



Bijdrage tot de kennis der cyaanhydrinen

<https://hdl.handle.net/1874/255413>

4:192

Thys. 23 Nov 1906

BIJDRAGE TOT
DE KENNIS DER
CYAANHYDRINEN.

A. J. ULTEE.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS

DER

CYAANHYDRINEN.

Diss. Utrecht 1906

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER
* * * * * CYAANHYDRINEN * * * * *

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
NA MACTHING VAN DEN RECTOR MAGNI-
FICUS DR. S. D. VAN VEEN HOOGLEERAAR
IN DE FAKULTEIT DER GODGELEERDHEID
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAI DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FAKULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 23 NO-
VEMBER 1906 DESNAMIDDAGSTE 4 UUR DOOR

ARNOLDUS JOHANNES ULTEE

* * * * * GEBOREN TE UTRECHT * * * * *



Aan het einde van mijn akademische opleiding gekomen, is het mij een aangename taak mijn dank te betuigen aan U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de Fakulteit der Wis- en Natuurkunde, voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

Ten zeerste, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeachte promotor, ben ik U erkentelijk voor Uw krachtige hulp bij de bewerking van mijn proefschrift en voor den raad en daad, waarmede Gij mij steeds, ook als het niet mijn studie betrof, bijstond. De jaren, die ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, waren voor mij de leerzaamste en aangenaamste van mijn studietijd.

Ook U, Hooggeleerde COHEN, breng ik hier mijn dank voor de hulp en raad, mij bij de vervaardiging van dit proefschrift steeds met de meeste bereidwilligheid verstrekt.

INHOUD.

	Bladz.
INLEIDING	1
AFDEELING I. OVERZICHT DER VORMINGSWIJZEN EN EIGENSCHAPPEN DER CYAANHYDRINEN	5
HOOFDSTUK I. De vormingswijzen	5
HOOFDSTUK II. Eigenschappen der cyaanhydrinen.	15
AFDEELING II. EIGEN ONDERZOEK VAN CYAANHYDRINEN.	17
HOOFDSTUK III. Methode van afzondering en onderzoek der cyaanhydrinen	17
HOOFDSTUK IV. Het bepalen van het evenwicht	28
HOOFDSTUK V. Bereiding van eenige ketoncyaanhydrinen	35
Acetonecyaanhydrine	35
Methylaethylketonecyaanhydrine	38
Diaethylketonecyaanhydrine	40
Methylpropylketonecyaanhydrine	41
Methylisopropylketonecyaanhydrine	42
Methylbutylketonecyaanhydrine	42
Methylisobutylketonecyaanhydrine	43
Pinakolinecyaanhydrine	44
Dipropylketonecyaanhydrine	45
Monochlooracetonecyaanhydrine	48
Cyklohexanonecyaanhydrine	51
HOOFDSTUK VI. Bereiding van eenige cyaanhydrinen van ketonzure aethylesters	54
Pyrodruivenzuuraethylecyaanhydrine	54
Acetylazijnzuuraethylecyaanhydrine	55
Laevulinezuuraethyl met blauwzuur.	58

HOOFDSTUK VII. Bereiding van eenige aldehydecyaanhy-	
drinen	60
Formaldehydecyaanhydrine	61
Aethylaldehydecyaanhydrine	63
Propylaldehydecyaanhydrine	65
Butylaldehydecyaanhydrine	66
Isobutylaldehydecyaanhydrine	67
Oenanthaldehydecyaanhydrine	68
Benzaldehydecyaanhydrine	70
Furfurol met blauwzuur	72
HOOFDSTUK VIII. Diketoncyaanhydrinen	75
Diacetoncyaanhydrine	79
Methylaethylketonacetoncyaanhydrine	80
Dicyklohexanoncyaanhydrine	81
HOOFDSTUK IX. De inwerking van zoutzuurgas op aceton-	
cyaanhydrine	83
HOOFDSTUK X. Overzicht der resultaten	91

INLEIDING.

Tot een der meest vruchtbare ontdekkingen op het gebied der chemische synthese behoort zonder twijfel de bereiding van α -oxyzuren door additie van blauwzuur aan aldehyden en ketonen, en verzeeping van het gevormde oxynitril.

Dat aldehyden en ketonen in staat zijn zich met blauwzuur te verbinden, is al geruimen tijd bekend. Reeds in 1832 heeft WINCKLER ¹⁾ het eenige jaren later door LIEBIG geanalyseerde en nader onderzochte amandelzuur door koken van blauwzuurhoudende aetherische bittere amandelolie met gekoncentreerd zoutzuur verkregen en in 1859 werd door STÄDELER ²⁾ op analoge wijze voor het eerst een keton, aceton, in acetonzuur (α -oxyisoboterzuur) omgezet.

Hoewel door VÖLCKEL ³⁾ was aangetoond, dat bij eerstgenoemde synthese de vorming van een additieprodukt van benzaldehyde met blauwzuur het ontstaan van het amandelzuur voorafging, werden door STÄDELER, in navolging van STRECKER's ⁴⁾ opvattingen, bovenstaande oxy-

¹⁾ Ann. 4, 246 (1832). Nauwkeurige opgaven treft men eerst aan in Ann. 18, 310 (1836), in welk deel op blz. 319 ook LIEBIG's onderzoek wordt gevonden.

²⁾ Ann. 111, 320 (1859).

³⁾ Pogg. Ann. Dritte Reihe. 62, 444 (1844).

⁴⁾ Ann. 75, 28 (1850).

zuren als „gepaarde verbindingen” van benzaldehyde en aceton met het „in statu nascendi” gevormde mierenzuur aangezien.

Wees reeds WISLICENUS¹⁾, wien de synthese van het aethylideenmelkzuur uit acetaldehyde, blauwzuur en gekoncentreerd zoutzuur gelukte, op het onwaarschijnlijke van deze verklaring, GAUTIER'S²⁾ klassieke onderzoekingen over de nitrilen der vetzuren deden, door de afzondering van het acetaldehydecyaanhydrine, voor goed het juiste inzicht in de reactie ingang vinden.

Groot is het aantal onderzoekers, dat in lateren tijd van deze, bijna zonder uitzondering doorgaande, reactie heeft gebruik gemaakt.

Meestal was echter niet de bereiding van de cyaanhydrinen het doel hunner onderzoekingen, maar waren deze slechts de noodzakelijke tusschenprodukten om tot oxy-, amino- en anilidozuren te geraken. Vooral door WISLICENUS en TIEMANN zijn met een groote schaar van leerlingen tal van aldehyden en ketonen met blauwzuur in reactie gebracht. Voor 't opbouwen van suikers en voor de bereiding van aminozuren, die voor de studie der chemische natuur der eiwitstoffen en hare splitsingsprodukten zoo groote beteekenis hebben gekregen, bewees de cyaanhydrinesynthese in latere jaren gewichtige diensten.

Pogingen — zoo ze al werden aangewend — om 't oxynitril in zuiveren toestand te verkrijgen, leidden,

¹⁾ Ann. 128, 31 (1863).

²⁾ Ann. Ch. Ph. [IV] 17, 148 (1869).

vooral bij de ketonen, wanneer 't additieprodukt niet gemakkelijk kristalliseerde of vloeibaar was, slechts zeer zelden tot eenig resultaat. Nimmer slaagde men er in een der ketoncyaanhydrinen door destillatie te zuiveren en van slechts zeer weinige aldehydecyaanhydrinen is 't kookpunt onder verminderden druk bekend. De physische konstanten, als smeltpunt, kookpunt, soortelijk gewicht en refraktie, zijn nog zeer onvolledig opgegeven, de bestaande bovendien, als zijnde meermalen van niet geheel zuivere produkten bepaald, niet altijd betrouwbaar.

Doch meestal stelde men zich reeds tevreden de cyaanhydrinen als geel gekleurde, zwak naar de componenten riekende olies, die niet geanalyseerd konden worden, te beschrijven, om ze terstond met sterk zoutzuur, ammoniak of aniline respektievelijk in oxyzuren, amino- of anilidonitrilen om te zetten.

Toch is niet te ontkennen, dat het bestudeeren van de eigenschappen der zuivere cyaanhydrinen ook voor de bereiding der zooeven genoemde verbindingen menig nuttig gegeven kan opleveren. Vragen als: Is overmaat van een der bestanddeelen, keton (aldehyde) of blauwzuur, gewenscht? Is afzondering van het nitril voor de verdere omzettingen voordeelig? konden wellicht door dit onderzoek beantwoord worden.

Bij het samenstellen van dit proefschrift, dat begon met het onderzoek van het door Prof. VAN ROMBURGH¹⁾

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen, Juni 1896 en Notices phytochimiques. Ann. du Jardin Bot. de Buitenzorg. 2^e Série. Vol I, 1 (1899).

waargenomen verschijnsel, dat een mengsel van aequimoleculaire hoeveelheden aceton en absoluut blauwzuur door een spoor vast kaliumkarbonaat zich onder levendig opkoken tot 70° verhit, stond dan ook niet het bereiden van nieuwe verbindingen, waartoe zich menigmaal de gelegenheid aanbood, op den voorgrond, maar is getracht door het afzonderen en het bestudeeren van de zuivere cyaanhydrinen onze gebrekkige kennis dezer stoffen aan te vullen.

Verder stelde ik mij ten doel, door een groot aantal ketonen en aldehyden in mijn onderzoek op te nemen, na te gaan, welken invloed de bouw der verschillende groepen op de eigenschappen, voornamelijk echter op den evenwichtstoestand, uitoefende.

Ten slotte mocht het mij gelukken de omstandigheden op te sporen, waaronder zich diketoncyaanhydrinen vormen, verbindingen, die wellicht voor een mogelijke synthese van glukosiden als linamarine (phaseolunatine), amygdaline en d.g. van belang zijn en aan te toonen, dat de door TIEMANN en FRIEDLÄNDER¹⁾ gegeven verklaring voor het ontstaan van de tot dusver alleen bekend zijnde vertegenwoordiger dezer klasse van verbindingen, het diacetoncyaanhydrine van URECH²⁾ onjuist is.

¹⁾ Ber. 14, 1970 (1881).

²⁾ Ann. 164, 259 (1872).

A F D E E L I N G I.

OVERZICHT DER VORMINGSWIJZEN EN EIGENSCHAPPEN DER CYAANHYDRINEN.

H O O F D S T U K I.

De Vormingswijzen.

Al spoedig deed men bij de bereiding der oxyzuren de ervaring op, dat de opbrengsten veel beter uitvielen, wanneer men niet terstond zoutzuur met blauwzuur en het keton of aldehyde te zamen bracht, maar de beide reakties, vorming van het cyaanhydrine en verzeeping van het nitril tot oxyzuur, na elkander deed verlopen.

De oorzaak van dit verschil ligt voor de hand, heeft toch het zoutzuur gelegenheid een gedeelte van het cyaanwaterstofzuur in mierenzuur om te zetten. Daar nu de additie zeer langzaam plaats grijpt, hetgeen, zooals LAPWORTH ¹⁾ aantoonde, door de waterstofionen van het zoutzuur veroorzaakt wordt, die aanmerkelijk vertragend werken, was het niet te verwonderen, dat de bijreactie dikwijls het grootste deel van het blauwzuur onwerkzaam maakte.

Er zijn thans drie methoden voor de bereiding van

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 83, 995 (1903).

cyaanhydrinen bekend; daar ze in het wezen der reaktie overeenstemmen en de resultaten, wat althans de opbrengst aan ruw produkt betreft, elkaar niet veel kunnen ontloopen, worden ze alle nog toegepast.

Het ligt niet in mijn bedoeling het groot aantal cyaanhydrinen op te sommen, dat in meer of minder zuiveren toestand is bereid; ik meen te kunnen volstaan met het kritisch bespreken der vormingswijzen en het vermelden van de voornaamste eigenschappen dezer verbindingen.

Eerste Vormingswijze.

Deze bestond oorspronkelijk in de inwerking van verdund of watervrij blauwzuur op de aldehyden of ketonen, hetzij door het mengsel in dichtgesmolten buizen eenige uren te verhitten, hetzij door de beide bestanddeelen langen tijd bij gewone temperatuur te digereeren.

Treden bij verwarming veelal donkerbruin gekleurde ontledingsprodukten als verontreiniging op, bij gewone temperatuur is het langzame reaktieverloop zeer bezwaarlijk. Zoo schrijft GAUTIER¹⁾ bij de bereiding van het acetaldehydecyaanhydrine voor, het mengsel 8 tot 10 dagen te laten staan, en zijn er volgens URECH²⁾ en PINNER³⁾ zelfs eenige maanden noodig om de omzetting tusschen aceton en blauwzuur ten einde te brengen.

Soms verliep ook de reaktie onder schijnbaar volkomen

¹⁾ Ann. Ch. Ph. [IV] 17, 148 (1869).

²⁾ Ann. 164, 259 (1872).

³⁾ Ber. 17, 2009 (1884).

gelijke omstandigheden niet altijd op dezelfde wijze; bij het samenvoegen van isobutylaldehyde en blauwzuur bijv. zag LIPP¹⁾ nu eens onder hevige warmteontwikkeling de reactie terstond eindigen, een andere maal was vijf uur, dan weer waren eenige dagen noodig om hetzelfde resultaat te verkrijgen.

Al deze nadeelen brachten te weeg, dat de door URECH in 1872 gevonden, zoo straks nader te beschrijven, methode meer en meer ingang vond en had de eerste bereidingswijze dan ook niet in latere jaren een belangrijke verbetering ondergaan, wellicht zou ze nu geheel tot het verleden behooren.

Het was KILIANI²⁾, wien het bij het bereiden van enkele cyaanhydrinen van suikers, waarschijnlijk geheel toevallig, gelukte, de reactie door toevoeging van een geringe hoeveelheid ammonia aanmerkelijk te versnellen. Eindigde de omzetting van blauwzuur met arabinose bij kamertemperatuur eerst na ongeveer acht dagen, vier druppels van een gewone ammoniaoplossing, bij honderd gram arabinose gevoegd, verkortten dezen tijd tot twaalf à vierentwintig uren.

Dezelfde goede diensten bewees hem ammonia bij galaktose, terwijl EMIL FISCHER³⁾ later voor het opbouwen van verschillende suikers eveneens met vrucht denzelfden katalysator bezigde. Ten bewijze, dat reeds geringe hoeveelheden ammonia een gunstigen invloed uitoefenen, zij nog vermeld, dat FISCHER bij het bereiden van glu-

¹⁾ Ann. 205, 8 (1880).

²⁾ Ber. 21, 916 (1888).

³⁾ Ann. 270, 64 (1892). Ann. 288, 139 (1895).

kosecyaanhydrine bij 5 K.G. van deze suiker, opgelost in 25 L. verdund blauwzuur, slechts 10 cM.³ gewone ammoniaoplossing toevoegde.

Natuurlijk zijn groote hoeveelheden van dit reagens weer te vermijden, daar, zooals bekend is, blauwzuur door alkaliën gemakkelijk tot donkerbruin gekleurde ontledingsprodukten verharst.

In de eerste jaren zien we het aanwenden van ammonia als katalysator tot de suikers beperkt, in 1902 evenwel heeft CARETTE¹⁾ weer met behulp ervan de vereeniging van blauwzuur met het keton uit de aetherische olie van *Ruta graveolens*, het methylnonylketon, tot stand gebracht, hetgeen hem uit de beide bestanddeelen zonder meer niet gelukte.

Het is echter niet uitsluitend ammonia, dat in staat is katalytisch te werken; bij het onderzoek van blauwzuurhoudende *Manihot*- en *Hevea*-soorten had VAN ROMBURGH²⁾ waargenomen, dat ook vast kaliumkarbonaat een mengsel van watervrij blauwzuur en aceton, waarschijnlijk onder vorming van het cyaanhydrine, aan de kook brengt, terwijl LAPWORTH³⁾ door een systematisch onderzoek aantoonde, dat in het algemeen alle zouten, wier waterige oplossingen hydroxylionen bevatten, een versnellenden invloed kunnen uitoefenen.

Dezen onderzoeker was het bij het bereiden van kamferchinoncyaanhydrine opgevallen, hoe sterk soms op onverklaarbare wijze de reaktiesnelheid en de op-

¹⁾ Compt. Rend. 134, 477 (1902).

²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen, Juni 1896.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 83, 995 (1903).

brengst konden varieeren; hij meende de oorzaak hiervan aan geringe hoeveelheden van een zuur, base, cyanide of anderen elektrolyt te moeten toeschrijven.

Nu trof hij juist in het kamferchinon een geschikt voorbeeld om deze veronderstelling aan de praktijk te toetsen; dit chinon toch bezit een helder gele kleur, die ook in zeer verdunde oplossing is waar te nemen, het cyaanhydrine daarentegen is nagenoeg, zoo niet geheel, kleurloos. De reaktiesnelheid kan dus ruw door de kleursverandering worden bepaald. Duidelijk bleek uit deze proeven de versnellende invloed der hydroxyl-, de vertragende werking der waterstofionen.

Veel, wat vroeger bij de cyaanhydrinesynthese duister was, vertoonde zich na deze onderzoekingen in een helder daglicht.

Zoo is nu gemakkelijk te verklaren, waarom LIPP bij niet versch gedestilleerd isobutylaldehyde eerst na langeren tijd de additie met blauwzuur verkreeg en is te begrijpen, dat men bij niet zuurvrije aldehyden of ketonen eerst dan een groote reaktiesnelheid kan verwachten, wanneer de toegevoegde hoeveelheid base meer dan voldoende is, om het zuur te neutraliseeren.

Het is zelfs twijfelachtig of bij volkomen afwezigheid van sporen vocht en alkali praktisch van een vereeniging van aldehyden of ketonen met blauwzuur wel sprake kan zijn; een mengsel van zorgvuldig gedroogd blauwzuur en aceton althans, in een goed sluitende, uitgestoomde flesch bewaard, vond ik na ruim een jaar tijds nog onveranderd. Meermalen bleek echter bij andere mengsels, dat een geringe hoeveelheid alkali, af-

komstig van den glaswand, na langeren tijd reeds voldoende was om de vereeniging tot stand te brengen.

Mijns inziens voert de in deze bladzijden beschreven methode 't snelst tot het doel; wanneer additie in het algemeen mogelijk is — slechts enkele uitzonderingen zijn er onder de ketonen bekend — mag steeds resultaat verwacht worden. Voor het bereiden van de ruwe uitgangsprодукten voor de zuivere cyaanhydrinen werd ze dan ook steeds in dit proefschrift gevolgd.

Tweede Vormingswijze.

De bereiding van cyaanhydrinen volgens de door URECH ¹⁾ in 1872 in het laboratorium van WISLICENUS gevonden methode geschiedt, door bij de berekende hoeveelheid cyaankalium, overgoten met het om te zetten keton of aldehyde, zeer langzaam onder voortdurend schudden een aequivalente portie gekoncentreerd zoutzuur of azijnzuur te laten druppelen. Door het keton of aldehyde met aether te verdunnen en door afkoelen wordt zorg gedragen, dat geen noemenswaardige temperatuursverhooging optreedt.

De gunstige resultaten met deze methode door vele onderzoekers verkregen, deden haar tal van aanhangers verwerven, die in navolging van den ontdekker het gladde verloop der reactie meenden te kunnen verklaren door aan te nemen, dat het blauwzuur hier „in statu nascendi” zou inwerken. Terecht wees LAPWORTH in zijn reeds meermalen vermelde verhandeling er op, dat

¹⁾ Ann. 164, 259 (1872).

van het standpunt der elektrolytische dissociatietheorie in dit geval, waar een electrolyt door gewone dubbele omzetting gevormd wordt, het begrip „in staat van wording” geen zin heeft en dat de goede uitkomsten van deze bereidingswijze alleen aan de tegenwoordigheid van het cyaankalium zijn te danken.

Deze veel geprezen en talrijke malen gebezigde methode verschilt dus van de eerste alleen hierin, dat het blauwzuur daar vooraf werd bereid en terstond de benoodigde hoeveelheid wordt toegevoegd, terwijl volgens URECH dit zuur zeer langzaam door dubbele omzetting in tegenwoordigheid van het aldehyde of keton wordt verkregen.

Wat eenvoud en snelheid van uitvoering betreft, vooral ook in de verdere verwerking van het cyaanhydrine, staat ze bij de eerste vormingswijze ten achter.

Derde Vormingswijze.

Wil men cyaanhydrinen bereiden volgens de derde vormingswijze, dan wordt bij een waterige brij der zogenaaamde bisulfietverbinding van het keton of aldehyde de berekende hoeveelheid cyaankalium in gekoncentreerde waterige oplossing langzaam toegevoegd. De kristallen gaan na korten tijd in oplossing en weldra scheidt zich het gevormde cyaanhydrine als olie af.

Een dergelijke bereidingswijze vond ik het eerst toegepast door MÜLLER¹⁾ voor het verkrijgen van het nitril van het amandelzuur; doordat hij echter de beide

¹⁾ Ber. 4, 980 (1871). Ref.

zouten in alkohol suspendeerde, was de omzetting eerst na eenige uren koken op het waterbad afgevoerd. In den tegenwoordigen vorm wordt deze methode voor de eerste maal vermeld in het *D. R.-P. 85230*¹⁾; ze is tot dusver nog weinig toegepast, bijna uitsluitend bij enkele aromatische aldehyden, eerst in den allerlaatsten tijd door BUCHERER en GROLÉE²⁾ met goed gevolg bij twee ketonen, aceton en acetylazijnzuren aethylester.

Te oordeelen naar de verschillende patenten op dit procédé genomen, schijnt deze methode voor de techniek enkele voordeelen aan te bieden. In tegenstelling met de beide vorige is echter hare toepassing beperkt; verbinden zich, op slechts zeer weinige uitzonderingen na, alle aldehyden met zuur natriumsulfiet, het is bekend, dat vele ketonen, o.a. de aliphatische, die de karbonylgroep niet direkt aan een methylgroep verbonden hebben, met dit reagens geen additieprodukten kunnen vormen³⁾. Ook zelfs als aan deze voorwaarde is voldaan en de bisulfietverbinding is te verkrijgen, schijnt deze methode niet immer het gewenschte resultaat op te leveren. RUPE en SCHLOCHOFF⁴⁾ althans beproefden tevergeefs bij een methylheptanonol het bijbehorende cyaanhydrine te bereiden, waarin zij langs de beide andere wegen wel slaagden.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1896, I, 698.

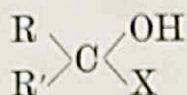
²⁾ Ber. 39, 1224 (1906).

³⁾ Ann. 157, 262 (1871).

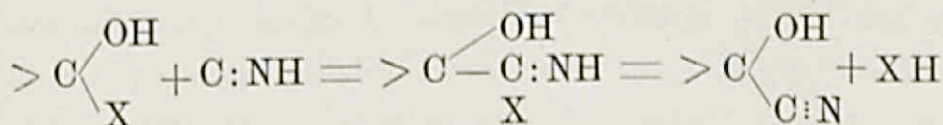
⁴⁾ Ber. 38, 1505 (1905).

Ten slotte een enkel woord over de hypothesen, die door enkele onderzoekers zijn opgesteld om het mechanisme van de cyaanhydrinevorming te verklaren.

Zooals reeds zoo menigmaal bij katalytische processen is geschied, heeft NEF¹⁾ zijne toevlucht in het aannemen van tusschenprodukten gezocht. Nog niet bekend met het feit, dat de reactie versneld wordt door stoffen, die in waterige oplossing alkalisch reageeren, neemt hij eerst de vorming van een additieprodukt

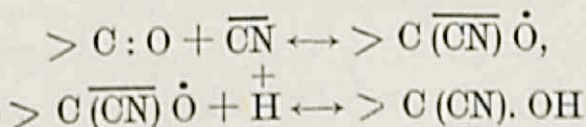


aan, waarin $\text{X} = \text{Cl}$ of OH . Daarna zou de reactie als volgt plaats hebben:



NEF laat het echter bij deze beschouwingen en voert geen bewijzen aan, die zijne veronderstellingen steunen.

LAPWORTH²⁾, verschillende mogelijkheden besprekend, stelt zich ten slotte het reactieverloop aldus voor:



De katalytische werking van alkalisch reageerende stoffen wordt dus verklaard, doordat zij het aantal cyaanionen vermeerderen.

¹⁾ Ann. 287, 350 (1895).

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 83, 1000 (1903).

Neemt men echter in aanmerking, dat een geringe hoeveelheid vast kaliumkarbonaat een groote massa watervrij blauwzuur en aceton vrij spoedig doet verbinden en dat zonder twijfel slechts uiterst geringe hoeveelheden water aanwezig zijn, dan blijft het zeer de vraag of hier aan de cyaanionen een groote rol mag worden toebedeeld. Mijns inziens handelt men voorloopig het veiligst bij dit katalytische proces, zooals bij zoovele, met het konstateeren van de feiten te volstaan; hier alzoo, dat de additie van blauwzuur aan aldehyden en ketonen door stoffen, wier waterige oplossingen hydroxylionen bevatten, wordt versneld.

HOOFDSTUK II.

Eigenschappen der Cyaanhydrinen.

Het meerendeel der bekende cyaanhydrinen is bij gewone temperatuur vloeibaar, het soortelijk gewicht is steeds grooter dan dat der overeenkomstige aldehyden en ketonen. Bij hunne vorming uit deze verbindingen met blauwzuur treedt dan ook een belangrijke kontrak-tie op. Zonder onderscheid worden ze bij verhitting onder gewonen druk voor een groot gedeelte in hunne bestanddeelen ontleed; dezelfde splitsing wordt door basen of andere alkalisch reageerende stoffen reeds bij gewone temperatuur veroorzaakt.

Verder zijn de voornaamste chemische eigenschappen der cyaanhydrinen die der alkolen en die der nitrilen, natuurlijk gewijzigd door den invloed, dien de hydroxyl- en cyaangroep wederkeerig op elkander uitoefenen.

Met de alkoholen hebben ze gemeen door wateront-trekkende middelen, in casu phosphorpentaoxyde, in onverzadigde verbindingen te worden omgezet, evenzoo de eigenschap met zuurchloriden of anhydriden esters te vormen.

Aan de cyaangroep hebben ze te danken, dat ze door koken met verdunde zuren over de amiden in oxyzuren overgaan, ook de eigenschap met absoluten alkohol en droog zoutzuurgas iminoethers te geven.

Of ze, evenals de nitrilen, zich met zwavelwaterstof en de halogeenwaterstofzuren kunnen verbinden, is nog niet voldoende onderzocht, evenmin is tot dusver beproefd of ze door reductie met zink en verdund zwavelzuur tot oxyaminen kunnen worden gereduceerd.

Van de eigenschappen, die de hydroxylgroep door invloed der cyaangroep verkrijgt, is vooral van belang haar gemakkelijke vervangbaarheid door de aminogroep. De aminonitrilen, die men ook eerst in den allerlaatsten tijd in zuiveren toestand heeft kunnen afzonderen¹⁾, geven toch door verzeeping gemakkelijk de aminozuren; ter bereiding van deze is de reactie bij tal van cyaanhydrinen toegepast.

Doch niet alleen de inwerking van ammoniak, ook die van talrijke daarvan afgeleide verbindingen, als aminen, hydroxylamine, ureum, phenylhydrazine is bestudeerd.

Daar cyaanhydrinen dus èn als alkoholen èn als nitrilen reageeren, bestaat de mogelijkheid van de vorming van iminoethers, bij het inleiden van gasvormig droog zoutzuur, ook zonder toevoeging van een alcohol. Voor de uitkomsten van met dit doel begonnen, nog niet afgesloten onderzoekingen, zij naar hoofdstuk IX, voor de resultaten van de inwerking van zoutzuurgas op mengsels van ketonen en cyaanhydrinen naar hoofdstuk VIII verwezen.

¹⁾ GULEWITSCH en WASMUS, Ber. 39, 1181 (1906.)

A F D E E L I N G II.

EIGEN ONDERZOEK VAN CYAANHYDRINEN.

H O O F D S T U K III.

Methode van afzondering en onderzoek der cyaanhydrinen.

Welke der drie bestaande bereidingswijzen voor cyaanhydrinen men ook uitkoos, nimmer ontstond dadelijk een zuiver produkt, steeds waren naast het gevormde nitril onveranderde uitgangsprодукten aanwezig. Daar, zooals dadelijk zal worden uiteengezet, de reaktie nooit geheel naar één richting kan verloop en de evenwichtstoestand in tegenwoordigheid van alkalisch reagerende stoffen spoedig is bereikt, zal bij ieder der vormingswijzen, door de aanwezigheid van cyaankalium, een reaktieprodukt ontstaan, waarvan de samenstelling, mits men werkt bij gelijke temperatuur en met aequivalente hoeveelheden, niet veel zal verschillen.

Het spreekt van zelf, dat men voor het verkrijgen van het zuivere cyaanhydrine uit dit mengsel in alle drie gevallen denzelfden weg zal hebben te volgen.

Het heeft aan pogingen hiertoe niet ontbroken; daar destillatie wegens splitsing van het cyaanhydrine niet

tot het gewenschte resultaat leidde, beproefde men enkele malen het doel te bereiken door het mengsel op het waterbad te verhitten, meer nog door het langen tijd in een exsikkator te laten verblijven. Daar het cyaanhydrine veel minder vluchtig is dan het bijbehorende keton of aldehyde, gelukt het soms na eenige maanden een produkt te verkrijgen, welks samenstelling volgens elementair analyse en stikstofbepaling ongeveer met de vereischte overeenkomt.

Vergelijkt men echter deze, eerst na langen tijd afgezonderde, van geel tot rood gekleurde oliën, met de volkomen kleurlooze praeparaten, die ik reeds na enkele uren verkreeg, dan blijkt overtuigend, dat èn zuiverheid èn wijze van afzondering nog veel te wenschen overlieten.

Na vele vergeefsche pogingen voerden ten slotte onderstaande gegevens en beschouwingen mij tot het ontdekken van een snelle, alleszins bevredigende methode ter afzondering van de zuivere cyaanhydrinen. De waargenomen versnellende invloed van de alkaliën bij de additie aan den eenen kant, de gemakkelijke ontleding der oxynitrilen door basen anderzijds, deden verwachten, dat het evenwicht niet praktisch geheel naar één zijde verschoven is. Is dit het geval, dan laat zich gemakkelijk inzien, waarom pogingen, om het ruwe produkt in tegenwoordigheid van den katalysator door destillatie, zelfs onder verminderden druk, te zuiveren, geen succes opleverden. Bij verhitting toch zullen dan het vluchtige blauwzuur en het lager dan het cyaanhydrine kokende keton of aldehyde het eerst overgaan, het evenwicht is dan echter verbroken, opnieuw zal dissociatie intreden

van het nitril; ten slotte zal men een destillaat verkrijgen, dat grootendeels uit de splitsingsprodukten bestaat.

Toen ik deze veronderstelling aan het experiment toetste, wat wel het eenvoudigste door het bepalen van den brekingsindex geschiedt, die toch van het cyaanhydrine belangrijk hooger is dan van het mengsel der bestanddeelen, en de juistheid ervan bleek, nam ik meermalen bij het destillaat, zonder toevoeging van een katalysator, het ook door VAN ROMBURGH¹⁾ beschreven verschijnsel van plotseling warm worden waar. Het trad evenwel niet altijd op; weldra bleek mij, dat dit slechts het geval was, wanneer het oorspronkelijke reaktieprodukt vóór het destilleeren eenigen tijd met den alkalisch reageerenden katalysator, bijv. kaliumkarbonaat, had gestaan. De inhoud van den kolf heeft zich dan donkerbruin gekleurd, doordat het alkalisch reageerende karbonaat op een gedeelte van het niet gebonden blauwzuur ontledend heeft gewerkt; bij het destilleeren gaat een katalysch werkzame stof, blijkbaar ammonia, mee over, die de vereeniging van blauwzuur en aceton onder warmteontwikkeling bewerkstelligt.

Geheel anders moet echter het verloop der destillatie zijn, wanneer men vooraf den katalysator onwerkzaam maakt, wat door een geringe hoeveelheid van een zuur kan geschieden. Zooals voorspeld kon worden, gingen ook nu het eerst de vluchtige bestanddeelen over, maar daar voor nieuwe dissociatie van het cyaanhydrine de omstandigheden zoo ongunstig mogelijk zijn, steeg de

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen, Juni 1896 en Notices phytochimiques. Ann. du Jardin Bot. de Buitenzorg, 2^e Série Vol I, 1 (1899).

temperatuur daarna snel en weldra ging — in vacuüm destilleerende — het bijna zuivere nitril over. Door deze destillatie, nu zonder toevoeging van zuur, eenige malen te herhalen, meestal is éénmaal reeds voldoende, wordt de volkomen kleurlooze, zuivere verbinding verkregen.

Uitvoerig is door mij het gedrag van blauwzuur tegenover het eerste keton, aceton, bestudeerd; de konklusies uit dit onderzoek te trekken zijn, bij analogie, ook voor de andere ketonen en voor de aldehyden geldig.

Het blauwzuur, dat ik gedurende de bewerking van dit proefschrift meermalen moest bereiden, verkreeg ik in den beginne volgens de nog bijna algemeen gebruikte, in de meeste leerboeken uitsluitend vermelde methode van WÖHLER¹⁾, dus door verhitten van geel bloedloogzout met verdund zwavelzuur. Al spoedig bezigde ik echter de reeds door LIEBIG²⁾ aanbevolen, thans in alle opzichten de voorkeur verdienende bereiding uit cyaankalium, nagenoeg geheel het door WADE en PANTING³⁾ gegeven voorschrift volgend. Alleen beperkte ik mij voor het kondenseeren van 't blauwzuur tot één, door ijs en keukenzout afgekoelde, bolbuis, het geringe percentage, dat nog ontweek, grootendeels in alkalisch gemaakte aceton tegenhoudende. Aldus kon ik in ongeveer anderhalf uur tijds uit 200 gr. 98 % cyaankalium $\pm$ 72 gr. nagenoeg zuiver blauwzuur verkrijgen;

¹⁾ Ann. 73, 218 (1850).

²⁾ Ann. 41, 288 (1842).

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 73, 255 (1898).

theoretisch laat zich uit deze hoeveelheid kaliumcyanide 81.5 gr. winnen.

Voegt men bij zuiver, over kaliumpermanganaat en chloorcalcium gedestilleerd, aceton een ongeveer equivalente hoeveelheid watervrij blauwzuur, dan neemt men een geringe stijging der temperatuur waar.

Geschiedde dit in een fleschje met dubbelen wand, met luchtledige tusschenruimte, dan steeg de thermometer van $9-21\frac{1}{2}^{\circ}$; herhaalde ik de proef, nu echter eenigen tijd te voren zoowel bij aceton als bij blauwzuur een spoortje gekoncentreerd zwavelzuur toevoegend, dat een eventuëele additie zou vertragen, dan werd dezelfde temperatuursverandering gekonstateerd (van $9-22^{\circ}$). Bij destillatie gingen beide mengsels zoo goed als geheel beneden het kookpunt van aceton over. Hierdoor was reeds zeer waarschijnlijk gemaakt, dat geen verbinding was tot stand gekomen en de warmteontwikkeling door het mengen alleen was veroorzaakt ¹⁾.

Om echter overtuigend aan te toonen, dat zelfs geen sporen van het cyaanhydrine zich gevormd hadden, was het gewenscht een methode van analyse te vinden om het vrije en gebonden blauwzuur in een mengsel van dit zuur met aceton en cyaanhydrine afzonderlijk te bepalen.

Nadat mij gebleken was, dat de opgave van URECH, door andere onderzoekers zonder meer overgenomen,

¹⁾ In „Fractional Distillation” van YOUNG treft men op blz. 42 een geheele reeks vloeistoffen aan, die eveneens bij menging tot temperatuursverandering aanleiding geven; vloeistoffen, die niet nauw verwant zijn, zooals ook aceton en blauwzuur, vertoonen de grootste afwijkingen.

als zou zilvernitraat een volledige omzetting van het cyaanhydrine in aceton en zilvercyanide teweeg brengen, onjuist was, daar de zuivere verbinding met dit reagens zelfs geen spoor van neerslag geeft, gelukte het mij op de volgende wijze mijn doel te bereiken.

Een gedeelte van het te onderzoeken mengsel werd snel in een gewogen fleschje, waarin zich een met verdund salpeterzuur aangezuurde zilvernitraatoplossing bevond, gebracht; de gewichtsvermeerdering werd bepaald en het neergeslagen zilvercyanide, dat slechts van *vrij* blauwzuur afkomstig kon zijn, op een gewogen filter verzameld, gedroogd en gewogen.

I 0.1403 gr. gaven 0.2310 gr. AgCN.

II 0.1678 gr. „ 0.2751 gr. „

dus gevonden:

I 33.24 HCN. II 33.10 HCN.

Een ander gedeelte van hetzelfde mengsel bracht ik snel in een gewogen fleschje met sterke kaliumhydroxyde oplossing; de gewichtsvermeerdering werd bepaald en, na toevoeging van een weinig kaliumjodide-oplossing, met 0.1 n. zilvernitraat de totale hoeveelheid blauwzuur getitreerd.

I 0.1040 gr. verbruikten 6.38 cM³.

II 0.1227 gr. „ 7.55 cM³.

dus gevonden:

I 33.19 HCN. II 33.29 HCN.

Uit deze analyses volgt dus, dat geen additie heeft plaats gehad; de hoeveelheid blauwzuur toch is in beide gevallen gelijk.

Van het onderzochte mengsel werd nog de brekings-index bepaald,

$$\text{gevonden } n_D^7 = 1.33426;$$

na een jaar tijds staan, geschiedde dit opnieuw,

$$\text{gevonden } n_D^{11} = 1.33126$$

Gedurende dit jaar werd het mengsel nu eens in het donker, dan weer in diffuus daglicht bewaard ¹⁾.

Door de voorafgaande proeven is nu streng bewezen, dat bij het vermengen van blauwzuur en aceton (praktisch) geen verbinding plaats grijpt, ook na geruimen tijd staan treedt geen additie in, mits men zorg draagt, dat het mengsel onder zorgvuldig afsluiten van vocht en alkali wordt bewaard.

Voegt men echter bij een dergelijk mengsel, dat zich in een rondkolf met opgaanden koeler bevindt, een katalysator als kaliumkarbonaat, kaliumcyanide, kaliumhydroxyde of ammoniak, dan heeft de vereeniging der bestanddeelen snel plaats.

Zijn de bestanddeelen zorgvuldig gedroogd, dan kan het eenigen tijd duren voor men de reactie ziet intreden; spoedig geschiedt dit steeds, wanneer een druppel van een gekoncentreerde oplossing der bovenstaande stoffen aan een mengsel van 25 gr. aceton met overmaat blauwzuur wordt toegevoegd. Het mengsel wordt al warmer en warmer en geraakt weldra hevig aan de kook.

¹⁾ CIAMICIAN en SILBER, Ber. 38, 1671 (1905), verkregen bij het laten staan van verdund blauwzuur en aceton geheel verschillende, in beide gevallen zeer gekompliceerde, uitkomsten, naar gelang het mengsel al dan niet aan het licht was blootgesteld geweest.

Dit verschijnsel nam ik steeds waar bij alle door mij onderzochte aliphatische aldehyden, ook bij de aromatische, als benzaldehyde, en bij furfurol, evenzoo bij de laagste termen der aliphatische ketonreeks en het gehydreerde ringketon, het cyklohexanon. Bij de hogere aliphatische ketonen wordt de werking steeds minder heftig, treedt bij enkele nog stijging der temperatuur op, bij methylnonylketon is van een reactie weinig te bespeuren, evenmin bij aromatische ketonen en bij menthon.

Zonder uitzondering bleek evenwel het laten staan van het mengsel gedurende den nacht voldoende te zijn, om de omzetting ten einde te brengen; bruinkleuring van den inhoud der kolf laat zich dan echter niet vermijden.

Alsnu werd bij het reaktiemengsel — zoo noodig na bekoeling — een geringe hoeveelheid zuur gevoegd, die meer dan voldoende was om den katalysator onwerkzaam te maken; de massa wordt daarna in een fraktioneerkolf tot boven 100° verwarmd, waardoor zonder gevaar voor splitsing van het cyaanhydrine het overtollige blauwzuur en ook het keton of aldehyde, zoo deze een laag kookpunt bezitten, grootendeels verwijderd worden. Natuurlijk zijn deze destillaten voor een nieuwe bereiding weer bruikbaar.

De in het kolfje achtergebleven rest wordt nu in vacuum gefraktioneerd, de thermometer stijgt snel en daar het cyaanhydrine steeds een veel hoger kookpunt bezit dan de uitgangsprodukten, wordt reeds bij de eerste destillatie een nagenoeg zuiver praeparaat verkregen;

de hoofdmassa gaat reeds binnen een à twee graden over.

In het fraktioneerkolfje blijft een geringe, donkerbruin gekleurde rest achter, aan rand en hals, menigmaal ook aan de kapillaire buis, zijn enkele kristalletjes gesublimeerd, waarover nader in hoofdstuk VIII zal worden gesproken. De destillatie wordt herhaald, onder zorgvuldige buitensluiting van vocht, waartoe de lucht, voor zij in de kapillaire buis komt, door chloorcalcium wordt gedroogd.

Meestal wordt dan reeds een volkomen kleur- en reukloos produkt, dat goede analyses geeft, verkregen; slechts zeer zelden was een derde destillatie noodig.

Is destillatie van het cyaanhydrine, door het hooge kookpunt in vacuüm, zonder ontleding niet mogelijk en is het nitril niet tot kristallisatie te brengen, dan gelukte het ook mij niet dit in zuiveren toestand af te zonderen. Men zal dan zijn toevlucht moeten nemen tot vacuümapparaten, die in staat zijn een zeer gering vacuüm te geven en te houden.

Dat evenwel het afzonderen van zuiver cyaanhydrine uit het mengsel, dat men werkende volgens URECH's methode verkrijgt, niet het minste bezwaar oplevert, was te verwachten, mits men slechts zorg draagt, dat na afloop der inwerking een geringe overmaat van zoutzuur aanwezig is. Men is echter genoodzaakt vooraf den aether, waarin het cyaanhydrine is opgelost, met gesmolten natriumsulfaat te drogen; een nadeel, dat de door mij gevolgde en uitgewerkte methode, niet aankleeft.

Het was overbodig om nog het cyaanhydrine uit het

mengsel, dat volgens de derde vormingswijze is ontstaan, af te zonderen.

De ketoncyaanhydrinen, met uitzondering van het monochlooracetoncyaanhydrine, analyseerde ik door titratie met zilvernitraat, nadat vooraf door een groote overmaat sterke kaliloog het cyaanhydrine in zijne bestanddeelen was gesplitst. Een paar druppels kaliumjodide-oplossing werden vóór de titratie toegevoegd.

Deze wijze van onderzoek, vroeger nog niet toegepast, heeft op de tot dusver uitsluitend gebezigde elementair analyse en stikstofbepaling grootere snelheid en grootere nauwkeurigheid voor.

Bij de aliphatische aldehyden en bij het monochlooracetoncyaanhydrine scheidt zich door reductie metallisch zilver af; titratie kon dus hier voor de analyse niet worden toegepast.

Van alle door mij bereide oxynitrilen werd zoo mogelijk het smeltpunt, het kookpunt onder verminderden druk, het soortelijk gewicht, den brekingsindex en de evenwichtskonstante bepaald. De bepaling van het soortelijk gewicht geschiedde steeds met een geijkten pyknometer van 2 cM.³ inhoud, de brekingsindex werd met een refraktometer van PULFRICH bepaald, nadat de vloeistof vooraf eenigen tijd bij het toestel had gestaan. Uit deze beide konstanten laat zich met behulp van de formule van LORENTZ-LORENZ de moleculaire refractie (M. R.) vinden. Berekent men de M. R. additief uit de atoomrefrakties¹⁾, dan is de overeenstemming bij de

¹⁾ Voor deze berekening gebruikte ik de getallen van CONRADY, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210 (1887), terwijl ik voor de atoomrefractie van de

onderzochte cyaanhydrinen tusschen de gevonden en de berekende M. R. steeds zeer voldoende.

Over het bepalen van het evenwicht en over de conclusies uit dat onderzoek te trekken, zal in het volgende hoofdstuk worden gehandeld.

stikstof, door dezen onderzoeker niet bepaald, het getal aannam, dat volgens BRÜHL, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 512 (1895), dit element in de cyaangroep toekomt.

HOOFDSTUK IV.

Het bepalen van het evenwicht.

Is het cyaanhydrine met zorg bereid, dan blijft het, in dichtgesmolten fleschjes bewaard, langen tijd onveranderd; sporen vocht en alkali zijn echter voldoende om de verbinding weer gedeeltelijk in hare bestanddeelen te splitsen, zoodat het raadzaam is om, wil men deze ontleding vermijden, een spoor zwavelzuur bij het praeparaat te voegen; een destillatie kan later, zoo noodig, 't nitril van deze verontreiniging weer bevrijden.

De theorie eischt, dat men uitgaande òf van aequivalente hoeveelheden blauwzuur en aceton òf van het zuivere cyaanhydrine hetzelfde evenwicht bereikt. Van twee mengsels, langs deze verschillende wegen bereid, heb ik nog den brekingsindex bepaald.

Ziehier de uitkomsten:

Gevonden, uitgaande van een mengsel van één mol aceton plus één mol blauwzuur, waarbij een spoor kaliloog was gevoegd:

$$n_D^{12} = 1.39721.$$

Gevonden, uitgaande van het zuivere cyaanhydrine, waarbij een spoor kaliloog was gevoegd:

$$n_D^{12} = 1.39818.$$

Bij het samenbrengen van zuiver acetonecyaanhydrine met weinig kaliloog neemt men een geringe daling der

temperatuur waar, gering doordat slechts zwakke dissociatie plaats heeft.

Het was nu zaak te beproeven, dit evenwicht in cijfers uit te drukken. Om praktische redenen ging ik steeds van het cyaanhydrine uit en bereikte daarmee mijn doel op de volgende wijze, Eén tot anderhalf gr. van het oxynitril werd met een geringe hoeveelheid kaliumhydroxyde (0.2—0.5 m. gr. in 10 % oplossing) in een dunwandig bolbuisje ingesmolten, dit buisje in een dikwandig bekerglas, waarin zich een met salpeterzuur zwak aangezuurde zilvernitraatoplossing bevond, gebracht en het geheel in een thermostaat gehangen. Nu werd nog een stamper en een thermoter in het bekerglas gebracht en het vat met een laag watten afgesloten.

Bij alle door mij bereide cyaanhydrinen werd het evenwicht bij 25° bepaald; bleek bij die temperatuur het nitril merkbaar gedissocieerd te zijn, dan geschiedde de bepaling ook bij 0°. In dit geval waren in het bekerglas nog eenige stukjes ijs gebracht.

Stoot men na een verblijf van enkele uren in den thermostaat het bolletje stuk, dan zal het salpeterzuur terstond het kaliumhydroxyde neutraliseeren, het vrije blauwzuur zal als zilvercyanide worden neergeslagen, terwijl verdere dissociatie van het onveranderde cyaanhydrine niet is te vreezen. Men dekanteert, wast uit, lost vervolgens het cyaanzilver in zuiver cyaankalium op, filtreert van de glasscherven af in een gewogen platinaschaal en bepaalt dan op de bekende wijze elektrolytisch het zilver.

Laat men het bolletje langen tijd, bijv. eenige dagen,

in den thermostaat verblijven, dan kleurt de inhoud zich, ten gevolge van de werking der base op het ontstane blauwzuur, van geel tot bruin. Bij de elektrolyse zet zich later het zilver niet met zijn fraai mat witte tint af, doch is vuil grijs van kleur. Hoewel ik vond, dat een dergelijke afwijking geen noemenswaardigen invloed op het resultaat der analyse uitoefende, werd deze toch in het vervolg vermeden.

Evenmin ondervond door een veel grootere hoeveelheid kaliumhydroxyde, dan ik ooit bezigde, de evenwichtstoestand een merkbaren invloed. De onderstaande bepalingen met acetonecyaanhydrine bij bijna 25 ° uitgevoerd, mogen dit bewijzen:

I	0.8577 gr.	met	0.3 m. gr.	kaliumhydroxyde	gaven	0.1235 gr.	zilver.
II	0.9975 gr.	"	0.6 m. gr.	"	"	0.1365 gr.	"
III	0.8539 gr.	"	1.3 m. gr.	"	"	0.1240 gr.	"
IV	1.0085 gr.	"	2.4 m. gr.	"	"	0.1390 gr.	"

dus gevonden:

I 3.61 HCN. II 3.43 HCN. III 3.64 HCN. IV 3.45 HCN.

Uit de gevonden hoeveelheid vrij blauwzuur laat zich terstond berekenen voor welk percentage (P) één mol blauwzuur en één mol keton zich bij de temperatuur van den thermostaat verbinden door toepassing van de formule:

$$P = 100 \frac{p-x}{p},$$

waarin p het percentage blauwzuur, aanwezig in het cyaanhydrine, x het gevonden percentage vrij blauwzuur in den evenwichtstoestand aangeeft.

Zoo vond ik, dat één mol aceton en één mol blauwzuur bij 0 ° zich voor 94.15 $\frac{0}{10}$, bij 25 ° voor 88.60 $\frac{0}{10}$ verbinden.

BUCHERER EN GROLÉE ¹⁾, die voor de bereiding van acetonecyanhydrine eerst één mol aceton en één mol natriumbisulfiet te zamen brachten en daarna een mol cyaankalium toevoegden, titreerden na afloop der reactie de bisulfietmoederloog en meenden uit hunne titraties te mogen besluiten, dat 96 % cyaanhydrine zich zou gevormd hebben. Deze konklusie is echter niet geoorloofd en het bedrag der opbrengst in werkelijkheid geringer, daar toch naast het cyaanhydrine blauwzuur en aceton aanwezig zullen zijn.

Bij de door mij uitgevoerde evenwichtsbepalingen zijn de verschillen van twee analyses, die meermalen van verschillende praeparaten werden verricht, zelden meer dan 0.1 %; rekt men evenwel uit deze getallen het percentage ongedissocieerd cyaanhydrine uit, dan wordt de afwijking ongeveer verdriedubbeld.

De ontleding van het cyaanhydrine in blauwzuur en aceton kan men zich moeilijk anders dan monomolekulaair voorstellen. Zijn dus op een gegeven oogenblik x molen cyaanhydrine aanwezig, dan wordt de reactiesnelheid aangegeven door de vergelijking:

$$s_1 = k_1 \frac{x}{V}$$

waarin V het gezamenlijk volume van het reactiemengsel voorstelt.

Omgekeerd is de vorming van het cyaanhydrine uit zijne bestanddeelen zoo goed als zeker bimolekulaair.

¹⁾ Ber. 39, 1224 (1906).

Is men uitgegaan van a molen blauwzuur en een mol keton, dan zal op het tijdstip, dat x molen cyaanhydrine zijn gevormd, de reaktiesnelheid gegeven worden door de vergelijking:

$$s_2 = k_2 \frac{(a-x)(1-x)}{V^2}$$

Daar nu, als het evenwicht is ingetreden, $s_1 = s_2$, wordt de evenwichtskonstante $K = \frac{k_1}{k_2}$ gevonden uit de vergelijking:

$$K = \frac{(a-x)(1-x)}{x V} (1)$$

NERNST en HOHMANN¹⁾ hebben het evenwicht bij een analoge reaktie, de additie van amyleen aan enkele organische zuren, bestudeerd; de formule is door hen evenwel niet geheel juist toegepast, daar zij V berekenen uit de molekulaire volumina van de beide uitgangbestanddeelen: het zuur en het amyleen, terwijl toch deze grootheid betrekking heeft op het totaalvolume van het mengsel in den evenwichtstoestand.

Wil men de evenwichtskonstante berekenen voor één mol blauwzuur ($a = 1$) en één mol aceton bij 0°, die zich bij die temperatuur voor 94.15 % verbinden, dan wordt — afziende van mogelijke kontraktie — deze gevonden uit de vergelijking:

$$K = \frac{(1-0.9415)^2}{0.9415 \left(0.9415 \frac{M_c}{S_c} + 0.0585 \frac{M_b}{S_b} + 0.0585 \frac{M_a}{S_a}\right)}$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 352 (1893).

waarin Mc, Mb en Ma de molekulairgewichten van het cyaanhydrine, het blauwzuur en het aceton, en waarin Sc, Sb en Sa de bijbehorende soortelijke gewichten bij 0° voorstellen.

Heeft men K berekend, dan kan men omgekeerd uit vergelijking (1) vinden, hoe het evenwicht door overmaat van een der componenten wordt verschoven. Daar ik hierover geen proeven heb gedaan, kan deze berekening achterwege blijven.

Zoo goed als alle door mij onderzochte ketoncyaanhydrinen bleken in merkbare mate gedissocieerd; steeds is dus overmaat van blauwzuur (in den regel bezigde ik 10 tot 20 % overmaat) voor een betere opbrengst raadzaam. Eveneens zal het voordeelig zijn, daar met toeneming van de temperatuur de dissociatie moet stijgen, het reaktiemengsel vóór de toevoeging van het zwavelzuur, te laten bekoelen.

Is het niet om het cyaanhydrine zelf te doen, doch wenscht men dit ter bereiding van het aminozuur met ammoniak in het aminonitril om te zetten, dan zijn aequivalente hoeveelheden voldoende en is de afzondering van het nitril zonder nut; immers zal ammoniak bij het zuivere cyaanhydrine gevoegd dit toch wederom gedeeltelijk in zijne bestanddeelen splitsen. Voegt men echter ammoniak bij één mol aceton en één mol blauwzuur, dan zal eerst de vorming van cyaanhydrine, tot het evenwicht is bereikt, plaats vinden; weldra wordt cyaanhydrine door de omzetting in het aminonitril aan het mengsel onttrokken. Het gevolg is, nieuwe vereeniging van keton met zuur; ten slotte zal men een

volledige omzetting in het gewenschte produkt hebben verkregen.

Wat zoo even voor ammoniak is betoogd, geldt natuurlijk onveranderd voor alle ammoniakderivaten, die men op cyaanhydrinen wenscht te laten werken.

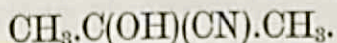
Geldt het evenwel de bereiding van oxyzuren, dan is overmaat van blauwzuur voor betere opbrengst gewenscht, ook kan men het onveranderde, menigmaal kostbare keton door fraktionering vóór verdere behandeling van het cyaanhydrine terugwinnen.

De groote meerderheid der aldehydecyaanhydrinen is niet noemenswaardig gedissocieerd; bij het verwerken van aequivalente hoeveelheden aldehyde en blauwzuur ontstaat een slechts weinig met de uitgangsprodukten verontreinigd cyaanhydrine; overmaat van een der bestanddeelen, noch afzondering van het nitril vóór verdere omzettingen heeft hier dus zin.

HOOFDSTUK V.

Bereiding van eenige ketoncyaanhydrinen.

Acetoncyaanhydrine.



Deze verbinding, die, als eenvoudigste der ketoncyaanhydrinen, het meest tot onderzoek aanlokte, was in weerwil van vele pogingen, nog niet in zuiveren toestand bereid.

Na haren ontdekker, URECH ¹⁾, die slechts vermeldt, dat een stikstofbepaling van een bij 120° overgegaan destillaat eenige procenten stikstof minder gaf dan de samenstelling eischte, beproefden TIEMANN en FRIEDLÄNDER ²⁾, daarna PINNER ³⁾ tevergeefs de verbinding in een voor de analyse geschikten vorm te verkrijgen.

Later heeft HENRY ⁴⁾ in een uitgebreide verhandeling over aliphatische oxynitrilen en hunne derivaten een hem door KAHLBAUM geleverd praeparaat beschreven; toen pogingen om dit te zuiveren geen succes hadden, integendeel, door de verkeerde methode, hem meer

¹⁾ Ann. 164, 259 (1872).

²⁾ Ber. 14, 1970 (1881).

³⁾ Ber. 17, 2009 (1884).

⁴⁾ Mémoires 8^e couronnés de l'Acad. roy. de Belgique. 57, 45 (1898).

achter- dan vooruit brachten, meende hij uit stikstofbepalingen, die bovendien elk een half procent te lage uitkomsten gaven, te mogen besluiten, dat het praeparaat van een uitstekende hoedanigheid was.

Een door mij onderzocht praeparaat, van dezelfde firma betrokken; kon op dien lof geen aanspraak maken, het was sterk blauwzuurhoudend. Het door HENRY opgegeven soortelijk gewicht en het gedrag bij verhitting komen niet met dat van de zuivere verbinding overeen. Meerdere van de verderop in dit proefschrift te behandelen ketoncyaanhydrinen zijn door HENRY van KAHLBAUM betrokken, over de gevolgde bereidingswijze en zuivering wordt met geen woord melding gemaakt, alleen stikstofbepalingen, het soortelijk gewicht en het gedrag ten opzichte van een paar oplosmiddelen worden opgegeven. Ik zal daarom bij het bespreken der overige cyaanhydrinen niet meer op HENRY's onderzoekingen terugkomen.

Ten slotte verscheen dit jaar een mededeeling van BUCHERER en GROLÉE¹⁾, die van een, door hen als zuiver beschouwd, als helder rood-gele (!) olie beschreven praeparaat, goed kloppende analyses, ook niet meer, opgeven. De minder fraaie zuivering duurde bij hen evenveel maanden als bij mij uren.

Het door mij bereide acetoncyaanhydrine is een volkomen kleur- en reuklooze vloeistof, oplosbaar in water en in de gebruikelijke organische oplosmiddelen, behalve petroleumaether en zwavelkoolstof. De oplossing

¹⁾ Ber. 39, 1224 (1906).

in water geeft met zilvernitraat geen neerslag; na eenige uren staan is dit echter reeds het geval.

Bij afkoeling met vloeibare ammoniak stolt de vloeistof tot een kompakte kristalmassa, die bij -19° (thermometer in de kristallen) smelt; kookpunt bij 23 mM. 82° .

Bij vroegere onderzoekers vindt men veelal opgaven over het gedrag van acetonyaanhydrine bij verhitting onder gewonen druk. Volgens URECH zou de verbinding geheel beneden 120° , volgens HENRY zouden de eerste druppels reeds bij 60° overgaan, onder langzaam rijzen van den thermometer de rest bijna geheel tusschen $155-157^{\circ}$.

Hoewel aan dergelijke opgaven bij een verbinding als het acetonyaanhydrine, die onder ontleding kookt, niet veel waarde is te hechten, daar de temperatuur van den damp sterk afhankelijk is van de snelheid van destillatie, en ik daarom ook bij de overige cyaanhydrinen niet verder hierop inga, zijn bij niet te langzame toevoer van warmte deze cijfers toch te laag.

Bij verhitting van het zuivere cyaanhydrine trad spoedig sterke dampvorming op en steeg de thermometer snel tot $170-175^{\circ}$.

Titratie van de zuivere verbinding met zilvernitraat, gaf de volgende uitkomsten:

I 0.3056 gr. verbruikten 18.00 cM³. 0.1 n. AgNO₃.

II 0.5082 gr. „ 30.42 cM³. „ „

gevonden: I 31.76 HCN. II 31.86 HCN.

berekend voor C₄H₇ON 31.79 HCN.

spec. gew.₁₉ = 0.9320. n_D^{19} = 1.40002.

M.R. ber. 21.94. M.R. gev. 22.13.

Evenwicht bij 0°.

I. 1.1072 gr. gaven 0.0832 gr. Ag.

II. 1.1107 gr. „ 0.0816 gr. „

gev.: I 1.88 HCN. II 1.84 HCN.

Evenwicht bij 25°.

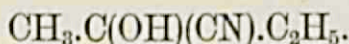
I. 0.9916 gr. gaven 0.1450 gr. Ag.

II. 1.0287 gr. „ 0.1476 gr. „

gev.: I 3.66 HCN. II 3.59 HCN.

Uit deze analyses berekent men, dat bij 0° één mol aceton en één mol blauwzuur voor 94.15 %, bij 25° voor 88.60 % zich verbinden.

Methylaethylketoncyaanhydrine.



BÖCKLING¹⁾ heeft het eerst deze verbinding als tussenprodukt bij de bereiding van het bijbehorende oxyzuur in handen gehad; zoowel volgens URECH's methode als direkt uit de beide bestanddeelen heeft hij dit cyaanhydrine in ruwen toestand bereid, zonder echter pogingen tot zuivering aan te wenden. Door HENRY is een praeparaat van KAHLBAUM beschreven. Ook bij dit keton is mij gebleken, dat het, met blauwzuur vermengd, maanden lang zonder verandering zich laat bewaren. Voegt men echter bij het mengsel van methylaethylketon en overmaat blauwzuur een druppel kaliloog, dan heeft weldra, hoewel niet zoo hevig als bij aceton, opkoken plaats.

¹⁾ Ann. 204, 18 (1879).

Het methylaethylketoncyaanhydrine is een kleur- en nagenoeg reuklooze vloeistof, evenals het vorige nitril in water en de gebruikelijke organische oplosmiddelen, behalve zwavelkoolstof en petroleumaether, oplosbaar.

Door afkoeling gelukte het mij niet dit en vele volgende cyaanhydrinen in gekristalliseerden toestand te verkrijgen; bij lage temperatuur ontstaat een harde glasachtige massa, die blijkbaar in onderkoelden toestand verkeert.

Kookpunt bij 20.5 mM. 91° .

I. 0.4230 gr. verbruikten 21.40 c.M³. 0.1 n. AgNO₃.

II. 0.3236 gr. „ 16.34 c.M³. „ „

gevonden: I. 27.37 HCN. II. 27.32 HCN.

berekend voor C₅H₉ON 27.29 HCN.

spec. gew.₁₉ = 0.9303. $n_D^{19} = 1.41525$.

M.R. ber. 26.54. M.R. gev. 26.69.

Evenwicht bij 0° .

I. 0.6924 gr. gaven 0.0318 gr. Ag.

II. 1.4496 gr. „ 0.0718 gr. „

III. 1.2322 gr. „ 0.0604 gr. „

gev.: I. 1.15 HCN. II. 1.24 HCN. III. 1.23 HCN.

Evenwicht bij 25° .

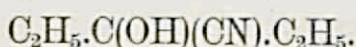
I. 1.5077 gr. gaven 0.1596 gr. Ag.

II. 1.3350 gr. „ 0.1404 gr. „

gev.: I. 2.65 HCN. II. 2.64 HCN.

Bij 0° verbinden zich één mol methylaethylketon en één mol blauwzuur voor 95.57 %, bij 25° voor 90.36 %.

*Diaethylketoncyanhydrine*¹⁾.



TIEMANN en FRIEDLÄNDER²⁾ vermelden, dat het hun niet gelukte dit nitril in zuiveren toestand te verkrijgen, daar het bij alle door hen aangewende pogingen weer gedeeltelijk uiteen viel.

HENRY heeft wederom dit praeparaat door KAHLBAUM laten bereiden.

Dit cyanhydrine, het eerste, dat zich niet meer in alle verhoudingen met water mengt, heb ik niet vast verkregen, kookpunt bij 18.5 mM. 97.5°.

I. 0.4627 gr. verbruikten 20.5 c.M³. 0.1 n. AgNO₃.

II. 0.4468 gr. „ 19.8 c.M³. „ „

gevonden: I. 23.97 HCN. II. 23.97 HCN.

berekend voor C₆H₁₁ON 23.91 HCN.

spec. gew._{18.5} = 0.9300. n_D¹⁸ = 1.42585.

M.R. ber. 31.14. M.R. gev. 31.16.

Evenwicht bij 0°.

I. 1.1632 gr. gaven 0.0462 gr. Ag.

II. 1.0222 gr. „ 0.0392 gr. „

gev.: I. 1.00 HCN. II. 0.96 HCN.

Evenwicht bij 25°.

I. 0.8764 gr. gaven 0.0727 gr. Ag.

II. 1.1750 gr. „ 0.0991 gr. „

III. 1.1875 gr. „ 0.0996 gr. „

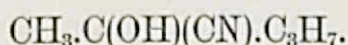
¹⁾ Het diaethylketon, evenals de meeste ketonen en aldehyden voor mijn onderzoek benodigd, waren van KAHLBAUM betrokken. Het meereendeel dezer praeparaten was direkt voor de reaktie te gebruiken.

²⁾ Ber. 14, 1973 (1881).

gev.: I. 2.08 HCN. II. 2.13 HCN. III. 2.04 HCN.

Bij 0° verbinden zich dus één mol diaethylketon en één mol blauwzuur voor 95.90 %, bij 25° voor 91.29 %.

Methylpropylketoncyanhydrine.



Deze verbinding was tot dusver niet bereid; bij het toevoegen van den katalysator wordt het mengsel nog duidelijk warm, hoewel geen opkoken meer plaats heeft.

Door sterke afkoeling gelukte het niet dit nitril te doen kristalliseeren; kookpunt bij 21 mM. 100°.

I. 0.2928 gr. verbruikten 12.97 c.M³. 0.1 n AgNO₃.

II. 0.3356 gr. „ 14.78 c.M³. „ „

gevonden: I. 23.96 HCN. II. 23.82 HCN.

berekend voor C₆H₁₁ON 23.91 HCN.

spec. gew.₁₃ = 0.9166. n_D¹³ 1.42585.

M.R. ber. 31.14. M.R. gev. 31.27.

Evenwicht bij 0°.

I. 1.0956 gr. gaven 0.0648 gr. Ag.

II. 1.1130 gr. „ 0.0647 gr. „

gev.: I. 1.48 HCN. II. 1.45 HCN.

Evenwicht bij 25°.

I. 0.7999 gr. gaven 0.0892 gr. Ag.

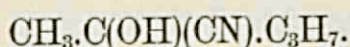
II. 0.8271 gr. „ 0.0950 gr. „

III. 0.7738 gr. (ander praeparaat) gaven 0.0888 gr. Ag.

gev.: I. 2.79 HCN. II. 2.88 HCN. III. 2.88 HCN.

Bij 0° verbinden één mol methylpropylketon en één mol blauwzuur zich voor 93.87 %, bij 25° voor 88.08 %.

Methylisopropylketoncyanhydrine.



HENRY heeft een door KAHLBAUM bereid praeparaat als lichtgeel gekleurde olie beschreven; de door mij afgezonderde, volkomen kleurlooze verbinding kristalliseerde niet bij sterke afkoeling, kookpunt bij 19 mm. 97°.

I. 0.3964 gr. verbruikten 17.50 c.M³. 0.1 n. AgNO₃.

II. 0.5382 gr. „ 22.78 c.M³. „ „

gevonden: I. 23.88 HCN. II. 23.90 HCN.

berekend voor C₆H₁₁ON 23.91 HCN.

spec. gew.₁₃ = 0.9334. n_D¹³ = 1.42755.

M.R. ber. 31.14. M.R. gev. 31.15.

Evenwicht bij 0°.

I. 1.2234 gr. gaven 0.0457 gr. Ag.

II. 1.1070 gr. „ 0.0453 gr. „

gev.: I. 0.94 HCN. II. 1.03 HCN.

Evenwicht bij 25°.

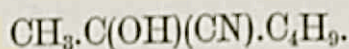
I. 0.8649 gr. gaven 0.0708 gr. Ag.

II. 1.3129 gr. „ 0.1098 gr. „

gev.: I. 2.05 HCN. II. 2.10 HCN.

Bij 0° verbinden zich dus één mol methylpropylketon en één mol blauwzuur voor 95.88 %, bij 25° voor 91.32 %.

Methylbutylketoncyanhydrine.



Deze verbinding was nog niet bekend; vorming en eigenschappen zijn aan die der voorafgaande cyanhy-

drinen geheel analoog en geven tot geen bijzondere beschrijving aanleiding.

Het nitril is niet gekristalliseerd verkregen, kookpunt bij 21 mM. 114°.

I. 0.4644 gr. verbruikten 18.2 c.M³. 0.1 n. AgNO₃.

II. 0.4362 gr. „ 17.1 c.M³. „ „

gevonden: I. 21.20 HCN. II. 21.21 HCN.

berekend voor C₇H₁₃ON 21.27 HCN.

spec. gew._{13.5} = 0.9102. $n_D^{13.5} = 1.42915$.

M.R. ber. 35.74. M.R. gev. 36.03.

Evenwicht bij 0°.

I. 1.2999 gr. gaven 0.0654 gr. Ag.

II. 1.2076 gr. „ 0.0573 gr. „

gev.: I. 1.26 HCN. II. 1.19 HCN.

Evenwicht bij 25°.

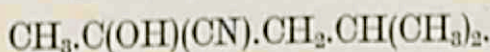
I. 0.9911 gr. gaven 0.1070 gr. Ag.

II. 1.0590 gr. „ 0.1110 gr. „

gev.: I. 2.71 HCN. II. 2.63 HCN.

Uit deze analyses laat zich berekenen, dat bij 0° één mol methylbutylketon en één mol blauwzuur zich voor 94.24 %, bij 25° zich voor 87.45 % verbinden.

Methylisobutylketoncyanhydrine.



Ook deze verbinding, nog onbekend, werd door mij niet gekristalliseerd verkregen, kookpunt bij 24 mM. 109°.

I. 0.3755 gr. verbruikten 14.77 c.M³. 0.1 n. AgNO₃.

II. 0.5191 gr. „ 20.42 c.M³. „ „

gevonden: I. 21.28 HCN. II. 21.27 HCN.

berekend voor $C_7H_{13}ON$ 21.27 HCN.

spec. gew.₂₀ = 0.9047. $n_D^{21} = 1.42595$ ¹⁾.

M.R. ber. 35,74. M.R. gev. 35.93.

Evenwicht bij 0°.

I. 0.9636 gr. gaven 0.1439 gr. Ag.

II. 1.1506 gr. „ 0.1700 gr. „

gev.: I. 3.74 HCN. II. 3.70 HCN.

Evenwicht bij 25°.

I. 0.8582 gr. gaven 0.2213 gr. Ag.

II. 0.7963 gr. „ 0.2024 gr. „

gev.: I. 6.46 HCN. II. 6.37 HCN.

Het methyilisobutylketoncyanhydrine is dus belangrijk gedissocieerd; bij 0° zullen één mol keton en één mol blauwzuur zich voor 82.51 %, bij 25 °/o zich slechts voor 69.84 % verbinden.

Pinakolinecyanhydrine.



Het benodigde pinakoline verkreeg ik door destillatie met verdund zwavelzuur van pinakon, dat in het laboratorium volgens MEUNIER en COUTURIER met de modificatie HOLLEMAN²⁾ was bereid.

¹⁾ Wanneer de temperatuur, waarbij het spec. gew. en die, waarbij de brekingsindex werd bepaald, verschilden, corrigeerde ik volgens het voorbeeld van BRÜHL, Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 227 (1895), den brekingsindex met + 0.001 voor iederen graad, dat de temperatuur, waarbij deze werd bepaald, hooger was.

²⁾ Rec. 25, 206 (1906).

CARLINFANTI¹⁾ heeft het cyaanhydrine, dat bij gewone temperatuur vast is, volgens URECH bereid; hij geeft op, dat dit nitril zeer onbestendig is en uit geen enkel oplosmiddel zonder ontleding kon worden omgekristalliseerd; het smeltpunt van afgeperste kristallen, die na verdamping van het niet verbonden blauwzuur en pinakoline achterbleven, zou van 82—87° zijn.

Vermengt men het keton met overmaat van blauwzuur en den katalysator dan heeft geen merkbare reactie plaats; na eenigen tijd zetten zich echter kristallen af. Dampst men, na toevoeging van zwavelzuur, in vakuum de onveranderde uitgangsprogramten af, dan blijft, vooral door de overmaat van blauwzuur, het nitril met veel betere opbrengst achter.

Ook mij kostte het, zooals trouwens bij meerdere gekristalliseerde cyaanhydrinen, veel moeite deze rest te zuiveren; kon ik door herhaalde omkristallisaties uit laag kokende petroleumaether ten slotte het smeltpunt tot 103—104° opvoeren, de titratie van een zoodanig praeparat gaf nog 0.1 % blauwzuur te weinig.

Dipropylketoncyaanhydrine.



Deze verbinding was nog niet bereid; ze werd niet gekristalliseerd verkregen, kookpunt bij 21 mm. 119—120°.

¹⁾ Gaz. chim. 27, 287 (1897).

I. 0.5751 gr. verbruikten 20.42 c.M³. 0.1 n. AgNO₃.
 II. 0.3996 gr. „ 14.18 c.M³. „ „
 gevonden: I. 19.20 HCN. II. 19.20 HCN.
 berekend voor C₈H₁₅ON 19.16 HCN.
 spec. gew.₁₈ = 0.9077. n_D¹⁸ = 1.43366.
 M.R. ber. 40.35. M.R. gev. 40.47.

Evenwicht bij 0°.

I. 0.9223 gr. gaven 0.0484 gr. Ag.
 II. 0.9230 gr. „ 0.0520 gr. „
 gev.: I. 1.32 HCN. II. 1.14 HCN.
 Evenwicht bij 25°.

I. 0.8393 gr. gaven 0.0971 gr. Ag.
 II. 0.9223 gr. „ 0.1014 gr. „
 gev.: I. 2.90 HCN. II. 2.92 HCN.

Bij 0° zullen alzoo één mol dipropylketon en één mol blauwzuur voor 92.88 %, bij 25° voor 84.81 % zich verbinden.

Een der hoogere aliphatische ketonen, het methylnonylketon, door fraktioneeren en uitvriezen uit de aetherische olie van *Ruta graveolens* afgezonderd, is door mij nog met blauwzuur behandeld.

Door CARETTE¹⁾ was reeds beproefd het ruwe produkt, dat hij uit het keton, blauwzuur en ammonia, als katalysator, verkreeg, door destillatie in vacuüm te zuiveren, waarin hij evenwel niet slaagde, daar ontleding van het cyaanhydrine plaats had. Ik herhaalde deze pogingen,

¹⁾ Compt. Rend. 134, 477 (1902).

echter vóór de destillatie zwavelzuur toevoegend, doch kreeg het zelfde ongunstige resultaat.

In het algemeen heb ik wel opgemerkt, dat de meeste cyaanhydrinen een temperatuur van 140—150° niet straffeloos verdragen, zoodat ik geen pogingen heb aangewend tot het zuiveren van cyaanhydrinen van aromatische ketonen, die een nog veel hooger kookpunt zullen hebben.

Van de talrijke bekende halogeenderivaten van aceton zijn ook enkele gechloorde in hun gedrag tegenover blauwzuur bestudeerd.

BISCHOFF¹⁾ heeft door monochlooraceton, sterk blauwzuur en alkohol, als oplosmiddel, langen tijd te digereeren, een lichtgeel gekleurd additieprodukt, dat zwak naar de uitgangsbestanddeelen riekte, verkregen; hij kon dit niet in een toestand, geschikt voor de analyse, brengen. Later heeft hij ook het asymmetrische dichlooracetonecyaanhydrine en het additieprodukt van trichlooraceton bereid²⁾.

Voor hun bekende synthese van het citroenzuur hebben GRIMAUX en ADAM³⁾ het symmetrische dichlooraceton met blauwzuur vereenigd, zonder evenwel het nitril af te zonderen.

Daarentegen hebben LEVY en CURCHOD⁴⁾ zonder twijfel

¹⁾ Ber. 5, 865 (1872).

²⁾ Ber. 8, 1329 (1875).

³⁾ Compt. Rend. 90, 1252 (1880).

⁴⁾ Ann. 252, 340 (1889).

het gekristalliseerde oxynitril van het s-tetrachlooraceton in zuiveren toestand in handen gehad.

Ten slotte mag niet onvermeld blijven, dat VICTOR MEIJER¹⁾ er op geen enkele wijze in slaagde het hexabroomaceton met blauwzuur te verbinden, zoodat we hier een der weinige uitzonderingen op de zeer algemeene reactie aantreffen.

Daar VICTOR MEIJER niet de door hem gevolgde methoden opgeeft, heb ik nog dit acetonderivaat, dat in het laboratorium was bereid, met blauwzuur en ammonia te zamen gebracht; ik kon evenwel ook langs dezen weg geen additieprodukt verkrijgen. Heeft reeds het trichlooraceton veel van zijn verbindingsvermogen verloren, (met zuur natriumsulfiet ontstaat geen verbinding) het groot aantal broomatoemen in het hexabroomaceton schijnt zelfs een vereeniging met blauwzuur onmogelijk te maken.

In zuiveren toestand is door mij verkregen het

Monochlooracetoncyanhydrine.



Mijn uitgangsprodukt was een in 't laboratorium bereid, door mij gezuiverd, praeparaat. Is dit keton vrij van zoutzuur dan blijft het, ook na langeren tijd staan, volkomen onveranderd, is dit niet het geval, dan treedt spoedig een donkerbruine verkleuring op.

Bij het toevoegen van den katalysator heeft hevige

¹⁾ Ber. 28, 2778 (1895).

inwerking plaats en raakt de massa aan de kook. Na één destillatie in vacuüm verkrijgt men reeds een volkomen reukloos produkt, wel opmerkelijk, daar de uitgangsprodukten beide zoo intens riekend zijn.

Het monochlooracetoncyanhydrine is oplosbaar in water en in de gebruikelijke organische oplosmiddelen, uitgezonderd weer zwavelkoolstof en petroleumaether, doch bovendien tetrachloorkoolstof, waarmede acetoncyanhydrine in alle verhoudingen mengbaar is. Bij afkoeling kristalliseerde het nitril niet, kookpunt bij 22 mM. 110°.

De gebruikelijke titratie was hier niet toe te passen, door invloed van de sterke kaliloog wordt blijkbaar het chlooratoom door de hydroxylgroep vervangen en daar het gevormde acetol reduceerende eigenschappen bezit, zet zich zilver uit de oplossing af.

De zuiverheid van de verbinding moest daarom door stikstof- en chloorbepalingen worden gecontroleerd.

I 0.2286 gr. gaven 22.70 cM³. stikstof bij 12°.

Barometerstand 750 mM. (gecorrigeerd).

II 0.1892 gr. gaven 18.74 cM³. stikstof bij 13°.

Barometerstand 762 mM. (gecorrigeerd).

gev.: I 11.62 N. II 11.74 N.

ber. voor C₄H₆ONCl 11.75 N.

De uitkomsten van twee chloorbepalingen volgens CARIUS waren:

I 0.2044 gr. gaven 0.2445 gr. AgCl.

II 0.1961 gr. „ 0.2364 gr. „

gev.: I 29.58 Cl. II 29.81 Cl.

ber. voor C₄H₆ONCl 29.66 Cl.

spec. gew.₁₅ = 1.2027. $n_D^{11} = 1.45362$.

M. R. ber. 26.67. M. R. gev. 26.69.

Evenwicht bij 0°.

I 1.0336 gr.	gaven 0.0230 gr. Ag.
II 1.1899 gr.	„ 0.0213 gr. „
III 1.6709 gr. (ander praeparaat)	„ 0.0356 gr. „

gev.: I 0.56 HCN. II 0.45 HCN. III 0.53 HCN.

Evenwicht bij 25°.

I 0.9940 gr.	gaven 0.0465 gr. Ag.
II 0.9268 gr.	„ 0.0415 gr. „

gev.: I 1.17 HCN. II 1.12 HCN.

Uit deze analyses berekent men, dat één mol monochlooraceton en één mol blauwzuur bij 0° voor 97.75 %₀, bij 25° voor 94.94 %₀ zich verbinden.

Ook enkele aliphatische ringketonen heeft men met blauwzuur in reaktie gebracht; het zijn het cyklopentanon¹⁾ uit de houtolie, het cyklohexanon²⁾ en het suberon³⁾ (cykloheptanon). Geen der drie oxynitrilen heeft men evenwel in zuiveren toestand afgezonderd, de ruwe produkten werden terstond met gekoncentreerd zoutzuur in de overeenkomstige zuren omgezet.

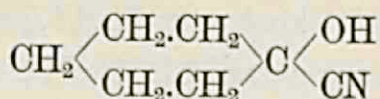
Daar thans, dank zij de fraaie onderzoekingen van SABATIER en SENDERENS, het cyklohexanon gemakkelijk toegankelijk is, heb ik het

¹⁾ WISLICENUS en GÄRTNER Ann. 275, 333 (1893).

²⁾ BUCHERER Ber. 27, 1230 (1894).

³⁾ SPIEGEL Ann. 211, 117 (1882).

Cyklohexanoncyaanhydrine



bereid. Door het voeren van phenol in een waterstofstroom over fijn verdeeld nikkel bij 180—210° werd het hexahydrophenol verkregen. Om dit in het keton om te zetten, heb ik het eerst, volgens het door genoemde onderzoekers gegeven voorschrift, over koper, op 300 à 330° verhit, geleid; toen het koper niet bijzonder werkzaam bleek, de rest met de oxydatievloeistof van BECKMANN, volgens v. BAYER¹⁾, geoxydeerd.

In het laboratorium van WISLICENUS heeft BUCHERER²⁾ volgens URECH's methode het cyaanhydrine bereid, doch terstond in het oxyzuur omgezet.

Het is opvallend, hoe gretig het cyklohexanon zich met blauwzuur verbindt; treedt bij een aliphatisch keton met open keten, dat ook zes koolstofatomen bezit, bij het toevoegen van den katalysator slechts een zwakke warmteontwikkeling op, hier heeft een heftige reactie, met langdurig opkoken, plaats.

Het afzonderen van de zuivere verbinding uit dit reaktiemengsel leverde echter meer moeilijkheden op, dan bij een der vorige cyaanhydrinen. Het nitril, dat in den ontvanger vast wordt, is hygroskopisch en vervloeit zeer snel aan de lucht. Na herhaald destilleeren, onder zorgvuldig buitensluiten van vocht en na voorafgaande droging in vakuum bij 100°, werd een produkt ver-

¹⁾ Ann. 278, 100 (1894).

²⁾ Ber. 27, 1230 (1894).

kregen, dat tot een kompakte massa kristalliseerde en geheel bij 29° smolt; kookpunt bij 17.5 mM. 125.5–126°.

I 0.2920 gr. verbruikten 11.66 cM³. 0.1 n. AgNO₃.

II 0.4307 gr. „ 17.06 cM³. „ „

gevonden: I 21.60 HCN. II 21.43 HCN.

berekend voor C₇H₁₁ON 21.62 HCN.

Evenwicht bij 25°.

I 1.2669 gr. gaven 0.0154 gr. Ag.

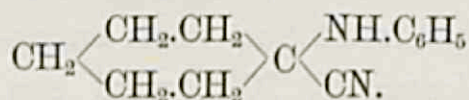
II 1.0186 gr. „ 0.0120 gr. „

gev.: I 0.30 HCN. II 0.30 HCN.

Bij 25° verbinden zich alzoo één mol cyklohexanon en één mol blauwzuur voor 98.61 %. Dat de dissociatie van het nitril gering zou zijn, was te verwachten, daar BUCHERER bij de bereiding van het oxyzuur zich in een opbrengst van 90 % mocht verheugen.

Bij een weinig niet geheel zuiver cyaanhydrine voegde ik een aequivalente hoeveelheid aniline; na eenige dagen begonnen zich uit het mengsel kristallen af te zetten, die zich vermeerderden, tot het geheel tot een nagenoeg vaste massa geworden was. Uit petroleumæther, een geschikte vloeistof voor de zuivering van anilidonitrilen, verkreeg ik de verbinding in fraaie naalden, die bij 73° smolten.

Een stikstofbepaling bevestigde de verwachte samenstelling als anilido-(1)-cyklohexaankarboonzuurnitril (1):



0.1986 gr. gaven 24.5 cM³. stikstof bij 19°.

Barometerstand 773 mM. (gecorrigeerd).

gev.: 14.43 N.

ber. voor $C_{13}H_{16}N_2$ 14.03 N.

Met weinig hoop op goeden uitslag heb ik nog beproefd het additieprodukt van menthon met blauwzuur te verkrijgen; al bleek bij de vakuumdestillatie door den hooger en stand van den thermometer onloochenbaar, dat het cyaanhydrine zich gevormd had, het hooge kookpunt was oorzaak, dat sterke ontleding plaats greep.

Ook vond ik nog een alicyclisch keton in de literatuur vermeld, dat zich niet met blauwzuur laat verbinden, nl. kamfer. Met het hexabroomaceton is dit het eenige door mij aangetroffen keton, dat de algemeene reaktie niet volgt. ALOISI¹⁾ heeft kamfer direkt met blauwzuur in dichtgesmolten buizen verhit en ook URECH's methode toegepast; herhaling van deze proefnemingen, onder toevoeging van een katalysator, gaf mij hetzelfde negatieve resultaat.

¹⁾ Gaz. Chim. 22, 265 (1892).

HOOFDSTUK VI.

Bereiding van eenige cyaanhydrinen van ketonzure aethylesters.

De ketonzuren en hunne esters hebben alle eigenschappen der ketonen behouden, ze geven oximen, addeeren natriumbisulfiet enz. Dat ze in staat zijn zich met blauwzuur te verbinden, is ook niet onbekend, doch het afzonderen van deze additieprodukten is tot dusver niet gelukt.

Pyrodruivenzuuraethylcyaanhydrine.



BÖTTINGER¹⁾ heeft, door pyrodruivenzuur te laten druppelen bij in alkohol gesuspenderd cyaankalium, een zout van de samenstelling: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH})(\text{CN}).\text{COOK}$, dat met één molekule alkohol kristalliseerde, verkregen.

GERSON²⁾ heeft deze verbinding in alcoholische oplossing met aethyljodide gedigereerd; 't verkregen inwerkingsprodukt, de aethylester van het α -cyaan- α -oxypropionzuur, kon echter niet worden geïsoleerd.

Om dit nitril te bereiden ging ik terstond van den

¹⁾ Ber 14, 87 (1881).

²⁾ Ber 19, 2963 (1886).

pyrodruivenzuren aethylester en blauwzuur uit. De ester, van KAHLBAUM afkomstig, reageerde zuur en werd door destillatie in vakuum gezuiverd. Bij het toevoegen van den katalysator bij het mengsel van blauwzuur en den ester steeg de temperatuur weldra aanmerkelijk; na afkoeling werd terstond zwavelzuur toegevoegd en eenige malen in vakuum gefractioneerd.

De kleurlooze verbinding kristalliseerde bij afkoeling niet, kookpunt bij 19 mM. 105—105.5°.

I 0.5021 gr. verbruikten 17.52 cM³. 0.1n. AgNO₃.

II 0.7197 gr. „ 25.02 cM³. „ „

gevonden: I 18.88 HCN. II 18.81 HCN.

berekend voor C₆H₉O₃N 18.90 HCN.

spec. gew.₁₆ = 1.0988. n_D¹⁷ = 1.42435.

M.R. ber. 33.01. M.R. gev. 33.19.

Evenwicht bij 25°.

I 1.4292 gr. gaven 0.0214 gr. Ag.

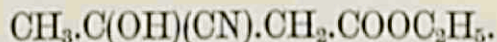
II 1.2709 gr. „ 0.0158 gr. „

gev.: I 0.38 HCN. II 0.31 HCN.

De dissociatie is dus bij 25° uiterst gering; een bepaling bij 0° liet ik daarom achterwege.

Uit de analyses berekent men, dat bij 25° één mol pyrodruivenzure aethylester en één mol blauwzuur zich voor 98.17 ⁰/₁₀ vereenigen.

Acetylazijnzuuraethylcyaanhydrine.



De acetylazijnzure ester, zoo gemakkelijk toegankelijk en voor zoo vele omzettingen gebruikt, is natuurlijk

ook met blauwzuur behandeld. Wat de meeste oudere onderzoekingen betreft, kan met het opgeven van de literatuur¹⁾ worden volstaan, daar geen der schrijvers dier verhandelingen er aanspraak op maakt, het additie-produkt in zuiveren toestand te hebben verkregen. Alleen zij vermeld, dat men, na afloop der inwerking van zoutzuur (URECH's methode werd gevolgd), het reaktiemengsel geheel onnoodig — van twee tot drie weken — liet staan, onnoodig, daar, zooals dadelijk zal blijken, de ester zich zeer gemakkelijk met cyaan-waterstofzuur verbindt.

Iets langer heb ik stil te staan bij een onderzoek van den allerlaatsten tijd van BUCHERER en GROLEÉ²⁾. Zij meenen erin geslaagd te zijn het nitril, zij het dan ook na zeer langen tijd, in zuiveren toestand af te zonderen; hun uitgangsprodukt was de bisulfiet-verbinding van den acetylazijnzuren aethylester, die met cyaankalium in het cyaanhydrine werd omgezet. Het geheel werd met aether uitgetrokken, de aether met chloorcalcium (!) gedroogd en na het verdampen van den aether de rest geruimen tijd in een vakuumexsikkator geplaatst. Zoo werd een hel rood-gele (!) olie verkregen, waarvan elementair analyse en stikstofbepaling de juiste getallen gaven; andere opgaven ontbreken geheel.

De door mij gebruikte ester werd door destillatie in

¹⁾ DEMARCAY, Compt. Rend. 82, 1337 (1876), MORRIS, Journ. Chem. Soc. Trans. 37, 6 (1880), BREDT, Ber. 15, 2318 (1882), SCHILLER-WECHSLER, Ber. 18, 1037 (1885), MICHAEL en TISSOT, Journ. f. prakt. Chem. 46, 285 (1892), MARCKWALD en AXELROD, Ber. 32, 713 (1899).

²⁾ BUCHERER en GROLEÉ, Ber. 39, 1224 (1906).

vakuum gezuiverd, daarna met blauwzuur en een weinig cyaankalium te zamen gebracht; hevige warmteontwikkeling was weldra merkbaar, na bekoeling werd dan ook terstond met een spoor zwavelzuur gedestilleerd. Het na eenige destillaties verkregen produkt was niet geheel reukloos, maar had een duidelijk carbylamineachtigen reuk, die eerst na een verblijf van eenige dagen in den vakuumexsikkator was verdwenen.

Het cyaanhydrine is bij gewone temperatuur een kleurlooze vloeistof, oplosbaar in de gebruikelijke organische vloeistoffen, behalve zwavelkoolstof en petroleumaether; ook niet mengbaar met water.

Door afkoeling kristalliseerde het nitril tot een kompakte kristallijne massa, die bij 8.5° (thermometer in de kristallen) smolt; kookpunt bij 16.5 mM. $127-128^{\circ}$.

I 0.7502 verbruikten 23.75 cM^3 . 0.1 n. AgNO_3 .

II 0.5786 " 18.45 cM^3 . " "

gevonden: I 17.13 HCN. II 17.25 HCN.

berekend voor $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ 17.21 HCN.

spec. gew._{13.5} = 1.0886. $n_D^{13.5}$ = 1.43557.

M.R. ber. 37.62. M.R. gev. 37.71.

Evenwicht bij 0° .

I 1.2858 gr. gaven 0.0514 gr. Ag.

II 1.3415 gr. " 0.0568 gr. "

gev.: I 1.00 HCN. II 1.06 HCN.

Evenwicht bij 25° .

I 1.2721 gr. gaven 0.1061 gr. Ag.

II 1.2090 gr. " 0.1030 gr. "

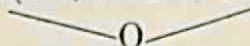
gev.: I 2.09 HCN. II 2.14 HCN.

De dissociatie is bij deze verbinding dus aanmerkelijk

grooter dan bij de vorige, uit de analyses berekent men toch, dat bij 0° één mol ester en één mol blauwzuur voor 94.02 $\frac{0}{0}$, bij 25° voor 87.71 $\frac{0}{0}$ zich verbinden.

Laevulinezuuraethyl met blauwzuur.

Door BLOCK-KRECKELER en TOLLENS ¹⁾ is, volgens URECH's methode, het laevulinezuur met blauwzuur behandeld; door destillatie in vakuum verkregen zij echter niet het gewenschte cyaanhydrine, doch een produkt, dat één molekule water minder bevatte en de samenstelling $\text{CH}_3.\text{C}(\text{CN}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}$ heeft.



KÜHLING ²⁾ heeft den aethylester van dit zuur met watervrij blauwzuur verhit, doch terstond na de inwerking het mengsel met aniline te zamen gebracht.

De door mij gebruikte laevulinezure aethylester werd weer door destillatie in vakuum gezuiverd en daarna met blauwzuur en een weinig cyaankalium behandeld. De warmteontwikkeling was hier veel geringer dan bij de vorige esters, zoodat ik het reaktiemengsel een nacht liet staan. Reeds na de eerste fraktioneerling stonde het destillaat, dat bij 18 mm. tusschen 139—141° opgevangen was, door afkoelen in ijs nagenoeg geheel. Van de geringe hoeveelheid moederloog werd afgezogen en van de kristallen de hoeveelheid blauwzuur bepaald.

I 0.6880 gr. verbruikten 27.3 cM³. 0.1 n. AgNO₃.

II 0.6358 gr. " 25.3 cM³. " "

gevonden: I 21.47 HCN. II 21.53 HCN.

¹⁾ Ann. 238, 298 (1887).

²⁾ Ber. 22, 2364* (1889).

Het additieprodukt van blauwzuur met den laevuline-zuren aethylester eischt 15.80 HCN, daarentegen kloppen de analyses goed op het cyaanvalerolakton van TOLLENS, welks formule men op de vorige bladzijde vindt, en dat 21.62 HCN bevat.

Volgens genoemde onderzoekers smelt het cyaanvalerolakton bij 31—33°; toen ik het door mij bereide praeparaat op de door TOLLENS aangegeven wijze: smelten met eenige druppels water en afpersen, gezuiverd had, vond ik het smeltpunt scherp bij 29—30°. In tetrachloorkoolstof is de verbinding uiterst weinig oplosbaar, ik heb ze eenige malen met groote overmaat van dit oplosmiddel uitgekookt, het smeltpunt veranderde niet. Laat men de temperatuur van het zwavelzuurbad echter niet uiterst langzaam stijgen, dan is het een kleine moeite het smeltpunt eenige graden op te voeren. Splitst dus het additieprodukt van laevulinezuur met cyaanwaterstof bij de destillatie water af, het laevulinezuuraethylecyaanhydrine verliest een molekule alkohol om hetzelfde lakton te vormen.

Door KÜHLING was, bij de inwerking van aniline op het niet geïsoleerde additieprodukt van den ester met blauwzuur, een dergelijk feit geconstateerd: onder alkoholverlies werd een pyrrolidonderivaat verkregen.

Het cyaanvalerolakton is natuurlijk niet in staat blauwzuur af te splitsen, zoodat ook van een evenwichtsbepaling geen sprake kan zijn.

HOOFDSTUK VII.

Bereiding van eenige aldehydecyaanhydrinen.

Toen ik, beginnende met het onderzoek van aldehydecyaanhydrinen, de daarop betrekking hebbende literatuur nasloeg, bleek mij, dat men op dit gebied al heel wat verder was gekomen, dan bij de keton-cyaanhydrinen het geval was. Aan de beschrijving van enkele dezer verbindingen, die men door destillatie in vacuüm heeft gezuiverd, heb ik zelfs weinig toe te voegen; van andere aldehydecyaanhydrinen zijn door verschillende onderzoekers goedkloppende analyses gemaakt, de door hen bepaalde soortelijke gewichten verschillen meermalen uiterst weinig van de door mij gevondene.

Het valt mij niet moeilijk de oorzaken van deze meer gunstige resultaten op te geven. Uit mijn onderzoek blijkt toch, dat de aldehydecyaanhydrinen bij gewone temperatuur uiterst weinig zijn gedissocieerd. Daar tevens de meeste aldehyden zich zeer gemakkelijk en heftig met blauwzuur verbinden, volgde men meestal ter bereiding der oxynitrilen, de eerste methode. Was men dus uitgegaan van één mol blauwzuur en één mol aldehyde, dan verkreeg men na de reactie een mengsél, waarin naast het gevormde cyaanhydrine slechts weinig

van de uitgangsprодукten aanwezig was. Allicht wordt een gedeelte van het niet omgezette aldehyde tot zuur geoxydeerd, de bestendigheid van het cyaanhydrine wordt daardoor verhoogd; het is begrijpelijk, dat men, het reaktiemengsel eenigen tijd in een exsikkator plaatsend, een vrij zuiver produkt kon verkrijgen.

Formaldehydecyaanhydrine.



Aan HENRY ¹⁾ danken we de eerste bereiding en uitvoerige beschrijving van dit interessante lichaam. Een mengsel van aequimoleculaire hoeveelheden verdund blauwzuur en 40 % formaldehyde, werd door hem eenige uren op het waterbad verhit, daarna bij matige temperatuur ingedampt, op gesmolten natriumsulfaat gedroogd en vervolgens in vacuum gefractioneerd.

Ik kon den duur van bereiding van deze verbinding verkorten door watervrij blauwzuur te gebruiken, een katalysator toe te voegen en het meeste water in vacuum terstond te verdampen.

Mengt men het 40 % formaldehyde van den handel, dat zwak zuur reageert, met de berekende hoeveelheid watervrij blauwzuur, dan neemt men geen temperatuursverandering van het mengsel waar. Voegt men nu voorzichtig bij kleine hoeveelheden kaliloog toe, dan wordt het mengsel weldra warm en raakt heftig aan de kook, zoo hevig, dat ik, om bruinkleuring tegen te

¹⁾ Compt. Rend. 110, 759 (1890).

gaan, afkoelde. Na toevoeging van zwavelzuur tot zwak zure reaktie, dampte ik eerst op een kokend waterbad in, zag echter, nadat reeds het grootste gedeelte van het water was verdampt, de rest plotseling onder donkerbruinkleuring hevig opkoken. Zonder twijfel schrijft HENRY, om deze polymerisatie te vermijden, indampen bij matige hitte voor; uit de bruine massa toch laat zich door vakuumdestillatie zoo goed als geen nitril winnen. Door terstond, na toevoeging van zwavelzuur, in vakuum te destilleeren, kon ik evenwel sneller, zonder gevaar, het meeste water verwijderen.

HENRY beschrijft het formaldehydecyaanhydrine als een kleurloze, met water en de organische oplosmiddelen in alle verhoudingen mengbare verbinding, uitgezonderd chloroform, zwavelkoolstof en petroleumaether. Het smeltpunt zou -67° , het kookpunt bij 24 mM. 119° bedragen. KLAGES¹⁾ geeft voor deze laatste konstante op 103° bij 16 mM. (wat met de door mij gevonden waarde overeenstemt), WALDEN²⁾ voor een gezuiverd praeparaat van KAHLBAUM 98° bij 10 mM.

Het is opvallend, dat het kookpunt van de eerste term der aldehydecyaanhydrinen hoger is, dan dat der twee volgende verbindingen; het molekulair gewicht toch is, zooals HENRY door een dampdichtheidsbepaling volgens HOFMANN bij 130° , KLAGES door kookpuntsverhooging in aether vond, normaal.

Den brekingsindex, nog niet bekend, heb ik ter berekening der M.R. bepaald.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 65, 189 (1902).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 153 (1903).

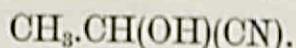
spec. gew.₁₉ = 1.1039. n_D^{19} = 1.41168.

M.R. ber. 12.73. M.R. gev. 12.63.

Alle onderzoekers, die het formaldehydecyaanhydrine in handen hebben gehad, maken gewag van de gemakkelijheid, waarmede, dikwijls spontaan, deze verbinding in een harsachtig polymeer overgaat; HENRY wijst er op, hoe vooral door geringe hoeveelheden van een base, dit verschijnsel spoedig optreedt. Ik kan dit bevestigen; bracht ik toch, ter bepaling van het evenwicht, bolletjes met dit nitril en een geringe hoeveelheid loog in den thermostaat, dan vond ik na eenigen tijd den geheelen inhoud in een taaie, geelgekleurde massa veranderd. Stiet ik het bolletje, na een verblijf van ruim een uur in den thermostaat, stuk, dan was geen spoor van neerslag in de zilvernitraatoplossing waar te nemen.

Dat formaldehydecyaanhydrine praktisch niet gedissocieerd is, blijkt nog hieruit, dat zilvernitraat, gevoegd bij het reaktiemengsel van blauwzuur en een geringe overmaat formaldehyde, geen neerslag geeft.

Aethylaldehydecyaanhydrine.



Dit is een der langst bekende en meest grondig onderzochte vertegenwoordiger der cyaanhydrinen. Na zijn ontdekker GAUTIER¹⁾, hebben BRÜHL²⁾, HENRY³⁾ en

¹⁾ Ann. Ch. Ph. [IV] 17, 148 (1869).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 198 (1895).

³⁾ Mémoires 8^e couronnés de l'Acad. roy. de Belgique. 57, 1 (1898).

WALDEN¹⁾ dit lichaam onderzocht en zijne konstanten bepaald. De vorming, die bij gewone temperatuur acht tot tien dagen duurt, heeft snel en heftig door toevoegen van een katalysator plaats. Noodig is, het aldéhyde, dat licht een weinig azijnzuur bevat, vooraf te destilleeren; laat men dit achterwege, dan kan men wel door meer van den katalysator toe te voegen, de additie tot stand brengen, doch heeft dan later moeite het cyaanhydrine zuurvrij te verkrijgen. Door het zwavelzuur toch wordt het azijnzuur weer vrij gemaakt, en bij destillatie kunnen sporen het oxynitril vergezellen.

Het aethylaldehydecyaanhydrine is een kleur- en reuklooze vloeistof, oplosbaar in water en de gebruikelijke organische oplosmiddelen, uitgezonderd zwavelkoolstof en petroleumaether.

Bij afkoeling kristalliseert deze verbinding niet, kookpunt bij 17 mM. 90°. (Volgens BRÜHL 88° bij 12 mM., volgens WALDEN 89° bij 20 mM.).

spec. gew.₁₄ = 0.9959. $n_D^{14} = 1.40644$.

M.R. ber. 17.34. M.R. gev. 17.55.

Voor zoover mij bekend is, zijn van geen andere cyaanhydrinen, behalve van deze verbinding, de brekingsindices bepaald. In fraaie overeenstemming met de bovenstaande waarde, was door BRÜHL 17.57 voor de M.R. gevonden. Bij deze gelegenheid moge er tevens op worden gewezen, dat de atoomrefractie voor de stikstof in de cyaangroep door dezen onderzoeker uit de voor negen nitrilen gevonden M.R. is berekend. De

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 153 (1903).

gemiddelde waarde, ook door mij gebruikt, is 3.056; onder de negen getallen is dat van het melkzuurnitril echter het hoogste n.l. 3.29. Vergelijkt men de vele door mij berekende M.R. met de gevondene, dan zal men bemerken, dat bijna zonder uitzondering, de laatste hooger zijn.

Evenwicht bij 25°.

I 1.6632 gr.		gaven 0.0117 gr. Ag.
II 1.5339 gr.		„ 0.0090 gr. „
III 1.5827 gr. (ander praeparaat)		„ 0.0110 gr. „
gev.: I 0.18 HCN. II 0.15 HCN. III 0.17 HCN.		

De hoeveelheid zilver is zeer gering, de dissociatie uiterst zwak. Wil men uit deze analyses berekenen voor welk percentage één mol aldehyde en één mol blauwzuur zich bij 25° verbinden, dan zal men hiervoor 99.55 % vinden.

Propylaldehydecyaanhydrine.



Terwijl de wijze van afzondering der beide vorige cyaanhydrinen niets te wenschen overliet, en hun zuiverheid aan de strengste eischen voldeed, heeft men zich bij dit en de volgende oxynitrilen tevreden gesteld, hetzij met praeparaten van KAHLBAUM te beschrijven, hetzij met produkten te bereiden, die door verhitten of verblijven in den exsikkator van de bijmengsels werden bevrijd.

PRSCHIBITECK¹⁾ en COLSON²⁾ hebben het bovenstaande

¹⁾ Ber. 9, 1312 (1876).

²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 13, 237 (1895).

nitril bereid, doch, zonder verder onderzoek, terstond in het oxyzuur of acetaat omgezet, HENRY beschrijft een praeparaat, over welks bereiding en zuivering niets wordt vermeld.

Bij het vermengen van het zuurvrije aldehyde en de berekende hoeveelheid blauwzuur heeft geen merkbare temperatuursverandering plaats; na het toevoegen van den katalysator treedt weldra de reactie hevig op.

Het zuivere nitril is een kleur- en reuklooze vloeistof, die bij bekoeling niet kristalliseerde; kookpunt bij 23 mM. 102—103°.

spec. gew.₁₅ = 0.9690. $n_D^{15} = 1.41745$.

M.R. ber. 21.94. M.R. gev. 22.11.

Evenwicht bij 25°.

I 1.4364 gr. gaven 0.0082 gr. Ag.

II 1.5071 gr. „ 0.0090 gr. „

gev.: I 0.14 HCN. II 0.15 HCN.

Ook bij dit cyaanhydrine is de dissociatie uiterst gering, men berekent uit de analyses, dat bij 25° één mol blauwzuur en één mol propylaldehyde zich voor 99.54 % verbinden.

Butylaldehydecyaanhydrine.

$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})(\text{CN})$.

In hetzelfde jaar hebben JUSLIN¹⁾ en MENOZZI²⁾ het inwerkingsprodukt van blauwzuur en butylaldehyde

¹⁾ Ber. 17, 2505 (1884).

²⁾ Gaz. chim. 14, 16 (1884).

zonder nader onderzoek in het zuur omgezet. HENRY heeft een praeparaat van KAHLBAUM beschreven.

De hevigheid, waarmede dit aldehyde zich met blauwzuur vereenigt, is even groot als bij de voorafgaande.

De kleurlooze verbinding heb ik niet tot kristallisatie kunnen brengen, kookpunt bij 20.5 mM. 110.5—111°.

spec. gew._{15.5} = 0.9434. $n_D^{15.5} = 1.42285$.

M.R. ber. 26.54. M.R. gev. 26.74.

Evenwicht bij 25°.

I 1.4106 gr. gaven 0.0046 gr. Ag.

II 1.3735 gr. „ 0.0051 gr. „

gev.: I 0.08 HCN. II 0.09 HCN.

Wil men uit deze analyses berekenen, voor welk gedeelte één mol butylaldehyde en één mol blauwzuur zich bij 25° verbinden, dan vindt men 99.69 %.

Isobutylcyaanhydrine.



LIPP¹⁾ heeft dit oxynitril uit de beide bestanddeelen: isobutylaldehyde en blauwzuur bereid. Na drogen van het reaktiemengsel boven gekoncentreerd zwavelzuur bleef een kleurlooze olie achter, die, geanalyseerd, de vereischte samenstelling bleek te bezitten.

Onder hevig opkoken, na het toevoegen van den katalysator, heeft ook hier de vorming van het cyaanhydrine plaats. Het door vakuumdestillatie gezuiverde

¹⁾ Ann. 205, 8 (1880).

produkt was volmaakt kleurloos, kookpunt bij 22 mM.
106—106.5°.

spec. gew.₁₅ = 0.9453. $n_D^{16} = 1.42215$.

M.R. ber. 26.54. M.R. gev. 26.65.

Evenwicht bij 25°.

I 1.5797 gr. gaven 0.0058 gr. Ag.

II 1.2975 gr. „ 0.0035 gr. „

III 1.4311 gr. „ 0.0054 gr. „

gev.: I 0.09 HCN. II 0.07 HCN. III 0.09 HCN.

De dissociatie is dus ook hier uiterst gering; één mol isobutylaldehyde en één mol blauwzuur verbinden zich voor 99.69 %.

Oenanthol(heptylaldehyde)cyaanhydrine.



Om na te gaan, of wellicht bij een aldehydecyaanhydrine met groote koolstofketen de dissociatie grooter zou zijn, heb ik het heptylaldehydecyaanhydrine bereid.

GAUTIER¹⁾ heeft reeds aangetoond, dat oenanthol zich met blauwzuur tot een onbestendige verbinding vereenigde; dit additieprodukt is later door ERLÉNMEIJER en SIEGEL²⁾ nader onderzocht en geanalyseerd; ze vermelden evenwel, dat een volkomen zuivering van het lichaam niet mogelijk was. HENRY heeft aan hun beschrijving niets van beteekenis toegevoegd.

Voegt men bij een mengsel van aequivalente hoeveelheden oenanthol en blauwzuur een druppel sterke

¹⁾ Ann. Ch. Ph. [IV] 17, 154 (1869).

²⁾ Ann. 177, 106 (1875).

kaliloog, dan wordt het geheel wel duidelijk warmer, doch van hevig opkoken — dat bij alle vorige aldehyde-cyaanhydrinen optrad — was geen sprake. Bij destillatie ging de grootste hoeveelheid tusschen 138—141° bij 17 mM. over; dit destillaat was evenwel niet blauwzuurvrij. Eerst na zorgvuldig drogen, gedurende verscheidene dagen in een vakuumexsikkator, gelukte het mij door destillatie een blauwzuurvrij produkt te verkrijgen; dit werd bij bekoeling vast en smolt bij -10°, kookpunt 143.5—144° bij 19 mM.

spec. gew._{14.5} = 0.9099. $n_D^{14.5} = 1.43787$.

M.R. ber. 40.35. M.R. gev. 40.71.

Evenwicht bij 25°.

I 1.0704 gr. gaven 0.0028 gr. Ag.

II 1.0587 gr. „ 0.0020 gr. Ag.

gev.: I 0.07 HCN. II 0.05 HCN.

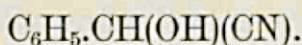
Ook bij dit aldehydecyaanhydrine is de dissociatie dus uiterst gering en van dezelfde grootte als bij de lagere termen. Berekent men uit de geringe hoeveelheden zilver, die zich afzetten, voor welk gedeelte één mol oenanthol en één mol blauwzuur zich verbinden, dan zal men vinden 99.69 %.

Ook een nog veel hogere term der aliphatische aldehyden is met blauwzuur vereenigd; LE SUEUR ¹⁾ heeft margarinaldehyde, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO.H}$, opgelost in aether, met blauwzuur en een paar druppels triaethylamine vermengd; had het mengsel eenige dagen gestaan, dan

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 85, 834 (1904).

was een groote hoeveelheid kristallen afgescheiden, die uit laag kokenden petroleumaether omgekristalliseerd, bij 61.5—62.5° smolten.

Benzaldehydecyaanhydrine.



Dit cyaanhydrine, uit een historisch oogpunt¹⁾ zoo belangrijk, is later in handen van zóó vele onderzoekers geweest, en als uitgangsprodukt voor zóó talrijke omzettingen gebruikt, dat volledige opgave der literatuur achterwege moet blijven. Vermeld zij alleen, dat de verbinding volgens de drie bereidingswijzen is verkregen, dat door VÖLCKEL²⁾ reeds elementair analyses en stikstofbepalingen zijn verricht en dat volgens TIEMANN en FRIEDLÄNDER³⁾ dit cyaanhydrine, een gele olie, bij -10° vast wordt.

In vakuum gedestilleerd, zuurvrij benzaldehyde werd met de berekende hoeveelheid blauwzuur vermengd; toen ik den katalysator had toegevoegd, werd het mengsel weldra warm en raakte menigmaal aan de kook. Het gelukte mij niet door destillatie het cyaanhydrine te zuiveren, door het hooge kookpunt had sterke ontleding plaats. Door afkoelen werd echter het mengsel vast; bracht ik een kristalletje bij andere mengsels, die in een ijskast waren geplaatst, dan waren den volgenden

¹⁾ Zie dit proefschrift, blz. 1.

²⁾ Pogg. Ann. Dritte Reihe. 62, 444 (1844).

³⁾ Ber. 14, 1002 (1881).

dag in het kolfje fraaie, dikwijls eenige c.M. lange prismatische kristallen afgezet. Door van de moederloog af te gieten en de rest na smelting, nu bij hoogere temperatuur, opnieuw te enten, werd een hooger smeltend produkt verkregen. Na deze bewerking nog enkele malen te hebben herhaald, verkreeg ik ten slotte kristallen, die bij 21.5—22° smolten. Ze rieken nog zwak naar benzaldehyde.

Dit oxynitril kon weder op de wijze der ketoncyaanhydrinen worden geanalyseerd, n.l. door titratie met zilvernitraat. De sterke kaliloog toch zet het vrij geworden aldehyde, zooals bekend is, in benzoëzuur en benzylalkohol om; men behoeft dus een afscheiding van metallisch zilver niet te vreezen.

I 0.4219 gr. verbruikten 15.85 c.M³. 0.1n AgNO₃.

II 0.3703 gr. „ 13.84 c.M³. „ „

gevonden: I 20.32 HCN. II 20.22 HCN.

berekend voor C₈H₇ON 20.32 HCN.

Evenwicht bij 25°.

I 1.1866 gr. gaven 0.0390 gr. Ag.

II 0.7180 gr. „ 0.0240 gr. „

III 0.7887 gr. (ander praeparaat) „ 0.0266 gr. „

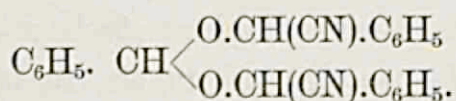
gev.: I 0.83 HCN. II 0.84 HCN. III 0.85 HCN.

Uit deze analyses berekent men, dat bij 25° één mol benzaldehyde en één mol blauwzuur zich voor 95.87 % verbinden.

Bij dit aromatische aldehyde is de dissociatie dus veel grooter dan bij de aliphatische; men heeft hier tegelijk de verklaring, waarom men het in het zuiveren van deze verbinding nog niet zoover had gebracht.

Toen ik, bij het bepalen van het evenwicht, het zilvercyanide, dat bij het stukstooten van het bolletje neersloeg, in cyaankalium oplostte, viel het mij op, dat een zeer geringe rest achterbleef. Deze restjes verzameld en uit alcohol omgekristalliseerd (waarin ze in de kou zeer weinig oplosbaar waren) gaven een praeparaat, dat bij 195° smolt.

Deze verbinding is zonder twijfel identisch met het door STOLLÉ¹⁾ beschreven lichaam van de samenstelling



Dit acetaal toch werd onder analoge omstandigheden (bij de bereiding van het cyaanhydrine uit cyaankalium en de bisulfietverbinding van benzaldehyde) verkregen, is moeilijk oplosbaar in kouden alcohol en smelt bij 196.5°.

Furfurol met Blauwzuur.

Het is opvallend, dat men, terwijl zulk een legio ketonen en aldehyden met blauwzuur zijn verbonden, niets over een additieprodukt van het zoo gemakkelijk toegankelijke furfurol met cyaanwaterstof vindt vermeld. Ook daarvan af te leiden verbindingen als furglykolzuur, furglykokol en furazijnzuur zijn nog onbekend.

Toch heeft, zooals mij bleek, de vereeniging van

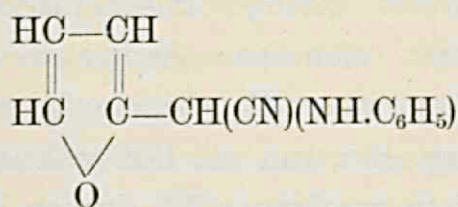
¹⁾ Ber. 35, 1590 (1902).

furfurol en blauwzuur gemakkelijk plaats; bij het toevoegen van uiterst geringe hoeveelheden van den katalysator neemt men een hevige reactie, onder onstuimig opkoken, waar. Groote moeilijkheden had ik echter bij de pogingen, om uit het reaktiemengsel het cyaanhydrine af te zonderen. Tot dusver is mij dit dan ook niet gelukt. Maakt men toch het reaktiemengsel met zwavelzuur of zoutzuur slechts uiterst zwak zuur, dan ontstaat bij het destilleeren in de kolf een koolmassa, waaruit zich slechts weinig destillaat laat winnen, welk destillaat bovendien nog zeer sterk blauwzuurhoudend was. Toch hoop ik later — zij het dan misschien ook met opoffering van veel materiaal — er in te slagen dit in vele opzichten interessante lichaam te zuiveren.

Het zich uiterst gemakkelijk vormend anilidoderivaat heb ik bereid door een mengsel van aequivalente hoeveelheden furfurol en blauwzuur na de inwerking met aniline te vermengen. Terstond werd na het toevoegen van aniline de massa warm en door waterafscheiding troebel. Na enkele uren was het geheel tot een zeer vaste massa kristallen geworden. Ik heb ze tusschen filtreerpapier goed gedroogd; de opbrengst bleek bijna quantitatief. De kristallen waren roodbruin gekleurd en werden in tetrachloorkoolstof met dierlijke kool ontkleurd en omgekristalliseerd.

De zuivere verbinding smolt bij 74° , kleurt zich bij het staan zwak rose, is zeer gemakkelijk oplosbaar in benzol en aceton, goed in alcohol, minder in tetrachloorkoolstof en zwavelkoolstof, slechts uiterst weinig in petroleumaether.

De verbinding, die de structuurformule



heeft, gaf bij de analyses de volgende uitkomsten:

I 0.2175 gr. gaven 0.1035 gr. H_2O en 0.5755 gr. CO_2 .

II 0.2247 gr. „ 27.5 c.M³. N bij 16°.

Barometerstand 768 mM. (gecorrigeerd).

gevonden:

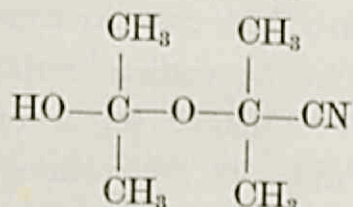
berekend voor

I	II		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$.
72.16	—	C	72.67
5.29	—	H	5.09
—	14.42	N	14.17

HOOFDSTUK VIII.

Diketoncyaanhydrinen ¹⁾.

Toen URECH²⁾ beproefde het additieprodukt van aceton en blauwzuur af te zonderen en daartoe zijn reactiemengsel, bestaande uit cyaanhydrine, aceton, blauwzuur, aether en wellicht geringe hoeveelheden zoutzuur, indampte, hield hij een kristallijne rest over. Na afpersen van de moederloog, zuiverde hij de kristallen door sublimatie; analyses, wijze van ontstaan en de omzetting door zoutzuur brachten hem er toe de nieuwe verbinding den minder juist gekozen naam *diacetoncyaanhydrine* en de structuurformule



te geven. Immers met zoutzuur te zamen gebracht, zet dit lichaam zich reeds bij gewone temperatuur langzamerhand in ammoniumchloride, aceton en acetonzuur (α -oxyisoboterzuur) om.

¹⁾ De naam „diketoncyaanhydrinen” is niet juist gekozen; hij komt feitelijk aan de cyaanhydrinen van diketonen toe. Sinds URECH's onderzoek van het zoogenaamde diacetoncyaanhydrine wordt hij echter geregeld gebruikt voor de in dit hoofdstuk besproken stoffen.

²⁾ Ann. 164, 259 (1872).

Het is opmerkelijk, dat later, bij de tallooze aldehyden en ketonen, die op URECH's wijze met cyaan-kalium en zoutzuur zijn behandeld, door andere onderzoekers nimmer analoge verbindingen zijn verkregen. Herhaalde ik URECH's onderzoek, zoo nauwkeurig mogelijk zijn voorschrift volgend, dan gelukte het mij slechts uiterst geringe hoeveelheden van de gewenschte verbinding te krijgen. Voor zooverre ik heb kunnen nagaan, is later door anderen het diacetoncyaanhydrine niet bereid; alleen hebben TIEMANN en FRIEDLÄNDER¹⁾ de veronderstelling gemaakt, dat deze verbinding, onder blauwzuurverlies, bij het indampen, uit acetoncyaanhydrine zou ontstaan. Deze hypothese is echter onjuist; acetoncyaanhydrine geeft, wanneer onder deze omstandigheden van ontleding sprake kan zijn, geen andere producten dan aceton en blauwzuur.

Bij de vormingswijze van URECH zijn echter, na afloop der reaktie, behalve het cyaanhydrine, in ieder geval ook aceton, wellicht bovendien geringe hoeveelheden zoutzuur in het reaktiemengsel aanwezig. Ik kwam daarom op het denkbeeld, de vorming van het diketoncyaanhydrine uit aceton en acetoncyaanhydrine, onder den invloed van chloorwaterstof, te beproeven.

Daartoe leidde ik droog zoutzuurgas in een mengsel van aequimoleculaire hoeveelheden keton en cyaanhydrine; vervolgens verhitte ik eenige uren met opgaanden koeler in het waterbad. De inhoud van de kolf was toen zwak geel gekleurd, tegen den wand

¹⁾ Ber. 14, 1970 (1881).

hadden zich enkele kristalletjes afgezet. Deze bestonden, zooals bleek, uit ammoniumchloride en waren blijkbaar, door niet volkomen afwezigheid van water, uit het acetonyaanhydrine ontstaan. Het niet omgezette aceton werd uit het waterbad afgedestilleerd en de overmaat acetonyaanhydrine door destillatie in vacuum terug gewonnen; de rest in het kolfje stolde na bekoeling.

Reeds is, bij het bespreken van de zuivering van het acetonyaanhydrine, vermeld ¹⁾, dat bij de eerste destillatie van het reaktiemengsel, wanneer dus een weinig gekoncentreerd zwavelzuur aanwezig is, aan wand en hals der kolf enkele kristalletjes waren gesublimeerd. Ze bleken indentiek met de volgens bovenstaande methode verkregen verbinding: het diacetonyaanhydrine.

Diketonyaanhydrinen ontstaan dus uit één mol keton en één mol cyaanhydrine, onder den invloed van zoutzuurgas of geringe hoeveelheden gekoncentreerd zwavelzuur.

Voegt men bij acetonyaanhydrine een groote hoeveelheid gekoncentreerd zwavelzuur, dan heeft weldra een heftige reactie plaats, waarbij stroomen blauwzuur ontwijken.

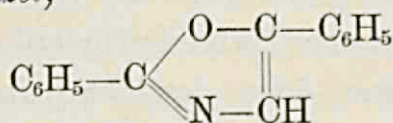
Nadat de vormingswijze der diketonyaanhydrinen was opgehelderd, heb ik in de literatuur nagegaan of wellicht opzettelijk de inwerking van zoutzuurgas op mengsels van aldehyden of ketonen en cyaanhydrinen was bestudeerd. Dit onderzoek was niet vruchteloos.

EMIL FISCHER ²⁾ heeft door droog zoutzuurgas tot verzadiging toe te leiden in een mengsel van aequi-

¹⁾ Zie dit proefschrift, blz. 25.

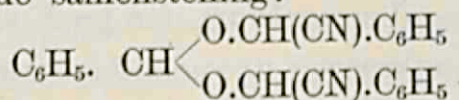
²⁾ Ber. 29, 205 (1896).

molekulare hoeveelheden benzaldehyde en benzaldehydecyaanhydrine, met aether verdund, kristallen verkregen, die uit het in aether onoplosbare zoutzure zout van het β , μ -diphenyloxazol,



bleken te bestaan. Uit de moederloog van den aether werd door hem nog een tweede produkt, het *benzilideen-amandelzuuramide*, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}.\text{CO}.\text{CHOH}.\text{C}_6\text{H}_5$ afgezonderd. Door een van FISCHER's leerlingen, MINOVICI¹⁾, is aangetoond, dat deze vorming van oxazolen bij de cyaanhydrinen van aromatische aldehyden een algemeene reaktie is; daarentegen geldt ze volgens FISCHER in de aliphatische reeks niet, uit aethylaldehydecyaanhydrine en benzaldehyde werd uitsluitend benzilideenmelkzuuramide, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}.\text{CO}.\text{CHOH}.\text{C}_6\text{H}_5$ gewonnen.

STOLLÉ²⁾ zou het reeds in dit proefschrift³⁾ vermelde acetaal van de samenstelling:



ook bereid hebben, door bij een mengsel van twee molen benzaldehydecyaanhydrine en één mol aldehyde, de dubbele gewichtshoeveelheid 1^o/₁₀ zoutzuur bevattenden alkohol te voegen.

Ten slotte zij nog vermeld een onderzoek van HENLE en SCHUPP,⁴⁾ onder het hoofd: „Einwirkung von Chlor-

¹⁾ Ber. 29, 2097 (1896).

²⁾ Ber. 35, 1590 (1902).

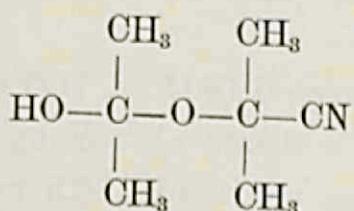
³⁾ Zie blz. 72.

⁴⁾ Ber. 38, 1369 (1905).

wasserstoff auf Gemenge von Nitrilen und Aldehyden bezw. Ketonen”, gepubliceerd. Onder deze omstandigheden werden door hen geringe hoeveelheden van het, met het nitril overeenkomende, amide (als zoutzure zout) verkregen. Het is echter duidelijk, dat de aldehyden en de ketonen eigenlijk geen deel aan de reactie nemen, hoogstens spelen ze in zooverre een rol, dat ze met het zoutzuur een weinig water geven, hetwelk het nitril voor zijn overgang tot amide noodig heeft.

Diacetonecyaanhydrine.

α^1 -oxydiisopropylaether- α^2 -karboonzuurnitril.



De opbrengst aan deze verbinding, op de door mij uitgewerkte wijze bereid, was nog niet groot — uit 10 gr. acetonecyaanhydrine en 10 gr. aceton werden toch slechts 3 gr. van het diketon verkregen — doch de niet omgezette uitgangsubstanties worden grotendeels teruggewonnen en kunnen terstond voor een nieuwe bereiding worden gebezigd. Het aceton heeft, wat niet te verwonderen is, een phoronachtigen reuk verkregen.

Om het diacetonecyaanhydrine te zuiveren, heb ik eerst den door URECH aangegeven weg gevolgd. Door de kristallen te sublimeeren verkreeg ik, evenmin als URECH, een praeparaat met een scherp, konstant smeltpunt. Deze onderzoeker geeft toch op, dat het smeltpunt

van de door hem aldus gezuiverde verbinding door herhaald omsmelten in het smeltbuisje van 135—152° steeg. Geheel zuiver heeft URECH het diketoncyaanhydrine zeker niet gehad; ten slotte kon ik een smeltpunt — echter niet bij een produkt, alleen door sublimatie gezuiverd — van 162—163° aflezen. Langs dezen weg raakt men een of andere onzuiverheid, die het diacetoncyaanhydrine vergezelt, niet kwijt; wel slaagt men hierin gemakkelijk, door het produkt uit benzol om te kristalliseeren. Sublimeert men nu, dan krijgt men de door URECH beschreven fraaie naalden, die het bovenstaande smeltpunt en geanalyseerd de volgende uitkomsten gaven:

I 0.1957 gr. gaven 0.1604 gr. H₂O en 0.4200 gr. CO₂.

II 0.1918 gr. „ 16.20 cM³. N bij 12.5°.

Barometerstand 763.5 mM. (gecorrigeerd).

III 0.2118 gr. „ 17.75 cM³. N bij 15.5°.

Barometerstand 763 mM. (gecorrigeerd).

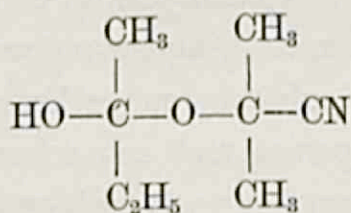
gevonden:

berekend voor:

I	II	III		C ₇ H ₁₃ O ₂ N.
58.53	—	—	C	58.68
9.11	—	—	H	9.15
—	10.05	9.83	N	9.80

Methylaethylketonacetoncyaanhydrine.

α¹-oxyisobutylisopropylaether-α²-karboonzuurnitril.



Bij de zuivering van verscheidene ketoncyaanhydrinen, nimmer bij de aldehydecyaanhydrinen, heb ik geringe hoeveelheden kristallen in de kolf overgehouden. Om aan te toonen, dat ook gemengde diketoncyaanhydrinen zich gemakkelijk vormen, heb ik bovenstaande verbinding nog bereid. Dit, evenals de zuivering, geschiedde geheel op dezelfde wijze als bij de voorafgaande verbinding. Door sublimatie werden ten slotte fraaie, naaldvormige kristallen verkregen, die bij 116—117° smolten.

I 0.2339 gr. gaven 0.2013 gr. H₂O en 0.5218 gr. CO₂.
 II 0.1849 gr. „ 14.00 cM³. N bij 13.5°.

Barometerstand 763 mM. (gecorrigeerd).

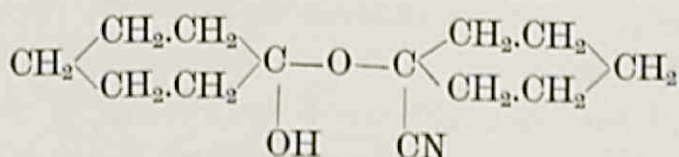
gevonden:

berekend voor:

I	II		C ₈ H ₁₅ O ₂ N.
60.84	—	C	61.08
9.56	—	H	9.62
—	8.96	N	8.93

Dicyklohexanoncyaanhydrine.

1¹-oxydihexahydrophenylaether-1²-karboonzuurnitril.



Uit de geringe hoeveelheid kristallen, die ik bij de destillatie van het onzuivere cyklohexanon, met een spoortje gekoncentreerd zwavelzuur, in het fraktioneerkolfje overhield, kon ik door omkristallisatie uit alcohol bijna 150 m.gr. van een nog niet scherp smeltend produkt verkrijgen.

0.1329 gr. gaven 0.1114 gr. H_2O en 0.3420 gr. CO_2 .
gevonden: C 70.18. H 9.31.

berekend voor: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ C 69.89 H 9.48

Ik heb dit diketoncyaanhydrine ook nog, op de bij de vorige verbindingen gevolgde wijze, bereid. Uit 5 gr. cyklohexanon en 5 gr. cyklohexanoncyaanhydrine, werd bijna 1 gr. kristallen verkregen. Ze konden door omkristalliseeren uit alcohol, waarin ze in de koude weinig oplosbaar zijn, worden gezuiverd; het smeltpunt is 194° . Gedurende de elementair analyse heb ik bemerkt, dat ook dit diketon de eigenschap bezit van fraai te sublimeeren.

Een elementair analyse van een, volgens de laatste wijze bereid praeparaat, gaf onderstaande uitkomst:

0.1927 gr. gaven 0.1663 gr. H_2O en 0.4920 gr. CO_2 .
gevonden: C 69.63 H 9.59

berekend voor $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ C 69.89 H 9.48.

HOOFDSTUK IX.

De inwerking van zoutzuurgas op acetoncyaanhydrine.

Aan PINNER danken we de ontdekking ¹⁾ en het uitvoerig onderzoek ²⁾ van de iminoethers en hunne derivaten. Bijna alle nitrilen, ook cyaanhydrinen, bezitten de eigenschap alkohol en chloorwaterstof te addeeren en in de zoutzure zouten van de iminoethers van de samenstelling $R.C \begin{smallmatrix} \nwarrow NH.HCl \\ \searrow OR^1 \end{smallmatrix}$ over te gaan.

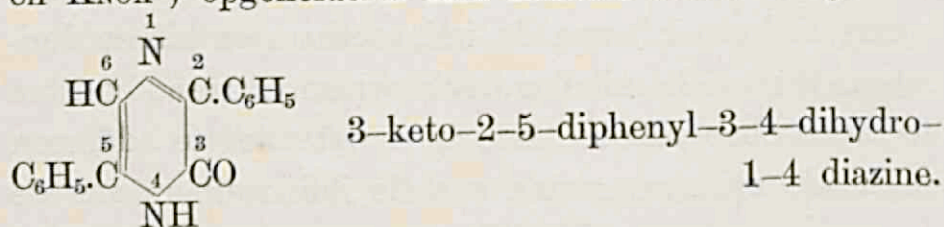
Bij het bespreken van de eigenschappen der cyaanhydrinen, hebben we reeds op de mogelijkheid gewezen, dat deze lichamen, door het bezit van een hydroxyl- en een cyaangroep, ook zonder toevoeging van een alkohol, door het inleiden van zoutzuurgas, iminoethers kunnen geven. PINNER ³⁾ vermeldt terloops, dat inderdaad onder deze omstandigheden uit het acetoncyaanhydrine zeer interessante, fraai kristalliseerende condensatieprodukten ontstaan, waarover hij belooft in een latere verhandeling meer te zullen mededeelen. In zijn acht jaar later verschenen boek wordt evenwel met geen enkel woord van deze reaktie melding gemaakt; ook na dien tijd is, voor zoover ik heb kunnen nagaan, niets over deze produkten gepubliceerd.

¹⁾ Ber. 10, 1889 (1877).

²⁾ *Die Imidoether*. OPPENHEIM. Berlin. (1892).

³⁾ Ber. 17, 2009 (1884).

Wel heeft MINOVICI¹⁾ door zoutzuurgas te leiden in een aetherische oplossing van benzaldehydecyaanhydrine een verbinding van de samenstelling $C_{16}H_{12}ON_2$, die alzoo uit twee molekulen van het nitril, onder uit-treding van een molekule water, is ontstaan, verkregen. De structuur van deze verbinding is later door JAPP en KNOX²⁾ opgehelderd. Het lichaam bleek te zijn:



Ik ben begonnen met een nader onderzoek van deze reaktie bij acetoncyaanhydrine en heb, hoewel dit nog verre van afgesloten is, althans den weg gevonden, waarlangs ik hoop later het doel: 't ophelderen van de structuur der afgescheiden verbindingen, te bereiken.

Vele malen heb ik het inleiden van zoutzuurgas onder verschillende omstandigheden uitgevoerd; vermeld zij slechts, dat het volgende voorschrift mij de beste resultaten gaf. In een kolfje met acetoncyaanhydrine, door ijs gekoeld, leidt men een niet te snellen stroom gedroogd zoutzuurgas, totdat op één mol cyaanhydrine twee derde mol chloorwaterstof is opgenomen. De inhoud van het kolfje is dan stroopachtig dik geworden; na eenige uren zetten zich tegen den wand kristallen af. In den regel is na twee dagen de vloeistof in een kristallijne massa veranderd, die zich slechts met moeite

¹⁾ Ber. 32, 2206 (1899).

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans. 87, 701 (1905).

uit de kolf laat verwijderen, aan de lucht nevels van zoutzuur verspreidt en neiging vertoont te vervloeien.

Door veel water in de kolf te brengen, kan men het geheel in oplossing krijgen; voegt men echter weinig water toe, ongeveer evenveel als het volume der kristallen bedraagt, dan ziet men het grootste gedeelte van den inhoud snel in oplossing gaan, doch een rest overblijven. Deze rest bleek dezelfde eigenschappen te bezitten als de kristalletjes, die zich bij het staan van het mengsel van cyaanhydrine en zoutzuur het eerst vormen. Uit 32 gr. acetonyaanhydrine en 9.5 gr. chloorwaterstof verkreeg ik na afzuigen bijna 9 gr. van dit produkt (A). De waterige oplossing, die de rest van de gevormde produkten bevat, begint weldra kleine kristalletjes af te scheiden; na eenige uren is het geheel tot een brij van kristallen geworden, ze werden afgezogen en wogen nog vochtig $\pm$ 18 gr. (B).

Het eerst heb ik me bezig gehouden met het onderzoek van produkt B. Dit lichaam is reeds terstond nagenoeg zuiver, omgekristalliseerd uit een mengsel van petroleumaether en benzol steeg het smeltpunt 1 à 2° en bedroeg toen 193°. Het gaf de volgende resultaten bij de analyses:

I	0.2050 gr.		gaven	0.1360 gr. H_2O	en	0.4225 gr. CO_2 .
II	0.1924 gr.	"		0.1300 gr. H_2O	en	0.3956 gr. CO_2 .
III	0.2063 gr.	"		0.1388 gr. H_2O	en	0.4254 gr. CO_2 .
IV	0.2110 gr.	"		10.2 cM ³ . N bij 12.5°	en	746 mM. (gecorrigeerd).
V	0.2202 gr.	"		10.6 cM ³ . N bij 12.5°	en	745 mM. (gecorrigeerd).

gevonden:					berekend voor:	
I	II	III	IV	V		$C_{12}H_{19}O_5N$
56.21	56.08	56.24	—	—	C	55.99
7.37	7.51	7.46	—	—	H	7.45
—	—	—	5.63	5.57	N	5.48

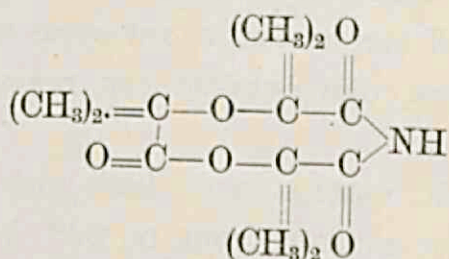
Bij een molekulairgewichtsbepaling volgens de methode der kookpuntsverhooging met het toestel van LEHNER¹⁾ gaven 0.4984 gr. stof opgelost in 11.03 gr. aceton, een verhooging van 0.33° en 0.6071 gr. stof, opgelost in 11.54 gr. aceton een verhooging van 0.395°. Gevonden molekulairgewicht 233 en 228, berekend voor $C_{12}H_{19}O_5N$ 257.

De verbinding lost zeer gemakkelijk op in chloroform en aceton, gemakkelijk in benzol en alkohol, weinig in petroleumaether en water. In basen daarentegen lost zij zeer gemakkelijk op, door zuren wordt ze weer neergeslagen; op deze wijze is het lichaam ook gemakkelijk te zuiveren. In alkohol opgelost, laat het zich echter niet met phenolphtaleïne titreeren. Kookt men met een sterke base, dan ontleedt de verbinding en er ontwijkt ammoniak. Ook tegen verhitten met sterk zoutzuur is dit produkt niet bestand, het gaat na lang koken geheel in oplossing. Deze oplossing schudde ik met aether uit, droogde de aetherische oplossing en plaatste, na verdamping van het oplosmiddel, de rest, een bijna kleurloze olie, in een exsikkator. Na eenige dagen was de olie in een kristallijne massa, die moeilijk in benzol en petroleumaether oploste, veranderd. Eenmaal omgekristalliseerd uit watervrije benzol smolt het pro-

¹⁾ Ber. 36, 1105 (1903).

dukt bij 77°, vermengd met α -oxyisoboterzuur (smelt-punt 79°) bij 78°. Het ontledingsprodukt is dus zonder twijfel met dit zuur identiek.

De eigenschappen van deze verbinding B komen mijns inziens het best overeen met een lichaam, dat de structuur:



bezit. Het zou dus een diamide zijn.

Nu kwam mij een verhandeling van TRÖGER en LÜNING¹⁾ in handen, waarin o.a. de inwerking van zoutzuurgas op monochlooracetonitril wordt beschreven. Ook zij verkregen een kristallijne massa, oplosbaar in water, welke waterige oplossing, geheel analoog aan de door mij waargenomen omzetting, spoedig kristalletjes afzette. Ook deze kristalletjes losten gemakkelijk in alkaliën op, ze bleken te bestaan uit een diamide van de formule $(\text{CH}_2\text{Cl.CO})_2\text{NH}$. Niet zoo eenvoudig verloopt de reactie bij het acetonecyanhydrine, de samenstelling $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ wijst er op, dat minstens drie molekulen van het oxynitril aan de omzetting moeten deelnemen.

De vorming van een lichaam van bovenstaande structuur behoeft dus niet te bevreemden, het gedrag tegenover sterke basen, vooral het ontstaan van α -oxyisoboterzuur door sterk zoutzuur laten zich zeer goed verklaren.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 69, 347 (1904).

Het lichaam A houd ik voor een iminoether; het is een zoutzuur zout, dat gemakkelijk oplosbaar is in water, waaruit het door een overmaat van zoutzuur wordt neergeslagen. Dit is de oorzaak, waarom het zich uit het oorspronkelijke reaktieprodukt zoo gemakkelijk laat afzonderen, daar dit toch sterk zoutzuurhoudend is. Voegt men bij een waterige oplossing van het zoutzure zout een base, dan ontstaat een neerslag van den iminoether.

Tot 280° verhit, vertoonde de base nog geen smeltverschijnselen, het zoutzure zout, bij 229° in het zwavelzuurbad gebracht, smolt onder sterke ontleding bij 231°.

De nimmer falende eigenschap van zouten van iminoethers om door water te worden ontleed, treft men ook bij deze verbinding aan. In de oplossing van het zoutzure zout ontstaat na eenige dagen door kaliumhydroxyde geen praecipitaat meer; door de oplossing te koken verkrijgt men reeds binnen enkele minuten hetzelfde resultaat. Met een base gekookt, ontwijkt ammoniak.

Eerst heb ik getracht het zoutzure zout, uit de waterige oplossing met zoutzuur neergeslagen, afgezogen en met alcohol afgespoeld, in een voor de analyse geschikten vorm te verkrijgen. Het bleek evenwel, dat deze verbinding door drogen in een droogstof of bij staan in een exsikkator voortdurend in gewicht afnam. Toen heb ik hetzelfde bij de base beproefd. Ik heb deze, daar zij in alle oplosmiddelen nagenoeg onoplosbaar is, gezuiverd door opnieuw oplossen in verdund zoutzuur en neerslaan met kaliloog. Het afgezogen neerslag werd eerst met kokend water, daarna met warmen alcohol uitgetrokken en

in vacuüm gedroogd. Na eenige uren nam de verbinding niet meer in gewicht af, wel wanneer het drogen bij 100° geschiedde; evenals bij het zoutzure zout was na dagen lange verhitting nog steeds gewichtsafneming waar te nemen.

I 0.1857 gr. gaven 0.1468 gr. H₂O en 0.3822 gr. CO₂
 II 0.1828 gr. „ 25.5 cM³. N bij 15° en 760.5 mM.
 (gecorrigeerd).

gevonden:

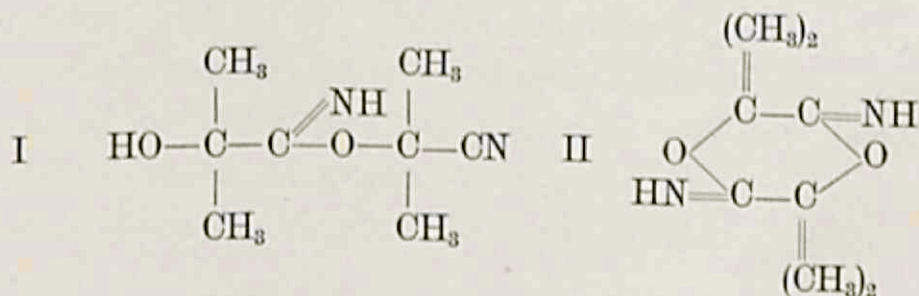
berekend voor:

I	II		C ₈ H ₁₄ O ₂ N ₂
56.13	—	C	56.41
8.78	—	H	8.29
—	16.34	N	16.50

Analyses, die ik van het zoutzure zout, na een kort verblijf in een exsikkator, heb gemaakt, wijzen op de samenstelling C₈H₁₄O₂N₂.HCl + H₂O.

Doordat ik nog geen geschikt oplosmiddel voor de verbinding heb kunnen vinden, kon het molekulair gewicht niet worden bepaald. Het hooge smeltpunt in aanmerking genomen, is het zeer goed mogelijk dat de formule verdubbeld moet worden.

Neemt men voorloopig de bovenstaande formule aan, en is het lichaam inderdaad een iminoether, dan is een structuurformule I of II niet onwaarschijnlijk.



Nogmaals zij er evenwel op gewezen, dat ik het onderzoek van de beide verbindingen A en B nog geenszins als afgesloten beschouw en de voor deze lichamen voorgestelde formules nog bevestiging behoeven.

HOOFDSTUK X.

Overzicht der resultaten.

De voornaamste resultaten, waartoe mijn onderzoekingen hebben geleid, zijn de volgende:

1°. Tal van cyaanhydrinen van ketonen, ketonzure aethylesters en aldehyden werden voor 't eerst, volgens een eenvoudige methode, in zuiveren toestand bereid.

2°. De cyaanhydrinen zijn geen bestendige verbindingen; na langen tijd, snel in tegenwoordigheid van alkalisch reageerende stoffen, is een evenwichtstoestand bereikt. Voor de meeste cyaanhydrinen werd deze bij 0° en 25° bepaald. Uit de analyses blijkt:

a. alle aliphatische aldehydecyaanhydrinen zijn uiterst weinig gedissocieerd, bij het onderzochte aromatische aldehyde, benzaldehyde, is de dissociatie wel grooter, doch nog gering.

b. aliphatische ketoncyaanhydrinen zijn alle merkbaar gedissocieerd, het geringst het monochlooracetoncyaanhydrine, 5 % bij 25°; van aceton opklimmend neemt bij het methylaethylketon en het diaethylketon de dissociatie iets af om later met het toenemen van het aantal koolstofatomen langzaam te stijgen. Zeer weinig is het onderzochte ringketon, het cyklohexanon, gedissocieerd.

c. Het cyaanhydrine van pyrodruivenzuuraethyl is uiterst weinig gedissocieerd; bij het oxynitril van acetylazijnzuuraethyl is de dissociatie ongeveer even groot als bij de ketoncyaanhydrinen.

3°. De vorming van het diacetoncyaanhydrine van URECH werd verklaard; enkele andere vertegenwoordigers van deze klasse van lichamen werden bereid.

4°. Het aangevangen onderzoek van de inwerking van zoutzuurgas op acetoncyaanhydrine heeft twee nieuwe verbindingen opgeleverd; de eerste stappen tot opheldering van hare samenstelling zijn gedaan.

STELLINGEN.

I.

LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. Trans **83**, 997 [1903]) heeft door zijn proeven niet bewezen, dat de additie van blauwzuur aan aldehyden of ketonen door cyaan-ionen wordt versneld.

II.

De door MINOVICI (Ber. **29**, 2100 [1896] en Ber. **32**, 2208 [1899]) als verschillend beschreven verbindingen van de samenstelling $C_{17}H_{15}O_3N$ zijn identiek.

III.

De formule van het natriumhyposulfiet is $NaOS.O.SO_2Na$, niet $NaO_2S.SO_2Na$. (Ber. **39**, 2814 [1906]).

IV.

Gekleurde nitrophenolen hebben een chinoïde structuur. (Ber. **39**, 1073 [1906]).

V.

Additie van zwakke zuren aan onverzadigde verbindingen wordt door basen versneld.

VI.

De thans gebruikte waarde voor het atoomgewicht van zilver (107.93) is te hoog.

VII.

Pseudophenolen hebben de phenolstructuur. (Ber. 39, 3160 [1906]).

VIII.

Stoffen, die in ongedissocieerden toestand kleurloos zijn, geven geen gekleurde ionen.

IX.

Er bestaat geen continuïteit tusschen suspensies en oplossingen.

X.

Het ammoniumchloride der vulkanische produkten is grootendeels niet sekundair gevormd.

XI.

De theorie van EBERT geeft geen bevredigende verklaring voor het bestaan van het normale elektrische veld in de atmosfeer.

XII.

Ten onrechte neemt OCHSENIUS verband tusschen woestijnen en zoutbeddingen aan.

XIII.

Voor Nederland is plaatselijke (Amsterdamsche) tijd gewenscht.

Utr
1