



Ringstructuur bij mannietderivaten

<https://hdl.handle.net/1874/276323>

A⁴⁰ 192

4 Dec 1922

**RINGSTRUCTUUR BIJ
MANNIETDERIVATEN**



Diss.
Utrecht

1922

J. H. N. VAN DER BURG

RINGSTRUCTUUR BIJ MANNIETDERIVATEN

Diss. Utrecht 1922

RINGSTRUCTUUR BIJ MANNIETDERIVATEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
J. F. NIERMEYER, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT, TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP MAANDAG 4 DECEMBER 1922, DES N.M.
TE VIER UUR, DOOR

**JACOB HENDRIK NICOLAAS
VAN DER BURG**

GEBOREN TE AMBT-HARDENBERG



DRIJCKERIJ F. W. HAJER, UTRECHT
1922

AAN MIJNE OUDERS
AAN MIJNE VROUW

Bij het voltooiën van dit proefschrift is het mij een genoegen, U, Hoogleraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn hartelijken dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

In de eerste plaats richt ik mij tot U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, hooggeachte promotor, U ben ik den meesten dank verschuldigd voor den steun, dien ik bij mijn studie, en niet het minst bij de bewerking van dit proefschrift, van U heb mogen ondervinden. De jaren, dat ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, zullen mij om het vele, dat ik van U heb mogen leeren en de belangstelling, welke gij mij en mijn werk steeds hebt willen betoonen, in aangename herinnering blijven.

Zeer erkentelijk ben ik U, Hooggeleerde COHEN, voor Uw onderricht en voorbeeld. In het bijzonder waardeer ik het, dat ik voor een gedeelte van mijn onderzoek van Uw laboratorium heb mogen gebruik maken.

Hooggeleerde KRUYT, ten zeerste stel ik het op prijs Uwe belangwekkende en overtuigende colleges te hebben gevolgd; voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren, ben ik U dankbaar.

U, Hooggeleerde SCHOORL, breng ik mijn dank in het bijzonder voor de belangstelling, die ik van U mocht ondervinden.

Ook aan U, Dr. G. VAN ROMBURGH, mijn dank voor de welwillendheid, waarmede gij mij steeds in moeilijkheden van allerlei aard hebt willen ter zijde staan.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING.	1
HOOFDSTUK I	
De inwendige aethers van de meerwaardige alkoholen	3
HOOFDSTUK II	
Het oxyde C_6H_8O en zijn verband met de inwendige aethers van manniet	16
HOOFDSTUK III	
Reductie van het onverzadigde oxyde C_6H_8O . . .	26
HOOFDSTUK IV	
Bereiding van het 1.5 en 1.4 hexyleenoxyde en hun overeenkomstige dibromiden	31
HOOFDSTUK V	
Bereiding van gekristalliseerde derivaten uit de dibromiden	41
HOOFDSTUK VI	
De structuur van het mannitaan en het isomannide .	46

Lijst van gebruikte literatuur-afkortingen

- A. Liebig's Annalen der Chemie.
A. ch. Annales de Chimie (et de Physique).
Am. Soc. Journal of the American Chemical Society.
B. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bl. Bulletin de la Société Chimique de France.
C. Chemisches Centralblatt.
C. v. Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Helv. Helvetica Chimica Acta.
G. Gazzetta Chimica Italiana.
J. Pr. Journal für praktische Chemie.
R. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
Soc. Journal of the Chemical Society of London.

De aangehaalde literatuur vindt men aan het einde van ieder hoofdstuk verzameld.

INLEIDING

Door inwerking van sterke zuren, vooral bij *hoogere* temperatuur verkrijgt men uit meerwaardige alcoholen, behalve hun esters, nog stoffen die men als inwendige aethers op kan vatten en die bovendien aan de eventueel overgebleven hydroxylgroepen veresterd kunnen zijn.

Er ontstaan dan heterocyclische lichamen, wier analoga men ook gevonden heeft onder de derivaten van pentosen en hexosen.

De inwerking van mierenzuur op zeswaardige alcoholen werd hier indertijd in studie genomen, omdat men hoopte door ontleding van het manniet-hexaformiaat, de inmiddels op andere wijze¹⁾ verkregen onverzadigde koolwaterstof 1,3,5 hexatriëen te bereiden.

Bij deze reactie kon men, behalve sporen der genoemde koolwaterstof, een oxyde van de samenstelling C_6H_8O reeds vroeger door Fauconnier²⁾ verkregen bij de droge destillatie van het ruwe inwerkingsproduct van mierenzuur op manniet, naast isomannide, afzonderen.

Uit deze proeven bleek, dat bij de verhitting van het hexaformiaat, de ringvorming aan de mierenzuurafsplitsing voorafgaat.

Tevens vond men, dat dit oxyde ontstaat door het ontleden van mannitaan-tetraformiaat, doch dat uit isomannide-diformiaat slechts onder ontwikkeling van kooloxyde het isomannide wordt teruggewonnen³⁾.

Door hydreeing volgens Sabatier en Senderens kon een niet geheel constant kokende stof afgescheiden worden van de samenstelling $C_6H_{10}O$, ontstaan door opneming van 2 atomen waterstof. Van Maanen geeft als meest waarschijnlijke formule van het onverzadigde oxyde op:



Windaus en Tomich⁴⁾ vermelden in een korte mededeeling, deze stof ook uit manniet en mierenzuur te hebben verkregen, haar met behulp van colloïdaal palladium en waterstof te hebben gereduceerd tot het oxyde $C_6H_{12}O$, hetgeen volgens hen identiek zou zijn met het door Lipp bereide 1.5 hexyleen-oxyde⁵⁾.

Zij gronden de overeenkomst op het feit, dat de kookpunten niet verschillen, evenmin als die der van hen afgeleide dibromiden.

Hier zou derhalve voor het eerst uit een alifatische verbinding een pyraanderivaat zijn gevormd*).

Waar furaanderivaten meer algemeen optreden als ontledingsproducten van koolhydraten, zou dit een belangrijk uitzonderingsgeval zijn. Mede om het verband met de anhydriden van manniet, waarin wij een ring van dezelfde constitutie aantreffen en de groote analogie, die deze hebben met sommige „anhydro-suikers”, waaruit voor de constitutie van eenige koolhydraten belangrijke conclusies zouden zijn te trekken, scheen het wel van belang voor de structuur van dit oxyde een streng bewijs te leveren.

*) Hetgeen reeds aanleiding heeft gegeven voor v. Auwers om beschouwingen over refractie-metingen aan den pyraanring te geven. A 422, 134 (1921).

¹⁾ v. Romburgh en v. Dorssen. Kon. Ak. v. W. 1905. blz. 500 en 536.

²⁾ C. r. 100, 914. (1885).

³⁾ v. Maanen, Diss. Utr. 1909.

⁴⁾ Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. 1917. blz. 462.

⁵⁾ B. 18, 3275. (1885).

HOOFDSTUK I

De inwendige aethers van de meerwaardige alcoholen.

Glycol. Wurtz, de ontdekker van de klasse der meerwaardige alcoholen, was tevens de eerste, die er op wees, dat zij door onttrekking van de elementen van het water in inwendige aethers kunnen overgaan. Hij noemde deze *oxyden*, daar hij hun, wegens sommige hunner reacties, basische eigenschappen toekende¹⁾.

Deze oxyden zijn vluchtige, neutrale stoffen, die een veel lager kookpunt bezitten dan de alcoholen waarvan ze zijn afgeleid en waarin de zuurstof op eigenaardige, „oxyde-achtige” wijze gebonden is. Niet alleen bij de tweewaardige alcoholen heeft op deze wijze de reactie plaats, doch ook uit de hoogerwaardige kan men tot deze derivaten geraken.

Glycerine.

Bij de glycerine zijn reeds twee mogelijkheden:

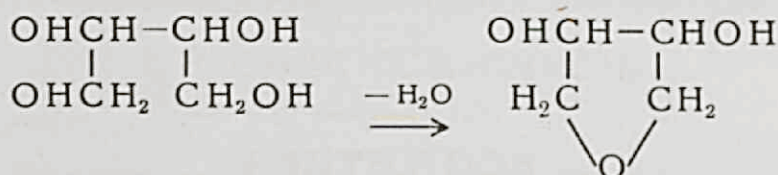
a. er heeft waterafsplitsing plaats tusschen twee naastliggende OH-groepen;

b. de beide uiterste OH-groepen reageeren met elkaar.

Alleen het volgens a. verkregen lichaam, het glycide, is bekend. Het gedraagt zich geheel als aethyleenoxyde, neemt dus gemakkelijk de elementen van het water weder op, addeert eveneens gemakkelijk HCl, waardoor het als een 1.2-oxyde is gekenmerkt²⁾.

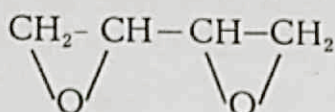
Erythriet.

Door Henniger³⁾ werd een gelijksoortig verschijnsel geconstateerd bij het erythriet. Hij bereidde hieruit door het met verdund zwavelzuur te verhitten, het erythraan, dat er aldus uit ontstaat:



Men kan het erythraan dus opvatten als dioxy-tetrahydrofuraan.

Door inwerking van bijtende kali op het erythriet-dichloorhydrine ontstaat het z.g. erythriet-dioxyde, waarvoor de formule



de meest waarschijnlijke is.

Men kan namelijk het erythraan met water op 150° verhitten, zonder dat het eenige verandering ondergaat. Het erythriet-dioxyde gedraagt zich daarentegen geheel als het aethyleenoxyde. Reeds bij gewone temperatuur verbindt het zich met water tot erythriet (niet tot erythraan), addeert zeer snel HCl en slaat magnesiumhydroxyde uit de oplossingen van magnesiumzouten neer.

Wij zien dus hier het opmerkelijk verschijnsel, dat de 1.4-oxyde-ring gemakkelijk gevormd wordt en zeer moeilijk de elementen van het water weder opneemt, terwijl de 1.2-ring alleen ontstaat door inwerking van bijtende kali op het chloorhydrine, een veel heftiger ingrijpen dus in het molecuul.

Manniet.

De waterafsplitsing voert bij het manniet tot een grooter verscheidenheid van derivaten, waarvan de bestudeering

ten zeerste wordt bemoeijkt door het feit dat zij, ten minste in niet geheel zuiveren toestand, zeer moeilijk kristalliseeren en dan slechts in den vorm van taaie stropen of halfkristallijne massa's zijn geanalyseerd en beschreven, wat tot een groote verwarring en noodelooze uitgebreidheid der literatuur over dit onderwerp heeft geleid.

De belangstelling voor de anhydriden der meerwaardige alkolen is in den laatsten tijd weder opgewekt door hun verband met de suikers⁴⁾, waaruit men in den laatsten tijd ook de anhydroderivaten langs meer gemakkelijken weg heeft leeren bereiden, terwijl men door het maken van derivaten heeft getracht conclusies te trekken omtrent de structuur der meer samengestelde koolhydraten⁵⁾.

Een hulpmiddel om zich eenig inzicht te verschaffen in de structuur der poly-hydroxylverbindingen, vormt de methode door Böeseken toegepast n.l. de inwerking van aceton en de meting van het geleidingsvermogen na toevoeging van boorzuur⁶⁾, zie hoofdstuk VI.

Berthelot (1856) beschrijft in een uitvoerige verhandeling⁷⁾ over het manniet en zijne derivaten o.a. ook het mannitaan. Hij zegt het op verschillende wijzen verkregen te hebben;

- a. door verzeepen van esters van manniet door middel van water, baryt of alcoholisch zoutzuur.
- b. door verhitting van manniet op 200°.
- c. door koken van manniet met sterk zoutzuur gedurende 59 uur of in toegesmolten kolven met alcoholisch zoutzuur op 100° gedurende 60 uur.

Hij beschrijft mannitaan als een neutrale, stroperige vloeistof, met een suikerachtigen smaak, moeilijk geheel kleurloos te krijgen, onoplosbaar in aether, zeer gemakkelijk oplosbaar in water en in absoluten alcohol. Bij de analyse vindt hij de volgende cijfers:

C gev.	43,3—44,5%	ber.	43,9%
H gev.	7,1—7,5%	ber.	7,3%

Berthelot.
1856.

Mannitaan.

Aan de lucht vervloeiide het, en na eenige weken zetten zich kristallen van *manniet* af. Door koken met baryt of loodoxyde bereikt men de omzetting tot manniet veel sneller. Hij merkt ook op, dat, wanneer men mannitaan met zuren verhit, zooals benzoëzuur en stearinezuur, men dezelfde neutrale verbindingen krijgt als wanneer men van manniet uitgaat en men na verzeeping steeds het zuur en mannitaan terug krijgt en geen manniet. Hij verklaart dit door aan te nemen, dat tijdens de verzeeping het manniet water verliest en zoo mannitaan overblijft.

Bij de beoordeeling van zijn resultaten moet men niet uit het oog verliezen, dat Berthelot nimmer gekristalliseerd mannitaan in handen heeft gehad. Een mengsel van manniet en mannide (het tweede anhydride) levert overeenkomstige uitkomsten bij de analyse en kan dus hiermede gemengd zijn geweest.

Mannide.

Van het tweede anhydride, het mannide, zegt hij zelf, dat hij het slechts eenmaal heeft verkregen en dat hij over zijn werkelijke constitutie niet al te stellig wil oordeelen. Hij verkreeg het door inwerking van boterzuur op manniet bij 200—250^o en het bestond uit een stroperige vloeistof met een aanvankelijk zoeten, later bitteren smaak, zeer oplosbaar in water en in absoluten alkohol; het is zeer hygroscopisch en na eenigen tijd staan aan de lucht zetten zich mannietkristallen af.

Door behandeling met barytwater geeft het een weinig manniet. Met benzoëzuur op 200^o verhit geeft het een benzoëzuren ester van manniet.

Berthelot beschrijft verder een groot aantal verbindingen van manniet met allerlei zuren, doch daar deze geen van allen in vasten toestand doch in den vorm van stropen zijn afgezonderd, zijn zij verder niet van belang.

Ofschoon de schrijver dus een juist inzicht had in de reacties, die zich afspelen bij de verhitting van manniet met

zuren, heeft hij niet aangetoond een van de inwerkingsproducten zuiver in handen te hebben gehad.

Vignon.
1874.

Vignon⁸⁾ bereidde mannitaan door verhitten van manniet met sterk zwavelzuur op 125° en neutraliseeren met bariumcarbonaat. Hij zegt, dat deze methode gemakkelijker en sneller is dan het koken met zoutzuur, maar ofschoon wij dan ook bij herhaling getracht hebben op deze wijze zuiver mannitaan te bereiden is dit nimmer gelukt. Steeds verkoolde het grootste gedeelte en de rest leverde ten slotte een donkere stroop, waarmede niets was aan te vangen.

Hij beschrijft het mannitaan als een taaie massa, lichtbruin van kleur, waarvan de elementaire analyse het volgende resultaat opleverde:

Gev. C 43,39% H 7,96% Ber. C 43,9 H 7,3%
Moleculairdraaiingsvermogen: $[a]_D = + 36^{\circ},5$

Gedurende zes uur met verdund zwavelzuur of met barytwater gekookt, leverde het *geen* merkbare hoeveelheid manniet op.

Aan de lucht vervloeide het, doch na een maand had zich nog geen manniet gevormd. Dit resultaat van Vignon is te meer opmerkelijk, daar Berthelot onder dezelfde omstandigheden wel manniet vond.

Hij bestudeert verder de inwerking van water bij temperaturen van 280—295°. Hierbij doet zich dan het volgende voor:

Verhitting van manniet op 280° met $\frac{1}{4}$ van zijn gewicht aan water levert „manniet-aether”, een stof ontstaan door uittreding van één molecuul water uit twee moleculen manniet. Het is een stroperig product, linksdraaiend. $[a]_D = - 5^{\circ},9$.

Verhitten op 295° levert mannitaan, ongeveer hetzelfde als door inwerking van sterk zwavelzuur was verkregen. Alleen het draaiend vermogen is een weinig anders, n.l.:

$[a]_D = - 37^{\circ},18$.

Uit de stroop, verkregen door verhitten van manniet met water op 280° , zette zich na eenigen tijd een kristallijn product af, dat onoplosbaar was in absoluten alkohol. Hij noemt dit *mannitône*. De samenstelling is volgens de analyse ongeveer gelijk aan die van het amorf mannitaan. Het reageert op dezelfde wijze met salpeter- en met zwavelzuur en op 295° met water verhit levert het amorf „mannitaan” op.

Het draaiend vermogen is: $[a]_D = -23^{\circ},8$.

Een smeltpunt wordt niet opgegeven.

Uit de medegedeelde eigenschappen blijkt, dat Vignon hier waarschijnlijk gekristalliseerd mannitaan in handen heeft gehad.

Bouchardat.
1875.

Het volgende jaar verschijnt er een uitvoerige verhandeling van Bouchardat ⁹⁾ over het manniet en zijn derivaten.

Hij onderscheidt eveneens twee soorten mannitaan en wel naar hun herkomst, n.l. of het bereid is door inwerking van hooge temperatuur of van geconcentreerd zuur op manniet. Hij vindt voor beide soorten verschillende specifieke draaiing, doch zegt, dat ze nagenoeg gelijke eigenschappen bezitten. Hij beschrijft ze als neutrale, bijna vaste stoffen, die bij 100° de viscositeit van olie bezitten. Zij zijn oplosbaar in water en in absoluten alkohol, onoplosbaar in aether. Aan de lucht blootgesteld, nemen zij vocht op en zetten tenslotte mannietkristallen af. Deze omzetting speelt zich sneller af, wanneer men ze kookt met verdund alkali. Bouchardat beschouwt deze stropen als mengsels van mannitaan-*isomeren*. Uit zijn mededeeling, dat zij aan de lucht vervloeien en dan manniet afzetten, blijkt, dat hij te doen heeft gehad met een mengsel, dat dit reeds bevatte, daar ook uit onze proeven duidelijk is gebleken, dat door inwerking van water op zuiver mannitaan geen manniet wordt terugg gevormd. Bouchardat vermeldt de volgende optische constanten:

Mannitaan, verkregen door manniet, gedurende 12 uur in een stroom van indifferent gas te verhitten: $[a]_D = +6^{\circ},80$; dit bedrag veranderde niet door koken met potasch-oplossing.

Mannitaan uit manniet door koken met sterk zoutzuur: $[a]_D = +10^{\circ},2$. Het draaiend vermogen wordt door koken met potasch-oplossing sterk verhoogd.

Bovendien heeft Bouchardat het mannitaan waarschijnlijk ook in gekristalliseerden toestand verkregen. Door de mannitaanstroop eenige maanden in droge lucht te plaatsen, kristalliseerde het er ten slotte uit. Het is veel minder oplosbaar in absoluten alkohol, niet hygroskopisch en *linksdraaiend* in tegenstelling met het amorge mannitaan $[a]_D = -23^{\circ},8$.

Hij noemt dit product identiek met het „mannitône” van Vignon, doch volgens hem worden de kristallen *door kokend water snel in manniet omgezet, hetgeen met het „mannitône” niet gebeurde, daar Vignon vermeldt het uit water te hebben omgekristalliseerd.*

De stroop, waaruit de kristallen zijn verkregen, heeft dezelfde samenstelling, doch is *rechtsdraaiend* en wel sterker dan het „mannitaan” $[a]_D = +20^{\circ},5$.

Hieruit volgt m. i. duidelijk dat, wat men tot dusver amorf mannitaan noemde, niets anders is dan een mengsel er van met manniet en het tweede anhydride, (dat sterk rechtsdraaiend is).

Alechin¹⁰⁾ bestudeerde den invloed van wateronttrekende middelen op manniet. Hij beproefde, uitgaande van mannitaan, tot mannide te komen. Het hiervoor benoodigde mannitaan bereidde hij op drie verschillende wijzen.

- 1^e Door verhitten van manniet met sterk zoutzuur op 100° .
- 2^e Door inwerking van geconcentreerd zwavelzuur bij 125° .
- 3^e Door verwarmen van sulfomannietzuur-barium met water of verdunde alkali.

Alle analyses der verkregen mannitanen gaven gemiddelden tusschen de samenstelling van het eerste en het tweede anhydride.

Bij het destilleeren van het mannitaan, volgens Vignon verkregen, gelukte het Alechin het tweede anhydride, dat twee jaar tevoren ook reeds door Fauconnier¹¹⁾ was afgezonderd, in kristallijnen toestand te bereiden. Het smolt bij 87°, de rest ging bij 270° en 20 m.m. als een stroopachtige massa over. Ook de op andere wijze verkregen mannitanen leverden dezelfde stof op.

De vraag, of er een eerste, niet kristallijn anhydride van manniet bestaat moet volgens hem als nog niet beslist worden beschouwd.

Hoewel schrijver zegt nog met de inwerking van andere wateronttrekkende middelen op manniet bezig te zijn, heb ik van zijn hand niets meer in de literatuur kunnen vinden.

Het tweede anhydride van manniet is vooral door Fauconnier^{11), 12)} bestudeerd. Hij verkreeg het door manniet in vacuo te destilleeren. Na eenige malen fractionneeren vertoont het zich als een bij 176° kokende vloeistof (bij 30 m.M.). Wanneer het zeer zuiver is, kristalliseert het en smelt dan bij 87°. Bij gewonen druk gedistilleerd, ontleedt het gedeeltelijk en gaat bij 274° over. Het is zeer oplosbaar in alcohol en onoplosbaar in aether. Met fosforpentachloride geeft het een dichloorhydrine. In hetzelfde jaar verschijnt er van zijn hand nog een verhandeling over het door hem isomannide genoemde anhydride. Hij bereidt het door manniet gedurende 24 uur te koken met sterk zoutzuur, in vacuo in te dampen, het gevormde mannitaan zich te laten afzetten en de rest in vacuo te fractionneeren. Deze rest bevat dan nog veel zoutzuur, zodoende verkoolt het grootste gedeelte in de kolf. Toch verkrijgt hij een tamelijke opbrengst van lichtbruine stroop, die, als zij zuiver is, het zoeven vermelde smelt- en kookpunt vertoont.

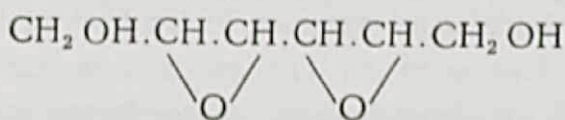
Het kan uit kokenden alcohol omgekristalliseerd worden en doet zich dan als een nagenoeg kleurlooze, zeer hygroscopische stof voor, sterk rechts draaiend $[\alpha]_D = +91^{\circ},36$.

Koud noch warm water werken er op in. Na een maand op 100° of 24 uur op 150° verhit te zijn geweest met 5 maal zijn gewicht water, werd het onveranderd weer teruggewonnen. De inwerking van zoutzuur gaat ook buitengewoon moeilijk. Eerst nadat het 20—25 dagen met bij 0° verzadigd zoutzuur op 100° was verhit, werd het in het mannietdichloorhydrine omgezet. Van de esters noemen wij alleen het diformine, verkregen door het isomannide gedurende 8 uur met 3 maal zijn gewicht aan sterk mierenzuur te koken. Het is een vaste stof. S. P. 115° ¹³⁾, die door destillatie bij gewonen druk wordt ontleed in isomannide en kooloxyde.

Wat de constitutie betreft, komt Fauconnier tot de volgende conclusies:

1. Isomannide is een verzadigde stof, het bevat geen dubbele bindingen.
2. Het heeft oxyde-achtig gebonden C-atomen.
3. Het bevat 2 OH-groepen.
4. De twee OH-groepen liggen niet naast elkaar.

De meest waarschijnlijke formule is:



waarmede m. i. zijn gedrag tegenover water geheel in strijd is.

Liebermann.

Liebermann ¹⁴⁾ heeft getracht het mannide van Berthelot te bereiden.

Hij verhitte manniet met een even groot gewicht aan boterzuur gedurende 6—8 uur op 250° . Na overstoomen van het boterzuur, vond hij, dat de rest niet geheel in water oplosbaar was. Na afscheiding van dit onoplosbaar gedeelte, ging de hoofdmassa, bij gewonen druk gedestil-

leerd, niet zonder ontleding bij 297 tot 317° over. Het destillaat was nu niet meer geheel in water oplosbaar. Na de stroopachtige massa gedurende 20 uur bij 130° te hebben gedroogd gaf een analyse het volgende resultaat:

gev. C 48,88. H 7,29 % ber. 49,3 en 6,85 %

Een kristallijn product kon hij niet verkrijgen, ook de inwerking van azijnzuur of azijnzuuranhydride leverde slechts een vloeibaar acetaat. Het zou m.i. wel aanbeveling verdienen deze proeven te herhalen en dan het reactie-product door destillatie in vacuo te zuiveren.

β Mannide.

Siwolobow¹⁵⁾ beschrijft een ander mannide. Door inwerking van 10 deelen sterk zoutzuur op 1 deel manniet in toegesmolten buizen gedurende 20 uur op 105—107° werd het mannietdichloorhydrine, dat door Bouchardat l. c. reeds was verkregen, bereid.

Door deze stof gedurende 2 tot 3 maanden bij kamertemperatuur met natriumamalgaam te behandelen, wordt het in mannide omgezet. Op dezelfde wijze verkreeg Fauconnier uit dulcietdichloorhydrine het dulcide.

Alle pogingen om b. v. met behulp van zink en zoutzuur of door electrolyse sneller tot het doel te geraken faalden.

Het mannide is in water en in alcohol oplosbaar, niet in aether. Het smelt bij 119° en is sterk rechtsdraaiend $[a]_D = 94^\circ$, de draaiing komt juist overeen met die van het isomannide van Fauconnier, doch het smeltpunt verschilt sterk.

Door Carré¹⁶⁾ werd de inwerking van fosforigzuur op manniet bestudeerd, waarbij hij vond, dat aanvankelijk verestering, daarna afsplitsing van water plaats vindt. Er wordt dan isomannide gevormd vermengd met esters. Hij betwijfelt de juistheid van Fauconnier's structuurformule voor het isomannide, omdat, wanneer dit lichaam nog twee primaire alcohol-functies bevatte, het dan ook

een even groote esterificatiesnelheid zou moeten bezitten als het manniet en dit is nu allermint het geval. Na één uur is van het isomannide nog slechts 13,7 % veresterd en van het manniet 48 % onder overigens dezelfde omstandigheden.

Bij de afsplitsing van het water reageeren dus in de eerste plaats de beide primaire alcoholfuncties en blijven dus twee secundaire OH-groepen over. In hoofdstuk VI zullen wij zien dat deze conclusie, ofschoon men er op de door Carré aangevoerde gronden m. i. niet toe mag besluiten, juist blijkt te zijn.

Een belangrijk middel om eenig inzicht in de bestendigheid der verschillende ringen te verkrijgen, vindt men in hun gedrag tegenover water bij verhooging van temperatuur. In het algemeen schijnt de 1,2-oxyde-ring veel minder bestendig dan de ringen met 5 of 6 atomen, doch deze regel gaat niet altijd door.

De bestendigheid van den ring hangt n. l. af van den stand der verbonden atomen doch mede van het karakter der ingevoerde groepen of zijketens.

Het methyldehydropenton, dat reeds gevormd wordt door verhitten van acetopropylalcohol onder afsplitsing van water, neemt dit bij kamertemperatuur weder op onder terugvorming van den alcohol.¹⁷⁾

Zeer eigenaardig is ook het gedrag van de oxyzuren en hunne anhydriden, de lactonen. Valerolacton in kokend water wordt slechts voor 7 % in het overeenkomstige zuur omgezet.¹⁸⁾

Furaan en ook α -methyl-furaan, die tegen water bestendig zijn, worden door waterstof in tegenwoordigheid van nikkel gereduceerd tot butylalcohol en methyl propylcarbinol.

Door inwerking van het licht op de waterige oplossing van pyroslijmzuur wordt, in tegenwoordigheid van zuurstof,

Gedrag van
de anhydriden
van manniet
tegenover
water.

de furaanring geopend en er ontstaat maleïnezuuraldehyde.²⁰⁾

Pyrotritaarzuur (α -dimethylfuraan β -carboonzuur) wordt door water bij 160^o gesplitst tot acetylaceton.²¹⁾

γ -pentyleen-oxyde daarentegen kan met water op 150^o worden verhit, zonder dat het verandert²²⁾. Van erythraan vermeldt Henniger l. c., dat het met water verhit kan worden zonder te veranderen.

Het methyldehydrohexon neemt bij staan met water dit weder op onder terugvorming van acetobutylalcohol¹⁷⁾, het pyraantetrahydride kan daarentegen met water op 150^o verhit worden, zonder verandering te ondergaan.²³⁾

Aangaande het gedrag der anhydriden van manniet tegenover water, vindt men in de literatuur de meest tegenstrijdige opgaven.

Terwijl b. v. Berthelot l. c. vermeldt, dat (amorf) mannitaan aan de lucht vervloeit en ten slotte mannietkristallen afzet, vindt Vignon l. c. dat er geen manniet wordt teruggevormd, ook niet na koken met verdunde loog.

Deze mededeelingen gelden nog slechts voor het „amorfe” mannitaan, een stroop die m. i. een mengsel van wisselende samenstelling is.

Doch ook de eenige opgaven, die men in de literatuur over het gekristalliseerde mannitaan vindt, zijn nog met elkaar in strijd. Bouchardat l. c. zegt, dat het door koken met water snel in manniet wordt omgezet; Vignon kristalliseert zijn „mannitône” uit heet water om en vindt voor zijn product nagenoeg dezelfde rotatie, terwijl de beide stoffen ook, blijkens haar herkomst, identisch schijnen te zijn.

Fauconnier, die zeker wel zuiver, gekristalliseerd isomannide in handen heeft gehad, vermeldt, dat hij het gedurende 24 uur met 5 maal zijn gewicht aan water op 150^o heeft verhit en het onveranderd heeft teruggewonnen.

Wij hebben zelf beide anhydriden eenige uren met water gekookt en beiden onveranderd terug gekregen.

Het blijkt dus dat zoowel mannitaan als isomannide tegen water bestendig zijn, hetgeen m. i. volkomen het bestaan van een 1,2-oxydering uitsluit.

-
- 1) A. ch. [3], 55, 401. (1859).
 2) Hanriot, A. ch. [5], 17, 112, (1872).
 3) A. ch. [6], 7, 224. (1886).
 4) E. Fischer u. Zach. B. 45, 2068. (1912).
 5) o. a.: Pictet en Sarazin C.r. 166, 38. (1918); Helv. 1, 87. (1918).
 Pictet c.s. Helv. 3, 640, 645. (1920).
 Karrer c.s. Helv. 4, 799. (1921).
 Karrer c.s. Helv. 5, 124. (1922).
 6) B. 46, 2612. (1913).
 R. 40, 653. (1921).
 7) A. ch. [3], 47, 306. (1856).
 8) A. ch. [5], 2, 458. (1874).
 9) A. ch. [5], 6, 100. (1875).
 10) Journ. d. Russ. Phys. Ges. 1884. (1). 382. Volgens B. 17, Ref. 282. (1884).
 11) Bl. [2], 35, 418. (1881); 36, 612 (1881).
 12) Bl. [2], 41, 119 (1884).
 13) Zie Van Maanen. Diss. Utr. 1909. blz. 38.
 14) B. 17, 874. (1884).
 15) Journ. d. Russ. Phys. Ges. 1884. (1). 378. Volgens B. 17, Ref. 282. (1884).
 A. 233, 368. (1884).
 16) A. ch. [8], 5, 424. (1905).
 17) Perkin. Soc. 55, 357. (1889).
 18) Fittig. A. 226, 343. (1884).
 19) Padoa en Ponti. R. A. L. 15, 2. 610. (1906).
 20) Ciamician en Silber. B. 46, 1563. (1913).
 21) Knorr. A. 303, 140. (1898).
 22) Froebe en Hochstetter. M. 23, 1088. (1902).
 23) Demjanow. Journ. d. Russ. Phys. Ges. 22, 389. (1890). Beilst. I.
 3e aufl., bl. 309.
-

HOOFDSTUK II

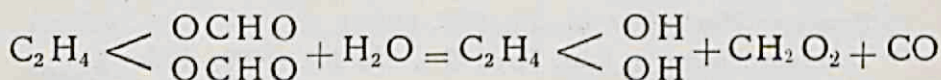
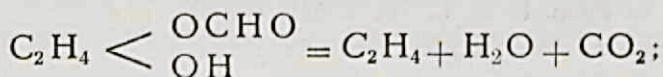
Het oxyde C_6H_8O en zijn verband met de inwendige aethers van manniet.

Daar dit oxyde ontstaat door de pyrogene ontleding van manniet-formiaten, komt het mij gewenscht voor, ter opheldering van de reacties, die zich hierbij afspelen, in het kort de resultaten van de onderzoekingen over de inwerking van warmte op mierenzure esters van andere meerwaardige alcoholen, na te gaan.

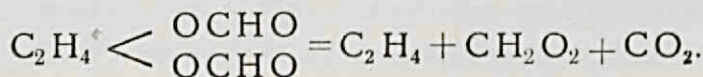
Glycol-
formiaten.

Bij het aethyleenglycol vond Henniger¹⁾, dat door verhitting van een mengsel van mono- en diformiaat in toegesmolten buizen op 220—280° naast kooldioxyde, kooloxyde en aethyleen, mierenzuur en glycol ontstaan.

Hij geeft hiervoor de volgende reactievergelijking:



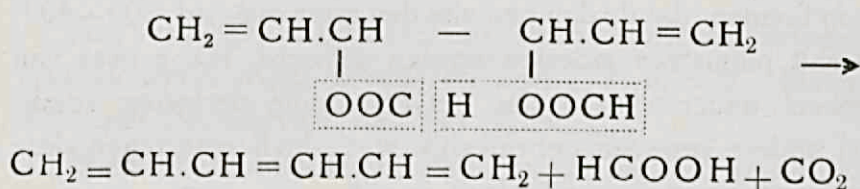
Zonder aan de verklaring van Henniger iets te willen afdoen, kan men de ontleding van het diformine b.v. evengoed voorstellen door:



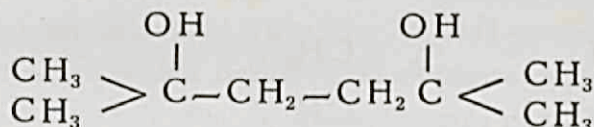
Directe gegevens zijn hier in ieder geval niet te verkrijgen, daar Henniger geen zuivere esters heeft gebruikt, doch een mengsel.

Divinylglycol
diformiaat.

Door verhitting van zuiver, geanalyseerd divinylglycol-diformiaat op 165° konden Van Romburgh en Van Dorssen²⁾ onder ontwikkeling van kooloxyde en koolzuurgas, hexatriëen verkrijgen. Behalve de genoemde koolwaterstof, bevatte het destillaat eenig mierenzuur en water. In dit geval staan de mierenzuur-resten naast elkaar en kan men derhalve het reactieverloop aldus voorstellen:

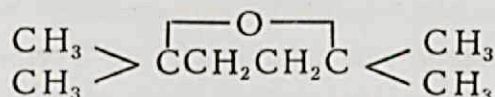


Het is hier wel van belang te vermelden, dat uit onderzoekingen van den Heer Reinier chem. docts., volgens mondelinge mededeeling van Prof. Van Romburgh, is gebleken, dat de inwerking van mierenzuur op het glycol:

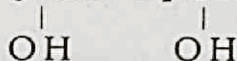


slechts aanleiding geeft tot de vorming van een inwendig oxyde, zonder dat daarbij ook maar van eenige esterificatie sprake is.

Dit oxyde werd door analyse, moleculair gewichtsbepaling (V. Meyer) en kookpunt geïdentificeerd als het door Pogorselsky³⁾ uit diisokrotyl verkregen tetramethyl-tetrahydrofuraan:



Tevens bleek dat door de inwerking van gec. mieren-
zuur op het glycol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ geen oxyde-

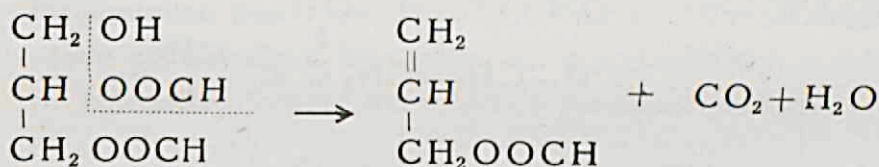


vorming optrad, wel kon hier een diformiaat, ofschoon nog
blijkens titratie met eenige procenten mono-ester veront-
reinigd, worden afgezonderd. Door dit mengsel zeer hoog
te verhitten, kon ontleding worden bewerkt, waarbij zeker
pendadieen 1.4, naast een stof van nog niet bekende con-
stitutie ontstond.

Bij het beoordeelen van dit resultaat moet men in het
oog houden, dat de dampen van den ester over op $300-400^\circ$
verhit puijsteen moesten worden gevoerd, een proces van
geheel anderen aard dan het eenvoudig verhitten, zooals
bij andere proeven gebruikelijk was, doch waartegen deze
stof volkomen bestand bleek te zijn.

Glycerine-
formiaten.

Het glycerine-diformiaat, waarvan door Van Romburgh
is aangetoond¹³⁾, dat het als tusschenproduct ontstaat bij
de bereiding van mierenzuur levert, wanneer men het op
zich zelf in nagenoeg zuiveren toestand verhit, in hoofd-
zaak allylformiaat. De ontleding verloopt dan aldus:



Uit de ontleding van glycerine-triformiaat⁴⁾ blijkt, dat
twee der naastliggende mierenzuurresten bij verhitting
worden afgesplitst, want onder vorming van kooloxyde en
kooldioxyde ontstaat allylformiaat met een weinig mieren-
zuur en allylalcohol en blijft er een kleine hoeveelheid
glycerine in de destillatiekolf achter.

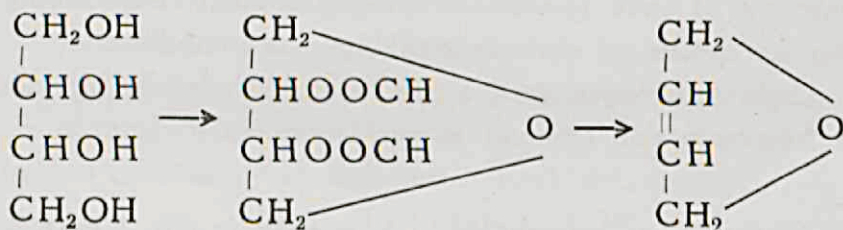
Erythriet-
formiaten.

De inwerking van mierenzuur op erythriet is door
Henniger¹⁾ bestudeerd.

De ontleding van het mengsel van formiaten, gevormd door verhitten van erythriet met gec. mierenzuur, levert onder kooloxyde- en koolzuurgasontwikkeling, water, mierenzuur, monoformiaat van een onverzadigd glycol, dat hij erythrol noemt, ook crotonaldehyde en dihydrofuraan op. Tevens blijft als residu een dikke vloeistof over, erythraan, een stof, die wij ook reeds op blz. 11 noemden en door hem ook bij de inwerking van zwavelzuur op erythriet was verkregen. Mede door de vorming van erythriet-dichloorhydrine kon de identiteit, met het vroeger bereide, worden bewezen.

Het verkregen dihydrofuraan is een kleurlooze, bewegelijke vloeistof. Kpt. 67° bij 766 mM.; d° 0,9503. Dampdichtheid (V. Meyer) 2,42 ber. 2,35.

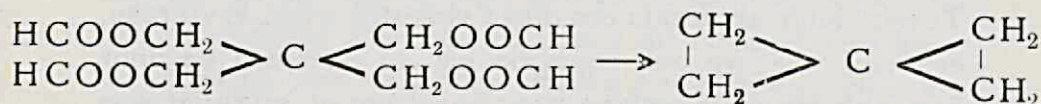
Het is bestendig tegen water en kan met een verzadigde potasch oplossing op 180° verhit worden, terwijl het ook door azijnzuuranhydride bij 210° niet wordt aangetast. Natrium in tegenwoordigheid van water werkte er niet op in. Het dibromide, ontstaan door opneming van de theoretische hoeveelheid broom, kookt in vacuo bij 95° en smelt bij 12° . Hiermede is het bewijs voor zijn constitutie als dihydrofuraan geleverd. Tusschen de OH-groepen aan de C-atomen 1 en 4 zijn derhalve de elementen van het water uitgetreden, terwijl aan de beide andere, naast elkaar gelegen, koolzuur, kooloxyde en water is afgesplitst.



Het is te betreuren, dat Henniger niet door ontleding van de zuivere esters de reacties met de daarbij ontstane ontledingsproducten heeft bestudeerd.

tetraformiaat
van
pentaerythriet

Van het pentaerythriet heeft Van Romburgh⁵⁾ door verhitting met overmaat mierenzuur den tetraester bereid. De zuiverheid werd door analyse en verzeepingsproeven bewezen. De ontleding van den ester, die volgens de formules



de eenvoudigste spiraankoolwaterstof zou kunnen opleveren, leidde tot geen ander resultaat dan dat pentaerythriet werd teruggevormd. De gasontwikkeling, die bij 220° begint, levert zuiver kooloxyde in theoretische hoeveelheid.

De mierenzuurresten staan hier niet naast elkaar doch worden telkens gescheiden door het middelste C-atoom. Het blijkt dus dat onder deze omstandigheden geen driering kan worden gevormd.

Karakteristiek zijn dus te noemen de gevallen:

1. glycoldiformiaat → aethyleen.
2. tetramethyltetramethyleenglycol-diformiaat → overeenkomstig oxyde.
3. glycerine-triformiaat → allylformiaat.
4. erythriet (of erythraan-)diformiaat → dihydrofuraan.
5. pentaerythriet-tetraformiaat → pentaerythriet.

Bij de gevallen 1, 3 en 4 heeft aan naastliggende groepen mierenzuur afsplitsing plaats, terwijl bij 2 en 5, waar deze door een of twee C-atomen zijn gescheiden, terugvorming van het glycol of wateronttrekking plaats vindt.

Deze ervaringen stellen ons in staat de ontleding van de formiaten van manniet te verklaren.

Formiaten
van manniet
en ontleding.

Nadat reeds verschillende onderzoekers o.a. Knop⁶⁾, Van Bemmelen⁷⁾, Tollens & Henniger⁷⁾ de inwerking van mierenzuur op manniet hadden bestudeerd, is Fauconnier de eerste, die onder de reactieproducten ook het oxyde C₆H₈O vermeldt.⁹⁾ Nadat van het reactiemengsel

het mierenzuur is afgedestilleerd, neemt hij bij verdere verhitting waar, dat bij 210° een levendige ontwikkeling van gas begint, hetwelk een mengsel van kooloxyde en koolzuurgas blijkt te zijn, terwijl een geelachtige vloeistof overdestilleert, waaruit hij de volgende producten kan afscheiden:

1^e een kleurlooze vloeistof met kpt. $107-109^{\circ}$ bij 760 mM., nagenoeg onoplosbaar in water, oplosbaar in alcohol en aether, met een doordringenden, aan carbylamine en mosterdolieherinnerenden geur, van de formule C_6H_8O , die door analyse en dampdichtheidsbepaling wordt gesteund. Ze is sterk linksdraaiend $[a]_D = -168^{\circ},24$ (2% opl. in zwavelkoolstof).

2^e Isomannide, reeds verkregen door droge destillatie van manniet.

3^e Een stof, die bij 17 mm. bij 157° kookte en waarschijnlijk de formule $C_6H_{10}O_3$ heeft.

In het kort geeft hij het reactieverloop aldus weer:

1. Afsplitsing van water uit manniet, vorming van mannitaan en isomannide.
2. Verestering van mannitaan.
3. Ontleding dezer esters onder vorming van C_6H_8O , CO , CO_2 , $C_6H_{10}O_3$ en water.

Van Maanen¹⁰⁾ heeft dit reactieverloop nader bestudeerd.

In de eerste plaats heeft hij het manniet-hexaformiaat het tetraformiaat van mannitaan, en het diformiaat van isomannide zuiver afgezonderd, doch de door Fauconnier veronderstelde mono- en diformiaten van mannitaan ondanks daartoe in het werk gestelde pogingen, niet verkregen.

Manniet-hexaformiaat, verkregen door inleiden van HCl in een oplossing van manniet in sterk mierenzuur:

Smp. 215° ; $[a]_D = +34^{\circ}$.

Het mannitaan-tetraformiaat

Smp. 146° ; $[a]_D = +41^{\circ}$.

Isomannide-diformiaat:

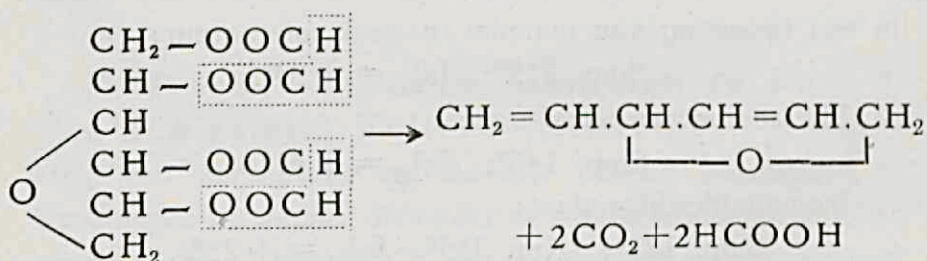
Smp. 121° ; Kpt. 215° . $[a]_D = +238^{\circ}$.

Vervolgens heeft hij het ruwe, vloeibare estermengsel droog gedestilleerd; aanvankelijk gaat hierbij slechts mierenzuur, later met andere stoffen, kooloxyde en koolzuur over, welke door een waschfleschje, met een oplossing van broom in chloroform, streken, welke oplossing tijdens de destillatie ontkleurde. Nadat het destillaat in aether was opgenomen en de aetherische oplossing zeer zorgvuldig van het mierenzuur was ontdaan, daar anders het destillaat spoedig verkoolde, werd de rest gefractionneerd en zoodoende de bovenvermelde stof C_6H_8O , naast de overige eveneens door Fauconnier afgezonderde stoffen verkregen en uit het waschfleschje eenige bromiden, waarvan een als het tetrabromide van hexatriëen kon worden herkend.

De pyrogene ontleding van de zuivere esters leverde de volgende resultaten:

De verhitting van het diformiaat van isomannide leidde, onder uittreding van twee moleculen kooloxyde, tot terugvorming van het isomannide, wat ook door Fauconnier was gevonden, die hieruit dan ook de conclusie trok, dat de beide formiaat-resten niet naast elkaar staan. Dat de formule, welke hij in dit verband voor isomannide opstelt, hoogst onwaarschijnlijk is, werd op blz. 11 reeds aangetoond.

Het tetraformiaat van mannitaan levert bij verhitting mierenzuur, het oxyde C_6H_8O en eenige stoffen, wier structuur niet geheel is opgehelderd. Het gas, dat bij deze reactie ontstaat, is *uitsluitend* kooldioxyde. Men kan nu, wanneer men aanneemt dat telkens twee formiaatresten naast elkaar zijn gelegen, dit deel der reactie aldus voorstellen:



De destillatie van het hexaformiaat levert, naast mierenzuur, eveneens het oxyde C_6H_8O op en het voorgelegde broom bleef onveranderd.

Hieruit blijkt, dat zeer waarschijnlijk de verhitting aanvankelijk water- en koolzuurafsplitsing tusschen de groepen aan de C-atomen 1 en 4 veroorzaakt, waardoor dan het tetraformiaat van mannitaan wordt gevormd, waarna dit op de boven aangegeven wijze ontleedt.

Wij kunnen hieruit het volgende opmaken:

1^e Het isomannide heeft een zoodanige structuur, dat daaruit niet gemakkelijk een lichaam met minder ringen kan worden teruggevormd.

Het bevat geen ringen van drie atomen.

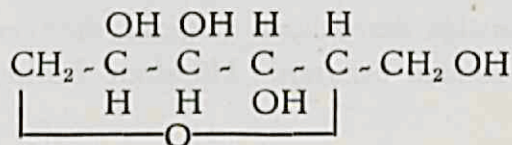
2^e Uit manniethexaformiaat kan het oxyde worden gevormd, waarbij als tusschenproduct hoogstwaarschijnlijk het mannitaantetraformiaat optreedt; althans komt tijdens de verhitting dezelfde oxyde-ring tot stand als in mannitaan aanwezig is, die blijkbaar zeer gemakkelijk wordt gevormd zooals uit de eenvoudige vorming van mannitaan uit manniet volgt.

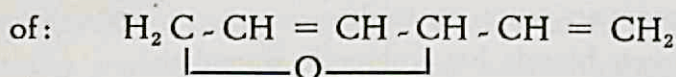
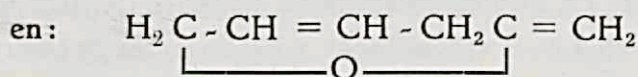
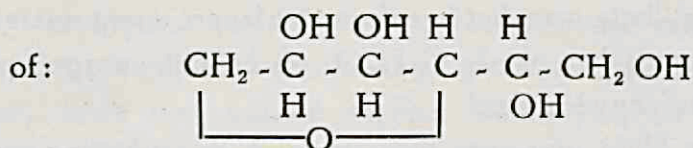
3^e Uit mannitaantetraformiaat ontstaat het oxyde, uitsluitend door afsplitsing van twee moleculen mierenzuur en kooldioxyde.

In het mannitaan komt derhalve dezelfde ring voor als in het oxyde. Deze ring is tegen hooge temperatuur bestendig, gezien de vorming van mannitaan uit manniet bij hooge temperatuur.

4^e De mierenzuurresten liggen in het tetraformiaat inderdaad naast elkaar, naar analogie van de ontleding van andere mierenzure esters.

Zoo komen wij dan tot de volgende formules voor mannitaan en het oxyde; waarvan telkens de tweede blijkens het voorgaande de meest waarschijnlijke is:





Windaus en Tomich¹¹⁾ vermelden, zeer in het kort, zonder opgave van eenige constante of andere getallen, eveneens het onverzadigde oxyde $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ te hebben verkregen. Zij reduceerden het met colloïdaal palladium en waterstof en verkregen zoo de verzadigde verbinding $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Dit reductieproduct ontwikkelt met metallisch natrium geen waterstof en is indifferent tegen hydroxylamine. Volgens hen bestaat de mogelijkheid, dat het oorspronkelijk oxyde een ring van drie, vier, vijf, zes of zeven atomen bevat. Om dit uit te maken hebben zij het gedurende eenige uren met water op 110° verhit en vastgesteld, dat het hierbij onveranderd bleef. Dit sluit nu volgens hen den drie-, vier- doch ook den zeven-ring uit. Zij vermoedden eerst, dat dit oxyde een furaanderivaat zou zijn, doch daar het zeker niet identiek is met dimethylfuraan en het optisch actief is zoo blijft volgens hen alleen de formule van het α -methylpyraan over. Zij zijn er dus toe overgegaan om langs synthetischen weg de identiteit van het gereduceerde oxyde met het door Lipp¹²⁾ bereide α -methyltetrahydropyraan te bewijzen. Dit laatste werd volgens de aangegeven wijze bereid en bleek een kookpunt te bezitten, hetwelk met dat van het gereduceerde oxyde overeenkomt. Bovendien hebben zij de beide oxyden met rookend broomwaterstofzuur in de overeenkomstige dibromiden omgezet, die eveneens hetzelfde kookpunt zouden bezitten. Hierdoor achtten zij dan ook

de constitutie van het onverzadigde oxyde bewezen. Daar pyranen tot nu toe niet bekend waren, zou deze stof dan de eerste vertegenwoordigster van een nieuwe klasse van lichamen zijn. Experimenteële bijzonderheden moeten zich bevinden in de dissertatie van A. Tomich, welke dissertatie evenwel door gebrek aan papier in den oorlog niet in druk is verschenen.

-
- 1) A. ch. [6], 7, 231. (1886).
 - 2) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1905, blz. 538.
 - 3) Journ. Russ. Phys. Ges. 30, 977. (1899). (C. 1889, I, 773.)
 - 4) Van Romburgh. Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1906, blz. 51.
 - 5) Van Romburgh. id. 1907, blz. 137.
 - 6) A. 74, 348. (1850).
 - 7) Scheik. Verh. en Onderz. II, 23 (1859).
 - 8) A. 156, 141. (1870).
 - 9) C. r. 100, 914. (1885).
 - 10) Diss. Utr. 1909.
 - 11) Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. 1917, blz. 462.
 - 12) B. 18, 3275. (1885).
 - 13) C. r. 93, 847. (1880).
-

HOOFDSTUK III

Reductie van het onverzadigde oxyde C_6H_8O .

De voor ons doel gebezigde stof, welke welwillend door Prof. Van Romburgh te onzer beschikking werd gesteld, was bereid op de wijze zooals Van Maanen l.c. die vermeldt.

Het praeparaat was nu even geel getind en vertoonde zwak zure reactie, terwijl in de fleschjes een luchtverdunning was ontstaan.

Wij geven hier nog de constanten zooals Van Maanen die opgeeft: Kpt. 107° — 108° .; d 0,9336; n_D 1,4567. M. R. 28,3. ber. 28,5. ¹⁾

Molekulairgewichtsbepaling (V. Meyer) 91,3 en 97,6, ber. 96.06. $[a]_D$ — 261° en -188° (2% oplossing in zwavelkoolstof).

Van Maanen had reeds pogingen gedaan om deze stof door reductie volgens Sabatier en Senderens, waarbij de dampen over op 110° verhit gereduceerd nikkel werden gevoerd, in een verzadigd oxyde om te zetten, doch zonder afdoend resultaat.

De opgevangen stof werd eerst met een oplossing van broom in chloroform behandeld; het overblijvende gedeelte kon, na droging, door snelle destillatie tusschen 100 en 107° overgehaald worden, doch de temperatuur rees voortdurend.

Het destillaat vertoonde de volgende constanten:

d 0,8789; n_{D17} 1,4258; M.R. 28,7 ber. 28,9 . $[a]_D - 12^{\circ},5$.

De draaiïng kan volgens Van Maanen aan een geringe hoeveelheid nog onverzadigde stof worden toegeschreven. De analyse toont aan, dat men hier hoofdzakelijk met een product $C_6H_{10}O$ te doen heeft, waarop ook de M.R. wijst.

Wij hebben, evenals Windaus en Tomich l.c., de reductie met behulp van colloïdaal palladium uitgevoerd.

Voor deze hydreeing bezigden wij een opstelling ongeveer als door Skita²⁾ is aangegeven.

Als gasometer gebruikten wij een cilindervormig glazen vat, aan weerszijden door caoutchoucstoppen, waardoor af- en aanvoerbuisjes waren gestoken, afgesloten.

In het midden van dit reservoir was bovendien nog een tubus, waarin een stop met een kraan was gestoken, zoodat ook tijdens de hydreeing de voorraad waterstof kon worden aangevuld.

Deze glazen cylinder was verticaal opgesteld en voorzien van een verdeelde schaal, zoodat wij door aflezen van den waterstand, de opgenomen hoeveelheid waterstof gemakkelijk konden nagaan. Dit reservoir werd met waterstof gevuld, die op een druk van 2 atmosferen werd gebracht, doordat het afsluitende water direct werd verbonden met de waterleiding terwijl de afvoer van het reservoir uitkwam onder een zuil kwik van 76 cM. hoog, waar doorheen het moest afstroomen. Zoodoende kon in het geheele apparaat deze druk constant worden gehouden en was men onafhankelijk van den wisselenden druk der waterleiding.

De stof bevond zich in een fleschje, dat met een korte buis beweegbaar was verbonden aan het reservoir, welk fleschje op een schudapparaat was bevestigd.

Het geheel was, zoover noodig, met behulp van collo-

dion gasdicht gemaakt, welke afsluiting zoo goed werkte, dat, wanneer om welke reden ook, de waterstof-absorptie was opgehouden, zelfs na eenige uren schudden, de waterstand in het reservoir niet merkbaar veranderde.

De gebruikte waterstof werd uit zink en verdund zwavelzuur ontwikkeld en gewasschen door natronloog, alkalisch permanganaat en sterk zwavelzuur, dan over een gloeiende koper-spiraal geleid en tenslotte door een toren met vaste kali.

Allereerst beproefden wij de hydreeing met palladium-sol onder toevoeging van Arabische gom als stabilisator, doch de solen vlokten uit en de hydreeing verliep slecht. Daarna beproefden wij of misschien „palladium-mohr” bereid op de wijze; zooals Willstätter³⁾ heeft aangegeven, gesuspendeerd in ijs-azijn, waarin het oxyde was opgelost, beter werkte. Ook verzuimden wij niet om, zooals Willstätter opgeeft, na verloop van eenigen tijd, zuurstof of lucht door de absorptievloeistof te zuigen. Ondanks alle voorzorgen gelukte het niet, meer dan $\frac{3}{4}$ van de theoretisch noodige hoeveelheid waterstof te doen opnemen. Evenmin als ijs-azijn baatten andere media zooals alkohol, aether of methylaal.

Tenslotte gingen wij er wederom toe over, de reductie uit te voeren met palladiumsol en nu met beter resultaat. Het sol bereidden wij op de volgende wijze:

0,5 gram PdCl_2 werden met 1,5 gram Arabische gom in een mortiertje samengewreven en dan langzaam, bij kleine hoeveelheden, in 150 cM. koud, gedestilleerd water opgenomen, waarbij werd zorg gedragen, dat alles fijn verdeeld bleef. Daarna verwarmden wij het geheel op 80° en leidden waterstof in, die gereinigd werd zooals boven is aangegeven; na 20 minuten was al het palladium gereduceerd. Door gewoon filtreerpapier gefiltreerd, bleef daarop slechts zeer weinig achter en verkregen wij een fraai zwart sol, dat zeer bestendig bleek te zijn. Het bleef in de atmosfeer van het laboratorium langer dan een maand zijne eigenschappen behouden.

Het onverzadigde oxyde werd eerst met potasch-oplossing doorgeschud, gedroogd en gefractionneerd. De fractie 107—109° werd voor de reductie gebruikt. Er bleef in het destillatiekolfje een vrij groote hoeveelheid achter, hoogstwaarschijnlijk polymeren en producten, ontstaan door gedeeltelijke oxydatie van het onverzadigde oxyde.

20 gram van de aldus gereinigde stof werden in 60 cM³. sol (dat dus ongeveer 0,1 gram Pd bevatte), gesuspenderd. Na 16 uren schudden had het 95 % van de theoretisch noodige hoeveelheid waterstof opgenomen en er viel, ook na toevoegen van eenig versch sol en langer schudden, geen verandering van den vloeistofspiegel in den gasometer waar te nemen. Bij een andere proef werd ook onder dezelfde omstandigheden 96 % (berekend op 2 moleculen waterstof op 1 molecuul oxyde) opgenomen. In beide gevallen was het sol niet uitgevlokt en vertoonde geheel hetzelfde uiterlijk als vóór de reductie.

Om het product af te zonderen werd stoom ingeleid, waarna het sol uitvlokte en het oxyde gemakkelijk overdestilleerde.

Het destillaat werd met potasch verzadigd, met aether uitgeschud en de aetherische oplossing op uitgegloeide potasch gedroogd.

Nadat de aether op het waterbad was afgedestilleerd, werd de rest aan gefractionneerde destillatie onderworpen uit een kolfje volgens Ladenburg. Het bleek namelijk, dat gedeeltelijk tijdens de hydreeering, gedeeltelijk tijdens de destillatie, een hooger kokend product was ontstaan, dat wel voornamelijk uit polymeren van het onverzadigde en van het verzadigde oxyde bestond en waarvan het door gefractionneerde destillatie lastig was te scheiden.

Ditzelfde verschijnsel hebben wij ook opgemerkt bij het destilleeren van het 1,5. doch vooral bij het 1,4. hexyleenoxyde.

Tenslotte verkregen wij de volgende fracties:

I ^e	100—102 ^o	voorloop.
II ^e	102—106 ^o	} hoofdfractie.
III ^e	106—110 ^o	
IV ^e	110—130 ^o .	
V ^e	130—140 ^o .	

De fracties II en III hebben wij ter zuivering met een oplossing van broom in chloroform behandeld; zoodoende verkregen wij de hoofdmassa, die tusschen 103^o en 106^o overging bij 767 mM. en, tenslotte over natrium gedestilleerd, de volgende constanten gaf:

Kpt. 103^o—106^o bij 767 mM. d 0,8693; n_D 1,42797.

Moleculairrefractie gev. 29,64; ber. 29,45. voor $C_6H_{12}O$.

De elementair analyse gaf de volgende uitkomsten:

0.1097 gr. stof gaf 0.2886 gr. CO_2 en 0.1210 gr. H_2O .

Gev. C 71,8 H 12,3 %₀. Theor. C 72,0; H 12,0 %₀.

Fractie V gaf geen aldehyde- of ketonreacties, reageerde niet met phenylisocyanaat, reduceerde echter wel Fehling's vloeistof en nam uit de lucht zuurstof op, terwijl het een zure reactie ging vertoonen.

¹⁾ Van Maanen. Diss. Utr. 1909.

²⁾ Skita. Die Katalytische Hydrierung Organischer Substanzen. Stuttgart, 1912.

B. 45, 3586. (1912).

C. f. ook Lochte, Noyes en Bailey. Am. Soc. 43, 2601. (1921).

³⁾ Willstätter. B. 54, 123. (1921).

HOOFDSTUK IV

Bereiding van het 1.5 en 1.4 hexyleenoxyde en hun overeenkomstige dibromiden.

Het 1,5 hexyleenoxyde bereidden wij ongeveer op de wijze als door Lipp¹⁾ is aangegeven, waarbij gebruik gemaakt werd van de wijzigingen, die hij zelf²⁾, Colman, Perkin³⁾ en Franke & Kohn⁴⁾ daarbij hebben ingevoerd.

Wij losten 12 gr. Natrium op in 150 c. c. absoluten alcohol en voegden dan 65 gr. acetylazijnester toe. Daarna werd deze oplossing bij 100 gr. trimethyleenbromide gedruppeld en de reactie door zacht verwarmen op het waterbad in gang gebracht. Na een uur koken is het mengsel nagenoeg neutraal geworden en kan de reactie als afgelopen worden beschouwd.

Na afdestilleeren van den alcohol bij gewone drukking uit het waterbad, voegden wij juist zooveel water toe, dat het natriumbromide onder schudden kon worden opgelost, waarbij zich een olieachtige laag afscheidde, hoofdzakelijk bestaande uit broompropylacetylazijnester, gemengd met nog eenig trimethyleenbromide en diacetylpimelinezuren ester. Teneinde eerstgenoemden in actobutylalcohol over te voeren, werd de olielaag eerst eenige malen met natronloog houdend water gewassen en daarna gedurende 3 uren aan een „opstijgenden” koeler gekookt met een oplossing van 20 gr.

zoutzuur (sp. gew. 1,10) in 130 cM³. water. Na dien tijd was de olielaag tot ongeveer $\frac{1}{3}$ van haar oorspronkelijke volume ingekrompen, terwijl nog steeds CO₂ ontweek. Wij kookten daarom de overblijvende olielaag nog eenmaal gedurende 8 tot 10 uur met een versche hoeveelheid zoutzuur, waardoor nog een aanmerkelijke hoeveelheid in oplossing ging. Van de waterige laag werd 20 cM³. afgedestilleerd om alcohol en vluchtige bromiden te verwijderen en de rest ten slotte met potasch verzadigd. Daarbij scheidde zich de acetobutylalcohol als een geelachtige gekleurde vloeistof af. Daar deze voor ons slechts als tusschenproduct van belang was, hebben wij hem niet nader gezuiverd, doch onmiddellijk verder verwerkt.

1.5hexyleen-
glycol.

Lipp²⁾ zegt dat, de reductie van den acetobutylalcohol tot het glycol met natrium-amalgaam glad verloopt. Doch, ofschoon wij deze reactie verschillende malen en onder gewijzigde omstandigheden hebben uitgevoerd, gelukte het ons niet een opbrengst grooter dan 50 % te verkrijgen. In navolging van Possanner v. Ehrenthal⁵⁾, die acetopropylalcohol tot het overeenkomstig glycol reduceerde, hebben wij het neutraliseeren met zoutzuur trachten te vervangen door het doorleiden van een stroom koolzuurgas zonder echter gunstiger resultaat te verkrijgen Lipp l. c. geeft trouwens zelf niet aan hoe groot zijn opbrengst was. Steeds verharste er een gedeelte van het product, terwijl een ander gedeelte, ofschoon wij de temperatuur hoogstens tot 70° lieten stijgen, waarschijnlijk als methyldehydrohexon, ontstaan door afsplitsing van water uit acetobutylalcohol⁶⁾, tegelijk met de overmaat waterstof ontweek.

Het beste resultaat werd bereikt door porties van 10 gram met in totaal 200 gram natriumamalgaam van 3 %, in hoeveelheden van hoogstens 50 gram, te behandelen, terwijl er voor werd gezorgd, door telkens neutraliseeren met zoutzuur, dat de vloeistof niet te sterk alkalisch werd.

Nadat al het amalgaam was toegevoegd, werd de vloeistof ten slotte geheel geneutraliseerd, gefiltreerd en met potasch verzadigd. Dan scheidde zich een lichtgele, olieachtige vloeistof af, welke in aether werd opgenomen, terwijl de oplossing nog eenige malen met aether werd uitgeschud. De aetherische oplossing werd met uitgegloeide potasch gedroogd en na afdestilleeren van den aether gefractionneerd, waarbij het glycol tusschen 240-244° overging.

hexyleen-
oxyde.

Wanneer men 10 gram glycol in een mengsel van 20 gram zwavelzuur en 10 gram water oplost, vindt verwarming en donker kleuring plaats. Na ongeveer een uur verhitten op het waterbad werd de vloeistof met water verdund, waardoor zich een zeer bewegelijke vloeistof afscheidde, die na overstoomen en drogen op potasch het kookpunt 105-107° vertoonde bij 765 mM.

Lipp l. c. geeft als constanten voor dit oxyde de navolgende:

Kpt. 103-104° bij 720 mM.; d^0 0,8739; Het reduceert Fehlings' vloeistof niet. Gedurende 60 uur met de 10-voudige hoeveelheid water op 110-115° verhit, veranderde het niet merkbaar, evenmin bij verhitten met water op 150—230°. Tegen ammoniak is het al even bestendig. Het kon er mede op 200° verhit worden zonder te veranderen. Tegen inwerking van zuren is het zeer onbestendig: reeds door zoutzuur van s.g. 1,1 wordt het aangegrepen onder vorming van het chloorhydrine, terwijl rookend zoutzuur het in het dichloride omzet.

Na eenige malen fractionneeren verkregen wij een praeparaat, dat de navolgende constanten vertoonde;

Kpt. 106-106°,2 bij 767 mM; d_{16}^{16} 0,8617; $[n]_{D_{16}}$ 1,41887. waaruit M.R. 29,43, terwijl de ber. 29,45 is voor $C_6 H_{12} O$.

Een oppervlakkige vergelijking van deze constanten met die van het gereduceerde oxyde, doet reeds zien dat men hieruit niet tot identiteit kan besluiten. De afwijkingen

zijn van dien aard, dat wij besloten ook van het 1.4 hexyleen-oxyde de eigenschappen met die van het gereduceerde oxyde te vergelijken.

Bereiding
1.4 hexyleen-
oxyde.

Wohlgemuth, de eenige, die dit oxyde in handen heeft gehad, beschrijft⁷⁾ het als een kleurlooze, beweeglijke vloeistof van een kookpunt $107 - 108^{\circ}$ bij 770 mM.

Naar aanleiding van de synthese van 1,4 chloor-ketonen, noemt hij onder de derivaten ook het 1,4 hexyleenglycol, waaruit hij het oxyde heeft bereid.

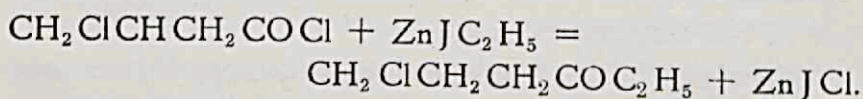
In hetzelfde jaar verschijnt van zijn hand een uitvoerige verhandeling.⁸⁾ waarin hij alle bijzonderheden omtrent deze klasse van lichamen vermeldt, doch zijne mededeelingen omtrent het oxyde zijn ook nu weer zeer schaarsch.

Waar wij ons voorgesteld hadden, om door het meten der refractie en bepaling van het soortelijk gewicht, het verschil tusschen het 1.4 en het 1.5 hexyleenoxyde zoo nauwkeurig mogelijk vast te stellen en zodoende uit te maken of een dezer beide met het gereduceerde oxyde overeenkwam, was het noodig ook dit oxyde in zuiveren toestand af te zonderen.

Voor de bereiding volgden wij hoofdzakelijk denzelfden weg als door Wohlgemuth was gevolgd.

De methode komt in het kort hierop neer:

Door inwerking van een gechloord zuurchloride, i. c. 1.4 chloorbutyrylchloride op een alkylzinkjodide verkrijgt men een chloorketon volgens de vergelijking:



Dit gechloord keton wordt door water bij 100° gemakkelijk gehydrolyseerd tot den overeenkomstigen keton-alcohol, die bij reductie met natriumamalgaan het 1.4 glycol oplevert, welk lichaam door koken met zwavelzuur van 30 % in het oxyde overgaat.

Allereerst was nu noodig de beide uitgangproducten: γ chloorboterzuur en zinkaethyljodide te bereiden.

Het eerste wordt beschreven door Henry⁹⁾. Hij verkrijgt het door verzeeping van het overeenkomstige nitril met behulp van zoutzuur. Het nitril verkrijgt men door inwerking van cyaankalium op trimethyleenchloorbromide in alcoholisch-waterige oplossing volgens Gabriel.¹⁰⁾

Het trimethyleenchloorbromide verkregen wij door allylchloride in het *zonlicht* te verzadigen met HBr-gas bij een temperatuur van 25—30°. ¹¹⁾ Zoodra het broomwaterstof niet meer werd opgenomen, werd de flesch goed gesloten en een uur in het volle zonlicht geplaatst. Daarna vertoonde zich meestal een flinke onderdruk in de flesch. Daar de vloeistof zich tamelijk snel donker kleurde en de HBr-absorptie dan veel langzamer verliep, werd het geheel gedestilleerd en de fractie, die beneden 120° overging, nogmaals aan dezelfde bewerking onderworpen.

Wat boven 120° overging werd door fractionneeren gezuiverd.

Voor de volgende proeven gebruikten wij het gedeelte, dat tusschen 140 en 142° overging bij 760 mM.

De omzetting van het gechlorde nitril werd overeenkomstig de methode van Gabriel l. c. uitgevoerd.

De verzeeping geschiedde als door Wohlgemuth l. c. blz. 306 is aangegeven zonder bijzondere moeilijkheid.

Een gedeelte van het chloorboterzuur werd door fractionneeren in vacuo gezuiverd. Het werd in een koudmakend mengsel gemakkelijk vast en smolt, na eenmaal afzuigen, bij 8°.

Voor de omzetting in het chloride voegden wij een kleine overmaat thionylchloride aan het chloorboterzuur toe, waarna reeds bij gewone temperatuur de reactie een aanvang nam, en door een half uur verhitten op het waterbad werd beëindigd. Door fractionneeren in vacuo werd het γ chloorboterzuurchloride als een kleurloze, beweeglijke vloeistof verkregen. Kpt. 68° bij 15 mM.

Het zinkaethyljodide laat zich gemakkelijk bereiden op de wijze als aangegeven is door Blaise¹²⁾.

Men maakt hiertoe eerst het koper-zinkkoppel volgens de methode van Gladstone en Tribe¹³⁾

Wij namen hiervoor zinkvijsel en z.g. „cuprum reductum”, mengden dit in de voorgeschreven hoeveelheid, en verhitten dit in een klein kolfje in de vlam van een Bunsenbrander tot de massa plotseling van kleur veranderde en een gelijkmatig grijze tint verkreeg. Wanneer men zorg droeg flink te schudden, vormden zich zeer weinig samengesinterde stukken, waarvan het overigens nog door zeven door een kopergaasje werd bevrijd. Het aldus samengestelde koppel reageerde gemakkelijk met aethyljodide.

De bereiding van het C_2H_5JZn geschiedde als volgt:

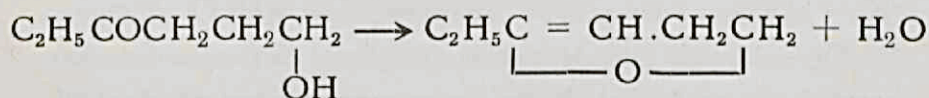
70 gram aethyljodide (ontkleurd met NaOH-opl., gedroogd op $CaCl_2$ en gefractionneerd) werden met 63 gram zink-koperkoppel en 12 gram zorgvuldig gezuiverd aethylacetaat en 24 gram toluol, die eenige uren met $\frac{1}{4}$ van zijn volume sterk zwavelzuur geschud, gewasschen met verdunde loog en water, gedroogd en gedestilleerd was, in een kolfje met „opstijgenden” koeler gemengd, de reactie op een waterbad in gang gebracht en ten slotte nog een $\frac{1}{2}$ uur in gang gehouden terwijl het waterbad, waarin chloorcalcium-opl., een temperatuur van 112° had. Nu voegden wij nog 24 gram toluol toe en na bezinken van de overmaat metaal goten wij de oplossing af, die afgesloten van de lucht kan bewaard worden, terwijl de rest van het metaal zeer geschikt is voor een volgende bereiding.

Uit de proeven van Wohlgemuth bleek, dat de condensatie van het zinkaethyljodide met het chloorbutyrylchloride het best verloopt bij een temperatuur van ongeveer -20° en dat men bovendien beter doet de oplossing van het zinkaethyljodide bij het chloride te voegen en niet omgekeerd. Wij gebruikten een opstelling, ongeveer als door Wohlgemuth is aangegeven, waarbij zoowel het reactie-

mengsel als ook de toeloopende vloeistof werden afgekoeld door een mengsel van ijs en zout. Bovendien brachten wij nog een roerinrichting aan, daar men een kolf, die zich in een koudmakend mengsel bevindt, lastig kan schudden. Een thermometer voor lage temperaturen was zoodanig aangebracht, dat wij dien gemakkelijk konden aflezen en wij droegen zorg, dat deze niet boven -15° steeg.

Nadat alles toegevoegd was, werd nog eenigen tijd geroerd en ten slotte druppelsgewijs ijswater toegevoegd om de gevormde tusschenverbinding te ontleden; het neergeslagen zinkhydroxyde werd voorzichtig in zwavelzuur van 20% opgelost, verzadigde ammoniumsulfaat-oplossing toegevoegd, de bovenste laag afgenomen en gewasschen met water, natriumbicarbonaatoplossing en een verdunde natriumthio-sulfaat-oplossing. Gedroogd op watervrij natriumsulfaat, werd het aan destillatie in het luchtledig onderworpen, waarbij eerst bij een temperatuur van $30-35^{\circ}$ toluol en tenslotte tusschen $70-80^{\circ}$ het chloorbutylaethylketon overging. In totaal verkregen wij ongeveer 50 gram, d. i. een opbrengst van 70% van de theorie.

Door het gechlorde keton gedurende $1\frac{1}{2}$ uur met 10 maal zijn gewicht aan water te koken, was het geheel opgelost en de hydrolyse afgelopen. Men verzadigt nu de oplossing met vaste potasch, waarna zich de ketonalcohol als een geelachtige olielaag afscheidt, die men opneemt in aether. Na afdestilleeren van den aether fractionneert men het product in vacuo, waarbij men niet geheel kan verhinderen, dat een klein gedeelte van den ketonalcohol in zijn anhyride overgaat volgens de vergelijking:



De reductie tot het 1.4 glycol hebben wij met 4%-natrium-amalgaan uitgevoerd, waarbij wij ongeveer driemaal de theoretisch noodige hoeveelheid gebruikten. De afscheiding

van het glycol verkregen wij door verzadigen met potasch en uitschudden met aether. Ook hier verharste een gedeelte en liet de opbrengst te wenschen over. Door koken van het glycol met zijn drievoudig gewicht zwavelzuur van 30% gedurende $\frac{3}{4}$ uur, verkregen wij na overstoomen en uitschudden met aether, eenige malen destilleeren (ten slotte over natrium) het oxyde als een kleurlooze, beweeglijke vloeistof, die in reuk en uiterlijk voorkomen volkomen op het 1.5 hexyleenoxyde gelek. Wij vonden de volgende constanten:

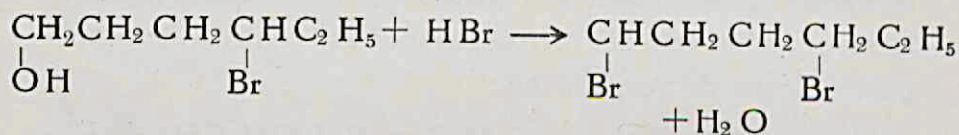
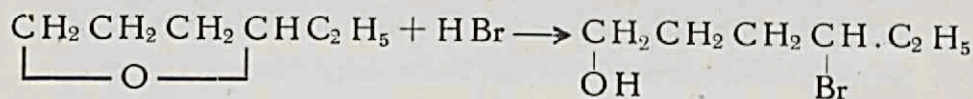
Kpt. 106,5—107° bij 765 mM. d_{16}^{16} 0,8609; n_{D16} 1,41685.
M. R. gev. 29,22; ber. 29,45 voor $C_6H_{12}O$.

Bereiding van
de dibromiden.

Uit het 1.5 hexyleenoxyde hebben wij het overeenkomstige dibromide en diiodide, uit de overige oxyden alleen de dibromiden bereid.

10 cM.³ oxyde werden met 100 cM.³ HBr-oplossing van 48%, in een toegesmolten buis op 100° verhit gedurende 1—2 uur. Bij het 1.4 oxyde was langer verhitten noodig en werd nog eenig onomgezet oxyde teruggewonnen, terwijl ook blijkens de analyse het dibromide eenig monochloorhydrine bevatte. Door dit wederom aan dezelfde behandeling te onderwerpen, kon ook hieruit zuiver dichloorhydrine worden verkregen.

De reacties verlopen b.v. als volgt:



Onmiddellijk na de vermenging van het zuur met het oxyde ziet men, dat dit er onder verwarming en donkerkleuring in oplost. Na afloop der verhitting bevindt zich onder in de buis een donkergekleurde olie-achtige laag, terwijl de spanning in de buis kleiner dan die der buitenlucht is.

Na verdunnen met het dubbele volumen water, werd de vloeistof eenige malen met aether uitgeschud, de aetherische oplossing op chloorcalcium gedroogd en afgedestilleerd.

Afgezien van eenige druppels onomgezet product en eenig chloorhydrine, dat een lager kookpunt heeft dan het dibromide, ging de hoofdmassa constant, nagenoeg zonder eenige rest achter te laten, binnen enkele graden over.

Op deze wijze verkregen wij:

1,5 *dibroomhexaan*. Aromatisch riekende, kleurlooze vloeistof. Kpt. 105—108° bij 15 mM.

Halogeënbepaling (Carius):

0,04332 Gr. gaf 0,06651 Gr. AgBr.

Gev. 65,3% Br. Ber. 65,6% voor $C_6H_{12}Br_2$.

2^e bereiding: 0,03054 Gr. stof gaf 0,04748 Gr. AgBr.

Gev. 66,0%.

1,5 *dijoodhexaan* door het oxyde met zijn zesvoudig volume HJ-oplossing van S. G. 1,7, gedurende 1½ uur op 100° te verhitten. Licht geel gekleurde vloeistof. Kpt. 136—138° bij 13 mM.

Halogeënbepaling:

0,01742 Gr. gaf 0,02423 Gr. AgJ.

Gev. 75,16. Ber. 75,1% J.

1,4 *dibroomhexaan*, aangenaam, aromatisch riekende, kleurlooze vloeistof. Kpt. 106°—108° bij 15 mm.

Halogeënbepaling:

0,05561 Gr. gaf 0,08348 Gr. AgBr. Gev. 64% Br.

(2^e ber.) 0,02203 Gr. gaf 0,03385 Gr. AgBr.

Gev. 65,37% Br. Ber. 65,6%.

Dibromide van het gereduceerd oxyde. De bereiding geschiedde als van de voorgaande. Aangenaam riekende kleurlooze vloeistof. Bij het destilleeren bleef een kleine hoeveelheid, niet zonder ontleding over te halen, stof achter, die hoogstwaarschijnlijk uit inwerkingsproducten van het broomwaterstofzuur op onverzadigd oxyde en uit polymeren bestond. Het kpt. was 106—110° bij 14 mm.

Halogeenbepaling:

0,01468 Gr. gaf 0,02318 Gr. Ag Br.

Gev. 65.6 % Br. Ber. 65.6 %.

Ter vergelijking geven wij een overzicht van de kookpunten en andere constanten der oxyden en hunne dibromiden.

Stof	d_{16}^{16}	n_{D16}	M. R. gev.	M. R. ber.	Kpt. oxyde	Kpt. dibromide
1,5 Oxyde	0,8617	1,41887	29,43	} 29,45	106,2—106 ^o ,5	105—108 ^o
1,4 Oxyde	0,8609	1,41685	29,22		106,5—107 ^o	106—108 ^o
Gered. Ox.	0,8693	1,42797	29,64		103—106 ^o	106—110 ^o

Deze cijfers zijn, althans met de hoeveelheden waarover wij beschikten, niet belangrijk nauwkeuriger vast te leggen. Zij loopen toch ook voor de 1.5 en 1.4 oxyden te weinig uiteen om hieruit een beslissing omtrent de structuur van het gereduceerde oxyde te kunnen nemen, waarom wij moesten trachten, door hiervan gekristalliseerde derivaten te bereiden tot een beslissende oplossing van dit vraagstuk te geraken.

¹⁾ B. 18, 3280. (1885).

²⁾ A. 289, 181. (1896).

³⁾ Soc. 55, 355. (1889).

⁴⁾ M. 38, 1050. (1907).

⁵⁾ M. 24, 351. (1901).

⁶⁾ c. f. Perkin Soc. 51, 724 (1887).

⁷⁾ C. r. 159, 80. (1914).

⁸⁾ A. ch [9]. 2, 292 en 403. (1914).

⁹⁾ C. v. 51, 1158. (1885).

¹⁰⁾ B. 23, 171 (1890).

¹¹⁾ c. f. Bruylants. B. 28, 171 (1909).

¹²⁾ Bl. [4]. 9, conf. 18 Mars 1911.

¹³⁾ Soc. 35, 571 (1879).

HOOFDSTUK V

Bereiding van gekristalliseerde derivaten uit de dibromiden.

Nadat ons gebleken was, dat uit de physische constanten der door ons bereide oxyden geen conclusies te trekken waren omtrent de structuur van ons oxyde, moesten wij trachten door er gekristalliseerde verbindingen van te bereiden, deze moeilijkheid op te lossen.

Allereerst hebben wij daartoe getracht om van het 1,5 dibromide, met zouten van benzoëzuur, den benzoëzuren ester te bereiden, daar deze wellicht vast zoude zijn. Daartoe werden 2 gram dibromide met 4,5 gr. ($2\frac{1}{2}$ mol) fijn gepoederd benzoëzuur zilver, in een weinig absoluten alcohol gesuspendeerd, eenige uren op het waterbad verhit. Na affiltreeren van de vaste stof en afdampen van den alcohol bleef een weinig van een donker gekleurde vloeistof achter, welke uit onomgezet dibromide bleek te bestaan, waaruit zich soms een kristal afscheidde, dat als benzoëzuur kon worden geïdentificeerd. Er viel echter geen spoor ester aan te toonen.

Evenmin baatte de omzetting met kaliumbenzoaat. Ook verhitten wij in plaats van in alcohol in drogen benzol of xylol, zonder eenig resultaat. Daarna hebben wij dezelfde proeven herhaald met het di-jodide daar zich dit waar-

schijnlijk gemakkelijker zou laten omzetten, doch al evenzeer zonder succes.

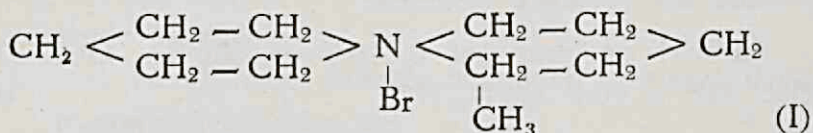
Een poging of misschien een omzetting met kaliumphenolaat vaste phenylaethers zou opleveren, had slechts in zooverre resultaat, dat een weinig van een sterk aromatisch riekende vloeistof werd verkregen, die hoewel in verdunde loog onoplosbaar, echter niet tot kristallisatie was te brengen.

Daarna hebben wij nog beproefd om het 1,5 dibroomhexaan met diaethylamine in een quaternaire ammoniumbase om te zetten; toen ook dit niet gelukte, hebben wij als secundair amine het piperidine gekozen, dat volgens v. Braun¹⁾ gemakkelijk op 1,5 dibroompentaan inwerkt.

2,5 gram dibroomhexaan werden in 10 cM³ drogen chloroform opgelost, en daaraan 1,8 gr. piperidine toegevoegd. Na een oogenblik zacht verwarmen op het waterbad trad de reactie in, die na nog 15 minuten verwarmen was afgelopen. Na afdestilleeren van den chloroform, scheidde zich het broomwaterstofzure zout van piperidine kristallijn af, waardoor het geheel een halfvaste massa werd. Nadat alles in een weinig water opgelost en juist alkalisch gemaakt was, werd het piperidine met stoom overgedreven. Daarna maakten wij met bijtende loog sterk alkalisch, waarna het broomwaterstofzure zout van de quaternaire base zich als een olie afscheidde, die na afkoeling van het geheel spoedig vast werd. Het zout, over glaswol gefiltreerd, en op een poreuze plaat in een exsiccator gedroogd is zeer gemakkelijk in water en in alcohol oplosbaar en wordt, na affiltreeren, door aether uit de alcoholische oplossing als een witte kristallijne stof neergeslagen, die zich uit een mengsel van alcohol en aether laat omkristalliseeren. Het α -methylpentamethyleenpiperidiniumbromide is nagenoeg niet hygroscopisch en smelt boven 290°.

Verhit men het eenigen tijd op 290° dan begint het te sinteren zonder evenwel te smelten doch beneden die temperatuur is er geen verandering aan te bespeuren.

De formule kan aldus worden voorgesteld:



Halogeënbepaling (Carius):

Afgew. 0,01943 gr. Gev. 0,01492 gr. AgBr levert 32,63 % Br terwijl de formule $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NBr}$ 32,5 % vereischt.

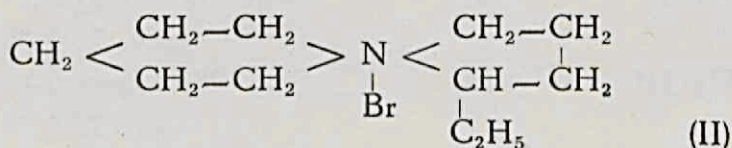
Eveneens bereidden wij uit 1.5 di-jodide het joodwaterstofzure zout van de overeenkomstige base, smeltpunt $>300^\circ$.

Halogeënbepaling (Carius):

Afgew. 0,01380 gr. Gev. 0,01407 gr. AgJ.

Gev. 42,77 %. Ber. 42,8 % voor $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N.J.}$

Het 1,4 dibroomhexaan opgelost in absoluten alcohol, met piperidine in reactie gebracht, leverde na alcalisch maken en overstoomen van de overmaat piperidine, door toevoegen van vaste natron, een product, dat gedroogd op een poreuze plaat in een exsiccator, na omkristalliseeren uit een mengsel van alcohol en aether een geheel kleurloze kristallijne stof bleek te zijn, die zeer hygroscopisch was. Het smeltpunt, bepaald in een gedroogd, toegesmolten buisje, werd gevonden op 270° onder ontleding, gecorrigeerd met een geijkten thermometer volgens Anschütz. Het α -aethyltetramethyleenpiperidiniumbromide:



gaf bij de halogeënbepaling volgens Carius:

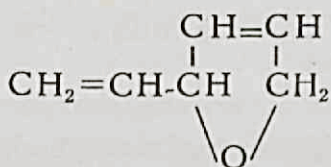
Afgew. 0,01352 gr. 0,01035 gr. AgBr. Gev. 32,58 % Br. Berekend voor $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NBr}$ 32,50 % Br.

Het dibromide verkregen uit het gereduceerde oxyde gaf, op gelijke wijze behandeld, een stof, die scherp bij

Voor de bepaling van de structuur van het onverzadigde oxyde C_6H_8O hebben wij nu, behalve het bovenstaande, de volgende gegevens:

1. Het bevat twee dubbele bindingen (bewezen door hydreering en refractie).
2. Is het optisch actief.

Neemt men dit alles in aanmerking *dan is slechts één formule mogelijk, n.l. die van het α -vinyl $\alpha\delta$ -dihydrofuraan:*



Deze formule bevat een asymmetrisch C-atoom, terwijl er eveneens zeer goed mede in overeenstemming te brengen is, dat bij de inwerking van ozoon en de ontleding van het gevormde ozonide er geen enkel product ontstond, hetwelk een CH_3 -groep bevatte. De dubbele bindingen moeten derhalve op de aangegeven plaatsen in het molecule voorkomen.

*) Deze inwerking bestudeerde de Heer Bruins, chem. doct^s, op verzoek van Prof. Van Romburgh na het verschijnen van de publicatie van Windaus en Tomich.

¹⁾ B. 39, 4347. (1906).

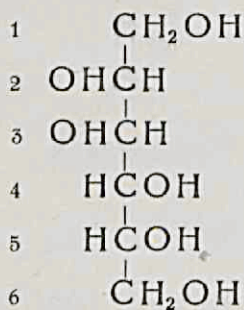
HOOFDSTUK VI

De structuur van mannitaan en isomannide.

Nu wij voor het onverzadigde oxyde hebben bewezen, dat het de structuur van het vinyldihydrofuraan bezit, zijn wij in de gelegenheid ook die van het mannitaan en van het isomannide op te helderen, waarvoor Van Maanen l.c. reeds de mogelijkheid van een furaanring had aangegeven.

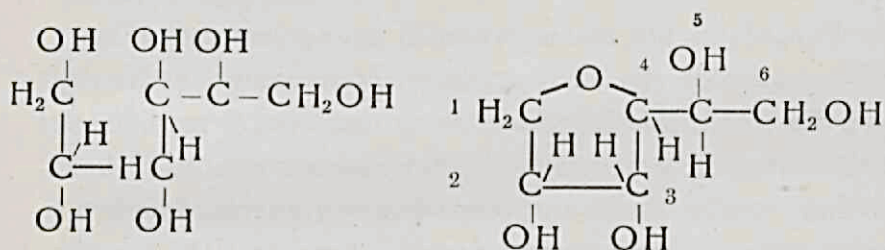
Op bladz. 23 en 24 hebben wij op grond van zijne proeven reeds aangetoond, dat het mannitaan den ring, die in het oxyde voorkomt, eveneens moet bezitten, derhalve zijn wij nu in staat vast te stellen, dat het mannitaan een *furaanderivaat* is, waarmede ook zijn gedrag tegenover water volkomen overeenstemt.

Het isomannide ontstaat volgens Fauconnier uit het mannitaan door waterafsplitsing, het bevat dus zeker één furaanring en bovendien nog een tweede, hetzij een vijf- of een zesring, daar het ook bij verhoogde temperatuur tegen water bestendig is.



Ten einde nu georiënteerd te zijn omtrent den stand der OH-groepen in het mannitaan- en isomannide-molecuul, beschouwen wij eerst de projectieformule van het d-manniet; in deze formule staan nu de OH-groepen aan de C-atomen 2 en 3 aan eene zijde, die van de C-atomen 4 en 5 aan den anderen kant van de verbindingslijn der zes C-atomen.

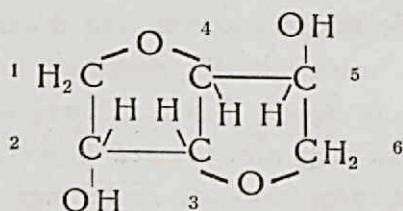
Een oppervlakkige beschouwing van het ruimtemodel doet ons evenwel reeds zien, dat, daar in het molecuul geen dubbele bindingen voorkomen en men derhalve moet aannemen, dat de koolstofatomen vrij draaibaar zijn ¹⁾, de OH-groepen in werkelijkheid derhalve niet dicht naast elkaar behoeven te liggen. Van 't Hoff heeft er reeds op gewezen ¹⁾, dat dit nog niet tot een groot aantal isomeren behoeft te leiden, daar door de onderlinge aantrekking en afstooting der atomen deze één meest begunstigde configuratie zullen innemen, die door de projectieformule wordt voorgesteld. Wanneer nu evenwel in het molecuul een ring optreedt, wordt de toestand geheel anders. Reeds in de projectieformule is dit duidelijk te zien.



Vervangt men de beide OH-groepen aan de C-atomen 1 en 4, door een atoom zuurstof, waardoor een afwijking van slechts weinige graden uit den normalen stand ontstaat, en er zich derhalve geen spanning van beteekenis in bevindt, daar immers elke volgende koolstofverbinding een hoek van 109° maakt met de voorgaande ²⁾, dan wordt daardoor een ring gevormd, waarin bovendien de vier C-atomen en het O-atoom in een plat vlak liggen.

Nu is hiermede ook de stand der OH-groepen aan de C-atomen 2 en 3 bepaald, d.w.z. nu kunnen wij deze niet meer als vrij draaibaar om de C-C-as beschouwen. Aan de projectieformule zien wij, dat deze beide groepen aan denzelfden kant van den ring zijn gelegen. De OH-groepen aan de C-atomen 5 en 6 zijn nu nog beweeglijk. Bij het

isomannide wordt nu nog éénmaal een soortgelijke ring gevormd en er ontstaat dan de projectieformule:



In de ruimte zullen de beide ringen *niet* in hetzelfde vlak liggen; zij maken een hoek van $\pm 109^\circ$ met elkaar. De OH-groepen liggen buiten deze vlakken en zoo ver mogelijk van elkaar.

Optische
draaiing.

Evenals in het manniet komen in het mannitaan en in het isomannide vier asymmetrische C-atomen voor. Nu doet zich het merkwaardig geval voor dat, terwijl het manniet nauwelijks rechtsdraaiend is, het mannitaan sterker links- en het isomannide in nog meerdere mate rechtsdraaiend is, zoodat hieruit blijkt, dat, naarmate het aantal ringen toeneemt en daarmede de beweeglijkheid van de groepen in het molecuul vermindert, het draaiingsvermogen groeit.

Voor het mannitaan en het isomannide hebben wij de specifieke draaiing in waterige oplossingen en in boorzuur oplossing van 0,5 mol. Liter bepaald. Wij vonden, dat bij het mannitaan een vrij sterke verhooging van het draaiingsvermogen door boorzuur wordt veroorzaakt terwijl dit op isomannide niet den minsten invloed heeft.

Klein³⁾ en Lambert⁴⁾ hebben beiden geconstateerd, dat, wanneer men aan een borax-oplossing een bepaalde hoeveelheid manniet toevoegt, deze oplossing zuur reageert tegenover lakmoes, en wel zoo sterk, dat zij carbonaten ontleedt. Zoo moest aan een oplossing die $\frac{1}{2}$ -aeq. borax op 1 aeq. manniet bevatte, nog juist $\frac{1}{2}$ aeq. soda worden toegevoegd om neutraal te reageeren. Dampt men de oor-

spronkelijke oplossing in, dan kan men daaraan met alcohol, behalve manniet, ook boorzuur onttrekken.

Dat het draaiingsvermogen van manniet door toevoegen van borax sterk wordt veranderd, constateerde Vignon l. c. reeds.

Eindelijk heeft Magnanini⁵⁾ door het meten van het geleidingsvermogen gevonden dat o. a. het manniet met het boorzuur sterk zure verbindingen vormt.

Ten slotte hebben wij de onderzoeken, welke Böeseken⁶⁾ over de verandering van het geleidingsvermogen van boorzuur, na toevoeging van hydroxylverbindingen, en over de vorming van verbindingen met aceton heeft verricht, ook op de door ons afgezonderde verbindingen toegepast.

De resultaten van dit onderzoek zijn met die theorie geheel in overeenstemming.

Wanneer wij deze op het mannitaan en het isomannide toepassen, moeten wij het volgende in het oog houden:

Gelijk uit de projectieformule duidelijk blijkt, liggen in het mannitaan twee OH-groepen naast elkaar en aan ééne zijde van het vlak van den oxyde-ring, terwijl de andere nog vrij draaibaar zijn.

Het mannitaan zal dus het geleidingsvermogen van boorzuur sterk moeten verhoogen en het zal met aceton een verbinding moeten vormen.

De hydroxylgroepen van isomannide daarentegen zijn gebonden aan niet naast elkaar gelegen C-atomen, terwijl zij naar tegengestelde richtingen zijn geplaatst, zoodat het geen verhooging van het geleidingsvermogen, noch ook een verbinding met aceton zal mogen geven.

Hierbij hebben wij aangenomen, dat de tweede ring in het isomannide eveneens een 1.4 ring zou zijn en ofschoon dit het meest waarschijnlijk is, moeten wij toch ook de mogelijkheid van een 1.5 of een 1.2 ring beschouwen.

Het laatste geval is al zeer onwaarschijnlijk door zijn bestendigheid tegenover water en bovendien zouden de beide OH-groepen *naast elkaar en aan denzelfden kant* van het vlak van den ring komen te staan, het isomannide zou dus invloed moeten hebben op het geleidingsvermogen van boorzuur. Is de ring daarentegen tusschen de C-atomen 1 en 5 gelegen dan komen de OH-groepen wel dichter bij elkaar, doch zijn nog steeds aan weerszijden van het vlak van dien ring gelegen, zoodat misschien een acetonverbinding zou kunnen worden gevormd.

BESCHRIJVING DER PROEVEN.

In de eerste plaats kwam het er op aan zuiver mannitaan en isomannide te bereiden. Hiertoe gingen wij als volgt te werk:

Bereiding
van
mannitaan.

100 gram manniet werd met 1 Liter zoutzuur van S.G. 1,15 gedurende 16 uur onder „opstijgenden” koeler gekookt, onmiddellijk daarna het zoutzuur in vacuo afgedampt en de overschietende stroop ($\pm 150 \text{ cM}^3$.) met 2 tot 3 maal zijn volume absoluten alkohol doorgeroerd terwijl men op het waterbad zacht verwarmt, totdat het geheel een tamelijk dun-vloeibare homogene massa is. Meestal slaat reeds tijdens deze bewerking een gedeelte van het mannitaan, vermengd met nog wat onveranderd manniet, neer, doch het grootste gedeelte kristalliseert na 24 uur in een exsiccator boven kalk uit. Na afzuigen kristalliseert men de grijsachtige massa uit absoluten alkohol

om, zoodat het manniet achterblijft, zoo noodig onder toevoeging van wat absorptiekool. Het mannitaan vormt dan glinsterende plaatjes die het Smp. 139° (gecorr.) bezitten.

De spec. draaiing bedroeg in een oplossing van 2 gram in 10 cM^3 water:

$$(l = 1). \quad \alpha = 3^{\circ} 20' \quad [a]_D = 17^{\circ},8$$

2 gram opgelost in 10 cM^3 . 0,5 m. boorzuur

$$(l = 1). \quad \alpha = 4^{\circ} 40' \quad [a]_D = 20^{\circ},8$$

Werd 2 gram mannitaan gedurende 3 uur met water gekookt en op het waterbad ingedampt, dan vertoonde de droge stof het smeltpunt 138° (gecorr.); hieruit blijkt, dat zich geen spoor manniet heeft gevormd.

Bereiding
van
omannide.

Om het isomannide te bereiden, voegt men aan de van het gekristalliseerde mannitaan afgezogen stroop een even groot volume water toe en neutraliseert haar met loodcarbonaat, filtreert van loodchloride en overmaat carbonaat af en distilleert de rest in vacuo. Nadat water en alcohol zijn overgegaan stijgt de thermometer snel tot 150° en bij 18 mM. druk gaat tusschen 150° en 165° een nauwelijks gekleurde vloeistof over, die de viscositeit van glycerine bezit. In de kolf blijft slechts weinig van een verder ontledende massa over.

Na herhaalde destillatie verkrijgt men een vloeistof, die de tamelijk wel constant bij 163° en 16 mM. druk overgaat, en dan ook spontaan kristalliseert. Men reinigt het isomannide verder door omkristalliseeren uit aethylacetaat, waaraan een weinig aether is toegevoegd. Voor de proeven ter bepaling van het geleidingsvermogen werd het nog tweemaal uit drogen benzol omgekristalliseerd.

Het zuivere isomannide smelt bij 88° (gecorr.).

Spec. draaiing. 2 gr. opgelost in 10 cM . water:

$$(l = 1). \quad \alpha = 15^{\circ} 22' \quad [a]_D = 76^{\circ},8$$

2 gr. opgelost in 10 cM. boorzuur (0,5 m/Liter)

$$(l = 1) \quad \alpha = 15^{\circ} 18' \quad [a]_D = 76^{\circ},5.$$

In dit geval heeft de toevoeging van het boorzuur nagenoeg geen (en dan nog negatieven) invloed.

Meting
van het
geleidings-
vermogen.

Voor de bepaling van het geleidingsvermogen*) werd gebruik gemaakt van een brug van Wheatstone met telefoon. Bovendien kon nog een condensator worden ingeschakeld, wat vooral bij de groote weerstanden het vinden van het minimum zeer vergemakkelijkte. Het gebruikte water was gedistilleerd door een zilveren koeler in kolven van Jena-glas en het gebruikte boorzuur was eenige malen uit water omgekristalliseerd.

De capaciteit van het vaatje werd voor en ook nog tijdens de proeven bepaald met $\frac{1}{100}$ n. KCl-oplossing en bedroeg 0,4106; de temperatuur werd op $25^{\circ},4$ gehouden. De concentraties waren 0,2 mol/Liter. Het geleidingsvermogen van het boorzuur 0,5 mol/Liter $30 \times 10^{-6} = K_3$.

	In water			In boorzuur 0,5 mol/Liter			$K_1 - (K_2 + K_3)$
	A	W	$K_2 \times 10^{-6}$	A	W	$K_1 \times 10^{-6}$	
Manniet . .	500	5660	72,5	500	1037	396,0	294,0
Mannitaan.	500	3240	126,8	500	440	933,0	776,0
Isomannide.				480	11000	34,4	4,4

In het geval van het mannitaan treedt, zooals wij zien, een verhooging van het geleidingsvermogen op, welke ruim twee maal zoo groot is als voor manniet van dezelfde concentratie. Bij het isomannide is van eenigen invloed geen sprake; de geringe verhooging, welke optreedt, kan nagenoeg geheel op rekening van het water worden ge-

*) Deze metingen werden door mij met welwillende toestemming van Prof. Cohen in het Van 't Hoff-laboratorium uitgevoerd.

steld, waar 3×10^{-6} voor K moet gerekend worden.

Ter vergelijking hebben wij ook het manniet gemeten in dezelfde concentratie, waarvoor ook het cijfer van Magnanini⁷⁾ geldt, die eveneens voor het manniet een oplossing van 0,5 mol/Liter gebruikte en $K_3 = 685$ opgeeft, terwijl wij $K_3 = 616$ vonden. Waar het ons er alleen om te doen was na te gaan of het geleidingsvermogen in een bepaald geval wordt verhoogd of niet, kunnen wij met een resultaat als bovenstaand genoeg nemen, daar de absolute waarde der getallen o.i. van minder beteekenis is dan hun onderlinge verhouding.

Aceton-
verbindingen.

Hiervoor volgen wij in hoofdzaak het voorschrift zooals het door E. Fischer⁸⁾ is gegeven met de wijzigingen, die door Böeseken⁹⁾ daarin zijn aangebracht. Een kolf van 500 cM³. inhoud werd gevuld met zorgvuldig gedroogd zoutzuurgas en daarin door een scheidtrechter 80 gram droge aceton toegedruppeld, dan 5 gram mannitaan toegevoegd benevens ± 15 gr. watervrij natriumsulfaat. Men sluit de kolf snel weder en laat haar onder herhaald omschudden gedurende 24 uur staan. Nadat met behulp van droog ammoniakgas het zoutzuur was geneutraliseerd, het salmiak afgefiltreerd en de aceton met een goed werkenden opzet afgedistilleerd was, bleef er een stroperige vloeistof over, die na eenigen tijd staan in een exsiccator kristallen afzette, welke, na omkristalliseeren uit aceton, blijkens de analyse de samenstelling van het mannitaandiaceton bleken te bezitten. Het was een kleurlooze stof met Smp. 155⁰ (gecorr.)

0,1483 gr. stof gaf 0,2378 gr. CO₂ en 0,1114 gr. H₂O.
Gev. C 58,8; H 8,4 %. Ber. voor C₁₂H₂₀O₅: C 59,0; H 8,2 %.

Het isomannide, op volkomen dezelfde wijze behandeld, leverde eveneens een stroop, die na enten met een spoor isomannide geheel vast werd en na eenmaal omkristalliseeren

het smeltpunt 87°, eveneens na mengen met isomannide vertoonde.

Het isomannide vormt derhalve onder deze omstandigheden geen verbinding met aceton.

-
- 1) J. H. van 't Hoff. Die Lagerung der Atome im Raume. 3. Aufl. 1908. Braunschweig. blz. 15 seqq.
 - 2) Zie ook: Steward-Löffler. Stereochemie. Berlin. 1908. blz. 364 en 374.
 - 3) C. r. 86, 826. (1878).
 - 4) C. r. 108, 1016. (1888).
 - 5) G. 20, 1, 428. (1890).
 - 6) o. a. B 46, 2622. (1913).
R. 40, 525 en 553. (1921).
 - 7) Zie Böeseken. B. 46, 2622. (1913).
 - 8) B. 28, 1168. (1895).
 - 9) Böeseken & Hermans. R. 40, 525. (1921).
-

SAMENVATTING.

In een kritisch overzicht van de literatuur over de ringvormige derivaten, welke ontstaan door directe afsplitsing van de elementen van het water uit manniet, werd aangetoond, dat hiervan slechts twee, goed gedefiniëerde verbindingen bekend zijn,

Naar analogie van hetgeen bekend is over de pyrogene ontleding van formiaten van meerwaardige alcoholen en in verband met het verrichte onderzoek, kon het ontstaan van het oxyde C_6H_8O uit het mannitaan-tetraformiaat worden verklaard.

Dit oxyde werd door hydreeing met palladium-sol volgens Paal in het verzadigde $C_6H_{12}O$ overgevoerd. Hiervan is met zekerheid bewezen, door vergelijking van gekristalliseerde verbindingen, verkregen uit de bromiden van het 1,5- en 1,4-hexyleenoxyde, met die, welke uit het oxyde $C_6H_{12}O$ op dezelfde wijze waren bereid, dat aan het onverzadigde oxyde de structuur van het α -vinyldihydrofuraan toekomt.

De opvatting van Windaus en Tomich, dat het oxyde C_6H_8O een pyraanderivaat zou zijn, is daardoor onjuist gebleken. In verband hiermede en met het in de eerste alinea genoemde, werd de structuurformule van mannitaan bewezen en die van isomannide zeer waarschijnlijk gemaakt.

Ten slotte gaven mij deze laatste verbindingen aanleiding om de theorie van Böeseken omtrent den invloed op het geleidingsvermogen en de inwerking van aceton op polyhydroxylverbindingen te toetsen, wat tot volkomen bevredigend resultaat leidde.

STELLINGEN.

I.

Afsplitsing van de elementen van het water voert bij het manniet tot de vorming van den furaanring.

II.

Het bestaan van een mono-moleculaire reactie is niet aangetoond.

Zie o.a. Lowry. Trans. Farad. Soc. 17, 596 (1922)

III.

Ten onrechte meenen Bergmann en Miekeley uit het gedrag van acetobutyl-alkohol tegenover methyl-alkohol conclusies te mogen trekken omtrent de structuur van saccharose.

B. 55, 1390 (1922).

IV.

De oorzaak van vulkanische erupties kan verklaard worden door het uiteen vallen van alleen bij hooge temperatuur bestendige verbindingen.

V.

Het verdient aanbeveling kaliumbichromaat te bezigen als oerstof bij de Iodometrie.

Vosburgh, Am. Soc. 44, 2120 (1922).

VI.

Van het appelzuur bestaan slechts twee isomeren.
Franke & Ostertag, B. 55, 2995 (1922).

VII.

De formule die Samec en Isajevic aan het agar-agar toekennen is hoogst onwaarschijnlijk te achten.

Koll. Ch. Beihefte 16, 285 (1922).

VIII.

De onderstelling van Silberstein, dat de twee electronen in het Helium-atoom elkaar niet merkbaar afstooten, is aan ernstige bezwaren onderhevig.

Astrophys. Journ. 56, 119 (1922).

IX.

De configuratiebepaling bij stereo-isomere Hexamethyleenen volgens Skita is niet afdoende.

A. 427, 255. B. 55, 144 (1922).

X.

Kaneelzuur is optisch inactief.

Anders: Erlemeyer Jr., Bioch. Zeitschr. 97 (1919).

XI.

Het begrip vrije radicalen is in tegenspraak met dat van driewaardige koolstof.

XII.

Het propaedeutisch onderwijs in de scheikunde voor a.s. medici worde aan één persoon opgedragen en in een afzonderlijk instituut ondergebracht.

