Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Over inwendige aethers van onverzadigde glykolen

https://hdl.handle.net/1874/259248

A v. 192

Phys. fac. 26 Jun

OVER INWENDIGE AETHERS VAN ONVERZADIGDE GLYKOLEN

J. W. LE HEUX

Diss.
Utrecht

ERRATA

Op pag. 60 staat:

$$C_6H_8(OOC\,NH_3)_2 + HNl = C_6H_8\begin{matrix}Nl\\OOCCH_3\end{matrix} + CH_3COOH$$

lees:

$$C_6H_8(OOCCH_3)_2 + HCl = C_6H_8\begin{matrix}Cl\\OOCCH_3\end{matrix} + CH_3COOH$$

Op pag. 96, 14e regel van onderen staat: *De pinakoline-zetting;* lees: *De pinakoline-omzetting.*

Op pag. 124, 4e regel van onderen staat: allylbromide; lees: propylbromide.

OVER INWENDIGE AETHERS VAN ONVERZADIGDE GLYKOLEN

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT
3822 4758

Diss. Utrecht 1914

OVER INWENDIGE AETHERS VAN ONVERZADIGDE GLYKOLEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR B. J. KOUWER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG, 26 JUNI 1914, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR, DOOR

JOAN WILLEM LE HEUX

GEBOREN TE DEVENTER.

A. H. KRUYT
AMSTERDAM

AAN MIJNE OUDERS

Bij het verschijnen van dit proefschrift, is het mij een aangename taak aan U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

Vooral aan U, hooggeleerde VAN ROMBURGH, hooggeachte Promotor, mijn hartelijken dank, voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren en den krachtigen steun, dien ik bij mijn werk steeds van U heb ondervonden.

Dat ik van uw opwekkend voorbeeld en de groote belangstelling, die gij steeds uw leerlingen betoont, als uw assistent in zoo ruime mate heb mogen genieten, zal ik steeds als een groot voorrecht blijven beschouwen.

Ook U, hooggeleerde COHEN, ben ik ten zeerste erkentelijk voor al hetgeen gij aan mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen en de groote welwillendheid, die ik steeds van U mocht ondervinden.

In aangename herinnering zal mij steeds blijven de vriendschappelijke en voor mij zoo leerzame omgang met de Heeren STRENGERS en KRUYT.

Dat ik eenigen tijd uw assistent zal mogen zijn, hooggeleerde MAGNUS, stel ik op hoogen prijs.

INHOUD

Pag.

INLEIDING 1

AFDEELING I

HOOFDSTUK I

Nomenclatuur, Indeeling en Historische Beteekenis der Oxyden 4

HOOFDSTUK II

Bereidingswijzen en Eigenschappen der Oxyden 18

Mono-gesubstitueerde aethyleenoxyden 19

Asym. dubbel-gesubstitueerde aethyleenoxyden . . 21

Sym. dubbel-gesubstitueerde aethyleenoxyden . . 22

Drievoudig-gesubstitueerde aethyleenoxyden . . . 23

Viervoudig-gesubstitueerde aethyleenoxyden . . . 23

β-Oxyden 24

γ-Oxyden 25

δ-Oxyden 31

Vormingssnelheid der oxyden 33

Eigenschappen der α-oxyden:

Basisch karakter 39

Reacties der oxyden waarbij opening van den ring plaats grijpt 40

Gedrag der oxyden bij GRIGNARD's reactie . . . 42

Additie van zoutzuur 43

Gedrag der oxyden t.o.v. water 47

Ringopening door ammoniak en aminen 48

De oxyden als tusschenproducten 50

AFDEELING II

EIGEN ONDERZOEK

HOOFDSTUK I

Pag.

Bereiding van het Sym. Divinylaethyleenoxyde 52
Bereiding van het divinylglykol 52
Bereiding van het chlooracetine 54
Bereiding van het tetrabromide van het chlooracetine 65
Bereiding van het chloorhydrine van het divinylglykol 66
Bereiding van het divinylaethyleenoxyde 68
Inwerking van waterstof in statu nascendi op het oxyde 72
Inwerking van waterstof in statu nascendi op het chlooracetine 74
Synthese volgens GRIGNARD 76
Derivaten van het vinylallylcarbinol:
Phenylurethaan 81
Bereiding van het bromide 82
Azijnzure ester van het carbinol 83
Bromeeren van het vinylallylcarbinol 84
Vorming van een tetrabromide uit het carbinol. . 86
Inwerking van ammoniak en aminen op vinylmethylallylbromide 88
Oxydatie-proeven met vinylallylcarbinol 91
Dehydreeren van het carbinol 94
Chloorwaterstof-onttrekking aan het chlooracetine . 95
De pinakoline-omzetting 96
Inwerking van ammoniak en aminen op het divinylaethyleenoxyde . . . . . .
Inwerking van ammoniak 108

Inwerking van allylamine 109
Inwerking van diaethylamine 109
Korte beschrijving der proeven, die genomen werden om een der andere oxyden van het hexatriëen 1.3.5 te verkrijgen 110

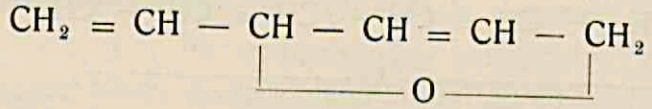
HOOFDSTUK II

Over enkele Derivaten van dubbel-onverzadigde Koolwaterstoffen 114
Bereiding van het isopreen 115
Bereiding van het HOCl 115
Additie van HOCl aan het isopreen 116
Bereiding van het isopreenoxyde 118
Bereiding van enkele diëenkoolwaterstoffen en de onder-chlorigzuuradditie hieraan:
Bereiding diallyl 120
Bereiding hexadiëen 1.3 122
Bereiding van het vinylpropylcarbinol 124
De azijnzure ester van het vinylpropylcarbinol . . 126
Wateronttrekking aan het vinylpropylcarbinol . . 127
Bereiding hexadiëen 2.4 130
Additie van HOCl aan het hexadiëen 1.3. . . . 132
Kort overzicht der resultaten 134

INLEIDING

Door inwerking van mierenzuur op manniet verkreeg FAUCONNIER [1]) een mengsel van esters van dezen zeswaardigen alkohol, dat aan droge destillatie onderworpen o.a. een sterk optisch actieve vloeistof leverde van de samenstelling C_6H_8O, kokende bij 107°—108°.

VAN MAANEN [2]), die deze reactie nader bestudeerde, nam als de meest waarschijnlijke structuurformule van deze stof aan:



Zij zoude dus als een oxyde van hexatriëen te beschouwen zijn.

Daar de vormingswijze, volgens de boven aangegeven methode, andere structuurformules met een oxyde-ring niet uitsluit, stelde Prof. VAN ROMBURGH mij voor te trachten langs andere wegen, waarbij het verloop der reacties beter is na te gaan, eenige oxyden van het hexatriëen 1.3.5 te bereiden.

Het zou dan door vergelijking der eigenschappen dezer verbindingen, met die van het product van FAUCONNIER wellicht mogelijk zijn het vraagstuk nader tot zijne oplossing

---

[1]) Compt. Rend. 100, 914 (1885).
[2]) Dissertatie, Utrecht (1909).

te brengen, omdat de synthese van dit optisch actieve oxyde volgens andere methoden vooralsnog vrijwel onoverkomelijke bezwaren aanbiedt.

Wanneer men de verschillende mogelijke oxyden van het hexatriëen 1.3.5 nagaat, onder uitsluiting van die, waarin de zuurstof aan een onverzadigd koolstofatoom gebonden is, komen we tot de volgende formules:

I $CH_2 = CH - CH - CH - CH = CH_2$ (O)

II $CH_2 - CH - CH = CH - CH = CH_2$ (O)

III $CH_2 = CH - CH - CH = CH - CH_2$ [1] (O)

IV $CH_2 - CH = CH - CH = CH - CH_2$ (O)

Zooals bekend, gebruikt men bij een bereidingswijze der oxyden, die van algemeene toepassing is, de correspondeerende glykolen als uitgangsproduct.

Van de dubbel onverzadigde glykolen van de samenstelling $C_6H_8(OH)_2$, met normale koolstofketen, is er slechts één in de litteratuur bekend, n.l. het sym. divinylaethyleenglykol; ik begon daarom met de bereiding van het hiervan af te leiden oxyde.

Bij de bestudeering van de eigenschappen van dit lichaam bleek het mij noodzakelijk, om hiervan verschillende derivaten te bereiden.

---

1) Dit lichaam kan, evenals het oxyde IV, beschouwd worden als een oxyde van het hexatriëen 1.3.5, hieruit ontstaan onder verschuiving van één resp. twee dubbele bindingen.

Daarvoor was het weer onvermijdelijk allerlei nieuwe verbindingen te maken, wier studie zooveel tijd in beslag nam, dat ik van het oorspronkelijke plan vooralsnog slechts een gedeelte kon uitvoeren.

Nu is, wat aanvankelijk als bijkomend werk bedoeld was, hoofdzaak van dit proefschrift geworden.

Toch is het mij gelukt het oxyde I te verkrijgen.

Ook zijn pogingen aangewend geworden om tot het oxyde III te geraken; de bezwaren, die zich evenwel hierbij voordeden, heb ik tot nu toe niet kunnen overwinnen.

De bereidingswijzen der glykolen en halohydrinen, die in de verzadigde reeks in vele gevallen deze lichamen in goede opbrengst opleveren, laten in de onverzadigde dikwijls in den steek; eensdeels wegens het additievermogen der dubbele koolstofbinding, anderdeels wegens den invloed, dien deze op de reageerende atoomgroepen uitoefent. Bovendien levert de nog maar al te dikwijls mindere toegankelijkheid der materialen een groot bezwaar op.

Aan het einde heb ik nog enkele proefnemingen beschreven, ondernomen met het oogmerk, om eenige éénmaal-onverzadigde oxyden te bereiden, die in een enkel geval slaagden, in andere niet in alle opzichten het gewenschte resultaat opleverden.

AFDEELING I.

HOOFDSTUK I

NOMENCLATUUR, INDEELING EN HISTORISCHE BETEEKENIS DER OXYDEN.

Wanneer men aan een meerwaardigen alkohol de elementen van het water onttrekt en wel op zoodanige wijze, dat een OH-groep uittreedt met het waterstofatoom van een andere OH-groep, dan verkrijgt men lichamen met ringvormige structuur, die, naar hun vormingswijze, den naam van inwendige aethers dragen, doch meestal oxyden genoemd worden, welke naam hun door WURTZ, den ontdekker dezer klasse van lichamen, is gegeven.

Een andere benoemingswijze is door JAPP en MICHIE [1]) voorgesteld. Zij geven een zuurstofatoom op de wijze, zooals in aethyleen-oxyde, $\overset{CH_2 - CH_2}{\diagdown O \diagup}$, gebonden, den naam van „oxido" zuurstof en noemen de verbinding oxidoaethaan, een nomenclatuur waar echter weinig acht op geslagen is geworden.

PERKIN [2]) stelt voor de oxyde-ringen:

$$\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2} \quad \overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_2} \text{ enz.}$$
$$\underset{1}{O} \qquad\qquad \underset{1}{O}$$

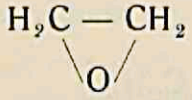
[1]) J. Ch. Soc. 83, 281 in een noot (1903).
[2]) J. Ch. Soc. 51, 705 (1887).

tetronen, pentonen enz. te noemen, een voorstel, dat eveneens ter nauwernood ingang gevonden heeft.

Het verschil in eigenschappen en vormingswijzen der oxyden, naar gelang daarin de zuurstof aan twee naast elkaar gelegen koolstofatomen of aan twee verder verwijderde gebonden is, maakt een indeeling in klassen noodzakelijk en men spreekt van α-, β-, γ- enz. oxyden naar gelang deze lichamen een 3-, 4-, 5- enz. ring bevatten.

α-OXYDEN.

De langst bekende en meest onderzochte verbinding van de klasse der α-oxyden is de eerste term dier reeks: het aethyleenoxyde



WURTZ verkreeg deze stof in 1859 uit het eveneens door hem, drie jaren te voren, ontdekte aethyleenglykol.

De rol, die deze beide lichamen in dien tijd in de typentheorie gespeeld hebben, zij hier in het kort beschreven.

De theorie, die voor de oudere opvattingen der radicaaltheorie en voor de typentheorieën van DUMAS en LAURENT in de plaats was gekomen en vooral aan GERHARDT haar ontstaan had te danken, bracht de chemische verbindingen tot vier eenvoudige stoffen, typen genaamd, terug



waarmede, door vervanging der waterstofatomen door radicalen, de verschillende organische verbindingen konden worden voorgesteld.

Tot het type waterstof waren bijv. de koolwaterstoffen, het aceton en het aldehyde te rekenen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3\ O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3\ O \\ H \end{matrix}\right\};$$

tot het type zoutzuur: de zuurchloriden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3\ O \\ Cl \end{matrix}\right\};$$

tot het type water: alkohol, ester en zuur:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3\ O \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3\ O \\ H \end{matrix}\right\} O;$$

tot het type ammoniak: de aminen en amiden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3\ O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Door uitwisseling der radicalen konden de verschillende reacties (althans voor zoover het dubbele omzettingen betrof) worden aangegeven en verklaard.

Een uitbreiding onderging deze theorie, doordat WILLIAMSON de gemengde en gecondenseerde typen invoerde:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Om het zwavelzuur, dat door hem als tweebasisch zuur werd opgevat, bij de typen onder te brengen, beschouwde hij dit lichaam als afgeleid van twee moleculen water,

waarvan, in elk, één waterstofatoom door het SO_2-radicaal vervangen was, zoodat dit dus als tweewaardig radicaal beschouwd moest worden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2'' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Een voorbeeld van een gemengd type was het eveneens door hem bereide chloorsulfonzuur; hier heeft het SO_2-radicaal eveneens 2 waterstofatomen vervangen, maar nu in één molecuul water en in één molecuul zoutzuur:

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2'' \\ Cl \end{matrix}\right\} O$$

Is dus het SO_2 als een tweewaardig *anorganisch* radicaal op te vatten, in de *organische* chemie waren zulke nog niet bekend, althans het begrip was niet ingevoerd.

Door de onderzoekingen van CHEVREUL was het nauwe verband gebleken, dat er bestaat tusschen de vetten en de esters van den gewonen alkohol. BERTHELOT toonde aan, dat stearine bij verzeeping zich splitst in één aequivalent glycerine en drie aequivalenten van een éénbasisch zuur, terwijl hij door synthese bewees, dat glycerine zich met één of twee aequivalenten van een éénbasisch zuur kan veresteren, doch voor totale verzadiging er drie noodig heeft.

Wanneer we nu, zegt WURTZ [1]) in zijne beroemde verhandeling „sur les glycols ou alcools diatomiques," hiernaast beschouwen den gewonen alkohol, die slechts één

---

[1]) Ann. Chim. et Phys. (3) 55, 401 (1859).

aequivalent van een éénbasisch zuur noodig heeft dan: „il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et les alcools ordinaires des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complètement, se combineraient à deux aequivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de quatre molécules d'eau.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions que personne n'avait énoncées ni explicitement ni implicitement."

Het gelukte WURTZ, door behandelen van één aequivalent aethyleenbromide met twee aequivalenten zilveracetaat, den azijnzuren ester te bereiden, die bij verzeepen den „alcool diatomique" gaf, waaraan hij, om den overgang uit te drukken, dien het lichaam vormde tusschen de glycerine en den gewonen alkohol, den naam glycol gaf.

Het radicaal C_2H_4 heeft dus in twee moleculen zilveracetaat de plaats van het zilver ingenomen:

$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O + C_2H_4Br_2 = \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgBr$$

$$\text{en}\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2KOH = \begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Behalve het gewone glykol, bereidde hij op gelijke wijze ook het propyleenglykol, het butyleenglykol en het amyleenglykol.

Bij iederen éénatomigen alkohol behoort dus een correspondeerend glykol, dat hiervan slechts door het meer bevatten van één aequivalent zuurstof verschilt. Eigenaardig is, dat, terwijl in de klasse der alkoholen iedere voorgaande term van zijn volgende verschilt, door een regelmatige stijging der kooktemperatuur, de glykolen in dit geval een daling van het kookpunt vertoonen.

aethyleenglykol	Kpt.	197°—197.°5
propyleenglykol	„	188°—189°
butyleenglykol	„	183°—184°
amyleenglykol	„	177°.

Het belang van de ontdekking der tweewaardige alkoholen voor de typentheorie, is volgens WURTZ hierin gelegen:

In de eerste plaats is bewezen, dat het C_2H_4 „le gaz oléfiant" een tweeatomig radicaal is; dit lichaam toch verbindt zich direct met twee aequivalenten chloor tot de olie der Hollandsche scheikundigen, welke verbinding zich met zilverzouten omzet tot een lichaam waarin het *organisch* radicaal de plaats van twee aequivalenten zilver inneemt.

Hiermede heeft de leer der tweeatomige radicalen haar intrede in de wetenschap gedaan, nu op feiten steunend, terwijl zij tot hiertoe slechts hypothese was.

In de tweede plaats brengt ze wijziging in de opvatting van het begrip radicaal.

GERHARDT [1]) zegt hiervan: „je prends l'expression de radical dans le sens de rapport et non dans celui de corps isolable ou isolé."

Dit moge voor éénatomige radicalen gelden, voor de tweeatomige gaat dit niet op; deze zijn wèl te isoleeren lichamen.

Verder zegt GERHARDT: alles is dubbele omzetting; WURTZ stelt hier tegenover: niet alles is dubbele substitutie, er bestaan ook moleculaire additie's: de meeratomige radicalen zijn in staat direct verbindingen te geven.

Nog een analogie tusschen de anorganische en de organische chemie is er gegeven:

[1]) Traité de Chimie Organique T. 4, p. 568 (1856).

Stelde WILLIAMSON voor het zwavelzuur als gecondenseerd type de formule:

$$\begin{matrix} H \\ SO_2'' \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. \quad \text{op,}$$

WURTZ geeft aan het glykol de formule:

$$\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right.$$

Door verzadiging, in de koude, van het glykol met zoutzuurgas en daaropvolgende destillatie verkreeg WURTZ eene vloeistof van de samenstelling $C_2H_5\,O\,Cl$, het glykolchloorhydrine, ontstaan door vervanging van één OH door één aequivalent chloor.

De inwerking van alkaliën op dit lichaam is zeer merkwaardig; brengt men bij een waterige oplossing van kaliumhydroxyde het chloorhydrine dan treedt spontaan inwerking op; onder afscheiding van kaliumchloride ontwikkelt zich een brandbaar gas, dat zich bij lage temperatuur verdicht tot een kleurlooze vloeistof: het *aethyleenoxyde* $C_2H_4\,0$, volgens WURTZ den waren aether van het glykol.

Het aethyleenoxyde mengt zich in alle verhoudingen met water, uit de oplossing zetten zich bij 0° kristallen af, waarschijnlijk van een hydraat.

De oplossing reduceert zilvernitraat, hoewel minder gemakkelijk dan het isomere aldehyde; onder invloed van platina-zwart wordt het oxyde geoxydeerd tot glykolzuur.

Een reeks van synthesen heeft WURTZ verder met het oxyde uitgevoerd. Met natriumamalgaam behandeld, ontstond

in hoofdzaak aethylalkohol; bracht hij het met broom samen, bij lage temperatuur, dan zetten zich roode kristallen af, die bij 65° smolten en de samenstelling $\left.\begin{matrix}C_2H_4O\\C_2H_4O\end{matrix}\right\} Br_2$ [1]) hadden. WURTZ beschouwt deze verbinding analoog aan de door KEKULÉ gevonden additieproducten van broom aan fumaarzuur.

Het broom is in deze verbinding slechts los gebonden; met kwik wordt het er aan onttrokken en vormt zich het dioxyaethyleen, smeltpunt + 9°, kookpunt 102°, hetwelk als het anhydride (aether) van den diaethyleenalkohol wordt beschouwd.

Belangrijk is de inwerking van water op het oxyde.

Verhit men het oxyde daarmede gedurende eenige dagen in het waterbad, dan vormen zich, behalve het glykol, een reeks van verbindingen: de polyaethyleenalkoholen.

Deze zijn krachtens de volgende verhoudingen der reageerende componenten ontstaan:

$$2\ C_2H_4O + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_3$$

diaethyleenalkohol [2]).

Deze verbinding is ook te bereiden uit $C_2H_4O + C_2H_6O_2$; door salpeterzuur wordt zij tot glykolzuur en oxaalzuur geoxydeerd; joodwaterstof zet haar in aethyleenjodide om.

---

[1]) Faworski Ch. C. 1907 (I) 15 beschouwt dit lichaam als eene oxoniumverbinding.

[2]) Dit lichaam was reeds door Lourenço uit glykol en aethyleenbromide verkregen, die dezen alkohol vergeleek met het zuurzwavelzuurkalium van Jacquelin

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_3 \qquad \left.\begin{matrix}S\ O_2\\S\ O_2\\K_2\end{matrix}\right\} O_3$$

Laat men op den diaethyleenalkohol opnieuw C_2H_4O inwerken, dan ontstaat de triaethyleenalkohol

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4, \quad \text{kpt. } \pm 290^\circ, \text{ enz.}$$

Inwerking van azijnzuur op aethyleenoxyde in overmaat gaf, behalve den azijnzuren ester van het glykol, ook de esters der polyaethyleenalkoholen, welke lichamen weer te bereiden zijn door verhitten van een mengsel van glykoldiacetaat met aethyleenoxyde.

De vereeniging van het oxyde met zoutzuur heeft onder groote warmteontwikkeling en vorming van het glykolchloorhydrine, benevens van de zoutzure esters der polyaethyleenalkoholen plaats, welke laatste eveneens weer te verkrijgen zijn uit het oxyde met chloorhydrine.

Merkwaardiger nog vindt WURTZ het gedrag van het aethyleenoxyde tegenover ammoniak [1]); ook hier treffen we de eigenschap van het aethyleenoxyde aan direct met andere lichamen verbindingen te kunnen vormen, en daarbij, zooals hij het uitdrukt, zijn moleculaire grootte te verdubbelen of te verdrievoudigen; er ontstaan zuurstofhoudende basen, door hem alkaloïden of gepaarde ammoniakken genoemd.

De vereeniging van het oxyde met ammoniak gaat met heftige warmte-ontwikkeling gepaard en gaf bij de eerste proefneming zelfs aanleiding tot eene explosie.

Deze verbindingen, door WURTZ als zoutzuurzout of platinadubbelzout afgescheiden, hadden de samenstelling

$(C_2H_4O)\ NH_3 \qquad (C_2H_4O)_2\ NH_3 \qquad (C_2H_4O)_3\ NH_3.$

---

[1]) Compt. Rend. **49**, 898 (1859); **53**, 338 (1861). Ann. **114**, 51 (1860); **121**, 226 (1862).

Zij ontstaan ook weer door de inwerking van ammoniak op glykolchloorhydrine.

Deze lichamen kunnen tot het type ammoniak teruggevoerd worden. We hebben daarvoor aan te nemen, dat het tweeatomig aethyleenoxyde één waterstofatoom van het NH_3 bindt, en daarbij éénatomig wordt:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5O)' \\ H_2\end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix}(C_2H_5O)'_2 \\ H\end{matrix}\right\} N \qquad \left.(C_2H_5O)'_3\right\} N;$$

doch ook kunnen we ze van het gemengde type:

$$\left.\begin{matrix}nH_2 \\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_n \\ N\end{matrix} \quad \text{afleiden.}$$

WURTZ houdt de laatste opvatting voor de waarschijnlijkste en wel om de volgende reden.

Trioxyaethyleenamine kan zich weer direct met één of meer moleculen aethyleenoxyde binden en zoo polyoxyaethyleenaminen geven. Een lichaam van de samenstelling $(C_2H_4O)_7NH_3$ is door hem in den vorm van platina-dubbelverbinding geanalyseerd [1]).

Het is naar aanleiding van het gedrag van het aethyleenoxyde, hierboven vermeld, dat WURTZ zijn bekende verhandeling „sur l'oxyde d'éthylène, consideré comme un lien entre la Chimie organique et la Chimie minérale" opstelt. Ik zal deze hier in 't kort weergeven.

Aethyleenoxyde is het oxyde van het tweeatomig

---

1) Deze opvatting is niet juist. Knorr heeft naderhand deze basen onderzocht. Er vormt zich de verbinding $(HOC_2H_4)_3N$, een tertiaire aminoalkohol, die met verdere moleculen aethyleenoxyde waarschijnlijk op dezelfde wijze reageert als glykol met het oxyde.

Deze hoogere oxyaethyleenaminen zijn echter niet verder onderzocht.

radicaal, aethyleen, waarvan de olie der Hollandsche scheikundigen het chloride is $(C_2H_4)''Cl_2$.

Door directe oxydatie van het aethyleen is het oxyde niet te verkrijgen, evenmin door directe dehydratatie van het glykol (glykol met zinkchloride behandeld gaf het acetaldehyde).

Het chloorhydrine met bijtende potasch behandeld gaf het echter spontaan.

1 Het oxyde gedraagt zich volkomen analoog aan een reeks van oxyden uit de anorganische chemie, bijv. aan bariumoxyde, calciumoxyde, magnesiumoxyde enz. Om zijn basische eigenschappen aan te toonen behoeven we het slechts met een geconcentreerde (koper-, ijzer-, aluminium-) magnesiumchlorideoplossing samen te brengen, waaruit na eenigen tijd magnesia neerslaat, terwijl het zelf overgaat in het chloorhydraat.

2 Evenals bariumoxyde kan het lichaam zuurstof opnemen: de aard der producten, die ontstaan is echter eenigszins verschillend.

Het bariumdioxyde is een neutraal lichaam; daarentegen zijn de oxydatieproducten van het aethyleenoxyde onder invloed van platinazwart zure lichamen:

$$\begin{array}{rll} & C_2H_4O_3 & \text{glykolzuur} \\ (C_2H_2O_3 + H_2O) & C_2H_4O_4 & \text{glyoxylzuur.} \end{array}$$

Een anologie hiervan treffen we bij het PH_3 aan:

$$PH_3O_2$$
$$PH_3O_3$$
$$PH_3O_4.$$

3 Het bariumoxyde, waarmede wij het aethyleenoxyde vergeleken, kan zich direct met water verbinden.

Het aethyleenoxyde gedraagt zich evenzoo; echter is hier de reactie ingewikkelder.

Eén, twee, zelfs drie en meerdere moleculen aethyleenoxyde kunnen zich met één molecuul water verbinden, doch ook hiervan zijn voorbeelden in de anorganische chemie:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_4)''\\(C_2H_4)''\\H_2\end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix}(SO_2)''\\(SO_2)''\\H_2\end{matrix}\right\} O_3 \qquad \left.\begin{matrix}CrO_2\\CrO_2\\K_2\end{matrix}\right\} O_3.$$

We kunnen de polyaethyleenalkoholen ook beschouwen als het resultaat van dehydratatie van meerdere moleculen glykol:

$$3\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2\right] - 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

Hetzelfde is met de hydraten van het kiezelzuur het geval:

$$\left.\begin{matrix}Si\\Si\\Si\\H_{12}\end{matrix}\right\} O_{12} \qquad \left.\begin{matrix}Si\\Si\\Si\\H_{10}\end{matrix}\right\} O_{11} \qquad \left.\begin{matrix}Si\\Si\\Si\\H_8\end{matrix}\right\} O_{10}.$$

Ook hier dus opeenhooping der meeratomige groepen in het molecuul.

4 Het aethyleenoxyde verbindt zich direct met zuren, waarbij o.a. de mono- en di-esters van het glykol ontstaan; vergelijken we dit met het gedrag van lood-

oxyde t.o.v. azijnzuur, dan vinden we ook hier volkomen overeenstemming:

$$\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\Big\}\ O_2 \qquad \begin{matrix}Pb''\\(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\Big\}\ O_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\Big\}\ O_2 \qquad \begin{matrix}Pb''\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\Big\}\ O_2.$$

Maar de analogie gaat nog verder; uit het aethyleenoxyde vormen zich bovendien esters der polyaethyleenalkoholen; iets overeenkomstigs heeft bij de basische zouten van het lood plaats:

$$\begin{matrix}3\ (C_2H_4)''\\2\ (C_2H_3O)'\end{matrix}\Big\}\ O_4 \qquad \begin{matrix}3\ Pb''\\2\ (C_2H_3O)\end{matrix}\Big\}\ O_4 + 3\ H_2O.$$

5 Het aethyleenoxyde verbindt zich spontaan met zoutzuur tot het glykolmonochloorhydrine; een overeenkomstige anorganische verbinding is het chloorsulfonzuur:

$$\begin{matrix}C_2H_4\\H\\Cl\end{matrix}\Big\}O \qquad \begin{matrix}SO_2\\H\\Cl\end{matrix}\Big\}O$$

Tevens ontstaan hierbij chloorhydrinen en dichloriden der polyaethyleenalkoholen; analogieën te over van gelijk geconstitueerde lichamen in de anorganische chemie:

$$\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\Big\}\ O_2 \qquad \begin{matrix}Cu_4\\Cl_2\end{matrix}\Big\}\ O_3$$

6 SIMPSON [1]) heeft zoowel door inwerking van zoutzuur op den monoazijnzuren ester van het glykol, als door gelijk-

1) Ann. 112, 51 (1859).
Ann. 113, 115 (1860).

tijdige inwerking van azijnzuur en zoutzuur, een stof verkregen door hem glykolchlooracetine genoemd:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$$
$$Cl$$

Als analoge anorganische verbinding vermeldt WURTZ het apatiet:

$$\left.\begin{matrix} 3\ PO \\ 5\ Ca \end{matrix}\right\} O_9$$
$$Fl$$

7 Een analogie der verbindingen, uit het oxyde en ammoniak ontstaan, heeft men in de ammoniak-kwik-verbinding van MILLON:

$$\left.\begin{matrix} (C_2H_4O)\ H \\ (C_2H_4O)\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad 2\ HgO.NH_3 + H_2O.$$

Deze groote mate van overeenstemming met de meest verschillende klassen van lichamen uit de anorganische chemie brengt WURTZ tot de conclusie: qu'il n'y a qu'une chimie et que les lois qui président à la constitution des substances organiques s'appliquent avec une égale force aux composés de la chimie minérale et de la minéralogie.

HOOFDSTUK II

BEREIDINGSWIJZEN EN EIGENSCHAPPEN DER OXYDEN.

Het aethyleenoxyde is door vele andere onderzoekers bereid, waarbij de methode van WURTZ werd toegepast.

Terloops zij hier opgemerkt, dat door THOMSEN [1]), voornamelijk op grond van thermochemische gegevens, voor 't aethyleenoxyde de formule — CH_2 — O — CH_2 — is opgesteld, zoodat dit lichaam dus den naam van dimethyleenaether zou moeten dragen. Echter bezit een dergelijke formule al zeer weinig waarschijnlijkheid.

Beter dan nog, zegt BRÜHL [2]), zouden we het aethyleenoxyde door de formule — CH_2 — CH_2 — O — kunnen voorstellen. Echter zijn thermochemische data hier geenszins voldoende, om het opstellen van dergelijke formules te rechtvaardigen. Het optisch normale gedrag van enkele door BRÜHL onderzochte oxyden, doet hem dan ook besluiten aan de oxyden de, trouwens algemeen aangenomen, ringvormige structuur toe te kennen.

DEMOLE [3]) bereidde het lichaam evenwel uit het chlooracetine (den monochloor-monoazijnzuren ester).

Dit lichaam verkreeg hij door uit te gaan van den

---

1) Thermochemische Untersuchungen (1886) Bd. IV. p. 296.

2) B.B. 24, 652 (1891).

3) Ann. 173, 125 (1874).

monoazijnzuren ester van het glykol, die volgens ATKINSON [1]) door koken van eene verdunde alkoholische oplossing van kaliumacetaat met aethyleenbromide werd bereid; als men hierin volgens SIMPSON [2]) zoutzuurgas leidt, geeft het de verbinding.

Deze stof op vast kaliumhydroxyde, waarbij zand als verdunningsmiddel, gedruppeld, gaf eveneens het oxyde.

Ook ROITHNER [3]) paste dezelfde methode toe; hij bereidde het chlooracetine echter volgens de door LOURENÇO [4]) gevonden methode n.l. inwerking van acetylchloride op glykol.

De overige α-oxyden zijn alle van het aethyleenoxyde af te leiden door subsitutie van één of meer waterstofatomen.

Mono-gesubstitueerde aethyleenoxyden.

Hiervan is het eenvoudigste het methylaethyleenoxyde of propyleenoxyde:

$$CH_3 - CH - CH_2$$
$$\quad\quad\quad

water aan allylchloride volgens OPPENHEIM [1]) verkregen was.

Als substitutie-producten van het propyleenoxyde zijn te noemen het epichloorhydrine en het glycide.

De bereidingswijze hierboven voor het aethyleenoxyde beschreven, is van algemeene toepassing gebleken en een groot aantal α-oxyden is op deze wijze bereid.

Uitgangsproduct is dus de gechloorde of gebroomde alkohol, die zooals vermeld uit het glykol bereid kan worden, doch ook op de volgende wijzen gemakkelijk verkregen wordt.

1e Additie van onderchlorigzuur aan aethyleenkoolwaterstoffen (methode CARIUS).

2e Toepassing van GRIGNARD's reactie op α-chloorketonen, esters van α-gechloorde zuren en epichloorhydrine.

3e Inwerking van zinkalkylen op $\alpha\beta$-dichlooraethylaether [2]).

Een methode voor de directe bereiding van oxyden uit aethyleenkoolwaterstoffen bestaat in de behandeling van deze lichamen met benzoëperzuur, waarbij dit in benzoëzuur overgaat en een zuurstofatoom zich met de twee C-atomen der aethyleenbinding tot de groep $>\underset{\diagdown O \diagup}{C - C}<$ verbindt [3]).

Deze methode is door LIPPMAN [4]) eenigszins gewijzigd reeds toegepast; door verhitten van amyleen met benzoylperoxyde in toegesmolten buizen, verkreeg hij een stof, die met kali behandeld diamyleenoxyde (kpt. 198°—203°) gaf, waarvan hij het oxyde-karakter, door het ontbreken van

---

1) Ann. Suppl. 6, 367, (1868).

2) Krassuski, Ch. C. 1902 (I) 628, verkreeg door behandelen van trimethylaethyleendibromide met water en loodoxyde bij gewone temperatuur 15 % van het overeenkomstige oxyde; deze bereidingswijze heeft echter weinig toepassing gevonden.

3) Prileschajew, B.B. 42, 4811 (1909).

4) M. 5, 563. (1884).

reduceerend vermogen en ongeschiktheid om een bisulfiet-verbinding te geven (eigenlijk onvoldoende criteria) vaststelde.

Het kan niet in de bedoeling liggen hier verder de talrijke bekende oxyden afzonderlijk te vermelden, slechts enkele, wier bereidingswijze afwijkt van een der bovengenoemde zullen besproken worden.

Een oxyde van de samenstelling $CH_3 - C = CH_2$ (O) is door BERTHELOT [1]) door oxydatie van allyleen met chroomzuur verkregen.

Ook aromatisch gesubstitueerde aethyleenoxyden zijn bekend; bijv.

$$C_6H_5 - CH_2 - CH - CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$

door FOURNEAU en TIFFENEAU [2]) zoowel uit phenylmagnesiumbromide en epichloorhydrine als uit het joodhydrine van allylbenzol bereid.

Asym. dubbel-gesubstitueerde aethyleenoxyden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2$$
$$\qquad\quad O$$

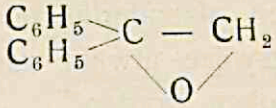
Een eigenaardige vormingswijze van dit lichaam is die uit isobutyleen met een waterige oplossing van jodium in joodkalium [3]).

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) 13, 193 (1870).
[2]) Bull. Soc. Chim. (4) I, 1229 (1907).
[3]) Pogorzelski, Ch. C. 1906, (I), 331.

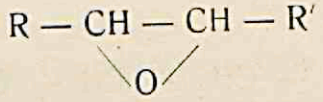
Het jodium reageert hier dus als HOJ, waarna afsplitsing van HJ plaats heeft.

Een arom. aethyleenoxyde is het asym. diphenylaethyleenoxyde,



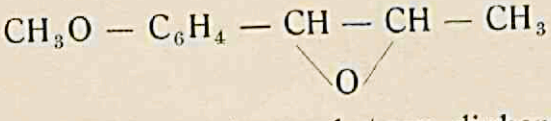
Dit lichaam is o.a. door PAAL en WEIDENKAFF [1]) verkregen bij de inwerking van salpeterigzuur op diphenylaethanolamine $(C_6H_5)_2\ COH - CH_2NH_2$; in plaats van 't glykol werd het oxyde verkregen.

Sym. dubbel-gesubstitueerde aethyleenoxyden:

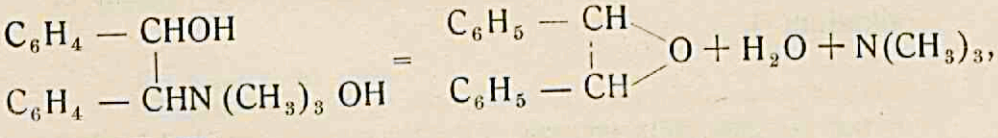


Een reeks van aromatische derivaten van dat type zijn door HÖRING [2]) bereid.

Uitgaande van de propenylphenolaethers, verkreeg hij door broomadditie dibromiden, waarin het ten opzichte van de benzolkern α-standige halogeenatoom zeer gemakkelijk door OH vervangen werd. Deze broomhydrinen met alkali behandeld, gaven de oxyden, bijv.



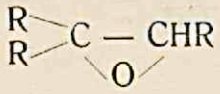
Eigenaardig is de vorming van het sym. diphenylaethyleenoxyde uit een ammoniumbase van het diphenyloxaethylamine:



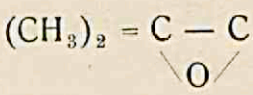
1) B.B. 39. 2062 (1906).
2) B.B. 38. 2296 (1905).

waarbij dus afsplitsing van een tertiair amine uit een amino-alkohol plaats heeft [1]).

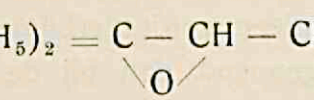
Drievoudig-gesubstitueerde aethyleenoxyden:



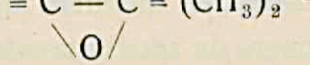
Een voorbeeld hiervan is het trimethylaethyleenoxyde



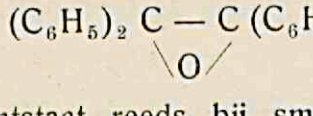
Een aromatisch gesubstitueerd oxyde van deze reeks is door STOERMER [3]) uit den phenylaether van het asym. diphenyl-propyleenglykol met alkoholische kali verkregen:



Viervoudig gesubstitueerde aethyleenoxyden:



Een aromatisch derivaat is het

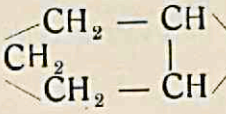


Dit lichaam ontstaat reeds bij smelten van het overeenkomstige glykol (benzpinakon), of door oxydatie van het tetraphenylaethyleen met chroomzuur [6]), benevens door koken van tetraphenylaethyleenchloride met water [7]).

---

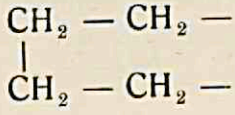
1) Rabe en Hallensleben, B.B. 43, 2622 (1910).
2) Eltekoff, B.B. 16, 395 (1886).
3) B.B. 39, 2301 (1906).
4) Delacre, Bull. Soc. Chim. (4), 3, 208 (1908).
5) Zincke en Thörner, B.B. 11, 65 (1878); Klinger en Lonnes B.B. 29, 2158 (1896)
6) Behr, B.B. 5, 277 (1872).
7) Schmidlin en von Escher, B.B. 43, 1158 (1910).

Tot de α-oxyden behooren nog enkele lichamen, van cyclische glykolen afgeleid: cyclo-penteenoxyde:



kpt. 102°,

en cyclo hexeenoxyde



kpt. 131°,

welke uit de halohydrinen der overeenkomstige glykolen bereid zijn. In hun gedrag tegenover verschillende reagentia gelijken deze bicyclische verbindingen volkomen op de aliphatische α-oxyden, alleen wordt hierbij de oxyde-ring een weinig gemakkelijker geopend dan bij de monocyclische. Terloops wil ik hier nog wijzen op een klasse van verbindingen, door waterafsplitsing uit α-glykolen ontstaan, die de samenstelling der α-oxyden hebben, doch de dubbele moleculair grootte vertoonen, de zoogenaamde dubbeloxyden.

Daar deze lichamen den voor de α-oxyden karakteristieken ring missen, kunnen ze hier buiten beschouwing blijven.

β-Oxyden. Het eenvoudigste β-oxyde is het trimethyleenoxyde, welk lichaam door REBOUL [3]) uit het overeenkomstige chloorhydrine verkregen is.

De algemeene bereidingswijze der β-oxyden is ook hier halogeenwaterstof-onttrekking aan het correspondeerend halohydrine.

---

1) Meiser, B.B. **32**. 2052 (1899).
2) Brunel, Compt. Rend. **137**. 62 (1903).
3) Ann. Chim. et Phys (5), 14, 496 (1878).

Zoo verkregen DALEBROUX en WUYTS [1]) uit het inwerkingsproduct van aethylmagnesiumjodide op β-joodpropionzuren ester een verbinding van de samenstelling

$$CH_2 - CH_2 - C(C_2H_5)_2;$$
$$\diagdown\!O\!\diagup$$

terwijl een oxyde van het sym. type,

$$CH_3-CH-CH_2-CH-CH_3$$
$$\diagdown\!O\!\diagup$$

door HENRY [2]) op analoge wijze is bereid.

γ-Oxyden.

Deze lichamen, die den ring $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$ (O) bevatten, kunnen alle als derivaten van het tetrahydrofuraan worden beschouwd.

Het veelvuldig optreden van, en de in vele gevallen gemakkelijke overgang van aliphatische verbindingen in lichamen, welke een ring van vijf atomen bevatten, uit zich ook hier in een eenvoudige vormingwijze der γ-oxyden.

Verhitting van γ-glykolen met zuren geeft in de meeste gevallen direct het oxyde; soms zelfs is destilleeren van het glykol reeds voldoende om de ringsluiting tot stand te brengen. Ook treedt wel bij eene bereiding, waar het glykol verwacht mag worden, reeds geheel of ten deele het oxyde hiervoor in de plaats op.

$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$ (O) tetrahydrofuraan, (γ-tetra-

---

[1]) Ch. C. 1906, (II), 1179; zie ook Maire, Bull. Soc. Chim. (4), 3, 283, (1908).
[2]) Ch. C. 1900, (II), 1008.

methyleen-oxyde) is door DEMJANOW [1]) als één der inwerkingsproducten van zilvernitriet op zoutzuurtetramethyleendiamine verkregen; als kookpunt geeft hij op 57°.

Deze stof is in water oplosbaar; rookend broomwaterstofzuur opent den ring onder vorming van het dibromide; water is hiertoe niet in staat.

Ook DEKKERS [2]) verkreeg dit lichaam in geringe hoeveelheid bij verwarmen van tetramethyleendinitramine met verdund zwavelzuur; als kpt. geeft hij 67° op.

$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2$. Een methylderivaat
(O)

is door LIPP [3]) en PERKIN en FREER [4]) uit het overeenkomstige glykol bij langzame destillatie of beter door verwarming met zwavelzuur verkregen.

Ook SEMMLER [5]), die een reeks van γ-, δ- en ε-glykolen door reductie van laktonen verkreeg, bereidde deze stof uit het γ-glykol met alkoholisch zoutzuur.

FROEBE en HOCHSTETTER [6]) verkregen het lichaam uit methyltetramethyleenbromide door langdurig verhitten met water. Sterke broomwaterstofoplossing is bij 100° in staat den ring te openen.

$(CH_3)_2 = C - CH_2 - CH_2 - CH_2$ asym. di-gesubsti-
(O)

tueerd oxyde, uit het glykol met zuren [7]).

---

1) B.B. **25**, 912, (1892) (Referaat).
2) Rec. **9**, 102, (1890).
3) B.B. **22**, 2567, (1889).
4) B.B. **19** 2562 (1886): J. Chem. Soc. **51**, 836 (1887).
5) B.B. **39**, 2852, (1906).
6) M. **23** 1087 (1902).
7) Compt. Rend. **143**, 1221 (1906).

$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH - CH_3$ dimethyltetra-
(O)

hydrofuraan bereidden SABATIER en MAILHE [1]) door hydreeren van acetonylaceton met katalytisch nikkel, kpt.90°—92°.

Een eigenaardige vormingswijze dezer stof is uit diallyl met zwavelzuur [2]), waarbij, onder successieve opneming en afsplitsing van water, de oxyde-ring tot stand komt [3]).

Deze methode is ook door andere onderzoekers toegepast. Zoo verkreeg POGORZELSKY [4]) uit diisocrotyl

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH = C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

en uit diisobutenyl

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 - CH_2 - C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

hetzelfde oxyde (kpt. 113°), dat door HENRY [5]) uit het correspondeerend glykol met zwavelzuur bereid is (kpt. 116°—117°).

De opening van den ring door zoutzuur heeft bij dit di-tertiaire oxyde weer iets gemakkelijker plaats, onder vorming van het dichloride.

Op dezelfde wijze kreeg ook WASSILJEFF [6]) uit diisoamyleen een stof van de samenstelling

$$CH_3 - \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 - CH_2 - C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 - CH_3, \\ CH_3 \end{matrix}$$
(O)

kpt. 159°—160°, die met broomwaterstof het dibromide geeft.

---

1) Compt. Rend. 144, 1088 (1907).

2) Jekyll, Bull. Soc. Chim. (2) 15, 233 (1871); Béhal Ann. Chim. et Phys. (6) 16. 200 (1889).

3) Zie ook Wurtz, Ann. Chim. et Phys. (4) 3. 175 (1864), die dit lichaam den naam van pseudo-hexyleenoxyde geeft, alsmede Fittig, Ann. 303, 183 (1898).

4) Ch. C. 1899 (I) 774.

5) Compt. Rend. 143. 498 (1906).

6) Ch. C. 1899. (I) 775. Het optreden van mogelijke ruimte-isomeren is hierbij niet geconstateerd.

Een aromatisch gesubstitueerd tetramethyleenoxyde is door ACREE[1]) bereid.

Bij inwerking van aethylsuccinaat op phenylmagnesiumbromide ontstaat het glykol,

$$(C_6H_5)_2 = COH - CH_2 - CH_2 - COH = (C_6H_5)_2,$$

dat door omkristalliseeren uit ijsazijn in het oxyde overgaat.

Een onverzadigd oxyde, dat in deze reeks thuis behoort, is door PERKIN en FREER[2]) verkregen.

De reactie tusschen aethyleenbromide en de natriumverbinding van den acetylazijnester doet een lichaam van de samenstelling:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad COOR \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - \underbrace{C = C - CH_2 - CH_2}_{O} \end{array}$$

ontstaan; het door verzeepen hieruit te verkrijgen zuur splitst, boven zijn smeltpunt verhit, CO_2 af en geeft de verbinding $CH_3 - \underbrace{C = CH - CH_2 - CH_2}_{O}$, methyldehydropenton[3]).

De bestendigheid van den vijfring in dit onverzadigde oxyde is aanzienlijk verminderd; met water verwarmd gaat het in den acetylpropylalkohol over, waaruit het omgekeerd door langzame destillatie weer te verkrijgen is.

Terwijl dus de γ-glykolen, en zooals verder vermeld zal worden, ook de δ-glykolen, bij verwarming met zwavel-

---

1) Am. Chem. J. **33**, 192 (1905). Valeur. Compt. Rend. **136**. 695 (1903).

2) J. Chem. Soc. 51, 821 (1887).

Zie ook Lipp, B.B. 22. 1196. (1889). Deze vermeldt, dat hier nog een ander onverzadigd γ-oxyde $CH_2 = \underbrace{C - CH_2 - CH_2 - CH_2}_{O}$ gevormd wordt.

Waarschijnlijk is dit lichaam evenwel het acetyltrimethyleen. Marshall en Perkin J. chem. Soc. **59**, 880 (1891).

3) Tot de onverzadigde γ-oxyden behooren ook het furaan en zijn derivaten.

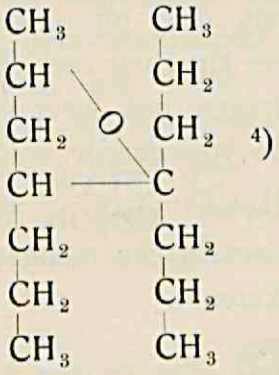
zuur, de correspondeerende oxyden geven, is het gedrag der α-en β-glykolen tegenover zuren veel minder eenvoudig, en in hooge mate afhankelijk van de structuur dezer lichamen.

Behalve enkele α-glykolen (en wel voornamelijk aromatisch gesubstitueerde), die bij deze behandeling in α-oxyden overgaan [1]), vertoonen de meeste de zoogenaamde pinakolineomzetting.

Echter zijn er onder de di-tertiaire α-glykolen enkele voorbeelden te noemen, die noch α-oxyden, noch aldehyden of ketonen vormen, maar, naast onverzadigde koolwaterstoffen, lichamen geven, die zich als γ-oxyden kenmerken.

Zoo verkreeg ZUMPFE [2]) uit het butyronpinakon bij verhitten met 20% zwavelzuur op hooge temperatuur o.a. een lichaam $C_{14}H_{28}O$, kpt. 243°—244°.

Door het indifferente gedrag t.o.v. verschillende reagentia, als hydroxylamine, azijnzuuranhydride en zinkalkyl mag men aannemen, dat hier een oxyde gevormd is, waarvoor LIEBEN [3]) de volgende formule voorstelt:



[4])

[1]) Soms treden oxyden van de dubbele moleculaire grootte op.
[2]) M. 25. 124 (1904).
[3]) M. 26. 38 (1905).
[4]) Voor dit lichaam zijn ook andere formules mogelijk. Hoewel het zeer waarschijnlijk is, is het directe bewijs, dat dit lichaam een γ-oxyde is, niet geleverd.

Evenzoo gedraagt zich het propionpinakon [1]) en het pinakon door reductie van aethylpropylketon [2]) ontstaan.

Een algemeene eigenschap der pinakonen is dit evenwel niet. Het pinakon uit aethylphenylketon [3]) geeft onder deze omstandigheden totaal geen omzetting; het gewone pinakon daarentegen een keton (pinakoline).

Ook de β-glykolen vertoonen bij verhitten met zwavelzuur een verschillend gedrag [4]).

Terwijl trimethyleenglykol [5]) en butaandiol. 1.3. [6]) in propylaldehyde resp. een mengsel van butyraldehyde en methylaethylketon overgaan, een reactie dus vergelijkbaar met de gewone pinakolineomzetting, geven verschillende β-glykolen, waarin tusschen de beide carbinolkoolstofatomen zich een C-atoom bevindt waaraan geen H-atomen meer voorkomen, oxyden en dubbeloxyden.

Zoo geeft bijv. volgens MOSZLER [7]) het glykol van de samenstelling $(CH^3)_2 = CH - CHOH - C(CH_3)_2 - CH_2OH$, een oxyde, $(CH_3)_2 = C - CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2$ (O-brug), kpt. 120°—122°, waarvan, daar bij oxydatie een laktonvormend oxyzuur onstaat, deze structuur zeer waarschijnlijk is gemaakt.

Evenwel gedragen ook weer niet alle β-glykolen, die aan bovengenoemde voorwaarde voldoen, zich aldus.

Het glykol $(CH_3)_2C<^{CH_2OH}_{CH_2OH}$ gaat namelijk, onder invloed van zuren, over in een mengsel van isovaleraldehyde en methylisopropylketon [8]).

---

1) Kohn, M. 26. 111 (1905).
2) Goldberger en Tandler, M. 26. 1473 (1905).
3) Stern, M. 26. 1559 (1905).
4) Lieben, M. 23. 678 (1902).
5) Rix, M. 25. 273 (1904).
6) Kadiera, M. 25. 332 (1904).
7) M. 24. 595 (1903).
8) Fischer en Winter, M 21, 301 (1900).

Tot de γ-oxyden behoort verder nog een lichaam, waarin deze ring zoogenaamd „gecondenseerd" met een benzolkern voorkomt, het cumaraan [1]),

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix} O, \text{ kpt. } 189^\circ,$$

alsmede het diphenyleenoxyde, $\begin{matrix} C_6H_4 - C_6H_4 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$ [2]), smpt. 81°, waarin de γ-oxyde-ring op gelijke wijze met twee benzolkernen verbonden voorkomt.

Ten slotte zij er nog op gewezen, dat ook in enkele alkaloïden [3]) de γ-oxyde-ring wordt aangenomen.

δ-Oxyden.

Evenals de γ-oxyden laten ook de δ-oxyden zich bereiden uit de glykolen door inwerking van zuren.

Zoo verkreeg DEMJANOW [4]) het pentamethyleenoxyde $\underbrace{CH_2 - (CH_2)_3 - CH_2}_{O}$, kpt. 81°—82°, uit het correspondeerend glykol. Echter dient hierbij opgemerkt te worden, dat dit glykol uit pentamethyleendiamine met salpeterigzuur bereid was, waarbij tevens een weinig van een γ-glykol gevormd wordt [5]), zoodat dus het oxyde waarschijnlijk met een weinig γ-oxyde verontreinigd was.

Hetzelfde lichaam is door HOCHSTETTER [6]) uit het pentamethyleenbromide door verhitten met water verkregen.

---

1) Alexander, B.B. **25**, 2409 (1892).

2) Täuber en Halberstadt, B.B. **25**, 2749 (1892). Zij verkregen dit lichaam door diazoteeren van het diortho-diamidodiphenyl, waarbij in plaats van het diphenol het oxyde optreed.

3) Knorr, B.B. **40**, 3341 (1907).

4) B.B. **27**, 197 (Ref) (1894).

5) B.B. **40**, 2593 (1907).

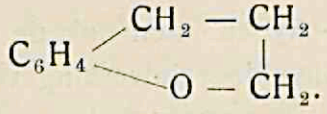
6) M. **23**, 1071 (1902).

De ring is ook hier weer zeer bestendig. Water is, zelfs bij een temperatuur van 200°, niet in staat dien te openen; eveneens zijn aminen zonder inwerking.

Een homoloog van dit oxyde is het methylpentamethyleenoxyde, $CH_3 - CH - (CH_2)_3 - CH_2$, door LIPP [1]) uit het glykol met zwavelzuur, door FROEBE en HOCHSTETTER [2]) uit het dibromide met water bereid.

Geconcentreerd zoutzuur is bij 100° in staat den ring te openen, onder vorming van een chloorhydrine.

Verschillende δ-oxyden heeft SEMMLER [3]) bereid uit de glykolen, door reductie van laktonen verkregen. Zoo ontstond uit cumarine het chromaan,



Een stof, waarin de oxyde-ring op dezelfde wijze met twee benzolkernen gebonden voorkomt, is het xantheen, hetwelk men zich uit een, bij condensatie van phenol met orthokresol als tusschenproduct gevormd, glykol (diphenol),



door waterafsplitsing ontstaan kan denken.

Als een in de natuur voorkomend oxyde zij hier vermeld het cineol, de inwendige aether van het glykol terpine.

Van de oxyden met nog grooteren ring is bekend het dekamethyleenoxyde,

---

1) B.B. **18**, 3282 (1885).
2) M. **23**, 1091 (1902).
3) B.B. **39**, 2851 (1906).
4) Graebe B.B. **16**, 862 (1883).

$$CH_2-(CH_2)_8\,CH_2,$$
$$\quad\quad\quad

bij analoge verbindingen, in het algemeen een grootere bestendigheid der vijf- en zesringen tegenover de drie- en vierringen aan.

Terwijl toch bij de α-oxyden de ring door water (onder invloed van een spoor zuur) gemakkelijk geopend wordt, kunnen vele γ-oxyden gedurende langen tijd met water op 200° verhit worden, zonder eenige verandering te ondergaan.

Bij de *vorming* der cyclische verbindingen uit de open ketens, zal deze meerdere of mindere spanning ook ongetwijfeld haren invloed doen gelden. Echter komen hierbij nog andere factoren in het spel, waaronder vooral de onderlinge afstand der atomen in het molecuul, die door hun uittreden de ringsluiting tot stand brengen, een belangrijke plaats zal innemen. En dat deze factor een overwegenden invloed kan uitoefenen, blijkt volgens EVANS [1]) voldoende uit een onderzoek, waarin hij bij een reeks van chloorhydrinen de snelheid van zoutzuurafsplitsing met kaliumhydroxyde bepaalt.

Uitgaande van enkele, algemeen aangenomen, hypothesen over den invloed der verschillende atomen in het molecuul op elkaar, stelt hij voor deze chloorhydrinen de stereochemische formules op en rangschikt ze naar den afstand van het chlooratoom en de OH-groep in deze formules in de volgorde:

dimethylaethyleenchloorhydrine	2.67
monomethylaethyleenchloorhydrine	3.13
aethyleenchloorhydrine	3.27
trimethyleenchloorhydrine	4.90,

waarbij, wanneer wij ons het Cl-atoom en de OH-groep in de hoekpunten der tetraëders denken, bovenstaande getallen

[1]) Zeitschr. f. Physik. Chem. 7, 337 (1891).

de verhouding der afstanden dier groepen in de moleculen ongeveer weergeeft.

De snelheid, waarmede uit deze chloorhydrinen zoutzuur wordt afgesplitst, bepaalt EVANS door ze in $^1/_{50}$ N. oplossing met de aequivalente hoeveelheid $^1/_{50}$ N. kaliumhydroxyde samen te brengen, na een bepaald aantal minuten de reactie door overmaat zuur stop te zetten, en na neutralisatie met soda, het gevormde kaliumchloride volgens MOHR te titreeren.

De reactieconstante, uit de vergelijking voor de bimoleculaire reactie berekend, neemt echter met den tijd af. EVANS schrijft dit toe aan den (hoewel geringen) invloed van het gevormde kaliumchloride en aan een reactie van het gevormde oxyde met het oplosmiddel. Echter is uit een onderzoek van SMITH [2]) gebleken, dat neutrale zouten geen invloed uitoefenen bij deze reactie; en wat de invloed van den tweeden factor, door EVANS genoemd, zoude zijn, deze is zonder meer niet in te zien. Waarschijnlijk verloopt de reactie geenszins bimoleculair, maar is haar vorm veel gecompliceerder (zie SMITH l.c.); toch mogen we de gevolgtrekking die EVANS uit zijn onderzoek maakt, althans qualitatief, wel als juist aannemen.

Om den invloed van den tijd op de reactiesnelheid te elimineeren, wordt door extrapolatie de snelheid voor den tijd 0 bepaald, waarna men de waarden daarvan vergelijkt.

Ik geef hier een tabel, waarin de aanvangssnelheden omgerekend zijn op die voor aethyleenchloorhydrine bij 24°.5, als eenheid:

---

[1]) De oplossingen moesten zoo verdund worden genomen, omdat bij meer geconcentreerde de reactie, bij enkele chloorhydrinen, veel te snel verliep.

[2]) Zeitschr. f. Physik. Chem. 81, 339 (1913).

t =	24°.5	43°.6
aethyleenchloorhydrine	1	7.5
monomethylaethyleenchloorhydrine . . .	7	45
dimethylaethyleenchloorhydrine	250	1600
trimethyleenchloorhydrine	—	0.03

De invloed, dien de onderlinge afstand der reageerende atoomgroepen op de snelheid uitoefent, komt wel het best voor den dag, wanneer we de waarden voor aethyleen- en trimethyleenchloorhydrine met elkaar vergelijken, daar deze twee lichamen de meeste overeenkomst met elkaar vertoonen; in beide toch zijn Cl en OH primair gebonden, het eenige verschil is één CH_2-groep.

Gaan we na welken invloed de spanning op de snelheid zoude kunnen uitoefenen, dan zouden we mogen verwachten, dat door de veel grootere spanning in den drie- dan in den vierring, de snelheid van oxydevorming bij trimethyleenchloorhydrine grooter gevonden moet worden dan bij aethyleenchloorhydrine.

Het juist omgekeerde resultaat doet voldoende blijken hoeveel laatstgenoemde invloed hier bij eerstgenoemden ten achter staat.

In een onderzoek van PETRENKO-KRITSCHENKO en KONSCHIN [1]) worden de snelheden van oxydevorming van een α-,β-,γ- en δ-chloorhydrine met elkaar vergeleken. De resultaten, die hier voor den dag komen, zijn geheel anders dan we zouden mogen verwachten, beschouwende de gemakkelijkheid, waarmede zich γ- en δ- laktonen uit de corres-

[1]) Ann 342, 51 (1905).

pondeerende oxyzuren vormen; immers treedt hier in vele gevallen reeds bij het aanzuren van de oplossing der natriumzouten in plaats van het oxyzuur het lakton op.

De chloorhydrinen, die hier met elkaar vergeleken worden, zijn:

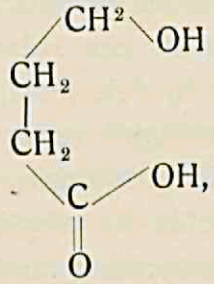
$CH_2Cl - CH_2OH$ aethyleenchloorhydrine,
$CH_2Cl - CH_2 - CH_2OH$ trimethyleenchoorhydrine,
$CH_3 - CHCl - (CH_2)_2 - CH_2OH$ γ-pentyleenchloorhydrine,
$CH_3 - CHCl - (CH_2)_3 - CH_2OH$ δ-hexyleenchloorhydrine.

Uit de gevonden waarden laat zich het volgende afleiden:

de vorming van het α-oxyde heeft verreweg het snelst plaats, die van het β-oxyde het langzaamst; de snelheid van vorming van het γ- en δ-oxyde blijft verre ten achter bij die van het α-oxyde, echter wint de vijfring het van den zesring.

Deze ongewoon langzame vorming van het γ- en δ-oxyde vindt nu haar verklaring in de volgende overweging:

Veelal wordt aangenomen [1]), dat een verbinding als bijv. het γ-oxyboterzuur reeds een ringvormige structuur vertoont



zoodat, om hier de ringsluiting tot stand te doen komen, slechts de arbeid behoeft aangewend te worden, die voor de verestering van den primairen alkohol noodig is. Echter is

[1]) Zie Werner, Stereochemie, (1904), pg, 360.

dit een praemisse, die niet in alle gevallen behoeft te gelden.

De vrije bewegelijkheid toch, die de C-atomen om de enkelvoudige binding hebben, kan aan zoo'n lichaam een geheel andere ruimte-structuur geven, zoodat de arbeid noodig voor de ringsluiting in dit geval uit twee deelen zoude bestaan:

a. arbeid, noodig voor de overvoering der open keten in de ringvormige configuratie,

b. arbeid, noodig voor de overvoering dezer open verbinding in den gesloten ring.

In geval nu *a* grooter is dan *b* zouden zich, zooals bij de chloorhydrinen, de drieringen sneller vormen dan de vijfringen; terwijl het omgekeerde geval, $b > a$, zich bij de lactonvorming zou voordoen.

In principe is deze verklaring dezelfde als die van EVANS, echter maakt deze zich geen voorstelling over het mechanisme der ringsluiting.

Ten slotte wil ik hier nog wijzen op een onderzoek van SMITH [1]), waarin eveneens de snelheid der zoutzuurafsplitsing uit enkele chloorhydrinen door basen wordt bepaald.

Hieruit blijkt, dat bij gebruik van natron of baryt nagenoeg dezelfde waarden worden gevonden, dat de aanwezigheid van neutrale zouten slechts een zeer geringen invloed uitoefent en dat de reactie in vele gevallen niet bimoleculair, maar „schijnbaar trimoleculair" verloopt.

Tegen al deze onderzoekingen is echter het bezwaar aan te voeren, dat slechts de afsplitsing van zoutzuur is geconstateerd en niet de vorming van oxyden. In ieder geval zal echter, naast de oxydevorming, een verzeepen van den zoutzuren ester hebben plaats gegrepen.

---

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 81. 339 (1913).

Dat evenwel deze laatste reactie van dien omvang zou geweest zijn, dat hierdoor bovenstaande beschouwingen zouden worden te niet gedaan, komt mij niet waarschijnlijk voor.

EIGENSCHAPPEN DER α-OXYDEN.

Basisch karakter.

Zooals reeds vermeld is, beschouwde WURTZ het aethyleenoxyde, wegens zijn vermogen om uit oplossingen van verschillende zouten de hydroxyden der metalen te praecipiteeren, als een sterke base.

Langs physisch-chemischen weg is echter aangetoond, dat het feitelijk niet hiertoe gerekend kan worden, of dat althans het basisch karakter van dit lichaam uiterst gering is, en verre ten achter staat bij dat van andere zuurstofbasen zooals bijv. het dimethylpyron.

Zoo vonden BREDIG en UROF [1]), dat de geleidbaarheid van een waterige aethyleenoxyde-oplossing uiterst klein is, terwijl door HANTZSCH en HIBBERT [2]) geconstateerd werd, dat van zoutvorming bij het aethyleenoxyde geen sprake kan zijn.

De geleidbaarheid van een oplossing van aethyleenoxyde, met een aequivalente hoeveelheid zoutzuur gemengd, was in den aanvang nagenoeg even groot, als die van een zuivere zoutzuuroplossing van gelijke concentratie; wel vermindert deze vrij snel met den tijd, hetgeen echter aan de vorming van het chloorhydrine moet worden toegeschreven.

Deze binding van zoutzuur onder ringopening moet

---

1) Zeitschr. f. Electrochemie, 3, 116 (1896).
2) B.B. 40, 1514 (1907).

volgens WALKER [1]) ook als de oorzaak beschouwd worden, dat het oxyde uit oplossingen van meer of minder sterk hydrolytisch gesplitste zouten de hydroxyden der metalen neerslaat.

Bij een oplossing van magnesiumchloride b.v. zal toch, door vermindering van de concentratie van het zoutzuur, de hydrolyse verder voortschrijden en het gevormde magnesiumhydroxyde praecipiteeren.

Bij magnesiumchloride, dat weinig gehydroliseerd is, vormt zich langzaam een neerslag, bij het sterk hydrolytisch gesplitste aluminiumchloride veel sneller.

Reacties der oxyden, waarbij opening van den ring plaats grijpt.

De β-, γ-, δ- enz. oxyden zijn in het algemeen bestendige lichamen; opening van den ring heeft hierbij slechts in enkele gevallen plaats, zooals bij verhitten met zoutzuur [2]); in vele gevallen deed juist het indifferente gedrag dezer lichamen t.o.v. verschillende agentia tot het oxyde-karakter besluiten.

Bij de α-oxyden is dit anders; tal van stoffen werken op deze verbindingen in, waarbij steeds ringopening plaats grijpt.

Door WURTZ is reeds het gedrag van het aethyleenoxyde t.o.v. waterstof, water, zuren, glykol enz. onderzocht.

ERLENMEYER [3]) vond, dat ook HCN in staat is den ring te openen, waarbij het nitril van het hydracrylzuur gevormd wordt:

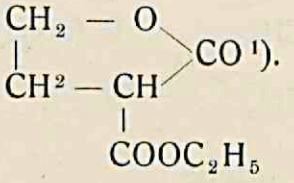
$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! O + HCN = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2CN. \end{matrix}$$

1) B.B. 34, 4117 (1901).

2) Volgens Henry, Compt. Rend, 143, 496 (1906), gebeurt dit het gemakkelijkst bij oxyden van di-tertiaire glykolen afgeleid, onder vorming van dichloriden.

3) Ann. 191 273 (1878).

Zuurnatriumsulfiet doet uit aethyleenoxyde het isaethionzuur ontstaan; de natriumverbinding van den malonester geeft, onder gelijktijdige alkoholafsplitsing, den butyrolaktoncarboonzuren ester



Evenals ammoniak, werken ook primaire en secundaire aminen [2]) en diaminen [3]) in.

KNORR en BROWNSDON [4]) onderzochten de inwerking van hydrazine op aethyleenoxyde; slechts één NH_2-groep van het hydrazine treedt in reactie, onder vorming van dioxyaethylhydrazine,

$$(HOCH_2CH_2)_2 = N - NH_2.$$

Phenylhydrazine gedraagt zich analoog [5]).

Ik zal hier niet alle additie-reacties afzonderlijk vermelden, slechts enkele, waarbij iets bijzonders valt op te merken, of die abnormaal verloopen, zullen besproken worden.

---

1) Traube en Lehmann, B.B. 32, 720 (1899); B.B. 34, 1971 (1901).

2) Knorr, B.B. 30. 909, 915, 918 (1897); B.B. 34 3482 (1901).
B.B. 31, 1069, 1072 (1898); Matthes Ann. 315, 104 (1901).
B.B. 32, 729 (1899); „ „ 316, 311 (1901).
Henry, Bull. Acad. Belg. (3) 38. 584 Een oxyde van de samenstelling $CH_3-CH-CH_2-CH-CH_3$ werkt niet in op ammoniak.
O

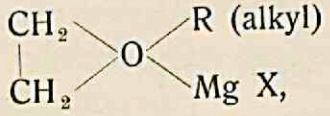
3) Knorr en Brownsdon, B.B. 35, 4474 (1902).

4) B.B. 35, 4470 (1902).

5) Roithner, M. 15, 665 (1894).

Gedrag der oxyden bij Grignard's reactie.

Terwijl zinkalkylen niet op α-oxyden inwerken [1]), geven de organische magnesiumverbindingen volgens GRIGNARD [2]) hiermede verbindingen van de samenstelling:



als eerste phase der reactie.

Op de gewone wijze met water behandeld, splitst deze verbinding zich onder gasontwikkeling, waarbij het aethyleenoxyde teruggevormd wordt, dat echter verder in het halohydrine $CH_2OH - CH_2Cl$ wordt omgezet [2]). Wordt evenwel eerst de aether afgedestilleerd en de magnesiumverbinding verhit [3]), dan heeft er opening van den oxyde-ring plaats en is het resultaat der reactie het optreden van den alkohol

$$R\ CH_2 - CH_2\ OH.$$

Door HENRY zijn enkele homologen van het aethyleenoxyde in hun gedrag t. o. v. GRIGNARD's reagens onderzocht.

Het propyleenoxyde [4]) gaf onder deze omstandigheden met aethylmagnesiumbromide den alkohol

$$CH_3 - CH\ OH - CH_2 - CH_2 - CH_3;$$

ook hier heeft dus op gewone wijze ringopening plaats gehad.

---

1) Granichstädten en Werner, M. 22, 323 (1901).
Zinkdiaethyl uren lang met aethyleenoxyde verwarmd gaf geen inwerking.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 29, 944 (1903).

3) Volgens Fourneau en Tiffeneau, Bull. Soc. Chim. (4) I, 1227 (1907), treedt bij aromatische magnesiumverbindigen reeds onder gewone omstandigheden opening van den ring op.

4) Compt. Rend. 145, 453 (1907).

Anders gedragen zich het sym. [1]) en asym. [2]) dimethylaethyleen-oxyde.

Terwijl bij inwerking van methylmagnesiumbromide op het oxyde $CH_3 - CH - CH - CH_3$ (O) een alkohol van de samenstelling $CH_3 - CH\,OH - CH = (CH_3)_2$ te verwachten was, ontstaat hierbij de tertiaire alkohol $(CH_3)_2 = COH - CH_2 - CH_3$; uit het isobutyleenoxyde $(CH_3)_2 = C - CH_2$ (O), het carbinol $(CH_3)_2 = CH - CHOH - CH_3$.

Dit afwijkend gedrag, vindt echter een eenvoudige verklaring, wanneer we aannemen, dat onder deze omstandigheden het sym. oxyde zich in keton $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$ het asym. oxyde zich in het isobutyraldehyde heeft omgezet, waarop dan verder GRIGNARD's reagens op normale wijze heeft ingewerkt [3]).

Additie van zoutzuur [4]).

De additie van zoutzuur, zoowel gasvorming als in oplossing, aan de α-oxyden heeft zeer gemakkelijk plaats.

Bij symmetrische oxyden, als het dimethylaethyleenoxyde, kan dit slechts op één wijze plaats vinden; bij asymmetrische, als het propyleenoxyde en het isobutyleenoxyde, op twee verschillende manieren:

---

1) Compt. Rend. 145, 406 (1907).

2) „ „ 145, 21 (1907).

3) Dit is in overeenstemming met het, door Krassuski gevonden feit, dat ook de butyleenchloorhydrinen $CH_3 - CHOH - CHCl - CH_3$ en $(CH_3)_2COH - CH_2Cl$ zich bij verwarmen veel gemakkelijker omzetten tot ketonen en aldehyden dan het aethyleen- en propyleenchloorhydrine. Bull. Soc. Chim. (3) 30. 213 (1903).

4) Broomwaterstof en joodwaterstof gedragen zich evenzoo, Markownikoff, Ann. 153, 252 (1870). Alleen fluorwaterstofzuur wordt, volgens Swarts, niet geaddeerd, doch doet het glykol ontstaan, Ch. C. 1903. (1) 11.

$$CH_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CHCl - CH_2OH \text{ of}$$

$$CH_3 - CHOH - CH_2Cl,$$

$$(CH_3)_2 = \underset{\diagdown O \diagup}{C} - CH_2 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2 = CCl - CH_2OH \text{ of}$$

$$(CH_3)_2 = COH - CH_2Cl.$$

De vraag nu: op welke wijze heeft in bovenstaande gevallen de ringopening plaats, alsmede: ontstaan bij additie van onderchlorigzuur aan propyleen en isobutyleen dezelfde lichamen als bij zoutzuur-additie aan de correspondeerende oxyden, heeft aanleiding gegeven tot tal van onderzoekingen, die voor ongeveer veertig jaar door MARKOWNIKOFF en HENRY begonnen, in de laatste jaren door MICHAEL en KRASSUSKI opnieuw zijn uitgevoerd.

MARKOWNIKOFF [1]) stelde, naar aanleiding van zijne onderzoekingen over de additie van halogeenwaterstofzuren aan onverzadigde koolwaterstoffen, den regel op, naar hem den regel van MARKOWNIKOFF genoemd, dat de additie zoodanig plaats heeft, dat het meest negatieve atoom van de te addeeren verbinding zich hecht aan het C-atoom met de minste waterstof.

Omtrent de additie van HCl aan propyleenoxyde zegt hij, dat hier de reactie aldus plaats grijpt:

$$CH_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH^2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_2Cl,$$

„parceque la groupe OH possède la plus grande affinité pour le chaînon carboné le moins hydrogéné," (l.c. pag. 128).

---

[1]) Compt. Rend. 81, 668 en 728 (1875).

Omtrent de additie van onderchlorigzuur vermeldt hij, dat hiervan twee gevallen in de literatuur bekend zijn,

$(CH_3)_2 = C - CH_2 + HOCl \longrightarrow (CH_3)_2 = CCl - CH_2OH$
(BUTLEROW) [1]),

$CH_3 - CH = CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_2Cl$
(MARKOWNIKOFF) [2]),

die elkaar tegenspreken, zoodat hieromtrent geen algemeene conclusie getrokken kan worden.

HENRY [3]) daarentegen, die zich met de addities aan allylverbindingen bezig hield, breidde den regel van MARKOWNIKOFF uit voor de additie van onderchlorigzuur aan onverzadigde verbindingen en komt tot de slotsom, dat van HOCl het chloor het meest negatieve atoom is, dat zich dus aan het C-atoom met de minste waterstof zal hechten, en derhalve bij de reactie:

$$CH_3 - CH = CH_2 + HOCl,$$

de verbinding, $CH_3 - CHCl - CH_2OH$, ontstaan moet zijn.

De bewijzen, die MARKOWNIKOFF voor de structuur van deze verbinding had bijgebracht, n.l. reductie tot den secundairen propylalkohol en oxydatie tot een lichaam, door hem voor monochlooraceton gehouden, acht HENRY onvoldoende.

Hij toch verkreeg bij oxydatie van het chloorhydrine met salpeterzuur α-chloorpropionzuur; het lichaam, door eerstgenoemde bij oxydatie met chroomzuur verkregen, kan dus volgens hem geen chlooraceton, maar moet chloorpropylaldehyde geweest zijn.

---

1) Ann. 145, 279 (1868).
2) Ann. 153, 251 (1870).
3) Comp. Rend. 79, 1203 en 1258 (1874).

Er volgt dan een strijd tusschen deze beide onderzoekers, waarin ieder zijn eigen standpunt blijft innemen.

Dertig jaar later, in 1899, kwam deze vraag opnieuw ter sprake.

KRASSUSKI [1]), zich bezighoudend met de inwerking van water op chloorhydrinen, kwam tot de conclusie, dat het lichaam, volgens BUTLEROW bij additie van onderchlorigzuur aan isobutyleen ontstaan, niet de door dezen aangegeven structuur kon hebben, maar, dat de vorming hier aldus had plaats gegrepen:

$$(CH_3)_2 = C = CH_2 + HOCl \longrightarrow (CH_3)_2 = COH - CH_2Cl,$$

waarbij dus de OH aan het tertiaire C-atoom gebonden is.

Door dit lichaam met oxaalzuur of phosphorpentoxyde te behandelen verkreeg hij, in een opbrengst van 78 %, de verbinding $CH_2 = C(CH_3) - CH_2Cl$ (met een weinig isocrotylchloride gemengd), welk chloride niet had kunnen ontstaan, wanneer het chloorhydrine de structuur had, die BUTLEROW er aan toekende.

Het chloorhydrine uit isobutyleenoxyde en zoutzuur [2]) ontstaan, op dezelfde wijze onderzocht, gaf eveneens het onverzadigd chloride, zoodat ook hier, althans in hoofdzaak, de reactie aldus had plaats gehad,

$$(CH_3)_2 = \underset{\diagdown O \diagup}{C - CH_2} + HCl \longrightarrow (CH_3)_2 = COH - CH_2Cl.$$

Terzelfder tijd hielden ook MICHAEL en LEIGHTON [3]), in verband met het verdeelingsprincipe, zich met deze kwestie

---

1) Journ. russ. Ph. Ch. 31. 668.
Bull. Soc. Chim. (3), 24, 236 (1900) Ref.
J. f. pr. Ch. 64, 387, (1901).

2) Krassuski Ch. C. 1907. (II) p. 1319.

3) J. f. pr. Ch. (2) 60, 454 (1898); 64 102, (1901); B.B. 39, 2157, 2585 en 2589 (1906).

bezig. Zij bereidden de chloorhydrinen van propyleen en isobutyleen zoowel uit de oxyden met zoutzuur, als uit de koolwaterstoffen met onderchlorigzuur.

Door wateronttrekking aan de aldus verkregen stoffen met phosphorpentoxyde, ontstaan mengsels van onverzadigde gechloorde koolwaterstoffen, waarin het halogeen, op verschillende wijze gebonden, ook een verschillende beweeglijkheid bezit. Door bepaling van de hoeveelheden chloor, die zich hieruit onder zekere omstandigheden afsplitsen, slaagden genoemde onderzoekers er in (zij het dan ook op grof kwantitatieve wijze) de samenstelling der chloorhydrinen te bepalen.

De resultaten van hun onderzoek zijn:

1 Bij additie van zoutzuur aan propyleenoxyde, alsmede bij die van onderchlorigzuur aan propyleen, ontstaat in hoofdzaak de verbinding $CH_3 - CHOH - CH_2Cl$; slechts weinig $CH_3 - CHCl - CH_2OH$ wordt gevormd.
2 Bij dezelfde reactie met isobutyleenoxyde is de verhouding der gevormde verbindingen *a* $(CH_3)_2 - COH - CH_2Cl$ en *b* $(CH_3)_2 = CCl - CH_2OH$ als 2 : 1.
3 Bij de additie van onderchlorigzuur aan isobutyleen vormt zich bijna enkel de verbinding *a*.

Ofschoon het bovenstaande wel in hoofdzaak als juist mag worden aangenomen, is de vorming van het chloorhydrine *b* in geval 2 waarschijnlijk, doch niet bewezen.

Gedrag der oxyden t. o. v. water.

Terwijl weer de β-, γ- enz. oxyden een zeer groote bestendigheid tegenover water vertoonen, worden de α-oxyden in het algemeen hierdoor meer of minder gemakkelijk in de glykolen omgezet.

De invloed, dien geringe hoeveelheden zuur bij deze reactie uitoefenen is door HENRY [1]) aangetoond; het isobutyleenoxyde met water en een druppel zwavelzuur samengebracht gaat onder vrij aanzienlijke warmteontwikkeling in het glykol over.

De snelheid waarmede verschillende α-oxyden zich met water verbinden is door ELTEKOFF [2]) nader onderzocht, waarbij hem bleek dat deze bij toeneming van het moleculair gewicht eene, hoewel geringe, vermindering ondergaat.

Van veel grooter invloed bleek de structuur te zijn.

Terwijl bij het aethyleen- en propyleenoxyde voor de omzetting tot glykol een verhitting gedurende eenige uren op 100° noodzakelijk is, verbinden het sym. en asym. dimethylaethyleenoxyde zich reeds bij gewone temperatuur met water, terwijl het tetramethylaethyleenoxyde dit nog veel sneller doet. Wel vermeldt DELACRE [3]), dat, met buitengewone zorg gezuiverd, tetramethylaethyleenoxyde zich minder gemakkelijk met water verbindt dan ELTEKOFF aangeeft, echter schijnt dit niet in die mate te zijn, dat de door dezen afgeleide regel, dat de hydratatiesnelheid van de aethyleenoxyden toeneemt met den graad van alkyleering, niet meer doorgaat.

Ringopening door ammoniak en aminen.

Het verschillend gedrag der β-, γ- enz. oxyden eenerzijds en der α-oxyden anderzijds, tegenover water, komt ook weer bij inwerking van ammoniak voor den dag.

Zoo vermeldt LIPP [4]), dat het δ-hexyleenoxyde met waterige of alkoholische ammoniak, op 200° verhit, niet de

---

1) Compt. Rend. 144, 1404 (1907).
2) B.B. 16, 395 (1883).
3) Bull. Soc. Chim. (4) 3, 209 (1908).
4) B.B. 18, 3284 (1885).

minste verandering ondergaat; HENRY [1]) constateerde hetzelfde bij een β-oxyde, $CH_3 - CH - CH_2 - CH - CH_3$, met O-brug, het sym. dimethyltrimethyleenoxyde.

Een belangrijken invloed oefent de tegenwoordigheid van water bij de additie van ammoniak aan α-oxyden uit. Terwijl het aethyleenoxyde bij 0° uiterst heftig op waterige oplossingen van ammoniak, primaire en secundaire aminen inwerkt (ook sporen vocht zijn reeds voldoende), heeft deze reactie bij uitsluiting van water zelfs op hooge temperatuur slechts uiterst langzaam plaats [2]).

De vraag, of de snelheid, waarmede verschillende α-oxyden zich met ammoniak verbinden, op analoge wijze van de structuur invloed ondervindt als de additie van water aan deze lichamen, is door KRASSUSKI [3]) in een, evenwel nog gering, aantal gevallen nagegaan.

Het trimethyl- en asym. dimethylaethyleenoxyde zetten zich bij gewone temperatuur met ammoniak, hoewel langzaam, in de aminoalkoholen om, terwijl hiertoe het α-hexyleenoxyde (2.3.) en het tetramethylaethyleenoxyde gedurende langen tijd verhit moeten worden; de reactie verloopt bij het eerste iets sneller dan bij het laatste.

De invloed van de structuur op de snelheid der ringopening blijkt in dit geval dus veel geringer te zijn, dan bij de additie van water aan α-oxyden en zich in tegengestelde richting te uiten.

Natuurlijk kunnen bij de additie van ammoniak aan

---

1) Ch. C. 1900 (II) 1008.

2) Knorr, B.B. 32, 729 (1899): Matthes, Ann. 315, 106 (1901).

3) Compt. Rend. 146, 236 (1908).
J. f. pr. Chem. (2) 77, 84 (1908).

asymmetrische oxyden zooals b.v. het asym. dimethylaethyleenoxyde, weer verschillende aminoalkoholen ontstaan:

$$(CH_3)_2 = \underset{\backslash O /}{C} - CH_2 + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2 = COH - CH_2NH_2$$

of $(CH_3)_2 = CNH_2 - CH_2OH$;

echter schijnt ook hier, evenals bij de zoutzuuradditie, de OH-groep in hoofdzaak aan het C-atoom met de minste waterstofatomen te komen.

De oxyden als tusschenproducten.

Terloops zij hier nog gewezen op enkele gevallen, waarbij het optreden van oxyde als tusschenproduct wordt aangenomen.

Bij de pinakolineomzetting, waardoor glykolen in aldehyden of ketonen worden overgevoerd, moet volgens ERLENMEYER [1]), NEF [2]) e.a. worden aangenomen, dat deze via de α-oxyden plaats grijpt. Dat dit evenwel in lang niet alle gevallen juist is, heeft KOOPAL (l.c.) voldoende aangetoond.

Ook bij de behandeling van de bromiden van onverzadigde koolwaterstoffen met loodoxyde en water, ontstaan volgens KRASSUSKI [3]) intermediair oxyden, die door hydratatie in het eindproduct, de glykolen, overgaan.

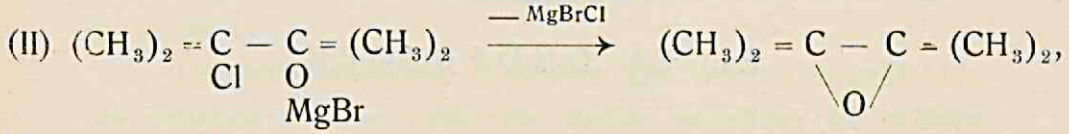
Door inwerking van methylmagnesiumbromide op den α-chloorisoboterzuren ester verkreeg HENRY [4]), niet zooals verwacht mocht worden het tetramethylaethyleenchloorhydrine, doch een tertiairen alkohol van de samenstelling:

$$(I) \quad (CH_3)_3 \equiv C - COH = (CH_3)_2.$$

---

1) Ann. 316, 84 (1901).
2) Ann. 335, 232 (1904).
3) Ch. C. 1902 (I) 628.
4) Rec. 26, 434 (1907).

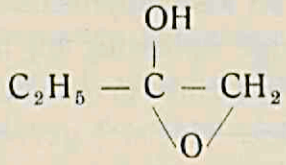
Een verklaring van dit abnormale reactie-verloop laat zich geven, wanneer wij aannemen, dat de op de gewone wijze gevormde verbinding:



onder afsplitsing van Mg Cl Br in het oxyde overgaat, dat zich omzet tot een keton, hetwelk vervolgens met het alkylmagnesiumbromide den alkohol (I) geeft.

Dat hier niet een eenvoudige substitutie van het chlooratoom door de methylgroep heeft plaats gegrepen, is door HENRY voldoende bewezen.

Ten slotte nog neemt KLING [1]) aan, dat het propionylcarbinol in waterige oplossing zich ten deele in het oxyde



omzet, waardoor het ontstaan van den secundairen butylalkohol, bij reductie met natriumamalgaam, verklaarbaar wordt.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) 35, 209 (1906).

AFDEELING II

EIGEN ONDERZOEK

HOOFDSTUK I

BEREIDING VAN HET SYM. DIVINYLAETHYLEEN-OXYDE

Bereiding van het divinylglykol.

Als uitgangsmateriaal voor de bereiding van een oxyde van het hexatriëen diende mij het door GRINER bij reductie van acroleïne verkregen symmetrische divinylglykol [1]).

De bereiding was als volgt [2]):

Acroleïne, dat uit kaliumpyrosulfaat en glycerine bereid was, werd in waterige oplossing bij lage temperatuur met azijnzuur en verkoperd zink gereduceerd. Na afloop van de reactie trok ik deze vloeistof gedurende eenige uren in een continu werkend extractie-apparaat met aether uit.

Het aetherisch extract werd, na verwijdering van den aether en andere vluchtige bestanddeelen, geneutraliseerd, opnieuw met aether uitgeschud, van deze oplossing de aether afgedestilleerd en vervolgens gefractioneerd.

Bij gewonen druk gaan eerst, tot 160°, nevens water, de andere reductieproducten van het acroleïne over, daarna wordt de druk verminderd en destilleert het glykol over.

Na eenig fractioneeren wordt dit als eene bij p = 15 mM.

---

1) Ann. Chim. et Phys. (6) 26, 367 (1892).

2) Zie ook Muller, Dissertatie, Utrecht, 1913.

van 102°—104° kokende, kleurlooze, stroperige vloeistof verkregen, in een opbrengst van 40 à 45 gram, als men uitgaat van 550 gram glycerine en 1250 gram kaliumpyrosulfaat.

GRINER [1]) heeft er reeds op gewezen, dat bij deze bereiding van het sym. divinylglykol het ontstaan van isomeren mogelijk is.

De twee middelste C-atomen zijn beide asymmetrisch, de groepen er aan gebonden echter dezelfde; we hebben hier dus een geval als bij wijnsteenzuur.

Het verkregen product zou dus kunnen zijn:

a een mengsel van gelijk aantal moleculen links- en rechtsdraaiend glykol,

b een glykol, inactief door inwendige compensatie,

c een mengsel van *a* en *b*.

Een geval van het ontstaan van een dergelijk mengsel *c* is door BOUVEAULT en LOCQUIN [2]) geconstateerd bij het glykol $C^5 H^{11} CH OH CH OH C^5 H^{11}$, verkregen door reductie van den correspondeerenden ketonalkohol (capronoïne).

Door een oplossing van dit glykol in het dubbele volume petroleumaether met ijs en zout af te koelen, verkregen zij, na gefractioneerde kristallisatie, een tweetal isomeren α. en β., die door omkristalliseeren uit methylalkohol zuiver werden verkregen.

Als smeltpunten dezer verbindingen geven zij op: 54° en 135° — 136°; welke van de twee tot het type *a* en welke tot het type *b* behoort is door hen niet uitgemaakt.

Door KLING [3]) is een geval als in *a* bedoeld geconstateerd. Door reductie van methylacetylcarbinol verkreeg

---

1) l.c.
2) Bull. Soc. Ch. (3) 35, 649 (1906).
3) Bull. Soc. Ch. (3) 35, 214 (1906).
Bull. Soc. Ch. (3) 33, 326 (1905.

hij een racemisch glykol, dat zich langs biochemischen weg liet splitsen. Mycoderma aceti oxydeerde 50% van het glykol, waarbij het rechtsdraaiend isomeer onveranderd over blijft.

Een poging, die ik deed, om tot een scheiding te komen van het divinylglykol in zijn mogelijke isomeren, leidde niet tot de gewenschte uitkomst:

1 een oplossing van glykol in petroleumaether, afgekoeld met ijs en zout, werd melkachtig troebel; ook na uren werd hier geen kristalvorming waargenomen, evenmin na afkoelen in een mengsel van vast koolzuur en alkohol.

2 Een dergelijke proef, waarbij als oplosmiddel een mengsel van tetrachloorkoolstof en petroleumaether gebruikt werd, vertoonde hetzelfde verschijnsel.

3 30 gram divinylglykol werden met laag kokenden petroleumaether, waarin het slechts weinig oplosbaar is, geëxtraheerd; het residu van het eerste extract (± 1/4) en hetgeen ten slotte niet in oplossing was gegaan (eveneens ± 1/4) destilleerde ik afzonderlijk. Beide vloeistoffen vertoonden hetzelfde kookpunt; eveneens was het verschil der brekingsindices zeer gering.

We moeten dus waarschijnlijk het glykol als inactief door inwendige compensatie beschouwen, waartoe ook GRINER [1]) besluit na een vergeefsche poging van LE BEL om het lichaam in optische antipoden te splitsen.

Bereiding van het chlooracetine.

De gewone methode om van een glykol tot den in-

[1]) l.c. pag 373.

wendigen aether te geraken, bestaande uit een omzetting in het chloorhydrine en daarop volgende zoutzuurafsplitsing, kon in het geval van het divinylglykol niet worden toegepast, daar de inwerking van zoutzuur op dit onverzadigde lichaam slechts aanleiding gaf tot de vorming van zwart gekleurde, stroperige producten, zonder constant kookpunt.

Daarom werd de methode gevolgd, die SIMPSON [1]) bij de bereiding van het aethyleenoxyde gebruikt had, namelijk inwerking van kaliumhydroxyde op het chlooracetine van het glykol.

Voor de bereiding der esters, waarin de OH-groepen van den tweewaardigen alkohol door verschillende zuurresten vervangen zijn, staan meerdere wegen open.

Door SIMPSON (loc. cit.) is het eerst een stof van de samenstelling $CH_2ClCH_2OOCCH_3$ [2]) verkregen, waaraan door hem de naam van glykolchlooracetine gegeven werd.

Hij ging hiertoe uit van den monoazijnzuren ester van het glykol, door ATKINSON [3]) bij verhitten van één mol. aethyleenbromide met twee mol. kaliumacetaat in verdund alkoholische oplossing of door LOURENÇO [4]) bij langdurig koken van een aequimoleculair mengsel van glykol en azijnzuur verkregen, waarin zoutzuur geleid werd; het chlooracetine scheidde zich als een olie af.

Volgens een andere methode, eveneens van SIMPSON, wordt glykol en azijnzuur, in moleculaire hoeveelheden, met zoutzuurgas verzadigd en in toegesmolten buizen verwarmd.

---

[1]) Ann. 112, 146. (1859) en 113, 115, (1860).

[2]) Volgens Simpson geven esters als 't chloorbutyrine en chloorbenzoycine met kaliumhydroxyde veel moeilijker een oxyde dan het chlooracetine.

[3]) Ann. 109, 233. (1859).

[4]) Ann. Chim. et Phys. (3) 67, 257, (1863).

Een derde methode, van LOURENÇO, berust op de inwerking van zuurchloriden op glykolen volgens deze vergelijking:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2\,CH_3\,COCl = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OOC\,CH_3 \end{matrix} + HCl + CH_3COOH$$

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + HCl + CH_3COOH = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OOC\,CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

De eerste phase der reactie verloopt gemakkelijk en onder groote warmteontwikkeling, voor de tweede is verhitten in gesloten toestellen noodig.

Voor de bereiding van het chlooracetine van het divinylglykol bezigde ik aanvankelijk de laatste methode.

38 gram glykol (1 mol.) werden in een buis gebracht en hierin een buisje met 26 gram (1 mol.) acetylchloride geplaatst, zoodat de menging der vloeistoffen tot stand gebracht kon worden na het dichtsmelten der buis.

Na afkoeling in ijs werden, door hellen van de buis, de vloeistoffen langzaam gemengd, waarbij verwarming en al spoedig roodkleuring optrad; na eenigen tijd werd de massa donkerbruin en troebel door het afgesplitste water.

Na verwarming gedurende vier uur op 100°, bleek er bij de opening in de buis geen spanning te zijn en werd de nu zwart gekleurde massa direct gedestilleerd, aanvankelijk bij gewonen druk, waarbij zoutzuur, azijnzuur en water overgingen, vervolgens onder verminderde drukking bij p= 14 mM.; er werden drie fracties verkregen: nl. bij 60°, 60°—70° en 70°—80° (de hoofdfractie); daarna trad ontleding op en bleef een vrij aanzienlijke, zwarte, na bekoeling halfvaste massa in de kolf achter.

De fractie 70°—80°, opnieuw gedestilleerd, gaf nu bij

p = 14 mM. drie fracties, kokende tot 73°.5, 73°.5 –77° en 77°—80°.

De hoofdfractie (73°.5—77°) was een aanvankelijk kleurlooze vloeistof met esterachtigen reuk, die echter spoedig zure reactie aannam en zich donker kleurde.

Twee halogeenbepalingen, volgens LIEBIG, gaven 26.26% en 26.31 % Cl; de theorie vereischt voor $C_8H_{11}O_2Cl$ 20.31 % Cl.

Het veel te hooge halogeengehalte moet wel voor een deel aan additie van zoutzuur worden toegeschreven, waarop ook een bepaling van de hoeveelheid broom, die het lichaam kan addeeren, wees.

0.1188 gr. chlooracetine gebruikten 0.168 mG. broom; de theorie vereischt voor 2 dubbele bindingen 0.218 mG. broom; de broomadditie heeft ten slotte zeer langzaam en niet zonder broomwaterstof-ontwikkeling plaats.

Een tweede bereiding, waarbij het reactieproduct vóór de destillatie met soda geneutraliseerd en op chloorcalcium gedroogd was, gaf evenmin een constant kokend product.

Bij de eerste fractioneering bij p = 15 mM. werd van 72°—80° de hoofdfractie opgevangen.

Deze, opnieuw gedestilleerd, gaf 3 fracties bij p = 19 mM. 67°—72°, 72°—78° en 78°—87°; de middelste, grootste fractie bevatte 24.63 % Cl, zooals een halogeenbepaling volgens STEPANOW [1]) aangaf.

Ik heb deze proeven vele malen met verschillende wijzigingen herhaald; korter of op minder hooge temperatuur verwarmen, met of zonder wateronttrekkende middelen, zooals calciumchloride en zinkchloride, steeds echter werd een te hoog en nog al wisselend Cl-gehalte gevonden.

[1]) B.B. 39, 4056 (1906).

Daar de opbrengst van het hieruit bereide oxyde zeer slecht was en dit steeds halogeenhoudende producten bevatte, heb ik nog andere pogingen aangewend om een zuiverder, constant kokend chlooracetine te verkrijgen, zonder hierin evenwel geheel te slagen.

Aether als verdunningsmiddel.

15 gr. glykol, in het drievoudig volume absoluten aether opgelost, werd langzaam, onder koeling, gebracht bij 10 gr. acetylchloride, eveneens met aether verdund, daarna gedurende eenige uren op 40° verwarmd, met soda gewasschen en op chloorcalcium gedroogd.

Bij 't destilleeren ving ik eerst een ruime fractie op, p = 14 mM. tusschen 80° en 100°, die ik vervolgens in 3 fracties verdeelde:

p = 18 mM. 80°—88°, 88°—96° en 96°—100°.

fractie 80°—88°: Cl bep. volgens STEPANOW 20.79% Cl.

„ 80°—88°: „ „ volgens LIEBIG 20.81% en 20.93% Cl.

„ 88°—96°: „ „ „ „ 19.31% Cl.

Als soortelijk gewicht werd voor fractie 80°—88° gevonden

$$d^{16°}_{4°} = 1.063.$$

Benzol als verdunningsmiddel

Nu liet ik 60 gram glykol, met gelijk volume benzol verdund, onder afkoeling druppelen bij 42 gr. acetylchloride in 60 gram droog benzol, waarbij tevens eenig chloorcalcium gebracht was. Na eenigen tijd treedt weer kleuring en troebeling op; gedurende eenige uren werd de vloeistof op 80° in een gesloten vat verwarmd, daarna met water en soda gewasschen en op chloorcalcium gedroogd; vervolgens het benzol afgedestilleerd en het residu gefractioneerd, waarbij als hoofdproduct bij p = 33 mM. van 96°—110° 40 gr. verkregen werd.

Dit, opnieuw gedestilleerd, gaf vier fracties n.l.: tot 84°, 84°—87°, 87°—90° en 90°—100°; de hoofdfractie kookte van 84°—87°.

fractie 84°—87°: Cl bep. volgens LIEBIG 22.92 % Cl.
„ 87°—90°: „ „ „ „ 22.60 % Cl.

Bij uitsluiting van water.

Daar steeds geen juist chloorgehalte gevonden werd, en de oorzaak hiervan, althans ten deele, aan een additie van zoutzuur aan de dubbele binding moet worden toegeschreven, waarbij dikwijls de tegenwoordigheid van water bevorderend werkt, beproefde ik of misschien bij uitsluiting van water een zuiverder preparaat verkregen kon worden.

Ik ging daartoe uit van het diacetaat van het divinylglykol, dat reeds door GRINER [1]) beschreven is en zich als volgt gemakkelijk laat bereiden:

60 gr. divinylglykol werden met 110 gr. azijnzuuranhydride gemengd en hierbij enkele druppels geconcentreerd zwavelzuur gevoegd; de massa kleurt zich donker en gaat aan de kook; na afloop voegde ik de met het zwavelzuur aequivalente hoeveelheid droog natriumacetaat toe en destilleerde de vloeistof onder verminderden druk.

Bij p. = 40 mM. gaat van 125°—127° het diacetaat over in een opbrengst van ruim 60 gr., als kookpunt bij p = 18 mM. werd gevonden 110° - 112°.

Ik beproefde ook of een omzetting van het diacetaat met acetylchloride volgens de vergelijking:

$$C_6H_8(OOCCH_3)_2 + CH_3COCl = C_6H_8(Cl)OOCCH_3 + (CH_3COO)_2O$$

wilde slagen, waarbij dus het optreden van water geheel

[1]) l.c.

werd buitengesloten en de reactieproducten, acetylchloride (kpt. 55°), azijnzuuranhydride (kpt. 137°), chlooracetine (vermoedelijk kpt. 85° p = 18 mM.) en diacetaat (kpt. 110°—112° p = 18 mM.), zich door gefractioneerde destillatie wel zouden laten scheiden.

30 gr. diacetaat + 12 gr. acetylchloride werden gedurende eenige uren in een insmeltbuis op 100° verwarmd, waarbij de massa zich eenigszins kleurde.

Bij destillatie werden van 49°—60°, 12 gr. acetylchloride teruggewonnen en 25 gr. diacetaat, kpt. 114°—117° bij p = 25 mM.

Het acetylchloride heeft dus niet ingewerkt.

Een reactie van het glykolacetaat met chloorwaterstof, waarbij een omzetting volgens de vergelijking:

$$C_6H_8(OOC\,NH_3)_2 + HNl = C_6H_8\overset{Nl}{OOCCH_3} + CH_3COOH$$

mogelijk geacht werd, heb ik op de volgende wijze beproefd.

65 gr. glykoldiacetaat werden in een mengsel van ijs en zout afgekoeld en met droog zoutzuurgas verzadigd, waarvan 12 gr. werd opgenomen. (Volgens bovenstaande vergelijking wordt 14 gr. vereischt.) De massa werd gedurende 6 uur in een waterbad in een gesloten vat op 80° verwarmd.

Bij opening was geen druk meer waar te nemen, wel traden nog in geringe mate zoutzuurnevels op.

De donker gekleurde vloeistof aan destillatie onderworpen, eerst bij gewonen druk tot 110°, waarbij een vrij aanzienlijke hoeveelheid chloorwaterstof ontweek en azijnzuur overdestilleerde, leverde als hoofdfractie bij p = 30 mM. 40 gram van 85°—108° kokende.

Hetgeen van 108°—118° overging werd opnieuw met zoutzuurgas verzadigd en als voren behandeld.

De fractie 85°—108° destilleerde ik herhaaldelijk, terwijl door bepaling van den brekingsindex der hoofdfracties werd nagegaan, of de samenstelling bij verder fractioneeren nog veranderde.

Fractie 85°—108° gefractioneerd:

	65°—96°	
p = 30 mM.	96°—108°	(30 gr., n_D = 1.45802)
	108°—114°	
	85° - 89°	
p = 19 mM.	89°—93°	(n_D = 1.46042; 20.72% Cl)
	93°—98°	
	82°	
p = 17 mM.	82°—86°	(n_D = 1.46072; 21.23% Cl)
	86°—90°	
	85°.5	
p = 17 mM.	85°.5 – 88°	(n_D = 1.46182; 20.60% Cl)
	88°—96°	

Deze ten slotte slechts uit enkele grammen bestaande middelste fractie gaf bij analyse de volgende cijfers:
0.2891 gr. stof met CuO en zilverspiraal verbrand gaf
0.5736 gr. CO_2 en 0.1734 gr. H_2O,
0.2581 gr. stof verbruikten 14.99 cM.^{3} $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$,
gev. 54.12 % C, 6.66 % H, 20.60% Cl.
ber. voor $C_8H_{11}O_2Cl$ 55.00 % C, 6.35 % H. en 20.31 % Cl.

De analyse-cijfers wijken niet heel veel af van die, welke het zuivere chlooracetine vereischt.

Ik heb evenwel geenszins durven besluiten, dat hier

werkelijk deze verbinding gevormd was, doch heb nogmaals een voldoende hoeveelheid ruw chlooracetine aan gefractioneerde destillatie onderworpen.

Een hoeveelheid van 50 gram chlooracetine, dat bij p= 28 mM. van 97°.5—104° kookte, werd met een hoog bollenopzet, waarin platina-gaasjes, gefractioneerd:

	tot 96°.5	
	96°.5—99°.5	(23 gr., n_D = 1.46151)
p= 24 mM.	99°.5—104°	
	104° —115°;	

de fracties —96°.5 en 99°.5—104° vereenigd en gefractioneerd; hetgeen bij p= 24 mM. van 96°.5—99°.5 overging(n = 1.46042) vereenigd met de vorige fractie.

Deze gezamenlijk weer gefractioneerd:

	tot 96°	
p= 24 mM.	96°—98°	(12 gr., n = 1.46082)
	98°—100°;	

De middelste fractie te zamen gevoegd met een uit de voor- en naloopen gefractioneerde hoeveelheid (met een brekingsindex n_D = 1.46092) en deze gezamenlijk gedestilleerd:

	93°—95°	
p= 24 mM.	95°—97°	(11 gram, n = 1.46092)
	97°—99°.	

Een halogeenbepaling, volgens STEPANOW, gaf echter 21.54 % Cl, terwijl de theorie 20.31 % Cl. vereischt.

De fractie 95°—97° nog eens gefractioneerd:

	93°—94°	$n_D^{14°}$ = 1.46171
p = 24 mM.	94°—95° (grootste fractie)	$n_D^{14°}$ = 1.46002
	95°—95°5	$n_D^{14°}$ = 1.45832.

Halogeenbepalingen gaven:

In fractie 93°—94° 22.57 % Cl
„ „ 94°—95° 21.66 % Cl
„ „ 95°—95°.5 20.68 % Cl

0.2850 gr. stof verbruiken 16.63 cM³. $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$ gev. 20.68 % Cl
ber. voor $C_8H_{11}O_2Cl$: 20.31 % Cl.

De laatste, hoewel niet de hoofdfractie, geeft dus een halogeengehalte, dat het best met de theorie overeenstemt.

De brekingsindex bij 15° bepaald, alsmede het soortelijk gewicht, geven de volgende cijfers:

$d\,^{15°}_{4°} = 1.065$ $n_D^{15°} = 1.45922$ M_D gevonden 44.79
M_D berekend voor $C_8H_{11}O_2Cl$ 44.73

Elementair-analyse met CuO en zilverspiraal:

I 0.2797 gr. stof geven 0.5590 gr. CO_2 en 0.1715 gr. H_2O
II 0.2086 „ „ „ 0.4174 „ CO_2 „ 0.1358 „ H_2O
gevonden I 54.50 % C en 6.81 % H.
„ II 54.57 % C en 7.18 % H.
theor. voor $C_8H_{11}O_2Cl$ 55.00 % C en 6.35 % H.

Een proef, of misschien het broomacetine zich beter in zuiveren toestand liet verkrijgen dan het chlooracetine, leverde geen merkbaar gunstiger resultaat.

Bij 13 gr. acetylbromide, opgelost in 25 cM³. absolute benzol, werd langzaam, onder afkoeling, 10 gr. divinylglykol gevoegd, waarbij eveneens aanzienlijke verwarming optreedt.

Na eenige uren verwarmen wordt van de benzolische laag het oplosmiddel afgedestilleerd en de rest onder verminderden druk gefractioneerd.

Bij p = 18 mM. werden 2 fracties opgevangen:

65°—95° en 95°—110°; in de kolf blijft een aanzienlijke donkere rest achter.

De hoofdfractie, opnieuw gedestilleerd, gaf nu een bij p = 12 mM. van 90°—95° kokend, lichtgeel gekleurd product.

Een broombepaling gaf 37.84% Br.,
theor. voor $C_8H_{11}O_2Br$.: 36.50% Br.

De resultaten verkregen bij de inwerking van acetylchloride op het divinylglykol, alsmede van zoutzuur op het diacetaat, verschaffen nog niet genoeg gegevens voor een eenvoudige bereidingswijze van het zuivere chlooracetine, waarvan de oorzaak wel hoofdzakelijk gezocht moet worden in additie van zoutzuur aan de dubbele binding.

Echter is er nog een andere verklaring mogelijk en wel deze: dat bij de reactie zich behalve chlooracetine tevens dichloride vormt, dat zich door destillatie niet laat verwijderen.

Om dit na te gaan heb ik getracht de verbinding $CH_2 = CH - CHCl - CHCl - CH = CH_2$ te bereiden; evenwel kon ik haar slechts in eene hoeveelheid verkrijgen, die voor een analyse toereikend was, daar de gewone methoden, inwerking van zoutzuur of van de phosphorchloriden op het glykol hier niet toe te passen zijn [1]).

Langs den volgenden weg is het lichaam echter in geringe hoeveelheid te bereiden:

8 gram dibromide, uit divinylglykol en phosphortribromide [2]) bereid, opgelost in 50 gr. droge benzol, worden met een overmaat droog zilverchloride bij gewone temperatuur gedurende $1^1/_2$ uur op de schudmachine geschud, waarbij het witte zilverchloride zich spoedig geel kleurt, de op-

---

1) Griner, (l.c. pag. 380). Ook bij de inwerking van thionylchloride, verkreeg ik slechts donker gekleurde verbindingen, met veel te laag halogeengehalte.

2) Griner, l.c. pag. 381.

lossing zure reactie aanneemt, terwijl een weinig halogeenwaterstof ontwijkt.

De benzolische (aether als oplosmiddel gaf hetzelfde resultaat) oplossing laat bij verdampen witte, soms centimeterlange, kristalnaalden achter, met een smpt. 38°—39°.

Na eenige malen omkristalliseeren uit een mengsel van petroleumaether met een weinig methylalkohol, hetwelk met vrij aanzienlijk verlies gepaard gaat, werd als smpt. 41°.5—42° verkregen.

Een halogeenbepaling volgens LIEBIG gaf de volgende uitkomsten:

0.1172 gr. stof gaven 0.2130 gr. AgCl;
gev. 44.92% Cl,
ber. voor $C_6 H_8 Cl_2$ 46.96% Cl.

Deze stof is gemakkelijk oplosbaar in chloroform, aether en benzol, veel minder in alkohol; bij bewaren kleurt ze zich na eenige weken zwart en ontleedt zich evenals het correspondeerende bromide.

Een poging om door additie van chloor aan hexatriëen tot een zuiver product te geraken, gaf geen resultaat.

Tetrabromide van het chlooracetine

Voor de bereiding van een broomadditie-product van het chlooracetine werden 4.75 gr. opgelost in het tienvoudig volume tetrachloorkoolstof en bij deze oplossing langzaam, onder afkoelen met ijs en zout, een oplossing van 8.7 gr. broom in 't zelfde oplosmiddel gevoegd.

De ontkleuring geschiedt langzaam en spoedig vertoonen zich broomwaterstofnevels; is ± $^4/_5$ van de op 4 atomen berekende hoeveelheid broom toegevoegd, dan verdwijnt de bruine kleur niet meer. Door een koolzuurstroom

wordt de broomwaterstof verdreven en het oplosmiddel vervolgens aan de lucht verdampt, waarna het gele, stroperige residu in een vacuum-exciccator boven kalk geplaatst wordt.

Na eenige dagen beginnen zich witte kristalnaaldjes af te zetten, die, wanneer ze niet meer vermeerderen, van de olie afgezogen en door wasschen met een weinig alkohol hiervan geheel bevrijd worden.

Herhaald omkristalliseeren gaf ten slotte een stof, met een smeltpunt van 126°—130°, bestaande uit fijne witte kristalnaaldjes.

Halogeenbepaling volgens STEPANOW gaf:

I 0.1835 gr. stof gebruikten 18.42 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$

II 0.1881 gr. stof „ 18.87 c.c. $^1/_{10}$ N. „

gevonden: I 71.29%, II 71.24% halogeen, berekend voor $C_8 H_{11} O_2 Cl Br_4$ 71.85% halogeen.

Deze stof mag dus waarschijnlijk als een der vele mogelijke tetrabromiden aangezien worden; uit de moederloog liet zich verder geen kristallijne stof meer isoleeren.

Bereiding van het chloorhydrine van het divinylglykol

Zooals boven vermeld, laat de gewone bereidingswijze van het chloorhydrine, inwerking van zoutzuur op het glykol, bij het divinylglykol in den steek; evenwel voerde een andere, die men als een partiëele verzeeping van het chlooracetine kan opvatten, tot het gewenschte resultaat [1]).

In vele gevallen gelukt het n.l. om door koken van een ester van een hoogeren alkohol met een lageren, bijv. met methylalkohol (welke een zeer groote esterificatie-snelheid

---

[1]) Voor de lit. over dit onderwerp zij verwezen naar Henry's verhandeling in Rec., 22, 166 (1903).

heeft) een omzetting in den volgenden zin te doen plaats grijpen:

$$R\,CH_2\,OOC\,R' + CH_3\,OH = R\,CH_2\,OH + CH_3\,OOC\,R'.$$

Deze methode, die door HENRY voor de bereiding van het aethyleenbroomhydrine uit het broomacetine is toegepast [1]), gaf ook bij het chlooracetine van het divinylglykol het gewenschte resultaat.

Ik nam de proef als volgt:

20 gr. chlooracetine, kookpunt 85°—92° bij p = 20 mM., werden gedurende 5 uur met 25 gr. te voren op kaliumcarbonaat gedroogden methylalkohol gekookt. De oplossing neemt hierbij een zwak zure reactie aan en kleurt zich bruin.

Na afdestilleeren der overmaat methylalkohol en ester, wordt het residu onder verminderden druk overgehaald en hieruit 8 gram van een bij 75°—78° bij p = 20 mM. kokende kleurlooze vloeistof verkregen.

Halogeenbepaling volgens STEPANOW gaf:

I 0.4187 gr. stof gebruiken 31.39 cc. $^1/_{10}$ N. zilvernitraat
II 0.2500 „ „ „ 18.69 cc. $^1/_{10}$ N. „ ,

0,3948 gr. stof in gesloten buis (met Cu O en zilverspiraal) verbrand gaven: 0,7831 gr. CO_2 en 02.606 gr. H_2O,

dus gev. 54.10 % C en 7.32 % H
I 26.50 % Cl II. 26.58 % Cl

ber. voor C_6H_9OCl 54,33 % C, 6.84 % H en 26,75 % Cl.

$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1.0575$

$n_D^{20} = 1.47713$

gev. $M_D = 35.42$

M_D ber. voor $C_6H_9OCl\,\frac{=}{2} = 35.37$.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy de Belg. 1901, p. 236.

Het aldus gevormde chloorhydrine is aanvankelijk een kleurlooze vloeistof, doch neemt na eenigen tijd een lichtbruine kleur en zure reactie aan.

Bereiding van het divinylaethyleenoxyde.

De bereiding van het oxyde door inwerking van natriumhydroxyde op het chlooracetine, heb ik onder verschillende omstandigheden uitgevoerd; de reactie laat zich door de volgende vergelijking voorstellen:

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - \underset{\underset{O\,O\,C\,CH_3}{|}}{CH} - CH = CH_2 + Na\,OH \longrightarrow$$

$$CH_2 = CH - \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH - CH} - CH = CH_2 + Na\,Cl + Na\,O\,O\,C\,CH_3 + H_2O.$$

In een op 140° (in een oliebad) verwarmd kolfje, waarin een overmaat van fijn gestampt natriumhydroxyde, met een ongeveer gelijke hoeveelheid zand gemengd, liet ik het chlooracetine druppelen. Er destilleert eene troebele vloeistof over, die zich in den ontvanger in twee lagen scheidt.

Nadat al het chlooracetine was toegevoegd, bracht ik de temperatuur van het oliebad langzaam op 200°, bij welke temperatuur ten slotte nevelvorming optreedt en gasvormige producten gevormd worden; de proef werd toen gestaakt.

De bovenste laag uit den ontvanger werd afgescheiden, op natriumhydroxyde gedroogd en gefractioneerd; de vloeistof kookte over een groot temperatuurinterval en de verschillende fracties waren sterk halogeenhoudend.

Hetgeen van 112°—122° was overgegaan, werd nog eenige malen over vaste natron gedestilleerd, waarbij telkens een betrekkelijk groote hoeveelheid in de kolf achter bleef;

op deze wijze kreeg ik een bij 112°—117° kokende fractie, die nu nog slechts sporen chloor bevatte, doch die bij analyse een veel te laag koolstofgehalte bleek te bezitten, n.l. 72.5 % C, terwijl de theorie voor C_6H_8O 74.95% C vereischt.

Een proef, waarbij het chlooracetine niet op vaste natron, maar bij eene verwarmde geconcentreerde oplossing gedruppeld werd, leverde geen beter resultaat, evenmin als het gebruik van kali in plaats van natron.

De beste bereidingswijze voor het oxyde bleek mij na verschillende proefnemingen de volgende te zijn.

Het chlooracetine wordt bij gedeelten, onder voortdurend schudden, bij een overmaat natronloog s. g. 1.45 gevoegd, waarbij verwarming optreedt en een brijachtige massa ontstaat, welke slechts weinig gekleurd is. Na nog eenigen tijd schudden destilleert men de massa onder verminderden druk uit het waterbad.

In den goed afgekoelden ontvanger verzamelen zich twee lagen; de bovenste (oxyde), die dan nog zwak halogeenhoudend is, wordt nog eenmaal over een weinig vaste natron gedestilleerd, waarbij het grootste deel beneden 120° overgaat en afzonderlijk wordt opgevangen.

Daar drogen op natron steeds geelkleuring veroorzaakt, werd deze fractie op natriumsulfaat gedroogd en daarna gefractioneerd; ongeveer drie kwart gaat nu bij 105°—110° over.

Ten slotte wordt het product, ter verwijdering van sporen vocht en een weinig halogeenhoudende stof, nog eenmaal over enkele calciumspaanders in een koolzuuratmosfeer gedestilleerd; verreweg het grootste deel kookt nu van 108°—109°.

Echter is ook volgens deze bereidingswijze de opbrengst

aan oxyde verre van quantitatief; ze is bovendien afwisselend en in hooge mate afhankelijk van de zuiverheid van het gebruikte chlooracetine.

De beste opbrengst, die ik verkregen heb, was uit 60 gr. chlooracetine, 6.5 gr. oxyde.

Het divinylaethyleenoxyde is een licht bewegelijke, kleurlooze vloeistof, met een onaangenamen, zeer scherpen reuk, zooals aan vele allylverbindingen eigen is. Eenmaal in zuiveren toestand, is het vrij bestendig; eerst na lang staan kleurt het zich geel. Met zuurstof samengebracht, neemt het deze zeer langzaam op, in tegenwoordigheid van kali veel sneller, het oxyde verandert hierbij in een gele, harsachtige massa; zoutzuurgas wordt oogenblikkelijk geaddeerd. Met semicarbazide ontstaat geen carbazon, evenmin met phenylhydrazine een hydrazon.

Elementairanalyse in gesloten buis gaf de volgende cijfers:

I 0.1667 gr. stof gaven 0.4584 gr. CO_2 en 0.1288 gr. H_2O
II 0.1699 „ „ „ 0.4640 „ „ en 0.1301 „ „
III 0.2321 „ „ „ 0.6373 „ „ en 0.1784 „ „

	gevonden:			theorie voor C_6H_8O:
	I	II	III	
% C	74.99	74.48	74.88	74.95
% H	8.58	8.51	8.49	8.39.

Moleculairgewichtsbepaling volgens VICTOR MEYER in xyloldamp, apparaat met stikstof gevuld:

I 0.1293 gr. oxyde
verplaatst gasvolume = 31.47 cM^3.
Bar. 763.4 mM. t = 17°

II 0.1428 gr. oxyde
verplaatst gasvolume = 35.50 cM.^{3}
bar. 763.4 mM. t = 17°

gevonden Mol. gew.	berekend voor C_6H_8O
I 102	96.
II 97	

Het soortelijk gewicht werd bepaald met een pyknometer en de refractie met den refractometer naar PULFRICH (Neukonstruktion); voor het oxyde, dat van verschillende bereidingen afkomstig was, vond ik de volgende waarden:

kpt 108°—109° p = 763 mM.
I $d_{4°}^{12°}$ = 0.8903 $n_D^{12°}$ = 1.45393
kpt 107°.8—108°.7 p = 765 mM. (Anschütz therm.)
II $d_{4°}^{11°}$ = 0.8902 $n_D^{11°}$ = 1.45413
kpt 107°.8—108°.6 p = 760 mM. (Anschütz therm.)
III $d_{4°}^{20°}$ = 0.8898 $n_D^{20°}$ = 1.45173.

Gevonden moleculair refractie:
I M_D = 29.21
II „ = 29.21 berekend voor C_6H_8O $\frac{=}{2}$ = 28.42.
III „ = 29.11

Dit verschil tusschen de berekende en gevonden refractie stemt niet overeen met hetgeen omtrent 't optisch gedrag der oxyden bekend is.

BRÜHL [1]) vond o.a., dat 't epichloorhydrine zich optisch normaal gedraagt; een berekening uit de door PERKIN [2])

[1]) B B. **24**. 65 (1891).
[2]) J. Chem. Soc. **63**. 488 (1893).

voor 't aethyleenoxyde gevonden waarden, geeft de volgende uitkomsten:

$d_{4°}^{7°} = 0.88654$ $n_D^{7°} = 1.35965$ gev. $M_D =$ 10.68,
voor C_2H_4O ber. $M_D = 10.88$

ook hier dus voldoende overeenstemming.

Ofschoon dus aangenomen mag worden, dat in het algemeen de oxyde-ring geen exaltatie te voorschijn roept, zou toch misschien de aanwezigheid van 2 dubbele bindingen in $\alpha-\beta$ stand t. o. v. den ring hierin wijziging kunnen brengen.

ROTH EN EISENLOHR [1]) geven althans op, dat de koolstofdriering, in conjugatie met een dubbele binding, een aanzienlijke exaltatie tengevolge heeft.

Inwerking van waterstof in statu nascendi op het oxyde.

De eigenschap van α-oxyden om onder den invloed van waterstof in statu nascendi den ring te openen, is door WURTZ [2]) bij het aethyleenoxyde en door LINNEMANN [3]) bij het propyleenoxyde geconstateerd.

Door een waterige oplossing van aethyleenoxyde in de koude met natriumamalgaam te behandelen, verkreeg WURTZ een oplossing, waarin hij, naast een weinig glykol en polyglykolen, aethylalkohol kon aantoonen. LINNEMANN verkreeg op dezelfde wijze uit het propyleenoxyde den isopropylalkohol in een opbrengst van 20 %; in beide gevallen heeft dus ringopening onder opneming van twee waterstofatomen plaats gehad.

---

1) Refractometrisches Hilfsbuch 1911. p. 84.
2) Ann. 122, 358 (1862).
3) Ann. 140, 178 (1866).

Door het divinylaethyleenoxyde evenzoo met een zwak reductiemiddel als natriumamalgaam te behandelen, hoopte ik, zonder dat tevens waterstof aan de dubbele bindingen geaddeerd werd, tot het vinylallylcarbinol,
$CH_2 = CH—CHOH—CH_2—CH=CH_2$ te geraken.

Daar het oxyde weinig in water oplosbaar is, bracht ik 5 gr. van deze stof in 40 cM^3. vochtigen aether en hierbij 100 gr. $2^1/_2$ procentig natriumamalgaam, terwijl ik door telkens toevoegen van een weinig ijsazijn er voor zorgde, dat de oplossing niet te sterk alkalisch werd.

Na afloop der reductie, schonk ik de vloeistof van het kwik af en behandelde na verwijdering van den aether het residu met stoom.

Het bovenste laagje van het destillaat, op natriumsulfaat gedroogd, bleek bijna geheel uit onveranderd oxyde te bestaan.

Een reductie met aluminiumamalgaam had iets beter resultaat, hier werd een weinig van een bij 130° kokende vloeistof verkregen (benevens onveranderd oxyde), die den reuk van het vinylallylcarbinol bezat.

Een poging om hieruit een gekristalliseerd urethaan te verkrijgen mislukte evenwel.

Reductie met natrium en alkohol geeft aanleiding tot de vorming van hooger kokende producten; bovendien wordt de vloeistof hierbij donker gekleurd en treden harsachtige bijmengsels op.

Daar het oxyde moeilijk in groote hoeveelheden te verkrijgen is, zag ik van verdere pogingen om door reductie hiervan tot het vinylallylcarbinol te komen af. Te meer, daar zelfs bij de inwerking van natriumamalgaam reeds een gedeeltelijke hydreering aan de dubbele binding plaats grijpt, zooals uit onderstaande cijfers volgt:

0.2951 gr. zuiver oxyde ontkleurden 8.4 cM^3. van een methylalkoholische broomoplossing.

0.2946 gr. van het teruggewonnen oxyde slechts 7.5 cM^3. van deze oplossing.

Inwerking van waterstof in statu nascendi op het chlooracetine.

De bekende methode om in gehalogeneerde verbindingen, met waterstof in statu nascendi, het halogeenatoom door waterstof te substitueeren, heb ik bij het chlooracetine van het divinylglykol toegepast, in de verwachting, dat hierbij de azijnzure ester van den gezochten alkohol zou optreden volgens deze vergelijking:

$$CH_2 = CH - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 + H_2 =$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 + HCl.$$

Ik nam de proef als volgt:

Ik loste 10 gr. chlooracetine op in 60 cM^3. aether, bracht in de oplossing eenig zink, dat te voren, door het eenigen tijd met een 2% kopersulfaatoplossing in aanraking te laten, met een laagje koper bedekt was; onder toevoegen van telkens kleine hoeveelheden zoutzuur, werd de reductie eenige uren voortgezet, waarna ik de aetherische oplossing van het onverbruikte zink afgoot, met soda neutraliseerde en den aether afdestilleerde.

Het residu, in water uitgegoten, gaf twee lagen, waar-

van de bovenste op kaliumcarbonaat werd gedroogd en daarna gefractioneerd.

Hetgeen beneden 85° overging werd afzonderlijk opgevangen; de thermometer begon toen snel te stijgen en, daar zich nevels in de kolf vormden, werd de destillatie verder onder verminderden druk voortgezet; bij p = 25 mM. ging een sterk halogeenhoudende vloeistof van 80°—125° over.

Het beneden 85° kokend product, nog eens gefractioneerd, gaf nu als hoofdbestanddeel een bij 78° - 85° kokende, halogeenvrije vloeistof, met den reuk van hexatriëen.

Door dezelfde reductie nog eens met 20 gram chooracetine te herhalen, bereidde ik een weinig meer van deze stof, die nu ten slotte nog over metallisch calcium gedestilleerd bij 77°—81° kookte (opbrengst ± 2 cM^3).

Zij vertoont de eigenschappen van het hexatriëen 1. 3. 5. In vast koolzuur en alkohol afgekoeld werd ze vast. Een weinig dezer stof in tetrachloorkoolstof bij -10° met broom behandeld, gaf witte kristalnaaldjes, die bij 80°—84° en na éénmaal omkristalliseeren uit alkohol bij 83°.5—84° smolten.

Deze gemengd met het dibromide, uit divinylglykol en phosphortribromide bereid, gaven geen verlaging van smeltpunt, zoodat we mogen aannemen, dat de verkregen stof, althans in hoofdzaak, uit hexatriëen 1. 3. 5 bestaat.

Voor het ontstaan van het hexatriëen onder deze omstandigheden, laat zich moeilijk een verklaring geven; een afsplitsing van azijnzuur uit den ester van het vinylallylcarbinol moet toch zeer onwaarschijnlijk geacht worden. Een halogeenonttrekking aan hexatriëen-dichloride, hetzij in het oorspronkelijk product aanwezig, hetzij uit chooracetine en zoutzuur ontstaan, zou misschien het optreden dezer koolwaterstof kunnen verklaren.

Synthese volgens GRIGNARD.

Een andere weg om tot het vinylallylcarbinol te geraken, wordt door GRIGNARD's synthese gegeven, n.l. de vorming van den alkohol uit allylbromide, magnesium en acroleïne. Echter werkt het allylbromide niet, zooals de verzadigde halogeenalkylen, onder vorming van de alkylmagnesiumverbinding op magnesium in. De reactie kan dus niet op de gewone wijze in twee tempo's:

1e vorming van het alkyl-magnesiumhalogenide in aetherische oplossing,

2e inwerking der carbonylverbinding op het alkyl-magnesiumhalogenide, uitgevoerd worden.

Door evenwel gelijktijdig de halogeen- en de carbonylverbinding met het magnesium samen te brengen, zijn ook met onverzadigde halogeenverbindingen verschillende alkoholsynthesen uitgevoerd [1]).

Op deze wijze kreeg bijv. RYSHENKO [2]) uit allylbromide, menthon en magnesium in aetherische oplossing het methylallylisopropylcyclohexanol in zeer goede opbrengst.

Langs dezen weg werd nu beproefd met allylbromide, acroleïne en magnesium het vinylallylcarbinol te synthetiseeren.

Het hiervoor benoodigde acroleïne werd door een overmaat loodoxyde met zorg van zwaveligzuur bevrijd, gedurende den nacht in de ijskast op chloorcalcium gedroogd en vervolgens gedestilleerd; hetgeen van 52°—54° kookte werd voor de reactie gebruikt.

In een kolf met opgaanden koeler worden 6 gram magnesiumspaanders met 30 cM^3. absoluten aether, een weinig

---

[1]) Ch. C. 1908 (II) 1412, 1910 (I) 739.
[2]) Ch. C. 1910 (I) 1143.

allylbromide en een spoor jodium eenigen tijd verwarmd. Zoodra de kleur van het jodium verdwenen is, wordt de verwarming gestaakt en langzaam een mengsel van 30 gr. allylbromide, 16 gr. acroleïne en 40 cM.^{3} aether toegedruppeld, waardoor de massa aan den kook blijft.

Spoedig vormen zich witte vlokken (waarschijnlijk gepolymeriseerd acroleïne), die door toevoeging van meer aether niet in oplossing gaan; af en toe verwarmen is noodig om de reactie in gang te houden.

Als de geheele hoeveelheid van het mengsel is toegevoegd, bevindt zich nog onaangetast magnesium in de kolf, waarvan de wand met een dik neerslag bedekt is.

Na nog een uur verwarmen, waarbij niet al het magnesium verdwijnt, wordt op ijs uitgegoten en het hierbij gevormde neerslag met zwavelzuur in oplossing gebracht.

Het in de reactiekolf achter gebleven neerslag, eveneens met ijswater en zuur behandeld, lost niet op.

De aetherische laag wordt van de waterige gescheiden, deze nog enkele malen met aether uitgetrokken en de verzamelde aetherische oplossingen met water, natriumbisulfiet (ter verwijdering van het aanwezige acroleïne, waarnaar de vloeistof nog sterk riekt) en soda gewasschen, vervolgens op kaliumcarbonaat gedroogd.

Na verwijdering van den aether werd het gele residu onder verminderden druk gedestilleerd, waarbij bij p= 36 mM. van 40°—65° 4 gram van een vloeistof overging; in de kolf blijft een stroperige massa achter, die heftig schuimt en niet zonder ontleding overgaat.

Hetgeen van 40°—65° overging gaf bij destillatie onder gewonen druk 2 gr. van een kleurlooze vloeistof, kokend van 125°—140°, nog sterk naar acroleïne riekend.

Een poging, om hieruit met phenylisocyanaat een gekristalliseerd urethaan te verkrijgen, gaf geen resultaat.

Een synthese met een minder snel polymeriseerend aldehyde, n.l. propionaldehyde, onder gelijke omstandigheden uitgevoerd, leverde niet veel beter resultaat.

Evenwel laat zich volgens een andere werkwijze, door FOURNIER [1]) en ENKLAAR [2]) voor de synthese van onverzadigde alkoholen toegepast, het vinylallylcarbinol gemakkelijk in groote hoeveelheid bereiden; ze berust hierop, dat bij bovenbeschreven reactie in plaats van magnesium, zink gebruikt wordt.

Somtijds echter geeft het eenig bezwaar, om bij gebruik van allylbromide, acroleïne en zink, de inwerking te doen beginnen; de hoedanigheid van het zink schijnt hierbij van invloed te zijn.

De gemakkelijkste inwerking en grootste opbrengst verkreeg ik met draaisel van geplette zinkplaat. Ook heeft bij gebruik van zink, dat van een vorige bereiding in de kolf is achtergebleven, de inwerking zeer gemakkelijk plaats.

In een kolf, met opgaanden koeler, worden 80 gram fijngeknipte zinkkrullen met 30 cM^3. absoluten aether, een weinig allylbromide en een spoor jodium eenigen tijd tot koken verhit en hierbij langzaam, onder verwarmen in een waterbad van 45° à 50°, een mengsel van 121 gr. allylbromide, 56 gr. acroleïne (als boven gezuiverd) en 90 gr. absoluten aether [3]) gedruppeld. De reactie treedt op deze wijze meestal spoedig

---

[1]) Bull (3) 11, 124 (1894).

[2]) Chem. Weekbl. 10, 60 (1912).

[3]) De aether was eerst door middel van eenige pijpjes vaste natron, waarmede men hem eenige dagen laat staan, van water en alkohol bevrijd en daarna gedestilleerd. Het destillaat werd met phosphorpentoxyde geschud en dan daarvan afgeschonken. Met blank Na gaf deze aether geen waterstofontwikkeling.

op, hetgeen door een voorbijgaande troebeling en schuimen van den aether merkbaar wordt. Blijft de inwerking eenigen tijd uit, dan is toevoeging van nog een weinig jodium of allyljodide en flink opkoken meestal voldoende om de reactie op gang te brengen.

Als ongeveer driekwart van het mengsel is toegevoegd, wordt nog met 40 cM^3 aether verdund.

Ten slotte verwarmt men nog een half uur op een waterbad; de reactie is dan afgeloopen en de reuk van het acroleïne totaal verdwenen.

De inhoud der kolf is eenigszins stroperig en grijs gekleurd, doch laat zich gemakkelijk van het, in overmaat gebruikte, zink afschenken; een merkbare hoeveelheid neerslag is niet aanwezig.

Na afkoelen (de beste opbrengst wordt verkregen door het product onmiddellijk te verwerken en niet een nacht over te laten staan) wordt de aetherische oplossing in ijswater uitgegoten en het achtergebleven zink met een weinig aether nagespoeld.

Dan brengt men het gevormde neerslag van basisch zinkzout met verdund zwavelzuur in oplossing, scheidt de lagen, trekt de waterige laag nog eenige malen met aether uit en droogt vervolgens de aetherische oplossing, na wasschen met water en soda, op natriumsulfaat of kaliumcarbonaat.

Na verwijdering van den aether wordt het geel gekleurde residu onder verminderden druk gedestilleerd, waarbij een groot gedeelte bij p = 35 mM. van 55°—65° overgaat. In de kolf blijft een gele, stroperige, massa achter, die bij verwarming heftig schuimt.

De fractie 55°—65°, op een weinig kaliumcarbonaat gedroogd en bij gewonen druk gefractioneerd, geeft in een

opbrengst van ± 40% het vinylallylcarbinol als een eenigszins stroperige, kleurlooze vloeistof, kpt. 131°—133° bij p = 760 mM. met een reuk, die aan allylalkohol doet denken, doch niet de prikkelende nawerking daarvan heeft.

Met alkohol en aether in iedere verhouding mengbaar, lost ze in de ± 15-voudige hoeveelheid water bij gewone temperatuur op.

De elementair-analyse gaf de volgende cijfers:

0.2209 gr. stof gaven 0.5939 gr. CO_2 en 0.2066 gr H_2O

gevonden:		berekend voor $C_6H_{10}O$:	
73.32%	C	73.41%	C
10.39%	H	10.28%	H

Mol. gew. bep. volgens VICTOR MEYER in anilinedamp.

I 0.1122 gr. alkohol, II 0.1085 gr. alkohol;
verplaatsgasvolume I 24.5 cM³., t = 9° , bar. = 760.6 mM.
II 23.7 cM³., t = 9.°4, bar. = 760.6 mM.

gev. Mol. gew. I 107.6 II 107.8 ber. 98.08

Mol. gew. bep. volgens HOFMANN

bij 100° 0.050 gr. stof
h = 752 mM. t = 14°.5
h′ = 659 mM. t = 100° v = 120 cM³.
gev. Mol. gew. 94.54 berekend 98.08

Vinylallylcarbinol addeert broom. In het begin gaat de ontkleuring van broom in methylalkoholische oplossing zeer snel; tegen het einde veel langzamer.

Als eindpunt der titratie werd aangenomen, het tijdstip, na hetwelk de oplossing met 3 druppels 10 minuten gekleurd bleef.

0.1100 gr. alkohol gebruiken 18,39 cM³. broom opl. welke 19,25 mg broom per cM³. bevat (met thiosulfaat gesteld); gev. dus 354 mG. Br voor additie gebruikt, theor. 366 mG. Br.

De optische constanten en 't soortelijk gewicht werden bepaald met het nauwkeurig gefractioneerde praeparaat.

45 gr. alkohol werden in 3 fracties uiteengelegd.

p = 769 mM. Anschütz thermometer in $^1/_5°$ verdeeld, kwikdraad geheel in den damp.

131°.8—132.°4	7 gr; fractie A	$d_{4°}^{10°,5} = 0.8695$	$n_D^{10°,5} = 1.45183$
132°.4—132°.6	20 „ ; „ B	$d_{4°,}^{10°,5} = 0.8698$	$n_D^{10°,5} = 1.45233$
132°.6—133°.3	12 „ ; „ C	$d_{4°}^{10°,5} = 0.8697$	$n_D^{10°,5} = 1.45243$

gev. M_D fr. A = 30.42
„ „ „ B = 30.43
„ „ „ C = 30.44

theor. voor $C_6H_{10}O\overline{=}_2$.
30.498

Derivaten van het vinylallycarbinol

Phenylurethaan.

5.1 gr. phenylisocyanaat met 4.2 gr. vinylallylcarbinol gemengd, waardoor geen warmteontwikkeling optreedt, worden in een kolfje met ingeslepen koeler eenigen tijd op een waterbad verwarmd, waarbij de massa zich donker kleurt. Bij afkoeling is ze dik stroperig; de scherpe reuk van het phenylisocyanaat is geheel verdwenen. Kristallen zetten zich niet af, ook niet na maanden staan, evenmin wanneer de massa op -60° wordt afgekoeld.

Een gedeelte hiervan, met stoom behandeld en daarna in aether opgenomen, laat bij verdampen van den aether een stroperige massa achter, waarin enkele kristalnaaldjes,

die evenwel het smeltpunt van diphenylureum vertoonen.

De rest, in vacuo bij p = 22 mM. gedestilleerd, gaat grootendeels van 185°—189° over, zonder merkbaar residu. In den ontvanger zetten zich nu enkele kristallen af, die, van het vloeibare product gescheiden en met een weinig aether gewasschen, bij 232° smelten (smpt. diphenylureum 235°).

Het vloeibare gedeelte, nog eens gedestilleerd, gaat bij p = 32 mM. van 195°—199° over, waarbij zich in den ontvanger weer eenige kristallen afzetten, die echter bij staan niet vermeerderen.

Een stikstofbepaling gaf 12.11% N, terwijl het urethaan 6.45% N bevat.

Ook REIF[1]) geeft op, dat hij van een reeks van onverzadigde alkoholen, uit crotonaldehyde en alkyl-magnesiumverbindingen bereid, geen urethanen heeft kunnen verkrijgen.

Bereiding van het bromide.

15 gram vinylallylcarbinol worden langzaam, onder afkoelen, bij 17 gr. phosphortribomide gevoegd en daarna eenigen tijd aan zich zelf overgelaten, waarbij een weinig broomwaterstof ontwijkt. Vervolgens in water uitgegoten met soda en water gewasschen en op chloorcalium gedroogd, gaat bij p = 40 mM. (onder gewonen druk heeft ontleding plaats) de hoofdmassa van 65°—85° over; een zwarte rest blijft in de kolf achter.

Deze fractie, nog eenige keeren gedestilleerd, gaf het bromide als een bij p = 35 mM. van 59°—63° kokende, kleurlooze vloeistof met een soortelijk gewicht van 1.255 bij 15°.

I Halogeen bep. (volgens LIEBIG):

0.3809 gr bromide geven 0.4453 gr. AgBr.

[1]) B.B. 41, 2740 (1908).

II Halogeenbep. (volgens STEPANOW) 0.3226 gr. bromide gebruiken 20.04 cM.^{3} $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$

gev. I 49.75% Br

gev. II 49.65% Br

theor. voor C_6H_9Br. 49.64% Br.

In chloroform opgelost, neemt het lichaam snel één molecuul broom op; de verdere additie heeft zeer langzaam plaats.

Azijnzure ester van het carbinol.

Bij 12 gr. vinylallylcarbinol, met 18 gr. azijnzuuranhydride gemengd, voegde ik 0.1 gr. geconc. zwavelzuur in een weinig azijnzuuranhydride opgelost. De massa wordt warm en kleurt zich donker, zonder evenwel aan de kook te gaan.

Na eenigen tijd staan, voegde ik eene, met het gebruikte zwavelzuur aequivalente, hoeveelheid watervrij natriumacetaat toe, destilleerde tot 140° het azijnzuur en het anhydride af en daarna de rest onder verminderden druk.

Het destillaat, met soda gewasschen en op kaliumcarbonaat gedroogd, werd vervolgens bij gewonen druk gedestilleerd:

p = 744 mM. tot 149° (kleine voorloop)

149°—152° (hoofdfractie 12 gr.)

152°—154°

De hoofdfractie nog eens gedestilleerd (kwikdraad geheel in den damp) kookte nu bij 151°.2—152°.7 p = 768 mM.

s.g. bij 15° = 0.913 (pyknometerbep.)

s.g. bij 8° = 0.921 (Westf. balans)

refractie $n_D^{7°}$ = 1.43678

M_D gev. [1]): 39.78

M_D ber. voor $C_6H_9O.OC_2H_3$ $|\overline{2}$: 39.74.

[1]) s.g. voor 1° gecorrigeerd.

Verzeepingsproef.

De ester werd met 25 cM³. alkoholische natron (correspondeerend met 126.20 cM³. H_2SO_4 0.1029 N.) verzeept en met H_2SO_4. 0.1029 N. teruggetitreerd, waarbij phenolphtaleïne als indicator.

I stof: 0.7524 gr.

II „ 0.8924 gr.

voor het terugtitreeren waren noodig I 74.34 cM³. H_2SO_4
II 64.86 cM³. H_2SO_4

ber. I 42.6 %, II 42.5% zuur,
theor. 42.8 % zuur.

Bromeeren van het vinylallylcarbinol.

20 gr. (1 mol) van den dubbel onverzadigden alkohol, met gelijk volume methylalkohol verdund, werden afgekoeld in ijs en zout en hierbij langzaam onder omroeren, 93 cM³. (1 mol) van een oplossing van 35.0 gr. broom in 100 cM³. methylalkohol gebracht; de ontkleuring heeft snel plaats, zonder merkbare broomwaterstofontwikkeling of donkerkleuring. Vervolgens destilleerde ik den methylalkohol af, wiesch het residu met water en verdunde loog en droogde het op chloorcalcium.

Onder verminderden druk gedestilleerd, gaat bij p = 25 mM. tot 135° een vloeistof over, die zeer sterk den reuk van het vinylallylaethylbromide bezit; dan stijgt de temperatuur van 135°—150°, waarna sterke ontleding optreedt; een vrij aanzienlijke zwarte massa, die bij bekoeling vast wordt, blijft achter.

De fractie 135°—150°, die zich spoedig zwart kleurt, nog eens gedestilleerd, kookt nu in hoofdzaak bij p = 23 mM. van 132°—138°, echter niet zonder ontleding en kleuring.

Een halogeenbepaling volgens LIEBIG gaf 61.97 % Br.; de theorie vereischt voor het dibroom-additieproduct van het carbinol ($C_6H_{10}O\ Br_2$) 61.35 % Br.

Door additie van 2 atomen broom aan dezen dubbel onverzadigden alkohol kunnen, afgezien van de stereoisomeren, die hierbij mogelijkerwijze optreden, zich twee verschillende verbindingen vormen, naar gelang de additie aan de allyl- of aan de vinylgroep heeft plaats gehad n.l.

$CH_2Br - CHBr - CH_2 - CHOH - CH = CH_2$ of
$CH_2 = CH - CH_2 - CHOH - CHBr - CH_2Br$.

Ik heb getracht door oxydatie hieromtrent uitsluitsel te verkrijgen. Immers mag men verwachten, dat een krachtig oxydeerende stof, bijv. salpeterzuur, uit de eerste verbinding dibroomboterzuur, uit de tweede daarentegen dibroompropionzuur zal doen ontstaan.

4 gram van het broomadditieproduct werden in een retortje bij 16 gr. salpeterzuur s.g. 1.47 gebracht; in het begin is de stof opgelost, doch spoedig scheidt zich een olielaagje af en treden bruine dampen op.

De retort wordt dan langzaam aan in het waterbad verwarmd; er destilleert een zure vloeistof over, waaruit zich bij verdunning met water enkele halogeenhoudende oliedruppels afscheiden.

Nadat het grootste deel van het salpeterzuur overgedestilleerd was, werd de inhoud der retort in een kristalliseerschaaltje geschonken en boven kalk in een exsiccator geplaatst. Na eenige dagen scheidden zich rijkelijk kristallen af, waartusschen slechts weinig oliedruppeltjes. De kristallen, tusschen filtreerpapier afgeperst en uit kokend water om-

gekristalliseerd, bleken geen halogeen te bevatten en smolten bij 99°; door titratie met loog, alsmede door de mengproef, constateerde ik, dat hier oxaalzuur gevormd was.

Een oxydatie met kaliumbichromaat en zwavelzuur, op grootere schaal, gaf evenmin resultaat. De geheele massa veranderde in een bruinen koek, waaruit zich met ammoniak geen spoor van een zuur liet uittrekken.

Vorming van een tetrabromide uit het carbinol.

Bij een weinig van het dibromide, opgelost in chloroform, werd zoo lang een oplossing van broom gevoegd tot de bruine kleur niet meer verdween.

De chloroform aan de lucht verdampt, liet een bruine vloeistof achter, waaruit zich na eenige dagen kristalnaaldjes afscheidden, die, door persen tusschen filtreerpapier van de aanhangende vloeistof bevrijd en uit petroleumaether omgekristalliseerd, bij 80° smolten.

Hetzelfde product bereidde ik in grootere hoeveelheid door 10 gr. vinylallylcarbinol, in chloroform opgelost, met broom te behandelen tot blijvende bruinkleuring, het oplosmiddel te verdampen en de zich uit het residu afscheidende kristallen door afzuigen van de vloeibare producten te scheiden.

De kristallen, een drietal malen uit petroleumaether omgekristalliseerd, smolten bij 85°—85°.5.

Het smeltpunt blijft bij verder omkristalliseeren constant.

Deze stof is uiterst gemakkelijk oplosbaar in chloroform, alkohol en aethylacetaat; in petroleumaether minder, waaruit ze zich goed laat omkristalliseeren.

Halogeenbepaling volgens LIEBIG:

0.2118 gr. stof geven 0.3810 gr. Ag Br, gev. 76.56 % Br.

Halogeenbepaling volgens STEPANOW:

0.2373 gebruiken 22.68 cM³. $^1/_{10}$ N $AgNO_3$, gev. 76.39 % Br.

theor. voor $C_6H_{10}O\,Br_4$ = 76.52 % Br.

Bij de additie van broom, aan de beide aethyleenbindingen van het vinylallylcarbinol, is natuurlijk weer het optreden van verschillende isomeren mogelijk.

Het vinylallylcarbinol zelf geeft, daar de aethyleenbindingen eindstandig geplaatst zijn, geen gevallen van geometrische isomerie; het bevat echter één asymmetrisch koolstofatoom; het product, zooals dit bij de inwerking van allylhalogenide op acroleïne ontstaat, vormt dus een mengsel van slechts twee alkoholen, die elkaars spiegelbeeld zijn.

Wanneer evenwel door de additie van 4 atomen broom, dit onverzadigde lichaam in een verzadigd wordt overgevoerd

$$CH_2Br—\underset{*}{C}HBr—CH_2—\underset{*}{C}HOH—\underset{*}{C}HBr—CH_2Br,$$

heeft dit ten gevolge, dat er in het tetrabromide 3 asym. C-atomen optreden. We hebben hier dus het geval, dat het lichaam, geen vlak van symmetrie vertoonende, zoodat geen vorming van lichamen inactief door inwendige compensatie mogelijk is, 2^3 isomeren geeft (van 'T HOFF en LE BEL), welke 8 lichamen, twee aan twee elkaars spiegelbeeld zijnde, het optreden van vier racematen doet voorzien.

In de vloeibare producten, die steeds in groote hoeveelheid bij de bromeering optreden, kunnen dus nog drie andere tetrabromiden aanwezig zijn.

Ik heb getracht door destillatie hier nog een scheiding te bewerken, evenwel kookt bij p = 14 mM. een groot gedeelte van 160°—190°, waarbij sterke kleuring en ontleding optreedt.

Door afkoeling lieten zich hieruit geen kristallijne verbindingen winnen, zoodat van de vier mogelijke tetrabromiden slechts één tot nu toe in zuiveren toestand verkregen is.

Inwerking van ammoniak en aminen op vinylallylmethylbromide.

Om eenige meerdere derivaten van het vinylallylcarbinol te bereiden, heb ik beproefd, door inwerking van ammoniak op het vinylallylmethylbromide, tot de correspondeerende aminoverbinding te geraken. Ik verkreeg hierbij evenwel slechts sporen van amine, benevens een weinig hexatriëen en hooger kokende producten, waaruit het oorspronkelijke bromide niet terug te winnen was.

Ik verhitte 12 gr. bromide met overmaat ammoniak, in 96 % alkoholische oplossing, gedurende 6 uur in een dicht gesmolten buis op 100°.

De inhoud der buis verdunde ik met een weinig water; er scheidde zich een bruingekleurd bovendrijvend laagje af. A.

Bij neutraliseeren met broomwaterstof en toevoegen van meer water, vormt zich een tweede laagje B, niet met A mengbaar.

De waterige alkoholische oplossing werd vervolgens tot een klein volume ingedampt en hierbij vaste natron gevoegd, waardoor enkele rood gekleurde oliedruppeltjes kwamen bovendrijven, die in aether werden opgenomen; na verdampen van den aether bracht ik het geringe residu, dat een zeer sterken aminereuk bezat, in alkoholische oplossing met pikrylchloride samen; een gekristalliseerd pikramide ontstond niet. Het laagje A met een weinig water gewasschen en op natron gedroogd, gaf bij destillatie een weinig, beneden 100° kokend, product, waarin, door middel van het broomad-

ditieproduct, hexatriëen kon worden aangetoond; het hooger kokende, 215°—265°, bezat in sterke mate den reuk van aminoalkohol.

De laag B, eveneens gedestilleerd, gaf een weinig vloeistof lichter dan water, hoewel halogeenhoudend, kokend bij 140°—160°, p= 22 mM., terwijl de rest in de fractioneerkolf ontleedde.

Verwarming van het bromide met ammoniak bij lagere temperatuur gaf geen beter resultaat.

Door het bromide in benzolische oplossing bij gewone temperatuur met ammoniak te behandelen, verkreeg ik afscheiding van kristallen, die echter uit ammoniumbromide bleken te bestaan.

Werkt dus de ammoniak hier in hoofdzaak onder afsplitsing van broomwaterstof, met enkele secundaire aminen laten zich, in goede opbrengst, de correspondeerende tertiaire aminen bereiden.

Ik heb deze reactie met diaethylamine en met piperidine uitgevoerd.

Bij 10 gr. diaethylamine, opgelost in 20 gr. droog benzol, werd onder afkoeling 18 gr. vinylallylmethylbromide langzaam toegedruppeld. Spoedig scheidt zich een rijkelijk neerslag van witte kristalnaaldjes af, dat bij staan vermeerderde.

Na eenige uren loste ik de kristallen in water op, scheidde ze van de benzollaag, behandelde de waterige oplossing met vaste natron, waarbij zich een bruin gekleurd laagje amine afscheidde; na drogen onder verminderden druk gedestilleerd, ging het bij p = 60 mM. grootendeels van 88°--100° over.

Een volgende destillatie gaf het diaethylamino-vinyl-

allylmethaan als een kleurlooze, eenigszins stroperige, bij p = 60 mM. van 94°—96° kokende vloeistof, die zich bij staan een weinig kleurt.

Ze is mengbaar met alkohol en aether; hoewel weinig oplosbaar in water, geeft ze hieraan echter een sterk alkalische reactie.

$d_4^{7°.8} = 0.8072$

$n_D^{7°.8} = 1.45543$ $\quad M_D$ gev. = 51.51

$C_{10}H_{19}N|\overline{=}$ ber. = 51.38.

Een moleculairgewichtsbepaling, door titratie, gaf: 155.3 en 155.7; berekend mol. gew. = 153.16.

I Gew. amine 0.2699 gr. } getitreerd met HCl 0.1180 N
II „ „ 0.2591 „ } lakmoes als indicator.

I gebruikt 14.73 cc.
II „ 14.10 cc.

Stikstofbepaling:

I 0.2609 gr. stof gaven 20.1 cM^3. N, bar. 764 mM., t = 15.°5
II 0.2122 gr. „ „ 17.4 cM^3. „ „ 762 mM., t = 18.°

gevonden I 9.01 % N.
„ II 9.41 % „
theor. voor $C_{10}H_{19}N$ 9.15 % N.

Het amine in alkoholische oplossing met pikrinezuur samengebracht, geeft een neerslag van het pikraat; gele naaldjes, smpt. 43°.5—44°. Omkristalliseeren uit hetzelfde oplosmiddel bracht het smpt. op 44°—44°.5.

Stikstofbepaling in het pikraat:

I 0,2122 gr. pikraat gaven 27,4 cM^3. N, bar = 766 mM., t = 18°
II 0,2042 gr. „ „ 26,4 cM^3. „ „ = 765 mM., t = 19°

gevonden I 14,85% N.
„ II 14,87% „
theor. voor $(C_{10}H_{19}N)\ C_6H_3O(NO_2)_3$ 14.66 % N.

Piperidine werkt op het bromide volkomen analoog in.

Bij 4.8 gr. piperidine, met 5 gr. benzol verdund, druppelde ik langzaam, onder afkoelen, 9 gr. vinylallylmethylbromide.

Spoedig stolde de massa tot een brij van kristallen; deze loste ik in water op en behandelde de oplossing met vaste natron. De afgescheiden laag, op natron gedroogd en gedestilleerd, gaf het amine als een bij p = 50 mM van 120°—125° kokende, kleurlooze vloeistof.

Een warme oplossing van het amine in alkohol, met een eveneens alkoholische oplossing van pikrinezuur samengebracht, gaf bij afkoeling een brij van gele naaldjes, die na eenige keeren omkristalliseeren bij 96°.5—97° smolten.

Stikstofbepaling in het pikraat:

I 0.2174 gr geven 26.9 cM^3. N, bar = 761 mM., t = 16°.5.
II 0.2026 „ „ 25.2 cM^3. „ „ = 761 mM., t = 17°.
gevonden I 14.36% N
„ II 14.38% „
berekend voor $(C_{11}H_{19}N)\ C_6H_3O(NO_2)_3$ 14.22% N.

Oxydatie-proeven met vinylallylcarbinol.

De gewone bereidingswijze van aldehyden en ketonen: oxydatie van primaire en secundaire alkoholen, die ook bij enkele onverzadigde alkoholen is toegepast, en wel door CAHOURS en HOFMANN [1]) bij den allylalkohol, door SEMMLER [2]) bij het geraniol, heeft bij dezen dubbel onverzadigden alkohol niet tot het gewenschte resultaat gevoerd. Bij de, met verschillende middelen, uitgevoerde oxydaties, liet zich

1) Ann 102, 291 (1857).
2) B.B. 23, 2966 (1890).

onder de gevormde producten met de gewone ketonreagentia, semicarbazide en p-nitrophenyl- en phenylhydrazine, geen keton aantoonen; in de meeste gevallen werd het grootste deel van den alkohol overanderd teruggewonnen, terwijl verder acroleïne kon worden aangetoond.

De oorzaak hiervan is zeker wel gelegen in het uitermate onverzadigd karakter, dat een keton van de samenstelling $CH_2 = CH - CH_2 - CO - CH = CH_2$, vinylallylketon, bezit, waardoor dit onder verbreking van de koolstofketen gemakkelijk verder geoxydeerd zal worden.

Ik had reeds verschillende oxydatiemiddelen in hun werking op het vinylallylcarbinol nagegaan, toen mij bleek, dat door BLAISE en MAIRE [1]) eenige aliphatische vinylketonen bereid waren.

Door inwerking van β-chloorpropionylchloride op zinkalkylen verkregen zij β-chloorgesubstitueerde ketonen $CH_2Cl - CH_2 - CO - R$, die, door verhitting met een tertiaire base (diaethylaniline), zoutzuur verliezen en aldus het vinylketon leveren.

Zij beschrijven deze ketonen als lichamen met zeer stekenden reuk, in water weinig oplosbaar, die door alkali zeer snel gepolymeriseerd worden, doch ook in zuiveren toestand in den loop van eenige weken in onoplosbare verbindingen overgaan. Eveneens treedt ook bij destillatie onder gewonen druk reeds gedeeltelijke polymerisatie op. In hun gedrag t.o.v. phenylhydrazine wijken ze van de gewone ketonen af, zij geven hiermede, evenals acroleïne, pyrazolinederivaten; met semicarbazide ontstaan witte neerslagen van de samenstelling van het semicarbazon, echter zijn deze

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (4) 3, 265 (1908).

verbindingen in de gewone oplosmiddelen onoplosbaar.

De groote veranderlijkheid der vinylketonen maakt dus het ontstaan van het vinylallylketon uit den alkohol bij het gebruik van krachtige oxydatiemiddelen, zooals chroomzuur en sulfomonoperzuur, weinig waarschijnlijk. Ik wil dan ook deze proeven niet alle vermelden, maar slechts de volgende mededeelen:

3 gr. carbinol in 50 cM^3. abs.aether opgelost, werden met 7,5 gr. zilveroxyde (versch geprecipiteerd en daarna met alkohol en aether nagewasschen) en 10 gr. watervrij natriumsulfaat gedurende 3 dagen op de schudmachine geschud; de bruine kleur van het zilveroxyde was toen geheel verdwenen, een deel van het zilver had zich als een spiegel op den wand der flesch afgezet.

De eenigszins stekend riekende vloeistof werd van het neerslag afgefiltreerd en de aether met een hoog opzet afgedestilleerd, de rest gefractioneerd; ruim 2 gr. alkohol (kpt 130°—133°) kon ik hierbij onveranderd terugwinnen.

In hetgeen van 100°—130° was overgegaan, kon geen keton werden aangetoond.

Een methode, om bij oxydatie van onverzadigde verbindingen, de dubbele koolstofbinding voor de inwerking van het oxydatiemiddel te vrijwaren, welke door CASPARY en TOLLENS [1]) bij de oxydatie van allylalkohol tot acrylzuur is toegepast, is de volgende:

De onverzadigde verbinding, bijv. allylalkohol, wordt door broomadditie in den verzadigden dibroompropylalkohol overgevoerd en deze geoxydeerd tot het zuur; door daaraan de broomatomen te onttrekken en aldus de dubbele binding

---

[1]) Ann. 167, 241 (1873).

opnieuw te doen ontstaan, wordt een onverzadigd zuur, het acrylzuur, verkregen.

Volgens deze methode, die in 't bovenbeschreven geval zeer goede resultaten geeft, liet zich het keton echter niet bereiden.

Ik ging als volgt te werk: 5 gr. vinylallylcarbinol, opgelost in 20 cM^3. tetrachloorkoolstof, werd met de berekende hoeveelheid (4 atomen) broom in het tetrabromide omgezet en deze oplossing aan oxydatie met chroomzuur onderworpen; na afdampen der tetrachloorkoolstof werd de massa met zinkstof en absoluten alkohol behandeld; de alkohol grootendeels afgedestilleerd, het residu in water uitgegoten en vervolgens in aether opgenomen. Na verdampen van den aether bleef er een weinig van een nog halogeenhoudende vloeistof achter; keton kon niet worden aangetoond.

Dehydreeren van het carbinol.

Van de eigenschap, dat volgens SABATIER en SENDERENS bereid, katalytisch koper, bij temperaturen boven 200° de primaire alkoholen in aldehyden en waterstof splitst, is door BOUVEAULT [1]) gebruik gemaakt, om uit den onverzadigden alkohol geraniol tot het correspondeerende aldehyde, citraal, te komen.

Een nadeel van deze methode is evenwel, dat bij de temperatuur, waarbij de reactie plaats heeft, en die voor alkoholen met stijgend moleculair gewicht steeds hooger genomen moet worden [2]), tevens een met de temperatuur toenemende bijreactie optreedt, waarbij, onder afsplitsing

[1]) Bull Soc. Chim. (4) 3, 119 (1908).

[2]) Bouveault geeft op voor aethylalkohol 200°
propylalkohol 230°
butylalkohol 240°

van kooloxyde uit het gevormde aldehyde, koolwaterstoffen ontstaan. Bij olefinische verbindingen grijpt nog een gelijktijdig hydreeren der dubbele koolstofbinding plaats. Aan dit laatste bezwaar kan evenwel door vermindering van druk tegemoet worden gekomen.

Ik heb onder de volgende omstandigheden het vinylallylcarbinol aan de werking van het katalytisch koper onderworpen.

Over versch gereduceerd koper, dat vóór en na de proef met positief resultaat op zijn activiteit tegenover aethylalkohol beproefd werd, leidde ik bij 250°—280° in een uur tijds de damp van 10 gr vinylallylcarbinol, terwijl gelijktijdig een langzame stroom koolzuurgas mede door de buis met koper gevoerd werd.

Slechts weinig waterstof werd opgevangen, de vloeistof in den ontvanger was geel gekleurd.

Deze aan destillatie onderworpen gaf enkele, zeer stekend riekende druppels, die van 110°—130° overgingen; de rest, bijna 14 gram, kookte van 130°—134°; een weinig bleef in de kolf achter. Keton kon niet worden aangetoond.

Chloorwaterstof-onttrekking aan het chlooracetine.

Terloops wil ik hier nog melding maken van enkele proeven, die ik, uitgaande van de volgende overwegingen, genomen heb.

Het chlooracetine

$$CH^2 = CH - CHCl - CH(OOCCH_3) - CH = CH_2$$

is op te vatten als een azijnzure ester van een α-gechloorden alkohol. Wanneer het nu gelukte aan deze stof, onder uitsluiting van water, zoodat geen verzeeping van den ester plaats kan hebben, op de volgende wijze zoutzuur te onttrekken,

$$CH_2 = CH - CH\,Cl - CH\,(OOC\,CH_3) - CH = CH_2 \xrightarrow{-HCl}$$

$$CH_2 = CH - CH = C\,(OOC\,CH_3) - CH = CH_2,$$

dan zou het aldus verkregen product de ester van een vinylalkohol zijn. Bij verzeepen zou de ontstane alkohol dan waarschijnlijk in het gezochte keton overgaan.

$$CH_2 = CH - CH = C\,OH - CH = CH_2$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO - CH = CH_2.$$

De proeven, waarbij piperidine, chinoline en dimethylaniline als zoutzuuronttrekkend middel gebruikt werden, gaven slechts geringe hoeveelheden van nog sterk halogeenhoudende producten, waaruit door destillatie geen zuiver lichaam te verkrijgen was.

De pinakoline-zetting.

Zooals reeds vermeld is, kunnen de α-oxyden in het algemeen niet uit de glykolen door middel van waterontrekkende middelen verkregen worden. De α-glykolen toch ondergaan onder invloed daarvan, en onder dien van tal van andere stoffen, een eigenaardige omzetting. Onder waterafsplitsing en verspringing van een waterstofatoom of een koolwaterstofrest ontstaan aldehyden of ketonen, soms ook beide, somtijds treden ook onverzadigde koolwaterstoffen op. Dit is de bekende pinakoline-omzetting.

Bij glykolen van het type waartoe het sym. divinylglykol behoort, n.l. sym. digesubstitueerde, zijn enkele gevallen van dergelijke omlegging bekend; het dimethylglykol gaat onder invloed van verdund zoutzuur over in het methylaethylketon:

$$CH_3 - CHOH - CHOH - CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$$ [1])

Uit hydrobenzoïne (ook isohydrobenzoïne) ontstaat het diphenylacetaldehyde onder invloed van verdund H_2SO_4 waarbij tevens oxyden van de dubbele moleculaire grootte optreden:

$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2CH - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H.\end{matrix};$$ [2])

terwijl uit 44′ dichloorhydrobenzoïne analoog het correspondeerend dichlooraldehyde ontstaat [3]).

In het eerste geval is dus door verspringing van een waterstofatoom het keton; in het tweede door verplaatsing van de phenylgroep het aldehyde ontstaan.

KOOPAL [4]) stelt nu voor de verplaatsing van groepen bij de pinakoline-omzetting der glykolen van het sym. type een tabel op, waarin deze groepen gerangschikt worden naar de bewegelijkheid, die zij bij die omzetting vertoonen.

In deze tabel is de C_6H_5-groep hooger geplaatst dan het H-atoom en dit op zijn beurt beweeglijker dan de CH_3-groep, terwijl voor de hoogere koolwaterstofresten wordt aangegeven, dat ze niet beweeglijk zijn.

Gaan we nu aan de hand van deze tabel het waarschijnlijk verloop dezer omzetting bij het divinylglykol na, dan zoude, de vinylgroep als hoogere koolwaterstofrest beschouwd, deze minder beweeglijk zijn dan een waterstof-

---

1) Krassuski, J. russ 34, 539.
2) Breuer en Zincke, Ann. 198, 182 (1879).
3) Montagne Rec. 21, 30 (1902).
4) Dissertatie Leiden, (1911) pag. 36.

atoom en dus door verspringen van dit laatstgenoemde een keton ontstaan:

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{H}{O}}{\overset{H \longrightarrow H}{C}} - \underset{\underset{H}{O}}{C} - CH = CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2 = CH - CO - CH_2 - CH = CH_2,$$

het vinylallylketon.

Evenwel dient opgemerkt te worden, dat onverzadigde koolwaterstofresten in haar gedrag dikwijls aanzienlijk van de verzadigde afwijken, juist wat betreft haar beweeglijkheid.

Zoo vond VAN ROMBURGH [1]), dat allylformiaat zich met ammoniak gemakkelijk omzet tot allylalkohol en formamide, terwijl de analoge verzadigde ester, propylformiaat, onder dezelfde omstandigheden veel moeielijker aangetast wordt.

Volgens CLAISEN [2]) leggen de allylaethers van een reeks van phenolen zich bij verhitting gemakkelijk om tot lichamen, waarin de allylgroep aan een C-atoom van de kern gebonden is; ook hier dus verplaatsing der onverzadigde rest, terwijl bij aethers als anisol en phenetol van een dergelijke omlegging geen sprake is.

Ook is door TIFFENEAU [3]) waargenomen, dat enkele vinylaethers door verdunde zuren gemakkelijk gehydrolyseerd worden, terwijl toch de aethers overigens tot de zeer bestendige verbindingen behooren.

Deze, in vele gevallen, grootere beweeglijkheid van een onverzadigde ten opzichte van die van een verzadigde alkylrest,

---

1) Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, 1905, 117.
2) B.B. 45, 3157 (1912); Claisen en Eisleb, Ann. 401. 21 (1913).
3) Bull. Soc. Chim. (4) 1, 1212 (1907).

zou een verloop van de pinakolineomzetting in dezen zin:

$$CH_2 = CH - CHOH - CHOH - CH = CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \!\!> C - CH = (CH = CH_2)_2,$$

waarbij dus, onder verspringing der vinylgroep, de vorming van het divinylacetaldehyde zou plaats hebben, niet onwaarschijnlijk maken.

Met beslistheid laat zich echter over het verloop der reactie niet veel zeggen, daar noch een keton, noch een aldehyde van boven aangegeven samenstelling is geïsoleerd.

Wel vormde zich bij de inwerking van verschillende zuren en van een wateronttrekkend middel, als phtaalzuuranhydride, op het divinylglykol een cyclisch aldehyde, voor welks ontstaan ongetwijfeld de verplaatsing van een koolwaterstofrest moet worden aangenomen, doch de geringe opbrengst, waarin dit lichaam verkregen werd, sluit geenszins een gelijktijdig verloop van de reactie in den eerst aangegeven zin, n.l. tot keton, geheel uit.

Van een keton toch als het vinylallylketon mag, naar analogie met ander vinylketonen [1]), verwacht worden, dat het onder de omstandigheden, waarbij deze omzetting is uitgevoerd, zich gemakkelijk zal polymeriseeren en aldus aan de waarneming ontsnappen.

Onder de agentia, die pinakoline-omzetting kunnen bewerken, behoort ook het acetylchloride [2]). De mogelijkheid was dus niet uitgesloten, dat in de laag kokende fracties van het reactieproduct, bij de bereiding van het chlooracetine

---

1) Blaise en Maire, Bull. Soc. Chim. (4) 3, 265 (1908).
2) Acree, Am. Ch. J. 33, 190 (1905).
Montagne, Rec. 26. 253 (1907).

uit divinylglykol en acetylchloride ontstaan, een weinig keton of aldehyde aanwezig was. Evenwel addeeren de vinylketonen zeer gemakkelijk zoutzuur, zoodat deze verbinding, zooal gevormd, zich toch weer in hooger kokend gechloord keton kan hebben omgezet.

Daar als vermoedelijk kookpunt van het vinylallylketon ± 125° kan aangenomen worden, werd uit bovenbedoelde fracties een geringe hoeveelheid vloeistof van 120°—130° afgedestilleerd en hierin met de gewone ketonreagentia, semicarbazide, p-nitrophenylhydrazine en phenylhydrazine gereageerd; gekristalliseerde verbindingen scheidden zich evenwel niet af.

De volgende proef gaf evenmin resultaat.

Ik verhitte 5 gr. divinylglykol met 30 cM^3. water en enkele druppels broomwaterstofzuur in een toegesmolten buis eenige uren op 120°. Er scheidde zich een donker gekleurd laagje af, zwaarder dan water, dat in aether opgenomen en op chloorcalcium gedroogd bij destillatie p = 30 mM. van 70°—200° kookte. In het laagst kokend gedeelte werd tevergeefs naar keton gezocht.

Dergelijke proeven met zwavelzuur van verschillende concentraties herhaald, leidden evenmin tot resultaat.

De betrekkelijke gemakkelijkheid, waarmede enkele α- β- onverzadigde alkoholen, als vinylallylcarbinol [1]), propenylaethylcarbinol en vinylpropylcarbinol [2]) met phtaalzuuranhydride water afsplitsen, bracht mij er toe, om deze reactie ook bij het divinylglykol te beproeven.

Gedroeg deze tweewaardige alkohol zich als een der

---

[1]) Zie dissertatie Muller, Utrecht 1913, blz. 23.

[2]) Een β- γ- onverzadigde alkohol, het allylaethylcarbinol, geeft, zooals mij bleek, onder deze omstandigheden zeer moeilijk water af.

bovenstaande eenwaardige, dan zoude, bij onttrekking van één molecuul water een alkohol:
$CH^2 = CH - CH = COH - CH = CH_2$ ontstaan, die zich volgens den regel van ERLENMEYER tot keton zou isomeriseeren.

Ook was het mogelijk, dat bij verlies van twee H_2O in bovenaangegeven zin een koolwaterstof van de samenstelling $CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$ zou optreden, die wellicht, analoog aan andere acetyleenkoolwaterstoffen, water kan opnemen en eveneens het keton geven.

15 Gr. glykol met 20 gr. phtaalzuuranhydride (versch gesmolten) werden in een LADENBURG-kolfje in een oliebad langzaam verwarmd; de ontvanger koelde ik in ijs en zout af.

Het oliebad werd ten slotte op 210° gebracht; in den ontvanger verzamelden zich in den loop van enkele uren twee lagen. De bovenste, geel gekleurde, van de waterige laag gescheiden, werd met water gewasschen en op natriumsulfaat gedroogd, vervolgens gedestilleerd gaf zij:
van 80°—130° enkele druppels (niet nader onderzocht),
„ 130°—160° 2 à 3 cM^3. vloeistof, iets geel gekleurd, met den reuk van benzaldehyde.

De thermometer steeg tot 170°, waarna ontleding optrad; in de kolf bleef een donker gekleurde, taaie massa achter.

De fractie 130°—160°, alsmede hetgeen tot 170° was opgevangen, gaf met semicarbazide een rijkelijk neerslag van een semicarbazon smpt. (zonder omkristalliseeren), 203°.

Deze verbinding bleek identiek te zijn met die, welke door MULLER [1]) uit de hoog kokende fracties van het, bij inwerking van mierenzuur op divinylglykol ontstane, hexatriëen [2]) verkregen was.

---

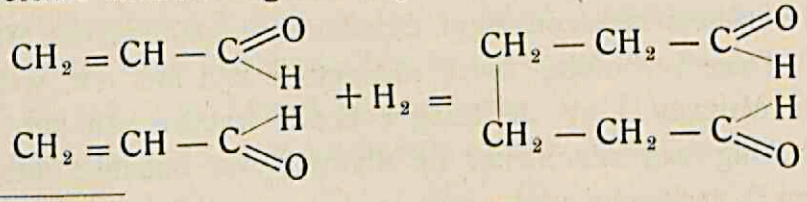
1) Dissertatie Utrecht (1913) p. 52.
2) Zie v. Romburgh en v. Dorssen, Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam 1906, p. 538.

Aanvankelijk werd niet anders gedacht, of deze stof was het semicarbazon van het vinylallylketon, totdat MULLER, de proef op grootere schaal uitvoerend, op grond van reductievermogen (de stof gaf n.l. zeer gemakkelijk met zilveroxyde-ammoniak een zilverspiegel), hoog soortelijk gewicht en optische constanten, tot de conclusie kwam, dat hier een cyclisch aldehyde en wel waarschijnlijk het Δ' cyclopenteenaldehyde ontstaan was.

Dit cyclisch aldehyde is in de litteratuur [1]) zeer onvolledig beschreven; waarschijnlijk is het slechts in geringe hoeveelheden verkregen, althans de eenige opgave omtrent het kookpunt luidt: kokend bij ongeveer 168°, welk cijfer aanzienlijk van dat van MULLER kpt. 150°—153° afwijkt.

Ik besloot daarom de vorming van dit aldehyde uit het glykol nader te bestudeeren; zoo mogelijk de opbrengst te verbeteren en het lichaam, via een gekristalliseerd product, in zuiveren toestand af te zonderen.

In de eerste plaats bleek mij, dat het divinylglykol, zooals dit voor de verschillende bereidingen gebruikt werd, bij destillatie met water reeds een weinig aldehyde geeft. Daar verder WOHL en SCHWEITZER (l.c.) gevonden hadden, dat het adipinezuurdialdehyde bij verhitting met water het cyclisch aldehyde levert, werd aan de mogelijkheid gedacht of de reductie van het acroleïne misschien gedeeltelijk in dezen zin was verloopen:



[1]) Von Bayer en van Liebig, B.B. 31, 2108 (1898);
Wallach, Ann. 347, 326 (1906);
Wohl en Schweitzer, B.B. 39, 896 (1906);
Willstätter en Sonnenfeld, B.B. 46, 2958 (1913).

en dus het divinylglykol een weinig van dit dialdehyde (kpt 92°—94° p = 9 mM.) bevatte, dat bij destillatie met water in de cyclische verbinding overgaat.

Om na te gaan of dit het geval was, nam ik de volgende proeven.

Ik fractioneerde het divinylglykol eerst eenige malen en onderwierp het aldus gezuiverde product aan de volgende bewerkingen:

5 gr. glykol, in 20 cM^3. water opgelost, werden langzaam gedestilleerd, waarbij het volume in de kolf, door toedruppelen van water, constant werd gehouden. In het destillaat, tweemaal vijf cM^3., kon met semicarbazide geen aldehyde worden aangetoond. Aangenomen mag dus worden, dat adipinezuuraldehyde, zoo al in het oorspronkelyk glykol aanwezig, hier althans afwezig is.

6 gr. van dit glykol met 6 gr. mierenzuur werden langzaam gedestilleerd, en de bovenste laag van het destillaat gefractionneerd. Tot 90° gaat hexatriëen over; hetgeen hooger kookte gaf met semicarbazide behandeld, een rijkelijk neerslag van semicarbazon. Het smpt. van het ruwe product was 200°.

$7^1/_2$ gr. glykol met 2 gr. phtaalzuuranhydride langzaam verhit leverde mij 0.8 gr. semicarbazon.

5 gr. glykol, zeer langzaam onder gewonen druk gedestilleerd, gaf eveneens een weinig van deze verbinding.

De volgende bereiding echter geeft het beste resultaat.

10 gr. glykol worden met 5 gr. ijsazijn langzaam gedestilleerd en het destillaat gefractioneerd; hetgeen van 140°—180° overkomt geeft met semicarbazide behandeld, 2.4 gr. semicarbazon, smpt. 207°; het hooger kokende opnieuw met azijnzuur behandeld, levert weer een weinig van deze verbinding.

Eenige bereidingen, waarbij het glykol met zwavelzuur

van verschillende concentraties gedestilleerd werd, gaven een geringe hoeveelheid van een veel minder zuivere semicarbazide-verbinding.

Ook uit den voorloop, bij de glykolbereiding [1]) verkregen, werden nog enkele grammen van de verbinding afgezonderd.

Deze hoeveelheden semicarbazon uit alkohol omgekristalliseerd, leverden mij 25 gr. van de zuivere verbinding, smpt. 208°, waaruit nu op de volgende wijze het aldehyde in vrijheid werd gesteld.

In een ruime kolf met koolzuurgas gevuld, waarin ook gedurende de destillatie koolzuur geleid werd, bracht ik 4 gr. semicarbazon, met water in een mortier tot een brij aangewreven, en 100 cM³. tweeprocentig zwavelzuur. Bij destillatie gaan aanvankelijk enkele kleurlooze oliedruppels over, doch spoedig een waterige oplossing van het aldehyde. De kristallen van het semicarbazon in de destilleerkolf lossen vrij snel op, in het begin kleurt de oplossing zich zeer licht geel, doch spoedig wordt ze donkerder en ten slotte, wanneer in het destillaat geen aldehyde meer kan aangetoond worden, is ze bruin gekleurd.

De eerste 3 à 4 cM³. destillaat, waarop een klein laagje aldehyde drijft, worden in een scheitrechter, met koolzuurgas gevuld, geschonken, en de waterige oplossingen opnieuw gedestilleerd, waardoor zich in het begin weer enkele oliedruppels afscheidden, die bij de vorige gevoegd werden.

Op deze wijze werd al het semicarbazon verwerkt en verkreeg ik 9 à 10 gr. van een, iets geel gekleurde, vloeistof, die op gesmolten chloorcalcium gedroogd werd.

[1]) Zie pag. 52.

Deze vloeistof vervolgens in een koolzuuratmospheer gedestilleerd gaf het volgende resultaat:

p = 756.5 mM.
fractie tot 154° iets vochtig,
„ 154°—156°, 5.5 gr.
„ 156° –170° enkele druppels.

De fractie 154°—156° werd opnieuw gedestilleerd; bijna alles gaat nu van 153°—154°.5 over, p = 750 mM.

Het aldus verkregen aldehyde is een iets geel getinte vloeistof; de reuk gelijkt sprekend op dien van benzaldehyde.

Zij is met alkohol en aether mengbaar en in de ongeveer twaalfvoudige hoeveelheid water oplosbaar.

De elementair-analyse in gesloten buis gaf de volgende cijfers:

	I	II
afgewogen stof:	0.3037 gr.	0.2010 gr.
gev. CO_2:	0.8294 gr.	0.5491 gr.
„ H_2O:	0.2354 gr.	0.1594 gr.
gevonden dus	I 74.48% C.	II 74.50% C.
	8.61% H.	8.81% H.

theor. voor C_6H_8O: 74.95 % C.
8.39 % H.

Voor dichtheid en optische constanten werd gevonden:

$$d_{4^\circ}^{12^\circ.8} = 0.9728$$
$$n_{\alpha}^{12^\circ.8} = 1.48539$$
$$n_{D}^{12^\circ.8} = 1.48976$$
$$n_{\beta}^{12^\circ.8} = 1.50132$$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
gev.	28.32	28.54	29.11	0.79
ber. voor Δ' cyclo-penteen-aldehyde:	27.09	27.25	27.62	0.53
E M:	+1.23	+1.29	+1.49	+0.26
E Σ:	+1.28	+1.34	+1.55	+49%

Vergelijken we deze waarden met die, welke voor een ander cyclisch aldehyde, het benzaldehyde [1]), gevonden zijn, hetwelk eveneens één geconjugeerd systeem van dubbele bindingen bevat (de aethyleenbindingen der benzolkern gedragen zich toch als een neutraal geconjugeerd systeem), $E\,\Sigma\alpha = +0.99$ $E\,\Sigma_D = +1.02$ $E\,\Sigma\alpha - \Sigma\beta = +45\,\%$ dan stemmen de waarden voor de specifieke exaltatie der dispersie hiermede vrij goed overeen, met die der refractie is dit minder het geval.

Behalve door het smeltpunt van het semicarbazon werd nog op de volgende wijzen de identiteit met het, door WALLACH verkregen, Δ' cyclo-penteenaldehyde vastgesteld.

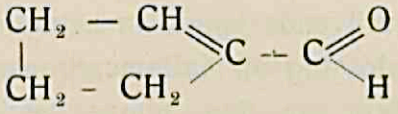
a. Bij 1.5 gr. aldehyde, opgelost in 100 cM³. water, werd langzaam zooveel van een ± 6 % kaliumpermanganaat-oplossing gevoegd, tot de violette kleur bleef, terwijl werd zorg gedragen, dat de temperatuur niet al te zeer steeg. Na van het mangaanperoxyde te zijn afgefiltreerd, werd de oplossing tot een klein volume ingedampt, vervolgens aangezuurd en met aether uitgeschud. Uit de aetherische oplossing kristalliseeren witte naaldjes, die, na eenige malen uit benzol te zijn omgekristalliseerd, bij 97° smelten, en met glutaarzuur gemengd geen smeltpunts-verlaging geven.

[1]) Eisenlohr, Spectrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, pag. 130.

b. 2.4 gr. aldehyde werden in water opgelost en gedurende 2 dagen met 25 gr. versch gepraecipiteerd zilveroxyde in een waterbad verwarmd. Bij de nog warme oplossing voegde ik 5 gr. soda en na filtratie verdampte ik haar vervolgens tot een klein volume.

Het residu aangezuurd en met aether uitgetrokken gaf donker gekleurde kristallen, die, uit water met een weinig beenderenkool omgekristalliseerd, witte naaldjes gaven met een smpt. 118°—119°. Het aldus verkregen lichaam is het cyclo-penteencarboonzuur, waarvoor WALLACH[1]) als smpt. 119° opgeeft.

Hiermede is wel voldoende aangetoond, dat het uit divinylglykol ontstane product met het Δ' cyclo-penteen-aldehyde identiek is en dus de formule



heeft.

Ik heb nog nagegaan, of dit cyclisch aldehyde eenige overeenkomst in eigenschappen vertoonde met het benz-aldehyde, waarmede het in reuk volkomen overeenstemt.

Een condensatie met dimethylaniline, tot een, met malachietgroen analoge, kleurstof gelukte niet; evenmin kon ik een met dibenzalaceton overeenkomstige verbinding uit het aldehyde bereiden, terwijl ook in zijn gedrag t.o.v. alkoholische kali dit lichaam van het aromatische aldehyde afwijkt.

Inwerking van ammoniak en aminen op het divinyl-aethyleen-oxyde.

Zooals vermeld is, werken ammoniak, primaire en

[1]) Wallach l. c.

secundaire aminen op α-oxyden in, onder vorming van aminoalkoholen.

Om het oxyde-karakter van het bovenvermelde lichaam nog nader vast te stellen, liet ik hierop ammoniak, allylamine en diaethylamine inwerken, waardoor in 't eerste en tweede geval een gekristalliseerde, in 't laatste geval een vloeibare aminoalkohol verkregen werd.

Inwerking van ammoniak.

5.5 gr. divinylaethyleen-oxyde verwarmde ik met het viervoudig volume 33% ammoniak, in een toegesmolten buisje, gedurende eenige uren in een waterbad. Het aanvankelijk bovendrijvende oxyde is dan in oplossing gegaan en bij afkoelen scheidt zich een weinig van een zware olie af.

De inhoud der buis werd met kaliumcarbonaat behandeld, het bovendrijvende laagje in aether opgenomen en deze aetherische oplossing op kaliumcarbonaat gedroogd.

Na verwijdering van den aether destilleerde ik het residu.

Als hoofdfractie gaat bij p = 50 mM. van 112°—118° een kleurlooze vloeistof over, die bij nogmaals destilleeren van 112°—114° kookt (2.9 gr.), en spoedig vast wordt. (Een weinig hooger kokend product werd niet onderzocht.)

Als smeltpunt dezer stof werd gevonden 19°.5—21°; een stikstofbepaling gaf de volgende uitkomst:
0.2657 gr. stof gaven 27.85 cM³. N. bar. 762 mM., t = 19°
gev. 12.02 % N.
ber. voor $C_6H_{11}ON$ 12.39 %N.

Deze verbinding is in water bij gewone temperatuur weinig, in alkohol en aether goed oplosbaar.

Met pikrinezuur in alkoholische oplossing samengebracht,

scheidt zich geen pikraat af; bij verdampen van het oplosmiddel blijft een donker gekleurde olie achter, welke niet kristalliseert.

Inwerking van allylamine.

4 gr. oxyde werden met 3.5 gr. allylamine en 1 gr. water gedurende eenige uren in een toegesmolten buisje verwarmd, de massa vervolgens op kaliumcarbonaat gedroogd en gedestilleerd.

Bij p = 13 mM. gaat van 96°—96.°5 een kleurlooze, stroperige vloeistof over, die spoedig kristalliseert.

Ook uit het chlooracetine en allylamine laat zich deze aminoalkohol bereiden, evenwel is het hierbij gevormde product veel minder zuiver en is een herhaald fractioneeren en omkristalliseeren uit petroleumaether noodig om het in zuiveren toestand te verkrijgen.

Deze verbinding kristalliseert in witte, wollige naaldjes, smpt. 38° en is in water bij gewone temperatuur weinig, in alkohol en aether goed oplosbaar.

De stikstofbepaling gaf de volgende uitkomsten:

I 0.2258 gr. stof gaven 17.9 cM³. N bar. 773 mM., t = 19°.
II 0.1928 „ „ „ 15.5 „ „ „ 773 „ t = 20°.
gev. I 9.19 % N II 9.02 % N.
theor. voor $C_9H_{15}ON$ 9.15 % N.

Ook in dit geval werd met pikrinezuur geen gekristalliseerde verbinding verkregen.

Inwerking van diaethylamine.

5 gr. oxyde op dezelfde wijze met 5 gr. diaethylamine en 1.5 gr. water behandeld, gaf 3.5 gr. van een aminoalkohol, kpt. 117°—120° bij p = 50 mM.

Door afkoelen werd de vloeistof niet vast, bij staan kleurde ze zich eenigszins.

Stikstofbepaling:

0.3028 gr. stof gaven 21.65 cM³. N bar. 770 mM. t = 14° gev. 8.46 % N.

theor. voor $C_{10}H_{19}ON$ 8.28 % N.

$d_{4°}^{20°}$ = 0.8902

$n_D^{20°}$ = 1.46380

M_D gev. = 52.36

M_D ber. voor $C_{10}H_{19}ON$ $\overline{|}_2$ = 52.90.

Ook hier kon met pikrinezuur geen gekristalliseerde verbinding afgescheiden worden.

Door den diaethylaminoalkohol met benzoylchloride in den benzoëzuren ester om te zetten, en dezen in alkoholische oplossing met pikrinezuur samen te brengen, werd een gekristalliseerd pikraat verkregen, smpt. 132°.

Stikstofbepaling:

I 0.2750 gr. stof gaven 26.70 cM³. N bar. = 756 mM. t = 15°.5

II 0.2913 „ „ „ 28.11 „ „ „ = 754 „ t = 14°

gev. I 11.23 % N II 11.20 % N.

ber. voor $C_{17}H_{23}O_2N(C_6H_2(NO_2)_3OH)$ 11.16 % N.

Terloops zij hier vermeld, dat het oxyde uit manniet (zie inleiding), bij verhitten met allylamine op 120°, geen inwerking vertoont.

Korte beschrijving der proeven, die genomen werden om een der andere oxyden van het hexatriëen 1.3.5 te verkrijgen.

De pogingen, om het oxyde van de samenstelling $CH_2 = CH - CH - CH = CH - CH_2$ (met O-brug) te bereiden, hadden geen resultaat, daar het mij niet mogelijk was het correspon-

deerende glykol $CH_2 = CH - CHOH - CH = CH - CH_2OH$ te verkrijgen.

Wel wees LOBRY DE BRUYN [1]) er op, dat door de aldolcondensatie van het acroleïne een lichaam van de samenstelling $CH_2 = CH - CHOH - CH = CH - C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ zou kunnen gevormd worden. Indien dit zoo ware, zou het bij reductie het gezochte glykol leveren; echter gedraagt het onverzadigde aldehyde zich tegenover de hierbij gebruikelijke condensatiemiddelen anders dan de verzadigde.

De proeven met tal van stoffen als pyridine, potasch enz. en in waterige, alkoholische en aetherische oplossingen van acroleïne uitgevoerd, leverden slechts producten, die niet te destilleeren waren.

Intusschen is uit de onderzoekingen van LIEBEN [2]) gebleken, dat bij de aldolcondensatie dikwijls binding optreedt tusschen het C-atoom van de aldehydegroep van het eene en het α-C-atoom van een ander molecuul aldehyde, zoodat, als bijv. bij propionaldehyde, lichamen met vertakte keten optreden.

Met acroleïne zijn ook weinig condensatie's gelukt; een enkel voorbeeld is de vorming van het vinylacrylzuur door DÖBNER [3]) uit acroleïne, malonester en pyridine in aetherische oplossing, alsmede de chinoline-synthese van SKRAUP, waar wellicht het acroleïne intermediair gevormd wordt.

Evenmin laten zich uit acroleïne met een keton, als aceton, eenvoudige condensatieproducten isoleeren.

Zooals uit de onderzoekingen van KNOEVENAGEL [4])

---

1) Rec. 4, 231 (1885).
2) M. 22, 289, (1901).
3) B.B. 35, 1136 (1902).
4) Ann. 281, 25 (1894); 288, 321 (1895); 303, 223 (1898).

gebleken is, geven tal van aldehyden, zoowel aliphatische als cyclische, onder invloed van geringe hoeveelheden van secundaire aminen, met acetylazijnester fraai gekristalliseerde condensatieproducten.

Het acroleïne gedraagt zich anders; ook hierbij treden weer producten op, die niet kristalliseeren en niet te destilleeren zijn. Het verzadigde propionaldehyde geeft, zooals mij bleek, op normale wijze den propylideendiacetylazijnester [1]).

Daar dus door condensatie van acroleïne geen product te verkrijgen was, dat tot het gezochte glykol zou kunnen voeren, heb ik nog getracht, door additie van onderchlorigzuur aan het hexatriëen 1.3.5 een, met een der oxyden correspondeerend, chloorhydrine te verkrijgen. Echter traden hierbij slechts zwart gekleurde, niet te destilleeren, stoffen op; waarschijnlijk werkt het onderchlorigzuur hier ook oxydeerend op de koolwaterstof in.

Nog langs geheel anderen weg heb ik getracht tot een der oxyden te geraken, uitgaande van de volgende overwegingen.

Wanneer, bij de additie van twee atomen broom aan het vinylallylcarbinol, een dibromide van de samenstelling $CH_2Br-CHBr-CH_2-CHOH-CH=CH_2$ ontstaat, ware het niet onmogelijk, dat dit lichaam, bij broomwaterstof-ont-

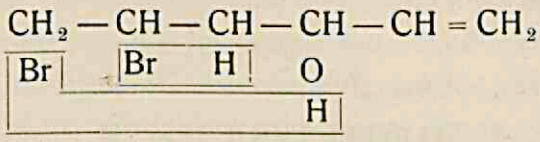
---

1) Op de wijze, zooals door Knoevenagel, Ann. 288, 323 (1895), beschreven is, condenseerde ik propionaldehyde en acetylazijnester met behulp van diaethylamine. Men verkrijgt dan den propylideendiacetylazijnester als kleurlooze naaldjes, smpt. 75°—75,°5.

Elementair-analyse:

I 0,1888 gr. stof geven 0,4132 gr. CO_2 en 0,1379 gr. H_2O
II 0,2476 gr. „ „ 0,5447 gr. CO_2 „ 0,1802 gr. H_2O
gew. I 59.69 % C en 8.12 % H.
II 60,00 % C „ 8.09 % H.
theor. voor $C_{15}H_{24}O_6$ 59,95 % C en 8.06 % H.

trekking zou overgaan in een stof van de samenstelling C_6H_8O,



Er ontstond dan ook, bij behandeling van het bromeeringsproduct van vinylallylcarbinol met alkoholische kali een vloeistof met een eigenaardigen, mosterdachtigen reuk, welke ook aan het, door FAUCONNIER bereide, oxyde eigen is. Echter was de opbrengst van dien aard, dat ik, althans voorloopig, van een verder onderzoek moest afzien.

HOOFDSTUK II

OVER ENKELE DERIVATEN VAN DUBBEL-ONVERZADIGDE KOOLWATERSTOFFEN

Daar van de enkel-onverzadigde oxyden slechts weinige voorbeelden in de litteratuur bekend zijn, kwam het mij gewenscht voor, om ook van deze klasse van lichamen te trachten enkele representanten te bereiden. Ik koos hiervoor weer de reeks C_6 met normale keten, te meer, daar door VAN MAANEN, bij reductie van het oxyde C_6H_8O, een lichaam verkregen was van de samenstelling $C_6H_{10}O$, dat waarschijnlijk in hetzelfde verband staat met een normaal hexadiëen als de verbinding C_6H_8O met het hexatriëen, en dus misschien langs dezen weg een nadere structuurbepaling bereikt kon worden.

De additie van het onderchlorigzuur van enkel-onverzadigde koolwaterstoffen, met daaropvolgende zoutzuurafsplitsing, die voor de bereiding van tal van α-oxyden goede diensten bewezen heeft, zou ook in dit geval kunnen worden toegepast, mits de reactie zich zoo liet leiden, dat bij inwerking van moleculaire hoeveelheden onderchlorigzuur en diëenkoolwaterstof per molecuul koolwaterstof één molecuul geaddeerd werd.

Ik ging daarom eerst na, hoe het β-methylbutadiëen,

$$CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2,$$

het isopreen, welke koolwaterstof

tegenwoordig door de *isopreenlamp van* HARRIES gemakkelijk te verkrijgen is, zich ten opzichte van HOCl gedraagt.

De ervaring hierbij opgedaan deed verwachten, dat ook bij de hoogere (C_6) termen de additie, althans in voldoende mate, 1. mol. op 1. mol. zou plaats vinden. Echter blijkt het monochloorhydrine zich in zoo geringe mate te vormen, dat aan een bereiding der oxyden langs dezen weg niet gedacht kan worden.

Bereiding van het isopreen.

Het isopreen werd volgens de methode van HARRIES[1]) met de isopreenlamp uit carveen bereid.

Op deze wijze laat zich gemakkelijk in korten tijd een flinke hoeveelheid isopreen verkrijgen; echter vormen zich door het langdurig koken van het carveen hoog moleculaire verbindingen, die af en toe uit het apparaat verwijderd moeten worden, daar anders de opbrengst vermindert.

Aldus verkreeg ik uit 100 gr. carveen 40 gr. isopreen kpt 35°—37°, $n_D^{15°} = 1.42315$.

Bereiding van het HOCl.

Voor de bereiding van het onderchlorigzuur volgde ik de methode door REFORMATSKY[2]) aangegeven.

In een door ijs gekoelde kolf, waarin geel kwikoxyde met vijfmaal zijn volume ijswater overgoten, werd zoo lang een chloorstroom geleid, tot het kwikoxyde verdwenen was; tegen het einde werd de kolf af en toe flink omgeschud, om overmaat van chloor te vermijden. De oplossing van

---

1) Ann. 383, 228 (1911).
2) J. f. pr. Ch. (2) 40, 396 (1889).

onderchlorigzuur werd vervolgens voor ± $^2/_3$ afgedestilleerd en in het geel gekleurde destillaat zoo lang een krachtige stroom koolzuurgas geleid, totdat hieraan niet meer de reuk van chloor was waar te nemen. Door titratie werd de sterkte der oplossing bepaald en deze dan tot ± 2 % verdund.

Additie van HOCl aan het isopreen.

42 gram isopreen en 200 cM^3 ijswater werden in een ruime flesch, die geheel in ijs stond, met een roerinrichting, gedreven door een electromotor, krachtig geturbineerd.

Hierbij werd langzaam een eveneens afgekoelde oplossing van de berekende hoeveelheid onderchlorigzuur in ± 5 kwartier tijd toegevoegd.

De reuk van het onderchlorigzuur verdwijnt spontaan.

De troebele, zure oplossing, waarin zich een weinig van een zware olie afzet en die nog naar isopreen riekt, werd door een nat filter gefiltreerd, met keukenzout verzadigd en driemaal met aether uitgetrokken. De aetherische oplossing wiesch ik met natriumbicarbonaat-oplossing, droogde ze op natriumsulfaat, waarna ik den aether afdestilleerde en het residu vervolgens fractioneerde, waarbij ik de volgende fracties opving:

45°—142°,

142°—150°, hoofdfractie, 22 gr., welke zich spoedig donker kleurt,

150°—155°,

vervolgens onder verminderden druk bij p = 40 mM. 70°—100° en 100°—160°; de rest in de kolf ontleedt.

De fractie 100°—160° ziet donker violet en wordt bij bekoeling gedeeltelijk vast.

Deze vaste massa, uit een weinig aether omgekristalli-

seerd, smolt bij 80° en is waarschijnlijk het dichloorhydrine van het isopreen [1]).

De fractie 142°—150° werd, ter verwijdering van hooger gechloorde producten, in water opgelost, de troebele oplossing helder gefiltreerd, weer met keukenzout verzadigd, uitgeaetherd enz.

Door fractionneeren werd nu 11 gram van een kleurlooze vloeistof verkregen, die bij p = 760 mM. van 143°—144° kookte met de volgende physische eigenschappen: [2])

$d_{4°}^{15°} = 1.067$ $n_D^{15°} = 1.46156$ M_D gev. = 31.03

M_D ber. voor C_5H_9OCl $\overline{|}$ = 31.21,

I Cl bep. volgens LIEBIG: 0.2208 gr. stof gaven 0.2658 gr. Ag Cl.

II „ „ „ STEPANOW: 0.3701 gr. stof gebruikten 30.77 cM^3. $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$.

Elementair-analyse in gesloten buis met koperoxyde en zilverspiraal:

0.2723 gr. stof gaven 0.4993 gr. CO_2 en 0.2078 gr. H_2O.
0.3040 „ „ „ 0.5592 „ „ „ 0.2290 „ „

gev. I	50.00 % C	8.48 % H	29.77 % Cl
II	50.16 „ C	8.37 „ H	29.47 „ Cl
ber. voor C_5H_9OCl.:	49.78 „ C	7.53 „ H	29.41 „ Cl
(„ „ $C_5H_{11}OCl$:	48.96 „ C	9.05 „ H	28.93 „ Cl)

Deze verbinding addeert zeer langzaam broom in oplossing van tetrachloorkoolstof. In het zonlicht heeft snelle ontkleuring plaats, waarbij zich tevens een weinig broomwaterstof ontwikkelt.

---

[1]) Ch. C. 1899 (1) 587. Als smeltpunt dezer verbinding geeft Mokiewsky op 82°.5.

[2]) Als kookpunt voor het chloorhydrine van het trimethylaethyleen, dat dikwijls als bijmengsel van het isopreen optreedt, wordt opgegeven 141°

$d_{0°}^{0°} = 1.0562$ $d_{22°}^{22°} = 1.0352$

Het chloorhydrine in waterige oplossing met onderchlorigzuur behandeld, geeft weer de kristallijne verbinding: het isopreendichloorhydrine.

Bereiding van het isopreenoxyde.

Het chloorhydrine werd met een overmaat natronloog (s.g. 1.4) geschud, waarbij flinke verwarming optrad, zoodat de kolf af en toe gekoeld moest worden, waarna de massa gedestilleerd werd.

Het destillaat op kali gedroogd en over een stukje vaste natron gedestilleerd gaf de volgende fracties:

75°.5—77°.5
77°.5—81°.5 hoofdfractie, (halogeenvrij)
81°.5—82°.5.

De hoofdfractie nog eens over een weinig calciumspaanders gedestilleerd gaf nu het oxyde als een bij 78°.5—80° kokende, kleurlooze, zeer bewegelijke vloeistof met aetherischen reuk.

Elementair-analyse in gesloten buis:

I 0.3116 gr. oxyde gaven 0.8129 gr. CO_2 en 0.2809 gr. H_2O
II 0.3140 „ „ „ 0.8188 „ „ „ 0.2823 „ „

gevonden: I 71.15 % C 10.01 % H
„ II 71.12 % C 9.99 % H
berekend voor C_5H_8O 71.38 % C 9.59 % H
(„ „ $C_5H_{10}O$ 69.70 % C 11.71 % H)

$d_{4°}^{15°} = 0.8589$

$n_D^{15°} = 1.41178$

M_D gev. = 24.34

M_D ber. voor C_5H_8O $\overline{\overline{\text{I}}}$ = 24.26.

Zoowel voor dit oxyde als voor het chloorhydrine zijn verschillende structuurformules mogelijk.

Het isopreen $\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}(CH_3) - \overset{3}{C}H = \overset{4}{C}H_2$ bevat een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen; de additie van het onderchlorigzuur kan dus aan de dubbele binding 1—2 of 3—4 hebben plaats gegrepen, of wel aan de koolstofatomen 1 en 4, onder optreden van een nieuwe dubbele binding op de plaats 2—3.

In geval de additie aan de 1—2 of 3—4 koolstofatomen heeft plaats gehad, zal uit het additieproduct bij inwerking van kali een α-oxyde ontstaan, in het andere geval waarschijnlijk een vijfring, en zou het gevormde oxyde dus een methyldihydrofuraan zijn.

Het verkregen product evenwel addeert zeer snel zoutzuur en ook het gedrag ten opzichte van allylamine sluit het voorhanden zijn van een vijfring uit.

Ik verhitte namelijk 3 gram isopreenoxyde met 4 gram allylamine en eenige druppels water, gedurende eenige uren in een toegesmolten buis in een waterbad op 100°; de inhoud der buis werd vervolgens bij gewonen druk gedestilleerd; van 56°—100° gaat allylamine met iets water over, dan stijgt de thermometer snel van 100°—184°, waarna van 184°—190° (in hoofdzaak bij 188°) een kleurlooze vloeistof met sterk alkalische reactie overgaat, een weinig kookt dan nog van 190°—200°, terwijl een gele, stroperige rest in de kolf achterblijft.

De fractie 184°—190° afgekoeld in een mengsel van vast koolzuur en alkohol werd niet vast.

Een mol. gew. bepaling door titratie, waarbij lakmoes als indicator gebruikt werd, gaf het volgende resultaat:

I 0.2546 gr. aminoalkohol verbruikten 15.50 cM³. HCl 0.1137 N.
II 0.2132 „ „ „ 13.12 cM³ „ „ „
gevonden mol. gew. I 143.7
„ „ „ II 143.0.
berekend voor $C_5H_8ONH_2C_3H_5$ = 141.1

Ook het gedrag der stof t.o.v. water sluit wel den vijfring uit. Eenig oxyde met water in een toegesmolten buisje verwarmd, gaf bij destillatie een weinig van een bij 175°—184° kokende, stroperige vloeistof, die met kopersulfaat en kali, een, de glykolen kenmerkende, donkerblauwe oplossing gaf.

Op grond hiervan meen ik te mogen besluiten dat het gevormde lichaam een α-oxyde is.

Bereiding van enkele diëenkoolwaterstoffen en de onderchlorigzuuradditie hieraan.

Om de additie van het onderchlorigzuur nu ook aan enkele normale hexadiëenen na te gaan, bereidde ik de volgende koolwaterstoffen:
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ diallyl (hexadiëen 1.5),
$CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ (hexadiëen 1.3),
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ dipropenyl (hexadiëen 2.4).

Voor de bereiding van het diallyl volgde ik geheel de methode door GRINER [1]) aangegeven, n.l. inwerking van een natrium-tinalliage op joodallyl; ik zal deze hier slechts in het kort beschrijven.

Door samensmelten van 4 deelen tin met 1 deel natrium in een ijzeren kroes bereidde ik het alliage, waarbij de gesmolten massa goed omgeroerd moest worden, daar anders een deel pyrophore eigenschappen vertoonde.

---

[1]) Ann. Chim. et Phys. (6) **26**, 286 (1892).

Hiervan worden zes deelen, zéér fijn gepoederd, in een kolfje met langen bolkoeler in een oliebad op 110° verwarmd en daaraan onder krachtig omschudden, bij gedeelten, 5 deelen allyljodide toegevoegd, waarbij heftig opkoken plaats vindt, daarna werd nog eenigen tijd, ± $^1/_2$ uur, op 100° verwarmd, en vervolgens gedestilleerd, waarbij de temperatuur van het oliebad langzaam werd opgevoerd.

Nadat reeds een deel der vloeistof was overgedestilleerd, trad plotseling een heftig koken van den kolfinhoud op en de geheele koeler vulde zich met nevels, die den wand met een geel neerslag bedekten, het destillaat troebel maakten, en daaraan een zeer onaangenamen reuk gaven. Was deze reactie eenmaal voorbij, dan kon de destillatie ongestoord verder voortgezet worden.

Het ruwe diallyl, eenige malen met een hoog opzet gefractioneerd [1]), gaf ten slotte de koolwaterstof, als een bij p = 763 mM. van 59°.5—60°.5 kokende vloeistof met de volgende physische eigenschappen:

$d_{4°}^{12°.3} = 0.7026,$

$n_{\alpha}^{12°.3} = 1.40783,$

$n_{D}^{12°.3} = 1.40981,$

$n_{\beta}^{12°.3} = 1.41710.$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
gev:	28.81	28.93	29.39	0.58
ber. voor C_6H_{10} $\overline{\vert 2}$:	28.77	28.97	29.42	0.65
EM =	+0.04	+0.04	+0.03	+0.07
EΣ =	+0.05	+0.05	+0.04	+10 %

1) Kwikdraad geheel in den damp.

GRINER [1]) geeft als kpt. op 58°,5—59°,5 bij p = 760 mM.
EYKMAN [2]) „ „ „ „ 60°—61° en

$d_{4°}^{11°} = 0.7080$ $n_\alpha = 1.41330$, $n_\beta = 1.42423$.

Bereiding van het hexadiëen 1. 3.

Deze koolwaterstof is door FOURNIER [3]) bereid, uitgaande van het aethylallylcarbinol

$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_2 - CH = CH_2$,

uit propionaldehyde en joodallyl met behulp van zink verkregen.

Door dit lichaam in het chloride om te zetten, en hieraan met alkoholische kali zoutzuur te onttrekken, verkreeg hij een koolwaterstof, C_6H_{10}, kokende bij 72°—74° en met een soortelijk gewicht bij 12° van 0.714, waaraan hij de formule $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH = CH_2$ geeft.

Door zoutzuuronttrekking aan het aethylallylmethylchloride kan echter evenzeer een koolwaterstof ontstaan van de samenstelling $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH = CH_2$, het allylpropenyl (hexadiëen 1. 4.), welk lichaam door GRINER [4]) bij behandelen van het monojoodhydraat van diallyl met alkoholische kali, als een bij 64°—66° kokende vloeistof verkregen is, met een soortelijk gewicht van 0.7051 bij 13°.2 [5]).

Op grond nu van dit verschil in physische eigenschappen, alsmede van het verschil in smeltpunt der, uit deze koolwaterstoffen bereide, tetrabromiden, besluit FOURNIER, dat de door hem verkregen stof het hexadiëen 1.3. is.

---

1) l.c.
2) B.B. 25, 3072 (1892).
3) Bull Soc. Chim. (3) 15 401 (1896).
4) l. c.
5) Tevens treedt hierbij een koolwaterstof op bij 66°—72° kokende, welke Griner voor een stereoisomeer van bovenstaande houdt.

In hoofdzaak moge dit juist zijn, evenwel zijn deze criteria geenszins voldoende om tot de eenvormigheid van het product te kunnen besluiten.

Afgezien van het optreden van cis-transisomeren, waarvan er bij het hexadiëen 1. 3. eveneens twee mogelijk zijn, liggen de kookpunten der 1. 3. en 1. 4. isomeren veel te dicht bij elkaar, dan dat, uit een eventueel gevormd mengsel dezer beide lichamen, de componenten in zuiveren toestand door destilleeren te verkrijgen zouden zijn.

Ook het feit, dat FOURNIER een ander tetrabromide verkreeg dan GRINER is geen voldoend bewijs voor de enkelvoudigheid van het product, daar deze bromiden verre van quantitatief bij de bromeering ontstaan.

FOURNIER verkreeg bij het bromeeren van zijn koolwaterstof behalve een gekristalliseerd bromide van de samenstelling $C_6H_{10}Br_4$, smeltpunt 91°—92° (het bromide van GRINER smolt bij 63°—64°), een vloeibaar product, waarvan het broomgehalte eveneens op een tetrabromide wees, dat bij afkoelen tot 20° echter niet vast werd en hetwelk hij als het tweede mogelijke (stereoisomere) tetrabromide beschouwt.

De veronderstelling, dat we hier evenwel met een zuivere stof te doen hebben, is verre van juist. Niet slechts twee, maar vier isomere verbindingen kunnen bij de bromeering ontstaan zijn en in ieder geval zal deze vloeistof een verzadigde oplossing van het vaste tetabromide zijn, waarin zich, bij geval tevens een isomere koolwaterstof gevormd is, ook de tetrabromiden van deze zullen bevinden.

Om het hexadiëen 1. 3. te verkrijgen ging ik uit van het vinylpropylcarbinol, dat uit propylbromide en acroleïne met behulp van magnesium bereid werd.

De wateronttrekking kan wel is waar ook hier in twee richtingen verloopen, n.l.:

a $CH_3—CH_2—\underset{\boxed{\begin{matrix}H & O\\ & H\end{matrix}}}{CH—CH}—CH=CH_2$ of

b $CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\boxed{\begin{matrix}O & H\\ H & \end{matrix}}}{CH—C}=CH_2$

waarbij in geval *a* een koolwaterstof met een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen ontstaat, in geval *b* een lichaam, waar deze gecumuleerd voorkomen.

Evenwel kan een vergelijking van de physische constanten dezer stof, met die welke door FOURNIER gevonden zijn, ons iets leeren omtrent de zuiverheid dezer producten.

Bovendien zal door bepaling van de specifieke exaltaties uit te maken zijn of hier de reactie merkbaar volgens *b* heeft plaats gehad, daar een stof met gecumuleerde dubbele bindingen zich in het algemeen optisch normaal gedraagt.

Bereiding van het vinylpropylcarbinol.

Ik heb dezen alkohol niet in de litteratuur beschreven gevonden en zal daarom zijn bereiding in korte trekken mededeelen.

Op de gewone wijze wordt uit 24 gr. magnesium en 123 gr., op phosphorpentoxyde gedroogd, allylbromide, in absoluut aetherische oplossing, de propylmagnesiumverbinding gevormd, en bij deze, daarna met ijs en zout afgekoelde vloeistof, 56 gr. acroleïne, [1]) met het dubbele volume

[1]) Voor de zuivering hiervan zie bereiding vinylallylcarbinol.

aether verdund, druppelsgewijze toegevoegd onder voortdurend schudden.

De inwerking van het aldehyde heeft onder groote warmteontwikkeling en sissen plaats; de wand van de kolf bedekt zich met een witte massa, waarschijnlijk polymerisatie-producten van het acroleïne.

Als alles is toegevoegd wordt nog $\pm$ $^1/_4$ uur in een waterbad verwarmd, waarna de reuk van het acroleïne verdwenen is; op de gewone wijze werkte ik verder.

Na verwijdering van den aether, destilleerde ik het residu onder verminderden druk en fractioneerde het destillaat eerst na drogen op kaliumcarbonaat. De hoofdfractie over calciumspaanders gedestilleerd ging bij 131°—133° over.

Deze alkohol is een kleurlooze, niet onaangenaam riekende vloeistof, die zich met aether en alkohol in alle verhoudingen mengt en in koud water meer oplosbaar is dan in warm.

Voor de bepaling der refractie en dichtheid werd een hoeveelheid van 65 gr. over 3 fracties verdeeld.

p = 747 mM. (Anschütz-thermometer, kwikdraad geheel in den damp)

	tot 131° enkele druppels.	
a	131° —131°.8,	11 gr.
b	131°.8—132°.9,	38 „
c	132°.9—133°.6,	14 „

fractie a: $d_{4°}^{8°} = 0.8440$

„ b: $d_{4°}^{8°} = 0.8441$

„ c: $d_{4°}^{8°} = 0.8437$

fractie a: $n_D^{8°} = 1.43405$

„ b: $n_D^{8°} = 1.43402$ $n_\alpha^{8°} = 1.43142$ $n_\beta^{8°} = 1.44031$

„ c: $n_D^{8°} = 1.43410$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
gev.	30.72	30.88	31.27	0.55
ber. voor $C_6H_{12}O$	30.79	30.96	31.36	0.57
EM =	— 0.07	— 0.08	— 0.09	— 0.02
$E\Sigma$ =	— 0.07	— 0.08	— 0.09	— 3.5 %.

Elementair analyse:

I 0.1878 gr. alkohol gaven 0.4966 gr CO_2 en 0,2068 gr. H_2O

II 0.1945 „ „ „ 0.5134 gr CO_2 en 0.2093 gr. H_2O

gev. I 72.12 % C 12.23 % H.

„ II 71.99 % C 11.95 % H.

ber. voor $C_6H_{12}O$ 71.93 % C. 12.08 % H.

Moleculair-gewichtsbepaling volgens VICTOR MEYER in anilinedamp.

I Stof 0.1058 gr.

verplaatst gasvolume: 24.3 cM^3., bar. 758.5 mM., t = 20°.

II Stof 0.0936 gr.

verplaatst gasvolume: 22.95 cM^3., bar. 759 mM., t = 21°.

Gevonden Mol. gew. I 107.1 II 103.1,

berekend voor $C_6H_{12}O$. 100.1.

De azijnzure ester van het vinylpropylcarbinol.

10 gr. vinylpropylcarbinol worden met 18 gr. azijnzuuranhydride gemengd en hierbij een druppel geconcentreerd zwavelzuur, in een weinig azijnzuuranhydride opgelost, gevoegd; de massa verwarmt zich, evenwel niet tot kookhitte;

ook treedt geen merkbare donkerkleuring op. Na bekoelen wordt in water uitgegoten, de bovendrijvende laag met soda gewasschen en op potasch gedroogd.

Na twee keer fractioneeren wordt het acetaat verkregen als een kleurlooze vloeistof, kokende bij 150°—152° p = 752 mM.

$d_{4^\circ}^{11^\circ} = 0.8939$

$n_D^{11^\circ} = 1.42037$ $\qquad M_D$ gev. $= 40.21.$

M_D ber. voor $C_8H_{14}O_2$ $|\overline{1}$ $= 40.26.$

Wateronttrekking aan het vinylpropylcarbinol.

De wateronttrekking aan dezen alkohol werd op de volgende wijze uitgevoerd:

25 gr. carbinol werden met gelijk gewicht phtaalzuuranhydride in een kolfje, met een opzetje volgens HAHN, waarin een verzadigde keukenzoutoplossing, in een graphietbad verwarmd, terwijl tijdens de destillatie een langzame stroom koolzuurgas door het apparaat gevoerd werd; de ontvanger was met ijs en zout afgekoeld.

Toen de thermometer, die in de vloeistof reikte, 160° aanwees, begon een troebele vloeistof over te destilleeren; langzaam steeg de thermometer tot 200°, waarna ontleding optrad en de verwarming gestaakt werd.

De bovenste laag van het destillaat werd gefractionneerd en hetgeen beneden 100° overging afzonderlijk opgevangen, met water gewasschen en op gesmolten chloorcalcium gedurende eenige dagen gedroogd.

Op deze wijze verwerkte ik 75 gr. alkohol.

De verkregen vloeistof vervolgens met een hoog opzet gefractionneerd (kwikdraad geheel in den damp), gaf bij p = 763.5 mM. de volgende fracties:

70°—73° (± 6 cM.³ iets vochtig)

73°—74°, hoofdfractie 20 gr.

74°—75°, ± 4.5 gram,

75°—78°, een zeer geringe hoeveelheid; geen merkbare rest bleef in de kolf achter.

De fractie 70°—73° leverde na drogen nog eenig bij 73°—74° kokend product; de opbrengst bedraagt dus ongeveer 35 %.

De volgende constanten werden gevonden:

$$d_{4°}^{11°.5} = 0.7148$$

$$n_{\alpha}^{11°.5} = 1.44044$$

$$n_{D}^{11°.5} = 1.44497$$

$$n_{\beta}^{11°.5} = 1.45648$$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
gev.:	30.29	30.56	31.26	0.97
ber. voor $C_6H_{10}\overline{\overline{2}}$:	28.77	28.97	29.42	0.65
E M =	+ 1.42	+ 1.59	+ 1.84	+ 0.32
E Σ =	+ 1.72	+ 1.94	+ 2.24	+ 49 %.

Vergelijken we deze waarden met die, van een verbinding, welke eveneens een ongestoord geconjugeerd systeem van dubbele bindingen [1]) bevat, het hexatriëen 2. 4:

$$E\,\Sigma_\alpha = + 1.96$$

$$E\,\Sigma_D = + 2.03$$

$$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = + 52\,\%$$

---

1) Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, pag. 132.

dan vinden we hiermede een vrij goede overeenstemming.

De gevonden waarden voor de specifieke exaltaties vallen met de normale waarden, welke EISENLOHR [1]) voor de D-lijn en voor $H\beta$—$H\alpha$ geeft n.l. resp. 1.90 en 50%, ongeveer samen.

Ik meen dus wel te mogen aannemen, dat hier in hoofdzaak het hexadriëen 1.3 gevormd is.

Een volledige zuivering, zooals die bij het hexatriëen [2]) is uitgevoerd, zal wellicht ook hier kunnen plaats vinden, echter zal een veel grootere hoeveelheid koolwaterstof bereid moeten worden, daar de opbrengst aan gekristalliseerd product, hetwelk bij de bromeering ontstaat, betrekkelijk gering is, zooals uit de volgende proef blijkt.

Bij 3.8 gr. hexadiëen, opgelost in 20 cM^3. chloroform, wordt langzaam, onder afkoelen met ijs en zout, een oplossing van de berekende hoeveelheid broom in hetzelfde verdunningsmiddel gevoegd. Het eerste molecuul broom wordt snel geaddeerd, daarna heeft de additie veel langzamer plaats; substitutie treedt niet merkbaar op.

Het chloroform destilleerde ik bij gewone temperatuur onder verminderden druk af. Het residu, in een vacuumexsiccator boven kalk geplaatst, zet spoedig kristallen af, die, van de moederloog bevrijd, een smeltpunt van 84° hebben, doch na eenige keeren omkristalliseeren uit absoluten alkohol, hetgeen zonder groote verliezen kan plaats vinden, bij 91°—91°.5 smelten. (FOURNIER geeft als smpt. op 92°).

De vloeibare rest geeft bij langer staan geen kristallen meer, kleurt zich weinig en gaat bij een druk van p = 12 mM. in hoofdzaak van 150°—158° over. 0.3825 gr. van deze

---

1) Eisenlohr l.c. pag. 126.
2) v. Romburgh en Muller, Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam. 1914, p. 1045.

vloeistof gebruiken 37.79 cc $^1/_{10}$ N zilvernitraat, hetgeen met een broomgehalte van 78.96 % overeenkomt. De theorie vereischt voor $C_6H_{10}Br_4$ 79.57 % Br.

De opbrengst aan vast product smpt. 91°—91°.5 bedroeg 2.4 gr., dat is ongeveer 13 %; een bromeering in zwavelkoolstof leverde geen beter resultaat.

Over de samenstelling van het, in hoofdzaak ontstane, vloeibare product, laat zich weinig zeggen. In geen geval mogen we echter aannemen, dat we hier met een eenvormige stof te doen hebben.

Bereiding hexadiëen 2. 4.

Voor de bereiding van deze koolwaterstof werd uitgegaan van het aethylpropenylcarbinol,

$$CH_3—CH_2—CHOH—CH=CH—CH_3,$$

dat ik mij verschafte volgens het voorschrift van REIF [1]), door inwerking van crotonaldehyde op aethylmagnesiumbromide.

Voor het verkrijgen van het crotonaldehyde volgde ik de methode door GRIGNARD en REIF [2]) aangegeven.

Acetaldehyde wordt in aetherische oplossing door schudden met een waterige natriumsulfietoplossing (zwak alkalisch agens) tot aldol gecondenseerd, de aetherische oplossing met verdund zwavelzuur, daarna met natriumbicarbonaat en water gewasschen en op chloorcalcium gedroogd.

Uit een tot 60° verwarmd waterbad destilleerde ik den aether af; daarna werd de kolf met een opzetje op de vrije vlam verder verhit, om de afsplitsing van water uit het aldol en dus de vorming van crotonaldehyde te doen plaats hebben.

---

1) B.B. 41, 2742 (1908).
2) Bull. Soc. Chim. (4) 1, 114 (1907).

Hierbij deed zich evenwel het verschijnsel voor, dat, ofschoon te voren de vloeistof vrij veel boven het kookpunt van den aether verwarmd was, er nu aanvankelijk een niet onaanzienlijke hoeveelheid acetaldehyde overging.

Ook in WEYL „Die Methoden der Organischen Chemie" 1911, Bd. II, S. 272, wordt er op gewezen, dat de aldolen onder invloed van sporen potasch weer in de monomere aldehyden kunnen uiteenvallen.

Aan den alkohol werd op de wijze, zooals boven beschreven, met phtaalzuuranhydride water onttrokken en de verkregen koolwaterstof gedestilleerd.

Bij p = 763 mM. gaat deze in hoofdzaak van 77°.5—80°.5 over, de voor- en naloop is hierbij evenwel grooter dan bij de bereiding van het hexadiëen 1.3.

Voor het soortelijk gewicht en de brekingsindex werden de volgende uitkomsten gevonden.

$$d_{4^\circ}^{10^\circ.8} = 0{,}7301$$

$$n_{\alpha}^{10^\circ.8} = 1.44814$$

$$n_{D}^{10^\circ.8} = 1.45263$$

$$n_{\beta}^{10^\circ.8} = 1.46456$$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
waaruit:	30.29	30.56	31.26	0.97
ber. voor C_6H_{10} $\equiv_2$:	28.77	28.97	29.42	0.65
E M =	+ 1.52	+ 1.59	+ 1.84	+ 0.32
E Σ =	+ 1.85	+ 1.94	+ 2.24	+ 49 %

De constanten, die verschillende onderzoekers voor deze koolwaterstof gevonden hebben, loopen zeer uiteen.

EYKMAN [1]) geeft op:

kpt. 80°—83° $d_{4°}^{11°} = 0.7413$, $n_{\alpha}^{11°} = 1.45245$.

DUDEN en LEMME [2]), die het lichaam uit 2.5 dibroomhexaan met chinoline bereidden:

kpt. 87°—88°, $d_{4°}^{20°} = 0.7727$, $n_{D}^{20°} = 1.4450$.

REIF [3]) kpt. 80°—82°, $d_{4°}^{21°} = 0.7177$, $n_{D}^{21°} = 1.4463$.

BRÜHL [4]), die het lichaam op volkomen dezelfde wijze bereidde:

kpt. 77°—78°, p = 752 m.M., $d_{4°}^{12°.5} = 0.72732$.

$n_{\alpha} = 1.45133$, $n_{D} = 1.45591$, $n_{\beta} = 1.46800$.

Additie van HOCl aan het hexadiëen 1.3.

De additie van onderchlorigzuur aan deze drie koolwaterstoffen, leidde niet tot het gewenschte resultaat; ik zal deze slechts voor het hexadiëen 1.3 in enkele woorden mededeelen.

Bij 17 gr. koolwaterstof en 200 cM^3. water werd, onder krachtig roeren en afkoelen met ijs, de op één molecuul berekende hoeveelheid onderchlorigzuur, in ± 2 % oplossing, druppelsgewijze toegevoegd, waarna de onveranderde, bovendrijvende koolwaterstof in een waterbad werd afgedestilleerd.

De troebele waterige oplossing werd gefiltreerd, met keukenzout verzadigd, eenige malen met aether uitgeschud en het extract op natriumsulfaat gedroogd.

Na verdampen van den aether werd het donker gekleurde residu bij verminderden druk gedestilleerd, bij

---

1) B.B. 25, 3072 (1892).
2) B.B. 35, 1338 (1902).
3) l. c.
4) B.B. 41, 3713 (1908).

p = 70 mM. gaat een deel van 115°—125° over, de rest als een stroperige, donkergekleurde massa van 125°—185°; een weinig blijft in de kolf achter (naar schatting waren deze fracties ongeveer even groot).

Een deel van hetgeen bij 115°—125° kookte ging door een ongeluk verloren; de rest nog eens gefractionneerd gaf een weinig van een bij p = 70 mM. van 115°—120° kokende vloeistof met een halogeen-gehalte van 24%, terwijl de theorie voor $C_6H_{11}OCl$ 26,4 % Cl. vereischt.

De fractie 125°—185°, nog eens bij p = 13 mM. gedestilleerd, kookte in hoofdzaak van 110°—145°; een gekristalliseerd product kon ik hieruit niet verkrijgen.

Ofschoon dus aangenomen mag worden, dat tot een zeker bedrag het monochloorhydrine ontstaat (de oplosbaarheid van dit lichaam in water vergemakkelijkt natuurlijk de additie van een tweede molecuul onderchlorigzuur), was de opbrengst van dien aard, dat ik van het voortzetten dezer proeven vooralsnog moest afzien.

Om tot voldoende hoeveelheden van het gezochte product te geraken zullen ze op aanzienlijk grooter schaal genomen moeten worden.

De resultaten bij diallyl en bij hexadiëen 2.4. verkregen waren analoog.

KORT OVERZICHT DER RESULTATEN

De voornaamste resultaten, waartoe mijn onderzoek heeft geleid, zijn de volgende.

Van de mogelijke oxyden van het hexatriëen 1.3.5 werd het divinylaethyleenoxyde in zuiveren toestand verkregen; hiermede is dus de eerste inwendige aether van de samenstelling C_6H_8O, met normale koolstofketen, waarvan de structuur vaststaat, bekend geworden.

Van deze stof zijn verschillende derivaten bereid.

Verder werkte ik een bereidingswijze voor het vinylallylcarbinol uit, en onderzocht de eigenschappen van dezen alkohol.

Bij de bestudeering van de omzetting, die het divinylglykol onder invloed van zuren ondergaat, gelukte het mij, het hierbij gevormde Δ' cyclo-penteenaldehyde in voldoende hoeveelheid te verkrijgen voor het nader vaststellen der physische constanten.

Een oxyde van het isopreen heb ik kunnen verkrijgen.

De additie van onderchlorigzuur aan enkele hexadieënkoolwaterstoffen werd nagegaan, en de physische constanten bepaald van het hexadiëen 1.3, waarvoor ik een andere bereidingswijze aangaf.

STELLINGEN

1 De snelheid, waarmede ringvormige verbindingen zich uit open ketens vormen, houdt geen verband met de bestendigheid dier verbindingen.

2 Natrium kan aan de koolstofdubbelbinding geaddeerd worden. SCHLENK B.B. **47**, 473 (1914).

3 Door FOURNEAU en TIFFENEAU, Bull. Soc. Chim. (4) **1**, 1232 (1907), is niet bewezen, dat in het joodhydrine van het estragol het jodium-atoom eindstandig gebonden is.

4 Het lichtelectrisch effect bij blanke metaal-oppervlakken is geen primair lichteffect, doch treedt op, wanneer het omgevende gas chemisch op het metaal kan inwerken.

5 Tegen de gangbare opvatting, dat bij de chinoline-synthese volgens SKRAUP zich uit acroleïne en aniline de base van SCHIFF als tusschenproduct zou vormen, zijn ernstige bezwaren in te brengen.

6 Naast de katalytische werking van H-ionen oefenen ook de ongedissocieerde zuur-moleculen een werking uit.

7 De beschouwingen van TSCHERMAK, om de theorie der kiezelzuurhydraten staande te houden, zijn niet steekhoudend.

8 De hypothese van RÖNTGEN en SUTHERLAND, dat de polymerisatiegraad van watermoleculen bij stijgenden druk daalt, is niet in strijd met de feiten.

9 De afleiding door SMITH, Zeitschr. f. Physik. Chem. **81**, 345 (1913), gegeven, waaruit valt op te maken, dat de omzetting van de chloorhydrinen met alkaliën op den tijd, $t = o$, bi-moleculair zou verloopen, is onjuist.

10 Terecht neemt STAUDINGER, B.B. **46**, 1417 (1913), aan, dat in de zuurchloriden het halogeen-atoom vastgebonden is.

11 De invoering van de termen „allelotropic pseudomerie e.d.," heeft geen nut, doch geeft slechts aanleiding tot verwarring.

12 Caoutchouc is langs synthetischen weg nog niet gemaakt.

13 Het verschil in eigenschappen tusschen stukken metaal, die verschillend voorbehandeld zijn, kan zoowel aan allotrope omzettingen als aan andere oorzaken worden toegeschreven.