



Inwerking van mierenzuur op manniet

<https://hdl.handle.net/1874/256001>

40192

Phys. 19 Maart 19

INWERKING VAN
MIERENZUUR OP
MANNIET.

F. L. VAN MAANEN.

INWERKING

VAN

MIERENZUUR OP MANNIET.

Diss. Utrecht 1909

INWERKING VAN MIERENZUUR — OP MANNIET —

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. JAN DE VRIES HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG
19 MAART 1909 DES NAMIDDAGS 2 UUR DOOR

FRANS LODEWIJK VAN MAANEN

— GEBOREN TE UTRECHT —

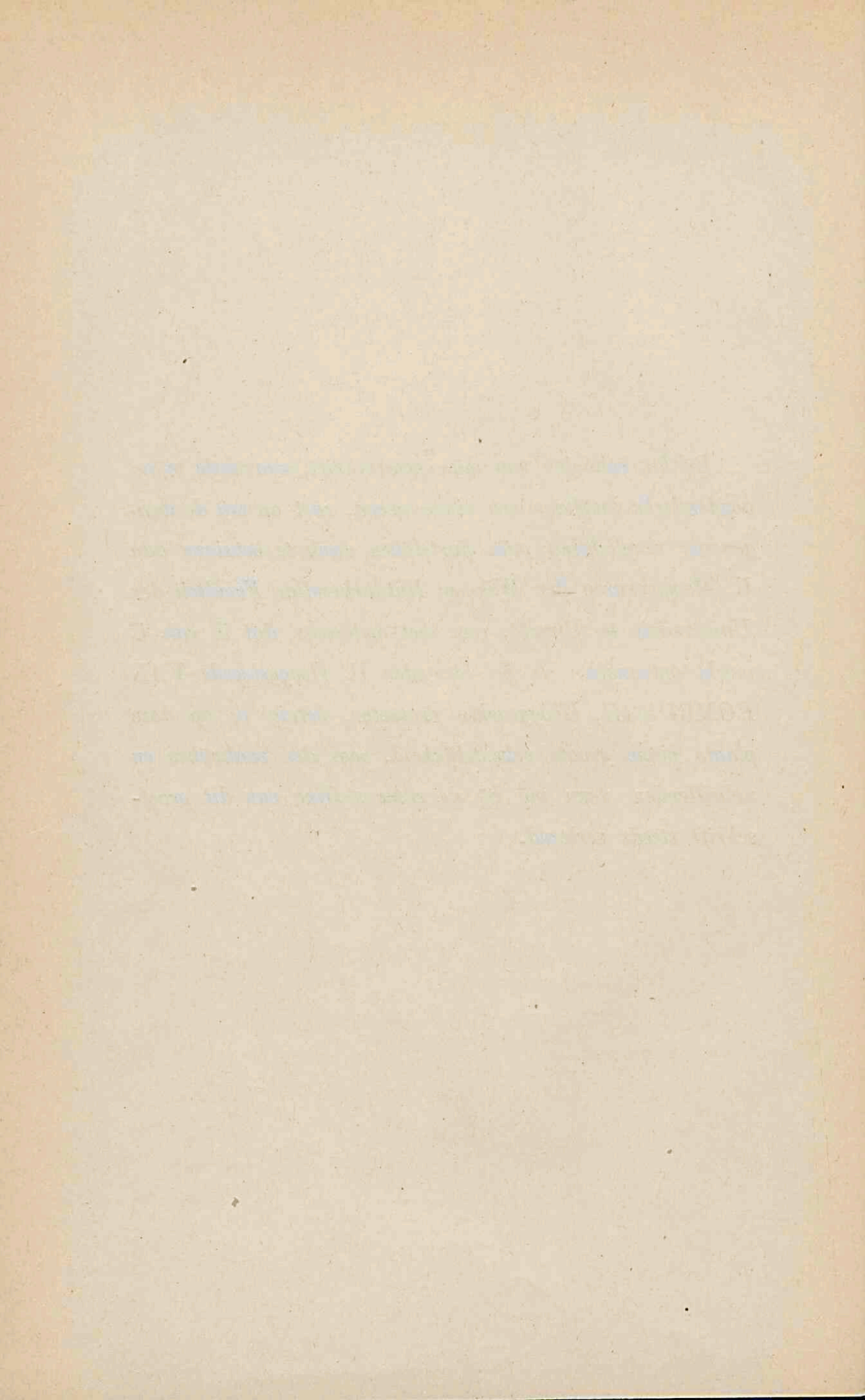


AAN

MIJNE VROUW EN

AAN DE NAGEDACHTENIS MIJNER MOEDER.

Bij het voltooien van mijn proefschrift, waarmede mijne academische loopbaan een einde neemt, rust op mij de aangename verplichting mijn hartelijken dank te betuigen aan U, Hoogleraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit der Universiteit te Utrecht, voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen. In het bijzonder U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeachte promotor, betuig ik op deze plaats mijne groote erkentelijkheid, voor den zaakrijken en welwillenden steun mij bij de samenstelling van dit proefschrift steeds verleend.



I N H O U D.

	Bladz.
INLEIDING.	1
AFDEELING I. UITKOMSTEN VAN VROEGERE ONDERZOEKINGEN	
OVER INWERKING VAN MIERENZUUR OP MEERWAARDIGE ALKO-	
HOLEN.	3
1. Inwerking van mierenzuur op aethyleenglycol	3
2. Inwerking van mierenzuur op glycerine.	5
3. Inwerking van mierenzuur op vierwaardige alkoholen . .	12
a. Op erythriet	12
b. Op penta-erythriet.	17
4. Inwerking van mierenzuur op manniet	18
AFDEELING II. EIGEN ONDERZOEK. INWERKING VAN GE-	
CONCENTREERD MIERENZUUR OP MANNIET	24
HOOFDSTUK I. Bereiding en eigenschappen van het tetrafor-	
miaat van mannitaan	24
HOOFDSTUK II. Bereiding en eigenschappen van het diformiaat	
van isomannide.	29
HOOFDSTUK III. Bereiding, afscheiding en eigenschappen van	
het hexaformiaat van manniet	40
HOOFDSTUK IV. Droge distellatie van het ruwe, vloeibare	
estermengsel en onderzoek van de gasvormige producten .	46

HOOFDSTUK V.	Eigenschappen, bromeering en reductie der bij 107° C. kokende stof (C_6H_8O)	54
HOOFDSTUK VI.	Voorloopige mededeelingen aangaande de verdere, bij de droge distellatie van het estermengsel gevormde, stoffen	66
HOOFDSTUK VII.	Droge distellatie der zuivere esters . . .	69
	a. van het diformiaat van isomannide.	69
	b. van het tetraformiaat van mannitaan.	72
	c. van het hexaformiaat van manniet	74
HOOFDSTUK VIII.	Overzicht der verkregen resultaten . . .	76

INLEIDING.

De klassieke reactie van TOLLENS en HENNINGER, die tot de vorming van allylalkohol voert, heeft betrekkelijk weinig toepassing gevonden voor de bereiding van andere, onverzadigde verbindingen, zooals uit het historisch overzicht genoegzaam zal blijken. HENNINGER slaagde er in uit erythriet-formiaten, door verhitting, butadiëen 1. 3. te bereiden, terwijl in 1906 VAN ROMBURGH en VAN DORSSSEN uit het formiaat van s. divinylglycol het hexatriëen 1. 3. 5. konden verkrijgen. De vorming van deze laatste koolwaterstof zou nu ook te verwachten zijn bij de verhitting van formiaten van manniet. Zoo zou bijv. het hexaformiaat (respectievelijk zelfs tri-, tetra- en pentaformiaat, waarin zich de formiaatresten op, voor de te verwachten reactie, gunstige plaatsen bevinden) bij ontleding, bijv. volgens deze vergelijking:

$$\text{C}_6\text{H}_8 (\text{O.OCH})_6 = \text{C}_6\text{H}_8 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H.CO.OH},$$

de verlangde koolwaterstof kunnen geven.

In overleg met Prof. VAN ROMBURGH, die zich met de studie van het gedrag van meerwaardige alcoholen bij verhitting met mierenzuur bezighoudt, koos ik als onderwerp van mijn proefschrift de inwerking van mierenzuur op manniet.

Deze reactie is vooral door FAUCONNIER bestudeerd geworden, maar de door hem verkregen resultaten zijn niet zoo afdoende, dat een vernieuwd onderzoek niet gewenscht zou zijn. Zoo is hij er bijv. niet in geslaagd den hexaester te verkrijgen, veeleer ging de inwerking van het mierenzuur met intramoleculaire afsplitsing van water uit het manniet gepaard.

Het doel van mijn onderzoek was dus in de eerste plaats te trachten formiaten van manniet in zuiveren toestand te verkrijgen, verder de ontleding dier esters te bestudeeren en, zoo mogelijk, tot een bereiding van het hexatriëen 1. 3. 5. te komen. Van zelf zou dan ook gelegenheid geboden worden, om de door FAUCONNIER verkregen producten aan een nader onderzoek te onderwerpen en onze kennis daarvan te vermeerderen.

Alvorens echter tot de bespreking der door mij verkregen resultaten over te gaan, zal het niet ondienstig zijn te vermelden wat door verschillende onderzoekers die zich met de studie van formiaten van meerwaardige alcoholen hebben beziggehouden, gevonden is.

AFDEELING I.

UITKOMSTEN VAN VROEGERE ONDERZOEKINGEN OVER INWERKING VAN MIERENZUUR OP MEERWAAR- DIGE ALKOHOLEN.

1. *Inwerking van mierenzuur op aethyleenglycol.*

Het eenvoudigste geval van inwerking van mierenzuur op een meerwaardigen alkohol zal zijn de inwerking van genoemd zuur op het aethyleenglycol. Dit vraagstuk is het eerst door HENNINGER ¹⁾ ter hand genomen.

Door inwerking van mierenzuur, geeft hij aan, het diformiaat verkregen te hebben als een kleurlooze vloeistof, die bij 174° kookt. Bij verhitting in toegesmolten buizen op 220°—240° valt deze ester uiteen in kooldioxyde, kooloxyde, aethyleen en water volgens de vergelijking:



Het gevormde water verzeept eenig diformiaat, zoodat in de buizen mierenzuur en glycol gevonden wordt.

In hetzelfde jaar ²⁾ publiceerde LORIN de resultaten van zijne proeven.

In plaats van mierenzuur gebruikte hij oxaalzuur,

¹⁾ Bulletin de la Soc. chimique de Paris N.S. XXI p. 242 [1874].

Ber. d. D. Chem. Gesellsch. 7 S. 263 [1874].

²⁾ Bull. de la Soc. chim. N.S. XXII p. 104 [1874].

welk zuur, mierenzuur leverende, dan de nader te onderzoeken werking kan verrichten. LORIN bepaalt door verzeepingsproeven de zuiverheid van zijn ester, geeft echter geen elementairanalyse. Toch kan men uit zijn getallen met groote waarschijnlijkheid besluiten, dat hij het diformiaat van het aethyleenglycol in handen heeft gehad, hoewel het bevreemden moet, dat hij deze stof bij de door hem gevolgde werkwijze verkreeg.

Het was een stof, die bij 172 à 175° C. kookt en bij verzeeping met barietwater 77.8% mierenzuur opleverde. Berekend was 77.9% .

HENNINGER ¹⁾ komt in een stuk, dat eenige jaren later verscheen, op zijn vroeger onderzoek terug en deelt nu mede, dat hij bij inwerking van mierenzuur op aethyleenglycol een vloeistof verkrijgt, die bij 175.5° overgaat.

Uit zijn verzeepingsproeven, waarvan de uitkomsten variëeren tusschen 68 en 67.8% , blijkt, dat hij een mengsel van di- en monoformiaat in handen heeft gehad. De mono-ester toch eischt 51.11% en de di-ester 77.9% .

HENNINGER onderzocht de ontleding in toegesmolten buizen bij 220° — 280° . De producten, die hierbij ontstaan zijn aethyleen, koolzuurgas, kooloxyde, water, glycol en mierenzuur. Het is een gewaagde poging om met deze gegevens vergelijkingen op te stellen. Boven-dien kwam het mij bij 't lezen van de opgaven van LORIN en HENNINGER vreemd voor, dat LORIN's diformiaat, bij 172° à 175° C. kokend, het goede mierenzuurgehalte geeft en dat van HENNINGER, ook bij 175° C. kokend,

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique Série 6, Tome 7, p. 231 [1886].

een mengsel van di- en monoformiaat blijkt te zijn.

De kookpunten der formiaten schijnen niet zoover uiteen te liggen. Misschien zal men den di-ester zuiver kunnen krijgen door een mengsel, waarin hij zich bevindt, te doen bevriezen.

Het zuivere monoformiaat is dus niet bekend en het is wenschelijk het diformiaat van het aethyleenglycol nader te onderzoeken ¹⁾. Waren beide esters chemisch zuiver bereid, dan zouden zij eerst ieder afzonderlijk boven hun kookpunt verhit moeten worden en dan het mengsel. Wellicht was dan het verloop der reacties mede te deelen in den vorm van een vergelijking.

2. *Inwerking van mierenzuur op glycerine.*

De inwerking van mierenzuur op glycerine is door meerdere scheikundigen bestudeerd geworden. Het onderzoek van LORIN, waarvan de resultaten in een reeks van stukken ²⁾ zijn neergelegd, werd ondernomen om de gunstigste voorwaarden voor de mierenzuurbereiding te vinden, door een mengsel van glycerine en oxaalzuur te verhitten ³⁾. In een zijner publicaties ⁴⁾ zegt LORIN, dat zich monoformine van glycerine als reactie-

¹⁾ Onderzoekingen over het gedrag van formiaten van glycolen bij verhitting zijn in het Org. Chem. Lab. te Utrecht in gang.

²⁾ Bulletin de la Soc. chimique de Paris N. S. V, p. 7 [1866] XX p. 242 [1873], XXI p. 409 [1874], XXII p. 52 en pag. 104 [1874], XXIV p. 22, p. 436 [1875].

³⁾ VAN BEMMELN (Scheik. Verh. en Onderz. uitgeg. door G. J. MULDER Dl. II, Onderzoekingen, blz. 22 [1859]) heeft aangetoond, dat vóór het optreden van mierenzuur er een oxaalzure ester van glycerine ontstaat.

⁴⁾ Compt. Rend. 82 p. 630 [1876].

product zou vormen met sporen van hogere forminen, zonder echter de bewijzen hiervoor aan te voeren.

TOLLENS en HENNINGER ¹⁾ hebben getracht het vraagstuk op te lossen, hoe het mierenzuur aanwezig is, dat ontstaat bij verhitting van oxaalzuur met glycerine bij de allyl-alkoholbereiding. Zij verhitten glycerine met een vierde deel van zijn gewicht aan oxaalzuur op 215°. De verkregen massa werd met vochtigen aether uitgeschud en na afdistilleeren van den aether, de rest in vacuo gedistilleerd; zoo verkregen zij een vloeistof, die kleurloos en neutraal was en geanalyseerd werd. De analyses gaven 39.52% C en 7.75% H, het monoformine vereischt 40% C en 6.67% H. Verzeepingsproeven deden zij niet. De vraag, die zich genoemde onderzoekers stelden, is dus hiermede niet opgelost, te minder nog daar het TOLLENS ²⁾ door uitschudden met drogen aether niet gelukte een vloeistof van de samenstelling van monoformine te krijgen. Bovendien halen TOLLENS en HENNINGER LORIN's mierenzuurbereiding aan en hebben dus buiten beschouwing gelaten het verschil in gewichtsverhouding van oxaalzuur en glycerine, bij hunne eigen proeven en die van LORIN.

VAN ROMBURGH ³⁾ heeft zich in 1881 deze vraag, n.l. of bij de bereiding van mierenzuur, uit glycerine met oxaalzuur, inderdaad monoformine optreedt, opnieuw gesteld en het residu in een retort, waarin de mieren-

¹⁾ Ann. der Chemie u. Pharm. 156 S. 140 [1870].

²⁾ Loc. cit. S. 141.

³⁾ Compt. rend. 93 pag. 847 [1881]. Maandblad voor Natuurwetenschappen XI blz. 8 [1882].

zuurbereiding volgens LORIN had plaats gevonden, met aether uitgetrokken. De aether werd afgedistilleerd en het resteerende deel gefractionneerd. Bij 20 m.M. druk werd het grootste deel opgevangen in twee fracties tusschen 165° tot 175° C. Van fractie A (hoogstkokende) en van fractie B (laagstkokende) werden elementairanalyses gemaakt en van iedere fractie verzeepingsproeven.

Fractie A gaf 58.3 % mierenzuur.

Fractie B " $\left\{ \begin{array}{l} 58.06\% \\ 57.5\% \end{array} \right.$ mierenzuur.

Het monoformine eischt 38.33% en het diformine 62.16%. Beide fracties waren dus voor het grootste deel diformine.

Nu trachtte VAN ROMBURGH het diformiaat hieruit te trekken, door behandeling met aether, hetgeen een product leverde, dat 59.2% mierenzuur bevat. Door een voortgezette fractionneering kon hieruit afgescheiden worden een stof, die 60.2 % mierenzuur gaf. Het kookpunt bleek bij 30 m.M. druk 163°—166° te zijn.

Het was te verwachten, in analogie met de straks gemelde formiaten van glycol, dat dit diformine van glycerine zich splitsen zal in allylformiaat, kooldioxyde en water. Volgens TOLLENS en HENNINGER ¹⁾, zou het monoformine zich ontleden in koolzuurgas, water en allylalkohol. Uit diformine kan echter door verzeeping monoformine ontstaan. Mierenzuur splitst zich bovendien bij verhoogde temperatuur in water en kooloxyde.

¹⁾ Ann. der Chemie und Pharm. 156 S. 140 [1870].

Er zijn dus te verwachten:

- | | | |
|---------|---|----------------------------------|
| | { | 1°. allylformiaat. |
| | | 2°. allylalkohol. |
| | | 3°. mierenzuur. |
| | | 4°. water. |
| gassen: | { | 1°. kooldioxyde. |
| | | 2°. kooloxyde (in geringe mate). |

De proeven hebben bevestigd, wat vermoed werd. De temperatuur, waarbij de ontleding begon, bleek 175° à 180° C. Kooldioxyde en somtijds 5 % kooloxyde konden duidelijk aangetoond worden. De vloeistof, die overdistilleerde, vormde twee lagen, waarvan de onderste uit water, mierenzuur en allylalkohol bestond en de bovenste uit weinig allylalkohol benevens een vloeistof met stekenden reuk, die in alle eigenschappen overeenkwam met allylformiaat. Laatstgenoemde stof vormde een belangrijk deel. Het is van groot belang gebleken uit elkaar te houden de verhitting volgens LORIN, d. w. z. de verhitting gevolgd voor de bereiding van mierenzuur, nl. overvloed van oxaalzuur met glycerine en lagere temperatuur en daar tegenover die, zooals HENNINGER en TOLLENS ze deden. Deze scheikundigen toch, verhitten glycerine slechts met $\frac{1}{4}$ deel van zijn gewicht aan oxaalzuur en de temperatuur, waarbij de allylalkohol zich vormde, was van 205°—260°.

LORIN meende, al voert hij geen bewijzen aan, dat zich bij het door hem gevolgde, welbekende recept, een monoformine vormt. VAN ROMBURGH heeft nu evenwel aangetoond, dat volgens de manier van LORIN geen mono-, maar een diformine gevormd wordt. Uit dit

alles blijkt dus, zoo zegt de schrijver van dit stuk, dat bij de bereiding van mierenzuur met gewoon oxaalzuur de tusschen-reactie in de vorming van een diformiaat bestaat en bij de allylalkoholbereiding in de vorming van een monoformine. Het wordt zeer waarschijnlijk door de verhitting van diformiaat met veel (5 v. gewicht) glycerine. Het gasmengsel, dat verkregen werd, bestond in het begin uit 20 % kooloxyde en voor het overige uit kooldioxyde. Bij opvoering der temperatuur van 220° tot 240° bedroeg het kooloxyde-gehalte 65 %. Het distellaat woog 18 gram en hieruit kon 10 gram droge allylalkohol afgescheiden worden.

Werd nu bij de gewone allylalkoholbereiding eerst diformiaat gevormd, dan zou de opbrengst aan allylalkohol veel geringer zijn en zou er meer kooloxyde moeten optreden.

Wel kan men een ernstig vermoeden uitspreken, maar er bestaat geen zekere verklaring voor deze inwerking. VAN ROMBURGH trachtte nu een bereiding voor de forminen te vinden en op grond van een eventueele vormingswijze, gegevens voor de structuur vast te stellen.

Hij maakt gebruik van de groote verbindingsneiging tusschen halogenen en metalen en wil een reactie doen plaats grijpen tusschen de chloorhydrinen en natriumformiaat. Monochloorhydrine werd met droog natriumformiaat verhit op 160° in een oliebad. Weinig kooloxyde ontweek en na uittrekken van het ruwe product met alcohol, bleef een kristal massa over.

Na het afdistilleeren van den alkohol, verhitte hij het residu. Onder ontwikkeling van kooloxyde werd de massa ontleed. Bij een tweede proef bij 130° C. ondernomen, werden zeer kleine hoeveelheden stof met allylreuk afgescheiden. Verder is hierbij het ontstaan van aethylformiaat aangetoond, dat waarschijnlijk zijn oorsprong vindt in aanwezigheid van mierenzuur door verzeeping der esters en in den alkohol vooruit toegevoegd om de massa te extraheeren.

De bereiding van een diformine werd beproefd door verhitting van dichloorhydrine en natriumformiaat. Deze poging leidde ook niet tot het doel, evenmin als verhitting van epichloorhydrine met natriumformiaat. In de hoop eerst den mono-ester van het epihydrine te verkrijgen en dan de aethyleen-oxydebinding te doen openspringen onder invoering van een tweede mierenzuurgroep, werd deze proef uitgevoerd, evenwel met negatief resultaat, niet alleen bij 100° , maar zelfs bij 130° na 92 uren inwerking.

Met kaliumformiaat had een andere reactie plaats. De temperatuur werd opgevoerd tot 150° en onder ontwikkeling van kooloxyde een lichtbruine massa verkregen. Uitschudden met aether leverde na het gebruikelijke afdistilleeren en fractionneeren van het residu geen positief herkende stof.

Om het triformine te bereiden, werd kaliumformiaat en trichloorhydrine 20 uren bij 130° verhit.

Bij uitschudden met aether en daarop volgende bewerking van deze aetherische oplossing, werd het trichloorhydrine onveranderd verkregen. Ook in een milieu van

mierenzuur werken gemelde stoffen niet op elkaar in.

Een derde poging bestond in het verhitten van het diformine van glycerine met watervrij oxaalzuur; ook hier werd het diformine zoo goed als onveranderd terug verkregen. Dit was de stand van het onderzoek in 1881. In 1906¹⁾ vatte VAN ROMBURGH dit laatste vraagstuk op nieuw aan en gelukte hem de oplossing ervan.

Hoewel LORIN, die vroeger slechts de vorming van een monoformine had aangenomen, echter, nadat het diformine bekend geworden was, dit als zeer natuurlijk tusschenproduct beschouwt en zelfs aangeeft²⁾, dat hij volgens de derde manier, die zoo juist besproken werd, door grooter quanta watervrij oxaalzuur te gebruiken, een product kon verkrijgen, dat 75 % mierenzuur bevatte, gelukte het hem niet het triformine zuiver af te scheiden.

Niet gelukkiger was HENNINGER³⁾ geweest, die door inwerking van gekristalliseerd mierenzuur op diformine een product verkreeg, dat bij verzeeping 70.4 % mierenzuur gaf, terwijl triformine 78.4 % vereischt.

Ofschoon VAN ROMBURGH deze gegevens juist bevond, door de proeven van LORIN te herhalen reeds voor 1906, bleef het verkregen triformine toch nog steeds verontreinigd met eenige percenten van het diformine. Pogingen om zuiver triformine door inwerking van diformine met watervrij mierenzuur te verkrijgen, leidden evenzeer niet tot het gewenschte resultaat. Daarentegen

¹⁾ Kon. Akad. v. Wetenschappen. Verslag 30 Juni 1906.

²⁾ Compt. Rend. 100, p. 283, [1885].

³⁾ Ann. d. Chimie et Phys. Série 6. T. 7, p. 233 [1886].

werd door uitvriezen van een bijna zuiver triformiaat in vloeibare ammoniak, een kristal massa verkregen, waaruit na verdere zuivering, een volkomen kleurloos, bij 18° smeltend product afgescheiden werd, dat het juiste mierenzuurgehalte had. Het soortelijk gewicht, de moleculaire refractie en het kookpunt worden in gemeld stuk als gewenschte constanten opgegeven.

Snel verhit, laat het zich zonder noemenswaardige ontleding bij de gewone drukking distilleeren.

Bij langzame verhitting treedt bij 210° een gasontwikkeling op en bij geleidelijke stijging der temperatuur, blijken de gassen te bestaan uit kooldioxyde en kooloxyde.

De vloeistof in den ontvanger bestaat uit allylformiaat, eenig mierenzuur, een weinig allylalkohol en in de kolf blijft een geringe hoeveelheid glycerine achter.

3. *Inwerking van mierenzuur op vierwaardige alkoholen.*

a. *Op erythriet.*

HENNINGER heeft reeds in 1873 ¹⁾ dit onderwerp ter hand genomen en eenige voorloopige proeven in deze richting gedaan. In 1886 ²⁾ heeft hij zijne resultaten uitvoerig vermeld, waarvan ik hieronder de hoofdtrekken ga mededeelen.

De inwerking hangt echter ten nauwste samen met voorafgaande vorming van esters, en dus schijnt het mij

¹⁾ Bull. de la Soc. chimique de Paris, N.S. XIX, p. 145, [1873].

²⁾ Annales de Chimie et de Physique Série 6, T. 7 p. 209 [1886].

regelmatiger toe eerst de esters van mierenzuur en erythriet te bespreken.

Na vele proeven genomen te hebben, komt hij tot de conclusie dat men het tetraformiaat van erythriet kan maken op tweeërlei wijze:

1°. Het ruwe mengsel van formiaten van erythriet eerst verhitten met zijn 20 voudige hoeveelheid mierenzuur van S. G. 1,18 en vervolgens het residu, dat na afdistilleeren van 't zuur overblijft op nieuw met 10 voudige hoeveelheid 100 % zuur verwarmen. Het residu, dat nu overblijft na afdistilleeren, wordt uit absoluten alkohol omgekristalliseerd.

2°. Direct verhitten met mierenzuur van S. G. 1.18 en vervolgens met 100 % zuur en daarna het residu omkristalliseeren.

Het smeltpunt is 150° en het mierenzuurgehalte 78.8 % (berekend op tetraformine 78.6 %). Dit is het eenige formiaat van de 4 denkbare, dat dus bekend is.

Zijn publicatie begint echter met eenige beschouwingen, die gevolgd worden door het eigenlijke onderzoek. Door verhitting van mierenzuur S. G. 1.185 met erythriet ($2\frac{1}{2}$ deel met 1 deel erythriet), gedurende 6 uren en daaropvolgend afdistilleeren tot de temperatuur van de vloeistof 190° à 200° C. was, werd een rest verkregen, die bij bekoeling een mierenzuurgehalte van 49 % à 50 % had en een mengsel van formiaten was, hoewel het getal nabij dat voor diformiaat (51.7 %) komt.

Dit mengsel van formiaten gaat hij ontleden en bij $210-220^{\circ}$ neemt hij een levendige gasontwikkeling waar,

terwijl een zwak gekleurde vloeistof, met een karakteristieken geur, overdistilleert. Gedurende het proces stijgt de thermometer tot 250° à 255° .

Gevormde gaspen zijn: Kooloxyde en kooldioxyde en een koolwaterstof C_4H_6 , crotonyleen (butadiëen 1,3). De vloeistof in den ontvanger is een samengesteld mengsel van water, mierenzuur, monoformiaat van een onverzadigd glycol, genaamd erythrol of crotonyleenglycol $C_4H_6(OH)_2$, en van twee stoffen, die isomeer zijn en tot formule C_4H_6O hebben. De eene is het crotonaldehyde en de andere een verbinding, waarvoor HENNINGER den naam dihydrofurfuraan invoert.

Hij stelt eenige vergelijkingen op, uitgaande van de veronderstelling, dat hij een diformiaat in handen had, hoewel hij zelf in den aanvang zegt, dat wel het verzeepingsgetal van den di-ester gevonden werd, maar dat het toch een mengsel is.

Gedeeltelijk in den ontvanger en gedeeltelijk als residu wordt een dikke vloeistof gevonden, die het eerste anhydride van erythriet, n.l. erythraan $C_4H_8O_3$, blijkt te zijn. Meerdere malen zijn deze proeven herhaald. Tevens wordt opgegeven de gewichtsverhouding volgens welke het proces plaats had.

Door gefractionneerde distillatie verkrijgt men eerst mierenzuur, vervolgens een stof kokend bij 191° à 193° C., hoofdzakelijk den mono-ester van een onverzadigd glycol, n.l. het erythro-glycol. Bij verzeeping en distillatie verkreeg hij het onverzadigde glycol zelf, waarvan een goede analyse opgegeven is. Deze laatstgenoemde stof addeert broom; echter is dit additieproduct niet

geanalyseerd, hetgeen van belang geweest zou zijn.

Het monoformiaat van het erythrol is in 't geheel niet zuiver, want het verschilt 7 % in mierenzuurghalte van de berekende waarde.

Het monoformine met water verhit op 200—210° geeft crotonaldehyde, waarbij men dus eene verzeeping moet aannemen en verder eene ontleding van het gevormde onverzadigde glycol — onder gelijktijdige intramoleculaire atoomverschuiving — tot crotonaldehyde (en condensatie-produkten).

Hij stelt daarvoor de volgende vergelijking op:



De koolwaterstof C_4H_6 , die zeer vluchtig is, heeft een intensieven reuk. Er wordt een tetrabromide verkregen, door het gasmengsel, van de ontleding afkomstig, te leiden door broom.

Van het kristallijne bromide wordt een koolstof- en waterstofbepaling gemaakt. De uitslag van de elementairanalyse leert hem, dat de formule $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ is. Het smeltpunt komt overeen met dat van het crotonyleen-tetrabromide van CAVENTOU.

HENNINGER meent, dat hij de koolwaterstof $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ onderhanden heeft. Dit zou dus het butadiëen 1.3 zijn, waarin een geconjugeerd systeem aanwezig is. Het zou dus wel interessant geweest zijn, hier ook een dibromide van te maken.

De overeenkomst van HENNINGER's aldehyde en crotonaldehyde, wordt m. i. niet geheel zeker vastgesteld door eenige S. G. bepalingen, die in de 3^{de} decimaal niet overeenstemmen, benevens door overeenkomst in kook-

punt. Dihydrofurfuraan en crotonaldehyde zijn door nauwkeurige fractionneering van elkaar gescheiden geworden. Het dihydrofurfuraan is zeer bestendig tegen bases en kan zelfs 5 uren bij 180° C. met eene geconcentreerde kalioplossing verhit worden, zonder te veranderen.

Om het broomproduct $C_4H_6OBr_2$, afgeleid van het dihydrofurfuraan, te maken, worden oplossingen van deze laatstgenoemde stof en broom in tetrachloorkoolstof, bij elkaar gevoegd. Van de broomoplossing is de sterkte bekend en het blijkt, dat er 2 at. broom opgenomen worden. Het bromide is geanalyseerd en de uitkomst wijst op een dibromide.

Dihydrofurfuraan levert met phosphorpentachloride, furfuraan. Behalve analyses worden eenige eigenschappen besproken van deze stof, o.a. dat er een mono- en dibroom-substitutieproduct van te maken zijn.

Bij de gefractioneerde distillatie van het ruwe mengsel van stoffen, afkomstig van de droge distillatie van het estermengsel van erythriet, werd, behalve de reeds gemelde lichamen ook verkregen het eerste anhydride van erythriet, namelijk het erythraan bij 200—270°. Gedeeltelijk bevindt zich deze stof, zooals reeds werd opgemerkt, ook in het residu in de kolf.

Na een langdurige bewerking gelukte het HENNINGER het product zoodanig te reinigen, dat het bij 18 m.M. tusschen 150° en 158° overging. Analyses wijzen echter uit, dat het nog geen volkomen zuiver product is. Evenwel kan men met HENNINGER aannemen, dat het hoofdzakelijk erythraan is, want het vormt met HCl een product, dat identiek is met het dichloorhydrine van erythriet.

Als tweede bewijs, dat het product werkelijk in hoofdzaak erythraan is, heeft gemelde scheikundige erythriet, onder invloed van zwavelzuur, water laten afsplitsen en het verkregen product gezuiverd en geanalyseerd. Het kookpunt was 154° à 155° bij 18 mM. en dus vrij wel overeenstemmend met het zooeven gemelde grootere interval.

Andere stoffen, zooals het tweede anhydride van erythriet, zijn voor ons, als niet samenhangend met het onderwerp, op het oogenblik van geen belang.

b. *Op penta-erythriet.*

VAN ROMBURGH ¹⁾ heeft door verhitten van penta-erythriet, $C(CH_2OH)_4$, met een overmaat (8 mol.) van mierenzuur, den tetraester van genoemden alcohol bereid. De verhitting geschiedde zoodanig, dat het onverbruikte zuur met het gevormde water langzaam overdistilleerde en de temperatuur van de vloeistof niet boven 120° werd gebracht.

De uitkomst van de elementairanalyses en de verzeepingsproeven zijn geheel in overeenstemming met de getallen, die het tetraformiaat eischt.

Bij de droge distellatie van den ester, die ondernomen

werd om tot de koolwaterstof

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

te komen,

bleek, dat bij 220° gasontwikkeling begint, om bij 230° zeer sterk te worden. Het gas is merkwaardiger wijze enkel kooloxyde. In de kolf blijft zuiver penta-erythriet

¹⁾ Kon. Akad. v. Wetensch. Verslag v. 29 Juni 1907.

achter. Het blijkt uit deze reactie, waarvan de uitkomst voor de verklaring van door mij waargenomen feiten niet zonder belang is, dat de vorming van een driering onder deze omstandigheden niet intreedt. .

4. *Inwerking van mierenzuur op manniet.*

De inwerking van oxaalzuur, waarbij, zooals bekend is, mierenzuur gevormd wordt, dat dan verder op den meerwaardigen alcohol inwerkt, is het eerst door W. KNOP ¹⁾ bestudeerd.

Hij smolt manniet en gekristalliseerd oxaalzuur in een luchtbad op 110° en verhitte dit mengsel gedurende meerdere uren op 95°. Er ontstond mierenzuur en koolzuur en een stroop, die bij het koud worden tamelijk vast wordt en helder blijft. Deze stroop is gemakkelijk oplosbaar in alcohol van 90 % en valt dan geleidelijk uiteen in mierenzuur en manniet. Toevoeging van een basis bewerkte spoedige ontleding (verzeeping zegt men tegenwoordig) in manniet en een mierenzuurzout. Knop neutraliseerde de massa achtereenvolgens met verschillende bases. Onveranderd manniet kan er niet zijn, want hij werkte met overmaat oxaalzuur. Vervolgens gebruikte hij overmaat der basis en sloeg het overgebleven deel hiervan met koolzuur neer en filtreerde af, om ten slotte in te dampen.

Het bij 110° C. gedroogde residu gaf analyse-getallen, die fraai overeenstemden met de berekende, in de veronderstelling, dat het residu een mengsel is van gelijk

¹⁾ Ann. der Chemie u. Pharm., 74, S. 348 [1850].

aantal moleculen manniet en calciumformiaat. KNOP meent hiermede als zeker aangetoond te hebben, dat hij een diformiaat in handen heeft gehad. Dat dit niet zoo is, zou een te stoute bewering zijn.

Wel echter maak ik opmerkzaam op het zoo straks volgende onderzoek, door mij verricht over de reactie van mierenzuur op manniet, waarbij blijken zal, dat ik herhaalde malen mengsels in handen had, die vrij nauwkeurig het verzeepingsgetal van den di-ester van manniet hadden en het toch bij nader onderzoek niet bleken te zijn.

v. BEMMELEN ¹⁾ is er in geslaagd door de inwerking van oxaalzuur op mannitaan, een mannitaan-oxaalzuur te verkrijgen. Bij de voortgezette verwarming van mannitaan en oxaalzuur met water distilleerde er een vloeistof over, die mierenzuur bevat, terwijl er mannitaan-oxaalzuur, gemengd met mannitaan, achter bleef.

Mierenzure esters zullen, indien ze onder deze omstandigheden al gevormd waren, ontleed zijn.

De inwerking van mierenzuur op manniet werd het eerst bestudeerd door TOLLENS en HENNINGER.

TOLLENS en HENNINGER ²⁾ hebben manniet met mierenzuur verhit en gevonden, dat bij 220° een opschuimen optreedt en er bij 270° koolzuurgas ontwijkt, terwijl er een dikke gele vloeistof overdistilleert. Deze werd, na drogen met potasch, gefractionneerd. De fracties van 250°—260° en van 265°—278° werden geanalyseerd en gaven resp. gem. 50.73 % en 53.2 % C en 7.25

¹⁾ Scheik. Verh. en Onderz. uitgegeven door G. J. MULDER, Dl. II, Onderzoekingen blz. 23 [1859].

²⁾ Ann. d. Chemie u. Pharm. 156, S. 141 [1870].

en 7.85 % H. Ze hebben voor deze stoffen geene formules opgesteld en vermelden nog, dat de reuk ervan aan het parasorbinezuur van Hofmann herinnert. Smelten met kali gaf slechts harsachtige producten.

Later is HENNINGER op deze inwerking teruggekomen ¹⁾ en hij vermeldt, dat er mierenzure esters van mannitaan ontstaan. De ontleding bij verhitting verloopt niet eenvoudig en het is hem slechts gelukt één product zuiver af te scheiden als een in vacuo bij 150° kokende vloeistof, die volgens hem waarschijnlijk de formule $C_6H_5O(OH)_2$ heeft.

Daarna heeft FAUCONNIER ²⁾ deze reactie uitvoerig bestudeerd.

Na eene algemeene inleiding, waarbij hij wijst op het feit, dat mierenzuur op een meerwaardigen alcohol een zoodanigen invloed oefent, dat deze in waardigheid afneemt en wel onder verlies van 2 OH groepen, terwijl tevens de gevormde stof een onverzadigd karakter krijgt, en dat het mierenzuur in de tweede plaats wateronttrekkend werkt, begint hij de resultaten van zijn onderzoek mede te deelen.

Manniet wordt verhit gedurende 8 uren met $2\frac{1}{2}$ maal zijn gewicht aan mierenzuur, van 1.18 S. G. (dus ongeveer 80 %). Vervolgens distilleerde hij, terwijl de thermometer tot in de vloeistof reikte, tot 180° C. af. Het residu, dat bij die temperatuur nog in de kolf is,

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 7 S. 264 [1874].

Bull. de la Soc. chim. N. S. XXI p. 242 [1874].

²⁾ Compt. Rend. 100 p. 914, [1885].

is bruinachtig en stroperig en wordt bij bekoeling kristallijn.

Een titreering toonde, dat dit product ongeveer 40 % mierenzuur gebonden bevat, en dat het dus een mengsel van mono- en diformiaat zal zijn. Verving hij manniet door mannitaan, dan verliep alles op dezelfde wijze, zoowel wat het deel betreft van het onderzoek, dat zoo juist medegedeeld werd, als wat de ontleding bij droge distillatie betreft.

Deze ontleding begint bij 210° C., terwijl er een vloeistof overdistilleert van een geelachtige tint en er een gasmengsel ontstaat van kooldioxyde en kooloxyde.

Het distellaat levert bij fractionneeren:

1°. Een vloeistof bij gewone drukking kokend bij 107° tot 109°, bijna onoplosbaar in water, oplosbaar in alcohol, chloroform, aether en zwavelkoolstof, die een doordringenden, kenmerkenden reuk bezit, welke doet denken aan dien van carbylamine en mostaardoliën.

De formule, die FAUCONNIER er aan geeft, is C_6H_8O .

Analyse:

	C	H
Gevonden:	74.57	8.53
	75.91	8.54
berekend:	75.00	8.38 voor C_6H_8O .

Voor de dampdichtheid werd gevonden 3.35 en 3.39 t. o. v. lucht; berekend 3.32.

Het soortelijk gewicht bij 0° C. t. o. v. water van 4° was 0,9396.

De stof is linksdraaiend en wel is in 2 % oplossing van zwavelkoolstof en bij een lengte der kolom van 0.2 Meter

$$[\alpha]_D = - 168^\circ 24'.$$

2°. Isomannide, $C_6H_{10}O_4$, een stof, die reeds door hem vroeger verkregen was bij de droge distillatie van manniet ¹⁾.

3°. Een kleurlooze, stroperige vloeistof, met een kookpunt van 157° bij een druk van 17 mM., die naar alle waarschijnlijkheid voor formule heeft $C_6H_{10}O_3$. De cijfers gevonden bij analyse:

C	H
54.31	7.73
54.42	7.75

wijken vrij sterk af van die berekend voor bovenstaande formule, (C 55.39, H 7.69) zoo merkt FAUCONNIER op.

Hij vermoedt, dat deze stof nog een zeker quantum isomannide bevat, waarvan ze lastig te scheiden is, daar beide stoffen hetzelfde kookpunt hebben en beide in dezelfde oplosmiddelen oplossen.

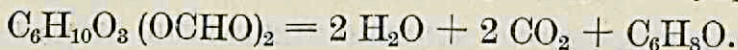
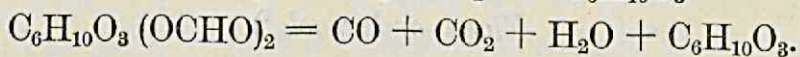
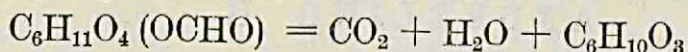
Vervolgens houdt hij de volgende korte opsomming van reacties, die de inwerking weergeven, welke hij zooeven beschreef.

1°. Vorming van mannitaan door waterverlies van manniet.

2°. Esterificatie van mannitaan onder vorming van mono- en diformiaat.

¹⁾ Compt. Rend. 95, p. 991 [1882].

3°. Ontleding van deze esters volgens de volgende vergelijkingen:



4°. Mannitaan verliest water onder vorming van isomannide.

Hoewel FAUCONNIER zegt hier nader op terug te zullen komen, vind ik in de litteratuur geen verdere opgaven van zijn hand.

FAUCONNIER heeft naar mijn meening het doel, dat hij zich gesteld had, in geen en deele bereikt.

Het streven van FAUCONNIER was, zooals uit den inhoud van zijn stuk blijkt:

vooral nadere opheldering te geven over producten bij de droge distellatie ontstaan, maar bovendien om verband te leggen tusschen deze producten en de intermediair gevormde esters.

De producten der droge distellatie heeft hij geïdentificeerd, hoewel straks bij de behandeling van mijn onderzoek zal blijken, dat mijn resultaten van de zijne verschillen, maar de esters heeft hij niet zuiver afgescheiden en dus zijn de vergelijkingen, opgesteld aan het eind van zijn onderzoek, niet meer dan vage vermoedens.

Een monoformiaat en een diformiaat van mannitaan zijn door mij, hoewel ik herhaalde malen het mengsel van formiaten door kristalliseeren ontward heb, nimmer aangetoond kunnen worden.

AFDEELING II.

*Eigen onderzoek*¹⁾.

INWERKING VAN GECONCENTREERD MIERENZUUR OP MANNIET.

HOOFDSTUK I.

Bereiding en eigenschappen van het tetraformiaat
van Mannitaan.

Het doel van mijn onderzoek was o.m. de reactieproducten van manniet en mierenzuur te bepalen. Ik deed dit aan de hand van het voorafgaande onderzoek van FAUCONNIER.

50 Gram manniet en 360 c.M³. geconcentreerd mierenzuur, werden in rondkolven, ieder van 1 L. inhoud en van een luchtkoeler voorzien, verwarmd tot een begin van koken valt waar te nemen, gedurende ongeveer 6 uren. Deze verhouding is op 1 Mol. manniet ongeveer 30 Mol. mierenzuur. Over het percentage van het aangewende zuur zal straks nader gesproken worden.

Het verhitten zette ik, evenals FAUCONNIER, 6 uur voort. De overmaat, of liever het onverbruikte mierenzuur, alsmede het gevormde water, werden dan voor de helft bij gewonen druk en voor de andere helft in

¹⁾ Het onderzoek is slechts ten deele uitgevoerd in het Org. Chem. Lab. te Utrecht.

vacuo afgedistilleerd. Dit laatste had tengevolge, dat de opbrengst aan gekristalliseerd product groter was. Er distilleert een verdunder zuur af dan het gebruikte, hetgeen uit de volgende gegevens blijkt:

100 gram manniet werd over 2 kolven verdeeld met 2 maal 360 cM³. mierzuur van 80.1 % verhit. De eene helft bij gewonen druk afgedistilleerd had een sterkte van 75.04 % en de andere, tweede helft, die in vacuo verwijderd werd, een sterkte van 76.8 %. Gemiddeld was de sterkte 75.8 %.

2° maal het residu op dezelfde wijze behandeld met zuur van 90.8 %. De sterkte daarvan was na afdistilleeren 88.8 %.

3° maal verhit met zuur van 98.9 %.

Bij bekoeling kristalliseerde er toen een witte stof uit, die, afgezogen, een gewicht had van 4 gram en, zonder verdere zuivering, een smeltpunt van 210° C. Daarna eerst werd het zuur afgedistilleerd; dit had een sterkte van 96.1 %. De vloeibare distillatierest werd uitgegoten in een stopflesch en ter bekoeling ter zijde gezet. 's Zomers bleek vooral een weinig ijswater, als omringende vloeistof, bevorderlijk te zijn voor het vast worden. De geheele massa is na afkoeling een stevige kristalbrij geworden, zoodat men de flesch kan omkeeren, zonder dat de inhoud neiging vertoont eruit te vloeien. Toch kan men door middel van een Büchnersche trechter er een dikke stroop afzuigen. Uit deze stroop scheidden zich nog eenmaal kristallen af, die weer afgezogen werden. De zwak geel gekleurde koek wordt van het filter afgenomen, met een weinig watervrijen

aether in een mortier gewreven, waardoor het geheel tot een deegachtige massa wordt. Opnieuw afgezogen, werd een harde, van aanhechtende stroop bevrijde koek verkregen, die 40 gram woog. Na oplossen in ± 400 cM³. kokenden absoluten alkohol en affiltreeren op het stoomfilter, kristalliseerde bij bekoeling 15 gram stof uit met een smeltpunt van 135° C. Vervolgens kristalliseerde ik dit product eenige malen om en kon zoo het smeltpunt opvoeren tot het constante punt van 145° C. Ook in andere oplosmiddelen, als benzol, chloroform, aceton, azijnaether, is deze stof oplosbaar, maar niet in aether. Uit een mengsel van tetrachloorkoolstof en aceton omgekristalliseerd, bleef het smeltpunt 145° C.

Het mannitaantetraformiaat is rechtsdraaiend.

0.4025 G. opgelost tot 20 c.M.³ in chloroform.

$$(l = 2 \text{ d.M.}) \quad \alpha = 1.65^\circ.$$

$$[\alpha]_D = + 41^\circ.$$

Elementairanalyses geschieden door de stof te verbranden in een bajonetbuis met CuO en na afloop der verbranding zuurstof door te leiden.

De uitkomsten waren:

I.	stof	0.1990 G.	II.	0.2150 G.
	water	0.0809 "		0.0892 "
	kooldioxyde	0.3170 "		0.3421 "
		C.		H.
	Gevonden	I. 43.44.		4.52.
		II. 43.37.		4.60.
	Berekend voor C ₁₀ H ₁₂ O ₉	43.46.		4.38.

Deze stof zou dus kunnen zijn het tetraformiaat van mannitaan. Deze veronderstelling wordt geheel beves-

tigd, door de uitkomst der verzeepingsproeven. Boven-
dien werden moleculair gewichtsbepalingen gedaan.

Verzeepingsproeven:

In een Erlenmeyerkolf van $\pm 100 \text{ cM}^3$. werd de stof
afgewogen. Uit een buret liet ik een later af te lezen
hoeveelheid loog bijvloeien en voegde eenige druppels
van een gevoelige lakmoestinctuur toe. Tot kookhitte
werd verwarmd en telkens als de blauwe kleur ver-
dween, meer loog toegevoegd. Dit is beter dan in eens
een grootere hoeveelheid loog toe te voegen, daar hier-
door de lakmoes aan gevoeligheid gaat verliezen. De
overmaat van loog werd, zoo noodig, teruggetitreerd
met zuur van bekende normaliteit.

I. 0.5025 G. stof:

II. 0.1774 G. stof:

74.03 cM^3 totaal ver- verbruikt: 22.1 cM^3 loog,
bruikte loog 0.0984 normaal. die 0.1162 norm. was:

Gevonden 66.7 % en 66.33 %.

Berekend voor $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{OOCH})_4$ als tetraformiaat van
mannitaan 66.6 %.

Kookpuntsverhooging werd bepaald in aceton met het
apparaat van LANDSBERGER.¹⁾

I. 0.6378 gram stof gaf in 28.5 gram aceton een
kookpuntsverhooging van 0.15°C .

II. 0.8228 gram stof gaf in 17.3 gram aceton 0.30°C .
kookpuntsverhooging.

Gevonden Mol. gew. I 259, II 271. Berekend 276.
(Mol. kookpuntsverhooging van aceton 17.1).

4 gram tetraformiaat werden met water gekookt. De

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 31, 458 [1898].

oplossing werd geheel droog gedampt en het residu uit alkohol omgekristalliseerd. Het aldus verkregen product had een smeltpunt van 146° , hetgeen het smeltpunt van mannitaan is. 't Was onverzeepbaar en dus geen formiaat meer. Het kristalliseert in fraaie kristalletjes met paarlemoer glans.

HOOFDSTUK II.

Diformiaat van isomannide. Bereiding en eigenschappen.

De stroop verkregen door het zooeven vermelde afzuigen van den kristalkoek werd op nieuw met sterk mierenzuur verhit. Dit verhitten geschiedde in de hoop, zoo handelende, de lagere formiaten uit het vloeibare mengsel om te zetten in hoogere en deze omzetting zou zich dan wellicht daarin uiten, dat de verkregen stroop na afdistilleeren van het zuur een hooger mierenzuurgehalte gaf, dan voor deze bewerking.

De uitkomst was geheel in strijd met de verwachting. De volgende proef geeft het onverwachte resultaat weer. 200 Gram stroop van een zuurgehalte van 54.3 % werd met 800 cM³ mierenzuur van 94.9 % over 2 kolven, met luchtkoelers voorzien, verdeeld en 6 uur verhit. Vervolgens werd de vloeistof afgedistilleerd (de helft bij gewonen druk en de helft in vacuo). De overgebleven stroop van een mierenzuurgehalte van 51.4 (die dus merkwaardig genoeg, van een lager gehalte was) werd vast. Het mierenzuur, dat afdistilleerde, was sterker dan het zoo juist vermelde, en wel, in tegenstelling met hetgeen vermoed was, 95.7 %.

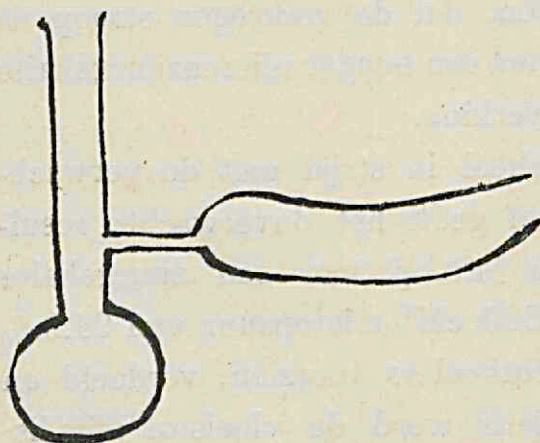
De 30 gram vaste massa, afgespoeld met aether en omgekristalliseerd uit absoluten alkohol, gaf een product in glasachtige, harde naalden met een mieren-

zuurgehalte van 46 %. Dit is bijna het gehalte van het zuivere diformiaat van het isomannide.

Door nader omkristalliseeren uit aethylacetaat werd het smeltpunt 121° bereikt, dat bij verder omkristalliseeren niet meer veranderde.

13 Gram zuiver diformiaat werd verkregen. Ik beproefde dit formiaat in vacuo te distilleeren, hetgeen gelukte.

Tevens bleek gefractionneerde distillatie in vacuo, als er niet te veel tetraformiaat bij is (niet meer dan ongeveer $\frac{1}{4}$ deel), een geschikt middel te zijn tot zuivering. Men kan den zoo juist vermelden koek, wegende 30 gram, dus ook zeer goed in vacuo fractionneeren.



Het best geschiedt dit in een Anschütz-kolf (zie fig.). Het kookpunt van het zuivere diformiaat is 176° bij 25 m.M. druk. Was er nog $\frac{1}{4}$ deel in de kolf, dan werd de ontleding, die door bruinkleuring en door gasontwikkeling zich aankondigde te sterk, en staakte ik de distillatie.

Verzeepingsproeven toonden mij, gevoegd bij de uitkomst der elementairanalyses, dat ik met een product te doen had, beantwoordende aan de samenstelling van het diformiaat van isomannide.

I. 0,1700 gram stof	II. 0.1846 gram stof
vereischte loog (0.1162 N)	vereischte loog (0.1162 N)
14.60 c.M ³	15.85 c.M ³

In beide gevallen terugtitreeren:

0.25 c.M³ zuur 0.10 cM³ zuur
van 0.1054 normaal.

Gevonden 45.77 % 45.62 %.

Berekend op C₆H₈O₂ (OCOH)₂ als diformiaat van isomannide: 45.5 %.

Elementairanalyses werden verricht in bajonetbuis met koperoxyde en na afloop doorvoeren van zuurstof.

I stof 0.0242 G. II 0.1926 G.

water 0.0940 „ 0.0898 „

kooldioxyde: 0.3561 „ 0.3350 „

C.

H.

Gevonden: I 47.56 % 5.11 %

II 47.43 % 5.18 %

Berekend: 47.51 % 4.99 % voor C₈H₁₀O₆.

Het isomannidediformiaat is sterk rechtsdraaiend.

0.6005 G. opgelost tot 20 c.M³. in chloroform.

(l = 2 d.M.) α = 14.29°.

[α]_D = + 238°.

In mijn historische inleiding zei ik reeds, dat het niet voldoende is van een formiaat op te geven het mierenzuurgehalte en de elementairanalyse; ook het smelt-punt, en wel het constant blijven na omkristalliseeren, blijkt hier weer een voornaam kenmerk.

KNOP toch, meent uit zijn proeven ¹⁾ te mogen besluiten het diformiaat van manniet in handen te hebben gehad, hetgeen, in verband met wat ik vermelden ga, niet juist behoeft te zijn. Het volgende geval deed zich bij mijn onderzoek voor.

¹⁾ Zie Inleiding blz. 18.

Toen ik eens een proef nam om 100 gram manniet (de dubbele hoeveelheid) in een kolf met 360 cM³. zuur op de zoo straks beschreven manier te verhitten en de verdere behandeling, als het afdistilleeren, het telkens (tot 3 maal toe) opnieuw verhitten hetzelfde liet, verkreeg ik als eindrest een kristalrbrij. Deze kristalrbrij werd afgezogen, met watervrijen aether afgespoeld en omgekristalliseerd uit absoluten alcohol. Het smeltpunt lag bij 108° (onscherp) en het verzeepingsgetal was 46.9. Toch is dit, hoewel het getal vrij nabij dat van het diformiaat komt, niet het zuivere lichaam. Door gefractionneerde kristallisatie uit absoluten alcohol werd nu getracht hieruit een zuiver product af te zonderen, hetgeen niet gelukte. Er viel geen regelmatige verandering van het zuurgehalte waar te nemen. Wel verkreeg ik een goed resultaat door het zooeven gemelde product in de koude met aethylacetaat te behandelen, af te filtreeren en het filtraat in den exsiccator gedeeltelijk te laten verdampen, tot kristalvorming optrad.

Door uitzoeken van de kristalsoorten was het nu mogelijk het diformiaat te scheiden van een bijgemengden ester, die tetraformiaat van mannitaan bleek te zijn. De di-esterkristallen toch zijn glasachtig, die van den tetra-ester vormen een zijdeachtige zelfstandigheid, die bij nauwkeuriger beschouwing uit fijne naaldjes bleek te bestaan. Met de massa, die ik zooeven vermeldde, dus die van 108° smeltpunt en 46.9 verzeepingsgetal, was het niet mogelijk een scheiding te bewerken door gefractionneerde distillatie. De massa ontleedde,

waarschijnlijk door bijmenging van te veel tetra-ester.

Dat werkelijk het zuivere product van 121° smelt-punt en het juiste verzeepingsgetal het diformiaat van isomannide is, kon ik aantoonen, door 4 gram ervan met water te koken. Deze vloeistof werd in een Anschütz-kolf gebracht en in vacuo gedistilleerd. De zijbuis verwarmde ik eerst zwak, om het zich hierin verdichtende water te verdrijven. Bij $\pm 40^{\circ}$ C. ging al het water en het mierenzuur de pomp in, daarna steeg de temperatuur en ging het verzeepingsproduct over. Dit was een stroperige vloeistof. Er werd een kristalletje van isomannide ingebracht, waarop de vloeibare massa spoedig kristallijn werd. Na omkristalliseeren en zorgvuldig drogen der stof en na herhaald evacueeren van het smeltbuisje, dat met een weinig substantie gevuld was, in een vacuum-exsiccator, bleek het smeltpunt 87° te zijn, hetgeen de constante van isomannide is.

De volgende mededeelingen kunnen dienen, om nogmaals te doen zien hoe de sterkte van het mierenzuur verandert, door behandeling van manniet met gemeld zuur, als de sterkte van het zuur anders genomen wordt.

Tweemaal 100 gram manniet werden op de reeds meermalen beschreven manier behandeld in 4 porties, ieder van 50 gr., verdeeld over 4 kolven, en op iedere 50 gram 360 c.M³. zuur.

A. Een portie van 100 G.	B. Een portie van 100 G.
1° maal verhit met zuur van	1° maal verhit met zuur van
95 %. Gehalte van het afge-	95.1 %. Gehalte van het afge-
distilleerde zuur 90.06 %.	distilleerde zuur 92.6 %.

2° maal verhit met zuur van 99 %.	Gehalte van het afgedistilleerde zuur 95.1 %.	2° maal verhit met zuur van 99 %.	Gehalte van het afgedistilleerde zuur 93.3 %.
3° maal verhit met zuur van 99 %.	Gehalte van het afgedistilleerde zuur 97.8 %.	3° maal verhit met zuur van 99.5 %.	Gehalte van het afgedistilleerde zuur 98.5 %.

Deze 200 gram manniet gaven een stroopmassa, die na bekoeling vast werd en wel 67 gram ruwe, vaste koek gaf, na afzuigen op een Büchnersche trechter en 225 gram stroop. De ruwe massa, omgekristalliseerd, gaf 2 à 3 gram onoplosbare stof van het smeltpunt 210° en 40 gram kristalliseerde uit de doorgelopen vloeistof. Uit deze 40 gram kon door nog eenmaal omkristalliseeren uit een hoeveelheid alcohol, die ontoereikend was om alles op te lossen, op het stoomfilter achter gehouden worden 8 gram van een stof, die bij 135° C. smolt en dus onzuiver mannitaantetraformiaat blijkt te zijn. Het gehalte is 59.96 %. Uit het filtraat kristalliseert een stof van een smeltpunt van 108—112° en een gehalte van 49.7 mierenzuur. Hieruit is, volgens het op bladzijde 32 medegedeelde, niet dan door het langwijlige uitzoeken, isomannide-diformiaat te bereiden en geen mannitaan-tetraformiaat.

Het is dus voordeliger om, (zooals op bladzijde 23 is gemeld), eerst met verdunder zuur en later met sterker te verhitten, als het de bereiding van het tetraformiaat geldt. Ik kreeg uit 200 gram manniet nu 8 gram tetraformiaat of uit 100 gram slechts 4 gram, terwijl op bladzijde 25, waar ik eerst met zuur van lager percentage verhitte, uit 100 gram manniet 15

gram tetraformiaat bereidde. Men kan hieruit opmaken, dat mierenzuur op manniet, naast de esterificeerende, ook een wateronttrekkende werking uitoefent. De esterificeerende verloopt vollediger, naarmate minder water aanwezig is, dus met geconcentreerder zuur. De wateronttrekkende werking evenwel, zal dan ook juist sterker zijn. Is eenmaal water onttrokken aan manniet, en is er daardoor een ringbinding ontstaan, dan schijnt op deze plaats de keten ontoegankelijk voor de estervorming met mierenzuur.

Deze meening wordt bevestigd door proeven, om het diformiaat van isomannide door verhitting met sterk mierenzuur in andere, hoogere, formiaten over te voeren, welke ik hier dadelijk zal vermelden.

Deze proeven leerden, dat het zuur, waarmee men zuiveren di-ester te verhitten zet en datgene, hetwelk afgedistilleerd wordt, *geheel gelijk* van sterkte zijn.

De di-ester kon dan ook na de reeds meermalen genoemde drie keer herhaalde verhitting geheel onveranderd terug gevonden worden.

Om de uitkomsten der titraties van het zuur, die na het afdistilleeren verricht werden, zeer nauwkeurig te doen zijn, was het van belang, nu bij het verhitten van een opgaanden waterkoeler en niet van een luchtkoeler gebruik te maken. Eerst deed ik de proef n.l. met luchtkoelers, zooals ook de vroeger vermelde, van een lengte van 0.7 M. Het zuur neemt dan wel eenige tienden af, zooals uit onderstaande proeven volgt:

15 gram di-ester worden verhit met 112 c.M³ mierenzuur van 79.5 %; dit wordt 79.2 %,

met 112 c.M³ 90.6 %, dit wordt 90.0 %,

met 112 c.M³ 99.0 %, dit wordt 98.7 %.

De verhitting duurde telkens 6 uren.

11 gram chemisch zuiver diformiaat worden teruggevonden, 120—120.5° C. smeltpunt, 45.67 % zuur-gehalte.

Neemt men aan, dat er 4 gram bij het omkristalliseeren verloren ging, dan kan men dus zeggen, dat de di-ester bij verhitting met mierenzuur, onder de vermelde voorzorgen, onveranderd blijft.

Wat dus eenmaal di-ester is blijft di-ester. Bovenal merkwaardig is echter, dat hogere esters, zooals men die in de stroop, waarvan op blz. 26 sprake is, toch aan kan nemen, zich in di-ester omzetten, door verhitting met mierenzuur. Hierop is tevens door mij de meest geschikste en vlugste manier gegrond, om den di-ester van isomannide te vervaardigen.

Ik nam gelijke volumina stroop en mierenzuur van 99.6 % en verhitte 6 uur op de bekende manier, distilleerde het zuur in vacuo af met een thermometer in de vloeistof totdat deze $\pm 70^{\circ}$ C. aanwees, en behandelde het residu, dat vast werd, op de reeds meermalen beschreven wijze. De vaste koek werd uit absoluten alcohol eenmaal omgekristalliseerd en toen in vacuo in een Anschütz-kolf gezuiverd.

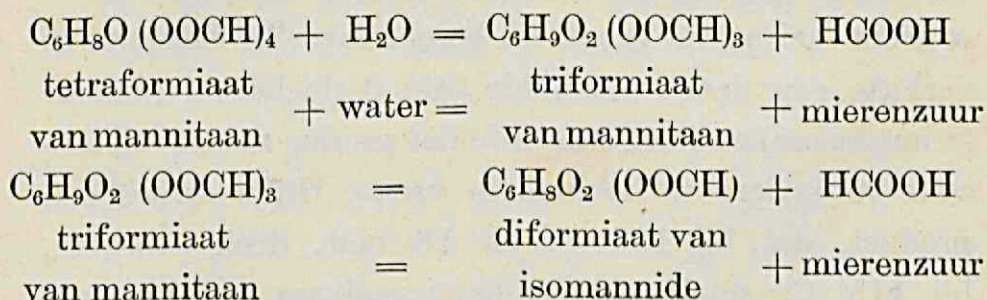
Uit 30 gram werd 12 gram di-ester verkregen,
uit 30 gram werd een volgende maal 15 gram di-ester
en uit 20 gram werd een andere maal 10 gram di-ester
verkregen.

Ik trek hieruit het besluit, dat hogere esters op den

duur door verhitting met mierenzuur overgaan in lagere.

Een kleine hoeveelheid water, minder dan een percent kan bijvoorbeeld voldoende zijn om den hexa-ester in den penta-ester om te zetten; d. w. z. gedeeltelijk te verzeepen. Deze ester lijkt mij echter, evenals het tri- en monoformiaat onbestendig toe, daar ik deze drie esters met oneven aantal zuurgroepen nooit heb kunnen afscheiden, hoewel ik herhaalde malen het estermengsel onderzocht. Het is dus zeer waarschijnlijk dat deze intermediair gevormde stoffen zich uiterst gemakkelijk omzetten onder mierenzuurverlies en wel het penta- in het tetraformiaat van mannitaan, het tri- in het diformiaat van isomannide, welke laatstgenoemde ester als bestendig in tegenwoordigheid van mierenzuur, overblijft.

Voor één van de esters, bijvoorbeeld het tetraformiaat van mannitaan, was het aldus denkbaar:



Er valt, noch bij verhitting van de zuivere esters met mierenzuur, noch bij verhitting van het estermengsel met hetzelfde zuur, eenige gasontwikkeling waar te nemen.

Dat werkelijk de hoogere esters, dus ook het tetraformiaat, in den di-ester van isomannide omgezet worden, wordt hoogstwaarschijnlijk door het verhitten van den zuiveren tetra-ester met geconcentreerd mierenzuur.

Ik verhitte in een kleine rondkolf, van een lucht-koeler voorzien, die van boven eindigde in een gas-afvoerbuisje, om zodoende eene eventueele gasontwikkeling waar te kunnen nemen, 3 gram tetraformiaat met 12 cM.³ mierenzuur van 95.7 %.

Er ontstaat een stof van een zuurgehalte van 62.4 %, dus lager dan de zuivere ester (66.6), waarvan ik uitging. Het zuur nam iets in sterkte toe: het werd n.l. van 95.7 % tot 95.9 %. Er werden pogingen in het werk gesteld om den di-ester aan te toonen door gefractioneerde kristallisatie; echter met negatief resultaat. Door distillatie in vacuo laat zich een mengsel, zooals dit, dat krachtens zijn verzeepingsgetal grootendeels tetraformiaat van mannitaan zal zijn, niet scheiden.

Interessant is het met de kennis van het hierna te vermelden gedrag van den hexaester, een door FAU-CONNIER vermelde proef te beschouwen¹⁾. FAU-CONNIER verhitte een deel isomannide met 3 deelen mierenzuur (8 uur koken) en fractioneerde het residu, na het mierenzuur verwijderd te hebben, in vacuo. Hij verkreeg een product, dat bij 166° C. en 18 mM. druk overging, bij 115° C. smolt en elementairanalyses gaf, die met de formule $C_8H_{10}O_6$ overeenkwamen.

De chemisch zuivere di-ester smelt bij 121° C. en heeft een kookpunt van 176° C. bij 25 mM. Het ligt dus voor de hand, dat FAU-CONNIER een dergelijk estermengsel van tetra- en diformiaat in handen heeft gehad, als door mij vermeld werd op blz. 32.

¹⁾ Bull. de la Soc. chim. N.S. T. 41 p. 124 [1884].

Hierbij zou dan het isomannide of wel zijn monoformiaat in den tetra-ester van mannitaan overgegaan moeten zijn, daar ik aantoonde, dat het diformiaat van isomannide, ook bij behandeling met mierenzuur, geen verdere verandering ondergaat.

Het smeltpunt blijft, bij omkristalliseeren uit absoluten alkohol, vrij wel constant, en ligt bij $108 - 109^{\circ}$ C. (ook wel eens had ik een portie van dergelijke stof, die bij 113° C. smolt). De stof geeft bij analyseeren uitkomsten, die tamelijk goed overeenstemmen met de samenstelling van isommannidediformiaat, alleen een mierenzuurgehalte, dat eenige percenten (49.7 in plaats van 45.5 %) afwijkt van het berekende percentage. FAUCONNIER nu vermeldt geen verzeepingsproeven en, zooals ik herhaal, heb ik dus een ernstig vermoeden, dat hij, door deze na te laten, het te overhaast besluit trok, zijn stof als zuiver diformiaat van isomannide te beschouwen.

HOOFDSTUK III.

Bereiding en eigenschappen van Manniethexaformiaat.

Reeds meermalen is er melding gemaakt van een stof, die, bij omkristalliseering van den kristalkoek van esters, als onoplosbaar op het stoomfilter achterbleef. Zoo vindt men op blz. 34 vermeld 2 à 3 gram van een product, dat bij 210° ongeveer smolt, afkomstig van 200 gram manniet. Van oplosmiddelen, als benzol, amylalkohol, en mierenzuur, was laatstgenoemde een, die de stof in den vorm van goede kristallen opleverde. Het smeltpunt bleef 210° à 212° , bij herhaald zuiveren. De verzeepingsgetallen waren echter steeds lager dan de berekende voor het geval, dat wij een hexaformiaat van manniet in handen hadden. De gevonden getallen toch waren 76, 76.2 en 76.4 en berekend was 78.83% .

Eerst veranderde ik van methode voor het vinden van het mierenzuurgehalte en wel ging ik verzeepen met barietwater, neerslaan in de kookhitte van de overmaat van barietwater, affiltreeren en het bariumformiaat bepalen als sulfaat. De getallen bleven dezelfde. Terzeldertijd vond ik dat stropen, dus vloeibare estermengsels, verhit met mierenzuur, di-ester van isomannide opleverden en dus de hoogere esters in di-ester worden omgezet. Het feit van de te lage verzeepingsgetallen laat zich nu aldus verklaren.

Bij het gebruik van mierenzuur als middel tot zuive-

ring, werd bij het koken de hexaester voor een klein deel ontleed in lagere esters. Vervolgens beproefde ik dus eerst den ester op andere wijze te zuiveren. Toluol en pyridine zijn bij kookhitte wel oplosmiddelen, maar leverden geen mooi kristallijn product. Wat dit laatste punt betreft, voldeed methylsalicylaat wel, hoezeer ook het omkristalliseeren daaruit geen goede manier is om grootere hoeveelheden te zuiveren.

Ik verhitte methylsalicylaat tot 140° C. en loste er den ruwen hexaester in op, filtreerde door een vouwfilter en kon zodoende zeer kleine hoeveelheden omkristalliseeren, tot het smeltpunt bij 215° C., waarbij ontleding optreedt, constant bleek te zijn.

Het manniettetraformiaat is rechtsdraaiend.

0.2075 G. opgelost tot 40 c.M³ in triformiaat van glycerine, gaven bij 100° C. in een buis van 2 d.M. eene afwijking van 0.35° ,

Hieruit berekent ¹⁾ men $[\alpha]_D = + 34^{\circ}$.

De resultaten der elementair-analyses waren als volgt:

I. Volgens DENNSTEDT.		II. Met bajonetbuis en CuO.	
Stof:	0.2174 G.		0.2257 G.
water	0.0826 „		0.0903 „
kooldioxyde	0.3292 „		0.3397 „
	C.	H.	
Gevonden:	I. 41.29	4.22	
	II. 41.05	4.45	
Berekend:	41.13	4.30	op $C_6H_8(OOCH)_6$ (als hexaester van manniet.)

¹⁾ Bij deze geringe concentratie heeft het gevonden getal voor $[\alpha]_D$ slechts weinig waarde.

Verzeepingsproeven leerden mij, dat het werkelijk de hexaester was, want:

I. 0.1546 gram stof	II. 0.1566 gram stof
gebruikt: 23.4 c.M ³ . loog	24.45 c.M ³ . loog (0.114 norm.)
terugtitreeren 0.45 c.M ³ . zuur	1.40 c.M ³ . zuur (0.105 norm.)
Gevonden 77.95 %	77.55 %
Berekend op C ₆ H ₈ (OOCH) ₆ : 78.83 %.	

Bovendien kon ik als verzeepingsprodukt manniet afzonderen en door zijn smeltpunt identificeeren.

De opbrengst aan hexaester was echter zeer klein en beliep niet meer dan 2 à 4 gram, als ik uitging van 200 gram manniet.

Vervolgens trachtte ik de bekende manier van esterificeeren toe te passen, die bestaat in het inleiden van droog zoutzuurgas in een mengsel van een alcohol en een zuur.

Hoewel, zooals bekend, de inwerking van zoutzuurgas op een mengsel van glycerine en azijnzuur als hoofdproduct dichloorhydrine en als bijproduct chlooracetinen geeft, kon de uitermate geringe oplosbaarheid van het hexaformiaat van manniet de reactie in den door mij gewenschten zin doen verloop.

25 gram manniet met 380 gram mierenzuur van 98.5 % werden in een Erlenmeyer kolf van 1 L. bijeen gevoegd en hierin onder afkoeling met ijswater tot verzadigings toe, door zwavelzuur gedroogd, zoutzuurgas gevoerd. Spoedig ging het manniet in oplossing, na eenigen tijd ($\pm$ 20 minuten) vertoonde er zich een kristalafscheiding aan den wand en na eenige uren staan, werd de geheele massa een fraaie kristalbrij.

Ik verdunde ze met water om het zuigfilter te beschermen en deed tevens de ervaring op, dat de brij zoo hard werd, dat het beter is de behandeling hierboven vermeld, niet in een Erlenmeyer, maar in een wijdmonds stopflesch te doen plaats hebben.

Nadat het zuur afgezogen was, verdrong ik het water met absoluten alkohol; deze laatste werd met water-vrijen aether verwijderd. Het afspoelen met koud water kan n.l. ongestraft geschieden, daar de hexaester pas in warme loog verzeept wordt. Ik verkreeg zodoende 45 gram met een smeltpunt van 215° C., terwijl de theorie 48 gram verlangt.

Deze stof gaf, gemengd met den zuiveren geanalyseerden hexaester, geen smeltpuntsverlaging.

Deze proef leerde mij, dat het omslachtige verhitten van manniet en mierenzuur, hetwelk als het de bereiding van hexaformiaat geldt, een zeer slechte opbrengst geeft, geheel te ontgaan is. Tevens hoopte ik nu door het inleiden van zoutzuurgas minder lang voort te zetten of wel door wijziging der verhouding van manniet en mierenzuur een middel te vinden om den tetra-ester van mannitaan, dien ik ook altijd lastig maken kon en slechts in klein quantum, nu bij grootere hoeveelheden in korter tijd te bereiden.

Samengevoegd werden 20 gram manniet en 103 c.M^3 . (123 gram) mierenzuur van 98.5 %, d. i. op 1 mol manniet 6 maal de hoeveelheid noodig voor tetra-ester, en zoutzuurgas (droog) ingeleid, onder afkoeling, totdat het manniet juist opgelost was. Na eenige uren staan scheidden zich kristallen af en iets later was de geheele

massa vast. Weer behandelen met water, absoluten alkohol en watervrijen aether. De opbrengst is 18 gram van het smeltpunt 205° C.

In plaats van dus ook maar iets tetraformiaat te krijgen, door minder mierenzuur te nemen en minder HCl in te leiden, verkreeg ik nu ongeveer de helft van de theoretische hoeveelheid hexaester.

Ook deed ik een proef met 20 gram manniet en 142 c.M.³ mierenzuur van 98.5 %. Bij 25° lost het manniet op. Kort daarna scheidden zich enkele kristalletjes af, die er op het oog ongeveer als de di-ester uitzagen. De kolf met zijn geheelen inhoud liet ik eenige dagen in de hooikist staan. Er zetten zich kristallen af van een smeltpunt van 205° C. Deze massa werd afgezogen en het doorgelopen zuur in vacuo afgedistilleerd. Het residu van deze distellatie, zoowel als de kristal massa op het filter, werden met absoluten alkohol gekookt en toen op het stoomfilter gebracht.

Geen spoor tetra-ester van mannitaan kristalliseerde uit.

Ik deed een derde proef met 20 gram manniet en een zeer kleine hoeveelheid zuur, n.l. 25 gram mierenzuur van 98.5 %; dit is de berekende hoeveelheid voor den tetraester. Er werd in de koude droog zoutzuur ingeleid. Het manniet wilde niet geheel in oplossing gaan. Ik voegde toen nog 25 gram zuur toe. De massa werd vast, nadat alles eerst opgelost was geweest.

Verkregen werd 32 gram hexaformiaat (berekend: 38) en geen tetraformiaat.

Om grootere hoeveelheden van dezen ester te maken, ging ik 50 gram manniet en 630 c.M.³ zuur van 98.5 %

behandelen als boven. 90 gram hexaformiaat met smeltpunt van 210° C. werd verkregen. Hoewel juist door de voorafgaande proef met 20 gram manniet bewezen wordt, dat minder zuur toereikend is, nam ik toch het grootere quantum, omdat het bij de zuivering lastig is, als de ester zulk een steenharden koek vormt.

HOOFDSTUK IV.

Droge distellatie van het ruwe, vloeibare estermengsel en onderzoek van de gasvormige producten.

Het toestel, dat ik aanwendde, om het hier onder vermelde onderzoek te verrichten, bestond uit een fractionneerkolf A met een inhoud van 250 c.M.³ en van een lange zijbuis voorzien. Deze zijbuis was van een koelermantel omgeven en een thermometer reikte in de kolf A tot op den bodem. Als ontvanger werd gebruikt een fractionneerkolf B, die met zijn steel weer aan twee achter elkaar geschakelde waschfleschjes verbonden was. De ontvanger en de twee waschflesschen worden in mengsel van ijs en zout goed koud gehouden.

Neemt men deze voorzorgen niet, dan gaat een groot deel der producten, die nu verzameld worden, in dampvorm mee met het groote quantum gas, dat zich door de ontleding vormt.

Het kolfje A wordt verhit in een zandbad en is omgeven door een asbestbekselsel, om te zorgen dat de gevormde stoffen, ook de hoogkokende, zoo kort mogelijk in aanraking blijven met den heeten glaswand, waardoor wellicht verkoling zou intreden.

Bij ongeveer 145 ° C. begint reeds een vloeistof over te distilleeren, die in hoofdzaak uit mierenzuur bestaat. Vóór 186 ° C. gaat er niets anders over en dan eerst vormen zich de producten, die ik nader onderzocht en

die een mosterdachtigen reuk bezitten. Ik ledigde dan ook den ontvanger B éénmaal bij deze temperatuur en stelde toen eerst de twee waschfleschjes in functie. Dat 't eerst overgedistilleerde niets dan mierenzuur was, werd aangetoond door het kookpunt bij afdistilleeren. Dit afdistilleeren geschiedde in vacuo, om andere producten, die er eventueel bij konden zijn, niet door het verhitten te ontleden. Er waren slechts enkele druppels als rest in de kolf, die, naar den reuk te oordeelen, geleken op 't straks te vermelden mengsel van droge distillatieproducten, maar 't was te weinig om verder te behandelen. De gassen, die ontstonden, bleken kooldioxyde en kooloxyde te zijn. Het eerstgenoemde werd met kalkwater aangetoond, en het laatstgenoemde door het van kooldioxyde bevrijde gas, te leiden in een oplossing van koperchloruur in sterk zoutzuur en hieruit door koken uit te drijven, op te vangen en aan te steken.

Door de sterke oplosbaarheid in bovenvermelde oplossing en door de blauwe kleur der vlam is het kooloxyde geïdentificeerd.

Bij goede koeling kwam het distellaat bijna geheel in B. Achter de waschfleschjes was een U-buis geschakeld, waarin zich broom, in chloroform opgelost, bevond. De oplossing ontkleurde en moest eenige malen van een verse hoeveelheid broom voorzien worden. Gedurende het proces rees de temperatuur in de kolf A. tot 250° C., om tegen het einde te dalen.

Het mengsel der stoffen in B. kan men in ruwen toestand in 't geheel niet bewaren. Deze ervaring moest ik tot mijn schade opdoen, toen ik het product van

meerdere droge distellaties wilde verzamelen, en bemerkte dat na eenige weken het mengsel geheel verkoold was. Ook kan men de zure massa niet door fractionneeren zuiveren, want dan ziet men, dat de dampen, onder ontleding op elkaar inwerken.

Bij nader onderzoek bleek, dat het bijgemengde mierenzuur hiervan de oorzaak was. Ik nam daarom de vloeistof op in aether en schudde deze aetherische oplossing 12 maal met kleine porties water uit, totdat het waschwater vrijwel neutraal was. Het waschwater zoutte ik met keukenzout uit en voegde het aetherlaagje bij de hoofdportie der aetherische oplossing. Deze aetherische oplossing werd nauwkeurig geneutraliseerd met potasch-oplossing. Met poedervormig kaliumcarbonaat kan men niet volledig neutraliseeren.

De aether werd nu afgedistilleerd totdat de temperatuur 45° C. was en de rest gefractionneerd, zoodat ik fracties kreeg van 45° — 105° C., van 105° — 125° C. en boven 125° C. Wat boven 125° kookte, werd gefractionneerd in vacuo, om intredende verkoling tegen te gaan. De fractie van 105° — 120° bevatte in hoofdzaak een stof van het kookpunt 107° C., water en een hooger kokende zelfstandigheid, die bij de fractie gevoegd werd, die boven 125° overgaat.

De fractie van 45° — 105° bleek bij nader fractionneeren uit een Ladenburgkolfje, te bestaan uit aether, sporen alkohol (waarschijnlijk uit den aether afkomstig), water en eenige druppels van de stof van 107° C. Het in vacuo gefractionneerde deel bestond uit een stof, die zuiver kookte bij $74,5^{\circ}$ C. bij een druk van 26 m.M. en een

die tusschen 152° en 155° bij 25 m.M. druk overging.

Er werd op deze wijze gehandeld met 1645 gram stroop, afkomstig van 1200 gram manniet.

Opbrengst: 47 gram stof K.P. 107° C., binnen 3 graden kokend.

6 à 7 gram stof K.P. 74,5° C. bij 26 m.M.

22 gram stof K.P. 152—155° C. bij 25 m.M.

Vervolgens de proef herhaald met 2100 gram stroop.

Het mierenzuurgehalte was ongeveer 53.5 %.

38 à 40 gram stof van K.P. 107°.

6 gram K.P. 74,5° bij 26 m.M.

18 gram K.P. 152—155° bij 25 m.M.

Wat de door broomadditie gevonden producten in de U-buis betreft, valt het volgende op te merken: nadat de chloroform in vacuo afgedistilleerd was, werd het residu in de kolf bij bekoeling half vast. De kristallijne massa werd van de vloeibare gescheiden en omgekristalliseerd uit alcohol, waardoor een product verkregen werd, dat bij 108° C. constant smolt.

Het olieachtig deel was juist voldoende om te constateeren, dat het 't zelfde kookpunt had, als een bromide uit de bij 107° kokende vloeistof verkregen, waarover ik straks, als ik die stof afzonderlijk bespreek, zal schrijven. Het vaste bromide bedroeg 2 gram en het vloeibare 4 gram. Bij de tweede proef, dus die, waarbij ik de 2100 gram estermengsel onderhanden nam, volgde ik een eenigszins anderen weg ter zuivering van het ruwe bromeeringsproduct. Ik begon met natronloog toe te voegen, totdat juist de bruine kleur weg was. Vervolgens scheidde ik de chloroformoplossing van de waterige vloeistof en

droogde eerstgenoemde oplossing met chloorcalcium, om daarna de chloroform af te distilleeren. De half vaste massa, die terugbleef, werd op 't zuigfilter gescheiden in een vloeibare en een vaste stof. De vaste, een in zuiveren toestand, witte, kristallijne stof, had na omkristalliseeren een constant smeltpunt van 115° — 116° C. en woog ruw 3 gram. Het olieachtige woog ruw 5 gram, 'en dit was weer identiek aan het op de vorige bladzijde genoemde bromide, waarover ik zoo dadelijk zal spreken.

Elementairanalyse in bajonetbuis met chroomzuurlood van het kristallijne bromide van het smeltpunt $115\frac{1}{2}$ — 116° C.:

I. Stof	0.1882 G.	II. 0.2156 G.
Water	0.0404 „	0.0446 „
Kooldioxyde	0.1250 „	0.1421 „
	C	H.
Gevonden: I.	18.11 %.	2.38
	II. 17.97 %.	2.29
Berekend:	18.01 %.	2.02 voor $C_6H_8Br_4$

Deze stof leek mij, vooral door overeenkomst in samenstelling en smeltpunt, geheel overeen te stemmen met een van de tetrabromiden van het hexatriëen van GRINER¹⁾, later verkregen door VAN ROMBURGH en W. VAN DORSSEN²⁾ bij het bromeeren van hexatriëen.

Bij menging van het door mij bereide tetrabromide en het tetrabromide van het hexatriëen, trad geen smeltpuntsverlaging op.

Eigenaardig is het zeker, dat ik hier bromiden van

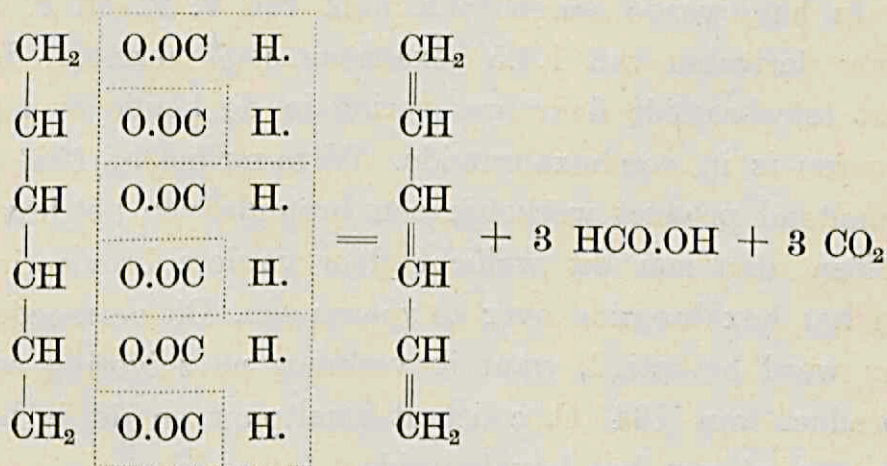
¹⁾ Annales de Chimie et de Physique [6] 26 [1892] p. 383.

²⁾ Verslagen Kon. Akademie v. Wetensch. Dec. 1905 en Juni 1906.

het gezochte hexatriëen in handen heb gekregen, hoewel ik bij het zorgvuldig fractionneeren van de stoffen uit den ontvanger, ontstaan door de droge distellatie van het estermengsel, geen spoor van de bij ongeveer 80° kokende koolwaterstof kon ontdekken.

De opbrengst hiervan zal vermoedelijk daardoor zoo gering geweest zijn, dat de kleine hoeveelheden, die ontstonden, door de krachtige gasontwikkeling, bestaande uit kooloxyde en kooldioxyde, in dampvorm meegevoerd en eerst als bromide worden vastgelegd.

Men zou kunnen meenen, dat het product zich wellicht gevormd had, maar bij de hooge temperatuur in de distillatiekolf dadelijk na zijn ontstaan ontleed was. Het verband tusschen de structuurformule van hexaformiaat van manniet en die van het hexatriëen is zeer in 't oog loopend en ik vermoedde dan ook ernstig, dat uit het zuivere hexaformiaat bij droge distellatie misschien enkel hexatriëen zou ontstaan.



hexaformiaat van manniet = hexatriëen 1.3.5 + mierenzuur + kooldioxyde.

Verschillende proeven (droge distellatie van zuiveren hexa-ester zie bladz. 74) hebben echter bewezen, dat dit niet het geval is. Ook deze proeven werden verricht in een fractionneerkolf, met asbestbekleedsel (zie bl. 46).

Bij de droge distellatie der 1645 gram estermengsel verkreeg ik, zooals gezegd, een bromide van 108° smeltpunt¹⁾ en bij de droge distellatie der 2^{de} hoeveelheid, n.l. die van 2100 gram daarentegen een bromide van $115\frac{1}{2}$ — 116° C. smeltpunt. Hoewel de bewerking overigens geheel dezelfde was, bestaat er dit kleine verschil in de proeven, n.l. dat ik bij de droge distellatie der tweede hoeveelheid voortdurend zorgde voor overmaat broom, door dit telkens toe te voegen direct als de oplossing ontkleurd was en zulks niet het geval was bij de eerste bewerking.

Het lag dus voor de hand te onderzoeken of het product van 108° smeltpunt misschien een ander bromide kon zijn.

In het tweede aangehaalde stuk van v. R. en v. D. over derivaten van 1.3.5 hexatriëen staat vermeld, dat het tetrabromide door bromeering in de koude over te voeren is in een hexabromide. Ware nu het bij 108° C. smeltend product werkelijk een bromide van het hexatriëen, dan zou dit wellicht door verdere bromeering in het hexabromide over te voeren zijn. Dit vermoeden nu werd bevestigd, want ik verkreeg na zuivering een product van 164° C. constant smeltpunt en dit is het smeltpunt van het hexabromide.

¹⁾ Zie blz. 49.

GRINER heeft door behandeling van s. divinylglycol met phosphortribromide een dibromide van hexatriëen verkregen, dat, bij verdere behandeling met broom, twee tetrabromiden gaf, resp. smeltend bij 108° en 112° . Hij houdt deze tetrabromiden voor geometrische isomeren. Zij ontstaan te zamen; het bij 112° smeltende is het hoofdproduct. Opmerkelijk is het, dat ik bij de twee droge distillaties die bromiden afzonderlijk verkreeg. Misschien echter is het product van 108° smeltpunt met sporen van het bij 89° smeltende dibromide verontreinigd, omdat bij de tweede proef steeds broom in overmaat aanwezig was, bij de eerste niet.

Men zal het optreden van het hexatriëen bij de droge distillatie van het ruwe estermengsel moeten verklaren door het aanwezig zijn van lagere mannietformiaten, die, zooals op blz. 1 gezegd werd, die koolwaterstof zouden kunnen leveren.

HOOFDSTUK V.

Eigenschappen, bromering en reductie der bij 107° C.
kokende stof (C_6H_8O).

De stof met mosterdachtigen reuk, bij 107° kokend, die ook reeds afgescheiden en geanalyseerd was door FAUCONNIER, heeft mij veel moeite gegeven. Genoemde scheikundige toch, spreekt in 't geheel niet over de zuivering. Zooals ik reeds in het vorige hoofdstuk besprak, vereischt deze voorzorg, in zooverre dat het mierenzuur zoo spoedig mogelijk verwijderd moet worden. Dat werkelijk het mierenzuur de oorzaak was, kon ik aantoonen door eenige c.M³ van de zuivere stof te laten staan met een druppel van dit zuur, gedurende eenige dagen bij gewone temperatuur. Reeds toen was duidelijk verkleuring te zien; alleen een praeparaat, dat geheel zuiver is, blijft kleurloos.

Behalve, dat door deze mij onbekende eigenschap een groote hoeveelheid ruw materiaal bedierf, die ik een paar weken had willen bewaren, ondervond ik nog een tweede bezwaar en wel bij het neutraliseeren. Ik schudde in 't begin n.l., de aetherische oplossing niet, zooals ik in het vorige hoofdstuk vermeldde, 12 maal met water

uit, maar slechts 3 à 4 maal en verwijderde de rest van het zuur door inwerking van poedervormig, droog kaliumcarbonaat, totdat geen gasontwikkeling meer werd waargenomen.

Natuurlijk twijfelde ik nu niet aan de neutrale reactie, distilleerde af en kreeg een kleurloos product, dat na drogen met chloorecalcium constant kookte bij 107°C . Het aldus verkregen praeparaat deed ik in een goed sluitend stopfleschje, en vulde telkens voor het verrichten eener analyse, die onder vele voorzorgen, zooals ook de straks te vermelden analyses, geschieden moest, weer een bolletje.

Al deze analyses verschilden, blijkbaar door het telkens openen van het fleschje (er komt dan weer versche lucht in). Deze meening wordt daardoor bevestigd, dat ik eenige bolletjes tegelijk vulde van een zelfde portie en dicht smolt, waarop dit verschil in uitkomst der analyses overwonnen was. Ik kon zelfs boven kwik de absorptie van zuurstof nagaan. 0.6 cM^3 van het product absorbeerde in 9×24 uren 30.2 cM^3 zuurstof.

Zooals ik reeds zeide, door het gelijktijdig vullen der bolletjes kreeg ik wel onderling overeenstemmende waarden, maar het resultaat stemde niet overeen met dat van FAUCONNIER.

Het soortelijk gewicht van het geanalyseerde praeparaat bedroeg 0.9504 bij 20.5°C .

De stof, waarvan ik de zoo juist vermelde analyses maakte, bleek buiten verwachting eene zure reactie te vertoonen. Ik neutraliseerde het product nu opnieuw met eene oplossing van kaliumcarbonaat, droogde het met

gesmolten chloorcalcium en zuiverde het door distellatie in een koolzuurgasstroom.

Het S. G. van de nu geheel zuivere stof was 0.9226 bij 15° C.

Zij is sterk linksdraaiend.

1.085 G. opgelost tot 20 c.M³ in zwavelkoolstof,
(l = 2 d.M.) $a = - 23.45^\circ$.

1.052 G. opgelost tot 20 c.M³ in chloroform,
(l = 2 d.M.) $a = - 22.5^\circ$.

Hieruit vindt men:

$[a]_D = - 216.1^\circ$ in zwavelkoolstof.

$[a]_D = - 213.9^\circ$ in chloroform.

Een praeparaat afkomstig van eene andere bereiding gaf echter een geheel verschillende uitkomst en wel werd gevonden:

$[a]_D = - 188.3^\circ$ in eene $\pm 1\%$ zwavelkoolstof oplossing ¹⁾,

$[a]_D = - 181.7^\circ$ in eene $\pm 7\%$ oplossing in chloroform.

FAUCONNIER (zie blz. 22) vond:

$[a]_D = - 168.4^\circ$ in eene 2 % zwavelkoolstof oplossing.

Naar 't schijnt, is het draaiend vermogen afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de bereiding plaats had.

Alle analyses van deze stof werden verricht in een bajonetbuis met koperoxyde Zij zijn onder bepaalde voorzorgen geschied, n.l. de stof kwam in een zeer dunwandig dichtgesmolten bolletje op de gewone plaats

¹⁾ Deze bepaling verdient minder waarde dan de andere, omdat zij gedaan werd in zulk een verdunde oplossing met een polarimeter van SOLEIL en niet zooals al de andere bepalingen in mijn proefschrift met een apparaat van SCHMIDT u. HAENSCH, met een drieledig gezichtsveld.

in de buis, echter zoo, dat 't bolletje een flinke ruimte vond. Tegelijk werd met het bolletje zeer voorzichtig een staafje van moeilijk smeltbaar glas er in gelaten. Sloot het toestel geheel, was het voorgelegde koperoxyde warm en waren er bij de bajonet ook eenige vlammen aan, dan werd de buis en het chloorcalciumbuisje uit den oven genomen, door een krachtigen schok het bolletje stuk gestooten, de buis vlug in den oven gelegd en de andere apparaatjes aangeschakeld. Eerst als de verbranding bijna was afgelopen, werden de 7 branders, die in de omgeving der stof waren, ontstoken.

I. Stof	0.2123 G.	II. 0.2315 G.
Water	0.1626 „	0.1790 „
Kooldioxyde	0.5826 „	0.6358 „
Gevonden:	C.	H.
	I. 74.84	8.51
	II. 74.90	8.59
Berekend:	74.95	8.39 voor C_6H_8O .

Moleculair gewichtsbepalingen geschiedden volgens de methode van VICTOR MEYER. Als vloeistof in het kookvat werd gebruikt amylalkohol.

I. Stof 0.0544 G.	II. Stof 0.0508 G.
opgevangen 16.2 c.M ³ . bij 12° C.	12.5 c.M ³ . bij 20° C.
Barometer 762 m.M.	763.3 m.M.
Gevonden: Mol. gew. I. 91.3	II. 97.5
Berekend: 96.06 voor C_6H_8O .	

Voor den brekingsindex werd gevonden:

$$n_{d16} = 1.4567.$$

Met gebruikmaking van de formule van LORENTZ—

LORENZ, vindt men voor de molec. refractie $MR = 28.3$.

Deze stof C_6H_8O kan met sterke kaliumhydroxyde-oplossing verwarmd worden, zonder te verharsen en geeft met natriumbisulfiet geen additieproduct. Ook semicarbazide reageert er niet op.

Zij heeft de eigenschap van broom te addeeren.

Wanneer deze additie plaats heeft door de stof, zoowel als het broom, eerst in chloroform op te lossen en bij het bromeeren af te koelen met ijs en zout, dan treedt geen broomwaterstofontwikkeling op.

1° proef. 1 c.M³. chloroform bevatte: 0.1611 gram bromium.

0.2488 gr. stof in chloroform opgelost.

2.6 c.M³. bromiumoplossing werden gebruikt, dus op 1 Mol. C_6H_8O 161.6 gram Br_2 .

Berekend voor 1 Mol. Br_2 159.92 G.

2° proef. 1 c.M³. chloroform bevatte: 0.0942 gram bromium.

4.7512 gram stof in chloroform opgelost.

84.65 c.M³. broom-oplossing gebruikt; op 1 Mol C_6H_8O dus 161 gr. bromium.

Voor Br_2 berekend: 159.92 G.

De chloroform werd in vacuo afgedistilleerd en het bromide gefractionneerd; de stof had een kookpunt van $115.5^\circ C$. bij 14 m.M. Er ontleedde bij deze zuivering tamelijk veel en ik trachtte dus, nu ik eens het kookpunt wist, een andere reiniging toe te passen. Waarschijnlijk waren het sporen broomwaterstof, die dit bromide bij het fractionneeren gedeeltelijk ontleedden.

Ik goot daarom het product (bevrijd van chloroform) uit in water en neutraliseerde voorzichtig met potasch, waschte af met water en bracht de massa in een rond-bodem om over te stoomen. Ik scheidde het bromide van 't water, nam het in aether op, droogde de aetherische oplossing met chloorcalcium en distilleerde van de gedroogde oplossing den aether af.

Bij zorgvuldige fractionneering in vacuo kon ik aldus een olieachtig product verkrijgen, volmaakt kleurloos en van een kookpunt:

bij 15 m.M.	118.5° C.
bij 19 m.M.	123.5° C.
bij 22 m.M.	125.5° C.
S. G.:	1.8622 bij 17.5° C.

De elementairanalyses werden uitgevoerd in een bajonetbuis met chroomzuur lood. De stof werd gedaan in een buisje, gemaakt van een stukje glazen buis, dat aan één kant dichtgesmolten was.

I. Stof	0.2107 G.	II. 0.2481 G.
water	0.0616 „	0.0741 „
kooldioxyde	0.2163 „	0.2565 „
	C.	H.
Gevonden: I.	27.99	3.25
II.	28.19	3.32
	28.12	3.15 ber. op $C_6H_5OBr_2$.

De broombepaling geschiedde volgens de methode van LIEBIG.

I. Stof	0.1364 G.	II. Stof	0.1581 G.
AgBr	0.1996 „	AgBr	0.2316 „

Gevonden: I. 62.27 % Br.

II. 62.34 %

Berekend: 62.47 op $C_6H_8OBr_2$.

Ook beproefde ik of dit bromide nog meer bromium in 't zonlicht wilde addeeren. De voorwaarden door mij gekozen, waren dezelfde als zooeven, behalve dat nu het directe zonlicht de werking versterkte. Ik kon de hoeveelheid broom, berekend voor $C_6H_8OBr_2$, wel overschrijden, vooral door de tusschenpoozen bij het toevoegen van de broomoplossing grooter te kiezen, maar reeds lang voordat de hoeveelheid, benoodigd voor het tetrabromide, toegevoegd was, trad rijkelijk broomwaterstofontwikkeling op.

Het gelukte mij niet een goed gedefinieerd hooger bromide af te zonderen.

Het scheen niet zonder belang te beproeven of het onverzadigde lichaam, C_6H_8O , ook waterstof kon addeeren. In de eerste plaats paste ik toe:

Reductie met natrium en alcohol.

50 gram natrium, 250 gram absolute alcohol en 15 gram C_6H_8O werden in bewerking genomen en wel zoo, dat in een rondkolf van 1 L., die van een opgaanden koeler voorzien was, eerst de alcohol en de te reduceeren stof gegoten werd en vervolgens, bij kleine stukjes te gelijk, het natrium toegevoegd werd. Er trad een bruinkleuring op, die weer verdween en daar ik zag, dat het natrium niet geheel en al verbruikt werd, voegde ik nog alcohol toe. De massa werd met weinig water overgestoomd. Eerst gaat de alcohol over,

later een product, dat duidelijk van het uitgangsp-
duct in reuk verschilde. Nauwkeurig onderzocht ik het
overgestoomde deel, zoowel als datgene wat in de kolf
tetugbleef. Uit de vloeistof, die overdistilleerde, was
alkohol, water en een stof af te scheiden van een kook-
punt van ongeveer 150° tot 160° C. Het was echter te
weinig om het juiste kookpunt en dus ook de zuiver-
heid vast te stellen.

Ook met een grootere hoeveelheid gelukte het mij
niet een zuivere stof af te scheiden.

Vervolgens paste ik, met beter resultaat, eene andere
methode toe en wel:

Reductie volgens SABATIER en SENDERENS.

De waterstof, gemaakt uit zink en zwavelzuur, streek
door een gloeiende buis met asbest, dat innig met
koperoxyde gemengd was, vervolgens door een buis
met watervrije soda, een waschflesch met kaliloog en
een met zwavelzuur. De gezuiverde en gedroogde water-
stof borrelde door een kolfje gevuld met C_6H_5O , dat
op 104° C. verhit werd en kwam aldus innig vermengd
met den damp van deze stof in een buis met nikkel-
poeder, dat geprepareerd was, volgens de voorschriften
van SABATIER en SENDERENS. De temperatuur van de
buis bedroeg 100°—110°. De dampen der stoffen, die
de buis verlieten, werden gecondenseerd in een ont-
vanger met ijs en zout. Om te onderzoeken of de
reductie volkomen was, werd van het bij deze tempe-
ratuur bereide reductieproduct 0.4842 gram opgelost
in chloroform. Uit een buret kon 13.5 c.M³. bromium-
oplossing toegevoegd worden, onder afkoeling met ijs

en zout, alvorens ontkleuring intrad. De sterkte der oplossing was: 0.0309 gram bromium per c.M³.

Er was dus nog ongeveer 0.25 gram C₆H₈O aanwezig.

Een andere hoeveelheid C₆H₈O werd bij 180° tot 200° behandeld, overigens op dezelfde manier als boven. 6 Gram van het product in den ontvanger gebruikte slechts 1 c.M³ van bovengemelde broomoplossing in chloroform, zoodat er een geheel nieuwe stof, die verzadigd is, ontstaan blijkt te zijn. Na het toevoegen der broomoplossing, kreeg het mengsel een fraai paarse kleur, die later in een groene overging. Door twee malen de stof met de chloroform te zamen in vacuo over te distilleeren, bleven deze gekleurde ontledingsproducten achter. De chloroform werd verwijderd en het achterblijvende ging bij ongeveer 92° C. over; echter stijgt de thermometer geleidelijk tot 140° C., onder ontleding der stof. Bij fractionneeren in vacuo, gelukt het een kleurlooze vloeistof met aetherischen reuk te verkrijgen, waarvan het kookpunt 16° C. is bij 23 m.M. Bij snelle distillatie kan men een groot deel bij gewonen druk overhalen tusschen 101° en 107° C. De temperatuur rijst echter voortdurend, ten teeken dat er ontleding plaats heeft.

Soortelijk gewicht bij 12° C. 0.8789.

Elementairanalyse:

I. stof	0.2082 G.	II. 0.2101 G.
kooldioxyde	0.5603 „	0.5649 „
water	0.1917 „	0.1951 „

Gevonden:	C.	H.
I.	73.46 %	10.31 %
II.	73.33 %	10.39 %
Berekend:	73.47 %	10.20 voor $C_6H_{10}O$.

Voor den brekingsindex werd gevonden:

$$n_{d17} = 1.4258$$

$$\text{dus MR} = 28.7$$

Met een apparaat van SOLEIL onderzocht, kon geen draaiing geconstateerd worden in eene 1 % oplossing in zwavelkoolstof, daarentegen gaf eene ± 4 % oplossing in chloroform met een beter apparaat eene zwakke linksdraaiing en wel werd gevonden:

$$[\alpha]_D = - 12.5^\circ.$$

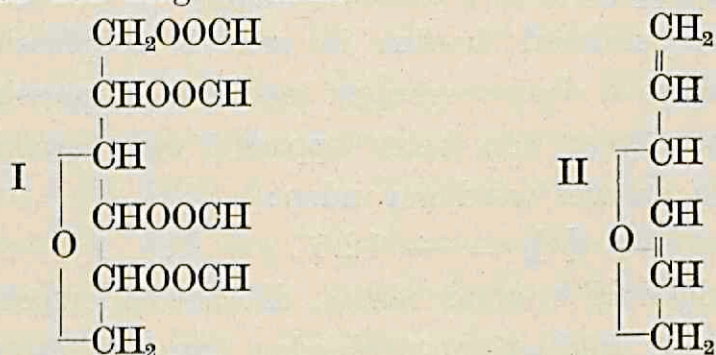
De mogelijkheid bestond echter, dat het onderzochte praeparaat nog geringe hoeveelheden van het onverzadigde bevatte. Gebrek aan materiaal belette mij de bepalingen vooralsnog te herhalen.

Wat de structuur van het bij 107° kokende product, C_6H_8O , en het daaruit verkregen reductieproduct betreft, zij het volgende opgemerkt.

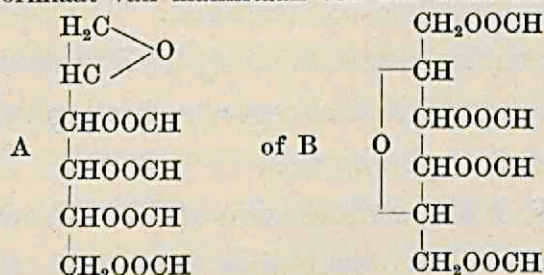
Zooals wij later zullen zien (blz. 73) ontstaat het eerste vooral bij de ontleding van het tetraformiaat van mannitaan door hitte, waarbij het onder koolzuurgas-ontwikkeling en vorming van mierenzuur geboren wordt.

Bij het manniet kan men (o. a. in analogie met de resultaten van HENNINGER bij het erythriet) aannemen, dat aan de uittreding van 1 mol. water, voor de vorming van mannitaan, de OH-groepen van twee zich in den γ -stand bevindende C-atomen hebben deelgehad.

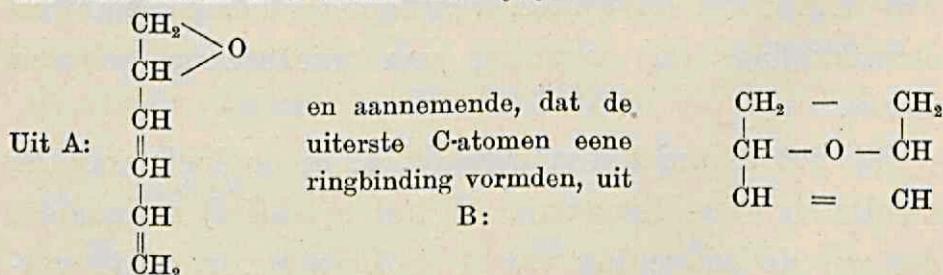
Voor tetraformiaat van mannitaan kan men dus bijv. aannemen ¹⁾ de formule I. Bij verhitting zal nu onder uittreding van 2 mol. kooldioxyde en 2 mol. mierenzuur een stof van de formule II gevormd kunnen worden d.i. een α -vinyldihydrofuraan, dat echter isomeer zou zijn met een dihydrofuraan-derivaat, waarin de dubbele binding zich tusschen de koolstofatomen α en β van den ring bevindt.



¹⁾ Er zijn natuurlijk nog andere mogelijkheden. Geeft men bijv. aan het tetraformiaat van mannitaan een der beide formules:



dan ware daaruit af te leiden voor $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$:



Tegen deze beide laatste formules en tegen die, welke door additie van 2H-atomen daarvan af te leiden zijn, kunnen overwegende bezwaren ingebracht worden.

De voor MR gevonden waarde bij C_6H_8O , zou kunnen pleiten voor de aanwezigheid van *twee* dubbele bindingen, want berekent men MR additief uit de atoomrefracties van CONRADY, aannemende, dat er twee dubbele bindingen aanwezig zijn, dan vindt men $MR \overline{2} = 28.5$, terwijl het experiment 28.3 gaf. Ook de gevonden waarde voor MR bij $C_6H_{10}O$, nl. 28.7, stemt voldoende overeen met de berekende $MR \overline{1} = 28.9$, indien men 1 dubbele binding aanneemt.

Niet geheel met deze opvatting in overeenstemming is het feit, dat C_6H_8O slechts gemakkelijk 2 atomen broom of waterstof addeert, tenzij bijv. de dubbele binding in de kern een afwijkend gedrag mocht vertoonen.

De optische activiteit vindt hare verklaring in het aanwezig zijn van een asymmetrisch koolstofatoom.

De inactiviteit van het reductieproduct zou tegen de voorgestelde formule pleiten, indien ten minste de additie van waterstof aan de vinylgroep heeft plaats gevonden. De mogelijkheid echter is niet uitgesloten, dat de waargenomen zwakke draaiing van $C_6H_{10}O$ werkelijk aan het zuivere product toekomt. Een nadere studie van deze interessante producten is dus zeer gewenscht.

HOOFDSTUK VI.

Voorloopige mededeelingen aangaande de verdere, bij de droge distillatie van het estermengsel gevormde, stoffen.

a. De stof vermeld op bl. 48, als kokende bij $74\frac{1}{2}^{\circ}$ C. bij 26 m.M. druk, heeft een zwak aroma en licht gele tint, zelfs na herhaald distilleeren. Ze vertoont sterke lichtbreking. De brekingsindex $n_{d\ 13.5} = 1,5317$. Voor het soortelijk gewicht werd gevonden bij 19° C. 0.9196 en bij 17.5° C. 0,9186; deze beide bepalingen werden verricht met praeparaten afkomstig van twee bereidingen.

Deze stof vertoont enkele aldehyde- of ketonalkohol-reacties n.l.:

- 1°. zij verharst door koken met kaliloog;
- 2°. zij geeft een wit kristallijn additieprodukt met natriumbisulfiet. Zij laat zich hieruit noch door verdund zuur, noch door verdunde sodaoplossing terug winnen, daar zij onmiddellijk verharst. Dit bisulfiet additieprodukt laat zich ook niet gemakkelijk analyseeren, daar 't buitengewoon hygroscopisch is.

3°. Ammoniakale oplossing van zilveroxyde wordt wel gereduceerd, maar een spiegel wordt niet gevormd.

Bij gewone drukking laat deze stof zich niet dan onder ontleding distilleeren. Het kookpunt lag bij 166° C. Aan de lucht verharst zij en wel onder zuurstof-opneming. Dit werd mij duidelijk, toen ik een bolletje,

voorzien van een open capillaire buis, gevuld met ongeveer 0,2 gram stof, plaatste in een exsiccator. Ik liet deze op bepaalde tijden (n.l. met twee dagen tusschenruimte) open staan gedurende den tijd, dat ik het bolletje woog en vond toen iedere 2 dagen een gewichtstoename van 3 tot 4 milligram.

De opbrengst was te gering om voorloopig een verder onderzoek van deze stof te verrichten.

b. Het hoogst kokend product vermeld op bl. 49 als één der drie stoffen afkomstig van de droge distillatie van het estermengsel, is een kleurloos, reukeloos, olieachtig produkt.

Bij 25 m.M. is het kookpunt $152-155^{\circ}$ C. en bij 15 m.M. druk $149-151^{\circ}$ C.

De brekingsindex $n_{d16} = 1.4786$.

Elementairanalyses in een bajonetbuis met koper-oxyde gaven de volgende uitkomsten:

I. stof	0,2223 G.	II. 0,2312 G.
water	0,1210 „	0,1270 „
kooldioxyde	0,4452 „	0,4634 „
	C.	H.
Gevonden: I.	54,62 %	6,04 %
	II. 54,66 „	6,10 „
Berekend:	54,55 „	5,79 „ op $C_{11}H_{14}O_6$.

De stof bleek een ester te zijn zooals de volgende verzeepingsproeven aantoonde:

I. 0,1518 gr. stof gebruikten 14.2 c.M^3 loog van 0,0903 N.

II. 0,1587 gr. stof gebruikten 14.9 c.M³. loog van 0,0903 N.

Gevonden: I. 38.0 % II. 38,1 %.

Op de boven opgestelde formule $C_{11}H_{14}O_6$ berekend, zou het een di-ester zijn van een lichaam van de formule $C_9H_{12}O_4(OH)_2$.

Berekend: 38,01 % op $C_9H_{12}O_4(O.OCH)_2$.

Moleculairgewichtsbepalingen werden verricht door de kookpuntsverhooging in aceton te meten.

Stof	Aceton	Verhooging v. K. P.	Mol. gew.
I. 0,6285	22,29 gr.	0,225° C.	214
II. 0,8269	17,06 gr.	0,375° C.	221

Berekend: 242

Toch komt het mij niet waarschijnlijk voor, dat er een di-ester van een glycol met negen C-atomen ontstaan zou zijn en indachtig aan hetgeen ik op blz. 31 zeide, geef ik de vorenstaande formules onder zeer groote reserve, omdat de mogelijkheid in het geheel niet is uitgesloten, dat men hier met een mengsel van eenige stoffen (zie volg. hoofdstuk) te doen heeft, wier kookpunten dicht bij elkaar liggen.

HOOFDSTUK VII.

Droge distellatie der zuivere esters.

Nadat nu de distellatie van de ruwe esters een beeld gegeven had van de producten, die gevormd worden, was het natuurlijk van groot belang na te gaan, wat de ontledingsproducten van de zuivere hiervoor beschreven esters zijn.

a. Droge distellatie van het diformiaat van isomannide.

FAUCONNIER ¹⁾ heeft het door hem verkregen op blz. 38 vermelde diformiaat van isomannide onder gewonen druk getracht te distilleeren. Hij verkreeg echter, onder ontwikkeling van kooloxyde, slechts isomannide.

Toch achtte ik het gewenscht zijne proeven met een volkomen zuiver product te herhalen.

Ik gebruikte eerst een toestel als op bladzijde 46 beschreven werd voor de droge distellatie van het ruwe estermengsel. Bij 225° C. begint eene zeer langzame gasontwikkeling, die bij 280° veel levendiger wordt. De temperatuur daalde van zelf tot 260° C. Daar ik waarnam, dat zich kristallen afzetten in den steel van een gewone fractionneerkolf, nam ik een Anschützkolf ²⁾.

¹⁾ Bull. de la Soc. chim. (N.S.) 41 p. 125 [1884].

²⁾ Zie teekening bl. 50.

Ik vond, dat bij 275° vooral de gemelde kristallijne stof overging. De gasontwikkeling is echter lang zoo overvloedig niet als bij de droge distillatie van het ester-mengsel. In 't begin hield ik deze dan ook voor koken en meende, dat de di-ester, behoudens een klein gedeelte, dat ontleedt, ook bij gewonen druk kon gedistilleerd worden. Toen ik het smeltpunt ging bepalen, zag ik, dat de stof zeer hygroscopisch was en bij ongeveer 76° C. smolt.

Uit 28 gram di-ester van een gehalte van 45.78 % en een smeltpunt van 119° C., kreeg ik 16 gr. van het ontledingsproduct.

In overeenstemming met hetgeen FAUCONNIER vond, was slechts kooloxyde en in het geheel geen koolzuurgas als gasvormige stof aan te toonen op een wijze, zooals op blz. 47 besproken staat.

Ik zette de ontleding voort, totdat de gasontwikkeling ophield en dan eerst stelde ik het vacuum in. Uit 11 gram di-ester kreeg ik 8 gram ontledingsproduct.

Het kookpunt daarvan is bij 18 m.M. $155-156^{\circ}$ C. Men kan het zeer geschikt omkristalliseeren uit aethylacetaat. Het smeltpunt moet onder bepaalde voorzorgen bepaald worden, omdat de stof zoo hygroscopisch is. Het bad werd vooraf verwarmd tot $\pm 70^{\circ}$ C. en het smeltbuisje in een vacuum-exsiccator, gevuld met sterk zwavelzuur, herhaaldelijk luchtledig gemaakt en weer met droge lucht gevuld. Het gevonden smeltpunt is 87° C., hetgeen ook het smeltpunt van isomanide is.

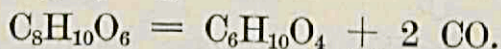
Elementairanalyses in een bajonetbuis met koper-oxyde gaven het volgende resultaat:

I. stof	0.1946 G.	II. 0.1886 G.
water	0.1276 „	0.1213 „
kooldioxyde	0.3522 „	0.3406 „
Gevonden:	C.	H.
I.	49.36	7.28
II.	49.25	7.15
Berekend:	49.29	6.90 voor $C_6H_{10}O_4$.

Uit het diformiaat van 't isomannide zijn dus door verhitting 2 moleculen kooloxyde uitgetreden en hierdoor is het diformiaat overgegaan in isomannide. Het smeltpunt en de uitkomsten der elementairanalyse dienen reeds voldoende als bewijs.

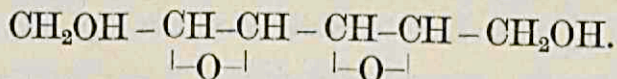
Nader bevestigd wordt deze meening, doordat $C_6H_{10}O_4$ geen ester meer blijkt te zijn.

De ontleding van het diformiaat verloopt dus geheel in den zin als FAUCONNIER (loc. cit.) aangeeft en wel volgens de vergelijking:

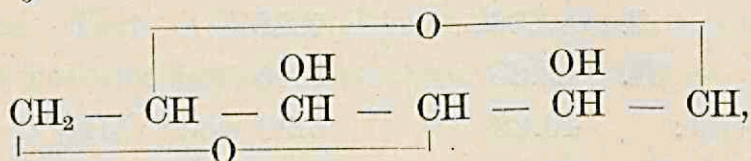


Zij is dus geheel analoog aan de op blz. 17 aangehaalde ontleding van penta-erythriettetraformiaat.

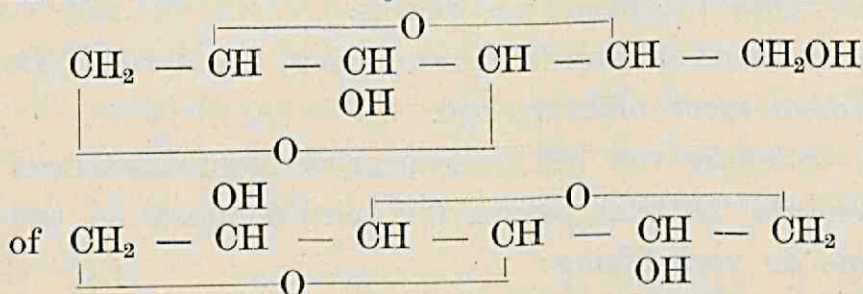
FAUCONNIER trekt, uit het optreden van kooloxyde en de terugvorming van isomannide, de conclusie, dat de beide formiaatgroepen niet naast elkander staan en hij geeft daarom, onder eenig voorbehoud, aan het isomannide de formule:



Met deze opvatting schijnt mij niet in overeenstemming de ongeschiktheid van isomannide om de elementen van het water op te nemen zelfs bij verhitting in toegesmolten buizen en de groote weerstand, dien het biedt aan de inwerking van zoutzuur. Veeleer zou men bijv. een formule als volgt kunnen aannemen:



waarin het uittreden van water tusschen OH-groepen in γ - en δ -stand heeft plaats gehad, terwijl de overgebleven OH-groepen in den β -stand geplaatst zijn, waarmede het uittreden van kooloxyde bij de verhitting van het diformiaat verklaard zou zijn. De structuurformules:



zouden echter wellicht evenzeer in overeenstemming kunnen zijn met de eigenschappen.

b. Droge distillatie van het tetraformiaat van mannitaan.

25 gram stof van een smeltpunt van 145° en van een gehalte van 66 % werden in bewerking genomen. De opstelling van het toestel was als op blz. 46. Bij 210° begon de gasontwikkeling zeer langzaam. De

eerste druppel distilleerde over bij 250° C., waarna tevens de gasontwikkeling hevig begon te worden.

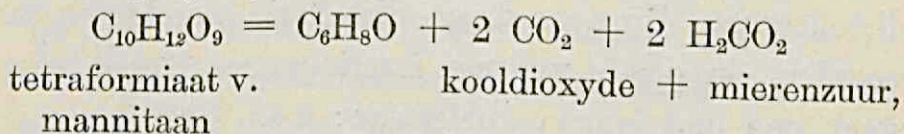
Het ontwikkelde gas was koolzuurgas; gedurende het geheele proces was geen kooloxyde aan te toonen. De temperatuur rees tot 259° C. en daalde toen van zelf. De verhitting werd versterkt en de temperatuur opgevoerd tot 264° C. Op 't laatst distilleert er een meer dikvloeibare massa over. Toen de gasontwikkeling ophield, werd het proces gestaakt en het olieachtig residu uit de kolf bij verminderde drukking afgedistilleerd. Deze olie ging constant bij 23 m.M. bij 150° C. over en bleek bij nader onderzoek geen ester te zijn. Het distellaat nam ik in aether op en neutraliseerde voorzichtig met potasch-oplossing, na eerst, als altijd, de aetherische oplossing met water geschud te hebben. Na den aether afgedistilleerd te hebben, werd het mengsel door fractionneeren gescheiden. Verkregen werd: mierenzuur, water, verder

1°. 1 gram C_6H_8O ,

2°. 2 à 3 gr. van een ester van ongeveer 40 % mierenzuurgehalte en kookpunt ongeveer 135° C. bij 24 m.M. druk, wellicht een mengsel van een onverzadigd glycol met zijn mierenzuren esters,

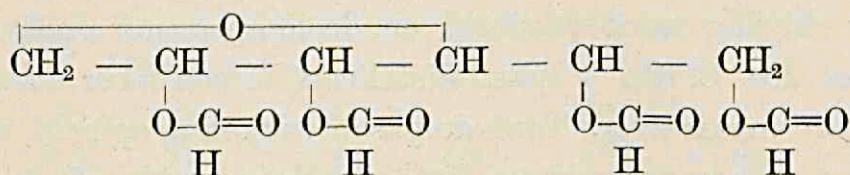
3°. eenige druppels van de bovenvermelde olieachtige stof, die geen ester was, maar wellicht het onverzadigde glycol.

De vergelijking:



zou in ieder geval ten deele weergeven, wat er gebeurt.

Uit het ontstaan van kooldioxyde, mierenzuur en het product C_6H_8O , zou men kunnen afleiden, dat het tetraformiaat van mannitaan tweemaal twee formiaat-resten naast elkaar heeft, hetgeen in verband met de beschouwingen op blz. 64 tot de formule:



kon voeren.

Ook zou, indien de reactie slechts ten deele verliep, er een diformiaat van een onverzadigd glycol kunnen ontstaan.

c. Droge distillatie van het hexaformiaat van manniet.

300 gram hexaformiaat werd droog gedistilleerd op de manier, zooals die op blz. 46 beschreven staat. Alles smolt bij 120° , hoewel een proefje van den ester in een klein buisje, op de gebruikelijke wijze onderzocht, bij 215° C. smolt.

Uit het verschil in smelttemperatuur moet men aannemen, dat toch plaatselijk, n.l. aan den omtrek, vooral voor dat de massa gesmolten was, de temperatuur hooger was dan in het midden.

Van 120° — 215° C. gaat er slechts mierenzuur over. Bij 215° C. beginnen gekleurde producten over te distilleeren. Bij deze droge distillatie wendde ik met voordeel, in plaats van een fractionneerkolf met langen steel, een met langen koeler aan; men behoeft dan zoo sterk niet met ijs en zout te koelen.

Het proces werd voortgezet tot de gasontwikkeling, die gedurende het geheele verloop alleen bestond uit kooldioxyde, ophield.

Het voorgelegde broom bleef onveranderd en er werd geen kooloxyde geconstateerd. Het distellaat heb ik in aether opgenomen en deze oplossing vele malen met kleine hoeveelheden water uitgeschud. De waterige laag bleek niets te bevatten dan mierenzuur en een weinig aether, die bij het uitschudden in oplossing was gegaan. De aetherische laag werd met oplossing van potasch geneutraliseerd. De vloeistof, die na het afdistilleeren van den aether terugbleef, werd tot 125° C. bij gewonen druk gedistilleerd en wat toen overbleef, verder in vacuo bij 14 m.M. gefractionneerd.

De totale hoeveelheid stof, zoowel die in vacuo als degene, die bij gewonen druk afdistilleerde, bedroeg 14.4 gram. 285.6 gram is dus het gewicht van mierenzuur, kooldioxyde, water, alsmede van de harsmassa, die in de kolf terugbleef. Van de 14.4 gram mengsel was ongeveer 7.3 gram C_6H_5O , 0.7 gram van stoffen, die beneden 60° C. in vacuo koken en 0.4 gram van stoffen, die tusschen 60° en 95° C. overgaan, (het meeste echter in de nabijheid van 74° bij 20 m.M.), 6 gram olieachtig product, dat overdistilleerde van 95° — 150° in vacuo.

Het gelukt niet het hexaformiaat te distilleeren in vacuo. Er ontstaat hierbij een kleurloos distellaat van geheel anderen reuk dan bij de droge distellatie en in geen geval dus zuiver hexaformiaat.

HOOFDSTUK VIII.

Overzicht der verkregen resultaten.

* Mijn doel, de forminen van *manniet* te bereiden, is slechts in zooverre bereikt, dat 't mij gelukte in zuiveren toestand af te scheiden: het hexaformiaat van manniet.

Verder werden verkregen: een tetraformiaat van mannitaan en het diformiaat van isomannide van FAUCONNIER. Voor de eerste en laatste der genoemde verbindingen kon ik een vrij eenvoudige bereidingswijze aangeven.

De invloed der sterkte van het mierenzuur op de vorming der hoogere esters werd nagegaan.

Een verklaring, die met groote waarschijnlijkheid gegeven kan worden, waarom bij herhaalde verhitting van manniet met zuur van een hoog percentage, zich toch zoo weinig der hoogere formiaten vormen, is vervat in het volgende.

1°. Het mierenzuur kan eerst wateronttrekkend werken en de gedeeltelijke anhydriden van manniet zijn voor verdere esterificatie niet vatbaar.

Ik breng hier in herinnering proeven, vermeld op blz. 33 en 34.

2°. Het mierenzuur kan ook eerst hoogere esters vormen en deze hoogere esters kunnen een omzetting (gedeeltelijke verzeeping) ondergaan, gevolgd door mierenzuurafsplitsing.

Proeven, hiermede verband houdend, werden op blz. 36 en 37 vermeld.

De droge distellatie van het ruwe estermengsel gaf resultaten zeer afwijkend van die van FAUCONNIER.

De stoffen, na zuivering door mij verkregen, zijn:

- 1°. C_6H_8O (ook door FAUCONNIER afgescheiden);
- 2°. een stof voorloopig vermeld op blz. 66;
- 3°. een stof waarvoor, onder groot voorbehoud, de formule $C_9H_{12}O_4(OOCH)_2$ werd aangenomen.

Verder kon door de vorming van $C_6H_8Br_4$, het tetrabromide van het hexatriëen 1.3.5, het besluit getrokken worden, dat bij het proces der verhitting van het ruwe estermengsel ook de koolwaterstof hexatriëen 1.3.5 zelve ontstaan is. Bovendien werd er mierenzuur, water, kooloxyde en koolzuurgas gevormd. Van C_6H_8O werd slechts één bromide bereid en wel $C_6H_8OBr_2$ en ook één hydreeringsproduct verkregen, $C_6H_{10}O$.

De droge distellatie der zuivere esters is nagegaan, terwijl eindelijk voor de stof C_6H_8O , alsmede voor het diformiaat van isomannide en het tetraformiaat van mannitaan, structuurformules werden opgesteld, in verband met de door mij verrichte onderzoeken.

STELLINGEN.

I.

Voor de uitkomsten der inwerking van mierenzuur op meerwaardige alcoholen zijn voorloopig geen algemeene regels te geven.

II.

Ten onrechte geeft LEMOULT (Compt. Rend. 143, 902 [1906]) aan blauwzuur de carbylamine formule.

III.

De formule van koolstofsboxyde is $C \begin{smallmatrix} = C = O. \\ = C = O. \end{smallmatrix}$

IV.

De meest waarschijnlijke formule voor tannine is die van NIERENSTEIN. (Ber. 41, 77 [1908]).

V.

Voorloopig is het aannemen van een carbonium-valentie niet voldoende gemotiveerd.

VI.

De oorzaak der vlamspectra is ook door FREDENHAGEN (Ber. 40, 2858 [1907]) niet afdoende verklaard.

VII.

De verklaring van het ontstaan van den toon der orgelpijpen door WÜLLNER (deel I, bl. 913 6° druk) is onvolledig en die van den toon der tongpijpen is foutief (deel I bl. 934).

VIII.

Het electrisch onderzoek over metalen, die aan grooten druk zijn bloot gesteld geweest, levert niet het bewijs, dat de metalen gevloeid hebben. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique IX, n°. 12, p.p. 1066—1082 [1903]).

IX.

De thermochemische gegevens van de zwavelverbindingen verdienen herzien te worden.

X.

Voor verscheidene resultaten van fysisch chemische metingen, verricht bij opgeloste stoffen, laat zich voorloopig geen hypothese opstellen.

XI.

De onderzoekingen van TSCHERMAK zijn geen bewijs, dat hij kiezelzuren afgescheiden heeft. Sitzs.ber. Akad. d. Wiss. Wien 112, 355 [1903]).

XII.

De methode van FLORENCE ter bepaling van kinine in kinabast verdient geen aanbeveling. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13, 365—368 [1906]; COHEN, Pharm. Weekbl. 1098, [1908]).

U
18