

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

---

Nr. 35. Amsterdam, 29 Augustus 1908. 5<sup>e</sup> Jaargang.

---

INHOUD: Prof. I. F. EYKMAN, Over Synthese van eenige aromatische zuren. — Dr. A. W. K. DE JONG, Komt in de Java-coca kristalliseerbare cocaïne voor? — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Chem. Jaarboekje 1908--'09.

---

## Over Synthese van eenige aromatische zuren.

DOOR

I. F. EYKMAN.

In eenige vorige Nos. <sup>1)</sup> van dit weekblad heb ik eenige voorloopige mededeelingen gedaan over addities van aromatische koolwaterstoffen aan laktonen en onverzadigde zuren etc. met behulp van aluminiumchloride en daarbij aangevoerd, dat deze additie kon berusten op de vorming van HCl-additieprodukten, welke dan de gewone FRIEDEL-CRAFFT'sche synthese mogelijk maken. Bij verder onderzoek bleek echter deze interpretatie zonder meer niet geheel te kunnen bevredigen. Reeds het feit, dat met *monochloorazijnzuur* geen resultaat werd verkregen onder omstandigheden, die bij het  $\gamma$ -*chloorboterzuur* tot eene kwantitatieve condensatie voerden, wijst er op, dat het aanwezig zijn van een halogeenaatoom op zich zelf geen voldoende voorwaarde voor het intreden der condensatie is. Ook verschillende andere halogeengesubstitueerde zuren, die ik onderzocht, n.l.  $\alpha$  *chloorpropionzuur*,  $\alpha$  *broomboterzuur*,  $\alpha$  *broomisovalerianaanzuur*,  $\alpha$  *broomstearinezuur*,  $\beta$  *joodpropionzuur*,  $\beta$  *chloorpropionzuur* gaven evenmin gladde condensatie, niettegenstaande de ingrediënten c<sup>a</sup> 4 weken bij matige warmte hadden ingewerkt. Uitgaande van 5--10 g. dezer halogeengesubstitueerde zuren kon in geen dezer gevallen een aromatisch

---

<sup>1)</sup> A<sup>o</sup>. 1904, N<sup>o</sup>. 29; A<sup>o</sup>. 1905, N<sup>o</sup>. 14; A<sup>o</sup>. 1907, N<sup>o</sup>. 44.

zuur worden afgescheiden, doch werd het grootste gedeelte onveranderd en in geheel zuiveren staat teruggewonnen. Dit was zelfs het geval met  $\alpha$  chloorcrotonzuur, hoewel hierin, behalve een halogeenatoom, nog een dubbelbinding aanwezig is. Daarentegen gelukte de synthese gemakkelijk en oogenschijnlijk kwantitatief bij  $\alpha$  broomphenylazijnzuur en bij  $\beta$  phenyl  $\beta$  broompropionzuur.

Daar nu bij de aliphatische zuren de halogeenatomen op de  $\alpha$ - of  $\beta$ -plaats veel vaster gebonden zijn dan op de  $\gamma$ -plaats, en ook vaster dan in bovengenoemde aromatische halogeen-gesubstitueerde vetzuren, zoo blijkt ook bij carbonzuren slechts bij voldoende losse binding van het halogeenatoom vervanging door phenyl plaats te vinden. Daarmede vervalt dan echter de noodzakelijkheid om de additie van benzol aan laktonen en onverzadigde zuren etc. aan de voorafgaande omzetting in halogeen-gesubstitueerde zuren toe te schrijven.

Zelfs bleek, dat uit de wijze waarop deze onverzadigde zuren halogeenwaterstof addeeren, geen zekere conclusie mocht worden getrokken, noch omtrent het al of niet intreden der condensatie, noch omtrent de plaats, waar de phenylgroep intreedt.

Zoo bijv. gaf crotonzuur, ofschoon met halogeenwaterstof bij voorkeur  $\alpha$  halogeen-boterzuur vormend, niettemin met  $\text{AlCl}_3$  en benzol condensatie, doch werd daarbij niet  $\alpha$ - doch  $\beta$ -phenylboterzuur gevormd; daarentegen werd uit  $\beta$ -methylocrotonzuur een aromatisch zuur verkregen, waarin de phenylgroep zeer waarschijnlijk op de  $\alpha$ -plaats is geaddeerd.

Kaneelzuur,  $\alpha$ -methyl- en  $\alpha$ -aethylkaneelzuur gaven de overeenkomstige  $\beta$ -phenylgesubstitueerde zuren, daarentegen werd uit atropazuur, dat met  $\text{HCl}$  bij voorkeur  $\beta$ -chloorhydratropazuur vormt,  $\alpha$ -phenylhydratropazuur verkregen. Met  $\beta$ -methylatropazuur trad geen condensatie in, terwijl uit  $\alpha$ -phenylkaneelzuur, dat volgens MULLER <sup>1)</sup> eerst bij  $125^\circ$  zich met  $\text{HCl}$  verbindt, bij gewone temperatuur kwantitatief  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenylpropionzuur gevormd werd.

Wat de bereidingswijze der onderstaande zuren betreft, geschiedde deze geheel als vroeger aangegeven; met het oog op de ervaring bij crotonzuur (l.c.) opgedaan, werden de ingrediënten meestal ca 4 weken bij ca  $30^\circ$  staan gelaten, ofschoon ongetwijfeld bij vele zuren deze tijd zeer belangrijk kan worden verkort.

---

1) B.B. 26, 661.

$\beta$ . *Phen. n. boterzuur*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

10 g. zuiver crotonzuur, 13 g.  $\text{AlCl}_3$  en 50 g. benzol werden 4 weken bij ca.  $30^\circ - 40^\circ$  staan gelaten. Na geheele ontleding van het gevormde aluminiumzout met  $\text{HCl}$  werd de gefiltreerde en gewasschen benzoloplossing met ammonia uitgeschud, na filtratie het zuur vrijgesteld en in petroleum opgenomen. Het na verdamping resteerende en bij verminderden druk gedestilleerde zuur (Kpt.  $140^\circ - 145^\circ$  bij 3 mM.) werd bij bekoeling allengs vast en smolt, uit petroleumether omgekristalleerd, bij  $37^\circ - 38^\circ$ .

0.1323 g. = 8.7 cc  $\frac{\text{N}}{1.07}$  loog; dus Aeq. Gew. = 163, ber.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  = 164.

Het *amide* <sup>1)</sup> vormt kleurlooze naaldjes, die bij  $106^\circ - 107^\circ$  smelten; oplosbaarheid in benzol 0.52 % bij  $14^\circ.5$  <sup>2)</sup>. Het *anilide* smelt bij  $136^\circ - 137^\circ$ .

Ofschoon het smeltpunt van het door mij verkregen zuur het best overeenstemt met dat van het  $\beta$ . *phenylisoboterzuur* (sm.  $37^\circ$ ) en ook het amide hiervan volg. EDELEANU bij  $109^\circ$  smelt, derhalve eveneens vrij goed overeenstemt met het door mij gevonden smeltpunt,  $106^\circ - 107^\circ$ , was toch de identiteit met dit zuur weinig aannemelijk, daar in dit geval een verschuiving van een methylgroep moest hebben plaats gevonden.

Van de twee zuren, die volgens de synthese uit crotonzuur wel konden worden verwacht, n.l.  $\alpha$  en  $\beta$ . *phenyl. n. boterzuur*, is het eerste weinig bekend. NEURE <sup>3)</sup> verkreeg het volgens de methode van V. MEIJER uit benzylcyanide, aethyljodide en vaste natron. Voor het smeltpunt geeft hij op  $42^\circ$ . \*Het tweede zuur daarentegen is in den laatsten beter bekend geworden door de onderzoekingen van G. SCHROETER <sup>4)</sup>, die het door reductie van  $\beta$ -methylkaneelzuur met natriumamalgaam verkreeg. S. nu heeft van dit  $\beta$ -methyl *n. boterzuur*, waarvoor hij het smeltpunt  $39^\circ - 40^\circ$  opgeeft, <sup>5)</sup> eenige derivaten beschreven, waardoor

1) Alle hier vermelde amiden en aniliden heb ik bereid door verhitting van de ammoniak- en anilinezouten in toegesmolten, grootendeels geëvacueerde buizen op ca.  $230^\circ - 250^\circ$ . Zij werden ten slotte in vac. gedestilleerd en door omkristallisatie meestal uit benzol verder gezuiverd.

2) 8.2508 g. benzoloplossing bij  $14^\circ$  gaven 0.0444 g. = 0.53% amide; een tweede bepaling met het onopgelost gebleven gedeelte 7.1408 g. bij  $15^\circ$  = 0.0368 g. = 0.515 %.

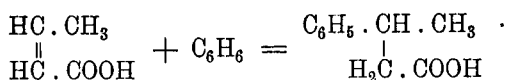
3) A. 250, 154.

4) B. B. 1907, 1595.

5) Herhaalde bepalingen met doorschijnende kristallen gaven mij steeds smeltpunten tusschen  $37^\circ$  en  $38^\circ$ , dus een paar graden lager dan door S. wordt opgegeven.

het mij gemakkelijk werd de identiteit met het door mij verkregen zuur vast te stellen. Geheel overeenkomstig de opgaven van S. toch verkreeg ik door zachte verwarming met 3 p. 75 procentig  $\text{HNO}_3$  een bij  $164^\circ$  smeltend *p. nitrozuur*, dat door zachte verwarming met 10 p.  $\text{HNO}_3$  (s.g. 1.52) en 7.5 p.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in het bij  $140^\circ$  smeltend *o. p. Dinitrozuur* overging.

Daar nu het zuur van SCHROETER geen twijfel omtrent zijn konstitutie toelaat op grond van de synthese van het  $\beta$ -methylkaneelzuur uit acetophenon, joodazijnester en magnesium, zoo volgt hieruit met zekerheid, dat crotonzuur bij inwerking van benzol en  $\text{AlCl}_3$   *$\beta$ -phenyl-n. boterzuur* levert



Voor de refractometrische konstanten werden de volgende waarden gevonden, die volkomen in overeenstemming zijn met vroeger bepaalde waarden voor verschillende andere phenyl gesubstitueerde vetzuren <sup>1)</sup>.

		$n - 1$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4}$
$d = 1.0202$	r. 1.48869	78.56	46.37	103.51
	$\alpha$ 1.48923	78.64	46.41	103.62
$t = 80^\circ.6$	f. 1.49323	79.29	46.74	104.41
	v. 1.50103	80.54	47.36	106.96
$MV. = 160.75$	$\beta$ 1.50303	80.84	47.51	106.33
	c. 1.50503	81.18	47.68	106.75
	i. 1.50891	81.81	47.99	107.52

Ook konden, voor zooverre de kristallen toelieten, nog eenige metingen gedaan worden, die de Héer H. S. VAN KLOOSTER, assistent a/h. mineralogisch instituut alhier, op mijn verzoek de welwillendheid had uit te voeren.

*$\beta$ -phenylboterzuur. Monoklien.*

Kristallen zuilvormig, met groote hoekanomaliën, v.n. i/d. prismenzone, reflexbeelden onduidelijk.

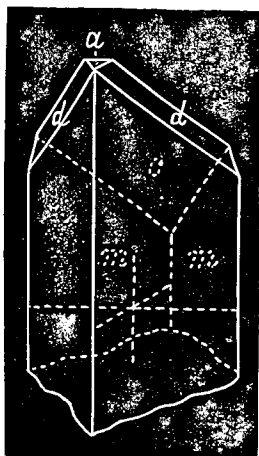
Waargenomen vormen:

m {110}, c ( $\bar{1}01$ ) sterk glanzend.

d {132} smalle afknottingsvlakken.

a (001) eindvlak, klein of niet aanwezig.

<sup>1)</sup> Rec. T. XII (1893) p. 184; Chem. W. 1904, No. 25.



Gemeten (normalen hoek)	aantal metingen
$m : m = (\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}0) = *101^{\circ}8'$	(8)
$m : c = (\bar{1}10 : \bar{1}01) = *65^{\circ}23'$	(10)
$c : d = (\bar{1}01 : 132) = *76^{\circ}32'$	(10)
	berekend :
$c : a = (\bar{1}01 : 001) = \pm 42^{\circ}40'$	41^{\circ}51'
$\bar{1}01 : \bar{1}00$	49^{\circ}1'
	<hr/>
$\beta$ berekend	90^{\circ}52'
Assenverhouding :	1.22 : 1 : 1.08.

Werd nu in plaats van benzol *toluol* gebezigd voor de condensatie met crotonzuur (15 g. crotonz. 20 g.  $\text{AlCl}_3$  en 70 g. toluol), zoo werd na  $3\frac{1}{2}$  week inwerking slechts onveranderd crotonzuur teruggewonnen (sm.  $71^{\circ}$ . Aeq. gew. door titratie 86, ber.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ , 86).

Wij hebben hier derhalve ten opzichte van het verschillend gedrag van benzol en toluol een analoog geval als vroeger vermeld werd bij de condensatie van angelica-lakton. Met benzol gaf dit een *diphenyl*-, met toluol slechts een *monotolyl* derivaat <sup>1)</sup>. Ook bij campherzuuranhydride openbaarde zich dit verschil inzoverre met benzol een phenyl derivaat onder uittreding van CO, met toluol daarentegen een totyl derivaat, voor een groot deel zonder uittreding van CO, werd gevormd. <sup>1)</sup>

#### *Phenylisopentanzuur.*

5 g. zuiver  $\Delta^1$  *Isopenteenzuur* (sm.  $69^{\circ}$  Kpt.  $118^{\circ}_{45}$ ), bereid uit  $\alpha$  *Broomisopropylazijnester* (KAHLBAUM), met 6 g.  $\text{AlCl}_3$  en 50 g. benzol als voren behandeld, gaven bij destillatie in vac. van het afgezonderde zuur een klein lichter kokend gedeelte van onveranderd gebleven  $\Delta'$  *Isopenteenzuur*, terwijl de rest bij 20 mM. bij circa  $170^{\circ}$ – $180^{\circ}$  kookte en na omkristallisatie uit petroleumether groote kristallen vormde, die bij  $58^{\circ}$ – $59^{\circ}$  smolten (Stolp.  $57^{\circ}.4$ )

$0.1244 \text{ g.} = 7.5 \frac{\text{N}}{1.07} \text{ cc. loog;}$

duis Aeq. gew. = 178, ber.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 178$ .

Het *amide* smolt bij  $68^{\circ}$ , het *anilide* bij  $121^{\circ}$ . Met 75 proc.  $\text{HNO}_3$  zacht verwarmd werd een nitrozuur verkregen, dat, uit alcohol omgekristalliseerd, bij  $175^{\circ}$  smolt.

<sup>1)</sup> Chem. W. 1907. No. 44.

Voor de refractometrische konstanten werd gevonden :

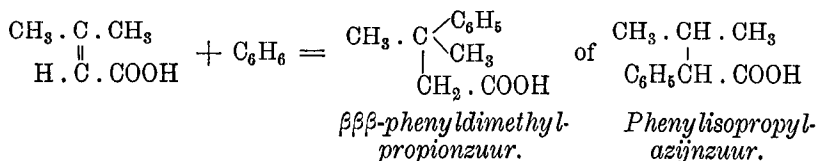
		$n - 1$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4}$
$d = 1.0175$	r. 1.49349	86.33	50.88	113.69
	$\alpha$ 1.49405	86.43	50.93	113.81
$t = 79^\circ.2$	f. 1.49789	87.10	51.15	114.64
	v. 1.50558	88.45	51.94	116.29
$MV = 174.94$	$\beta$ 1.50741	88.77	51.98	116.69
	c. 1.50950	89.13	52.28	117.14
	i. 1.51322	89.78	52.60	117.94

Ook deze waarden, welke slechts met circa 2 g. konden bepaald worden, zijn in geheele overeenstemming met de vroeger voor phenylvetzuren (l.c.) gevondene. Voor de identificering van dit zuur bood de litteratuur niet de noodige gegevens. Van de twaalf theoretisch mogelijke phenylpentaanzuren zijn er namelijk slechts vier bekend, n.l.:

1.  $\delta$ -phenylpentaanzuur  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  Sm.  $58^\circ - 59^\circ$
2.  $\alpha\alpha$ -phenylisopropylazijnzuur  $C_6H_5 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot COOH$  Sm.  $51^\circ - 52^\circ$
3.  $\beta$ -phenyl  $\alpha$ -aethylpropionzuur  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot COOH$  in koudmakend mengsel nog vloeibaar.
4.  $\gamma$ -phenylpentaanzuur  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  Sm.  $c^a 13^\circ$ .

Evenals bij het phenylboterzuur komt ook hier het gevonden smeltpunt nauwkeurig overeen met dat van een dezer zuren, het  $\delta$ -phenylvaleriaanzuur, waarmee echter het verkregen zuur bezwaarlijk identiek kan zijn. Om te dien opzichte allen twijfel weg te nemen, heb ik van dit  $\delta$ -phenylvaleriaanzuur<sup>1)</sup> het amide en het anilide bereid. Zij smolten respectievelijk bij  $104^\circ - 105^\circ$  en  $85^\circ - 86^\circ$ , zoodat hiermede de identiteit met zekerheid is buitengesloten.

Volgens de synthese nu kunnen slechts de beide volgende konstitutes in aanmerking komen :



Daar het beschikbare materiaal geen uitvoerig onderzoek toeliet, heb ik beproefd een keuze tusschen deze beide nog onbekende zuren

1) Het werd bereid door verhitting van  $\Delta^2$  phenylpentenzuur (uit cinnamylacrylzuur) met 3 p. IH, 0.2 p. rooden P. en 0.6 p. ijsazijn in toegesmolten buis op  $170^\circ - 180^\circ$ . Uit petroleumether omgekristalliseerd smolt het bij  $59^\circ$ .

te doen, door er de PERKIN'sche synthese op toe te passen, daar alleen het eerste wegens de  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  groep daarvoor geschikt zou moeten zijn.

Onder luchtafsluiting werd het droge natriumzout met benzaldehyde en azijnzuuranhydride een paar dagen op waterbad verhit, het produkt met verdunde loog behandeld en onveranderd gebleven benzaldehyde met ether uitgeschud. De afgezonderde alkalische vloeistof gaf na aanzuring slechts een olieachtige afscheiding, die zeer gemakkelijk in petroleumether oploste, allengs kristalliseerde en onveranderd zuur bleek te zijn. De proef werd bij hogere temperatuur (circa  $160^\circ - 170^\circ$ ) herhaald, doch ook hier werd bij behandeling van het afgescheiden zuur met petroleumether slechts onveranderd zuur naast kaneelzuur (sm.  $132^\circ$ ) verkregen. Een derde proef werd daarom genomen door het met  $\text{PCl}_5$  bereide zuurchloride met droog natriumzout en benzaldehyde ca. 10 uur op  $180^\circ$  te verhitten.

Ook hier echter werd weder nagenoeg alle zuur onveranderd teruggewonnen zonder eenige waarneembare vorming van een benzalverbinding.

Op grond dezer negatieve uitkomsten wordt het dus waarschijnlijk dat het uit dimethylacrylzuur ontstane zuur is *Phenylisopropylazijnzuur*.

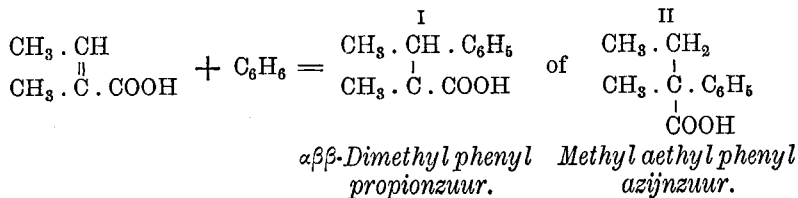
*Tolylisopentaanzuur.*

Op dezelfde wijze als met benzol werd ook de condensatie van  $\Delta^1$  *Isopenteenzuur* met toluol verricht en hier een nagenoeg kwantitatieve opbrengst aan aromatisch gesubstitueerd zuur verkregen. Het kookte grotendeels vrij konstant bij  $178^\circ_{21 \text{ mm.}}$ , doch heb ik het nog niet kristallijn kunnen verkrijgen.

Ook ten opzichte van toluol gedraagt zich dus het  $\Delta^1$  *Isopenteenzuur* geheel verschillend van *Crotonzuur*.

*Phenylhydrotiglinezuur.*

2 g. Tiglinezuur, 3 g.  $\text{AlCl}_3$  en 15 g. benzol, op de gewone wijze behandeld, leverden een aromatisch zuur, dat na omkristallisatie uit benzol + petroleumether zuiver werd verkregen en bij  $132^\circ$  smolt. Welk der beide nog onbekende zuren:



hier gevormd werd heb ik voorloopig niet verder nagegaan, met het oog op de geringe beschikbare hoeveelheid en den zeer hoogen prijs van het tiglinezuur. Vermoedelijk bezit het de konstitutie I.

*αα-Diphenylazijnzuur* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> CH . COOH.

Uit 10 g. *αα-Broomphenylazijnzuur* (praep. v. SCHUCHARDT, sm. 84°) in 50 g. benzol opgelost en op de gewone wijze met AlCl<sub>3</sub> behandeld, werd een zuur verkregen, dat, in vac. gedestilleerd, na omkristallisatie uit benzol + petroleumether bij 148°–149° smolt en bij titratie een aeq. gew. bezat, overeenkomende met C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Het zuur was dus het bekende *αα-diphenylazijnzuur*, dat reeds op verschillende andere wijzen was verkregen, nl. door reductie van *benzilzuur* met HJ en P<sup>1)</sup>, door inwerking van *phenylbroomazijnzuur*, benzol en zinkstof<sup>2)</sup>, door verhitting van *Diphenyldichloorathyleen* met NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>3)</sup> en verder uit het op verschillende wijzen verkregen nitriël<sup>4)</sup>. JENA geeft voor het smeltpunt op 145°–146°. FRIEDEL en BAHLSONN 148°.

*ββ-Diphenylpropionzuur* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> CH . CH<sub>2</sub> COOH.

10 g. *kaneelzuur* in benzol opgelost etc. leverde een zuur, dat zich voor een groot deel bij de ontleding van het aluminiumzout met HCl reeds afscheidde. Het benzol werd daarom met stoöm afgeblazen en het gezamentlijke zuur in ether opgenomen. In vac. gedestilleerd en uit kokenden benzol omgekristalliseerd smolt het bij 151°–152° (ongecorr.) = 154°–155° (gecorr.). Het door titratie bepaalde aeq. gew. stemde met C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> overeen.

Voor het smeltpunt van het in glinsterende blaadjes uit benzol kristalliseerende *amide*, werd gevonden 125°–126°, voor het uit alkohol omgekristalliseerde *anilide* 177°–178°.

De beide zuren, die volgens de synthese uit kaneelzuur kunnen ontstaan, nl. *αβ-* en *ββ-diphenylpropionzuur*, zijn bekend. Het eerste smelt bij 91° (MEYER, B.B. 1888, 1312), het tweede bij 151° (HENDERSON Soc. 59, 734), zoodat het uit kaneelzuur door mij verkregen zuur is *ββ-Diphenylpropionzuur*.

Dit werd verder nog bewezen door oxydatie met KMnO<sub>4</sub>. Bij extractie van het gevormde mangaanperoxydehydraat met ether, kon

1) JENA, ZINSEK, KLINGEMANN. A. 155, 84, B.B. 24, 3556, A. 275. 84.

2) SYMONS & ZINCKE. A. 171, 122.

3) FRITCH & FELDMANN. A. 306, 81.

4) ANSCHÜTZ, ROMIG. A. 233, 349. FRIEDEL, BAHLSONN. Bl. 33, 590, uit Diphenylbroommethaan met Hg(CN)<sub>2</sub>. MICHAËL, JEANPRÊTE, BB 25, 1615 uit amandelzuurnitriël met benzol en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



benzophenon worden afgescheiden, dat door het smeltpunt van zijn uit alcohol omgekristalliseerd oxime (140°) werd geïdentificeerd.

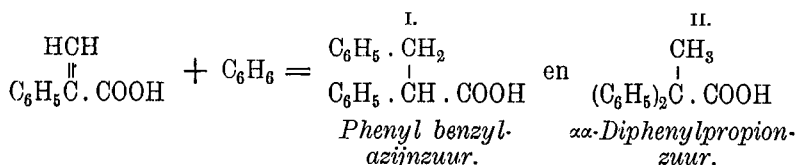
Bovendien werd hetzelfde zuur ook verkregen door uit te gaan van  $\beta$ . $\beta$ -broomphenylpropionzuur (praep. v. SCHUCHARDT, Sm. 93°).

HENDERSON verkreeg dit zuur door verhitting van Diphenylisobarnsteenzuur op 180° (l.c.), LIEBERMANN en HARTMANN (BB. 25, 960, 2124) naast weinig phenyleendiphenyldipropionzuur door verwarming van kaneelzuur of allokaneelzuur met 90 %  $H_2SO_4$  op 50°.

$\alpha$ -Diphenylpropionzuur,  $CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COOH$ .

3 g. zuiver  $\alpha$ -phenylacrylzuur (atropazuur MERCK), 3 g.  $AlCl_3$  en 20 g. Benzol werden 3 weken staan gelaten. Na ontleding met  $HCl$  en ijs werd de benzol met stoom afgeblazen en het zuur in ether opgenomen. De etherische oplossing werd met verdunnen ammoniak geschud, alles op zuigfilter gefiltreerd en de ammoniakale oplossing met zoutzuur gepraecipiteerd. Het zich afscheidende, licht bruinegekleurde zuur werd in vac. gedestilleerd en uit benzol omgekristalliseerd. Sm. 173°–174°. Titratie overeenstemmende met een phenylhydratropazuur  $C_{15}H_{14}O_2$ .

Volgens de synthese kunnen uit atropazuur ontstaan



Beide deze zuren zijn bekend. Het eerste smelt bij 91°<sup>1)</sup>, het tweede bij 173°<sup>2)</sup>. Het uit atropazuur ontstane zuur is dus  $\alpha$ -Diphenylpropionzuur, hetwelk THÖRNER & ZINCKE verkregen door oxydatie van *Methyldiphenylaceton* en BÖTTINGER<sup>3)</sup> door inwerking van benzol op een bij –10° bereid mengsl van 1 vol. pyrodruivezuur en 10 vol.  $H_2SO_4$ .

$\alpha$ -Phenylcrotonzuur.  $CH_3 \text{ CH} : \text{C}(C_6H_5) \text{ COOH}$ .

Ca 3 g.  $\alpha$ -phenylcrotonzuur (=  $\beta$ -methylatropazuur) in 30 g. benzol opgelost en verder geheel als atropazuur behandeld, gaf een in vac. gemakkelijk destilleerbaar zuur, dat na eenmalige omkristallisatie uit

1) A. MEYER, B.B. 21, 1312; W. WISLICENUS & GOLDSTEIN, B.B. 28, 818.

2) THÖRNER & ZINCKE, B.B. 11, 1993.

3) B.B. 14, 1595.

benzol het onveranderde smelpunt 135–136 (ongec.) bezat en ook bij titratie het aeq. gew. van het oorspronkelijke zuur bleek te bezitten (gev. 161, ber.  $C_{10}H_{10}O_2 = 162$ ). Er had dus geenerlei condensatie plaats gevonden. Aangezien de mogelijkheid bestond, dat het  $\beta$ -methylatropazuur, zooals dit volgens OGLIALORO <sup>1)</sup> uit phenylazijnzuren natron, paraldehyde en azijnzuuranhydride verkregen wordt, een dimeer is (analoog aan de truxillzuren ten opzichte van kaneelzuur) en dus wellicht het uitblijven der condensatie aan het gemis eener dubbelbinding was toe te schrijven, heb ik van het teruggewonnen zuur nog eenige ebulloskopische bepalingen gedaan in absoluten alkohol.

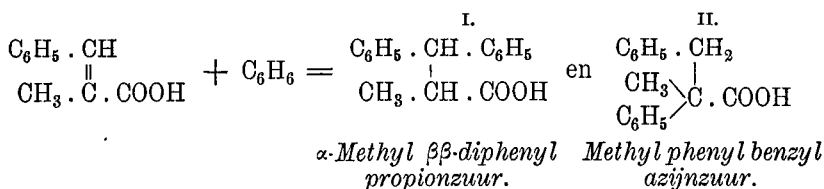
g.	cc.	%	$\Delta$	K. ber. op $C_{10}H_{10}O_2$
0.1552	9.97	1.557	0.14	14.5
0.3562	10.09	3.53	0.39	13.3
0.4902	10.32	4.75	0.42	14.4

waaruit de enkelvoudige formule volgt.

*$\alpha$ -Methyl  $\beta,\beta$ -diphenylpropionzuur*  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3)COOH$ .

10 g.  *$\alpha$ -methylkaneelzuur* opgelost in 60 g. benzol gedurende 14 dagen met  $AlCl_3$  staan gelaten en het benzol na ontleding met  $HCl$  en ijs gefiltreerd, gewasschen en met verdunde warme ammonia uitgeschud (bij gebruik van onverdunde ammonia ontstaat een brei van het ammoniazout). De ammoniakale oplossing, op zuigfilter gefiltreerd, werd met zoutzuur neergeslagen, waarbij het zuur zich nagenoeg kleurloos en half vloeibaar afscheidt, doch spoedig geheel vast wordt. Na droging in vacuo gedestilleerd werd het uit benzol omgekristalleerd. Sm.  $161^\circ$ . Bij titratie stemde het aeq. gew. weder nauwkeurig met de formule  $C_{16}H_{16}O_2$ .

Van de beide zuren, die volgens de synthese kunnen ontstaan zijn:



is alleen het laatste bekend en smelt bij  $126^\circ$  <sup>2)</sup>, zoodat voor het door mij verkregen zuur (Sm.  $161^\circ$ ) de formule I overblijft. Zij werd verder

1) Gaz. chim. 15, 514.

2) JANSSEN, A. 250, 137. Uit hydratropazuurnitriël, benzylchloride en vaste natron.

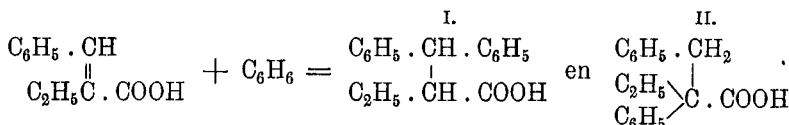
bewezen door de afscheiding van benzophenon bij oxydatie met  $\text{KMnO}_4$ , dat door het smeltpunt van het oxime ( $139^\circ - 140^\circ$ ) werd geïdentificeerd. Voor het smeltpunt van het *amide* werd gevonden  $123^\circ$ , voor dat van het *anilide*  $181^\circ$ . De *methylester*, bereid door de oplossing van het zuur in methylalkohol met  $\text{HCl}$  te verzadigen etc., smolt in vac. gedestilleerd en uit petroleumether omgekristalliseerd bij  $84^\circ - 85^\circ$ .



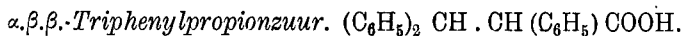
4 g.  $\alpha$ -aethylkaneelzuur (phenylangelicazuur), in 30 g. benzol opgelost, leverde op de gewone wijze als  $\alpha$ -methylkaneelzuur behandeld, een zuur, dat na destillatie in vacuo en omkristallisatie uit kokenden benzol bij  $167 - 168^\circ$  smolt.

Het *amide* smelt bij  $150^\circ$ , het *anilide* bij  $211^\circ$ . Titratie overeenstemmend met bovenstaande formule.

Beide zuren, die hier ontstaan kunnen, zijn nog onbekend.



In analogie met het uit  $\alpha$ -methylkaneelzuur verkregen zuur mag voor het uit  $\alpha$ -aethylkaneelzuur<sup>1)</sup> ontstane zuur de formule I worden aangenomen.



7 g.  $\alpha$ -phenylkaneelzuur<sup>2)</sup>, opgelost in 200 cc. benzol en 6 g.  $\text{AlCl}_3$ , leverde een zuur, dat in volledig vacuo zich liet destilleeren en uit ether werd omgekristalliseerd, daarbij echter eenigszins moeilijk van een gele bijmenging te bevrijden was.

Bij de verestering door verzadiging der aethylalkoholische oplossing met  $\text{HCl}$  scheidde zich bij verdunning met water, naast een kleiner gedeelte van gevormden ester, het grootste gedeelte van het zuur onveranderd uit.

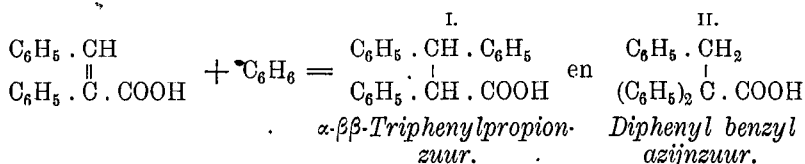
Door behandeling met verdunde loog werden beide gescheiden. De alcoholische oplossing, na nog met ether te zijn uitgeschud, scheidde bij aanzuring het triphenylpropionzuur in fijne naalden volkomen wit

<sup>1)</sup>  $\beta$ -alkylkaneelzuren, die door de SCHROETER'sche synthese toegankelijk zijn geworden hoop ik o. m. later te onderzoeken.

<sup>2)</sup> Praeparaat welwillend door den heer H. G. WINTER bereid uit phenylazijnz. natron en benzaldehyde. Sm.  $172^\circ$ .

en zuiver af. Sm. 222°–223°, terwijl de gevormde ester, in vac. gedestilleerd en uit alcohol omgekristalliseerd, glinsterende blaadjes vormt met Sm. 122°–123°. Bij titratie van het zuur werd het juiste aeq. gew. gevonden.

Van de beide zuren, die hier ontstaan, kunnen:



is het tweede alleen bekend en door NEURE<sup>1)</sup> verkregen uit diphenylacetonitriël, benzylchloride en NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Het smelt bij 162°, zoodat voor het door mij verkregen zuur de formule I mag worden aangenomen.

Groningen, Chem. Universiteits Lab., Juli 1908.

## Komt in de Java-coca kristalliseerbare cocaïne voor?

DOOR

A. W. K. DE JONG.

Dr. G. VAN DER SLEEN deelt in de Indische Mercur van 25 Februari hierover het volgende mede:

„Terwijl het tot nu toe steeds practisch onmogelijk was, cocaïne direct uit Java-coca af te scheiden, en de fabrikanten ze niet wilden koopen, omdat ze geen cocaïne bevatte, geeft Dr. DE JONG het gehalte tot in 0.01% nauwkeurig op. Zoolang dit alles theorie blijft is er niets tegen, doch Dr. DE JONG<sup>1)</sup> gaat het op de practijk overbrengen en zegt: „Plukt men van de Java-coca de eerste bladeren, dan bezitten deze een groot alcaloïdgehalte, waaruit echter met nog al veel kosten zuiver cocaïne verkregen wordt. Bij het gebruiken echter van de oude bladeren verkrijgt men een veel lager gehalte aan alcaloïden, maar kan men hieruit met minder kosten cocaïne bereiden.”

„Alles graue Theorie. Java-coca bevat practisch geen cocaïne. De cocaïne van Dr. DE JONG is de amorphe cocaïne of theoretische cocaïne, doch de fabrikant vraagt naar echte cocaïne en die isoleert men

<sup>1)</sup> A. 250, 143.

onmiddellijk uit grootbladerige coca, maar uit de Java-coca is dit practisch niet mogelijk."

Ofschoon uit het Java-coca-alcaloïd geen cocaïne wordt afgezonderd, maar het mengsel in zijn geheel ontleed en hieruit ecgonine bereid wordt, was het met het oog op mijn methode voor het bepalen van de samenstelling van coca-alcaloïd noodig, na te gaan of deze zout neergeschreven meening van Dr. VAN DER SLEEN juist is. Door middel van genoemde methode had ik toch gevonden, dat in het alcaloïd der oude bladeren procentsgewijze meer cocaïne moest voorkomen dan in dat der jonge bladeren, en ben ik dus begonnen met een hoeveelheid oude bladeren te extraheeren en het alcaloïd te onderzoeken. Ongeveer 90 gram alcaloïd werden hiertoe gebruikt.

Het alcaloïd werd in verdund zwavelzuur opgelost, waarbij de kleine overmaat door loog werd geneutraliseerd tot juist een zwakke troebeling van afgescheiden alcaloïd optrad. Daarna werd de berekende hoeveelheid loog, benodigd om de hoeveelheid aan het alcaloïd gebonden zwavelzuur te neutraliseeren, in drie gelijke hoeveelheden toegevoegd, zoodat drie alcaloïd-fracties verkregen werden. De derde fractie werd na inenten met een korreltje cocaïne bij staan vast. Na gefractionneerd praecipiteeren uit zwavelzuuroplossing werd als derde fractie van deze fractie een alcaloïdmengsel verkregen, dat na inenten met cocaïne na enkele oogenblikken vast werd. Om de cocaïne uit deze fractie af te zonderen werd zij in alcohol opgelost, de oplossing onder een exsiccator uitgedampt en de verkregen kristallen van de oplossing door middel van de pomp gescheiden en nog met wat alcohol nagewasschen. Daarna werden de kristallen opgelost in petroleumaether en de oplossing langzaam aan de lucht verdampt, waardoor prachtige kristalrosetten verkregen werden. Na drogen smolten zij bij 94–95° (smeltpunt van cocaïne 98°) en was het draaiingsvermogen in chloroformoplossing  $[\alpha]_D = -15^\circ.4$ , terwijl volgens de formule  $[\alpha]_D = -(15.827 + 0.0058489)$  berekend werd  $-16^\circ.4$ .

Hieruit volgde reeds met zekerheid dat de stof, die verkregen werd, cocaïne was. Zij werd nog gezuiverd door haar op te lossen in verdund zwavelzuur en daarna een verdunde kaliumpermanganaatoplossing toe te voegen, tot de kleur ook na enkele minuten nog rood bleef. Het smeltpunt was nu 96–97°,  $[\alpha]_D = -16^\circ.1$ , terwijl berekend was  $[\alpha]_D = -16^\circ.4$ . De zoutzuur-splitsingsprodukten waren identiek niet die van cocaïne. Hieruit volgt dus dat in het alcaloïd der oudere bladeren cocaïne voorkomt.

Dezelfde bewerking werd vervolgens toegepast op het alcaloïd der

jonge bladeren, dus op het alcaloïd, zooals het in de fabrieken voor de synthetische bereiding van cocaïne gebruikt wordt. Ook ongeveer 90 gr. alcaloïd werden verwerkt.

De derde fractie vertoonde na inenten met cocaïne na 24 uur nog weinig neiging vast te worden. Na echter de derde fractie nogmaals in drie fracties verdeeld te hebben, werd de laatste hiervan door inenten na eenigen tijd half vast. Op gelijke wijze als boven werd medegedeeld, werd hieruit cocaïne afgezonderd, die door middel van haar smeltpunt en draaiingsvermogen als identiek met de gewone cocaïne werd bevonden.

Uit deze gegevens volgt tevens dat in het alcaloïd der ouderè bladeren meer cocaïne voorkomt dan in dat der jongere, daar toch bij gefractionneerd neerslaan als derde fractie bij het eerste een mengsel werd verkregen, dat door inenten grootendeels kristalliseerde, terwijl dit bij het andere niet het geval was.

Het is mijn plan het alcaloïd ook verder te onderzoeken en hoop ik binnenkort hierover meer mede te deelen.

*Buitenzorg, Juni 1908.*

(Ingekomen bij de Redactie 22 Juli 1908).

---

### Boekaankondigingen.

Lehrbuch der gerichtlichen Chemie in zwei Bänden. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von GEORG BAUMERT, M. DENNSTEDT und F. VOIGTLÄNDER. Erster Band, XVI und 490 Seiten, mit 53 eingedruckten Abbildungen. FRIEDRICH VIEWEG und SOHN. Braunschweig 1907.

Het tweede deel van dit Leerboek werd reeds vroeger (dit Weekblad 3, 526, 1906) aangekondigd. Dit deel behandelt het opsporen en identificeeren van vergiften in lijkdeelen, urine, voedings- en genotmiddelen, voorwerpen van dagelijksch gebruik, water, lucht en bodem, waarbij tevens gelet wordt op fiskale onderzoekingen en onderzoekingen met betrekking tot den invloed van rook op den plantengroei.

Een oordeel omtrent juistheid en voldoende uitvoerigheid van een werk als dit kan eerst bij langdurig gebruik in het laboratorium worden verkregen. Eene oppervlakkige kennismaking met den inhoud van dit boek geeft echter den indruk, dat men met een zeer praktisch werk te doen heeft, waarin de resultaten der jongste onderzoekingen op elk gebied zijn opgenomen.

De mededeeling op blz. 71: „in der Glühhitze und bei Ausschluss von Sauerstoff wird der Arsenwasserstoff unter Abscheidung von metallischem

Arsen in seine Elemente zerlegt" is misleidend, daar die ontleding bij iedere temperatuur plaats vindt en reeds bij 300° met duidelijk merkbare snelheid. Het geldt hier niet een opvatting van formeelen, maar van essentieelen aard, die bij een formuleering als de bovenstaande bij het experimenteeren tot het maken van fouten aanleiding kan geven. E. C.

Leerboek der bijzondere scheikunde door Dr. J. KRAMERS, S. J.; eerste deel, metalloïden. Nijmegen, L. C. G. MALMBERG, 1908, 296 blz.

In dit Weekblad werd onlangs (blz. 329) het „Leerboek der algemeene scheikunde" van denzelfden schrijver aangekondigd. Het nu ontvangen boek sluit zich daarbij aan en werd geschreven om als handleiding te dienen bij zijn onderwijs aan de Hoogere Burgerschool en wel *naast* zijn leerboek der algemeene scheikunde.

Het behandelen van het algemeene en het systematische gedeelte in twee boeken heeft voor- en nadeelen. Voor den beginnenden leerling lijkt het ons een bezwaar; later echter — vooral bij de „algemeene repetitie" — komt het groote voordeel voor den dag.

Duidelijk en overzichtelijk is het boek in hooge mate; zoowel wat de behandeling en indeeling, als de druk en figuren betreft. De kennismaking er mede bevelen wij gaarne aan.

---

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### *Aangenomen als Leden:*

Dr. G. VAN DER SLEEN, te Haarlem.  
J. KNOPPERS, Apotheker, te Meppel.  
C. F. L. KNUFMAN, te Soerakarta.

### *Adresveranderingen:*

F. LIEBERT, Scheik. Ing., naar Hoofdgracht 19, den Helder.  
Dr. J. J. VAN ECK, Wasstraat 38, Leiden.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,  
Amsterdam, Da Costakade 104.

---

## Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. Besl. is: 19. aan Dr. H. WEFERS BETTINK, met ingang van 1 October, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als hoogleeraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, met dankbetuiging voor de door hem gedurende vele jaren in die betrekking bewezen diensten.

20. benoemd tot gewoon hoogleeraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan die universiteit, om onderwijs te geven in de artsenijsbereidkunde, de toxicologie, de analytische en mikro-chemie, Dr. N. SCHOORL, buitengewoon hoogleeraar aan de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam.

Van den nieuw-benoemden hoogleeraar plaatsten wij onlangs een levensbericht en een lijst zijner publicaties (dit Weekblad 1908, blz. 392). Van den aftredenden hoogleeraar nemen wij in deze aflevering een zoodanige mededeeling op. Zijn portret komt voor in het Chemisch Jaarboekje 1908—1909, dat in September verschijnt.

*Noot.* Door een vergissing van den zetter is het tweede gedeelte van bovenstaand bericht, betreffende de benoeming van Dr. N. SCHOORL, in het vorig nummer weggelaten, waarom het nu weder in zijn geheel wordt opgenomen.

De Heer H. D. STEENBERGEN, technoloog, is benoemd als leeraar aan het Instituut POUTSMA te Leeuwarden.

Bij Kon. besluit van 25 dezer is tijdelijk benoemd tot leeraar aan de Rijks H. B. S. te Winterswijk, Dr. N. H. HOGERVORST, te Amsterdam.

Op de aanbeveling ter benoeming van een leeraar in de scheikunde aan de H. B. S. met 5-j. cursus te Arnhem zijn geplaatst: 1. Dr. H. E. HOLLSBOER, te Rotterdam; 2. de Heer B. H. VAN RUIJVEN, te Heerenveen; 3. Dr. W. MIDDELVELD VIERSEN, te Utrecht.

De Minister van Binnenlandsche Zaken brengt ter kennis, dat met 16 October 1908 aan de Rijks H. B. S. te Venlo zal te vervullen zijn de betrekking van leeraar in de natuurkunde, de scheikunde en de natuurlijke historie.

Het aantal wekelijks gegeven lesuren bedroeg gedurende den cursus 1907/1908 16; in den cursus 1908/1909 zal het echter vermoedelijk hooger zijn.

Zij, die voor deze betrekking in aanmerking wenschen te komen, gelieven zich vóór 2 September a.s. aan te melden bij den inspecteur van het middelbaar onderwijs K. TEN BRUGGENCATE (tijdelijk adres: gebouw der Rijks H. B. S. te Utrecht), eventueel met opgave van het getal dienstjaren door hen als leeraar aan een gymnasium of eene H. B. S. doorgebracht. (St.Ct.)

Aan de volgende studenten is, ter ondersteuning in hunne studiën, van Rijkswege eene beurs van f 300 per jaar verleend:

Voor het tijdvak van 1 September 1908 tot en met 31 Augustus 1909 te Groningen aan den Heer E. REINDERS, in de faculteit der wis- en natuurkunde.

Over het tijdvak van 1 September 1908 tot en met 31 Augustus 1909 is, ter ondersteuning in hunne studiën, van Rijkswege eene beurs van f 450 verleend aan ieder der volgende studenten aan de Technische Hoogeschool te Delft, de H.H.: J. J. WERST, D. VAN DER WANT, E. C. N. VAN HOEPEN, W. F. GISOLF, L. N. M. DE WEERD, J. DEKKER, G. F. VAN DER WANT en Mej. N. DE RAADT, in de afdeling der scheikundige technologie en mijnbouwkunde.

*Premier congrès international du froid.* Dit congres wordt van 5 tot 10 October 1908 te Parijs gehouden in de Sorbonne. Het secretariaat is gevestigd te Parijs, 10 Rue Denis-Poisson (17<sup>e</sup>), telefoon 531.79, telegram-adres Kryos-Paris. Het congres omvat de volgende secties: I. Les basses températures et leurs effets généraux. II. Matériel frigorifique. III. Application du froid à l'alimentation. IV. Application du froid aux autres industries. V. Application du froid au commerce et aux transports. VI. Législation. De officieele vertegenwoordigers van ons land zijn, voor het openbaar onderwijs: Prof. Dr. H. KAMERLINGH ONNES, voor landbouw en handel de Heeren F. B. LÖHNIS en C. G. VATTIER-KRAANE, voor de visscherij de Heer I. M. BOTTEMANNE, voor openbare werken de Heeren S. E. HAAGSMA en J. A. ROESSINGH VAN IJERSON. Het Nederlandsche Komitee bestaat uit: Z. E. de Minister van Landbouw, Handel en Nijverheid en Prof. Dr. J. D. VAN DER WAALS, eerevoorzitters, Prof. Dr. H. KAMERLINGH ONNES, voorzitter en Prof. Dr. J. P. KUENEN, algemeen secretaris. Het secretariaat is gevestigd in het Cryogeen-Laboratorium der Universiteit te Leiden. Het Komitee telt verder 34 leden. De directies der verschillende spoorwegen geven 50 tot 60% reductie aan de congresleden. Deze moeten ter verkrijging dier reductie een bulletin invullen, dat aan het Programma is gehecht en dit vóór 1 September aan den algemeenen secretaris van het congres, 10 Rue Denis-Poisson te Parijs, zenden. Een drietal belangwekkende excursies zal plaats vinden. Voor nadere bijzonderheden zij men verwezen naar het Programma, dat op aanvraag aan het algemeene secretariaat en wellicht ook aan het Nederlandsche secretariaat te Leiden verkrijgbaar is.



Prof. Dr. H. WEFERS BETTINK. De op 1 October a.s. aftredende hoogleeraar in de artsenijbereidkunde enz. aan de Universiteit te Utrecht, werd 17 Maart 1839 te Utrecht geboren, waar zijn vader apotheker was. Hij kwam als leerling bij hem in de apotheek en legde in 1859 het apothekersexamen af. In 1865 slaagde hij voor het staatsexamen, dat hem toegang verleende tot de Universiteit. Na in 1866 het candidaats- en in 1868 het doctoraal-examen te hebben afgelegd, werd hij in October 1868 benoemd tot leeraar aan de R. H. B. S. te Sappemeer. Den 18<sup>den</sup> Januari 1870 promoveerde hij te Utrecht tot doctor in de wis- en natuurkunde op een proefschrift, getiteld „Onderzoekingen over de oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in water en den invloed, dien sommige zouten daarop uitoefenen”. In Mei van dat jaar werd hij benoemd tot directeur der Gemeente-Burger-Dag- en Avondschool te Utrecht. Vanaf het einde van 1877 (hij hield zijn intrede den 15<sup>den</sup> December) was hij, als hoogleeraar aan de Universiteit te Utrecht, belast met het onderwijs in de pharmacie, waarbij later nog eenige vakken kwamen, die hij, omdat zij niet werden gegeven, voor zijn rekening nam. Tevens had hij het opper-toezicht over de militaire pharmaceutische studenten voor Ned.-Indië, was hij van 1876-1898 lid van den Geneeskundigen Raad, van af 1902 buitengewoon lid van den Centralen Gezondheidsraad en vervulde hij nog andere maatschappelijke functies.

Behalve zijn dissertatie schreef hij, naast tal van rapporten over verschillende onderwerpen en dagbladartikelen van socialen, wetenschappelijken of particulieren aard, het volgende:

1875. Met M. SALVERDA: Handleiding tot de kennis der natuur (het natuurkundig gedeelte is van W. B.).
1877. Het verleden, het heden en de toekomst der pharmacie (inaugurale rede).
1880. Chios-terpentijn, Pharm. Weekblad.  
Rattekruid in stroop, HAAXMAN's Tijdschr.
1883. Legën, een strychninehoudende stof,  
Geschiedenis der pharmacie te Utrecht, Navorscher.
1884. Voorzorgen bij het opsporen van arsenicum, Pharm. Weekbl.  
Met VAN DISSEL, Reduceerend vermogen van ptomainen, HAAXMAN's Tijdschr.
1886. Rede gehouden bij het 10-jarig bestaan van Unitas Pharmac., Pharm. Weekbl.  
Legën en dendang-kevers, HAAXMAN's Tijdschr.  
Beschouwingen over het Ontwerp van Wet op de artsenijbereidkunde, brochure.
1888. Verduurzaamde melk, Pharm. Weekbl. Sept.  
Poelch Padak, HAAXMAN's Tijdschr.  
Chineesch middel tegen diphtherie, *ibid*.
1889. Vervalsching van Sirup-Rub. Id., Ned. Tijdschr. v. pharm. chem. en tox.  
Vervalsching van cremor-tartari, *ibid*.  
Antiaris toxicaria, *ibid*.  
Ident. reactie op sulfonal, *ibid*.
1890. Poelch Pandak, *ibid*.
1891. Onzuivere sulfas Chinini, *ibid*.  
Onderzoek van levertraan, *ibid*.  
HCN in bladeren van *Kigellaria africana*, *ibid*.  
Vrij zuur in zuur reageerende metaalverbindingen.
1892. Plantenvetten in levertraan. Feestnummer bij het 50-jarig bestaan der Ned. Maatsch. t. b. der Pharm.
1893. Zwaveligzuurhoudende kartons, Ned. Tijdschr. v. pharm., chem. en tox.  
Aantoonen van urine in drinkwater, *ibid*.  
Met C. VAN EMBDEN, Onderzoek van een schriftvervalsching, *ibid*.  
Phosphorusvergiftiging, *ibid*.
1894. Bepaling van vluchtige stoffen in zeep, *ibid*.  
Twee vervalschingen van handelswaren (zeep en gort), *ibid*.
1895. Gewijzigde reactie op Santonine, *ibid*.  
Ferropyrine, *ibid*.  
Met B. SJOLLEMA, Maltos cannabis, *ibid*.
1896. Met J. VAN EYK, Sulphume geneesmiddelen, *ibid*.
1897. „ „ Kreosoot en kreosootpreparaten, *ibid*.

- Prof. P. C. PLUGGE, In Memoriam.  
Invloed van lichtgas op doffe verf, Schilderscourant, 1 Mei.  
Internat. Pharm. Congres, Ned. Tijdschr. v. pharm.
1898. Scheik. laboratorium en nieuwe tentoonstellingszaal in het Kolon.  
Museum te Haarlem, Eigen Haard.  
Openingsrede. Verslag Kolon. Museum.  
Levensschets Dr. DE VRIJ, Ned. Tijdschr. v. pharm.  
Met J. VAN EYK, Zink in vleesch, ibid.  
" " Tannigeen, ibid.  
" " Vergiftiging door een kippenpasta, ibid.
1900. "Methoden" tot opsporing van vergiften in de 19<sup>de</sup> eeuw; rede gehouden  
op 26 Maart als Rector Magnificus.
1901. Nitrieten in melk, Ned. Tijdschr. v. pharm.
1902. Opsporing van petroleum, Pharm. Weekbl.
1903. Onderzoek van Ipoed akka, I. seloewang en I. kajoh, ibid.  
Vergiftiging door kolendamp, id. door arseen, ibid.  
Met A. W. VAN DER HAAR, Verdachte levertraan, ibid.  
Met J. S. HEYL, Kilarjit (*Polyscias nodosa*), ibid.
1904. Poeder tegen dronkenschap, ibid.  
Vergiftiging door muizentarwe, ibid.
1905. Opsporing van Morphine in geval van vergiftiging, ibid.
1906. Met P. H. VAN DEN DRIESSEN MAREEUW, Vergiftig gekleurd krijt, ibid.  
Opsporing van chloral-  
"hydraat in" lijkendeelen, ibid.  
Vergiftiging door sterk azijnzuur.  
Gebruik van menschenvet, Gedenkschr. der Ver. tegen Kwakzalverij.
1908. Twee korte mededeelingen uit de laboratoriumpraktijk, Pharm. Weekbl.

### Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Dr. J. KRAMERS S. J., Leerboek der bijzondere scheikunde, Eerste deel,  
Metalloïden, L. C. G. MALMBERG, Nijmegen, 1908.
- Medisch en pharmaceutisch nieuws. Bibliographisch Maandblad. Uitg. H.  
MEULENHOF, Amsterdam.
- A. J. J. VANDEVELDE, L. BOSMANS en A. REVIJN, Onderzoekingen over de  
gisting van het brooddeeg (2<sup>de</sup> mededeeling), Gent, A. SIFFER, 1908.
- H. DE WAELE und A. J. J. VANDEVELDE, Lässt sich das Bestehen einer  
Antikatalase nachweisen?, Sonderabdruck aus Biochem. Zeitschr. IX,  
Hefte 3 und 4 (1908).
- A. J. J. VANDEVELDE, La détermination biologique de la toxicité et de la  
valeur nutritive des denrées alimentaires, Conférence faite à Mons le  
12 janv. 1908.
- Voorloopig Programma van het XII<sup>e</sup> Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig  
Congres, te houden te St.-Niklaas op 19, 20 en 21 September 1908.
- Programma officiel du premier congrès international du froid, Paris, du 5  
au 10 Octobre 1908 à la Sorbonne. Secretariat général, 10 rue Denis-Poisson  
(17<sup>e</sup>), Paris.
- H. C. PRINSEN GEERLIGS, Snelle verandering in samenstelling van eenige  
tropische vruchten bij het rijpen; overdruk uit: Versl. Kon. Akad. v.  
Wetensch. 30 Mei 1908.

### Chemisch Jaarboekje 1908—'09.

De redactie van het Chem. Jaarb. vraagt de adressen van:  
M. SNEL, T., Dr. H. GERLINGS, A. BEER, cand. scheik. ing., A. BOXMAN  
DIEMONT, T., J. S. GALLAY, T., J. A. HOFFELMAN, T., F. ROMEN, chem. cand.,  
I. F. DRUGHORN, chem. cand., J. T. BORNWATER, chem. cand., Mej. J. M. A.  
HOEFLAKE, chem. cand., J. W. TERWEN, chem. cand., P. CALAND, chem.  
cand., J. SMIT, chem. cand., H. L. DE LEEUW, chem. cand.