



Inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium

<https://hdl.handle.net/1874/253327>

H 70192

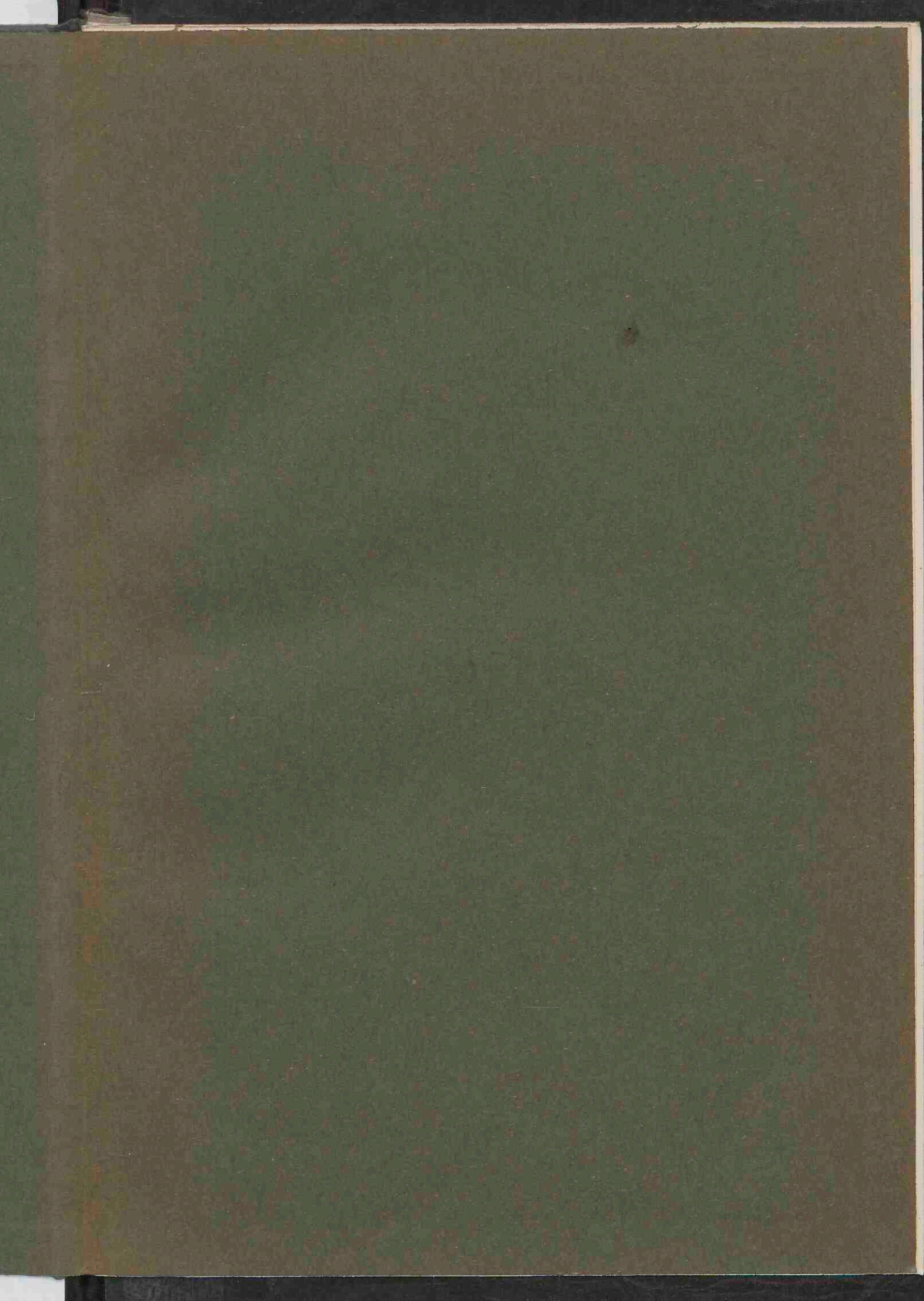
Phys. 20 Nov. 190

Inwerking van Brandigdruivenzuur
op Brandigdruivenzuurammonium.

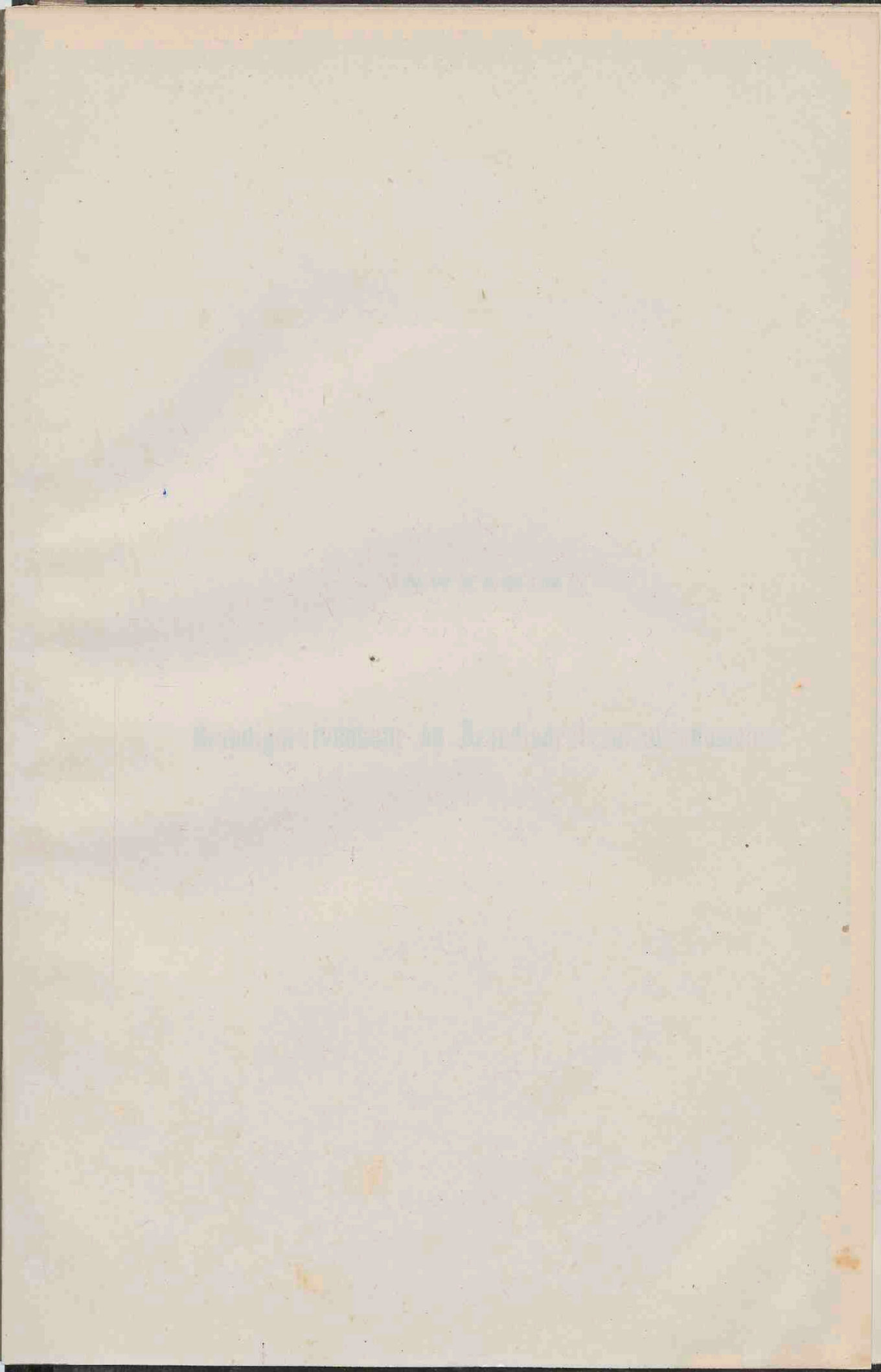
A. W. K. DE JONG.

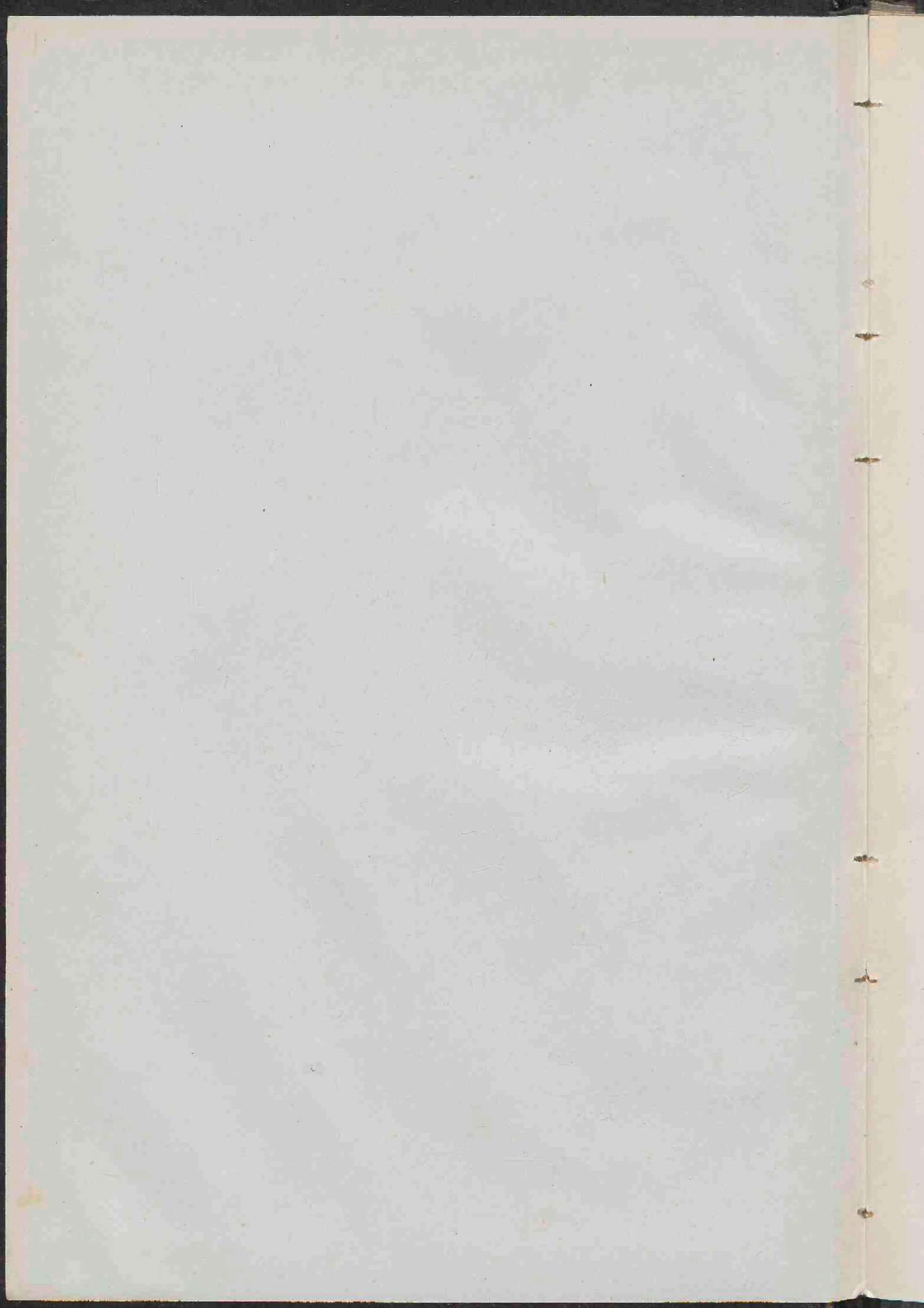
1.

A. qu.
192









INWERKING

VAN

Brandigdruivenzuur op Brandigdruivenzuurammonium.

INWERKING

VAN

Brandigdruivenzuur op Brandigdruivenzuurammonium.



PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACTHIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^R. H. WEFERS BETTINK,

Hoogleeraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAA T DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN

de Faculteit der Wis- en Natuurkunde

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 20 Maart 1900, des namiddags te 3 uren,

DOOR

ANNE WILLEM KAREL DE JONG,

geboren te Utrecht,



Typ. J VAN BOEKHOVEN. — Utrecht.



THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

500 N. 5TH ST. NEW YORK, N. Y.

1911

1911

1911

1911

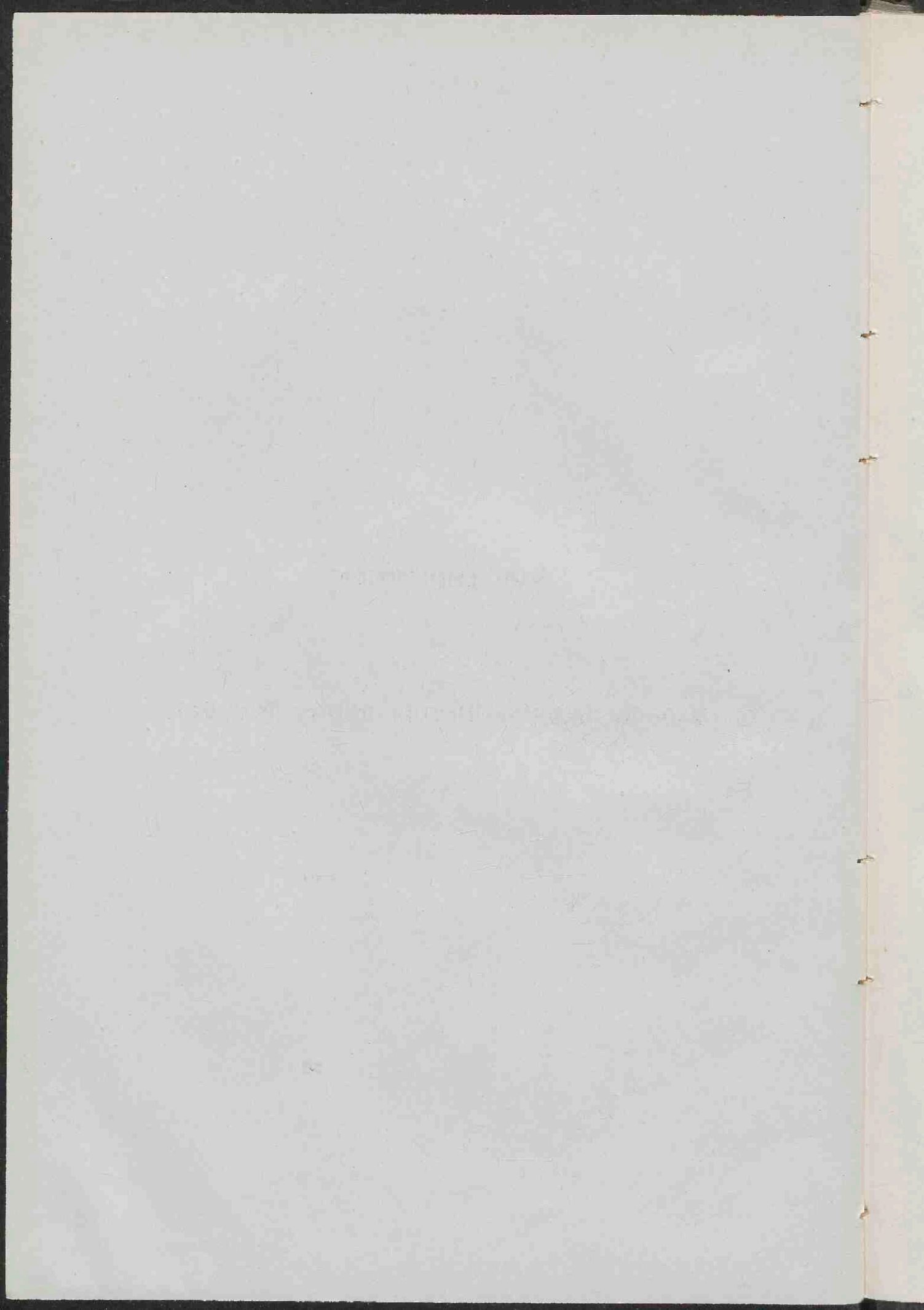
1911

1911

Aan mijn Vader

en

Aan de nagedachtenis mijner Moeder.

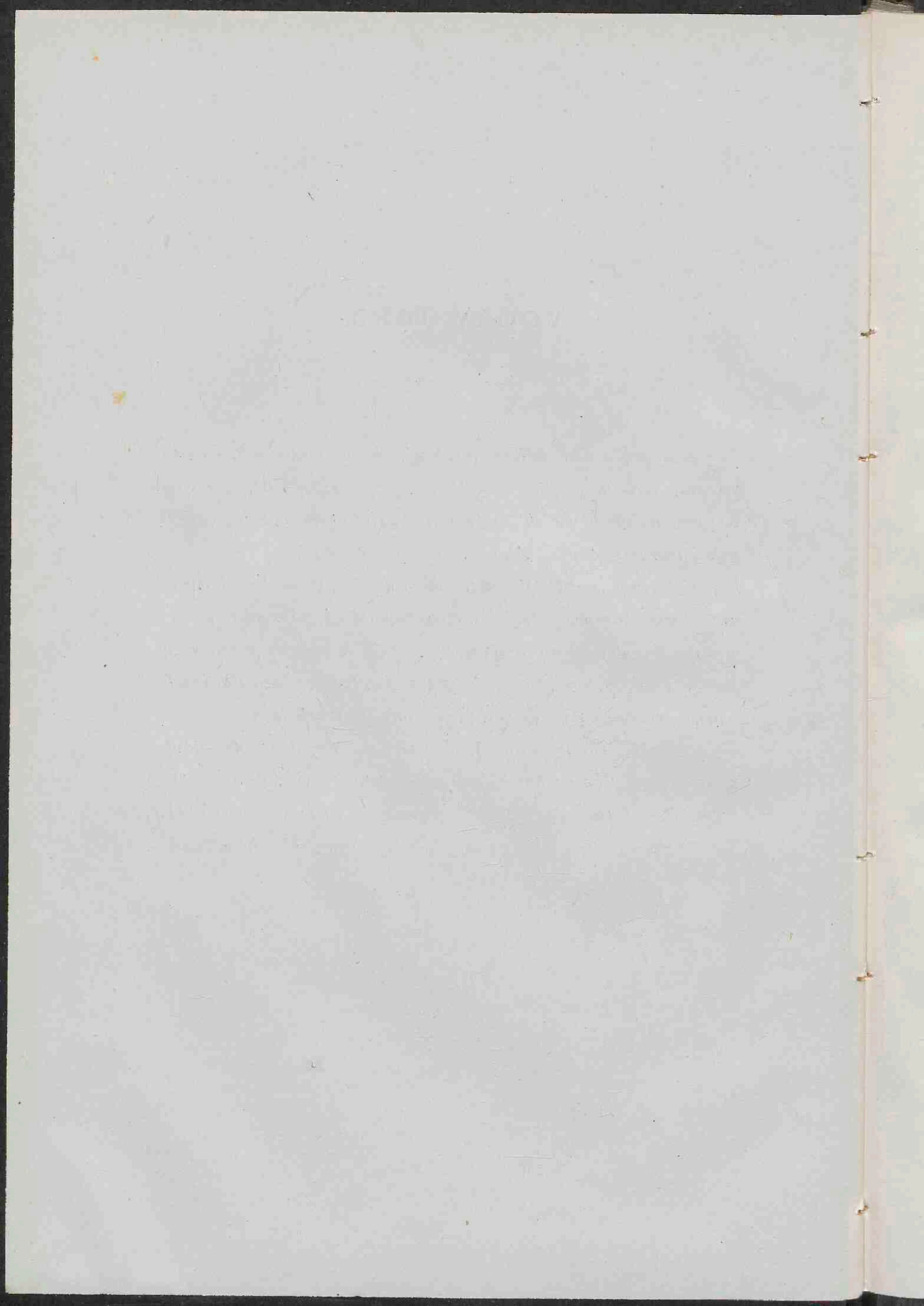


VOORWOORD.

Aan het einde mijner academische opleiding gekomen, is het mij een aangename plicht, U, Hoogleraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, mijn dank te betuigen voor het onderwijs, door mij van U genoten.

U, Hooggeleerde Mulder, Hooggeachte Promotor, ben ik, wat mijne studiën betreft, veel verschuldigd. De vier jaren, gedurende welke ik uw assistent was, zijn voor mij zeer leerzaam geweest; ook de raadgevingen bij het samenstellen van dit proefschrift ontvangen, zullen mij steeds aan U verplichten.

Ook U, Hooggeleerde Wichmann, ben ik grooten dank verschuldigd voor de hulpvaardigheid en de welwillendheid, welke ik altijd van Uwe zijde mocht ondervinden. Houdt U overtuigd, dat de uren op uw laboratorium doorgebracht, bij mij in dankbare herinnering zullen blijven.



I N H O U D.

	Bladz.
Inleiding en Theoretische Beschouwingen	1
<i>Algemeene beschouwingen.</i>	3
Inwerking van zuren op acetaldehyd	4
" " " " aceton	6
" " ammoniak " acetaldehyd	10
" " " " aceton	10
<i>Condensatie van brandigdruivenzuur.</i>	13
Inwerking van zoutzuur op brandigdruivenzuur	13
" " barytwater " "	15
" " ammoniak " "	18
<i>Inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuur-</i> <i>ammonium</i>	19
Bepaling van de structuurformule van het reactieproduct door middel van zijn ontstaan uit brandigdruivenzuur A.	20
" " " " " " " " B.	24
analytisch	26
synthetisch	27
Voorstelling van het ontstaan van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuurammonium, door inwerking van brandigdruivenzuur	29
Experimenteel gedeelte	33
I. Bereiding en zuivering van brandigdruivenzuur	35
II. Quantitatief bepalen van brandigdruivenzuur	41
III. Bereiding van α acetamidopropionzuur uit brandig- druivenzuurammonium door inwerking van brandig- druivenzuur.	44
IV. Quantitatieve bepaling van de hoeveelheid kooldioxyde, welke vrijkomt bij de inwerking van brandigdruiven- zuur op brandigdruivenzuurammonium	48

V.	Inwerking van zoutzuur en natriumhydroxyde op α acetamidopropionzuur	50
VI.	Bereiding van α acetamidopropionzuur uit α alanine door inwerking van azijnzuuranhydride	53
VII.	Kristallographische eigenschappen van α acetamidopropionzuur	57
	Overzicht der kristallographische grootheden	62
	Optische eigenschappen van α acetamidopropionzuur.	62
	Overzicht der optische grootheden	68
VIII.	Zouten van α acetamidopropionzuur	69
IX.	Brandigdruivenzuurammonium	76
X.	Ontleding van brandigdruivenzuurammonium	79
XI.	Aanhangsel	82
XII.	Uitkomsten	90
	Stellingen	93

Algemeene Beschouwingen.

Inleiding en Theoretische Beshouwingen.

Algemeene Beschouwingen.

In de organische scheikunde zijn verschillende reeksen van stoffen bekend, waarvan de leden het vermogen bezitten, zich met elkander of met andere verbindingen, te vereenigen.

Deze vereeniging van moleculen wordt in het algemeen door koolstof-, stikstof-, zuurstof-, of zwavelatomen tot stand gebracht; men spreekt dan respectievelijk van koolstof-, stikstof-, zuurstof-, of zwavelbinding.

De hechtheid, waarmede de vormende deelen in het resulterende molecule aan elkander verbonden zijn, is afhankelijk van den aard van het atoom, waardoor de vereeniging heeft plaats gehad.

Het onderzoek toch heeft bewezen, dat, wanneer de lichamen moeilijk of niet in hunne oorspronkelijke componenten ontbonden konden worden, de vereeniging meestal door koolstofbinding tot stand was gekomen; en dat, wanneer deze splitsing gemakkelijk geschiedde, stikstof-, zuurstof-, of zwavelatomen de deelen vereenigd hadden.

Heeft deze vereeniging van gelijke of verschillende moleculen door koolstofbinding plaats, met of zonder uittreding van atomen of atoomgroepen, zoo spreekt men van *condensatie* van moleculen.

Condensatie wordt in het algemeen door toevoeging van de een of andere, meestal anorganische verbinding (z. a. HCl, NH_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CH_3 Coo Na etc.) veroorzaakt.

Het kan ook voorkomen, dat gelijke moleculen zich met elkander vereenigen.

Heeft bij deze verbinding geen afsplitsing van atomen of atoomgroepen plaats, zoo spreekt men van *polymerisatie* van moleculen.

Polymerisatie van moleculen kan dus het gevolg zijn van het verbinden der oorspronkelijke lichamen door zuurstof-, zwavel-, of stikstofatomen (z. a. metaldehyd uit acetaldehyd), en ook veroorzaakt worden door koolstofbinding, een bijzonder geval dus van condensatie van moleculen (z. a. aldol uit acetaldehyd).

Onder de lichamen, waarvan de moleculen zich gemakkelijk verbinden, behooren in de eerste plaats, de aldehyden en ketonen der aliphatische reeks genoemd te worden.

Met het oog op het onderwerp, zal het wenschelijk zijn eerst na te gaan, op welke wijze de moleculen van deze verbindingen zich vereenigen, om daarna te kunnen aantonen, dat aan de vormingswijze van de produkten, door condensatie uit brandigdruivenzuur verkregen, dezelfde regels ten grondslag liggen.

Hierop steunende, zal het gemakkelijk zijn, de structuur en de wijze van ontstaan van de verbinding, door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium verkregen, te bepalen.

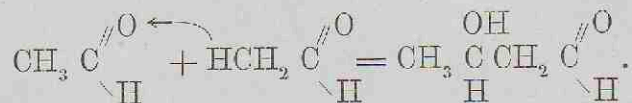
Voor de duidelijkheid, zal het wenschelijk zijn, om van voorbeelden gebruik te maken.

Kiezen we daarom als representanten van aldehyden en ketonen, acetaldehyd en aceton.

Inwerking van zuren op acetaldehyd en aceton.

Acetaldehyd. WÜRTZ ¹⁾ toonde aan, dat door inwerking van verdund zoutzuur op acetaldehyd, een verbinding ontstond, door hem aldol genoemd, hetwelk het aldehyd van β oxyboterzuur bleek te zijn.

Deze reactie heeft volgens onderstaande vergelijking plaats.



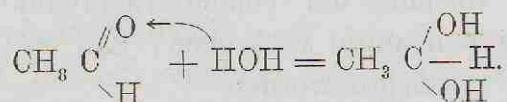
Men kan zich van deze vorming de volgende voorstelling maken. Een waterstofatoom van het radicaal van een der twee in

¹⁾ Compt. rend. 74 1361.

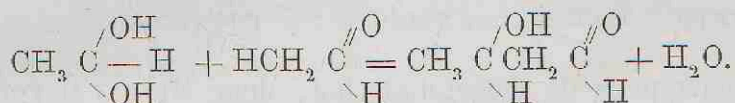
actie komende moleculen, verbindt zich met het zuurstofatoom van het andere molecule, tot een hydroxylgroep; de twee resten, welke hierdoor ontstaan, vereenigen zich vervolgens tot het aldol.

Behalve op de boven aangegeven wijze, kan men de aldolvorming ook aldus verklaren.

Stellen we ons toch voor, dat een aldehydmolecule, een molecule water opneemt.



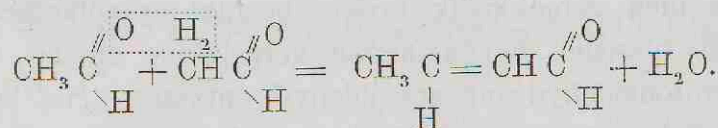
Verbindt zich nu een waterstofatoom van het radicaal van een tweede molecule aldehyd, met een hydroxylgroep van dit additieproduct tot water, zoo ontstaan er twee resten, door wier vereeniging het aldol gevormd wordt.



Het aldol is een polymerisatieproduct van acetaldehyd.

Indien de vereeniging van twee of meer moleculen op een wijze, overeenkomende met die, welke hierboven is aangegeven, plaats heeft, zoo spreekt men van *aldolcondensatie*.

KEKULÉ ¹⁾ vond echter, dat het acetaldehyd nog een ander condensatieproduct kan geven. Door behandeling toch met zoutzuur bij verhitting, verkreeg hij crotonaldehyd.

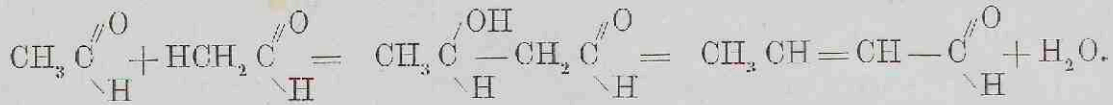


Men zou zich kunnen voorstellen, dat deze vorming op de in figuur gebrachte wijze, door uittreding van een molecule water en daarop volgende binding van de beide overblijvende resten, plaats had. Daar het aldol echter bij verhitting een molecule water verliest en in crotonaldehyd overgaat, zoo ligt het voor de hand aan te nemen, dat door inwerking van zoutzuur

¹⁾ Ann. 162 . 92.

bij verwarming op acetaldehyd, eerst aldol wordt gevormd, hetwelk dadelijk bij zijn ontstaan onder afsplitsing van water, in crotonaldehyd veranderd wordt.

Men verkrijgt dus:

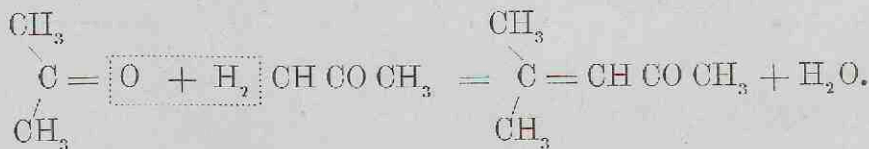


Aceton. De vorming der condensatieprodukten uit aceton door inwerking van zuren verkregen, kan op geheel overeenkomstige wijze verklaard worden.

Door aldolcondensatie zou uit aceton het volgende lichaam ontstaan.



Dit lichaam is de diacetonalcohol, door HEINTZ ¹⁾ verkregen uit diacetonamine door inwerking van salpeterigzuur. Door inwerking van zoutzuur op aceton, ontstaat volgens KANE, onder afsplitsing van een molecule water, mesityloxyde ²⁾.



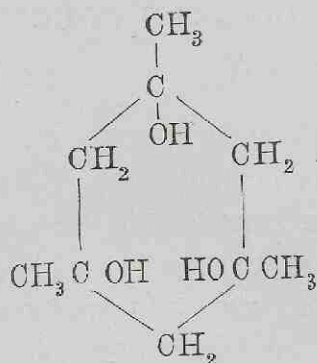
Zooals men gemakkelijk inziet, bestaat er volkomen overeenkomst tusschen bovenstaande vergelijking en die, volgens welke crotonaldehyd uit acetaldehyd ontstaat. Het ligt voor de hand hier een overeenkomstige verklaring te geven.

We zijn dus genoodzaakt te onderstellen, dat door inwerking van zoutzuur op aceton, eerst de diacetonalcohol gevormd wordt (ofschoon deze verbinding op deze wijze nog niet is gevonden) en, dat de diacetonalcohol door afsplitsing van een molecule water, in mesityloxyde overgaat.

¹⁾ Ann. 178. 342.

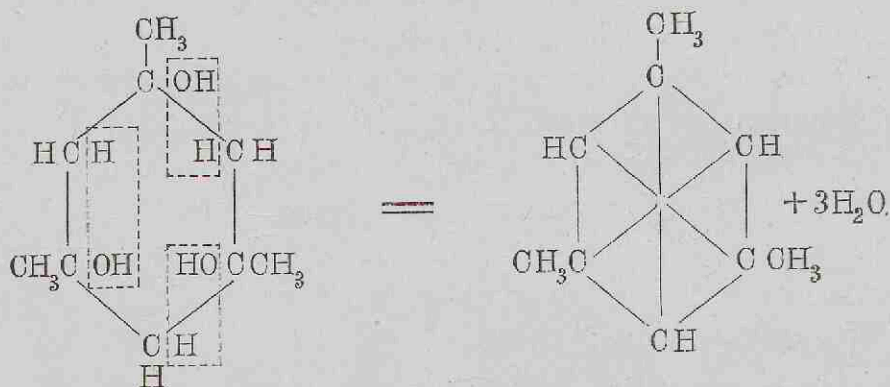
²⁾ Pogg. Ann. 44 . 473.

welke verbinding door voortgezette aldolcondensatie en daarmee gepaard gaande ringsluiting levert:



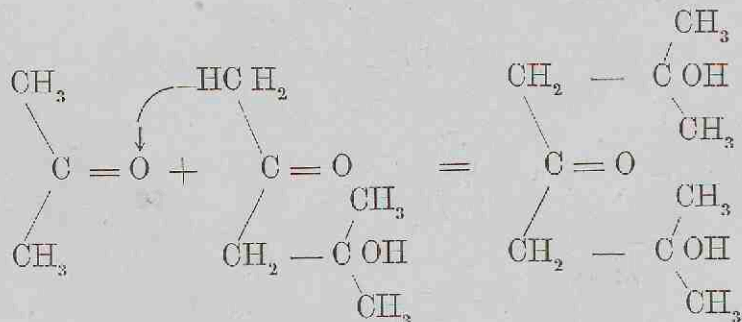
Deze stof is echter niet gevonden.

Er doet zich hetzelfde verschijnsel voor als bij het ontstaan van mesityloxyde uit aceton; er heeft namelijk dadelijk afsplitsing van water plaats.



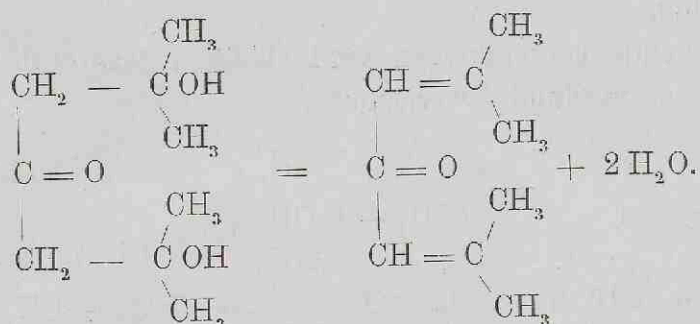
Zooals we zien, ontstaat juist het *symmetrisch* trimethylbenzol.

II.



Deze verbinding is echter weder niet afgezonderd.

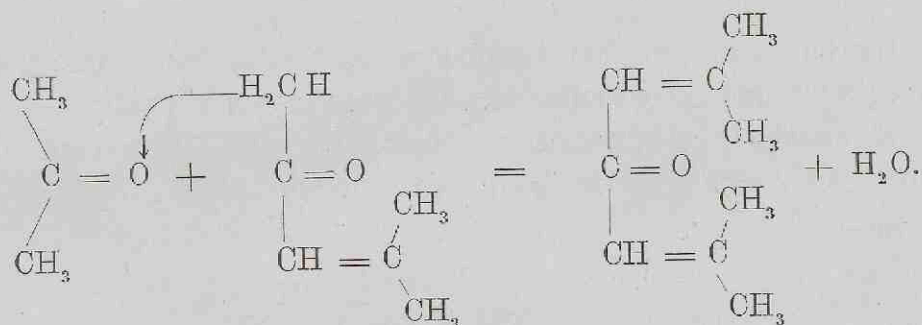
Heeft er dadelijk afsplitsing van water plaats, zoo ontstaat het phoron.



BAEIJER ¹⁾ verkreeg deze verbinding door inwerking van zoutzuur op aceton.

Met deze voorstelling van het ontstaan van phoron, schijnt zijn ontleding door verdund zwavelzuur in aceton en mesityloxyde eenigszins in strijd.

Men zou toch evenals KOLBE ²⁾, steunende op de vorming van deze twee verbindingen uit phoron, kunnen onderstellen, dat het zijn ontstaan te danken had, aan de inwerking van een molecule aceton op een molecule mesityloxyde.



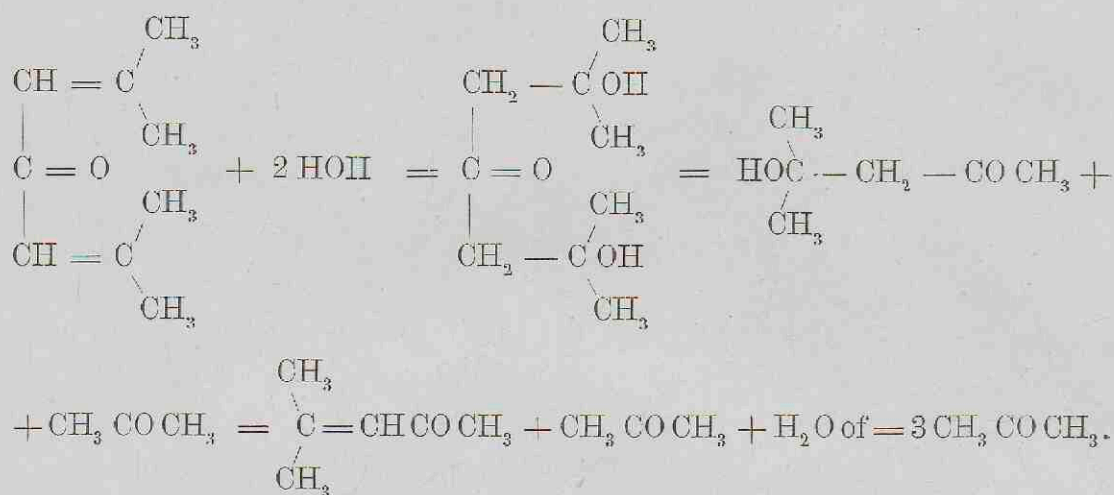
De vorming echter van deze verbindingen vindt hare verklaring in het opnemen van twee moleculen water (evenals bij oxydatie van onverzadigde verbindingen, welke steeds met een opname van water gepaard gaat), waardoor de aldolvorm ontstaat, welke zich vervolgens splitst in aceton en den diacetonalcohol. Deze laatste verbinding kan dan verder ontleed worden in twee moleculen aceton, of ook door afsplitsing van een molecule water in mesityloxyde overgaan.

¹⁾ Ann. 140. 301.

²⁾ Graham Otto. 1880. 372.

Door bovenstaande verklaring is de vorming van deze twee verbindingen uit phoron, geheel in overeenstemming met onze voorstelling.

De volgende vergelijkingen verduidelijken deze ontleding van phoron door verdund zwavelzuur.

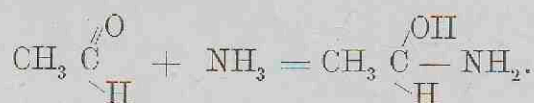


Inwerking van ammoniak op acetaldehyd en aceton.

Hierbij doet zich het bijzondere voor, dat het ammoniak deelneemt aan de vorming van het resulteerende produkt.

Acetaldehyd. Ammoniak verbindt zich met aldehyden en doet aldehydammoniakverbindingen ontstaan.

bijv.



Er heeft dus slechts additie van ammoniak plaats.

Aceton. Bij dit lichaam kan men de vorming der condensatie-produkten, door inwerking van ammoniak verkregen, op twee verschillende wijzen verklaren.

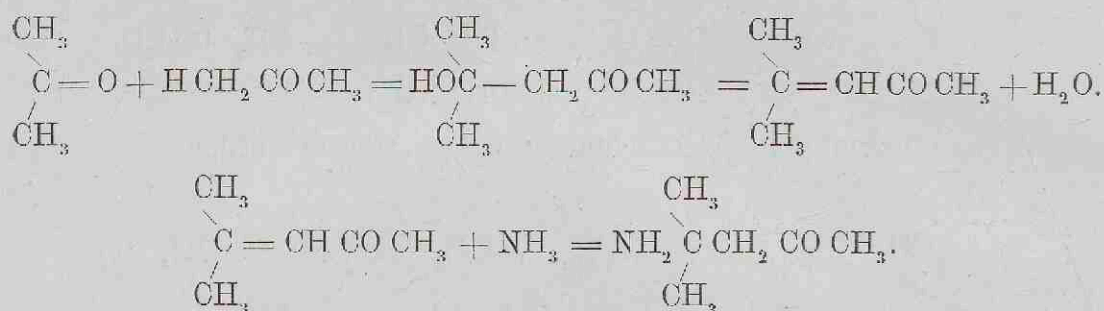
A. In analogie met hetgeen we zagen, dat bij de aldehyden ammoniak, aldehydammoniakverbindingen vormt, kunnen wij ons voorstellen, dat ook bij aceton een additie van ammoniak plaats heeft, waardoor een overeenkomstige verbinding als aldehydammoniak, acetonammoniak ontstaat.

B. De volgende voorstelling echter is in staat hetzelfde resultaat te leveren.

Stellen we ons toch voor, dat ammoniak als base een condenseerende werking heeft, zoo zullen daardoor, evenals bij inwerking van zoutzuur, twee moleculen aceton verbonden worden. Eerst ontstaat dus de diacetonalcohol, die door afsplitsing van water, mesityloxyde levert.

Wordt aan deze laatste verbinding een molecule ammoniak geaddeerd, zoo ontstaat het diacetonamine.

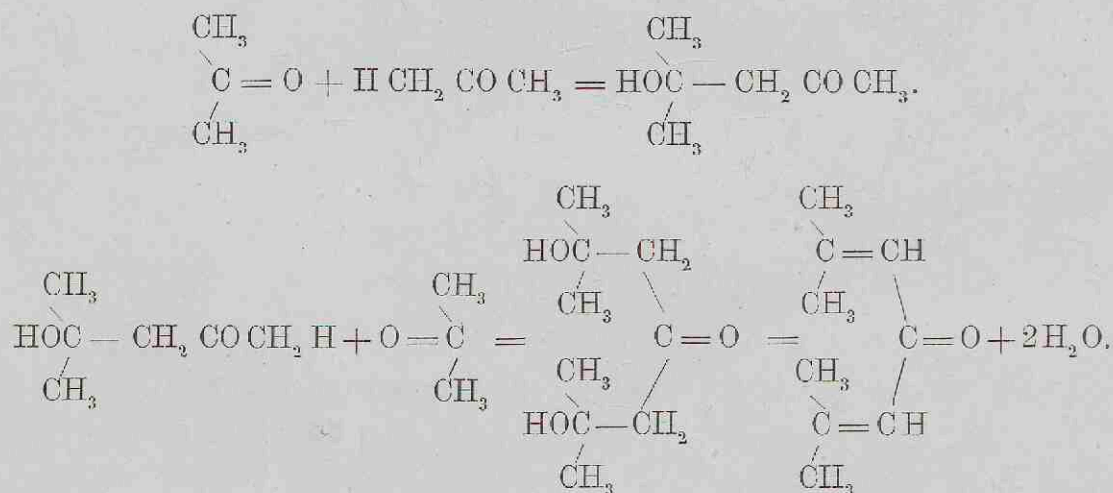
Dus:



Werkelijk gaat mesityloxyde door opname van ammoniak over in diacetonamine.

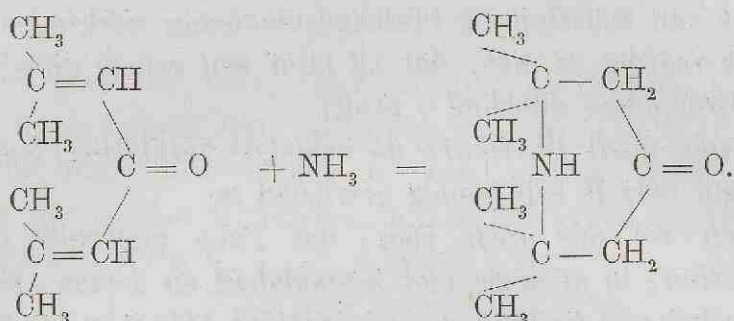
Op geheel overeenkomstige wijze laat zich het ontstaan van triacetonamine uit phoron denken. Men krijgt dus de volgende vergelijkingen:

Ammoniak werkt eerst condenseerend.



Door additie van een molecule ammoniak aan het phoron, hetwelk door de condenseerende werking van genoemden base,

op de bovenstaande wijze zou ontstaan, verkrijgt men het triacetonamine.



Welke van deze twee voorstellingswijzen de juiste is, kan met de tot nu toe verkregen gegevens moeilijk uitgemaakt worden.

We zien echter uit het voorgaande, dat de condensatieverschijnselen der ketonen op geheel overeenkomstige wijze als die der aldehyden verklaard kunnen worden.

Condensatie van brandigdruivenzuur.

Het is niet te verwonderen, dat men getracht heeft, het ontstaan der condensatieprodukten uit brandigdruivenzuur verkregen, op een analoge wijze als boven voor aldehyden en ketonen geschiedde, te verklaren. Brandigdruivenzuur toch bezit als α ketonzuur, de groep $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, welke ook aan aldehyden en ketonen eigen is.

Door de aanwezigheid van een carboxylgroep in het molecule, heeft het de eigenschap om bij de vorming van zijne condensatieprodukten, gemakkelijk kooldioxyde af te splitsen. Hierdoor is het dikwijls moeilijk het verloop der reacties te vinden.

Door een paar voorbeelden zullen we aantoonen, dat bij brandigdruivenzuur, voor zoover als onze tegenwoordige kennis van dit zuur reikt, de condensatieverschijnselen gelijk zijn aan die der aldehyden en ketonen.

Inwerking van zoutzuur op brandigdruivenzuur.

BÖTTINGER ¹⁾ was de eerste, die een poging aanwendde om de vorming van enkele condensatieprodukten uit brandigdruivenzuur verkregen in beeld te brengen.

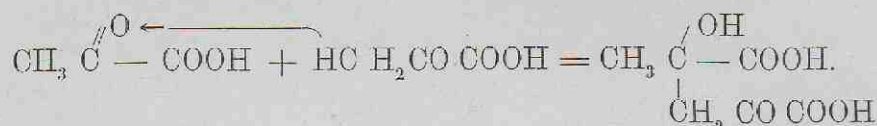
¹⁾ Ann. 172 . 239 en Ann. 208 . 122.

In Ann. 172 geeft hij een goede afleiding voor het ontstaan van brandigwijnsteenzuur, door DE CLERMONT ¹⁾ als inwerkingsprodukt van zoutzuur op brandigdruivenzuur verkregen.

(Merkwaardig is het, dat hij later een geheel andere, zeer onwaarschijnlijke afleiding ²⁾ geeft).

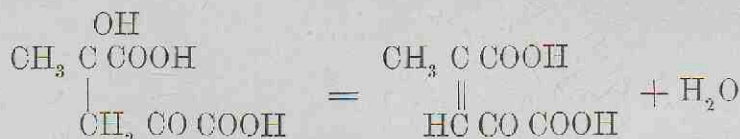
Hiervoor geeft BÖTTINGER de volgende verklaring, welke wat het begin betreft een weinig gewijzigd is.

Stellen we ons toch voor, dat twee moleculen brandigdruivenzuur, in analogie met acetaldehyd en aceton, zich door aldolcondensatie verbinden, zoo ontstaat het volgende lichaam.



Dit lichaam is, volgens de onderzoekingen van WOLFF, het parabrandigdruivenzuur ³⁾. Genoemde onderzoeker verkreeg het door inwerking van barytwater op brandigdruivenzuur.

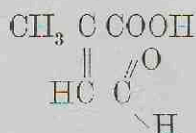
Tot nu toe is het echter door inwerking van zoutzuur op genoemde verbinding nog niet aangetroffen. Splitst dit lichaam een molecule water af, zoo verkrijgt men:



een lichaam, dat onbekend is.

BÖTTINGER laat deze verbinding dadelijk ontstaan.

Vervolgens onderstelt genoemde onderzoeker, dat deze verbinding gemakkelijk kooldioxyde zal afsplitsen, waardoor dus een onverzadigd aldehydzuur wordt gevormd, n.l.:

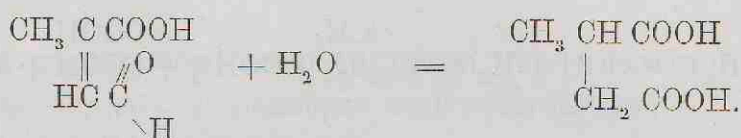


hetwelk daarna, door opname van een molecule water, het brandigwijnsteenzuur levert.

1) Ber. VI 72.

2) Ann. 208 . 122.

3) Ann. 305 . 154.



Hieruit zien we, dat, ofschoon alle tusschenprodukten tot nu toe hypothetisch zijn, het ontstaan van brandigwijnsteen-
zuur uit brandigdruivenzuur op een analoge wijze als de
vorming der condensatieprodukten van aldehyden en ketonen,
verklaard kan worden.

Inwerking van barytwater op brandigdruivenzuur.

Door de onlangs verschenen onderzoekingen van WOLFF ¹⁾ is
het ontstaan van uvitinezuur uit brandigdruivenzuur tot helder-
heid gekomen.

BÖTTINGER ²⁾ verklaarde zijn ontstaan op geheel analoge wijze
als de vorming van brandigwijnsteenzuur uit brandigdruiven-
zuur door condensatie van vier moleculen brandigdruivenzuur.

De onderzoekingen van DOEBNER ³⁾ hebben deze voorstelling
eenigszins gewijzigd. Genoemde onderzoeker toch toonde aan,
dat door verhitting van een mengsel van één molecule van
een aldehyd en drie moleculen brandigdruivenzuur met baryt-
water, de homologen van uvitinezuur ontstonden. Hiermede in
overeenstemming was dus de onderstelling, dat uvitinezuur uit
een molecule acetaldehyd en drie moleculen brandigdruiven-
zuur zou gevormd worden.

Dit bracht DOEBNER tot de hypothese, dat bij de inwerking
van barytwater op brandigdruivenzuur eerst een deel van
dit zuur omgezet wordt in acetaldehyd.

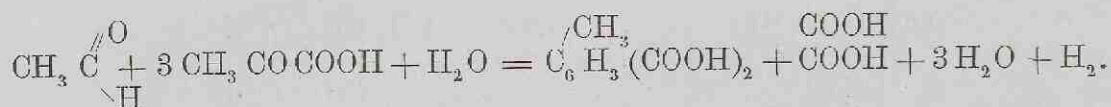


Door verdere inwerking van het barytwater, zou zich dit
acetaldehyd op de in onderstaande vergelijking aangegeven
wijze met drie moleculen brandigdruivenzuur verbinden.

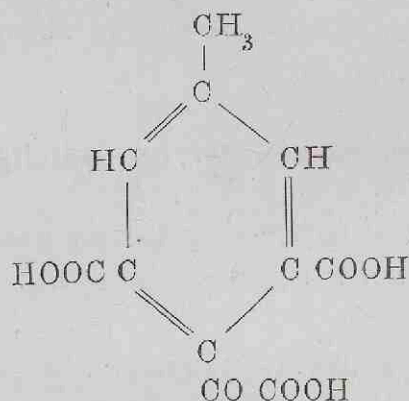
¹⁾ Ann. 305 . 156.

²⁾ Ann. 172 . 262 Ann. 208 . 129.

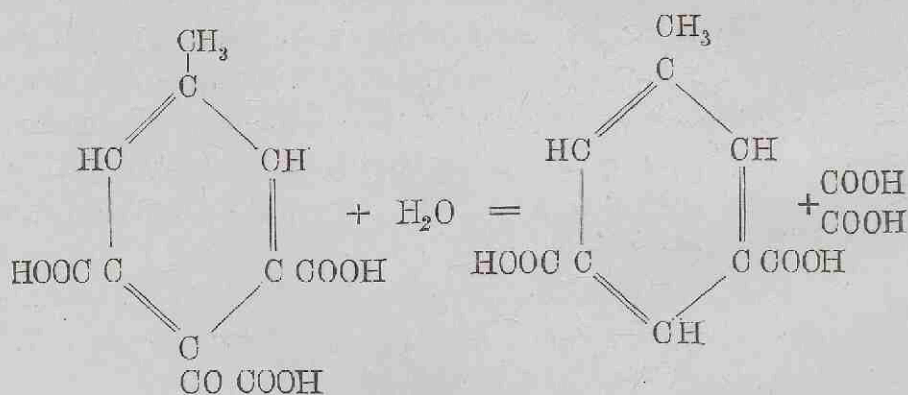
³⁾ Ber. XXIII 2377.



Hij stelt zich voor, dat eerst een hypothetisch tusschenprodukt ontstaat (zooals BÖTTINGER ook deed) van de volgende formule:



hetwelk vervolgens, door opname van een molecule water, gesplitst wordt in uvitinzuur en oxaalzuur.



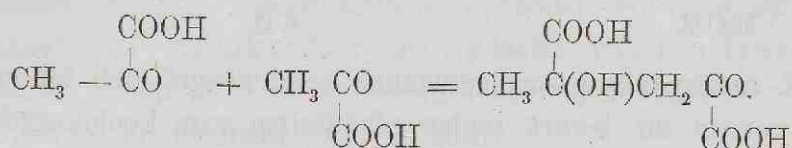
WOLFF heeft echter in het reeds genoemde stuk medegedeeld, dat, otschoon op deze wijze de homologen van uvitinzuur ontstaan, de voorstelling van DOEBNER voor de vorming van uvitinzuur zelf, in analogie hiermede gegeven, niet juist is.

In de eerste plaats wordt door hem aangetoond, dat brandigdruivenzuur door toevoeging van stoffen als cyaankali, kaliumhydroxyde, barytwater, ammoniak en andere, ook dan wanneer ze slechts in zeer geringe hoeveelheden aanwezig zijn, veranderd wordt in parabrandigdruivenzuur.

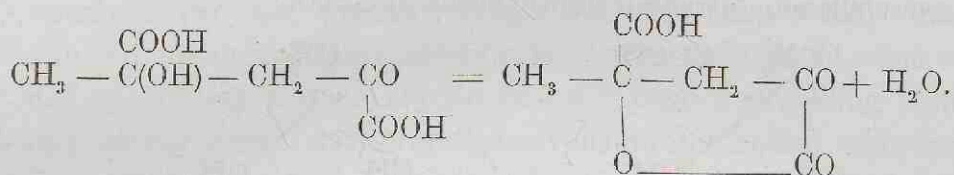
Het parabrandigdruivenzuur is in vrijen toestand niet bestendig en gaat grootendeels onder verlies van een molecule water in het lactonzuur over.

Hij geeft deze verandering van brandigdruivenzuur in parabrandigdruivenzuur en zijn lactonzuur door de volgende vergelijkingen weer:

I.



II.



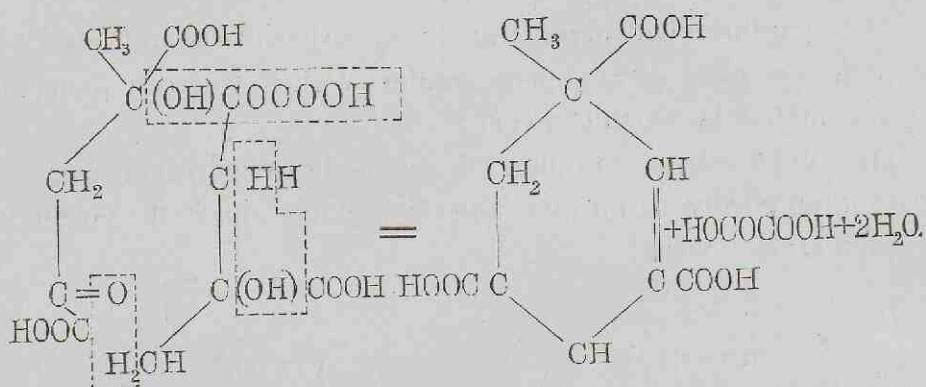
Het ontstaan van uvitinzuur uit brandigdruivenzuur, door verwarming van het laatste zuur met barytwater, heeft nu op de volgende wijze plaats. Aan genoemden onderzoeker toch is het gelukt een tusschenprodukt te vinden, dat den vorigen onderzoekers ontgaan was, n.l. het methyldihydrotrimesinezuur, hetwelk volgens onderstaande vergelijking gevormd wordt.



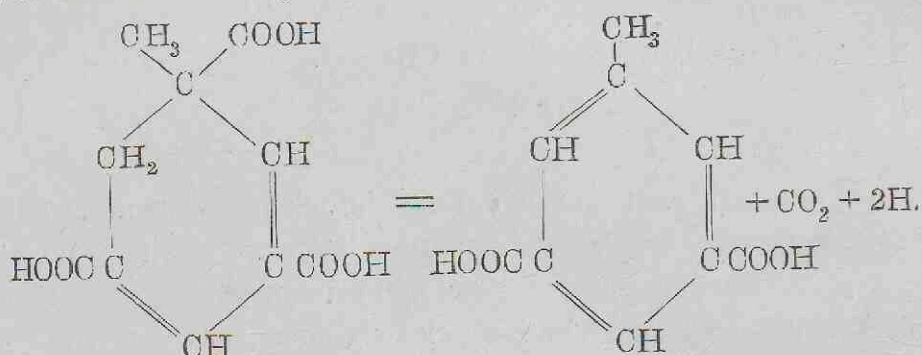
Om een verklaring van het ontstaan van deze verbinding te geven, stelt hij zich voor, dat eerst door condensatie van twee moleculen brandigdruivenzuur, het parabrandigdruivenzuur ontstaat. (Deze verbinding werd, zooals wij zagen, door inwerking van barytwater op brandigdruivenzuur bij gewonen temperatuur verkregen.)



Verbinden twee moleculen van dit zuur zich op de volgende wijze, zoo bewerkt het uittreden van een molecule oxaalzuur de ringsluiting, waardoor het methyldihydrotrimesinezuur wordt gevormd.



Het methyldihydrotrimesinezuur condenseert zich bij verhitting verder en levert onder afsplitsing van kooldioxyde en waterstof het uvitinezuur. De waterstof in statu nascendi doet verschillende tetrahydrovitinezuren ontstaan.



Inwerking van ammoniak op brandigdruivenzuur.

Door inwerking van ammoniak op brandigdruivenzuur heeft men tot nu toe twee verschillende verbindingen, n.l. het imidobrandigdruivenzuur ¹⁾ en het uvitoninzuur ²⁾ afgezonderd.

BÖTTINGER meent op grond van een onvolledige analyse (stikstof werd in het geheel niet bepaald), dat er door toevoeging van alcoholische ammoniak bij een alcoholische oplossing van brandigdruivenzuur een mengsel van imidobrandigdruivenzuur-ammonium en imidobrandigdruivenzuuramide ontstaat. Het onderzoek is echter zeer onvolledig geweest.

Voegt men brandigdruivenzuur bij een alcoholische ammoniakoplossing, zoo ontstaat het uvitoninzuur. Het verloop der reacties, waardoor het uit brandigdruivenzuur gevormd wordt, is tot nu toe geheel onbekend.

1) BÖTTINGER Ann. 208 . 135.

2) Dezelfde Ann. 188 . 329.

Inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium.

Bij de bereiding van het ammoniumzout van brandigdruivenzuur werd door mij een merkwaardig produkt gevonden; in de volgende bladzijden zijn de tot nu toe verkregen resultaten medegedeeld.

Zooals in het experimenteele gedeelte wordt aangegeven, ontstaat het produkt door neutralisatie van een hoeveelheid brandigdruivenzuur met ammoniumcarbonaat en toevoeging van een gelijke hoeveelheid van dit zuur.

Het ligt voor de hand te meenen, dat uit deze wijze van ontstaan van het produkt volgt, dat deze laatste toevoeging van brandigdruivenzuur slechts het zuur in vrijheid stelt en dus geen deel aan de reactie neemt. Deze voorstelling komt dus hierop neer, dat brandigdruivenzuurammonium zich condenseert tot het ammoniumzout van het produkt, terwijl door de toevoeging van brandigdruivenzuur hieruit het zuur in vrijheid wordt gesteld.

De stijging van de temperatuur echter, welke volgt na toevoeging van de tweede hoeveelheid brandigdruivenzuur, doet reeds dadelijk vermoeden, dat hierdoor een omzetting wordt teweeggebracht. Daar echter het ammoniumzout van het produkt bij condensatie van brandigdruivenzuurammonium niet werd aangetroffen, is hierdoor aangetoond, dat het produkt moet beschouwd worden te ontstaan door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium.

Hiermede schijnt de vorming van het ammoniumzout van het produkt uit brandigdruivenzuur door neutralisatie met ammoniumcarbonaat, bij gedeelten toegevoegd, eenigszins mede in strijd. Men moet zich deze vorming echter zóó voorstellen, dat door het toevoegen van een hoeveelheid ammoniumcarbonaat eerst brandigdruivenzuurammonium gevormd wordt, hetwelk door inwerking van nog in vrijen toestand aanwezig brandigdruivenzuur, het zuur levert; verdere toevoeging van ammoniumcarbonaat doet dan het ammoniumzout van het produkt ontstaan.

Uit het voorgaande blijkt tevens, dat het produkt zijn ontstaan dankt aan de inwerking van één molecule ammonia (noodig om

de eerste hoeveelheid brandigdruivenzuur te neutraliseeren) op twee moleculen brandigdruivenzuur.

De analyses van de gevonden verbinding gaven als verhoudingsformule $C_5 H_9 NO_3$.

Het ontstaat dus uit brandigdruivenzuur volgens onderstaande vergelijking (daar het kooldioxyde van het ammoniumcarbonaat geen deel aan de reactie neemt, is voor de eenvoudigheid, alleen het ammonia, als werkend bestanddeel, in de vergelijking ingevoegd):



Op elk molecule ammonia moet dus een molecule kooldioxyde vrijkomen. Een direkte bepaling van het gevormde kooldioxyde is hier geheel mede in overeenstemming.

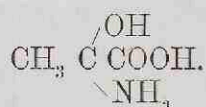
Voor een verbinding $C_5 H_9 NO_3$ zijn een twintigtal structuurformules mogelijk. Het ontstaan echter van het lichaam uit brandigdruivenzuur geeft een middel aan de hand, om dit aantal tot twee te verminderen.

Gaan we toch uit van dezelfde onderstellingen, welke gebruikt werden om de condensatieprodukten door inwerking van ammoniak, uit aceton verkregen, te verklaren, zoo zal het ook in dit geval mogelijk zijn om op twee verschillende wijzen tot de structuurformule van de verbinding te geraken.

A. Onderstellen we in de eerste plaats, dat ammoniak zich met ketonzuren op een overeenkomstige wijze, als met aldehyden verbindt (een analoge hypothese werd gebruikt bij de eerste afleiding van diaceton- en triacetonamine uit aceton).

Daar uit aldehyden door additie van ammoniak de aldehydammoniakverbindingen ontstaan, zoo zal men, hiermede in overeenstemming, aan de hypothetische verbindingen, welke uit α ketonzuren gedacht worden te ontstaan, den naam α ketonzuurammoniakverbindingen moeten geven.

Brandigdruivenzuur zal dus als α ketonzuur, zich met ammoniak vereenigen tot het hypothetische brandigdruivenzuur-ammoniak (niet te verwarren met den ouden naam voor het ammoniumzout), een verbinding, waaraan de volgende formule moet worden toegekend (α amidooxypropionzuur) n.l.:

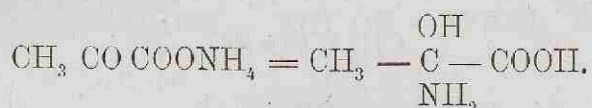


Daar echter door neutralisatie van brandigdruivenzuur met ammoniumcarbonaat, brandigdruivenzuurammonium ontstaat, waarvoor de formule



geldt, zoo ligt de onderstelling voor de hand, dat deze twee formules tautomeer zijn en brandigdruivenzuurammonium zoo-wel kan reageeren als het ammoniumzout van brandigdruiven-zuur (het geeft dus met een base verhit ammoniak en met phenylhydrazine, het hydrazon van brandigdruivenzuur) echter ook als brandigdruivenzuurammoniak = α amidooxypropionzuur.

Door de aanwezigheid der amidogroep, zal de verbinding neutraal reageeren, zooals bijna alle amidozuren doen. Dus



Werkt nu op brandigdruivenzuurammoniak nog een molecule brandigdruivenzuur in, zoo kan deze inwerking op twee wijzen plaats hebben. (Zie ook de inwerking van aceton op aceton-ammoniak).

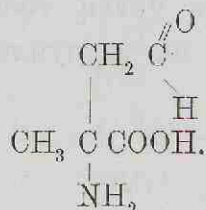
I.



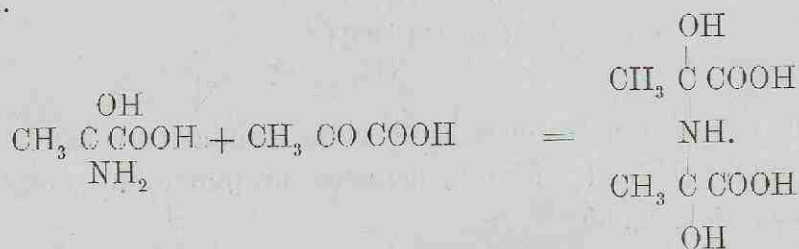
Deze vergelijking komt geheel overeen met die, waarmede het ontstaan van diacetonamine uit aceton verklaard werd.

Wil zich hieruit een lichaam $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{NO}_3$ vormen, zoo moeten we aannemen, dat het gemakkelijk kooldioxyde afsplitst.

Hierdoor ontstaat dus de verbinding

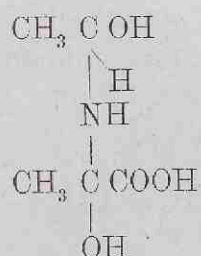


II.



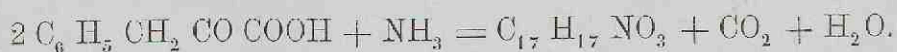
Zooals we zien is deze vergelijking op analoge wijze gevormd als die, welke gebruikt werd, om de vorming van triacetonamine in vergelijking te brengen.

We zijn nu weder verplicht te onderstellen, dat deze verbinding gemakkelijk kooldioxyde afsplitst, waardoor de volgende verbinding ontstaat:

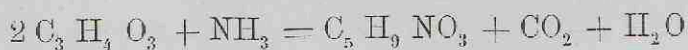


Deze voorstelling heeft een grooten steun gekregen door de resultaten van het onderzoek van ERLÉNMEIJER JUN. en KUNLIN ¹⁾ over de inwerking van ammoniak op phenylbrandigdruivenzuur, hetwelk onlangs verschenen is.

Door dit onderzoek is gebleken, dat het reactieprodukt phenylacetylphenylalanine is, hetwelk volgens onderstaande vergelijking ontstaat.



De overeenkomst van deze vergelijking met die, welke het ontstaan van het produkt uit brandigdruivenzuur aangeeft n.l.

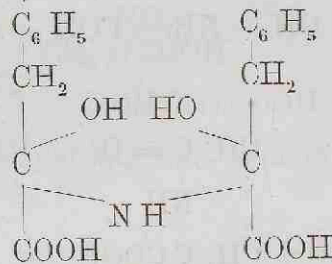


is zeer duidelijk.

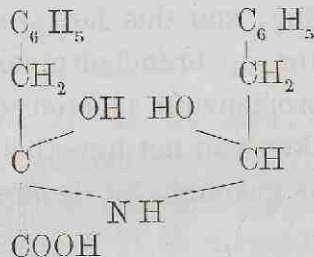
Genoemde onderzoekers geven voor de vorming van het phenylacetylphenylalanine uit phenylbrandigdruivenzuur de volgende afleiding:

¹⁾ Ann. 307 . 150.

„Zuerst entsteht ein Körper der Formel



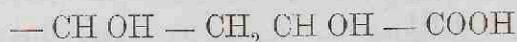
der dann Kohlensäure abspaltet und ergibt



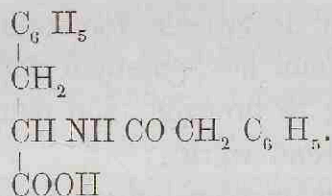
Wenn nun das in diesem Körper vorhandene



sich analog der Gruppe

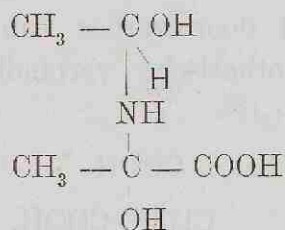


umlagert, so muss man aus ihm erhalten:



Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthungen bestätigt." Tevens is door een synthese van phenylacetylphenylalanine aangetoond, dat het inwerkingsprodukt van ammoniak op phenylbrandigdruivenzuur hiermede volkomen identick is.

Passen we deze verklaring toe op ons geval, zoo verkrijgt men dus, door intramoleculaire verschuiving van de verbinding



welke ook de groep



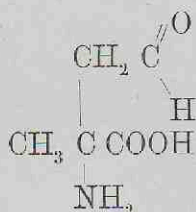
bezit, het lichaam



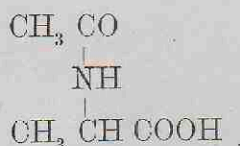
Volgens deze afleiding, zou dus het produkt, door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium verkregen, α acetamidopropionzuur moeten zijn.

Door gebruik te maken van het hypothetische brandigdruivenammoniak, zijn we dus gekomen tot de twee volgende structuurformules:

I



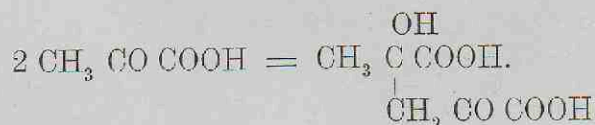
II



B. Passen we nu de tweede voorstellingswijze toe, welke ook gebruikt werd om het ontstaan der ammoniakbases uit aceton in vergelijking te brengen, zoo nemen we dus aan, dat ammoniak condenseerend werkt.

Hierdoor zal dus in overeenstemming met hetgeen we zagen bij de inwerking van barytwater op brandigdruivenzuur, het parabrandigdruivenzuur gevormd worden.

Dus



Deze verbinding zal door verlies van een molecule water overgaan in een hypothetische verbinding, (overeenkomende met mesityloxyde) n.l.:

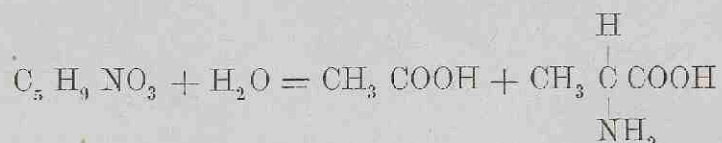


Welke van deze twee formules de juiste is, kan zoowel *analytisch* als *synthetisch* bepaald worden.

Analytisch kan met groote waarschijnlijkheid aangetoond worden, dat aan de verbinding formule II moet worden toegerekend. De eigenschappen van de stof toch laten het aannemen van een aldehydgroep in het molecule niet toe. Niet alleen, dat zij met zilvernitraat en een druppel ammonia bij verhitting geen zilver Spiegel geeft, maar ook oxydatiemiddelen in neutrale oplossing gebruikt, tasten haar ongeveer niet aan. Hierdoor wordt formule I voor de verbinding reeds zeer onwaarschijnlijk.

De verhouding van de stof ten opzichte van verdund zoutzuur en natriumhydroxyde, maakt de waarschijnlijkheid, dat aan de verbinding formule II toekomt, nog grooter.

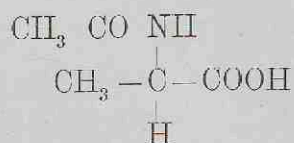
Door verhitting toch van het produkt met verdund zoutzuur of natronloog wordt het ontleed in azijnzuur en α alanine. Daar deze reactie het gevolg is van een opname van een molecule water, zoo kan ze op de volgende wijze in vergelijking gebracht worden:



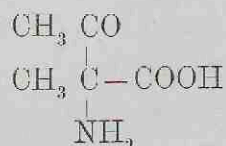
Deze eigenschap van de stof geeft ons het middel aan de hand om het aantal mogelijke structuurformules tot twee te verminderen

n.l.

a



b



Daar bij de stof van formule *a*, de acetylgroep door een stikstofatoom aan de hoofdgroep verbonden is, zoo zal ze bij verhitting met een zuur of een base gemakkelijk gesplitst worden in azijnzuur en α alanine.

Bij een stof van formule *b* zal de aanwezigheid der NH_2 groep aan hetzelfde koolstofatoom voorkomende, als de acetyl-

groep, de binding van de acetylgroep met de alaninerest verzwakken, waardoor dus een splitsing in azijnzuur en α alanine mogelijk wordt.

Vergelijken we echter de bovenstaande formules, welke analytisch gevonden werden, met die, welke door de theoretische beschouwingen als mogelijk waren aangewezen, zoo zien wij, dat formule *a* overeenkomt met II van bl. 26, maar dat formule *b* en I van bl. 26 verschillen.

Hieruit zou men reeds met groote waarschijnlijkheid kunnen afleiden, dat formule *a* = II van bl. 26 de juiste is.

Ook analytisch zou men in staat zijn de juistheid van formule II voor de verbinding nog zekerder aan te toonen, als men het lichaam door inwerking van salpeterigzuur in de oxyverbinding overvoerde.

Komt toch aan de stof formule *a* toe, dus is het α acetamidopropionzuur, zoo zal ze door inwerking van salpeterigzuur overgevoerd worden in acetylmelkzuur, welke verbinding bekend is.

De pogingen, welke tot nu toe in deze richting genomen werden, hebben echter geen resultaat gegeven.

(Dit komt overeen met hetgeen CURTIUS mededeelt aangaande de omzetting van acetaurzuur in de oxyverbinding).

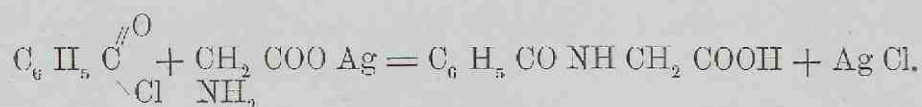
Synthetisch echter kan men veel gemakkelijker en duidelijker aantonen, dat formule *a* aan de verbinding, door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium, toekomt.

Een lichaam toch van formule *a* = II van bl. 26, α acetamidopropionzuur, is, in analogie met de syntheses voor hippuurzuur, acetaurzuur, benzoylalanine, phenylacetaurzuur en phtalaurzuur, gemakkelijk op te bouwen.

Bij de bereiding toch van genoemde zuren werden de volgende methoden toegepast.

a. Inwerking van een zuurchloride op het zink of zilverzout van het anidozuur, zooals de vorming van hippuurzuur uit benzoylchloride en glycocollzink of zilver ¹⁾ zooals onderstaande vergelijking aangeeft:

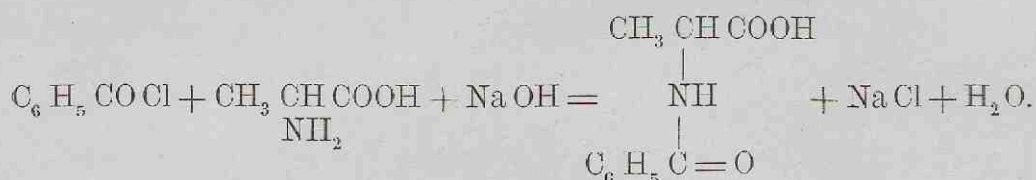
1) DESSAIGNE. Compt. rend. 32. 251 en Ann. 87. 325.



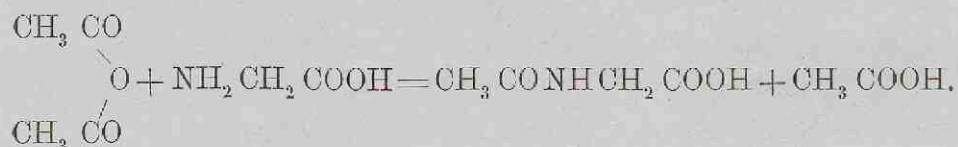
b. Inwerking van een amide op een monochloorsubstituut van het zuur: bijv. de vorming van hippuurzuur uit benzamide en monochloorazijnzuur ¹⁾ dus:



c. Inwerking van een zuurchloride op het amidozuur, onder tegenwoordigheid van alkaliën, zooals het ontstaan van benzoylalanine uit alanine, benzoylchloride en natronloog ²⁾.



d. Inwerking van een zuuranhydride op het amidozuur, zooals de vorming van acetuurzuur uit azijnzuuranhydride en glycocoll ³⁾



Methode *a* geeft volgens de onderzoeken van CURTIUS ⁴⁾ aanleiding tot het ontstaan van meerdere zuren.

Methode *b* verschaft slechts geringe resultaten en is dus alleen van theoretisch belang.

De keuze wordt dus tusschen de methoden *c* en *d* beperkt.

Methode *d* werd gekozen, omdat deze, volgens CURTIUS, bij acetuurzuur quantitatief verloopt en acetuurzuur homoloog is met α acetalanine. Het was dus te voorzien, dat deze methode ook hier goede uitkomsten zou geven. Tevens is methode *c* beter geschikt voor de vorming van aromatische afgeleiden, welke meestal moeilijk in water oplossen en daardoor gemakkelijk uit de reactievloeistof zuiver kunnen afgezonderd worden.

1) JAZUKOWITZSCH. Zeitschr. für Chemie 1867. 466.

2) BAUM. Zeitschr. für physiol. Chemie 1885. 465.

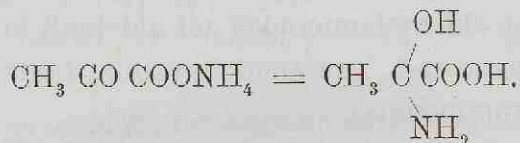
3) CURTIUS. Ber. XVII 1662.

4) Journ. für prakt. Chemie [2] 26. 145.

Door genoemde synthese is het bewijs geleverd, dat het lichaam, ontstaan door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium, α acetamidopropionzuur = α acetalanine is.

Deze verbinding ontstaat dus op de volgende wijze uit brandigdruivenzuur:

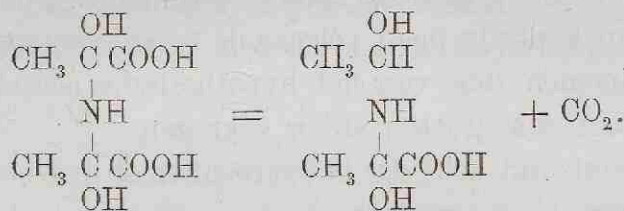
Brandigdruivenzuur geeft bij neutralisatie met ammoniumcarbonaat, brandigdruivenzuurammonium, welke verbinding moet gerekend worden tautomeer te zijn met brandigdruivenzuurammoniak = α amidooxypropionzuur.



Door toevoeging van de tweede gelijke hoeveelheid brandigdruivenzuur ontstaat de volgende verbinding:



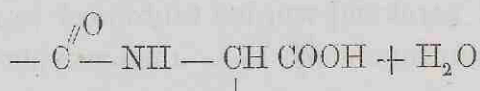
Dit lichaam geeft door afsplitsing van kooldioxyde:



Deze verbinding bezit de groep

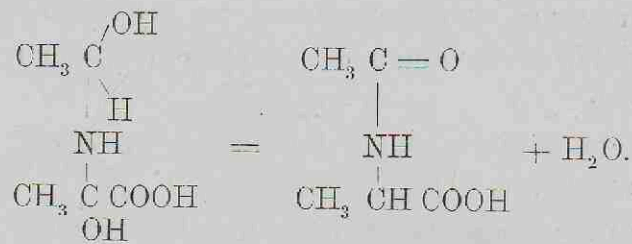


welke zich, volgens het onderzoek van ERLÉNMEIJER Jun. en KUNLIN, intramoleculair omzet in:



(een omzetting van den hydroxylvorm in den meer stabielen ketonvorm).

Men verkrijgt dus:



Deze synthese van α acetamidopropionzuur uit brandigdrui-
venzuur vindt dus hare verklaring, door een verbinding aan
te nemen van brandigdruivenzuur met ammoniak (analoog
gevormd als aldehydammoniak uit aldehyd) brandigdruivenzuur-
ammoniak genoemd, een amidooxyzuur, tautomeer met brandig-
druivenzuurammonium.

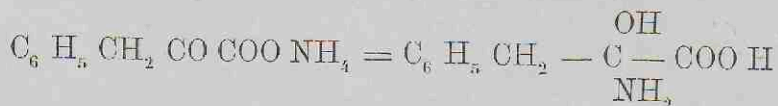
Zooals we vroeger zagen, waren wij door gebruik te maken
van twee verschillende voorstellingswijzen in staat, een afleiding
te geven van de vorming van diaceton- en triacetonamine uit aceton.

Het was toen onmogelijk een keuze te doen tusschen deze
twee theoretische afleidingen. Daar echter het ontstaan van
 α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuur niet verklaard
kan worden door de tweede voorstellingswijze, wel door de
eerste, zoo bestaat er, wegens de analogie van brandigdrui-
venzuur met de aldehyden en ketonen, zeer groote waarschijn-
lijkheid, dat ook voor deze laatste verbindingen de inwerking
van ammoniak plaats heeft volgens de eerste voorstellingswijze.

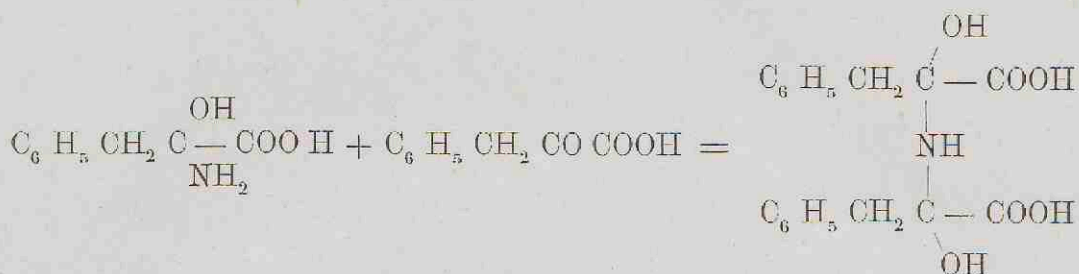
Het aannemen dus van het hypothetische acetonammoniak
heeft hierdoor een grooten steun gekregen.

Het spreekt van zelf, dat in overeenkomst met bovenstaande
afleiding van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuur,
het begin van de synthese van phenylacetylphenylalanine uit
phenylbrandigdruivenzuur, door ERLÉNMEIJER JUN. en KUNLIN ver-
richt, op de volgende wijze in vergelijking moet gebracht worden.

Eerst ontstaat door inwerking van ammoniak op phenyl-
brandigdruivenzuur, phenylbrandigdruivenzuurammonium, welke
verbinding moet gerekend worden tautomeer te zijn met phenyl-
brandigdruivenzuurammoniak = α amidooxyphenylpropionzuur.



Werkt hierop vervolgens een tweede molecule phenylbrandig-druivenzuur in, zoo verkrijgt men:



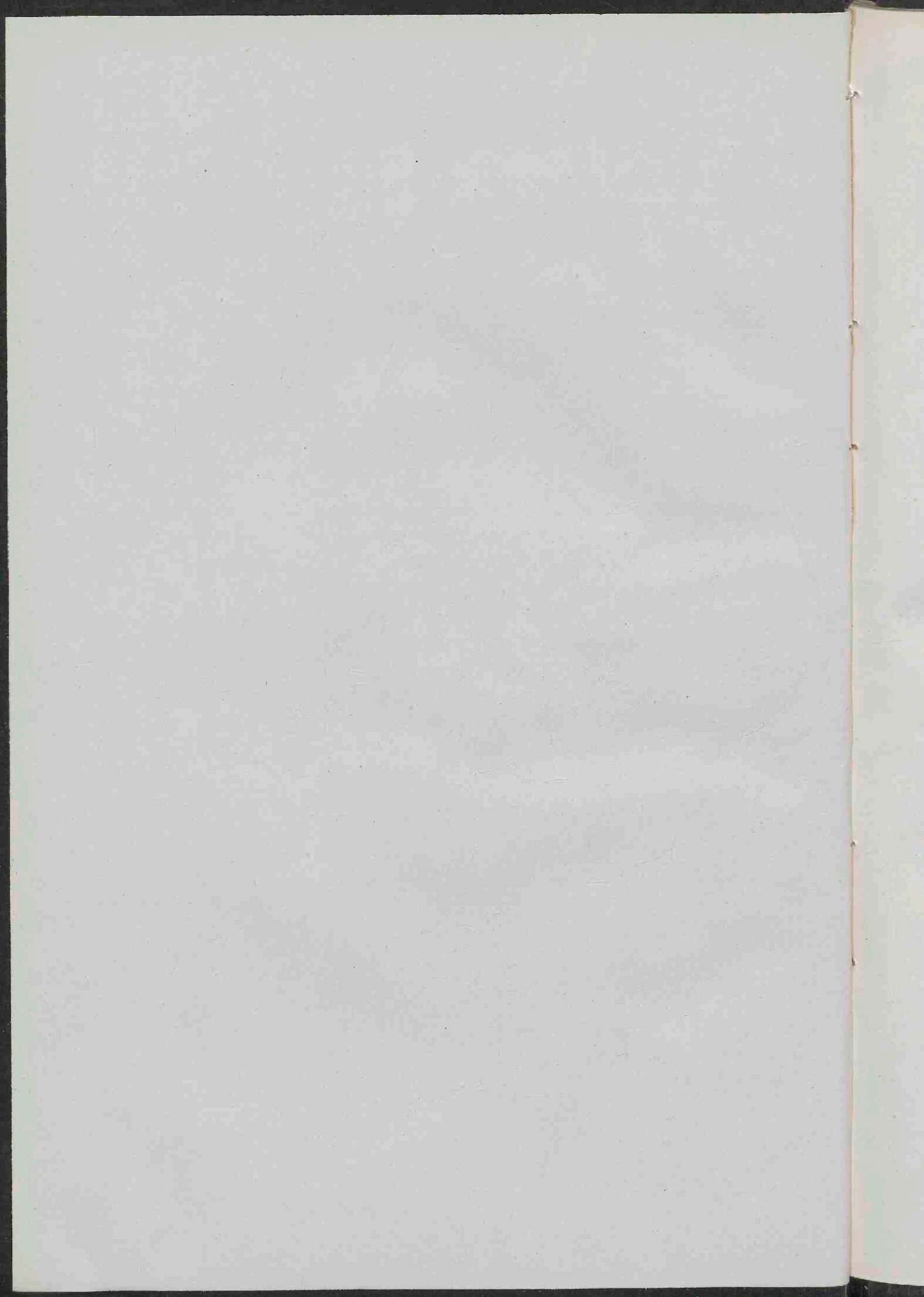
welke verbinding verder, op de door genoemde auteurs aangegeven wijze ontleed en omgezet wordt in phenylacetyl-phenylalanine.

In de volgende bladzijden, het experimenteele gedeelte, zijn de gegevens, waarvan hier gebruik gemaakt werd, bijeengebracht.

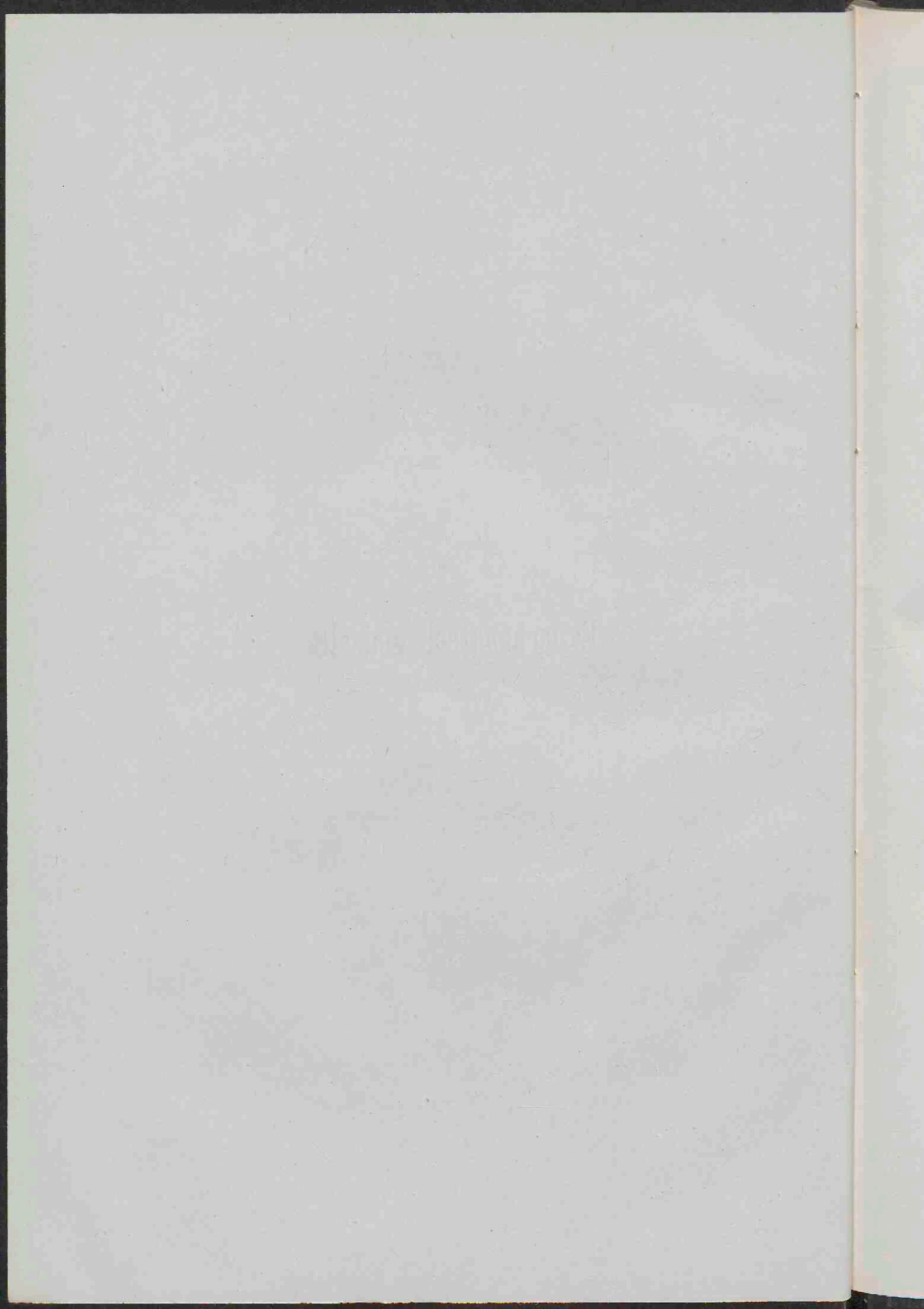
De bereiding en het quantitatief bepalen van brandigdruivenzuur zijn vooraf geplaatst, daar èn de wijze van bereiding een groote verandering heeft ondergaan èn het quantitatief bepalen van genoemd zuur tot nu toe nog niet heeft plaats gehad op de door mij gevolgde wijze.

Vervolgens is aan het geheel, als aanhangsel, een onderzoek toegevoegd naar de stoffen, welke zich bij de bereiding van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuur, in de moerloog bevinden. Dit onderzoek is nog onvolledig.

Hierop volgt een korte mededeeling van de verkregen resultaten.



Experimenteel gedeelte.



Bereiding en zuivering van brandigdruivenzuur.

In navolging van L. E. O. DE VISSER ¹⁾, werd brandigdruivenzuur door verhitting van kaliumbitartraat met geconcentreerd zwavelzuur bereid.

In een retort van ongeveer twee liter inhoud, werden 470 Gr. fijn gemaakt kaliumbitartraat met 247 Gr. geconcentreerd zwavelzuur door schudden innig vermengd en op een gascomfoor, voorzien van een stuk fijn kopergaas, verhit, eerst zacht, later sterker.

De massa begint door deze verhitting langzaam te vervloeien en gaat in een, een weinig geel gekleurde, vloeistof over. Spoedig ontstaat er vervolgens een geleidelijke koolzuurontwikkeling, welke den retortinhoud doet opschuimen, waardoor de massa stijgt en de retort zich bijna geheel vult.

Veelal gaat dit stijgen te hoog en moet de massa, om overschuimen te voorkomen, door zacht schudden naar beneden gebracht worden.

Meermalen echter zijn mij bereidingen gelukt, waarbij de massa den rand der retort niet bereikte, zoodat het schudden achterwege kon blijven. De vorm van de retort en de regeling der warmte van het gascomfoor hebben hierop een zeer grooten invloed.

Was de koolzuurontwikkeling afgelopen, zoo werd de retort met een Liebigschen koeler verbonden en het brandigdruiven-

¹⁾ Deze methode is tot nu toe nog niet medegedeeld; ze werd echter sedert jaren op het laboratorium „Leeuwenbergh” toegepast.

zuur op hetzelfde gascomfoor afgedestilleerd. Het gebruik van een zandbad is af te raden, daar dit slecht te regelen is en meestal te warm wordt, waardoor veel verbrandt.

Een bewerking duurt ongeveer vier uur en geeft 180—220 Gr. destillaat. Het gelukte me gemakkelijk op deze wijze drie retorten te gelijk te behandelen, waardoor veel tijd bespaard werd.

Het gebruik toch van grootere retorten met een grootere hoeveelheid stof, doet de produktie verminderen. Wellicht dat dit veroorzaakt wordt, door de minder goede vermenging, waardoor verkoling intreedt.

De gebruikte hoeveelheid zwavelzuur is van zeer veel invloed op den loop der bereiding en wel zóó, dat een gram te veel of te weinig de bewerking veel moeilijker maakt.

Te veel zwavelzuur doet een deel van het wijnsteen zuur verkolen, terwijl er zich tevens zwaveligzuur vormt. Bij gebruik van te weinig zwavelzuur, verkoolt een deel van het kaliumbitartraat.

In beide gevallen echter wordt de massa niet dun vloeibaar, maar blijft gedurende de koolzuurontwikkeling taai, waardoor het opschuimen sterk toeneemt en de massa dus vele malen met kracht naar beneden moet gebracht worden.

Het bleek, zooals reeds medegedeeld werd, dat 247 Gr. zuiver geconcentreerd zwavelzuur met 470 Gr. kaliumbitartraat het beste voldeed; deze hoeveelheid zwavelzuur is natuurlijk afhankelijk van de concentratie.

De volgens deze methode verkregen vloeistof is lichtgeel gekleurd, en bevat ongeveer 55 % zuiver brandigdruivenzuur ¹⁾

Theoretisch zou men, wanneer een molecule kaliumbitartraat juist een molecule brandigdruivenzuur leverde, uit 470 Gr. kaliumbitartraat (mol. gew. kaliumbitartraat = 188, idem brandigdruivenzuur = 88) $\frac{88 \times 470}{188}$ Gr. = 220 Gr. zuiver brandigdruivenzuur moeten verkrijgen.

De bereiding leverde gemiddeld 180—220 Gr. produkt van ongeveer 55 % zuiver brandigdruivenzuurgehalte; dit komt dus overeen met 45—55 % van de theoretische hoeveelheid.

¹⁾ Zie hierover de quantitative bepalingen.

Door droge destillatie van wijnsteen zuur verkreeg BÖTTINGER ¹⁾ 6—10 % van het gebruikte wijnsteen zuur als destillaat.

ERLENMEIJER ²⁾, welke het eerst brandigdruiven zuur door inwerking van kaliumbisulphaat op wijnsteen zuur bereidde, zegt gemakkelijk 50—60 % van de theoretische hoeveelheid als brandigdruiven zuur verkregen te hebben. Daar hierbij echter geen melding gemaakt wordt van het quantitatief bepalen van de hoeveelheid brandigdruiven zuur, in het ruwe produkt aanwezig, zoo schijnt mij dit er op te wijzen, dat de hoeveelheid van het door hem verkregen ruwe destillaat 50—60 % van de theoretische hoeveelheid was.

SIMON ³⁾, welke de methode van ERLENMEIJER volgde voor zijne bereiding van brandigdruiven zuur, verkreeg uit 15 KGr. wijnsteen zuur, ruim 5 KGr. zuiver gekristalliseerd brandigdruiven zuur. Dit komt overeen met ongeveer 70 % van de theoretische hoeveelheid, dus ongeveer 20 % meer dan de methode van DE VISSER.

De oorzaak van deze meerdere produktie echter, moet worden toegeschreven aan het gebruik van meer kaliumbisulphaat.

SIMON gebruikt toch op 350 Gr. wijnsteen zuur, 550 Gr. kaliumbisulphaat, terwijl bij de methode van DE VISSER deze hoeveelheden 375 en 340 Gr. zijn.

Ik heb daarom getracht de methode van DE VISSER te combineeren met die van SIMON, door aan de hoeveelheid kaliumbitartraat en zwavel zuur, een hoeveelheid kaliumbisulphaat toe te voegen. Hiertoe werden in een retort van \pm 4 L. inhoud 470 Gr. bitartraat innig vermengd met 247 Gr. sterk zwavel zuur en aan dit mengsel 250 Gr. kaliumbisulphaat (verkregen volgens de aanwijzing van SIMON, door verhitting van 180 Gr. kaliumsulphaat met 100 Gr. sterk zwavel zuur) toegevoegd. De retort werd weder verhit op een gascomfoor voorzien van een stuk kopergaas. De massa zwelt bij de bewerking sterk op, maar stijgt niet over den rand. Een bewerking duurt

1) Ann. 172 . 240.

2) Ber. XIV 321.

3) Ann. de chemie et de phys. 1896 T IX 7^e serie 458.

ruim 2 uur. Het destillaat bedroeg ruim 250 Gr., bevattende ongeveer 63 % zuiver brandigdruivenzuur.

I. 0.4750 Gr. destillaat gaven 0.5840 Gr. hydrazon, terwijl het filtraat 140 cM³ was.

II. 0.3952 Gr. destillaat van een andere bereiding gaven 0.4872 Gr. hydrazon, terwijl het filtraat 100 cM³ was.

Deze gewijzigde methode geeft dus ongeveer 71 % van de theoretische hoeveelheid aan brandigdruivenzuur, een stijging dus in de produktie van ongeveer 20 %.

Door toevoeging van nog meer kaliumbisulphaat, wordt de produktie ongeveer niet vermeerderd.

Ik verkreeg door gebruik te maken van 470 Gr. bitartraat, 247 Gr. sterk zwavelzuur en 500 Gr. bisulphaat, ruim 250 Gr. destillaat met een gehalte van ruim 63.5 % aan brandigdruivenzuur.

0.3439 Gr. destillaat gaven 0.4301 Gr. hydrazon, terwijl het filtraat 100 cM³ was.

Er werd dus zoodoende 72 % van de theoretische hoeveelheid aan brandigdruivenzuur verkregen.

Om het verkregen brandigdruivenzuur te zuiveren, werd het destillaat gefractioneerd onder een druk van ± 15 mM., waarbij volgens de aanwijzingen van SIMON, zijn kookpunt $\pm 70^\circ$ is.

Hiertoe werd van het volgende toestel gebruik gemaakt. (Zie fig. I).

Een destilleerkolf, voorzien van thermometer en waterstofcapillair (om het stooten van het brandigdruivenzuur tegen te gaan), geplaatst in een oliebad, was verbonden met een ontvanger, welke door middel van de waterleiding werd afgekoeld.

Op dezen ontvanger volgden twee paar U buizen (in de figuur door een U buis aangegeven), waarvan het eerste paar diende om de zeer vluchtige bestanddeelen vast te leggen, door hen in water op te vangen, waarmede de van den ontvanger afgewende buis gedeeltelijk gevuld was, terwijl een U buis van het tweede paar sterk zwavelzuur bevatte, om de kwikpomp tegen vocht te beschutten.

Op deze U buizen volgde een manometerflesch, waarmede de kwikpomp in direkte verbinding was.

Het destillaat werd eerst in drie fracties verdeeld, het middelste hiervan weder in drie deelen en eindelijk hetgeen hiervan bij 60° — 80° overgegaan was, nog eens.

Onderstaande tabel geeft hiervan een overzicht.

Ruwe destillaat.	Gefract. ruwe destillaat.	Gefract. destil- laat 50° — 90° .	Gefract. destil- laat 60° — 80° .
	tot 50° 191 Gr.	tot 60° 50 Gr.	tot 67° 43 Gr.
3 bereidingen 562 Gr.	50° — 90° 297 Gr.	60° — 80° 288 Gr.	67° — 73° 190 Gr.
	rest —	rest —	rest —

De toegevoegde getallen geven de hoeveelheden aan, welke bij een der bewerkingen, uitgaande van het ruwe destillaat uit drie retorten, volgens de methode van DE VISSER, werden verkregen. De eerste rest bevat voornamelijk veel brandigwijnsteenzuur. Zij wordt bij bekoeling geheel vast en is donkerbruin gekleurd.

De fractie 67° — 73° is bijna geheel kleurloos. Uit deze fractie werd door kristallisatie brandigdruivenzuur van 13° smeltpunt verkregen.

Hiertoe werd eerst een weinig van dit zuur in een reageerbuis afgekoeld tot -15° en daarna door wrijven met een glazen staaf tegen den wand tot kristalliseeren gebracht. De massa wordt dan plotseling geheel vast.

Met deze kristal massa werd de geheele fractie ingeënt, welke daardoor bij -3° bijna geheel uitkristalliseerde. Zij bestond toen uit prachtig groote kristallen (denkelijk rhombisch prisma en basis), welke soms een paar decimeter lang waren. Deze kristallen werden op een trechter gebracht, welke onder een exsiccator geplaatst was, om hen van de vloeistof te bevrijden.

Hierna werden zij onder den exsiccator gesmolten en weder bij een hoogere temperatuur tot kristallisatie gebracht.

Na een paar maal deze bewerking herhaald te hebben, was het smeltpunt van het brandigdruivenzuur tot 13° gestegen.

SIMON geeft als smeltpunt $13^{\circ}.63$ op.

Daar het zoo verkregen brandigdruivenzuur voldoende zuiver was voor mijne proeven, heb ik van verdere zuivering afgezien.

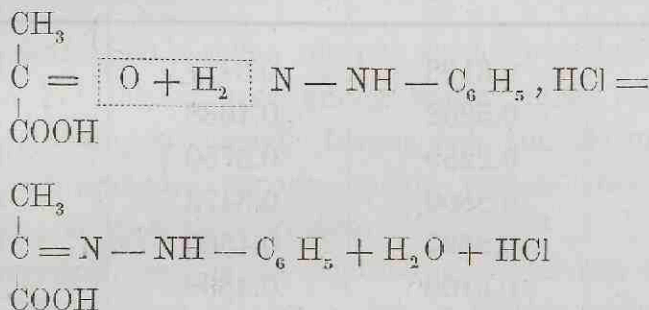
Hiertoe toch zou het noodig zijn, alle bewerkingen in toegesmolten kolven te doen plaats hebben, daar brandigdruivenzuur zeer hygroskopisch is.

II.

Quantitatief bepalen van brandigdruivenzuur.

De eigenschap van brandigdruivenzuur, om zich met phenylhydrazine tot een moeilijk oplosbaar hydrazon te verbinden, stelt ons in staat het in weegbaren vorm af te zonderen.

De reactie van zoutzuurphenylhydrazine op brandigdruivenzuur verloopt als volgt:



178 gew. d. hydrazon komen dus overeen met 88 gew. d. zuiver brandigdruivenzuur.

Geeft a gr. oplossing b gr. hydrazon, zoo bevat deze oplossing dus $\frac{100}{a} \times \frac{88b}{178} = \frac{8800}{178} \frac{b}{a} \%$ zuiver brandigdruivenzuur.

Praktisch had de quantitative omzetting in hydrazon op de volgende wijze plaats.

Aan een afgewogen hoeveelheid destillaat werd, na verdunning met water, een zoutzuurphenylhydrazineoplossing (1 op 10) toegevoegd.

Het hierdoor gevormde praecipitaat werd, na een paar uur rustig gestaan te hebben, afgefiltreerd en aan het filtraat een paar druppels zoutzuurphenylhydrazineoplossing toegevoegd.

Ontstond hierdoor nog een praecipitaat, zoo werd het filtraat weder als de oorspronkelijke oplossing behandeld, en het zoo verkregen hydrazon bij het eerste gevoegd. Trad er in het filtraat geen troebeling meer op, zoo werd het praecipitaat nog een paar malen met water uitgewasschen, en vervolgens tusschen filtreerpapier gelegd. Nadat het ongeveer droog was geworden (het filtreerpapier werd een paar malen verwisseld), werd het onder een exsiccator geplaatst. Na een paar dagen werd het hydrazon van het filtrum genomen, hetgeen zeer gemakkelijk gaat, en gewogen.

De volgende tabel geeft een overzicht van de verkregen resultaten:

Destillaat.	Gebruikte hoeveelheid.	Verkregen hoeveelheid hydrazon.	% zuiver br.dr.z.
ruw	0.3193	0.3427	53
tot 50°	0.5262	0.1638	15
50—90	0.2289	0.3750	81
tot 60	0.2800	0.3473	61
60—80	0.2625	0.4560	86
tot 67	0.3100	0.4839	77
67—73	0.2732	0.4965	90

Daar het hydrazon echter in water niet geheel onoplosbaar is, zoo zijn de bovenstaande getallen te klein, en geven slechts een benaderde waarde aan.

Om deze fout gedeeltelijk te elimineeren, werd de oplosbaarheid van het hydrazon in water bepaald. Hiertoe werd $\frac{1}{2}$ L. hydrazonoplossing (verkregen door een $\frac{1}{2}$ L. water 15 maal over zuiver hydrazon, hetwelk op een filtrum in een trechter lag, te schenken), op een waterbad tot droog verdampt en het residu daarna gewogen.

Zodoende werd gevonden, dat 1 L. water 0.1344 Gr. hydrazon oplost. Om deze correctie te kunnen aanbrengen, is het noodig de hoeveelheid gebruikte vloeistof (filtraat) te kennen.

Bij de in de vorige tabel gegeven cijfers werden de volgende hoeveelheden filtraat gevonden. Hiermede is de correctie gemakkelijk te berekenen:

Destillaat.	Filtraat.	Corr. hydrazon.	% zuiver br.dr.z.
ruw	80	0.0107	55
tot 50°	95	0.0127	17
50—90	90	0.0120	84
tot 60	100	0.0134	64
60—80	135	0.0181	89
tot 67	115	0.0154	80
67—73	100	0.0134	92

De zoo verkregen getallen zijn nog slechts benaderde waarden, daar toch het filtraat geen zuiver water, maar een verdunde zoutzuuroplossing is, terwijl tevens ook nog de zuren, welke naast het brandigdruivenzuur in de verschillende destillaten voorkomen, er zich bij bevinden.

Het hydrazon nu is in zoutzuur, en in het algemeen in zuren, gemakkelijker oplosbaar dan in zuiver water. De aangebrachte correctie is dus altijd nog te klein, en dus de hoeveelheid zuiver brandigdruivenzuur in de verschillende destillaten, zeker grooter dan de gevonden waarden.

III.

Bereiding van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuurammonium door inwerking van brandigdruivenzuur.

Zooals in de inleiding is aangegeven werd het condensatieprodukt door mij gevonden, toen ik het ammoniumzout van brandigdruivenzuur wenschte te bereiden. Om toch het tijd-roovend verdampen onder een exsiccator te bekorten werd er van brandigdruivenzuur dest. 50° — 90° , zonder verdunning, gebruik gemaakt en hieraan ammoniumcarbonaat in vasten toestand bij gedeelten toegevoegd, om zodoende een geconcentreerde oplossing van brandigdruivenzuurammonium te verkrijgen. Onder het neutraliseeren werd de vlocistof langzamerhand warmer en ontstond er een sterke koolzuurontwikkeling, welke ook aanhield, nadat de hoeveelheid toegevoegd ammoniumcarbonaat verdwenen was.

De massa kleurde zich onder de bewerking eenigszins bruin en was na een dag gestaan te hebben bijna geheel overgegaan in fijne naaldjes.

Na ze tusschen filtreerpapier gedroogd en daarna nog eenige malen omgekristalliseerd te hebben, werden witte naaldjes verkregen, welke de hydrazonreactie niet meer gaven.

Uit dit laatste bleek duidelijk, dat er een omzetting had plaats gehad. De verkregen stof bleek een ammoniumzout te zijn.

Door de helft van de hoeveelheid ammoniumcarbonaat, noodig

om een bepaalde hoeveelheid brandigdruivenzuur te neutraliseeren, toe te voegen, of wat op hetzelfde neerkomt, door eerst een hoeveelheid brandigdruivenzuur te neutraliseeren en daarna een gelijke hoeveelheid toe te voegen, werd het zuur verkregen, waarvan de naaldjes het ammoniumzout waren.

Het zuur kristalliseert gemakkelijk in groote kristallen, welke na één- of tweemaalige omkristallisatie geheel zuiver zijn.

Voor de neutralisatie van 100 Gr. brandigdruivenzuur destillaat 50° — 90° , bevattende ongeveer 80 % zuiver brandigdruivenzuur is ongeveer 70 Gr. fijn gemaakt ammoniumcarbonaat noodig.

Door toevoeging dus van 70 Gr. ammoniumcarbonaat aan 200 Gr. brandigdruivenzuur, verkrijgt men het zuur gemakkelijk.

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de snelle temperatuursrijzing, welke bij een bereiding plaats vond, toen eerst 100 Gr. brandigdruivenzuur destillaat 50° — 90° geneutraliseerd en vervolgens 100 Gr. van hetzelfde destillaat hieraan toegevoegd werden. Bij het laatste gedeelte der neutralisatie heeft er altijd een temperatuursdaling plaats. De toevoeging van het ammoniumcarbonaat had ineens plaats.

	TEMPERATUUR.
Na neutralisatie.	11°
„ toevoeging der 2 ^e hoeveelh. br. dr. z.	20°
Na verloop van 15 min.	42°
20 „	51°
25 „	60°
30 „	62°
35 „	60°

Een sterke koolzuurontwikkeling begeleidt de temperatuurstijging, welke ontwikkeling door wrijven met een glazen staaf tegen den wand van het bekersglas nog heviger wordt, zoodat men zou meenen, dat de vloeistof kookte.

Den volgenden dag is de massa meestal bijna geheel in een kristalbrei overgegaan. Door deze op een trechter te laten uitlekken en daarna tusschen filtreerpapier te drogen, werd een nog slechts weinig goel gekleurd produkt verkregen.

Eenmalige omkristallisatie uit water maakt het geheel zuiver wit.

Uit 200 Gr. brandigdruivenzuur dest. 50° — 90° (bevattende $\pm 80\%$ zuiver brandigdruivenzuur) werden ± 70 Gr. van de verbinding verkregen, overeenkomende met ongeveer 60% van de theoretische hoeveelheid.

De moerloog geeft bij indampen meestal nog een tweede hoeveelheid, welke echter meer gekleurd is.

Laat men de moerloog van zelf, aan de lucht geplaatst, uitkristalliseeren, hetgeen altijd gebeurde, zoo worden de gevormde kristallen minder gekleurd, terwijl er tevens, ofschoon in kleine hoeveelheid, een tweetal andere verbindingen zich afzonderen, waarover in het aanhangsel eenige reeds verkregen gegevens worden medegedeeld.

Niet alleen het destillaat 50° — 90° en andere veel brandigdruivenzuur bevattende destillaten geven deze kristallen, maar ook uit het ruwe produkt, ofschoon in veel geringer hoeveelheid, kan de verbinding verkregen worden. 200 Gr. van het ruwe destillaat gaven 17 Gr. α acetamidopropionzuur.

Na indampen van de moerloog, kristalliseerden nog ± 50 Gr. donker gekleurd uit.

De verkregen kristallen smelten in zuiveren toestand bij 132° — 133° . Ze zijn oplosbaar in water, alcohol en een mengsel van alcohol en aether.

Aether zelf lost ze slechts weinig op.

Bij koken zijn ze in benzol eenigszins oplosbaar; na bekoeling scheiden ze zich echter weder in kleine kristalletjes af. Droge kristalfragmentjes drijven op water en vertoonen de draaiende beweging, welke men ook bij kamfer waarneemt. Ze geven de jodoformreactie niet.

I. 0.4905 Gr. gaven 0.8268 Gr. CO_2 en 0.3269 Gr. H_2O .

II. 0.3073 Gr. gaven 0.5180 Gr. CO_2 en 0.1905 Gr. H_2O .

De gegevens van twee stikstofbepalingen, volgens de methode van DUMAS, waren de volgende:

	III.	IV.
Hoeveelheid stof . . .	0.5627	0.5922
Afgelezen Vol. stikstof.	48.5 cM ³ temp. 11°.40.	51 cM ³ temp. 10°.65.
Barometerstand	768.6 mM. „ 11°.95.	770.3 mM. „ 10°.70.
Correctie „	1.48 mM.	1.33 mM
Max. Sp. Waterdamp.	10.03 mM.	9.5433 mM.

Gevonden:

Berekend voor:



I.	II.	III.	IV.		
45.97	45.97			C	45.80.
7.42	6.90			H	6.87.
		10.35	10.40	N	10.69.

IV.

Quantitatieve bepaling van de hoeveelheid kooldioxyde, welke vrijkomt bij de inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium.

Zooals we in de inleiding zagen, kan, daar de verhoudingsformule van de stof $C_5 H_9 NO_3$ is, haar ontstaan uit brandigdruivenzuur op de volgende wijze in vergelijking gebracht worden:



Op elk molecule ammonia, dat aan de reactie deelneemt, komt dus een molecule kooldioxyde vrij.

Deze hoeveelheid kooldioxyde werd op de volgende wijze bepaald.

Door middel van een koolzuurtoestelletje, werd van een geconc. ammoniumcarbonaatoplossing, het gehalte aan koolzuur bepaald.

Het ammoniumgehalte werd gevonden door een afgewogen hoeveelheid oplossing met zoutzuur te neutraliseeren en het gevormde ammoniumchloride, door indampen verkregen, te wegen.

Zoodoende werd gevonden, dat 1 Gr. oplossing 0.1047 Gr. kooldioxyde en 0.0870 Gr. ammonia bevatte.

Vervolgens werd een afgewogen hoeveelheid van deze ammoniumcarbonaatoplossing in het onderste reservoir van een koolzuurtoestelletje gebracht, en daaraan een chloorcalciumbuisje bevestigd.

In het bovenste reservoir van het toestelletje werd brandig-

druivenzuur van 13° smeltpunt gebracht en de opening van dit reservoir vervolgens met een kurk gesloten. De beide kurken werden vervolgens door lak dicht gemaakt. Hierna werd het geheel eenigen tijd aan zichzelf overgelaten om in rust te komen.

Vervolgens werd het toestel gewogen. Door daarna de kraan, welke het bovenste reservoir van het onderste scheidde, te openen, werd het brandigdruivenzuur bij de ammoniumcarbonaatoplossing gedruppeld, waardoor de inwerking en daarmee gepaard gaande kooldioxydeontwikkeling een aanvang nam. Het gevormde kooldioxyde verliet door het chloorcalciumbuisje het toestel. Er was zorg gedragen, dat de hoeveelheid brandigdruivenzuur grooter was, dan door de vergelijking wordt aangegeven. Om de reactie te beëindigen, werd het toestelletje zacht verwarmd, terwijl aan het chloorcalciumbuisje, een tweede gelijk buisje verbonden was om bij afkoeling droge lucht in het toestel te brengen. Vervolgens werd het na afkoeling gewogen en bleek 1 Gr. ammoniumcarbonaatoplossing 0.3177 Gr. kooldioxyde geleverd te hebben.

Zooals we zagen, bevatte 1 Gr. oplossing 0.1047 Gr. kooldioxyde: er is dus 0.2130 Gr. kooldioxyde door de inwerking gevormd.

Daar volgens bovenstaande formule op elk molecule ammonia, een molecule kooldioxyde ontstaat, verkrijgt men de volgende berekening:

Mol. gew. van ammonia = 17.

„ „ „ kooldioxyde = 44.

Dus één gram oplossing, bevattende 0.0870 Gr. ammonia, zou $\frac{44 \times 0.0870}{17}$ Gr. kooldioxyde = 0.2252 Gr. kooldioxyde moeten geven.

Gevonden:
0.2130 Gr.

Berekend:
0.2252 Gr.

De overeenstemming van deze cijfers is voldoende. Hieruit blijkt dus, dat op elk molecule ammonia, hetwelk aan de reactie deelneemt, een molecule kooldioxyde vrijkomt.

Inwerking van zoutzuur en natrumhydroxyde op α acetamidopropionzuur.

Een hoeveelheid α acetamidopropionzuur (uit brandigdruivenzuur verkregen) werd gedurende ongeveer twee uur met sterk zoutzuur aan een opgaanden koeler gekookt.

Een deel van de verkregen vloeistof werd afgedestilleerd. Dit destillaat gaf na neutralisatie met ferrichloride een roode verkleuring, terwijl zich bij koken een bruin praecipitaat afzonderde.

Deze reactie wijst dus op de aanwezigheid van mierenzuur of azijnzuur. De afwezigheid echter van het eerste zuur, werd aangetoond, door een weinig van het geneutraliseerde destillaat met zilvernitraat te verhitten, waarbij zich geen zilver afscheidde. Om het ontstaan van azijnzuur zekerder aan te toonen, werd het destillaat met zilvercarbonaat bij verwarming geneutraliseerd.

Na het gevormde zilverchloride en de overmaat van zilvercarbonaat afgefiltreerd te hebben, gaf het filtraat bij bekoeling glinsterende naaldjes van een zilverzout.

0.1000 Gr. van de luchtdroge stof lieten 0.0643 Gr. zilver bij verhitting achter.

Gevonden:

64.3

Ag.

Berekend voor:

$\text{CH}_3\text{COO Ag}$.

64.6

Uit deze bepaling blijkt dus, dat het eene splitsingsprodukt azijnzuur is.

De retortinhoud werd vervolgens op een waterbad zoover ingedampt tot zich kristallen begonnen af te zonderen. De vloeistof werd bij bekoeling geheel vast. Deze naaldjes bevatten,

na tusschen filtreerpapier gedroogd te zijn, nog veel zoutzuur. Er was dus een zoutzuurverbinding ontstaan.

Ze gaf met platinchloride ingedampt, een platinadubbeltzout in oranje naaldjes gekristalliseerd.

Om het zoutzuur te verwijderen, werd het zoutzure zout warm met loodhydroxyde geneutraliseerd, warm gefiltreerd en het filtraat door zwavelwaterstof ontleed. Het filtraat werd vervolgens, na verwijdering van het zwavellood, op een waterbad tot begin van kristallisatie ingedampt. Bij bekoeling werd de vloeistof bijna geheel vast door de vorming van fijne naaldjes. Deze werden tusschen filtreerpapier gedroogd.

- I. 0.2889 Gr. gaven 0.4249 Gr. CO_2 en 0.2052 Gr. H_2O .
 II. 0.3429 Gr. gaven 0.5036 Gr. CO_2 en 0.2500 Gr. H_2O .
 III. 0.5453 Gr. gaven na éénmalige omkristallisatie 0.8089 Gr. CO_2 en 0.3939 Gr. H_2O .
 IV. Een stikstofbepaling volgens de methode van Dumas gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof = 0.3297 Gr.

Afgelezen vol. stikstof . . = 42.5 c.M.³ temp. 14.^o75

Barometerstand = 759.7 m.M. „ 14.^o95

Correctie Barometerstand = 1.78 m.M.

Max Sp. Waterdamp . . . = 12.39 m.M.

Gevonden:

Berekend voor:

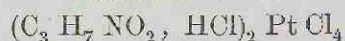


I.	II.	III.	IV.		
40.11	40.05	40.46		C	40.45
7.90	8.09	8.05		H	7.87
			15.08	N	15.73

0.4898 Gr. van de platinaverbinding gaven 0.1610 Gr. platina

Gevonden:

Berekend voor:



32.85

Pt.

33.02

Het smeltpunt der verkregen naaldjes $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{NO}_2$ was ongeveer 250°.

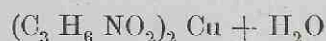
Daar α alanine bij 255° smelt en β alanine bij 180° , zoo is de verkregen verbinding dus α alanine.

Daar de koperzouten van α en β alanine een groot verschil in aantal moleculen kristalwater vertoonen, werd van de verkregen naaldjes ook nog door neutralisatie met koperoxyde het koperzout gemaakt. Bij bekoeling der oplossing zonderde zich het koperzout in donkerblauwe naaldjes af.

0.6223 Gr. gaven bij verhitting met salpeterzuur 0.1918 Gr. CuO

Gevonden :

Berekend voor :



24.57

Cu

24.51

Het koperzout van α alanine kristalliseert met 1 molecule, van β alanine met 6 moleculen kristalwater.

Uit bovenstaande bepalingen blijkt dus, dat het produkt uit brandigdruivenzuurammonium door inwerking van brandigdruivenzuur verkregen, zich door koken met zoutzuur splitst in azijnzuur en α alanine.

Wordt een hoeveelheid α acetamidopropionzuur met natriumhydroxydeoplossing gedurende ongeveer een uur gekookt, zoo blijkt dezelfde splitsing in azijnzuur en α alanine te hebben plaats gehad.

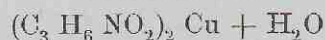
Neutraliseert men toch een deel der oplossing, zoo geeft ze met ferrichloride de azijnzuur-reactie.

Voegt men bij een ander deel der oplossing een koperacetaatoplossing en alcohol, zoo zonderen zich hieruit na eenige uren de donkerblauwe kristallen van α alaninekoper af.

0.3424 Gr. van dit zout gaven bij verhitting met salpeterzuur 0.1049 Gr. CuO

Gevonden :

Berekend voor :



24.43

Cu

24.51

Natriumhydroxyde brengt dus dezelfde splitsing teweeg als zoutzuur.

Het residu werd daarna in weinig water opgelost en aan de lucht geplaatst, waardoor het langzaam bijna geheel vast werd. Altijd blijft het echter eenigszins stroperig. Microscopisch bestond het uit bundeltjes fijne naaldjes en enkele groote kristalletjes.

Omkrystallisaties uit water gaven weinig resultaat, waarom besloten werd eens een proef bij een hoogere temperatuur te nemen, waarbij dan allicht een van de twee aanwezige stoffen niet zou ontstaan.

Hiertoe werden de boven aangegeven hoeveelheden α alanine en azijnzuuranhydride gedurende 4 uur in een toegesmolten buis (om de inwerking van waterdamp te ontgaan) door middel van een waterbad op 95° verhit. Bij opening der buis bleek er geen spanning te zijn ontstaan. Evenals bij de vorige bereiding, werd de vloeistof weder door alcohol 99 % uit de buis gespoeld en op een waterbad ter verwijdering van azijnzuur en alcohol verhit. Aan de lucht geplaatst deed zich hetzelfde verschijnsel voor als bij de bereiding op 70° verhit. De massa was stroperig, kristalliseerde moeilijk, terwijl een omkrystallisatie uit water geen resultaat gaf. Aether lostte slechts zeer weinig van de stof op. Bij verdamping der aetheroplossing bleef er echter een weinig vloeistof over, waaruit zich na een paar dagen eenige kleine kristalletjes ontwikkelden. Deze kristalletjes waren wit en smolten bij ongeveer 128° . (Het inwerkingsprodukt is altijd eenigszins geel gekleurd.)

Daar zich uit de aether duidelijk één stof afzonderde, zoodat dus een scheiding van de twee in het reactieprodukt voorkomende verbindingen te verwachten was, werd een hoeveelheid van 4 bereidingen (dus uit 12 Gr. α alanine en 15.6 Gr. azijnzuuranhydride verkregen) door middel van een extractietoestel gedurende 6 uur met aether uitgetrokken. Na dit tijdsverloop was een duidelijke vermindering van de stof merkbaar.

In de kolf, waarin de aether zich na extractie telkens weder verzamelde, had zich een rand witte kristallen gevormd, juist daar, waar de oppervlakte der aether zich bevond, terwijl op den bodem een lichtgeel gekleurd stroopje aanwezig was. Door de aether uit de kolf te verwijderen en de kristallen voorzichtig los te kloppen, was het mogelijk ze bijna geheel van de stroop te scheiden.

Een snelle behandeling met een aether-alcoholoplossing nam de rest van de stroop geheel weg.

Als eerste extractie werd na omkristallisatie uit 12 Gr. α alanine, 2.4 Gr. α acetamidopropionzuur verkregen.

De kristalvorm, evenals het smeltpunt (132° — 133°) waren geheel gelijk aan die van de verbinding uit brandigdruivenzuur-ammonium, door inwerking van brandigdruivenzuur verkregen.

De hoek (110):(100) welke aan een van de synthetische kristallen gemeten werd, gaf de volgende waarden:

(110):(100)

142° 28'

30'

28'

30'

30'

30'

Gemidd. 142° 29'

De kristallen uit brandigdruivenzuur afgezonderd gaven voor (110):(100) $142^{\circ} 21'$. De overeenkomst is voldoende.

Tevens bezitten de synthetische kristallen hetzelfde typische splijtingsvlak // (001).

I 0.3946 Gr. gaven 0.6689 Gr. CO_2 en 0.2576 Gr. H_2O .

II. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS, gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof = 0.3103 Gr.

Afgelezen Vol. Stikstof = 28 cm^3 temp. $13^{\circ}.7$.

Barometerstand = 753 mM. „ $13^{\circ}.7$.

Correctie „ = 1.65 mM.

Max. Sp. Waterdamp = 11.655 mM.

Gevonden:

Berekend voor:

46.23

C

$\text{C}_5 \text{H}_9 \text{NO}_3$

45.80

7.27

H

6.87

10.50

N

10.69

Uit bovenstaande gegevens volgt duidelijk de identiteit der beide stoffen.

Een tweede extractie leverde na omkristallisatie nog ongeveer 3 Gr. α acetamidopropionzuur.

De stroop, welke zich in de kolf afzonderde, bevatte ook nog veel van deze stof, echter vermengd met een lichaam, hetwelk in naaldjes kristalliseert, welke bij 119° — 121° smelten.

Door meerdere gefractioneerde kristallisaties is het me gelukt een weinig hiervan af te zonderen.

Het verliest onder exsiccator kristalwater, daar het smeltpunt na op deze wijze gedroogd te zijn 168° — 169° is.

0.3281 Gr. van de gedroogde stof gaven 0.5378 Gr. CO_2 en 0.2259 Gr. H_2O .

Gevonden:

C 44.71.

H 7.66.

Het is me echter tot nu toe nog niet gelukt een grootere hoeveelheid zuiver af te zonderen. Ik hoop over deze verbinding dan ook later meer te kunnen mededeelen.

Al deze bereidingen werden verricht met een zekere overmaat van azijnzuuranhydride. Het scheen me toe, dat hierin wellicht de oorzaak van de moeilijke scheiding kon gelegen zijn.

Daarom werden 2 Gr. α alanine met ruim 2 Gr. azijnzuuranhydride (2.2 Gr. is de theoretische hoeveelheid) gedurende 4 uur door middel van een waterbad op 70° verhit.

De massa vervloede slechts gedeeltelijk.

Door toevoeging van alcohol 99% werd het overgebleven α alanine verwijderd (± 0.5 Gr.) en de alcoholoplossing op dezelfde wijze behandeld als bij de vorige bereidingen. De zoo verkregen oplossing in water kristalliseerde gemakkelijk en gaf bijna dadelijk het α acetamidopropionzuur geheel zuiver.

Uit deze proef blijkt dus dat het gebruik van overmaat van azijnzuuranhydride zeer nadeelig werkt. De oorzaak moet hierin gezocht worden, dat azijnzuuranhydride op α acetamidopropionzuur inwerkt. Werkelijk heb ik tot nu toe kunnen aantoonen, dat door deze inwerking een indifferent lichaam, denklijk dus een lactimide, ontstaat, hetwelk stroperig is.

We zien dus, dat door inwerking van azijnzuuranhydride op α alanine reeds bij ongeveer 70° α acetamidopropionzuur ontstaat. Tevens dat overmaat van azijnzuuranhydride de zuivering en afscheiding van α acetamidopropionzuur zeer bemoeilijkt.

Kristallographische en optische eigenschappen ¹⁾ van α acetamidopropionzuur.

Kristallographische eigenschappen.

Kristalsysteem : Rhombisch ²⁾.

Voorkomende vormen :

$$\infty P (110), \infty P \bar{\infty} (100), \infty P (001), P \infty (011).$$

(Zie fig. II) ³⁾.

Groote, goed ontwikkelde kristallen, welke veelal tafelvormig zijn; echter komen er ook individuen voor, welke volgens de *c* as verlengd zijn (naaldvormig).

Bij langzame kristallisatie treedt (011) slechts zelden op.

Uit de moerloog zonderen zich soms kristallen af, welke duidelijk groeikegels vertoonen, zoodat de basis de gedaante krijgt in fig. III afgebeeld. Het gearceerde gedeelte is dan ondoorschijnend.

De hoeken van het kristal werden gemeten door middel van een reflectiegoniometer van BÖHM en WIEDEMANN (München).

Voor de bepaling van elken hoek, werden drie kristallen gebruikt. Aan elk kristal werd de hoek zesmaal bepaald en hieruit de gemiddelde waarde voor den hoek afgeleid.

De gemiddelde waarde van de drie zoo verkregene hoeken, werd als de juiste waarde van den hoek genomen.

¹⁾ Deze metingen en bepalingen zijn verricht in het mineralogisch laboratorium.

²⁾ Zie de optische eigenschappen.

³⁾ Het kristalmodel is geteekend volgens de aanwijzingen, welke men vindt in P. GROTH, Phys. Krystallographie, Leipzig 1895, 3^e Oplage, bl. 593.

De hoek tusschen de vlakken (011) en (01 $\bar{1}$) kon maar éénmaal direkt gemeten worden, daar aan de meeste kristallen, welke door snelle kristallisatie (n.l. in één dag) ontstaan waren, slechts een der (011) vlakken goed ontwikkeld was.

Bij enkele kristallen ontbrak een der brachydomavlakken geheel. Gevonden werd:

(110) : (1 $\bar{1}$ 0).

I.	II.	III.
75° 21'	75° 26'	75° 24'
20'	26'	26'
21'	26'	24'
20'	25'	25'
19'	25'	25'
19'	25'	24'
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Gemidd. 75° 20'	75° 25'.5	75° 25'

(110) : (100).

I.	II.	III.
142° 19'	142° 19'	142° 22'
16'	24'	22'
19'	22'	24'
17'	22'	23'
19'	22'	24'
17'	23'	23'
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Gemidd. 142° 17'	142° 22'	142° 23'

(110) : (001).

I.	II.	III.
90° 4'	89° 54'	89° 57'
3'	56'	57'
1'	58'	57'
3'	56'	56'
1'	58'	57'
3'	56'	56'
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Gemidd. 90° 2'.5	89° 56'	89° 57'

(110) : (011).

I.	II.	III.
116° 42'	116° 41'	116° 37'
42'	41'	40'
42'	40'	38'
41'	39'	40'
40'	41'	38'
42'	39'	38'
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Gemidd. 116° 41'.5	116° 40'	116° 38'.5

(011) : (001).

I.	II.	III.
132° 18'	132° 17'	132° 21'
18'	17'	24'
17'	18'	22'
17'	18'	23'
17'	16'	24'
18'	18'	24'
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Gemidd. 132° 17'.5	132° 17'	132° 23'

(011) : (0 $\bar{1}$ 1).

I.
84° 38'
41'
40'
41'
38'
40'
<hr/>
Gemidd. 84° 40'

We vinden dus als eindresultaat:

(110) : ($\bar{1}$ 10)	75° 23'.5.
(110) : (100)	142° 21'.
(110) : (001)	89° 58'.5.
(110) : (011)	116° 40'.
(011) : (001)	132° 19'.
(011) : (0 $\bar{1}$ 1)	84° 40'.

Uit den hoek $(011):(001)$ berekent men gemakkelijk den
domahoek $(011):(\bar{0}\bar{1}1) = 2 \times (132^\circ 19' - 90^\circ) = 84^\circ 38'$.

De direkte waarneming voor dezen hoek gaf $84^\circ 40'$.

Uit $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 75^\circ 23'.5$ en uit $(011):(\bar{0}\bar{1}1) = 84^\circ 38'$
vindt men op de volgende wijze de assenverhouding.

Brengt men toch een doorsnede // (001) aan (zie fig. IV) zoo
is $A = 75^\circ 23'.5$ en we vinden:

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2} A = \frac{a}{b} = a \quad (b = 1)$$

en dus $a = \operatorname{tg} 37^\circ 42'$.

Berekend, blijkt $a = 0.7729$.

Brengt men vervolgens een doorsnede // (100) aan (zie fig. IV),
zoo is $B = 84^\circ 38'$

$$\operatorname{en} \operatorname{tg} \frac{1}{2} B = \frac{b}{c} = \frac{1}{c} \quad (b = 1)$$

$$c = \operatorname{Cot} \frac{1}{2} B = \operatorname{Cot} 42^\circ 19'$$

waaruit men vindt $c = 1.0983$.

De assenverhouding van het kristal is dus:

$$a : b : c = 0.7729 : 1 : 1.0983.$$

Daar men door middel van deze assenverhouding in staat is
alle aan het kristal voorkomende hoeken te berekenen, zoo
werd ter contrôle de hoek $(110):(011)$ berekend, welke
ook gemeten was.

Deze berekening kan men op de volgende wijze, door middel
van een formule der analytische meetkunde, uitvoeren.

De hoek toch tusschen twee vlakken

$$Ax + B y + Cz + D = 0 \quad \text{en} \quad A'x + B' y + C'z + D' = 0$$

in een rechthoekig assensysteem, is gegeven door de volgende
vergelijking:

$$\operatorname{Cos} \vartheta = \frac{AA' + BB' + CC'}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2} \times \sqrt{A'^2 + B'^2 + C'^2}}$$

In ons geval zijn de vlakken:

$$(110) \quad \frac{x}{b} + \frac{y}{a} = 1 \quad \text{en}$$

$$(011) \quad \frac{x}{b} + \frac{z}{c} = 1$$

$$\text{dus } \cos \vartheta = \frac{\frac{1}{b^2}}{\sqrt{\frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}} \times \sqrt{\frac{1}{b^2} + \frac{1}{a^2}}} = \frac{a c}{\sqrt{c^2 + b^2} \times \sqrt{a^2 + b^2}}$$

en voor $b = 1$

$$\text{Cos } \vartheta = \frac{a c}{\sqrt{(a^2 + 1)(c^2 + 1)}}$$

Voegt men in bovenstaande formule de gevonden waarden voor a en c in, zoo vindt men $\vartheta = 116^\circ 53'$.

Deze waarde stemt goed overeen met de door direkte meting gevondene. Deze toch gaf $116^\circ 40'$.

Door middel der boldriehoeksmeting kan men dezen hoek ook uit andere gegeven hoeken berekenen.

Legt men toch een boldriehoek in het punt, waar de vlakken (001), (011) en (110) elkander snijden, zoo verkrijgt men een rechthoekigen boldriehoek, daar de hoek (001) : (110) = 90° is. (Zie fig. VI.)

In dezen boldriehoek zijn bekend:

$$\text{de standhoek } B = (001) : (011) = 132^\circ 19',$$

terwijl de vlakkenhoek

$$\begin{aligned} a &= 180^\circ - Q + 90^\circ \text{ (zie fig. VII) } = 270^\circ - Q \\ \text{en daar } Q &= \text{de hoek } (110) : (100) = 142^\circ 21', \\ \text{is } a &= 270^\circ - 142^\circ 21' = 127^\circ 39'. \end{aligned}$$

Door middel van de twee onderstaande formules is de hoek $A = (110) : (011)$ gemakkelijk te berekenen.

$$\text{tg } c = \frac{\text{tg } a}{\text{Cos } B} \quad \text{Sin } A = \frac{\text{Sin } a}{\text{Sin } c}$$

Men vindt $A = 116^\circ 51'$.

Deze waarde sluit goed met de uit de assenverhouding berekende = $116^\circ 53'$ en de direkt gemetene = $116^\circ 40'$.

Zooals we reeds zagen volgt uit (001) : (011) = $132^\circ 19'$, de hoek (011) : (011) = $84^\circ 38'$.

Evenzoo vindt men den hoek (110) : (100) uit (110) : (110). (110) : (100) is toch = $180 - \frac{1}{2} \times 75^\circ 23'.5 = 142^\circ 18'$.

We verkrijgen dus het volgende overzicht:

Overzicht der kristallographische grootheden.

Kristalsysteem: Rhombisch.

Assenverhouding: $a : b : c = 0.7729 : 1 : 1.0983$.

Voorkomende vormen:

$\infty P (110)$, $\infty P \bar{\infty} (100)$, $oP (001)$, $P \infty (011)$.

	Gemeten.	Berekend.
$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$75^\circ 23'.5$	—
$(001) : (011) =$	$132^\circ 19'$	—
$(110) : (100) =$	$142^\circ 21'$	$142^\circ 18'$
$(110) : (001) =$	$89^\circ 58'.5$	$90^\circ 1)$
$(110) : (011) =$	$116^\circ 40'$	$116^\circ 51'$ en $116^\circ 53'$
$(011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$84^\circ 40'$	$84^\circ 38'$

Optische eigenschappen.

De pinakoïden $[(001), (100) \text{ en } (010)]$ vertoonen in parallel gepolariseerd licht rechte uitdooving.

Een plaatje $// (001)$ vertoonde in convergeerend gepolariseerd licht het assenkruis met de lemniscaten.

Uit de rechte uitdooving der pinakoïden en uit de symmetrie van de kleurringen der lemniscaten volgde, dat het kristal tot het *rhombische* systeem behoorde; tevens gaf de plaatsing der assenpunten in de interferentiefiguur aan, dat het makropinakoïde (100) het vlak der optische assen was.

Een plaatje $// (010)$ geslepen, vertoonde de assenpunten niet; hieruit volgde dus dat de as c scherp —, en de as b stomp bisectrix was.

Door tusschen den analysator en een plaatje $// (001)$, in convergeerend gepolariseerd, monochromatisch licht, een glimmerplaatje van $\frac{1}{4} \lambda$ te brengen, veranderde de interferentiefiguur. Uit deze verandering volgde, dat het kristal optisch negatief was. De as c is dus de as van de grootste elasticiteit, overeenkomende met den kleinsten brekingsindex.

1) Daar het kristal rhombisch is.

De drie hoofdbrekingsindices werden bepaald met het universaalinstrument, voor Lithium-, Natrium- en Thalliumlicht.

Er werd gebruik gemaakt van twee prisma's n.l. $(110):(\bar{1}10)$ en $(011):(00\bar{1})$.

Daar de brekende hoek van het prisma $(110):(\bar{1}10)$ door een optische hoofdsnede (hier het vlak der optische assen) gehalveerd wordt, kan men uit de gevonden minima van deviatie voor de twee uittredende stralen, twee hoofdbrekingsindices bepalen.

Het geeft de brekingsindices volgens b en c, dus γ en α .

De brekende ribbe van het prisma $(011):(00\bar{1})$ is evenwijdig aan de as a. Stelt men dus de straal welke / a trilt op minimum van deviatie, zoo kan men hieruit den brekingsindex volgens a, dus β vinden.

De trillingsrichtingen der uittredende stralen werden door middel van een nicol gecontroleerd.

Voor elke straal werd het minimum van deviatie bepaald in twee standen, door n.l. eerst het eene en daarna het andere brekende vlak van het prisma naar den collimator te wenden.

Een mogelijke fout in de schaalverdeeling heeft hierdoor minder invloed op de waarneming.

Van de twee zoo verkregen waarnemingen, welke meestal iets verschilden, werd de gemiddelde als juiste waarde genomen.

De stralen van het Natrium- en Thalliumlicht zijn met een smalle collimatorsspleet lichtsterk genoeg om afgelezen te worden, ook bij de groote deviatie, welke zij bij de bepaling van γ ondergingen.

Het Lithiumlicht echter geeft veel onzekerder waarnemingen.

Voor de bepaling van γ met Lithiumlicht werd dan ook van een breedere collimatorsspleet gebruik gemaakt, daar de gebroken straal met de smalle collimatorsspleet verkregen, door de groote deviatie, te lichtzwak was geworden.

De vlakken van de gebruikte prisma's waren door middel van een stukje dun glas (dekglaasje), er op vastgehecht door middel van canadabalsem, spiegelen gemaakt, waardoor de verspreiding van het licht veel verminderd werd.

Overzicht der minima van deviatie. Trillingsrichting // c.

prisma (110) : $(\bar{1}10)$

brekende hoek = $75^{\circ} 23'.5$

I. Lithium.	II. Lithium.	I. Natrium.	II. Natrium.	I. Thallium.	II. Thallium.
$43^{\circ} 47'$	$43^{\circ} 49'$	$44^{\circ} 5'.5$	$44^{\circ} 5'.5$	$44^{\circ} 32'$	$44^{\circ} 28'$
47'	53'	5'.5	6'.5	27'	27'
49'	53'	6'.5	6'.5	30'	30'
50'	52'	5'.5	5'.5	27'	33'
47'	50'	6'.5	5'.5	25'	33'
48'	54'	5'.5	5'.5	30'	28'
Gem. $43^{\circ} 48'$	$43^{\circ} 52'$	$44^{\circ} 6'$	$44^{\circ} 6'$	$44^{\circ} 28'.5$	$44^{\circ} 30'$
Gemidd. $43^{\circ} 50'$		$44^{\circ} 6'$		$44^{\circ} 29'$	

Overzicht der minima van deviatie. Trillingsrichting // b.

prisma (110) : $(\bar{1}10)$

brekende hoek = $75^{\circ} 23'.5$

I. Lithium.	II. Lithium.	I. Natrium.	II. Natrium.	I. Thallium.	II. Thallium.
$75^{\circ} 53'$	$75^{\circ} 58'$	$77^{\circ} 20'.5$	$77^{\circ} 24'.5$	$79^{\circ} 24'$	$79^{\circ} 25'$
51'	50'	20'.5	23'.5	27'	26'
54'	58'	18'.5	26'.5	27'	24'
56'	55'	18'.5	24'.5	28'	23'
55'	52'	17'.5	25'.5	30'	27'
56'	54'	18'.5	23'.5	27'	24'
Gem. $75^{\circ} 54'$	$75^{\circ} 54'$	$77^{\circ} 19'$	$77^{\circ} 24'.5$	$79^{\circ} 25'$	$79^{\circ} 25'$
Gemidd. $75^{\circ} 54'$		$77^{\circ} 22'$		$79^{\circ} 25'$	

V_0 = de hoek, welke een optische as maakt met de trillingsrichting van de straal, welke zich het langzaamst voortbeweegt, dus met de richting der grootste brekingsindex; in ons geval dus met de as b.

Uit de brekingsindices bepaald, vindt men voor den hoek V_0 de volgende waarden:

	Lithiumlicht.	Natriumlicht.	Thalliumlicht.
V_0 =	53° 48'	53° 51'	53° 23'

De hoek V_0 is zooals ook uit deze waarnemingen blijkt de hoek welke een optische as maakt met de stomp bisectrix = as b.

Dat de as b stomp bisectrix was, zagen we reeds bij het voorloopig onderzoek. (zie bl. 62).

V_a = de hoek, dien een optische as maakt met de scherp bisectrix, verkrijgt dus de volgende waarden:

	Lithiumlicht.	Natriumlicht.	Thalliumlicht.
V_a =	36° 12'	36° 9'	36° 37'

Uit deze waarden kan men door middel van de formule

$$\sin E_a = \beta \sin V_a$$

den schijnbaren hoek E_a bepalen, den hoek, welchen de schijnbare richting van een optische as maakt met de scherp bisectrix = as c.

We vinden:

	Lithiumlicht.	Natriumlicht.	Thalliumlicht.
E_a =	63° 36'	63° 46'	65° 22'

Door middel van het universaal instrument werd de hoek $2 E_a$ = de schijnbare hoek der optische assen gemeten. Hiertoe werd van een dun plaatje // (001), waarvan dus de grensvlakken loodrecht op de scherp-bisectrix waren, gebruik gemaakt.

Dit plaatje werd in convergeerend gepolariseerd, monochromatisch licht, nadat het tevoren gecentreerd was, zoodanig geplaatst, dat een assenpunt in het snijpunt der kruisdraden kwam. Hierop werd het plaatje zoolang gedraaid tot het tweede assenpunt zich op deze plaats bevond. De hoek, welke het plaatje gedraaid was, was = $2 E_a$.

**Overzicht der waarden voor den
schijnbaren hoek der optische assen = $2 E_a$, door
direkte meting verkregen.**

Lithiumlicht.	Natriumlicht.	Thalliumlicht.
129° 43'	130° 35'	131° 50'
48'	25'	53'
44'	28'	55'
50'	32'	48'
42'	26'	49'
41'	30'	48'
Gemidd. <u>129° 45'</u>	<u>130° 29'</u>	<u>131° 50.5'</u>

Uit deze waarden volgt dus:

Lithiumlicht.	Natriumlicht.	Thalliumlicht.
$E_a = 64° 52'$	$65° 14'$	$65° 55'$

Vergelijken we deze waarden met de op bl. 66 door de brekingsindices gevondene, zoo is de overeenkomst voldoende. Het verschil is wel groot, daar het bij natriumlicht $1^{\circ}.5$ ongeveer is, maar een verandering van 0,001 in een der brekingsindices doet dezen hoek ongeveer met een graad toe of afnemen.

Berekent men uit de laatst opgegeven waarden voor E_a , den hoek V_a dus den halven waren hoek der optische assen volgens de reeds genoemde formule

$$\sin V_a = \frac{\sin E_a}{\beta}$$

zoo verkrijgt men de volgende waarden:

Lithiumlicht.	Natriumlicht.	Thalliumlicht.
$V_a = 36° 39'$	$36° 40'$	$36° 48'$

Deze waarden sluiten zeer goed met de op bl. 66 gevondene.

VIII.

Zouten van α acetamidopropionzuur.

Het α acetamidopropionzuur geeft, als éénbasisch amidozuur zouten met bases en zuren.

Van de metaalzouten zijn het ammonium-, magnesium-, en zilverzout gekristalliseerd, de overige onderzochte zijn kristallein, behalve het natrium en kaliumzout, welke niet kristalliseerden.

De zouten met zuren zijn hygroscopisch en zeer onbestendig.

Alle onderzochte zouten zijn oplosbaar in water en alcohol. Het zilverzout is het moeilijkst oplosbaar.

Een geconcentreerde oplossing van een der zouten wordt daarom door zilvernitraat na eenige minuten gepraecipiteerd.

Het *kaliumzout*, verkregen door neutralisatie van het zuur met kaliumcarbonaat, blijft onder exsiccator geplaatst stroopachtig. Deze stroop is hygroscopisch.

Evenzoo verhoudt zich het *natriumzout*.

Het *ammoniumzout* op gelijke wijze verkregen, kristalliseert gemakkelijk in groote naaldjes. Behalve door neutralisatie van het zuur met ammoniumcarbonaat, kan het, zooals we reeds zagen, ook verkregen worden door brandigdruivenzuur met ammoniumcarbonaat, bij gedeelten toegevoegd, te neutraliseeren.

De naaldjes smelten bij 100° , ofschoon reeds vroeger ontleding intreedt.

I. 0.4364 Gr. gaven 0.5761 Gr. CO_2 en 0.3368 Gr. H_2O .

II. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof = 0.2763 Gr.

Afgelezen Vol. stikstof = 38. — cM^3 temp. $11^{\circ}.4$.

Barometerstand = 767.8 mM. „ $12^{\circ}.2$.

Correctie „ = 1.48 mM.

Max. Sp. Waterdamp = 10.03 mM.

Gevonden:		Berekend voor:	
I	II		$C_5 H_8 NO_3 (NH_4) + H_2O.$
36.—		C	36.16
8.59		H	8.43
	16.50	N	16.87

Wordt het zout op zichzelf verhit, zoo verliest het zijn kristalwater en tevens langzamerhand ammoniak, waardoor het overgaat in het zuur. Het kristalwater werd daarom door direkte weging bepaald.

Een stroom van droge, koolzuurvrije lucht werd over de stof gevoerd, terwijl het vrijkomende water in een buisje, waarin stukjes bijtende potasch waren, werd vastgelegd.

Bij ongeveer 70° namen 0.9558 Gr. stof 0.1262 Gr. in gewicht af. Het buisje met stukjes kaliumhydroxyde nam 0.1072 Gr. in gewicht toe.

Gevonden:		Berekend voor:	
			$C_5 H_8 NO_3 (NH_4) + H_2O.$
11.02	H_2O		10.84

Het *bariumzout* verkregen door neutralisatie van het zuur met bariumcarbonaat is kristallein en gemakkelijk oplosbaar in water.

I. 0.3555 Gr. gaven bij verhitting met sterk zwavelzuur 0.1920 Gr. $Ba SO_4$.

II. 0.5649 Gr. gaven op gelijke wijze behandeld 0.3059 Gr. $Ba SO_4$.

III. 0.7867 Gr. gaven bij praecipitatie met verdund zwavelzuur 0.4295 Gr. $Ba. SO_4$.

IV. 1.0849 Gr. namen bij verhitting op 100° in een luchtbad 0.0495 Gr. en bij daaropvolgende verhitting bij 125° nog 0.0207 Gr. af.

Gevonden:		Berekend voor:	
			$(C_5 H_8 NO_3)_2 Ba + 1\frac{1}{2} H_2O.$

I	II	III	IV		
31.76	31.84	32.09		Ba	32.31
			4.56	1 H_2O (bij 100°)	4.25
			1.91	$\frac{1}{2} H_2O$ (bij 125°)	2.11

Het *calciumzout* op overeenkomstige wijze verkregen, is ook kristallein.

0.2569 Gr. gaven bij verhitting met sterk zwavelzuur 0.1059 Gr. Ca SO_4 .

0.5459 Gr. verloren bij verhitting op 120° — 125° 0.0455 Gr. aan gewicht.

Gevonden:		Berekend voor:
		$(\text{C}_5 \text{H}_8 \text{NO}_3)_2 \text{Ca} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.
12.14	Ca	12.23
8.33	$1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	8.25

Het *magnesiumzout* op overeenkomstige wijze verkregen, kristalliseert zeer gemakkelijk.

I. 0.6170 Gr. gaven bij verhitting 0.0611 Gr. Mg O .

II. 0.9135 Gr. " " " 0.0880 Gr. Mg O .

III. 0.5284 Gr. " " " 0.0513 Gr. Mg O .

IV. 1.0696 Gr. verloren op een waterbad verhit 0.3296 Gr. aan gewicht.

Gevonden:		Berekend voor:
		$(\text{C}_5 \text{H}_8 \text{NO}_3)_2 \text{Mg} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

I	II	III	IV		
5.96	5.78	5.82		Mg.	5.92
			30.82	$7 \text{H}_2\text{O}$	30.73

Het *zinkzout* verkregen door neutralisatie van het zuur met ZnO is kristallein, zeer hygroscopisch.

I. 0.7352 Gr. gaven, gepraccipiteerd als Zn CO_3 en als Zn O gewogen, 0.1767 Gr. Zn O .

II. 1.5945 Gr. verloren op 100° — 110° verhit, 0.0872 Gr. aan gewicht. (Bij ongeveer 120° gaat het zout in een harde, lichtbruine, doorschijnende massa over.)

Gevonden:		Berekend voor:
I	II	$(\text{C}_5 \text{H}_8 \text{NO}_3)_2 \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$.
19.19		Zn
	5.46	H_2O
		18.95
		5.25

Het *loodzout* door neutralisatie van het zuur met loodcarbonaat verkregen is kristallein.

I. 0.6629 Gr. gaven bij verhitting met sterk zwavelzuur 0.3863 Gr. Pb SO_4 .

II. 0.7237 Gr. gaven na gloeiing en daaropvolgende verhitting met ammoniumnitraat, 0.3078 Gr. Pb O .

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$(C_5 H_8 NO_3)_2 Pb + 3 H_2 O.$
39.75	39.46	Pb	39.66

Bij verhitting op ongeveer 120° smelt het en verliest dan 1 molecule kristalwater. 0.6403 Gr. verloren bij verhitting op 120° — 125° tot het gewicht constant bleef, 0.0224 Gr. aan gewicht.

Gevonden:			Berekend voor:
			$(C_5 H_8 NO_3)_2 Pb + 3 H_2 O.$
3.50		$1 H_2 O$	3.46

Bij 140° verliest de verbinding de twee andere moleculen kristalwater. Tevens treedt er echter ontleding in.

Het *koperzout* verkregen door neutralisatie van het zuur met kopercarbonaat is kristallein.

De oplossing is blauw, de vaste stof groen.

0.4737 Gr. gaven 0.1160 Gr. Cu O.

Gevonden:			Berekend voor:
			$(C_5 H_8 NO_3)_2 Cu.$
19.52		Cu	19.50

Het *silverzout* is in microscopische, fijne naaldjes gekristalliseerd. Het werd verkregen door neutralisatie van het zuur met zilvecarbonaat. Door het licht wordt het weinig ontleed.

I. 0.4486 Gr. gaven 0.1888 Gr. zilver.

II. 0.9105 Gr. verloren, in een luchtwaterbad verhit, 0.0750 Gr. aan gewicht.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$C_5 H_8 NO_3 Ag + H_2 O.$
42.08		Ag	42.12
	7.13	$H_2 O$	7.03

Zoals ik reeds mededeelde worden geconcentreerde oplossingen van een der zouten door zilvernitraat gepraecipiteerd.

De *aethylester* werd verkregen door inwerking van droog zoutzuurgas op de alcoholische oplossing van het zuur. Nadat de oplossing verzadigd was met zoutzuurgas, werd ze, na verdunning met water, met kaliumcarbonaat genutraliseerd en vervolgens een maal of 4 met chloroform uitgeschud (de ester is in aether minder oplosbaar dan in chloroform).

Na de chloroform afgedestilleerd te hebben, kristalliseerde de zoo verkregen vloeistof in een paar dagen (onder exsiccator met

zwavelzuur) in licht gekleurde naaldjes tot rosetten vereenigd. Ze zijn hygroscopisch en smelten bij 39° — 40° .

Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof	=	0.4991 Gr.	
Afgelezen Vol. stikstof	=	36.75 cM ³ temp. $8^{\circ}.9$.	
Barometerstand	=	772.7 mM. „	$13^{\circ}.45$.
Correctie „	=	1.67 mM.	
Max. Sp. Waterdamp	=	8.49 mM.	
Gevonden:			Berekend voor:
8.98	N		$C_5 H_8 NO_3 \cdot C_2 H_5$.
			8.80

Laat men chloor inwerken op de ester, opgelost in water, zoo zondert zich spoedig een olie af.

Deze olie werd afgezonderd door een scheitrechter en vervolgens onder een exsiccator met zwavelzuur, door toevoeging van een stukje gesmolten chloorcalcium, gedroogd.

0.4233 Gr. gaven volgens de methode van CARRUS 0.2746 Gr. AgCl.

Gevonden:			Berekend voor:
16.04	Cl		$C_5 H_8 NO_3 \cdot C_2 H_4 Cl$.
			18.28

Ze lost in water een weinig op, kan door aether echter gemakkelijk uitgeschud worden.

Kookt men de olie met een weinig verdund zoutzuur, zoo verdwijnt ze spoedig. De verkregen vloeistof op een waterbad ingedampd, geeft kristallen van α acetamidopropionzuur.

Hieruit blijkt dus, hetgeen zich ook overigens liet verwachten, dat het chlooratoom zich in de alcoholfunctie bevindt.

Voegt men ammonia liquida bij de olie, zoo wordt ze dadelijk ontleed.

Er ontstaat een zeer scherpe reuk, welke de oogen doet tranen, denkelijk dus crotonaldehyde.

Voegt men water toe en destilleert een deel af, zoo blijkt uit de vorming van een zilverspiegel door toevoeging van zilvernitraat en ammonia, dat er een aldehyde overgedestilleerd is.

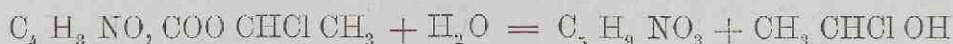
Verhit men het destillaat met zilveroxyde op een waterbad, filtreert het gevormde zilver af en laat de vloeistof onder een exsiccator kristalliseeren, zoo zondert zich een zilverzout in

lange naalden af. Het geeft, met ijzeraluin gekookt, de azijnzuurreactie en ziet er ook geheel als zilveracetaat uit. Er heeft zich dus voornamelijk acetaldehyde gevormd.

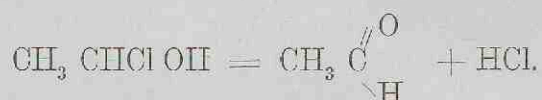
Het chlooratoom bevindt zich dus aan het koolstofatoom, dat dadelijk aan het zuurstofatoom der carbonylgroep is verbonden.

Dus $C_5 H_9 NO_3$, $CHCl CH_3$.

Bij verzeeping toch geeft dit lichaam:



welke laatste verbinding onder afsplitsing van zoutzuur acetaldehyde geeft.



Het *amide* werd verkregen door de ester eenige dagen met ammonia liquida in een fleschje te laten staan.

Wordt de oplossing vervolgens onder exsiccator langzaam verdampt, zoo blijft er een stroop achter, welke aan de lucht geplaatst, spoedig begint te kristalliseeren. Het zijn ruitvormige plaatjes, welke in zuiveren toestand (na eenmalige omkristallisatie uit water bij gewonen temperatuur) bij 157° — 158° smelten.

0.3789 Gr. gaven 0.6338 Gr. CO_2 en 0.2703 Gr. H_2O .

Gevonden:

45.62	C
7.94	H

Berekend voor:

$C_5 H_9 NO_2 (NH_2)$.	46.15
	7.69

Het *zoutzure zout* werd bereid, door het zuur in overmaat van zoutzuur op te lossen, en de zoo verkregen oplossing onder een exsiccator langzaam te verdampen.

Er vormen zich naaldjes, welke zeer hygroscopisch en onbestendig zijn. Aan de lucht geplaatst, vervloeit het zout spoedig en kritalliseert vervolgens het α acetamidopropionzuur uit

1.3965 Gr. gaven 1.1065 Gr. Ag Cl.

Gevonden:

20.1	H Cl
------	------

Berekend voor:

$C_5 H_9 NO_3$, H Cl.	21.7
------------------------	------

Het *salpeterzure zout* op gelijke wijze verkregen, is bestendiger dan het *zoutzure zout* en kristalliseert eveneens in naaldjes

I. 0.4632 Gr. gaven 0.5193 Gr. CO_2 en 0.2260 Gr. H_2O .

II. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof	=	0.3029 Gr.
Afgelezen Vol. stikstof	=	36.5 cm^3 temp. $9^\circ.2$.
Barometerstand	=	757.3 mM. „ $11^\circ.2$.
Correctie „	=	1.35 mM.
Max. Sp. Waterdamp	=	8.664 mM.

Gevonden:		Berekend voor:
		$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$.
(I)	30.57 C	30.93
	5.43 H	5.16
(II)	14.39 N	14.43

De kristallen smelten bij $64^\circ - 67^\circ$ en ontleiden plotseling onder het uitstooten van bruine dampen.

Er ontstaat dan een kleurlooze vloeistof.

Verwarmt men de waterige oplossing op een waterbad, zoo ontwijkt azijnzuur en er ontstaat salpeterzuur α alanine.

Neutraliseert men de oplossing van het salpeterzure zout, of voegt men de berekende hoeveelheid salpeterzuur bij een afgewogen hoeveelheid α acetamidopropionzuur en neutraliseert de zoo verkregen oplossing met krijt, zoo ontstaat er een goed kristalliseerend *dubbelzout*.

0.5138 Gr. (luchtdroog) verloren bij 125° 0.1029 Gr. aan gewicht en gaven vervolgens 0.2497 Gr. CaSO_4 .

Gevonden:		Berekend voor:
		$(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3)_2\text{Ca}, (\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$.
13.99	Ca	13.98
19.16	H_2O	18.88

Het overeenkomstige bariumdubbelzout werd niet verkregen. Het bariumnitraat zondert zich af.

Ook het zwavelzure zout ontstond niet.

Brandigdruivenzuurammonium.

Zooals reeds in de inleiding werd aangegeven, was het van belang te weten of α acetamidopropionzuur als inwerkingsprodukt van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium of als condensatieprodukt van brandigdruivenzuurammonium moet beschouwd worden.

Om dit na te kunnen gaan, was het in de eerste plaats noodig zuiver brandigdruivenzuurammonium te bereiden.

BERZELIUS ¹⁾ beschrijft het brandigdruivenzuurammonium als een verbinding, welke moeilijk in vasten toestand is te verkrijgen. Er ontstond door verdamping bij gewone temperatuur van een brandigdruivenzuuroplossing geneutraliseerd met ammoniumcarbonaat een, aan de lucht gemakkelijk vervloeiende, geel gekleurde massa, welke onoplosbaar in aether en bijna onoplosbaar in alcohol was.

Dat deze verbinding, welke BERZELIUS in handen had, niet het ammoniumzout van brandigdruivenzuur was, is door onze tegenwoordige kennis van de snelle wijze, waarop zich de brandigdruivenzuren zouten condenseeren, gemakkelijk in te zien.

Daarom werd beproefd door direkte praecipitatie van het zout, het in zuiveren toestand af te zonderen, hetgeen ook gelukte.

Uit verschillende door mij genomen proeven, bleek mij, dat de volgende methode de beste is om brandigdruivenzuurammonium te bereiden.

Bij 25 Gr. brandigdruivenzuur (dest. 50° -90°) werd 25 Gr.

¹⁾ Ann. der Phys. und Chem. Bd. XXXVI 16.

alcohol 99 %₀ gevoegd en het zoo verkregen mengsel door middel van de waterleiding, afgekoeld. Vervolgens werd 18 Gr. zeer fijn gemaakt ammoniumcarbonaat *in eens* toegevoegd.

Nadat de koolzuurontwikkeling bijna ten einde was, werd de bovenstaande oplossing snel afgeschonken en door toevoeging van aether geprecipiteerd.

Er ontstond dadelijk een kristal massa, welke uit fijne witte naaldjes bestond.

Na ze met alcohol en aether een paar malen afgewasschen te hebben, werden ze tusschen filtreerpapier uitgeperst en onder een exsiccator met geconc. zwavelzuur gedroogd. Bij deze laatste bewerking kleurt de massa zich altijd eenigszins rood. (Deze roode kleurstof wordt door bases geel gekleurd, terwijl zuren de roode kleur weder te voorschijn doen komen).

De oplossing der kristallen in water reageert neutraal.

I. 0.4068 Gr. gaven 0.5166 Gr. CO₂ en 0.2586 Gr. H₂O.

II. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS gaf de volgende gegevens:

	Hoeveelheid stof = 0.5281 Gr.	
	Afgelezen Vol. Stikstof = 58 cM ³ temp. 8°5.	
	Barometerstand = 757 mM. „ 8°7.	
	Correctie „ = 1.05 mM.	
	Max. Sp. Waterdamp = 8.625 mM.	
	Gevonden:	Berekend voor:
		C ₃ H ₃ O ₃ (NH ₄).
(I)	34.63 C	34.28
	7.07 H	6.66
(II)	13.16 N	13.33

Ook uit brandigdruivenzuur van 13° smeltpunt kan het ammoniumzout gemakkelijk verkregen worden.

Hiertoe neutraliseert men een mengsel van 20 Gr. van het zuur en 10 Gr. alcohol 84 %₀, met 12 Gr. ammoniumcarbonaat en precipiteert deze oplossing met aether.

De kristallen zwellen bij ± 50° op. Ze zijn in water zeer gemakkelijk oplosbaar; deze oplossing verliest bij verwarming kooldioxyde.

Dat de aldus verkregen kristallen werkelijk brandigdruivenzuurammonium en geen polymerisatieprodukt waren, werd door

een quantitative bepaling van de hoeveelheid brandigdrui-
venzuur als hydrazon, aangetoond.

0.3806 Gr. gaven 0.4731 Gr. hydrazon, terwijl de hoeveelheid
waschwater 100 cM³ bedroeg.

Hieruit volgt dus, dat 70 % van de theoretische hoeveelheid
brandigdruivenzuur, als hydrazon gepraecipiteerd was.

Er was dus reeds ontleding ingetreden, hetgeen ook aan de
roode kleur der massa te zien was.

Het smeltpunt van het gevormde hydrazon was na éénmalige
omkristallisatie uit alcohol bij snelle verhitting 180°.

EMILE FISCHER ¹⁾ geeft als smeltpunt 192°, JAPP en KLINGE-
MANN ²⁾ 185° op.

¹⁾ Ber. XVII 578.

²⁾ Ber. XX 3285.

Ontleding van brandigdruivenzuurammonium.

Zooals we reeds zagen, is brandigdruivenzuurammonium zeer instabiel.

Het ontloedt reeds in drogen toestand, ofschoon langzaam, terwijl het zich hierdoor rood kleurt. Een hoeveelheid in een buis ingesmolten ontleedde ook, terwijl er zich gasbellen begonnen te vertoonen, waardoor spanning ontstond. De massa werd tevens scharlakenrood en vertoonde geen kristalvorm meer.

Ook in oplossing treedt er spoedig ontleding in. Neutraliseert men een verdunde oplossing van brandigdruivenzuur met ammoniumcarbonaat onder afkoeling, en plaatst deze oplossing welke kleurloos is, onder een exsiccator, zoo ziet men na eenige dagen de oplossing rood worden, welke roode kleur bij voortgezet verdampen der oplossing intensiever wordt.

Eindelijk wordt de massa gomachtig en beginnen zich hierin spoedig gasbellen te ontwikkelen, welke het geheel sterk doen opzwellen.

Om deze ontleding eenigszins quantitatief te kunnen vervolgen, werd een afgewogen hoeveelheid brandigdruivenzuurammonium onder een klok met water geplaatst.

De massa vervloeit hierdoor in één dag geheel, en gaat in een roodachtig gekleurde vloeistof over, terwijl er tovens koolzuurbellen ontstaan. Vervolgens onder een exsiccator geplaatst, werd het langzaam gomachtig. Deze bewerkingen werden nog éénmaal herhaald.

1.5162 Gr. brandigdruivenzuurammonium namen 0.3265 Gr. na éénmalige vervloeiing en droging af. Door de tweede bewerking verloor het nog 0.0087 Gr. aan gewicht. Het verlies aan gewicht was dus in het geheel 0.3352 Gr. = $\pm 22\%$.

De zoo verkregen massa was gomachtig, doorschijnend en vertoonde onder de microscoop kleine kristalgroupjes.

Aan de lucht geplaatst vervloede de massa en vormden er zich meer kristalletjes, ofschoon de hoeveelheid daarvan nog zeer weinig bleef, in vergelijking met de hoeveelheid stroop, welke er zich boven bevond.

Hieruit blijkt dus dadelijk, dat er zich minstens twee stoffen hebben afgezonderd.

De kristalletjes zouden nog het ammoniumzout van α acetamidopropionzuur kunnen zijn.

Om dit na te gaan, werden zij tusschen filtreerpapier gedroogd, en vervolgens uit water omgekristalliseerd. Ze gaven echter met zilvernitraat een wit geleiachtig praecipitaat (evenals kiezelzuur).

Het was dus het ammoniumzout van α acetamidopropionzuur niet.

Hetzelfde verschijnsel, ofschoon het verloop der reactie veel sneller is, doet zich voor, wanneer een hoeveelheid brandigdruivenzuurammonium met water op een waterbad verhit wordt.

Om cenig idee van de gang der condensatie te verkrijgen, werd door behandeling met alcohol 84 % het gomachtige gedeelte (uit 1.5162 Gr. brandigdruivenzuurammonium zie bl. 79) opgelost en bleven de kristalletjes over.

Deze oplossing werd vervolgens weder onder exsiccator gedroogd. Ze was toen gomachtig en bevatte geen kristalgroupjes meer.

0.3035 Gr. gaven 0.5712 Gr. CO_2 en 0.1947 Gr. H_2O .

Gevonden:

C 39.49

H 7.14

Nemen we tevens in aanmerking, dat het brandigdruivenzuurammonium 22 % aan kooldioxyde en water verloren had, zoo schijnt met deze gegevens de onderstelling, dat vier moleculen brandigdruivenzuurammonium, een molecule kooldioxyde en twee moleculen water hebben afgestaan, eenigszins in overeenstemming.



Gevonden:

39.49	C
7.14	H

Berekend voor:

$C_{11} H_{24} N_4 O_8$
38.82
7.06

terwijl de hoeveelheid kooldioxyd en water welke volgens de formule is afgesplitst = 19 %.

Gevonden werd = 22 %.

Het spreekt van zelf, dat het bovenstaande door meerdere proeven en bepalingen moet bewezen worden. Ik hoop hierop dan ook later terug te komen.

Neutraliseert men brandigdruivenzuur, destillaat 50°—90° geheel met ammoniumcarbonaat (in eens toegevoegd) en laat het vervolgens aan zich zelf over, zoo bemerkt men dat het den volgenden dag in eene oranje gekleurde gelciachtige massa is overgegaan. Na cenige dagen wordt het meer papachtig, waardoor het bekerglas omgekeerd kan worden, zonder dat er iets uitvalt. Er beginnen zich fijne naaldjes tot bolletjes vereenigd te ontwikkelen, welke dezelfde reactie met zilvernitraat geven, als de op andere wijzen verkregen naaldjes.

Uit dit onderzoek, hetwelk werd ingesteld om te zien of brandigdruivenzuurammonium ook door staan zich condenseert tot het ammoniumzout van α acetamidopropionzuur, blijkt dat dit niet het geval is en dus α acetamidopropionzuur als inwerkingsprodukt van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium moet worden opgevat.

Wellicht dat het mengsel van imidobrandigdruivenzuuramide en imidobrandigdruivenzuurammonium slechts ontleed brandigdruivenzuurammonium is (BÖTTINGER Ann. 208, bl. 135).

Hij vindt toch voor het koolstof- en waterstofgehalte van de verbinding:

C = 37.66

H = 7.53.

Vergelijkt men deze gegevens met de hierboven, voor ontleed brandigdruivenzuurammonium, verkregene,

C = 39.49

H = 7.14

zoo is de overeenkomst nog al groot. Ik hoop dit nog na te gaan.

A a n h a n g s e l.

In de moerloog van het α acetamidopropionzuur ontstaan door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuur-ammonium, komen behalve het α acetamidopropionzuur, volgens mijne tot nu toe verkregen gegevens nog twee verschillende lichamen voor. Laat men de moerloog aan zich zelf over, zoo wordt ze bijna geheel vast.

Er blijft echter altijd, ofschoon in een kleine hoeveelheid, een stroop over. Deze stroop heb ik niet verder onderzocht. Het vaste gedeelte bevat, behalve goed ontwikkelde kristallen van α acetamidopropionzuur, ook nog twee stoffen in microscopische naaldjes gekristalliseerd.

Om deze verbindingen te scheiden van α acetamidopropionzuur, werd de vaste massa een paar malen met alcohol 99 % uitgekookt. (Bij gebruik van alcohol 84 % lost een deel van de naaldjes ook op; deze scheiden zich bij bekoeling echter weder grootendeels af.)

Om de zoo verkregen vaste stof verder te zuiveren en de twee lichamen van elkander te scheiden, werd ze na oplossing in kokend water, geneutraliseerd met bariumcarbonaat. Na filtratie zonderden zich bij bekoeeling spoedig glinsterende naaldjes van een bariumzout af.

Wanneer deze naaldjes niet meer vermeerderden en de oplossing ongeveer koud was geworden, werden de kristallen op een filtrum verzameld, en een paar malen met koud water afgewassen. Ter verdere zuivering werden ze eenmaal uit kokend water omgekristalliseerd. In koud water zijn ze

moeilijk oplosbaar, zoodat ze zich bij bekoeling der oplossing bijna geheel afzonderen. Dit bariumzout zal ter onderscheiding van het volgende, Ba I genoemd worden.

Laat men vervolgens de oplossing, waaruit zich Ba I afgezonderd heeft, langzaam verdampen, zoo vormen zich spoedig zeer fijne naaldjes, tot rosetten vereenigd, veel gelijkende op schimmelplanten. Door dan de oplossing af te schenken en een weinig in te dampen, verkrijgt men dit tweede bariumzout, Ba II genoemd, bijna zuiver, slechts verontreinigd door een weinig Ba I.

Ter verdere zuivering lost men het in koud water op, waardoor reeds een deel van Ba I achterblijft en laat langzaam kristalliseeren, waarbij men de oplossing weder afschenkt, zoodra zich eenige naaldjes van Ba II beginnen te vormen.

Door daarna de oplossing in te dampen, verkrijgt men Ba II ongeveer zuiver.

Meestal echter is een paar maal omkristalliseeren noodig, om het geheel zuiver wit te doen worden.

In de volgende bladzijden worden de reeds verkregen gegevens van de twee stoffen uit Ba I en Ba II afgezonderd, medegedeeld.

De verbinding uit Ba I.

Ba I bezit volgens onderstaande bepaling, luchtdroog, 21.46 % Barium.

0.3449 Gr. gaven 0.1258 Gr. Ba SO_4 bij verhitting met zwavelzuur.

Door bij een oplossing van een afgewogen hoeveelheid Ba I (luchtdroog), een hoeveelheid zwavelzuur te voegen, juist voldoende om al het aanwezige barium als Ba SO_4 te praecipiteeren, werd, na filtratie van het Ba SO_4 en daarna volgend indampen van de oplossing, het zuur verkregen, waarvan Ba I, het bariumzout is.

Het zuur kristalliseert in naaldjes en ontleedt bij 220° onder sterk opschuimen.

I. 0.4814 Gr. gaven 0.7169 Gr. CO_2 en 0.2779 Gr. H_2O .

II. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof = 0.5306 Gr.
 Afgelezen Vol. Stikstof = 36 cM³ temp. 7° 7.
 Barometerstand = 751.1 mM. „ 9° 2.
 Correctie „ = 1.09 mM.
 Max. Sp. Waterdamp = 7.83 mM.

Gevonden:

	I	II
C	40.62	
H	6.43	
N		8.09

Berekent men hieruit de verhoudingsformule, zoo vindt men
 $C_6 H_{11} NO_5$.

Deze formule toch eischt:

C	40.68
H	6.21
N	7.91

Het zuur wordt door koken met verdund zwavelzuur niet ontleed.

Dit word op de volgende wijze bewezen.

0.5315 Gr. van het bariumzout (Ba I) werd gedurende 2 uur met verdund zwavelzuur gekookt. Hierna werd de oplossing geneutraliseerd met bariumcarbonaat en na filtratie gedooftelijk ingedampt. Bij bekoeling zonderden zich de naaldjes van het moeilijk oplosbare bariumzout weder af. Na tusschen filtreerpapier gedroogd te zijn, woog het 0.5084 Gr. Er had dus geen omzetting plaats gehad.

Uit deze eigenschap volgt reeds, dat de brandigdruivenzuurresten in de verbinding uit Ba I afgezonderd, niet door stikstof verbonden zijn.

Daar het zuur de jodoformreactie geeft, bevat het een CH_3 groep. Bij oxydatie in neutrale oplossing met kaliumpermanganaat ontstaat er koolzuur, micrenzuur, azijnzuur en ammoniak.

De volgende zouten werden onderzocht.

Het *zuur bariumzout* (Ba I) kristalliseert in doorschijnende prisma's. Het reageert in oplossing neutraal. Zooals uit onderstaande bepalingen volgt, bezit het $8\frac{1}{2}$ moleculen kristalwater, waarvan er 4 onder gewonen exsiccator afgegeven worden, terwijl bij verhitting op een waterbad nog 4 moleculen vrijkomen.

Het laatste halve molecule kristalwater schijnt eerst bij hooger temperatuur losgelaten te worden.

I. 0.3449 Gr. (luchtdroog) gaven bij verhitting met zwavelzuur 0.1258 Gr. Ba SO₄.

II. 0.7386 Gr. (luchtdroog) gaven 0.5981 Gr. CO₂ en 0.3911 Gr. H₂O.

III. 1.4488 Gr. (luchtdroog) verloren onder een gewonen exsiccator geplaatst 0.1655 Gr. aan gewicht.

Gevonden:			Berekend voor:	
I	II	III	(C ₆ H ₁₀ NO ₅) ₂ Ba + 8½ H ₂ O.	
21.46			Ba	21.34
	22.08		C	22.43
	5.89		H	5.76
		11.42	4 H ₂ O	11.22

IV. 0.5568 Gr. (gedroogd onder exsiccator) verloren bij verhitting op een waterbad 0.0714 Gr. aan gewicht.

Gevonden:		Berekend voor:	
		(C ₆ H ₁₀ NO ₅) ₂ Ba + 4½ H ₂ O.	
12.82	4 H ₂ O		12.63

V. 0.4854 Gr. gedroogd bij 100° gaven bij praecipitatie met verdund zwavelzuur 0.2280 Gr. Ba SO₄. (Zie IV).

VI. 0.3846 Gr. idem 0.1786 Gr. Ba SO₄.

Gevonden:		Berekend voor:	
V	VI	(C ₆ H ₁₀ NO ₅) ₂ Ba + ½ H ₂ O.	
27.27	27.30	Ba	27.51

De oplosbaarheid werd bepaald door 10 cM³ van een bij 9° verzadigde oplossing onder exsiccator te laten verdampen.

Het residu [(C₆ H₁₀ NO₅)₂ Ba + 4½ H₂O] woog 0.1345 Gr.

In 100 cM³ water zijn dus bij 9°

1.345 Gr. (C₆ H₁₀ NO₅)₂ Ba + 4½ H₂O = 1.48 Gr. (C₆ H₁₀ NO₅)₂ Ba + 8½ H₂O opgelost.

Het *neutraal zilverzout* werd als een amorph, spoedig kristallicin wordend, praecipitaat verkregen. Men bereidt het door een alkalische oplossing van het natriumzout met zilvernitraat te praecipiteeren, waarbij men zorg draagt zooveel natrumhydroxyde te gebruiken, dat de toevoeging van zilvernitraat nog geen praecipitaat van zilveroxyde veroorzaakt.

I. 1.1446 Gr. verloren onder gewonen exsiccator 0.0504 Gr. aan gewicht.

II. 0.3223 Gr. van deze stof lieten 0.1781 Gr. zilver achter.

Gevonden:

I	
4.40	H ₂ O
II	
55.26	Ag

Berekend voor:

C ₆ H ₉ NO ₅ Ag ₂ + H ₂ O.	
	4.43
C ₆ H ₉ NO ₅ Ag ₂	
	55.17

De verbinding uit Ba II.

Ba II bezit luchtdroog 21.59 % Barium, hetgeen uit de volgende bepaling volgt.

0.2431 Gr. gaven bij praecipitatie met verdund zwavelzuur 0.0893 Gr. Ba SO₄.

Door een oplossing van het bariumzout met de berekende hoeveelheid zwavelzuur te ontleden en, na filtratie, in te dampen, werd het zuur verkregen, waarvan Ba II het bariumzout is. Het kristalliseert in kleine prisma's, gelijkende op rhomboëders, welke zich reeds bij het indampen der oplossing beginnen af te zonderen. Bij gewone temperatuur geven ze reeds de jodoformreactie.

Ze ontleden bij ongeveer 208° onder sterk opschuimen:

I. 0.3989 Gr. gaven 0.5388 Gr. CO₂ en 0.2411 Gr. H₂O.

II. 0.4404 Gr. gaven 0.5989 Gr. CO₂ en 0.2737 Gr. H₂O.

III. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS, gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof = 0.4919 Gr.

Afgelezen Vol. Stikstof = 30 cM³ temp. 10°.9.

Barometerstand = 752.6 mM. „ 12°.45.

Correctie „ = 1.50 mM.

Max. Sp. Waterdamp = 9.70 mM.

Gevonden:

	I	II	III
C	36.84	37.09	
H	6.73	6.92	
N			7.19

Berekent men hieruit de verhoudingsformule, zoo vindt men C₆ H₁₃ NO₆.

Hiervoor toch geldt:

C 36.92
H 6.66
N 7.18

De stof bevat een molecule kristalwater.

1.0320 Gr. verloren in een droge luchtstroom bij 100° verhit
0.0982 Gr. aan gewicht.

Gevonden:

9.03

H₂O

Berekend voor:

C₆H₁₁NO₅ + H₂O.

9.23

0.4357 Gr. van deze gedroogde stof gaven 0.6489 Gr. CO₂ en
0.2579 Gr. H₂O.

Gevonden:

40.57

C

Berekend voor:

C₆H₁₁NO₅.

40.68

6.59

H

6.21

Het wordt door koken met verdund zwavelzuur ontleed. In welke richting de ontleding plaats vindt is nog niet geheel nagegaan.

De volgende zouten werden onderzocht:

Het *zuur ammoniumzout*, verkregen door oplossen van de stof in overmaat van ammonia en indampen van de verkregen oplossing, kristalliseert in naaldjes.

De oplossing in water reageert neutraal.

I. 0.6571 Gr. gaven 0.8204 Gr. CO₂ en 0.4539 Gr. H₂O.

II. Een stikstofbepaling volgens de methode van DUMAS gaf de volgende gegevens:

Hoeveelheid stof = 0.3524 Gr.

Afgelezen Vol. Stikstof = 37.75 cM³ temp. 7°.65.

Barometerstand = 763.3 mM. „ 9°.2.

Correctie „ = 1.125 mM.

Max. Sp. Waterdamp = 7.80 mM.

Gevonden:

34.05

C

Berekend voor:

C₆H₁₀NO₅(NH₄) + H₂O.

33.96

7.69

H

7.54

13.—

N

13.21

De aanwezigheid van een molecule kristalwater werd aangetoond, door 0.2939 Gr. bij 100—110° te verhitten, waarbij de gewichtsafname 0.0244 Gr. was.

Gevonden:		Berekend voor:
8.30	H ₂ O	C ₆ H ₁₀ NO ₅ (NH ₄) + H ₂ O.
		8.49

Het *zuur bariumzout* werd, zooals we reeds zagen, bereid door neutralisatie van het zuur met bariumcarbonaat. Het kristalliseert in fijne naaldjes tot rosetten vereenigd, welke veel gelijken op schimmelpianten.

Reeds werd medegedeeld, dat de verbinding luchtdroog 21.59 % barium bevat.

0.4314 Gr. verloren onder gewonen exsiccator geplaatst 0.0881 Gr. aan gewicht.

Gevonden:		Berekend voor:
21.59	Ba	(C ₆ H ₁₀ NO ₅) ₂ Ba + 8 H ₂ O.
20.42	7 H ₂ O	21.65
		19.90

Het *zuur zilverzout*, verkregen door toevoeging van een oplossing van zilvernitraat, bij een oplossing van het zuur ammoniumzout, is een vlokkig amorph praecipitaat, dat na eenige oogenblikken kristallein wordt.

Microscopisch bestaat het uit fijne naaldjes tot bolletjes vereenigd. Het is in water eenigszins oplosbaar.

0.3972 Gr. gaven 0.1418 Gr. zilver.

Gevonden:		Berekend voor:
35.70	Ag.	C ₆ H ₁₀ NO ₅ Ag + H ₂ O.
		35.69

Reeds onder gewonen exsiccator verliest het zout gemakkelijk zijn kristalwater.

0.4109 Gr. van de droge stof gaven 0.3812 Gr. CO₂ en 0.1345 Gr. H₂O.

Gevonden:		Berekend voor:
25.30	C	C ₆ H ₁₀ NO ₅ Ag.
3.64	H	25.38
		3.53

Uit bovenstaande gegevens, blijkt, dat in de moerloog, bij

bereiding van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuur, twee gekristalliseerde verbindingen voorkomen, n.l.



Deze lichamen zijn dus isomeer.

Bij de eerste verbinding (uit Ba I) is de vereeniging der brandigdruivenzuurresten niet door stikstof tot stand gekomen.

De volgende vergelijking geeft weer, op welke wijze de verbindingen uit brandigdruivenzuur gedacht kunnen worden te ontstaan.



Men moet dus onderstellen, dat twee atomen waterstof opgenomen worden.

Wellicht dat deze reductie het gevolg van hydrolyse is.

Onderstellen we toch, dat een molecule water zich splitst in waterstof en zuurstof, zoo zal de vrij wordende waterstof de reductie te weeg brengen, terwijl de zuurstof een molecule brandigdruivenzuur oxydeert tot azijnzuur en koolzuur



Met de tegenwoordige kennis echter van de twee verbindingen, is het stellen van een structuurformule nog te moeilijk. Ik hoop echter hierover later nog meer te kunnen mededeelen.

XII.

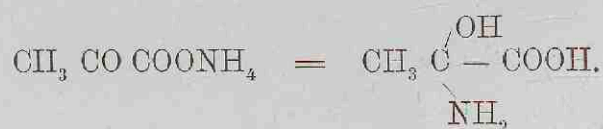
Uitkomsten.

1. Door inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdrui-
venzuurammonium ontstaat α acetamidopropionzuur. (Bl. 19
en volgende, III en bl. 55).

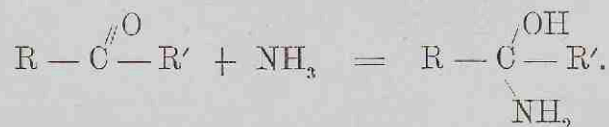
2. Zijn ontstaan uit brandigdruivenzuur kan verklaard wor-
den door aan te nemen, dat brandigdruivenzuurammonium zich
verhoudt als brandigdruivenzuurammoniak (= amidooxypro-
pionzuur), een hypothetische verbinding, welke ondersteld
wordt op dezelfde wijze uit brandigdruivenzuur door additie
van ammoniak te ontstaan, als aldehydammoniak uit aldehyd.

Deze onderstelling komt dus hierop neer, dat brandigdruiven-
zuurammonium tautomeer is met brandigdruivenzuurammoniak.

Dus



3. Deze aanname brengt ons tot de hypothese, dat in het
algemeen ammoniak op lichamen, welke een $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ groep
bezitten, op de volgende wijze inwerkt:



Waarvoor als argumenten kunnen aangemerkt worden:

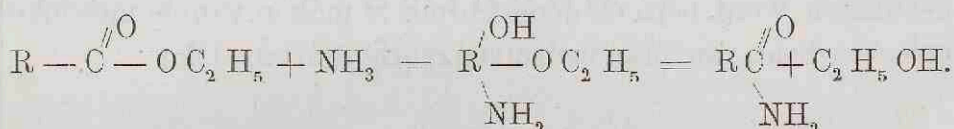
a. $\text{R}' = \text{H}$. Aldehyden geven met ammoniak, aldehydam-
moniakverbindingen. (Bl. 10).

b. De condensatieprodukten door inwerking van ammoniak op aceton verkregen, worden zeer goed verklaard door het aannemen van het hypothetische acetonammoniak. (Bl. 10—13 en bl. 30).

c. $R' = \text{COOH}$. Het ontstaan van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuurammonium door inwerking van brandigdruivenzuur, laat zich verklaren door de onderstelling, dat brandigdruivenzuurammonium tautomeer is met brandigdruivenzuurammoniak (= amidooxypropionzuur). (Bl. 20 en volgende).

Ook het ontstaan van phenylacetylphenylalanine uit phenylbrandigdruivenzuur kan verklaard worden door aan te nemen, dat phenylbrandigdruivenzuurammonium tautomeer is met phenylbrandigdruivenzuurammoniak (= amidooxyphenylpropionzuur). (Bl. 31).

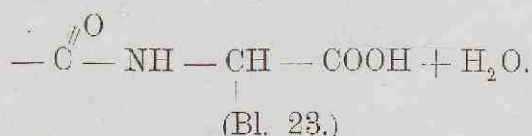
d. $R' = -\text{O}-R''$. De vorming van het amide uit de ester van een zuur, kan volgens deze hypothese zeer goed verklaard worden.



4. Het ontstaan van α acetamidopropionzuur uit brandigdruivenzuurammonium door inwerking van brandigdruivenzuur, is een steun voor de hypothese van ERLÉNMEIJER JUN. en KUNLIN, dat de groep



zich intramoleculair omzet in



5. Brandigdruivenzuurammonium condenseert zich niet tot het ammoniumzout van α acetamidopropionzuur. (X.)

6. Door inwerking van azijnzuuranhydride op α alanine ontstaat bij verhitting op $\pm 70^\circ$ α acetamidopropionzuur.

Overmaat van azijnzuuranhydride bemoeilijkt de zuivering en afscheiding van genoemde verbinding zeer. (VI.)

7. Voor de kristallographische en optische eigenschappen van α acetamidopropionzuur, zie men de tabellen op blz. 62 en 68.

8. Brandigdruivenzuurammonium werd in gekristalliseerden toestand verkregen. (IX.)

9. In de moerloog, ontstaan bij de inwerking van brandigdruivenzuur op brandigdruivenzuurammonium, werden, behalve α acetamidopropionzuur, nog twee verbindingen aangetroffen, waaraan de verhoudingsformules $C_6H_{11}NO_5$ en $C_6H_{11}NO_5 + H_2O$ toekomen. (XI.)

10. De bereiding van brandigdruivenzuur werd gewijzigd door de methode van DE VISSER met die van SIMON te combineeren. (I.)

11. De hoeveelheid brandigdruivenzuur in de verschillende destillaten werd bepaald door gebruik te maken van de moeilijke oplosbaarheid van brandigdruivenzuurhydrazon. (II.)

Stellingen.

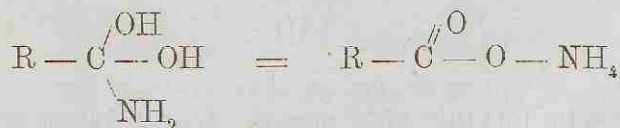
STELLINGEN.

I.

De definities voor *polymerisatie* en *condensatie* van moleculen, door HOLLEMAN in zijn „Leerboek der Organische Chemie” (1896 blz. 148 en 149) gegeven, zijn onjuist.

II.

Het is waarschijnlijk, dat aan de éénbasische organische ammoniumzouten de volgende twee formules toekomen, welke tautomeer gerekend moeten worden.



III.

Het gebruik van *sevendecimalige* logaritmen bij de berekening van kristallen, is af te keuren.

(Zie CARL KLEIN, *Krystallberechnung*.)

IV.

Een verbinding $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, mangaanaluin genoemd, welke in vele leerboeken wordt aangegeven te kristalliseeren in lichtroode octaëders bestaat wellicht in 't geheel niet en is tot nu toe nog niet bereid.

(Zie bijv. Dr. W. F. KOPPESCHAAK, Leerboek der Chemie. Tweede deel. 1886. bl. 191, Dr. V. VAN RICHTER, Lehrbuch der Anorg. Chemie. 1889. bl. 447, Dr. A. F. HOLLEMAN, Leerboek der Anorg. Chemie. 1898. bl. 430).

V.

Het overgangspunt van graphiet in diamant ligt boven 3000° .

VI.

De definitie, welke LINCK van *morphotropie* geeft, is onjuist. (Grundriss der Krystallographie. Jena 1896. bl. 235.)

VII.

De kristalvorm van een verbinding is een functie van temperatuur en druk.

VIII.

De centrische formule voor benzol, door ARMSTRONG opgesteld, geeft de eigenschappen van genoemd lichaam beter weer, dan de formule van KEKULÉ.

IX.

Het is wenschelijk, chemische dictionnaires van een inhoudsopgave bestaande uit verhoudingsformules te voorzien.

X.

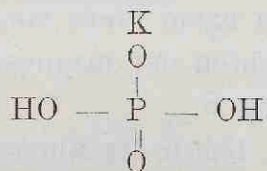
Isomorpe lichamen bezitten de eigenschap omhullingskristallen te vormen; hieruit volgt niet, dat het vormen van omhullingskristallen noodzakelijk zijn oorzaak vindt in een isomorph zijn van de twee om elkander kristalliserende lichamen.

XI.

De omzettingen en vormingswijzen van cyanamide worden zoowel door de formule $CN.NH_2$ als $HN = C = NH$ verklaard; wellicht zijn deze twee formules tautomeer.

XII.

De gedachte van VAN 'T HOFF, dat bij aanname van de structuurformule voor kaliumdihydrophosphaat als



de door $K-O-P=O$ gaande lijn, de richting van de hoofdas van het kristal aangeeft, is zeker voorbarig te noemen. (Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, zweites Heft, 1899, bl. 148).

XIII.

Een verdeling der organische scheikunde, waarbij de stikstofhoudende lichamen een afzonderlijke klasse vormen, is af te keuren.

XIV.

Het extractietoestel kan dikwijls met succes gebruikt worden ter scheiding van twee verbindingen, ook dan wanneer beide in de extractievloeistof oplosbaar zijn (gefractioneerde extractie).

XV.

Het is zeker onjuist, dat bij de elementairanalyse de kurk, waarmede het waterabsorptieapparaat aan de verbrandingsbuis verbonden is, steeds de belangrijkste bron van fouten in de waterstofbepaling is.

(Zie L. E. O. DE VISSER. Proefschrift. Utrecht 1891, stelling XVIII.)

XVI.

Het is wenschelijk, dat de inwerking van barytwater op een mengsel van brandigdruivenzuur en een aldehyd, nog eens herhaald wordt.

XVII.

Het gebruik van den naam *alwin* voor dubbelsulphaten van de tweewaardige elementen der magnesium en ijzergroep met aluminium, is af te keuren.

(Zie NAUMANN-ZIRKEL. Lehrb. der Mineralogie. 12 Aufl. bl. 499.)

XVIII.

De scheikundige practica zouden zeker meer resultaat leveren, wanneer de laboranten in ploegen verdeeld werden.

XIX.

Het is zeker wenschelijk, dat een examen door tentamina voorafgegaan wordt.

Fig. I.

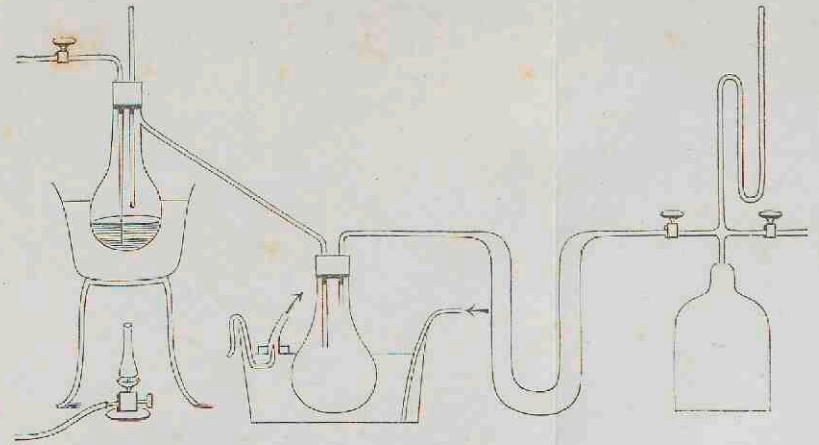


Fig. II.

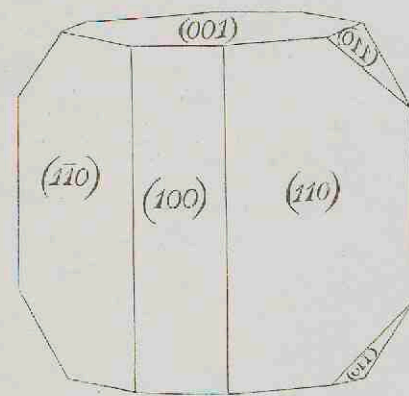


Fig. III.

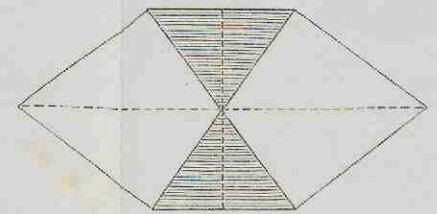


Fig. IV.

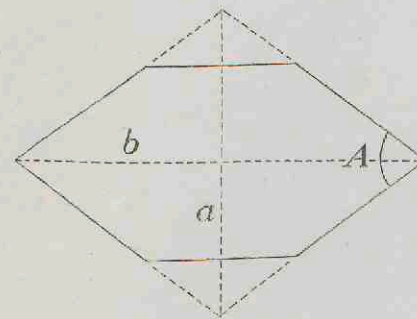


Fig. V.

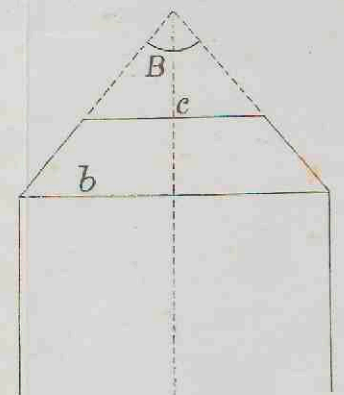


Fig. VI.

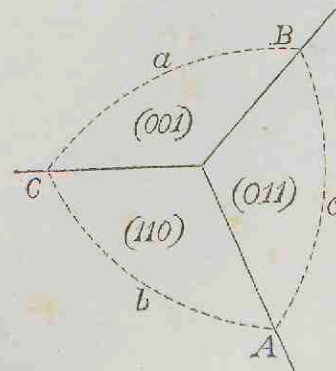
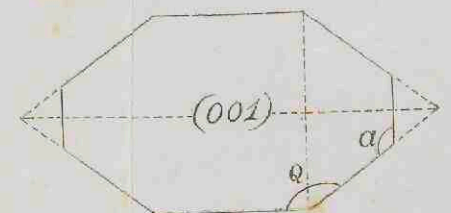


Fig. VII.

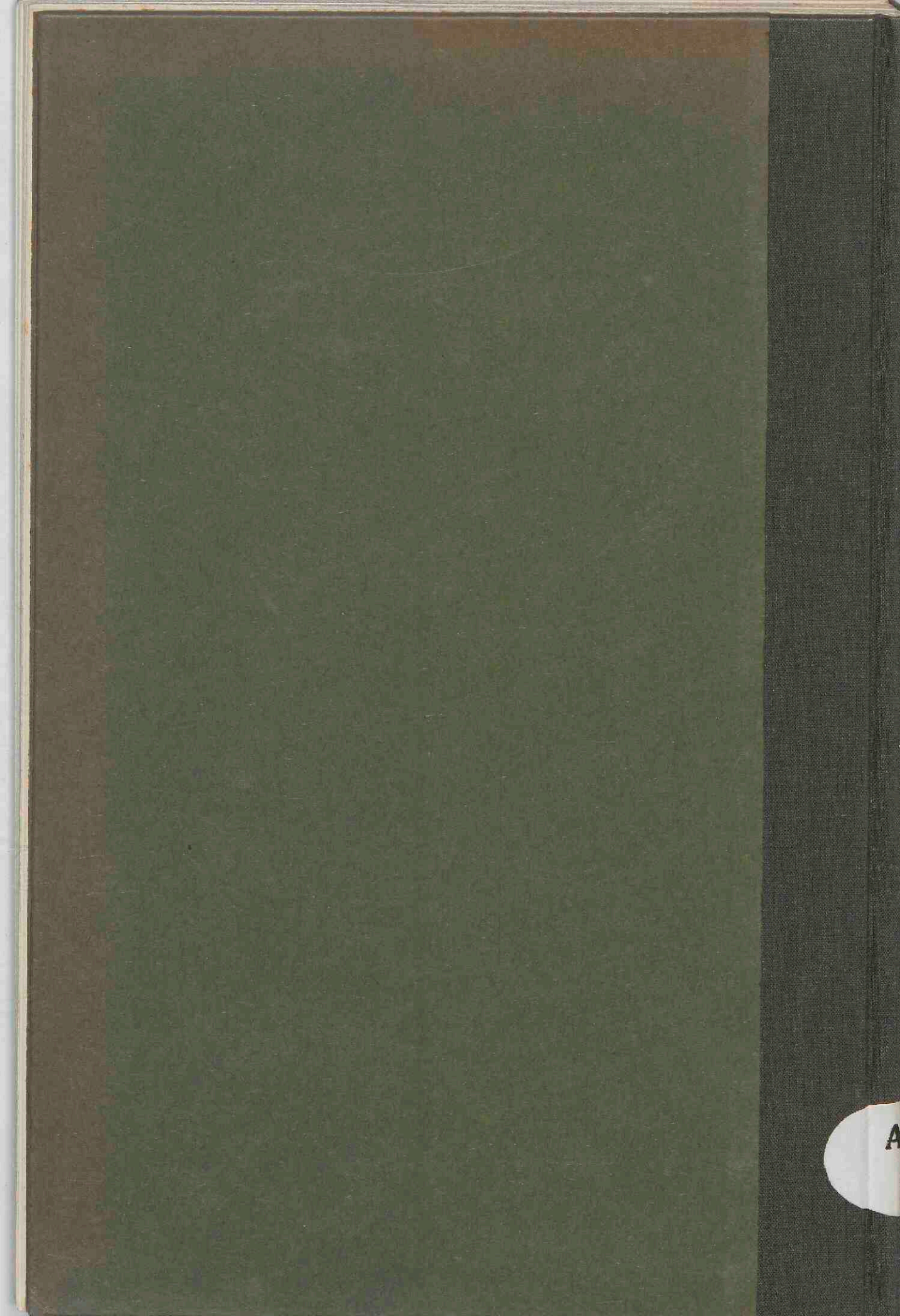












A