Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

1. 3. 5 Hexatriëen: eene bijdrage tot de kennis der onverzadigde koolwaterstoffen

https://hdl.handle.net/1874/257392

A° 192

Phys 6 Oct 1913

1. 3. 5 HEXATRIËEN

EENE BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER ONVERZADIGDE KOOLWATERSTOFFEN

PROEFSCHRIFT DOOR

P. MULLER

ROTTERDAM MCMXIII W. L. & J. BRUSSE

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

1. 3. 5 HEXATRIËEN

EENE BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER ONVERZADIGDE KOOLWATERSTOFFEN

Diss. Utrecht 1913

1. 3. 5 HEXATRIËEN

EENE BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER ONVERZADIGDE KOOLWATERSTOFFEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR. B. J. KOUWER HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 6 OCTOBER 1913 DES NAMIDDAGS TE 4 UREN DOOR

PIETER MULLER

GEBOREN TE UTRECHT

ROTTERDAM MCMXIII W. L. & J. BRUSSE

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

AAN MIJNE MOEDER

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJNEN VADER

AAN het einde mijner academische loopbaan gekomen, breng ik mijn hartelijken dank aan allen die, op welke wijze ook, hebben medegewerkt tot mijne vorming en ontwikkeling.

In de eerste plaats U, hooggeleerde VAN ROMBURGH, hooggeachte promotor, mijn dank voor 't vele, dat ik van U heb mogen leeren en den steun van U ontvangen, vooral bij 't bewerken van dit proefschrift.

Voor de belangstelling en hulp door U, hooggeleerde COHEN, mij steeds bewezen, betuig ik mijn groote erkentelijkheid.

De omgang met den assistent, den Heer J. W. LE HEUX, zal bij mij in aangename herinnering blijven.

INHOUD.

Blz.

Inleiding 13

HOOFDSTUK I.

BEREIDINGEN VAN 1. 3. 5 HEXATRIËEN.

A. Bereiding uit s. divinylglycolformiaat 19
B. Bereiding uit hexadiëen 1. 5—ol 4 22
C. Bereiding uit $C_6 H_8 Br_{2n}$ $n = 1, 2, 3$ 23

HOOFDSTUK II.

EIGENSCHAPPEN VAN 1. 3. 5 HEXATRIËEN.

1. Inleiding 27
2. Eigenschappen van hexatriëen bereid volgens A 31
3. Eigenschappen van hexatriëen bereid volgens B 34
4. Eigenschappen van hexatriëen bereid volgens C 35
5. Nauwkeurigheid der bepalingen 37
6. Polymerisatie van hexatriëen 38
7. Bespreking der verkregen resultaten 39
8. Eenige reacties van hexatriëen 50

HOOFDSTUK III.

HET UIT S. DIVINYLGLYCOL VERKREGEN KETON $C_6 H_8 O$.

Bereiding 52
Eigenschappen 53
Structuur 55

INLEIDING.

In eene verhandeling over koolwaterstoffen uit *Pinus sylvestris* gaf TILDEN [1]) in 1878 eenige opmerkingen over de constitutie der terpenen, waarbij hij o. a. deze verbindingen afleidt van eene koolwaterstof van de formule: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ door substitutie van 2 H-atomen door C_3H_7 en CH_3.

In hetzelfde jaar hield FRANCHIMONT in de zitting van 28 Augustus der Association française pour l'avancement des sciences te Parijs soortgelijke beschouwingen en gaf, als een der methoden om die eenvoudige koolwaterstof te verkrijgen, de onttrekking van 2 chlooratomen uit acroleïnechloride $CH_2{=}CH{-}CHCl_2$ aan.

Door VAN ROMBURGH [2]) werden in 1881 eenige proeven genomen om deze reactie, die à priori groote moeilijkheden zou aanbieden, uit te voeren. Inwerking van natrium leverde, behalve gasvormige producten, slechts een broze, gele massa. Met zilver verhit geeft het acroleïnechloride, onder ontwikkeling van zoutzuurgas, eveneens brandbare gassen. Zink vormde evenmin de verwachte koolwaterstof en met aluminium trad heftige explosie in.

VAN ROMBURGH wees toen reeds op een mogelijke bereiding uit het bij de reductie van acroleïne door LINNEMANN [3]) verkregen „acropinakon" van de formule: $CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2$.

---

[1]) J. Ch. Soc. **33**, 80 (1878].
[2]) Dissertatie, Leiden, 1881.
[3]) Ann. Suppl. **3**, 272 (1864 u. 1865).

Door hierin de OH-groepen door chloor te vervangen en aan het gevormde chloride de chlooratomen te onttrekken, zou de gezochte koolwaterstof kunnen ontstaan. De opvatting van TILDEN omtrent de constitutie der terpenen is in den loop der jaren onjuist gebleken en daardoor verdween de belangstelling voor deze koolwaterstof.

Twee oorzaken zijn er, die haar weer deden opleven, nl. de theoretische beschouwingen van THIELE over de partiëele valenties en de interessante onderzoekingen van BRÜHL over moleculaire refractie en dispersie.

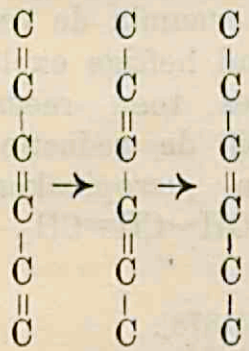
THIELE toonde aan, dat bij geconjugeerde systemen: C=C—C=C, de waterstofadditie aan de einden der keten plaats heeft tot C—C=C—C, dus onder opheffing der beide dubbele bindingen en vorming eener nieuwe.

Nu is de meermalen genoemde koolwaterstof

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2,$$

die volgens de Geneefsche nomenclatuur 1.3.5 hexatriëen heet, het eenvoudigste voorbeeld van twee conjugaties in één molecuul. Nu kan men zich afvragen, hoe in dit geval de waterstofadditie zal verloopen. Volgens de beschouwingen van THIELE wordt de waterstof hoogstwaarschijnlijk op 1.6 geaddeerd. Daardoor zou dan een koolwaterstof met een nieuwe conjugatie ontstaan $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$, die weer waterstof kan addeeren, waarbij dan hexeen-3 ontstaat.

Schematisch dus:



Men kan ook één conjugatie afzonderlijk beschouwen;

dan zou bij de reductie (met natrium en absoluten alkohol) hexadiëen 1.4, $CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$, ontstaan, dat geen geconjugeerd systeem meer heeft en onder dezelfde omstandigheden geen waterstof meer opneemt.

Door VAN ROMBURGH en VAN DORSSEN, de ontdekkers van het hexatriëen, en ook door mij zijn voorloopige proeven in die richting gedaan. Deze zijn echter niet voortgezet. Immers van de te verwachten hexadiëenen en hexeenen liggen de kookpunten zeer dicht bij elkaar en tevens bij dat van het hexatriëen zelve, zoodat eene scheiding door gefractioneerde destillatie bijna onoverkomelijke moeilijkheden aanbiedt. Bovendien verdienen de literatuuropgaven omtrent kookpunt en andere eigenschappen weinig vertrouwen en vertoonen sterke onderlinge afwijkingen.

De voornaamste reden echter, waarom ik de proeven niet heb voortgezet, was wel, dat er nog steeds twijfel bestond aan de volkomen zuiverheid van het uitgangsproduct, het hexatriëen zelve.

Immers, indien bij de bereiding van deze koolwaterstof ook b.v. hexadiëenen ontstaan mochten zijn, zouden deze bij het fractioneeren zeer moeilijk, of niet, te verwijderen zijn geweest, wat tot gevolg gehad zou hebben, dat ook de uitkomsten der reductieproeven minder te vertrouwen zouden zijn. Het kwam er dus nu in de eerste plaats op aan, te trachten volkomen zuiver hexatriëen te bereiden en daarvan de physische constanten met nauwkeurigheid vast te stellen. Om tot dat doel te geraken, moesten verschillende bereidings- en zuiveringsmethoden eerst worden bestudeerd.

Het eerste punt, het onderzoek der stoffen ontstaan door reductie van hexatriëen, met natrium en absoluten alkohol, heb ik dus voorloopig laten rusten, om daarentegen het tweede gegeven, bepaling der moleculaire refractie en dispersie, te kunnen uitwerken. Hexatriëen was tot voor kort de eenige koolwaterstof, met onvertakte keten en dubbele conjugatie. Zooals in hoofdstuk II verder besproken

zal worden, zijn de optische constanten van een dergelijke stof van groot belang voor de theorie der moleculaire refractie en dispersie. Zuiver hexatriëen is een stof gebleken, waarvan de moleculaire refractie meer afwijkt van de berekende dan bij eenige andere chemische verbinding het geval is.

De koolwaterstof 1.3.5 hexatriëen

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

werd het eerst bereid door VAN ROMBURGH en VAN DORSSEN [1]. Zij gingen uit van acroleïne $CH_2{=}CH{-}HC{=}O$ en reduceerden dit volgens GRINER [2]) tot s. divinylglycol.

$$CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2.$$

Eerst werd hiervan gemaakt het bromide

$$CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CHBr{-}CH{=}CH_2,$$

om door broom-onttrekking met metalen tot het doel te geraken. Toen, door de groote moeielijkheid om dit bromide in eenigszins aanzienlijke hoeveelheid te bereiden, de slechts een voorloopig karakter dragende proeven niet de gewenschte koolwaterstof opleverden, werd een andere weg ingeslagen. Zij zetten dit glycol om in den mierenzuren-ester, welke, langzaam verhit op 160°—210°, ontleedt, onder vorming van hexatriëen, water, kooloxyde en koolzuurgas. Deze bereiding is dus analoog aan die van allylalkokol uit glycerine en mierenzuur.

De koolwaterstof, die als bovenste laag in den ontvanger komt, wordt afgescheiden, gewasschen met loog en water, gedroogd en gefractioneerd in een atmosfeer van waterstof of koolzuurgas. Voor de gevonden physische constanten zij verwezen naar de tabel achter in dit proefschrift (N°. 1).

---

[1]) Versl. Kon. Ak. p. 500 en 536 (1905).
[2]) Ann. de chim. et de phys. [6] **26**, 367 (1892).

Reeds toen viel dadelijk de hooge moleculaire refractie op: (M. R.) gev. 31.03, theor. 28,506.

In een volgende mededeeling [1]) werden iets afwijkende constanten vermeld, die verkregen waren bij het werken met eene grootere hoeveelheid van de koolwaterstof. (Zie Tabel N⁰. 2).

Door additie van broom aan hexatriëen werden verkregen:

1⁰. een dibromide, $C_6H_8Br_2$, door bij —10° broom te laten werken op hexatriëen, beide verdund met chloroform, totdat de broomkleur blijft, smpt. 85°,5—86°;

2⁰. een tetrabromide, $C_6H_8Br_4$ evenzoo bereid bij 0° in 't zonlicht, smpt. 114°—115°;

3⁰. een hexabromide, $C_6H_8Br_6$, door verhitting van broom en tetrabromide in chloroformoplossing. Hierbij ontstaat een mengsel van tetra- en hexabromide, door omkristalliseeren te scheiden, smpt. 163°,5—164°.

Uit de identiteit van 't dibromide, verkregen uit de koolwaterstof, met dat, bereid door in s. divinylglycol 2 OH-groepen door broom te vervangen, werd de conclusie getrokken, dat broom zich aan hexatriëen addeert op 3.4, dus niet zooals volgens Thiele [2]) verwacht kon worden op 1.4 of 1.6.

In 1909 is door Straus [3]) aangetoond, dat in 't algemeen bij aliphatische lichamen de additie van broom, in tegenstelling met die van waterstof, *niet* gaat volgens den regel van Thiele.

Volgens de aangehaalde mededeeling van v. Romburgh en v. Dorssen werd door reductie van hexatriëen volgens Sabatier en Senderens normaal-hexaan verkregen.

Van belang is ook, dat door Perkin Sen. [4]) voor 't eerst van 't hexatriëen is bepaald de dispersie en de magnetische rotatie met een praeparaat, dat hem door Prof. v. Romburgh was toegezonden. (Zie Tabel N⁰. 3).

---

[1]) Versl. Kon. Ak. p. 111 (1906).
[2]) Ann. **306**, 87 (1899).
[3]) B. B. **42**, 2866 (1909).
[4]) J. Ch. Soc. **91**, 806 (1907).

Gedurende mijn onderzoek kon ik twee nieuwe bereidingswijzen van hexatriëen aan de oorspronkelijke toevoegen:

1°. door wateronttrekking aan hexadiëen 1.5-ol. 4

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow H_2O + C_6H_8.$$

2°. door broom te onttrekken aan de verschillende broomadditieprodukten van hexatriëen b.v.:

$$CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Zn} ZnBr_2 + C_6H_8.$$

In Hoofdstuk I vindt men de verschillende bereidingswijzen besproken, in Hoofdstuk II de eigenschappen van 't aldus verkregen hexatriëen, terwijl Hoofdstuk III iets geeft over samenstelling en eigenschappen van een bij de oorspronkelijke bereiding gevonden bijproduct.

In een tabel achteraan heb ik vereenigd de physische constanten door verschillende waarnemers bij 't hexatriëen gevonden.

HOOFDSTUK I,

A. BEREIDING VAN HEXATRIËEN UIT S. DIVINYL-GLYCOL-FORMIAAT.

Voor de bereiding van *s. divinylglycol* werd gewerkt volgens 't voorschrift van GRINER [1]).

Uit glycerine en kaliumpyrosulfaat werd acroleïne bereid en deze gereduceerd met verkoperd zink en azijnzuur.

Bij de bereiding van kaliumpyrosulfaat uit kaliumsulfaat en zwavelzuur werd een kleine overmaat van kaliumsulfaat gebruikt, zoodat verdere toevoeging daarvan bij de acroleïnebereiding geen nut had. Wel werd tegen 't einde van eene bewerking soms nog glycerine toegedruppeld.

De opbrengst is 't grootst bij zeer langzaam opwarmen van den koperen ketel, waarin de reactie werd uitgevoerd. Uit 550 Gr. glycerine en 1250 Gr. kaliumpyrosulfaat werden per bereiding 200 à 220 Gr. ruwe acroleïne verkregen. Deze werd niet verder gezuiverd, de $\pm$ 10 % zwaveligzuur, die het dan nog bevat [2]), stoorden de verdere reactie niet, voor zoover ik kon nagaan [3]).

Ten einde een betere opbrengst te verkrijgen, heb ik de reductie in plaats van met verkoperd zink volgens

---

[1]) GRINER loc. cit.

[2]) WOHL en MYLO B. B. **45**, 2046 (1912).

[3]) LINNEMANN, loc. cit., vermeldt, dat bij reductie met zink en zoutzuur van SO_2-houdend acroleïne zwavelhoudende produkten ontstaan.

Griner, ook uitgevoerd met zinkkrullen met ijzerdraad omwonden. Het resultaat was echter niet gunstiger.

Vervanging van azijnzuur door de aequivalente hoeveelheid mierenzuur deed de opbrengst aan glycol niet noemenswaard veranderen, gaf echter overigens geen voordeelen.

Na de reductie filtreert men de oplossing van de overmaat zink en het koper af, wascht het neerslag enkele malen met water uit, en extraheert 't filtraat 6 à 8 u. in een continu-extractie-apparaat met aether. Het waschwater werd gebruikt om er bij een volgende reductie de acroleïne in op te lossen. Per bereiding verkreeg ik zoo tot 57 Gr. ruw s. divinylglycol, in vacuo kokend over ongeveer 10 graden. (Volgens Griner 41 Gr. zuiver = 20 %).

Om hieruit *hexatriëen* te bereiden, verhitte ik het ruwe glycol met een gelijk gewicht 99 % mierenzuur gedurende ½ uur op 105° (thermometer in de vloeistof). Het gevormde water en de overmaat mierenzuur worden in vacuo afgedestilleerd tot ± 60°, waarna men het overblijvende formiaat door langdurige verhitting, onder 't kookpunt, ontleedt.

De ruwe ester verhitte ik in een fractioneerkolf, geplaatst in een grafietbad (thermometer in de vloeistof). De kolf was verbonden met een koeler, terwijl de ontvanger in ijs of ijs-keukenzout afgekoeld werd. De uit den ontvanger ontwijkende gassen werden eerst door twee U-buizen met broom in chloroform of tetrachloorkoolstof en vervolgens door kalioplossing geleid. De ontleding begint bij 160° en eindigt bij 210° à 220°. In den ontvanger verzamelen zich hexatriëen, water en mierenzuur; 't niet gecondenseerde hexatriëen wordt door het broom opgenomen, medegevoerde broomdampen houdt de kali tegen.

In de ontwijkende gassen heeft in 't begin koolzuurgas, aan 't einde kooloxyde de overhand. De mono-ester van 't glycol splitst zich in hexatriëen, koolzuurgas, en water, de di-ester in hexatriëen, koolzuurgas, kooloxyde en water. De mono-ester ontleedt dus bij lagere temperatuur dan de di-ester.

De opbrengst kan verbeterd worden door:

1°. slechts kort met mierenzuur op te koken, waardoor hoogstwaarschijnlijk meer mono-ester ontstaat,

2°. sneller op te warmen, waarbij wel tegen 't einde ook glycol, resp. ester mee overgaat, maar waarbij de bereiding vlugger verloopt en er veel minder glycol polymeriseert.

De bovenste laag van het destillaat wordt gewasschen met water (niet met loog) en gefractioneerd tot ± 110°, daarna verder gedroogd op gesmolten chloorcalcium.

Uit de rest in de kolf kan nog glycol worden teruggewonnen door fractionatie in vacuo.

't Destillaat, nu vrij van harsen (polymeren), wordt òf direct weer op ester verwerkt òf voor de tweede maal in vacuo overgehaald. De fractie tot 80°, in vacuo, wordt gevoegd bij die boven 100° kokend van 't hexatriëen, de 2de fractie 80°—110° wordt weer op ester verwerkt.

Aan 't einde heeft men dus, behalve 't teruggewonnen glycol, 2 fracties:

1°. hexatriëen kookpunt beneden 100°,

2°. bijproduct, besproken in Hoofdstuk III, kookpunt ± 150°.

't Hexatriëen wordt steeds gefractioneerd in een atmosfeer van koolzuurgas of waterstof om oxydatie tegen te gaan. De laatste druppels vloeistof polymeriseeren steeds onder warmteontwikkeling, vooral bij destillatie over natrium of calcium.

De opbrengst van aanvankelijk ± 18 % werd door deze verschillende modificaties opgevoerd tot ± 40 %.

Oorspronkelijk verkreeg ik dus uit 550 Gr. glycerine en 1250 Gr. pyrosulfaat (die voor een acroleïnebereiding verbruikt werden), 5 à 6 Gr. hexatriëen, pas veel later bracht ik die opbrengst tot 15 à 16 Gr. koolwaterstof. Er moesten dus meerdere kilogrammen glycerine verwerkt worden om een eenigszins behoorlijke hoeveelheid uitgangsmateriaal ter beschikking te hebben.

B. BEREIDING VAN HEXATRIËEN UIT HEXADIËEN-1.5—OL 4.

Volgens de methode van FOURNIER [1]), liet ik, naar een door den heer LE HEUX [2]), chem. doct^s, uitgewerkt voorschrift, een mengsel van droog allylbromide, droge acroleïne en absoluten aether inwerken op zinkdraaisel:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Br + Zn + O{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}HC(OZnBr){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O.} \rightarrow$$
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH{=}CH_2.$$

Dit allylvinylcarbinol of hexadiëen 1.5—ol 4 werd gedeeltelijk met kaliumpyrosulfaat of met zuur kaliumsulfaat, gedeeltelijk met phtaalzuuranhydride behandeld, om te komen tot waterafsplitsing.

a. Wateronttrekking met kaliumpyrosulfaat.

80 Gr. van dezen alcohol werden met 5 à 10 Gr. kaliumpyrosulfaat verhit in een kolf, op een zandbad, met opzet volgens HAHN [3]), waarin keukenzoutoplossing. 't Geheele toestel was gevuld met koolzuurgas. Van de ontwijkende dampen kon alles, onder 105° kokend, passeeren n.l. hexatriëen, water en de met het water overgaande alcohol; 't grootste deel der alcoholdampen condenseerde in den opzet en liep weer terug. 't Verhitten werd voortgezet tot zwaveldioxyde-ontwikkeling begon (ontleding der rest). 't Destillaat bestaat uit 2 lagen, de bovenste laag wordt afgescheiden, meerdere malen met water gewasschen, gedroogd en gefractioneerd. Uit hetgeen in de kolf achter bleef, kon een stof worden geïsoleerd, kokend in vacuo bij ± 100°, hoogstwaarschijnlijk dus een dimeer van hexatriëen [2]). Opbrengst 21 Gr. beneden 100° kokend; 7 à 8 Gr. onveranderd carbinol terug gewonnen.

---

[1]) Bull. Soc. Ch. [3] **11**, 124 (1894).
[2]) Versl. Kon. Akad. 22 Febr. 1913 pag. 1176.
[3]) B. B. **43**, 419 (1910).

b. Wateronttrekking met phtaalzuuranhydride.

Op dezelfde manier werd 80 Gr. vinylallylcarbinol verhit met phtaalzuuranhydride.

Bij een voorproef vond ik, dat bij verhitting van den alcohol met phtaalzuuranhydride 't destillaat, evenals in 't hierboven behandelde geval, uit twee lagen bestaat, hexatriëen en water, die beide wat onontleed carbinol opgelost hebben.

Gedurende den loop der reactie destilleert dus het gevormde water over; dan moet zich evenwel het phtaalzuuranhydride weer regenereeren. Ik zou dus, evenals in 't geval van 't kaliumpyrosulfaat, met weinig phtaalzuuranhydride veel carbinol kunnen omzetten.

Met deze beschouwing komt ook overeen het feit, dat kaliumpyrosulfaat en kaliumhydrosulfaat ongeveer gelijke opbrengsten geven.

Neemt men evenwel weinig phtaalzuuranhydride, dan [illegible]t, dat de temperatuur der kokende vloeistof niet hoog [illegible]eg komt om ontleding te bewerken, bij theoretische [illegible]eelheid phtaalzuuranhydride verloopt de reactie goed.

[illegible]pbrengst	30 Gr.	beneden	100°	kokend	
„	3 „	van	100—120°	„	
„	11 „	„	120—170°	„	(ruw carbinol).

1902 3495

[illegible]BEREIDING VAN HEXATRIËEN DOOR BROOM-[illegible]NTTREKKING AAN HET DI-, TETRA- EN HEXA-BROMIDE VAN HEXATRIËEN.

't Dibromide van hexatriëen werd bereid uit divinylglycol en phosphortribromide volgens Griner. In 200 Gr. phosphortribromide, goed geroerd door een roerder van Witt met electromotor, werd gedruppeld 50 Gr. glycol, waarbij de temperatuur niet boven 0° kwam.

Na inwerking liet ik de temperatuur langzaam stijgen tot ± 15°, steeds roerende, dan werd in ijs uitgegoten, 't afgescheiden product gewasschen met water en loog en in aether opgelost. Deze oplossing werd nog eens

nagewasschen met loog en water om de laatste sporen van phosphortribromide en broomwaterstofzuur zoo volledig mogelijk te verwijderen, daarna ingedampt.

Bij afkoeling kristalliseert 't bromide uit.

Uit de moederloog wordt door indampen en afkoelen nog eenig bromide verkregen.

Ten slotte houdt men een bij de reactie gevormd vloeibaar bijproduct over, dat, op 100° verhit, geen aetherdamp meer geeft en op —10° à —20° afgekoeld, geen vast bromide afzet.

Uit 100 Gr. glycol verkreeg ik zoo 37 à 43 Gr. dibromide (zuiver), dus ruim 20 %.

Om de opbrengst te vergrooten werden verschillende oplosmiddelen, als absolute aether, petroleumaether, benzol, in wisselende hoeveelheid toegevoegd met 't resultaat echter, dat de hoeveelheid vast bromide, in plaats van grooter te worden, verminderde.

Charon [1]) nam waar, dat rookend broomwaterstofzuur bij toevoeging van s. divinylglycol bij 0° kristallen afzette, volgens hem 't dibromide. Bij onderzoek bleek dit evenwel niet het geval te zijn, hoogstwaarschijnlijk is het een additieproduct van broomwaterstof aan 't glycol of aan 't dibromide.

't Dibromide van hexatriëen ontleedt betrekkelijk spoedig, 't beste is nog het te bewaren onder absoluten alcohol. Door verdere broomadditie (zie Inleiding) konden hieruit tetra- en hexabromide bereid worden.

Uit deze broomproducten splitst zinkstof in absoluten alcohol (dus geen reduceerend milieu) 't broom af tot hexatriëen.

De reactie verloopt met het dibromide 't gemakkelijkst, zóó gemakkelijk, dat, wanneer men zinkstof, dibromide van hexatriëen en niet veel absoluten alcohol in de kou bijeenvoegt, 't geheel warm wordt, gaat koken en men alle kans heeft, dat het toestel uit elkaar vliegt.

Het is dan noodig òf 't bromide bij gedeelten toe te

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. [7] **17**, 282 (1899).

voegen òf sterk te verdunnen met absoluten alcohol. Bij destilleeren gaat dan de koolwaterstof met de eerste fracties absoluten alcohol over en kan daaruit door water worden afgescheiden en herkend door omzetting in het dibromide.

Ik nam gewoonlijk een ruime kolf, verbonden met koeler en ontvanger, op welke kolf een scheitrechter. In de kolf bevindt zich zinkstof, overgoten met weinig absoluten alcohol. 't Geheele toestel was gevuld met koolzuurgas en stond in open verbinding met een kolf, waar koolzuurgas op den bodem werd ingeleid. Op deze manier bleef 't toestel gevuld met dit gas en ging toch zeer weinig stof verloren, veel minder dan met een stroom van koolzuurgas door het toestel zelf het geval zou zijn.

Op een waterbad werd de absolute alcohol zacht kokend gehouden, waaraan ik door den scheitrechter een warme oplossing van dibromide in absoluten alcohol toevoegde. Door de reactiewarmte blijft de vloeistof koken en destilleert het gevormde hexatriëen met den alcohol direct over. De toevoeging van dibromide regelde ik zóó, dat de reactie niet te heftig verliep. Op het eind werd uit een waterbad zoover mogelijk afgedestilleerd. 't Destillaat, een oplossing van hexatriëen in absoluten alcohol, verdunde ik met 1 à 2 vol. water, waardoor het hexatriëen, voor een groot deel onoplosbaar, grootendeels als laag zich afscheidt, voor een deel ook in de melkachtige vloeistof blijft. De bovenste laag wordt zoo volledig mogelijk met een zuigpipet verwijderd. De onderste troebele laag wordt weer in een koolzuurgas-atmosfeer gedestilleerd.

Nu is door de toevoeging van het water 't kookpunt van het hexatriëen sterk verlaagd (± 10°), dat van den alcohol verhoogd, zoodat de scheiding vrij gemakkelijk is.

Eerst komt een troebele vloeistof over: hexatriëen en zeer verdunde alcohol, dan een tweede fractie helder: hexatriëen in alcohol opgelost.

Wordt de overdestilleerende vloeistof met water niet meer troebel, dan is er geen hexatriëen meer in, en wordt 't fractioneeren gestaakt.

De eerste fractie wordt bij het reeds verkregen hexatriëen gevoegd en eenige malen met water gewasschen om den alcohol te verwijderen, dan gedroogd op chloorcalcium, zooals vanzelf spreekt alles in een atmosfeer van koolzuurgas. 't Waschwater met de boven verkregen tweede fractie wordt, zoo noodig na verdunnen met water, nog eens gefractioneerd en de eerste troebele fractie weer op hexatriëen verwerkt. Zoodoende verkrijgt men een bijna theoretische opbrengst.

Ook door verwarmen, zonder fractioneeren, kan men de troebele vloestof snel helder zien worden onder vorming van twee lagen, waarvan de bovenste dan weer hexatriëen is. Het is dan evenwel moeilijk, zonder veel verlies door oxydatie en verdamping, de bovenste laag in ontvanger of scheitrechter over te brengen.

Dat de aldus gevormde koolwaterstof werkelijk hexatriëen is, werd bewezen door de vorming van 't bekende dibromide met broom in chloroform of tetrachloorkoolstof bij —10°.

Duidelijk springt in 't oog het noodzakelijke van 't werken in een atmosfeer van waterstof of kooldioxyde.

Uit dibromide verkregen hexatriëen, niet gedestilleerd in waterstofstroom, gaf bij bromeeren een product, dat ruim 10° lager smolt dan 't zuivere dibromide.

Dit geeft nog niet den totalen invloed der oxydatie aan, omdat bij 't niet destilleeren in een zuurstofvrije atmosfeer een groot deel van 't oxydatieproduct tegen den wand van den koeler achterblijft.

Tetrabromide en hexabromide van hexatriëen werken minder heftig, overigens evenzoo. Polymeren werden niet waargenomen.

Ook het vloeibare product, achtergebleven bij de bromeering volgens Griner, gaf, in kleine opbrengst en onder sterk schuimen, hexatriëen. (Zie ook pag. 46).

HOOFDSTUK II.

EIGENSCHAPPEN VAN 1.3.5 HEXATRIËEN.

INLEIDING.

Hexatriëen is eene kleurlooze, bijna reukelooze [1]) vloeistof, op 't gezicht reeds sterk lichtbrekend en 't licht verspreidend (optreden van kleurschifting enz.). De grootte van de moleculaire refractie (M. R.) en de moleculaire dispersie werd vooral nagegaan.

De M. R. werd berekend met de formule van LORENTZ-LORENZ $\frac{M}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$. Hierin is M = Mol-Gew.

d = dichtheid.
n = brekingsindex.

De M. R. is onafhankelijk van de temperatuur. Door BRÜHL is ingevoerd de moleculaire dispersie (M. D.) als verschil der M. R. voor de verschillende lijnen van 't waterstofspectrum, dus:

$$M_\beta - M_\alpha = \frac{M}{d}\left\{\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_\beta - \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_\alpha\right\},$$ bij afkorting $M_{\beta-\alpha}$.

Evenzoo $M_{\gamma-\alpha}$.

De formule voor de M. R. is theoretisch afgeleid voor

---

[1]) Het is zeer moeilijk hexatriëen te ruiken, zonder dat tegelijk oxydatie plaats heeft; hoe kleiner echter de kans op oxydatie is, des te zwakker is de reuk.

$n = \infty$, de molec. dispersie heeft alleen praktische waarde.

Indien we met open ketens zonder dubbele bindingen te maken hebben, is M. R. additief uit de atoomrefracties te berekenen, in 't geval van hexatriëen, waarin zelfs drie dubbele bindingen voorkomen, komt daar nog bij 't increment voor drie van zulke bindingen.

Voor de atoomrefracties werden gebruikt de nieuwste, bepaald door AUWERS en EISENLOHR [1]).

Met deze atoomrefracties (waaronder drie bedragen voor O en vier bedragen voor N, al naar de binding is) en de refractieaequivalenten voor dubbele en drievoudige binding, kan men alle M. R. en M. D. berekenen. Afwijking tusschen de aldus berekende en de experimenteel gevonden M. R. noemt men exaltatie (E), b.v. EM_α beteekent exaltatie voor de M. R. voor H_α (α lijn van 't waterstofspectrum). Hiernaast gebruikt men, vooral ter vergelijking in homologe reeksen, de *specifieke exaltatie* d. i. $\frac{100\,E}{M}$ (dus berekend op een mol. gew. 100), aangeduid door het teeken $E\Sigma$.

Exaltatie treedt op bij geconjugeerde dubbele bindingen; staan de dubbele bindingen onmiddellijk naast elkaar, of verder van elkaar verwijderd dan bij conjugatie, dan treedt geen exaltatie op [2]).

Behalve in 't geval van conjugatie treedt alleen exaltatie op bij semicyclische dubbelbinding of driering van koolstof [3]).

Geconjugeerde dubbele bindingen zonder exaltatie hebben benzol en alle derivaten zonder conjugaties in de zijketen of tusschen zijketen en kern. Eene uitzondering vormt misschien ook de groep O=C—C=O.

Evenals C=C en C=O werken ook de groepen —CN,

---

[1]) Zie ROTH und EISENLOHR: Refraktometrisches Hilfsbuch 1913.
[2]) Zie K. AUWERS Ann. **387**, 165 (1912).
[3]) AUWERS en EISENLOHR J. pr. Ch. [2] **82**, 65 (1910).

$-NH_2$, $-NO_2$, $-NO$, $-OH$, die zich hier dus als onverzadigde groepen gedragen [1]).

Wanneer men in het skelet $R-\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}-R$ groepen invoert, vermindert de exaltatie, men spreekt dan van een „gestoorde conjugatie". Bij onverzadigde ketonen heeft men, in geval van conjugatie, steeds gestoorde conjugatie:

$$R-C=C-\underset{\underset{R}{|}}{C}=O$$

Bij dubbel gestoorde conjugatie $-C=\underset{\underset{R}{|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{C}=C-$

of $-C=\underset{\underset{R}{|}}{C}-C=\underset{\underset{R}{|}}{C}-$ kan de exaltatie ongeveer geheel verdwijnen, de stof dus optisch normaal worden, tenminste wat betreft de refractie; de dispersie is gewoonlijk nog te groot [2]).

Zoo werd gevonden als gemiddelde [3]) voor een koolwaterstof met een geconjugeerde dubbele binding: ongestoord $E\Sigma$ Refr. = 1,9, $E\Sigma$ Disp. 50 %, eenmaal gestoord $E\Sigma$ Refr. = 1,1.

Voor een $\alpha\beta$ onverzadigd keton (dus vanzelf gestoorde conjugatie), werden getallen verkregen, ongeveer gelijk aan die van een koolwaterstof met gestoorde conjugatie:

$$CH_3-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O \quad E\Sigma\,\text{Refr.} = 0{,}90. \quad E\Sigma\,\text{Disp.} = 30-40\,\%.$$

Bij onverzadigde koolwaterstoffen is het bijzonder lastig, door fractioneeren tot zuivere verbindingen te komen en dus goede gegevens te verkrijgen voor het bepalen van M. R. en M. D [4]).

Speciaal heb ik dit ondervonden bij een koolwaterstof als

---

[1]) Brühl B. B. **40**, 878 (1907).
[2]) Auwers en Eisenlohr B. B. **43**, 806 (1910).
[3]) Id. id. J. pr. Ch. [2] **84**, 29 (1911).
[4]) Zie b. v. J. pr. Ch. [2] **82**, 72 (1910) over hexadiëen 2.4.

het 1.3.5 hexatriëen met een dubbel stel conjugaties, z.g. „opgehoopte conjugaties", volgens het schema:

$$-C=C-C=C-C=C-.$$

Auwers en Eisenlohr [1]) zeggen hieromtrent:

„Wenn schon bei den Substanzen mit einer einfachen Konjugation Neigung zur Polymerisation und Oxydation eine grosze Rolle spielt und die Erlangung zuverlässiger optischer Werte erschwert, so macht sich dieser Uebelstand bei den Verbindungen mit mehrfachen Konjugationen zum Teil noch stärker geltend. Dazu kommt, daß diese mehrfach ungesättigten Körper in höherem Maße zur Bildung von Anlagerungsprodukten aller Art befähigt sind, die bei der Darstellung der gewünschten Substanz neben dieser entstehen. Diese können oft nur schwer oder überhaupt nicht vollständig von ihr getrennt werden, da von langwierigen Reinigungsoperationen wegen der großen Veränderlichkeit dieser ungesättigten Verbindungen in der Regel Abstand genommen werden muß."

Daar komt nog bij, dat stereoisomeren met meerdere conjugaties soms gelijke M. R. geven, soms niet.

Zoo is b.v. door Brühl gevonden [2]) (omgerekend op de nieuwe atoomrefracties [1]):

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
Kaneelzuremethylester	1,94	2,08	96 %	111 %
Allo- „ „	1,43	1,52	67 %	76 %

Van koolwaterstoffen met open keten en opgehoopte conjugaties zijn er drie bekend, nl.:

1. 1.3.5 hexatriëen.
2. allo-ocimeen [3]) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2$?

waarvoor gevonden [4]):

---

[1]) J. pr. Ch. [2] **84**, 38 (1911).

[2]) Z. phys. Ch. **21**, 391, 404 (1896).

[3]) Eigenaardig, dat men hier dus eene formule zou hebben zooals door Tilden voorgeslagen voor α-terpeen.

[4]) Auwers en Eisenlohr loc. cit. p. 41.

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta\text{-}\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma\text{-}\alpha}$
4,56	4,42	154 %	178 %

De exaltatie is hier, zooals men ziet, zeer vergroot, zoo zelfs, dat 't vinden daarvan omgekeerd aanleiding is geweest deze of een dergelijke formule met opgehoopte conjugaties voor 't allo-ocimeen op te stellen [1]).

3. 1.3.5 heptatriëen. Geen physische constanten gepubliceerd [2]), behalve smeltpunt (voorloopig) = —14°,5.

Voor styroleenen, b.v. 1 phenylbutadiëen

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

zonder storende zijketens, wordt als gemiddelde gevonden:

$$E\Sigma_\alpha = 3{,}3 \quad E\Sigma_D = 3{,}5 \quad E\Sigma_{\gamma\text{-}\alpha} = 140\ \%$$

Uit de gegevens bepaald voor de styroleenen en uit de waarden, gevonden voor allo-ocimeen (enkelvoudig gestoord), in aanmerking nemende de exaltatie bij overgang van twee dubbele bindingen in een geconjugeerd systeem, wordt eenigszins plausibel de voorloopige opvatting van Auwers en Eisenlohr [3]) voor acyclische triëenen met opgehoopte conjugaties:

$$E\Sigma_\alpha \text{ en } E\Sigma_D = 5{,}0 \quad E\Sigma_{\gamma\text{-}\alpha} = \pm 200\ \%$$

Alle drie hierboven genoemde stoffen absorbeeren zeer snel zuurstof, van de eerste is bovendien bekend snelle polymerisatie.

Zien we nu welke gegevens voor 1.3.5 hexatriëen door mij gevonden zijn.

EIGENSCHAPPEN VAN HEXATRIËEN BEREID VOLGENS METHODE *A*.

De M. R. van hexatriëen werd, op verschillende tijden met verschillende praeparaten onderzocht, nog al varieerend gevonden.

---

[1]) Zie ook C. J. Enklaar Ch. Weekbl. **10**, 60 (1913).
[2]) Enklaar loc. cit.
[3]) loc. cit. pag. 60.

Steeds werd op denzelfden dag gefractioneerd, ten minste de laatste of de laatste twee keer, en refractie en dichtheid bepaald.

Gefractioneerd werd òf in een stroom koolzuurgas of waterstof, òf 't toestel werd vooraf met koolzuurgas gevuld en stond dan in open verbinding met een kolf, die steeds met dat gas gevuld werd gehouden. Gewoonlijk werd over natrium of calcium gedestilleerd, om de laatste sporen vocht weg te nemen.

Van de bepalingen van de M. R. wil ik slechts enkele noemen.

Bij de eerste bepaling waren 33 Gr. hexatriëen drie maal gefractioneerd in een kolf naar LADENBURG.

Gevonden werd kpt. 77°—78° (B = 755 mM.)

$d_{4°}^{14,7} = 0,7517$

$n_d^{14,7} = 1,48606$

$M_D = 30,582.$

Twee malen werd uit vrij veel stof door fractioneeren een hoofdfractie afgescheiden en deze onderzocht.

De resultaten der eerste hoofdfractie vindt men in de Tabel onder N°. 6, die van een voorloop onder N°. 5. Een tweede fractioneering werd uitgevoerd met ruim 100 Gr. stof, gefractioneerd uit een kolf waarop een opzet met vier bollen. Er werd viermaal gefractioneerd.

Hoofdfractie kpt. 76°,9 —77°,25 (B = 755,7 mM.)
Naloop „ 77°,25—78°.

De resultaten vindt men in de Tabel onder N°. 7 en 8. Deze hoeveelheid hexatriëen was reeds een tijd bewaard, voor ze gefractioneerd en onderzocht werd.

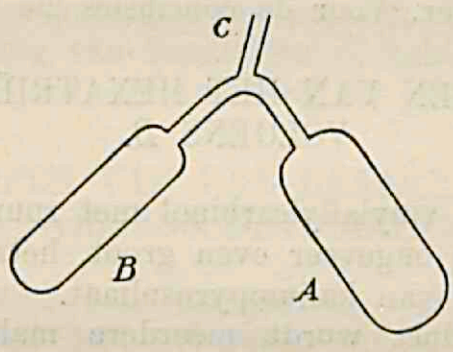
Reeds verschillende malen was beproefd 't hexatriëen vast te krijgen, toevallig steeds met een praeparaat van Prof. v. ROMBURGH. Het resultaat was dat zelfs bij —60° het product niet vast werd.

Alleen toen de bereiding van 1.3.5 hexatriëen pas

gevonden was, werd een praeparaat door zeer sterke afkoeling vast.

Naar aanleiding van de mededeeling van Dr. C. J. Enklaar [1]), dat 't 1.3.5 heptatriëen reeds bij ± —15° vast wordt, werden de proeven herhaald en zie: de gedurende langen tijd bewaarde praeparaten van Prof. v. Romburgh bleven vloeibaar, die van mij werden vast. Voor de reden van dit verschijnsel zie pag. 39.

Voor het smeltpunt werd gevonden —55° tot —47,5°. Door nu 't hexatriëen vast te laten worden, bij iets hoogere temperatuur 't vloeibare deel af te gieten en deze manipulatie enkele keeren te herhalen, hoopte ik te verkrijgen een constant smeltend product, d. i. zulk een, dat half vloeibaar geworden, de eigenschap heeft, dat 't vloeibare en 't vaste deel gelijk smeltpunt vertoonen.



Als toestel werd gebruikt een apparaat bestaande uit twee buizen, door een T stuk verbonden, zoodanig dat hun assen een hoek kleiner dan 90° maakten. C stond in verbinding met een 3-wegkraan en daardoor met een waterstraalpomp en een koolzuurapparaat. 't Geheele toestel wordt afwisselend geëvacueerd en met droog koolzuurgas gevuld, tot alle lucht verdreven is. Dan wordt het hexatriëen bij C in 't toestel gebracht, daarna C toegesmolten. De fractie hexatriëen was vrij ruim genomen. In 't begin bevindt zich al 't hexatriëen b.v. in A, dit wordt afgekoeld op —60° of —65°, tot alles vast is, dan lang-

[1]) Chem. Weekbl. **10**, 60 (1912).

zaam opgewarmd en telkens de gevormde vloeistof afgegoten in B. Zoo werd een scheiding verkregen in twee deelen, smpt. —47° tot —32° en —55° tot —46°. Voor de resultaten zie in de Tabel onder N°. 9 en 10.

Een constant smeltpunt werd *niet* gevonden, er werd vloeistof afgegoten, totdat er nog juist voldoende over was voor refractie- en S.G-bepaling.

't Smeltpunt als criterium van zuiverheid nemende, komen we tot de conclusie, dat dit hexatriëen beslist *onzuiver* is.

Had ik een met zorg gefractioneerd hexatriëen of een grootere hoeveelheid dan ± 50 Gr. onderzocht, of waren andere omstandigheden (zie pag. 43) gunstiger geweest, dan zou ik 't wel verder gebracht hebben. Of ik het tot het juiste smeltpunt van hexatriëen gebracht zou hebben, betwijfel ik echter. Voor de conclusies zie § 7.

EIGENSCHAPPEN VAN HET HEXATRIËEN, BEREID VOLGENS *B*.

1°. Bereid uit vinylallylcarbinol met zuur kaliumsulfaat. De opbrengst is ongeveer even groot, hetzij men uitgaat van dat zout of van kaliumpyrosulfaat.

't Ruwe product wordt meerdere malen met water gewasschen om het carbinol er uit te verwijderen, dan gedroogd op chloorcalcium en eenige malen in een atmosfeer van koolzuurgas gefractioneerd, waardoor sporen carbinol en 't polymeer verwijderd worden.

Hexatriëen viermaal gefractioneerd uit een LADENBURG-kolf, geeft de constanten in de Tabel onder N°. 11 B = 767,9 mM.

2°. Bereid met phtaalzuuranhydride.

Evenzoo behandeld als 't vorige, viermaal gefractioneerd; bij denzelfden barometerstand ongeveer gelijk kookpunt gevonden; geeft de constanten in de Tabel onder N°. 12.

De smelttemperaturen werden bepaald door de stof, ingesmolten in een koolzuurgas-atmosfeer, af te koelen in een ruim vacuumglas in alcohol en vast koolzuur. Door

sterk schudden en zoo noodig, inwerpen van kleine stukjes vast koolzuur werd de temperatuur binnen en buiten zooveel mogelijk constant gehouden, tot geen verder vast of vloeibaar worden kon worden geconstateerd.

Er werden buitentemperaturen afgelezen.

Vooral bij de eerste destillatie, na het drogen, bleven veel polymeren achter. Wordt meerdere malen op een dag gefractioneerd, dan is de vorming van polymeren zeer gering en wel volledig toe te schrijven aan de oververhitting van de laatste druppels vloeistof in de kolf.

Had ik de fracties hexatriëen, op deze beide manieren bereid, bijeengevoegd, dan zou ik door uitvriezen vermoedelijk verder zijn gekomen.

In verband echter met den ongunstigen uitslag bij 't uitvriezen van 't hexatriëen, bereid volgens methode *A*, en gegeven den gunstigen uitslag, dien ik verkregen heb met de zuivering van hexatriëen *C*, heb ik van een verdere zuivering door uitvriezen bij dit praeparaat afgezien.

EIGENSCHAPPEN VAN 1.3.5 HEXATRIËEN, BEREID VOLGENS METHODE *C*.

Het hexatriëen, hier beschreven, werd bereid uit 3.4 dibroomhexadiëen 1.5, verkregen uit s. divinylglycol en phosphortribromide volgens Griner. Dit werd omgekristalliseerd uit aether, aethylacetaat of methylalcohol tot 't goede smeltpunt verkregen was, gedroogd in een vacuumexsiccator en bewaard onder absoluten alcohol.

Het hexatriëen was eenige weken op chloorcalcium gedroogd, daarna gefractioneerd in een atmosfeer van koolzuurgas. Er hadden zich toen reeds belangrijke hoeveelheden (10—20 %) polymeren gevormd.

Driemaal gefractioneerd ging bijna alles over van 80°,5—82° (B = 765,6 m.M.).

Voor de physische constanten, zie N°. 13 Tabel. Dadelijk valt reeds op de kleine dichtheid, de groote brekingsindex en het hooge smeltpunt. De vloeistof is, mits watervrij

en zonder polymeren, even boven 't smeltpunt (halfgesmolten toestand) volkomen helder en zeer licht beweeglijk, vertoont ook sterke kleurschifting door de groote dispersie. De dichtheid werd bepaald bij 11°,9 en 15°,7, de refractie bij 11,°1 en 15°,7.

De gegevens voor 15°,7 vindt men in de tabel. De gegevens voor 11°,1 verschillen hiervan zeer weinig, maar de temperatuur was niet constant. Deze dubbele gegevens geven dus de fout, gemaakt tusschen een goede en een minder goede bepaling.

Eenigszins met het temperatuurverval rekening houdende, krijgt men:

	M_α;	M_D;	M_β;	M_γ;	$M_\beta - M_\alpha$;	$M_\gamma - M_\alpha$.
goede bep.	32,32	31,78	34,05	35,25	1,74	2,93
minder goede bep.	32,34	32,82	34,07	35,26	1,74	2,94

De temperatuur werd bepaald in buitenvloeistof met een gewonen thermometer (dus gecorrigeerd).

Bijna alles smolt van —10° tot —9°,5.

Het hexatriëen werd nu nog tweemaal gefractioneerd, thans in een waterstof-atmosfeer, omdat het koolzuurgas scheen op te lossen.

Bijna alles ging toen over bij 80°,3—82°, (B = 766,2 mM.) hiervan het grootste deel bij 80°,3—81°. In een ijs-keukenzoutmengsel wordt het vast. Deze hoofdmassa was direct opgevangen in het uitvriestoestelletje. Door uitvriezen en afgieten werd het gescheiden in een deel smeltend bij —12° tot —10° en in een deel smeltend van —10°,25 tot —9° (alles temperatuur van 't afkoelend mengsel). Van 't zuiverste deel werd alleen *n* bepaald, de bepaling der *d* verongelukte. Voor de constanten van 't afgegoten deel zie N°. 14 Tabel.

't Geheel werd nu nog eens gefractioneerd, waarbij ik dezelfde hoofdfractie verkreeg, uitgevroren enz. De zuiverste fractie had de constanten van N°. 15 der Tabel.

De brekingsindices der vorige bepaling op deze tempe-

ratuur omrekenend, stemden de cijfers onderling tot op enkele eenheden der laatste decimaal overeen.

't Soortelijk gewicht werd dubbel bepaald, de uitkomsten kwamen tot op een eenheid van de 4e decimaal overeen.

Voor 't smeltpunt werd gevonden:

buitentemp. —10°,5 tot —9°
binnentemp. —11°,5 tot —9°,5.

Daar de andere temperaturen waren afgelezen in het afkoelingsbad, is dit het hoogst waargenomen smeltpunt van hexatriëen.

Voegt men alle fracties (hoogere fracties waren er niet, alleen wat voorloop, door iets vocht) bijeen, dan worden ze in ijs-keukenzoutmengsel vast en bij —13° à —14° binnentemperatuur is alles tot een witte kristalmassa vast geworden.

Bij niet sterke onderkoeling is de kristalmassa kleurloos, ondoorschijnend, gelijkend op vast benzol; bij sterke onderkoeling ontstaan glinsterend witte naalden, die, van een kristallisatiecentrum uit, stervormig uitgroeien.

NAUWKEURIGHEID DER BEPALINGEN.

Alle kookpunten zijn gecorrigeerd, evenzoo de smeltpunten $< -40°$ of $> -15°$.

Alle dichtheden zijn berekend op 4° en gereduceerd op vacuo. Bij N°. 12 is ruim 2 cc. gebruikt voor de bepaling, van 't Soortel. Gew., bij alle andere bepalingen ruim 4 cc.

0°,1 foutieve aflezing der temp. geeft een fout van 0,0001 0,5 mGr. weegfout een van 0,0001.

De dichtheid is dus nauwkeurig op 0,0001 à 0,0002. Ze werd dan ook op 4 decimalen afgerond.

De veranderingen in het praeparaat door polymerisatie en oxydatie zijn te verwaarloozen. Hexatriëen komt alleen dan eenigen tijd met lucht in aanraking, wanneer 't in den refractometer is. Dan werd evenwel steeds niet te weinig stof genomen, zoodat de aanraking met

de lucht beperkt is tot een smalle strook naast den thermometer en 't lang duurt voordat de invloed zich doet gelden onder den thermometer, waar de lichtstraal passeert. De metingen zijn verricht met een refractometer naar PULFRICH (Neukonstruktion); n is afgerond op 4 decimalen, daar 0,0001 de speling is in de refractie van 't gebruikte glas. De nauwkeurigheid van aflezen was gewoonlijk 0',1, dus grooter, alleen voor de violette waterstoflijn moesten wel eens gemiddelden genomen worden van waarden 1' uit elkaar liggend. Verandering van den brekingsindex bij constante temperatuur werd gedurende het meten niet waargenomen.

't Spectrum van hexatriëen, in den zuiversten toestand, heeft bij prisma I^b de geheele micrometerschaal (5°) noodig, bij prisma II^c liggen de lijnen vlak bijeen.

Een verandering in δ van 0,001 verandert de M. R.: α 0,04, β 0,05, γ 0,05, $\beta-\alpha$ 0,01, $\gamma-\alpha$ 0.01. De M. R. is op 2 decimalen afgerond.

Rekent men de dichtheden van N°. 13, 14 en 15 der tabel (de laatste tweemaal bepaald) om op 16°,0 dan verkrijgt men:

N°. 13	Tabel . . .	0,7366
„ 14	„ . . .	0,7365
„ 15	„ . . .	0,7362
„ 15	„ . . .	0,7363.

POLYMERISATIE VAN HEXATRIËEN.

Over de snelheid, waarmee hexatriëen zich polymeriseert, verkrijgt men een voorloopig inzicht door een mededeeling van v. ROMBURGH [1]). Hexatriëen, bereid volgen A, en 5 jaren bewaard in dichtgesmolten flesschen, werd bij afkoeling op −60° niet vast, wat een reden was om te trachten het door destillatie te zuiveren.

Van ruim 50 % was het kookpunt lager geworden, tot ± 75°, 30 % ging over in vacuo bij ± 100°, 20 % bleef achter als dik vloeibare massa.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. 22 Febr. 1913 p. 1176 (1913).

't Product, kokend bij 99°,5 (16 mM. druk) bleek te zijn een dimeer $C_{12}H_{16}$, met veel kleinere specifieke refractie.

Wanneer hexatriëen, ingesmolten, 100 uur op 100° verhit wordt, dan polymeriseert het zich zoodanig, dat bij een oorspronkelijk kookpunt van 80°—81°, de grootste helft toch nog lager dan 90° kookt.

Onder invloed van natrium polymeriseert het zeer snel. Wordt hexatriëen met natrium een halven dag op 100° verhit, dan is alles overgegaan in een donkere, vaste massa.

Dit geldt alles voor hexatriëen bereid volgens *A*.

Gemaakt uit vinylallylcarbinol polymeriseert het vlugger, nog sneller geschiedt dit bij het hexatriëen, verkregen uit de broom-additieproducten, zoodat het zich slechts enkele maanden goed houdt.

BESPREKING DER VERKREGEN RESULTATEN.

Laat ik thans trachten eenige eenheid te brengen in het aantal gegevens, die nu omtrent de eigenschappen van hexatriëen zijn bijeengebracht.

Het eerste vaste punt in de bespreking is dan: *zuiver hexatriëen 1.3.5 heeft de eigenschappen, vermeld onder N°. 15 der Tabel.*

Indien ik volledigheidshalve de specifieke exaltaties ($E\Sigma$) bereken, dan worden deze voor:

$$E\Sigma_\alpha = 5{,}11$$
$$E\Sigma_D = 5{,}39$$
$$E\Sigma_\beta - E\Sigma_\alpha = 1{,}26 = 136{,}5\ \%$$
$$E\Sigma_\gamma - E\Sigma_\alpha = 2{,}23 = 152\ \%.$$

De exaltaties der dispersie, in percenten uitgedrukt, veranderen niet door deze omrekening.

Dat deze gegevens betrekking hebben op *zuiver* hexatriëen, blijkt uit het smeltpunt, 't hoogste, dat voor deze koolwaterstof bereikt is. Het smeltpunt is bovendien weinig verschillend van dat der overige fracties van de op deze

wijze verkregen verbinding. Onzuiverheden waren bij dit praeparaat nagenoeg uitgesloten, want door uitvriezen veranderen de eigenschappen ternauwernood. De mogelijkheid bestaat, dat er een spoor dimeer bij was, bij 80° in den damp gevormd en desnoods iets geoxydeerd product.

De verwachting, dat op deze wijze zuiver hexatriëen gevormd zou worden, is dus uitgekomen. Deze uitkomst is te danken aan de volgende omstandigheden:

1°. Ik ben uitgegaan van een zuiver gekristalliseerd lichaam met constante samenstelling $C_6H_8Br_2$. Mogelijke onzuiverheden in 't eindproduct kunnen dus alleen òf in den loop der reactie gevormd òf toegevoegd zijn.

2°. De temperatuur, waarbij de reactie verloopt (80°), is lager dan die bij de andere bereidingen.

3°. De gevormde koolwaterstof destilleert over, zoo spoedig zij ontstaan is.

4°. De stoffen, gedurende de reactie toegevoegd, zijn gemakkelijk te verwijderen (alcohol, water).

5°. Een mogelijke invloed van het gevormde zinkbromide wordt zeer onwaarschijnlijk door de groote hoeveelheid absoluten alcohol en den korten tijd, dien 't zinkbromide in aanraking is met de koolwaterstof.

Nu we de gegevens voor het zuivere hexatriëen hebben, is het mogelijk na te gaan, welke de onzuiverheden kunnen zijn in de producten, bereid volgens *A* of *B*.

Ik wil echter eerst onderzoeken, welke overige wegen nog openstaan om ons tot het doel te voeren. Ik bedoel dus die, welke ons in staat stellen uit te maken, hoeveel onzuiverheid er in het ruwe hexatriëen aanwezig is of die 't ons mogelijk maken, 't zuivere hexatriëen als zoodanig er uit af te scheiden.

Allereerst zouden kunnen dienen elementair-analyse en dampdichtheidsbepaling.

Ze zijn beide voor ons doel te onnauwkeurig.

Elementair-analyse.

Voor C_6H_8 is het koolstofgehalte 90 %.
Voor C_6H_{10} „ „ „ 87,80 %.

Wanneer een praeparaat hexatriëen b.v. 10 % hexadiëenen bevat, maakt dit een verschil van 0,22 % in de uitkomst der analyse.

Mogelijke aanwezigheid van een lichaam C_6H_8 met anderen stand der bindingen of met ringbinding, oefent natuurlijk geen invloed uit.

De speciale moeilijkheid om een goede analyse te verkrijgen van een stof als 't hexatriëen laten we nu nog buiten beschouwing.

Moleculair gewicht.

Bij de bepaling van 't moleculair gewicht, zou bij 50 % diëenen de uitkomst gaan van 78 tot 79, dus de aanwezigheid van mogelijke onzuiverheden is op deze manier niet te controleeren.

Fractioneeren.

In het geval van het hexatriëen kon verwacht worden, dat deze zuiveringsmethode weinig zou baten. Immers, de kookpunten der bijgemengde koolwaterstoffen, voor zoover de opgaven daaromtrent eenig vertrouwen verdienen, liggen waarschijnlijk dicht bij dat van de zuivere stof. Bovendien had ik geen groote hoeveelheden hexatriëen ter mijner beschikking, in maximo ruim honderd gram, en tevens ging 't fractioneeren steeds met verlies gepaard door verdampen, oxydeeren en polymeriseeren.

Hieronder volgt een opgave der kookpunten van hexatriëen en van de mogelijke onzuiverheden [1]).

---

[1]) De opgaven voor de kookpunten der drie voorlaatste koolwaterstoffen verdienen weinig vertrouwen; voor hexadiëen 2.4 b.v. variëeren ze van 77° tot 89°, met een soortelijk gewicht bij 20° van 0,718 tot 0,773. Het ware te wenschen, dat een zelfde waarnemer deze hexadiëenen op verschillende manieren zou bereiden en zuiveren om tot betere gegevens voor de physische constanten te komen.

1.3 5 hexatriëen . . .	80°,3—81°
1.3 of 1.4 cyclohexadiëen . . .	81°,5
cyclohexeen . . .	82°,3
hexadiëen 2.4 . . .	78°—80°
hexadiëen 1.3 . . .	72°—74°
hexadiëen 1.4 . . .	64°—66°
hexadiëen 1.5 . . .	58°,5—59°,5.

Uitvriezen.

De zuivering van het hexatriëen door uitvriezen beloofde veel, gaf echter bij *A* en *B* niet de verwachte uitkomsten. De reden is te zoeken in de aanwezigheid van verontreinigende koolwaterstoffen, die een zeer laag smeltpunt bezitten en dus sterk dat van het hexatriëen omlaag drukken. Hierdoor kon het smeltpunt niet tot een maximum worden opgevoerd.

Ter contrôle van de zuiverheid is deze methode bij bereiding *C* voortreffelijk gebleken.

Er zijn nog twee punten, die besproken moeten worden, waardoor we een kijk hebben op de zuiverheid resp. onzuiverheid van 't hexatriëen, dat zijn: de invloed der polymerisatie en de vorming van dibromide uit broom en hexatriëen.

Invloed der polymerisatie.

Merkwaardig is reeds direct, dat 't zuivere hexatriëen volgens *C* zeer snel polymeriseert; na enkele weken is nog slechts de helft onveranderd overgebleven, terwijl het, bereid volgens *A* en 5 à 6 jaar bewaard, bij fractioneeren voor de helft nog beneden 80° kookt.

De conclusie is deze: *'t zuivere hexatriëen 1.3.5 polymeriseert zeer snel, de bijmengselen polymeriseeren niet of veel langzamer.*

Dan moet 't polymeriseeren een middel zijn om de bijmengselen te verkrijgen, jammer genoeg, dat dit gepaard gaat met het verdwijnen van het zuivere hexatriëen, hetwelk in dimeer en polymeer overgaat.

Prof. van Romburgh stelde ter mijner beschikking het

origineele, hier bereide praeparaat hexatriëen, dat, nu 6 jaar geleden, door PERKIN Sen. is onderzocht.

't Praeparaat was troebel door polymeren, die zich voor een klein deel ook vast tegen den wand hadden afgezet.

Van de 11 Gr. stof, in koolzuuratmosfeer gefractioneerd, hadden 5 Gr. een kookpunt lager dan 90°, de rest bestond uit polymeren.

Bij een tweede fractioneering kookte bijna alles van 75°—75°,25 (B = 767,4 mM.).

Er werd opgevangen een fractie kokend 75°—76° en deze verder onderzocht. De uitkomst ziet men in de Tabel onder N°. 4. In een brij van vast koolzuur en alcohol wordt 't praeparaat *niet* vast (—76°). 't Lage kookpunt sluit de overwegende aanwezigheid van cycloproducten uit.

Wat het kookpunt betreft, sluit 't zich dicht aan bij dat van 1.3 hexadiëen (72°—74°).

Gaan we nu de M. R. na, dan heeft men:

berekend voor $C_6H_{10}\overline{F}_2$:	gevonden:	
$M_\alpha = 28,77.$	$EM_\alpha = 0,52.$	$E\Sigma_\alpha = 0,65.$
$M_D = 28,97.$	$EM_D = 0,6.$	$E\Sigma_D = 0,75.$
$M_\beta - M_\alpha = 0,65.$	$E(M_\beta - M_\alpha) = 0,36 = 55\,\%.$	

Voor 1.3 of 2.4 hexadiëen (geconjugeerde dubbele binding) is waarschijnlijk $E\Sigma = 1.9.$ E Disp. = 50 %.

Voor 1.4 of 1.5 hexadiëen verdwijnt de exaltatie.

't Verdwijnen van 't zuivere hexatriëen en daarmee gepaard gaande 't verminderen der exaltatie is, zooals blijkt, door vergelijking van n°s 3 en 4 der Tabel, zeer frappant.

Daardoor vindt ook een ongedwongen verklaring de in haar soort hooge M. R., gevonden door PERKIN en door mij (Zie n°s 5 en 6), want deze praeparaten werden vrij vlug na de bereiding onderzocht. De n°s 7, 8, 9 en 10 daarentegen zijn, ten minste gedeeltelijk, *niet* direct na de bereiding onderzocht, geven dan ook lagere M. R.

Hoe de onzuiverheden ontstaan, kunnen we thans bij de bereidingen *A* en *B* nagaan; zooals reeds gezegd is, zijn onzuiverheden bij de bereiding *C* vrij wel uitgesloten.

Mogelijke onzuiverheden bij bereiding A.

De bijmengselen, die bij deze bereiding ontstaan, kunnen hun oorzaak vinden in 't s. divinylglycol, dan wel het gevolg zijn van de bereidingswijze. Door polymerisatie kan zich ook de hoeveelheid hexatriëen en diëenen veranderen.

Polymerisatie zal hoogstwaarschijnlijk zuiver hexatriëen en s. divinylglycol aan de opbrengst, resp. reactie, onttrekken en dus de relatieve hoeveelheid bijproducten doen toenemen. Bij een opbrengst van $\pm$ 40% wordt dus daardoor de hoeveelheid bijproducten percentsgewijs meer dan verdubbeld.

Hieruit volgt weer, dat 't hexatriëen zuiverder zal zijn, naarmate er minder polymeriseert bij de bereiding, naarmate er dus sneller verhit wordt.

Behalve door 't polymeriseeren *na* de bereiding, hebben we dus een tweede bron van ongelijkmatigheden der eigenschappen van hexatriëen: 't polymeriseeren *gedurende* de bereiding.

Ingeval gedurende de proef hexadiëenen uit hexatriëen zouden zijn gevormd, zou mierenzuur bij 200° reduceerend daarop moeten inwerken.

Waarschijnlijk lijkt dit me niet, beter is de tweede verklaringsmogelijkheid: onzuiverheid van het s. divinylglycol zelf.

Als onzuiverheid van s. divinylglycol zou kunnen voorkomen vinylaethylglycol (3.4 dihydroxyhexeen-1) of diaethylglycol (3.4 dihydroxyhexaan).

Deze lichamen zouden via de mierenzure-esters ontleed worden, onder vorming van hexadiëen-1.3 resp. hexeen 3.

Deze glycolen zouden hun ontstaan te danken kunnen hebben aan:

de reductie van 1 mol acroleïne + 1 mol propionaldehyde, resp. die van 2 mol propionaldehyde, dan wel aan de reductie van s. divinylglycol.

We kunnen theoretisch dus zoowel reductie hebben vóór als nà de condensatie.

Charon [1]) nam waar bij de reductie van crotonaldehyde, opgelost in 50 % azijnzuur, door middel van ijzervijlsel, butyraldehyde, butylalcohol, crotonalcohol.

Bij reductie volgens Griner met verkoperd zink verkreeg hij

60 % dipropenylglycol
3 % butyraldehyde
25 % crotonalcohol
geen butylalcohol.

Het bleek bovendien, dat volgens deze methode *niet* worden gereduceerd:

acetaldehyde, aceton,
isobutyraldehyde, crotonalcohol.

Een reductie van twee mol propionaldehyde tot een verzadigd glycol kunnen we dus bij de omstandigheden der proef uitschakelen. Daarnaast zou nog steeds mogelijk kunnen zijn, dat wèl gereduceerd wordt 1 mol acroleïne + 1 mol propionaldehyde.

Dat door reductie van acroleïne zich intermediair propionaldehyde vormt, wordt, behalve indirect door de aanwezigheid van propylalcohol na de reductie, ook nog waarschijnlijk gemaakt door proeven van van Romburgh en van Dorssen [2]).

Zij verkregen, door behandeling van acroleïne in ijsazijn met zinkstof, een lichaam, dat zij synthetisch konden bereiden door condensatie van s. divinylglycol met propionaldehyde.

Het is moeilijk een antwoord te geven op de vraag, in hoeverre propionaldehyde zich met acroleïne condenseert tot vinylaethylglycol.

Ik nam daartoe een proef door te reduceeren een mengsel van acroleïne en een aequivalente hoeveelheid formaldehyde. Als opbrengst verkreeg ik glycol, gelijk-

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. [7] **17**, 220 (1899).
[2]) Versl. Kon. Akad. Amst. **14**, 498 (1905).

kokend met 't s. divinylglycol, in normale opbrengst, berekend op de hoeveelheid acroleïne.

Door behandeling met phosphortribromide ontstond een vast dibromide, dat identiek bleek te zijn met 't dibromide bereid uit s. divinylglycol volgens GRINER.

Bewijzen doet deze proef echter niet veel. Immers de opbrengst aan dibromide is ± 20 % der theoretische òf m. a. w. 20 % van 't glycol is s. divinylglycol. In de rest kunnen alle onzuiverheden zich ophoopen. Hoogstwaarschijnlijk is er wel een grooter deel dan 20 % zuiver s. divinylglycol, maar een onzuiverheid van 10 % is reeds voldoende om de aanwezigheid van veel meer onzuiverheden in 't hexatriëen te verklaren.

Nemen we n.l. als tweede veronderstelling, wat zeer waarschijnlijk is, dat 't zuivere s. divinylglycol resp. de ester of 't hexatriëen 't snelst polymiseert, dan zullen bij de bereiding van hexatriëen volgens *A* de onzuiverheden zich ophoopen in 't reactieproduct terwijl het zuivere zich voornamelijk zal polymeriseeren tot de dikke stroop, die men aan 't einde der bereiding overhoudt.

Deze veronderstelling verklaart voldoende de bijmengselen, die bij de hexatriëenbereiding optreden en tevens de kleine opbrengst aan vast dibromide, verkregen bij de inwerking van phosphortribromide op 't glycol.

Men zou dus de opbrengst aan dibromide kunnen verbeteren, indien 't glycol via zijn tetrabromide kon worden gezuiverd. Men kon dan ook direct een zuiver en een onzuiver s. divinylglycol met elkaar vergelijken.

Hiermede is ook in overeenstemming de uitkomst van vergelijkende bromeeringen van hexatriëen, waarbij we tevens tot ons tweede punt komen:

De vorming van dibromide uit hexatriëen en broom.

Absoluut zuiver hexatriëen zal quantitatief vast dibromide moeten geven, terwijl onzuiver hexatriëen naar rato de opbrengst doet verminderen.

In den loop van dit onderzoek was gebleken, dat hexa-

triëen volgens *A*, bij bromeeren, naast vast, steeds ook een vloeibaar product geeft. Bovendien kon ik deze koolwaterstof, bereid volgens *C*, in zeer kleine hoeveelheden nog aantoonen als dibromide, zonder dat vloeibare bijproducten gevonden werden.

Toen ik dan ook 't hexatriëen N°. 4 der Tabel, dat zeer veel bijproducten moet bevatten, bromeerde, verkreeg ik alléén vloeibaar bromide. Misschien, dat er iets vast bromide in opgelost was, maar dit kan slechts zeer weinig geweest zijn.

Naast elkander werden hexatriëen *B* en hexatriëen *C* gebromeerd, de opbrengst aan vast dibromide was in 't geval *B* nog geen 50 %, in 't geval *C* 100 %.

Hexatriëen, bereid uit vast dibromide, gaat bij bromeeren weer quantitatief over in 't vaste dibromide.

Mogelijke bijmengsels bij bereiding B.

Hierover kunnen we kort zijn.

Hexatriëen, bereid uit vinylallylcarbinol, is zuiverder dan dat volgens *A*, hetgeen blijkt uit het hoogere smeltpunt en de grootere M. R.

Een deel van 't zuivere hexatriëen polymeriseert tot het dimeer, waardoor de opbrengst kleiner en het product onzuiverder wordt. Betere opbrengst zal misschien verkregen kunnen worden, wanneer door een stroom koolzuurgas het hexatriëen vlugger wordt weggevoerd.

Niettegenstaande deze relatieve zuiverheid, is 't soortelijk gewicht abnormaal hoog, 't kookpunt is ook niet verlaagd.

Theoretisch kan naast 1.3.5 hexatriëen ook 1.4.5 hexatriëen ontstaan door waterafsplitsing uit het carbinol:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH{=}CH_2 \begin{array}{l} \nearrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ \searrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}C{=}CH_2 \end{array}$$

Behalve de vorming van het 1.4.5 hexatriëen, waarvan niets bekend is, is hier die van cyclische isomeren niet uitgesloten.

Immers 1.4 cyclohexadiëen kookt bij 81°,5 en heeft 't hooge soortelijk gewicht $d_{4°}^{25°}=0,8333$.

Voor 1.3 cyclohexadiëen is bij gelijk kookpunt $d_4^{19°}=0,849$.

De invloed van weinig cyclisch isomeer is dus niet merkbaar in 't kookpunt, daarentegen in sterke mate in de dichtheid, weer minder in den brekingsindex, zooals te zien in de Tabel onder N°. 11 en 12.

Wanneer het 1.3.5 hexatriëen voldoende gepolymeriseerd is, zal het wellicht mogelijk wezen, met behulp van de constanten van 't overblijvende, te zien, welke de bijmengselen zijn.

Aan het einde van dit onderdeel dien ik nog een geheel andere verklaring te bespreken, die van de eigenaardige eigenschappen zou kunnen worden gegeven en wel eene *stereo-chemische verklaring*.

Reeds door VAN ROMBURGH en VAN DORSSEN is gewezen op de mogelijkheid van twee stereo-isomeren bij het hexatriëen, een cis- en een transvorm.

Men kan verwachten, dat deze verschillende moleculaire refractie en vooral dispersie zullen bezitten en wel de cis-vorm een kleinere dan de transvorm.

Zoo zijn de specifieke exaltaties van refractie en dispersie voor

esters van fumaarzuur (transvorm) 0,55 en 26 %
esters van maleïnezuur (cisvorm) 0,30 en 13 %.

Daar de dispersie van het hexatriëen niet zoo groot is, als de mogelijke analogie met allo-ocimeen zou doen verwachten, wordt dus voorloopig voor 't hexatriëen met het smeltpunt —10°, de cis-vorm waarschijnlijk. Meerdere gegevens omtrent acyclische triëenen zijn evenwel noodig, voordat hierover iets met zekerheid kan worden gezegd.

Ter verklaring van het verschil in eigenschappen van de volgens de verschillende methodes bereide koolwaterstof, kan men alles, wat ik als onzuiverheid beschouwd heb, ook aanzien als stereo-isomeren.

De twee middelste C-atomen in divinylglycol zijn asymmetrisch en met dezelfde groepen verbonden.

We hebben hier dus een geval als bij 't wijnsteenzuur.

Men kan 't glycol nu beschouwen als te zijn een mengsel van

a. glycol, inactief door inwendige compensatie en

b. glycol, bestaande uit gelijke hoeveelheden links- en rechtsdraaiend, dus racemisch.

Uit glycol *a* is met mierenzuur cis-hexatriëen, en uit glycol *b* trans-hexatriëen te verwachten.

Daar een proef, door Le Bel [1]) genomen, om het glycol te splitsen in de optische antipoden, niet gelukt is, zou de formule *a* grootere waarschijnlijkheid bezitten.

Bij de behandeling van 't glycol met phosphortribromide ontstaat evenwel, behalve het vaste bromide, dat als afgeleid van glycol *a* is te beschouwen, ook een vloeibaar product. Wellicht ware dit het bromide van glycol *b*.

Bij bereiding *A* zou dus een mengsel van cis- en trans-hexatriëen ontstaan, bij bereiding *C* slechts cis-vorm, terwijl bij bereiding *B* evenveel kans is op den cis- als op den transvorm.

In dit laatste geval zal de meest stabiele koolwaterstof (hier de cis-vorm?) wel hoofdzakelijk ontstaan.

Het voordeel van deze beschouwing is, dat hierdoor de cis-vorm voor 't hexatriëen *C* zeer waarschijnlijk wordt, te meer, daar overgang van cis- in transvorm buitengesloten is.

Voor den transvorm zal evenwel de M. R. grooter, misschien ook het kookpunt hooger zijn, dan voor den cis-vorm.

Dit klopt in 't geheel niet met de gevonden uitkomsten.

De verschillen tusschen de exaltaties gevonden in N°. 15 en N°. 4 der Tabel zijn te groot om door cis- of transvorm verklaard te worden.

Deze sterochemische verklaring is dus, behalve voor 't afleiden der formule van hexatriëen *C*, van weinig nut.

---

[1]) Griner, l. cit. pag. 373.

EENIGE REACTIES VAN 1.3.5 HEXATRIËEN.

Onder dit hoofd vereenig ik de beschrijving van enkele proeven, gedaan om, uitgaande van hexatriëen, te komen tot de synthese van s. divinylglycol of van een verzadigden zeswaardigen alcohol.

Ik trachtte hexatriëen te oxydeeren volgens WAGNER [1]) tot een hexiet.

Hexatriëen (8 Gram) werd gedruppeld bij een berekende hoeveelheid 2 % oplossing van kaliumpermanganaat, bij omstreeks 0°, waarin geroerd wordt door een, met een electromotor gedreven, roerder volgens WITT.

Nadat 't hexatriëen er bijgevoegd was, werd enkele uren 't geheel op lage temperatuur gehouden, vervolgens de overmaat van kaliumpermanganaat verwijderd met zwaveligzuurgas, afgefiltreerd van mangaanperoxyde en ingedampt. 't Residu werd met absoluten alcohol uitgetrokken, waarbij minerale bestanddeelen achterbleven, daarna de alcoholische vloeistof weer ingedampt. De stroop, die ik toen verkreeg, was niet tot kristallisatie te brengen, ook niet na langdurig verblijf in een vacuümexsiccator; er werd dus direct op hexiet gereageerd.

Met benzaldehyde en sterk zoutzuur ontstond geen benzalverbinding; met sterk mierenzuur, onder doorleiden van droog zoutzuurgas, vormde zich géén neerslag van een hexaformiaat van hexiet [2]).

Contrôleproeven met manniet lieten aan zekerheid niets te wenschen over.

Op verschillende manieren werd geprobeerd, van 't dibromide uitgaande, te komen tot 't divinylglycol of daarvan af te leiden verbindingen.

Koken van 't dibromide met zilveracetaat en ijsazijn gaf geen resultaat, evenmin als door dezelfde bewerking met hexabromide een definieerbaar product verkregen kon worden.

---

[1]) WAGNER B. B. **21**, 1230 (1888).
[2]) v. MAANEN, Diss. Utrecht 1909, pag. 42.

Een Grignard'sche reactie met geactiveerd magnesium en absoluten aether gaf, behalve onveranderd dibromide, alleen hexatriëen, dat weer als dibromide werd aangetoond; een magnesiumverbinding werd dus niet verkregen. Met kolloïdaal palladium en waterstof werd getracht 't dibromide te reduceeren, zonder 't broom te verwijderen, maar 't palladium vlokte uit en er werd broom onttrokken.

Een eigenaardig verloop hadden de proeven, ondernomen met het doel, een verbinding te verkrijgen van hexatriëen met zwaveldioxyde.

Leidt men in afgekoeld hexatriëen droog zwaveldioxyde, dan wordt wèl veel geabsorbeerd, maar er ontstaat géén vaste verbinding en bij verwarmen ontwijkt 't gas weer.

Leidt men 't gas echter in een mengsel van water en hexatriëen, dan neemt 't hexatriëen eerst zwaveligzuur op, tot het naar beneden zinkt, en gaat dan vervolgens, vooral bij schudden, over in een witte, harde, amorphe massa.

Bij affiltreeren en nog sterker bij afzuigen verdwijnt 't neerslag. Brengt men wat op een horlogeglas, dan verdwijnt het tot op een zeer klein deel na; men moet het dan ook afzuigen in een atmosfeer van zwaveligzuurgas.

Met loog verwarmd in een destilleerkolf, geeft de vaste verbinding een destillaat uit twee lagen bestaande, de bovenste laag bedroeg evenwel zoo weinig, dat van een onderzoek op hexatriëen moest worden afgezien.

HOOFDSTUK III.

HET UIT S. DIVINYLGLYCOL VERKREGEN PRODUCT C_6H_8O.

Bereiding.

Deze verbinding werd 't eerst afgescheiden uit de hooger kokende fracties van het hexatriëen als een zwak gekleurde vloeistof, die bij omstreeks 150° kookte. Steeds werd bij de hexatriëenbereiding volgens A dit lichaam in kleine opbrengst verkregen, indien de voorzorg was genomen, 't ruwe hexatriëen niet te wasschen met verdunde loog of sodaoplossing, omdat anders deze stof veranderd wordt. Door de vorming van een semicarbazon, een phenylhydrazon en van een verbinding met zuurnatriumsulfiet, kon de aanwezigheid van een carbonylgroep aangetoond worden.

Daar het lichaam bovendien reageerde met pyrocatechinekoolzuurhydrazide [1]), is het zeer waarschijnlijk een aldehyde.

't Waarschijnlijkst was het ontstaan dezer verbinding door pinakonomzetting uit s. divinylglycol, dan zou de formule zijn: $(CH_2{=}CH)_2{=}CH{-}CH{=}O$.

Ik trachtte het aldehyde in grootere opbrengst te verkrijgen door dit glycol met sterk mierenzuur enkele dagen te koken of door snelle destillatie van een mengsel van glycol en sterk mierenzuur.

---

[1]) Ann. **300**, 135 (1898).

De opbrengst was echter onder die omstandigheden zeer klein.

Daar de verbinding misschien door 't sterke zuur polymeriseert, werden nog proeven genomen om het te verkrijgen door middel van 50 % mierenzuur of azijnzuur, waarmede ik divinylglycol gedurende 5 uren aan een opstijgenden koeler kookte of langzaam destilleerde.

De opbrengst bleef evenwel zeer klein.

't Beste verschaft men zich dit lichaam, zooals intusschen de Heer J. W. Le Heux, chem. doct^{s}, gevonden had, door s. divinylglycol met phtaalzuur of phtaalzuur-anhydride te verwarmen. Bij een temperatuur ver onder 't kookpunt van glycol destilleert het aldehyde met water over. Uit 150 Gr. glycol en 20 Gr. phtaalzuur-anhydride verkreeg ik zoo een destillaat, uit twee lagen bestaande, waaruit zich na wasschen der bovenste laag met water, drogen en fractioneeren, 12 Gr. ruw product liet afscheiden. De opbrengst is dus nog steeds klein.

Eigenschappen.

Als hoofdfracties werden na langdurig fractioneeren verkregen:

a. een vloeistof van 150°—153° kokende, die lichtgeel gekleurd was en een S. Gew. had $d_{4°}^{10°}=0,9653$ en

b. een kleurlooze vloeistof kokende van 153°—155° met een S. G. $d_{4°}^{10°}=0,9703$.

De analyse der eerste fractie gaf: 74,55 % C en 8,67 % H, terwijl de theorie vereischt voor C_6H_8O: 75 % C en 8,13 % H.

Moleculairgewichtsbepaling volgens Victor Meyer in anilinedamp (t = 183°):

0,1089 Gr. stof verplaatsen 24 cM^3. lucht van t = 16,5°, B = 768,3 mM.

Volgens Hofmann bij 100°:

0,0254 Gr. stof.
h = 763,5 mM. t = 16,5°.
h′ = 637 „ t′ = 100° v = 43 cM^3.

Hieruit gevonden:

volgens VICTOR MEYER M = 107,2.
„ HOFMANN M = 100,5.
theorie voor C_6H_8O: M = 96.

De moleculaire refracties van *a* en *b* verschilden zeer weinig:

gem. gevonden:		berekend voor $C_6H_8O\overline{|}_2$:
M_α	28,0	28,78
M_D	28,2	28,98
M_β	28,7	29,44
M_γ	29,2	29,83

Voegt men bijeen: een alcoholische oplossing van het aldehyde, een waterige oplossing van semicarbazide en vervolgens een druppel azijnzuur, dan ontstaat direct quantitatief een wit, gekristalliseerd neerslag, het semicarbazon, smeltpunt 201°—202°.

De elementairanalyse van deze verbinding gaf de volgende resultaten:

I. 0,3054 Gr. stof gaven 0,2041 Gr. H_2O en 0,6156 Gr. CO_2.
II. 0,3581 „ „ „ 0,2370 „ „ „ 0,7229 „ „

Dus gevonden I: 7,47 % H en 54,96 % C.
II: 7,35 % H en 55,04 % C.
berekend voor $C_7H_{11}N_3O$: 7,24 % H en 54,86 % C.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,1615 Gr. stof gaven 37,4 cM^3. N, t = 14°,6, B = 769,6 mM.

Dus gevonden: 27,4 % N.
berekend: 27,4 % „

Het phenylhydrazon ontstaat door bijeen te voegen alcoholische oplossingen van aldehyde en phenylhydrazine. Het vormt kleurlooze kristallen van smeltpunt 75°—77°, die zich door licht en lucht rood kleuren.

Stikstofbepaling:

0,2344 Gr. stof gaven 29,8 cM^3. N bij t = 11°, B = 746,5 mM.

Gevonden 14,82 % N.
theorie voor $C_{12}H_{14}N_2$ 15,05 % „

De identiteit van de stof, verkregen als bijproduct bij de hexatriëenbereiding *A*, en van 't lichaam gemaakt uit glycol en phtaalzuur, blijkt uit de identiteit van de uit beiden verkregen semicarbazonen. (Gelijk smeltpunt, ook na menging).

Voegt men bij —10° broom bij een oplossing van het aldehyde in methylalcohol, dan wordt ongeveer één molecule broom direct geaddeerd, bij meer broom verdwijnt de kleur niet meer; bij verwarmen ontwijkt veel broomwaterstof. Het ruwe bromide is kleurloos, vloeibaar, wordt door afkoelen niet vast; in vacuo verhit, ontleedt het.

Met zuur natriumsulfiet ontstaat uit het aldehyde een wit neerslag van een bisulfietverbinding.

Ik trachtte het lichaam te zuiveren, zoowel via de bisulfietverbinding als door het semicarbazon.

Uit de bisulfietverbinding wordt evenwel met loog of zuur geen aldehyde teruggewonnen.

Het semicarbazon, gekookt met 15 % zwavelzuur, werd zwart; aldehyde werd niet vrijgemaakt, evenmin als bij koken met oxaalzuuroplossing.

Wrijft men het semicarbazon samen met phtaalzuuranhydride en leidt men vervolgens stoom door het mengsel, dan ontstaat geen aldehyde.

Om te trachten het oxim te verkrijgen, werd eenige uren aan een opstijgenden koeler gekookt een mengsel van:

1°. 2 Gr. aldehyde,
1,5 „ zoutzuur zout van hydroxylamine,
2 „ natriumacetaat,
water en alcohol tot alles opgelost is.

2°. 2 Gr. aldehyde,
0,5 „ zoutzuur zout van hydroxylamine,
4,5 „ bariumcarbonaat, en alcohol.

In beide gevallen ontstond met water een vloeibare laag, maar het gelukte mij niet het oxim, indien het al gevormd mocht zijn, vast te verkrijgen.

Structuur van het aldehyde.

Volgens de elementairanalyse en de dampdichtheidsbepaling is de formule C_6H_8O.

Bovendien is vastgesteld de aldehydfunctie en de aanwezigheid van één dubbele binding.

Door den genetischen samenhang met s. divinylglycol kwam ik eerst tot de formule:

$$(CH_2{=}CH_2){=}CH{-}HC{=}O.$$

Hiertegen zijn echter twee gewichtige bezwaren aan te voeren:

1°. De dichtheid der acyclische $\alpha\beta$ onverzadigde aldehyden variëert van 0,84 tot 0,89.

Ik vind echter als dichtheid 0,96 à 0,97.

2°. De M. R. is *kleiner* dan de berekende.

De overige onderzochte $\alpha\beta$ onverzadigde aldehyden, hebben allen een M. R. *grooter* dan de berekende.

Door de groote dichtheid kwam ik op de gedachte, of een cyclische formule voor C_6H_8O niet beter zou voldoen.

De dichtheid en de M. R. komen zeer goed overeen met die van andere cyclische $\alpha\beta$ aldehyden.

De M. R. wordt in dit geval berekend op een lichaam C_6H_8O (carbonyl-zuurstof) met slechts één dubbele binding.

Berekende M. R.		gevonden exaltatie:
M_α	27,09	0,93
M_D	27,25	0,96
M_β	27,62	1,1
M_γ	27,93	1,25

Daar het moleculairgewicht 96 is, zijn deze uitkomsten ongeveer gelijk aan EΣ Refr. en Disp.

Gevonden EΣ Refr. = 0,93 E Disp. = 38 %.

Voor een cylisch $\alpha\beta$ aldehyde worden dergelijke waarden gevonden.

De conclusie is dus, dat aan deze verbinding wellicht de structuur van een $\alpha\beta$ onverzadigd cyclisch aldehyde kan toekomen.

Om de structuur-formule verder vast te stellen, zullen meerdere proeven gegevens moeten verschaffen.

Daar ik door omstandigheden, van mijn wil onafhankelijk, aan een bepaalden promotiedatum gebonden werd, moest ik deze onderzoekingen, die dus slechts een voorloopig karakter dragen, tot mijn leedwezen afbreken.

Noot bij de correctie: Bij het naslaan der litteratuur bleek $\triangle^1$ cyclopenteenaldehyde, welke structuur ik voor mijn product waarschijnlijk heb gemaakt, een semicarbazon te geven [1]) met een smeltpunt van 208°. Smeltpunt van mijn semicarbazon gecorr. 206°—207°.

---

[1]) Ann. **347**, 327 (1906).

ERRATUM.

In de inhoudsopgave onder Hoofdstuk III staat:

het keton, lees: *het aldehyde.*

TABEL DER PHYSISCHE CONSTANTEN, GEVONDEN VOOR 1.3.5 HEXATRIËEN.

N°.	Waarnemer	Kookpunt °C.	Smeltpunt °C.	Soort. Gew.	t°	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	Exaltatie voor				blz.
												M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
1	v. ROMBURGH	78,5—80	—	0,7565	10	—	1,4986	—	—	—	31,03	—	2,53	—	—	16
2	v. ROMBURGH	77—78,5	—	0,749	13,5	—	1,4884	—	—	—	30,82	—	2,32	—	—	17
3	PERKIN Sen.	77,9—79	—	0,7407	16,2	1,4782	—	1,5027	1,5196	30,59	—	2,32	—	0,61	1,08	17
4	MULLER	75—76	< —60	0,7411	16,8	1,4547	1,4597	1,4729	—	29,29	29,57	1,02	1,07	0,27	—	43
5	„	75—77	—	0,7452	9,6	1,4760	1,4825	1,4991	1,5153	30,34	30,66	2,07	2,16	0,51	0,94	32
6	„	77—78,5	—	0,7505	9,6	1,4812	1,4882	1,5058	1,5223	30,37	30,74	2,10	2,24	0,57	1,01	32
7	„	76,9—77,3	—	0,7504	9,3	1,4744	1,4805	1,4968	1,5121	30,01	30,34	1,74	1,84	0,46	0,84	32
8	„	77,3—78	—	0,7531	9,3	1,4784	1,4846	1,5015	1,5174	30,11	30,45	1,84	1,95	0,50	0,91	32
9	„	—	—55 tot —46	0,7452	14,3	1,4663	1,4721	1,4873	1,5014	29,78	30,09	1,51	1,59	0,40	0,73	34
10	„	—	—47 tot —32	0,7425	14,3	1,4777	1,4843	1,5019	1,5184	30,50	30,86	2,23	2,36	0,56	1,03	34
11	„	80,4—82	—37,5 tot —32	0,7608	16,8	1,4965	—	1,5240	1,5447	30,77	—	2,5	—	0,73	1,32	34
12	„	80,3—82	—34,5 tot —29	0,7745	16,8	1,4911	—	1,5152	1,5350	29,94	—	1,67	—	0,5	1,07	34
13	„	80,5—82	—11,5 tot —9,5	0,7369	15,7	1,5067	1,5153	1,5393	1,5623	32,32	32,78	4,05	4,28	0,99	1,76	35
14	„	80,3—82	—12 tot —10	0,7365	16,0	1,5062	—	1,5388	1,5618	32,31	—	4,04	—	0,90	1,76	36
15	„	80,3—82	—11,5 tot —9,5	0,7355	16,7	1,5063	1,5150	1,5390	1,5620	32,36	32,82	4,09	4,32	1,01	1,78	36

Volgens de theorie is $M_\alpha = 28,27$
$M_D = 28,5$
$M_\beta - M_\alpha = 0,74$
$M_\gamma - M_\alpha = 1,17$

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

1.3.5 hexatriëen, bereid uit 3.4 dibroomhexadiëen 1.5 heeft de cis-structuur.

II.

Voor het aether-alkylmagnesiumhalogenide, dat bij de reactie van GRIGNARD ontstaat, is de formule van dezen te verkiezen boven die van BAYER ez VILLIGER [1]).

III.

Het voorstel van EULER, om synthetische enzymen met den uitgang *-ese* aan te duiden, is ongemotiveerd [2]).

IV.

Uit de proeven van EHRENHAFT is niet af te leiden, dat electrische ladingen bestaan kleiner dan het z.g. elementairquantum [3]).

V.

De electrische ontlading in een buis volgens GEISSLER behoeft niet met temperatuurverhooging gepaard te gaan.

VI.

De formule, gegeven door LORD RALEIGH [4]), waaruit de verbreeding der spectraallijnen in verband met de rotatie

---

[1]) Zie Journ. f. pr. Ch. [2] **88**, 1 (1913).
[2]) Zie Journ. of Physiol. **46**, 238 (1913).
[3]) Physik. Zeitschr. **11**, 619 (1910).
[4]) Scientific Papers, vol. IV p. 17 N°. 199.

der moleculen berekend kan worden, is alleen voorwaardelijk juist.

VII.

In een keerpunt zijn drie samenvallende raaklijnen.

VIII.

Magneetkies en Troiliet zijn identiek.

IX.

Bij de verbranding van kooloxyde ontstaat primair mierenzuur [1]).

X.

Het phasenevenwicht van de phosphorus, voorgesteld door SMITS, steunt op onvoldoende experimenteele gegevens [2]).

XI.

Acetaldehyde is geen tusschenproduct bij de alcoholgisting.

XII.

De formule, door HARRIES [3]) aan de natuurcaoutchouc gegeven, is beter dan die van PICKLES [4]).

---

[1]) WIELAND B. B. **45**, 679 (1912).
[2]) Versl. Kon. Akad. Amst. 28 Dec. 1912.
[3]) B. B. **38**, 1196 (1905).
[4]) J. Ch. Soc. **97**, 1085 (1910).