

ESTUDO DA POSSIBILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO ISOMORFA DOS HALOGÊNIOS E GRUPOS PSEUDOHALOGÊNIOS NA ORTO- E PARA-POSIÇÃO DO ÁCIDO BENZÓICO *

WALDOMIRO PREGNOLATTO
Químico do Instituto Adolfo Lutz

PARTE TEÓRICA

O presente trabalho estuda a possibilidade da substituição isomorfa dos halogênios e grupos pseudohalogênios na posição orto- e para- do ácido benzóico. Contém a elaboração da análise térmica de 22 sistemas binários, que foram todos determinados pelo método de "degêlo-fusão".

Entendemos por substituição isomorfa a propriedade que têm certos átomos ou grupos de átomos de substituir outros átomos ou grupos de átomos num mesmo composto, e os compostos assim resultantes poderem formar cristais mixtos.

A possibilidade da substituição isomorfa dos halogênios entre si e destes por pseudohalogênios, (os grupos hidroxilo, amino e metilo) vem sendo estudada, especialmente nos últimos dêcenios, em compostos orgânicos pertencentes às mais diferentes classes. Assim é por exemplo, que sistemas binários entre ácido benzóico, ácidos halogenobenzóicos e pseudohalogenobenzóicos são abundantemente encontrados na literatura elaborados especialmente por H. Lettré com seus colaboradores.

Na Tabela I, reunimos todos os sistemas binários até hoje conhecidos entre os ácidos mencionados acima.

Podemos verificar pela Tabela I que o estudo dos sistemas binários ficou incompleto. Faltam ainda os sistemas entre os ácidos fluorobenzóicos com ácido benzóico, (com exceção do sistema ácido benzóico e ácido p-fluorobenzóico) e com todos os ácidos halogenobenzóicos e pseudohalogenobenzóicos. Falta tam-

* (Extraído da Tese de Doutorado dirigida pelo Prof. Dr. H. Rheinboldt)

TABELA I

<i>Sistema binário</i>	<i>Resultado</i>	<i>Autores</i>	<i>Literatura N.º</i>
Ác. benzóico e ác. p-fluorobenzóico	C. M. IV	S. A. Koopal	1
Ác. benzóico e ác. o-clorobenzóico	E E	H. Lettré e colabs. J. T. Bornwater e A. F. Holleman	2 3
Ác. benzóico e ác. m-clorobenzóico	E E	H. Lettré e colabs. J. T. Bornwater e A. F. Holleman	2 3
Ác. benzóico e ác. p-clorobenzóico	E E	H. Lettré e colabs. J. T. Bornwater e A. F. Holleman	2 3
Ác. benzóico e ác. o-bromobenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. benzóico e ác. m-bromobenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. benzóico e ác. p-bromobenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. benzóico e ác. o-iodobenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. benzóico e ác. m-iodobenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. benzóico e ác. p-iodobenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. o-clorobenzóico e ác. o-bromobenzóico	C. M. I	H. Lettré e colabs.	2
Ác. m-clorobenzóico e ác. m-bromobenzóico	C. M. III	H. Lettré e colabs.	2
Ác. p-clorobenzóico e ác. p-bromobenzóico	C. M. I	H. Lettré e colabs.	2
Ác. o-clorobenzóico e ác. o-iodobenzóico	C. M. III	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. m-clorobenzóico e ác. m-iodobenzóico	C. M. III	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. p-clorobenzóico e ác. p-iodobenzóico	C. M. III	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. o-bromobenzóico e ác. o-iodobenzóico	C. M. III	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. m-bromobenzóico e ác. m-iodobenzóico	C. M. I	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. p-bromobenzóico e ác. p-iodobenzóico	C. M. I	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. benzóico e ác. o-hidroxibenzóico	E E E E	F. M. Jaeger K. Hrynakowsky H. Lettré e colabs. E. Vitale	5 6 2 7
Ác. benzóico e ác. m-hidroxibenzóico	E E	H. Lettré e colabs. E. Vitale	2 7
Ác. benzóico e ác. p-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2

TABELA I (continuação)

Sistema binário	Resultado	Autores	Literatura N.º
Ác. benzóico e ác. o-metilbenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. benzóico e ác. m-metilbenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. benzóico e ác. p- metilbenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. benzóico e ác. o-amino-benzóico	Composto, 1:2	E. Vitale	7
Ác. o-clorobenzóico e ác. o-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	8
Ác. m-clorobenzóico e ác. m-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	8
Ác. p-clorobenzóico e ác. p-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	8
Ác. o-clorobenzóico e ác. o-metilbenzóico	C. M. incompleto	H. Lettré e colabs.	8
Ác. m-clorobenzóico e ác. m-metilbenzóico	C. M. III	H. Lettré e colabs.	8
Ác. p-clorobenzóico e ác. p-metilbenzóico	C. M. I	H. Lettré e colabs.	8
Ác. o-bromobenzóico e ác. o-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. m-bromobenzóico e ác. m-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. p-bromobenzóico e ác. p-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e colabs.	2
Ác. o-bromobenzóico e ác. o-metilbenzóico	C. M. I	H. Lettré e colabs.	2
Ác. m-bromobenzóico e ác. m-metilbenzóico	C. M. (tipo ?)	H. Lettré e colabs.	2
Ác. p-bromobenzóico e ác. p-metilbenzóico	C. M. I	H. Lettré e colabs.	2
Ác. o-iodobenzóico e ác. o-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. m-iodobenzóico e ác. m-hidroxibenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. p-iodobenzóico e ác. p-hidrobencóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. o-iodobenzóico e ác. o-metilbenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. m-iodobenzóico e ác. m-metilbenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. p-iodobenzóico e ác. p-metilbenzóico	E	H. Lettré e P. Lehmann	4
Ác. o-hidroxibenzóico e ác. o-metilbenzóico	E	H. Lettré e colabs.	8
Ác. m-hidroxibenzóico e ác. m-metilbenzóico	E	H. Lettré e colabs.	8
Ác. p-hidroxibenzóico e ác. p-metilbenzóico	E	H. Lettré e colabs.	8

E = eutético

C. M. I, II, III, IV e V = cristais mixtos do tipo I, II, III, IV e V, segundo a classificação de H. W. E. Roozeboom. (9)

bém o estudo de todos os sistemas binários entre os ácidos aminobenzóicos com todos os ácidos halogenobenzóicos e pseudohalogenobenzóicos.

Resolvemos então, em primeiro lugar, completar a série dos sistemas binários do grupo dos ortocompostos. Estudamos o comportamento cristalquímico do ácido o-fluorobenzóico, primeiro em relação ao próprio ácido benzóico e, segundo, em relação aos outros ácidos o-halogeno- e o-pseudohalogenobenzóicos. Este estudo abrange sete sistemas binários.

Como sabemos, sempre o primeiro membro de cada família do sistema periódico dos elementos químicos mostra propriedades diferentes dos demais elementos pertencentes à mesma família. Ora, sendo o flúor o primeiro elemento da família VII, seria lícito esperarmos a revelação de sistemas binários diferentes, quando um dos componentes fosse constituído pelo ácido fluorobenzóico, daqueles obtidos com os outros ácidos halogenobenzóicos.

Que nos diz agora a experiência? A experiência veio confirmar em parte as previsões deduzidas da teoria.

De fato, no primeiro sistema binário que estudamos:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido benzóico — (pág. 120, fig. 2) constatamos a formação de cristais mixtos, em proporção limitada, pois o diagrama de estado pertence ao tipo V da classificação de H. W. Bakhuís Roozeboom⁹, apresentando uma lacuna de miscibilidade que se estende de cerca de 35% até cerca de 75% do ácido o-fluorobenzóico. Trata-se aqui de comportamento diferente do flúor em relação aos outros halogênios como substituinte na posição orto do ácido benzóico, pois os ácidos o-clorobenzóicos, o-bromobenzóico e o o-iodobenzóico formam com ácido benzóico, só simples conglomerados.

A substituição isomorfa de um átomo de hidrogênio pelo flúor foi, porém, já várias vezes observada. Assim é que L. Klemm, W. Klemm e G. Schiemann¹⁰, os primeiros a estudarem o comportamento cristalquímico de compostos orgânicos fluorados, comunicaram que, benzena com fluorobenzena formam cristais mixtos limitados do tipo V, naftalena com 2-fluoronaftalena e difenila com 3-fluorodifenila dão uma série contínua de cristais mixtos do tipo I e toluena com o- ou m-fluorotoluena, difenila com 2- ou 4-fluorodifenila formam séries contínuas de cristais mixtos do tipo III.

Estudamos em seguida o sistema binário:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-clorobenzóico (pág. 121, fig. 3) e constatamos que, neste caso, o cloro e o flúor podem substituir-se isomórficamente, pois verificamos a provável existência de uma série contínua de cristais mixtos, pertencendo o sistema ao tipo III da classificação de Roozeboom. É de se notar, porém, que a curva "solidus" do sistema binário decorre, conforme nossas determinações, horizontalmente, isto é, à mesma temperatura, numa longa extensão (ca. 40%) do diagrama. Assim sendo, nossas determinações não excluem o caso do tipo V, isto é, formação limitada de cristais mixtos com eutético, hipótese esta reforçada pelo fato do traçado das curvas "liquidus" e "solidus" não revelar um mínimo definido.

A formação de cristais mixtos entre compostos orgânicos fluorados e clorados foi observada em vários casos: Fluorobenzena com clorobenzena formam, segundo P. Pascal¹¹, cristais mixtos limitados do tipo V. L. Klemm, W. Klemm e G. Schiemann¹⁰ acharam a formação de séries contínuas de cristais mixtos do tipo III nos sistemas: 2-fluoronaftalena e 2-cloronaftalena, 4-fluorodifenila e 4-clorodifenila, e M. Hasselblatt¹² observou uma série contínua de cristais mixtos, do tipo III, no sistema: m-fluoronitrobenzena e m-cloronitrobenzena.

Já no sistema binário constituído pelos:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-bromobenzóico, (pág. 122, fig. 4) constatamos que os componentes formam entre si só parcialmente cristais mixtos, pertencendo o sistema ao tipo V da classificação de Roozeboom, com uma lacuna de miscibilidade que vai de 30 a 100% do ácido o-bromobenzóico e um ponto de transição na curva liquidus, e um eutético a 106° e 45% do mesmo ácido.

A formação de cristais mixtos entre fluor e bromo-derivados já foi observada nos sistemas binários fluorobenzena e bromobenzena: C. M. V, P. Pascal¹¹ 2-fluoronaftalena e 2-bromonaftalena: C. M. III, L. Klemm, W. Klemm e G. Schiemann,¹⁰ e m-fluoronitrobenzena e m-bromonitrobenzena: C. M. III, M. Hasselblatt¹².

Examinamos em seguida o sistema binário:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-iodobenzóico, (pág. 123 fig. 5) e constatamos aqui, a formação de um simples conglomerado entre os componentes. Cristais mixtos entre compostos orgânicos fluorados e iodados foram observados por P. Pascal¹¹ no sistema fluorobenzena e iodobenzena: C. M. V,

com grande lacuna de miscibilidade entre 25 e 75 mol %, e por M. Hasselblatt¹² no sistema m-fluoronitrobenzena e m-iodonitrobenzena: formação limitada de cristais mixtos do tipo IV ou V. Outros sistemas não foram publicados até hoje. Podemos dizer agora, da análise de todos os sistemas binários possíveis entre os ácidos o-halogenobenzóicos, que os resultados conseguidos em nossas determinações experimentais, em conjunto com os dos autores anteriores, concordam, de maneira geral:

- 1.º) com o fato de que as diferenças nas propriedades físicas são muito maiores entre o flúor e os outros halogênios como substituintes de compostos orgânicos do que as que existem quando comparamos cloro, bromo e iôdo entre si.
- 2.º) com o fato de que o átomo de flúor em ligação orgânica é muito menos volumoso do que os átomos dos outros halogênios.

Temos na tabela II alguns valores numéricos determinados por L. Pauling e M. L. Huggins¹³ que ilustram as diferenças existentes entre o raio do átomo do flúor e os dos demais halogênios em ligação homeopolar.

TABELA II

F	Cl	Br	I
0,64	0,99	1,14	1,33 A°

Prosseguindo nos nossos estudos passamos a verificar se o átomo de flúor, como substituinte na posição orto do ácido benzóico, pode ser isomòrficamente substituído pelos pseudohalogênios hidroxilo (HO-), amino (H₂N-) e metilo (H₃C-).

Esse estudo está baseado na tese da deslocação dos hidretos (Hydridverschiebungssatz) de H. G. Grimm¹⁴. Esse autor declara aí que os três radicais acima mencionados, também chamados por êle pseudoátomos, apresentam relações com os elementos da família dos halogênios, declaração esta que, de resto, encontrou várias vezes confirmação em trabalhos experimentais.

A tese da deslocação dos hidretos está ilustrada pela tabela III, que reproduzimos da tese de doutoramento de Francisco Berti, e foi resumida pelo autor nos seguintes termos:

“Os átomos dos elementos que se acham no sistema periódico dos elementos químicos nos quatro lugares que precedem um gás nobre modificam as suas propriedades pela adição de a átomos de hidrogênio ($a = 1, 2, 3, 4$) de tal maneira que os novos agrupamentos assim formados se comportam como pseudoátomos, pseudoátomos êstes que se assemelham aos átomos dos elementos colocados, no sistema periódico, de a grupos à direita daqueles átomos aos quais se adicionou o hidrogênio”.

TABELA III

Número dos electrons periféricos		DIAMETRO						GRUPO DO S. P. E.
		IV	V	VI	VII	VIII	I	
Número dos átomos de hidrogênio	0	C	N	O	F	Ne	Na	D I Á M E T R O
	1		CH	NH	OH	FH		
	2			CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ +	
	3				CH ₃	NH ₃	OH ₃ +	
	4					CH ₄	NH ₄ +	
Valência Hidrogênica		-4	-3	-2	-1	0	+1	

Esta semelhança entre os átomos e os seus correspondentes pseudoátomos, quer no volume por êles ocupado, quer em outras propriedades físicas, resulta, na opinião de Grimm, do fato dos protons dos átomos de hidrogênio, adicionados a êstes hidretos, se acharem em uma posição interna tal que a camada eletrônica periférica tem, tanto nos átomos como nos pseudoátomos, a mesma composição e a mesma configuração.

* * *

Examinamos em primeiro lugar o sistema binário:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-hidroxibenzóico (pág. 124, fig. 6). Constatamos que os componentes são miscíveis no estado sólido, pois o diagrama de estado pertence ao tipo IV da classificação de Roozeboom, apresentando um ponto de transição na curva "liquidus". Este fato demonstra, mais uma vez, comportamento totalmente diferente do flúor em comparação com os outros halogênios, pois que os ácidos o-cloro, o-bromo e o-iodobenzóico formam somente simples eutéticos com o ácido o-hidroxibenzóico. Sistemas entre compostos orgânicos fluorados e hidroxilados não foram até hoje pesquisados, sendo este o primeiro exemplo. Conhecem-se porém, já há muito tempo, vários minerais nos quais os ions hidroxilo e flúor se substituem isomôrficamente.

Em seguida analisamos o sistema binário:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-metilbenzóico (pág. 125, fig. 7), e constatamos que os componentes podem formar um composto equimolar entre si de fusão incongruente.

A formação de um composto equimolecular entre ácido o-fluorobenzóico e ácido o-metilbenzóico deveria poder explicar-se pela hipótese estabelecida em 1908 por J. Kendall¹⁵, à base de seus trabalhos experimentais, e que diz:

"Compostos moleculares se formam sempre quando as constantes de dissociação eletrolítica dos componentes são bastante diferentes entre si, isto é, quando um dos componentes é um ácido forte em relação ao outro".

Indicamos na tabela IV as constantes de dissociação eletrolítica dos ácidos o-fluorobenzóico e o-metilbenzóico, e podemos verificar que esses dois ácidos mostram só uma relativamente pequena diferença de acidez.

É preciso observar, no entretanto, que a hipótese de Kendall não tem, absolutamente valor rigoroso, como foi apontado já em 1922 por P. Pfeiffer, no seu livro "Organische Molekülverbindungen" e também provado experimentalmente, por H. Lettré, em 1940¹⁶. Na tabela IV reunimos todos os sistemas binários por nós pesquisados, indicando a constante de dissociação eletrolítica dos componentes, para assim, comparando os resultados previstos por uma tal hipótese e os encontrados em nossas verificações experimentais, demonstrarmos mais uma vez o nenhum valor da hipótese de Kendall.

TABELA IV

Sistema binário	K.	Determinada por	Literatura N.º	Resultado	
				Encontrado	Previsto
Ácido o-fluorobenzóico e ác. benzóico	3.10 ⁻⁴ 0,686.10 ⁻⁴	J. H. Slothouwer G. F. White e H. C. Jones	17 18	C. M. V	
Ácido o-fluorobenzóico e ác. o-clorobenzóico	3.10 ⁻⁴ 1,3.10 ⁻³	J. H. Slothouwer J. Kendall	19 19	C. M. III ou V	Composto
Ácido o-fluorobenzóico e ác. o-bromobenzóico	3.10 ⁻⁴ 1,4-1,8.10 ⁻³	J. H. Slothouwer L. D. Smith e H. C. Jones	17 20	E	Composto
Ácido o-fluorobenzóico e ác. o-iodobenzóico	3.10 ⁻⁴ 1,4.10 ⁻³	J. H. Slothouwer Schalleer	17 21	E	Composto
Ácido o-fluorobenzóico e ác. o-hidroxibenzóico	3.10 ⁻⁴ 1,06.10 ⁻³	J. H. Slothouwer G. F. White e H. C. Jones	17 18	C. M. IV	Composto
Ácido o-fluorobenzóico e ác. o-metilbenzóico	3.10 ⁻⁴ 1,35.10 ⁻⁴	J. H. Slothouwer G. F. White e H. C. Jones	17 22	Composto	
Ácido o-fluorobenzóico e ác. o-aminobenzóico	3.10 ⁻⁴ 6,71.10 ⁻⁶	J. H. Slothouwer G. F. White e H. C. Jones	17 18	E	Composto
Ácido o-aminobenzóico e ác. benzóico	6,71.10 ⁻⁶ 0,686.10 ⁻⁴	G. F. White e H. C. Jones G. F. White e H. C. Jones	18 18	E	Composto
Ácido o-aminobenzóico e ác. o-clorobenzóico	6,71.10 ⁻⁶ 1,3.10 ⁻³	G. F. White e H. C. Jones J. Kendall	18 19	E	Composto
Ácido o-aminobenzóico e ác. o-bromobenzóico	6,71.10 ⁻⁶ 1,4-1,8.10 ⁻³	G. F. White e H. C. Jones L. D. Smith e H. C. Jones	18 20	E	Composto
Ácido o-aminobenzóico e ác. o-iodobenzóico	6,71.10 ⁻⁶ 1,4.10 ⁻³	G. F. White e H. C. Jones Schalleer	18 21	E	Composto
Ácido o-aminobenzóico e ác. o-hidroxibenzóico	6,71.10 ⁻⁶ 1,06.10 ⁻³	G. F. White e H. C. Jones G. F. White e H. C. Jones	18 18	Composto	Composto
Ácido o-aminobenzóico e ác. o-metilbenzóico	6,71.10 ⁻⁶ 1,35.10 ⁻⁴	G. F. White e H. C. Jones G. F. White e H. C. Jones	18 22	E	Composto
Ácido o-hidroxibenzóico e ác. o-metilbenzóico	1,06.10 ⁻³ 1,35.10 ⁻⁴	G. F. White e H. C. Jones G. F. White e H. C. Jones	18 22	E	Composto
Ácido benzóico e ác. o-metilbenzóico	0,686.10 ⁻⁴ 1,35.10 ⁻⁴	G. F. White e H. C. Jones G. F. White e H. C. Jones	18 22	C. M. V	

TABELA IV (continuação)

Sistema binário	K.	Determinada por	Literatura N.º	Resultado	
				Encontrado	Previsto
Ácido p-fluorobenzóico e ác. benzóico	1,4.10 ⁻⁴	J. H. Slothouwer	17	C. M. I	
	0,686.10 ⁻⁴	G. F. White e H. C. Jones	18		
Ácido p-fluorobenzóico e ác. p-hidroxibenzóico	1,4.10 ⁻⁴	J. H. Slothouwer	17	E	Composto
	2,85.10 ⁻⁵	G. F. White e H. C. Jones	18		
Ácido p-fluorobenzóico e ác. p-metilbenzóico	1,4.10 ⁻⁴	J. H. Slothouwer	17	E	Composto
	4,3.10 ⁻⁵	G. F. White e H. C. Jones	23		
Ácido p-fluorobenzóico e ác. p-aminobenzóico	1,4.10 ⁻⁴	J. H. Slothouwer	17	E	Composto
	1,67.10 ⁻⁵	B. Holmberg	24		
Ácido benzóico e ác. p-aminobenzóico	0,686.10 ⁻⁴	G. F. White e H. C. Jones	18	E	Composto
	1,67.10 ⁻⁵	B. Holmberg	24		
Ácido p-hidroxibenzóico e ác. p-aminobenzóico	2,85.10 ⁻⁵	G. F. White e H. C. Jones	18	E	
	1,67.10 ⁻⁵	B. Holmberg	24		
Ácido p-metilbenzóico e ác. p-aminobenzóico	4,3.10 ⁻⁵	G. F. White e H. C. Jones	23	E	
	1,67.10 ⁻⁵	B. Holmberg	24		

K = Constante de dissociação eletrolítica a 25°

E = Eutético

C. M. I, II, III, IV, V = Cristais mixtos do tipo I, II,
III, IV e V, segundo a classificação de Roozeboom.

Temos no sistema binário:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-metilbenzóico uma vez mais um resultado que não concorda em absoluto com o comportamento dos outros ácidos halogenobenzóicos, pois que ácido o-clorobenzóico forma com ácido o-metilbenzóico uma série contínua de cristais mixtos, o mesmo se dando com ácido o-bromobenzóico, enquanto que ácido o-iodobenzóico forma com ácido o-ometilbenzóico só um simples conglomerado. A literatura não registra sistemas entre compostos fluorados e metilados orgânicos.

Estudamos por fim o sistema binário:

Ácido o-fluorobenzóico e ácido o-aminobenzóico (pág. 126, fig. 8) e constatamos que os componentes formam entre si um simples conglomerado.

Trata-se neste caso de um comportamento normal do amino grupo e flúor, visto que o aminogruppo nunca forma cristais mixtos com os halogênios como substituintes na posição orto do ácido benzóico, como logo adiante será relatado. Na literatura não se encontram sistemas binários entre compostos orgânicos fluorados e aminocompostos.

Dos resultados acima obtidos, podemos dizer que o flúor, como substituinte na posição orto do ácido benzóico, pode parcialmente substituir isomòrficamente o hidroxigrupo, ao contrário do que fazem cloro, bromo e iôdo, os quais não se misturam isomòrficamente com ácido salicílico, mas não pode substituir isomòrficamente o grupo metilo, ao contrário do cloro e bromo, que podem fazê-lo. Flúor, como também cloro, bromo e iôdo, nunca podem substituir isomòrficamente o aminogruppo na posição orto do ácido benzóico.

Em conclusão, temos que os resultados obtidos, nessa série de compostos, concordam só em parte com a tése de *H. G. Grimm* sôbre o deslocamento dos hidretos.

* * *

Prosseguindo em nossos estudos procuramos verificar a maneira como se comporta o aminogruppo, como substituinte na posição orto do ácido benzóico, em relação, primeiro ao próprio ácido benzóico, segundo, aos o-halogeno-derivados do ácido benzóico e, terceiro, aos o-pseudohalogeno-derivados do ácido benzóico.

O sistema binário:

Ácido o-aminobenzóico e ácido benzóico (pág. 127, fig. 9) já se encontra registrado na literatura, num trabalho relativamente recente de E. Vitale⁷. Esse autor constatou, segundo o relatório publicado nos American Chemical Abstracts, que os componentes são capazes de formar entre si um composto que funde a 118° com decomposição, e ao qual correspondem duas moléculas de ácido o-aminobenzóico para uma molécula de ácido benzóico. A análise térmica desse sistema foi por nós repetida, sendo que não pudemos constatar a formação de nenhum composto, pois que, os pontos de degêlo percorrem o diagrama inteiro numa única horizontal. De fato, o diagrama de estado nos indica sòmente a existência de um simples conglomerado.

Não dispondo da literatura original não podemos explicar essa discrepância entre o resultado encontrado pelo autor e o por nós obtido. Indicando o relatório de seu trabalho que o suposto composto funde com decomposição, é de se admitir que o autor comunicou um composto de fusão incongruente. No caso dêle ter-se utilizado do método clássico da análise térmica, isto é, o método de solidificação, que é o que usa em geral a escola italiana, é provável tenha êle conseguido determinar sòmente a curva "liquidus" e, neste caso, uma pequena irregularidade no traçado da curva pode conduzir fàcilmente à admissão de um composto entre os componentes.

Passamos em seguida a estudar os sistemas binários:

Ácido o-aminobenzóico e ácido o-clorobenzóico (pág. 128, fig. 10).

Ácido o-aminobenzóico e ácido o-bromobenzóico (pág. 129, fig. 11).

Ácido o-aminobenzóico e ácido o-iodobenzóico (pág. 130, fig. 12).

Em todos êsses casos só encontramos simples eutéticos, e já podemos concluir que o ácido o-aminobenzóico nunca pode formar cristais mixtos, nem com o ácido benzóico nem com os ácidos o-halogenobenzóicos.

Continuando, determinamos o diagrama de estado do sistema binário:

Ácido o-aminobenzóico e ácido o-hidroxibenzóico (pág. 131, fig. 13) e pudemos constatar aqui a formação de um composto equimolar e de fusão congruente entre os componentes.

Êste é um daqueles exemplos que concordam com a hipótese de J. Kendall, pois neste caso as constantes de dissociação eletro-

lítica destes dois compostos são de fato bastante diferentes, como podemos ver pela tabela IV.

Estudamos em seguida o sistema binário:

Ácido o-aminobenzóico e ácido o-metilbenzóico (pág. 132, fig. 14) e verificamos que os componentes só podem formar entre si um simples conglomerado.

Podemos dizer, para concluir, que o aminogrupo como substituinte na posição orto, na molécula do ácido benzóico, nunca pode formar cristais mixtos nem com os ácidos halogenobenzóicos, nem com os ácidos o-pseudohalogenobenzóicos.

A determinação do diagrama de estado do sistema binário:

Ácido o-hidroxibenzóico e ácido o-metilbenzóico (pág. 133 fig. 15), levada a cabo por H. Lettré e colabs.^s, foi por nós repetida, e o resultado que obtivemos concorda com as determinações feitas por êsses autores, que indicam a formação de um conglomerado entre os componentes. Os autores acharam o ponto eutético a cerca de 92° e 74% de ácido o-metilbenzóico, enquanto que do nosso estudo resultam 90° e 73% de ácido o-metilbenzóico.

Por fim estudamos o sistema binário:

Ácido benzóico e ácido o-metilbenzóico (pág. 134, fig. 16).

O diagrama de estado do sistema em questão fôra também anteriormente estabelecido por H. Lettré e colabs.²

Os autores encontraram aqui a formação de um simples conglomerado entre os componentes. Em nossas determinações pudemos constatar uma pequena miscibilidade dos componentes no estado sólido, pois o diagrama de estado por nós determinado pertence provàvelmente ao tipo V da classificação de Roozeboom, com uma muito grande lacuna de miscibilidade, lacuna essa que se estende de cerca de 0 (zero) até 86% do ácido o-metilbenzóico. Tem pois praticamente só o ácido o-metilbenzóico a propriedade de dissolver até 14% do ácido benzóico em forma de solução sólida. H. Lettré e colabs. acharam para o eutético a composição de cerca de 57% do ácido o-metilbenzóico e o P. F. a 72°. Das nossas determinações resultam 55% e 71,2°. Os autores publicam só um pequeno gráfico desse sistema, sem indicação dos pontos determinados, de modo que não se pode saber se êles pesquisaram a região de 86 a 100% do ácido o-metilbenzóico desse sistema.

Ficamos assim conhecendo todos os sistemas binários possíveis entre ácido benzóico, ácidos o-halogenobenzóicos e ácidos o-pseu-

dohalogenobenzóicos, e em conclusão podemos dizer que não existe uma regra geral que possa prever a substituição isomorfa dos halogênios e pseudohalogênios na posição orto da molécula do ácido benzóico.

* * *

Passamos em seguida a estudar alguns sistemas binários entre ácido p-fluorobenzóico e ácido benzóico, como também ácidos p-pseudohalogenobenzóicos.

Estudamos, em primeiro lugar, o sistema binário:

Ácido p-fluorobenzóico e ácido benzóico (pág. 135, fig. 17), e constatamos que os componentes podem formar entre si uma série contínua de cristais mixtos, pertencendo, o sistema, ao tipo I da classificação de Roozeboom.

Este sistema binário foi primitivamente estudado por S. A. Koopal¹, o qual constatou, como tivemos também oportunidade de fazê-lo que entre os componentes se formam cristais mixtos. Por não termos em mãos a literatura original, não podemos comparar os resultados desse autor com os por nós obtidos. O sistema não vem registrado nas tabelas do manual de Landolt — Börnstein. J. Timmermans, no seu livro "Lés solution concentrés", caracteriza o sistema como "cristais mixtos com lacuna". Os "International Critical Tables", vol. IV, pág. 145, n.º 1.300, indicam a formação de cristais mixtos com ponto de transição a 160,0º e trazem os dados da curva "liquidus" para 8 misturas dos componentes em moles por cento. Construindo-se desses dados o gráfico, que é reproduzido na figura 1, vê-se realmente, a 66,5 mol % do ácido p-fluorobenzóico um vértice fracamente pronunciado. O "Chemisches Zentralblatt" 1915, II, 334 indica que o autor determinou a "curva de solidificação" e achou a formação de cristais mixtos entre os dois ácidos. Dessa indicação resulta que o autor provavelmente só determinou a curva "liquidus" e o fraco desvio dessa curva do traçado regular pode ser explicado, por um leve super-resfriamento na cristalização primária. O traçado da curva "solidus" por nós determinado torna muito provável pertença nosso sistema ao tipo I, sem lacuna de miscibilidade. Trata-se pois, mais uma vez de comportamento totalmente diferente do flúor em relação aos outros halogênios, pois os ácidos p-cloro-, p-bromo- e p-iodobenzóico só formam simples eutéticos com o ácido benzóico. Lem-

bramos porém que o ácido o-fluorobenzóico dá, com ácido benzóico, só uma limitada formação de cristais mixtos do tipo V.

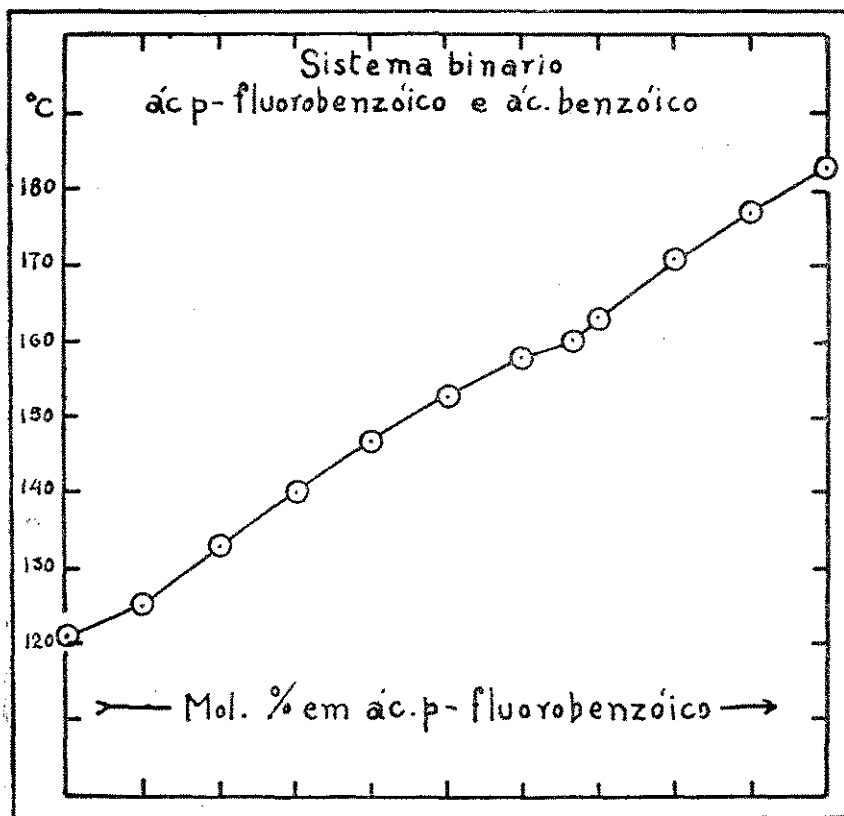


FIG. I

Estudamos em seguida o sistema binário:

Ácido p-fluorobenzóico e ácido p-hidroxibenzóico (pág. 136, fig. 18), e constatamos que os componentes formam entre si um simples eutético. Trata-se aqui de comportamento idêntico aos ácidos p-cloro-, p-bromo- e p-iodobenzóico, que também formam só simples eutéticos com o ácido p-hidroxibenzóico. O comportamento do ácido p-fluorobenzóico é pois bem diferente do do ácido o-fluorobenzóico.

Continuando em nossos estudos, examinamos o sistema binário:

Ácido p-fluorobenzóico e ácido p-metilbenzóico (pág. 137, fig. 19). Os componentes formam um simples eutético.

Trata-se aqui de comportamento bem diferente do flúor em relação aos halogênios cloro e bromo, pois os ácidos p-cloro- e p-bromobenzóicos formam com ácido p-metilbenzóico séries contínuas de cristais mixtos, pertencentes ao tipo I da classificação de Roozeboom² e ³. O ácido p-iodobenzóico, no entretanto, também forma com o ácido p-metilbenzóico um simples eutético. Lembramos o comportamento totalmente diferente dos orto-compostos, pois que, conforme já relatamos, os ácidos o-fluorobenzóico e o-metilbenzóico formam um composto molecular. Se confrontarmos agora o resultado obtido nos quatro sistemas acima descritos, podemos dizer: o volume do grupo metilo, que deve ser bastante diferente do volume atômico do flúor, como substituinte na posição para do ácido benzóico, está-se aproximando ou igulando aos volumes atômicos do cloro e do bromo, para se diferenciar bastante novamente do do iôdo.

Continuando, estudamos o sistema binário:

Ácido p-fluorobenzóico e ácido p-aminobenzóico (pág. 138, fig. 20), e verificamos a formação de um simples eutético entre os componentes, comportando-se os compostos da mesma maneira como os ortoderivados correspondentes.

Finalizando, estudamos os três sistemas binários seguintes:

Ácido benzóico e ácido p-aminobenzóico (pág. 139, fig. 21).

Ácido p-hidroxibenzóico e ácido p-aminobenzóico (pág. 140, fig. 22).

Ácido p-metilbenzóico e ácido p-aminobenzóico (pág. 141, fig. 23).

Pelo fato de termos encontrado somente eutéticos entre os componentes desses três sistemas binários, podemos concluir que o aminogruppo, como substituinte na posição para do ácido benzóico, não pode formar cristais mixtos, quer com o ácido benzóico, quer com os ácidos p-pseudohalogenobenzóicos, mostrando, pois, comportamento idêntico ao dos ortocompostos.

LITERATURA

- 1 — KOOPAL, S.A. — 1911 — These, Univ. LEIDEN — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 34: 152 — Beilst. 9: ERG. 56 e 137.
- 2 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK, W. FUHST e F. HARDT — 1937 — *Ber.* 70: 1410-1416.
- 3 — BORNWATER, J.T. e A.F. HOLLEMAN — 1912 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*: 244 *Chem. Zent.* 1912, II: 915.

- 4 — LETTRÉ, H. e P. LEHMANN — 1938 — *Ber.* 71: 416-417.
- 5 — JAEGER, F.M. — 1907 — *Z. Kryst.* 42: 236.
- 6 — HRYNAKOWSKY, K. — 1934 — *Zeitschr physik. Chem.* 171: A: 99.
- 7 — VITALE, E. — 1939 — *Atti Xº Congr. Intern. Chem.* 3: 380-390 — *Chem. Abstr.* 1940: 87.
- 8 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK, e W. LEGE — 1936 — *Ber.* 69: 1151-1154.
- 9 — ROOZEBOOM, H.W.B. — 1899 — *Zeitschr physik. Chem.* 30: 385 — *Jahresber. Chem.* 1899: 100 — *Chem. Zent.* 1900, I: 7.
- 10 — KLEMM, L., W. KLEMM e G. SCHIEMANN — 1933 — *Zeitschr. physik. Chem...* (A) 165: 379 — *Chem. Zent.* 1933, II: 1965.
- 11 — PASCAL, P. — 1913 — *Bull. Soc. Chim. France* [4] 13: 744 — *Chem. Zent.* 1913, II: 1219.
- 12 — HASSELBLATT, H. — 1913 — *Zeitschr. physik. Chem.* 83: 1.
- 13 — PAULING, L. e M.L. HUGGINS — 1934 — *Z. Kryst.* 87: 218.
- 14 — GRIMM, H.G. — 1925 — *Z. Elektrochemie* 31: 474; *Naturw.* 17: 557 — *Chem. Zent.* 1926, I: 294.
- 15 — KENDALL, J. — 1914 — *J. Am. Chem. Soc.* 36: 1722.
- 16 — LETTRÉ, H. — 1940 — *Ber.* 73: 386.
- 17 — SLOTHOUWER, J.H. — 1914 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 33: 326 — *Beilst.* 9: supl. 137.
- 18 — WHITE, G.F. e H.C. JONES — 1910 — *Am. Chem. Journ.* 44: 197 — *Chem. Zent.* 1910, II: 1451.
- 19 — KENDALL, J. — 1912 — *J. Chem. Soc. London* 101: 1287 — *Chem. Zent.* 1912, II: 1513.
- 20 — SMITH, L.D. e H.C. JONES — 1913 — *Am. Chem. Journ.* 50: 29 — *Beilst.* 9: supl. 142.
- 21 — SCHALLER — 1898 — *Zeitschr. physik. Chem.* 25: 522 — *Beilst.* 9: 363.
- 22 — WHITE, G.F. e H.C. JONES — 1910 — *Am. Chem. Journ.* 44: 184 — *Chem. Zent.* 1910, II: 1451.
- 23 — WHITE, G.F. e H.C. JONES — 1910 — *Am. Chem. Journ.* 44: 186 — *Chem. Zent.* 1910, II: 1451.
- 24 — HOLMBERG, B. — 1908 — *Zeitschr. physik. Chem.* 62: 728 — *Chem. Zent.* 1908, II: 567.

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental dêste trabalho consta da descrição dos métodos de preparação dos ácidos orto- p-fluorobenzóico, o-clorobenzóico, o-bromobenzóico, o-iodobenzóico, o-metilbenzóico e p-metilbenzóico. Segue depois a indicação dos métodos de purificação por nós usados nos produtos comerciais dos ácidos benzóico, o-hidroxibenzóico, p-hidroxibenzóico e p-aminobenzóico, e por fim os dados e os gráficos dos sistemas estudados.

I) PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

1) *Preparação do ácido o-fluorobenzóico*

O ácido o-fluorobenzóico foi preparado a partir do éster etílico do ácido antranílico, pelo método de G. Balz e G. Schiemann¹. Diazotou-se o o-aminobenzoato de etilo, juntou-se ao sal de diazônio resultante ácido fluorobórico, e por fim decompôs-se, tèrmicamente, o sal de diazônio resultante. Assim se obteve o o-fluorobenzoato de etilo que, saponificado, conduziu ao ácido o-fluorobenzóico. (*)

A receita seguida nesta preparação é uma adaptação da que vem descrita em "Organic Synthesis"².

a) *Esterificação do ácido antranílico.* — 50g de ácido antranílico foram adicionadas a 260cm³ de álcool saturado com cloridreto (**) e a mistura refluxada durante 24 horas. A mistura, depois de fria, diluída com água e neutralizada com hidróxido de sódio, foi posta em geladeira, com o que se precipitou o o-aminobenzoato de etilo, que foi filtrado.

b) *Diazotação do o-aminobenzoato de etilo.* — 40g de o-aminobenzoato de etilo foram dissolvidas em uma solução de 45cm³ de ácido clorídrico concentrado e 85cm³ de água; resfriou-se, então, a zero grau, por meio da mistura refrigerante gelo-sal. A essa

(*) Não usamos diretamente o ácido antranílico devido não só ao fato da decomposição térmica do fluoroborato resultante ser por demais violenta, como também por se formar, ao lado, ácido salicílico, que é dificilmente separável do ácido o-fluorobenzóico.

(**) Para a saturação do álcool com cloridreto deixou-se gotejar ácido sulfúrico concentrado sobre uma mistura de ácido clorídrico concentrado e cloreto de sódio. O cloridreto resultante, depois de atravessar um frasco lavador contendo ácido sulfúrico concentrado, foi introduzido no álcool.

solução, sob agitação, adicionou-se uma solução de 22g de nitrito de sódio. A diazotação completou-se em 15 minutos, tendo-se mantido a temperatura até ao máximo de 5°.

c) *Preparação do ácido fluorobórico e condensação com o cloreto de o-carbetoxibenzenadiazônio.* — Enquanto se processava a diazotação do o-aminobenzoato de etilo, dissolveram-se em um copo de chumbo, 20,5g de ácido bórico em 60cm³ de ácido fluorídrico a 40%. O ácido fluorobórico assim preparado foi adicionado à solução do cloreto de o-carbetoxibenzenadiazônio sob agitação mecânica constante. Depois de alguns minutos separou-se uma pasta de fluoroborato de o-carbetoxibenzenadiazônio, a qual impossibilitou a continuação da agitação. Filtrou-se em um funil de Büchner e lavou-se o precipitado primeiro com água, depois com álcool, e finalmente com éter. Com isso, o o-aminobenzoato de etilo que não reagiu foi eliminado. O precipitado branco de fluoroborato de o-carbetoxibenzenadiazônio foi secado em um dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico concentrado. Rendimento: 47% do teórico.

d) *Decomposição térmica do fluoroborato de o-carbetoxibenzenadiazônio.* — O sal seco foi colocado em um balão de fundo redondo, munido de um refrigerante de bolas, que estava ligado a um frasco lavador e este a um Kitasato mergulhado em gelo.

Procedeu-se então ao aquecimento cuidadoso do fluoroborato de o-carbetoxibenzenadiazônio até à temperatura de 70°, temperatura essa na qual se iniciou a decomposição, que durou cerca de 30 minutos. O trifluoreto de boro resultante da decomposição arrastou consigo uma boa parte do o-fluorobenzoato de etilo.

O o-fluorobenzoato de etílico remanescente no balão foi dissolvido em éter e lavado muitas vezes com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, até prova negativa de ácido salicílico com cloreto de ferro-III. Em seguida secou-se a solução etérica com cloreto de cálcio e separou-se o éter por destilação no banho-maria.

e) *Saponificação do o-fluorobenzoato de etilo.* — Ao o-fluorobenzoato de etilo assim preparado, adicionou-se uma solução de 9,5g de hidróxido de potássio em 25cm³ de água e 15cm³ de álcool, e refluxou-se durante 60 minutos. A solução ainda quente foi tratada com carvão ativado e filtrada, precipitando-se em seguida o ácido o-fluorobenzóico por meio de ácido clorídrico. Rendimento: 16 gramas.

Para purificar, recristalizou-se o produto bruto muitas vezes de água em presença de carvão ativado, obtendo-se por fim agulhinhas brancas que apresentaram:

P.D. = 123,0°

P.F. = 124,0°

Pontos de fusão indicados na literatura para o ácido o-fluorobenzóico:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
117-118°	E. Paterno e V. Oliveri	1882	3
119-120°	M. Holleman	1905	4
120°	A. F. Holleman	1906	5
122°	H. Meyer e A. Hub	1910	6
123°	J. H. Slothouwer	1913	7
123°	A. F. Holleman e J. H. Slothouwer	1910	8
123°	F. Govaert	1929	9
123,4-123,6°	M. E. Hobbs e A. J. Weith Jr.	1943	10
124°	J. B. Cohen	1911	11
125,5°	R. Kuhn e A. Wassermann	1928	12
125-126°	G. Schiemann	1934	13
126°	A. Kailan e W. Antropp	1929	14
126°	A. Wassermann	1930	15
126°	G. Schiemann e H. G. Baumgarten	1937	16
122°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	

Os pontos de fusão indicados na literatura têm a variação de 9°. O ponto de fusão do nosso produto está entre os valores médios. Precisamos porém observar que os autores que empregaram o método da decomposição térmica do fluoroborato obtiveram o ácido de ponto mais elevado. O composto por nós preparado mostrou, como se viu, um intervalo de somente 1° entre degêlo e fusão, de modo que nos pareceu bastante puro para a elaboração dos sistemas binários.

2) *Preparação do ácido p-fluorobenzóico*

Para a preparação deste composto seguimos o método de G. Balz e G. Schiemann¹⁷, partindo do p-aminobenzoato de etilo.

a) *Diazotação do p-aminobenzoato de etilo.* — Seguindo as indicações de "Organic Synthesis"¹⁸, 15g de p-aminobenzoato de etilo foram colocadas em um balão de fundo redondo e dissolvidas a quente, sob leve agitação, numa mistura de 19cm³ de ácido clorídico concentrado e 27 cm³ de água. A solução foi, em seguida, resfriada a zero grau, empregando-se, para esse fim, a mistura refrigerante gelo-sal e, agitando-se mecânicamente, procedeu-se à diazotação com uma solução concentrada de 6,5g de nitrito de sódio, tendo-se tido o cuidado de conservar a temperatura até ao máximo de 5°.

b) *Preparação do ácido fluorobórico.* — Dissolveram-se, em um copo de chumbo, 6g de ácido bórico finamente pulverizado em 12g de ácido fluorídrico (30cm³ de uma solução a 40%), agitando-se com um bastão de chumbo.

c) *Preparação do fluoroborato de p-carbeto-xibenzenadiazônio.* — A solução do ácido fluorobórico, obtida como descrito acima, foi resfriada a zero grau e adicionada rapidamente à solução do sal de diazônio, agitando-se mecânica e continuamente. Passados alguns minutos o fluoroborato de p-carbeto-xibenzenadiazônio precipitou-se na forma de uma massa branco-amarelada, tendo-se a reação completado em 30 minutos. O fluoroborato de p-carbeto-xibenzenadiazônio foi então filtrado, lavado com água gelada, álcool, e, por fim, com éter.

d) *Decomposição térmica do fluoroborato de p-carbeto-xibenzenadiazônio.* — O produto acima obtido, depois de seco em um dessecador a vácuo, sobre ácido sulfúrico concentrado, foi colocado em um balão de fundo redondo, munido de um refrigerante. O refrigerante terminava dentro de um Kitasato, cuja tubuladura lateral estava provida de um segundo refrigerante. (O aparelho foi montado dentro de uma capela). Procedeu-se em seguida ao aquecimento, lenta e cuidadosamente, em um único ponto do balão, até ter início a reação. Esta, uma vez iniciada, continuou por si. Quando toda a massa já estava decomposta, aqueceu-se de novo o balão, agora fortemente, durante mais 30 minutos. Elimina-

ram-se, com isto, os últimos traços de fluoreto de boro, ficando como resíduo o p-fluorobenzoato de etilo. Rendimento: 9g.

e) *Saponificação do p-fluorobenzoato de etilo.* — O resíduo da reação anterior foi refluxado durante uma hora, com uma solução alcoólico-aquosa de 1,5g de hidróxido de potássio. Filtrou-se ainda quente e precipitou-se o ácido p-fluorobenzóico pela adição de ácido clorídrico concentrado. Depois de frio, filtrou-se e procedeu-se à purificação pela dissolução em uma solução quente de carbonato de sódio. A solução assim obtida, depois de tratada com carvão ativado, foi filtrada, após o que o ácido p-fluorobenzóico foi de novo reprecipitado, como anteriormente, pela adição de ácido clorídrico concentrado. Depois de repetir algumas vezes êsse tratamento, a substância sêca apresentou:

P.D. = 182,4°
P.F. = 183,4°

A literatura indica para o ácido p-fluorobenzóico, os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	
180,5-180,7°	M. E. Hobbs e A. J. Weith Jr.	1943	19
180-181°	E. Paterno e V. Oliveri	1882	20
181-182°	O. Wallach	1886	21
182°	Schmitt e von Gehben	1870	22
182°	A. F. Holleman e J. H. Slothouwer	1911	23
182°	H. Meyer e A. Hub	1910	24
182°	Theo van Hove	1922	25
182°	A. F. Holleman	1906	26
182°	F. M. Jaeger	1907	27
182°	J. H. Slothouwer	1914	28
182,6°	S. A. Koopal	1915	29
186°	R. Kuhn e A. Wassermann	1923	30
186°	A. Wassermann	1930	31
186°	C. Schiemann e W. Winkermüller	1933	32
182° (184-6°)	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28. ^a ed.	1944	

O ponto de fusão desta substância varia pois, como podemos constatar pelo exame da tabela acima, de 5°. Nosso produto funde

à temperatura de 1,5° mais elevada do que 182°, que é o valor encontrado com maior frequência pelos diversos autores.

3) *Preparação do ácido o-clorobenzóico*

Para a preparação deste composto seguimos em parte as indicações de C. Graebe³³. O desvio do método usado está na preparação do cloreto de cobre-I e no ponto de partida, pois enquanto que o autor diazota o próprio ácido antranílico, preferimos fazer antes o éster etílico, para em seguida diazotá-lo.

a) *Diazotação do o-aminobenzoato de etilo.* — 40g de o-aminobenzoato de etilo foram dissolvidas em uma solução de 80cm³ de ácido clorídrico concentrado em 200cm³ de água a zero grau, por meio da mistura refrigerante gelo-sal.

Mantendo-se a temperatura até ao máximo de 5°, procedeu-se à diazotação pela adição lenta de uma solução de 25g de nitrito de sódio em 100cm³ de água. Depois de 30 minutos deu-se a reação por terminada.

b) *Preparação do cloreto de cobre-I.* — Seguindo as indicações de "Organic Synthesis"³⁴, a uma solução quente de 92,86g de sulfato de cobre cristalizado e 24,14g de cloreto de sódio em 300cm³ de água, adicionou-se, sob agitação, uma solução de 19,66g de bissulfito de sódio e 12,98g de hidróxido de sódio em 150 cm³ de água. Depois de 15 minutos deu-se a redução por terminada.

c) *Reação do cloreto de o-carbetoxibenzenadiazônio com o cloreto de cobre-I.* — À solução fria do cloreto de o-carbetoxibenzenadiazônio adicionou-se a solução de cloreto de cobre-I, agitando-se mecânicamente. Em seguida aqueceu-se a mistura em banho-maria a 70° durante uma hora, após o que deu-se a reação por completada. O o-clorobenzoato de etilo resultante foi extraído com éter, e o extrato obtido lavado com uma solução de hidróxido de sódio até prova negativa de ácido salicílico com cloreto de ferro-III. Em seguida evaporou-se o éter, e o óleo resultante foi saponificado.

d) *Saponificação do o-clorobenzoato de etilo.* — 60g de o-clorobenzoato de etilo foram adicionadas a uma solução alcoólico-aquosa de 20g de hidróxido de potássio e refluxadas durante uma hora. Depois de fria, a solução foi neutralizada com ácido clorídrico, com o que se precipitou o ácido o-clorobenzóico na forma

de uma massa branco-amarelada, que foi filtrada em um funil de Büchner. Rendimento: 48 gramas, correspondentes a 94,4% do teórico.

Para purificar o produto acima obtido, foi ele recristalizado muitas vezes de água com junção de carvão ativado, dando por fim agulhinhas brancas, que depois de sêcas em dessecador a vácuo sôbre ácido sulfúrico concentrado apresentaram:

P.D. = 139,5°
P.F. = 140,5°

A literatura indica para o ácido o-clorobenzóico os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
137°	A. Kekulé	1861	35
138°	T. L. Kelly e H. W. Howard	1932	36
139°	R. Kuhn e A. Wassermann	1928	37
139°	H. Lettré, H. Barnbeck e W. Lege	1936	38
139,8-140°	M. E. Hobbs e A. J. Weith Jr.	1943	39
139,5-140°	A. M. Kellas	1897	40
133-140°	E. R. Atkinson, D. H. Hansen, A. D. Nevers e S. A. Marino	1943	41
140°	E. J. Montagne	1900	42
140,2°	D. H. Andrews, G. Lynn e J. Johnston	1926	43
140,6°	J. F. Norris e W. H. Stein	1935	44
140,65°	J. Th. Bornwater e A. F. Hollenax	1912	45
142°	G. Fels	1903	46
142°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physics", 28. ^a ed.	1944	

Os pontos de fusão indicados na literatura mostram uma variação de 5°. O nosso produto, que funde a 140,5°, está de acôrdo como se pode observar, com o indicado pela maioria dos autores.

4) *Preparação do ácido o-bromobenzóico*

a) *Diazotação do ácido antranílico.* — Seguindo as indicações de C. Graebe⁴⁷ 40g de ácido antranílico foram dissolvidas em uma solução de 30g de ácido sulfúrico concentrado em 200 cm³ de água sob agitação. Resfriou-se a mistura assim obtida a zero grau,

pelo emprêgo da mistura refrigerante gelo-sal, e, mantendo-se a temperatura até ao máximo de 5°, adicionou-se lentamente uma solução de 22g de nitrito de sódio em água. A diazotação completou-se em 10 minutos.

b) *Preparação do brometo de cobre-I.* — Enquanto se processava a diazotação, uma mistura de 35g de sulfato de cobre cristalizado, 100g de brometo de sódio, 30g de cobre metálico em pó, e 35g de ácido sulfúrico concentrado dissolvidos em 300cm³ de água, era aquecida à ebulição. Depois de uma hora separou-se o brometo de cobre-I, o qual foi diluído com água e separado, por decantação, do cobre metálico que não reagiu.

c) *Reação do brometo de cobre-I com o cloreto de diazônio do ácido antranílico.* — A solução do sal de diazônio do ácido antranílico foi adicionada, sob agitação, à solução de brometo de cobre-I, aquecendo-se em banho-maria, durante uma hora, a 60°.

Ao resfriar, o ácido o-bromobenzóico precipitou-se na forma de agulhas branco-amareladas, que foram filtradas e recristalizadas muitas vezes de água quente junto com carvão ativado.

Obtiveram-se, por fim, bonitas agulhinhas brancas que, depois de secas em um dessecador a vácuo sôbre ácido sulfúrico concentrado, apresentaram:

P.D. = 148,0°
P.F. = 149,0°

Pontos de fusão do ácido o-bromobenzóico encontrados na literatura:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
146°	H. Lettré, H. Barnbeck, W. Fuhst e F. Hardt	1925	48
		1923	49
146-147°	A. E. Goçdard	1922	50
146-147°	L. A. Bigelow	1932	51
147°	T. L. Kelly e H. W. Howard	1874	52
147-148°	Th. Zincke	1897	53
148°	A. M. Kellas	1923	54
148°	R. Kuhn e A. Wassermann	1935	55
148°	J. F. Norris e W. H. Stein	1943	56
148,5-148,7°	M. E. Hobbs e A. J. Weith Jr.	1901	57
149°	A. F. Holleman e B. R. de Bryn	1879	58
150°	M. Rhalis		
147° (50)	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 23.ª ed.	1944	

A variação no ponto de fusão desta substância, indicada pela literatura, é de 4°. O ponto de fusão do nosso preparado está de acôrdo com os valores mais altos.

5) *Preparação do ácido o-iodobenzoico*

Para a preparação dêste composto seguimos as indicações de W. Wachter⁵⁹, com a única diferença que diazotamos o o-aminobenzoato de etilo, em vez do próprio ácido antranílico, como fez o autor.

a) *Diazotação do o-aminobenzoato de etilo.* — 50g de o-aminobenzoato de etilo foram dissolvidas em 350cm³ de ácido sulfúrico a 10%, resfriando-se a mistura a zero grau. Empregou-se para êste fim, como das vezes anteriores, a mistura refrigerante gêlo-sal. Mantendo-se a temperatura até ao máximo de 10° procedeu-se à diazotação pela adição de uma solução de 30g de nitrito de sódio em 40cm³ de água. A diazotação completou-se em 15 minutos.

b) *Reação do sulfato de o-carbetoxibenzenadiazônio com iodeto de potássio.* — A solução de sulfato de o-carbetoxibenzenadiazônio acima preparada foi adicionada lentamente a uma solução de 90g de iodeto de potássio em 90cm³ de ácido sulfúrico a 10%, tendo-se verificado, inicialmente, uma ligeira separação de iôdo elementar. A mistura assim obtida foi aquecida em banho-maria durante uma hora, com o que o o-iodobenzoato de etilo se separou na forma de uma pasta amarelo-alaranjada; esta pasta foi filtrada em um funil de Büchner, e em seguida dissolvida em éter. A solução assim obtida foi lavada muitas vezes com uma solução de hidróxido de sódio até prova negativa de ácido salicílico com cloreto de ferro-III. Em seguida destilou-se o éter e o resíduo foi saponificado.

c) *Saponificação do o-iodobenzoato de etilo.* — O resíduo da reação acima foi adicionado a uma solução alcoólico-aquosa de hidróxido de potássio e refluxado durante uma hora. Filtrou-se ainda quente e neutralizou-se com ácido clorídico concentrado. Com o resfriamento, o ácido o-iodobenzoico separou-se na fórmula de agulhas amareias.

Rendimento: 85g (cêrca de 90% do rendimento teórico).

Para a purificação do produto procedeu-se a diversas recristalizações de água adicionada de carvão ativado. Assim pura e sêca a substância apresentou:

P.D. = 161,2°
P.F. = 162,2°

Para o ácido o-iodobenzóico a literatura indica os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
161,6-162°	H. P. Klug	1933	60
162°	W. Wachter	1893	59
162°	F. Cattelain	1927	61
162°	T. L. Kelly e H. W. Howard	1932	62
162°	Fr. Fichter e P. Lotter	1925	63
162°	H. Lettré e P. Lehmann	1938	64
162°	H. Lettré	1940	65
164°	A. Kailan e A. Irresberger	1930	66
162°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	

Com exceção de um único, todos os outros autores encontraram para o ácido o-iodobenzóico o ponto de fusão a 162°, o que está de acôrdo com o nosso preparado.

6) *Preparação do ácido o-metilbenzóico*

a) *Preparação de o-tolunitrilo.* — Para a preparação de o-tolunitrilo seguimos as indicações de L. F. Fieser⁶⁷, L. Orthner e L. Reichel⁶⁸: — 43g de o-toluidina foram dissolvidas em uma solução de 90cm³ de ácido clorídrico concentrado em 100cm³ de água; resfriou-se então a zero grau, por meio de uma mistura refrigerante de gelo-sal. Mantendo-se a temperatura até ao máximo de 5°, e sob agitação, adicionaram-se 32g de nitrito de sódio dissolvidas em 60cm³ de água. A adição do nitrito de sódio durou cêrca de 15 minutos, após o que, deu-se por terminada a diazotação.

O cloreto de diazônio assim formado, foi adicionado a uma solução de 34g de cianeto de cobre-I em 200cm³ de água, sob agitação. Aqueceu-se em seguida a mistura em banho-maria, a

70°, até não haver mais desenvolvimento de nitrogênio. O o-tolunitrilo assim formado foi destilado com vapor d'água e, em seguida, extraído com éter. Secou-se a solução etérica com cloreto de cálcio, após o que destilou-se o éter. O o-tolunitrilo restante foi destilado no vácuo. Rendimento: 43g.

b) *Saponificação do o-tolunitrilo.* — Para a saponificação do o-tolunitrilo seguimos as indicações de "Organic Synthesis"⁶⁹.

A uma mistura de 100cm³ de ácido acético glacial, 120cm³ de ácido sulfúrico concentrado e 80cm³ de água, aquecida a 150° e sob agitação, adicionaram-se lentamente, 40g de o-tolunitrilo. Depois de completa a adição, aqueceu-se a mistura até cerca de 190° durante 15 minutos. O ácido o-metilbenzóico formado foi diluído com água, filtrado e lavado. O produto bruto foi dissolvido em hidróxido de sódio, tratado com carvão ativado e reprecipitado com ácido clorídrico. Em seguida recristalizou-se diversas vezes de benzena.

P.D. = 103,8°
P.F. = 104,6°

Para o ácido o-metilbenzóico a literatura indica os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
102,0°	R. Fittig e J. Bieber	1870	70
102,4	W. V. Sidgwick, W. J. Spurrell e T. E. Davies	1915	71
102,5-103°	L. Van. Scherpenzeel	1901	72
103°	J. Salkind e A. Schmidt	1914	73
102-103,5°	C. H. Fisher e M. Grant	1935	74
103,7°	D. H. Andrews, G. Lynn e J. Johnston	1926	75
103,5-104°	A. M. Kellas	1897	76
104°	O. Jacobsen	1877	77
104°	H. Lettré	1940	78
104°	O. Flaschner e I. G. Rankin	1910	79
104°	L. Marchlewski e J. Mayer	1929	80
104,8	J. F. Norris e W. H. Stein	1935	81
105°	Kalle e Co.		82
105°	P. Friedlander e H. Rudt	1896	83
105°	H. Lettré, H. Barnbeck, W. Fuhst e F. Hardt	1937	84
105,5	K. Auwers e W. A. Roth	1910	85
107-108°	G. Ciamician e P. Silber	1912	86
103,7-104,5°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	

Os muitos pontos de fusão da literatura variam de 102 até 105,5°, com exceção da única indicação com 108°.

O ponto de fusão do nosso produto está de acôrdo com os valores mais altos.

7) *Preparação do ácido p-metilbenzóico*

a) *Preparação do cianeto de cobre-I.* — De acôrdo com as indicações de H. J. Barber⁸⁷, 55g de sulfato de cobre técnico foram dissolvidas em 180cm³ de água e a solução assim obtida aquecida a 60°. A esta solução quente e acidulada até virar vermelho congo em azul, foram adicionadas uma solução de 15,5g de bissulfito de sódio em 50cm³ de água e uma outra de 17g de cianeto de sódio em 70cm³ de água. Como o líquido ainda continuasse acentuadamente esverdeado, procedeu-se à adição de mais 3g de cianeto de sódio, dissolvidas em 10cm³ de água. Depois de 10 minutos, ainda quente, portanto, filtrou-se e o precipitado foi lavado, primeiro com água quente e, em seguida, com álcool, secando-se então durante 40 horas a 50°. Obteve-se assim pó cinzento claro. Rendimento: 19,9g (100%). O cianeto de cobre-I assim preparado conserva-se durante muito tempo.

b) *Preparação do p-tolunitrilo.* — Seguindo as indicações de L. Gattermann e H. Wieland⁸⁸, dissolveram-se, a quente, 20g de p-toluidina (P. F. = 38-42°) em uma mistura de 12cm³ de ácido clorídrico concentrado (D= 1,19) e 150 cm³ de água. Em seguida resfriou-se a zero grau, por meio da mistura refrigerante gelo-sal e procedeu-se à diazotização pela adição de uma solução de 16g de nitrito de sódio em 80cm³ de água agitando-se mecânicamente. A solução do sal de diazônio resultante foi adicionada a uma outra de 18g de cianeto de cobre-I e 30g de cianeto de sódio em 300cm³ de água aquecida a 60°; tal adição se fez sob agitação mecânica. Conservou-se a mistura a 60° durante mais 30 minutos, findos os quais, deu-se a reação por terminada. O p-tolunitrilo resultante foi destilado com vapor d'água, o qual, no balão de recepção, passou para o estado sólido; o p-tolunitrilo assim solidificado filtrou-se e, a seguir, purificou-se, o que se conseguiu fundindo-se o composto e lavando-se com uma solução binormal de hidróxido de sódio, e agitando-se em seguida com uma solução clorídrica de cloreto de estanho-II. A água resultante da destilação foi extraída com éter e este lavado com uma solução binormal de hidróxido de sódio. Secou-se o éter com cloreto de cálcio, destilando-se em seguida. O

óleo resultante foi purificado, como se acabou de descrever. O produto proveniente das duas frações foi destilado a 130-140°, no vácuo (140mm de mercúrio de pressão). Rendimento: 10,6g (P. F. = 26-29,0°) (literatura: 27-29,5°).

c) *Saponificação do p-tolunitrilo*. — L. Gattermann e H. Wieland⁸⁸. A uma mistura de 40 cm³ de ácido sulfúrico concentrado (D=1,84) e 20cm³ de água aquecida a 150° em um banho de parafina, juntaram-se, enquanto se agitava mecânicamente, 10,6g de p-tolunitrilo, conservando-se a mistura, depois de terminada a adição do tolunitrilo, à mesma temperatura (150°) por mais 7 horas. Com o resfriamento, que se verificou a seguir, o ácido p-metilbenzóico separou-se em forma de agulhas amareladas, que foram filtradas (12,2g). Para purificar, recristalizou-se de álcool fervente, tratado com carvão ativado e, por fim, de uma mistura álcool-água (1:3). Obtiveram-se por fim agulhas brancas que, depois de sêcas em dessecador a vácuo, sôbre ácido sulfúrico concentrado, apresentaram:

P.D. = 178,8°
P. F. = 180,0°

Temos abaixo os pontos de fusão que vêm indicados na literatura para o ácido p-metilbenzóico:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
171-175°	A. M. Van Arendonk e M. E. Cupery (partindo de p-metilacetofenona)	1931	89
176°	G. Hirzel	1866	90
176,8°	W. V. Sidgwick, W. J. Spurrell e T. E. Davies	1915	91
176-177°	Yssel de Schepper Beilstein	1866	92
176-177°	C. F. H. Allen, W. L. Ball e D. M. Young	1933	93
176-177°	A. M. Kenzie e J. R. Myles	1932	94
177-178°	C. E. Ador e J. Crafts	1877	95
178-178,5°	A. M. Kellas	1897	96
178,5°	L. Lehmann e W. Paasche	1935	97
179°	L. Van Scherpenzeel	1901	98
179°	L. Marchlewski e J. Mayer	1929	99
179°	F. Kronhnke	1933	100
179°	F. Krohnke	1936	101
179,4°	O. Flaschner e I. G. Rankin	1910	102
179,6°	D. H. Andrews, G. Lynn e J. Johnston	1926	103
180°	H. Fischle	1879	104
180,2°	J. Kendall e Carpenter	1906	105
179-181°	H. Suida	1914	106
181°	G. Ciamician e P. Silber	1912	107
183°	H. Lettré	1940	108
179,5°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physics", 28.ª ed.	1944	

Os pontos de fusão desta substância variam, pois, como se vé do exame da tabela acima, de 8°. O ponto de fusão do produto por nós preparado está de acôrdo com os valores mais elevados.

8) *Purificação do ácido benzóico*

Para purificar o ácido benzóico, produto da "Merck do Brasil", fizemos duas recristalizações de álcool e água (1:2), após o que obtivemos um produto que se apresentou com os pontos de degêlo e de fusão seguintes:

P.D. = 121,4°
P.F. = 122,0°

Das numerosas indicações da literatura sôbre o ponto de fusão do ácido benzóico citamos os seguintes, com os quais concorda o do nosso produto:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
121°	R. Kremann, O. Mavermann e V. Oswald	1923	109
121,25°	A. Reissert	1890	110
121,4°	F. M. Jaeger	1907	111
121,4°	H. Kopp	1855	112
121,5°	J. F. Norris e W. H. Stein	1926	113
121,5°	A. M. Kellas	1897	114
121,7°	J. Th. Bornwater e A. F. Holleman	1912	115
121,8°	D. H. Andrews, G. Lynn e J. Johnston	1926	116
121,8-121,9°	C. S. Brooks e M. E. Hobbs	1940	117
122°	C. J. Wilson e H. H. Wenzke	1935	118
122°	H. Lettré e colabs.	1937	119
122,45°	W. A. Roth e A. E. Lamprecht	1938	120
122,5°	A. Bernoulli e A. Saras'n	1930	121
122°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	

9) *Purificação do ácido o-hidroxibenzóico*

O ácido o-hidroxibenzóico, "Merck" puríssimo, foi recristalizado de uma mistura alcoólico-aquosa, apresentando:

P.D. = 158,0°
P.F. = 159,0°

Pontos de fusão do ácido o-hidróxibenzóico indicados na literatura:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
155-156°	A. M. Kellas	1897	122
155-156°	H. Hübner	1872	123
155-156°	P. P. Pillay	1935	124
156°	Fr. Hoffmann e K. Langbek	1905	125
156,6°	K. Hrynakowsky e M. Szmyt	1935	126
157°	H. Lettré, H. Barnbeck e W. Lege	1940	127
157°	H. Lettré	1940	128
158°	Piria	1844	129
158°	A. Bernoulli e A. Sarasin	1930	130
158,3°	H. D. Crockford e F. W. Zurburg	1930	131
158,8°	J. F. Norris e W. H. Stein	1935	132
159°	A. Kolbe e E. Lautemann	1860	133
159°	C. J. Wilson e H. H. Wenzke	1935	134
159,05°	A. Reissert	1890	135
159° (155-157°)	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physics", 28. ^a ed.	1944	

Os pontos de fusão, registrados na literatura, variam de 156 até 159,05°. O ponto de fusão do nosso produto concorda, como se vê, com os valores mais altos encontrados na literatura.

10) *Purificação do ácido p-hidroxibenzóico*

O produto a nós cedido pelo Dr. Fco. Berti (*) foi dissolvido em hidróxido de sódio diluído, tratado com carvão ativado, filtrado e reprecipitado com ácido sulfúrico diluído. Depois de repetir-se por duas vezes êste processo de purificação, e depois de seco em um dessecador a vácuo sôbre ácido sulfúrico concentrado, o produto apresentou:

P.D. = 212,0°
P.F. = 213,0°

(*) Ao Dr. Francisco Berti, pela gentileza de nos ceder esta, como outras substâncias, os nossos agradecimentos.

Na literatura achamos indicados para o ácido p-hidroxiben-zóico os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
210°	Salzew	1863	136
210°	G. Fischer	1863	137
210°	G. Lock	1929	138
210°	P. Pfeiffer e W. Loewe	1937	139
210,5°	H. Ost	1878	140
211°	T. L. Kelly e H. W. Howard	1932	141
210-212°	F. F. Blicke, F. D. Smith e S. L. Powers	1932	142
212°	F. V. Hemmelmayer	1904	143
213°	H. Lettré e colabs	1937	144
213°	F. Stohmann, C. Kleber e H. Langbein	1889	145
213°	H. Lettré	1940	146
213°	O. Flaschner e I. G. Rankin	1910	147
213-214°	G. Fels	1900	148
213-214°	Walters	1917	149
214°	I. Bellucci e L. Grassi	1913	150
214°	H. Lettré, H. Barnbeck e W. Lege	1936	151
214-215°	R. Willstätter e W. Mieg	1915	152
215°	C. J. Wilson e H. H. Wenzke	1935	153
213°	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28. ^a ed.	1944	

O ponto de fusão do produto por nós purificado encontra-se entre os valores médios registrados na literatura.

11) *Purificação do ácido o-aminobenzóico*

Um produto comercial "técnico" foi recristalizado muitas vezes de água com adição de carvão ativado, obtendo-se por fim agulhas brancas que, depois de sêcas em dessecador a vácuo, sôbre ácido sulfúrico concentrado, apresentaram:

P.D. = 145,6°
P.F. = 146,6°

Pontos de fusão que vêm indicados na literatura para o ácido o-aminobenzóico:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
144º	T. L. Kelly e H. W. Howard	1932	154
144,1-144,3º	H. Lunden	1906	155
144,6º	O. Flaschner e I. G. Rankin	1910	156
144,5-145º	D. H. Andrews, G. Lynn e J. Johnston	1926	157
145º	Hayduck	1874	158
145º	L. Marchlewski e J. Mayer	1929	159
145º	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	

Os pontos de fusão da literatura variam de só 1º. O produto por nos purificado fundiu como se vê, a uma temperatura de 1,6º mais elevada do que a mais alta acima registrada.

12) *Purificação do ácido p-aminobenzóico*

Um produto "Merck" foi por nós recristalizado três vezes de uma mistura álcool-água (1:2) e, depois de sêco em um dessecador a vácuo, sôbre ácido sulfúrico concentrado, apresentou:

P.D. = 187,0º

P.F. = 187,8º

A literatura indica, para o ácido p-aminobenzóico, os seguintes pontos de fusão:

P. F.	AUTORES	ANO	LITER. N.º
184-185º	W. H. Hunter e M. M. Spring	1931	160
186º	W. L. Lewis e H. C. Cheetham	1921	161
186-187º	J. Wilbrand e F. Beilstein	1863	162
186-187º	E. Widmann	1878	163
187º	T. L. Kelly e H. W. Howard	1932	164
187º	C. L. Lazzell e J. Johnston	1923	165
188-188,5º	D. H. Andrews, G. Lynn e J. Johnston	1926	166
187º	Hodgman's "Handbook of Chemistry and Physic", 28.ª ed.	1944	

Os pontos de fusão desta substância variam, como se vê, de 3,5°. O ponto de fusão do nosso produto concorda com os valores mais elevados.

II — ANÁLISE TÉRMICA DOS SISTEMAS BINÁRIOS

O método que empregamos na análise térmica de todos os sistemas estudados foi o de "degêlo-fusão" (Auftau-Schmelzmethod), criado por H. Rheinboldt (*). Os pontos de degêlo e de fusão das misturas dos componentes foram, em geral, determinados em capilares de vidro, e só na determinação dos respectivos dados de concentrações extremas recorreu-se, às vezes, ao controle, com auxílio do microscópio de aquecimento. Acêrca da execução prática do método, veja-se a descrição na tése de doutoramento de P. Senise (**).

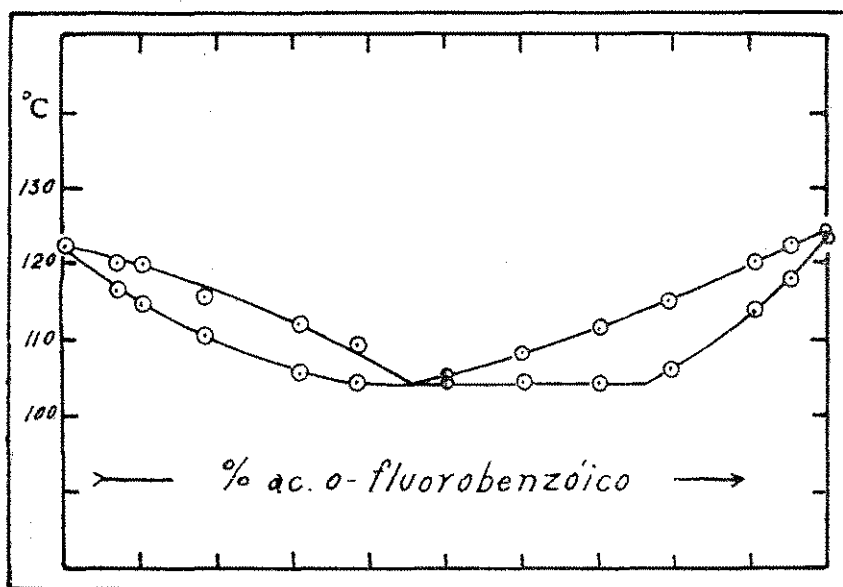
Êste trabalho consta do estudo de 22 sistemas binários. Tôdas as misturas dos componenets foram preparadas pela fusão completa das substâncias. Os pontos de degêlo (P. D.) e fusão (P. F.), salvo poucas exceções, foram observadas em provas separadas, para evitar eventuais decomposições no aquecimento prolongado. A porcentagem indicada para as diferentes misturas entende-se sempre por cento em pêso.

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

(**) P. Senise, *Bol. Fac. Fil. Cienc. e Letras, Univ. S. Paulo, Vol. Química* N.º 1 (1942), 49-52.

1) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO BENZÓICO

FIG. N. 2



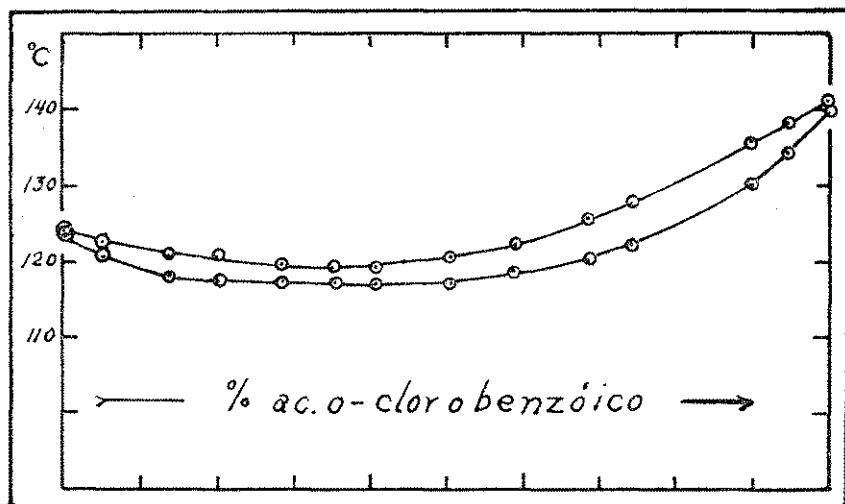
% de ác. <i>o</i> -fluoro- benzôico	P. D. °C	P. F. °C
0,00	121,4	122,0
7,00	116,2	120,2
10,13	114,6	119,6
18,60	110,5	115,5
31,00	105,8	112,0
38,40	104,0	109,2
50,00	104,0	105,0
60,23	104,2	108,2
70,45	104,0	111,0
79,45	106,0	115,0
90,79	113,4	120,2
95,46	118,0	122,6
100,00	123,0	124,0

O diagrama de estado sólido-líquido deste sistema, mostra uma miscibilidade parcial dos componentes no estado sólido, pertencendo ao tipo V da classificação de Roozeboom. A lacuna de miscibilidade vai de 34 a 76% de ácido *o*-fluorobenzoico.

Ao ponto eutético correspondem a temperatura de 104,0° e 45% de ácido *o*-fluorobenzoico.

2) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-CLOROBENZÓICO

FIG. N. 3

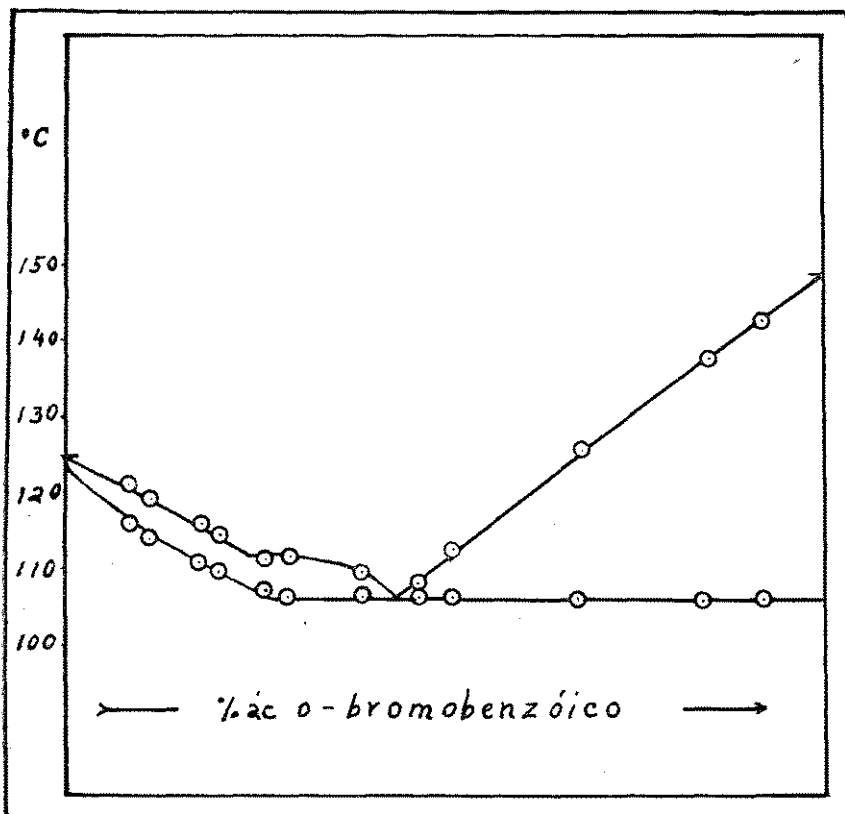


% de ac. <i>o</i> -cloro-benzóico	P. D. °C	P. F. °C
0,00	123,0	124,0
5,05	120,6	122,6
13,66	118,0	120,8
20,00	117,6	120,2
28,45	117,5	119,4
35,08	117,2	119,0
40,90	117,2	119,0
50,90	117,5	120,2
59,01	118,3	122,0
68,98	120,0	125,5
74,15	122,0	127,6
89,77	130,0	135,8
94,80	134,4	138,0
100,00	139,5	140,5

Os componentes do sistema formam uma série contínua de cristais mixtos do tipo III segundo a classificação de Roozeboom. O mínimo das curvas "liquidus" e "solidus" encontra-se à temperatura de 118°, correspondendo-lhe uma composição aproximada de cerca de 37% em ácido *o*-clorobenzóico.

3) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-BROMOBENZÓICO

Fig. N. 4



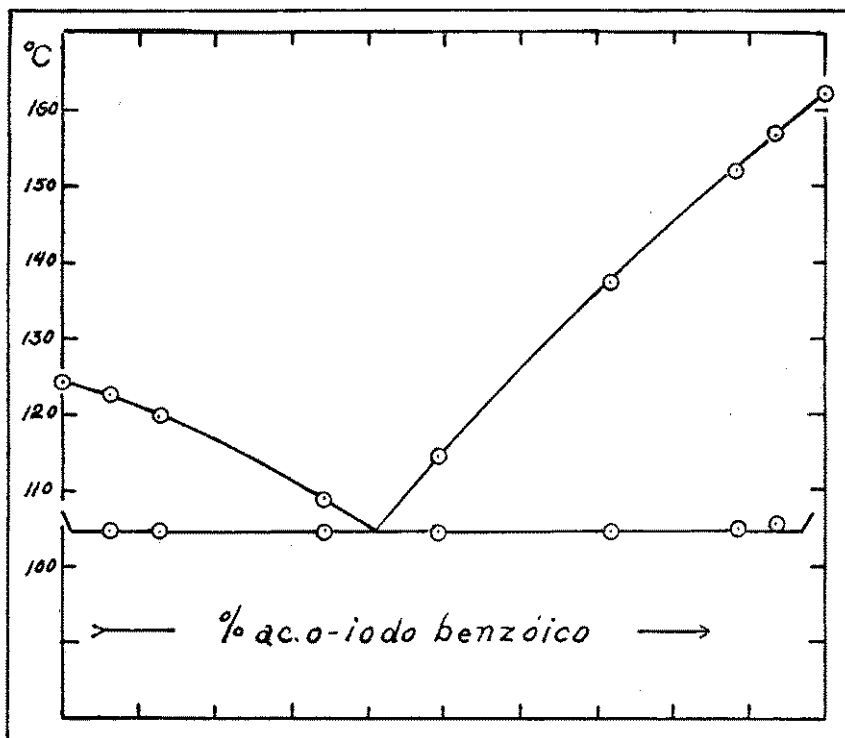
% de ác. <i>o</i> -bromo- benzólico	P. D. °C	P. F. °C
0,00	123,0	124,0
8,90	115,2	120,2
11,90	113,8	118,6
18,60	110,6	115,6
21,00	109,8	114,8
27,00	107,0	111,0
30,40	106,0	111,0
39,50	106,0	109,6
47,30	106,0	107,7
52,10	106,0	112,0
68,46	106,0	125,3
85,40	106,0	138,2
92,03	106,0	143,8
100,00	148,0	149,0

O diagrama de estado d'êste sistema mostra uma miscibilidade parcial dos componentes no estado sólido, com um ponto de transição na curva de fusão. Pertence êste sistema ao tipo V na classificação de Roozeboom. A lacuna de miscibilidade vai de 18 a 100% de ácido *o*-bromobenzoico. O ponto de transição da curva

"liquidus" acha-se à temperatura de 111°, correspondendo-lhe uma composição aproximada de 25% em ácido *o*-bromobenzoico.

4) SISTEMA BINARIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-IODOBENZÓICO

FIG. N. 5

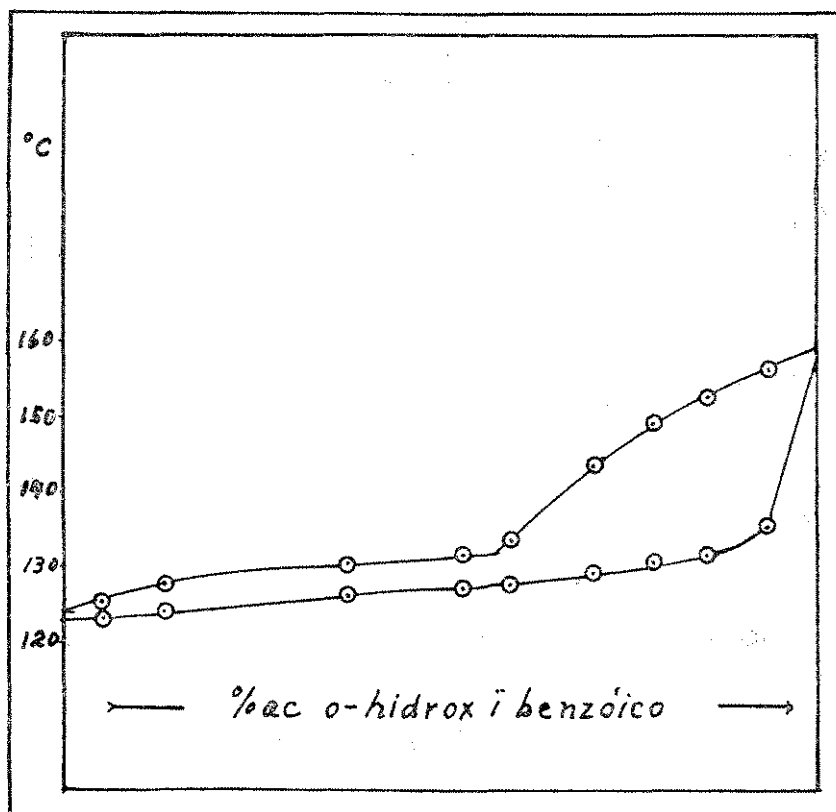


% de ác. <i>o</i> -iodo- benzôico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	123,0	124,0
6,22	104,6	122,5
12,74	104,6	119,8
34,18	104,6	109,0
49,15	104,6	114,0
71,88	104,6	137,1
88,51	104,8	152,0
93,92	105,5	156,7
100,00	161,2	162,2

O diagrama de estado dêste sistema mostra que os componentes formam, entre si, um simples conglomerado. Ao ponto eutético correspondem a temperatura de 104,6° e 41% de ácido *o*-iodobenzôico.

5) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-HIDROXIBENZÓICO

FIG. N. 6



% de ác. <i>o</i> -hidroxí- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	123,0	124,0
5,10	123,0	125,4
12,90	124,0	127,6
37,50	125,8	130,2
53,60	126,8	131,0
58,00	127,2	133,0
69,94	128,8	143,0
78,20	130,0	148,5
85,20	131,0	152,2
93,20	134,8	155,8
100,00	158,0	159,0

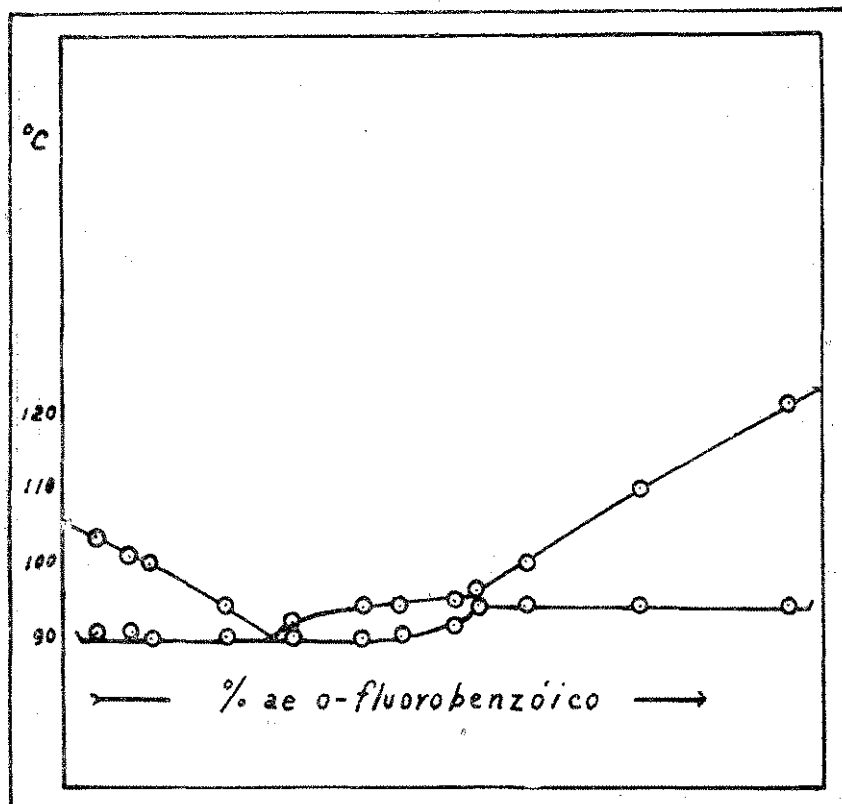
O diagrama de estado d'êste sistema mostra uma miscibilidade dos componentes no estado sólido, com um ponto de transição na curva de fusão. Pertence êste sistema ao tipo IV da classificação de Roozeboom.

O ponto de transição da curva "liquidus" acha-se a uma temperatura de

131,0° correspondendo-lhe uma composição aproximada de 53% em ácido *o*-hidroxibenzóico.

6) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-METILBENZÓICO

FIG. N. 7



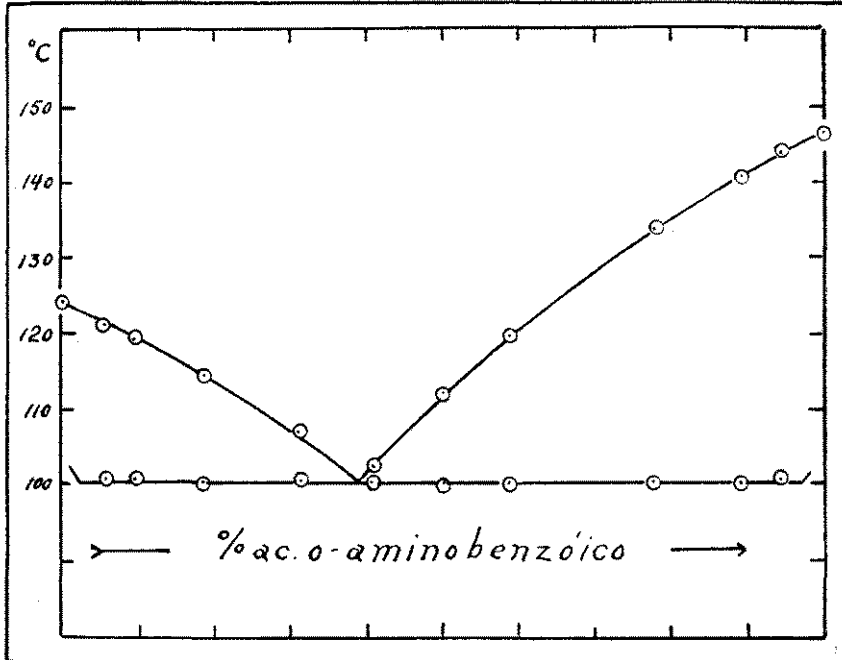
% de ác. <i>o</i> -fluoro- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	103,8	104,0
4,80	90,6	103,4
8,04	90,8	100,8
10,91	90,2	99,8
20,98	90,2	94,2
29,65	90,2	91,8
38,90	90,2	94,0
43,68	90,2	94,2
50,69	91,4	94,4
53,50	94,0	95,6
60,20	94,0	99,7
75,40	94,0	109,8
95,20	94,0	121,2
100,00	123,0	124,0

O diagrama de estado dêste sistema mostra que os componentes formam entre si um composto, cuja composição é de 1:1, com 50,7% em ácido *o*-fluorobenzóico. O ponto de transição da curva de fusão encontra-se à temperatura de 94,6° e 50%.

Ao ponto eutético correspondem a temperatura de 90,2° e 26% em ácido *o*-fluorobenzóico.

7) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-AMINOBENZÓICO

FIG. N. 8

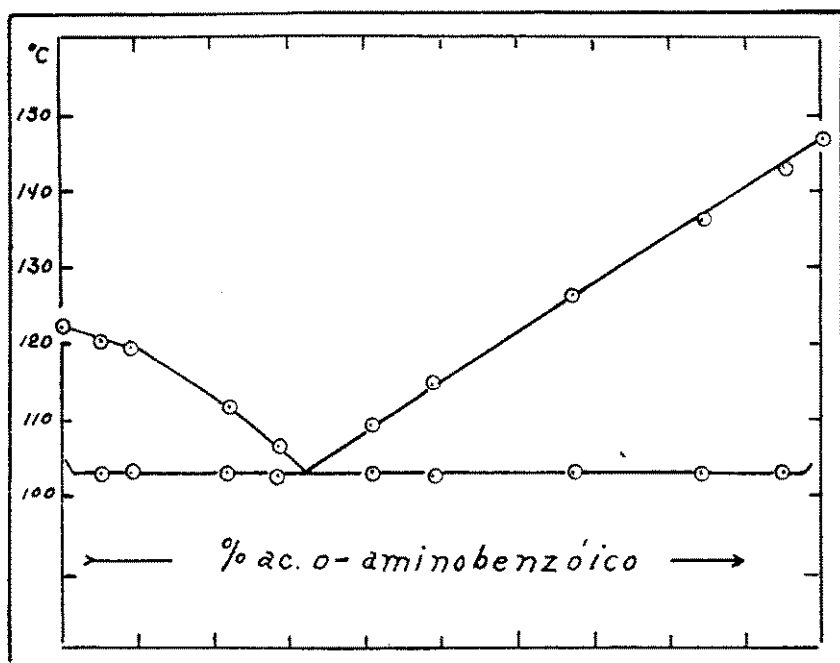


% de ác. <i>o</i> -amino- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	123,0	124,0
5,77	100,5	121,2
9,75	100,4	119,0
18,84	100,2	114,5
31,31	100,2	107,0
40,87	100,2	102,2
50,32	100,2	112,0
58,91	100,2	119,6
77,90	100,2	133,4
89,39	100,4	140,8
94,46	100,5	143,8
100,00	145,6	146,6

Os componentes deste sistema formam um conglomerado. Ao ponto eutético correspondem a temperatura de 100,2° e 39% em ácido *o*-aminobenzóico.

8) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO BENZÓICO ÁCIDO
o-AMINO BENZÓICO

FIG. N. 9



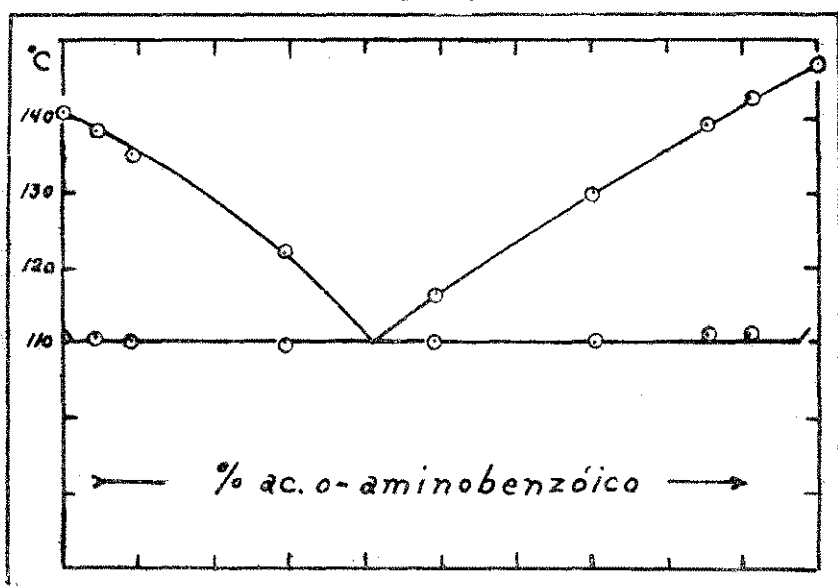
% de ác. o-amino- benzôico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	121,4	122,0
5,21	103,0	120,8
9,09	103,0	119,4
21,77	103,0	111,6
28,22	102,8	106,4
40,60	103,0	109,0
48,97	102,8	114,5
67,03	103,0	126,2
84,19	103,0	136,0
95,11	103,0	143,6
100,00	146,0	146,6

O diagrama de estado d'êste sistema mostra a formação de um simples conglomerado entre os componentes.

O ponto eutético encontra-se a 103°, correspondendo-lhe a composição de ca. 32% em ácido o-aminobenzoico.

9) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-CLOROBENZÓICO E ÁCIDO *o*-AMINOENZÓICO

FIG. N. 10



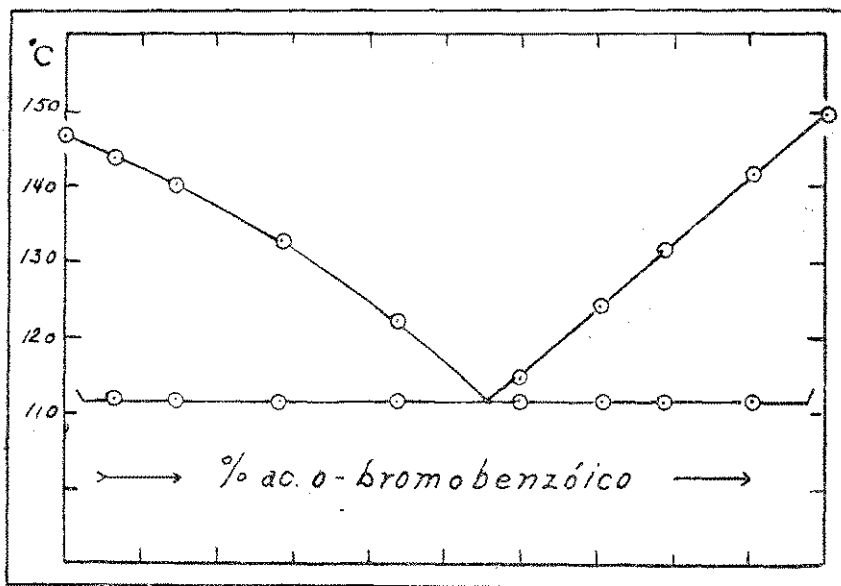
% de ác. <i>o</i> -amino- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	139,5	140,5
4,38	110,5	138,3
9,10	110,0	135,7
29,47	110,0	121,8
49,57	110,0	116,1
70,49	110,0	130,2
85,57	111,0	139,0
91,46	111,0	142,6
100,00	145,6	146,6

Os componentes formam entre si um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 41% de ácido *o*-aminobenzóico e a temperatura de 110,0°.

10) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-BROMOBENZÓICO E ÁCIDO *o*-AMINOENZÓICO

FIG. N. 11



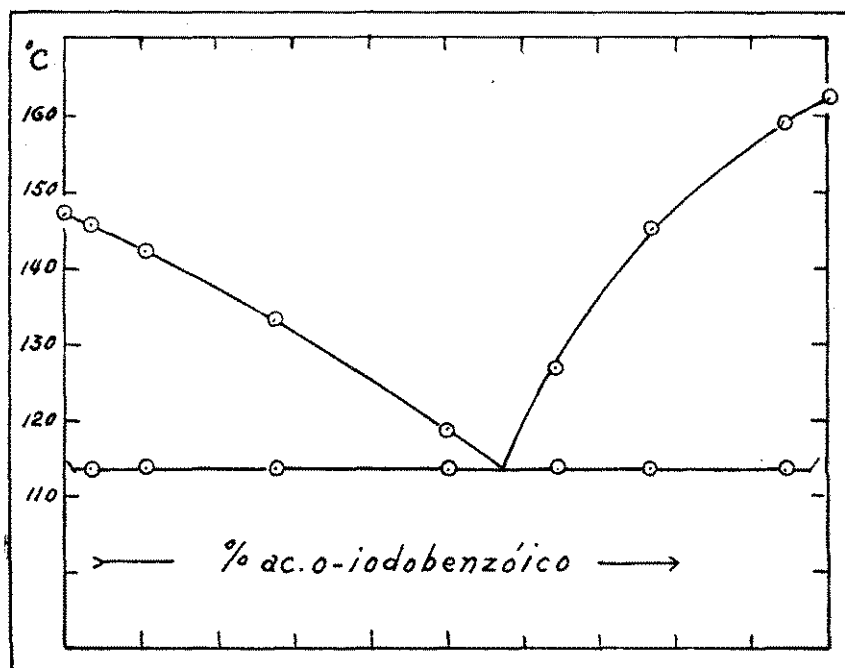
% de ác. <i>o</i> -bromo- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	145,6	146,6
6,50	111,5	143,5
14,41	111,5	140,2
28,28	111,5	132,8
43,80	111,5	122,2
59,70	111,5	114,5
70,48	111,5	124,0
78,71	111,5	131,7
90,44	111,5	141,4
100,00	148,0	149,0

Os componentes formam entre si um conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 111,5° e 55% de ácido *o*-bromobenzoico.

11) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-IODOBENZÓICO E ÁCIDO *o*-AMINOENZÓICO

FIG. N. 12



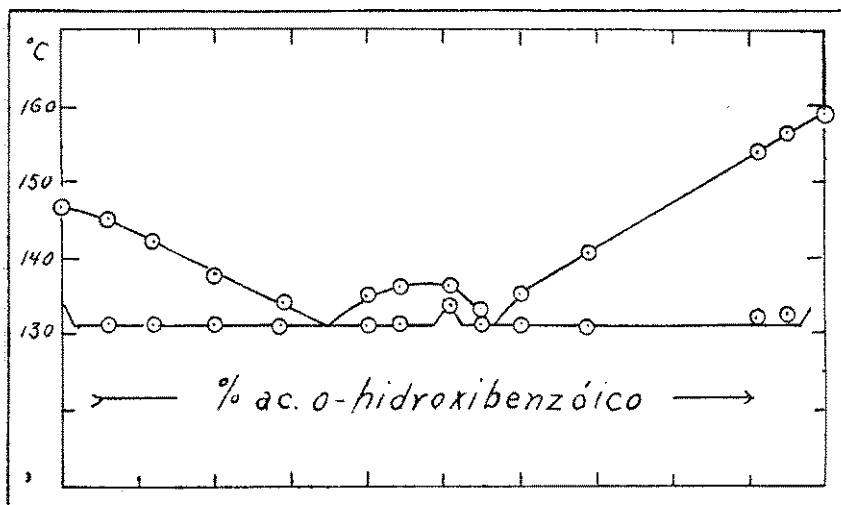
% de ác. <i>o</i> -iodo- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	145,6	146,6
3,49	113,5	145,5
10,67	113,5	142,1
27,40	113,5	133,0
50,31	113,5	118,8
64,54	113,5	126,3
76,76	113,5	146,0
94,36	113,5	159,0
100,00	161,2	162,2

Os componentes formam entre si um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem a temperatura de 113,5° e 58% em ácido *o*-iodobenzóico.

12) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-HIDROXIBENZÓICO E ÁCIDO *o*-AMINOBENZÓICO

FIG. N. 13



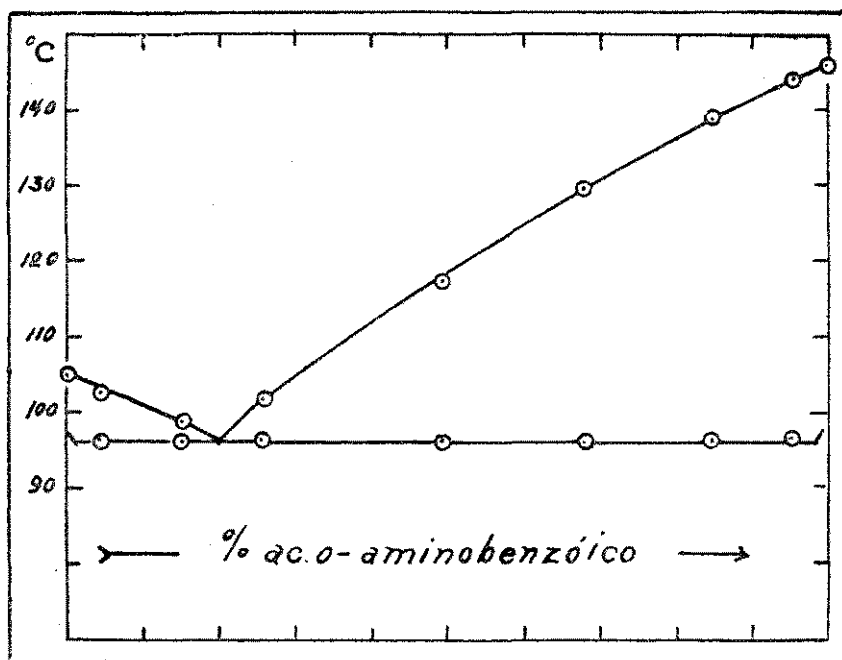
% de ác. <i>o</i> -hidroxibenzóico	P. D. °C	P. F. °C
0,00	145,6	146,6
6,07	131,2	145,2
11,85	131,2	142,2
19,78	131,2	137,8
28,50	131,2	134,2
39,55	131,2	134,8
44,14	131,2	136,0
50,49	133,8	136,2
54,76	131,2	133,2
59,89	131,2	135,2
68,78	131,2	140,8
91,02	132,2	154,2
94,95	132,5	156,4
100,00	158,0	159,0

O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes formam entre si um composto de fusão congruente, cuja composição é de 1:1 (calculado: 50,6% de ácido *o*-hidroxibenzóico).

Aos pontos eutéticos correspondem 131,2°, 34% e 131,2°, 57% em ácido *o*-hidroxibenzóico.

13) SISTEMA BINARIO: ÁCIDO *o*-METILBENZÓICO E ÁCIDO *o*-AMINO-BENZÓICO

FIG. N. 14



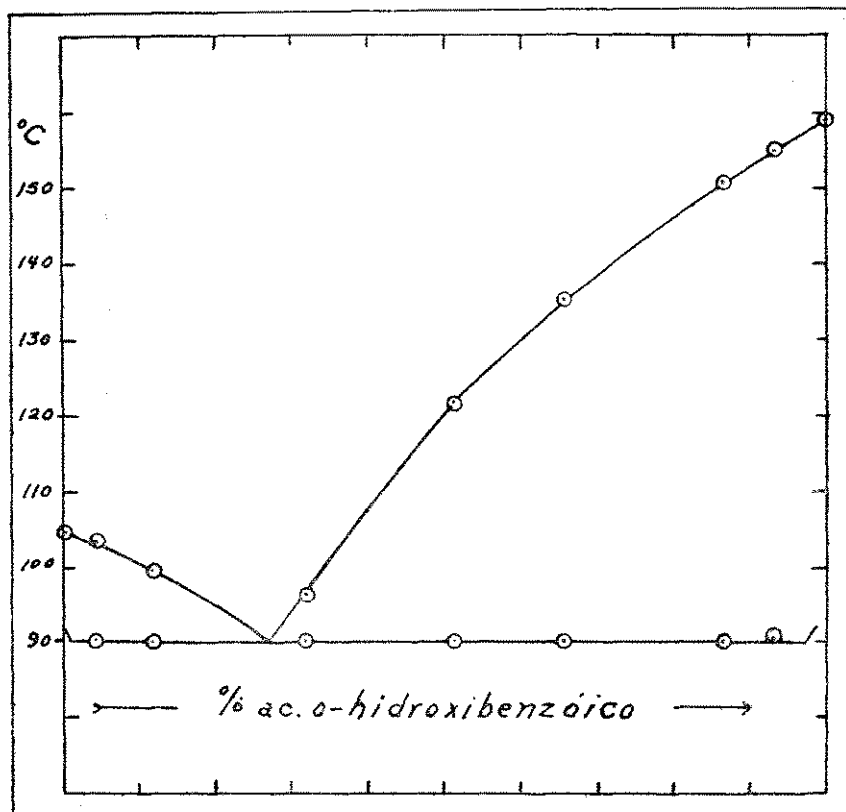
% de ác. <i>o</i> -amino- benzôico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	103,8	104,6
4,98	96,2	102,5
15,21	96,2	98,5
25,76	96,2	101,3
49,18	96,2	117,2
67,92	96,2	129,5
84,76	96,2	138,9
95,10	96,5	144,2
100,00	144,6	145,6

Os componentes formam entre si um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 96,2° e 20% em ácido *o*-metilbenzôico.

14) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *o*-METILBENZÓICO E ÁCIDO *o*-HIDROXIBENZÓICO

Fig. N. 15



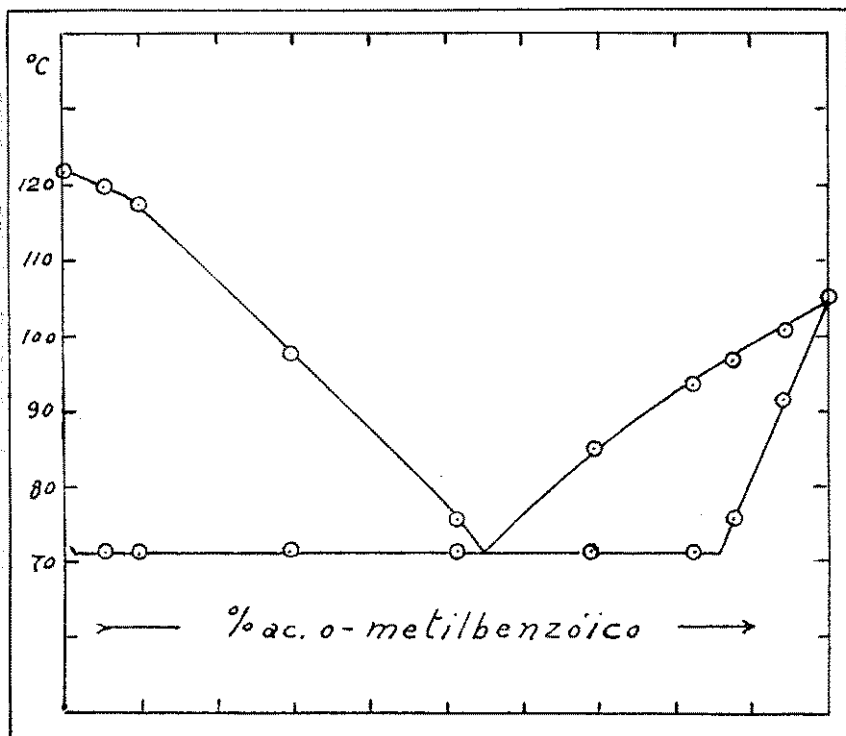
% de ác. <i>o</i> -hidroxibenzóico	P. P. ° C	P. F. ° C
0,00	103,8	104,6
4,36	90,2	103,2
11,75	90,0	99,8
31,85	90,0	96,2
51,38	90,0	121,5
65,80	90,2	135,8
86,86	90,2	150,8
93,23	90,4	155,0
100,00	158,0	159,0

Os componentes formam entre si um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 90,0° e 27% em ácido *o*-hidroxibenzóico.

15) SISTEMA BINARIO: ÁCIDO BENZÓICO E ÁCIDO
o-METILBENZÓICO

FIG. N. 16



% de ác. o-metil- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	121,4	122,0
5,23	71,5	119,6
9,57	71,2	117,0
29,45	71,2	97,8
51,53	71,2	75,6
69,29	71,2	84,7
82,56	71,2	93,2
87,62	75,6	96,8
94,33	91,6	100,9
100,00	103,8	104,6

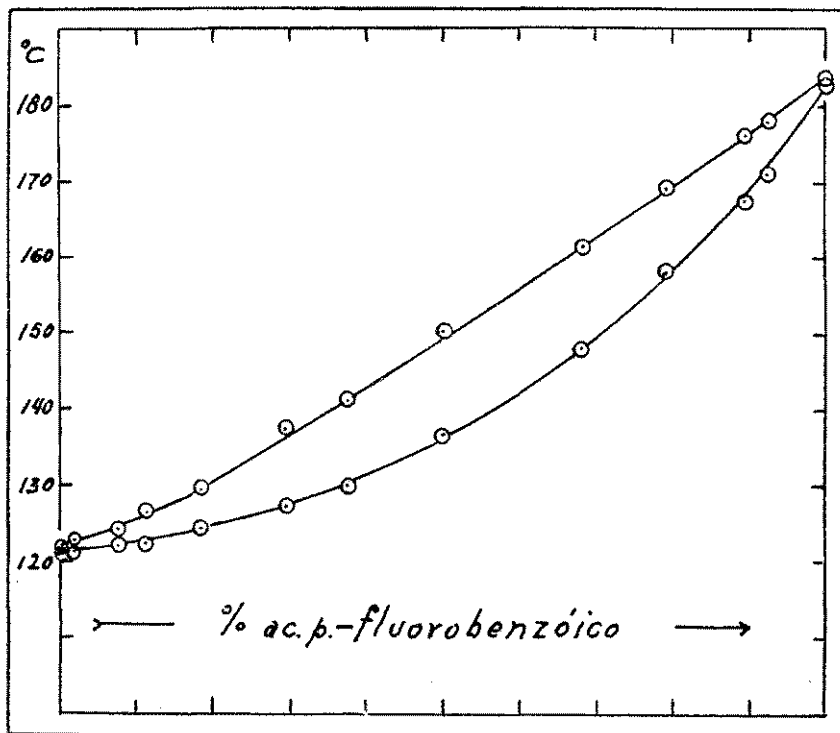
O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes são só parcialmente miscíveis no estado sólido; pertence, pois, tal sistema provavelmente ao tipo V da classificação de Roozeboom.

A lacuna de miscibilidade vai de cêrca de zero a 86% em pêso de ácido

o-metilbenzóico, de modo que é praticamente só o ácido o-metilbenzóico que tem a facultade de dissolver até cêrca de 14% de ácido benzóico. O ponto eutético tem as coordenadas: 55% de ácido o-metilbenzóico e 71,2°.

16) SISTEMA BINÁRIO: ACIDO BENZÓICO E ACIDO
p-FLUOROBENZÓICO

FIG. N. 17

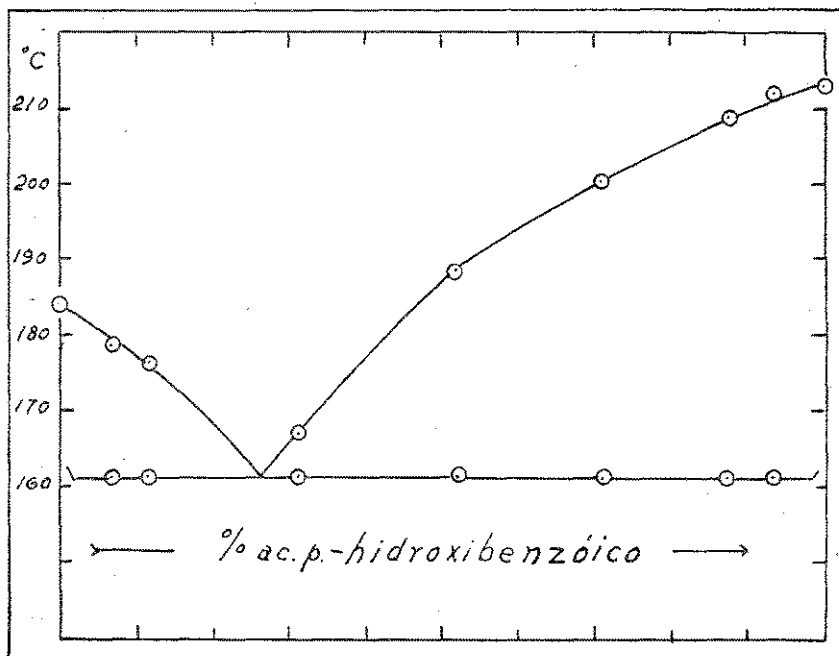


% de ác. p-fluoro- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	121,4	122,0
2,00	121,8	122,6
7,60	122,2	124,3
11,32	122,5	126,0
18,13	124,0	129,6
29,80	127,0	137,4
37,64	130,2	141,8
50,00	136,5	149,9
68,26	148,0	161,2
79,06	158,0	169,0
89,74	167,5	176,2
92,49	171,0	178,0
100,00	182,4	183,4

O diagrama de estado deste sistema mostra que os componentes formam uma série contínua de cristais mixtos, pertencente ao tipo I da classificação de Roozeboom.

17) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *p*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *p*-HIDROXIBENZÓICO

FIG. N. 18



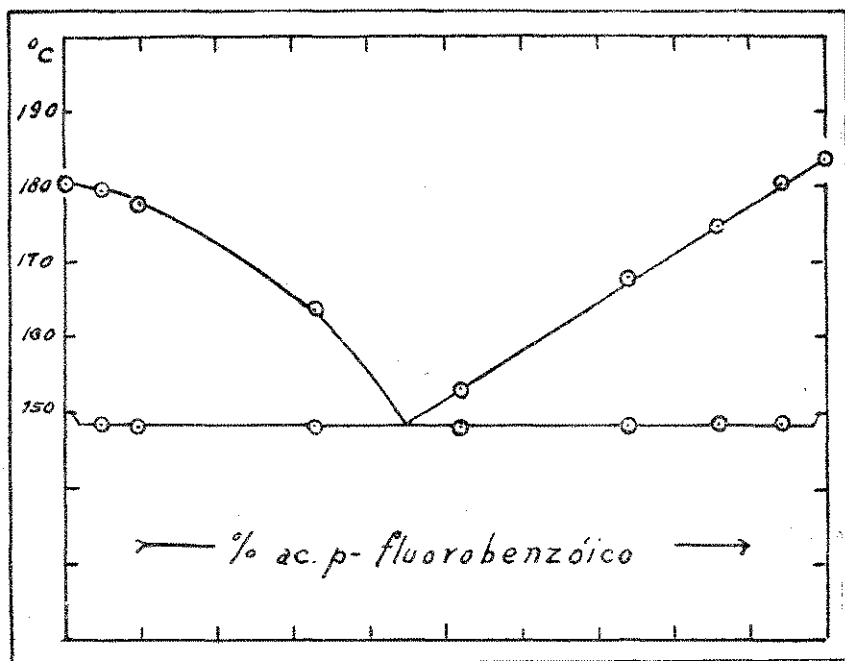
% de ác. <i>p</i> -hidroxi- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	182,4	183,4
6,73	161,0	178,8
11,64	161,0	176,0
31,13	161,0	167,0
52,00	161,0	188,5
71,00	161,0	200,8
87,52	161,0	208,6
93,52	161,5	211,5
100,00	212,0	213,0

O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes formam um simples conglomerado.

O ponto eutético encontra-se a 161,0° e 26% de ácido *p*-hidroxibenzoico.

18) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *p*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *p*-METILBENZÓICO

FIG. N. 19



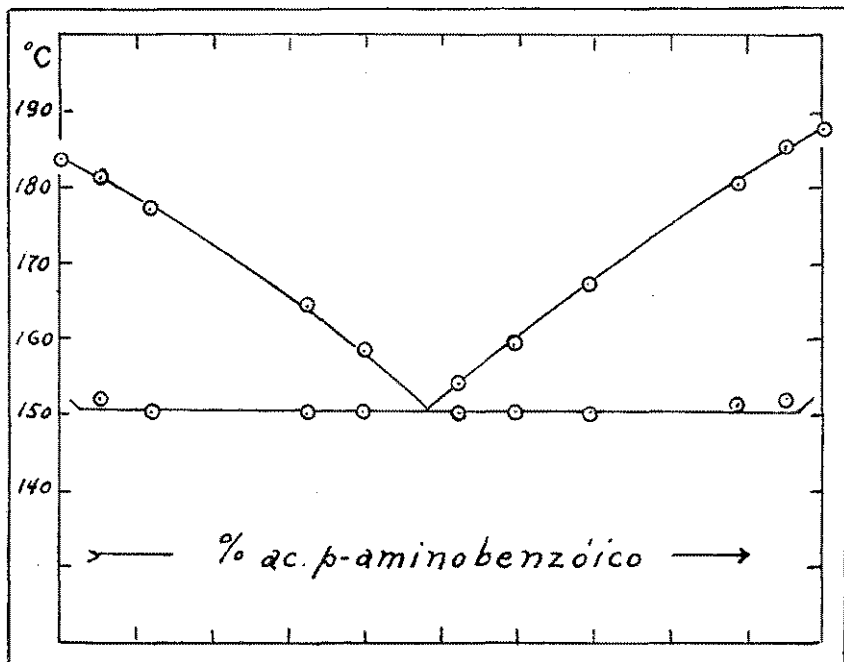
% de ác. p-fluoro- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	178,8	180,0
5,16	148,5	179,0
9,87	148,0	177,4
33,08	148,0	183,5
51,95	148,0	153,2
73,98	148,2	167,4
86,12	148,5	174,6
94,38	148,5	180,2
100,00	182,4	183,4

O diagrama de estado dêste sistema mostra que os componentes formam um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 148,0° e 45% de ácido p-fluorobenzóico.

19) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *p*-FLUOROBENZÓICO E ÁCIDO *p*-AMINOENZÓICO

Fig. n. 20



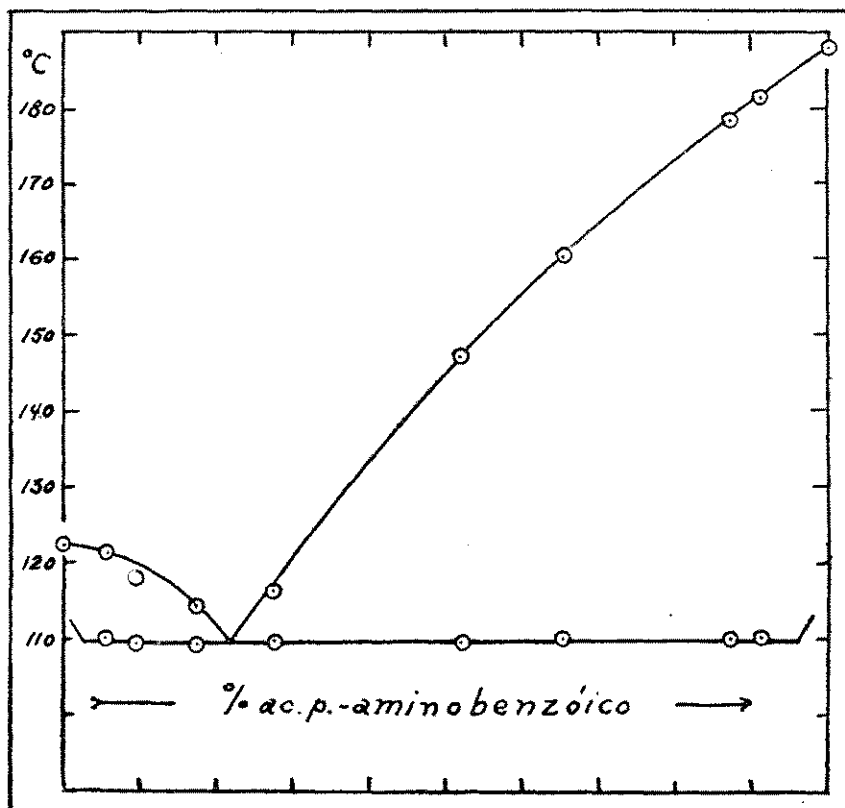
% de ác. <i>p</i> -amino- benzóico	P. D. °C	P. F. °C
0,00	182,4	183,4
5,01	152,0	181,0
11,92	150,5	177,0
32,15	150,5	164,4
39,40	150,5	158,0
52,30	150,5	154,0
59,68	150,5	159,5
69,23	150,5	167,0
88,75	151,5	180,2
95,27	152,5	185,0
100,00	187,0	187,8

Os componentes formam um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 150,5° e 48% de ácido *p*-aminobenzóico.

20) SISTEMA BINARIO: ACIDO BENZOICO E ACIDO
p-AMINO BENZOICO

FIG. N. 21



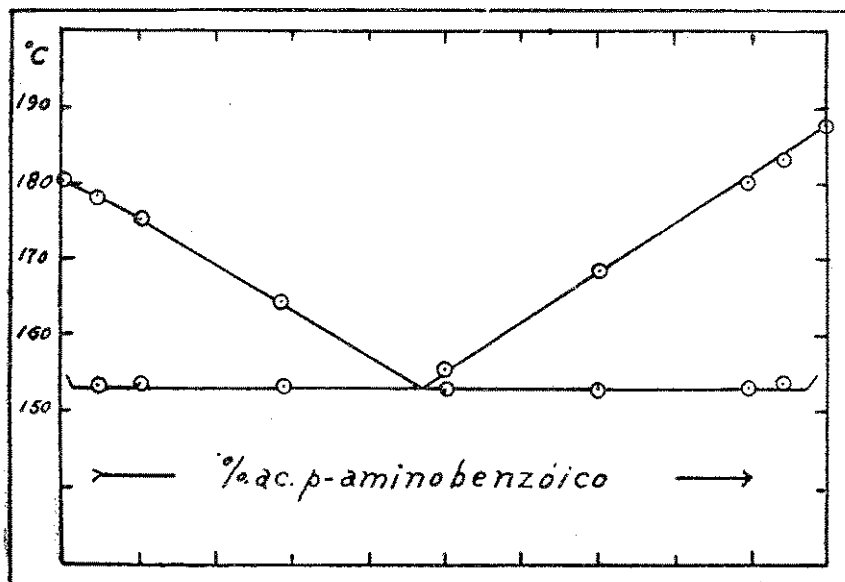
% de ác. <i>p</i> -amino- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	121,4	122,0
5,68	110,0	121,2
9,64	109,5	118,6
17,29	109,5	114,4
27,31	109,5	116,6
52,01	109,5	147,0
65,53	110,0	160,0
87,22	110,0	178,0
91,60	110,0	181,8
100,00	187,0	187,8

O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes formam um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 109,5° e 22% em ácido *p*-aminobenzóico.

21) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *p*-METILBENZÓICO E ÁCIDO
p-AMINOBENZÓICO

FIG. N. 22



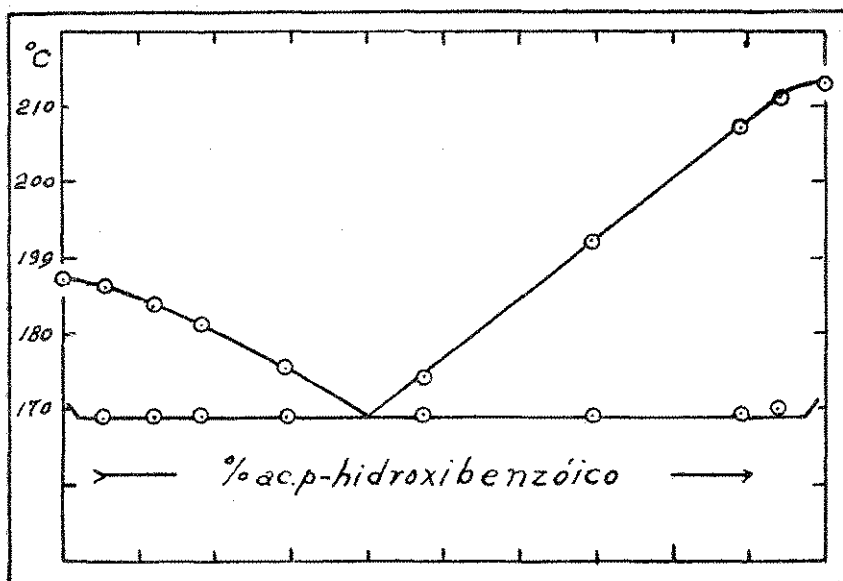
% de ác. <i>p</i> -amino- benzóico	P. D. ° C	P. F. ° C
0,00	178,8	180,0
4,86	153,2	178,0
10,00	153,2	175,0
28,96	153,0	164,4
50,34	152,8	155,0
70,23	153,0	168,5
89,84	153,5	180,5
94,11	154,0	183,5
100,00	187,0	187,8

O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes formam um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 153,0° e 47% em ácido *p*-aminobenzóico.

22) SISTEMA BINÁRIO: ÁCIDO *p*-HIDROXIBENZÓICO E ÁCIDO *p*-AMINOENZÓICO

FIG. N. 23



% de ác. <i>p</i> -hidroxi- benzóico	P. D. °C	P. F. °C
0,00	187,0	187,8
5,07	169,0	186,4
11,90	169,0	183,8
18,25	169,0	81,0
29,49	169,4	175,4
47,08	169,2	174,8
69,07	169,4	192,0
88,91	169,6	207,0
93,99	170,0	211,2
100,00	212,0	213,0

O diagrama de estado d'êste sistema mostra que os componentes formam um simples conglomerado.

Ao ponto eutético correspondem 169,0° e 40% em ácido *p*-hidroxibenzóico.

RESUMO

O presente trabalho contém a elaboração da análise térmica de 22 sistemas binários, entre ácidos benzóico, halogenobenzóicos e pseudohalogenobenzóicos, que foram todos determinados pelo método de "degêlo-fusão".

Sistemas binários estudados

- 1) Ac. o-fluorobenzóico e ac. benzóico. Cristais mixtos V
- 2) Ac. o-fluorobenzóico e ac. o-clorobenzóico. Cristais mixtos III
- 3) Ac. o-fluorobenzóico e ac. o-bromobenzóico. Cristais mixtos V
- 4) Ac. o-fluorobenzóico e ac. o-iodobenzóico. Eutético
- 5) Ac. o-fluorobenzóico e ac. o-hidroxibenzóico. Cristais mixtos IV
- 6) Ac. o-fluorobenzóico e ac. o-metilbenzóico. Composto
- 7) Ac. o-fluorobenzóico e ac. o-aminobenzóico. Eutético
- 8) Ac. benzóico e ac. o-aminobenzóico. Eutético
- 9) Ac. o-clorobenzóico e ac. o-aminobenzóico. Eutético
- 10) Ac. o-bromobenzóico e ac. o-aminobenzóico. Eutético
- 11) Ac. o-iodobenzóico e ac. o-aminobenzóico. Eutético
- 12) Ac. o-hidroxibenzóico e ac. o-aminobenzóico. Composto 1:1
- 13) Ac. o-metilbenzóico e ac. o-aminobenzóico. Eutético
- 14) Ac. o-metilbenzóico e ac. o-hidroxibenzóico. Eutético
- 15) Ac. benzóico e ac. o-metilbenzóico. Eutético
- 16) Ac. benzóico e ac. p-fluorobenzóico. Cristais mixtos I
- 17) Ac. p-fluorobenzóico e ac. p-hidroxibenzóico. Eutético
- 18) Ac. p-fluorobenzóico e ac. p-metilbenzóico. Eutético
- 19) Ac. p-fluorobenzóico e ac. p-aminobenzóico. Eutético
- 20) Ac. benzóico e ac. p-aminobenzóico. Eutético
- 21) Ac. p-hidroxibenzóico e ac. p-aminobenzóico. Eutético
- 22) Ac. p-metilbenzóico e ac. p-aminobenzóico. Eutético

SUMMARY

The present paper contains the elaboration of the thermic analysis of 22 binary systems, between benzoic, halogenbenzoic and pseudohalogenbenzoic acids which were all determined by the "thaw-melting" method.

Binary systems studied

- 1) o-fluorobenzoic ac. + benzoic ac. Mixed crystals V
- 2) o-chlorobenzoic ac. + o-fluorobenzoic ac. Mixed crystals III
- 3) o-fluorobenzoic ac. + o-bromobenzoic ac. Mixed Crystals V
- 4) o-fluorobenzoic ac. + o-iodobenzoic ac. Eutetic
- 5) o-fluorobenzoic ac. + o-hydroxybenzoic ac. Mixed crystals IV
- 6) o-fluorobenzoic ac. + o-methylbenzoic ac. Compound 1:1
- 7) o-fluorobenzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Eutetic
- 8) benzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Eutetic
- 9) o-chlorobenzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Eutetic
- 10) o-bromobenzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Eutetic
- 11) o-iodobenzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Eutetic
- 12) o-hydroxybenzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Compound 1:1
- 13) o-methylbenzoic ac. + o-aminobenzoic ac. Eutetic
- 14) o-methylbenzoic ac. + o-hydroxybenzoic ac. Eutetic
- 15) benzoic ac. + o-methylbenzoic ac. Mixed crystals V
- 16) benzoic ac. + p-fluorobenzoic ac. Mixed crystals I
- 17) p-fluorobenzoic ac. + p-hydroxybenzoic ac. Eutetic
- 18) p-fluorobenzoic ac. + p-methylbenzoic ac. Eutetic
- 19) p-fluorobenzoic ac. + p-aminobenzoic ac. Eutetic
- 20) benzoic ac. + p-aminobenzoic ac. Eutetic
- 21) p-hydroxybenzoic ac. + p-aminobenzoic ac. Eutetic
- 22) p-methylbenzoic ac. + p-aminobenzoic ac. Eutetic

LITERATURA DA PARTE EXPERIMENTAL

- 1 — BALZ, G. e G. SCHIEMANN — 1927- *Ber.*, 60: 1186.
SCHIEMANN, G. — 1934 — *J. prakt. Chem.* [2] 140: 97 — *Chem. Zent.* 1934, II: 1116.
- 2 — ORGANIC SYNTHESIS — 1933, 13:52.
- 3 — PATERNO, E. e V. OLIVERI — 1882 — *Gazz. Chim. Ital.*, 12: 91 — *Jahresber. Chem.* 1882: 901.
- 4 — HOLLEMAN, M. — 1905 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 24: 32 — *Chem. Zent.* 1905, I: 1230
- 5 — HOLLEMAN, A. F. — 1906 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 25: 332 — *Beilst.* 9: 333.
- 6 — MEYER, H. e A. HUB — 1910 — *Monatsh. Chem.*, 31: 934 — *Beilst.* 9 suppl.: 136.
- 7 — SLOTHOUWER, J. H. — 1914 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 33: 326 — *Chem. Zent.* 1915, I: 252.
- 8 — HOLLEMAN, A. F. e J. H. SLOTHOUWER — 1910 — *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wiscken Natk., Afd* — 19: 497-500 — *Chem. Zent.* 1911, I: 74.

- 9 — GOVAERT, F. — 1929 — *Bull. Acad. Roy Belg. Sci.* [5] 15: 761-72; *Chem. Zent.* 1930, I, 973.
- 10 — HOBBS, M. E. e A. J. WEITH JR. — 1943 — *J. Am. Chem. Soc.*, 65: 968.
- 11 — COHEN, J. B. — 1911 — *J. Chem. Soc. London*, 99: 1063 — *Chem. Zent.* 1911, II: 279.
- 12 — KUHN, R. e A. WASSERMANN — 1928 — *Helv. Chim. Acta.*, 11: 33 — *Chem. Zent.* 1928, I: 1625.
- 13 — SCHIEMANN, G. — 1934 — *J. prakt. Chem.*, 140: 97 — *Chem. Zent.* 1934, II: 1117.
- 14 — KAILAN, A. e W. ANTROPP — 1929 — *Monatsh. Chem.*, 52: 297-388 — *Chem. Zent.* 1929, II: 2442.
- 15 — WASSERMANN, A. — 1930 — *Ber.*, 63: 56.
- 16 — SCHIEMANN, G. e H. G. BAUMGARTEN — 1937 — *Ber.*, 70: 1416-22 — *Chem. Zent.* 1937, II: 568.
- 17 — BALZ, G. e G. SCHIEMANN — 1927 — *Ber.*, 60: 1186.
SCHIEMANN, G. — 1934 — *J. prakt. Chem.* [2] 140: 97 — *Chem. Zent.* 1934, II: 1116.
- 18 — ORGANIC SYNTHESIS — 1933 — 18: 52.
- 19 — HOBBS, M. E. e A. J. WEITH JR. — 1943 — *J. Am. Chem. Soc.*, 65: 968.
- 20 — PATERNO, E. e V. OLIVERI — 1882 — *Gazz. Chim. Ital.*, 12: 87; *Jahresber. Chem.* 1882: 901.
- 21 — WALLACH, O. — 1886 — *Ann.* 235: 263 — *Beilst.* 9: 333.
- 22 — SCHMITT e VON GEHLEN — 1870 — *J. prakt. Chem.* [2] 1. 394; *Beilst.* 9: 333.
- 23 — HOLLEMAN, A. F. e J. H. SLOTHOUWER — 1910 — *Koninkl. Akad van Wetensch. Amsterdam, Wiscken Natk Afd.*, 19: 497-500 — *Chem. Zent.* 1911, I; 74.
- 24 — MEYER, H. e A. HUB — 1910 — *Monatsh. Chem.* 31: 934 — *Beilst.* 9: supl. 137.
- 25 — VAN HOVE, THEO — 1922 — *Bull. Acad. Roy Belg. classe de sciences* [5] 8: 505-530 — *Chem. Zent.* 1923, I: 312.
- 26 — HOLLEMAN, A. F. — 1906 — *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* 25: 332 — *Chem. Zent.* 1906, II: 1830.
- 27 — JAEGER, F. M. — 1907 — *Z. Kryst.* 42: 24.
- 28 — SLOTHOUWER, J. H. — 1914 — *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* 33: 326 — *Chem. Zent.* 1915, I: 252.
- 29 — KOOPAL, S. A. — 1915 — *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* 34: 176 — *Beilst. supl.* 9: 137.
- 30 — KUHN, R. e A. WASSERMANN — 1928 — *Helv. Chim. Acta* 11: 33 — *Chem. Zent.* 1928, I: 1625.
- 31 — WASSERMANN, A. — 1930 — *Ber.* 63: 561.
- 32 — SCHIEMANN, G. e W. WINKERMULLER — 1933 — *Organic Synthesis* 13: 55 — *Chem. Zent.* 1935, I: 1367.

- 33 — GRAEBE, C. — 1893 — *Ann.* 276: 55 — Beilst. 9: 334.
34 — ORGANIC SYNTHESIS — 1941 — Coll. Vol. 1: 170.
35 — KEKULÉ, A. 1861 — *Am* 117: 157 — Beilst. 9: 334.
36 — KELLY, T. L. e H. W. HOWARD — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.* 54: 4384.
37 — KUHN, R. e A. WASSERMANN — 1928 — *Helv. Chim. Acta* 11: 34 —
Chem. Zent. 1928, I: 1625.
38 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK e W. LEGE — 1936 — *Ber* 69: 1151.
39 — HOBBS, M. E. e A. J. WEITH Jr. — 1943 — *J. Am. Chem. Soc.* 65: 968.
40 — KELLAS, A. M. 1897 — *Zeitschr physik Chem.* 24: 221 — *Chem. Zent.*
1897, II: 1070.
41 — ATKINSON, E. R., D. H. HANSEN, A. D. Neveers e S. A. Marino —
1943 — *J. Am. Chem. Soc.* 65: 476.
42 — MONTAGNE, E. J. 1900 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 19: 50 —
Jahresber. Chem. 1900: 1145.
43 — ANDREWS, D. H., G. LYNN e J. JOHNSTON — 1926 — *J. Am. Chem.*
Soc. 48: 1282.
44 — NORRIS, J. F. e W. H. STEIN — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 191.
45 — BORNWATER, J. TH. e A. F. HOLLEMAN — 1912 — *Rec. Trav. Chim.*
Pays-Bas 31: 223 — *Chem. Zent.* 1912, II: 915.
46 — FELS, G. — 1903 — *Z. Kryst.* 37: 485 — *Chem. Zent.* 1903, II: 550.
47 — GRAEBE, C. — 1893 — *Ann.* 276: 56 — *Chem. Zent.* 1893, II: 476.
48 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK, W. FUHST e F. HARDT — 1937 — *Ber.*
70: 1410.
49 — GODDARD, A. E. — 1923 — *J. Chem. Soc. London* 123: 1165.
50 — BIGELOW, L. A. — 1922 — *J. Am. Chem. Soc.* 44: 2015.
51 — KELLY, T. L. e H. W. HOWARD — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.* 54: 4384.
52 — ZINCKE, TH. — 1874 — *Ber.* 7: 1502 — *Jahresber Chem.* 1874: 632.
53 — KELLAS, A. M. — 1897 — *Zeitschr. physik. Chem.* 24: 221 — *Chem.*
Zent. 1897, II: 1070.
54 — KUHN, R. e A. WASSERMANN — 1928 — *Helv. Chim. Acta* 11: 34 —
Chem. Zent. 1928, I: 1625.
55 — NORRIS, J. F. e W. H. STEIN — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 191.
56 — HOBBS, M. E. e A. J. WEITH Jr. — 1943 — *J. Am. Chem. Soc.* 65: 968.
57 — HOLLEMAN, A. F. e B. R. de BRYN — 1901 — *Rec. Trav. Chim.*
Pays-Bas 20: 210 — *Chem. Zent.* 1901, II: 287.
58 — RHALIS, M. — 1879 — *Ann* 198: 102 — *Chem. Zent.* 1879: 708.
59 — WACHTER, W. 1893 — *Ber.* 26: 1744 — *Chem. Zent.* 1893, II: 260.
60 — KLUG, H. P. — 1933 — *J. Am. Chem. Soc.* 55: 1430.
61 — CATTELAIN, F. — 1927 — *Bull. Soc. Chim. France* [4] 41: 1547 —
Chem. Zent. 1928, I: 683.
62 — KELLY, T. L. e H. W. HOWARD, — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.* 54: 4384.
63 — FICHTER, FR. e P. LOTTER — 1925 — *Helv. Chim. Acta* 8: 441.
64 — LETTRÉ, H. e P. LEHMANN — 1938 — *Ber.* 71: 416.

- 65 — LETTRÉ, H. — 1940 — *Ber.* 73: 386.
- 66 — KAILAN, A. e A. IRRESBERGER — 1930 — *Monatsh Chem.* 56: 406-427 — *Chem. Zent.* 1931, I: 772.
- 67 — FIESER, L. F. “*Experiments in Organic Chemistry*” pag. 215.
- 68 — ORTHNER, L. e L. REICHEL — 1934 — “*Práticas de Química Orgânica*” trad. Hesp. pag. 147.
- 69 — ORGANIC SYNTHESIS — 1943 — *Coll. Vol.* 2: 588.
- 70 — FITTIG, R. e J. BIEBER — 1870 — *Ann.* 156: 242 — *Beilst.* 9: 462.
- 71 — SIDGWICK, W. V., W. J. SPURRELL e T. E. DAVIES — 1915 — *J. Chem. Soc. London* 107: 1208 — *Chem. Zent.* 1915, II: 1099.
- 72 — SCHERPENZEEL, L. VAN — 1901 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 20: 169 — *Chem. Zent.* 1901, II: 291.
- 73 — SALKIND, J. e A. SCHIMDT — 1914 — *Journ. russ. physical-chem. Ges.* 46: 683 — *Chem. Zent.* 1915, I: 833.
- 74 — FISHER, C. H. e M. GRANT — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 719 — *Chem. Zent.* 1935, II: 358.
- 75 — ANDREWS, D. H., G. LYNN e J. JOHNSTON — 1926 — *J. Am. Chem. Soc.* 48: 1281.
- 76 — KELLAS, A. M. — 1897 — *Zeitschr. physik. Chem.* 24: 221 — *Chem. Zent.* 1897, II: 1070.
- 77 — JACOBSEN, O. — 1877 — *Ber.* 10: 1013.
- 78 — LETTRÉ, H. — 1940 — *Ber.* 73: 386.
- 79 — FLASCHNER, O. e I. G. RANKIN — 1910 — *Monatsh. Chem.* 31,42 — *Chem. Zent.* 1910, I:1971.
- 80 — MARCHLEWISKI, L. e J. MAYER — *Bull. Inst. Acad. Polon-Sciences Lettres Serie A.* 1929: 169-202 — *Chem. Zent.* 1929, II: 2152.
- 81 — NORRIS, J. F. e W. H. STEIN — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 191.
- 82 — KALLE & Co. — D. R. P. — 79.028 — *Beilst* 9: 462.
- 83 — FRIEDLANDER, P. e H. REIDT — 1896 — *Ber.* 29: 1611.
- 84 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK, W. FUHST e F. HARDT — 1937 — *Ber.* 70: 1410.
- 85 — AUWERS, K. e W. A. ROTH — 1910 — *Ann.* 373: 245; *Beilst* 9: supl., 186.
- 86 — CIAMICIAN, G. e P. SILBER — 1912 — *Ber.* 45: 41 — *Chem. Zent.* 1912, I: 718.
- 87 — BARBER, H. J. — 1943 — *J. Chem. Soc. London* 1943: 79.
- 88 — GATTERMANN, L. e H. WIELAND — 1941 — “*Laboratory Methods of Organic Chemistry*” p. 291.
- 89 — ARENDONK, A. M. VAN e M. E. CUPERY — 1931 — *J. Am. Chem. Soc.* 53: 3185.
- 90 — HIRZEL, G. — 1866 — *Zeitcher physik. Chem.* 1866: 205 — *Beilst.* 9: 483.
- 91 — SIDGWICK, W. V., W. J. SPURRELL e T. E. DAVIES — 1915 — *J. Chem. Soc. London* 107: 1207 — *Chem. Zent.* 1915, II: 1099.

- 92 — BEILSTEIN, YSSEL DE SCHEPPER — 1866 — *Ann.* 137: 302 — Beilst. 9: 483.
- 93 — ALLEN, C. F. H., W. L. BALL e D. M. YOUNG — 1933 — *Canad. J. Res.* 9: 169-174 — *Chem. Zent.* 1934, I: 1480.
- 94 — KENZIE, A. M. e J. R. MYLES — 1932 — *Ber.* 65: 209-219 — *Chem. Zent.* 1932, I: 1370.
- 95 — ADOR, C. E. e J. CRAFTS. — 1877 — *Ber.* 10:2176.
- 96 — KELLAS, A. M. — 1897 — *Zeitschr physik. Chem.* 24: 222 — *Chem. Zent.* 1897; II: 1070.
- 97 — LEHMANN, L. e W. PAASCKE — 1935 — *Ber.* 68: 1068-1072 — *Chem. Zent.* 1935, II: 1169.
- 98 — SCHERPENZEEL, L. VAN — 1901 — *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas.* 20: 156 — *Chem. Zent.* 1901, II: 290.
- 99 — MARCHLEWSKI, L. e J. MAYER — *Bull. Inst. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A.* 1929: 169-202 — *Chem. Zent.* 1929, II: 2152.
- 100 — KROHNKE, F. — 1933 — *Ber.* 66: 604-610 — *Chem. Zent.* 1933, I: 3197.
- 101 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK e W. Lege — 1936 — *Ber.* 69: 1151.
- 102 — FLASCHNER, O. e I. G. RANKIN — 1910 — *Monatsh Chem.* 31: 43 — *Chem. Zent.* 1910, I: 1971.
- 103 — ANDREWS, D. H., G. LYNN e J. JOHNSTON — 1926 — *J. Am. Chem. Soc.* 48: 1281.
- 104 — FISCHLE, H. 1879 — *Ber.* 12: 615 — *Jahresber, Chem.* 1879: 685 — *Chem. Zent.* 1879: 389.
- 105 — KENDALL e CARPENTER — 1906 — *J. Am. Chem. Soc.* 36: 2503.
- 106 — SUIDA, H. 1914 — *Ber.* 47: 469.
- 107 — CIAMICIAN, G. e P. SILBER — 1912 — *Ber.* 45: 40 — *Chem. Zent.* 1912, I: 718.
- 108 — LETTRÉ, H. 1940 — *Ber.* 73: 386.
- 109 — KREMANN, A., O. MAUERMANN e V OSWALD — *Chem. Zent.* 1923, II: 911.
- 110 — REISSERT, A. — 1890 — *Ber.* 23: 2244.
- 111 — JAEGER, F. M. — 1907 — *Z. Kryst.* 42: 236.
- 112 — KOPP, H. — 1855 — *Ann.* 94: 303 — Beilst. 9: 96.
- 113 — NORRIS, J. F. e W. H. STEIN — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 191.
- 114 — KELLAS, A. M. — 1897 — *Zeitscher. physik. Chem.* 24: 222 — *Chem. Zent.* 1897, II, 1070.
- 115 — BORNWATER, J. TH. e A. F. HOLLEMAN — 1912 — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 31: 226; *Chem. Zent.* 1912, II: 915.
- 116 — ANDREWS, D. H., G. LYNN e J. JOHNSTON — 1926 — *J. Am. Chem. Soc.* 48: 1283
- 117 — BROOKS, C. S. e M. E. HOBBS — 1940 — *J. Am. Chem. Soc.* 62: 2851.
- 118 — WILSON, C. J. e H. H. WENZKE — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 1266.
- 119 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK, W. Fuhst e F. Hardt — 1937 — *Ber.* 70: 1410.

- 120 — ROTH, e LAMPRECHT — 1938 — *Roczniki Chem.* 18: 474.
- 121 — BERNOULLI, A. e A. SARASIN — 1930 — *Helv. Chim. Acta.* 13: 525.
- 122 — KELLAS, A. M. — 1897 — *Zeitschr. physik. Chem.* 24: 223; *Chem. Zent.* 1897, II: 1070.
- 123 — HUBNER, H. — 1872 — *Ann.* 162: 74; *Jahresber. Chem.* 1872: 538.
- 124 — PILLAY, P. P. — 1935 — *J. Indian. Chem. Soc.* 12: 231-236 — *Chem. Zent.* 1935, II: 2681.
- 125 — HOFFMANN, Fr. e K. LANGBECK — 1905 — *Zeitschr. physik. Chem.* 51: 400 — *Beilst.* 10: 47
- 126 — HRYNAKOWSKI, K. e M. SZMYT — 1935 — *Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* 273: 418-427 — *Chem. Zent.* 1935. II: 3755.
- 127 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK e W. LEGE — 1936 — *Ber.* 69: 1151.
- 128 — LETTRÉ, H. — 1940 — *Ber.* 73: 386.
- 129 — PIRIA — 1844 — *Ann.* 52: 334 — *Beilst.* 9: 47.
- 130 — BERNOULLI, A. e A. SARASIN — 1930 — *Helv. Chim. Acta.* 13: 525.
- 131 — CROCKFORD, H. D. e F. W. ZURBURG — 1930 — *Journ. russ. physical chem.*, 34: 216-26 — *Chem. Zent.* 1930, I: 1617.
- 132 — NORRIS, J. F. e W. H. STEIN — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 191.
- 133 — KOLBE, A. e E. LAUTEMANN — 1860 — *Ann.* 115: 202 — *Jahresber. Chem.* 1860: 292.
- 134 — WILSON, C. J. e H. H. WENZKE — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.* 57: 1266.
- 135 — REISSERT, A. — 1890 — *Ber.*, 23: 2.244.
- 136 — SAIZEW 1863 — *Ann.*, 127: 129 — *Beilst.* 10: 151.
- 137 — FISCHER, G. — 1863 — *Ann.*, 127: 147 — *Beilst.*, 10: 151.
- 138 — LOCK, G. — 1929 — *Ber.*, 62: 1177-88 — *Chem. Zent.* 1929, I: 2976.
- 139 — PFEIFFER, P. e W. LOEWE — 1937 — *J. prakt. Chem.* [2] 147: 293-310 — *Chem. Zent.* 1937, I: 3138.
- 140 — OST, H. — 1878 — *J. prakt. Chem.* [2] 17: 232 — *Beilst.* 10: 151.
- 141 — KELLY, T. L. e H. W. HOWARD — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.* 54: 4384.
- 142 — BLICKE, F. F., F. D. SMITH e S. L. POWERS — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.*, 54: 1468 — *Chem. Zent.* 1932, I: 3176.
- 143 — HEMMELMAYER, F. V. — 1904 — *Monatsh. Chem.*, 25: 570, — *Beilst.*, 10: 151.
- 144 — LETTRÉ, H., H. BARNEECK, W. FUHST e F. HARDT — 1937- — *Ber.*, 70: 1410.
- 145 — STOHMANN, F., C. KLEBER e H. LANGBEIN — 1889 — *J. prakt. Chem.* [2] 40: 130 — *Beilst.*, 10: 151.
- 146 — LETTRÉ, H. — 1940 — *Ber.*, 73: 1150.
- 147 — FLASCHNER, O. e I. G. RANKIN — 1910 — *Monatsh. Chem.* 31: 37 — *Chem. Zent.* 1910, I: 1971.
- 148 — FELS, G. — 1900 — *Z. Kryst.*, 32: 391 — *Chem. Zent.* 1900, I: 953.
- 149 — WALTERS — 1917 — *J. Am. Chem. Soc.*, 39: 1179.

- 150 — BELLUCI, I. e L. GRASSI — 1913 — *Gazz. Chim. Ital.* 43, II: 729 — Beilst. 10, supl.: 68.
- 151 — LETTRÉ, H., H. BARNBECK e W. LEGE — 1936 — *Ber.*, 69: 1151.
- 152 — WILLSTÄTTER, R. e W. MIEG — 1915 — *Ann.*, 408: 76 — Beilst., 10, supl.: 68.
- 153 — WILSON, C. J. e H. H. WENZKE — 1935 — *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 1266.
- 154 — KELLY, T. L. e H. W. HOWARD — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.*, 54: 4384.
- 155 — LUNDEN, H. — 1906 — *Zeitscher physik. Chem.* 54: 537, — Beilst. 14: 311.
- 156 — FLASCHNER, O. e I. G. RANKIN — 1910 — *Monatsh. Chem.*, 31: 40 — *Chem. Zent.* 1910, I: 1971.
- 157 — ANDREWS, D. H., G. LYNN e J. JOHNSTON — 1926 — *J. Am. Chem. Soc.* 48: 1283.
- 158 — HAYDUCK — 1874 — *Ann.*, 172: 208; Beilst. 14: 311.
- 159 — MARCHLEWSKI, L. e J. MAYER — *Bull. Inst. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A*, 1929: 169-202 — *Chem. Zent.* 1929, II: 2152.
- 160 — HUNTER, W. H. e M. M. SPRING — 1931 — *J. Am. Chem. Soc.*, 53: 1442.
- 161 — LEWIS, W. L. e H. C. CHEETHAN — 1921 — *J. Am. Chem. Soc.*, 43: 2119.
- 162 — WILBRAND, J. e F. BEILSTEIN — 1863 — *Ann.*, 128: 265 — Beilst., 14: 419.
- 163 — WIDNMANN, E. — 1878 — *Ann.*, 193: 234 — Beilst., 14: 419.
- 164 — KELLY, T. L. e H. W. HOWARD — 1932 — *J. Am. Chem. Soc.*, 54: 4384.
- 165 — LAZZELL, C. L. e J. JOHNSTON — 1928 — *J. physical Chem.*, 32: 1331-41; *Chem. Zent.*, 1929, I: 719.
- 166 — ANDREWS, D. H., G. LYNN e J. JOHNSTON — 1926 — *J. Ann. Chem. Soc.* 48: 1282.