



Isomerie bij diphenylderivaten

<https://hdl.handle.net/1874/268013>

A^{no} 192

Med 4 Oct 1910

ISOMERIE BIJ DIPHENYLDERIVATEN



A. J. VIERDAG

u.

A. qu.
192

ISOMERIE BIJ DIPHENYLDERIVATEN

ISOMERIE BIJ DIPHENYLDERIVATEN

ISOMERIE BIJ DIPHENYLDERIVATEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN **DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE** AAN DE
RIJKS-UNIVERSITEIT TE **UTRECHT**, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR. G. W. KERNKAMP,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 4 OCTOBER
1918, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR **ANTON
JOHAN VIERDAG**, GEBOREN TE ZWOLLE. —



GEDRUKT BIJ J. VAN BOEKHOVEN, UTRECHT.

Bij de voltooiing van dit proefschrift is het mij een aangename taak den Hooggeleerden van de Philosophische Faculteit der Rijks-Universiteit te Groningen, en U, Hooggeleerde ORNSTEIN, dank te zeggen voor het genoten onderwijs.

In dankbare herinnering gedenk ik de Hooggeleerden SCHOUTE, DE BOER, VAN CALKER en EYKMAN.

Als een voorrecht, Hooggeleerde JAEGER, beschouw ik het, als Uw assistent werkzaam te zijn geweest in het naar alle eischen ingerichte Scheikundig Laboratorium te Groningen. Uw groote werkkraft en veelzijdigheid, benevens de helderheid Uwer Colleges, kunnen niet nalaten op ieder een diepen indruk te maken.

U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeachte Promotor, dank ik voor de belangstelling in mijn werk, die ik steeds van U mocht ondervinden. Zeer stel ik het op prijs, dat ik, in overleg met U, den omvang van dit proefschrift zooveel mogelijk kon beperken.

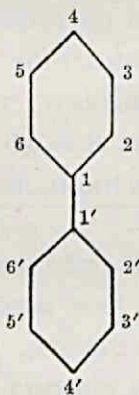
Hooggeleerde SJOLLEMA, aangename herinneringen behoud ik aan den tijd gedurende welken ik Uw assistent was. De gelegenheid die mij gegeven werd een gedeelte van mijn werk te verrichten op Uw laboratorium heb ik dankbaar aanvaard.

I N H O U D.

Inleiding	pag.	1
Hoofdstuk I. Overzicht	„	3
Hoofdstuk II. De beide dinitrobenzidinen.....	„	10
α -dinitrobenzidine.....	„	10
β -dinitrobenzidine.....	„	17
Hoofdstuk III. Dinitro- en diaminodiphenylen..	„	21
dinitrodiphenylen	„	21
diaminodiphenylderivaten	„	24
Hoofdstuk IV. Dicyaan- en dicarboxyldiphenylen	„	30
dicyaandiphenylen	„	30
diphenyldicarbonzuren.....	„	33
Hoofdstuk V. De reductie der dinitrobenzidinen	„	39
Samenvatting.....	„	41

Inleiding.

Het tot nog toe steeds geconstateerde feit, dat verbindingen van het type $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$ niet in stereoisomere vormen optreden, dat dus de enkele binding tusschen twee koolstofatomen z.g. „vrij draaibaar” is, was aanleiding tot de stilzwijgende veronderstelling, dat ook twee phenylkernen, enkel gebonden ten opzichte van elkaar, vrij zouden kunnen draaien. Stellen we de diphenylkern aldus voor :



dan beteekent dit bijv. de gelijkwaardigheid der plaatsen 3—5 en 2—6, ten opzichte van de andere kern, indien daarin substitutie plaats heeft op de plaatsen 2', 3', 5' of 6'.

Een aanwijzing, dat dit niet het geval zou zijn, was niet gevonden, totdat CAIN in 1912 bij orthodinitrobenzidinen het eerste voorbeeld daarvan beschreef¹⁾. De mogelijkheid van zoodanige isomerie lijkt geenszins uitgesloten, daar de

¹⁾ J. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

uitbreiding der benzolkern in de ruimte, gepaard met den onderlingen stand der beide benzolkernen, zeer goed aanleiding tot een dergelijke isomerie kan zijn, omdat de toestand daar zeker veel anders is, dan bij de enkele binding tusschen twee koolstofketens.

Prof. VAN ROMBURGH stelde mij voor, een nader onderzoek in te stellen over deze zeer zeker interessante kwestie.

Nog zij het volgende opgemerkt :

De benamingen der verbindingen berusten op de boven aangegeven notatie der diphenylkern, terwijl verder een benaming als b.v. meta—meta' dinitrobenzidine aangeeft, dat de nitrogroepen staan op de metaplaats ten opzichte van de aminogroep, niet ten opzichte van de diphenylbinding.



HOOFDSTUK I.

OVERZICHT.

In 1872 nitreerde STRAKOSCH ¹⁾ diacetylbenzidine met sterk salpeterzuur en verkreeg daarbij in hoofdzaak een dinitro-diacetylbenzidine, met een smeltpunt boven 300°. Bij verzeeping dezer verbinding met kaliloog ontstond een dinitrobenzidine, dat volgens hem eveneens boven 300° zou smelten.

BRUNNER en WITT ²⁾ herhaalden de werkwijze van STRAKOSCH, bevonden zijn resultaten in hoofdzaak juist en onderwierpen bovendien het dinitrobenzidine aan reductie met tinchloruur en zoutzuur, waarbij een tetra-aminodiphenyl ontstond. Het was STRAKOSCH n.l. mislukt zijn product te reduceeren. Onder ammoniakontwikkeling verkreeg hij benzidine.

BRUNNER en WITT brachten het azijnzure zout van hun tetra-aminodiphenyl samen met twee mol. benzil, opgelost in ijsazijn, waarbij een geelwit neerslag ontstond, hetgeen zij identificeerden als te zijn het dichinoxaline van het tetra-aminodiphenyl, daarmede bewijzende, dat hun verbinding en dientengevolge het dinitrobenzidine van STRAKOSCH een diortho-gesubstitueerd derivaat was. Het genoemde dichinoxaline smolt boven 270°.

Anderzijds bereidde BANDROWSKY ³⁾ het diphtalylbenzidine, nitreerde dit tot dinitrodiphtalylbenzidine en onderwierp dit laatste aan verzeeping met gec. zwavelzuur ⁴⁾, waarbij een

1) Ber. 5, 236 (1872).

2) Ber. 20, 1023 (1887).

3) Ber. 17, 1181 (1884).

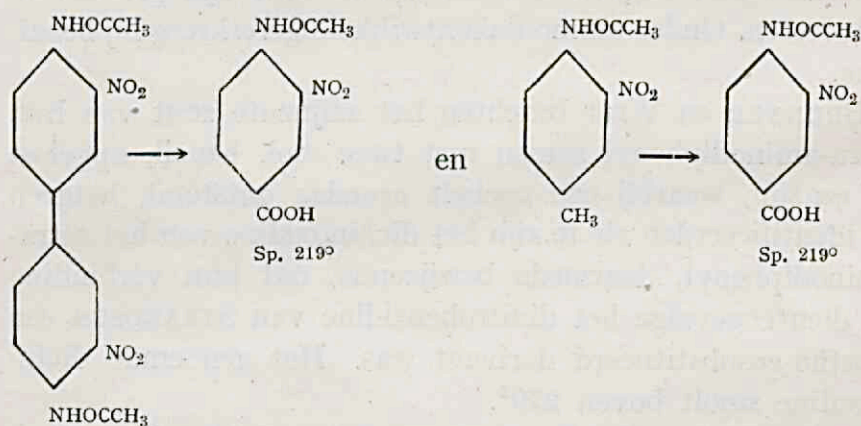
4) Mon. f. Chem. 8, 471 (1887).

dinitrobenzidine ontstond, waarvoor hij het smeltpunt 218° vond. Hoewel hij opmerkt, dat zijn hoofdproduct aanmerkelijk in eigenschappen verschilt van dat van STRAKOSCH, en BRUNNER en WITT, scheen het hem toch toe, dat beide producten wel identiek zullen blijken te zijn. Bij zijn bereiding vond hij nog een bijproduct (Sp. 196°) hetgeen hij isodinitrobenzidine noemde.

CAIN, COULTHARD en MICKLETHWAIT¹⁾ trachtten nu de structuur van dit isodinitrobenzidine van BANDROWSKY nader op te helderen. Het leek CAIN c.s. niet waarschijnlijk, dat er behalve het diorthodinitrobenzidine van STRAKOSCH, (hetwelk hij aanvankelijk ook identiek dacht met dat van BANDROWSKY) en het dimetadinitrobenzidine van TAUBER²⁾ nog een derde isomeer zou zijn. Bij het onderzoek hierover kwam hij tot verrassende resultaten.

Eerstens bereidde hij het product van STRAKOSCH opnieuw en vond daarvoor het smeltpunt 275° .

De oxydatie van de diacetylverbinding daarvan leverde hem het 3-nitro-4-acetylbenzoëzuur Sp. 219° , welke verbinding hij ook verkreeg door oxydatie van 3-nitro-acetyl-toluidine, aldus :



Ook condenseerde hij het door BRUNNER en WITT gevonden tetra-aminodiphenyl met 2 mol. benzil en verkreeg een dichinoxaline van Sp. 299° .

¹⁾ J. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

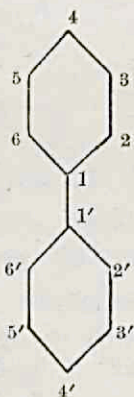
²⁾ Ber. 22, 794 (1889).

Uit deze beide feiten concludeert hij, dat het dinitrobenzidine van STRAKOSCH dus de diorthoverbinding is.

Het hoofdproduct van BANDROWSKY bleek hem een geheel ander te zijn. Het kristalliseerde anders, smolt bij 233° en leverde een diacetylverbinding met smeltpunt 222° , terwijl de diacetylverbinding van het product van STRAKOSCH eerst boven 300° smolt. Evenwel gedroeg het zich, bij oxydatie zijner acetylverbinding met kaliumpermanganaat en bij condenseering van zijn reductieproduct met benzil, evenals het product van STRAKOSCH, gaf zelfs hetzelfde dichinoxaline van Sp. 299° , waaruit hij dus ook moest concludeeren, dat het product van BANDROWSKY eveneens een diortho-gesubstitueerde dinitroverbinding was. Het „isodinitrobenzidine” van BANDROWSKY bleek hem te zijn een mengsel der diorthoverbinding Sp. 233° en der dimetaverbinding Sp. 214° ¹⁾, met wellicht een weinig orthomononitrobenzidine ²⁾ Sp. 188° - 190° . CAIN komt hierdoor tot de volgende conclusie:

Er bestaan twee orthodinitrobenzidinen, die onderling en in al hun derivaten verschillen, mits daarbij de nitrogroep intact blijft.

Immers bij reductie verkreeg hij uit beide hetzelfde tetraaminodiphenyl. Onmogelijk was het hem, ondanks de daartoe gedane pogingen, de eene in de andere over te voeren, weshalve hij polymorphie uitsluit en aanneemt, dat het stereoïsomeren zijn. Deze isomerie zou veroorzaakt worden, doordat de diphenylkernen niet „vrij draaibaar” zijn, zoodat



1) Ber. 22, 794 (1889).

2) Ber. 37, 3880 (1904).

de plaatsen 3 en 5, of 2 en 6, *niet* identiek zijn, indien op de plaatsen 2', 3', 5' of 6' substitutie heeft plaats gehad en wij dus een geval hebben van z.g. geometrische (cis- en trans-) isomerie.

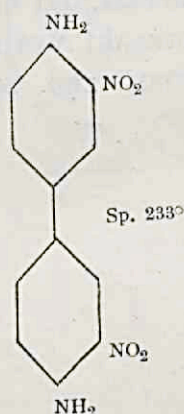
Het idee van het voorkomen dezer isomerie is niet nieuw. Reeds TAUBER kende aan zijn metadinitrobenzidine eerst de structuur 2—6' toe, later 2—2', waarbij hij dus aan de mogelijkheid der isomerie heeft gedacht.

SCHULTZ¹⁾ wierp eveneens de kwestie op. GRAEBE²⁾ bespreekt de zaak naar aanleiding van dipheenzuur en zegt reeds in 1887: „Es ist nun jedenfalls von Interesse, zu untersuchen ob sich isomere Diorthodiphenylderivate auffinden lassen, die die eingetretenen Gruppen in beiden Ringen enthalten, und wenn dies der Fall ist, ob nicht, wie alsdann wahrscheinlich, physikalische Isomerie vorliegt.“

Het viel CAIN c.s. verder op, dat de verbindingen afgeleid van het eene isomeer alle een hooger smeltpunt vertoonen, dan die, afgeleid van het andere, om welke reden hij aan de meest symmetrische configuratie (volgens hem de 3—5') het hoogste smeltpunt toekent.

Het schema, hetgeen hij in genoemde publicatie³⁾ opstelt, ziet er aldus uit:

BANDROWSKY



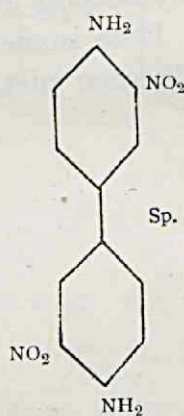
Sp. 233°

3—3' dinitrobenzidine

3—3' diacetylverbinding Sp. 222°

3—3' dinitrodiphenyl Sp. 110°

STRAKOSCH



Sp. 275°

3—5' dinitrobenzidine

3—5' diacetylverbinding Sp. 310°

3—5' dinitrodiphenyl Sp. 198°

1) Ann. 196, 24 (1879).

2) Ber. 20, 848 (1887).

3) J. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

Er zij nogmaals de nadruk op gelegd, dat CAIN aanneemt, dat bij reductie der nitrogroep de isomerie verdwijnt; (slechts één dichinoxaline uit de beide gereduceerde dinitrobenziden!) In een latere publicatie¹⁾ geeft hij dan ook nog aan, dat het „speciale” der nitrogroep in dit geval zou voortspuiten uit een verschil in binding, hetwelk hij trachtte aan te toonen door absorptiespectra. De verklaring vindt hij echter allerminst bevredigend. Mogelijkerwijze zou ook volgens hem KAUFLEERS formule²⁾ van nut kunnen zijn.

Bij zijn verdere onderzoekingen liet CAIN dus de nitrogroepen intact en bereidde van zijn verbindingen verschillende derivaten, waarbij steeds de verbindingen der eene reeks een hooger smeltpunt hebben dan die der andere³⁾.

Zoo b.v. :	3—3'	3—5'
dinitrobenzidine	Sp. 233°	Sp. 275°
diacetylverbinding	Sp. 222°	Sp. 310°
dibenzoyl „	Sp. 290°	Sp. 298°
diformyl „	Sp. 188°	Sp. 282°
disuccinyl „	Sp. 203°	Sp. 238°
diphthalyl „	Sp. 284°	Sp. > 305°

Door dit groot aantal isomeren, schijnt nu bovendien polymorphie wel geheel uitgesloten. Ook verving hij de aminogroep zijner isomeren door andere groepen of elementen en komt daardoor tot de volgende analoge reeksen :

	3—3'	3—5'
dinitrodiphenyl	Sp. 110°	Sp. 198°
dinitrodichloordiphenyl . . .	Sp. 111°	
dinitrodibroom „	Sp. 137°	
dinitrodicyaan „	Sp. 192°	
dinitrodithiocyaan „	Sp. 158°	

Het dinitrobenzidine van Sp. 275° gaf evenwel hier derivaten van benzerythreen, hetgeen doet denken aan het gedrag van o-nitroaniline, dat, met koperpoeder of cuprochloride behandeld, na diazotering niet alleen o-chloor-nitrobenzol, maar ook 2—2' dinitrodiphenyl geeft⁴⁾.

1) J. Chem. Soc. 103, 586 (1913).

2) Ann. 351, 151 (1907).

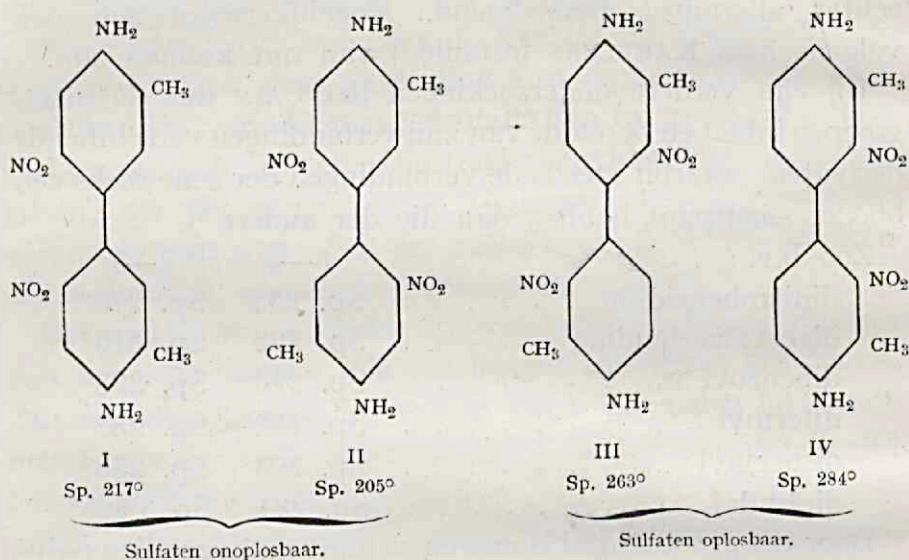
Ber. 40, 3250 (1907).

3) J. Chem. Soc. 103, 2074 (1913).

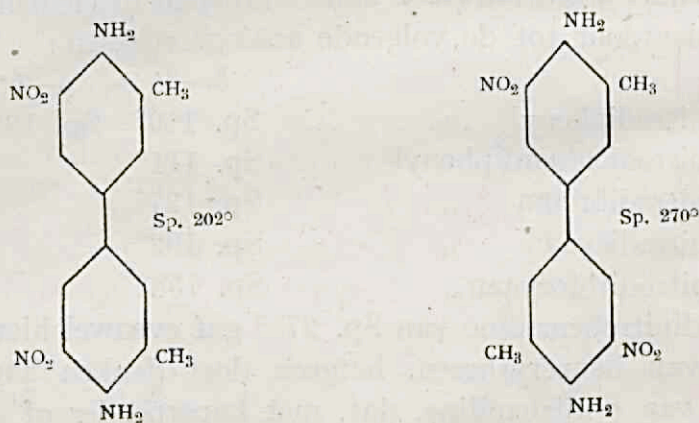
4) Ber. 34, 3325 3802 (1901).

Verving hij de aminogroep door jodium (waarbij geen koper werd gebruikt) dan was de reactie normaal; de beide ontstane di-jooddinitroderivaten waren weer verschillend.

Ook de nitreeringsproducten van *o*-tolidine¹⁾ vertoonen volgens CAIN dezelfde isomerie. Behoorlijk volgens zijn theorie vindt hij 4 verschillende metadinitrotolidinen, waaraan hij de volgende structuur toekende:



Eveneens twee *o*-dinitrotolidinen met hun diacetylderivaten



I diacetylverb. Sp. 267° II diacetylverb. Sp. 325°.

Van deze laatste twee vermeldt hij, dat door lang koken met ijszijn en azijnzuuranhydride II in I kon worden omgezet.

¹⁾ J. Chem. Soc. 105, 1442 (1914).

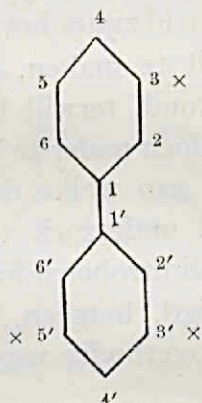
Theoretisch is het natuurlijk mogelijk, dat de bovenstaande verbindingen, wier scheiding en identificeering uit den aard der zaak zeer lastig is, de daaraan toegekende formules hebben; de aanwezigheid der isomeren is in elk geval niet in strijd met CAIN's veronderstelling.

De bedoeling van mijn onderzoek was iets naders te vinden omtrent de besproken isomerie. Waar CAIN bij zijn structuur-bepaling der oorspronkelijke dinitrobenzidinen tot de conclusie komt, dat de isomerie gebonden is aan de nitrogroep, heeft hij dienaangaande geen verder onderzoek ingesteld. M.i. was het wenschelijk de juistheid zijner bevinding nader te toetsen. Eventueel ware dan uit te maken, voor welke groepen de isomerie al of niet bestond, terwijl tevens misschien de gelegenheid zich zou voordoen nader te bepalen aan welke reeks de structuur 3—3', en aan welke de structuur 3—5' moet worden toegekend. Het onderzoek van CAIN, inzonderheid betreffende het 3—3' dinitrobenzidine zelf, zou bovendien kunnen worden bevestigd, hetgeen, gezien het belangrijke der kwestie, geenszins overbodig was.

HOOFDSTUK II.

DE BEIDE DINITROBENZIDINEN.

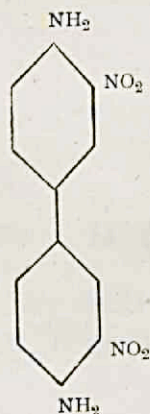
Door CAIN werd, overigens geheel willekeurig, aan de reeks verbindingen met lager smeltpunt de structuur 3—3', aan die met hooger smeltpunt de structuur 3—5' toegekend.



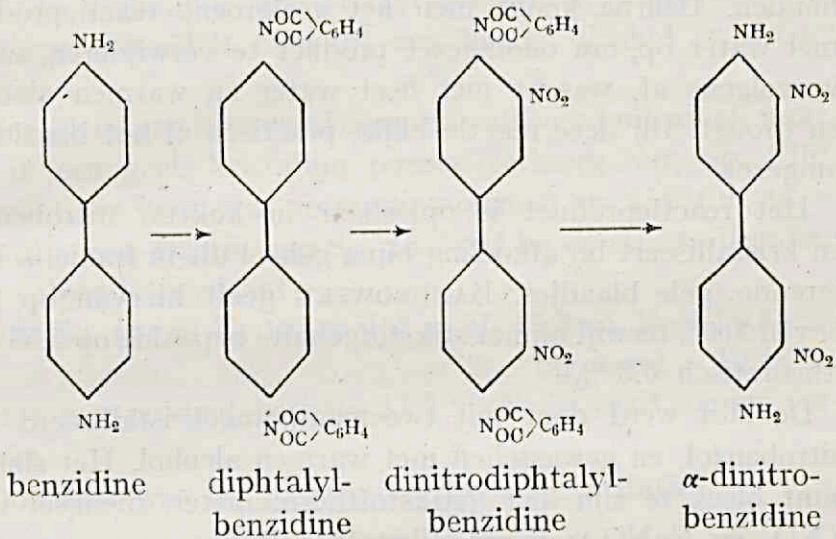
Zoolang dit niet met eenige zekerheid is uitgemaakt, lijkt het mij gewenscht deze benamingen niet in te voeren, maar de lager smeltende b.v. α -derivaten, de hooger smeltende β -derivaten te noemen.

α -DINITROBENZIDINE.

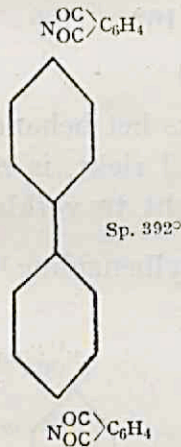
(BANDROWSKY, CAIN. Sp. 233^o.)



Zooals vermeld, werd deze verbinding het eerst, onzuiver, verkregen door BANDROWSKY, later zuiver door CAIN c.s. Hun werkwijze werd gevolgd, aldus :



1. Diphtalylbenzidine ¹⁾ $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ M.G. 444 N = 6.3%.



Benzidine en phtaalzuuranhydride werden in verhouding van 1 op 2 mol. (met een kleine overmaat van het laatste) fijn gepoederd en innig gemengd, daarna gedurende een half uur gehouden op circa 200°.

Reeds bij veel lagere temperatuur ziet men de massa plaatselijk van kleur veranderen en waterdamp ontwijken, terwijl bij hogere temperatuur phtaalzuuranhydride subli-

¹⁾ Ber. 17, 1182 (1884).

meert. Na afkoeling wordt de massa nog tweemaal fijn gepoederd, een weinig phtaalzuuranhydride toegevoegd en nogmaals een half uur op bovengenoemde temperatuur gehouden. Daarna kookt men het geelgroene reactieproduct met water op, om onomgezet product te verwijderen, zuigt vervolgens af, wast met heet water en warmen alcohol en droogt. Bij deze reactie blijkt practisch al het benzidine omgezet.

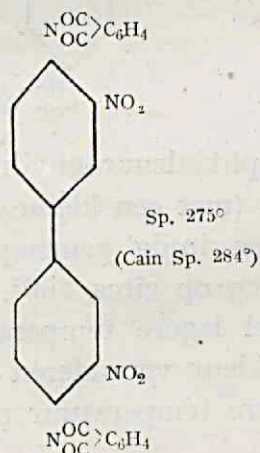
Het reactieproduct is oplosbaar in kokend nitrobenzol en kristalliseert bij afkoeling bijna geheel uit in fraaie, schitterende, gele blaadjes. BANDROWSKY geeft hiervan op Sp. boven 360° , terwijl hij het stikstofgehalte bepaalde op 5.55 % (theoretisch 6.3 %).

De stof werd door mij tweemaal omgekristalliseerd uit nitrobenzol, en gewasschen met warmen alcohol. Het smeltpunt bleek te zijn 392° (stikstofthermometer, mengsel van KNO_3 en NaNO_3); micro-stikstofbepalingen:

0.012715 Gr.	gaven bij 16°	en 756 m.M.	0.739 cc.	N = 6.70 %.
0.013790 „	„ „	„ 16° „	756 „	0.788 cc. N = 6.58 %.
				berekend 6.30 %.

Daar de stof ondanks het behandelen met alcohol nog een spoor naar nitrobenzol riekt, is het iets te hooge stikstofgehalte hierdoor wellicht te verklaren.

2. α -Dinitrodiphtalylbenzidine¹⁾ $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$ M.G. 534
N = 10.48 %.



¹⁾ Ber. 17, 1182 (1884).

Door het diphtalylbenzidine, beneden 0° , op te lossen in de 10-voudige hoeveelheid salpeterzuur S.G. 1.48 en de verkregen oplossing uit te gieten in water, scheidt zich de gevraagde verbinding als wit tot geelachtig product af. Na afzuigen behandelt men dit met heeten alcohol en droogt daarna.

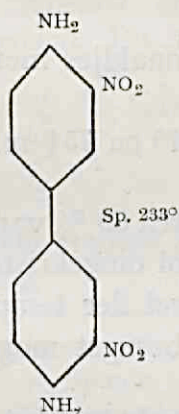
Een klein gedeelte werd omgekristalliseerd uit xylol, waarbij ik een geel, kristallijn poeder verkreeg van Sp. 275° , terwijl CAHN voor deze verbinding opgeeft Sp. 284° (uit nitrobenzol). Een fractie van Sp. 265° gaf bij de stikstofbepaling het volgende resultaat :

0.2102 Gr. gaven bij 19° en 765 m.M. 19.3 cc. N = 10.53 %
 berekend 10.48 %.

Het ruw-product bevatte 11.2 % N en werd verder verwerkt.

Ook hier was de opbrengst vrijwel quantitatief.

3. α -Dinitrobenzidine ¹⁾ $C_{12}H_{20}N_4O_4$ M.G. = 274 N = 20.45 %.



Uit de vorige verbinding wordt dit product het best verkregen door verzeeping met gec. zwavelzuur, daar, zooals nader zal blijken, verzeeping met natronloog ondoelmatig is.

Een deel van het dinitrodiphtalylbenzidine werd overgoten met circa 8 deelen gec. zwavelzuur en het mengsel langzaam onder omschudden verwarmd tot 130° . Na dit ongeveer

¹⁾ Mon. f. Chem. 8, 471 (1887).
 J. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

tien minuten op die temperatuur te hebben gehouden, laat men langzaam afkoelen, en giet dan alles uit in water. Hierbij scheidde zich steeds een bruin tot bruinrood product af. Nadat door herhaaldelijk decanteeren met water het zwavelzuur hoofdzakelijk is verwijderd, verwarmt men het residu bij kleine hoeveelheden met veel water in een waterbad. De kleur van het neerslag wordt hierdoor fraai rood. Mogelijkerwijze is aanvankelijk de stof gedeeltelijk als sulfaat neergeslagen, 't geen door heet water wordt gehydrolyseerd. Het ruwe product laat zich omkristalliseeren uit sterken alcohol.

Deze bewerking is vaak enigszins lastig. Het best gaat men aldus te werk. Van het ruwe product maakt men drie extracten door gedurende één half uur met alcohol te koken. Bij afkoeling wordt de oplossing meestal troebel. In dat geval kookt men de oplossing even met beenderkool, laat geheel afkoelen en filtreert. Dampst men nu de heldere oplossing in en blijft deze bij afkoeling geheel helder, dan is bij verder indampen en afkoelen gekristalliseerd product te verwachten. Is dit niet het geval dan herhaalt men de bewerking met beenderkool.

Roode veerachtige naaldjes met Sp. 233°.

Stikstofbepaling:

0.1681 Gr. gaven bij 17° en 754 m.M. 30.1 cc. N = 20.51 %.
berekend 20.45 %.

De opbrengst was circa 60 % van de theoretische, berekend voor zuiver, uit alcohol omgekristalliseerd product.

Door wijziging zoowel der temperatuur als van den verzeepingsduur is de opbrengst mogelijk te verbeteren.

Daar eerst getracht was het dinitrodiphtalylbenzidine te verzeepen met natronloog, zij hier daarover een en ander medegedeeld. Geconstateerd werd, dat deze verzeeping niet is aan te bevelen, zoowel wat betreft resultaat als opbrengst.

Een deel van het dinitrodiphtalylbenzidine werd behandeld met één deel natronloog, opgelost in drie deelen water, en een weinig alcohol toegevoegd. Daarna op het waterbad verwarmen en geleidelijk wat meer water toevoegen. In het geheel werd circa drie kwartier verwarmd. Onmiddellijk heeft kleuromslag plaats van wit tot rood. Na de reactie

nogmaals water toevoegen en het zuur in hoofdzaak neutraliseeren met zwavelzuur, zóó, dat de reactie alkalisch blijft. Het reactieproduct werd omgekristalliseerd uit alcohol, waarbij men, benevens veel onbruikbaar product, ook een goed gekristalliseerd steenrood poeder verkrijgt, hetgeen bij ongeveer 235° onder ontleding smolt, en dat eerst werd aangezien voor de gezochte verbinding. Het bleek evenwel in plaats van 20.45 % slechts ongeveer 13 % N. te bevatten; na nog tweemaal omkristalliseeren uit alcohol, gaf de stof, die hygroscopisch blijkt te zijn, de volgende analyse-resultaten:

0.1110 Gr. gaven bij 21° en 768 m.M. 13.1 cc. N = 13.52 %.
 0.007410 Gr. „ „ 17° „ 764 „ 0.853 cc. N = 13.31 %.

Dit stikstofgehalte nu komt eenigermate overeen met dat van een monophthalyldinitrobenzidine, waarvoor wordt berekend N = 13.84 %. Bij gloeiing der stof bleef een anorganische rest achter, die in water oplosbaar was met alkalische reactie, en een microchemische reactie op natrium gaf. Om de volgende redenen werd geconcludeerd, dat de bewuste stof in hoofdzaak bestond uit de natriumverbinding van een monophthalyldinitrobenzidine, vermengd met een weinig dinitrobenzidine zelf. Immers:

1°. Bij nogmaals omkristalliseeren uit alcohol werd een product verkregen, moeilijk oplosbaar in alcohol, bij ongeveer 300° ontledend. Dit gaf bij gloeiing natriumcarbonaat.

Analyse: N = 12.19 %	berekend voor Na-mono-
en = 12.34 %	phtalyldinitrobenzidine:
Na = 5.18 %	N = 12.62 %
	Na = 4.95 %

2°. Voor het eerste product zelf bleek te zijn
 N = 13.5 % Na = 4.3 %

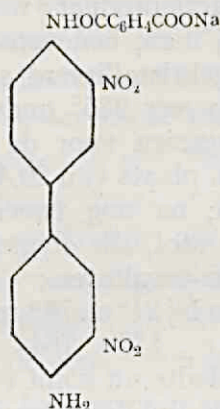
3°. Door verdund zwavelzuur gaat op het waterbad de roodachtige stof over in een gele, die, omgekristalliseerd uit alcohol, het Sp. 290° vertoonde en een stikstofgehalte had van 13.87 %, terwijl voor monophthalyldinitrobenzidine berekend wordt N = 13.86 %.

4°. Door geconc. zwavelzuur laat zich de stof gemakkelijk op het waterbad verder verzeepen tot het gezochte dinitrobenzidine van Sp. 233° , terwijl bij verhitting met geconc. zwavelzuur in een luchtbad phtaalzuur (Sp. 127°) sublimeert.

5°. Bij de navolgende bewerking, als diazoteeren en koken met alcohol, gedroeg zich het product als het α -dinitrobenzidine zelf.

Dit alles pleit er voor, dat de verzeeping slechts voor de

helpt is geschied en bovendien een natriumverbinding gevormd is, waaraan we dan de structuur :



zouden kunnen toekennen.

Wel wordt hieruit gemakkelijk door gec. zwavelzuur het α -dinitrobenzidine zelf gevormd, maar door de geringe opbrengst en lastige bewerking is de verzeeping door alkaliën verre achter te stellen bij die met gec. zuur.

Ook werd getracht uit dit onverwachte product het α -diacetyldinitrobenzidine met Sp. 220°¹⁾ te verkrijgen. Door koken met ijsazijn gedurende twee uren werden verkregen :

a. een bruin product, moeilijk oplosbaar in ijsazijn, Sp. boven 250°, N = 13.95%, blijkbaar weer monophthalyldinitrobenzidine (Sp. 290°; N = 13.86 %).

b. een product, dat uit heeten ijsazijn rijkelijk uitkristalliseerde. Uit alcohol omgekristalliseerd, oranje-rood: Sp. 218°. Analyse :

0.1776 Gr. gaven bij 20° en 757 m.M. 25.7 cc. N = 15.76 %

0.1681 „ „ „ 19° „ 765 „ 23.2 cc. N = 15.82 %

0.1648 „ „ 0.3234 Gr. CO₂ = 53.52 % C

0.0646 „ H₂O = 4.14 % H

gevonden C : 53.52 % H : 4.14 % N : 15.79 %

terwijl voor het α -dinitrobenzidine wordt berekend :

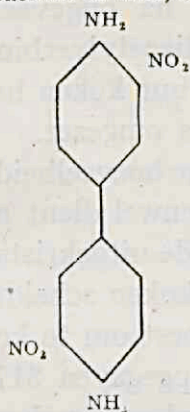
C = 53.63 % H = 3.91 % N = 15.64 %

Zoowel product *a* als *b* gaven bij verzeeping met geconcentreerd zwavelzuur het α -dinitrobenzidine van Sp. 233°, het eerste bovendien nog phtaalzuur, hetgeen dus ook in overeenstemming is met de interpretatie der verzeeping door loog.

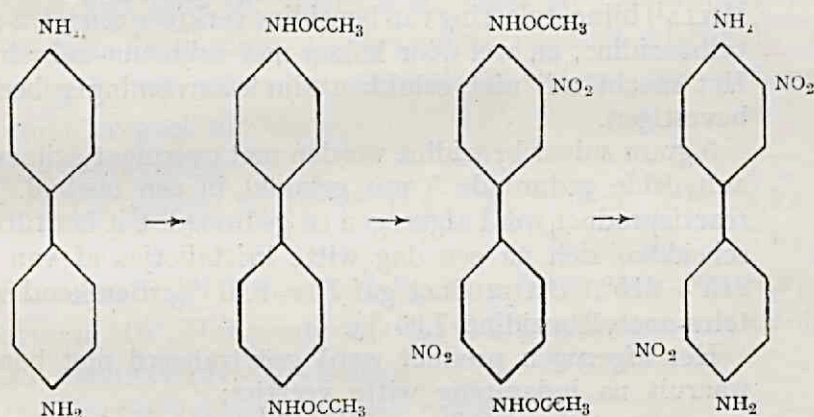
¹⁾ J. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

β -DINITROBENZIDINE.

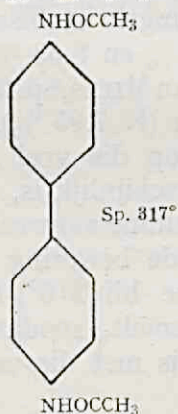
(STRAKOSCH, BRUNNER en WITT, CAIN Sp. 275°).



Deze verbinding werd het eerst verkregen door STRAKOSCH, later door BRUNNER en WITT en door CAIN c.s. Voor de bereiding gaat men uit van benzidine; aldus:



1. Diacetylbenzidine¹⁾ $C_{16}H_{16}N_2O_2$ M.G. 268 N = 10.45 %



¹⁾ Ber. 5, 236 (1872).
Ber. 35, 1435 (1912).
Ann. 207, 332 (1881).

Kookt men benzidine met de 10-voudige hoeveelheid ijsazijn dan kristalliseert na ongeveer drie kwartier uit de kokende oplossing de diacetylverbinding uit, gewoonlijk in grijze naalden. Na vier uur koken heeft zich ongeveer 85 % van het benzidine aldus omgezet.

Ook met de vijfvoudige hoeveelheid ijsazijn is de reactie zeer goed uit te voeren. Evenwel dient men dan na eenigen tijd het koken te staken en de uitgekristalliseerde massa eerst af te zuigen. Bij opnieuw koken scheidt zich dan weer verder product af; dit is het best om te kristalliseeren uit ijsazijn. Het smeltpunt wordt opgegeven 317° , gecorrigeerd 330° .

Het ruwe product werd gewasschen met water en alcohol, gedroogd en verder verwerkt.

In verband met deze verbinding zij opgemerkt, dat MILLS¹⁾ bij acetylering van benzidine verkreeg een tetra-acetylbenzidine, en wel door koken met azijnzuur-anhydride. Het mocht mij niet gelukken zijn waarneming geheel te bevestigen.

5 gram zuiver benzidine werden met overmaat azijnzuur-anhydride gedurende 5 uur gekookt in een oliebad. Het reactieproduct werd afgezogen en gedroogd. Uit het filtraat scheidden zich na een dag witte kristalletjes af van Sp. 213° — 215° . Dit product gaf $N = 9.31\%$. Berekend voor tetra-acetylbenzidine 7.95% .

Het afgezogen product werd geëxtraheerd met benzol, waaruit na indamping witte veertjes:

Sp. 205° — 210° $N = 9.04\%$.

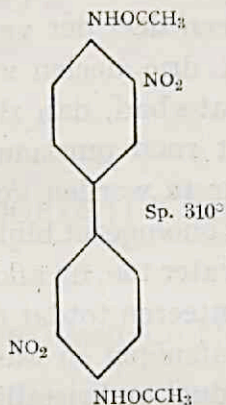
Hetgeen niet in het benzol oploste werd nogmaals geacetyleerd en omgekristalliseerd uit benzol. Dit gaf Sp. 214° ; $N = 8.45\%$ en 8.63% .

Het product van MILLS, Sp. 215° , kan dus niet het tetra-acetylbenzidine zijn ($N 7.95\%$). Bovendien lossen er in het benzol fracties op die veel lager smelten b.v. bij 175° , zoodat het waarschijnlijk is, dat hier mengsels van tetra- en tri-acetylbenzidine aanwezig zijn. In verband hiermede zij gewezen op de bewering van TULEJA²⁾, die vond dat triacetylbenzidine bij 216° , tetra-acetylbenzidine daarentegen bij 176° smelt, zoodat zijn opvatting ten eenemale in strijd is met die van MILLS.

¹⁾ J. Chem. Soc. 65, 55 (1894).

²⁾ Ber. 31, 663 (1898).

2. β -Dinitrodiacetylbenzidine¹⁾ $C_{16}H_{14}O_6N_4$ M.G. 358 N = 15.64 %.



Diacetylbenzidine werd beneden 0° bij kleine hoeveelheden opgelost in de 10-voudige hoeveelheid salpeterzuur S.G. 1.48. Daarna giet men de vloeistof in water uit, waarbij zich de gevraagde verbinding als bruingeel product afscheidt. Na wasschen met water en alcohol en drogen ziet het ruwe product er geel uit.

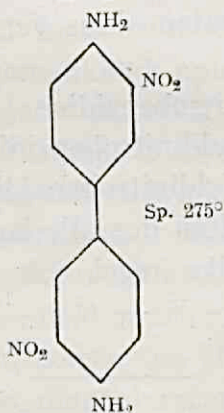
Stikstofbepaling :

0.2064 Gr. gaven bij 11° en 763 m.M. 27.6 cc. N = 15.93 %.
berekend: 15.64 %.

STRAKOSCH geeft voor het Sp. op: boven 300°. CAIN vindt daarvoor 310°. Het product is om te kristalliseeren uit alcohol, beter evenwel uit nitrobenzol.

De reactie verloopt vrijwel quantitatief.

3. β -Dinitrobenzidine $C_{12}H_{10}O_4N_4$ M.G. 274 N = 20.45 %.



¹⁾ Ber. 5, 236 (1872).
Ber. 20, 1023 (1887).
J. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

Deze verbinding verkrijgt men uit het dinitrodiacetylbenzidine van Sp. 316° door verzeeping met „sterke” kali¹⁾ Behandelt men alzoo een deel der verbinding met anderhalf deel kali, opgelost in drie deelen water, onder toevoeging van alcohol, op het waterbad, dan ziet men langzamerhand de kleur van geel tot rood omslaan. De verzeeping dient ongeveer anderhalf uur te worden voortgezet, daar bij korteren duur er product onomgezet blijkt. Onder de verzeeping voegt men geleidelijk water toe, na afkoeling moet men eenige malen met water decanteeren totdat de vloeistof nog slechts zwak alkalisch is. Na afzuigen en wasschen met alcohol kan men het gevormde product omkristalliseeren uit phenol. Verkregen werd ongeveer 70 % zuiver, uit phenol gekristalliseerd, product.

BRUNNER en WITT spreken van quantitative verzeeping door „sterke” kali, waarin het dinitrodiacetylbenzidine eerst oplost, en daarna het dinitrobenzidine uitkristalliseert. Bij kaliloog 1 op 3, werd dit evenwel niet waargenomen.

Het zuivere product smelt bij 275°.

N bepaling :

0.1686 Gr. gaven bij 20° en 769 m.M. 29.3 cc. N = 20.45 %.
 0.1080 „ „ „ 21° „ 769 „ 19.4 cc. N = 20.64 %.
 berekend N = 20.45 %.

Inderdaad worden dus op de aangegeven wijze verkregen twee verschillende dinitrobenzidinen, waarvan de hier ter sprake gekomen derivaten aldus verschillen :

α -derivaten		β -derivaten
Sp. 233°	dinitrobenzidine	Sp. 275°
Sp. 275°	diphtalyldinitrobenzidine	Sp. boven 305° ²⁾
Sp. 222°	diacetyldinitrobenzidine	Sp. 310°

De α -derivaten smelten dus alle lager dan de overeenkomstige β -derivaten, welke regel ook nader bevestigd werd gevonden.

¹⁾ Ber. 20, 1023 (1887).

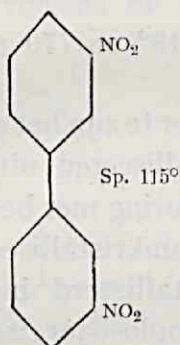
²⁾ J. Chem. Soc. 103, 2074 (1913).

HOOFDSTUK III.

DINITRO- EN DIAMINODIPHENYLEN.

DINITRODIPHENYLEN

1. α -Dinitrodiphenyl¹⁾ $C_{12}H_8N_2O_4$ M.G. 244 N 11.48%.



Deze verbinding werd het eerst verkregen door CAIN, en wel als volgt :

α -dinitrobenzidine wordt saamgewreven met gec. zwavelzuur waarin de zuivere stof gemakkelijk oplost. Bij deze donkere oplossing druppelt men onder afkoeling zooveel water, totdat er een bruine brij van het sulfaat is ontstaan, zonder dat nog het roode dinitrobenzidine zelf zich heeft afgescheiden. Deze suspensie wordt gediazoteerd, door onder voortdurend omschudden beneden 0° langzaam een geconcentreerde oplossing van de berekende hoeveelheid natriumnitriet te laten toe druppelen, waarbij de suspensie ten slotte overgaat in een heldere oplossing van het diazoniumzout. Diazotering door

¹⁾ J. Chem. Soc. 101, 2303 (1912).

vast natriumnitriet voldeed niet, daar dit voor een gedeelte onaangetast op den bodem bleef liggen. Bij de oplossing van het diazoniumzout wordt nu gevoegd een vijfvoudig volume sterke alcohol, daarna kookt men het mengsel een half uur op het waterbad. Onder stikstofontwikkeling verloopt de reactie, waardoor de nitrogroep door waterstof is vervangen en men een oplossing van het gevraagde dinitrodiphenyl in alcohol heeft verkregen. Na afkoeling giet men het geheel in veel water uit. De verbinding scheidt zich ten deele vast, ten deele als olie af; na circa 24 uur is deze geheel vast geworden en de vloeistof helder.

Dit neerslag werd nogmaals opgelost in weinig alcohol en geprecipiteerd met water; alsdan Sp. 108°. Omkristalliseeren uit petroleumaether gaf Sp. 110° (hetgeen ook opgegeven wordt door CAIN).

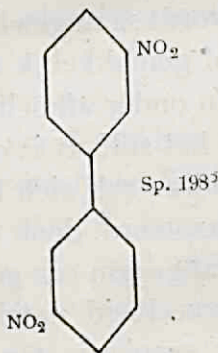
N. bepaling:

0.1907 Gr. gaven bij 19° en 770 m.M. 19 cc. N = 11.55 %.
berekend 11.48 %.

Doelmatiger bleek het te zijn het oorspronkelijk afgescheiden neerslag om te kristalliseeren uit sterken alcohol, waarbij de oplossing ter ontkleuring met beenderkool werd behandeld.

Na eenige malen omkristalliseeren werd verkregen een lichtgeel, goed gekristalliseerd bij 115° smeltend product, hetgeen gemakkelijk oplosbaar is in heeten alcohol.

2. β -Dinitrodiphenyl¹⁾ C₁₂H₈N₂O₄ M.G. 244. N = 11.48%



Het eerst verkregen door BRUNNER en WITT.

1) Ber. 24, 197 (1891).

Uitgaande van β -dinitrobenzidine is de bereiding geheel dezelfde als van de overeenkomstige α -verbinding. Evenwel door de mindere oplosbaarheid in alcohol scheidt bij het koken daarmede, de verbinding zich vaak reeds af; giet men dan, ter volledige afscheiding het reactiemengsel in water uit, dan zet zich de stof als geel vlokkig neerslag af. Omkristalliseeren uit sterken alcohol, waarin de stof vrij moeilijk oplosbaar is, of uit ijsazijn. Lichtgele blaadjes uit alcohol met sterken vetglans Sp. 198°.

De beide hier beschreven dinitrodiphenylen verschillen van de overige in de litteratuur vermelde.

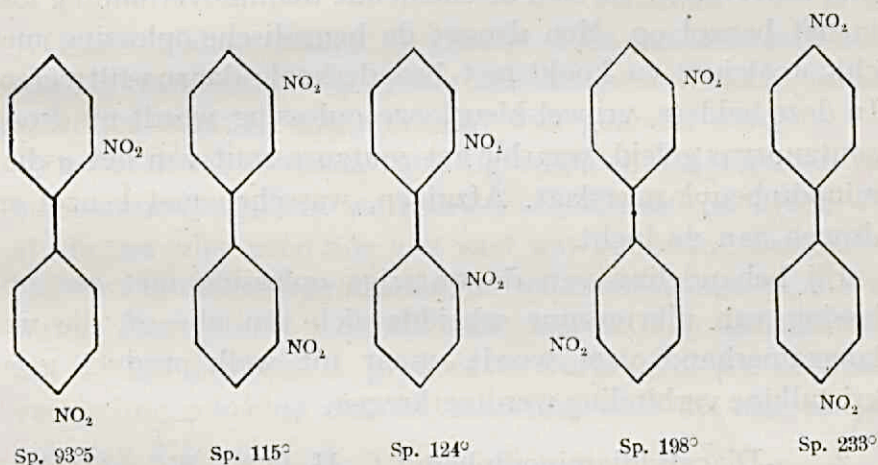
Bekend waren n.l.

2—2' dinitrodiphenyl van TAUBER ¹⁾ Sp. 124°.

4—4' „ „ FITTIG ²⁾ en KUHLING ³⁾ Sp. 233°

2—4' „ „ FITTIG ⁴⁾ en FOCK ⁵⁾ Sp. 93°.

zoodat we, gerangschikt volgens de smeltpunten, hebben :



We zien hier weer dat de ontegenzeggelijk meest symmetrische verbinding het hoogste smeltpunt heeft. De 2—2' heeft een smeltpunt een weinig boven de 3—3', terwijl bij de dinitrobenzidinen zelf de 2—2' ⁶⁾ Sp. 214°, lager smelt dan de 3—3' Sp. 233°. In beide gevallen geeft de stand 2—2' een lager smeltpunt dan de stand 3—5'.

¹⁾ Ber. 24, 197 (1891).

²⁾ Ann. 124, 276 (1862).

³⁾ Ber. 29, 165 (1896).

⁴⁾ Ann. 124, 276 (1862).

⁵⁾ Jahr. 1882, 467.

⁶⁾ Ber. 23, 794 (1890).

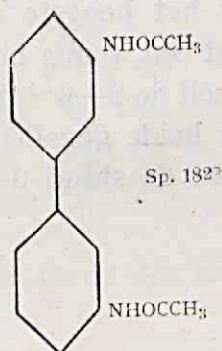
DIAMINODIPHENYLDERIVATEN.

 α -VERBINDINGEN.1 α -Diaminodiphenylzoutzuurzout.

Aan α -dinitrodiphenyl, opgelost in heeten alcohol, wordt toegevoegd drie gewichtsdeelen tin, in den vorm van blad, draaisel of poeder; onder verwarming op het waterbad voegt men langzamerhand een overmaat sterk zoutzuur toe en gaat zoolang met verwarmen door, totdat een proefje met water geen neerslag meer geeft. Na afgieten van de overmaat tin, sterk verdunnen met water en in hoofdzaak het zoutzuur neutraliseeren met NaOH; dan leidt men circa drie kwartier zwavelwaterstof in, zoodat al het tin is neergeslagen. Na verwijdering van het tinsulfide overgiet men de vloeistof in een grooten scheidtrechter met benzol en maakt nu het geheel alkalisch met natronloog. De zich afscheidende diaminoverbinding lost in het benzol op. Men droogt de benzolische oplossing met chloorcalcium en kookt met beenderkool; daarna filtreren. In deze heldere, vrijwel kleurlooze oplossing wordt nu droog zoutzuurgas geleid, waarbij het zoutzure zout van het α -diaminodiphenyl neerslaat. Afzuigen, wasschen met benzol en drogen aan de lucht.

Bij behandeling van de waterige oplossing met een oplossing van pikrinezuur scheidde zich een olie af, die wel langzamerhand vast wordt, maar uit welk product geen kristallijne verbinding werd verkregen.

2. α -Diacetyldiaminodiphenyl $C_{16}H_{16}O_2N_2$ M.G. 274 N = 10.45 %.



Deze verbinding, die men in de litteratuur niet vindt opgegeven, bereidde ik als volgt :

Het bovengenoemde zoutzure zout werd geacetyleerd door de berekende hoeveelheid watervrij natrium-acetaat en een kleine overmaat azijnzuur anhydride toe te voegen en gedurende twee uren op het waterbad te verwarmen. Na verloop van dien tijd is een hoeveelheid chloornatrium afgescheiden, terwijl het reactieproduct in de warme vloeistof is opgelost. Na afkoeling werd afgefiltreerd en met water verdund, waarbij zich de verbinding gedeeltelijk afscheidde. Indamping van het filtraat en verdunning met water gaf verder product. Ik verkreeg een witte stof, die zich uit ijsazijn laat omkristalliseeren en het smeltpunt 182° vertoonde.

Stikstofbepalingen :

0.1017 Gr.	gaven bij $10^{\circ},5$	en 763 m.M.	9.2 cc.	N = 10.80 %.
0.1339 „	„ „	11° „	763 „	12 cc. N = 10.65 %.
			berekend	10.45 %.

Geheel anders verliep de reactie, toen het zoutzure zout van het diaminodiphenyl gedurende eenige uren met overmaat natriumacetaat en azijnzuuranhydride gekookt werd.

Ook hier was chloornatrium afgescheiden. Bij uitgieten van het reactiemengsel in water evenwel, scheidde zich een olie af, die na vier uren nog niet vast was geworden. Deze werd opgelost in een weinig alcohol, en wederom neergeslagen met water. Het gelukte evenwel niet, hieruit door kristallisatie uit alcohol een zuiver product te verkrijgen. De ontstane verbinding scheidde zich bij afkoeling weer als olie af (zie ook pag 27).

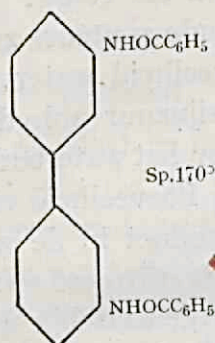
3. α -Dibenzoyldiaminodiphenyl. $C_{26}H_{20}O_2N_2$ M.G. 392
N = 7.14 %.

Ook deze verbinding trof ik in de litteratuur niet aan. De benzoyleering geschiedde volgens FRANTZEN ¹⁾.

3 Gram α -diaminodiphenylzoutzuur zout werden met 3 gram zuiver benzoylchloride en 25 cc. benzol gedurende 24 uur

1) Ber. 42, 2465 (1909).

aan een opstaanden koeler gekookt, na welken tijd de



zoutzuurontwikkeling nog niet geheel was opgehouden. De vloeistof werd heet afgefiltreerd en hieruit scheidde zich bij afkoeling na een dag een wit kristallijn product af. Nogmaals omgekristalliseerd uit benzol smolt het bij 170°.

Stikstofbepaling :

0.1770 Gr.	gaven bij 9.5°	en 762 m.M.	10.3 cc. N = 6.97 %.
0.1951	„ „ „	11° „ 758 „	13.4 cc. N = 7.20 %.
			berekend 7.14 %.

β-VERBINDINGEN.

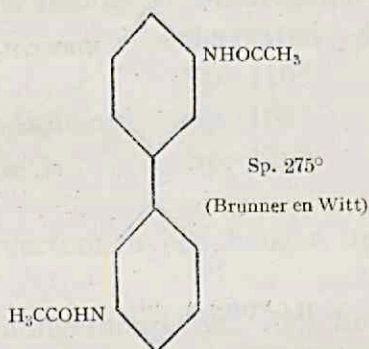
1. β-Diaminodiphenylzoutzuurzout.

De bereiding hiervan was geheel overeenkomstig aan die der α-verbinding (zie deze), dus door leiden van zoutzuurgas in de benzolische oplossing der β-diamino-verbinding (verkregen door reductie van β-dinitrodiphenyl met tin en sterk zoutzuur) waarbij opgemerkt zij, dat het oplossen van het β-dinitrodiphenyl in alcohol geruimen tijd duurt.

Mengt men de waterige oplossing van genoemd zout met een oplossing van pikrinezuur (in berekende hoeveelheid) dan slaat het pikraat kristallijn neer.

Dit werd opgelost in sterken alcohol en drie vol. water toegevoegd. Bij afkoeling kristalliseert de verbinding weer uit. De stof begint bij 200° te ontleden en is bij 220° geheel zwart.

2. β -Diacetyldiaminodiphenyl. $C_{16}H_{16}O_2N_2$ M.G. 274
 N = 10.45 %.



werd door BRUNNER en WITT¹⁾ verkregen door het zoutzure zout van het β -diaminodiphenyl gedurende „längere Zeit zu erwärmen“ met de berekende hoeveelheid droog natriumacetaat en azijnzuuranhydride. Bij uitgieten in water scheidt zich de verbinding af, die, omgekristalliseerd, het Sp. 257° heeft, en dus anders is dan de diacetylverbinding verkregen uit het α -dinitrodiphenyl.

Wordt het β -diaminodiphenylzoutzuurzout, verkregen zooals is aangegeven bij de α -verbinding, gedurende 3 uren met azijnzuuranhydride en natriumacetaat verhit op circa 140°, dan scheidt zich bij uitgieten in water een olie af, die spoedig vast wordt. Bij omkristalliseeren uit 50 % alcohol werd hieruit verkregen een wit fraai gekristalliseerd product met Sp. 180°.

Micro-N-bepaling.

0.010030 Gr. gaven bij 19° en 776 m.M. 0.683 cc. N = 7.95 %.

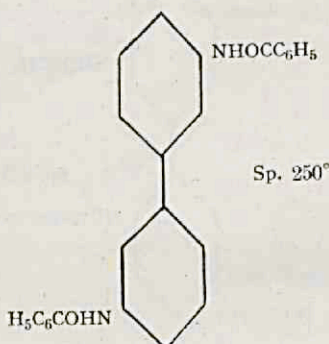
0.011310 Gr. „ „ 20° en 776 m.M. 0.773 cc. N = 7.96 %.

berekend voor de tetra-acetylverbinding N = 7.95 %.

Het blijkt dus dat hierdoor niet ontstaan is het diacetyl- (N = 10.45 % Sp. 257°), maar het tetra-acetyldiamino 3-5' benzidine. Reeds bij de α -verbinding werd bij koking met azijnzuuranhydride abnormaal gedrag opgemerkt. De daarbij ontstane producten konden evenwel door hun laag smeltpunt niet worden geïdentificeerd.

¹⁾ Ber. 20, 1023 (1887).

3. β -Dibenzoyldiaminodiphenyl $C_{26}H_{20}N_2O_2$ M.G. 392
 N = 7.14 %.



Analoog aan de bereiding der overeenkomstige α -verbinding werden 1.1 gr. β -diaminodiphenylzoutzuurzout in benzolische suspensie 12 uur gekookt met 2 gram zuiver benzoylchloride. Na afkoeling werd afgezogen, het reactieproduct ter verwijdering van onveranderde stof behandeld met water; het onoplosbare omgekristalliseerd uit 50 % alcohol. Sp. 250°.

N bepaling :

0.0528 Gr.	gaven bij 11°	en 742 m.M.	3.4 cc.	N = 7.46 %.
0.0835	„ „ „	12° „ 750	„ 5.3 cc.	N = 7.34 %.
			berekend	7.14 %.

Van de diacetyldiaminodiphenylen waren bekend :

4—4' diacetylverb. Sp. 317° l.c.

2—2' „ „ Sp. 161° TAUBER¹⁾

2—4' „ „ Sp. 202° SCHMIDT, SCHULZ²⁾

Waar aan de 3—3' en de 3—5' diacetylverb. de smeltpunten 182° en 257° toekomen, zijn deze dus niet in strijd met de reeds bekende. De benzoylverbindingen worden in de literatuur niet opgegeven.

Het hierboven vermelde nu is in strijd met de veronderstelling van CAIN l.c., dat de isomerie alleen zou bestaan voor de nitrogroep. Immers bleken de beide dinitrodiphenylen na

¹⁾ Per. 24, 198 (1891).

²⁾ Ann. 270, 330, 354 (1892).

reductie zich geheel verschillend te gedragen tegenover pikrinezuur, azijnzuuranhydride en benzoylchloride, terwijl de uit beide verkregen analoge verbindingen niet identiek zijn.

aldus	α -derivaten	β -derivaten
dinitrodiphenyl	Sp. 115°	Sp. 198°
diacetyldiaminodiphenyl	Sp. 182°	Sp. 257°
dibenzoyl	Sp. 170°	Sp. 250°

Alle β -derivaten vertoonen een hooger smeltpunt dan de α -derivaten.

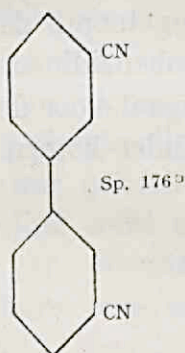
Hiermede is m.i. aangetoond, dat voor het geval de beide oorspronkelijke dinitrobenzidinen de isomerie vertoonen, deze isomerie ook dóorgaat voor de aminogroep en derivaten daarvan. Op een en ander komen we nader terug.

HOOFDSTUK IV.

DICYAAN- EN DICARBOXYLDIPHENYLEN.

DICYAANDIPHENYLEN.

1. α -Dicyaandiphenyl $C_{14}H_8N_2$ M.G. 204 N = 13.72 %



Bereiding :¹⁾

Oplossing *a*. 6.6 gram diaminodiphenyl-zoutzuurzout, verkregen uit α -dinitrodiphenyl, werden opgelost in weinig water en wat zoutzuur toegevoegd. Deze oplossing onder ijскоoling diazoteeren met 8 gram natriumnitriet, opgelost in 40 cc. water.

Oplossing *b*. 25 gram gekr. kopersulfaat oplossen in 100 cc. water en hierbij op het heete waterbad voegen 28 gram cyaankalium, opgelost in 50 cc. water. Na eenigen tijd lost het witte neerslag op tot een heldere bruine vloeistof.

Voegt men nu bij kleine hoeveelheden de oplossing *a* toe aan de oplossing *b*, dan heeft onder stikstofontwikkeling reactie plaats, waarbij tevens een bruin neerslag ontstaat. Nadat alles is toegevoegd nog één kwartier op het waterbad verhitten, daarna laten afkoelen. Het bruine praecipitaat werd afgezogen en met stoom gedestilleerd, waarbij zich in het destillaat een witte, vlokkig-kristallijne stof afzet, evenwel zoo langzaam, dat het de moeite niet loont, alles op die manier te verwerken. Genoemde stof vertoonde een ontlead-

¹⁾ c. f. Ber. 17, 1633, 2650 (1881).
Ber. 18, 1492 (1885).

punt van circa 150° en bleek, volgens LASSAIGNE onderzocht, stikstof te bevatten.

De bruine massa werd nu in een extractieapparaat gedurende zes uren uitgetrokken met aether, waarin een aanmerkelijke hoeveelheid oplost. Na afdestilleeren van den aether nog tweemaal omgekristalliseerd uit petroleumaether.

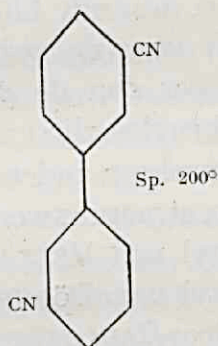
Lichtgele stof met Sp. 176°, bij welke temp. ontleding intreedt.

micro N-bepaling.

0.00896 Gr. gaven bij 14° en 757 m.M. 1.07 cc. N = 13.85%
 0.006395 „ „ „ 13° „ 743 „ 0.78 cc. N = 13.95%
 berekend N = 13.72%

De gevonden stof blijkt dus het verwachte dinitril te zijn. De opbrengst was evenwel gering.

2. β -Dicyaandiphenyl $C_{14}H_8N_2$ M.G. 204 N = 13.72 %



Bereiding :

Analoog als bij de α -verbinding werden :

a. 8.7 gram diaminodiphenylzoutzuurzout, bereid uit β -dinitrodiphenyl, gediazoteerd met 10.5 gram natriumnitriet opgelost in 50 cc. water.

b. 33 gram gekr. kopersulfaat opgelost in 130 cc. water en behandeld met 37 gram cyaankalium, opgelost in 65 gram water.

Dan weer oplossing *a* bij kleine hoeveelheden voegen bij oplossing *b* (op het waterbad) en na toevoeging nog circa een kwartier verwarmen. Ook hier stikstofontwikkeling en vorming van een bruin praecipitaat. Het bruine neerslag werd gedurende twaalf uren geëxtraheerd met aether, deze

afgedestilleerd en het residu omgekristalliseerd uit alcohol. De kleur der stof is dan nog geel. Sp. 198° .

Stikstofbepalingen :

0.009645 Gr	gaven bij $17^{\circ}5$	en 764 m.M.	1.100 cc.	N = 13.21%
0.008135	„ „ „	17° „ 763	„ 0.918 cc.	N = 13.08%
0.008410	„ „ „	14° „ 762	„ 0.964 cc.	N = 13.10%
			gemiddeld	13.13%

Daar dit gehalte 0.6 % te laag was, werd de stof nogmaals omgekristalliseerd uit aceton, waarbij de gele kleur bijna geheel verdween en het smeltpunt iets verhoogd werd n.l. tot 200° .

micro N-bepaling :

0.008965 Gr.	gaven bij $13^{\circ}5$	en 775 m.M.	1.04 cc.	N = 13.84%
0.00921	„ „ „	13° „ 775	„ 1.053 cc.	N = 13.64%
			berekend	13.72%

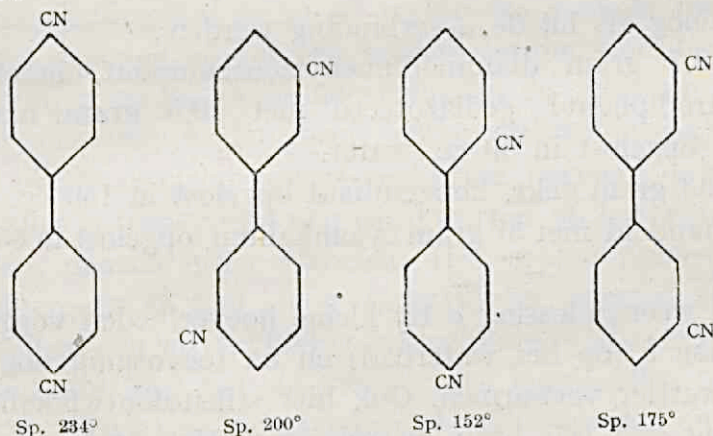
Uit de beide dinitrodiphenylen werden dus verkregen twee verschillende dinitrilen, waaruit blijkt, dat een eventueele isomerie ook doorgaat voor de cyaangroep. Ook smelt de α -verbinding (175°) lager dan de β -verbinding (200°).

Van de dicyaandiphenylen zijn er in de litteratuur slechts twee vermeld, die evenwel een ander smeltpunt vertoonen en waaraan ook een andere structuur wordt toegekend, te weten :

2—4'. dicyaandiphenyl van REULAND¹⁾ Sp. 152° .

4—4' dicyaandiphenyl van DÖBNER²⁾ Sp. 234° .

In verband met de door CAIN aangegeven structuur krijgen we dus :



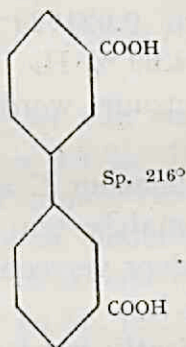
¹⁾ Ber. 22, 3018. (1889).

²⁾ Ann. 172, 116. (1874).

waarbij weer het hooge smeltpunt der symmetrische configuratie opvalt.

DIPHENYLDICARBONZUREN.

1. α -Diphenyldicarbonzuur $C_{14}H_{10}O_4$ M.G. 242 C = 69.43%
H = 4.13%



verkregen uit het α -dicyaandiphenyl van Sp. 175°, door verzeeping met geconcentreerd zoutzuur.

Het nitril werd daartoe aan een opstaanden koeler ongeveer twaalf uur gekookt met zoutzuur S.G. 1.19. Na afkoeling verdunt men met wat water en filtreert af. In het filtraat bleek niets noemenswaardig opgelost te zijn. Het onopgeloste nu verwarmen met 10 % ammoniak, filtreren en met heet water nawasschen. Bij zuur maken met zoutzuur van het heldere filtraat scheidde zich een wit neerslag af. Dit werd nogmaals opgelost in natronloog, gekookt met beenderkool, gefiltreerd en aangezuurd. Het dus ontstane zuur vertoont een geringe oplosbaarheid in kokend water, is verder gemakkelijk oplosbaar in alcohol, aceton en aether; moeilijk in petroleumaether.

Het product werd achtereenvolgens omgekristalliseerd uit een mengsel van aether en petroleumaether, uit verdunnen alcohol (1 op 5 water), ten slotte uit aceton en water, waaruit het zich in harde kristalletjes afzet. Het vertoonde een smeltpunt van 216°, terwijl reeds bij 160° zich een gering sublimaatsvormt.

Daar ik slechts over ongeveer 250 mGr. der stof beschikte, was ik genoodzaakt de samenstelling te bepalen volgens de methode der micro-elementair-analyse volgens PREGL-DUBSKY.

Micro-analyse (van een niet uit aceton omgekristalliseerd gedeelte):

0.018145 gr. gaven 0.046725 gr. $\text{CO}_2 = 70.49\%$ C en
0.007890 gr. $\text{H}_2\text{O} = 4.81\%$ H.

0.008410 gr. gaven 0.021620 gr. $\text{CO}_2 = 70.10\%$ C en
0.003545 gr. $\text{H}_2\text{O} = 4.69\%$ H.

Voor het dicarbonzuur wordt berekend C = 69.42 %
H = 4.13 %.

Daar een monocarbonzuur C = 78.78 % en H = 5.05 % vereischt, wijst deze analyse ten duidelijkste er op dat het dicarbonzuur, zooals door verzeeping van het dinitril was te verwachten, gevormd is.

Ter nadere identificatie werd getracht van dit zuur den dimethylester te maken door een kleine hoeveelheid op te lossen in 10 cc. methylalcohol, 10 cc. gec. zwavelzuur toe te voegen en gedurende twee uren te laten staan; nadat nog even op het waterbad was verwarmd, werd na afkoeling het reactiemengsel uitgegoten in water waarbij zich een olie afscheidde, die na korten tijd vast werd. Bij omkristallisatie van het gevormde product uit aethylalcohol vormen zich witte rosetjes van Sp. 82°.

Een drietal micro-analysen gaven resultaten, welke niet overeen kwamen met de samenstelling van den verwachten dimethylester.

0.005250 gr. 0.014855 gr. $\text{CO}_2 = 77.16\%$ 0.002475 gr.
 $\text{H}_2\text{O} = 5.24\%$.

0.006905 gr. 0.019280 gr. $\text{CO}_2 = 76.53\%$ 0.003605 gr.
 $\text{H}_2\text{O} = 5.81\%$.

0.004300 gr. 0.012185 gr. $\text{CO}_2 = 77.28\%$ 0.002385 gr.
 $\text{H}_2\text{O} = 6.10\%$.

Door de bovenstaande behandeling is dus het C-gehalte van de stof 7 % hooger geworden, 't geen bijv. mogelijk is, indien zich CO_2 of H_2O heeft afgesplitst.

De verwachte dimethylester verlangt slechts 71.11 % C. Een gelijke ervaring werd opgedaan door op anologe wijze te beproeven uit het dicarbonzuur den diaethylester te verkrijgen. Ook hier werd bij uitgieten in water verkregen een olie die spoedig vast wordt, en uit aethylalcohol in rosetjes uitkristalliseert van Sp. 75°.

Micro-analyses :

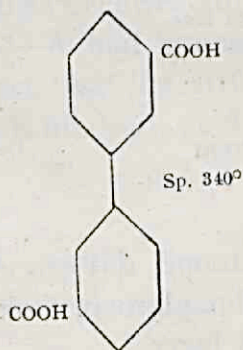
0.007130 gr. 0.020260 gr. CO₂ = 77.47 % C 0.003705 gr.
H₂O = 5.77 % H.

0.009415 gr. 0.026490 gr. CO₂ = 76.74 % C 0.004685 gr.
H₂O = 5.53 % H,

terwijl voor den diaethylester van een dicarbonzuur wordt berekend C = 72.48 % H = 4.7 %. Deze is dus naar alle waarschijnlijkheid niet gevormd. Hoewel de analyses der hierboven beschreven stoffen onderling met elkaar overeenkomen, hebben we toch twee verschillende producten, daareen mengproef van Sp. 82° en Sp. 75° te zamen geeft Sp. 68°.

Het gelukte mij niet door verzeeping der beide bovengenoemde stoffen met kaliloog het zuur terug te winnen. Bovendien bleek het zuur, door behandeling met gezwavelzuur alleen, geen verandering te ondergaan. Deze feiten in aanmerking genomen, is het mij niet mogelijk een verklaring te geven van het ontstaan der bovenbeschreven producten; noodig zal het zijn de reacties met grootere hoeveelheden te herhalen; de bereiding hiervan was mij thans niet wel mogelijk.

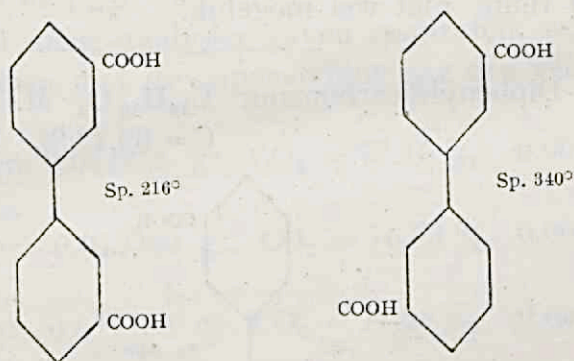
2. β -Diphenyldicarbonzuur C₁₄H₁₀O₄ M.G. = 242
C = 69.43 % H = 4.13 %.



Verkregen door het β -dicyaandiphenyl van Sp. 200° , twaalf uur te koken met zoutzuur S.G. 1.19; de verdere afscheiding geschiedde, zooals is aangegeven, bij de α -verbinding. Het valt op, dat het gevormde zuur een veel kleinere oplosbaarheid vertoont dan het andere, met name in water, alcohol en aceton; over het algemeen werd dit trouwens waargenomen; zoo zijn ook het α -dinitrobenzidine en dinitrodiphenyl in alcohol veel beter oplosbaar dan de overeenkomstige β -verbindingen. Het zuur liet zich omkristalliseeren uit verdunnen alcohol; het smeltpunt bleek zeer veel hooger te liggen dan bij de overeenkomstige α -verbinding en wel bij ongeveer 340° , hetgeen evenwel door beginnende ontleding niet scherp kon worden waargenomen. Waar het α -zuur bij 160° reeds een sublumaat vertoonde, was het β -zuur bij 230° nog geheel onveranderd. Eerst bij circa 260° , werd ook hier een flauw beslag gevormd.

Van het zuur werd op de wijze zooals boven is aangegeven, de *dimethylester* gemaakt, waarvoor evenwel wegens de moeilijke oplosbaarheid van het zuur meer methylalcohol werd genomen. Bij uitgieten in water kreeg ik een neerslag hetgeen bij langzame verdamping van de methylalcoholische oplossing het Sp. 101° vertoonde.

In overeenstemming met de opvattingen van CAIN werden dus verkregen twee niet-identieke zuren :



Daarmede is aangetoond, dat een eventueele isomerie ook doorgaat voor de carboxylgroep. Ook hier smelt het α -zuur weer aanzienlijk veel lager.

Gaan we nu na welke diphenyldicarbonzuren in de literatuur worden opgegeven, zoo vinden we het volgende :

2—4'	diphenyldicarbonzuur	REULAND ¹⁾	Sp. 251°
2—3'	„	FITTIG ²⁾	Sp. 216°
2—2'	„	FITTIG ³⁾	Sp. 228°
3—3'	„	GRIESS ⁴⁾	Sp. 340°
4—4'	„	DÖBNER ⁵⁾	Smelt niet
3—4'	„	WEILER ⁶⁾	Sp. 334°

waarbij weer het zeer hooge smeltpunt der 4—4' opvalt. Van deze zuren komt ter vergelijking met de onze alleen in aanmerking het zuur 2—3' met Sp. 216°, en het zuur 3—3' met Sp. 340°.

Het eerstgenoemde, hetgeen bereid wordt uit diphenyleenketocarbonsuur met vaste kali, in de litteratuur voorkomende als isodipheenzuur, geeft een dimethylester van Sp. 68° en een vloeibaren diaethylester⁷⁾. Het door mij verkregen zuur van Sp. 216°, schijnt mij toe met het genoemde niet identiek te zijn, omdat daaruit verkregen werden een methylester van Sp. 82°, en een aethylester van Sp. 75°, zoodat de structuur 3—3' van mijn zuur niet in strijd behoeft te zijn met de structuur 2—3'.

Wat betreft het andere zuur het volgende :

Het werd bereid door GRIESS, door benzydine-omzetting van hydrazobenzoëzuur (verkregen door reductie van orthonitrobenzoëzuur) en vervanging der aminogroep door waterstof. De opgegeven dimethylester komt wat smeltpunt betreft (100°—102°) overeen met den dimethylester van het door mij verkregen zuur van Sp. 340°, zoodat beide zuren identiek blijken te zijn. Waar GRIESS evenwel aan zijn zuur met evenveel recht de structuur 3—5' had kunnen toekennen bestaat er dus ook overeenkomst, wat de structuur betreft, mits we aan dit zuur niet, zooals hij deed, de 3—3', maar de 3—5' structuur toekennen.

¹⁾ Ber. 22, 3018, (1889).

²⁾ Ann. 193, 155, (1878). Ann. 200, 9, (1880).

³⁾ Ann. 166, 367, (1873).

⁴⁾ Ber. 21, 983, (1888). Ber. 31, 2577, (1898).

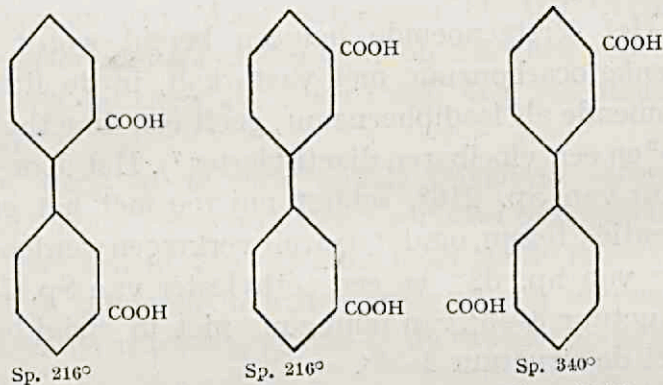
⁵⁾ Ber. 9, 272, (1876).

⁶⁾ Ber. 32, 1063, (1899).

⁷⁾ Het gelukte FITTIG niet, ondanks daartoe aangewende pogingen dezen ester in vasten toestand te brengen. Ann. 200, 11, (1880).

Hangt n.l. het smeltpunt eenigszins samen met de meerdere of mindere symmetrie der verbinding, zooals in vele gevallen is aangetoond, en overwegen we, dat dienaangaande de structuur 2—2' niet veel verschilt van 3—3', maar wel veel van 3—5', dan volgt uit het betrekkelijk lage smeltpunt der hier besproken 2—2' derivaten, dat het zuur van GRIESS wel niet de structuur 3—3' zal hebben, maar 3—5'. Dit is bovendien met zijn bereiding in het geheel niet in strijd.

Aan het α -zuur moet dan de structuur 3—3' worden toegekend, welke niet in strijd is met de bekende dicarbonsuren. Aldus:



dimethylester Sp. 69°
 diaethylester vloeibaar

Sp. ?
 Sp. ?

Sp. 101°
 Sp. 68°

Het nieuwe zuur 3—3' kan dus worden beschouwd als een bevestiging van de isomerie-veronderstelling van CAIN.

HOOFDSTUK V.

DE REDUCTIE DER DINITROBENZIDINEN.

Zonder uitzondering lieten, blijkens het vorige, de beide dinitrobenzidinen zich omzetten in afgeleide producten, die telkens van elkaar verschilden in eigenschappen. Zeer vreemd lijkt het mij derhalve dat CAIN¹⁾ aangeeft uit de beide dinitrobenzidinen door reductie een tetra-aminodiphenyl te hebben verkregen, 't welk, gecondenseerd met benzil, hetzelfde dichinoxaline met Sp. 299°, geeft. Waar dit zonder meer niet kon worden aanvaard, heb ik deze reacties herhaald. De reductie van het β -dinitrobenzidine Sp. 275° is door BRUNNER en WITT²⁾ uitvoerig beschreven. Deze worde eerst vermeld.

3 gram β -dinitrobenzidine werden saamgewreven met 18 gram tinchloruur en overgoten met 40 cc. zoutzuur S.G. 1.19. Er heeft onmiddellijk reactie plaats onder warmteontwikkeling (koelen!), waarbij de roode kleur verdwijnt en een wit neerslag optreedt. Na een kwartier verwarmen op het waterbad gaf een proefje bij verdunning met water geen neerslag meer. Na toevoeging van 30 cc. water, waarbij de vloeistof helder wordt, en overmaat tin, om aanwezig tinchloride te reduceeren tot chloruur, werd nog drie kwartier op het waterbad verwarmd. Daarna filtreren, sterk met water verdunnen en door langdurig inleiden van zwavelwaterstof al het tin neerslaan. Het heldere filtraat werd nu in een zwavelwaterstofstroom ingedampt tot circa 60 cc. De dan nogmaals heet gefiltreerde vloeistof geeft bij langzame af-

¹⁾ J. Chem. Soc. 101, 2298, (1912).

²⁾ Ber. 20, 1023, (1887).

koeling, geheel in overeenstemming met de resultaten van BRUNNER en WITT, grijze naalden van het zoutzure zout van het tetra-aminodiphenyl.

Voegt men bij de waterige oplossing hiervan ammonia, dan scheidt de base zich in grijze, schitterende blaadjes af. Deze zuigt men af en lost ze op in sterk azijnzuur, bij welke oplossing werd gevoegd een oplossing van benzil in ijsazijn— 1 mol van de base op 2 mol benzil—, waarbij onmiddellijk een geelwit neerslag, het dichinoxaline, ontstaat. Deze verbinding lost in gec. zwavelzuur op met een bloedroode kleur. Bij verdunning met water wordt het dichinoxaline teruggevormd, soms na voorbijgaande afscheiding van zijn zwavelzuurzout, als gele naalden, zooals ook door BRUNNER en WITT is opgemerkt. Het aldus door zwavelzuur gezuiverde product smolt bij 300°. (BRUNNER en WITT: boven 270°, CAIN: 299°).

Zoo als gezegd stemmen mijn waarnemingen geheel met de beschrevene overeen.

Geheel andere resultaten nu gaf de reductie van het α -dinitrobenzidine Sp. 233°, die analoog aan de vorige werd uitgevoerd. Ook hier had onmiddellijk ontkleuring plaats onder warmteontwikkeling.

Bij indamping evenwel van de zoutzure oplossing van het gevormde diaminoproduct in een zwavelwaterstofstroom tot klein volume, bleek het ontstane zout een veel grootere oplosbaarheid te bezitten, dan het overeenkomstige der β -reeks, terwijl bij afkoeling slechts zeer weinig uitkristalliseerde en het gevormde product met het boven beschrevene niet de minste overeenkomst vertoonde.

Nadat door toevoeging van water een heldere oplossing was verkregen, werd ammonia toegevoegd. Er ontstaat een neerslag, dat onmiddellijk zwart wordt. Uit deze verbinding, die blijkbaar zeer onbestendig is, kon geen dichinoxaline worden verkregen. allermint een dat met het bovengenoemde identiek zou zijn. De waarneming van CAIN in deze kon dus door mij niet worden bevestigd, waardoor één zijner bewijzen voor de diortho-structuur der dinitrobenzidinen (pag. 5) vervalt.

SAMENVATTING.

Ten einde iets naders te vinden omtrent de door CAIN c.s. aangenomen cis- en transisomerie bij diorthodinitrobenzidinen, werden de betreffende verbindingen bereid, waarbij de onderzoeken van STRAKOSCH, BRUNNER en WITT, BANDROWSKY en CAIN in hoofdzaak werden bevestigd. De verzeeping van het dinitrodiphtalylbenzidine met natronloog voldeed niet. (Hoofdstuk II).

De veronderstelling van CAIN, dat de besproken isomerie alleen zou doorgaan voor de nitrogroep, deed mij besluiten deze te reduceeren en van de verkregen diaminodiphenylen, acetyl- en benzoylverbindingen te maken. Deze bleken onderling in eigenschappen te verschillen, waaruit dus volgt dat de isomerie niet alleen beperkt is tot nitroverbindingen. (Hoofdstuk III).

In verband hiermede ontstond er twijfel aan de waarneming van CAIN, die aangeeft door reductie der beide dinitrobenzidinen hetzelfde tetra-aminodiphenyl te hebben verkregen. Mijn onderzoek daaromtrent komt dan ook niet overeen met het zijne; integendeel vond ik dat de beide diorthodinitrobenzidinen bij reductie verschillende stoffen geven. (Hoofdstuk V).

Om de structuur der dinitrobenzidinen op te helderen, werden beide volgens nevensgaand schema omgezet in dicarbonzuren.

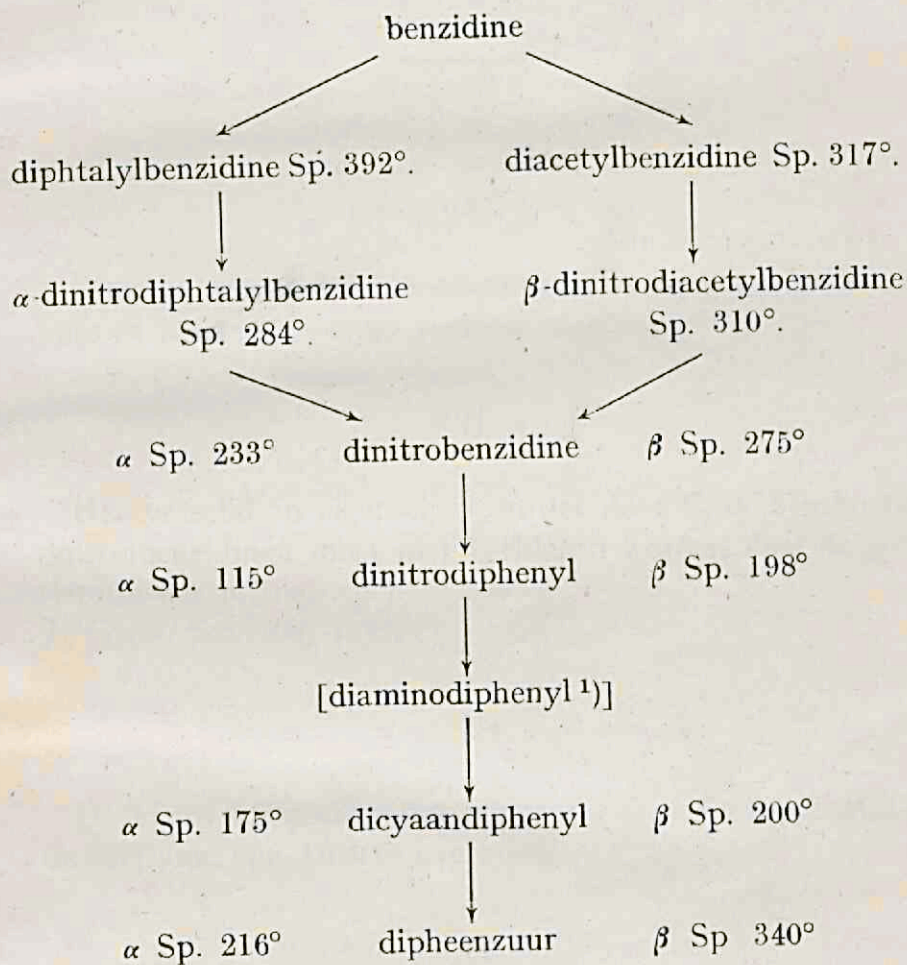
Het α -dinitrobenzidine gaf hierbij, via een dinitril met Sp. 175°, een dicarbonzuur met Sp. 216°, 't geen niet identiek bleek te zijn met het in de litteratuur beschreven 2—3' dipheenzuur (eveneens met Sp. 216°); met alcohol en zwavelzuur werden uit mijn zuur verbindingen verkregen, waarvan

de analyses niet overeenkwamen met de samenstelling der verwachte esters welke constitutie dus nader dient te worden opgehelderd. Het β -dinitrobenzidine anderzijds gaf, via een dinitril met Sp. 200°, een dicarbonzuur met Sp. 340°, 't geen identiek bleek met het in de litteratuur beschrevene 3—3' dipheenzuur, en waaraan ik meen de structuur 3—5' te moeten toekennen (Hoofdstuk IV).

Hoewel het aldus den indruk maakt, dat inderdaad diphenylderivaten op de besproken wijze plaatsings-isomeren kunnen geven, moet toch de *mogelijkheid* in het oog worden gehouden, dat alle 3—3' derivaten in werkelijkheid 2—3' derivaten zijn, (waarmede het structuurbewijs op pag. 4 niet in strijd is) 't geen hierop neer zou komen, dat het door mij gevonden zuur van Sp. 216°, identiek zou blijken te zijn met het in de litteratuur beschreven zuur 2—3', eveneens met Sp. 216°.

Weliswaar laat zich dit op grond van de in Hoofdstuk IV aangegeven verschillen, met name in de producten die daaruit ontstaan door alcohol en zwavelzuur, niet aanzien. Absolute zekerheid kon ik hieromtrent niet geven, daar mij genoemd zuur ter vergelijking niet ten dienste stond, en het mij door de tijdsomstandigheden onmogelijk was de uitgangproducten om het synthetisch te bereiden, te verkrijgen. Zoodra ik daartoe in de gelegenheid ben hoop ik dit vraagstuk verder ter hand te nemen en definitief te kunnen oplossen.

OVERZICHT DER BEREIDING VAN HET
 α - EN β -DIPHEENZUUR.



1) Deze base werd niet in zuiveren toestand afgescheiden, maar als zoutzoorzout verder verwerkt.

93564

STELLINGEN.

I.

Dimeta- en diortho-gesubstitueerde diphenylderivaten, kunnen in stereoisomere vormen voorkomen.

II.

Het verschil in eigenschappen der door CAIN beschreven dinitrobenzidinen moet niet verklaard worden door de constitutie der nitrogroepen.

J. Chem. Soc. 105, 1437.

III.

De micro-stikstofbepaling volgens PREGL-DUBSKY maakt de methode van DUMAS overbodig.

IV.

Voor het invoeren der begrippen „sapophore” en „sapogene” groepen is geen voldoende reden aanwezig.

Cohn. Geschmack und Constitution organischer Verbindungen.

V.

De verklaring die in de leerboeken wordt gegeven voor de alkalische reactie eener soda-oplossing is onjuist.

VI.

De bepaling van het moleculairgewicht van gasen door middel van de diffusiesnelheid verdient geen aanbeveling.
J. Am. Chem. Soc. 37, 2662.

VII.

De theorie van HEYROTH der multiple ionisatie verdient zeer de aandacht.
J. Am. Chem. Soc. 38, 57.

VIII.

De volgens THIEL en GESSNER bestaande allotropie van het nikkelsulfide is door hen geenszins bewezen.
Z. f. Anorg. Chem. 86, 56.

IX.

De door BILECKE op den voorgrond gestelde „maat” der atoomgewichten heeft geen zin.
Z. f. Anorg. Chem. 98, 86.

X.

De theorie der valentiecentra van HINSBERG is niet bevredigend.
J. f. pract. Chem. 93, 277; 94, 177.

XI.

Het voorkomen van verbindingen van het type $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$ in stereoisomere vormen is te verwachten.

XII.

Het bestaan van hydraten van pyridine is niet bewezen.
Mon. f. Chem. 36, 865.

The following are the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors.

XII

The following are the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors.

The following are the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors.

XIII

The following are the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors.

The following are the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors.

The following are the names of the persons who have been appointed to the various committees of the Board of Directors.

A