in dry benzene. Evaporate the benzene and after washing with a little ether, wash the remaining red oil, with a large amount of water.

2-Nitro-4-bromophenylthio-4'-N-dimethylaniline, $C_{14}H_{13}O_2N_2BrS$, m.p. 132°, small lustrous red rods (from glacial acetic acid); prepared in the same manner as the preceding compound.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIENCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

III. SISTEMAS BINÁRIOS DE 4-FLUOROANILIDAS COM AS CLORO-, BROMO- E IODOANILIDAS CORRESPONDENTES.

Por

Heinrich Rheinboldt e Alfredo Levy

(Com 2 figuras)

Em continuação a um estudo sôbre as relações de isomorfia entre as p-halogenoanilinas¹, em que a p-fluoroanilina não pode ser incluída (devido ao seu ponto de fusão muito baixo) estabelecemos os diagramas de fases sólido-líquido de 11 sistemas binários de acilderivados das quatro p-halogenoanilinas.

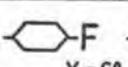
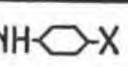
R·CO·NH-  -F + R·CO·NH-  -X X=Cl, Br, J			
R	F + Cl	F + Br	F + J
H	E	E	E
CH ₃	CM V	CM V	E
C ₂ H ₅	CM V	CM V	—
C ₆ H ₅	CM III	CM V	E
E = Eutético. CM = Cristais mistos dos tipos III e V			

Fig. 1

nilida é que aparece uma série contínua de cristais mistos do tipo III. Os outros cinco sistemas binários apresentam duas séries de cristais mistos, separadas por um ponto eutectoide e com lacuna de miscibilidade no estado sólido de maior ou menor extensão. Varios desses diagramas de estado parecem resultar da intersecção de duas séries contínuas de cristais mistos formada cada uma pela

Pelos resultados, reunidos na Fig. 1, vê-se que p-fluoroformanilida não forma cristais mistos com as cloro-, bromo- e iodoanilidas correspondentes, e também que as fluoroanilidas dão com as iodoanilidas somente conglomerados sendo todos estes sistemas do tipo de simples eutéticos. Em todos os outros casos observamos solubilidade no estado sólido. Porém somente nos sistemas de p-fluoro- e p-clorobenzanilida é que aparece uma série contínua de cristais mistos do tipo III. Os outros cinco sistemas binários apresentam duas séries de cristais mistos, separadas por um ponto eutectoide e com lacuna de miscibilidade no estado sólido de maior ou menor extensão. Varios desses diagramas de estado parecem resultar da intersecção de duas séries contínuas de cristais mistos formada cada uma pela

(1) H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, ESTE BOLETIM, N.º 2 (1947), pg. 135.

forma estavel da substancia com uma forma metaestavel da outra (isodimorfia).

EXPERIÊNCIAS

Sôbre a preparação das fluoroanilidas e das cloro- e bromoanilidas veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 70-71 e 31-34.

4-Iodoformanilida foi preparada aquecendo-se a refluxo durante uma hora 4-iodoanilina (4,4 g) e ácido formico "Baker" de 90% (6 cm³). Rend. 5 g. Recristalizou-se duas vezes de alcool diluido e uma vez de éter de petróleo (70°-90°). Finissimas agulhas incolores de F. 108,6°-110,0°.²

4-Iodoacetanilida foi obtida de 4-iodoanilina (4 g) e anidrido acético (2 cm³) em benzena (22 cm³). Rend. 4,7 g. Recristalizou-se em alcool diluido e secou-se durante uma hora a 110°. F. 183,6°-184,5°.³ A substancia é tipicamente dimorfa; recém recristalizada de alcool ela funde a 171,5°-172,5° num aquecimento de 1° ou tambem de 0,5° por minuto. Aquecendo-se a substancia acima de seu ponto de fusão ela funde após a solidificação na temperatura mais alta; secada durante pouco tempo a 110° ela funde diretamente à temperatura mais alta.⁴

4-Iodobenzanilida foi preparada pela reação de cloreto de benzoilo (1,3 g) e uma suspensão de 4-iodoanilina (2 g) em uma solução de hidróxido de sódio (1,8 g) em agua (225 cm³). Rend. 1 g; iodoanilina recuperada 1 g. Tratou-se com carvão ativo em alcool quente e recristalizou-se diversas vezes de etanol. F. 219,6°-220,2° ⁵.

Sistemas binários

As misturas de todos os sistemas foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e intima trituração das fusões solidificadas.

1. Sistema binário: 4-Fluoroformanilida + 4-Cloroformanilida.

% Cloreto :	0,0	5,3	22,6	40,1	61,1	80,1	94,8	100
P. D. °C :	65,6	47,7	47,5	47,8	47,7	49,0	51,0	100,0
P. F. °C :	66,0	63,0	52,8	62,4	81,2	91,8	98,7	101,0.

Sistema eutético com ponto eutectico a 47,7° e 29% de p-cloroformanilida.

(2) P. F. 108°-109°: BEILST, vol. XII, pg. 671. — P. F. 110°: W. J. COMSTOCK e F. KLEEBERG, Jber. Chem. 1890, 962.

(3) P. F. 181°; 181,5°; 183°; 184°; 184,5°: BEILST., vol. XII, pg. 671 e XII, E.I., pg. 332.

(4) Compare P. J. MONTAGNE, Ber. 51, 1491, nota (1918).

(5) P.F. 210°; 222°; 222°: BEILST., vol. XII, pg. 672 e XII, E.I, pg. 332.

2. Sistema binário: 4-Fluoracetanilida + 4-Cloroacetanilida.

% Cloreto	: 0,0	2,5	5,3	9,8	19,7	37,6	39,4	61,0	80,2
P. D. °C	: 152,7	149,1	148,2	147,2	146,8	146,8	146,7	148,0	159,8
P. F. °C	: 153,5	152,8	152,8	151,5	150,1	149,0	149,8	160,1	169,5
		95,0	100						
		170,4	178,6						
		176,3	179,0.						

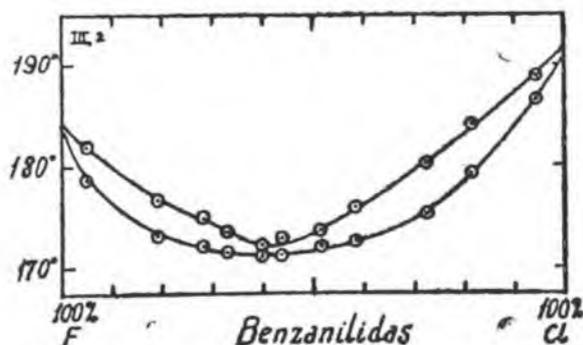
Sistema de cristais mistos do tipo V com ponto eutectoide a 146,8° e 34% e lacuna de miscibilidade de 11% a 58% de p-cloroacetanilida.

3. Sistema binário: 4-Fluoropropionanilida + 4-Cloropropionanilida.

% Cloreto	: 0,0	5,3	21,2	39,1	60,2	81,1	95,1	100
P. D. °C	: 128,8	124,1	116,2	113,2	113,0	118,0	130,3	137,2
P. F. °C	: 130,3	129,2	123,8	117,5	120,8	130,5	136,2	138,0.

Sistema de cristais mistos do tipo V com ponto eutectoide a 113° e 48% e lacuna de miscibilidade de ca. 30% a 75% de p-cloropropionanilida.

4. Sistema binário: 4-Fluorobenzanilida + 4-Clorobenzanilida, Fig. 2.



% Cloreto	: 0,0	4,8	18,9	28,0	32,5	39,6	43,3	51,2	58,4
P. D. °C	: 183,8	178,7	173,4	172,2	171,6	171,2	171,4	172,4	172,8
P. F. °C	: 184,3	182,0	176,8	175,0	173,6	172,4	172,0	173,8	176,0
		72,4	81,2	94,4	100				
		175,3	179,4	186,8	190,7				
		180,4	184,0	188,9	191,7.				

Série contínua de cristais mistos de tipo III com mínimo a 171°-172° e ca 42% de p-clorobenzanilida. O exame microscópico de um preparado de contacto mostrou a formação de cristais mistos homogêneos cuja fusão começou na zona do contacto alargando-se lentamente na direção dos lados das substancias puras.

5. *Sistema binário: 4-Fluoroformanilida + 4-Bromoformanilida.*

% Brometo	:	0,0	5,5	21,5	39,7	60,3	80,6	95,3	100
P. D. °C	:	65,6	52,1	51,8	51,8	51,8	52,0	52,8	116,3
P. F. °C	:	66,0	64,1	56,7	65,4	88,4	104,8	113,9	117,2.

Sistema eutético com ponto eutético a 52° e 30% de p-bromoformanilida.

6. *Sistema binário: 4-Fluoroacetanilida + 4-Bromoacetanilida.*

% Brometo	:	0,0	5,3	9,7	20,2	39,7	59,6	70,9	80,3	95,3
P. D. °C	:	152,7	136,1	132,5	132,5	132,4	132,2	132,8	136,8	149,8
P. F. °C	:	153,4	150,7	150,1	144,9	136,8	145,1	151,6	157,0	165,7
										100
										167,8
										168,4.

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 132,5° e 46% e pouca miscibilidade, até 9% e acima de 75% de p-bromoacetanilida.

7. *Sistema binário: 4-Fluoropropionanilida + 4-Bromopropionanilida.*

% Brometo	:	0,0	5,0	7,7	18,9	32,4	41,2	50,0	60,1	78,0
P. D. °C	:	128,8	111,8	107,1	106,2	106,1	106,2	106,2	106,0	108,8
P. F. °C	:	130,3	128,0	127,4	122,1	115,7	111,0	115,1	123,3	135,1
										80,2
										94,8
										100
										110,3
										128,4
										146,6
										135,5
										145,5
										148,0.

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 106° e ca. 45% e lacuna de miscibilidade entre 8% e 73% de p-bromopropionanilida.

8. *Sistema binário: 4-Fluorobenzanilida + 4-Bromobenzanilida.*

% Brometo	:	0,0	4,9	12,6	19,6	28,9	39,7	50,6	60,5	81,1
P. D. °C	:	183,8	176,8	170,8	165,0	161,8	161,8	161,8	161,8	161,8
P. F. °C	:	184,3	181,7	178,4	175,1	171,4	164,8	169,4	178,7	191,9
										90,8
										95,0
										100
										165,2
										167,0
										182,2
										202,2
										198,6
										201,1
										202,4
										203,3.

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 161,8° e 45% e lacuna de miscibilidade de 25% a ca. 85% de p-bromobenzanilida.

9. *Sistema binário: 4-Fluoroformanilida + 4-Iodoformanilida.*

% Iodeto	:	0,0	4,2	17,9	41,2	59,0	79,8	95,0	100
P. D. °C	:	65,6	50,7	50,6	50,6	50,6	50,9	51,8	108,6
P. F. °C	:	66,0	64,8	59,3	52,9	72,1	92,5	105,8	110,0.

Sistema eutéctico com ponto eutéctico a 50,6° e 39% de p-iodoformanilida.

10. Sistema binário: 4-Fluoroacetanilida + 4-Iodoacetanilida.

% Iodeto :	0,0	5,2	20,0	39,7	60,6	79,9	94,9	100
P. D. °C :	152,7	128,2	128,0	128,2	128,0	128,0	128,2	183,6
P. F. °C :	153,5	151,8	146,2	139,5	141,2	164,2	180,2	184,5.

Sistema eutéctico com ponto eutéctico a 128° e 51% de p-iodoacetanilida.

11. Sistema binário: 4-Fluorobenzanilida + 4-Iodobenzanilida.

% Iodeto :	0,0	4,8	19,6	30,5	36,7	39,0	59,3	79,6	95,1
P. D. °C :	183,8	165,6	163,8	163,8	163,8	163,8	163,7	163,9	165,8
P. F. °C :	184,3	181,8	175,0	168,7	166,0	168,2	187,6	203,1	216,4
	100								
	219,6								
	220,2.								

Sistema eutéctico com ponto eutéctico a 163,8° e 35% p-iodobenzanilida.

S U M M A R Y

Binary Systems of 4-Fluoroanilides with the corresponding Chloro, Bromo and Iodoanilides.

In continuation of the study on the isomorpheous relationships of the 4-halogenoanilines (RHEINBOLDT e M. PERRIER, C. A. 42, 444), in which however 4-fluoroaniline not was comprised, the solid-liquid phase diagrams of 11 binary systems of 4-fluoroanilides and the corresponding chloro, bromo and iodoanilides were established by the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503).

The halogenoformanilides and fluoroanilides give with iodoanilides only eutectic systems, in the other cases mixed crystal formation is observed.

4-Fluoroformanilide (I) and 4-chloroformanilide (II), eutectic at 47.7° and 29 wt.% II. I and 4-bromoformanilide (III), eutectic at 52° and 30% III. I and 4-iodoformanilide (IV), eutectic at 50.6° and 39% IV.

4-Fluoroacetanilide (V) and 4-chloroacetanilide (VI), mixed crystal system of type V with eutectoid point at 146.8° and 34% VI and gap of miscibility between 11% and 58% VI. V and 4-bromoacetanilide (VII), type V, eutectoid point at 132,5° and 46% VII, gap

between 9% and 75% VII. V and 4-iodoacetanilide (VIII, m. 184.5°), eutectic system with eutectic point at 128° and 51% VIII.

4-Fluoropropionanilide (IX) and 4-chloropropionanilide (X), type V, eutectoid point at 113° and 48% X, gap about 30% - 75% X. IX and 4-bromopropionanilide (XI), type V, eutectoid point at 106° and 45% XI, gap 8% to 73% XI.

4-Fluorobenzanilide (XII) and 4-chlorobenzanilide (XIII), continuous mixed crystal series of type III with minimum at 171.2° and about 42% XIII. XII and 4-bromobenzanilide (XIV), type V, eutectoid point at 161.8° and 45% XIV, gap 25% to about 85% XIV. XII and 4-iodobenzanilide (XV), eutectic point at 163.8° and 35% XV. VIII has a metastable form melting at 172.5°.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIENCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SAO PAULO
BRASIL

IV. FORMAÇÃO DE CRISTAIS MISTOS ENTRE COMPOSTOS AROMÁTICOS HALOGENADOS E METILADOS.

Por

Heinrich Rheinboldt, Alfredo Levy, Giuseppe Cilento, Marco Antonio Cecchini e Ernesto Giesbrecht.

(Com 6 figuras)

Já em seus estudos clássicos sobre morfotropia PAUL GROTH chamou a atenção sobre o fato de que o cloro e metilo como substituintes em núcleos aromáticos exercem uma ação morfotrópica forte e muito semelhante de modo que os derivados clorados e metilados correspondentes se assemelham nas suas dimensões cristalográficas. Esta observação levou primeiro alguns cristalógrafos a estudar a isomorfia de compostos aromáticos clorados e metilados correspondentes¹ e, mais tarde, investigaram-se também os diagramas de estado sólido-líquido de vários sistemas binários em vista da formação de cristais mistos², sobretudo em conexão com a "tese do deslocamento dos hidretos" de GRIMM³ que coloca o "pseudoátomo" metilo na família dos halogêneos. Verificou-se em certos casos a formação de séries contínuas de cristais mistos⁴, em outros porém observou-se formação limitada de cristais mistos⁵ ou somente simples eutéticos⁶.

(1) H. MIELEITNER, Z. Kryst. 55, 631 (1920).

(2) a) H. G. GRIMM, M. GÜNTHER e H. TITTUS, Z. physik. Chem. (B) 14, 169-218 (1931). b) H. LETTRÉ et al., Ber. 69, 1151 (1936), 70, 1410 (1937), 71, 416, 1225 (1938).

(3) H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925), C. 1926. I. 294; Naturwiss. 17, 557 (1929).

(4) p-Diclorobifenilo + p-bitolilo (2a), 2-cloro- + 2-metilnaftaleno (2a), ácidos o-, m- e p-cloro- e bromo-benzóicos + ácidos tolúicos (2b), o-cloro- + o-metilbenzoil-p-nitranilina (2b), o- e m-bromo- + o- e m-metilbenzoil-p-nitranilina (2b), cloreto de desilo + metildesoxibenzoína, P. PREISWERK e H. ERLENMEYER, Helv. Chim. Acta 17, 330 (1934).

(5) p-Dibromobenzeno + p-bromotolueno, W. BORODOWSKI e A. D. BOGOSJAWLENSKY Jber. Chem. 1904. I. 288; m- e p-cloro- + m- e p-metilbenzoil-p-nitranilina (2b), p-bromo- + p-metilbenzoil-p-nitranilina (2b), 9,9'-dicloro- + 9,9'-dimetilfluoreno, A. LÜTTRINGHAUS e K. HAUSCHILD, Ber. 73, 145 (1940).

(6) p-Cloro- e p-bromonitrobenzeno + p-nitrotolueno (2a), p-cloroazobenzeno + p-metilazobenzeno (2a), ácidos o-, m- e p-iodo- + metilbenzóicos (2b).

Apresentamos neste trabalho o estudo termoanalítico de 22 sistemas binários nos quais incluímos também alguns fluorocompostos, antes não investigados⁷.

1.	H.CO .NH.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	H.CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
2.	H.CO .NH.C ₆ H ₄ .Br-p	+	H.CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
3.	H.CO .NH.C ₆ H ₄ .I -p	+	H.CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
4.	CH ₃ .CO .NH.C ₆ H ₄ .F -p	+	CH ₃ .CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
5.	C ₂ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .F -p	+	C ₂ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
6.	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .F -p	+	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
7.	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
8.	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .Br-p	+	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
9.	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .I -p	+	C ₆ H ₅ .CO .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
10.	C ₆ H ₅ .SO ₂ .NH.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	C ₆ H ₅ .SO ₂ .NH.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
11.	p-Cl.C ₆ H ₄ .CO.O.C ₆ H ₅	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .CO.O.C ₆ H ₅
12.	C ₆ H ₅ .CO.O.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	C ₆ H ₅ .CO.O.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
13.	p-Cl.C ₆ H ₄ .CO.O.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .CO.O.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
14.	p-Cl.C ₆ H ₄ .CO.S.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .CO.S.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
15.	p-Cl.C ₆ H ₄ .CO .C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .CO .C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
16.	p-Cl.C ₆ H ₄ .SO .C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .SO .C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
17.	p-Cl.C ₆ H ₄ .SO ₂ .C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .SO ₂ .C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
18.	p-Br.C ₆ H ₄ .SO ₂ .C ₆ H ₄ .Br-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .SO ₂ .C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
19.	p-Cl.C ₆ H ₄ .S .S.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .S .S.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
20.	p-Br.C ₆ H ₄ .S .S.C ₆ H ₄ .Br-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .S .S.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
21.	p-Cl.C ₆ H ₄ .SeSe.C ₆ H ₄ .Cl-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .SeSe.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p
22.	p-Br.C ₆ H ₄ .SeSe.C ₆ H ₄ .Br-p	+	p-CH ₃ .C ₆ H ₄ .SeSe.C ₆ H ₄ .CH ₃ -p

Em nenhum destes sistemas encontramos séries contínuas de cristais mistos das formas estáveis. Seis dos sistemas (n.º 7, 8, 9, 10, 14, 15) formam simples eutéticos enquanto que no sistema 13 (ao contrario do sistema 14) aparece um composto de fusão congruente e da composição 2:1 (Fig. 4). Em todos os outros casos há formação mais ou menos limitada de cristais mistos. Relativamente frequente é o tipo V (n.º 5, 6, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 20, 22). E' de se observar que enquanto os ácidos p-clorobenzóico e p-tolúico formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I (ref. 2b) seus ésteres fenílicos apresentam o tipo V. Em vários casos o tipo V será porém provavelmente causado pela isodimorfia dos componentes resultando da interseção de duas séries de cristais mistos de uma forma estável de um dos compostos com uma metaestável

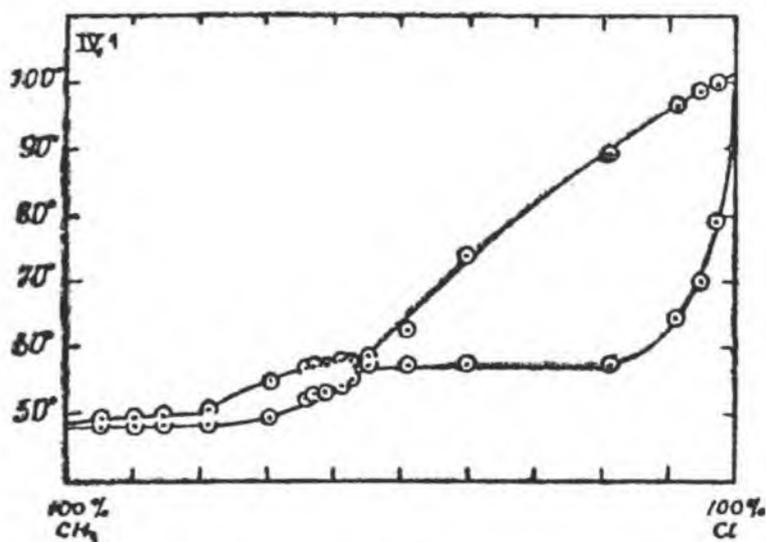
(7) Veja também os sistemas 1-fluor-, 1-cloro-, 1-bromo- e 1-iodo-2,4-dinitrobenzena + 2,4-dinitrotoluena e 2-fluor-, 2-bromo- e 2-iodonaftalena + 2-metilnaftalena, ESTE BOLETIM, N.º 3, pag. 82, 86, 89, 91, 103, 106, 108.

do outro componente. A estabilização de formas instáveis dentro de certos limites de concentração mostra-se nos sistemas de n.º 3, 4 e 21 (Fig. 2, 3, 5) cujos diagramas de estado são combinações dos tipos V e IV apresentando três séries de cristais mistos que se cortam num ponto eutético e num ponto de transição. O sistema 1 é do tipo IV. (Fig. 1). Também o sistema 22 (Fig. 6) pode ser classificado como caso especial deste tipo causado pela isodimorfia dos componentes.

EXPERIÊNCIAS

As misturas de todos os sistemas foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e subsequente trituração das fusões solidificadas.

1. Sistema binário: *N*-Formil-*p*-cloroanilina + *N*-Formil-*p*-toluidina. (A.L.). Fig. 1.



N-Formil-*p*-toluidina foi preparada aquecendo-se à refluxo durante oito horas *p*-toluidina (7 g; EASTMAN-KODAK), ácido fórmico a 90% (4,2 cm³; BAKER) e água (22 cm³). Com o resfriamento solidificou-se a camada oleosa. O sólido foi triturado, lavado com ácido clorídrico diluído, em seguida com água e secado no vácuo. Rend. 7,5 g. O produto tratado com carvão em etanol quente foi duas vezes recristalizado de álcool diluído e depois repetidamente de uma mistura (1: 9) de xilena e éter de petróleo (70°-90°). Cristais incolores de F. 48,2°-49°, mudando a 51-52°.⁸

Sobre a preparação da *N*-formil-*p*-cloroanilina veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 31.

(8) P. F. 45°; 52°; 58°: BEILST., vol. XII, pg. 919. O preparado examinado depois de 3 anos mostrou F. 51,0°-52,0°.

% Cloreto	:	0,0	5,0	10,1	14,2	21,1	30,6	35,8	36,8	38,6
P. D. °C	:	48,2	48,2	48,4	48,4	48,4	49,3	52,6	53,2	53,5
P. F. °C	:	49,0	49,4	49,4	49,4	50,7	55,3	57,0	57,4	57,6
		41,1	42,7	45,2	50,9	59,8	81,2	90,0	94,8	97,0
		54,5	55,5	57,5	57,5	57,5	57,4	64,8	70,0	79,0
		58,2	58,2	59,1	63,1	74,0	89,6	96,5	98,7	99,7
		100								
		100,0								
		101,2.								

Sistema do tipo IV com ponto de transição a 58,2° e 44% e lacuna de 45% - 84% de p-cloroformanilida.

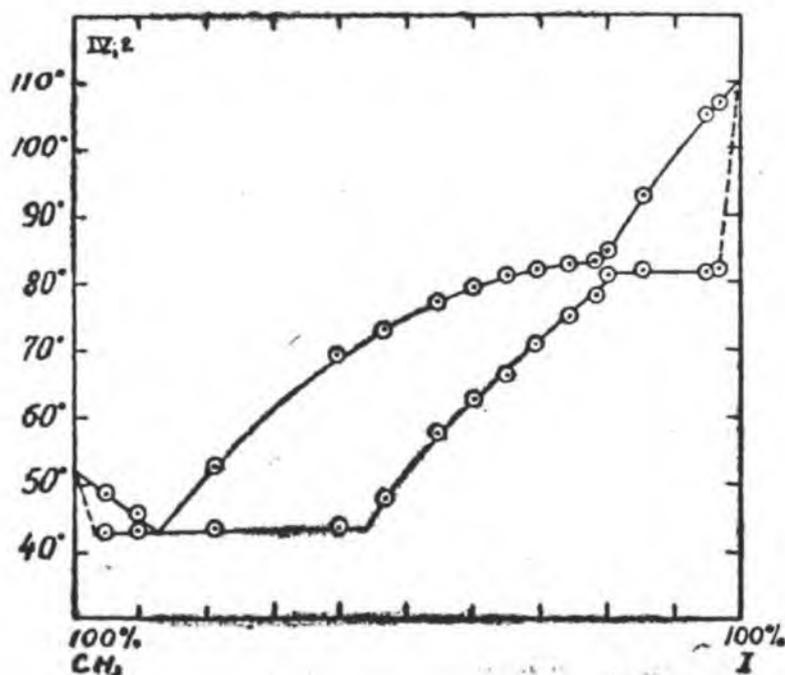
2. Sistema binário: *N*-Formil-*p*-bromoanilina + *N*-Formil-*p*-toluidina. (A.L.).

Sobre a preparação da *p*-bromoformanilida veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 31.

% Brometo	:	0,0	2,4	4,6	7,3	10,7	18,6	39,0	60,4	80,2
P. D. °C	:	48,2	47,5	46,0	45,7	45,0	44,7	44,5	44,8	45,6
P. F. °C	:	49,0	48,6	48,2	47,8	47,6	47,6	64,5	84,3	101,5
		95,0	100							
		46,6	116,3							
		114,1	117,2.							

Ponto eutético a 44,5° e 15% de *p*-bromoformanilida. Provavelmente série de cristais mistos até este ponto.

3. Sistema binário: *N*-Formil-*p*-iodoanilina + *N*-Formil-*p*-toluidina. (A.L.). Fig. 2.

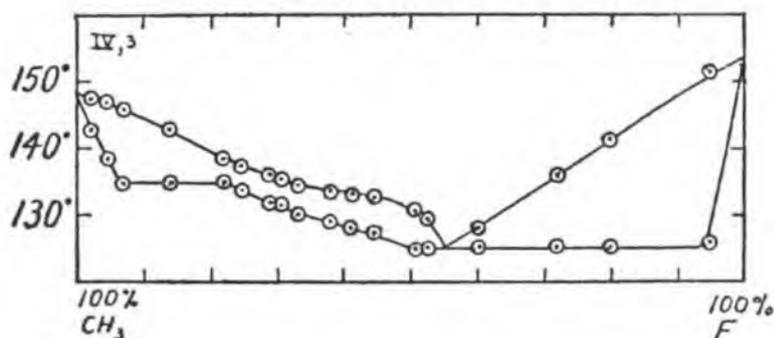


Sôbre a preparação da *p*-iodoformanilida veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 47.

% Iodeto	:	0,0	4,9	9,7	21,3	39,8	46,4	54,5	60,1	65,0
P. D. °C	:	51,0	43,0	43,4	43,8	43,5	47,4	57,8	62,4	66,2
P. F. °C	:	52,0	48,9	46,1	52,8	96,3	73,1	77,3	79,4	81,3
		69,4	74,6	78,7	80,1	85,3	95,1	97,0	100	
		70,8	74,8	78,0	81,0	81,5	81,4	82,3	108,6	
		82,1	82,8	83,2	84,8	93,2	105,0	106,6	110,0	

Combinação dos tipos IV e V aparecendo provavelmente tres séries de cristais mistos das quais duas porém pouco pronunciadas. Ponto eutético a 43,4° e 13%; ponto de transição a 83,2° e 79%; lacunas de <5% a ca. 44% e de 81% a ca. 97% de *p*-iodoformanilida. Nas concentrações médias aparece pois uma série de cristais mistos de uma forma metaestável da formil-*p*-toluidina. E' de observar que o traçado da curva do liquidus se dirige ao P.F. 52°; deve pois ter havido uma transposição do composto na forma mais estável.

4. Sistema binário: *N*-Acetil-*p*-fluoranilina + *N*-Acetil-*p*-toluidina. (A.L.). Fig. 3.



N-Acetil-*p*-toluidina preparou-se pela adição de uma solução de anidrido acético (7,7 g) em benzena (10 cm³) a uma solução de *p*-toluidina (7,2 g) em benzena (40 cm³). Após um dia separou-se o precipitado formado que foi lavado com pouco éter de petróleo (90°-110°) e secado. Rend. 9 g. Recristalizou-se duas vezes de agua contendo um pouco de etanol e secou-se no dissecador a vácuo. Cristais incolores de F. 148,1°-148,9°.⁹

(9) Os numerosos pontos de fusão da literatura distribuem-se sobre o grande intervalo de ca. 145°-155°, sendo que uma série dos dados se encontra a 147°-149° e outra a 152°-153°. A substancia é sem duvida polimorfa¹⁰; em vista desses pontos de fusão superiores, várias vezes confirmados, nossa substancia deve ser uma forma metaestável. — P. F. 142°-145°; 145°; 145,5°; 147°; 147°; 153°: BEILST., vol. XII, pg. 920 e vol. XII, E.I, pg. 420. — P.F. 146°: J. K. SANFORD et al., J. Amer. Chem. Soc. 67, 1942 (1945). P. F. 147°: M. T. DANGYAN, Chem. Abstr. 40, 3410 (1946). P. F. 147°-148°: T. MATUURA, C. 1938. II. 1936. P. F. 147°-149°; E. H. INGOLD (USHERWOOD), J. Chem. Soc. 125, 1534 (1924). P.F. 148°-149°: A. HUGERSHOFF, Ber. 58, 2484 (1925). P. F. 151°-152°: E. WEDEKIND e E. BRUCH, Ann.

Sôbre a preparação da *p*-fluoracetanilida veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 70.

% Fluoreto	:	0,0	2,2	4,6	6,8	13,8	21,8	24,8	29,1	30,5
P. D. °C	:	148,1	142,8	138,7	134,9	134,9	134,9	133,8	132,0	131,6
P. F. °C	:	148,9	147,6	147,0	146,4	143,1	138,8	137,9	136,4	135,5
		33,1	37,9	41,2	44,6	50,6	52,0	59,9	71,9	79,8
		130,3	129,2	128,2	127,2	125,2	125,3	125,2	125,3	125,3
		134,8	133,9	133,4	133,1	130,8	129,5	128,2	136,2	141,5
		94,7	100							
		126,1	152,7							
		151,6	153,5.							

Combinação de tipos IV e V, apresentando três séries de cristais mistos. Ponto eutectoide a 125,3° e 55%; ponto de transição a 135° e 32%; lacunas de miscibilidade de 6% a 23% e de 50% a ca. 93% de *p*-fluoracetanilida.

5. Sistema binário: *N*-Propionil-*p*-fluoranilina + *N*-Propionil-*p*-toluidina. (A.L.).

N-Propionil-*p*-toluidina foi preparada aquecendo-se durante uma hora a 190° *p*-toluidina (6,5 g) com ácido propionico (8 cm³). Após o resfriamento juntou-se uma mistura de ácido clorídrico a 5% (30 cm³) e metanól (5 cm³), aqueceu-se à ebulição, resfriou-se sob água corrente, com agitação e lavou-se o corpo sólido precipitado com ácido clorídrico dil., água, solução dil. de hidróxido de sódio e novamente com água. Rend. 7 g. Recristalizou-se diversas vezes de metanól aquoso e de álcool diluído e secou-se a 105°. Cristais incolores de F. 125,2°-126,4°¹¹.

Sôbre a preparação da *N*-propionil-*p*-fluoranilina veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 70.

% Fluoreto	:	0,0	5,2	18,8	38,9	60,6	80,8	92,6	95,3	100
P. D. °C	:	125,2	114,8	100,8	95,2	95,2	95,6	104,7	114,2	128,8
P. F. °C	:	126,5	123,9	118,2	106,4	102,8	119,6	125,5	127,7	130,3.

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 95,3° e 55% e lacuna de miscibilidade de 26% a 89% de *p*-fluoropropionanilida.

471, 73 (1929), C. 1929. II. 750. P. F. 152°: Th. CURTIUS et al., J. prakt. Chem. [2] 125, 314 (1930). P. F. 153°: I. GASOPOULOS, Ber. 59, 2187 (1926); SANFORD et al., l. c. P. F. 155°: L. FREJKA e L. CIZEMAR, C. 1938. I. 3194.

- (10) R. PANEBIANCO, Z. Kryst. 4, 393 (1880) determinou as relações paramétricas de duas modificações, uma monoclinica e outra rômica, considerando porém os pontos de fusão das mesmas iguais. SLIJPER, Z. Kryst. 45, 406 (1908), mediu a forma monoclinica-prismática do P. F. 147°. — Reexaminado 3 anos depois, nosso preparado tinha mantido seu P. F. primitivo.
- (11) P. F. 123°; 126°: BEILST., vol. XII, pg. 923. — P. F. 123°: M. T. DANGYAN, Chem. Abstr. 40, 3410 (1946).

6. Sistema binário: *N*-Benzoil-*p*-fluoranilina + *N*-Benzoil-*p*-toluidina. (A.L.).

N-Benzoil-*p*-toluidina (benzo-*p*-toluidida) foi preparada agitando-se uma suspensão de *p*-toluidina (6,2 g) em água (50 cm³) à qual se juntou cloreto de benzoilo (7,5 g) e uma solução de hidróxido de sódio (3 g) em água (120 cm³) durante uma hora e meia. O sólido filtrado foi triturado duas vezes com uma solução de carbonato de sódio, uma vez com ácido clorídrico diluído e depois com água. Rend. 7 g. Recristalizou-se diversas vezes de etanol e secou-se a 110°. Cristais incolores de F. 157,0°-158,2°.¹²

Sobre a preparação da *N*-benzoil-*p*-fluoranilina veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 71.

% Fluoreto	:	0,0	4,9	10,6	21,4	29,5	39,3	49,1	59,9	80,9
P. D. °C	:	157,0	150,3	143,2	139,1	138,9	139,2	138,8	138,9	141,2
P. F. °C	:	158,2	156,2	153,8	149,0	144,6	142,6	150,8	160,2	173,4
		87,7	95,1	100						
		150,6	167,8	183,8						
		176,9	181,2	184,3.						

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 139° e 36% e lacuna de miscibilidade de 15% a 79% de benzo-*p*-fluoranilida.

7. Sistema binário: *N*-Benzoil-*p*-cloroanilina + *N*-Benzoil-*p*-toluidina. (A.L.).

Sobre a preparação de *N*-benzoil-*p*-cloroanilina veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 34.

% Cloreto	:	0,0	5,3	19,7	31,3	39,3	60,0	77,9	96,2	100
P. D. °C	:	157,0	148,5	148,0	148,7	148,5	147,8	148,8	149,2	191,6
P. F. °C	:	158,2	156,8	153,2	156,2	163,2	175,4	184,4	190,8	192,6.

Sistema eutéctico com ponto eutéctico a 148,5° e 26% de *N*-benzoil-*p*-cloroanilina.

8. Sistema binário: *N*-Benzoil-*p*-bromoanilina + *N*-Benzoil-*p*-toluidina. (A.L.).

Sobre a preparação da *N*-benzoil-*p*-bromoanilina veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 34.

(12) P. F. 157°; 158°: BEILST., vol. XII, pg. 926. — P. F. 154°: M. T. DANGYAN, Chem. Abstr. 40, 3410 (1946). P. F. 156°: J. K. SANFORD et al., J. Amer. Chem. Soc. 67, 1942 (1945). P. F. 157°: Th. VAN SCHELVEN, C. 1933. II. 3196; R. C. SHAH e R. K. DESHPANDE, C. 1934. II. 3110; F. ZETSCHKE et al., Ber. 71, 1088 (1938). P. F. 157,7°-158,2°: W. O. LUKASCHEWITSCH, C. 1936. I. 1858. P. F. 158°-159°: E. BAMBERGER e J. BRUN, Helv. Chim. Acta 6, 944 (1923). P. F. 160°: P. JAILLARD, Compt. rend. 60, 1096 (1865), Jber. Chem. 1865, 428. P. F. 161°: W. B. VAN HORSSSEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 245 (1936), Chem. Abstr. 30, 5199 (1936).

% Brometo	:	0,0	2,7	8,7	23,9	38,3	57,9	80,2	94,9	100
P. D. °C	:	157,0	152,8	152,1	151,9	152,2	151,6	152,6	155,0	202,2
P. F. °C	:	158,2	157,8	157,3	159,0	173,8	186,6	197,8	202,6	203,2.

Sistema eutético com ponto eutético a 152° e 18% de N-benzoil-p-bromoanilina.

9. Sistema binário: *N*-Benzoil-*p*-iodoanilina + *N*-Benzoil-*p*-toluidina. (A.L.).

Sobre a preparação da *N*-benzoil-*p*-iodoanilina veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 47.

% Iodeto	:	0,0	3,9	9,8	10,6	15,8	20,0	42,0	58,5	80,0
P. D. °C	:	157,0	151,9	152,0	152,3	152,3	152,3	152,1	149,8	153,4
P. F. °C	:	158,2	157,5	156,2	156,0	154,9	161,4	182,4	193,8	209,2
				95,0	100					
				164 ?	219,6					
				217,1	220,2.					

Sistema eutético com ponto eutético a ca. 152° e 14,5% de N-benzoil-*p*-iodoanilina.

10. Sistema binário: *N*-Benzenosulfonil-*p*-cloroanilina + *N*-Benzenosulfonil-*p*-toluidina. (A.L.).

N-Benzenosulfonil-*p*-cloroanilina foi preparada agitando-se uma suspensão de *p*-cloroanilina (5 g) em solução aquosa de hidróxido de sódio a 36% (15 cm³) aquecida em banho-maria, com cloreto de benzenosulfonilo (7 g). Rend. 8,3 g. Tratou-se com carvão ativo em etanol e recristalizou-se diversas vezes de álcool diluído. F. 120,2°-121,2°.¹³

N-Benzenosulfonil-*p*-toluidina, preparada de modo análogo. Rend. 92%. Recristalizada de álcool diluído, F. 120,5°-121,5°.¹⁴

% Cloreto	:	0,0	4,2	19,9	42,2	61,6	80,6	94,9	100
P. D. °C	:	120,5	100,8	100,3	100,2	100,3	100,2	100,5	120,2
P. F. °C	:	121,5	120,2	116,3	108,3	107,9	116,4	120,5	121,3.

Sistema eutético com ponto eutético a 100,3° e 54% de *N*-benzenosulfonil-*p*-cloroanilina.

11. Sistema binário: *p*-Clorobenzoato de Fenilo + *p*-Metilbenzoato de Fenilo. (G.C.).

p-Clorobenzoato de fenilo foi preparado gotejando-se à temperatura ordinária, numa solução de quantidades equimolares de ácido *p*-clorobenzoico e fenol em piridina, a quantidade calculada de

(13) Os pontos de fusão da literatura encontram-se a 121°-122,5° — P. F. 121°: E. GEBAUER-FÜLNEGG e E. JUSA, *Monatsh. Chem.* **50**, 61 (1928), C. 1928. II. 1323. P. F. 121°-122°: O. WALLACH e Th. HUTH, *Ber.* **9**, 426 (1876); H. KAPLAN e G. W. LEUBNER, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1077 (1945). P. F. 122°-123°: R. G. SHEPHERD, *J. Org. Chem.* **12**, 278 (1947).

(14) P. F. 120°; 121°; 122°: BEILST., vol. XII, pg. 981.

cloreto de tionilo. Após algum tempo jogou-se a mistura numa solução de carbonato de sódio a 2%, filtrou-se o precipitado que foi lavado com água, ácido clorídrico diluído, novamente com água, secado e várias vezes cristalizado em etanol. Cristais incolores de F. 101°-102°, mudando a 103,6°-104,5°.¹⁵

p-Metilbenzoato de fenilo (p-toluato de fenilo) foi preparado gotejando-se, sob agitação, cloreto de tionilo (3 cm³) à uma mistura resfriada de ácido p-tolúico (2,5 g), fenól (2 g) e piridina (5 cm³). Deixou-se 15 horas à temperatura do ambiente, jogou-se depois numa solução de carbonato de sódio a 2%, filtrou-se o sólido precipitado que foi lavado com água, secado e algumas vezes recristalizado de etanol. Cristais incolores de F. 75,4°-76,4°. Na literatura encontram-se três indicações de P. F. divergentes. C. KRAUT, que foi o primeiro a preparar o composto pela destilação seca do produto da reação de cloreto de toluilo com salicilato de sódio, indica para a substância cristalizada de uma mistura de álcool e éter o P.F. 71°-72°¹⁶. TITHERLEY e STUBBS que em segundo lugar prepararam a substância, pelo aquecimento de uma mistura de ácido p-tolúico, fenól e cloreto de fosforilo acharam para a substância recristalizada de álcool o P. F. 83°¹⁷. AUTENRIETH e THOMAE¹⁸ que depois prepararam novamente o éster pela ação de anidrido p-tolúico sobre fenól em hidróxido de sódio aquoso não comunicaram o seu P.F. dizendo só de modo geral que concorda com a indicação da literatura não se podendo pois julgar com qual dos dois valores diferentes é que concordou. BIRCKENBACH e MEISENHEIMER¹⁹ que obtiveram o éster na reação de iodo sobre p-toluato de prata em benzena, consideraram-o estranhamente como novo e indicam o P.F. 73° (de álcool), próximo do valor mais antigo. Em sua publicação original, TITHERLEY e STUBBS²⁰ relatam porém que obtiveram o éster de cloreto de p-toluilo e fenól pelo método de Schotten-Baumann com o P.F. 72°, mas pelo método acima mencionado com o P.F. 76° (de álcool quente) que após "repetidas recristalizações de álcool" subiu a 83°. O P.F. de nosso preparado manteve-se porém constante no valor mais baixo de 76,4°. Si se verificar o P.F. mais alto dos Autores ingleses, nossa substância deve ser considerada uma forma metaestável.

% Cloreto	:	0,0	3,0	6,9	17,0	19,9	27,5	33,1	50,0	64,6
P. D. °C	:	75,4	71,0	67,6	67,2	67,8	66,8	68,0	67,8	68,5
P. F. °C	:	76,4	75,8	74,6	70,4	69,6	73,2	76,6	84,6	91,2
			79,5	91,2	100					
			81,0	93,0	103,6					
			96,8	101,0	104,5.					

- (15) P. F. 100°: L. BIRCKENBACH e K. MEISENHEIMER, Ber. 69, 727 (1936), preparado pela reação de iodo sobre p-clorobenzoato de prata e benzena. O composto falta no registro de formulas do Chem. Zentralbl. não estando também citado no relatório do trabalho, C. 1936. II. 602; é registrado porém nos Chem. Abstr. 30, 7112 (1936).
- (16) Jber. Chem. 1858, 406; BEILST., vol. IX, pg. 484.
- (17) BEILST., vol. IX, E. I, pg. 193.
- (18) W. AUTENRIETH e G. THOMAE, Ber. 57, 1006 (1924).
- (19) L. BIRCKENBACH e K. MEISENHEIMER, Ber. 69, 727 (1936). O composto (analisado!) não está registrado no registro de formulas do Chem. Zentralbl. e também não está mencionado no relatório de C. 1936. II. 602, encontra-se porém nos Chem. Abstr. 30, 7112 (1936).
- (20) A. W. TITHERLEY e L. STUBBS, J. Chem. Soc. 105, 304 (1914). Os diversos preparados não foram analisados.

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 67,5° e 22% e lacuna de miscibilidade entre 7% e 63% de p-clorobenzoato de fenilo.

12. Sistema binário: Benzoato de p-Clorofenilo + Benzoato de p-Tolilo. (G.C.).

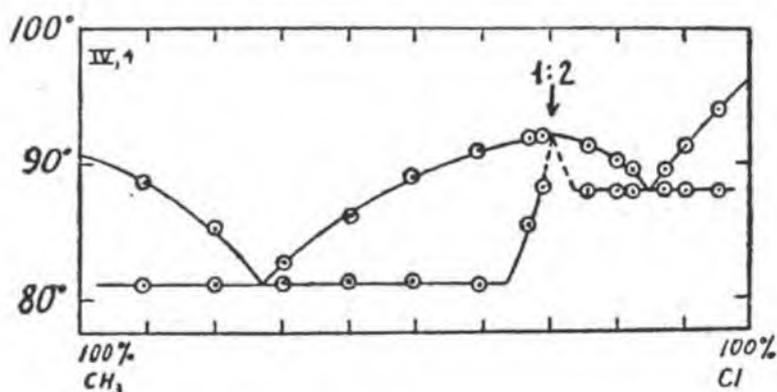
Benzoato de p-clorofenilo, obtido pela reação de cloreto de benzoilo sobre p-clorofenól em piridina, foi repetidas vezes recristalizado de metanól. F. 87°-87,8°.21.

Sôbre a preparação do benzoato de p-tolilo veja ESTE BOLETIM, n.º 3, pg. 146.

% Cloreto	:	0,0	6,2	15,2	26,8	36,4	49,8	61,2	72,3	82,0
P. D. °C	:	70,4	63,6	58,0	58,2	58,0	58,2	58,2	58,4	62,4
P. F. °C	:	71,2	70,0	67,0	62,8	60,0	67,0	72,8	78,0	81,4
		91,1	100							
		73,0	87,0							
		84,8	87,8.							

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 58,2° e 33,5% e lacuna de miscibilidade de 11% a 77% de benzoato de p-clorofenilo.

13. Sistema binário: p-Clorobenzoato de p-Clorofenilo + p-Metilbenzoato de p-Tolilo. (G.C.). Fig. 4.



Sôbre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 141 e 143.

% Cloreto	:	0,0	9,5	20,2	30,4	40,2	49,4	59,4	67,1	68,9
P. D. °C	:	90,4	81,0	81,2	81,4	81,4	81,4	81,0	85,4	88,3
P. F. °C	:	90,8	88,6	85,2	82,8	86,2	89,1	91,0	91,8	92,0
		75,5	80,0	82,3	86,8	90,0	95,3	100		
		88,0	88,1	87,9	88,2	88,1	88,0	95,7		
		91,4	90,2	89,5	89,6	91,4	94,2	96,3.		

(21) P. F. 86°; 87°; 93°: BEILST., vol. IX, pg. 117. — P. F. 86°: W. AUTENRIETH e P. MÜHLINGHAUS, Ber. 39, 4102 (1906). P. F. 87°: W. J. WOHLLEBEN, Ber. 42, 4372 (1909). P. F. 87°-87,5°: M. HAYASHI, J. prakt. Chem. [2] 123, 289 (1929); C. 1930. I. 373.

O sistema apresenta dois pontos eutéticos a 81,2° e 27% e a 88° e 85% do clorocomposto. A curva média do liquidus entre os dois eutéticos passa por um máximo a 92,3° e 70-71% o que corresponde ao composto: $2 C_{13}H_8O_2Cl_2 \cdot C_{15}H_{14}O_2$ ($C_{41}H_{30}O_6Cl_4 = 760,48 = 70,2\%$ de p-clorobenzoato de p-clorofenilo).

14. *Sistema binário: p-Clorotiobenzoato de p-Clorofenilo + p-Metiltiobenzoato de p-Tolilo. (G.C.).*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 142 e 144.

% Cloreto	:	0,0	5,2	18,9	35,5	50,5	65,5	70,1	74,7	80,2
P. D. °C	:	123,0	109,8	109,8	109,6	109,7	109,8	109,6	109,8	109,6
P. F. °C	:	123,8	122,8	120,0	115,4	112,2	120,0	122,2	124,8	128,0
			94,8	100						
			109,6	136,5						
			135,2	137,5.						

Sistema eutético com ponto eutético a 109,7° e 46% de p-clorotiobenzoato de p-clorofenilo.

15. *Sistema binário: 4,4'-Diclorobenzofenona + 4,4'-Dimetilbenzofenona. (G.C.).*

Das substancias, produtos da EASTMAN KODAK Co., a primeira (com a indicação "Practical, MP. 140-144°") foi purificada por repetidas recristalizações em etanol; F. 146,8°-148°.²² A di-p-tolilcetona (com a indicação "MP 91-92°") foi várias vezes recristalizada de etanol e isopropanol; F. 93,0-94,0°.²³

% Cloreto	:	0,0	6,9	20,6	35,6	50,9	66,0	79,8	94,8	100
P. D. °C	:	93,0	87,6	87,4	87,7	88,0	88,0	88,1	88,2	146,8
P. F. °C	:	94,0	95,2	116,2	127,8	136,6	141,8	145,7	147,4	148,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 88° e 6% de 4,4'-diclorobenzofenona.

(22) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 142,5° e 148°. — P. F. 144°-145°; 145°; 147,75°: BEILST., vol. VII, pg. 420. — P. F. 142°-143°: J. T. EATON, D. B. BLACK e R. C. FUSON, J. Amer. Chem. Soc. 56, 687 (1934). P. F. 144°-145°: R. C. FUSON e A. P. KOZACIK, ibid. 55, 3799 (1933). P. F. 145°: K. BRAND e W. BAUSCH, J. prakt. Chem. [2] 127, 219 (1930).

(23) Os pontos de fusão da literatura vão de 92° a 95°. P. F. 92°; 93°; 94°; 94°-95°; 95°; 95°: BEILST., vol. VII, pg. 452 e vol. VII, E. I, pg. 240. — P. F. 91°-93°: E. BERGMANN e D. WAGENBERG, Ber. 63, 2589 (1930). P. F. 92°: J. F. MORRIS e J. T. BLAKE, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1808 (1928). P. F. 94°: E. E. HARRIS e G. B. FRANKFORTER, ibid. 48, 3144 (1926). P. F. 95°: K. BRAND e G. WENDEL, J. prakt. Chem. [2] 115, 335 (1927).

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 133,3° e 60% e lacuna de miscibilidade de ca. 35% a 90% de dibromodifenilsulfona.

19. Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Diclorodifenilo + Disulfeto de 4,4'-Dimetildifenilo. (M.C.).

Sobre a preparação do disulfeto de 4,4'-diclorodifenilo veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 42.

Disulfeto de *p*-tolilo foi preparado pela oxidação de *p*-tiocresól (25 g), dissolvido em acetona (40 cm³) à qual se juntou algumas pastilhas de hidróxido de sódio, por água oxigenada a 25% (15 cm³) a 0°. Rend. 24,5 g. Recristalizou-se de álcool. Agulhas incolores brilhantes de F. 44,5°-45,5°.24

% Cloreto	:	0,0	4,1	10,2	16,9	21,9	28,8	41,3	49,2	55,3
P. D. °C	:	44,5	42,7	42,4	41,9	41,9	41,9	42,3	42,1	46,9
P. F. °C	:	45,5	45,0	43,7	42,4	45,6	50,7	56,6	59,7	61,2
			72,3	78,7	90,5	93,6	100			
			60,2	63,2	67,8	69,5	70,2			
			65,8	67,3	69,8	70,5	71,3.			

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 42° e 18% e lacuna de miscibilidade no estado sólido de ca. 12% até 50% do disulfeto de 4,4'-diclorodifenilo. O exame microscópico de preparados de contacto não deu um resultado unívoco, revelou a miscibilidade dos componentes sólidos, mas não mostrou com exatidão uma zona de conglomerado. No aquecimento o preparado começou a fundir na zona do contacto à temperatura correspondente à fusão eutectoide.

20. Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Dibromodifenilo + Disulfeto de 4,4'-Dimetildifenilo. (M.C.).

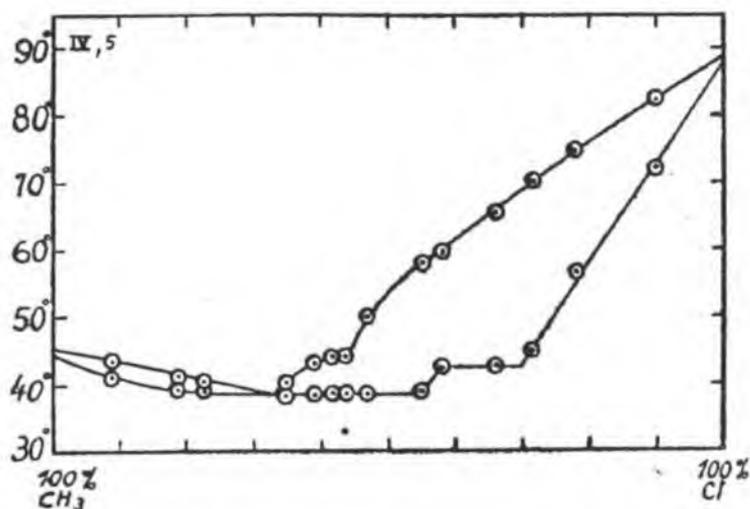
Sobre a preparação da primeira substancia veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 43.

(24) Os pontos de fusão da literatura variam de 41° a 48° sendo o P.F. 46° o mais frequentemente observado. — P.F. 45,2°; 45,5°; 45°-46°; 46°; 46°; 48°; BEILST., vol. VI, pg. 425 e vol. VI, E. II, pg. 400. — P. F. 41°: C. MÄRCKER, Ann. 136, 88 (1865). P.F.43°: E. BECKURTS e R. OTTO, Ber. 11, 2066 (1878); R. OTTO, Ber. 24, 715 (1891). P.F. 44°-45°: W. H. HUNTER e B. E. SORENSON, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3370 (1932); R. W. BOST e H. R. BAKER, ibid. 55, 1113 (1933). P.F. 45°: Ch. RABAUT, Bull. soc. chim. France [4] 27, 690 (1902), C. 1902. II. 447; G. H. ELLIOT e J. B. SPEAKMAN, J. Chem. Soc. 1940, 645. P.F. 45°-46°: W. M. ZIEGLER e R. CONNOR, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2599 (1940). P. F. 45,8°: E. N. GUR'YANOVA, Chem. Abstr. 44, 8181 (1950). P. F. 46°: F. TABOURY, Ann. chim. [8] 15, 5 (1908), C. 1908. II. 1350; E. FROMM, Ber. 41, 3409 (1908); B. HOLMBERG, Ber. 43, 223 (1910); K. W. ROSENMUND e H. HARMS, Ber. 53, 2235 (1920); S. S. BHATNAGAR e B. SINGH, C. 1931, I. 3661; Th. W. EVANS e W. M. DEHN, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3648 (1930); A. SCHÖNBERG, Ber. 66, 240 (1933). P. F. 47°: A. SCHÖNBERG, L. v. VARGHA e W. PAUL, Ann. 483, 107 (1930), C. 1931. I. 50. P. F. 47°-48°: K. H. SLOTTA e W. FRANKE, Ber. 63, 686 (1930). — J. TRÖGER e C. PAPE, J. prakt. Chem. [2] 114, 210 (1926), dão o P. F. 56°-57°; trata-se provavelmente de um erro tipográfico (46°-47°?).

% Brometo :	0,0	3,0	4,7	9,5	19,4	40,5	60,0	73,3	78,9
P. D. °C :	44,5	42,3	41,9	41,9	41,8	42,1	41,9	55,4	66,0
P. F. °C :	45,5	45,1	44,9	44,5	52,0	66,1	75,6	82,0	84,7
		91,8	95,7	100					
		85,2	87,4	92,1					
		89,6	91,3	93,1					

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 42° e 7% com lacuna de miscibilidade de 4% a 68% do disulfeto de 4,4'-dibromodifenilo.

21. *Sistema binário: Diseleneto de 4,4'-Diclorodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Dimetildifenilo. (M.C.). Fig. 5.*



Sobre a preparação do diseleneto de 4,4'-diclorodifenilo veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 43.

Diseleneto de di-p-tolilo foi preparado pela saponificação de selenocianato de p-tolilo bruto de F. 35°-49°²⁵ por amoníaco em metanol. Rend. 75%. Recristalizou-se várias vezes de etanol. Prismas amarelo-alaranjados de F. 44,5°-45,5°²⁶. A fusão tem côr vermelha, a solução alcoólica tem côr alaranjada profunda.

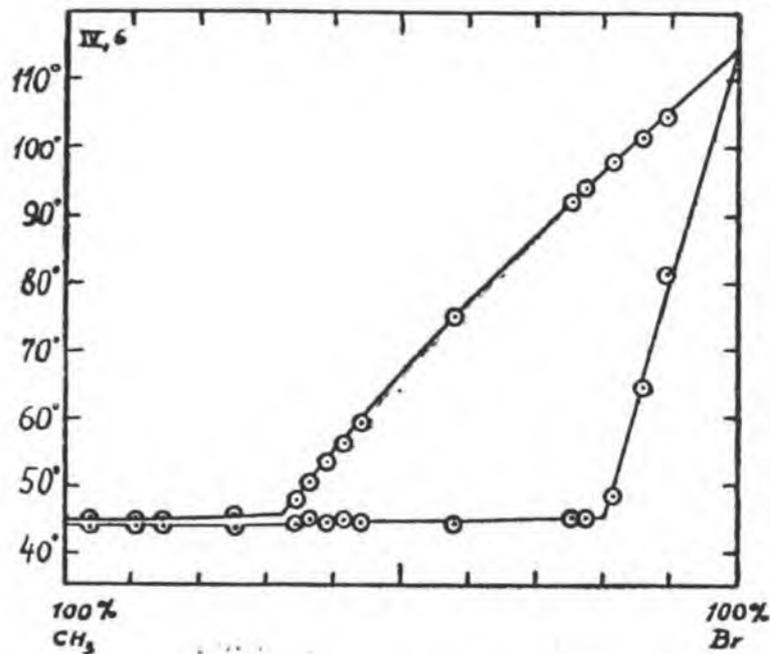
% Cloreto :	0,0	8,8	18,4	22,7	34,9	39,1	41,9	43,5	46,8
P. D. °C :	44,5	41,3	39,7	39,1	38,7	38,6	38,9	38,7	38,8
P. F. °C :	45,5	43,6	41,5	40,7	40,5	43,4	44,3	44,3	50,3
		55,2	58,1	66,0	71,5	77,8	90,2	100	
		39,0	42,7	42,9	45,2	56,6	72,2	87,7	
		58,0	59,6	65,6	70,3	74,8	82,5	89,0	

(25) O selenocianato puro funde a 56°, O. BEHAGHEL e H. SEIBERT, Ber. 66, 712, nota 24 (1933).

(26) P. F. 47°; 47°: BEILST., vol. VI, pg. 428 e vol. VI, E. II, pg. 402. — P.F. 46°-47°: S. KEIMATSU, J. SATODA e T. KOBAYASI, Chem. Abstr. 33, 624 (1939). P. F. 47°: M. T. ROGERS e T. W. CAMPBELL, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2039 (1947). Essas substâncias foram preparadas por métodos diferentes; é provável porém que nosso preparado não estivesse totalmente puro, apesar de seu P. F. se manter constante, por ter-se empregado um selenocianato bruto, não purificado do seleneto de p-tolilo (P.F. 70°) nele contido; o esclarecimento acha-se em andamento.

Combinação dos tipos V e IV devido a uma transformação polimorfa do cloro-composto. Ponto eutectoide a 38,8° e 33%, ponto de transição a 44,3° e 44% e lacunas de miscibilidade de ca. 22% a 55% e de ca. 58% a 70% do diseleneto de 4,4'-diclorodifenilo. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra uma faixa central bem distinta das laterais das quais os cristais ao crescer penetram na central não chegando porém a atravessá-la. No aquecimento degela em primeiro lugar toda a faixa central a ca. 39° e a fusão que começa num de seus pontos avança lentamente para ambas as extremidades alcançando primeiro o lado do diseleneto de ditolilo.

22. Sistema binário: Diseleneto de 4,4'-Dibromodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Dimetildifenilo. (M.C.). Fig. 6.



Sobre a preparação do diseleneto de 4,4'-dibromodifenilo veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 44.

% Brometo	:	0,0	3,9	10,7	14,7	25,4	34,7	36,5	39,0	41,5
P. D. °C	:	44,5	43,9	44,0	43,9	43,7	44,3	45,0	44,5	45,1
P. F. °C	:	45,5	45,3	45,0	45,2	45,9	47,9	50,4	53,1	56,4
		44,0	58,0	75,6	77,4	81,7	86,2	89,4	100	
		44,4	44,2	45,3	45,3	48,6	64,8	81,4	113,6	
		59,2	75,0	92,2	94,0	98,2	101,4	104,6	114,8.	

Este sistema não pode ser classificado num dos tipos simples. Trata-se da intersecção de duas séries de cristais mistos. O diseleneto de ditolilo forma uma série contínua de cristais mistos do tipo I com o bromocomposto percorrendo as curvas do liquidus e solidus praticamente na temperatura inicial até 32% do ultimo onde esta série é cortada a ca. 45,5° por uma outra que partindo do bromocomposto dissolve nesta temperatura 20% do metilcomposto de modo que aparece uma lacuna de 32% a 80% do disele-

neto de 4,4'-dibromodifenilo. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra a formação de uma faixa central diferente das zonas laterais. Os cristais que crescem nas zonas laterais penetram nesta faixa sem atravessá-la. No aquecimento degêla primeiro toda a faixa central a ca. 45°, a fusão começa dentro da mesma e alarga-se na direção das zonas laterais.

S U M M A R Y

Mixed Crystal Formation between Halogenated and Methylated Aromatic Compounds.

— Twenty-two binary systems of aromatic compounds were studied by the thaw-melting method (CA 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503) to verify the isomorphous replaceability of halogens (including fluorine hitherto not investigated) and methyl.

4-Chloroformanilide and *4-methylformanilide* (I, m. 49°), type IV, transition point at 58.2° and 56 wt.% I, gap at 16-55% I. *4-Bromoformanilide* and I, eutectic point at 44.5° and 85% I with miscibility at more than 85% I. *4-Iodoformanilide* and I (m. 52°), combination of type IV and V because of isodimorphism, eutectoid point at 43.4° and 87% I, transition point at 83.2° and 21% I, gaps at 3-19% and 56 to about 95% I. *4-Fluoroacetanilide* and *aceto-4-toluidide* (II, m. 148.9°), combination of type IV and V, eutectoid point at 125.3° and 45% II, transition point at 135° and 68% II, gaps at 7 — 50% and 77 — 94% II. *4-Fluoropropionanilide* and *propio-4-toluidide* (III), type V, eutectoid point at 95.3° and 45% III, gap at 11 — 74% III. *N-Benzoyl-4-fluoroaniline* and *benzo-4-toluidide* (IV), type V, eutectoid point at 139° and 64% IV, gap at 21 — 85% IV. *N-Benzoyl-4-chloroaniline* and IV, eutectic system with eutectic point at 148.5° and 74% IV. *N-Benzoyl-4-bromoaniline* and IV, eutectic point at 152° and 82% IV. *N-Benzoyl-4-iodoaniline* and IV, eutectic point at 152° and 85,5% IV. *N-Benzenesulfonyl-4-chloroaniline* and *N-benzenesulfonyl-4-toluidine* (V), eutectic point at 100.3° and 46% V.

Phenyl 4-chlorobenzoate (VI, m. 104.5°) and *phenyl 4-toluate* (m. 76.4°), type V, eutectoid point at 67.5° and 22% VI, gap at 7 — 63% VI. *4-Chlorophenyl benzoate* (VII) and *4-tolyl benzoate*, type V, eutectoid point at 58.2° and 33.5% VII, gap at 11-77% VII. *4-Chlorophenyl 4-chlorobenzoate* (VIII, m. 96.3°) and *4-tolyl 4-toluate* (IX, m. 90.8°), compound 2 VIII + IX, m. 92,3°, eutectic with IX at 81.2° and 27% VIII and with VIII at 88° and 85% VIII. *4-Chlorophenyl 4-chlorothiobenzoate* (X) and *4-tolyl 4-thiotoluate*, eutectic point at 109.7° and 46% X.

4,4'-Dichlorobenzophenone (XI) and *4,4'-dimethylbenzophenone*, eutectic point at 88° and 6% XI. *4,4'-Dichlorodiphenyl sulfoxide* (XII) and *4,4'-ditolyl sulfoxide*, type V, eutectoid point at 84.5° and 23% XII, gap at 18-80% XII. *4,4'-Dichlorodiphenylsulfone* and

4,4'-ditolyl sulfone (XIII), type V, eutectoid point at 120.6° and 45% XIII, gap at 27-83% XIII. *4,4'*-Dibromodiphenyl sulfone (XIV) and *4,4'*-ditolyl sulfone (XIII), type V, eutectoid point at 133.3° and 60% XIV, gap at 35-90% XIV.

4,4'-Dichlorodiphenyl disulfide (XV) and *4,4'*-ditolyl disulfide (XVI), type V, eutectoid point at 42° and 18% XV, gap at 12-50% XV. *4,4'*-Dibromodiphenyl disulfide (XVII) and XVI, type V, eutectoid point at 42° and 7% XVII, gap at 4-68% XVII. *4,4'*-Dichlorodiphenyl diselenide (XVIII) and *4,4'*-ditolyl diselenide (XIX), combination of type V and IV, eutectoid point at 38.8° and 33% XVIII, transition point at 44.4° and 44% XVIII, gaps at 22-55% and 58-70% XVIII. *4,4'*-Dibromodiphenyl diselenide (XX) and XIX, isodimorphic type IV, transition point at about 45° and 32% XX, gap at 32-80% XX.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

V. SUBSTITUIÇÃO ISOMORFOGÊNEA DE HIDROGENIO PELO FLUOR EM NUCLEOS AROMATICOS¹

Por

Heinrich Rheinboldt e Alfredo Levy

(Com 3 figuras)

Conhecem-se alguns exemplos da formação de séries contínuas de cristais mistos em compostos aromáticos e seus derivados fluorados: Toluena com o- e m-fluortoluena (tipo III)², ácidos benzóico e p-fluorbenzóico (tipo I ou IV?)^{3,4}, bifenilo com o-, m- e p-fluorbifenilo (tipo III, I e III)², naftalena e 2-fluornaftalena (tipo I)^{2,5}. Nos casos da benzena com fluorbenzena² e do ácido benzóico com o ácido o-fluorbenzóico⁴ foi encontrada miscibilidade limitada no estado sólido, correspondente ao tipo V. Naftalena com 1-fluornaftalena² e toluena com p-fluortoluena³ formariam porém só simples conglomerados.

Estabelecemos os diagramas de fases sólido-líquido de quatro sistemas binários de N-acilderivados da anilina e p-fluoranilina:

1. $\text{H.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ + $\text{H.CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{F-p}$
2. $\text{CH}_3.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$ + $\text{CH}_3.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{F-p}$
3. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$ + $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{F-p}$
4. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$ + $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{F-p}$.

Observámos sempre a formação de cristais mistos, ora contínua, ora limitada. Os compostos propionílicos(3) e benzoílicos(4) formam séries contínuas de cristais mistos do tipo III. Os compostos formilílicos(1) fornecem um diagrama do tipo V tendo a lacuna de miscibilidade uma extensão de ca. 40%. Os compostos

(1) Compare também o sistema m-dinitrobenzena + 1-fluor-2,4-dinitrobenzena n'ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 81.

(2) L. KLEMM, W. KLEMM e G. SCHIEMANN, Z. physik. Chem. (A) 135, 379-90 (1933).

(3) S. A. KOOPAL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 34, 152 (1915), BEILST., vol. IX, E. I, pg. 56, 137, C. 1915. II. 334, Intern. Crit. Tables, vol. IV, pg. 145, Tabl. Ann. Intern., vol. II (1911), pg. 98.

(4) W. PREGNOLATTO, Tese de Doutorado (São Paulo, 1946), Rev. Inst. Adolfo Lutz 7, 85-149 (1948), Chem. Abstr. 43, 187 (1949).

(5) G. NAZÁRIO, Tese de Doutorado (São Paulo, 1946), Rev. Inst. Adolfo Lutz 8, 143-5 (1949), Chem. Abstr. 44, 421 (1950).

acetilicos(2) dão um sistema do tipo IV com um ponto de transição entre duas séries de cristais mistos e uma lacuna de miscibilidade de 30% de extensão.

Os cloro-, bromo- e iodoanilidas, ao contrário dos fluorocompostos correspondentes, não formam em geral, com as anilidas, cristais mistos.

EXPERIÊNCIAS

Preparação das Substancias

As anilidas foram preparadas por métodos conhecidos, seus pontos de fusão correspondem aos da literatura.

N-Formil-p-fluoranilina (p-fluorformanilida) foi preparada aquecendo-se à refluxo durante duas horas p-fluoranilina (7,9 g)⁶ com ácido formico (BAKER) de 90% (8 cm³). Após o resfriamento, jogou-se o líquido em água (200 cm³). Não precipitando-se porém nenhum corpo sólido, evaporou-se no vácuo a seco, dissolveu-se o sólido, formado ao resfriar, em etanol, tratou-se a solução acastanhada fervente com carvão ativo e precipitou-se com água fria (7,8 g) obtendo-se o resto da substancia pela concentração das águas-mães (1,9 g). Rend. 98%. Recristalizou-se várias vezes de álcool diluído (F. 64,6°-65,9°) e depois de éter de petróleo (70°-90°) fervente. Cristais incolores de F. 65,6°-66°.

Análise: 4,573 mg subst. deram 0,450 cm³ N(25°,699 mm);
3,291 mg subst. deram 0,324 cm³ N(24°,699 mm)⁷ —
3,959 mg subst. deram 0,365 cm³ N(18°, 732 mm)⁸.

C₇H₆ONF (139,13)

Calc. N 10,07%

Enc. N 10,37%; 10,41%; 10,42%.

N-Acetil-p-fluoranilina (p-fluoracetanilida) foi obtida pela reação de anidrido acético (6,5 g) sobre p-fluoranilina (8,5 g) em benzena (30 cm³) à temperatura ambiente (2 dias) completando-se a reação pelo aquecimento a refluxo (1 hora). Rend. 10 g. Recristalizou-se diversas vezes de álcool etílico a 50% tratando-se nas duas primeiras recristalizações com carvão ativo. Secou-se uma hora a 110°. F. 152,7°-153,5°.⁹

N-Propionil-p-fluoranilina (p-fluoropropionanilida) foi preparada juntando-se a uma mistura de p-fluoranilina (7 g), benzena (20 cm³) e piridina (5 cm³) uma solução de cloreto de propionilo (5,7 g) em benzena (20 cm³). Aqueceu-se à refluxo (3 horas) e jogou-se

(6) Preparado pelo método de G. SCHIEMANN, Ber. 60, 1189 (1927), 62, 3040 (1929). Rend. em p-fluornitrobenzena 47,6%, em p-fluoranilina 69,5%. Usou-se o produto que destilou a 180,5°-183,5° sob 702 mm.

(7) H. W. RZEPPA, Instituto Butantan, São Paulo.

(8) Dr. F. WEISER, Basileia, Suíça.

(9) P. F. 150°; 150°-151°; 152,3°: BEILST., vol. XII, pg. 507 e XII, E. I, pg. 297. — P. F. 150°-151°: G. SCHIEMANN e R. PILLARSKY, Ber. 62, 3041 (1929). P. F. 151°: Th. VAN HOVE, C. 1927. I. 885. P. F. 150,6°-151,1°: H. L. BRADLOW e C. A. VANDERWERF, J. Amer. Chem. Soc. 70, 654 (1948). P. F. 150,8°-151,3°: R. D. DUNLOP e J. H. GARDNER, *ibid.* 55, 1665 (1933).

em seguida em água (400 cm³). O corpo sólido separado após evaporação da benzina foi lavado com ácido clorídrico diluído e depois com água. Rend. 4,5 g. Tratou-se o produto bruto com carvão ativo em álcool diluído, cristalizou-se duas vezes em álcool diluído e depois diversas vezes de água. Secou-se a 110° durante uma hora. Cristais incolores de F. 128,8°-130°.

Análise⁸: 3,162 mg subst. deram 0,235 cm³ N (19°, 719 mm).

$C_9H_{10}ONF$ (167,18) Calc. N 8,38%
Enc. N 8,22%.

N-Benzoil-*p*-fluoranilina (p-fluorobenzanilida), preparada segundo a receita de E. BERGMANN et al. com o rend. de 63,5%, foi três vezes recristalizada de etanol e secada a 110°. Agulhinhas incolores de F. 183,8°-184,5°.¹⁰

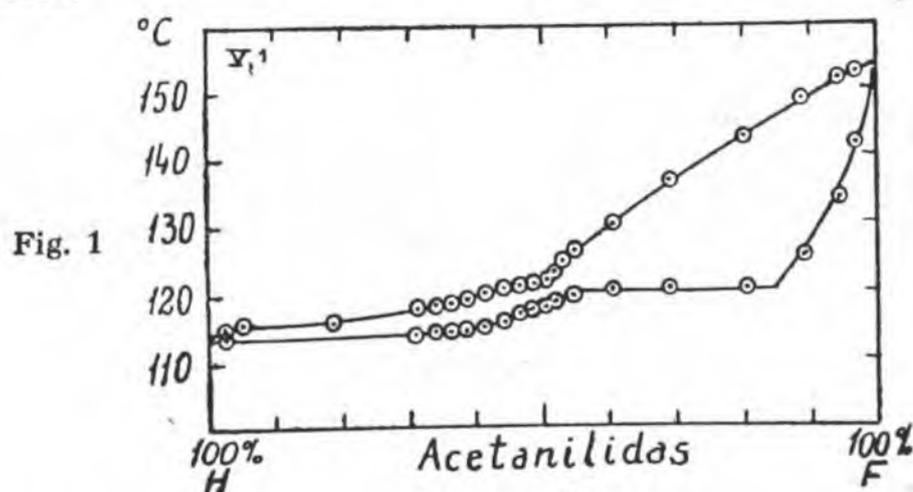
SISTEMAS BINÁRIOS

As misturas de todos os sistemas foram preparadas por fusão homogênea e subsequente trituração das massas solidificadas.

1. Sistema binário: Formanilida + *p*-Fluoroformanilida.

% Fluoreto	:	0,0	4,7	10,8	19,6	28,8	38,3	51,2	60,6	80,0
P. D. °C	:	45,5	40,9	28,7	16,7	18,8	20,2	18,6	26,1	45,5
P. F. °C	:	46,5	45,1	42,0	39,1	31,5	30,7	39,8	46,9	56,8
		95,2	100							
		62,1	65,6							
		64,6	66,0.							

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a ca. 19° e 33% e lacuna de miscibilidade aproximadamente de 12% a 54% de *p*-fluoroformanilida.

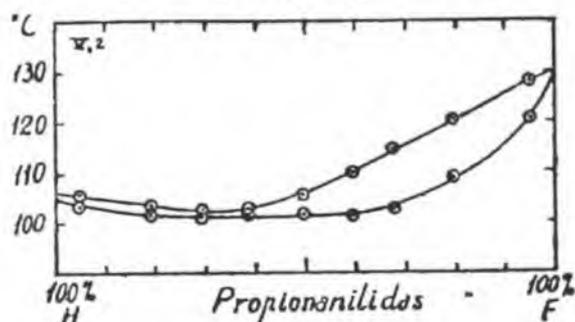


(10) P. F. 185°: G. SCHIEMANN e R. PILLARSKY, Ber. 62, 3041 (1929).
P. F. 187°: E. BERGMANN, H. HOFFMANN e H. MEYER, J. prakt. Chem. [2] 135, 258 (1932).

2. Sistema binário: Acetanilida + *p*-Fluoracetanilida. (Fig. 1).

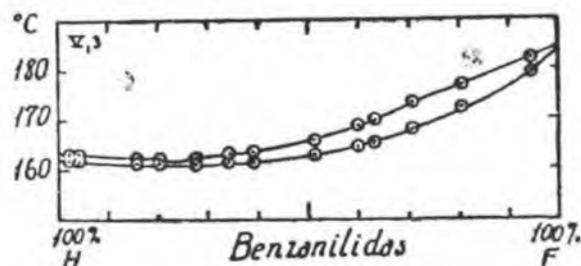
% Fluoreto	:	0,0	2,4	4,8	18,7	31,1	34,2	36,5	38,7	41,3
P. D. °C	:	113,6	113,6	—	—	114,1	114,2	114,3	114,4	115,2
P. F. °C	:	114,2	115,0	115,2	115,8	117,9	118,3	118,5	119,1	120,0
		44,4	46,8	47,9	50,4	51,5	52,8	54,6	60,7	69,1
		115,9	117,1	117,5	118,1	118,6	118,8	119,7	120,2	120,5
		120,6	121,2	121,2	121,9	123,0	124,8	126,2	130,1	136,7
		80,4	89,3	94,7	97,0	100				
		120,3	125,2	133,3	141,6	152,7				
		143,1	148,5	151,5	152,3	153,5.				

Sistema de cristais mistos do tipo IV. Ponto de transição a 121,2° e 50%; lacuna de miscibilidade de 56% a 85% de fluoracetanilida.

3. Sistema binário: Propionanilida + *p*-Fluoropropionanilida. (Fig. 2).

% Fluoreto	:	0,0	4,8	19,1	29,3	38,6	49,5	59,7	67,7	79,6
P. D. °C	:	105,0	103,3	101,5	101,3	101,3	101,5	101,5	102,6	108,7
P. F. °C	:	106,0	105,8	103,8	102,3	102,7	105,3	109,9	114,3	120,2
		95,1	100							
		120,8	128,8							
		128,1	130,0.							

Série continua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 101,3°-102° e ca. 33% de fluoropropionanilida. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra a formação de cristais mistos homogêneos cuja fusão começa na zona de contacto e na temperatura do mínimo alargando-se na direção das extremidades.

4. Sistema binário: Benzanilida + *p*-Fluorobenzanilida. (Fig. 3).

% Fluoreto	:	0,0	2,0	4,1	15,5	20,2	27,6	34,0	39,1	51,0
P. D. °C	:	162,2	162,1	161,5	161,4	161,4	161,4	161,5	161,6	163,1
P. F. °C	:	163,0	163,0	163,0	162,6	162,1	162,4	163,1	163,4	166,1
		59,9	63,1	70,8	80,6	94,7	100			
		164,7	165,1	168,1	172,2	178,9	183,8			
		168,9	169,8	173,4	176,8	182,0	184,3.			

Série contínua de cristais mistos do tipo III com o abaixamento de só 1,5°, mínimo a 161,5° e 23% de fluorobenzanilida. O exame de um preparado de contacto mostra a formação de cristais mistos uniformes cuja fusão se inicia na zona do contacto e progride para os lados opostos.

5. Sistemas eutéticos de Anilidas e Cloro- Bromo- e Iodoanilidas.

Formanilida + p-Bromoformanilida, ponto eutético a 24,7° e 35% de p-bromoformanilida.

Formanilida + p-Iodoformanilida, ponto eutético a 27,7° e 38% de p-iodoformanilida.

Acetanilida + p-Cloroacetanilida, ponto eutético a 99,2° e 28% de p-cloroacetanilida.

Acetanilida + p-Bromoacetanilida, ponto eutético a 96,6° e ca. 32% de p-bromoacetanilida.

Acetanilida + p-Iodoacetanilida, ponto eutético a 98° e 35% de p-iodoacetanilida.

Propionanilida + p-Cloropropionanilida, ponto eutético a 84,5° e 38% de p-cloropropionanilida.

Propionanilida + p-Bromopropionanilida, ponto eutético a 86,2° e 39% de p-bromopropionanilida.

Benzanilida + p-Bromobenzanilida, ponto eutético a 143° e 29% de p-bromobenzanilida.

Benzanilida + p-Iodobenzanilida, ponto eutético a 145° e 25% de p-iodobenzanilida.

S U M M A R Y

Isomorphogeneous Replacement of Hydrogen by Fluorine in Aromatic Nuclei.

The study of the solid-liquid phase diagrams of the binary systems of four acylanilides and p-fluoroacylanilides, executed by the thaw-melting method (CA. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503) showed the formation of mixed crystal series.

Formanilide and *p-fluoroformanilide* (I), type V, eutectoid point at 19° and 33 wt. % I, gap of miscibility 12 to 54% I.

Acetanilide and *p-fluoroacetanilide* (II), type IV, transition point 121.2° and 50% II, gap 56% to 85% II.

Propionanilide and *p-fluoropropionanilide* (III), continuous mixed crystal series of type III, minimum at 101.5° and 33% III.

Benzanilide and *p-fluorobenzanilide* (IV), continuous mixed crystal series of type III, minimum at 161.5° and 23% IV.

The corresponding chloro, bromo and iodocompounds do not form, generally, mixed crystals with the anilides. Eutectic points of formanilide (V) with p-bromoformanilide (24.7° and 65% V) and with p-iodoformanilide (27.7° and 62% V); of acetanilide (VI) with p-chloroacetanilide (99.2° and 72% VI), with p-bromoacetanilide (96.6° and about 68% VI) and with p-iodoacetanilide (98° and 65% VI); of propionanilide (VII) with p-chloropropionanilide (84.5° and 62% VII) and with p-bromopropionanilide (86.2° and 61% VII); of benzanilide (VIII) with p-bromobenzanilide (143° and 71% VIII) and with p-iodobenzanilide (145° and 75% VIII).

New compounds are: p-Fluoroformanilide, C_7H_6ONF , m. p. 66°, prepared by heating p-fluoroaniline with 90% formic acid. *p-Fluoropropionanilide*, $C_9H_{10}ONF$, m. p. 130°, prepared from the aniline and propionyl chloride in a mixture of benzene and pyridine.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

VI. ESTUDO SISTEMÁTICO SÔBRE A INTERSUBSTITUIÇÃO ISOMORFOGÊNEA DOS ATOMOS E PSEUDOATOMOS HALOGÊNEOS NA POSIÇÃO 1- DA 2,4-DINITROBENZENA.

Por

Heinrich Rheinboldt e Madeleine Perrier

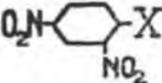
(Com 8 figuras)

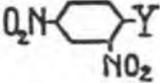
Enquanto que, em geral, examinou-se a possibilidade da inter-substituição isomorfogênea dos átomos halogêneos e dos "pseudoaátomos" (OH, NH₂, CH₃) pertencentes¹ pela comparação estatística de exemplos isolados, arbitrariamente escolhidos e pertencentes às mais diversas classes de substâncias,² resolvemos executar um estudo sistemático desse problema numa única série de compostos aromáticos, derivados todos da mesma substância mãe.³ Escolhemos a m-dinitrobenzena⁴ e estudamos os diagramas de fases sólido-líquido dos sistemas binários de todas as 36 combinações possíveis da mesma e de seus derivados oriundos da substituição do hidrogênio na posição 1- pelos quatro halogêneos e os três "pseudoaátomos halogêneos" aos quais juntamos ainda o grupo metóxilo.⁵

Como se vê pela figura 1 que sumariamente reúne os resultados, o parentesco cristaloquímico entre as formas estáveis ou espontaneamente estabilizadas é extremamente restrito nesse grupo de compostos. Somente nas formas estáveis do cloro- e do bromocomposto encontramos uma série contínua de cristais mistos. Estes são também os únicos compostos que são cristalograficamente isomor-

-
- (1) H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925), C. 1926. I. 294. Naturw. 17, 557 (1929).
 - (2) Compare p. e. H. G. GRIMM, M. GÜNTHER e H. TITTUS, Z. physik. Chem. (B), 14, 169-218 (1931).
 - (3) M. PERRIER: "Estudo sistemático sobre a substituição isomorfogênea dos átomos e pseudoaátomos halogêneos e de grupos pseudohalogêneos na posição 1- da 2,4-dinitrobenzena", Tese de Doutorado (São Paulo, 1947), 166 pgs. O trabalho experimental dessa tese foi terminado em junho de 1946.
 - (4) Fizemos esta escolha por duas razões: em primeiro lugar porque esta substância e todos os seus derivados em questão possuem pontos de fusão apropriados ao estudo termoanalítico dos sistemas binários, e em segundo lugar porque para a maior parte dessas substâncias existem medidas cristalográficas que podem ser confrontadas com o comportamento dos sistemas binários.
 - (5) Pelas razões expostas por H. LETTRÉ, Ber. 73, 1150 (1940).

F+Cl	F+Br	F+J	F+H	F+OH	F+OCH ₃	F+NH ₂	F+CH ₃
CMV+IV _f	CMV	E	CMV	CMV	E	E	E
	Cl+Br	Cl+J	Cl+H	Cl+OH	Cl+OCH ₃	Cl+NH ₂	Cl+CH ₃
	CM I	CMV _{isd.}	E	E	CMV	E	CMV _{isd.}
		Br+J	Br+H	Br+OH	Br+OCH ₃	Br+NH ₂	Br+CH ₃
		CMV _{isd.}	E	E	CMV	E	CMV _{isd.}
			J+H	J+OH	J+OCH ₃	J+NH ₂	J+CH ₃
			E	E	CMV	E	E
				H+OH	H+OCH ₃	H+NH ₂	H+CH ₃
				E	E	CMIII _{isd.tr.}	E
					OH+OCH ₃	OH+NH ₂	OH+CH ₃
					E	E	CMV
						OCH ₃ +NH ₂	OCH ₃ +CH ₃
						E	CMV
							NH ₂ +CH ₃
							E


 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$
 NO_2


 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$
 NO_2

E = Eutético.

CM = Cristais mistos, dos tipos I, IV e V.

isd = Tipo de isodimorfia.

f. = Fase intermediária de duas formas instáveis.

tr. = Ponto de transição

Fig. 1.

fos. Muito pronunciado é porém neste grupo de compostos o fenómeno da polimorfia. A frequência relativa dos tipos V deve sua existencia provavelmente à isodimorfia dos componentes sendo esse tipo formado pela intersecção de duas séries de cristais mistos nas formas estáveis dos componentes com uma forma metaestável do outro componente. Isso por enquanto foi provado nos sistemas de n.º 10, 15, 16 e 21 em que verificámos a existencia de uma das duas séries continuas de cristais mistos do tipo I (Fig. 4, 5, 6, 7). No sistema de n.º 29 que mal se enquadra num dos cinco tipos usuais de sistemas binários com formação de cristais mistos, apresenta-se uma série de cristais mistos do tipo III formada pela forma estável de um dos componentes com uma forma instável do outro e que, num ponto de transição, desemboca na curva do liquidus da forma estável do outro componente; em consequencia não se apresenta o eutético das formas estáveis dos compostos que se encontra no

território instável (Fig. 8). De outro lado, aparecem também, entre certos limites do diagrama de estado, séries de cristais mistos formados por formas instáveis de ambos os componentes.⁶ Um caso típico é o sistema de n.º 1 em que, na extensão de 44% do diagrama de estado, se torna estável uma série de cristais mistos entre uma forma instável da dinitrofluorbenzena e uma forma instável da dinitroclorobenzena (talvez do P.F. 28°) e que é limitada de um lado por um ponto eutectóide e de outro lado por um ponto de transição (Fig. 2). Também no sistema de n.º 11 aparece uma "fase intermediária estabilizada" de cristais mistos, porém de curta extensão, que superpõe o ponto eutético das formas estáveis dos componentes de modo que este se encontra no território instável do sistema.

Ao iniciarmos e mesmo ao terminarmos nosso estudo³ era conhecido um único desses sistemas (n.º 30). M. BRANDSTÄTTER comunicou entretanto a investigação de uma parte desses sistemas entre as substâncias mais simples num trabalho publicado em 1947⁷, sobre o qual porém nossa atenção foi dirigida somente pelo relatório muito deficiente e na parte essencial, completamente errado dos Chemical Abstracts de 1949⁸. Somente durante a redação deste trabalho nos foi possível, após vários insucessos, conseguir uma cópia do trabalho original e assim ficar conhecendo seu verdadeiro conteúdo⁹. Os resultados concordam, em geral, satisfatoriamente com os nossos como será demonstrado no lugar apropriado da parte experimental onde discutiremos também certas divergências¹⁰ e reproduzimos, para facilitar a comparação dos resultados obtidos por meio de dois métodos diferentes, os dados numéricos da Autora, isto sendo justificado pela inexistência da revista no País. A Autora dedicou-se também ao estudo da polimorfia dos compostos e das relações de suas modificações instáveis entre si e com as formas estáveis.

-
- (6) "Fases intermediárias estabilizadas", A. KOFLER, Z. Elektrochem. 50, 104 (1944), Chem. Abstr. 39, 859 (1945).
- (7) MARIA BRANDSTÄTTER: "Zur isomorphen Vertretbarkeit von H,OH, NH₂,CH₂,Cl in der m-Dinitrobenzolgruppe", Monatsh. Chem. 77, 7-17 (1947).
- (8) Este relatório, tão atrasado, de G. W. AYERS, Chem. Abstr. 43, 3277 (1949), está totalmente errado na sua afirmação que "with the 10 systems, no gaps in mixed-crystal formation were observed where stable modifications were used". O caso é justamente o contrário. Escreve a Autora claramente (l. c., 9): "Bei den zehn, zwischen den oben beschriebenen Stoffen möglichen Zweistoffsystemen wurde in keinem Fall lückenlose Mischkristallbildung zwischen den stabilen Formen gefunden" e repete mais uma vez no resumo (l. c., 16): "Die Verwandtschaftsbeziehungen innerhalb dieser Gruppe erscheinen geringer als sie sonst im allgemeinen bei anderen Stoffgruppen mit denselben Substituenten beobachtet wurden. Bei den zehn untersuchten Systemen wurde in keinem Fall lückenlose Mischkristallbildung zwischen den stabilen Modifikationen gefunden". Assim também a sentença final do relatório: "The results are in accord with Grimm's hydride displacement principle" não encontra nenhuma justificação no trabalho da Autora sendo certo justamente o contrário.
- (9) Agradecemos ao Dr. E. J. CRANE, Ohio State Univ., Columbus, O., a procura de uma fotocópia do trabalho.
- (10) Apresentamos também alguns poucos controles que ainda podemos executar durante o pouco tempo disponível.

EXPERIÊNCIAS

Preparação das Substancias.

Preparou-se a maioria das substancias por métodos conhecidos; os pontos de fusão dos preparados, convenientemente recristalizados, correspondem aos indicados na literatura.¹¹

1-Fluor-2,4-dinitrobenzena foi preparada por HOLLEMAN e BEEKMAN¹² e mais tarde por SWARTS¹³ pela nitração de 4-fluor-nitrobenzena. GOTTLIEB¹⁴ obteve o composto com baixo rendimento pela ação de fluoreto de potássio anidro sobre 1-cloro-2,4-dinitrobenzena em nitrobenzena. Preparámos a substancia pela nitração direta de fluorbenzena¹⁵. A uma mistura de fluorbenzena (10 g) e ácido sulfurico conc. ($d = 1,84$; $12,7 \text{ cm}^3$), aquecida em banho-maria, sob agitação mecânica até ter-se formado uma dispersão homogênea, adicionou-se aos poucos uma mistura de ácido sulfurico conc. ($12,7 \text{ cm}^3$) e ácido nítrico fumegante ($d = 1,52$; $16,7 \text{ cm}^3$) não deixando a temperatura subir acima de 100° . Em seguida, sob agitação contínua, aqueceu-se durante uma hora em banho-maria fervente. O líquido, vertido sobre gelo picado contido num recipiente resfriado por uma mistura refrigerante de gelo e sal, forneceu um precipitado sólido que foi separado por filtração, lavado várias vezes com água gelada e secado sobre cloreto de cálcio num dessecador à vacuo, dentro da geladeira. Rend. 17,7 g ou 88% do rend. teórico. Para purificar o produto bruto, dissolveu-se o mesmo no menor volume possível de éter etílico juntando-se então éter de petróleo ($30-50^\circ$) até o aparecimento de ligeira turvação. Por resfriamento obteve-se o composto em agulhas ligeiramente amareladas que chegaram ao P.F. constante de $25^\circ-26^\circ$ depois de repetir algumas vezes o processo de cristalização. Apesar deste P.F. concordar com o indicado na literatura¹³, este fato não prova a autenticidade da substancia por ter a 4-nitrofluorbenzena (forma estavel) o P.F. quasi identico, $26-27^\circ$ ^{15a}. Provou-se sua autenticidade porisso pela análise de nitrogenio.

Análise ^{15b}: 2,707 mg subst.: $0,365 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (19° , 704 mm).
3,451 mg subst.: $0,473 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (21° , 704 mm).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{F}$ (186,10)

Calc. N 15,05%

Enc. N 14,60; 14,74%.

4-Nitrofluorbenzena: 9,93% N.

-
- (11) Veja ref. (3), pg. 20-50. Aqul encontram-se extensas tabelas dos pontos de fusão dos diversos compostos encontrados na literatura (que não reproduzimos) e os dados cristalográficos.
- (12) A. F. HOLLEMAN e J. W. BEEKMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 253 (1904), Jber. Chem. 1904, 1323. Cristais amarelo claros, P. F. $24,3^\circ$.
- (13) F. SWARTS, C. 1913. II. 760. Cristais incolores, P. F. $25,8^\circ$.
- (14) H. G. GOTTLIEB, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 532 (1936). P. F. $24^\circ-25^\circ$.
- (15) Preparada segundo a receita de "Organic Syntheses" Coll. Vol. II (1943), pg. 295, com o rend. de 52%. PE. $84^\circ-88^\circ$.
- (15a) Veja ESTE BOLETIM, n.º 2 (1947), pg. 131.
- (15b) Microanálise executada por H. W. RZEPPA no Instituto Butantan.

1-Metoxi-2,4-dinitrobenzena (2,4-dinitroanisól) foi preparada segundo a indicação de F. HOLLEMAN e G. WILHELMY¹⁶, juntando-se aos poucos uma solução aquosa a 80% de hidróxido de potássio (3,5 g) à uma solução metanólica quente de 1-cloro-2,4-dinitrobenzena (10 g). Aqueceu-se em seguida à ebulição durante meia hora e juntou-se ácido clorídrico até descorar a solução. A massa cristalina precipitada por resfriamento foi lavada várias vezes com água e secada num dessecador à vácuo sobre cloreto de cálcio. Rend. 8,8 g (89,4%). Recristalizou-se várias vezes de álcool etílico; agulhas amareladas de P. F. 88°¹⁷. Este produto é uma forma metaestável, pois conservado alguns dias no dessecador, transforma-se espontaneamente em outra modificação de P.F. 95,6°¹⁸. Aquecendo-se esta forma pouco acima de seu P.F. os cristais formados por resfriamento à temperatura ambiente são da forma metaestável de P.F. 88° transformando-se com o tempo na modificação estável. É de se estranhar pois que a forma estável desse composto só foi descoberta em 1924 por L. DESVERGNES após uma série de preparações anteriores. Ambas as modificações são monoclinicas prismáticas mas de relações paramétricas bastante diferentes¹⁹.

SISTEMAS BINARIOS.

As misturas das substâncias dos diversos sistemas foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e subsequente trituração das fusões solidificadas, num almofariz de ágata.

As misturas em que entra como componente 1-fluor-2,4-dinitrobenzena foram preparadas em tubinhos de vidro, os quais após cuidadosa fusão das misturas e homogenização das fusões, foram colocados na geladeira, dentro de um dessecador, até se terem solidificadas completamente. Foram então minuciosamente trituradas nos tubinhos, também dentro da geladeira, com uma espátula delgada de aço inoxidável. Do mesmo modo, a colocação das diversas amostras das misturas nos tubinhos capilares realizou-se den-

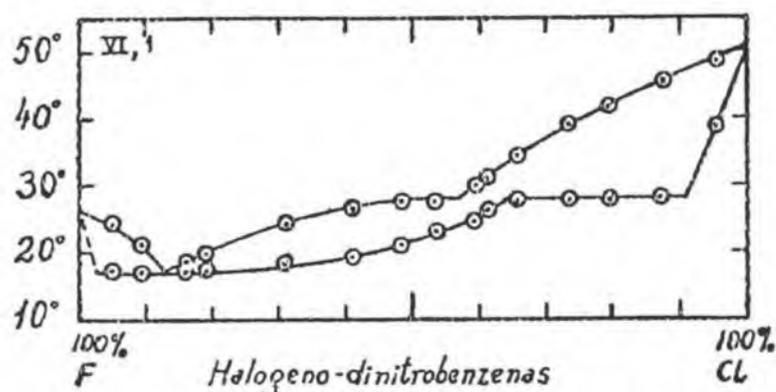
(16) Beilst., vol. VI, pg. 254.

- (17) P. F. 86°: A. F. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 263 (1903). Int. Crit. Tabl., vol. IV (1928), pg. 148, n.º 1383; J. VAN ALPHEN, *ibid.* 49, 1112 (1929), C. 1930. I. 521; *ibid.* 49, 153 (1930), C. 1930. I. 2247; B. M. BOGOIAVLENSKII e L. M. TSIL'MAN, Chem. Abstr. 34, 2361 (1940). P. F. 86,9°: A. F. HOLLEMAN e G. WILHELMY, Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 439 (1903), C. 1903. I. 510; J. J. BLANKSMA, Chem. Weekblad 11, 28 (1914), Int. Crit. Tabl., vol. IV (1928), pg. 179, n.º 1384; J. VAN ALPHEN, Ber. 63, 94 (1930). P. F. 86°-87°: H. SALKOWSKI, Ber. 5, 872 (1872), 7, 371 (1874); C. WILLGERODT, Ber. 12, 763 (1879). P. F. 87°: H. H. HODGSON e E. W. SMITH, J. Soc. Chem. Ind. 49, Transact., 408 (1930), C. 1930. II. 3754. P. F. 87°-88°: A. F. HOLLEMAN e G. WILHELMY, Jber. Chem. 1902, 1277. P. F. 88°: J. POST e H. MEHRTENS, Ber. 8, 1552 (1875); A. F. HOLLEMAN e J. W. BEEKMAN, Jber. Chem. 1904, 1323; O. SCHMIDT, Ber. 38, 3208 (1905); G. M. ROBINSON, J. Chem. Soc. 109, 1084 (1916); A. F. HOLLEMAN e F. E. VAN HAEFTEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 40, 67 (1921), C. 1921. III. 1007; W. BORSCHKE, Ber. 56, 1489 (1923); J. TRÖGER e C. EICKER, J. prakt. Chem. [2] 116, 17 (1927), C. 1927. II. 414. P. F. 89°: P. JANNASCH e W. HINTERKIRCH, Ber. 31, 1710 (1898); A. F. HOLLEMAN e J. TER WEEL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 35, 50 (1915), Beilst., vol. VI, E. I, pg. 126; B. B. DEY e Y. G. DORAISWAMI, C. 1933. II. 2976.
- (18) P. F. 94°: G. W. POHLMANN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 737 (1936), C. 1936. II. 2356. P. F. 94,55°: J. VAN ALPHEN, Ber. 63, 95 (1930); M. H. WERTER e J. A. BAAK, Z. Kryst. 73, 572 (1930), C. 1930. II. 1070. P. F. 94,58°: L. DESVERGNES, C. 1925. I. 837. P. F. 95°: J. VAN ALPHEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 49, 383 (1930), C. 1930. I. 3184.
- (19) F. M. JAEGER, Z. Kryst. 40, 564 (1905). M. W. WERTER e J. A. BAAK, *ibid.* 73, 572 (1930).

tro da geladeira tendo-se o cuidado de não segura-los diretamente com as mãos o que provocaria o degêlo ou fusão da mistura. Os capilares com substancia foram conservados depois na geladeira dentro de um dissecador até o momento de seu uso. A determinação dos baixos pontos de degêlo dessas misturas fez-se num banho de parafina previamente resfriado a 5° deixando-se aumentar lentamente a temperatura sem aquecimento artificial.

As misturas de 2,4-dinitroanisól com outras substancias, depois de fundidas homogêneamente e trituradas as fusões solidificadas, foram conservadas num dissecador durante 15 dias mais ou menos antes de se proceder à determinação dos respectivos pontos de degêlo e fusão afim de se ter certeza que a forma metaestavel se transformara na estavel. Por enquanto estudámos somente os sistemas com a forma estavel desse composto.

1. Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena. Fig. 2.



% Cloreto	:	0,0	5,0	9,3	16,1	19,2	31,2	40,9	48,4	53,4
P. D. °C	:	25,0	17,0	17,2	17,0	17,0	18,0	19,0	21,0	23,0
P. F. °C	:	26,0	24,1	21,0	18,5	19,6	24,0	26,0	27,4	27,6
		59,5	61,0	65,6	73,8	79,7	87,3	95,5	100	
		24,5	26,2	27,8	27,9	27,9	28,0	39,0	50,0	
		30,0	31,0	34,6	39,0	41,4	44,8	48,4	51,0	

Ponto eutectóide a 17° e 13%. A partir desse ponto aparece uma série estabilizada de cristais mistos de duas formas instáveis que num ponto de transição a 28° e 57% corta outra série de cristais mistos que parte da forma estavel do clorocomposto. O diagrama de estado é pois uma combinação dos tipos V e IV. Lacunas de miscibilidades de < 5% até 20% e de 64% a ca. 91% de 1-cloro-2,4-dinitrobenzena.

2. Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena.

% Brometo	:	0,0	6,2	11,8	20,3	30,6	40,3	61,0	68,0	74,6
P. D. °C	:	25,0	17,0	16,3	16,0	16,0	16,2	16,3	16,4	16,2
P. F. °C	:	26,0	24,0	20,9	17,5	22,5	33,0	48,6	53,2	57,8
		81,3	94,8	100						
		20,0	51,0	71,2						
		61,5	68,8	72,0						

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 16,2° e 25% e lacuna de miscibilidade de 8% a 78% de 1-bromo-2,4-dinitrobenzena.

3. *Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena.*

% Iodeto	:	0,0	4,8	14,2	23,1	39,9	60,7	79,1	95,2	100
P. D. °C	:	25,0	16,2	16,0	16,3	16,0	16,2	16,2	16,3	88,0
P. F. °C	:	26,0	24,0	20,2	17,8	37,3	56,0	71,5	84,8	88,7.

Sistema eutético com ponto eutético a 16,2° e 21% de 1-iodo-2,4-dinitrobenzena.

4. *Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + m-Dinitrobenzena.*

% m-Din.	:	0,0	5,8	9,0	19,8	40,7	60,5	69,4	82,6	95,4
P. D. °C	:	25,0	15,9	16,0	16,2	16,3	16,0	19,0	42,0	13,0
P. F. °C	:	26,0	16,3	19,8	28,6	48,2	65,0	72,3	81,4	88,4

100
90,0
90,8.

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a ca. 16° e 5%; miscibilidade no estado sólido a partir de 68% de m-dinitrobenzena.

5. *Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitrofenól.*

% Fenól	:	0,0	5,6	10,3	19,8	40,2	59,8	69,3	76,6	80,2
P. D. °C	:	25,0	20,0	20,1	20,2	20,2	20,0	21,0	37,0	46,1
P. F. °C	:	26,0	22,5	22,5	48,7	75,0	91,5	97,5	102,0	103,8

95,4 100
88,2 122,8
111,5 113,8.

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 20° e 9% e miscibilidade acima de 69% de 2,4-dinitrofenól.

6. *Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 1-Metoxi-2,4-dinitrobenzena.*

% Anisól	:	0,0	4,8	9,8	25,0	31,0	38,9	58,3	78,3	95,4
P. D. °C	:	25,0	15,0	14,9	15,0	15,3	15,0	15,4	15,3	15,5
P. F. °C	:	26,0	24,0	21,4	25,0	34,8	47,2	68,2	82,0	93,0

100
95,0
95,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 15° e 20% de 1-metoxi-2,4-dinitrobenzena (2,4-dinitroanisól).

7. *Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitroanilina.*

% Anilina	:	0,0	5,0	9,8	18,7	40,2	61,3	79,3	94,8	100
P. D. °C	:	25,0	22,0	22,2	22,1	22,3	22,3	22,0	22,0	179,0
P. F. °C	:	26,0	37,2	81,0	106,2	138,4	155,0	168,5	177,8	180,0.

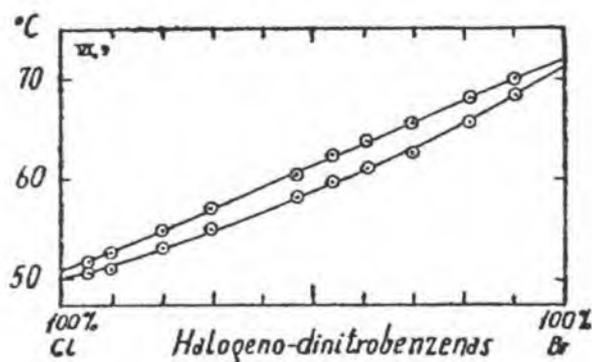
Sistema eutético com ponto eutético a 22° e 4% de 2,4-dinitroanilina.

8. *Sistema binário: 1-Fluor-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitrotoluena*

% Toluena	:	0,0	4,8	10,0	20,2	29,5	42,5	50,0	59,8	80,5
P. D. °C	:	25,0	17,9	17,8	17,9	17,9	18,0	18,1	18,2	18,0
P. F. °C	:	26,0	23,0	20,2	23,2	28,5	36,0	42,2	49,0	61,0
										95,5 100
										18,2 70,4
										68,8 71,2.

Sistema eutético com ponto eutético a 18° e 13% de 2,4-dinitrotoluena.

9. *Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena, Fig. 3.*



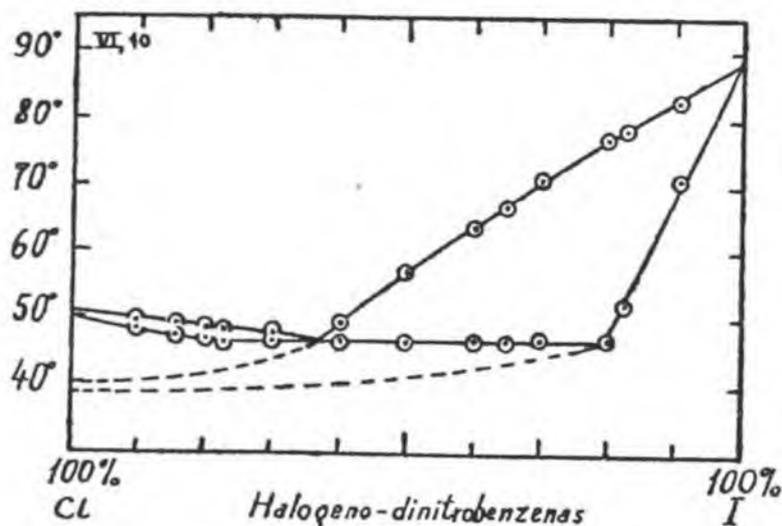
% Brometo	:	0,0	5,2	9,8	20,0	29,6	46,5	53,6	60,5	69,7
P. D. °C	:	50,0	50,6	51,0	53,0	55,0	58,2	59,8	61,0	62,5
P. F. °C	:	51,0	51,8	52,8	54,8	57,0	60,4	62,5	63,9	65,6
										81,2 90,2 100
										65,6 67,9 71,2
										68,0 70,0 72,0.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. As formas estáveis rombicadas desses dois compostos são do ponto de vista cristalográfico perfeitamente isomorfos²⁰. Os químicos russos A. D. VINO-

(20) P. GROTH: "Chemische Krystallographie", vol. IV (1917), pg. 20 e 21.

GRADOVA e N. N. EFREMOV²¹ que simultaneamente investigaram este sistema chegaram ao mesmo resultado. M. BRANDSTÄTTER²² confirmou este fato e conseguiu realizar mais quatro outras séries contínuas de cristais mistos entre formas instáveis dos compostos.

10. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena. Fig. 4.



% Iodeto	:	0,0	9,6	15,5	19,9	22,4	30,2	40,1	50,1	59,8
P. D. °C	:	50,0	48,7	47,5	47,0	46,7	46,8	46,8	46,9	47,0
P. F. °C	:	51,0	49,8	49,2	48,9	48,5	48,2	49,4	57,4	63,8
		64,3	69,9	80,2	82,6	90,4	100			
		46,9	46,9	46,9	52,5	71,0	88,0			
		66,9	70,8	77,2	78,5	82,8	88,7.			

Sistema de isodimorfia do tipo V com ponto eutectóide a 47° e 37% e lacuna de miscibilidade de ca. 20% a 80% de 1-iodo-2,4-dinitrobenzena. O sistema é formado pela interseção de duas séries de cristais mistos das formas estáveis com uma metaestável dos componentes. Uma dessas séries, formada pelos cristais mistos da forma estável do iodocomposto com uma forma instável do clorocomposto (P.F. 40°) é do tipo I. Preparou-se um preparado de contacto fundindo-se primeiro o iodocomposto e após sua cristalização o bromocomposto, aumentando-se a temperatura até a ca. 75° afim de obter-se uma boa interpenetração das substancias sem que a primeira chegasse a fundir. No resfriamento na placa elétrica observa-se pelo microscópio o crescimento dos cristais do iodocomposto através todo o preparado com formação de uma única espécie de cristais homogêneos. Ao aquecer, a fusão começa do lado do clorocomposto a 40° e progride lentamente para o lado do iodocomposto terminando a ca. 89° (tipo I). A germinação do preparado no lado do clorocomposto com a substancia pura produz rapidamente a forma estável e transforma o preparado uniforme num

(21) Chem Abstr. 40, 2725 (1946).

(22) Monatsh. Chem. 76, 350 (1947), Chem. Abstr. 42, 3340 (1948).

de três zonas, característico do tipo V. Não foi possível realizar a outra série de cristais mistos iniciando a cristalização do preparado a partir da forma estável do clorocomposto. Nessas tentativas a cristalização do preparado deu-se sempre simultaneamente em ambas as extremidades. Formaram-se duas zonas de cristais distintos que se interpenetraram na zona central; a fusão do preparado iniciou-se nessa zona intermediária a ca. 47° e avançou para ambas as zonas laterais terminando na do clorocomposto a 51° e na do iodocomposto a 89°; tipo V (M.C.).

11. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + m-Dinitrobenzena.

% m- Din.	:	0,0	5,0	17,0	19,6	22,6	25,9	32,0	35,3	40,3
P. D. °C	:	50,0	33,9	33,9	34,0	33,9	33,8	—	—	33,8
P. F. °C	:	51,0	48,0	42,4	41,0	40,0	38,5	37,0	39,0	45,0
		51,6	59,9	80,6	94,3	100				
		33,9	33,9	34,0	33,9	90,0				
		57,8	66,1	81,6	88,0	90,8.				

Eutético a 33,9° e 33,5% de m-dinitrobenzena. BRANDSTÄTTER²³ confirma a imiscibilidade das formas estáveis. Seus pontos de fusão:

% m-Din.	:	0	5	10	15	20	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C	:	51	48	45	42	39	45	56	66	73	80	85	91

acham-se no ramo esquerdo mais baixos do que nossos valores e as curvas do liquidus cortam-se a ca. 32,5° e 32%. A Autora conseguiu realizar uma série de cristais mistos entre a forma metaestável (P.F. 35°) da dinitroclorobenzena com uma forma instável da dinitrobenzena (P.F. ca. 75°). Esta série de cristais mistos cuja curva de fusão foi estabelecida até 80% é do tipo III (mínimo a 31° e 10%) e cruza as curvas do liquidus das formas estáveis de modo que (segundo a Autora) ela é estabilizada entre 25% (35°) e 37% (41°) encontrando-se o ponto eutético das formas estáveis no território instável. De fato, nossos pontos de fusão das misturas de 32% e 35,3% que não se enquadram nas curvas do liquidus das formas estáveis, pertencem a esta "fase intermediária estabilizada" de cristais mistos, que se estende porém em nosso diagrama de estado somente de ca. 30% (36°) a 37% (40,5°).

12. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitrofenól.

% Fenól	:	0,0	5,2	9,6	19,7	20,2	29,5	40,0	49,5	59,6
P. D. °C	:	50,0	41,0	41,3	41,3	41,3	41,3	41,4	41,3	41,3
P. F. °C	:	51,0	48,0	45,4	45,4	47,0	61,5	72,0	82,0	90,8
		70,2	79,5	90,2	95,0	100				
		41,3	41,3	41,4	41,5	112,8				
		98,5	104,0	110,1	112,2	113,8.				

(23) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 11-12.

Ponto eutético a 41,3° e 17% de 2,4-dinitrofenól. BRANDSTÄTTER²⁴ achou o eutético a 40° e 17%; seus pontos de fusão:

% Fenól	:	0	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C	:	51	46	43	45	58	72	83	92	99	104	109	114

concordam, com uma única exceção (30%)²⁵ com os de nossas curvas. A Autora diz existir uma "pequena miscibilidade no lado do fenol" e desenha no gráfico uma curva do solidus que atinge a horizontal da fusão eutética a 80% do fenol. Como encontramos a extensão da horizontal eutética até 95% reexaminamos uma mistura de 90,4% que segundo o gráfico da Autora devia degelar somente a 70° verificando porém que ela degela a 41,5°.

13. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitroanisól.

% Anisól	:	0,0	5,2	15,0	28,2	40,4	60,7	69,8	78,9	95,3
P. D. °C	:	50,0	42,0	38,0	38,2	38,0	38,3	38,1	46,0	75,5
P. F. °C	:	51,0	49,2	45,6	40,6	44,6	68,5	76,0	83,0	93,0
										100
										95,0
										95,8.

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 38° e 35% e lacuna de miscibilidade de 8% a 73% de 2,4-dinitroanisól.

14. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitroanilina.

% Anilina	:	0,0	4,8	20,0	40,2	44,9	50,0	60,3	80,2	94,8
P. D. °C	:	50,0	48,5	48,5	48,7	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0
P. F. °C	:	51,0	56,0	107,4	137,5	143,0	147,8	155,8	169,0	177,5
										100
										179,0
										180,0.

Eutético a 48,9° e 3% de 2,4-dinitroanilina. Os pontos de degelo das misturas a partir de 50% foram determinados com um microscópio de aquecimento elétrico.

BRANDSTÄTTER²⁶ indica também a imiscibilidade das formas estáveis dos componentes e achou o eutético a 49° e 2%. Seus pontos de fusão:

(24) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 13-14.

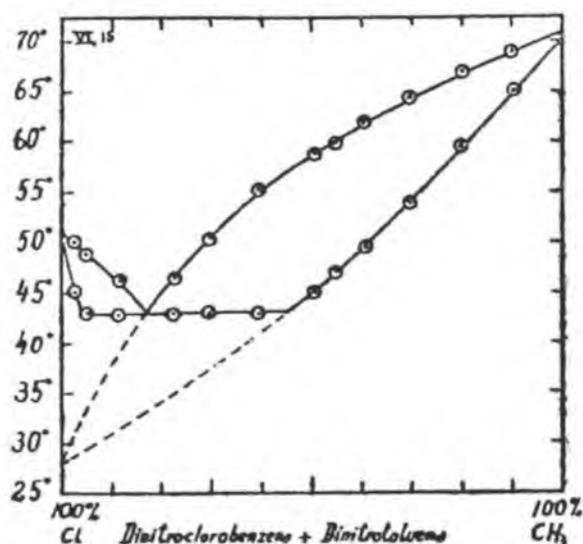
(25) Confirmamos novamente nosso achado anterior de 62°. G. FELS, Z. Kryst. 32, 381, 393 (1900), chamando a atenção sobre a semelhança cristalográfica bastante grande dos compostos declara porém não existir provavelmente isomorfia.

(26) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 14-15.

% Anilina	:	0	2	4	8	10	15	20	30	40	50	60	70
P. F. °C	:	51	49	55	70	82	98	110	124	135	144	152	161
		80	90	100									
		168	174	179.									

concordam em geral suficientemente com nosso achado, são porém entre 40% e 70% mais baixos. A Autora achou também que a forma metaestável da dinitroclorobenzena do P.F. 40° fornece uma série de cristais mistos com uma forma instável desconhecida da dinitroanilina e que estes cristais são estáveis entre 2% e 6% formando nesse estreito limite a curva de fusão.

15. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitrotolueno. Fig. 5.



% Toluena	:	0,0	2,5	4,8	11,6	22,4	29,5	39,7	50,7	54,8
P. D. °C	:	50,0	45,0	42,9	42,9	43,0	43,0	43,1	45,0	47,0
P. F. °C	:	51,0	50,0	49,0	46,2	46,5	50,3	55,2	58,8	60,0
		60,7	69,6	80,0	90,2	100				
		49,5	54,0	59,5	65,0	70,1				
		62,0	64,5	67,0	69,0	70,7.				

Sistema de isodimorfia do tipo V com ponto eutectóide a 43° e 17% e lacuna de ca. 5% a 45% de 2,4-dinitrotolueno, causado pela interseção de duas séries de cristais mistos da forma estável de um com uma metaestável do outro componente. Uma dessas séries é do tipo I e é formada pela forma metaestável da cloro-2,4-dinitrobenzena do P.F. 28° e a forma estável da 2,4-dinitrotolueno²⁷. Num preparado de contacto obtem-se esta série fundindo primeiro a dinitrotolueno e após sua cristalização o clorocomposto. Da frente de cristalização da dinitrotolueno crescem então

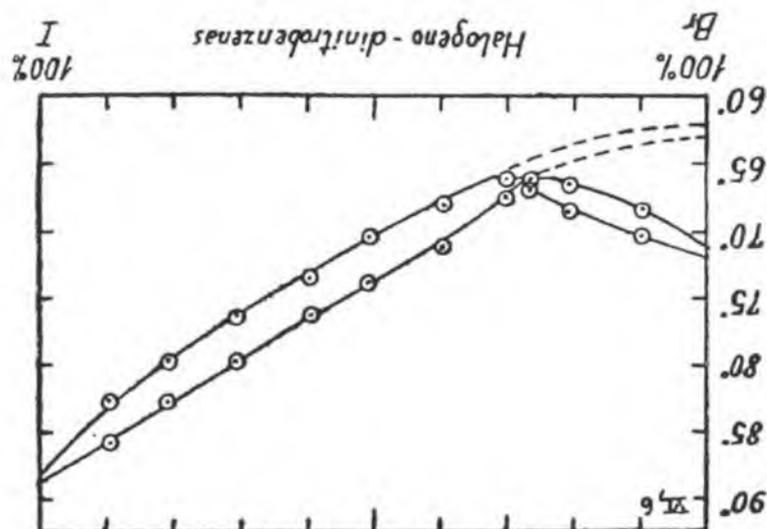
(27) A. H. R. MÜLLER, Z. physik. Chem. 86, 223 (1914), C. 1914. I. 1725, achou as formas metaestáveis com os pontos de fusão de 28°; 36,3°; 37,1° e 8,9°. M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 9, indica as formas de P.F. 22°; 27°; 28°; 35°; 40° e 44°.

cristais uniformes através o preparado todo cuja fusão se inicia no lado do clorocomposto a 28°, progride lentamente através os cristais e termina no lado oposto a 71° (tipo I). Não foi possível obter a outra série de cristais mistos. Os pontos de fusão de BRANDSTÄTTER²⁸ concordam com nossas curvas do liquidus:

% Toluena	:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C	:	51	47	45	50	54	58	61	64	67	69	71.

A Autora realizou a parte instável da série de cristais mistos entre clorodinitrobenzena (28°) e dinitrotoluena (71°) conseguindo determinar o P.F. (37°) da mistura de 10%; em seu gráfico a curva do sólido dessa série corta a horizontal eutética a 40% enquanto que nós encontramos o cruzamento a 45%. A Autora realizou além disso uma série contínua de cristais mistos, também do tipo I, entre duas formas instáveis da clorodinitrobenzena (40°) e da dinitrotoluena (50°) mas também não conseguiu completar a série de cristais mistos da forma estável da clorodinitrobenzena com uma forma instável da dinitrotoluena.

16. Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena + 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena. Fig. 6.



% Iodeto	:	0,0	9,7	20,6	26,3	30,1	39,5	50,6	59,4	70,5
P. D. °C	:	71,2	68,2	66,6	66,0	66,0	68,2	70,5	73,6	76,4
P. F. °C	:	72,0	70,2	68,6	67,0	67,5	71,0	74,1	76,4	79,8
		80,5	89,5	100						
		79,8	82,7	88,0						
		82,8	85,8	88,7.						

Este sistema que a primeira vista parece apresentar uma série contínua de cristais mistos do tipo III, é porém na realidade um sistema de isodimorfismo do tipo V com uma muito pequena lacuna de miscibilidade no estado sólido de ca. 23% a 32% e com

28) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 16.

ponto eutectóide a 66° e ca. 27% de dinitroiodobenzena. As formas estáveis do bromo e iodocomposto são totalmente diferentes em vista cristalográfica sendo o primeiro rombico bipiramidal²⁹ e o segundo triclinico pinacoidal³⁰. O tipo V é causado pela interseção de duas séries de cristais mistos formados pelas formas estáveis dos componentes com uma forma instável do outro. A série que parte da forma estável do iodocomposto é do tipo I. Fundiu-se entre lamina e laminula o iodocomposto e deixou-se cristalizar; em seguida fundiu-se no outro lado o bromocomposto aumentando a temperatura a ca. 80° de modo que as duas substancias se interpenetraram bem sem que a primeira chegasse a fundir totalmente. Resfriando abaixo de 65° a frente de cristalização do iodocomposto avança na direção do bromocomposto formando-se cristais uniformes atravez toda a substancia. No aquecimento imediato e rápido a fusão desses cristais começa no lado do bromocomposto a ca. 63°³¹ avançando lentamente na direção do iodocomposto onde termina a ca. 88,5° (tipo I). Si o preparado ficar porém algum tempo à temperatura ordinária, observa-se a transformação do bromocomposto (visível mesmo a olho nú, aparecendo uma opacidade crescente) e a fusão agora começa na zona de contacto a ca. 66° estreitando-se lentamente para ambas as extremidades nas quais termina a 72° e 88,5°. Não se conseguiu realizar a outra série de cristais mistos formada pela forma estável do bromocomposto.

17. *Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena + m-Dinitrobenzena.*

% m-Din.	:	0,0	5,2	19,0	30,4	39,6	59,2	79,8	95,6	100
P. D. °C	:	71,2	51,8	51,8	51,9	51,8	51,8	51,9	52,0	90,0
P. F. °C	:	72,0	68,8	59,8	53,0	56,8	69,2	80,8	89,0	90,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 51,8° e 33% de m-dinitrobenzena.

18. *Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitrofenól.*

% Fenól	:	0,0	5,0	9,2	19,9	28,1	40,9	49,4	60,1	69,6
P. D. °C	:	71,2	57,6	57,5	57,5	57,5	57,5	57,6	57,5	57,5
P. F. °C	:	72,0	69,2	67,6	60,0	65,0	79,0	86,7	94,6	99,8

		77,1	89,5	92,5	100
		57,5	57,5	57,5	112,8
		104,0	109,2	110,8	113,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 57,5° e 23% de 2,4-dinitrofenól.

(29) W. KEITH, Z. Kryst. 19, 294 (1891); A. K. BOLDYREFF, *ibid.* 51, 294 (1913).

(30) G. LA VALLE, Gazz. chim. ital. 10, 3 (1880); Jber. Chem. 1880, 478; Z. Kryst. 4, 390 (1880).

(31) Esta forma da dinitrobromobenzena, induzida pela dinitroiodobenzena não é mencionada na literatura. M. BRANDSTÄTTER descreve as formas polimorficas de P.F. 72°; 51°; 40°; 41°; 36°; Monatsh. Chem. 76, 350 (1947), Chem. Abstr. 42, 3340 (1948).

19. Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena +
2,4-Dinitroanisól.

% Anisól	:	0,0	5,0	12,7	21,4	30,5	40,2	59,8	81,4	95,4
P. D. °C	:	71,2	60,5	52,0	49,0	49,1	49,3	49,2	51,0	78,0
P. F. °C	:	72,0	69,2	66,0	60,2	53,0	57,0	73,5	86,8	93,5
			100							
			95,0							
			95,8.							

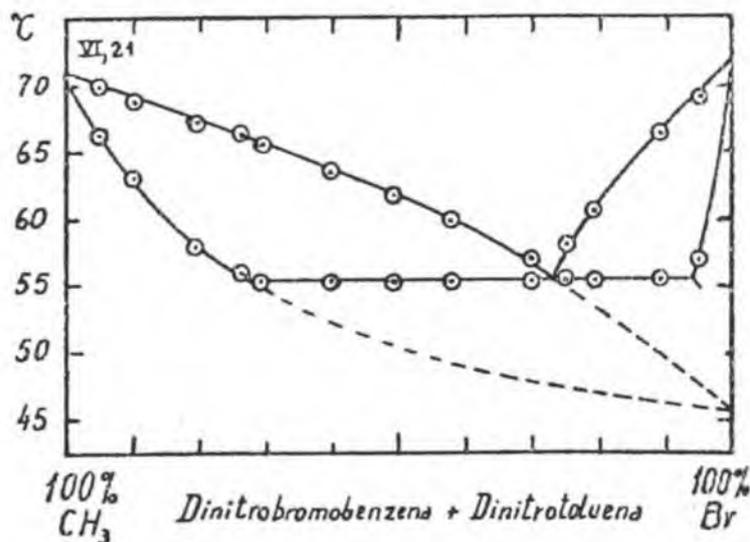
Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 49,2° e 34% e lacuna de miscibilidade de ca. 17% a 80% de 2,4-dinitroanisól.

20. Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena +
2,4-Dinitroanilina.

% Anilina	:	0,0	5,6	10,6	30,0	43,0	60,0	79,0	92,6	100
P. D. °C	:	71,2	67,0	66,7	67,2	67,0	67,1	67,0	67,2	179,0
P. F. °C	:	72,0	68,0	87,0	128,0	143,4	157,1	169,7	176,6	180,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 67° e 5% de 2,4-dinitroanilina.

21. Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena +
2,4-Dinitrotolueno. Fig. 7.



% Brometo	:	0,0	5,0	9,9	19,5	26,3	29,3	39,8	49,1	57,6
P. D. °C	:	70,4	66,4	63,2	58,1	56,2	55,5	55,5	55,4	55,5
P. F. °C	:	71,2	69,9	68,8	67,5	66,5	65,6	63,7	62,0	60,0
			69,5	74,8	79,0	89,2	95,2	100		
			55,5	55,5	55,5	55,5	57,2	71,0		
			57,2	58,3	60,8	66,5	69,2	72,0.		

Sistema de isodimorfia do tipo V com ponto eutectóide a 55,5° e 73% e lacuna de miscibilidade de ca. 30% a 94% de 1-bromo-2,4-dinitrobenzena.

O diagrama de fases sólido-líquido resulta da interseção de duas séries contínuas de cristais mistos das formas estáveis dos componentes cada vez com uma forma instável da outra substância. Uma dessas séries, formada pelos cristais mistos da forma estável da dinitrotolueno com uma forma instável da dinitrobromobenzeno do P. F. 46° é do tipo I. Fez-se um preparado de contacto fundindo simultaneamente as duas substâncias (por terem quasi o mesmo ponto de fusão); resfriou-se depois a lamina rapidamente sobre um bloco de metal resfriado com gelo, germinando-se o lado da nitrotolueno com germens da substância pura. A cristalização avançou rapidamente com formação de cristais uniformes que atravessaram o preparado inteiro. Aquecendo-se então rapidamente o preparado, a fusão se iniciou a ca. 46° no lado do brometo avançando lentamente através dos cristais na direção do lado da dinitrotolueno acabando a 72° (tipo I). Inoculando-se o preparado com a forma estável do bromocomposto há em poucos minutos uma transformação da forma instável do ultimo (opacidade) observando-se duas zonas distintas de cristais que se interpenetram numa zona central. Ao aquecer, o preparado começa agora a fundir nessa zona de contacto (ca. 55°) e a fusão progride lentamente para ambas as extremidades atingindo as a 71° e 72°. Tentativas de realizar também a outra série de cristais mistos iniciando a cristalização de um preparado de contacto a partir do lado do bromocomposto, não deram resultado.

22. *Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena + m-Dinitrobenzena.*

% m-Din.	:	0,0	4,8	19,3	28,0	39,5	45,9	50,4	59,8	79,2
P. D. °C	:	88,0	56,8	56,9	57,0	56,9	57,0	56,9	56,9	56,8
P. F. °C	:	88,7	84,9	71,6	62,4	61,0	64,0	67,0	72,4	83,4
			95,5	100						
			57,0	90,0						
			89,6	90,8.						

Sistema eutético com ponto eutético a 57° e 33% de m-dinitrobenzena.

23. *Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena + 2,4-Dinitrofenól.*

% Fenól	:	0,0	5,2	9,7	19,6	31,2	38,7	48,0	59,0	69,7
P. D. °C	:	88,0	66,0	65,8	65,8	65,7	65,7	65,8	65,8	65,8
P. F. °C	:	88,7	85,0	80,2	71,0	74,8	81,5	89,7	96,2	102,0
			78,3	90,2	95,2	100				
			65,8	65,8	66,0	112,8				
			105,8	110,4	112,5	113,8.				

Sistema eutético com ponto eutético a 65,8° e 23% de 2,4-dinitrofenól.

24. Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena +
2,4-Dinitroanisól.

% Anisól	:	0,0	4,8	20,8	38,7	60,7	79,7	88,9	95,0	100
P. D. °C	:	88,0	62,3	62,3	62,0	62,1	63,2	76,0	83,0	95,0
P. F. °C	:	88,7	84,8	73,0	65,2	78,3	87,5	91,5	93,8	95,8.

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 62° e 34% e lacuna de miscibilidade de menos de 5% a 78% de 2,4-dinitroanisól.

25. Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena +
2,4-Dinitroanilina.

% Anilina	:	0,0	4,5	7,7	18,8	39,4	58,4	79,2	92,8	100
P. D. °C	:	88,0	81,2	81,3	81,4	81,3	81,2	81,2	81,2	179,0
P. F. °C	:	88,7	83,1	85,0	114,0	142,2	159,2	170,4	176,6	180,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 81,2° e 6% de 2,4-dinitroanilina.

26. Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena +
2,4-Dinitrotolueno.

% Iodeto	:	0,0	4,9	9,7	20,6	29,6	40,4	45,0	50,2	60,1
P. D. °C	:	70,4	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	51,8
P. F. °C	:	71,0	69,5	68,6	65,0	62,0	58,0	55,0	53,7	60,5
			69,9	82,1	90,8	95,1	100			
			52,0	52,0	52,0	55,0	88,0			
			67,0	75,2	81,2	84,8	88,7.			

Sistema eutético com ponto eutético a 52° e 48% de 1-iodo-2,4-dinitrobenzena.

27. Sistema binário: *m*-Dinitrobenzena + 2,4-Dinitrofenól.

% Fenól	:	0,0	4,8	9,7	15,7	19,7	30,0	39,6	60,6	80,0
P. D. °C	:	90,0	69,0	69,0	69,0	68,9	68,9	69,0	69,0	68,9
P. F. °C	:	90,8	88,0	85,2	81,4	79,0	73,0	75,0	91,2	103,0
			94,9	100						
			68,9	112,8						
			111,4	113,8.						

Ponto eutético a 69° e 34,5% do dinitrofenól. BRANDSTÄTTER³² encontrou o eutético a 70° e 34%; seus pontos de fusão:

% Fenól	:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C	:	91	86	80	73	76	84	91	97	103	108	114

coincidem na sua grande maioria com nossa curva do liquidus.

A Autora porém declara que o sistema pertence ao tipo V e desenha no gráfico formação de cristais mistos até ca. 16% e a

(32) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 10.

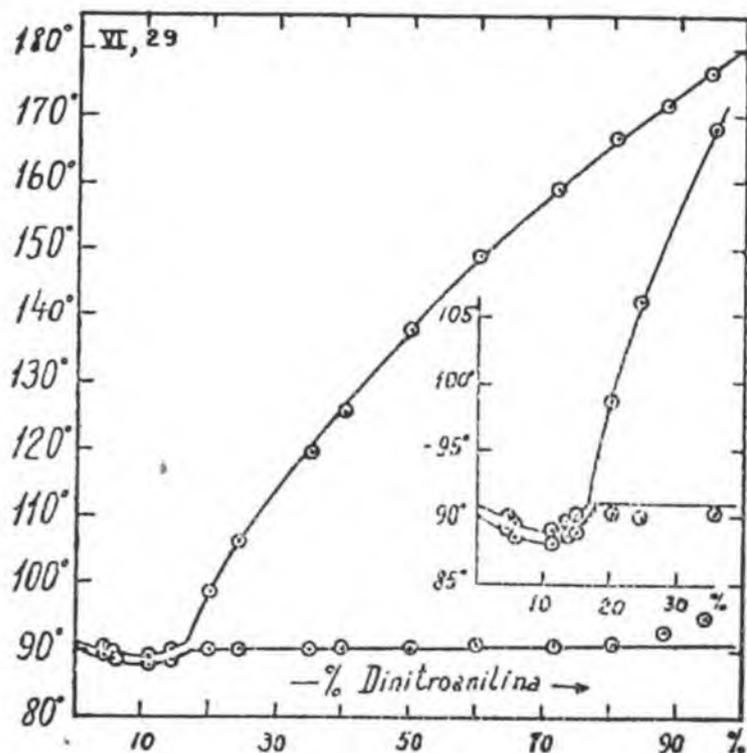
partir de ca. 74% do dinitrofenól. Nós ao contrário, encontramos a extensão da horizontal eutética de 5% a 95% considerando o sistema do tipo de um simples eutético. Para controle dessa divergência reexaminámos o degelo de misturas com 5,0% e com 85,9% do dinitrofenól encontrando-o a 69° enquanto que, segundo o gráfico da Autora, essas misturas deveriam degelar somente a ca. 84° e 88° resp. Não podemos pois confirmar a suposta miscibilidade parcial das formas estáveis das duas substâncias que, apesar da mesma simetria, diferem bastante em suas relações paramétricas.³³

28. Sistema binário: *m*-Dinitrobenzena + 2,4-Dinitroanisól.

% Anisól	: 0,0	4,6	25,0	39,7	54,9	76,9	92,8	100
P. D. °C	: 90,0	54,0	54,1	54,0	54,2	54,0	54,2	95,0
P. F. °C	: 90,8	87,8	75,6	64,4	58,2	78,8	90,4	95,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 54° e 51% de 2,4-dinitroanisól.

29. Sistema binário: *m*-Dinitrobenzena + 2,4-Dinitroanilina.
Fig. 8.



% Anilina	: 0,0	4,5	5,5	11,0	13,7	14,2	20,2	24,6	35,3
P. D. °C	: 90,0	89,2	88,6	88,0	88,5	88,7	90,2	90,0	90,2
P. F. °C	: 90,8	90,0	89,5	89,0	89,8	90,0	98,8	106,2	119,0
		40,2	50,1	59,8	71,6	80,5	88,2	94,5	100
		90,3	90,2	91,0	91,0	91,0	93,0	95,0	179,0
		125,6	138,0	149,0	159,2	166,8	171,8	176,5	180,0.

(33) H. STEINMETZ, Z. Kryst. 54, 467 (1915); G. FELS, *ibid.* 32, 381 (1900); Th. V. BARKER, *ibid.* 44, 161 (1908).

Interseção de uma série de cristais mistos, partindo da dinitrobenzena com a curva do líquidus partindo da dinitroanilina. As formas estáveis dos compostos aparentemente não são miscíveis no estado sólido, seu eutético encontra-se porém no território instável (talvez a ca. 84° e 14%) e é sobreposto por uma série contínua de cristais mistos do tipo III, com mínimo a 89° e ca. 10% de dinitroanilina, formada pela forma estável da dinitrobenzena com uma modificação metaestável da dinitroanilina. Esta série é estável até 17% onde ela corta num ponto de transição a 91° a curva do líquidus da forma estável da dinitroanilina. BRANDSTÄTTER³⁴ encontrou, no princípio, o mesmo. Achou o mínimo a 90° e 10% e o ponto de transição a 92° e 18% da dinitroanilina e comunica os seguintes pontos de fusão:

% Anilina :	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C :	91	90,5	90	91	98	117	129	139	147	156	164	172	179.

30. Sistema binário: *m*-Dinitrobenzena + 2,4-Dinitrotolueno.

% <i>m</i> -Din. :	0,0	4,8	19,4	40,2	48,2	59,8	79,8	95,2	100
P. D. °C :	70,4	42,8	42,9	43,0	43,0	42,9	42,9	43,0	90,0
P. F. °C :	71,2	68,4	59,9	46,0	51,0	62,3	78,4	87,8	90,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 43° e 43,5% de *m*-dinitrobenzena. O sistema já fôra investigado por HRYNAKOWSKI e KAPUSCINSKI³⁵ que pelo método classico da termoanálise encontraram um simples eutético a 43,2° e 47,2 mol% de dinitrobenzena.

BRANDSTÄTTER³⁶ achou o eutético a 45° e 43% da dinitrobenzena; seus pontos de fusão:

% <i>m</i> -Din. :	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C :	71	65	60	53	47	53	61	71	78	85	91

colocam-se muito bem em nossa curva do líquidus. A Autora diz porém existir uma "miscibilidade parcial no lado da *m*-dinitrobenzena" e desenha no gráfico essa miscibilidade a partir de ca. 62% da dinitrobenzena. Nós tínhamos observado porém a extensão da horizontal eutética até 95%. Examinámos porisso mais as misturas de 72% e 84,5% verificando que ambas degelam a ca. 43° (P. F. 72,5° e 81,5°) enquanto que segundo o gráfico da Autora a primeira mistura devia degelar somente a 57° e a segunda a ca. 72°, temperatura na qual ela já está muito húmida. Nosso método não confirma pois a suposta miscibilidade parcial, sendo provável que ela se refere a uma forma metaestável da dinitrotolueno (P. F. 50°) com a qual segundo a Autora a forma estável da dinitrobenzena fornece um sistema do tipo V com ponto eutectóide a 36° e 36% da dinitrobenzena. As formas estáveis dos dois compostos são completamente diferentes em vista cristalográfica, sendo a do

(34) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 10.

(35) K. HRYNAKOWSKI e Z. KAPUSCINSKI, C. 1934. I. 3701.

(36) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 11.

primeiro rombica bipiramidal³⁷ e a do segundo monoclinica prismática.³⁸

31. *Sistema binário: 2,4-Dinitrofenól + 2,4-Dinitroanisól.*

% Fenól	:	0,0	4,6	18,5	30,0	40,0	58,8	79,7	94,6	100
P. D. °C	:	95,0	69,0	70,1	70,2	70,1	70,1	70,0	70,2	112,8
P. F. °C	:	95,8	92,5	83,0	74,6	75,0	90,2	103,0	111,0	113,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 70° e 35% de 2,4-dinitrofenól.

32. *Sistema binário: 2,4-Dinitrofenól + 2,4-Dinitroanilina.*

% Anilina	:	0,0	4,8	11,3	15,6	19,8	20,3	30,7	40,0	59,8
P. D. °C	:	112,8	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	104,8
P. F. °C	:	113,8	112,5	110,8	109,5	107,2	107,0	119,5	130,3	151,0
			80,5	95,2	100					
			105,0	104,8	179,0					
			167,0	176,5	180,0.					

Sistema eutético com ponto eutético a 105° e 22% de 2,4-dinitroanilina. BRANDSTÄTTER³⁹ indica valores idênticos (105°, 22%) para o eutético, diz porém que a “determinação dos pontos de fusão das misturas foi muito dificultada pela forte decomposição”. Não comunica porisso os dados dos pontos de fusão e diz que os valores inseridos no gráfico são valores médios, “sendo que as diversas determinações diferem bastante entre si”. Neste caso, nosso método é pois mais vantajoso sendo que as determinações não oferecem nenhuma dificuldade (nem foi necessário fechar os capilares à lampada) e os valores são bem reproduzíveis.

33. *Sistema binário: 2,4-Dinitrofenól + 2,4-Dinitrotoluená.*

% Fenól	:	0,0	5,4	10,0	20,1	30,1	31,0	40,2	41,8	48,2
P. D. °C	:	70,4	56,6	56,7	56,6	56,6	56,6	56,7	56,7	56,7
P. F. °C	:	71,2	69,0	66,2	61,2	62,0	62,5	72,3	74,3	80,5
			50,3	57,8	60,4	69,6	79,8	89,9	95,2	100
			56,7	56,7	56,7	56,7	56,8	56,7	56,7	112,8
			82,3	88,5	90,5	98,0	103,0	108,8	112,0	113,8.

Ponto eutético a 56,7° e 26% de 2,4-dinitrofenól. BRANDSTÄTTER⁴⁰ encontrou este ponto a 56° e 26% e seus pontos de fusão:

% Fenol	:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P. F. °C	:	71	66	61	64	74	83	91	98	104	109	114

concordam em geral bem com nossas curvas do liquidus.

(37) H. STEINMETZ, Z. Kryst. 54, 467 (1915).

(38) C. BODEWIG, Z. Kryst. 3, 389 (1879); K. HEYDRICH, *ibid.* 48, 266 (1910); F. M. JAEGER, C. 1926. I. 1528.

(39) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 13.

(40) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 13.

Menciona a Autora porém uma "só muito pequena miscibilidade" do fenól com menos de 15% da toluena e desenha no gráfico uma curva do solidus que atinge a horizontal eutética a ca. 88% do fenól. Como porém encontramos a extensão da horizontal eutética até 95% examinámos mais uma mistura de 94,7% e verificámos que ela degela também a 57°.

34. *Sistema binário: 2,4-Dinitroanisól + 2,4-Dinitroanilina.*

% Anilina	:	0,0	4,6	9,6	16,9	19,8	38,9	59,7	81,1	94,3
P. D. °C	:	95,0	80,0	80,1	80,0	80,1	79,9	80,0	80,2	80,1
P. F. °C	:	95,8	92,5	89,0	90,0	97,7	130,4	153,2	169,6	176,3
			100							
			179,0							
			180,0.							

Sistema eutético com ponto eutético a 80° e 14% de 2,4-dinitroanilina.

35. *Sistema binário: 2,4-Dinitroanisól + 2,4-Dinitrotoluena.*

% Anisól	:	0,0	4,8	19,8	29,2	38,5	50,1	59,5	69,5	81,6
P. D. °C	:	70,4	65,0	60,2	58,5	57,0	56,5	56,5	56,4	59,8
P. F. °C	:	71,2	68,8	63,6	61,5	59,2	58,4	66,5	75,0	84,0
			90,4	95,3	100					
			68,0	75,5	95,0					
			89,6	92,5	95,8.					

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 56,5° e 48% e lacuna de miscibilidade de ca. 43% a 77% de 2,4-dinitroanisól.

36. *Sistema binário: 2,4-Dinitroanilina + 2,4-Dinitrotoluena.*

% Anilina	:	0,0	5,5	14,3	19,7	40,1	59,7	79,6	95,4	100
P. D. °C	:	70,4	67,4	67,5	67,6	67,7	67,6	67,7	67,8	179,0
P. F. °C	:	71,2	69,0	87,3	99,6	133,0	153,8	167,9	177,5	180,0.

Ponto eutético a 67,6° e 8% de 2,4-dinitroanilina. M. BRANDSTÄTTER⁴¹ encontrou, em perfeita concordância com o que achamos, o eutético a 68° e 8%. Seus pontos de fusão concordam em grande parte com nossa curva do líquidus achando-se nas concentrações médias porém mais baixos, sobretudo o P.F. da mistura de 40% que quasi dá o aspeto de um ponto de transição:

% Anilina	:	0	5	8	10	20	30	40	50	60	70	80
P. F. °C	:	71	69	68	76	102	117	128	140	150	159	167
			90	100								
			174	179.								

(41) M. BRANDSTÄTTER, ref. (7), 14.

A Autora diz que as substancias são misciveis até ca. 8% no máximo e no gráfico indica uma miscibilidade até ca. 3% da di-nitroanilina. Tal miscibilidade tão pequena não é possível descobrir pela termoanálise no caso de uma diferença de só ca. 3° entre a fusão da substancia pura e a do eutético.

S U M M A R Y

Systematic Study on the Isomorphogeneous Replaceability of the Halogen Atoms and Pseudoatoms in the position 1- of 2,4-Dinitrobenzene.

To examine the isomorphogeneous replaceability of the halogens, the "pseudoatoms" OH, NH₂, CH₃ and also H and OCH₃ in a single group of compounds, the m-dinitrobenzene series was selected because of the convenient melting points of the substances for thermoanalytical purposes and because of the existence of crystallographical data for the majority of them. Thus the solid-liquid phase diagrams of all 36 possible binary systems of m-dinitrobenzene (*I*), 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (*II*), 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (*III*), 1-bromo-2,4-dinitrobenzene (*IV*), 1-iodo-2,4-dinitrobenzene (*V*), 2,4-dinitrophenol (*VI*), 2,4-dinitroanisole, stable form (*VII*), 2,4-dinitroaniline (*VIII*), and 2,4-dinitrotoluene (*IX*) were studied by the thaw-melting method (CA. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503) and, in part, also by microscopical examinations.

The isomorphous relationship among the stable forms of the compounds are very small in this series. On the other hand the polymorphism of these substances is very pronounced to which is due in many cases the aspect of the diagrams. Cf. Brandstätter, C.A. 40, 2726; 43, 3277 (the last abstract is very wrong!).

II (m. 26°) and *III* (m. 51°), eutectoid point at 17° and 13 wt.% *III*, transition point at 28° and 57% *III*, gaps of miscibility in the solid state at less than 5% to about 20% and at 64% to about 91% *III*. Between the eutectoid and the transition point a mixed crystal series of two unstable forms of the components is established. *II* and *IV* (m. 72°), type V with eutectoid point at 16.2° and 25% *IV* and gap at 8% to 78% *IV*. *II* and *V* (m. 88.7°), eutectic point at 16.2° and 21% *V*. *II* and *I* (m. 90.8°), type V, eutectoid point at 16° and 5% *I*, miscibility above 68% *I*. *II* and *VI* (m. 113.8°), type V, eutectoid point at 20° and 9% *VI*, miscibility above 69% *VI*. *II* and *VII* (m. 95.8°), eutectic point at 15° and 20% *VII*. *II* and *VIII* (m. 180°), eutectic point at 22° and 4% *VIII*. *II* and *IX* (m. 71.2°), eutectic point at 18° and 13% *IX*. *III* and *IV*, continuous mixed crystal series of type I. *III* and *V*, isodimorpheous type V, eutectoid point at 47° and 37% *V*, gap at about 20% - 80% *V*; *III* (m. 40°) and *V* form a continuous mixed crystal series of type I. *III* and *I*, eutectic point at 33.9° and 33.5% *I*. *III* and *VI*, eutectic

point at 41.3° and 17% VI. III and VII, type V, eutectoid point at 38° and 35% VII, gap at 8% - 73% VII. III and VIII, eutectic point at 48.9° and 3% VIII. III and IX, isodimorpheous type V, eutectoid point at 43° and 17% IX, gap at about 5% - 45% IX; III (m. 28°) and IX form a continuous mixed crystal series of type I. IV and V, isodimorpheous type V, eutectoid point at 66° and 27% V, gap at 23% - 32% V; IV (m.about 63°) and V form a continuous mixed crystal series of type I. IV and I, eutectic point at 51.8° and 33% I. IV and VI, eutectic point at 57.5° and 23% VI. IV and VII, type V, eutectoid point at 49.2° and 34% VII, gap at about 17% - 80% VII. IV and VIII, eutectic point at 67° and 5% VIII. IV and IX, isodimorpheous type V, eutectoid point at 55.5° and 73% IV, gap at about 30% - 94% IV. The stable form of IX give with an unstable form of IV (m. 46°) a continuous mixed crystal series of type I. V and I, eutectic point at 57° and 33% I. V and VI, eutectic point at 65.8° and 23% VI. V and VII, type V, eutectoid point at 62° and 34% VII, gap at less than 5% to 78% VII. V and VIII, eutectic point at 81.2° and 6% VIII. V and IX, eutectic point at 52° and 48% V. I and VI, eutectic point at 69° and 34.5% VI. I and VII, eutectic point at 54° and 51% VII. I and VIII, intersection of a continuous mixed crystal series of the stable form of I with an unstable form of VIII (type III with minimum at 89° and 10% VIII) with the liquidus curve of the stable form of VIII; transition point at 91° and 17% VIII. I and IX, eutectic point at 43° and 43.5% I. VI and VII, eutectic point at 70° and 35% VI. VI and VIII, eutectic point at 105° and 22% VIII. VI and IX, eutectic point at 56.7° and 26% VI. VII and VIII, eutectic point at 80° and 14% VIII. VII and IX, type V, eutectoid point at 56.5° and 48% VII, gap at about 43 - 77% VII. VIII and IX, eutectic point at 67.6° and 8% VIII.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

VII. A INTERSUBSTITUIÇÃO ISOMORFOGÊNEA DOS HALOGENEOS E PSEUDOHALOGENEOS NA POSIÇÃO BETA DA NAFTALENA.

Por

Heinrich Rheinboldt e Germinio Nazário

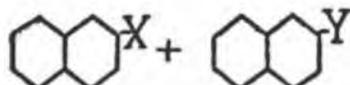
(Com 11 figuras)

Vários pesquisadores, especialmente GRIMM, GÜNTHER e TITTUS¹, KLEMM e SCHIEMANN², KOFLER e BRANDSTÄTTER³, já se dedicaram ao estudo da intersubstituição isomorfogênea dos halogêneos e grupos pseudohalogêneos (OH, NH₂, CH₃ no sentido da tese do translocamento dos hidretos de GRIMM⁴) na posição beta da naftalena estabelecendo os diagramas de fases sólido-líquido de diversos sistemas binários. Repetimos o estudo de sete desses sistemas⁵ por terem sido interpretados de modo divergente⁶, em parte por causa do minúsculo tamanho dos gráficos publicados e por falta dos dados numéricos nas publicações dos autores⁷.

O estudo porém estava incompleto. Não se investigara nenhum sistema com 2-iodonaftalena e só poucos com 2-bromo- e 2-fluoronaftalena. Para completar o quadro que é apresentado na Fig. 1, investigamos os 14 sistemas restantes das 28 combinações possíveis. São estes que apresentamos neste trabalho.

-
- (1) H. G. GRIMM, M. GÜNTHER e H. TITTUS, Z. physik. Chem. (B) 14, 169-218 (1931).
 - (2) L. KLEMM, W. KLEMM e G. SCHIEMANN, *ibid.* (A) 165, 379-390 (1933).
 - (3) a) A. KOFLER, Ber. 75, 998 (1942); b) Z. physik. Chem. (A) 191, 241 (1942); c) *ibid.* (A) 192, 229-259 (1943).
 - (4) H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925), C. 1926. I. 294; Naturwiss. 17, 557 (1929).
 - (5) G. NAZÁRIO, a) Estudo sobre a substituição isomorfa dos halogêneos e pseudohalogêneos na posição beta da molécula da naftalena, Tese de Doutorado (São Paulo, 1946). b) Sobre alguns sistemas binários de beta derivados da naftalena, Rev. Inst. Adolfo Lutz 8, 137-167 (1949), Chem. Abstr. 44, 421 (1950).
 - (6) F. HÖLZL, em LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Physikalisch-Chemische Tabellen", 5.ª ed., Erg. Bd. III (1935), tabela 122, pg. 563-578; espec. pg. 568, 569, 573, 575. J. TIMMERMANS, "Les Solutions Concentrées" (Masson & Cie., Paris, 1936), pg. 95, 194, 262, 402, 453.
 - (7) É isto um exemplo ilustrativo, como o valor de um trabalho experimental pode ser prejudicado ou totalmente destruído pela restrição excessiva do texto e sobretudo pela supressão da publicação dos dados experimentais.

¹ F + Cl	² F + Br	³ F + J	⁴ F + H	⁵ F + OH	⁶ F + NH ₂	⁷ F + CH ₃
CMIII	CMIII	CMIII	CMI	CMIV	CMIV	CMI
	⁸ Cl + Br	⁹ Cl + J	¹⁰ Cl + H	¹¹ Cl + OH	¹² Cl + NH ₂	¹³ Cl + CH ₃
	CMI	CMIII	CMIII	CMIV	CMIV	CM I
		¹⁴ Br + J	¹⁵ Br + H	¹⁶ Br + OH	¹⁷ Br + NH ₂	¹⁸ Br + CH ₃
		CMIII	CMIII	CMIV	CMIV	CM II
			¹⁹ J + H	²⁰ J + OH	²¹ J + NH ₂	²² J + CH ₃
			E	E	CMV	CMI
				²³ H + OH	²⁴ H + NH ₂	²⁵ H + CH ₃
				CMI	CMV	E
					²⁶ OH + NH ₂	²⁷ OH + CH ₃
					Cp 1:1 + CM	CMIV
						²⁸ NH ₂ + CH ₃
						E



E = Eutético

CM = Cristais mistos
dos tipos I, II, III, IV e V.

Cp. = Composto molecular.

FIG. 1

Nº 1,2,4,8,10,15 veja ref. (2), nº 2,4,8,10 também ref. (5b). — Nº 11,12,13,27,28 veja ref. (1), nº 11,12,27 também ref. (5b). — Nº 14, veja também N. M. CULLINANE e S. J. CHARD, J. Chem. Soc. 1948, 805. — Nº 23: H. CROMPTON e M. A. WHITELEY, J. Chem. Soc. 67, 327 (1895), Jber. Chem. 1895. I. 145; F. W. KÜSTER, Z. physik. Chem. 17, 357 (1895), C. 1895. II. 148 e 341, Jber. Chem. 1895, 188; E. RUDOLFI, Z. physik. Chem. 66, 705 (1909), C. 1909. II. 333; H. A. MIERS e F. ISAAC, J. Chem. Soc. 93, 927 (1908), C. 1908. II. 251; H. RHEINOLDT e M. KIRCHEISEN, J. prakt. Chem. (2) 113, 199 (1926); KOFLEER, ref. (3a, 3c). — Nº 24,26 veja ref. (3b, 3c).

O parentesco cristalquímico é essencialmente pronunciado nessa série. Encontramos eutéticos somente nos três sistemas de naftalena com iodonaftalena (n.º 19) e com metilnaftalena (n.º 25) e da iodonaftalena com naftól (n.º 20) havendo nos 11 outros casos investigados formação contínua ou limitada de cristais mistos. Nos 28 sistemas binários do quadro total só há ausência de cristais mistos em 4 casos. Iodonaftalena mostra pois como se vê pela Fig. 1, um comportamento totalmente diferente dos três outros halogonaftalenas, também a metilnaftalena difere em relação à naftalena do amino- e do hidroxilocomposto⁸. Séries contínuas de cris-

(8) A. NEUHAUS, Z. Kryst. 101, 177 (1939), provou que 2-metilnaftalena e naftalena não são roentgenograficamente comensuráveis.

tais mistos (tipo III) encontramos nos sistemas da iodonaftalena com fluoro- (n.º 3), cloro- (n.º 9) e bromonaftalena (n.º 14) de modo que em todas as combinações das 2-halogenonaftalenas há uma formação contínua de cristais mistos. Também com metilnaftalena todos os halogenoderivados formam cristais mistos. Estranho e especialmente interessante é o sistema de bromo- e metilnaftalena (n.º 18). Enquanto que nos três outros casos (n.º 7, 13, 22) se apresenta cada vez o tipo I, passam aqui as curvas do liquidus e do solidus por um máximo apresentando o tipo II. Este tipo de séries contínuas de cristais mistos, se bem que termodinamicamente deduzido por BAKHUIS-ROOZEBOOM⁹, foi muito raramente encontrado, de modo que CAMPBELL¹⁰ quiz negar-lhe a existencia, insinuação que foi porém energeticamente refutada por TIMMERMANS¹¹. Nessas circunstancias dedicámos ao estudo desse sistema um cuidado especial, repetindo-o por métodos diferentes e com substancias de origem ou preparação diferente, especialmente porque na literatura existe à respeito do ponto de fusão da 2-metilnaftalena grande incerteza, apesar de não se encontrar nenhuma indicação sobre formas polimorfas dessa substancia¹². Confirmou-se o tipo II. Como porém o máximo das curvas corresponde à composição de um composto: 2-metilnaftalena + 2 (2-bromonaftalena) trata-se talvez da formação desse composto que forma séries contínuas de cristais mistos do tipo I com ambos os componentes. Em tal caso o tipo II está fora de duvidas e este caso seria semelhante ao do 2-naftól + 2-naftilamina (n.º 26). Continua porém inexplicado porque os três outros halogenonaftalenas se comportam em relação à metilnaftalena de modo diferente.

Relativamente frequente é o tipo IV que aparece nos sistemas de fluoro-, cloro- e bromonaftalena com naftól (n.º 5, 11, 16) e com naftilamina (n.º 6, 12, 17) como também no sistema de naftól e metilnaftalena (n.º 22). O aspecto dos diagramas de fases desses sistemas é muito semelhante. O tipo V, ao contrário é relativamente raro nessa série, só o encontramos no sistema de iodonaftalena e naftilamina (n.º 21).

No quadro total dos 28 sistemas binários apresentam-se 15 séries contínuas de cristais mistos, dos quais 5 do tipo I, 9 do tipo III e uma do tipo II; há 9 casos de formação limitada de cristais mistos, dos quais 7 do tipo IV e 2 do tipo V, e 4 casos de eutéticos simples.

(9) H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. 30, 385 (1899), espec. 395-96.

(10) A. N. CAMPBELL, Nature 153, 530 (1944), Chem. Abstr. 38, 4858 (1944).

(11) J. TIMMERMANS, Nature 154, 23 (1944), Chem. Abstr. 38, 5720 (1944).

(12) Veja a nota (14).

EXPERIÊNCIAS

As substâncias, em parte, eram produtos comerciais que foram cuidadosamente purificados até apresentarem P. F. constante, concordante com as indicações da literatura, e com pequeno intervalo entre P. D. e P. F. Outra parte das substâncias foi preparada por métodos conhecidos: Sobre a preparação da *2-fluoronaftalena* veja ESTE BOLETIM, N.º 2 (1947), pg. 140; o preparado foi novamente destilado com vapor de água em meio fracamente alcalino e depois recristalizado diversas vezes de etanol, F. 59,4°-60,0°. Sobre a preparação de *2-bromonaftalena* segundo o método de NEWMANN e WISE¹³ veja ref. (5b); F. 55,6°-56,2°, destilado com vapor de água em meio fracamente alcalino, cristalizado de etanol e secado no vácuo a 50°.

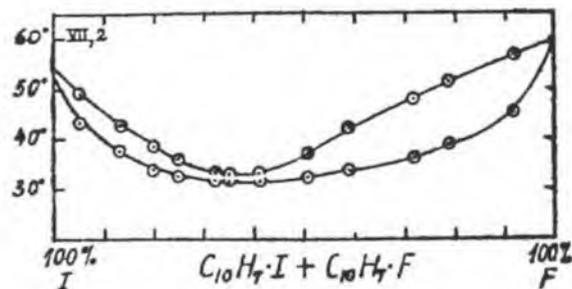
Consideração especial merece a *2-metilnaftalena* pelos motivos acima expostos. Usámos um produto da EASTMAN KODAK Co. que foi destilado a 1 mm recolhendo-se a fração de 91°-92° que foi novamente destilada recristalizando-se a fração de 91,5°-92°/1 mm diversas vezes de etanol. Cristais incolores de F. 33,6°-34,5°. Provou-se estar a substância isenta de compostos de enxofre. Os pontos de fusão da literatura estendem-se sobre um intervalo de 10° (!) sem que seja mencionado uma polimorfia do composto e sem diferença si se trata de compostos sintéticos ou de produtos extraídos de alcatrão ou de petróleos.¹⁴

- (13) M. S. NEWMANN e P. H. WISE, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2847 (1941).
- (14) P. F. 32°; 32,5°; 32°-33°; 34°; 34°; 37°-38°; 39°: BEILST., vol. V, pg. 567, vol. V, E. I, pg. 266, vol. V, E. II, pg. 463. — P. F. 30°-32°: W. BORSCHE e J. NIEMANN (sintético), Ann. 499, 59 (1932), C. 1932. II, 3726. P. F. 32°: F. BODROUX (sintético), Bull. soc. chim. France [3] 25, 456 (1901), C. 1901. I. 1321; R. WEISSGERBER e O. KRUBER (sintético), Ber. 52, 353 (1919); S. Ch. SENGUPTA (sintético), J. prakt. Chem. [2] 151, 91 (1938); T. COSIUG (petróleo), C. 1938. II. 232. P. F. 31,5°-32,5°: K. A. AUWERS e A. FRÜHLING, Ann. 422, 192 (1921), C. 1921. I. 769. P. F. 32,5°: G. WENDT (alcatrão), J. prakt. Chem. [2] 46, 317 (1892), C. 1892. II. 869, Ber. 25, Ref., 857 (1892). P. F. 32°-33°: V. VESELY e F. STURSA (sintético), C. 1934. I. 3589; J. D. FULTON e R. ROBINSON (sintético), J. Chem. Soc. 1939, 201; Ch. C. PRICE et al., J. Amer. Chem. Soc. 63, 1860 (1941). P. F. 33°: S. F. BIRCH e W. NORRIS (petróleo), J. Chem. Soc. 1926, 2553. P. F. 34°: N. M. CULLINANE e J. CHARD (sintético), *ibid.*, 1948, 805. P. F. 34,1°: H. M. HUFFMAN, G. S. PARKS e M. BARMORE, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3877 (1931); PARKS e HUFFMAN, Ind. Eng. Chem. 23, 1138 (1931), C. 1931. II. 3086. P. F. 34,44°: B. J. MAIR e A. J. STREIFF (petróleo), Chem. Abstr. 34, 6804 (1940). P. F. 34,5°: S. C. J. OLIVIER e J. WIT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 57, 92 (1938), C. 1938. I. 3042. P. F. 34°-35°: Ch. C. PRICE et al., J. Amer. Chem. Soc. 63, 1560 (1941). P. F. 35°: A. V. GROSSE e V. N. IPATIEFF, J. Org. Chem. 2, 458 (1937); SHIONOGI DRUG MANUF. Co. (sintético), Chem. Abstr. 43, 3848 (1949). P. F. 35,1°: J. M. WEISS e Ch. R. DOWNS (coque), J. Ind. Eng. Chem. 15, 1022 (1923), C. 1924. I. 1294; Intern. Crit. Tabl., vol. I (1926), pg. 241, n.º 4039. P. F. 36°: N. CAMPBELL, W. ANDERSON e J. GILMORE (sintético), J. Chem. Soc. 1940, 820. P. F. 37°: H. G. GRIMM et al., ref. (1); P. SAH (sintético), Rec. trav. chim. Pays-Bas 59, 1021 (1940), C. 1941. I. 212, Chem. Abstr. 35, 4763 (1941). P. F. 37°-38°: R. FITTIG (sintético), Ber. 20, 3183 (1887); H. WICHELHAUS (alcatrão), Ber. 24, 3920 (1891). P. F. 41°-42°: A. FOCK, Z. Kryst. 23, 215 (1895), C. 1895. II. 591.

SISTEMAS BINARIOS

As diversas misturas de todos os sistemas binários foram preparadas por fusão comum dos componentes e trituração das fusões solidificadas.

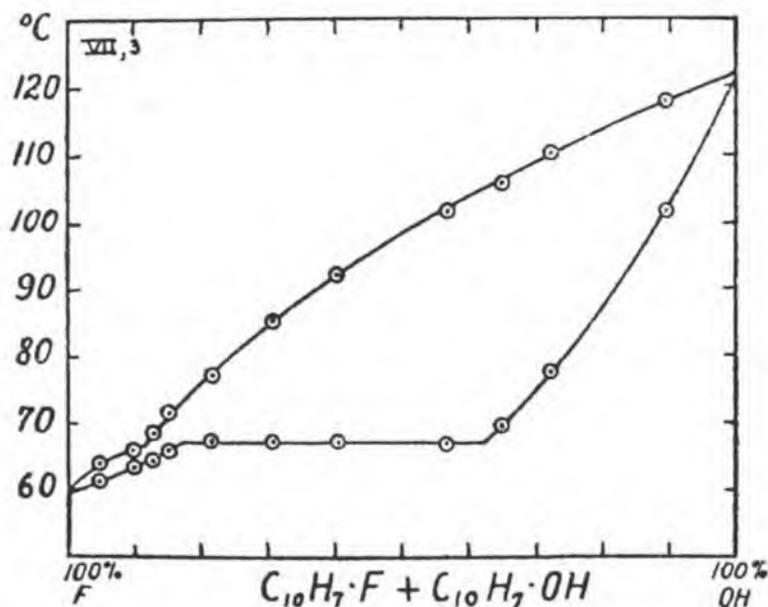
1. [3]* Sistema binário: 2-Fluornaftalena + 2-Iodonaftalena. Fig. 2.



% Fluoreto	: 0,0	5,0	12,8	19,8	24,4	32,1	34,5	40,5	50,6
P. D. °C	: 53,0	43,3	37,4	34,1	32,8	31,8	31,7	31,7	32,7
P. F. °C	: 54,0	49,0	42,8	38,6	36,1	33,2	33,1	33,4	37,2
		58,8	71,7	78,5	91,9	100			
		33,8	36,2	38,8	45,5	59,4			
		42,3	48,0	51,5	56,9	60,0.			

Série continua de cristais mistos do tipo III com mínimo a ca. 32° e 37% de 2-fluornaftalena. O exame microscópico de um preparado de contacto das duas substancias mostra a formação de cristais uniformes que atravessam a zona do contacto e cuja fusão começa na zona de contacto alargando-se lentamente para as extremidades.

2. [5] Sistema binário: 2-Fluornaftalena + 2-Naftol. Fig. 3.

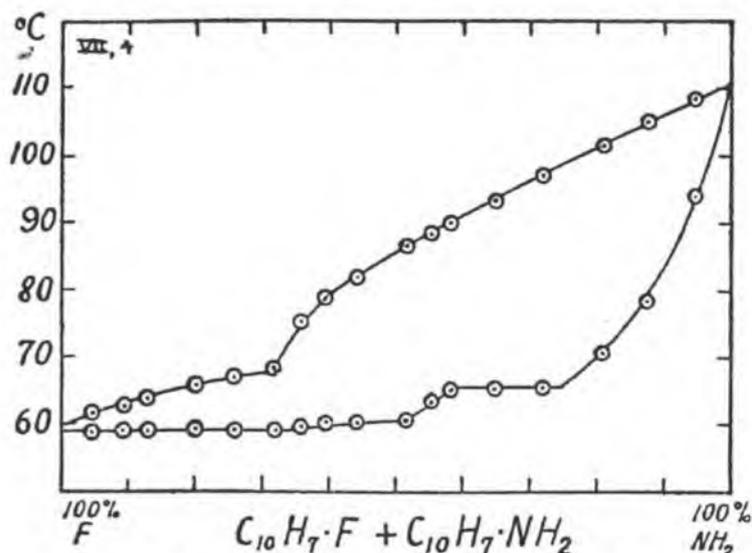


* Estes numeros se referem à numeração da Fig. 1.

% Naftól	:	0,0	4,9	9,9	12,9	15,1	21,7	30,9	40,4	56,9
P. D. °C	:	59,4	61,3	63,6	64,5	66,0	67,4	67,5	67,5	67,2
P. F. °C	:	60,0	64,0	66,2	68,9	71,9	77,8	85,6	92,1	101,6
		65,0	72,4	89,6	100					
		69,6	77,8	101,4	121,4					
		105,8	110,0	118,0	122,0.					

Sistema de cristais mistos do tipo IV com ponto de transição a 67,5° e 12% e lacuna de miscibilidade de 17% a 63% de naftól.

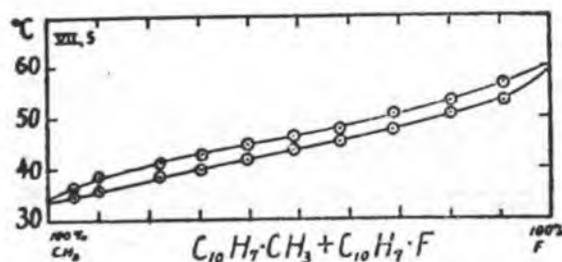
3. [6] Sistema binário: 2-Fluornaftalena + 2-Naftilamina. Fig. 4.



% Amina	:	0,0	4,3	9,3	12,9	20,2	25,6	31,8	35,6	39,7
P. D. °C	:	59,0	59,0	59,1	59,0	59,0	59,1	59,1	59,9	60,1
P. F. °C	:	60,0	61,5	62,7	63,9	65,8	67,0	68,0	75,1	78,4
		44,3	51,3	55,1	57,8	64,7	71,7	80,9	87,7	94,8
		60,3	60,5	63,3	65,2	65,6	65,8	70,5	78,7	94,0
		81,9	86,5	88,4	90,0	93,3	97,0	101,7	105,2	108,6
		100								
		109,8								
		110,8.								

Sistema de cristais mistos do tipo IV com ponto de transição a 67,5° e 31,5% e lacuna de miscibilidade de 58% a 75% de 2-naftilamina.

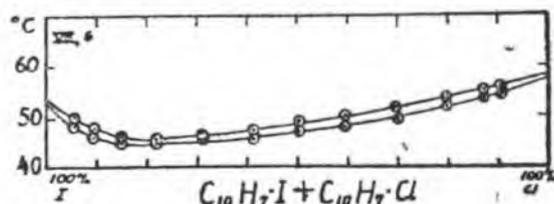
4. [7] Sistema binário: 2-Fluornaftalena 2-Metilnaftalena. Fig. 5.



% Fluoreto	:	0,0	5,0	10,0	22,1	30,3	39,6	48,8	58,1	68,8
P. D. °C	:	33,6	34,6	36,0	38,3	39,9	41,8	43,6	45,1	47,4
P. F. °C	:	34,5	36,5	38,6	41,3	42,8	44,5	46,0	47,6	50,3
		80,3	90,7	100						
		50,5	53,1	59,2						
		53,0	56,6	60,0.						

Série contínua de cristais mistos do tipo I. Num preparado de contacto vê-se a formação de cristais uniformes cuja fusão se inicia no lado da metilnaftalena progredindo lentamente para o lado da fluornaftalena.

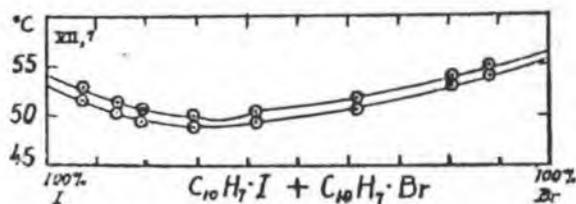
5. [9] *Sistema binário: 2-Cloronaftalena + 2-Iodonaftalena.*
Fig. 6.



% Cloreto	:	0,0	5,7	9,5	15,1	22,2	31,0	41,3	50,4	59,5
P. D. °C	:	53,0	48,5	46,2	45,0	45,0	45,6	45,9	47,0	48,0
P. F. °C	:	54,0	50,3	48,2	46,3	45,8	47,0	47,8	49,1	50,4
		69,8	79,9	87,3	90,7	100				
		49,7	52,0	53,2	54,3	57,3				
		52,1	54,1	55,0	55,8	58,0.				

Série contínua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 45-45,5° e 18% de 2-cloronaftalena. O exame de um preparado de contacto mostra a formação de cristais uniformes que atravessam a zona de contacto e começam a fundir nessa zona alargando-se a fusão para os lados opostos.

6. [14] *Sistema binário: 2-Bromonaftalena + 2-Iodonaftalena.*
Fig. 7.

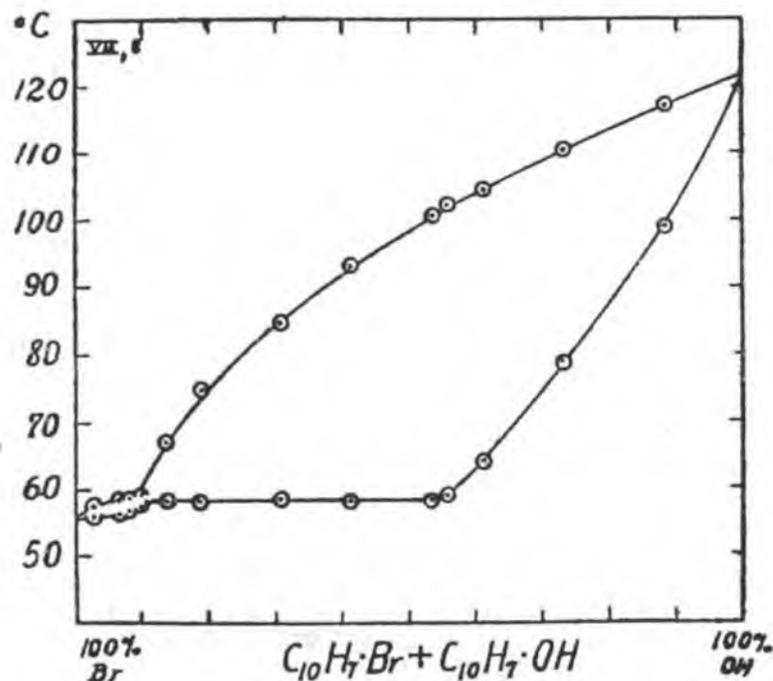


% Brometo	:	0,0	7,0	13,9	19,2	29,4	41,6	61,6	80,5	88,2
P. D. °C	:	53,0	51,6	50,4	49,6	49,0	49,6	50,8	53,0	54,0
P. F. °C	:	54,0	52,7	51,4	50,7	50,0	50,6	51,9	54,2	55,0

100
55,6
56,2.

Série continua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 49,5° e ca. 30% de 2-bromonaftalena. O exame microscópico de um preparado de contacto confirma a formação de uma única espécie de cristais que atravessam a zona do contacto e cuja fusão se inicia nessa zona progredindo rapidamente para os lados opostos.

7. [16] Sistema binário: 2-Bromonaftalena + 2-Naftól. Fig. 8.

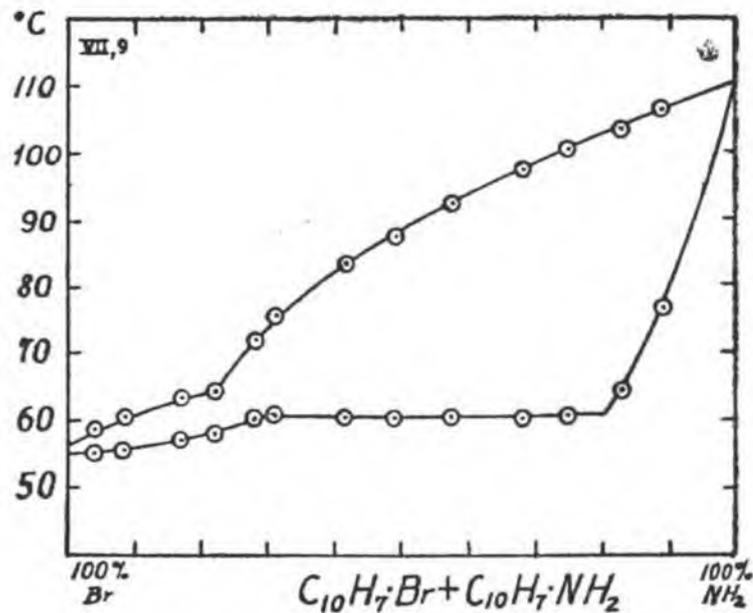


% Naftól	:	0,0	2,7	6,6	7,9	9,9	13,5	18,5	30,6	41,2
P. D. °C	:	55,6	56,0	56,6	57,0	57,8	58,6	58,6	58,5	58,6
P. F. °C	:	56,2	57,8	58,6	59,0	59,4	67,0	74,8	84,8	93,0

53,5 55,5 61,2 73,1 88,5 100
58,6 59,0 64,0 79,0 99,2 121,4
100,5 102,0 104,2 110,1 117,2 122,0.

Sistema de cristais mistos do tipo IV com ponto de transição a 59° e 10% e lacuna de miscibilidade de 12% a 55% de 2-naftól.

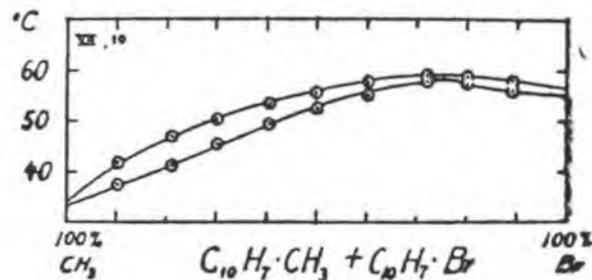
8. [17] Sistema binário: 2-Bromonaftalena + 2-Naftilamina.
Fig. 9.



% Naftilamina	:	0,0	4,0	8,6	17,0	22,2	28,3	31,2	41,7
P. D. °C	:	55,1	55,1	55,8	57,2	58,1	60,2	60,8	60,8
P. F. °C	:	56,0	58,8	60,5	63,4	64,0	72,0	75,8	83,7
			49,1	57,4	68,0	75,1	82,8	88,9	100
			60,6	60,9	60,6	60,9	64,6	76,9	109,8
			87,5	92,4	97,5	100,5	103,5	106,5	110,8.

Sistema de cristais mistos do tipo IV com ponto de transição a 63,8° e 22% e lacuna de miscibilidade de ca. 30% a 80% de 2-naftilamina.

9. [18] Sistema binário: 2-Bromonaftalena + 2-Metilnaftalena.
Fig. 10.



% Brometo	:	0,0	10,0	21,1	30,2	40,7	50,0	60,4	72,1	80,2
P. D. °C	:	33,6	37,5	41,5	45,6	49,5	53,0	55,4	58,0	57,2
P. F. °C	:	34,5	41,9	47,1	50,5	53,7	55,9	58,1	59,2	59,1
			89,1	100						
			56,0	55,6						
			58,5	56,2.						

Série contínua de cristais mistos passando as curvas do liquidus e do solidus por um máximo a 58,5°-59,5° e ca. 75% de bromonaftalena. Tipo II, talvez causado pela formação de um composto $C_{11}H_{10} \cdot 2 C_{10}H_7Br$ (= 74,5% $C_{10}H_7Br$) que forma cristais mistos do tipo I com ambos os componentes. As misturas foram preparadas por fusão dos componentes e os pontos de degêlo e fusão determinados numa mesma amostra das fusões solidificadas e trituradas. Misturando-se simplesmente os componentes por intima trituração obtem-se pontos identicos, p.e. 79,8% do brometo: P. D. 57,2° e P. F. 59,2°. A curva dos pontos de congelação tem um traçado análogo à dos pontos de fusão. Também com outros preparados de metilnaftalena (FRAENKEL e LANDAU, Berlim, F. 34,8°-35,7°) ou de bromonaftalena (F. 54,6°-55,4°), preparada segundo a receita de E. LELLMANN e A. REMY, Ber. 19, 810 (1886), observou-se o fenómeno do máximo da fusão. Um preparado de contacto das duas substancias mostra a formação de cristais mistos homogêneos cuja fusão se inicia no lado da metilnaftalena progredindo lentamente para o meio; num certo instante começa a fusão no lado da bromonaftalena avançando mais depressa para o meio até se unirem as duas fusões. E' facil fazer o aquecimento de tal modo que se conserva entre as duas fusões uma faixa sólida que funde em ultimo lugar com aumento de temperatura.

10. [19] *Sistema binário: 2-Iodonaftalena + Naftalena.*

% Iodeto	:	0,0	5,1	10,0	18,2	25,6	32,0	50,0	62,2	76,5
P. D. °C	:	53,0	33,5	33,6	33,4	33,4	33,2	33,2	33,4	33,4
P. F. °C	:	54,0	50,2	46,4	39,2	36,5	44,5	59,7	66,6	73,2
		85,0	90,6	94,6	100					
		33,2	33,4	33,5	79,4					
		76,0	77,6	78,6	80,0.					

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 33,5° e 23,5% de naftalena.

11. [20] *Sistema binário: 2-Iodonaftalena + 2-Naftól.*

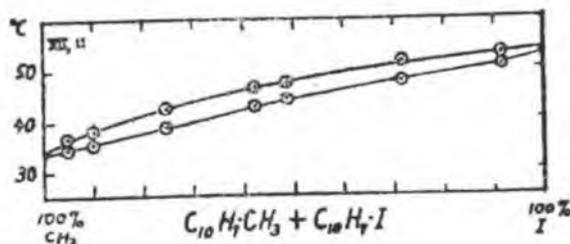
% Naftól	:	0,0	3,4	6,9	10,4	17,2	29,7	52,4	65,1	80,0
P. D. °C	:	53,0	50,4	50,2	49,8	50,2	50,2	50,3	50,6	51,0
P. F. °C	:	54,0	52,4	59,0	65,0	78,0	89,0	102,2	108,8	114,6
		89,7	100							
		51,0	121,4							
		118,7	122,0.							

Simple sistema eutéctico com ponto eutéctico a 50,5° e 5% de 2-naftól.

12. [21] Sistema binário: 2-Iodonaftalena + 2-Naftilamina.

% Amina	:	0,0	3,8	6,7	10,6	19,6	27,8	41,6	49,4	57,7
P. D. °C	:	53,0	48,5	48,4	48,4	48,4	48,4	48,5	48,4	49,8
P. F. °C	:	54,0	52,3	51,1	51,3	63,5	73,4	85,8	91,0	95,0
		60,2	68,3	80,9	89,7	95,2	100			
		50,3	55,0	63,0	75,0	88,0	109,8			
		96,0	99,6	104,5	107,5	109,5	110,8.			

Sistema de cristais mistos do tipo V com ponto eutectoide a 48,4° e 9% e lacuna de miscibilidade de <4% a 55% de 2-naftilamina.

13. [22] Sistema binário: 2-Iodonaftalena + 2-Metilnaftalena.
Fig. 11.

% Iodeto	:	0,0	4,8	9,9	24,5	42,0	48,7	71,4	91,6	100
P. D. °C	:	33,6	34,7	35,8	38,9	42,8	44,6	47,8	50,8	53,0
P. F. °C	:	34,5	36,8	38,2	42,4	46,5	47,7	51,4	53,2	54,0.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto revela a formação de cristais únicos através o preparado inteiro cuja fusão começa no lado da metilnaftalena e progride lentamente para o lado da iodonaftalena.

14. [25] Sistema binário: Naftalena + 2-Metilnaftalena.

% Naftalena	:	0,0	5,9	10,8	20,0	30,4	38,4	49,2	72,3	89,1
P. D. °C	:	33,6	25,6	26,0	25,2	25,0	25,8	25,0	25,2	26,0
P. F. °C	:	34,5	33,0	31,5	28,7	27,6	37,5	49,0	65,2	75,5

100

79,4

80,2.

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 25,5° e 29% de naftalena. CULLINANE e CHARD¹⁵ que investigaram também este sistema empregando o mesmo método chegaram ao mesmo resultado: eutéctico a 26,8° e ca. 25 mol.% de naftalena.

(15) N. M. CULLINANE e S. J. CHARD, J. Chem. Soc. 1948, 805.

S U M M A R Y

Isomorphogeneous Replaceability of Halogens and Pseudohalogens in the Beta Position of Naphtalene.

Many authors have already studied the isomorphogeneous replaceability of halogens and pseudohalogen groups (OH, NH₂, CH₃) in the beta position of naphtalene; cf. GRIMM et al., CA. 26, 636, KLEMM et al., CA. 27, 5236, KOFLER and BRANDSTÄTTER, CA. 37, 4721, 6533, 38, 2556.

In order to complete the series of the 28 possible combinations the solid-liquid phase diagrams of 14 binary systems were established by the thaw-melting method (CA. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503) and microscopical examination. The complete series of the 28 binary systems is presented and discussed. The crystallochemical relationships are very pronounced in this group. Only in 4 of the 28 systems simple eutectics were found, all other cases showing mixed crystal formation; 15 systems showed continuous mixed crystal series being 5 of them of type I, 9 of type III and one apparently of type II. There exist 9 cases of limited mixed crystal formation pertaining 7 to the type IV and only 2 to type V.

2-Fluoronaphtalene (I, m. 60°) and *2-iodonaphtalene* (m. 54°), type III with minimum at about 32° and 37 wt.% I. *2-Fluoronaphtalene* and *2-naphtol* (II), type IV with transition point at 67.5° and 12% II, gap of miscibility in the solid state between 17% and 63% II. *2-Fluoronaphtalene* and *2-naphtylamine* (III), type IV, transition point at 67.5° and 31.5% III, gap at 58%-75% III. *2-Fluoronaphtalene* and *2-methylnaphtalene*, type I. *2-Chloronaphtalene* (IV, m. 58°) and *2-iodonaphtalene*, type III, minimum at 45° and 18% IV. *2-Bromonaphtalene* (V, m. 56.2°) and *2-iodonaphtalene*, type III, minimum at 49.5° and 30% V. *2-Bromonaphtalene* and *2-naphtol* (II), type IV, transition point at 59° and 10% II, gap at 12%-55% II. *2-Bromonaphtalene* and *2-naphtylamine* (III), type IV, transition point at 63.8° and 22% III, gap at about 30%-80% III. *2-Bromonaphtalene* (V, m. 56.2°) and *2-methylnaphtalene* (m. 34.5°), apparently type II with maximum at 59° and about 75% V, perhaps compound C₁₁H₁₀. 2 C₁₀H₇Br (= 74.5% V) forming continuous mixed crystal series of type I with the pure components. *2-Iodonaphtalene* and *naphtalene* (VI), eutectic point at 33.5° and 23.5% VI. *2-Iodonaphtalene* and *2-naphtol* (II), eutectic point at 50.5° and 5% II. *2-Iodonaphtalene* and *2-naphtylamine* (III), type V, eutectoid point at 48.4° and 9% III, gap at less than 4%-55% III. *2-Iodonaphtalene* and *2-methylnaphtalene*, type I. *Naphtalene* (VI) and *2-methylnaphtalene*, eutectic point at 25.5° and 20% VI (cf. CULLINANE and CHARD, CA. 42, 7752).

VIII. SOBRE A POSSIBILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO ISOMORFA DO CIANOGRUPO PELOS HALOGENEOS EM COMPOSTOS ORGÂNICOS. III.

Por

Heinrich Rheinboldt e Madeleine Perrier

(Com 1 figura)

Em duas comunicações anteriores com o mesmo título¹ tratámos da possibilidade da formação de cristais mistos da 2-ciano-naftalena com 2-fluoro-, 2-cloro-, 2-bromo- e 2-iodonaftalena. A literatura contém somente dois exemplos pertencentes a esse tema. Segundo PASCAL² cianobenzena (benzonitrila) e clorobenzena tem uma solubilidade limitada no estado sólido sendo o diagrama de estado sólido-líquido do tipo V da classificação de BAKHUIS-ROOZEBOOM. De outro lado TIMMERMANS e VESSELOVSKY³ mostraram que cianeto de etileno e cloreto de etileno fornecem um simples eutético sem miscibilidade no estado cristalino.

Estudámos porisso 14 sistemas binários de substancias que contém o ciano-grupo e os halogeneos uma vez em ligação alifática e outra vez em aromática. Os pares das substancias estudados são os seguintes:

- | | | | |
|----|-------------------------|---|-------------------------|
| 1. | $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ | + | $C_6H_5.CO.CH_2.Cl$ |
| 2. | $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ | + | $C_6H_5.CO.CH_2.Br$ |
| 3. | $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ | + | $C_6H_5.CO.CH_2.I$ |
| 4. | $p-O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$ | + | $p-O_2N.C_6H_4.CH_2.Cl$ |
| 5. | $p-O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$ | + | $p-O_2N.C_6H_4.CH_2.Br$ |
| 6. | $p-O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$ | + | $p-O_2N.C_6H_4.CH_2.I$ |

-
- (1) H. RHEINBOLDT e F. BERTI, ESTE BOLETIM, N.º 1, 21 (1942), N.º 2, 139 (1947); Chem. Abstr. 40, 1707 (1946), 42, 444 (1948).
- (2) P. PASCAL, Bull. soc. chim. France [4] 13, 752 (1913), C. 1913. II. 1213. Ponto eutectoide a $-63,7^\circ$ e 67%, lacuna de miscibilidade de 45% a 79% de clorobenzena. — Intern. Crit. Tables, vol. IV (1928) pg. 128, N.º 826. LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Physikalisch-Chemische Tabellen", 5.ª ed., vol. I (1923), pg. 698. Tables Annuelles Intern., vol. IV (1921), pg. 235. J. TIMMERMANS, "Les Solutions Concentrées" (Paris, 1936), pg. 89, grafico 70. BEILST., vol. V, E. I, pg. 109 e IX, E. I, pg. 122, aqui registrado como sistema eutético.
- (3) J. TIMMERMANS e O. VESSELOVSKY, Bull. soc. chim. Belg. 40, 504 (1931), C. 1932. I. 1345.

- | | | | |
|-----|---|---|---|
| 7. | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CN}$ | + | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{F}$ |
| 8. | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CN}$ | + | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$ |
| 9. | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CN}$ | + | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{Br}$ |
| 10. | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CN}$ | + | $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{I}$ |
| 11. | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{CN}$ | + | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{F}$ |
| 12. | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{CN}$ | + | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{Cl}$ |
| 13. | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{CN}$ | + | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{Br}$ |
| 14. | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{CN}$ | + | $o,p\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{I}$ |

Os sistemas binários 1 até 6, constituídos de componentes nos quais o grupo CN e os halogêneos se encontram em ligação alifática, formam eutéticos simples excluindo assim a intersubstituição isomorfogênea do cianogruppo pelos átomos dos halogêneos. O mesmo acontece nos sistemas com iodocompostos aromáticos (10 e 14). Também a p-fluoronitrobenzena (forma estável, P. F. 27°) dá com p-cianonitrobenzena um simples sistema eutético (7) enquanto que nos sistemas do cloro- e do bromocomposto com p-cianonitrobenzena se apresentam duas séries de cristais mistos com lacunas de solubilidade no estado sólido. O primeiro desses sistemas (8) pertence ao tipo IV contendo um ponto de transição entre dois cristais mistos saturados (Fig. 1); o segundo sistema (9) apresenta um ponto eutectóide (tipo V). Ciano-2,4-dinitrobenzena forma com o fluoro-, cloro- e bromocomposto correspondente (11 até 13) sistemas do tipo V nos quais a lacuna de miscibilidade no estado sólido aumenta do fluoro- até ao bromocomposto.

EXPERIÊNCIAS

Preparação das Substâncias.

Sobre a preparação dos haletos de fenacilo veja ESTE BOLETIM, N.º 2, pg. 114-116 (1947), sobre a dos haletos de p-nitrobenzilo ESTE BOLETIM, N.º 2, pg. 119-121 (1947), sobre a dos haletos de p-nitrofenilo ESTE BOLETIM, N.º 2, pg. 131-133 (1947) e sobre a dos haletos de 2,4-dinitrofenilo ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 78.

Cianeto de fenacilo (benzoilacetona) foi preparado segundo a receita de OBRÉGIA.⁴ O produto bruto foi tratado com carvão ativo em solução benzenica, precipitado por adição de ligroina e depois algumas vezes recristalizado de éter quente. F. 80°-81°. As indicações da literatura sobre o P. F. concordam entre si e com este valor.⁵

(4) A. OBRÉGIA, Ann. 266, 326 (1891); P. F. 80°-81°.

(5) P. F. 80,5° e 81°: BEILST., vol. X, pg. 680 e X, E. I, pg. 322. — P. F. 80°: Ch. MOUREU e I. LAZENNE, Compt. rend. 144, 491 (1907), C. 1907. I. 1402; K. v. AUWERS e M. SEYFRIED, Ann. 484, 212 (1930), C. 1931. I. 1448. P. F. 80°-81°: L. CLAISEN e R. STOCK, Ber. 24, 133 (1891); J. B. DORSCH e S. M. Mc ELVAIN, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2962 (1932); Ch. E. REHBERG e H. R. HENZE, ibid. 63, 2787 (1941).

Cianeto de p-nitrobenzilo (4-nitro-fenacetnitrila), preparado segundo a receita em "Organic Syntheses", Coll. Vol. I (2.^a ed., 1941), pg. 396, foi cristalizado de etanol. F. 115,3°-116,3°; os pontos de fusão da literatura encontram-se na sua maioria entre 114° e 117°⁶.

Cianeto de p-nitrofenilo (4-nitrobenzonitrila), preparado de p-nitranilina pelo processo de T. SANDMEYER⁷, foi purificado por sucessivas recristalizações de etanol e tetracloreto de carbono. F. 148°-149°; os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 146° e 149,5°⁸.

Cianeto de 2,4-dinitrofenilo (2,4-dinitrobenzonitrila), preparado com um rendimento de 81% segundo a receita de F. R. STORRIE, foi repetidas vezes recristalizado de etanol. F. 102°-103°; as indicações da literatura encontram-se entre 99,6° e 104,5°⁹.

SISTEMAS BINARIOS

As misturas de todos os sistemas foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e subsequente trituração das massas solidificadas. Os pontos de degelo e de fusão foram sempre determinados das mesmas amostras.

1. Sistema binário: *Cianeto de Fenacilo + Cloreto de Fenacilo*

% Cianeto	:	0,0	6,5	15,4	21,8	39,6	59,2	80,4	95,0	100
P. D. °C	:	55,6	41,2	41,1	41,3	41,1	41,1	41,2	41,4	80,0
P. F. °C	:	56,5	53,5	49,9	46,5	49,4	61,0	72,0	79,2	81,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 41,2° e 30% de cianeto de fenacilo.

- (6) P. F. 114°; 114,5°; 116°; 116°-117°: BEILST., vol. IX, pg. 456 e IX, E. I, pg. 183. — P. F. 112°: E. FOURNEAU e V. NICOLITCH, Bull. soc. chím. France [4] 43, 1232 (1928), C. 1929. I. 747. P. F. 114°: M. FREUND e R. IMMERWAHR, Ber. 23, 2852 (1890). P. F. 115°-116,5°: St. OPOLSKI, Z. KOWALSKI e J. PILEWSKI, Ber. 49, 2280 (1916). P. F. 116°: S. GABRIEL, Ber. 15, 834 (1882); E. FERBER e P. LEONHARDT, Ber. 67, 245 (1934). P. F. 117°: R. PSCHORR, O. WOLFES e W. BUCKOW, Ber. 33, 170 (1900). — Totalmente divergentes são os pontos de fusão 105°: V. v. RICHTER, Ber. 21, 2477 (1888), e 83°: R. L. DATTA e Ph. S. VARMA, J. Amer. Chem. Soc. 41, 2048 (1919). Provavelmente os pontos de fusão baixos são causados pela presença de isômeros formados na nitrção da fenilacetnitrila.
- (7) T. SANDMEYER, Ber. 18, 1492 (1885); P. F. 146°.
- (8) P. F. 146°; 147°; 147,5°-148,5°; 149°: BEILST., vol. IX, 397 e IX, E. I, pg. 164. — P. F. 146°: P. PFEIFFER, I. ENGELHARDT e W. ALFUSS, Ann. 467, 158 (1928), C. 1929. I. 885. P. F. 147°: A. HANTZSCH e O. W. SCHULZE, Ber. 28, 675 (1895). P. F. 148°-49°: O. OXLEY, N. W. PART- RIDGE, T. D. ROBSON e W. F. SHORT, J. Chem. Soc. 1946, 766. P. F. 149°: W. BORSCHKE, Ber. 42, 3597 (1909); P. W. NEBER, K. HARTUNG e W. RUOPP, Ber. 58, 1239 (1925). P. F. 149°-150°: J. F. NORRIS e A. J. KLEMKA, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1433 (1940). — Totalmente divergente é o P. F. 115,5°-116°: E. K. MARSHALL jr. e S. F. ACREE, C. 1913. i. 1283; erro de impressão (?), o original da publicação, Amer. Chem. J. 49, 127 (1913), não nos é acessível.
- (9) P. F. 99,6° (P. D. 98,9°): M. BENNETT e R. L. WAIN, J. Chem. Soc. 1936, 114. P. F. 103°: P. OXLEY, M. W. PARTRIDGE e T. D. ROBSON, ibid. 1946, 766. P. F. 103°-104°: F. R. STORRIE, ibid. 1937, 1746; P. FRIEDLÄNDER e P. COHN, Sitzber. Wien. Akad. 111, 347 (1902). P. F. 104°-105°: P. COHN e P. FRIEDLÄNDER, Ber. 35, 1267 (1902).

2. *Sistema binário: Cianeto de Fenacilo + Brometo de Fenacilo.*

% Cianeto	:	0,0	4,4	14,8	35,4	51,5	70,3	89,1	93,7	100
P. D. °C	:	49,1	39,3	39,4	39,3	39,4	39,3	39,5	39,6	80,0
P. F. °C	:	50,0	48,8	45,5	45,8	59,7	69,6	77,9	79,2	81,0.

Sistema eutético simples. Ponto eutético a 39,4° e 29% de cianeto de fenacilo.

3. *Sistema binário: Cianeto de Fenacilo + Iodeto de Fenacilo.*

% Cianeto	:	0,0	4,8	11,2	13,9	17,7	30,2	50,3	68,7	95,4
P. D. °C	:	33,4	23,5	23,5	23,6	23,4	23,4	23,5	23,5	23,5
P. F. °C	:	34,4	33,2	29,0	25,1	27,1	42,8	60,0	70,1	79,9

100
80,0
81,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 23,5° e 15% de cianeto de fenacilo.

4. *Sistema binário: Cianeto de p-Nitrobenzilo + Cloreto de p-Nitrobenzilo.*

% Cianeto	:	0,0	5,0	15,2	30,2	44,1	59,8	79,4	92,7	100,0
P. D. °C	:	72,4	60,6	60,5	61,0	61,0	61,0	61,0	61,2	115,3
P. F. °C	:	72,8	71,0	67,2	67,8	84,0	95,2	107,2	113,2	116,3.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 61° e 24,5% de cianeto de p-nitrobenzilo.

5. *Sistema binário: Cianeto de p-Nitrobenzilo + Brometo de p-Nitrobenzilo.*

% Cianeto	:	0,0	4,9	14,9	28,3	45,7	56,8	79,4	92,9	100,0
P. D. °C	:	98,5	78,4	78,4	78,2	78,4	78,0	78,2	78,0	115,3
P. F. °C	:	99,5	96,8	92,0	84,8	86,9	95,7	109,0	114,6	116,3.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 78,2° e 37,5% de cianeto de p-nitrobenzilo.

6. *Sistema binário: Cianeto de p-Nitrobenzilo + Iodeto de p-Nitrobenzilo.*

% Iodeto	:	0,0	5,0	11,1	19,9	34,7	45,3	50,3	55,0	65,0
P. D. °C	:	115,3	94,2	94,0	94,1	94,2	94,0	94,2	94,2	94,3
P. F. °C	:	116,3	114,2	112,3	109,0	103,0	96,8	94,5	97,5	104,5

79,0 95,0 100,0
94,3 94,2 126,4
114,3 124,1 127,4.

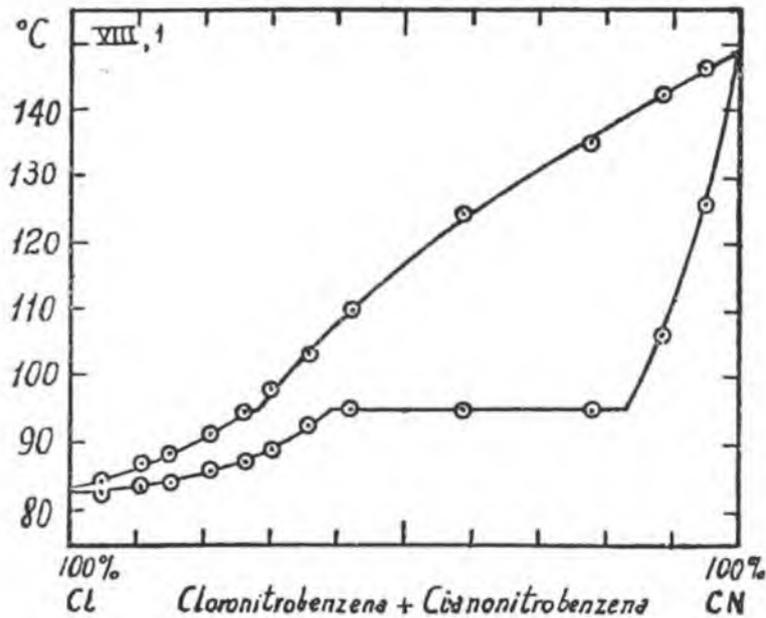
Sistema eutético simples com ponto eutético a 94,2° e 50% de iodeto de p-nitrobenzilo.

7. Sistema binário: *p*-Cianonitrobenzena + *p*-Fluoronitrobenzena.

% Cianeto	:	0,0	6,1	8,3	13,9	15,8	29,8	40,0	54,1	60,6
P. D. °C	:	26,0	21,5	21,6	21,5	21,5	21,7	21,6	21,5	21,5
P. F. °C	:	27,0	24,8	29,0	43,0	50,1	74,1	90,2	109,0	115,3
		70,2	80,9	88,6	94,5	100				
		21,5	21,5	21,5	21,5	148,0				
		125,1	134,5	141,5	146,0	149,0.				

Sistema eutético simples com ponto eutético a 21,5° e 5% do cianeto. Os pontos de degêlo das misturas com mais de 54% de cianeto foram observados no microscópio.

8. Sistema binário: *p*-Cianonitrobenzena + *p*-Cloronitrobenzena. (Fig. 1).



% Cianeto	:	0,0	4,6	10,5	15,0	21,0	26,3	30,3	35,7	42,2
P. D. °C	:	82,8	83,0	83,5	84,0	85,6	87,1	89,2	92,5	95,2
P. F. °C	:	83,6	84,2	87,0	88,5	91,0	94,8	98,0	103,4	110,0
		58,8	77,9	88,5	94,8	100,0				
		95,3	95,3	106,5	126,0	148,0				
		124,4	135,5	142,4	146,2	149,0.				

Sistema do tipo IV. Ponto de transição a 95,2° e 27% de cianeto. Lacuna de miscibilidade no estado sólido de 39% a 83% do cianeto.

9. Sistema binário: *p*-Cianonitrobenzena + *p*-Bromonitrobenzena.

% Cianeto	:	0,0	4,6	20,0	38,9	58,8	75,0	81,0	84,1	93,7
P. D. °C	:	126,0	106,2	106,0	106,3	106,2	106,2	110,0	114,2	130,0
P. F. °C	:	127,0	122,7	111,4	115,1	128,5	138,1	140,8	142,5	147,0
		100,0								
		148,0								
		149,0.								

Sistema do tipo V. Ponto eutectoide a 106,2° e 27% do cianeto. Lacuna de miscibilidade no estado sólido de quasi 0 a 77% de cianeto de *p*-nitrofenilo.

10. Sistema binário: *p*-Cianonitrobenzena + *p*-Iodonitrobenzena.

% Iodeto	:	0,0	5,4	21,3	42,0	51,6	61,6	81,1	94,5	100,0
P. D. °C	:	148,0	124,5	124,4	124,5	124,6	124,5	124,5	124,6	172,8
P. F. °C	:	149,0	146,9	139,0	128,3	128,2	140,0	158,4	169,5	173,8.

Sistema eutéctico simples; ponto eutéctico a 124,5° e a 48% de *p*-iodonitrobenzena.

11. Sistema binário: 1-Ciano-2,4-dinitrobenzena + 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzena.

% Cianeto	:	0,0	4,8	10,2	18,3	29,8	36,5	41,5	50,4	58,5
P. D. °C	:	25,0	21,0	17,0	17,1	17,0	17,0	18,5	25,2	34,2
P. F. °C	:	26,0	23,7	20,8	21,6	42,0	52,4	58,4	67,5	74,8
		81,0	95,7	100,0						
		65,0	94,0	102,0						
		92,6	100,8	103,0.						

Sistema do tipo V. Ponto eutectoide a 17° e 16% do cianeto. Lacuna de miscibilidade de 8% a 38% do cianeto de 2,4-dinitrofenilo.

12. Sistema binário: 1-Ciano-2,4-dinitrobenzena + 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena.

% Cianeto	:	0,0	4,8	7,5	20,2	31,7	39,7	57,9	66,4	71,3
P. D. °C	:	50,0	44,6	41,0	40,0	39,8	40,0	40,2	41,0	48,0
P. F. °C	:	51,0	49,0	47,5	42,3	49,8	60,6	77,8	84,0	87,0
		74,6	79,5	95,2	100,0					
		52,0	58,0	90,5	102,0					
		89,5	92,0	100,4	103,0.					

Sistema do tipo V. Ponto eutectoide a 40° e 26% do cianeto. Lacuna de miscibilidade no estado sólido de 8% a 65% do cianeto.

13. Sistema binário: 1-Ciano-2,4-dinitrobenzena +
1-Bromo-2,4-dinitrobenzena.

% Cianeto	:	0,0	5,5	10,4	20,3	41,9	56,9	78,1	80,6	85,5
P. D. °C	:	71,2	57,0	56,0	56,1	56,2	56,0	56,2	58,5	66,6
P. F. °C	:	72,0	69,4	67,0	62,1	69,4	81,8	93,4	94,6	97,0
		90,0	94,9	100,0						
		76,5	87,0	102,0						
		99,2	101,0	103,0.						

Sistema do tipo V com ponto eutectoide a 56° e 30% do cianeto. Lacuna de miscibilidade no estado sólido de ca. 6% a 79% de cianodinitrobenzena.

14. Sistema binário: 1-Ciano-2,4-dinitrobenzena +
1-Iodo-2,4-dinitrobenzena.

% Cianeto	:	0,0	5,1	19,7	25,0	39,2	61,5	82,8	94,9	100
P. D. °C	:	88,0	64,0	63,8	63,8	63,9	64,0	64,1	64,1	102,0
P. F. °C	:	88,7	85,5	75,0	70,0	70,8	87,0	97,2	102,0	103,0.

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 64° e 32% de 1-ciano-2,4-dinitrobenzena.

S U M M A R Y

*On the Possibility of Isomorphous Replaceability of the
Cyanogroup for Halogens in Organic Compounds. III.*

In continuation of previous studies on the isomorphogenic replaceability of the cyanogroup for halogens in organic compounds (C. A. 40, 1707, 42, 444), the solid-liquid phase diagrams of 14 binary systems of substances containing the cyanogroup and the halogens in aliphatic as well as in aromatic linkage, were determined with the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503).

Phenacyl cyanide (I, m. 81°) forms with the corresponding chloride (m. 56.5°), bromide (m. 50°) and iodide (m. 34.4°) only simple eutectics at 41.2° and 30 wt.% I, 39.5° and 29% I and 23.5° and 15% I.

The same holds for the systems of *p*-nitrobenzyl cyanide (II, m. 116.3°) and the corresponding chloride (m. 72.8°), bromide (m. 99.5°) and iodide (m. 127.4°), which form eutectics at 61° and 24.5% II, at 78.2° and 37.5% II and at 94.2° and 50% II.

p-Cyanonitrobenzene (III, m. 149°) forms with *p*-fluoronitrobenzene (stable form, m.p. 27°) a simple eutectic at 21.5° and 5% III, with *p*-chloronitrobenzene (m. 83.6°) a mixed crystal system of type IV with a transition point at 95.2° and 27% III and a mis-

cibility gap in the solid state between 39% and 83% *III*. *III* and *p*-bromonitrobenzene (m. 127°) form a mixed crystal system of type V with an eutectoid point at 106.2° and 27% *III* and a miscibility gap from nearly 0% to 77% *III*. *III* and *p*-iodonitrobenzene (m. 173.8°) give a simple eutectic at 124.5° and 52% *III*.

1-Cyano-2,4-dinitrobenzene (*IV*, m. 103°) forms with the corresponding fluorocompound (m. 28°) a mixed crystal system of type V, eutectoid point at 17° and 16% *IV*, miscibility gap between 8% and 38% *IV*. *IV* and the chlorocompound (m. 51°) give a mixed crystal system of type V with an eutectoid point at 40° and 26% *IV* and a miscibility gap from 8% to 65% *IV*. *IV* and the bromocompound (m. 72°) form a mixed crystal system of type V, eutectoid point at 56° and 30% *IV*, miscibility gap from 6% to 79% *IV*. *IV* and the iodocompound (m. 88.7°) give a simple eutectic at 64° and 32% *IV*.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

IX. SISTEMAS BINÁRIOS DE HALETOS ORGÂNICOS COM OS TIOCIANATOS E SELENOCIANATOS CORRESPONDENTES.

Por

Heinrich Rheinboldt e Madeleine Perrier

Estabelecemos os diagramas de estado sólido-líquido de uma série de fluoretos, cloretos, brometos e iodetos orgânicos com os tiocianatos e selenocianatos correspondentes, escolhendo compostos tanto de ligação alifática como aromática. Verificou-se que todos esses pares de compostos não formam soluções sólidas. Os 22 sistemas binários estudados são os seguintes:

- | | | |
|--|---|--|
| 1. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .Cl | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SCN |
| 2. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .Br | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SCN |
| 3. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .I | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SCN |
| 4. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .Cl | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SeCN |
| 5. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .Br | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SeCN |
| 6. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .I | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SeCN |
| | | |
| 7. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .F | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SCN |
| 8. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .Cl | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SCN |
| 9. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .Br | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SCN |
| 10. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .I | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SCN |
| 11. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .F | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SeCN |
| 12. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .Cl | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SeCN |
| 13. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .Br | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SeCN |
| 14. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .I | + | p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SeCN |
| | | |
| 15. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .F | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SCN |
| 16. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .Cl | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SCN |
| 17. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .Br | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SCN |
| 18. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .I | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SCN |
| 19. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .F | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SeCN |
| 20. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .Cl | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SeCN |
| 21. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .Br | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SeCN |
| 22. o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .I | + | o-,p-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ .SeCN |

EXPERIÊNCIAS

Preparação das Substancias

Sobre a preparação e purificação dos haletos de p-nitrobenzilo veja ESTE BOLETIM, N.º 2, 119-121 (1947), sobre a dos haletos de p-nitrofenilo ESTE BOLETIM, N.º 2, 131-133 (1947). A preparação dos haletos de 2,4-dinitrofenilo encontra-se descrita na pg. 78 deste volume.

Tiocianato de p-Nitrobenzilo foi preparado por condensação de cloreto de p-nitrobenzilo com tiocianato de potássio em álcool fervente e recristalizado de benzena quente por adição de éter de petróleo (30°-50°). Agulhas amareladas brilhantes, inodoras. F. 85-86°, sem decomposição¹.

Selenocianato de p-Nitrobenzilo foi preparado segundo JACKSON de cloreto de p-nitrobenzilo e selenocianato de potássio em meio alcoólico, purificado por recristalizações de etanol e secado no vácuo. F. 122,2°-123,0°². Agulhas de cor amarela clara, muito brilhantes, inodoras que fundem sem decomposição.

Tiocianato de p-Nitrofenilo, obtido pela reação de cloreto de p-nitrobenzenodiazônio com tiocianato de potássio e de cobre-I em meio clorídrico a 50-60°, foi repetidamente recristalizado de etanol em presença de carvão ativo. F. 132°-133°³, sem decomposição. Agulhas incolores, muito brilhantes, sem cheiro.

Selenocianato de p-Nitrofenilo, preparado pela reação de cloreto de p-nitrobenzenodiazônio com selenocianato de potássio em solução neutralizada, foi tratado com carvão ativo em etanol fervente e recristalizado do mesmo solvente; F. 133°-135°. Repetidas recristalizações em etanol quente forneceram uma substancia do P. F. constante 135°-135,8°. Numerosas recristalizações em ácido acético diluído levantaram o P. F. a 141°⁴. Plaquinhas de cor levemente amarelada, muito brilhantes, inodoras, que fundem sem decomposição.

Tiocianato de 2,4-Dinitrofenilo, foi preparado de brometo de 2,4-dinitrofenilo (14,5g) e tiocianato de potássio (6g) em metanol fervente (80 cm³). Rendimento: 11,3 g (85,7%). Purificou-se

-
- (1) L. HENRY, Ber. 2, 638 (1869); sem indicação do P. F. — H. B. FOOTNER e S. SMILES, J. Chem. Soc. 127, 2890 (1925); P. F. 79° (de álcool) — G. M. BENNETT e W. A. BERRY, J. Chem. Soc. 1927, 1666; P. F. 84° — J. A. LYMAN e E. E. REID, ibid. 39, 702 (1917); P. F. 85,5° — E. E. REID, J. Amer. Chem. Soc. 39, 124 (1917); P. F. 85° — C. L. JACKSON e F. C. WHITMORE, ibid. 37, 1933 (1915); P. F. 85°-86° (de álcool).
 - (2) C. L. JACKSON, Ann. 179, 17 (1875), Ber. 8, 322 (1875); P. F. 122,5° (de álcool).
 - (3) H. A. MÜLLER, Z. f. Farbenindustrie, 5, 357 (1906); C. 1906. II. 1588; P. F. 133° (de ácido acético glacial). — Fr. CHALLENGER, C. HIGGENBOITOM e A. HUNTINGTON, J. Chem. Soc. 1930, 26; P. F. 133°. — Th. ZINCKE e S. LENHARDT, Ann. 400, 11 (1913); P. F. 130° (de benzena ou ácido acético glacial).
 - (4) H. BAUER, Ber. 46, 95 (1913); P. F. 135° (de álcool). O. BEHAGHEL e M. ROLLMANN, J. prakt. Chem. [2] 123, 338 (1929); P. F. 138° (de álcool). — Fr. CHALLENGER e A. Th. PETERS, J. Chem. Soc. 1928, 1364; P. F. 141° (de álcool).

por varias recristalizações de clorofórmio. Pequenas agulhas amarelas brilhantes, inodoras de P. F. 139,2°-140,0° (sem decomposição)⁵.

Selenocianato de 2,4-Dinitrofenilo foi preparado aquecendo-se sob refluxo durante uma hora 1-cloro-2,4-dinitrobenzena (2 g) com selenocianato de potássio (2 g) em acetona (40 cm³). Cristalizou-se o produto primeiro de uma mistura (1:2) de acetona e etanol, e depois repetidamente de ácido acético glacial. Pequenas agulhas amarelas, muito brilhantes, inodoras de F. 165,5°-166,5° sem decomposição⁶. Recristalizando-se somente de etanol fervente, obtem-se uma substancia do P. F. constante 163,0°-163,7°.

SISTEMAS BINARIOS

As misturas binárias prepararam-se em todos os sistemas por fusão homogênea dos componentes e os pontos de degelo e de fusão determinaram-se sempre na mesma amostra de uma certa mistura.

1. Sistema binário: Cloreto de *p*-Nitrobenzilo + Tiocianato de *p*-Nitrobenzilo.

% Tiocianato	:	0,0	5,0	13,8	29,6	49,6	74,7	92,6	100,0
P. D. °C	:	72,4	52,0	51,4	51,5	51,4	51,5	51,5	85,0
P. F. °C	:	72,8	70,8	67,2	60,2	55,6	72,4	82,0	86,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 43% do tiocianato de *p*-nitrobenzilo e 51,5°.

2. Sistema binário: Brometo de *p*-Nitrobenzilo + Tiocianato de *p*-Nitrobenzilo.

% Brometo	:	0,0	5,1	14,8	29,5	49,8	74,3	92,6	100,0
P. D. °C	:	85,0	63,5	63,8	63,8	63,6	63,6	63,8	98,4
P. F. °C	:	86,0	84,0	79,6	72,2	70,2	86,2	95,8	99,4.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 42,5% de brometo de *p*-nitrobenzilo e 63,7°.

3. Sistema binário: Iodeto de *p*-Nitrobenzilo + Tiocianato de *p*-Nitrobenzilo.

% Iodeto	:	0,0	5,9	21,3	41,1	58,1	79,3	95,2	100,0
P. D. °C	:	85,0	74,0	73,9	73,9	73,8	73,8	74,0	126,4
P. F. °C	:	86,0	83,6	78,2	85,2	99,8	114,5	124,6	127,4.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 31% de iodeto de *p*-nitrobenzilo e 73,9°.

(5) Fr. CHALLENGER e A. D. COLLINS, J. Chem. Soc. 125, 1377 (1924); P. F. 138°-139°. — P. T. AUSTEN e F. S. SMITH, Am. Chem. J. 8, 90 (1886); C. 1886, 820; P. F. 139° (de clorofórmio). O. HINSBERG, Ber. 39, 4331 (1906); P. F. 139°.

(6) E. FROMM e K. MARTIN, Ann. 401, 181 (1913); P. F. 163° (de alcool ou ácido acético glacial). — Fr. CHALLENGER e D. J. JAMES, J. Chem. Soc. 1936, 1609; P. F. 163,3° (de alcool).

4. *Sistema binário: Cloreto de p-Nitrobenzilo + Selenocianato de p-Nitrobenzilo.*

% Selenocianato	:	0,0	5,9	15,4	30,7	50,5	70,8	84,8	93,9
P. D. °C	:	72,4	64,3	64,5	64,2	64,3	64,2	64,3	64,3
P. F. °C	:	72,8	70,8	67,7	73,0	93,0	105,5	114,5	120,3
		100,0							
		122,2							
		123,0.							

Sistema eutético simples; ponto eutético a 24% de selenocianato de p-nitrobenzilo e 64,3°.

5. *Sistema binário: Brometo de p-Nitrobenzilo + Selenocianato de p-Nitrobenzilo.*

% Selenocianato	:	0,0	4,9	15,2	30,5	45,0	54,8	78,9	95,0
P. D. °C	:	98,4	82,5	82,4	82,6	82,5	82,4	82,6	82,6
P. F. °C	:	99,4	97,5	93,4	86,0	90,2	97,7	114,5	121,7
		100,0							
		122,3							
		123,0.							

Sistema eutético simples; ponto eutético a 37% de selenocianato de p-nitrobenzilo e 82,5°.

6. *Sistema binário: Iodeto de p-Nitrobenzilo + Selenocianato de p-Nitrobenzilo.*

% Iodeto	:	0,0	5,9	31,9	42,3	57,1	76,5	93,9	100,0
P. D. °C	:	122,3	98,0	98,2	98,3	98,1	98,1	98,0	126,4
P. F. °C	:	123,0	120,8	109,9	104,0	103,0	115,4	124,3	127,4.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 49,5% de iodeto de p-nitrobenzilo e 98°.

7. *Sistema binário: p-Fluoronitrobenzena + p-Tiocianonitrobenzena.*

% Tiocianato	:	0,0	4,8	15,4	40,0	61,3	88,3	100,0
P. D. °C	:	26,0	22,0	22,0	22,1	22,0	22,3	132,0
P. F. °C	:	27,0	26,0	46,1	87,2	107,9	127,1	133,0.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 2,5% de p-tiocianonitrobenzena e 22°.

8. *Sistema binário: p-Cloronitrobenzena + p-Tiocianonitrobenzena.*

% Tiocianato	:	0,0	4,9	19,4	30,1	39,7	59,8	77,9	94,6	100,0
P. D. °C	:	82,8	68,4	68,4	68,5	68,4	68,6	68,5	68,6	132,0
P. F. °C	:	83,6	81,1	71,8	77,8	89,0	107,4	119,5	130,0	133,0

Sistema eutético simples com ponto eutético a 23% de p-tiocianonitrobenzena e 68,5°.

9. Sistema binário: *p*-Bromonitrobenzena + *p*-Tiocianonitrobenzena.

% Tiocianato	:	0,0	4,7	19,2	38,7	51,1	60,9	81,2	95,4	100,0
P. D. °C	:	126,0	97,0	97,1	96,9	97,0	97,2	97,0	97,1	132,0
P. F. °C	:	127,0	124,4	114,5	100,8	104,4	111,8	124,1	131,0	133,0

Sistema eutético simples; ponto eutético a 42% de p-tiocianonitrobenzena e 97°.

10. Sistema binário: *p*-Iodonitrobenzena + *p*-Tiocianonitrobenzena.

% Iodeto	:	0,0	5,0	20,0	30,4	39,8	60,6	80,1	94,8	100,0
P. D. °C	:	132,0	115,0	115,1	115,0	114,9	115,1	115,2	115,1	172,8
P. F. °C	:	133,0	131,2	124,5	119,1	119,6	140,6	158,2	170,5	173,8

Sistema eutético simples; ponto eutético a 36% de p-iodonitrobenzena e 115°.

11. Sistema binário: *p*-Fluoronitrobenzena + *p*-Selenocianonitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	5,7	15,8	35,5	50,1	69,9	94,3	100,0
P. D. °C	:	26,0	23,5	23,5	23,3	23,3	23,4	23,5	140,0
P. F. °C	:	27,0	25,6	63,5	93,2	107,6	122,4	137,8	141,0

Sistema eutético simples. Ponto eutético a ca. de 5% do selenocianato de p-nitrofenilo e 23,5°.

A curva do liquidus, dada pelos P. F. acima indicados resulta somente no exame de misturas que foram conservadas depois de sua fusão homogênea, solidificação e trituração durante alguns dias num dissecador. Examinando-se as misturas pouco depois de sua solidificação obtêm-se para as composições de 15,8 até 69,9% os seguintes P. F.: 54,8° 85,5° 100,2° 117,5° que se colocam numa curva regular convergindo porém para o P. F. 138° da selenocianonitrobenzena. Esta existe pois aparentemente numa forma dimorfa metaestável. O P. D. não é porém alterado.

12. Sistema binário: *p*-Cloronitrobenzena + *p*-Selenocianonitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	4,9	15,1	35,5	50,2	70,9	94,2	100,0
P. D. °C	:	82,8	70,5	70,4	70,4	70,3	70,4	70,3	140,0
P. F. °C	:	83,6	81,4	76,1	86,0	101,2	119,0	137,3	141,0

Sistema eutético simples; ponto eutético a 22% de p-selenocianonitrobenzena e 70,4°.

13. Sistema binário: *p*-Bromonitrobenzena + *p*-Selenocianonitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	3,6	14,5	33,3	51,2	69,5	94,3	100,0
P. D. °C	:	126,0	101,3	101,2	101,2	101,1	101,2	101,2	140,0
P. F. °C	:	127,0	125,0	119,8	109,0	107,1	121,4	137,5	141,0

Sistema eutético simples; ponto eutético a 44% de p-selenocianonitrobenzena e 101,2°.

14. Sistema binário: *p*-Iodonitrobenzena + *p*-Selenocianonitrobenzena.

% Iodeto	:	0,0	5,5	18,7	26,1	37,0	50,6	69,6	95,0	100,0
P. D. °C	:	140,0	120,0	119,9	119,9	120,1	120,0	120,1	120,0	172,8
P. F. °C	:	141,0	138,0	130,5	126,0	124,5	138,1	153,6	171,2	173,8

Sistema eutético simples; ponto eutético a 33% de *p*-iodonitrobenzena e 120°.

15. Sistema binário: 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzena + 1-Tiociano-2,4-dinitrobenzena.

% Tiocianato	:	0,0	2,2	6,6	20,5	41,9	62,0	81,0	94,4	100,0
P. D. °C	:	25,0	20,0	19,8	19,9	20,0	20,1	20,1	20,3	139,2
P. F. °C	:	26,0	23,8	29,6	69,4	98,8	116,6	130,2	137,4	140,0

Sistema eutético simples; ponto eutético a 4% de 1-tiociano-2,4-dinitrobenzena e 20°.

16. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena + 1-Tiociano-2,4-dinitrobenzena.

% Tiocianato	:	0,0	5,6	10,0	14,8	18,9	38,7	59,9	78,6	94,9
P. D. °C	:	50,0	45,0	45,1	45,1	45,1	45,2	45,1	45,1	45,3
P. F. °C	:	51,0	48,6	46,2	55,5	64,6	95,0	114,8	127,0	138,0
										100,0
										139,2
										140,0.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 12% de 1-tiociano-2,4-dinitrobenzena e 45°.

17. Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena + 1-Tiociano-2,4-dinitrobenzena.

% Tiocianato	:	0,0	5,8	10,4	20,2	30,0	39,1	61,0	76,3	94,7
P. D. °C	:	71,2	63,6	63,5	63,4	63,6	63,7	63,7	63,7	64,0
P. F. °C	:	72,0	69,5	67,4	71,4	89,6	101,2	119,0	129,4	138,8
										100,0
										139,0
										140,0.

Sistema eutético simples; ponto eutético a 16% de 1-tiociano-2,4-dinitrobenzena e 63,6°.

18. Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena +
1-Tiociano-2,4-dinitrobenzena.

% Tiocianato	:	0,0	5,0	9,0	20,8	30,6	40,8	58,6	78,4	95,2
P. D. °C	:	88,0	73,7	73,8	73,8	73,7	73,8	73,9	74,0	74,0
P. F. °C	:	88,7	85,2	82,5	78,6	93,6	104,8	119,8	131,5	138,6
			100,0							
			139,2							
			140,0							

Sistema eutético simples; ponto eutético a 18% de 1-tiociano-2,4-dinitrobenzena e 73,8°.

19. Sistema binário: 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzena +
1-Selenociano-2,4-dinitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	4,7	10,2	19,7	42,1	60,6	79,1	95,2
P. D. °C	:	25,0	22,0	22,1	22,2	22,1	22,3	22,3	22,3
P. F. °C	:	26,0	24,4	55,4	97,4	135,5	151,0	160,5	165,0
			100,0						
			165,5						
			166,5						

Sistema binário simples; ponto eutético a ca. 4% de 1-selenociano-2,4-dinitrobenzena e 22°.

20. Sistema binário: 1-Cloro-2,4-dinitrobenzena +
1-Selenociano-2,4-dinitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	5,2	8,1	12,2	13,6	19,7	40,8	61,9
P. D. °C	:	50,0	47,0	47,2	47,3	47,0	47,1	47,2	47,2
P. F. °C	:	51,0	49,7	49,0	66,9	70,0	84,8	113,6	137,4
			80,4	94,5	100,0				
			47,2	47,4	165,5				
			152,0	163,0	166,5				

Sistema eutético simples; ponto eutético a 7,5% de 1-selenociano-2,4-dinitrobenzena e 47,2°.

21. Sistema binário: 1-Bromo-2,4-dinitrobenzena + 1-Selenociano-2,4-dinitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	4,4	9,5	19,4	39,8	60,2	80,7	94,1
P. D. °C	:	71,2	66,0	66,2	66,2	66,3	66,3	66,2	66,4
P. F. °C	:	72,0	69,6	69,0	90,0	120,8	141,8	155,0	163,4
			100,0						
			165,5						
			166,5						

Sistema eutético simples; ponto eutético a ca. 8% de 1-selenociano-2,4-dinitrobenzena e 66,2°.

22. Sistema binário: 1-Iodo-2,4-dinitrobenzena + 1-Selenociano-2,4-dinitrobenzena.

% Selenocianato	:	0,0	2,2	7,0	19,9	31,5	38,7	60,3	80,5
P. D. °C	:	88,0	80,2	80,0	80,1	80,3	80,2	80,3	80,2
P. F. °C	:	88,7	88,0	85,0	94,5	115,0	124,5	144,2	156,8
			95,6	100					
			80,4	165,5					
			164,5	166,5.					

Sistema eutético simples; ponto eutético a 14% de 1-selenociano-2,4-dinitrobenzena e 80,2°.

S U M M A R Y

Binary Systems of Organic Halides with the correspondent Thiocyanates and Selenocyanates.

The solid-liquid phase diagrams of 22 binary systems of organic halides with the correspondent thiocyanates and selenocyanates were studied by the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503). The compounds give not solid solutions, all systems are of the simple eutectic type.

The eutectic point of *p*-nitrobenzyl thiocyanate (I) (m. 86°) with *p*-nitrobenzyl chloride (II) (m. 72.8°) is at 43 wt.% I and 51.5°, with *p*-nitrobenzyl bromide (III) (m. 99.4°) at 57.5% I and 63.7°, with *p*-nitrobenzyl iodide (IV) (m. 127.4°) at 69% I and 73.9°.

Eutectic point of *p*-nitrobenzyl selenocyanate (V) (m. 123°) and II at 24% V and 64.3°, of V and III at 37% V and 82.5°, of V and IV at 50.5% V and 98°.

The eutectic point of *p*-thiocyanonitrobenzene (VI) (m. 133°) and *p*-fluoronitrobenzene (VII) (m. 27°) is at 2.5% VI and 22°, of VI and *p*-chloronitrobenzene (VIII) (m. 83.6°) at 23% VI and 68.5°, of VI and *p*-bromonitrobenzene (IX) (m. 127°) at 42% VI and 97°, of VI and *p*-iodonitrobenzene (X) (m. 173.8°) at 64% VI and 115°.

Eutectic point of *p*-selenocyanonitrobenzene (XI) (m. 141°) and VII at ca. 5% XI and 23.5°, of XI and VIII at 22% XI and 70.4°, of XI and IX at 44% XI and 101.2°, of XI and X at 67% XI and 120°.

The eutectic point of 1-thiociano-2,4-dinitrobenzene (XII) (m. 140°) and 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (XIII) (m. 26°) is at 4% XII and 20°, of XII and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (XIV) (m. 51°) at

12% XII and 45°, of XII and *1-bromo-2,4-dinitrobenzene* (XV) (m. 72°) at 16% XII and 63.6°, of XII and *1-iodo-2,4-dinitrobenzene* (XVI) (m. 88.7°) at 18% XII and 73.8°.

Eutectic point of *1-selenocyano-2,4-dinitrobenzene* (XVII) (m. 166.5°) and XIII is at ca. 4% XVII and 22°, of XVII and XIV, at ca. 8% XVII and 47°, of XVII and XV at ca. 8% XVII and 66.2°, of XVII and XVI at 14% XVII and 80°.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

X. SISTEMAS BINÁRIOS DE 1-CIANO-2,4-DINITROBENZENA E OS COMPOSTOS OH, NH₂, CH₃, OCH₃ E H CORRESPONDENTES.

Por

Heinrich Rheinboldt e Madeleine Perrier

A possibilidade de uma substituição isomorfogênea do ciano-grupo pelos grupos hidroxilo, amino e metilo aparentemente ainda não foi investigada. Estabelecemos por isso os diagramas de estado sólido-líquido dos sistemas binários de 1-ciano-2,4-dinitrobenzena (2,4-dinitrobenzotrila) com 2,4-dinitrofenól, 2,4-dinitroanilina e 2,4-dinitrotolueno e também com 2,4-dinitroanisól e m-dinitrobenzena. Os cinco sistemas são todos do tipo eutético. Nas formas estáveis desses compostos não se mostra pois nenhuma intersubstituição isomorfogênea do grupo CN por OH, NH₂, CH₃, OCH₃ ou H.

EXPERIÊNCIAS

Sobre a preparação e purificação das substâncias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 78-79 e 112.

Todas as misturas dos 5 sistemas foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e subsequente trituração das fusões solidificadas. As determinações dos pontos de degelo e fusão foram sempre efetuadas numa mesma amostra das misturas.

1. Sistema binário: 2,4-Dinitrobenzotrila + 2,4-Dinitrofenól.

% Fenól	:	0,0	4,4	19,8	28,6	39,8	49,6	58,0	78,2	94,6	100
t. D. °C	:	102,0	74,1	74,2	74,3	74,2	74,2	74,2	74,3	74,2	112,8
t. F. °C	:	103,0	100,8	92,0	85,5	76,6	82,5	89,2	102,2	111,3	113,8.

Sistema eutético com ponto eutético a 74,2° e 42% de 2,4-dinitrofenól.

2. Sistema binário: 2,4-Dinitrobenzotrila + 2,4-Dinitroanilina.

% Anilina	:	0,0	4,5	9,7	20,0	39,3	60,8	79,8	96,0	100
P. D. °C	:	102,0	93,0	93,0	93,1	93,2	93,1	93,3	93,3	179,0
P. F. °C	:	103,0	101,6	98,2	102,5	129,4	152,2	168,5	177,5	180,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 93° e 15% de 2,4-dinitroanilina.

3. *Sistema binário: 2,4-Dinitrobenzotrila + 2,4-Dinitrotoluena.*

% Nitrila	:	0,0	5,0	18,1	25,0	41,5	59,0	80,8	95,6	100
P. D. °C	:	70,4	53,2	53,1	53,2	53,1	53,2	53,2	53,2	102,0
P. F. °C	:	71,2	69,0	62,4	57,5	62,5	76,9	92,8	100,6	103,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 53,2° e 31% de 2,4-dinitrobenzotrila.

4. *Sistema binário: 2,4-Dinitrobenzotrila + 2,4-Dinitroanisól.*

% Nitrila	:	0,0	4,8	25,0	40,0	50,4	59,7	78,6	95,2	100
P. D. °C	:	95,0	64,1	64,2	64,2	64,1	64,2	64,2	64,2	102,0
P. F. °C	:	95,8	92,6	80,0	67,5	69,0	77,7	92,0	100,5	103,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 64,2° e 44% de 2,4-dinitrobenzotrila.

5. *Sistema binário: 2,4-Dinitrobenzotrila + 2,4-Dinitrobenzena.*

% Nitrila	:	0,0	4,8	19,9	39,0	57,8	80,0	94,4	100
P. D. °C	:	90,0	58,9	58,9	59,0	59,1	59,1	59,0	102,0
P. F. °C	:	90,8	87,7	79,8	66,2	70,7	89,2	99,7	103,0.

Sistema eutético com ponto eutético a 59° e 47% de 2,4-dinitrobenzotrila.

S U M M A R Y

Binary Systems of 1-Cyano-2,4-dinitrobenzene and the corresponding OH, NH₂, CH₃, OCH₃, and H compounds.

The isomorphogeneous replaceability of the cyano group by the hydroxyl, amino and methyl groups was apparently hitherto not investigated. Therefore the solid-liquid phase diagrams of the binary systems of 1-cyano-2,4-dinitrobenzene (*I*, m. 103°), with 2,4-dinitrophenol (*II*, m. 113.8°), 2,4-dinitroaniline (*III*, m. 180°) and 2,4-dinitrotoluene (*IV*, m. 71.2°), and also the systems with 2,4-dinitroanisole (*V*, m. 95.8°) and m-dinitrobenzene (*VI*, m. 90.8°) were established by the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503). In all 5 cases diagrams of the eutectic type were obtained showing that in the stable forms of this compounds do not exist a isomorphogeneous replaceability of the cyano group by the others.

I and *II*, eutectic point at 74.2° and 58 wt.% *I*. *I* and *III*, eutectic at 93° and 85% *I*. *I* and *IV*, eutectic at 53.2° and 31% *I*. *I* and *V*, eutectic at 64.2° and 44% *I*. *I* and *VI*, eutectic at 59° and 47% *I*.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA,
CIÊNCIAS E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

XI. SISTEMAS BINÁRIOS DE CIANETOS ORGÂNICOS COM OS TIOCIANATOS E SELENOCIANATOS CORRESPONDENTES.

Por

Heinrich Rheinboldt e Madeleine Perrier

Estudámos seis sistemas binários de compostos orgânicos análogos contendo os grupos CN, SCN e SeCN em ligação alifática ou aromática. Todos os sistemas binários dos cianetos com os tiocianatos ou selenocianatos correspondentes são do tipo de eutéticos simples não mostrando nenhuma solubilidade dos componentes no estado sólido. Os sistemas estudados são os seguintes:

1. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .CN	+	p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SCN
2. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .CN	+	p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CH ₂ .SeCN
3. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CN	+	p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SCN
4. p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .CN	+	p-O ₂ N.C ₆ H ₄ .SeCN
5. o-,p-(O ₂ N) ₂ .C ₆ H ₃ .CN	+	o-,p-(O ₂ N) ₂ .C ₆ H ₃ .SCN
6. o-,p-(O ₂ N) ₂ .C ₆ H ₃ .CN	+	o-,p-(O ₂ N) ₂ .C ₆ H ₃ .SeCN

E X P E R I Ê N C I A S

Sobre a preparação dos cianetos veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 112, sobre a dos tiocianatos e selenocianatos ESTE BOLETIM, N.º 3, pag. 119-120. As misturas dos componentes foram preparadas, em todos os sistemas, por fusão homogênea.

1. Sistema binário: Cianeto de p-Nitrobenzilo + Tiocianato de p-Nitrobenzilo.

% Cianeto	:	0,0	4,6	14,6	30,6	35,9	49,2	75,4	92,5	100,0
P. D. °C	:	85,0	67,0	67,0	66,8	67,0	66,8	66,8	66,8	115,3
P. F. °C	:	86,0	83,2	77,5	68,6	73,2	87,4	105,2	113,4	116,3.

Sistema eutético simples. Ponto eutético a 29,5% de cianeto de p-nitrobenzilo e 67°.

2. Sistema binário: Cianeto de p-Nitrobenzilo + Selenocianato de p-Nitrobenzilo.

% Selenocianato	:	0,0	5,7	30,3	45,0	60,7	79,6	94,6	100,0
P. D. °C	:	115,3	90,0	90,2	90,2	90,3	90,1	90,1	122,3
P. F. °C	:	116,3	114,2	103,6	95,0	98,1	110,6	120,4	123,3.

Sistema eutéctico simples. Ponto eutéctico a 50% do selenocianato de p-nitrobenzilo e 90°.

3. *Sistema binário: Cianeto de p-Nitrofenilo + Tiocianato de p-Nitrofenilo.*

% Cianeto	:	0,0	5,4	18,8	30,4	40,2	49,8	60,5	79,4	95,5	100,0
P. D. °C	:	132,0	101,0	100,9	100,9	101,0	101,1	101,0	101,2	101,1	148,0
P. F. °C	:	133,0	129,8	120,2	112,0	104,0	108,1	119,6	134,2	145,8	149,0.

Sistema eutéctico simples. Ponto eutéctico a 43,5% do cianeto de p-nitrofenilo e 101°.

4. *Sistema binário: Cianeto de p-Nitrofenilo + Selenocianato de p-Nitrofenilo.*

% Cianeto	:	0,0	4,4	15,0	35,1	49,8	70,0	93,6	100,0
P. D. °C	:	140,0	105,5	105,4	105,4	105,5	105,4	105,5	148,0
P. F. °C	:	141,0	137,0	128,0	111,8	113,6	130,8	145,7	149,0.

Sistema eutéctico simples. Ponto eutéctico a 42% de cianeto de p-nitrofenilo e 105,5°.

5. *Sistema binário: Cianeto de 2,4-Dinitrofenilo + Tiocianato de 2,4-Dinitrofenilo.*

% Tiocianato	:	0,0	6,3	22,5	39,1	61,7	80,0	96,0	100,0
P. D. °C	:	102,0	86,0	86,1	86,2	86,2	86,4	86,4	139,2
P. F. °C	:	103,0	100,3	92,4	95,3	117,0	129,0	138,5	140,0.

Sistema eutéctico simples. Ponto eutéctico a 31% do tiocianato e 86°.

6. *Sistema binário: Cianeto de 2,4-Dinitrofenilo + Selenocianato de 2,4-Dinitrofenilo.*

% Selenocianato	:	0,0	5,1	10,2	15,0	28,5	40,0	52,1	63,5
P. D. °C	:	102,0	93,0	93,0	92,8	92,7	92,7	92,8	93,0
P. F. °C	:	103,0	101,4	99,0	96,8	102,0	118,0	129,2	139,5
			83,5	89,8	96,0	100,0			
			93,1	93,2	93,5	165,5			
			155,0	160,3	163,4	166,5.			

Sistema eutéctico simples. Ponto eutéctico a 23% do selenocianato e 93°.

S U M M A R Y

Binary Systems of Organic Cyanides with the corresponding Thiocyanates and Selenocyanates.

The solid-liquid phase diagrams of six binary systems of organic cyanides with the corresponding thiocyanates and selenocyanates, having the groups in aliphatic or aromatic bound, were determined with the thaw-melting point method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503).

Organic cyanides are not miscible with the corresponding thiocyanates and selenocyanates in the solid state giving in all examined cases simples eutectic systems.

p-Nitrobenzyl cyanide (I) (m. 116°) gives with *p*-nitrobenzyl thiocyanate (m. 86°) a eutectic of 29.5% I, m. 67°, and with *p*-nitrobenzyl selenocyanate (m. 123.2°) a those of 50% I, m. 90°.

p-Nitrophenyl cyanide (II) (m. 149°) and *p*-nitrophenyl thiocyanate (m. 133°) form a eutectic of 43.5% II, m. at 101°; the eutectic with *p*-nitrophenyl selenocyanate (m. 141°) contains 42% of II melting at 105 5°.

2,4-Dinitrophenyl cyanide (III) (m. 103°) and 2,4-dinitrophenyl thiocyanate (m. 140°) gives a eutectic with 69% III, m. at 86°. III and 2,4-dinitrophenyl selenocyanate (m. 166.5°) form a eutectic containing 77% III, m. at 93°.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA,
CIENCIAS E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

XII. SISTEMAS BINÁRIOS DE BENZOATOS E TIOBENZOATOS ALIFÁTICOS.

Por

*Heinrich Rheinboldt, Ernesto Giesbrecht e
Simão Mathias*

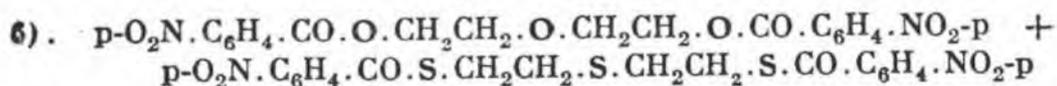
Benzoato e tiobenzoato de etileno, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ e $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$, fornecem um sistema eutético simples, como mostrámos numa publicação anterior¹. Confirmamos agora em cinco outros exemplos que pares de compostos deste tipo não são capazes de formar soluções sólidas. Os sistemas binários estudados são os seguintes:

- 1). $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2-p$ +
 $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2-p$
- 2). $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ +
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$
- 3). $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2-p$ +
 $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2-p$
- 4). $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2-p$ +
 $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2-p$
- 5). $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ + $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Todos eles dão eutéticos simples dos componentes. Desse resultado conclue-se que nos agrupamentos $-CH_2 \cdot O \cdot CO-$ e $-CH_2 \cdot S \cdot CO-$ o oxigênio e o enxofre não são aptos a uma substituição isomorfogênea.

Aproveitando a presente ocasião juntamos também o sistema eutético:

(1) H. RHEINBOLDT e S. MATHIAS, Ber. 73, 433 (1940); C. 1940. I. 3905; Chem. Abstr. 34, 6157 (1940).



elaborado com outra finalidade.

EXPERIÊNCIAS

1. Sistema binário: *p*-Nitrobenzoato de Etileno + *p*-Nitrotiobenzoato de Etileno. (S.M.).

p-Nitrobenzoato de etileno ((0,0'-di-*p*-nitrobenzoil-etilenoglicól; 1,2-di-*p*-nitrobenzoxi-etana) foi preparado juntando-se a uma solução de etilenoglicól (0,65 g) em piridina anidra (25 cm³) aos poucos cloreto de *p*-nitrobenzoilo (4 g). Formou-se imediatamente um precipitado branco-amarelado, sob leve aumento de temperatura. Deixou-se em repouso durante uma noite, tratando-se então com amonea diluída gelada. Separou-se o produto por filtração, lavando-o sobre o filtro repetidamente com amonea diluída e, em seguida, com água. Rendimento praticamente quantitativo. Recristalizando varias vezes de uma mistura (2:1) de alcool e acetato de etilo, obteve-se a substancia em forma de folhinhas nacaradas de F. 144,2°-145,1°². A substancia é pouco soluvel, a quente, em etanol, éter e éter de petróleo (90°-110°); soluvel, a quente, em benzena e nitrobenzena; soluvel, a frio, em acetona, clorofórmio, dioxana e acetato de etilo.

Sobre a preparação do *p*-nitrotiobenzoato de etileno (S,S'-di-*p*-nitrobenzoil-ditioglicól; 1,2-di-*p*-nitrobenzotio-etana) veja ESTE BOLETIM, N.º 1, pg. 118 (1942).

% Tiobenzoato	:	0,0	3,9	7,9	13,9	23,0	30,3	47,8	59,7
P. D. °C	:	144,2	137,0	137,5	137,5	137,0	137,5	137,5	137,5
P. F. °C	:	145,1	144,0	142,2	141,4	156,0	165,6	179,5	186,8
		75,4	90,9	96,7	100,0				
		137,5	137,5	138,0	203,0				
		195,2	201,0	203,0	204,0.				

Sistema eutético simples com ponto eutético a 12% de *p*-nitrotiobenzoato de etileno e 137,5°.

2. Sistema binário: Benzoato de Trimetileno + Tiobenzoato de Trimetileno. (S.M.).

Benzoato de trimetileno (0,0'-dibenzoil-trimetilenoglicól; 1,3-dibenzoxi-propana) foi preparado por agitação de trimetilenoglicól (1,5 g) em solução aquosa de hidróxido de sódio a 10% (50 cm³) com cloreto de benzoilo (8 g). O óleo separado foi lavado com água e depois recolhido em éter. Secou-se a solução etérica com sulfato de sódio e evaporou-se o éter. O óleo incolor restante solidificou-se totalmente a uma massa cristalina incolor depois de ter sido conservado durante várias horas a 0°. Repetidas recristalizações de éter de petróleo (40°-50°) forneceram prismas incolores de F. 58,2°-59,2°³. Rendimento 3,9 g (70%) em produto puro.

- (2) Pontos de fusão da literatura, 140°: L. H. CRETCHER e W. H. PITTENGER, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2562 (1925). P. F. 145°: R. JACQUEMAIN e A. MOSKOVITS, Compt. rend. 204, 134 (1937); C. 1937. I. 3948.
- (3) Pontos de fusão da literatura, P. F. 53°: E. REBOUL, Ann. chim. [5], 14, 500 (1878); H. C. HEIM e C. F. POE, J. Org. Chem. 9, 299 (1944). P. F. 57°: J. von BRAUN, Ber. 46, 1784 (1913); A. ZAKI, J. Chem. Soc. 1932, 1184. P. F. 57,5°: S. GABRIEL, Ber. 38, 2406 (1905). P. F. 58°-59°: ALFAWORSKY, Ann. 354, 359 (1907). P. F. 59°: E. FISCHER e E. PFÄHLER, Ber. 53, 1643 (1920).

A descrição da preparação do *tiobenzoato de trimetileno* (*S,S'*-dibenzoil-ditiotrimetilenoglicól; 1,3-di-benztio-propana) encontra-se n'ESTE BOLETIM, N.º 1, pg. 137 (1942).

% Benzoato	:	0,0	5,2	12,7	21,3	31,8	39,6	46,0	49,9	56,7
P. D. °C	:	55,2	39,6	39,4	39,8	39,6	39,4	39,4	39,4	39,4
P. F. °C	:	56,3	55,5	53,7	51,2	47,2	41,6	42,3	44,0	47,2
		65,3	81,4	90,9	100					
		40,0	39,6	39,5	58,2					
		52,0	57,0	58,4	59,2					

Sistema eutético simples com ponto eutético a 42% do benzoato de trimetileno e 39,5°.

3. *p*-Nitrobenzoato de Oxidietileno + *p*-Nitrotiobenzoato de Oxidietileno. (E.G.).

p-Nitrobenzoato de Oxidietileno (0,0'-di-*p*-nitrobenzoil-dietilenoglicól; 2,2'-di-*p*-nitrobenzoxi-dietiléter) foi preparado (S.M.) por benzoilação de dietilenoglicól (0,5 g) com cloreto de *p*-nitrobenzoilo (3 g) em piridina anidra (12 cm³). Depois de um repouso durante uma noite á temperatura ordinaria, aqueceu-se sob refluxo durante uma hora. Após o resfriamento, tratou-se com amonea diluida gelada, e em seguida com agua gelada. Rendimento: 97%; F. 98°-100°. Recristalizando varias vezes de uma mistura de acetona e agua, obteve-se a substancia em folhinhas amarelo-claras de F. 100,7°-101,2°.

Análise: 51,70 mg subst. deram 3,228 cm³ N (15°, 700,4 mm)

C₁₈H₁₆O₉N₂ (404,14)

Calc. N 6,93%

Enc. N 6,82%.

A substancia é insolúvel em metanól, etanól, éter, éter de petróleo; solúvel a quente em clorofórmio e benzena, solúvel a frio em acetona.

p-Nitrotiobenzoato de oxidietileno (*S,S'*-di-*p*-nitrobenzoil-ditio-dietilenoglicól; 2,2'-di-*p*-nitrobenzoxi-dietiléter). Juntou-se a uma solução de 2,2'-dimercaptodietiléter (1,38 g; P. E. 90°-91°/10 mm)⁴ em piridina seca (15 cm³), resfriada a 0°, cloreto de *p*-nitrobenzoilo (3,8 g) em pequenas porções e sob agitação manual. Deixou-se durante uma noite á temperatura ambiente e aqueceu-se depois em banho-maria fervente durante duas horas. Jogando-se após o resfriamento em agua acidulada com ácido clorídrico, formou-se logo um precipitado amarelado, que foi separado, lavado com agua, triturado com uma solução de carbonato de sódio a 5%, de novo lavado com agua e secado no vácuo. Rendimento 3,5 g; F. 94°-98°. Dissolveu-se este produto na menor quantidade de clorofórmio

(4) Preparado por saponificação com hidróxido de sódio do produto de condensação de 2,2'-diclorodietiléter (71,5 g) com tiouréa (100 g). Rend. 30 g ou 43% em produto puro. H. J. BACKER e F. STIENSTRA, Rec. trav. chim. Pays-Bas 52, 1033 (1933); P. E. 217°. C. M. HULL, L. A. WEINLAND, S. R. OLSEN e W. G. FRANCE, Ind. Eng. Chem. 40, 513 (1948); P. E. 95,0°-95,3°/12,7 mm; rend. 47%. J. R. MEADOW e E. E. REID, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2179 (1934); P. E. 103°-104°/18 mm; preparado de diclorodietiléter e hidrogenosulfeto de potássio em solução alcoólica com o rendimento de 12-16%.

quente e juntou-se o triplo do volume de metanól quente; ao resfriamento lento formaram-se plaquinhas levemente amareladas. F. 105,5°-106,5°.

Análise: 37,2 mg subst. deram 2,25 cm³ N (22°; 694,5 mm)

C₁₈H₁₆O₇N₂S₂ (436,44)

Calc. N 6,42%

Enc. N 6,40%.

A substancia é moderadamente solúvel a frio em clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona, benzena; pouco solúvel, mesmo a quente, em metanól, etanól, éter, éter de petróleo; solúvel em ácido acético glacial e éster acético quentes.

% Tioéster	:	0,0	5,3	9,5	20,2	29,8	40,1	55,0	60,4	80,4
P. D. °C	:	100,5	85,6	85,6	85,5	85,6	85,6	85,5	85,5	85,6
P. F. °C	:	101,2	100,0	99,1	95,8	93,0	88,9	92,3	95,1	102,0
		89,9	94,8	100						
		85,6	85,5	105,5						
		103,8	105,2	106,5.						

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 85,5° e 45% de *p*-nitrotiobenzoato de oxidietileno.

4. *Sistema binário: p-Nitrobenzoato de Tiodietileno + p-Nitrotiobenzoato de Tiodietileno. (E.G.).*

p-Nitrobenzoato de tiodietileno (S,S'-di-*p*-nitrobenzoil-tiodiglicol, sulfeto de 2,2'-di-*p*-nitrobenzoxi-di-etilo) foi preparado de acordo com as indicações de R. T. MAJOR⁵. A uma solução de tiodiglicól (1,5 g; P. E. 130°-131°/2 mm)⁶ em hidróxido de sódio aquoso a 10% (30 cm³), resfriada a 0°, juntou-se, em pequenas porções e com forte e demorada agitação, uma solução de cloreto de *p*-nitrobenzoilo (5 g) em benzena (30 cm³). Deixou-se em repouso durante uma noite á temperatura ordinária. A camada aquosa continha então um corpo branco-amarelado que foi separado por filtração e lavado com uma solução fria de hidróxido de sódio diluído. Separada a camada benzenica da aquosa, juntou-se á primeira éter de petróleo (50°-70°) até ter terminada a precipitação de um pó branco amarelado. Este foi separado e reunido á primeira porção. A massa total foi lavada com uma mistura de benzena e éter de petróleo e secada. Rendimento 5 g (80%); F. 101°-105°. Para a purificação desse produto lavou-se primeiro com pouco metanól quente e cristalizou-se em seguida varias vezes de uma mistura (1:3) de benzena e éter de petróleo (70°-90°) obtendo-se um pó levemente amarelado de F. 105,6°-106,5°. Recristalizada depois de etanól a substancia apresenta-se em pequenas agulhas brancas de F. 106,5°-107,6°.

(5) R. T. MAJOR, Bull. soc. chim. France [4] 41, 634 (1927); C. 1927. II. 811: P. F. 107,7°; pó branco de alcool. — Não tendo podido consultar a receita original indicamos mais detalhadamente o modo de preparação que empregamos.

(6) Preparado segundo a receita de "Organic Syntheses", Collect. Vol II, pg. 576 (1943), com o rendimento de 85%.

p-Nitrotiobenzoato de tiodietileno (S,S'-di-*p*-nitrobenzoiltritioglicól; sulfeto de 2,2'-di-*p*-nitrobenztio-dietilo), preparado conforme indicação anterior⁷, foi purificado por repetidas recristalizações de uma mistura de benzena e éter de petróleo (90°-110°) e depois de uma mistura de acetona e metanól. Agulhas amarelo-claras de F. 118,4°-119,4° (não 115°-117° como indicado anteriormente⁷).

% Tiobenzoato	:	0,0	5,5	10,7	23,6	28,8	36,6	49,8	60,8
P. D. °C	:	106,5	89,8	89,4	89,4	89,6	89,4	89,2	89,4
P. F. °C	:	107,6	106,2	104,7	101,0	99,2	96,0	97,8	103,5
		68,4	75,4	89,3	95,1	100			
		89,2	89,2	89,4	89,6	118,4			
		107,3	110,0	115,2	117,2	119,4.			

Sistema eutéctico simples. Ponto eutéctico a 42% de *p*-nitrotiobenzoato de tiodietileno e 89,4°.

5. Sistema binário: *p*-Nitrobenzoato de Benzilo + *p*-Nitrotiobenzoato de Benzilo. (E.G.).

p-Nitrobenzoato de benzilo, preparado pela reação de cloreto de *p*-nitrobenzoilo (3,8 g) sobre álcool benzílico (2,16 g) em piridina anidra (20 cm³) com o rendimento de 83% (4,3 g), foi repetidas vezes recristalizado de pouco metanól. Agulhas brancas achatadas. F. 83,8°-84,8°.⁸

p-Nitrotiobenzoato de benzilo. Dissolveram-se 2,48 g (0,02 mol) de benzilmercaptana em 20 cm³ de piridina. Resfriou-se externamente com água gelada e juntou-se, em pequenas porções e sob agitação manual, 3,8 g (0,02 mol) de cloreto de *p*-nitrobenzoilo. Deixou-se durante uma noite á temperatura ambiente aquecendo-se depois por uma hora em banho-maria fervente. Após o resfriamento jogou-se em água acidulada com ácido clorídrico. Separou-se logo um corpo sólido amarelado. Este foi lavado com água, triturado com solução de carbonato de sódio a 5%, novamente lavado com água e secado no vacuo. Rendimento 4,5 g (82%); F. 76°-80°. Repetidas recristalizações de metanól deram plaquinhas amarelo-claras, brilhantes, de F. 84,4°-85,4°.

Análise: 43,5 mg subst. deram 2,17 cm³ N (24°, 693 mm)

C₁₄H₁₁O₃NS (273,30) Calc. N 5,13%

Enc. N 5,23%.

O tioéster é solúvel, a frio, em clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona, éster acético, benzena; pouco solúvel a frio e bem solúvel a quente em metanól, etanól, éter, ácido acético glacial; pouco solúvel em éter de petróleo quente.

(7) ESTE BOLETIM, N.º 1, pg. 128 (1942); Chem. Abstr. 40, 2793 (1946).

(8) Os pontos de fusão encontrados na literatura são, P. F. 82°-83°: E. H. VOLWILER e E. B. VLIET, J. Amer. Chem. Soc. 43, 1674 (1921). P. F. 83°-84°: S. C. NIYOGY, J. Ind. Chem. Soc. 7, 577 (1930); C. 1930. II. 2889. P. F. 83,5°-84°: E. BAMBERGER e E. RENAULD, Ber. 30, 2288 (1897); Th. M. MEIJER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 53, 387 (1934); C. 1934. I. 3091. P. F. 83,5°-84,5°: KOTHE, Ann. 266, 313 (1891); L. F. KING, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2386 (1939). P.F. 84,7°: H. A. SHONLE e P. Q. ROW, ibid. 43, 364 (1921).

% Tioéster	:	0,0	4,6	10,2	20,0	39,6	45,2	62,2	70,4	79,6
P. D. °C	:	83,8	62,8	62,7	62,7	62,6	62,7	62,6	62,6	62,6
P. F. °C	:	84,8	83,1	81,2	77,2	69,0	65,9	67,7	71,8	76,3
		90,6	95,1	100						
		62,7	62,8	84,4						
		80,7	83,0	85,4.						

Sistema eutético simples. Ponto eutético a 62,7° e 52% do tioéster.

6. *Sistema binário: p-Nitrobenzoato de Oxidietileno + p-Nitrotiobenzoato de Tiodietileno. (S.M.).*

% Tiobenzoato	:	0,0	4,9	9,3	22,8	28,3	39,1	41,6	52,0
P. D. °C	:	100,7	88,0	88,4	88,0	88,4	88,3	88,3	88,0
P. F. °C	:	101,2	100,0	99,0	95,0	92,0	92,0	94,0	100,2
		59,7	76,4	83,5	95,3	100			
		88,0	88,0	88,6	88,4	118,4			
		104,0	111,5	114,6	118,4	119,4.			

Sistema eutético simples. Ponto eutético a 88,3° e 34% de p-nitrotiobenzoato de tiodietileno.

S U M M A R Y

Binary Systems of Aliphatic Benzoates and Thiobenzoates.

In connection with the observation that ethylene benzoate and thiobenzoate forms a simple eutectic (C. A. 34, 6157) the binary systems of five analogous compounds were studied with the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503).

All these pairs of benzoates and thiobenzoates show simple eutectic systems. From this fact is concluded that the oxygen and sulfur atoms in the groups $-\text{CH}_2\text{-O-CO-}$ and $-\text{CH}_2\text{-S-CO-}$ are not able to an isomorphogenic replaceability.

Ethylene p-nitrobenzoate (m. 145°) and *p-nitrothiobenzoate (I)* (m. 204°) forms a eutectic at 137.5° and 12 wt.% I.

Trimethylene benzoate (m. 59.2°) and *thiobenzoate (II)* (m. 56.3°), eutectic point at 39.5° and 58% II.

2,2'-Di-p-nitrobenzoxy-diethylether (III) (m. 101.2°) and *2,2'-di-p-nitrobenzthio-diethyl ether (IV)* (m. 106.5°), eutectic point at 85.5° and 45% IV.

2,2'-Di-p-nitrobenzoxy-diethyl sulfide (m. 107.6°) and *2,2'-di-p-nitrobenzthio-diethyl sulfide (V)* (m. 119.4°), eutectic point at 89.4° and 42% V.

Benzyl p-nitrobenzoate (m. 84.8°) and *benzyl p-nitrothiobenzoate (VI)* (m. 85.4°), eutectic point at 62.7° and 52% VI.

III and V, eutectic point at 88.3° and 34% V.

New compounds are:

2,2'-Di-p-nitrobenzoxy-diethyl ether, $C_{18}H_{18}O_9N_2$, prepared by the reaction of p-nitrobenzoyl chloride and diethylene glycol in anhydrous pyridine. Yield 97%; small yellowish leaves, from aqueous acetone, melting at 100.7-101.2°.

2,2'-Di-p-nitrobenzthio-diethyl ether, $C_{18}H_{16}O_7N_2S_2$, prepared by the reaction of p-nitrobenzoyl chloride and 2,2'-dimercaptodiethyl ether (b. p. 90°-91° at 10 mm) in dry pyridine, yield 80%. Small yellowish plates, from chloroform-methanol (1:3), melting at 105.5-106.5°.

Benzyl p-nitrothiobenzoate, $C_{14}H_{11}O_3NS$, prepared by the reaction of p-nitrobenzoyl chloride and benzyl mercaptan (α -toluenethiol) in anhydrous pyridine. Yield 82%. Small, brilliant, yellowish plates, from methanol, melting at 84.4°-85.4°.

S,S'-di-p-nitrobenzoyl trithiodiglycol, $C_{18}H_{16}O_6N_2S_3$, melts at 118.4-119.4° (from benzene), and not at 115-117° as previously reported (C. A. 40, 2793).

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA,
CIENCIAS E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

XIII. SISTEMAS BINÁRIOS DE ÉSTERES E TIOÉSTERES AROMÁTICOS.

Por

*Heinrich Rheinboldt, Francisco Berti e
Giuseppe Cilento*

(Com 2 figuras)

Depois de termos observado a formação de soluções sólidas do benzoato com o tiobenzoato de fenilo¹ iniciámos com F. BERTI um estudo afim de saber si se trata aqui de um caso especial ou si os ésteres aromáticos, em geral, são capazes de formar cristais mistos com os tioésteres correspondentes². Este estudo foi mais tarde continuado e ampliado com G. CILENTO.³

Estabelecemos os diagramas de estado sólido-líquido dos seguintes pares de ésteres simétricos:

- | | | | |
|----|--|---|--|
| 1. | $p\text{-H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{-P}$ | + | $p\text{-H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{-P}$ |
| 2. | $p\text{-H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3\text{-P}$ | + | $p\text{-H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3\text{-P}$ |
| 3. | $p\text{-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl-P}$ | + | $p\text{-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl-P}$ |
| 4. | $\text{C}_{10}\text{H}_7(1) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7$ | + | $\text{C}_{10}\text{H}_7(1) \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7$ |
| 5. | $\text{C}_{10}\text{H}_7(2) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (2)\text{C}_{10}\text{H}_7$ | + | $\text{C}_{10}\text{H}_7(2) \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot (2)\text{C}_{10}\text{H}_7$ |

Desses pares de substancias somente o ultimo (5) forma uma série contínua de cristais mistos do tipo III (Fig. 1). Nos quatro outros casos apresentam-se duas séries de cristais mistos, sendo os diagramas do tipo V com maiores ou menores lacunas de miscibilidade no estado sólido.

-
- (1) H. RHEINBOLDT e S. MATHIAS, Ber. 73, 433 (1940); C. 1940. I. 3905; Chem. Abstr. 34, 6157 (1940).
(2) F. BERTI. "Estudos sobre sistemas binários orgânicos", Tese de Doutorado (São Paulo, 1942); capítulo I: Sistemas binários de ésteres e tioésteres.
(3) G. CILENTO, "Isosterismo, Isologia e Isomorfismo", Tese de Doutorado (São Paulo, 1946); capítulo I.

Estudámos também a seguinte série de ésteres não simétricos:

6.	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-P$	+	$C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-P$
7.	$p-H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$	+	$p-H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$
8.	$p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$	+	$p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$
9.	$p-H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-P$	+	$p-H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-P$
10.	$p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-P$	+	$p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-P$
11.	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7(1)$	+	$C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_{10}H_7(1)$
12.	$H_3C \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7(2)$	+	$H_3C \cdot CO \cdot S \cdot C_{10}H_7(2)$
13.	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7(2)$	+	$C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_{10}H_7(2)$

Em todos estes sistemas não se mostra miscibilidade ilimitada no estado sólido, pelo contrário, os pares dos sistemas 8 e 11 formam somente eutéticos simples dos componentes, e no sistema 10 aparece uma combinação do éster com o tioéster da composição 2 : 1 e de fusão congruente (Fig. 2). Os outros sistemas apresentam duas séries de cristais mistos e lacunas de miscibilidade no estado sólido de maior ou menor extensão (tipo V).

Não atribuímos porém às extensões das lacunas de miscibilidade um valor rigoroso desistindo porisso de sua comparação e de quaisquer deduções. A frequente formação de duas séries de cristais mistos nesses sistemas nos parece provavelmente devida ao polimorfismo dos componentes, fenómeno não raro nesses compostos,⁴ de modo que com formas correspondentes se deviam realizar séries contínuas de cristais mistos de cuja interseção resultam os tipos V por nós observados.

Em cada caso pode-se concluir que os agrupamentos $-CO \cdot O \cdot Ar$ e $-CO \cdot S \cdot Ar$, ao contrário de $-CO \cdot O \cdot CH_2-$ e $-CO \cdot S \cdot CH_2-$, favorecem a formação de cristais mistos⁵

E X P E R I E N C I A S

As misturas dos componentes de todos os sistemas foram preparadas por fusão homogênea das substancias e subsequente trituração íntima da fusão solidificada.

1. Sistema binário: *p*-Metilbenzoato de *p*-Tolilo + *p*-Metiltiobenzoato de *p*-Tolilo. (G.C.).

p-Metilbenzoato de *p*-tolilo (*p*-toluato de *p*-tolilo) foi preparado pelo aquecimento de quantidades equimoleculares de cloreto de *p*-toluilo (P. E. 122°/22 mm, 81°-82°/3 mm) e *p*-cresól (P. E. 75°/5

(4) E. LINDPAINTNER, *Mikrochemie* 27, 21 (1939); *Chem. Abstr.* 33, 6274 (1939), observou p.e. no benzoato de fenilo três formas polimorfas.

(5) H. RHEINBOLDT e S. MATHIAS, *Ber.* 73, 433 (1940). Veja também ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 133, onde se trata especialmente deste caso.

mm) no banho-maria fervente, recristalizado de etanol e de metanol e secado no alto vácuo a 80°. F. 90,4°-90,8°.6

p-Metiltiobenzoato de *p*-tolilo (p-tiotoluato de p-tolilo) foi preparado por F. BERTI analogamente de cloreto de p-toluido e p-tiocresól (P. E. 87°-88°/25 mm), lavado com uma solução de carbonato de sódio a 2%, repetidamente cristalizado de etanol e de ácido acético glacial e secado no alto vácuo a 100°. Cristais incolores de F. 123°-123,8°.

Análise: 0,1158 g subst.: 9,733 cm³ Na₂CO₃ N/10

C₁₅H₁₄OS (242,32)

Calc. S 13,23%

Enc. S 13,47%.

A substancia é insolúvel a frio e solúvel a quente em ácido acético glacial; pouco solúvel a frio e melhor a quente em metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, éter de petróleo (50°-70°), ligroina; solúvel em éter, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, sulfeto de carbono, benzena, anisól, dioxana, piridina. Reação de FEIGL negativa.

% Tioéster	:	0,0	2,9	5,9	9,7	14,7	19,8	26,4	32,9	36,5
P. D. °C	:	90,4	88,4	87,5	86,0	84,8	84,6	84,6	84,8	85,2
P. F. °C	:	90,8	90,7	90,1	88,8	86,8	86,0	89,6	93,1	94,7
		44,3	58,6	74,3	87,9	100				
		87,8	93,2	102,6	111,6	123,0				
		98,5	106,0	113,5	119,2	123,8.				

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 84,7° e 18% do tioéster. A lacuna da miscibilidade no estado sólido estende-se de 15% a 34% do tioéster.

2. Sistema binário: *p*-Metoxibenzoato de *p*-Metoxifenilo + *p*-Metoxitiobenzoato de *p*-Metoxifenilo. (G.C.).

p-Metoxibenzoato de *p*-metoxifenilo (p-anisato de p-anisilo) foi obtido pelo aquecimento de partes equimoleculares de cloreto de p-anisóilo (EASTMAN KODAK Co.) e p-metoxifenol, junto com algumas gotas de piridina, no banho-maria fervente até terminar o desprendimento de gas clorídrico. A massa solidificada foi várias vezes triturada com uma solução de carbonato de sódio a 2%, lavada com água, cristalizada de etanol, recristalizada de tetracloreto de carbono, de etanol, finalmente de uma mistura de metanol e benzena e secada a 100° no alto vácuo. Cristais incolores de F. 124,8°-125,2°.

Análise⁷: 11,45 mg subst.: 5,063 cm³ Na₂S₂O₃ N/10

C₁₅H₁₄O₄ (258,26)

Calc. OCH₃ 24,04%

Enc. OCH₃ 22,87%.

(6) W. AUTHENRIETH e G. THOMAE, Ber. 57, 436 (1924); P.F. 91°-92°, preparado do anidrido p-tolúico e p-cresól.

(7) J. B. NIEDERL e V. NIEDERL, "Micromethods of Quantitative Organic Analysis", 2.ª ed. (New York, 1942), pg. 239.

Insolúvel a frio e pouco soluvel a quente em éter; insolúvel a frio e soluvel a quente em metanól, etanól, isopropanól; pouco soluvel a frio e soluvel a quente em tetracloreto de carbono, disulfeto de carbono, benzena; soluvel em clorofórmio, acetona, dioxana, ácido acético glacial.

O éster que forma cristais de ca. 100 mg de peso, mostra tres direções de clivagem, perpendiculares entre si. Na luz paralela mostra nas tres direções extinção reta, na luz convergente observou-se numa das tres direções a figura característica das secções perpendiculares à bissetriz aguda. Sinal ótico positivo.

p-Metoxitiobenzoato de *p*-metoxifenilo (p-tioanisato de p-anisilo) foi preparado de modo análogo com p-metoxitiofenól. Recristalizou-se várias vezes de etanól e de tetracloreto de carbono e secou-se a 100° no alto vácuo. Cristais incolores de F. 133°-134°.

Análise: 0,1434 g subst.: 10,20 cm³ Na₂CO₃ N/10

C₁₅H₁₄O₃S (274,32) Calc. S 11,69%

Enc. S 11,40%.

Insolúvel à frio e à quente em éter de petróleo (30°-50°); insolúvel à frio e pouco soluvel à quente em metanól; insolúvel à frio, mas soluvel à quente em etanól, isopropanól, tetracloreto de carbono; pouco soluvel à frio, mais à quente em acetato de etilo, benzena; soluvel em clorofórmio e acetona. Reação de FEIGL negativa.

O tioéster forma pequenas agulhas que mostram extinção à luz paralela e apresentam à luz convergente a figura das secções perpendiculares à bissetriz aguda. Sinal ótico positivo.

% Tioéster	:	0,0	6,6	11,4	19,9	28,7	33,9	38,3	54,2	63,7
P. D. °C	:	124,8	118,6	114,2	109,6	109,2	109,2	109,2	109,2	109,4
P. F. °C	:	125,2	124,0	122,1	119,3	116,6	114,0	112,3	114,0	118,4
		69,0	77,7	84,6	90,3	100				
		109,8	111,6	114,2	116,8	133,0				
		121,2	124,8	128,0	130,4	134,0.				

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 109,2° e 45,5% e lacuna de miscibilidade de ca. 20% a ca. 72% de p-metoxitiobenzoato de p-metoxifenilo.

3. Sistema binário: *p*-Clorobenzoato de *p*-Clorofenilo + *p*-Clorotiobenzoato de *p*-Clorofenilo. (G.C.).

p-Clorobenzoato de *p*-clorofenilo. Misturando-se quantidades equimolares de cloreto de p-clorobenzoilo (P.E. 110°-112°/18 mm) e p-clorofenól há reação imediata com efervescencia e desprendimento de gas clorídrico. Aqueceu-se em banho-maria fervente até terminar o desenvolvimento desse gas. Triturou-se a massa solidificada várias vezes com uma solução de carbonato de sódio a 2% e lavou-se bem com agua. Recristalizou-se repetidamente de

metanól quente e secou-se no alto vácuo a 80°. Cristais incolores de F. 95,7°-96,3°.8

Análise: 0,0993 g subst.: 0,1076 g AgCl
 $C_{13}H_8O_2Cl_2$ (276,11) Calc. Cl 26,55%
 Enc. Cl 26,80%.

Insolúvel à frio e solúvel à quente em metanól, etanól, ligroína; pouco solúvel a frio e melhor a quente em tetracloreto de carbono e ácido acético glacial; solúvel a frio em clorofórmio, éter, acetona, sulfeto de carbono, benzena, xilena, dioxana.

p-Clorotiobenzoato de *p*-clorofenilo foi preparado pelo aquecimento de quantidades equimolares de cloreto de *p*-clorobenzoilo e *p*-clorotiofenól em benzena seca até terminar o desprendimento de gas clorídrico. Afastou-se o dissolvente por destilação, triturou-se o resíduo sólido várias vezes com uma solução de carbonato de sódio a 2% e lavou-se com água. Cristalizou-se repetidas vezes de metanól e secou-se no alto vácuo a 100°. Cristais incolores de F. 136,5°-137°.

Análise: 0,0982 g subst.: 0,0832 g BaSO₄
 $C_{13}H_8O Cl_2S$ (238,17) Calc. S 11,32%
 Enc. S 11,64%.

Insolúvel à frio e solúvel à quente em metanól, etanól, ligroína; pouco solúvel a frio e melhor à quente em isopropanól, ácido acético glacial; solúvel em éter, acetato de etilo, piridina, dioxana. Reação de FEIGL negativa, tanto com a substancia sólida como em solução alcoólica.

% Tioéster	:	0,0	4,9	9,9	18,4	31,1	39,4	49,2	53,8	68,0
P. D. °C	:	95,7	94,4	92,9	91,6	91,7	92,4	91,8	92,0	92,2
P. F. °C	:	96,3	95,6	94,8	93,6	93,5	100,6	109,7	113,1	121,8
		80,7	84,9	90,2	100					
		97,5	105,0	115,0	136,5					
		128,8	130,5	132,8	137,0.					

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 92° e 29% e lacuna de miscibilidade de ca. 13% a 78% de *p*-clorotiobenzoato de *p*-clorofenilo.

4. *Sistema binário: 1-Naftoato de 1-Naftilo + 1-Tionaftoato de 1-Naftilo. (G.C.).*

Sobre a preparação do 1-naftoato de 1-naftilo veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 25.

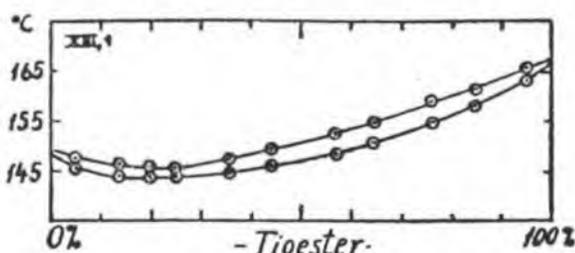
(8) L. BIRCKENBACH e K. MEISENHEIMER, Ber. 69, 728 (1936), obtiveram na reação de iodo sobre *p*-clorobenzoato de prata em clorobenzena um produto do P.F. 71° que consideraram ser o *p*-clorobenzoato de *p*-clorofenilo. Valores analíticos (C.H.Cl) e peso molecular certos. Talvez que se trata de uma forma dimorfa ou de um isómero.

1-Tionaftoato de 1-naftilo foi preparado (F.B.) pelo aquecimento de partes equimolares de 1-tionaftól com cloreto de 1-naftoilo em banho-maria. Recristalizou-se de etanol, éter de petróleo e várias vezes de acetato de etilo. Cristais incolores de F. 125,2°-126,2°.⁹ Reação de FEIGL negativa.

% Tioéster	:	0,0	5,5	10,0	19,5	32,7	43,6	54,7	66,7	79,3
P. D. °C	:	124,0	102,4	95,0	95,2	95,1	95,6	94,7	95,0	95,2
P. F. °C	:	124,5	122,0	120,2	116,2	108,8	101,8	99,9	107,8	115,4
		90,1	93,7	100						
		100,0	109,4	125,2						
		120,2	123,2	126,2.						

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 95° e 50% e lacuna de miscibilidade de 6,5 a 88% de 1-tionaftoato de 1-naftilo.

5. *Sistema binário: 2-Naftoato de 2-Naftilo + 2-Tionaftoato de 2-Naftilo.* (G.C.). Fig. 1.



Sobre a preparação do 2-naftoato de 2-naftilo veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 26.

2-Tionaftoato de 2-naftilo foi preparado por F. BERTI aquecendo-se a mistura de partes equimolares de 2-tionaftól e cloreto de 2-naftoilo em banho-maria fervente até cessar o desprendimento de gas clorídrico e a mistura, antes líquida, se tenha solidificada completamente. Lavou-se com uma solução de bicarbonato de sódio a 2% e cristalizou-se de acetato de etilo, éter de petróleo (90°-110°) e tetracloreto de carbono. Cristais incolores de F. 166,8°-167,5°.

Análise: 0,1214 g subst.: 7,666 cm³ Na₂CO₃ N/10

C₂₁ H₁₄OS (314,38)

Calc. S 10,20%

Enc. S 10,12%.

Insolúvel à frio e muito pouco solúvel a quente em metanol, tert. butanol, éter; insolúvel à frio e pouco solúvel à quente em etanol, isopropanol, éter de petróleo (50°-70°); insolúvel à frio e bastante solúvel à quente em n-butanol; insolúvel à frio e solúvel à quente em éter de petróleo (90°-110°), tetracloreto de carbono, acetato de etilo; pouco solúvel à frio e solúvel à quente em sulfeto de carbono, benzena; bastante solúvel à frio em acetona, dioxana, clorofórmio. Reação de FEIGL negativa.

(9) L. SZPERL e J. HERSZAFT, C. 1935, I. 2530; P.F. 125,5°-126,2°. Preparado de C₁₉H₁₁.S.MgBr e C₁₀H₇.CO.Cl.

% Tioéster	:	0,0	5,1	13,6	19,8	24,8	35,3	43,9	56,9	64,4
P. D. °C	:	148,6	145,6	144,0	144,0	144,0	144,6	146,2	148,6	151,4
P. F. °C	:	149,5	147,8	146,6	146,0	145,5	147,5	149,4	152,5	155,0
		76,0	84,6	95,1	100					
		155,2	158,5	163,5	166,8					
		159,0	161,8	166,0	167,5.					

Série continua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 144°-145,5° e ca. 25% de 2-tionaftoato de 2-naftilo.

6. *Sistema binário: Benzoato de p-Tolilo + Tiobenzoato de p-Tolilo. (F.B.).*

Benzoato de p-tolilo foi preparado misturando-se partes equimolares de p-cresól (P. E. 74°-75°/5 mm) e cloreto de benzoilo à temperatura ambiente. Terminado o desprendimento de gas clorídrico aqueceu-se algum tempo em banho-maria fervente. Lavou-se com uma solução de carbonato de sódio a 2% e com água, distilou-se no vácuo (P. E. 144,5°-145,5°/3 mm), tratou-se com carvão ativo em metanól fervente e recristalizou-se repetidas vezes de metanól. F. 69,5°-70,5°.¹⁰

Tiobenzoato de p-tolilo foi obtido segundo a receita de SCHILLER e OTTO¹¹, recristalizado de etanól e secado a 55° e 1 mm. F. 74°-75°, em correspondência com as indicações da literatura.¹¹ Reação de FEIGL negativa.

% Tioéster	:	0,0	6,3	9,5	18,4	25,4	33,1	40,5	51,0	63,4
P. D. °C	:	69,4	63,7	62,2	56,6	55,6	55,6	56,0	55,4	55,4
P. F. °C	:	70,4	69,7	69,4	67,9	66,9	65,4	64,1	61,8	59,5
		69,7	78,9	84,2	91,6	92,9	100			
		55,8	55,6	55,0	55,2	57,2	74,0			
		62,9	67,3	69,7	72,1	73,1	75,0.			

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 55,5° e ca. 60% e lacuna de miscibilidade de 20% a 92% do tiobenzoato de p-tolilo.

7. *Sistema binário: p-Metoxibenzoato de Fenilo + p-Metoxitiobenzoato de Fenilo. (F.B.).*

p-Metoxibenzoato de Fenilo (p-anisato de fenilo). Misturando-se quantidades equimolares de fenól (P. E. 179,5°-180°/699 mm) e cloreto de anisoilo (EASTMAN KODAK Co.) inicia-se imediatamente o desprendimento de gas clorídrico com forte efervescência. Após um repouso durante uma noite tudo se solidificou num produto fraca-

- (10) Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 70° e 72°. P.F. 70°: 71,5°; 72°, BE'LST., vol. IX, pg. 120 e vol. IX, E.I., pg. 68. — P.F. 70°: J. GUARESCHI, Jber. Chem. 1873, 405, Ann. 171, 143 (1874); J. HOUBEN e W. FISCHER, Ber. 64, 2641 (1931); C. HAMADA, C. 1933. II. 871; I. R. SHERWOOD e W. F. SHORT, J. Chem. Soc. 1938, 1013. P.F. 71°: E. BÖRNSTEIN e F. BERNSTEIN, Z. angew. Chem. 27, 72 (1914).
- (11) R. SCHILLER e R. OTTO, Ber. 9, 1636 (1876); P.F. 75°. — Ch. RABAUT, Bull. soc. chim. France [3] 27, 690 (1902), C. 1902. II. 447; P.F. 75°.

mente amarelado e espumoso. Aqueceu-se pouco tempo em banho-maria a 70°-80° e triturou-se a massa sólida com uma solução de carbonato de sódio a 2%. Rendimento quantitativo. Recristalizou-se uma vez de álcool aquoso e depois três vezes de etanol. Pequenos prismas brancos e brilhantes de F. 72,9°-73,7°. Não foi possível aumentar o P. F. ao único citado na literatura.¹².

p-Metoxitiobenzoato de fenilo (p-tioanisato de fenilo). Juntou-se gota à gota e sob agitação manual, tiofenól (2,3 cm³, recém distilado no vácuo) a cloreto de p-anisóilo (3,8 g), resfriado com água gelada. No início não se observou reação alguma, somente depois da mistura ter alcançado a temperatura de ca. de 20° começou um lento desprendimento de gás clorídrico. Após uma noite em repouso formou-se um produto sólido espumoso de cor rosa-amarelada. Aqueceu-se em banho-maria fervente com o que se formou um líquido acastanhado que, ao resfriar, deu uma massa cristalina da mesma cor. Triturou-se com uma solução de carbonato de sódio a 2% restando um pó branco sem cheiro. Rendimento quantitativo. Recristalizou-se o produto bruto três vezes de metanol (50 cm³), uma vez de ligroína e mais duas vezes de metanol. Agulhas finas incolores de F. 92,2°-93,2°.

Análise: 0,0945 g subst.: 7,604 cm³ Na₂CO₃ N/10

0,0897 g subst.: 7,412 cm³ Na₂CO₃ N/10

C₁₄H₁₂O₂S (244,30) Calc. S 13,12

Enc. S 12,90; 13,24.

A substância é insolúvel à frio e solúvel à quente em metanol, etanol, tetracloreto de carbono, ligroína; pouco solúvel à frio em benzena; solúvel em éter, acetona, n-propanól, clorofórmio, acetato de etilo, sulfeto de carbono. Reação de FEIGL negativa.

% Tioéster	:	0,0	5,9	10,1	19,0	34,3	39,7	49,9	58,8	69,7
P. D. °C	:	72,9	65,8	63,8	63,6	63,8	63,9	64,0	64,4	64,4
P. F. °C	:	73,7	72,1	70,5	68,1	66,0	68,3	72,8	77,0	81,8
		79,2	85,4	92,9	100					
		69,0	72,3	77,3	92,2					
		85,4	87,8	90,9	93,2					

Sistema do tipo V com ponto eutéctico a 64° e 31% e lacuna de miscibilidade de ca. 8% a 71% do p-metoxitiobenzoato de fenilo.

8. Sistema binário: *p*-Nitrobenzoato de Fenilo + *p*-Nitrotiobenzoato de Fenilo. (G.C.).

p-Nitrobenzoato de fenilo foi obtido (F.B.) aquecendo-se quantidades equimolares de cloreto de p-nitrobenzoilo e fenól a 120°-130° até cessar o desprendimento de gás clorídrico. O produto foi tri-

(12) M. v. NENCKI e F. v. HEYDEN, C. 1889. I. 735 (patente); P.F. 75°-76°.

Insolúvel à frio e solúvel à quente em isopropanól, álcool isoamílico, éter de petróleo (50°-70°), ligroína; pouco solúvel à frio em metanól, etanól, n-propanól; solúvel em éter, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetato de etilo, ácido acético glacial, benzena, anisól, dioxana, piridina.

p-Metoxitiobenzoato de *p*-tolilo (*p*-tioanisato de *p*-tolilo) foi obtido de modo análogo a partir de cloreto de *p*-metoxibenzoilo (3,3 g) e *p*-tiocresól (2,4 g). A reação iniciou-se com fraco desprendimento de gas clorídrico, quando a mistura alcançou a temperatura ambiente. Depois de algum tempo, o tiocresól dissolveu-se completamente e a mistura adquiriu uma côr acastanhada. Após quatro dias de repouso formou-se uma massa cristalina alaranjada. Aqueceu-se então a 70°-80° até cessar o desprendimento de gas clorídrico, obtendo-se um líquido quasi incolor que se solidificou ao resfriar, com formação de cristais brancos, que foram triturados com uma solução de carbonato de sódio a 2%. Rendimento 5 g. Recristalizou-se sucessivamente de metanól, etanól, éter de petróleo (30°-50°), etanól e secou-se no vácuo a 55°. Cristais incolores de F. 64,7°-65,5°; ao fundir a substancia forma um líquido turvo opalescente ("cristais líquidos") que clarea a 73,6°. O exame da fusão a 70° com um microscópio de polarisação confirma a anisotropia.

Análise: 0,1000 g subst.: 7,71 cm³ Na₂CO₃ N/10

C₁₅H₁₄O₂S (258,32)

Calc. S 12,41%

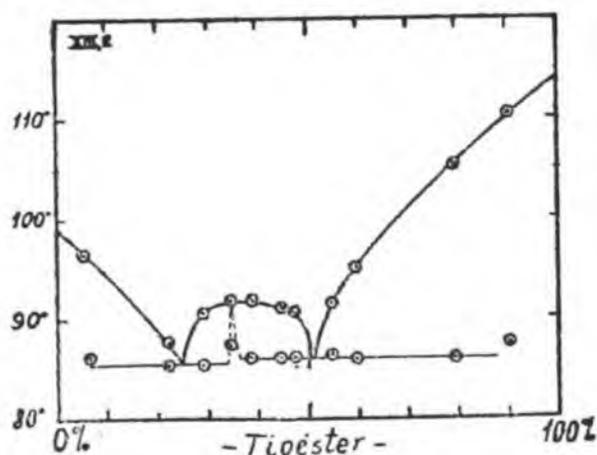
Enc. S 12,36%.

Insolúvel à frio e solúvel à quente em éter de petróleo (30°-50° e 50°-70°), isopropanól; pouco solúvel à frio e melhor à quente em metanól, etanól, álcool isoamílico; solúvel em éter, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, n-propanól, ácido acético glacial, acetato de etilo, sulfeto de carbono, dioxana, ligroína, benzena. Reação de FEIGL negativa.

% Benzoato	:	0,0	6,5	10,8	13,9	22,2	30,6	38,0	51,0	59,5
P. D. °C	:	64,7	52,3	48,4	46,2	44,4	44,6	44,4	44,5	44,4
P. F. °C	:	65,5	62,4	59,5	58,4	54,8	51,0	48,0	48,5	52,0
P. Cf. °C	:	73,6	70,7	68,4	66,9	62,8	58,6	54,3		
		70,1	79,1	87,2	93,8	100				
		45,6	48,6	53,8	57,2	65,2				
		56,3	59,7	62,5	64,8	66,2.				

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 44,5° e 45% e lacuna de miscibilidade no estado sólido de ca. 16% a 67% de *p*-metoxibenzoato de *p*-tolilo. O fenómeno da fusão anisotrópica observa-se em todas as misturas com mais de 57% do tiobenzoato; a curva dos "pontos de clarificação" (P. Cf.) acompanha a curva do "liquidus" paralelamente.

10. Sistema binário: *p*-Nitrobenzoato de *p*-Tolilo + *p*-Nitrotio-
benzoato de *p*-Tolilo. (G.C.). Fig. 2.



p-Nitrobenzoato de *p*-tolilo foi preparado (F.B.) de cloreto de *p*-nitrobenzoilo e *p*-cresól e purificado por repetidas cristalizações em etanól. F. 98,8°-99,2°.¹⁴ Placas retangulares, levemente amareladas, que extinguem a 23° da linha de referencia; constituem secções perpendiculares à bissetriz aguda e possuem sinal ótico positivo. (G.C.).

p-Nitrotiobenzoato de *p*-tolilo foi preparado por F. BERTI de cloreto de *p*-nitrobenzoilo e *p*-tioscresól e sucessivamente recristalizado de metanól e isopropanól. F. 113,4°-114°. Reação de FEIGL negativa.

Análise: 98,65 mg subst.: 85,8 mg BaSO₄ - 49,06 mg subst.: 2,41
cm³ N(22°,699 mm)

C₁₄H₁₁O₃NS(273,30)

Calc. S 11,73 N 5,13%

Enc. S 11,95 N 5,23%.

Finíssimas agulhas compridas, levemente amareladas, que mostram extinção ao longo do comprimento.

% Tioéster	:	0,0	6,7	22,1	28,9	34,5	38,6	44,4	47,0	54,7
P. D. °C	:	98,8	86,2	85,4	85,5	87,5	86,2	86,2	86,2	86,6
P. F. °C	:	99,2	96,6	87,8	90,6	91,8	91,6	91,1	90,8	91,7
		59,7	79,4	90,4	100					
		86,0	86,0	87,5	113,4					
		95,2	105,4	110,4	114,0.					

Os dois ésteres formam um composto de fusão congruente a 92° e da composição 2 (C₁₄H₁₁O₄N) + (C₁₄H₁₁O₃NS). O eutético do

(14) P.F. 96,5°-97,5°: E. HÄNGGI, Helv. Chim. Acta 4, 25 (1921). — Ch. J. CAVALLITO e Th. H. HASKELL, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1170 (1944), dão para o composto analisado (N) o P.F. 225° dec.; sem mencionar o modo de preparação e cristalização e sem citar a indicação anterior. Forma polimorfa?

composto com o p-nitrobenzoato se encontra a 85,5° e 25%, com o p-nitrotiobenzoato a 86,2° e 51% do p-nitrotiobenzoato de p-tolilo. O composto forma placas retangulares, bastante mais amarelas que seus componentes, que extinguem na direção das linhas de referência, constituem secções perpendiculares à bissetriz e apresentam sinal ótico negativo. Nos conglomerados com excesso dos cristais de um ou outro dos componentes, obtidos por evaporação de soluções acetonicas das misturas, reconhece-se facilmente no exame ótico a presença do composto.

11. *Sistema binário: Benzoato de 1-Naftilo + Tiobenzoato de 1-Naftilo. (G.C.).*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 17.

% Tioéster	:	0,0	7,4	18,0	38,8	59,3	79,5	93,2	100
P. D. °C	:	55,7	46,8	46,8	47,0	46,5	47,0	47,0	118,2
P. F. °C	:	56,4	53,3	50,6	79,2	95,8	107,8	115,2	118,7.

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 46,8° e 16% de tiobenzoato de 1-naftilo.

12. *Sistema binário: Acetato de 2-Naftilo + Tioacetato de 2-Naftilo. (G.C.).*

Sobre a preparação do acetato de 2-naftilo veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 16.

Tioacetato de 2-naftilo foi obtido pelo aquecimento de 2-tio-naftól com cloreto de acetilo durante várias horas em banho-maria fervente. Triturou-se o produto da reação com uma solução de carbonato de sódio a 2% até esta não se tornar mais amarela, lavou-se com agua e recristalizou-se repetidas vezes de alcool etílico diluido. Cristais incolores de F. 54°-54,5°¹⁵. Reação de FEIGL negativa.

% Éster	:	0,0	11,9	21,3	30,0	40,7	50,8	60,8	69,8	79,9
P. D. °C	:	54,0	45,8	39,6	36,8	36,8	36,8	39,6	44,0	49,4
P. F. °C	:	54,5	50,2	46,2	42,2	41,3	47,5	53,1	57,4	61,6
								89,5	100	
								56,8	68,4	
								65,3	69,0.	

Sistema do tipo V com ponto eutéctico a 36,8° e 36% e lacuna de miscibilidade de 26% a 54% do acetato de 2-naftilo.

13. *Sistema binário: Benzoato de 2-Naftilo + Tiobenzoato de 2-Naftilo. (G.C.).*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 17.

(15) P.F. 53,5°: F. KRAFFT e R. SCHÖNHERR, Ber. 22, 825 (1889). P.F. 53°-54°: Th. ZINCKE e K. EISMAYER, Ber. 51, 755 (1918).

% Tioéster	:	0,0	4,8	11,5	20,8	29,1	45,1	61,7	71,3	80,9
P. D. °C	:	106,4	97,4	90,8	86,0	86,2	86,2	86,6	88,2	91,2
P. F. °C	:	107,3	105,0	102,4	98,2	94,6	88,0	91,4	96,1	100,1
		93,7	100							
		98,2	107,1							
		105,2	107,9.							

Sistema do tipo V com ponto eutectóide a 86,2° e 49,5%, lacuna de miscibilidade de 19% a 60% do 2-tiobenzoato de 2-naftilo.

S U M M A R Y

The solid-liquid phase diagrams of 13 pairs of aromatic esters and the corresponding tioesters were studied with the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503). Five of them are symmetrical, the others unsymmetrical compounds.

Only in the pair *2-naphtyl 2-naphtoate* (m. 149.5°) and *2-thio-naphtoate* (I, m. 167.5°) a continuous series of mixed crystals of type III, minimum at 145° and about 25 wt.% I was observed.

p-Tolyl p-nitrobenzoate (II, m. 99.2°) forms with the corresponding *thiobenzoate* (III, m. 114°) a congruent melting compound, m. p. 92°, of the composition 2 II + 1 III; eutectic point with II at 85,5° and 25% III, with III at 86,2° and 51% III.

Phenyl p-nitrobenzoate (IV, m. 129.3°) and *1-naphtyl benzoate*, (V, m. 56.4°) gives with the corresponding thiobenzoates (m. 159.2° and 118.7°) simple eutectic systems with eutectic points at 121° and 73% IV, and 46,8° and 84% V.

All other binary systems show two series of mixed crystals resulting phase diagrams of type V with eutectoid points and maior or minor gaps of miscibility in the solid state, probably caused by an isodimorphism of the components.

p-Tolyl p-toluate (VI, m. 90.8°) and *p-thiotoluate* (m. 123.8°), eutectoid point at 84,7° and 82% VI. *p-Anisyl p-anisate* (VII, m. 125.2°) and *p-thioanisate* (m. 134°), eutectoid point at 109,2° and 54,5% VII. *p-Chlorophenyl p-chlorobenzoate* (VIII, m. 96.3°) and *p-chlorothiobenzoate* (m. 137°), eutectoid point at 92° and 71% VIII. *1-Naphtyl 1-naphtoate* (IX, m. 124.5°) and *thionaphtoate* (m. 126.2°), eutectoid point at 95° and 50% IX. *p-Tolyl benzoate* (X, m. 70.5°) and *thiobenzoate* (m. 75°), eutectoid point at 55,5° and 40% X. *Phenyl p-anisate* (XI, m. 73.7°) and *p-thioanisate* (m. 93.2°), eutectoid point at 64° and 69% XI. *p-Tolyl p-anisate* (XII, m. 66.2°) and *thioanisate* (m. 65.5°), eutectoid point at 44,5° and 45% XII. *2-Naphtyl acetate* (XIII, m. 69°) and *thioacetate* (m. 54.5°), eutectoid point at 36,8° and 36% XIII. *2-Naphtyl benzoate* (XIV, m.

107.3°) and *thiobenzoate* (m. 107.9°), eutectoid point at 86,2° and 50.5% XIV.

By the agroupment Ar.CO.O(S).Ar , contrary to $\text{Ar.CO.O(S).CH}_2\text{.R}$ (see THIS BOLETIM, N.º 3, p. 133), the mixed crystal formation of oxo and thioesters is favored.

New substances are: Phenyl p-methoxythiobenzoate, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$, fine colorless needles, m.p. 93,2° (from methanol). *Phenyl p-nitrothiobenzoate*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$, slightly yellowish crystals, m.p. 159,2° (from isopropanol), a polymorphous form melts at about 240°. *p-Tolyl p-methoxybenzoate*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$, colorless leaflets, m.p. 66,2° (from dilute hot etanol). *p-Tolyl p-methoxythiobenzoate*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, colorless crystals, m.p. 65,5° (from etanol), melting to an anisotropic liquid which turns isotropic at 73,6°. *p-Tolyl p-methylthiobenzoate*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$, colorless crystals, m.p. 123,8° (from glacial acetic acid). *p-Tolyl p-nitrothiobenzoate*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$, long fine slightly yellowish needles, m.p. 114° (from isopropanol). *p-Chlorophenyl p-chlorobenzoate*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, colorless crystals, m.p. 96,3° (from methanol). *p-Chlorophenyl p-chlorothiobenzoate*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OCl}_2\text{S}$, colorless crystals, m.p. 137° (from methanol). *p-Methoxyphenyl p-methoxybenzoate*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, colorless biaxial crystals, optically (+), m.p. 125,2° (from methanol-benzene). *p-Methoxyphenyl p-methoxythiobenzoate*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$, colorless needles of parallel extinction, sections perpendicular to the acute bissectriz, optically (+), m.p. 134° (from carbon tetrachloride). *2-Naphtyl 2-thionaphthoate*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OS}$, colorless crystals, m.p. 167,5° (from carbon tetrachloride). These compounds were prepared by direct reaction of the acyl chlorides with the phenols or thiophenols. All thioesters are indifferent to the Feigl reagent (iodine + sodium azide).

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

XIV. SISTEMAS BINARIOS DE BENZOATO E TIOBENZOATO COM SELENOBENZOATO DE FENILO.

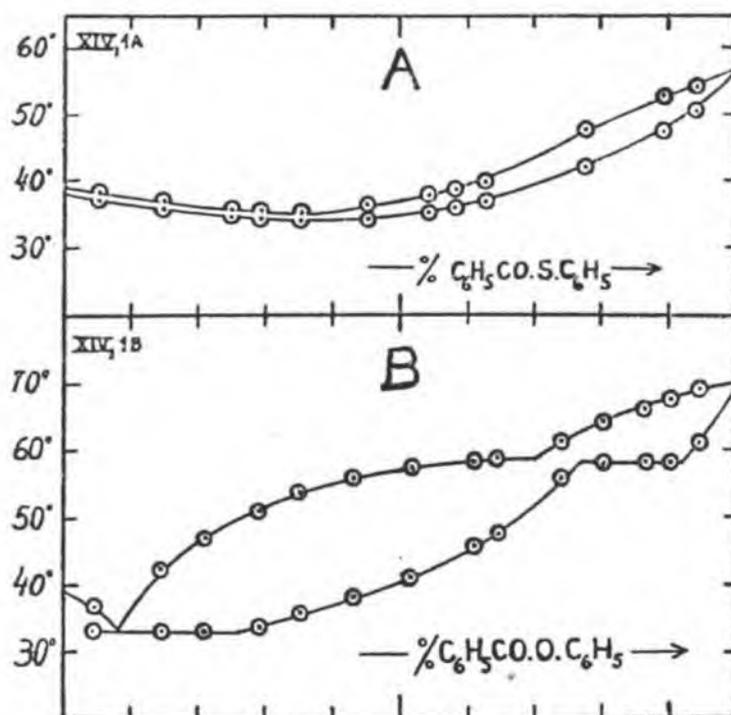
Por

Heinrich Rheinboldt e Ernesto Giesbrecht

(Com 1 figura)

Numa comunicação anterior¹ foi mostrado que benzoato e tio-benzoato de fenilo, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ e $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$, formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I. Pareceu porisso de interesse examinar o comportamento do tio-benzoato com o selenobenzoato, como também do benzoato com o selenobenzoato de fenilo.

Tio- e selenobenzoato de fenilo, $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ e $C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_6H_5$, dão uma série contínua de cristais mistos do tipo III (Fig. 1A).



O diagrama de estado sólido-líquido do sistema benzoato e selenobenzoato de fenilo apresenta porém um aspecto complicado

(1) H. RHEINBOLDT e S. MATHIAS, Ber. 73, 433 (1940); C. 1940. I. 3905; Chem. Abstr. 34, 6157 (1940).

Solúvel a frio em clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona, éster acético, benzena; pouco solúvel a frio e solúvel a quente em metanól, etanól, éter, éter de petróleo, ácido acético glacial.

O espectro Raman de nossa substância, dissolvida em tetracloreto de carbono e em benzena, foi medido por H. STAMMREICH e B. C. GONÇALVES⁴. O composto é fotosensível; adquire cor vermelha quando exposto à luz.

Benzoato de fenilo foi preparado de fenól (5 g) e cloreto de benzoilo (8 g) em piridina (10 cm³). Rend. 10 g; F. ca. 62°. Após repetidas recristalizações de metanól, em presença de carvão ativo, o éster foi obtido em pequenas agulhas brilhantes; F. 69,0°-69,8°⁵.

As misturas das substâncias, usadas na determinação dos diagramas de estado sólido-líquido dos sistemas binários, foram todas preparadas por fusão homogênea e íntima trituração da massa solidificada. Os pontos de degelo e de fusão determinaram-se na mesma amostra das misturas.

Sistema binário: Tiobenzoato de Fenilo + Selenobenzoato de Fenilo.

% Tiobenzoato	:	0,0	5,1	14,8	25,0	29,4	35,3	45,0	54,2
P. D. °C	:	38,1	37,2	35,9	34,8	34,5	34,2	34,6	35,4
P. F. °C	:	39,2	38,4	37,2	36,0	35,7	35,5	36,8	38,0
		58,2	62,4	77,7	89,4	94,0	100		
		36,2	37,1	42,5	47,8	50,5	55,9		
		39,0	40,2	48,1	53,0	54,6	56,6.		

Série contínua de cristais mistos do tipo III cujo mínimo se encontra a ca. 36% do tiobenzoato de fenilo e 34°-35°.

Sistema binário: Benzoato de Fenilo + Selenobenzoato de Fenilo.

% Benzoato	:	0,0	4,5	14,7	21,2	29,3	35,4	43,2	51,6	61,0
P. D. °C	:	38,1	33,6	33,6	33,6	34,2	36,1	38,7	41,4	46,0
P. F. °C	:	39,2	37,1	42,9	47,1	51,4	54,0	56,1	57,8	58,3
		64,6	74,2	80,3	86,6	90,3	94,6	100		
		47,9	56,0	58,3	58,3	58,3	61,2	69,0		
		59,0	61,4	64,6	66,1	67,9	69,0	69,8.		

O sistema apresenta um ponto eutectóide a 8% de benzoato de fenilo e 33,6°, um ponto de transição a 70% do benzoato e 59°, duas lacunas de miscibilidade no estado sólido entre ca. 0 a 26% e entre 77 a 92% do benzoato.

(3) Preparado segundo a receita em "Organic Syntheses", vol. 24, pg. 89 (1944).

(4) Anais Acad. Bras. Cienc. 21, 219 (1949).

(5) Abstraído-se das duas indicações mais velhas de 1849 e 1854, os P.F. da literatura enquadram-se entre 68° e 71°, encontrando-se a maioria a 69°-70°. P.F. 66°; 66°; 68°; 68°; 68°-69°; 68°-69°; 69°; 69°; 70°; 70,5°-71,5°; 71°; Beilst. vol. IX, pg. 116. P.F. 69°; C. HAMADA, C. 1933, II, 871; P.F. 70°-71°; J. HOUBEN e W. FISCHER, Ber. 64, 2641 (1931); W. DILTNEY, M. INCKEL e H. STEPHAN, C.A. 34, 2340 (1940).

SUMMARY

Binary Systems of Phenyl Benzoate, Thiobenzoate and Selenobenzoate.

In connection with the observation (C.A, 34, 6157) that phenyl benzoate and phenyl thiobenzoate form a continuous series of mixed crystals, the solid-liquid phase diagrams of the binary systems *phenyl thiobenzoate (I)* (m. 56.6°) + *phenyl selenobenzoate (II)* (m. 39.2°) and *phenyl benzoate (III)* (m. 69.8°) + *phenyl selenobenzoate* were studied by the thaw-melting method (C. A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503).

I and *II* form a continuous series of mixed crystals of type *III*; minimum at 34° and 36% *I*.

II and *III* show a complex phase-diagram due to the stabilization of an intermediate mixed crystal series formed by two unstable forms of the two components which is intersected by the solidus and liquidus curves of the stable forms of the components. From this, results a eutectoid point at 33.6° and 8% *III*, a transition point at 59° and 70% *III*, and two miscibility gaps in the solid state between approximately 0 and 26% *III* at 33.6° and between 77 and 92% *III* at 59°.

Phenyl selenobenzoate, $C_{13}H_{10}OSe$, is a new compound which was prepared from benzeneselenol (selenophenol) and benzoyl chloride in benzene, by slow addition of pyridine at 0°, followed by refluxing for two hours. Rend. 72%. Recrystallized from methanol, colorless needles of m.p. 39.2°.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

XV. SISTEMAS BINÁRIOS DE AMIDAS E TIOAMIDAS.

Por

Heinrich Rheinboldt, Francisco Berti e Giuseppe Cilento

Como comunicámos anteriormente, *uréa* e *tiouréa*, não se dissolvem no estado sólido apresentando na fusão solidificada um simples eutético das substancias puras.¹ Continuando o estudo do problema, si nos agrupamentos -C:O (NHR) e -C:S (NHR), R = H ou C₆H₅, os átomos de oxigénio e enxofre podem substituir-se isomorfogêneamente foram pesquisados os seguintes sistemas binários:

- | | | |
|--|---|---|
| 1) C ₆ H ₅ .CO.NH ₂ | † | C ₆ H ₅ .CS.NH ₂ |
| 2) C ₆ H ₅ .CO.NH.C ₆ H ₅ | † | C ₆ H ₅ .CS.NH.C ₆ H ₅ |
| 3) CH ₃ .CO.NH.C ₆ H ₅ | † | CH ₃ .CS.NH.C ₆ H ₅ |
| 4) C ₆ H ₅ .NH.CO.NH.C ₆ H ₅ | † | C ₆ H ₅ .NH.CS.NH.C ₆ H ₅ . |

Todos os quatro pares de substancias apresentam sistemas eutéticos simples, sem nenhuma miscibilidade no estado sólido, fato que prova que neste agrupamento, oxigénio e enxofre são incapazes de uma substituição isomorfogênea recíproca.

G. BRUNI e A. TROVANELLI, já em 1904, mostraram que *tiacetamida*, dissolvida em *acetamida*, apresenta um comportamento crioscópico normal, fato donde concluíram que os dois compostos não podem sincristalizar com formação de soluções sólidas². Tendo feito a mesma observação na dissolução de *xantogenamida* (H₂N.CS.OC₂H₅) em *uretano* (H₂N.CO.OC₂H₅) eles estabeleceram a hipótese de trabalho que compostos análogos com os grupos =C=O e =C=S não podem formar soluções sólidas. Essa hipótese está melhor fundamentada agora com o estudo dos diagramas de fases sólido-líquido de cinco sistemas binários.

(1) H. RHEINBOLDT e S. MATHIAS, Ber. 73, 433 (1940); C. 1940. I. 3905; C.A. 34, 6157 (1940).

(2) G. BRUNI e A. TROVANELLI, Rend. R. Accad. Lincei Roma (5) 13, 176 (1904), Gazz. chim. ital. 34, II. 349 (1904). C. 1904. II. 944, 1699; Jber. Chem. 1904, 97; Z. Kryst. 42, 58 (1907).

E X P E R I E N C I A S

Tiobenzamida, tiobenzanilida e tioacetanilida eram produtos comerciais (EASTMAN KODAK Co., Rochester, N. Y.) que foram recristalizados até alcançarem P. F. constante com pequeno intervalo entre degêlo e fusão. As outras substancias foram preparadas pelos métodos usuas.

Todas as tioamidas libertam vivamente nitrogenio do reagente de FEIGL³, solução aquosa de $\text{NaN}_3 + \text{KI}_3$.

As misturas dos sistemas 1 a 3 foram preparadas por fusão homogênea dos componentes, as do sistema 4 por intima trituração.

1. Sistema binário: Benzamida + Tiobenzamida. (F.B.).

% Benzamida :	0,0	5,6	7,6	12,1	15,5	27,2	37,0	45,6	48,4
P. D. °C :	116,5	80,0	80,0	80,0	80,2	80,0	80,0	79,8	79,8
P. F. °C :	117,4	114,7	113,2	111,0	108,0	98,2	88,6	83,0	85,5
	53,2	73,3	87,5	91,9	95,4	100			
	80,0	79,8	80,0	80,2	80,0	127,3			
	90,8	111,5	121,0	123,6	125,2	128,3.			

Sistema eutético simples; ponto eutético a 44% de benzamida e 80°.

2. Sistema binário: Benzanilida + Tiobenzanilida. (F.B.).

% Benzanilida :	0,0	7,2	13,9	19,9	30,4	41,1	60,7	80,7
P. D. °C :	100,6	88,6	88,5	88,6	88,5	88,3	88,3	88,3
P. F. °C :	101,6	99,1	95,3	96,5	114,0	127,0	141,5	154,2
	93,6	100						
	89,0	162,2						
	160,2	162,6.						

Sistema eutético simples. Ponto eutético a 18% de benzanilida e 88,5°.

3. Sistema binário: Acetanilida + Tioacetanilida. (F.B.).

% Acetanilida :	0,0	6,3	22,6	35,0	41,8	59,5	78,0	92,8
P. D. °C :	74,0	49,8	49,8	49,8	49,8	50,0	49,8	49,9
P. F. °C :	75,0	72,2	60,5	60,0	70,1	87,9	100,8	110,4
	100							
	113,0							
	114,0.							

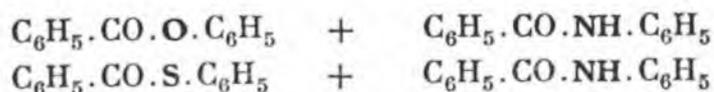
(3) F. FEIGL, Mikrochemie 15, 1 (1934); "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" (2. Aufl., 1935), pag. 378.

XVI. SOBRE A POSSIBILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO ISOMORFOGENEA DE OXIGENIO OU ENXOFRE PELO IMINO-OU METILENOGRUPO, COMO TAMBEM DOS DOIS ULTIMOS, EM COMPOSTOS ORGANICOS ACICLICOS

Por

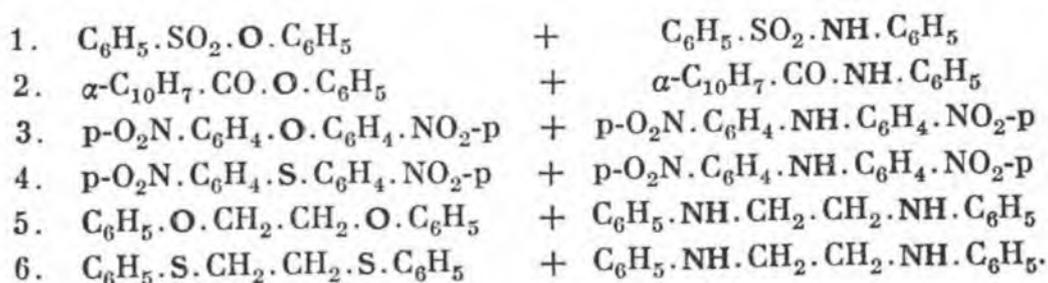
Heinrich Rheinboldt, Marco Antonio Cecchini, Waldomiro Pregnotatto e Giuseppe Cilento

O estudo dos diagramas de fases sólido-líquido dos sistemas binários de benzoato e tiobenzoato de fenilo com benzanilida nos



tinha revelado que nestes compostos nem o átomo de oxigênio nem o de enxofre pode ser substituído isomorfogicamente pelo imino-grupo, seu isóstero.¹

Para pôr esta observação numa base mais ampla estudamos mais seis sistemas binários de componentes de tipo análogo e diferente:



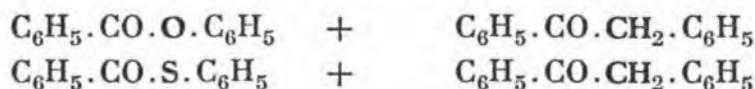
Todos estes sistemas formam simples eutéticos sem nenhum indicio de miscibilidade no estado sólido. Os componentes do sistema n.º 1 são também cristalograficamente diferentes formando o primeiro cristais rombicoides² e o segundo tetragonais³.

(1) H. RHEINBOLDT e F. BERTI, Ber. 74, 1046 (1941); Chem. Abstr. 35, 7259 (1941).

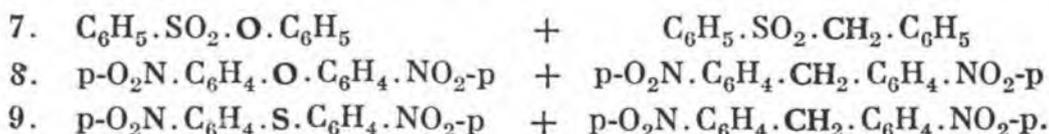
(2) R. OTTO e KEBIG, Ber. 19, 1833 (1880).

(3) H. E. ARMSTRONG, R. T. COLGATE e E. H. RODD, Proc. Roy. Soc. London (A) 90, 111 (1914); C. 1914. I. 2002.

Tendo, ao contrário, os diagramas de estado dos sistemas binários de benzoato e tiobenzoato de fenilo com desoxibenzoína:



indicado a formação de cristais mistos, aliás bem limitada (tipo V),¹ examinámos os seguintes pares de compostos:

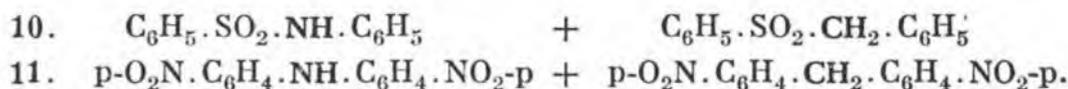


Em todos os casos observou-se porém nenhuma formação de cristais mistos.

O sistema binário:



apresenta um simples eutético dos componentes.¹ O mesmo mostram os seguintes pares de substâncias:



A causa do fato d'estes átomos e grupos isósteros bivalentes não se intersubstituírem isomorfogêneamente deve ser vista na diferença de seus ângulos de ligação.⁴

EXPERIÊNCIAS

As experiências foram essencialmente executadas com M. A. CECCHINI. As misturas de todos os sistemas foram preparadas por fusão homogênea dos componentes e trituração íntima das fusões solidificadas.

1. Sistema binário: Benzenosulfonato de Fenilo + Benzenosulfanilida. (M.C.).

Benzenosulfonato de fenilo foi obtido pela reação do cloreto de benzenosulfonilo sobre fenolato de sódio em meio aquoso ou em benzena, método usado por varios Autores que observaram porém a dificuldade de obter um produto cristalizado, fato por nós confirmado. Modificámos por isso o método, usando piridina co-

(4) C. P. SMYTH e W. S. WALLS, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3230 (1932), E. BERGMANN, L. ENGEL e H. A. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) 17, 81 (1932), G. C. HAMPSON, R. H. FARNER e L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc. (A) 143, 150 (1933), L. E. SUTTON e G. C. HAMPSON, Transact. Faraday Soc. 31, 945 (1935), C. 1935. II. 2937; N. G. PAI, C. 1935. II. 2039; A. LÜTTRINGHAUS, Ber. 72, 906 (1939), 73, 145 (1940), e outros Autores.

mo meio da reação. À uma solução de fenól seco (23,2 g; 0,2 mol) em piridina seca (30 cm³), resfriada a 0°, adicionou-se aos poucos cloreto de benzenosulfonilo (34,3 g; 0,2 mol), recém distilado (P. E. 110°-112°/7 mm). A reação foi muito exotérmica e perto do fim da adição do cloreto de ácido separaram-se cristais de cloreto de piridonio. Aqueceu-se então a mistura durante duas horas em banho-maria, e depois do resfriamento, ela foi jogada sobre gelo picado com o que se formou um óleo não cristalizável que foi separado e lavado repetidamente com água, ácido clorídrico diluído e novamente com água. Dissolveu-se este produto em éter, secou-se a solução com cloreto de cálcio e evaporou-se o éter. Restou um óleo, também não cristalizável, que foi tratado com carvão ativo em metanól fervente, filtrando-se diretamente num balão colocado numa mistura refrigerante de gelo e sal. Deste modo obteve-se o produto em forma cristalizada (F. 32°-34°) com um rendimento superior a 85%. Após algumas recristalizações de metanól a substância apresentou-se em prismas opacos incolores do P. F. constante de 34,5°⁵.

Benzenosulfanilida, preparada pela reação de cloreto de benzenosulfonilo (1 mol) com anilina (2 mol), foi cristalizada em metanól. Prismas incolores, transparentes e brilhantes, do P. F. 109,5°⁶.

% Anilida	:	0,0	7,6	11,3	15,4	21,4	43,2	47,1	55,3	82,1
P. D. °C	:	33,6	25,2	25,3	25,1	25,3	25,1	25,3	25,0	25,1
P. F. °C	:	34,5	31,7	29,7	29,1	41,3	74,8	78,8	85,8	102,6
			89,3	100						
			25,3	108,5						
			105,4	109,5.						

Simplex sistema eutéctico com ponto eutéctico a 25,2° e 14% de benzenosulfanilida. O exame microscópico de um preparado de contacto confirmou este resultado mostrando duas espécies de cristais cuja fusão começou a ca. 25° na zona de contacto.

2. Sistema binário: 1-Naftoato de Fenilo + 1-Naftanilida. (W.P.).

1-Naftoato de fenilo foi obtido adicionando-se lentamente a uma solução de fenól (2 g) e cloreto de 1-naftoilo (4 g) em álcool (30 cm³) hidróxido de sódio pulverizado (0,9 g), sob agitação mecânica, proseguindo-se a agitação por mais uma hora. Com a lenta

- (5) P. F. 34°-35°: R. OTTO, Ber. 19, 1832 (1886). P. F. 35°: C. SCHIAPARELLI, Gazz. chim. ital. 11, 66 (1881), Ber. 14, 1204 (1881), Jber. Chem. 1881, 539. P. F. 35°-36°: M. GEORGESCU, Ber. 24, 417 (1891).
- (6) Os pontos de fusão da literatura estão entre 102° e 114°. P. F. 102°; 105°; 108,5°-109°; 110°; 110°: BEILST., vol. XII, pg. 565. — P. F. 109°: P. OXLEY e W. F. SHORT, J. Chem. Soc. 1948, 1525. P. F. 110°: G. L. SCHWARTZ e W. M. DEHN, J. Amer. Chem. Soc. 39, 2444 (1917); J. v. BRAUN, F. JOSTES e A. HEYMONS, Ber. 60, 97 (1927); E. GEBAUER-FÜLNEGG e E. JUSA, Monatsh. Chem. 50, 61 (1928), C. 1928. II. 1323; Th. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 125, 312 (1930). P. F. 110°-112°: M. ZIEF e J. P. MASON, J. Org. Chem. 8, 4 (1943). P. F. 111°: R. L. SHRINER, J. D. OPENLANDER e R. S. SCHREIBER, ibid. 4, 588 (1939). P. F. 114°: R. G. SHEPHERD, ibid. 12, 281 (1947). — Em outra preparação observou-se o P. F. 110,5°; veja N.º 10.

evaporação do álcool separou-se o composto em forma de grandes agulhas brancas que recristalizadas duas vezes de etanol, fundiram a 98°-99°⁷.

Sobre a preparação da *naftanilida* veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 20.

% Anilida	:	0,0	5,1	9,6	15,7	18,1	21,0	24,2	28,7	46,4
P. D. °C	:	98,0	92,2	92,0	92,2	92,2	92,2	92,2	92,4	92,2
P. F. °C	:	99,0	97,5	96,0	102,0	106,6	112,0	115,0	120,0	135,5
		65,9	74,5	82,8	89,2	95,2	100			
		92,2	92,2	92,6	93,0	94,0	163,0			
		147,6	152,5	156,6	159,5	162,0	163,5.			

Simplex sistema eutético com ponto eutético a 92,2° e 13% de 1-naftanilida.

3. Sistema binário: Eter 4,4'-Dinitrodifenílico + 4,4'-Dinitrodifenilamina. (M.C.).

Eter 4,4'-dinitrodifenílico, produto da EASTMAN KODAK Co., que fundiu a 142°-145°, foi purificado por repetidas recristalizações em etanol e isopropanol. Agulhas de cor amarelo-claro; F. 143,8°-144,8°, concordante com o P. F. indicado por SMYTH e WALLS⁸. Os outros valores da literatura encontram-se entre 135° e 144°⁹.

4,4'-Dinitrodifenilamina foi preparada por nitração da N-acetilodifenilamina e subsequente saponificação.¹⁰ Adicionou-se a uma solução (de cor azul-escuro) de N-acetilodifenilamina¹¹ (25 g) em ácido sulfúrico concentrado (200 g), agitada mecanicamente e resfriada a 10°, tão lentamente (3 horas) a quantidade calculada de ácido nítrico concentrado (22,2 cm³; d = 1,40) que apesar da reação fortemente exotérmica a temperatura se manteve a 10°. Agitou-se depois mais uma hora na mesma temperatura e outra hora sem refrigeração de modo que a temperatura subiu lentamente à do ambiente. A solução verde-escura foi então jogada sobre gelo picado formando-se lentamente um sólido amarelo que foi separado por filtração, lavado com água e secado (35,5 g; F. 80°-120°). Este produto que é uma mistura de várias substâncias¹² foi separado em três frações pelo tratamento com álcool fervente (500 cm³):

a) Um sólido amarelo (8 g) de F. 155°-210°, muito pouco solúvel em álcool quente e separado por filtração do extrato al-

-
- (7) P.F. 93°-94°: P. CHOVIN e J. GUNTART, Chem. Abstr. 40, 869 (1940). P.F. 98°-99°: F. F. BLICKE, J. Amer. Chem. Soc. 47, 238 (1925).
- (8) C. P. SMYTH e W. S. WALLS, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3230 (1932); P.F. 144,4°-144,7°.
- (9) P.F. 141° e 142°,5°-143°: BEILST., vol. VI, pg. 232. — P.F. 135°: W. HOFFMEISTER, Ann. 159, 208 (1871); Jber. Chem. 1870, 551. P.F. 138°-139°: A. MAILLE e M. MURAT, Compt. rend. 154, 716 (1912), C. 1912. I. 1451. P.F. 142°-143°: H. D. K. DREW, J. Chem. Soc. 1926, 229. P.F. 144°-144,8°: G. C. HAMFSON, R. H. FARNER e L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc. London (A) 145, 150 (1933).
- (10) R. GNEHM e H. WERDENBERG, Z. angew. Chem. 12, 1051 (1899).
- (11) Preparada segundo A. KAUFMANN, Ber. 42, 3482 (1909); F. do produto usado 94°-98° fundindo a substância pura a 100°.
- (12) T. L. DAVIS e A. A. ASHDOWN, J. Amer. Chem. Soc. 46, 1053 (1924).

Sistema eutético simples com ponto eutético a 132° e 20% de 4,4'-dinitrodifenilamina. Os pontos de degelo da tabela referem-se aos obtidos num aquecimento lento das amostras. Os mesmos pontos são ainda observados si os capilares com as misturas são introduzidos no banho de aquecimento à temperaturas abaixo de 125°; introduzindo-se os mesmos, porém a 129°-130° as misturas degelam imediatamente nessa temperatura. Existe pois provavelmente uma outra forma da amina de P. F. mais baixo que forma também um simples eutético com o óxido.

O exame microscópico de um preparado de contacto revela duas espécies de cristais; a fusão inicia-se na zona do contacto na temperatura da fusão eutética progredindo lentamente para ambas as extremidades. Confirma-se assim a formação de um simples eutético dos componentes.

4. *Sistema binário: Sulfeto de 4,4'-Dinitrodifenilo + 4,4'-Dinitrodifenilamina. (M.C.).*

Sulfeto de 4,4'-dinitrodifenilo foi preparado segundo a receita de "Organic Syntheses", vol. 28, pg. 82 (1948). Rend. 10 g (72%) a partir de 15,7 g de p-cloronitrobenzena. F. do produto bruto 155°-159°. Recristalizado de ácido acético glacial, grandes agulhas brilhantes de cor amarelo citreo; F. 158,5°-159,5°. A literatura contém pontos de fusão que variam de 152°-154°¹⁶ até 160°-161°¹⁷. R. C. FUSON e S. MELAMED¹⁸ que fizeram recentemente um estudo detalhado e crítico sobre os métodos de preparação do composto consideram o P. F. 159°-160° como correto atribuindo os pontos de fusão inferiores¹⁹ a impurificações pelo sulfeto de p-nitro-p'-aminodifenilo que se forma ao lado na reação de sulfeto de sódio com p-nitroclorobenzona em solução alcoólica.

% Amina	:	0,0	10,4	20,4	30,6	38,2	57,8	79,9	91,1	100
P. D. °C	:	158,5	144,8	144,6	144,4	144,8	144,2	144,4	144,6	216,6
P. F. °C	:	159,5	154,6	148,0	154,4	163,5	184,2	203,0	212,0	217,8.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 144,5° e 25% de 4,4'-dinitrodifenilamina. Nas determinações dos pontos de degelo observou-se que as misturas degelam ao redor de 144,5° (como indicado) si são aquecidas lentamente, o mesmo acontecendo ainda si os capilares com as amostras são introduzidos no banho a 140°; introduzindo-se porém os mesmos a 142°-143°, as amostras degelam imediatamente. Este comportamento faz suspeitar outra vez a existencia de uma forma polimorfa da amina que forma também um eutético com o sulfeto. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra duas espécies de cristais cuja fusão começa no lugar do contacto, na temperatura eutética e progride lentamente para os lados opostos.

(16) Y. O. GABEL e A. L. SHPANION, Chem. Abstr. 34, 6244 (1940).

(17) C. C. PRICE e G. W. STACY, J. Amer. Chem. Soc. 68, 499 (1946).

(18) J. Org. Chem. 13, 690 (1948); os Autores indicam para varios preparados os pontos de fusão 158°-159°, 159° e 159°-160°.

(19) P.F. 154°; 154°: BEILST., vol. VI, pg. 339. — P.F. 154° N. N. WOROZHLOW e W. W. KOSLOW, C. 1934. I. 217. P.F. 153°-157°: G. M. BENNETT e Ph. V. YOULE, J. Chem. Soc. 1938, 889. P.F. 156°: H. BURTON e W. A. DAVY, ibid. 1947, 52. P.F. 156°-157°: BURTON e DAVY, ibid. 1946, 542.

5. Sistema binário: 1,2-Difenoxietana + N,N'-Difeniletilenodiamina. (M.C.).

1,2-Difenoxietana foi preparada segundo uma modificação da receita de A. C. COPE²⁰ pela qual se conseguiu quasi dobrar o rendimento, de 30% a 57%. Adicionou-se sob agitação mecânica, gota por gota, uma solução de 4,5 g (0,112 mol) de hidróxido de sódio em 15 cm³ de água a uma mistura fervente de 9,4 g (0,05 mol) de brometo de etileno e 11,3 g (0,12 mol) de fenól em 50 cm³ de água. Acabada esta adição que levou cerca de meia hora, continuou-se o aquecimento e a agitação por mais dez horas. Separou-se um óleo, mais leve que a solução, que com o resfriamento à temperatura ambiente cristalizou em forma de placas incolores. Rend. 6 g; F. 75°-93°. Após recristalizações de etanol a substancia em placas incolores, transparentes e brilhantes, apresentou o P. F. constante de 96,5°-97,5°. Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 95° e 98,5°²¹.

N,N'-Difeniletilenodiamina, produto da EASTMAN KODAK Co. que fundiu a 48°-63° e continha uma impureza que se dissolveu na fusão só acima de 100°, não se deixou purificar por recristalizações em álcool etílico; isolou-se nessas tentativas uma substancia que é provavelmente a N,N'-difenilpiperazina (P. F. 166°)²². Transformou-se pois a diamina no sulfato pelo aquecimento do produto com ácido sulfúrico a 50%. O sulfato que se separa da solução resfriada foi purificado por uma recristalização de água e obtido em forma de finas agulhas brancas.²³ Libertou-se a base pela adição de hidróxido de potássio à suspensão do sulfato em água, obtendo-se assim uma substancia livre da impureza mencionada e que fundiu completamente a 58°-63°. Após repetidas recristalizações de álcool etílico diluído a substancia foi obtida em forma de placas incolores do P. F. constante 66,2°. Este é superior a todos os mencionados pela literatura e que variam de 59° até 65°.²⁴

% Eter	:	0,0	9,8	16,9	30,4	47,2	72,8	89,5	100
P. D. °C	:	65,2	54,4	54,1	54,2	54,4	54,4	54,3	96,5
P. F. °C	:	66,2	63,0	59,9	60,7	72,7	86,6	93,8	97,5.

Sistema eutéctico simples com ponto eutéctico a 54,3° e 23% de 1,2-difenoxietana. O exame microscópico de um preparado de

(20) A. C. COPE, J. Amer. Chem. Soc. 57, 573 (1935).

(21) P.F. 95°: M. E. LIPPMANN, Compt. rend. 68, 1269 (1869), Jber. Chem. 1869, 438; G. GILTA, C. 1923. I. 241. P.F. 96°: E. HAWORTH e W. H. PERKIN Jr., C. 1895. I. 825. P.F. 96,5°: V. PRELOG e U. GEYER, Helv. Chim. Acta 28, 578 (1945). P.F. 97°: J. K. SIMONS, Chem. Abstr. 40, 3780 (1946), patente americana. P.F. 97°-98°: W. SOLONINA, C. 1899. I. 25. P.F. 98°: RAMART-LUCAS e J. HOCH, Bull. soc. chim. France [4] 51, 824 (1932), C. 1932. II. 2291; F. FICHTER e H. STENZL, Helv. Chim. Acta 22, 977 (1939). P.F. 98,0°-98,5°: A. C. COPE, l.c. (20). P.F. 98,5°: E. C. BURR, Jber. Chem. 1869, 437.

(22) A. W. HOFMANN, Jber. Chem. 1859, 388. C. A. BISCHOFF e O. NASTVOGEL, Ber. 23, 2057 (1890); P.F. 163°.

(23) G. M. BENNETT, J. Chem. Soc. 115, 577 (1919).

(24) P.F. 59°; 63°; 64°-65°; 65°: BEILST., vol. XII, pg. 543. — P.F. 60°: E. V. BELL, G. M. BENNETT e A. L. HOCK, J. Chem. Soc. 1927, 1808. P.F. 64°: A. E. SCHOUTEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 56, 541 (1937), C. 1937. II. 1789. P.F. 63,5°-64°: M. S. KHARASCH e C. W. HANNUM, J. Amer. Chem. Soc. 56, 714 (1934). P.F. 63,4°-64,2°: P. P. SCHORYGIN e A. T. SMIRNOW, C. 1935. II. 3763.

contacto confirmou este resultado revelando duas zonas de cristais diferentes cuja fusão teve início na zona do contacto (ca. 54°) avançando lentamente para ambas as extremidades do preparado.

6. *Sistema binário: 1,2-Difeniltio-etana + N,N'-Difeniletileno-diamina. (M.C.).*

1,2-Difeniltio-etana foi preparada juntando-se aos poucos brometo de etileno (4,7 g) a uma solução de tiofenól (5,5 g) e hidróxido de potássio (2,8 g) em álcool etílico (35 cm³) diluído por alguns cm³ de água. Aqueceu-se depois durante duas horas em banho-maria fervente, evaporou-se a maior parte do álcool e jogou-se então o resto sobre gelo picado. O sólido branco separado foi lavado com água e secado no vácuo. Rend. 6,1 g; F. 40°-61°. Recristalizada varias vezes de etanol, a substancia formou pequenas agulhas incolores de F. 68,2°-69,0°²⁵.

% Sulfeto	:	0,0	10,8	20,8	32,6	40,1	48,6	62,2	78,5	90,8
P. D. °C	:	65,2	45,8	45,9	45,8	45,7	45,7	45,9	45,7	46,1
P. F. °C	:	66,2	62,4	59,0	52,3	47,9	50,1	56,4	62,0	66,0
		100								
			68,2							
				69,0						

Simple sistema eutético com ponto eutético a 45,8° e 43% de 1,2-difeniltioetana. A análise microscópica de um preparado de contacto confirmou este resultado mostrando duas espécies de cristais cuja fusão começou na zona do contacto progredindo lentamente para ambos os lados do preparado.

7. *Sistema binário: Benzenosulfonato de Fenilo + Fenilbenzilsulfona. (M.C.).*

Fenilbenzilsulfona foi preparada pela oxidação do sulfeto de fenilo e benzilo (benziltiobenzena)²⁶ (5 g) com água oxigenada a 30% (30 g) em ácido acético glacial (30 cm³) quente. Após a evaporação a seco tratou-se o residuo sólido, branco-amarelado do mesmo modo, com perhidrol (1 cm³) em ácido acético glacial

(25) P.F. 65°: F. EWERLÖF, Ber. 4, 717 (1871). P.F. 69°: E. V. BELL e G. M. BENNETT, J. Chem. Soc. 1928, 3190. P.F. 70°: W. REPPE e F. NICOLAI, Chem. Abstr. 30, 733 (1936), patente alemã.

(26) Este sulfeto foi obtido pela reação de cloreto de benzilo sobre tiofenól em solução alcoólica, lançando-se a essa solução às gotas e sob agitação, uma solução alcoólica de NaOH N/1 utilizando-se do vermelho-neutro como indicador. Uma amostra do produto de F. 39°-41° mostrou, após repetidas cristalizações de álcool diluído e por ultimo de etanol quente, P.D. 40,4° e P.F. 41,3° (H. VIEIRA DE CAMPOS). A literatura indica os seguintes valores: P.F. 40°: T. CARLSON, Ber. 40, 4194 (1907). P.F. 40°-41°: F. TABOURY, Bull. soc. chim. France [3] 31, 1183 (1904), C. 1905. I. 80; R. L. SHRINER, H. C. STRUCK e W. J. JORISON, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2066 (1930). P.F. 41,5°-42°: P. SCHORIGIN, Ber. 58, 2036 (1925). P.F. 42°: E. FROMM, Ber. 41, 3403 (1908). P.F. 44°: H. HEPWORTH e H. W. CLAPHAM, J. Chem. Soc. 119, 1193 (1921). P.F. 44,5°: K. PUMMERER, Ber. 43, 1406 (1910).

(5 cm³), repetindo esse processo outra vez. O sólido restante foi tratado com carvão ativo em álcool fervente, precipitado com água fria e algumas vezes recristalizado de metanol e de etanol. Agulhas incolores brilhantes de F. 147,8°-148,8°. Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 146° e 149°²⁷.

% Sulfona	:	0,0	6,8	16,8	30,7	52,5	69,8	88,4	100
P. D. °C	:	33,6	32,0	32,2	32,2	32,4	32,4	32,8	147,8
P. F. °C	:	34,5	59,2	84,4	102,4	122,3	133,0	143,0	148,8.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 32,3° e ca. 3% de fenilbensilsulfona. Um preparado de contacto mostra duas zonas de cristais diferentes; a fusão começa a 32°-33° no contacto das duas substancias e progride lentamente para os lados dos componentes puros.

8. *Sistema binário: Eter 4,4'-Dinitrodifenilico + 4,4'-Dinitrodifenilmetana. (M.C.).*

4,4'-Dinitrodifenilmetana, produto da EASTMAN KODAK Co. fundindo a 177°-185°, foi purificada por repetidas recristalizações em benzena. Agulhas ligeiramente amareladas de F. 186°-187°. Os pontos de fusão da literatura encontram-se entre 181° e 187°, sendo a maioria a 183°-184°²⁸. Os pontos de fusão baixos são provavelmente causados pela presença de 2,4'-dinitrodifenilmetana (P. F. 118°) formada juntamente na nitração de difenilmetana a qual porém é mais solúvel em benzena.

% Metana	:	0,0	11,2	21,3	24,5	35,6	39,0	60,0	82,1	90,8
P. D. °C	:	143,8	124,2	124,2	124,4	124,4	124,4	124,4	124,2	124,6
P. F. °C	:	144,8	138,4	132,2	130,2	137,0	141,4	162,0	177,4	182,4
										100
										186,0
										187,0.

Sistema eutético simples com ponto eutético a 124,3° e 30% de 4,4'-dinitrodifenilmetana. O exame de um preparado de contacto confirmou este resultado mostrando duas zonas distintas de cristais diferentes; a fusão do preparado iniciou-se na zona de

- (27) P.F. 146°: A. FREIMAN e S. SUGDEN, J. Chem. Soc. 1928, 268. P.F. 146°-146,5°: R. L. SCHRINER, H. H. STRUCK e W. J. JORISON, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2067 (1930). P.F. 146°-147°: R. OTTO e W. OTTO, Ber. 21, 1695 (1888). P.F. 148°: E. KNOEVENAGEL, Ber. 21, 1349 (1888); E. FROMM, Ber. 41, 3404 (1908); W. BRADLEY, J. Chem. Soc. 1938, 460. P.F. 149°: K. FUCHS, Monatsh. Chem. 53/54, 438 (1929), C. 1930. I. 49.
- (28) P.F. 181°: R. L. DATTA e N. R. CHATTERJEE, J. Chem. Soc. 115, 1007 (1919). P.F. 183°: W. H. DOER, Ber. 5, 795 (1872); W. STAEDDEL e H. PRATORIOUS, Ann. 194, 364 (1878); W. STAEDDEL, Ber. 27, 2110 (1894), Ann. 283, 153 (1894); J. F. SALELLAS, C. 1938. I. 586. P.F. 184°: E. BERGMANN, L. ENGEL e H. A. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) 17, 81 (1932), C. 1932. II. 26; E. BURES e A. MASÁREK, C. 1937. I. 1291. P.F. 187°: L. HASKELBERG e D. LAVIE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2580 (1949).

contacto (ca. 125°) caminhando lentamente para ambas as extremidades.

9. *Sistema binário: Sulfeto de 4,4'-Dinitrodifenilo + 4,4'-Dinitrodifenilmetana. (M.C.).*

% Metana	:	0,0	11,2	20,7	32,4	39,4	57,2	79,8	89,3	100
P. D. °C	:	158,5	139,9	140,1	140,0	140,1	140,0	139,9	140,0	186,0
P. F. °C	:	159,5	155,2	150,4	143,0	143,4	160,8	176,4	182,2	187,0.

Simple sistema eutético com ponto eutético a 140° e 36% de 4,4'-dinitrodifenilmetana. O exame microscópico de um preparado de contacto confirma este resultado mostrando claramente duas espécies de cristais cuja fusão começa na zona do contacto (ca. 140°) caminhando lentamente para os lados opostos.

10. *Sistema binário: Benzenosulfanilida + Fenilbenzilsulfona. (G.C.).*

% Sulfona	:	0,0	5,6	19,6	34,8	50,2	64,9	81,5	93,3	100
P. D. °C	:	109,8	92,2	92,2	92,2	92,2	92,2	92,2	92,2	148,0
P. F. °C	:	110,5	107,0	98,0	106,2	121,0	131,3	140,5	146,5	149,0.

Simple sistema eutético com ponto eutético a 92,2° e 26,5% de fenilbenzilsulfona.

11. *Sistema binário: 4,4'-Dinitrodifenilamina + 4,4'-Dinitrodifenilmetana. (M.C.).*

% Amina	:	0,0	10,8	21,4	29,7	39,5	45,4	50,0	60,0	81,2
P. D. °C	:	186,0	159,2	159,4	159,0	159,2	159,2	159,2	159,2	159,2
P. F. °C	:	187,0	182,0	175,0	170,2	164,0	169,2	175,0	185,4	204,3

89,9 100
159,6 216,6
210,7 217,8.

Simple sistema eutético com ponto eutético a 159,2° e 43% de 4,4'-dinitrodifenilamina. Nas determinações dos pontos de degelo observou-se o mesmo fenómeno como nos sistemas n.º 3 e 4. As misturas degelam nas temperaturas indicadas quando introduzidas no banho de aquecimento a temperaturas abaixo de 150°; introduzindo-se porém as mesmas a 157° elas degelam imediatamente e se conservam neste estado mesmo si a temperatura desce até 152°. O exame microscópico de preparados de contacto confirmou este resultado mostrando a presença de duas espécies de cristais cuja fusão começou na zona de contacto a ca. 159° (algumas vezes já a ca. 150°) progredindo lentamente para os lados das substancias puras.

SUMMARY

About the Isomorphogenic Replaceability of Oxygen or Sulfur by the Imine or Methylene Groups, as well as between the two last, in Acyclic Organic Compounds.

In continuation of previous studies (C.A. 35, 7259) a series of 11 binary systems was studied with the thaw-melting method (C.A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14; 35, 6503) and microscopical examination to show if the isosteric atoms and groups O, S, NH, CH₂ can be isomorphogenically replaced in acyclic organic compounds. In all investigated systems however only simple eutectics were found without any sign of miscibility in the solid state. This fact may be explained by differences of the binding angles of these bivalent atoms and groups.

Phenyl benzenesulfonate (I, m. 34.5°) and benzenesulfanilide (II, m. 109.5°), eutectic point at 25.2° and 14 wt.% II. Phenyl 1-naphtoate (m. 99°) and 1-naphtanilide (III, m. 163.5°), eutectic at 92.2° and 13% III. 4,4'-Dinitrodiphenyl ether (IV, m. 144.8°) and 4,4'-dinitrodiphenylamine (V, m. 217.8°), eutectic at 132° and 20% V. 4,4'-Dinitrodiphenyl sulfide (VI, m. 159.5°) and V, eutectic at 144.5° and 25% V. 1,2-Diphenoxyethane (m. 97.5°) and N,N'-diphenylethylenediamine (VII, m. 66.2°), eutectic at 54.3° and 77% VII. 1,2-Diphenylthioethane (m. 69°) and VII, eutectic point at 45.8° and 57% VII. I and phenylbenzyl sulfone (VIII (m. 148.8), eutectic at 32.3° and 3% VIII. IV and 4,4'-dinitrodiphenylmethane (IX, m. 187°) eutectic at 124.3° and 30% IX. VI and IX, eutectic at 140° and 36% IX. II and VIII, eutectic at 92.2° and 26.5% VIII. V and IX eutectic at 159.2° and 43% V.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIENCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SAO PAULO
BRASIL

XVII. RELAÇÕES DE ISOMORFIA ENTRE SUBSTÂNCIAS DE DUPLA E DIVERSA INTERSUBSTITUIÇÃO ISOMORFOGÊNEA

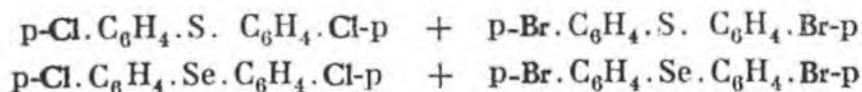
Por

Heinrich Rheinboldt, Ernesto Giesbrecht, Madeleine Perrier e Marco Antonio Cecchini

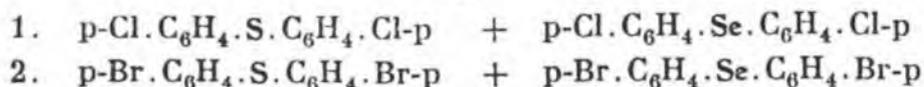
(Com 5 figuras).

Até hoje, em geral, estudaram-se as relações de isomorfia entre pares de substâncias nas quais um ou mais átomos ou grupos atômicos iguais são intersubstituídos pelo mesmo número de outros átomos ou grupos, todos da mesma espécie. Iniciamos o estudo de relações de isomorfia entre substâncias que diferem de uma dupla e diversa intersubstituição isomorfogênea, encontrando-se uma delas num ponto angular das moléculas. Os exemplos seguintes ilustrarão melhor o princípio:

Sulfeto de 4,4'-diclorodifenilo e sulfeto de 4,4'-dibromodifenilo, assim como os selenetos correspondentes,



dois pares de substâncias de intersubstituição de cloro e bromo, formam séries contínuas de cristais mistos do tipo I¹. (Fig. 1, I e II). De outro lado, os dois pares sulfeto e seleneto de 4,4'-diclorodifenilo, assim como também o sulfeto de 4,4'-dibromodifenilo e o seleneto correspondente,



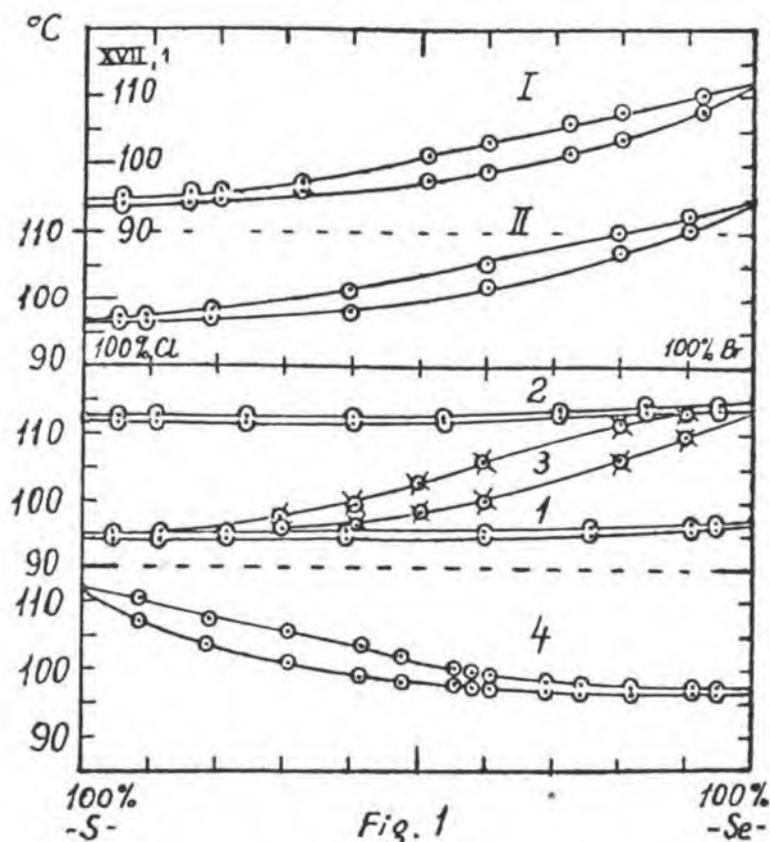
em que há intersubstituição do átomo de enxofre pelo de selenio na posição angular das moléculas, formam também séries conti-

(1) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 38.

nuas de cristais mistos do tipo I. Estas relações de isomorfia se conservam na intersubstituição simultânea dos átomos tanto dos halogêneos como dos chalcogêneos, isto é, nos dois pares de substâncias,



que também formam séries contínuas de cristais mistos do tipo I (Fig. 1).



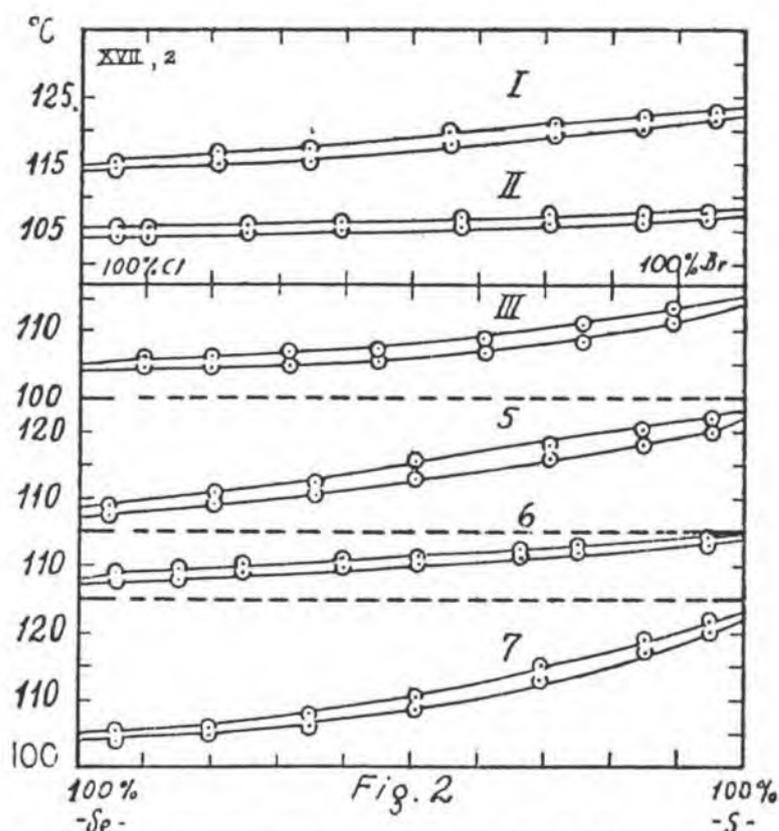
O mesmo fenômeno observa-se em pares de sulfetos e selenetos halogenados assimétricos (Fig. 2):

- | | | | |
|------|---|---|---|
| I. | $\text{p-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ | + | $\text{p-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. CH}_2.\text{CO. CH}_3^2$ |
| II. | $\text{p-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ | + | $\text{p-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se. CH}_2.\text{CO. CH}_3^3$ |
| III. | $\text{p-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ | + | $\text{p-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se. CH}_2.\text{CO. CH}_3^4$ |
| 5. | $\text{p-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ | + | $\text{p-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ |
| 6. | $\text{p-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ | + | $\text{p-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ |
| 7. | $\text{p-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ | + | $\text{p-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se. CH}_2.\text{CO. CH}_3$ |

(2) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 34.

(3) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 35.

(4) H. RHEINBOLDT e M. PERRIER, Bull. soc. chim. France [5] 17, 761 (1950).



ou entre os seguintes compostos analógos (Fig. 3) :

- | | | | |
|-----|--|---|--|
| I. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}^5$ |
| II. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}^6$ |
| 8. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ | + | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ |
| 9. | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ |
| 10. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ |
| 11. | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{S. C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ | + | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2\text{-o}).\text{Se.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$ |

Todos êstes doze pares de compostos formam séries contínuas de cristais mistos do tipo I.

Em disulfetos e diselenetos halogenados, mostra-se também o mesmo fenómeno da conservação das relações de isomorfia (Fig. 4) :

- | | | | |
|-----|---|---|---|
| I. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SS.C}_6\text{H}_4.\text{Cl-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SS.C}_6\text{H}_4.\text{Br-p}^7$ |
| II. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SeSe.C}_6\text{H}_4.\text{Cl-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SeSe.C}_6\text{H}_4.\text{Br-p}^8$ |
| 12. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SS.C}_6\text{H}_4.\text{Cl-p}$ | + | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SeSe.C}_6\text{H}_4.\text{Cl-p}$ |
| 13. | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SS.C}_6\text{H}_4.\text{Br-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SeSe.C}_6\text{H}_4.\text{Br-p}$ |
| 14. | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SS.C}_6\text{H}_4.\text{Cl-p}$ | + | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SeSe.C}_6\text{H}_4.\text{Br-p}$ |
| 15. | $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4.\text{SS.C}_6\text{H}_4.\text{Br-p}$ | + | $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SeSe.C}_6\text{H}_4.\text{Cl-p}$ |

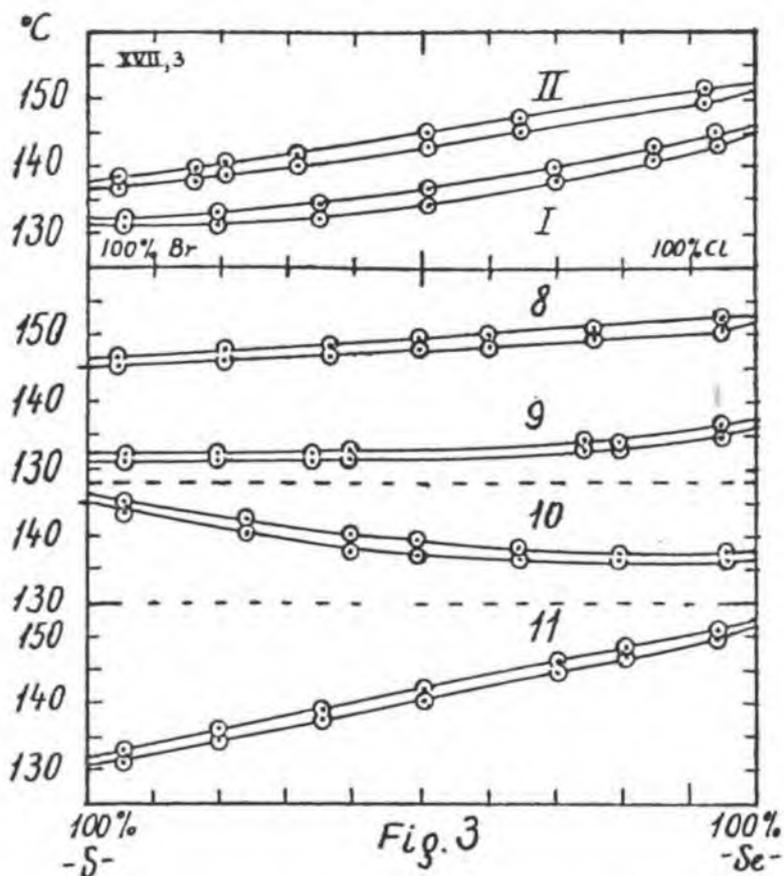
(5) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 35.

(6) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 36.

(7) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 42.

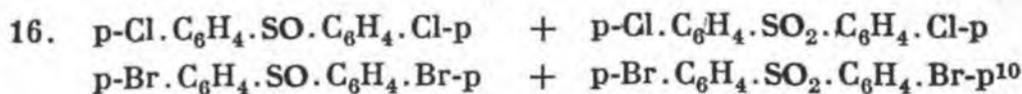
(8) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 43.

Destes seis pares de substancias, os dois primeiros, de inter-substituição de cloro e bromo formam séries contínuas de cristais mistos do tipo I, os dois seguintes, de intersubstituição de enxofre

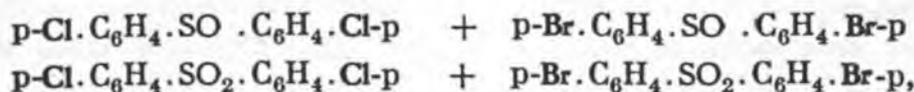


e selenio, assim como os dois ultimos de dupla intersubstituição formam séries contínuas de cristais mistos do tipo III.

Sulfóxidos e sulfonas são capazes de formar cristais mistos entre si.⁹ Assim, 4,4'-diclorodifenilsulfóxido + 4,4'-diclorodifenilsulfona (Fig. 5) e 4,4'-dibromodifenilsulfóxido + 4,4'-dibromodifenilsulfona



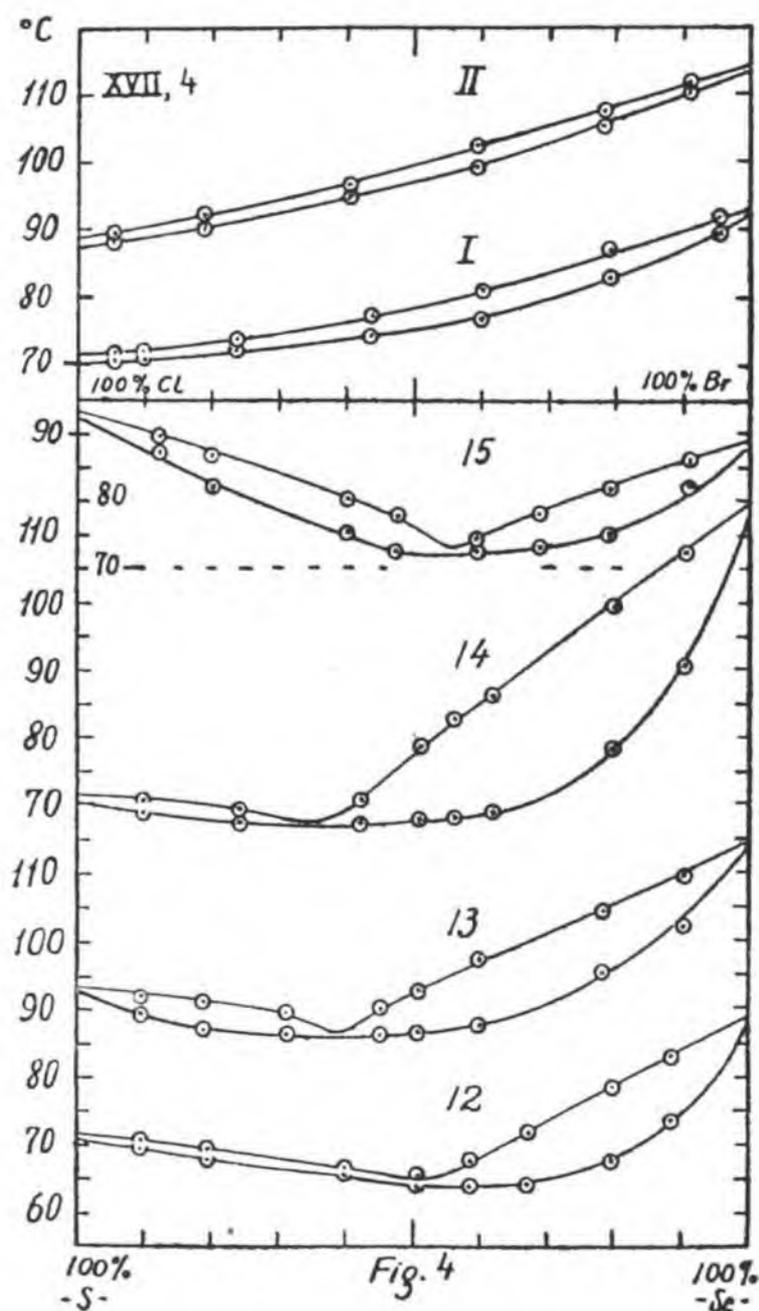
formam séries contínuas de cristais mistos do tipo III. De outro lado os dois pares de sulfóxidos e sulfonas halogenadas,



(9) H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, J. Amer. Chem. Soc. 68, 973 (1946).
 (10) H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT, J. Amer. Chem. Soc. 68, 976 (1946).

dão séries contínuas de cristais mistos do tipo I.¹¹ Entre os pares de dupla intersubstituição

17. $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl-p}$ + $p\text{-Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br-p}$
 18. $p\text{-Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br-p}$ + $p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl-p}$



percebe-se ainda a relação de isomorfia, aparecendo porém duas séries de cristais mistos que formam um eutectóide (tipo V) e lacunas de miscibilidade no estado sólido de ca. 67% e 60% de estensão.

(11) Veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pgs. 41 e 42.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. As substâncias formam cristais mistos homogêneos que num preparado de contacto atravessam a zona do contacto e cuja fusão iniciando-se numa de suas extremidades progride através os cristais terminando na outra extremidade.

4. *Sistema binário: Sulfeto de 4,4'-Dibromodifenilo + Seleneto de 4,4'-Diclorodifenilo. (E.G.). Fig. 1, 4.*

% Sulfeto	:	0,0	5,2	9,4	18,3	25,6	30,8	39,4	42,2	44,7
P. D. °C	:	96,6	96,6	96,7	96,8	96,9	97,0	97,6	97,8	98,1
P. F. °C	:	97,0	97,2	97,5	97,8	98,0	98,5	99,4	99,9	100,4
		52,4	58,7	69,3	81,1	91,6	100			
		98,5	99,3	101,0	103,6	107,2	111,8			
		102,0	103,5	105,6	107,7	110,5	112,4.			

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra o mesmo como no sistema anterior.

5. *Sistema binário: 2-Nitro-4-bromofeniltio-acetona + 2-Nitro-4-bromofenilseleno-acetona. (M.P.). Fig. 2, 5.*

Sobre a preparação da primeira substância veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 34, a segunda é descrita por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER no Bull. soc. chim. France [5], 17, 761 (1950).

% Sulfeto	:	0,0	4,5	20,7	35,8	50,5	70,4	84,7	94,8	100
P. D. °C	:	107,3	107,7	109,0	110,5	113,0	116,1	118,2	120,2	122,5
P. F. °C	:	108,2	109,2	110,9	112,7	115,3	118,7	120,6	122,0	123,5.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. No exame microscópico apresentam-se cristais uniformes que atravessam o contacto e cuja fusão se inicia num de seus lados progredindo lentamente para o outro.

6. *Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofeniltio-acetona + 2-Nitro-4-bromofenilseleno-acetona. (M.P.). Fig. 2, 6.*

Sobre a preparação da primeira substância veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 34.

% Sulfeto	:	0,0	5,4	15,0	24,6	39,6	50,8	66,4	74,7	94,3
P. D. °C	:	107,3	107,5	108,0	109,1	109,9	110,5	111,2	112,0	113,5
P. F. °C	:	108,0	109,0	109,5	110,0	111,0	111,5	112,5	113,0	114,5
		100								
		114,0								
		115,0.								

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico confirma a formação de cristais uniformes e o tipo I.

7. *Sistema binário: 2-Nitro-4-bromofeniltio-acetona + 2-Nitro-4-clorofenilseleno-acetona. (M.P.). Fig. 2, 7.*

A segunda substancia é descrita por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER no Bull. soc. chim. France [5] 17, 761 (1950).

% Sulfeto	:	0,0	5,8	19,3	34,8	50,3	69,8	84,8	94,4	100
P. D. °C	:	104,0	104,2	104,8	106,0	108,6	113,0	116,9	111,9	122,5
P. F. °C	:	105,0	105,5	106,0	108,0	110,7	115,0	119,1	121,3	123,5.

Série continua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra uma unica espécie de cristais que atravessam a zona do contacto e cuja fusão começa numa das suas extremidades terminando na outra.

8. *Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofeniltio-4'-dimetilanilina + 2-Nitro-4-clorofenilseleno-4'-dimetilanilina. (M.P.). Fig. 3, 8.*

Sobre a preparação da primeira substancia veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 35, a segunda é descrita por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER no Bull. soc. chim. France [5], 17, 249 (1950).

% Seleneto	:	0,0	4,6	20,7	36,2	49,7	59,8	75,4	94,5	100
P. D. °C	:	145,0	145,2	145,9	146,8	148,0	148,2	149,3	150,8	151,5
P. F. °C	:	146,0	146,5	147,4	148,3	149,3	150,0	151,2	152,3	152,5.

Série continua de cristais mistos do tipo I. Num preparado de contacto percebe-se cristais homogêneos que atravessam a zona do contacto e fundem começando a fusão a partir de uma extremidade acabando na outra.

9. *Sistema binário: 2-Nitro-4-bromofeniltio-4'-dimetilanilina + 2-Nitro-4-bromofenilseleno-4'-dimetilanilina. (M.P.). Fig. 3, 9.*

Sobre a preparação da primeira substancia veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 36, a segunda é descrita por H. RHEINBOLDT e M. PERRIER no Bull. soc. chim. France [5], 17, 250 (1950).

% Seleneto	:	0,0	5,7	19,0	33,7	49,2	74,2	79,5	94,3	100
P. D. °C	:	131,0	131,1	131,1	131,2	131,5	132,5	132,9	135,0	136,5
P. F. °C	:	132,0	132,2	132,3	132,4	132,9	134,0	134,2	136,8	137,5.

Série continua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto revela a formação de cristais uniformes que atravessam a zona do contacto e cuja fusão começa de um lado progredindo para o outro.

10. *Sistema binário: 2-Nitro-4-clorofeniltio-4'-dimetilanilina + 2-Nitro-4-bromofenilseleno-4'-dimetilanilina. (M.P.). Fig. 3, 10.*

% Sulfeto	:	0,0	4,8	20,4	35,4	50,4	60,5	76,0	94,7	100
P. D. °C	:	136,5	136,5	136,5	136,8	137,5	138,0	140,2	143,8	145,0
P. F. °C	:	137,5	137,6	137,7	138,1	139,5	140,5	142,5	145,2	146,0.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. Num preparado de contacto os cristais uniformes iniciam sua fusão numa das extremidades terminando-a na oposta.

11. *Sistema binário: 2-Nitro-4-bromofeniltio-4'-dimetilanilina + 2-Nitro-4-clorofenilselena-4'-dimetilanilina. (M.P.). Fig. 3, 11.*

% Seleneto	:	0,0	5,6	20,1	35,4	50,3	70,2	80,6	94,0	100
P. D. °C	:	131,0	131,5	134,6	137,8	140,6	144,8	147,0	149,9	151,5
P. F. °C	:	132,0	133,0	136,1	139,0	142,1	146,2	148,3	151,0	152,5.

Série contínua de cristais mistos do tipo I. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra a presença de um único tipo de cristais que atravessam toda a zona do contacto e começam a fundir numa de suas extremidades, terminando a fusão na outra.

12. *Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Diclorodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Diclorodifenilo. (M.C.). Fig. 4, 12.*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 42 e 43.

% Diseleneto	:	0,0	9,4	19,4	40,1	50,8	58,5	67,3	80,0	88,5
P. D. °C	:	70,2	69,6	67,9	65,4	64,2	64,2	64,4	67,4	73,8
P. F. °C	:	71,3	70,8	69,4	66,8	65,0	67,8	72,0	78,5	83,1
										100
										87,7
										89,0.

Série contínua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 64°-64,5° e 53% de diseleneto de 4,4'-diclorodifenilo. O exame microscópico de um preparado de contacto confirma a formação de só uma espécie de cristais que atravessam o preparado inteiro e começam a fundir no meio (ca. 64°) propagando-se a fusão lentamente para ambas as extremidades, sendo que uma destas funde totalmente a ca. 71° e a outra a ca. 89°.

13. *Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Dibromodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Dibromodifenilo. (M.C.). Fig. 4, 13.*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 43 e 44.

% Diseleneto	:	0,0	9,4	18,9	31,0	45,0	50,4	59,9	78,4	90,0
P. D. °C	:	92,1	89,4	86,8	86,0	85,8	86,5	87,2	95,0	102,0
P. F. °C	:	93,1	91,8	90,7	89,0	89,7	92,0	96,6	104,3	109,4
										100
										113,6
										114,8.

Série contínua de cristais mistos do tipo III com o mínimo a ca. 86° e 38% do diseleneto de 4,4'-dibromodifenilo. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra cristais uniformes

que atravessam a lamina inteira e começam a fundir no meio (ca. 86°) progredindo sua fusão lentamente para as extremidades alcançando-as a ca. 93° e 115°.

14. Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Diclorodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Dibromodifenilo. (M.C.). Fig. 4, 14.

% Diseleneto :	0,0	9,4	24,2	42,1	51,0	55,9	61,5	79,9	90,4
P. D. °C :	70,2	68,8	67,6	67,3	67,2	68,0	68,8	78,0	90,4
P. F. °C :	71,3	70,6	69,1	70,8	78,4	82,4	86,0	99,4	107,2
	100								
	113,6								
	114,8.								

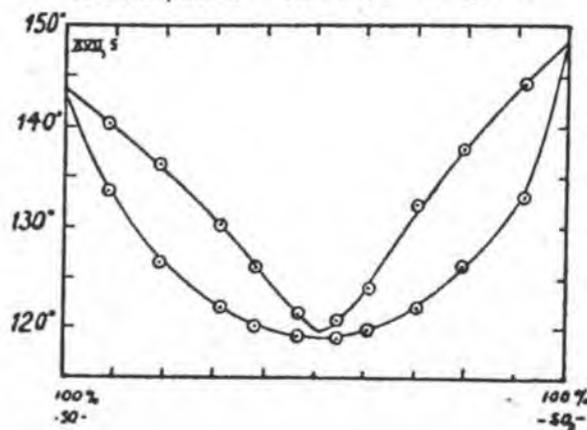
Série contínua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 67°-67,5° e 35% do diseleneto de 4,4'-dibromodifenilo. O exame microscópico de um preparado de contacto apresenta uma única espécie de cristais que atravessam o preparado inteiro e cuja fusão se inicia no meio (ca. 67°) progredindo para suas extremidades que alcança a ca. 71° e 115°.

15. Sistema binário: Disulfeto de 4,4'-Dibromodifenilo + Diseleneto de 4,4'-Diclorodifenilo. (M.C.). Fig. 4, 15.

% Disulfeto :	0,0	9,2	21,1	31,3	40,8	53,0	59,9	80,0	88,1
P. D. °C :	87,7	82,0	74,6	73,0	72,4	72,2	75,2	81,8	87,0
P. F. °C :	89,0	85,6	81,6	78,0	74,2	77,6	80,0	86,6	89,3
	100								
	92,1								
	93,1.								

Série contínua de cristais mistos do tipo III com mínimo a 72° e 45% de disulfeto de 4,4'-dibromodifenilo. O exame microscópico de um preparado de contacto das duas substâncias provou a presença de uma só espécie de cristais que atravessam o preparado inteiro e começam a fundir à partir da zona de contacto (ca. 72°) progredindo lentamente a fusão para ambas as extremidades, alcançando-as a ca. 89° e 93°.

16. Sistema binário: 4,4'-Diclorodifenilsulfóxido + 4,4'-Diclorodifenil-sulfona. (E.G.). Fig. 5.



Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 41 e 42.

% Sulfona	:	0,0	8,7	18,9	30,8	38,1	46,4	54,5	60,7	70,7
P. D. °C	:	142,9	133,7	126,5	122,1	120,2	119,2	119,1	119,8	122,1
P. F. °C	:	143,5	140,4	136,3	130,3	126,1	121,3	120,8	124,1	132,2
		79,7	91,7	100						
		126,0	133,0	147,7						
		137,8	144,2	148,5.						

Série continua de cristais mistos do tipo III. Mínimo a 119°-119,5° e 51% de 4,4'-diclorodifenilsulfona. O exame microscópico de um preparado de contacto mostra a formação de cristais uniformes através o preparado inteiro, cuja fusão se inicia aproximadamente no meio e caminha lentamente para as extremidades alcançando primeiro a do lado do sulfóxido e depois a do lado da sulfona.

17. *Sistema binário: 4,4'-Diclorodifenilsulfóxido + 4,4'-Dibromodifenilsulfona. (E.G.).*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 41 e 42.

% Sulfona	:	0,0	7,7	14,6	19,5	24,4	29,8	35,8	41,0	48,5
P. D. °C	:	142,9	130,2	125,0	122,8	122,2	122,2	122,1	122,0	122,1
P. F. °C	:	143,5	141,5	139,7	137,2	135,0	132,5	128,3	124,9	127,4
		55,0	59,6	74,3	80,1	90,2	95,3	100		
		122,1	122,1	122,2	122,2	128,6	147,1	171,1		
		135,0	139,5	153,2	157,6	164,8	169,1	172,1.		

Sistema do tipo V. Ponto eutectóide a ca. 122° e 44% de 4,4'-dibromodifenilsulfona. Lacuna de miscibilidade de 21% a 88% da sulfona. O exame de um preparado de contacto mostra tres zonas sendo que os cristais das zonas externas não atravessam a média; a fusão começa na zona média avançando para os lados opostos.

18. *Sistema binário: 4,4'-Dibromodifenilsulfóxido + 4,4'-Diclorodifenilsulfona. (E.G.).*

Sobre a preparação das substancias veja ESTE BOLETIM, N.º 3, pg. 41 e 42.

% Sulfóxido	:	0,0	6,3	15,0	20,9	25,7	34,4	42,4	57,7	70,5
P. D. °C	:	147,7	135,8	123,0	116,3	114,0	113,8	113,9	114,0	114,0
P. F. °C	:	148,5	144,5	139,1	135,6	132,2	125,8	118,9	123,6	134,0
		79,3	87,0	95,0	100					
		114,0	119,1	137,8	152,4					
		140,8	145,3	150,5	153,4.					

Sistema do tipo V. Ponto eutectóide a 114° e 47% de 4,4'-dibromodifenilsulfóxido. Lacuna de miscibilidade de ca. 23% a 83% do

sulfóxido. O exame microscópico de um preparado de contacto deu o mesmo resultado como no sistema anterior.

S U M M A R Y

Isomorphous Relations between Substances of Double and Different isomorphogeneous Replacement.

While hitherto generally the isomorphous relations between substances in which one or more atoms or atomic groups are replaced by the same number of other atoms or groups, all of the same species, have been studied, a study has been initiated on the isomorphous relationship between substances which differ by a double and different isomorphogeneous replacement, one of which is localized at an angular position of the molecules.

4,4'-Dichloro and 4,4'-dibromodiphenyl sulfide or selenide, two pairs of substances with replacement of Cl for Br, give continuous mixed crystal series of type I — THIS BOLETIM, N.º 3, pg. 38 —. On the other hand the two pairs 4,4'-dichlorodiphenyl sulfide (m. 95°) and selenide (m. 97°) or 4,4'-dibromodiphenyl sulfide (m. 112.4°) and selenide (m. 115°) where there is a replacement of S for Se in the angular position of the molecules, also exhibit continuous mixed crystal series of the same type. These isomorphous relations prevail in the simultaneous replacement of Cl for Br and S for Se so that the pairs 4,4'-dichlorodiphenyl sulfide and 4,4'-dibromodiphenyl selenide or 4,4'-dibromodiphenyl sulfide and 4,4'-dichlorodiphenyl selenide also give continuous mixed crystal series of type I.

The same phenomenon was observed in the following halogenated unsymmetrical sulfides and selenides who all exhibit continuous mixed crystal series of type I : 2-Nitro-4-chlorophenylthioacetone (I, m. 115°) and 2-nitro-4-bromophenylthioacetone (II, m. 123.5°), 2-nitro-4-chlorophenylselenoacetone (III, m. 105°) and 2-nitro-4-bromophenylselenoacetone (IV, m. 108°) — see THIS BOLETIM, N.º 3, pg. 34-35 —, I and III — RHEINBOLDT and PERRIER, Bull. soc. chim. France (5), 17, 761 (1950) —; II and IV; I and IV; II and III. 2-Nitro-4-chlorophenylthio-4'-N-dimethylaniline (V, m. 146°) and 2-nitro-4-bromophenylthio-4'-N-dimethylaniline (VI, m. 132°); 2-nitro-4-chlorophenylseleno-4'-N-dimethylaniline (VII, m. 152.5°) and 2-nitro-4-bromophenylseleno-4'-N-dimethylaniline (VIII, m. 137.5°) — THIS BOLETIM, N.º 3, pg. 35-36 —; V and VII; VI and VIII; V and VIII; VI and VII.

Also halogenated disulfides and diselenides show the same behavior: 4,4'-Dichlorodiphenyl disulfide (IX, m. 71.3°) and 4,4'-dibromodiphenyl disulfide (X, m. 93°), 4,4'-dichlorodiphenyl diselenide (XI, m. 89°) and 4,4'-dibromodiphenyl diselenide (XII, m.

114.8°) — type I, see THIS BOLETIM, N.º 3, pg. 42-43 —; IX and XI type III, minimum at 64-64.5° and 53 wt. % XI; X and XII, type III, minimum at 86° and 38% XII; IX and XII, type III, minimum at 65-65.5° and 35% XII; X and XI, type III, minimum at 72° and 45% XI.

Sulfoxides and sulfones are capable of forming mixed crystals together, p.e. 4,4'-dibromodiphenyl sulfoxide (XIII, m. 153.4°) and 4,4'-dibromodiphenyl sulfone (XIV, m. 172°) — RHEINBOLDT and GIESBRECHT, C.A. 40, 4661 — or 4,4'-dichlorodiphenyl sulfoxide (XV, m. 143.5°) and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (XVI, m. 148.5°), type III, minimum at 119-119.5° and 51% XVI. In the pairs of double replacement two series of mixed crystals (type V) show up: XV and XIV, eutectoid point at 122° and 44% XIV, miscibility gap 21-88% XIV; XIII and XVI, eutectoid point at 114° and 47% XIII, gap 23-83% XIII.

The solid-liquid phase diagrams of the 17 binary systems were established with the thaw-melting method (C.A. 20, 693, 1938, 3120; 21, 14, 35, 6503) and in part controlled by microscopical examinations.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS
E LETRAS

UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO
BRASIL

INDÚSTRIA GRÁFICA JOSÉ MAGALHÃES LTDA.
Rua Spartaco, 215 — SÃO PAULO



INDÚSTRIA GRÁFICA JOSÉ MAGALHÃES LTDA.
Rua Spartaco, 215 — SÃO PAULO