

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. 46. Amsterdam, 13 November 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: Dr. J. J. BLANKSMA, Inwerking van natriumdisulfide op kerngesubstitueerde p-nitrotoluolen. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Nederlandsche Bibliografie (1909). — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Inwerking van natriumdisulfide op kerngesubstitueerde p-nitrotoluolen,

DOOR

J. J. BLANKSMA.

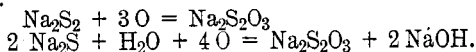
Bij het onderzoek van de inwerking van natriumdisulfide in alcoholische oplossing op aromatische nitrolichamen werd ook het gedrag van p-nitrotoluol tegenover dit reductiemiddel onderzocht ¹⁾. Het bleek toen, dat p-nitrotoluol door eene alcoholische Na₂S₂-oplossing gedeeltelijk tot p-toluidine wordt gereduceerd en gedeeltelijk door intramoleculaire oxydatie in p-aminobenzaldehyd wordt omgezet.

GEIGY en Co. ²⁾ hadden reeds aangetoond, dat door inwerking van eene oplossing van zwavel in waterig-alcoholische natron of kaliloog, van Na₂S- of K₂S-oplossing ³⁾ of van geconcentreerd zwavelzuur op p-nitrotoluol het p-aminobenzaldehyd ontstaat naast p-toluidine.

¹⁾ Rec. 28, 109 (1909).

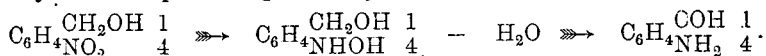
²⁾ Ber. 29, R. 530, 723, 933 (1896). Zie ook KHOTINSKY en JACOPSON-JACOPMANN. Chem. Ztg. 1908, 747. Ber. 42, 3097 (1909).

³⁾ Er is reeds vroeger door mij op gewezen (Rec. 20, 142 (1901)), dat Na₂S₂ een beter reductiemiddel is dan Na₂S, omdat bij reductie met Na₂S₂ alleen Na₂S₂O₃ ontstaat, terwijl bij reductie met Na₂S als bijproduct tevens NaOH gevormd wordt:



SANDMEYER¹⁾ gaf een voorschrift om door inwerking van NaOH en S in alcoholische oplossing p-nitrotoluol in p-aminobenzaldehyd om te zetten.

Op analoge wijze hebben MEISTER LUCIUS en BRÜNING²⁾ door inwerking van zwavelalcali op p-nitrobenzylalcohol het p-aminobenzaldehyd verkregen. Eene verklaring van de wijze, waarop het p-aminobenzaldehyd bij deze reacties uit den p-nitrobenzylalcohol, resp. het p-nitrotoluol wordt gevormd, is tot nu toe niet gegeven. Het komt mij voor, dat de vorming van p-aminobenzaldehyd uit p-nitrobenzylalcohol op de volgende wijze kan worden verklaard:



Dat bij reductie van aromatische nitrolichamen tot aminoverbindingen de hydroxylaminederivaten als tusschenproducten ontstaan, is bekend; p-nitrobenzylalcohol geeft dus eerst door reductie p-hydroxylaminobenzylalcohol. Nu kan dit lichaam, zooals door KALLE en Co.³⁾ in een patent is beschreven, gemakkelijk door inwerking van alcaliën of zuren of door koking met water in p-aminobenzaldehyd worden omgezet.

Laat zich op deze wijze de vorming van p-aminobenzaldehyd uit p-nitrobenzylalcohol wel verklaren, de bereiding uit p-nitrotoluol is daardoor nog niet opgehelderd. Men zou hier eerst eene oxydatie van de CH₃-groep tot CH₂OH moeten aannemen, bijv.:

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} \rightsquigarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{NO} \end{array}$, terwijl het verloop van de reactie dan verder als bij p-nitrobenzylalcohol kan zijn. Dat de CH₃-groep in p-nitrotoluol tot CH₂OH kan worden geoxydeerd, is wel mogelijk, daar reeds door ELBS⁴⁾ is aangetoond, dat p-nitrotoluol tot p-nitrobenzylalcohol kan worden geoxydeerd.⁵⁾

Experimenteel gedeelte.

p. nitrotoluol.

De inwerking van Na₂S₂ op p-nitrotoluol in alcoholische oplossing is reeds vroeger door mij beschreven.⁶⁾ Hier mogen nog enkele waarnemingen daaraan toegevoegd worden. Men lost 6.8 gr. p-ni-

1) VICTOR MEYER en JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, Th. I, 486 (1902).

2) Chem. Centr. Bl. 1900, 1, 1084.

3) Ber. 29, R. 1195. Cf. BAMBERGER, Ber. 33, 948 (1900) en BEILSTEIN, Ergänzungsband II, 647 (1903), III, 12 (1904).

4) Zeitschrift f. Elektrochemie 2, 522 (1896), Ber. 29, R. 1122.

5) Zie ook GREEN, Journ. Chem. Soc. 91, 2076; 93, 1721.

6) Rec. 28, 109 (1909).

trotoluol op in ongeveer 100 c.c. alcohol van 96% en voegt daaraan eene oplossing van 12 gr. ruw $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 1.6 gr. S in 100 c.c. alcohol toe. De oplossing kleurt zich donkerbruin en wordt nog 5 uren in een waterbad verwarmd. Op den bodem van de kolf heeft zich dan als een olie een geconcentreerde oplossing van natriumthiosulfaat afgezet.

Na bekoeling ent men met een kristalletje natriumthiosulfaat, en zuigt de gevormde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kristallen af. In den alcohol bevindt zich nu een mengsel van p. toluidine en p. aminobenzaldehyd. Men destilleert den alcohol af en verwijdert daarna het p-toluidine door destillatie met stoom.

In de stoomkolf blijft eene waterige oplossing van p-aminobenzaldehyd achter. Na bekoeling schudt men deze waterige oplossing onmiddellijk met ether uit; men verkrijgt dan eene etherische oplossing van p-aminobenzaldehyd, die voor verdere proeven kan gebruikt worden.

Het p-aminobenzaldehyd is een lichaam, dat bij 70° smelt; het is vrij gemakkelijk in alcohol of ether oplosbaar. Bij staan aan de lucht of in waterige oplossing verandert het na eenigen tijd (in alcoholische of etherische oplossing langzaam) in eene andere modificatie, die eerst een taaie, later harde, geelbruine massa vormt, die geen smelpunt heeft en in water, alcohol of ether onoplosbaar is. Lost men dus na de stoomdestillatie niet direct het p-aminobenzaldehyd in ether op, maar laat men de waterige oplossing gedurende een nacht staan, dan is de oplosbare verbinding gedeeltelijk in de onoplosbare modificatie omgezet.

Dit produkt kan door koking met azijnzuur en azijnzuuranhydride wel in de acetylverbinding van p-aminobenzaldehyd worden omgezet, doch is als uitgangsprодукt voor de bereiding van andere lichamen minder geschikt dan de oplosbare verbinding.

Behandelt men de verkregen etherische oplossing van p-aminobenzaldehyd met een weinig azijnzuuranhydride, dan vormt zich bij staan eerst eene geringe hoeveelheid bruine vlokken; na filtratie en en verdamping van den ether blijft het p-aceetaminobenzaldehyd als kleurlooze kristallen achter, die, uit water omgekristalliseerd, bij 153° smelten; deze verbinding is reeds door GABRIEL en HERZBERG¹⁾ bereid.

Kookt men 3 gr. p-aceetaminobenzaldehyd sp. 153° gedurende een halve minuut met 15 c.c. azijnzuur-anhydride, waaraan een druppel

1) Ber. 16, 2004.

geconcentreerd zwavelzuur wordt toegevoegd, dan kleurt de oplossing zich bruinrood en wordt ook de aldehydgroep geacetyleerd.¹⁾ Bij verdunning met water ontstaan kleurloze kristallen, die, uit alcohol of benzol omgekristalliseerd, bij 166° smelten.

De verkregen verbinding is de triacetylverbinding van p-aminobenzaldehyd $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ of p-aceetaminobenzylideendiacaat. De stof lost gemakkelijk op in kouden, zeer gemakkelijk in kokenden alcohol; weinig in kouden, goed in kokenden ether of benzol; moeilijk in kouden of kokenden petroleumether. Kookt men de verbinding in alcoholische oplossing met eene geringe hoeveelheid zoutzuur of zwavelzuur, dan splitst zij azijnzuur af en verkrijgt men na verdamping van den alcohol het p-aceetaminobenzaldehyd sp. 153° terug.

Analyse: 111 mg. stof gaven 5.6 c.c. N bij 20.5° en 757 m.m., gevonden 5.7, berekend voor $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ 5.3% N.

In de literatuur vindt men verschillende opgaven voor het smeltpunt van p-aceetaminobenzaldehyd.

Zoo geven GABRIEL en HERZBERG 154° (het juiste smeltpunt), terwijl COHN en SPRINGER 161°²⁾ en RUPE en SIEBER 141°³⁾ als smeltpunt opgeven. Deze afwijkingen zijn waarschijnlijk veroorzaakt, doordat deze vier laatstgenoemde waarnemers niet hebben bedacht, dat de aldehydgroep van p-aceetaminobenzaldehyd bij langdurig koken met azijnzuuranhydride ook geacetyleerd kan worden, zoodat men dan een mengsel van de twee bovengenoemde verbindingen kan verkrijgen.

Kookt men p-aceetaminobenzaldehyd in waterige oplossing met kaliumpermanganaat, totdat de kleur van 't permanganaat blijft, en neemt men vervolgens de overmaat KMnO_4 door alcohol weg, dan verkrijgt men na filtratie, indamping van de waterige oplossing en aanzuring met zoutzuur het p-aceetaminobenzoëzuur⁴⁾ sp. 250° $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ 1.4.

Lost men het versch bereide zoutzure zout van p-aminobenzaldehyd op in heet water en voegt men daarna aan de afgekoelde oplossing de berekende hoeveelheid broomwater toe (of juist zooveel, dat toevoeging van meer broomwater geen neerslag meer doet ontstaan), dan vormt zich een neerslag, dat, uit alcohol omgekristalliseerd, fraaie kleurloze kristallen geeft van het 3.5-dibroom.4-aminobenzaldehyd, die bij 150° smelten.

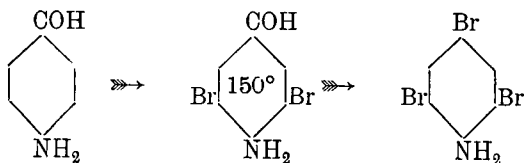
1) Zie Chem. Weekbl. 1909, 726.

2) Monatshefte f. Chemie 24, 87 (1903).

3) Chem. Centr. Bl. 1906. II, 1324.

4) HOFMANN, Ber. 9, 1302.

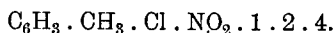
Analyse: 185.4 mg. stof gaven 251.2 mg. AgBr,
gevonden 57.3, berekend voor $C_7H_5ONBr_2$ 57.5 % Br.



Door overmaat broomwater wordt dit lichaam in sym. tribroom-aniline sp. 118° omgezet, omdat dan ook de aldehydgroep door Br wordt vervangen. Hierdoor is tevens de plaats der broomatomen in het gevormde dibroom. p-aminobenzaldehyd bepaald.

Door afzonderlijke proeven heb ik mij overtuigd, dat ook p-nitrobenzylalcohol en p-nitrobenzaldehyd door koken met eene alcoholische Na_2S_2 oplossing gemakkelijk in p-aminobenzaldehyd worden omgezet. Voor de bereiding van het laatstgenoemde lichaam is echter p-nitrotoluol het goedkoopste uitgangsmateriaal.

o. chloor. p. nitrotoluol.



Men lost 8.6 gr. 2. chloor. 4. nitrotoluol (van SCHUCHARDT) op in 100 c.c. alcohol en voegt daaraan eene alcoholische oplossing van 12 gr. Na_2S en 1.6 gr. S toe.

Nadat deze oplossing, die zich bij het toevoegen van de Na_2S_2 oplossing donker kleurt, gedurende twee uren in een waterbad aan een terugvloeiakoeler gekookt is, koelt men af en filtreert de gevormde $Na_2S_2O_3$ -kristallen af.

Men destilleert vervolgens den alcohol af en onderwerpt het residu aan stoomdestillatie. Hierdoor wordt het gevormde 2. chloor. p-toluidine overgedestilleerd, terwijl in de kolf het 2. chloor. 4. aminobenzaldehyd achterblijft. Men giet de heete oplossing, die zich in de stoomkolf bevindt, in een bekersglas uit, waarbij in de kolf een taaie massa achterblijft. Bij bekoeling zetten zich uit de waterige oplossing weldra lichtgeelgekleurde naalden van het 2. chloor. 4. aminobenzaldehyd af, die, uit water omgekristalliseerd, bij 146° smelten.

De verkregen verbinding lost weinig op in koud, goed in kokend water, gemakkelijk in alcohol en in ether. Het 2. chloor. 4. aminobenzaldehyd is reeds verkregen door GERG. ¹⁾ Laat men de verkregen lichtgele kristallen van het 2. chloor. 4. aminobenzaldehyd aan de

¹⁾ BEILSTEIN Ergänzungsbd. III, 13.

lucht of in een luchtledigen exsiccator gedurende een dag staan, dan zijn ze in de onsmeltbare, in water, alcohol of ether onoplosbare modificatie overgegaan.

Deze verandering is uitwendig aan de kristallen niet waar te nemen. Ook kristallen, die gesmolten zijn geweest en bij afkoeling weer zijn vast geworden, zijn in de onoplosbare modificatie overgegaan, en vertoonen geen smeltpunt meer. De versch bereide verbinding geeft door korte verwarming met azijnzuuranhydride het 2. chloor . 4. aceetaminobenzaldehyd, als kleurlooze kristallen, die, uit kokend water omgekristalliseerd, bij 152° smelten.

Analyse: 100.4 mg. stof gaven 72.8 mg. AgCl,
gevonden 18, berekend voor $C_9H_8O_2NCl$ 18 % Cl.

In de stoomkolf is, na de destillatie, zooals gezegd, een taaie massa achtergebleven; dit is reeds in de onoplosbare modificatie omgezet 2. chloor . 4. aminobenzaldehyd. Door koking met ijsazijn en azijnzuuranhydride kan ook hieruit 2. chloor . 4. aceetaminobenzaldehyd sp. 152° verkregen worden. Van dit lichaam verkrijgt men de grootste opbrengst (hier \pm 3 gr.), wanneer de beschreven bewerkingen alle in één dag worden uitgevoerd.

Lost men 2 gr. 2. chloor . 4. aceetaminobenzaldehyd sp. 152° op in 10 c.c. azijnzuuranhydride en voegt men daarna 1 druppel geconcentreerd zwavelzuur toe, dan kleurt de oplossing zich bij verwarming donkerroodbruin. Giet men deze vloeistof, na ze een halve minuut gekookt te hebben, in water uit, dan ontstaat een olie, die, na wasching met water, in weinig ijsazijn wordt opgelost. Deze oplossing wordt dan met water verdund, totdat juist eene troebeling ontstaat. Bij bekoeling verkrijgt men kleurlooze kristallen, die uit ether worden omgekristalliseerd, waaruit dan fraaie doorschijnende kristallen worden verkregen. Heeft men bij 't oplossen te veel ether gebruikt, dan kan men ook door toevoegen van zooveel petroleumether, dat de oplossing op het punt is troebel te worden, mooie kristallen verkrijgen. De verkregen verbinding is het 2. chloor . 4. aceetaminobenzylideendiaceetaat $CH_3CONH \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot CH(OCOCH_3)_2$; zij lost gemakkelijk op in kouden, zeer gemakkelijk in warmen alcohol, vrij gemakkelijk in kokenden, moeilijk in kouden ether, weinig in kouden of kokenden petroleumether en smelt bij 122°.

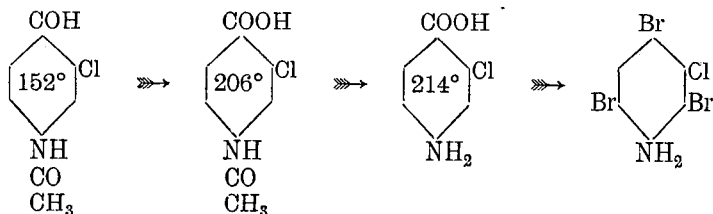
Analyse: 132 mg. stof gaven 64.2 mg. AgCl,
gevonden 12.0% Cl, berekend voor $C_{13}H_{14}O_5NCl$ 11.8% Cl.

Door verwarming met zoutzuur in alcoholische oplossing, splitst het lichaam zich weer in 2. chloor . 4. aceetaminobenzaldehyd sp. 152° en azijnzuur.

Kookt men het 2. chloor . 4. acetaminobenzaldehyd in waterige oplossing met kaliumpermanganaat, totdat de kleur van het permanganaat niet meer verdwijnt, en neemt men daarna de overmaat KMnO_4 met alcohol weg, dan verkrijgt men na filtratie en indamping van de waterige oplossing en aanzuring met zoutzuur een kristallijn neerslag, dat, uit heet water omgekristalliseerd, kleurlooze kristallen geeft, die bij 206° smelten. Dit lichaam is het 2. chloor . 4. acetaminobenzoëzuur; het wordt eveneens verkregen door het 2. chloor . p. acetotoluid met KMnO_4 te oxydeeren.

Analyse: 169.0 mg. stof gaven 112.8 mg. AgCl ,
gevonden 16.5, berekend voor $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ 16.6 % Cl.

Door koking met zoutzuur wordt hieruit het reeds bekende 2. chloor . 4. aminobenzoëzuur verkregen (sp. 214° ¹⁾); door behandeling met broomwater geeft dit lichaam direct een neerslag van 2. 4. 6. tribroom . 3. chlooraniline, (sp. 124° ²⁾).



Om het 2. chloor . p. toluidine, dat eveneens bij de inwerking van Na_2S_2 op 2. chloor . 4. nitrotoluol ontstaat en dat door stoomdestillatie was afgezonderd, in handen te krijgen werd het destillaat met zoutzuur aangezuurd, de verkregen oplossing ingedampt, in weinig water opgelost, gefiltreerd, met natronloog alcalisch gemaakt en het chloor-toluidine met ether uitgeschud. Na droging van de etherische oplossing met kali en verdamping van den ether werd het 2. chloor . p. toluidine gedestilleerd en werd een kleurlooze olie verkregen met kookpunt 231° bij 755 m.m. Door afkoeling in ijs ontstonden kleurlooze kristallen sp. 23° . Overgiet men het aldus verkregen 2. chloor . p. toluidine met azijnzuuranhydride dan verkrijgt men het 2. chloor . p. acetotoluid, als kleurlooze kristallen, die uit een mengsel van benzol en petroleumether omgekristalliseerd bij 104° smelten.

Analyse: 110 mg. stof gaven 86 mg. AgCl ,
gevonden 19.5, berekend voor $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$ 19.3 % Cl.

Het 2. chloor . p. toluidine is reeds vroeger door LELLMANN ³⁾ en ook

- 1) TIEMAN, Ber. 24, 708.
- 2) LANGER, Ann. der Chem. 215, 112.
- 3) Ber. 17, 535 (1884).

door WYNNE en GREEVES¹⁾ bereid, de eerstgenoemde vermeldt als kookpunt van dit lichaam $237^{\circ} - 238^{\circ}.5$, als smeltpunt 26° ; de anderen geven als kookpunt 245° bij 760 m.m. terwijl zij geen smeltpunt aangeven; als smeltpunt van de acetylverbinding geven zij 86° op. Daar mijne waarnemingen hiermede niet geheel overeenstemden heb ik eene andere hoeveelheid 2. chloor . p. toluidine bereid door reductie van 15 gr. 2. chloor . 4 nitrotoluol met ijzerpoeder en verdund zwavelzuur, waaraan een weinig alcohol werd toegevoegd om het chloor-nitrotoluol beter te doen oplossen.

Opzettelijk heb ik hier de gewoonlijk gevolgde reductiemethode met tin en zoutzuur vermeden, omdat, zooals bekend is, bij reductie van aromatische nitrolichamen met tin en zoutzuur dikwijls halogeenatomen in de benzolkern worden ingevoerd, waardoor men geen zuivere verbindingen verkrijgt²⁾. Na de reductie werd het gevormde 2. chloor . p. toluidine met stoom overgedestilleerd en op dezelfde wijze geïsoleerd als boven is aangegeven. Er werd zoo een kleurloze olie verkregen, met kookpunt 233° bij 763 m.m., terwijl door afkoeling in ijs kleurloze kristallen met smeltpunt 23° ontstonden. Door acetylering met azijnzuuranhydride werd hieruit de bij 104° smeltende acetylverbinding verkregen, zoodat zoowel door reductie met Na_2S_2 als met Fe en H_2SO_4 hetzelfde chloortoluidine werd verkregen. Prof. WYNNE deelde mij daarna per brief mede, dat hij de reductie van het 2. chloor . 4. nitrotoluol met tin en zoutzuur had uitgevoerd; bij nader onderzoek is hem nu gebleken, dat het door hem verkregen 2. chloor . p. acettoluide sp. 86° een molecule kristalwater bevat, daar het lichaam door hem uit verdunnen alcohol was omgekristalliseerd. Verhit men deze bij 86° smeltende verbinding eenigen tijd boven 100° , dan verliest zij het kristalwater en wordt het bij 104° smeltende 2. chloor . p. acettoluid verkregen.

2. Broom . 4 . nitrotoluol.

Men lost 8 gr. 2. amino . 4 . nitrotoluol onder verwarming op in 20 c.c. broomwaterstofzuur van 48 % (s.g. 1.49) en 60 c.c. water. Nadat alles is opgelost koelt men af onder voortdurend schudden; het broomwaterstofzure zout van het nitrotoluidine zet zich dan af als eene dikke kristalbrij. Deze wordt in een ijsbad afgekoeld en met eene waterige oplossing van 4 gr. NaNO_2 gediazoteerd. De verkregen diazo-oplossing wordt daarna in eene kokende oplossing van 6 gr.

1) Proc. chem. Soc. 1895, 151. Ber. 29, R. 868 (1896).

2) Zie Rec. 25, 365 (1906).

koperbromuur in 40 c.c. broomwaterstofzuur (s.g. 1.49) uitgegoten. Deze oplossing wordt daarna nog eenige minuten op een waterbad verwarmd, totdat geen stikstof-ontwikkeling meer plaats heeft. Dan koelt men af, waardoor een kristallijn neerslag ontstaat, dat uit alcohol omgekristalliseerd het bij 78° smeltende 2. broom . 4 . nitrotoluol oplevert; opbrengst 10 gr. Deze verbinding is reeds vroeger op andere wijze verkregen ¹⁾.

Men kookt eene alcoholische oplossing van 10 gr. 2. broom . 4 . nitrotoluol met 11 gr. Na₂S en 8.5 gr. S op dezelfde wijze als voor de overeenkomstige chloorverbinding is beschreven. Na verwijdering van het gevormde natriumthiosulfaat en overhaling van den alcohol wordt het gevormde 2. broom . p . toluidine met stoom overgeblazen. De in de stoomkolf gebleven heete waterige oplossing wordt in een bekersglas uitgegoten en geeft bij bekoeling lichtgele kristallen van het 2. broom . 4 . amino-benzaldehyd, die, uit water omgekristalliseerd, bij 148° smelten; opbrengst 0.9 gr. De verkregen kristallen lossen weinig op in koud, goed in heet water, gemakkelijk in alcohol en in ether. Bij staan aan de lucht gaan ze weldra over in den in water, alcohol en ether onoplosbaren vorm, terwijl de kristalvorm bewaard blijft; tevens vertoonen de kristallen dan geen smeltpunt meer. In de stoomkolf is eene hoeveelheid van het taaie gele condensatieproduct, het 2. broom . aminobenzaldehyd achtergebleven. Door koking met ijsazijn en azijnzuuranhydride ontstaat hieruit het 2. broom . 4 . acetamino-benzaldehyd C₆H₃ . COH . Br . NHCOCH₃ . 1 . 2 . 4, dat, uit water omgekristalliseerd, lichtgele naalden geeft, die, goed gedroogd, bij 135° smelten.

Analyse: 103.2 mg. stof gaven 80.8 mg. AgBr,
gevonden 33.2, berekend voor C₉H₈O₂NBr 33.2% Br.

Het bij de reductie van het 2. broom . 4 . nitrotoluol gevormde 2. broom . p . toluidine, dat door stoom-destillatie van het 2. broom . 4 . aminobenzaldehyd was gescheiden, werd op dezelfde wijze geïsoleerd als de overeenkomstige chloorverbinding. Het verkregen 2. broom . p . toluidine kookt bij 250° (bij 765 m.m.) en smelt bij 26°, zooals men ook vindt aangegeven ²⁾.

Het 2. broom . p . toluidine geeft door behandeling met azijnzuuranhydride het 2. broom . p . acetatoluid als kleurloze kristallen, die, uit benzol of uit verdunnen alcohol omgekristalliseerd, bij 113° smelten.

Analyse: 130.2 mg. stof gaven 106.8 mg. AgBr,
gevonden 34.9, berekend voor C₉H₁₀ONBr 35.1% Br.

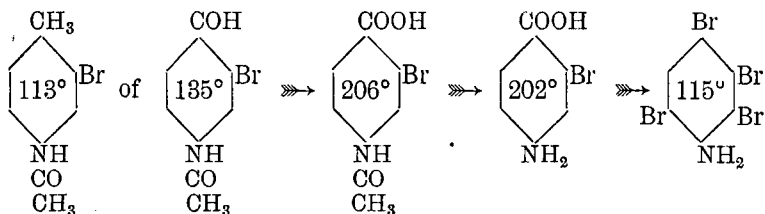
1) NEVILLE en WINTHER, Ber. 14, 418. SCHEUFELN, Ann. der Chemie 231, 171.
2) BEILSTEIN II, 482.

Kookt men het 2. broom . p . aceettoluid of het 2. broom . 4 . aceetaminobenzaldehyd in waterige oplossing met kaliumpermanganaat, dan verkrijgt men 2. broom . 4 . aceetaminobenzoëzuur als kleurlooze kristallen, die, uit water of verdunnen alcohol omgekristalliseerd, bij 206° smelten. De verbinding lost moeilijk op in koud, vrij goed in kokend water, gemakkelijk in alcohol. Het kalium- en natriumzout van dit zuur lossen gemakkelijk op in water.

Analyse: 130 mg. stof gaven 94.4 mg. AgBr.,
gevonden 30.9, berekend voor $C_9H_8O_3NBr$ 31 0/0 Br.

Kookt men deze verbinding met zoutzuur dan wordt de acetylgroep afgesplitst en ontstaat het 2. broom . 4 . aminobenzoëzuur. Dit zuur lost weinig op in koud, goed in kokend water en geeft uit water omgekristalliseerd kleurlooze naalden bij 202° onder ontleding (gasontwikkeling) smelten. Door behandeling met broomwater wordt dit zuur omgezet in het 2. 3. 4. 6. tetrabroomaniline sp. 115°¹⁾.

Analyse: 101.2 mg. stof gaven 186.4 mg. AgBr.,
gevonden 78.3, berekend voor $C_6H_3ONBr_4$ 78.3 0/0 Br.



2. Jood . 4 . nitrotoluol.

Om dit lichaam te bereiden diazoteert men 10 gram 2. amino . 4 . nitrotoluol, opgelost in 50 c.c. zoutzuur van 30 0/0, waaraan daarna 125 c.c. water zijn toegevoegd, met 4.5 gr. $NaNO_2$. De verkregen diazo-oplossing wordt uitgegoten in eene oplossing van 20 gr. joodkalium in 20 c.c. water; onder stikstofontwikkeling vormt zich een donkerbruine tot zwarte massa, die na eenigen tijd wordt afgezogen en onder toevoeging van een weinig natriumthiosulfaat (om wat afgescheiden jodium weg te nemen) met stoom wordt gedestilleerd.

Men verkrijgt dan kleurlooze kristallen van het 2. jood . 4 . nitrotoluol sp. 54°, dat reeds vroeger door REVERDIN²⁾ is bereid. Opbrengst 15 gr. Dit lichaam wordt met Na_2S_2 behandeld en wel 10 gr. stof worden met 9.2 gr. Na_2S en 1.2 gr. S gedurende 3 uren in 150 c.c. alcohol in een waterbad verwarmd. Na verwijdering van het gevormde

1) NÖLTING, Ber. 7, 1564.

2) Ber. 30, 3000 (1897).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wordt de alcohol afgedestilleerd en het residu met stoom gedestilleerd, waardoor het 2.jood.p.toluidine, dat met waterdamp vluchtig is, als kleurlooze kristallen overgaat, die uit petroleumether omgekristalliseerd bij 38° smelten. Door behandeling met azijnzuuranhydride verkrijgt men hieruit gemakkelijk het 2.jood.p.aceetoluid. $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{I} \cdot \text{NHCOCH}_3$. 1.2.4. als kleurlooze kristallen, die, uit een mengsel van benzol en benzine omgekristalliseerd, bij 130° smelten¹⁾.

Analyse: 106 mg. stof gaven 91 mg. AgI,
gevonden 46.4, berekend voor $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONI}$ 46.2% I.

Nadat door stoomdestillatie het 2.jood.p.toluidine is verwijderd, wordt de heete waterige oplossing uit de stoomkolf in een bekglas overgegoten. Spoedig zetten zich gele naalden af, die uit benzol omgekristalliseerd bij 136° smelten. Deze verbinding is het 2.jood.4.aminobenzaldehyd, zij lost goed op in heet water, ook in alcohol en in ether, en gaat nog sneller dan de overeenkomstige chloor- en broomaminobenzaldehyden in de onsmeltbare onoplosbare modificatie over. De verbinding heeft zich reeds gedurende de stoomdestillatie gedeeltelijk in een taai massa omgezet, die tegen de wanden van de stoomkolf achterblijft. Door acetylering met ijsazijn en azijnzuuranhydride wordt hieruit het 2.jood.4.aceetaminobenzaldehyd verkregen als gele kristallen, die, uit water omgekristalliseerd, bij 144° smelten.

Analyse: 100 mg. stof gaven 82 mg. AgI,
gevonden 44.3, berekend voor $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NI}$ 43.9% I.

Bereiding van halogeensubstitutieprodukten van benzaldehyd.

p. chloorbenzaldehyd.

Aan de etherische oplossing van p.aminobenzaldehyd (bereid uit p. nitrotoluol) wordt geconcentreerd zoutzuur toegevoegd. Het zoutzure p.aminobenzaldehyd zet zich na korten tijd als donkerbruine kristal-massa af. Deze wordt afgezogen en in water opgelost en met de berekende hoeveelheid NaNO_2 gediazoteerd. Vervolgens wordt de verkregen diazo-oplossing in eene op het waterbad verwarmde oplossing van koperchloruur in zoutzuur uitgoten. Er vormt zich onder stikstofontwikkeling een olie, die, met waterdamp gedestilleerd, na afkoeling kleurlooze naar benzaldehyd riekende kristallen van p. chloorbenzaldehyd geeft sp. 49° . Deze verbinding is reeds op eenigszins andere wijze door VON WALTHER en RAETZE²⁾ bereid.

1) WILLGERODT en GARTNER, Ber. 41, 2814 (1908).

2) Journal f. prakt. Chem. (2) 65, 259 (1902). BEILSTEIN III, 13.

p. broombenzaldehyd.

Op volkomen analoge wijze bereidt men het *p.* broombenzaldehyd door het versch bereide broomwaterstofzure zout van *p.* aminobenzaldehyd te diazoteeren en in eene verwarmde oplossing van koperbromuur in broomwaterstofzuur uit te gieten. De zoo verkregen verbinding wordt door stoomdestillatie gezuiverd en geeft kleurlooze kristallen, die bij 57° smelten.

Deze stof is reeds op andere wijze door LORING JACKSON en WHITE ¹⁾ bereid.

Analyse: 127.8 mg. stof gaven 141 mg. AgBr.
gevonden 47.1, berekend voor C₇H₅OBr 47.5 % Br.

p. joodbenzaldehyd.

Giet men het gediazoteerde zoutzure *p.* aminobenzaldehyd in eene waterige joodkalium oplossing dan verkrijgt men het *p.* joodbenzaldehyd, dat, door stoomdestillatie gezuiverd, bij 77° smeltende kristallen geeft, die reeds door HANTZSCH zijn beschreven ²⁾.

Analyse: 130 mg. stof gaven 132.6 mg. AgI,
gevonden 55, berekend voor C₇H₅OI 54.7 % I.

2.4. dichloorbenzaldehyd.

Men diazoteert het verschbereide (nog niet in de onoplosbare vorm omgezette) 2. chloor . 4. aminobenzaldehyd in zoutzure oplossing met de berekende hoeveelheid NaNO₂. De verkregen diazoverbinding wordt in eene heete oplossing van koperchloruur in zoutzuur uitgegoten en het gevormde 2.4. dichloorbenzaldehyd wordt daarna met stoom overgedestilleerd. Men verkrijgt dan kleurlooze kristallen, die uit water of verdunnen alcohol omgekristalliseerd, bij 71° smelten. De verbinding is reeds vroeger op andere wijze bereid. ³⁾

Analyse: 96.6 mg. stof gaven 156.0 mg. AgCl,
gevonden 40.2, berekend voor C₇H₄OCl₂ 40.5 % Cl.

2.4. dibroombenzaldehyd.

Men overgiet 0.8 gr. versch bereid 2. broom . 4. aminobenzaldehyd met 3 c.c. HBr (s.g. 1.49) en 8 c.c. H₂O, koelt af in een ijsbad en voegt vervolgens eene waterige oplossing van 0.53 gr. NaNO₂ toe. De verkregen diazo-oplossing wordt gegoten in eene kokende oplossing van 0.8 gr. CuBr in 6 c.c. broomwaterstofzuuroplossing (s.g. 1.49). Na eenige minuten te hebben verwarmd, koelt men de vloeistof af;

1) Ber. 11, 1043. WÖRNER, Ber, 29, 153 (1896).

2) Zeitschr. f. Phys. Chem. 13, 520. Cf. Ber. 11, 1043.

3) ERDMANN en SCHWÄCHTEN, Ann. der Chem. 260, 68.

er zetten zich dan kristallen af, die afgezogen en door stoomdestillatie gezuiverd worden.

Men verkrijgt dan kleurloze kristallen, die weinig oplosbaar zijn in koud, goed in heet water, en zeer gemakkelijk in alcohol. De verbinding smelt na omkristallisatie uit verdunnen alcohol of uit petroleumether bij 80°.

Analyse: 132.8 mg. stof gaven 191.0 mg. AgBr,
gevonden 61, berekend voor $C_7H_4OBr_2$ 60.6 % Br.

Het verkregen 2.4.dibroombenzaldehyd wordt door oxydatie met kaliumpermangaat in waterige oplossing gemakkelijk in het 2.4.dibroombenzoëzuur sp. 167° omgezet.

3.5.dibroombenzaldehyd.

Men lost 3.5.dibroom.4.aminobenzaldehyd (bereid door behandelen van p-aminobenzaldehyd met broomwater, zie boven) op in geconcentreerd zwavelzuur en diazoteert deze oplossing met eene waterige oplossing van $NaNO_2$.

De verkregen diazoverbinding wordt in kokenden alcohol uitgegoten; deze alcoholische oplossing wordt nog gedurende \pm 15 minuten gekookt.

Men giet dan de afgekoelde vloeistof in water uit; bij staan vormt zich weldra een vlokkelig neerslag, dat afgezogen en met stoom gedestilleerd, kleurloze kristallen geeft, die, uit alcohol omgekristalliseerd, mooie naalden opleveren sp. 90°.

De verkregen verbinding is het 3.5.dibroombenzaldehyd.

Analyse: 126.8 mg. gaven 180.0 mg. AgBr,
gevonden 60.4, berekend voor $C_7H_4OBr_2$ 60.6 % Br.

Door oxydatie op bekende wijze met eene waterige $KMnO_4$ oplossing, wordt 3.5.dibroombenzaldehyd gemakkelijk omgezet in 3.5.dibroombenzoëzuur sp. 214°, waardoor de aangegeven constitutie wordt bevestigd.

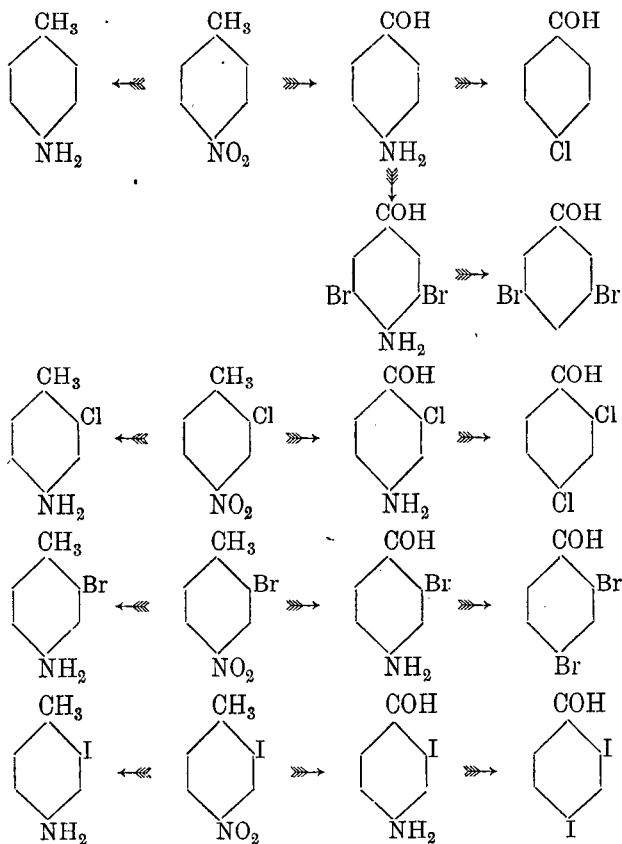
2.4.dijoodbenzaldehyd.

Men lost één gram versch bereid 2.jood.4.aminobenzaldehyde onder verwarming op in 20 c.c. zoutzuur van 10%; de oplossing wordt in een ijsbad gediazoteerd met $NaNO_2$ en vervolgens uitgegoten in eene oplossing van 4 gr. KI in 10 c.c. water. Onder stikstofontwikkeling vormt zich een donkerbruine massa, die na eenigen tijd wordt opgezogen, door natriumthiosulfaat van een weinig jodium bevrijd en door stoomdestillatie gezuiverd. Men verkrijgt zoo kleurloze kristallen van het 2.4.dijoodbenzaldehyd, die zich bij staan spoedig lichtgeel kleuren.

Omgekrystalliseerd uit verdunden alcohol smelt de verbinding bij 129°.

Analyse: 92.6 mg. stof gaven 121.6 mg. AgI,
gevonden 70.9, berekend voor $C_7H_4OI_2$ 70.9% I.

De uitgevoerde reacties kunnen in 't kort aldus worden voorgesteld:



Uit de boven beschreven proeven blijkt, dat de kerngesubstitueerde p. nitrotoluolen door inwerking van eene alcoholische Na_2S_2 oplossing een mengsel van de overeenkomstige kerngesubstitueerde p. aminobenzaldehyden en p. toluidinen opleveren. Deze lichamen kunnen door stoomdestillatie van elkaar gescheiden worden. Daar de NH_2 -groep in de verkregen derivaten van p. aminobenzaldehyd door halogeenatomen (volgens SANDMEYER) of door andere groepen kan worden vervangen heeft men hierin tevens eene methode om (uitgaande van derivaten van p. nitrotoluol) verschillende halogeen- of andere substitutieproducten van benzaldehyd te bereiden.

Ik betuig hier mijn dank aan den heer G. J. DE OUDE, die mij ook voor dit onderzoek zijn hulp verleende.

Amsterdam, September 1909.

Boekaankondigingen.

Het chemisch (thans anorganisch chemisch) Laboratorium der Universiteit te Leiden van 1859—1909 en de chemische Laboratoria dier universiteit vóór dat tijdvak en zij, die er in doceerden, door Dr. W. P. JORISSEN, lector in de anorganische scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden. A. W. SIJTHOFF'S Uitgevers-maatschappij, Leiden, 1909, 104 blz., f 1.90.

Bovenstaande brochure, geschreven naar aanleiding van het 50-jarig bestaan van het chemisch Laboratorium der Universiteit te Leiden, omvat — na een voorrede — de volgende hoofdstukken: I. Het Chemisch Laboratorium op de Ruïne (1859—1909); II. Het oudste chemisch Laboratorium der Leidsche Universiteit en het eerste onderwijs in de Chemie aan die Hoogeschool; III. Het chemisch Universiteitslaboratorium vanaf BOERHAAVE'S optreden als Professor Chemiae tot aan het tijdstip, waarop het verkocht werd; IV. De chemische Laboratoria in de Nonnensteeg (1825—1844) en aan de Aalmarkt (1823—1859); terwijl dan nog volgen een Bibliographie van het chemisch Laboratorium op de Ruïne (20 Oct. 1859—20 Oct. 1909); een lijst van Assistenten van het Chemisch Laboratorium (1859—1909) en een lijst van de afbeeldingen.

Uit den inhoud zij het volgende aangestipt. Hoewel reeds de Prof. med. DE LE BOE, SYLVIVUS bij zijn medisch onderwijs de chemie zal hebben behandeld en ook MARGGRAF private colleges in de chemie heeft gegeven, is toch eerst in 1669 officieel „een professie in de chemie mitsgaders een elaboratorium” ingesteld. Waar dat eerste laboratorium gestaan heeft, is door den schrijver nu ontwijfelbaar vastgesteld.

Hier is achtereenvolgens gewerkt en gedoceerd door DE MAETS, JACOBUS LE MORT, BOERHAAVE, GAUBEUS, (HAHN), VOLTELEN, BRUGMANS, (KRAUSS), twee v. D. BOON MESCH en REINWARDT.

Het ambt van chemiae professor schijnt vooral in LE MORT'S tijd niet zeer benijdenswaardig geweest te zijn.

Tragi-comisch is b. v. de beschrijving van diens periodieke stakingen, voornamelijk in verband staande met het dralen van „Heeren Curatoren en Burgemen” om hem de onkosten, die hij bij zijn onderwijs moest maken, te vergoeden, en hem tot hoogleeraar te bevorderen.

Bij het optreden van VOLTELEN sloot het onderwijs in de chemie zich aan bij de nieuwe richting, die toen ter tijde haar intrede deed. In zijn openingsrede werd o. a. gewezen op de onderzoekingen van LAVOISIER, PRIESTLEY en SCHEELE, van INGENHOUSZ, PAETS VAN TROOSTWIJK en VAN

MARUM, en met grooten ijver, zeer contrasteerende met het *laisser-aller* van eenige zijner voorgangers, werd door dezen hoogleeraar de taak, die hij op zich had genomen, vervuld.

Bij de komst van REINWARDT werd het laboratorium, dat inmiddels vercocht was, vervangen door dat in de Nonnensteeg, terwijl ongeveer gelijktijdig in het Laboratorium aan de Aalmarkt door A. H. VAN DER BOON MESCH college werd gegeven.

In 1859 is het nog heden bestaande Laboratorium op de Ruïne tot stand gekomen.

Door Dr. JORISSEN is in zijn zeer lezenswaardige studie blijkbaar een grondig gebruik gemaakt van de bronnen, die hem ten dienste stonden, en met grooten ijver en liefde voor het onderwerp is getracht een zoo getrouw mogelijk beeld te geven van het ontstaan van het tegenwoordige anorganisch laboratorium der Leidsche Universiteit en van het onderwijs in de chemie te Leiden vóór dien tijd.

In niet geringe mate wordt de waarde van zijn werk verhoogd door de vele goedgeslaagde reproducties naar portretten en afbeeldingen van werkplaatsen, waaronder zeldzame, die men in originele op de Tentoonstelling op 20 en 21 October l.l. (zie dit Weekblad blz. 871) heeft kunnen zien, en door de omvangrijke bibliografie van hetgeen in het Laboratorium op de Ruïne tot nu toe is verricht.

L. TH. R.

Gemeentebelangen, Tijdschrift voor gemeentebesturen en gemeenteraadsleden. 5^o Jrg., 1 Nov. 1909, No. 5, W. E. J. TJEENK WILLINK, Zwolle.

In de boven aangegeven aflevering van het bekende tijdschrift komt onder den titel: „Toezicht op melkverkoop en de taak van den keuringsdienst daarbij” een artikel voor, waarin door Z. wordt uiteengezet, in welke richting zich, volgens zijne meening, de keuringsdiensten bij de melkkeuring moeten bewegen.

Er wordt n.l. daarin op gewezen, dat bij het toezicht van gemeentewege op den melkverkoop streng van elkander moeten worden onderscheiden de begrippen „*vervalsching*” en „*ondeugdelijkheid van samenstelling*” der melk, een onderwerp, dat reeds meer in dit Weekblad ter sprake is gebracht.

Terwijl toch het letten op vervalsching in de eerste plaats beoogt *het belang van den handel*, is het nagaan of de melk een voldoende voedingswaarde bezit, m. a. w. deugdelijk van samenstelling is, als een vorm van *gezondheidszorg* op te vatten, en het is juist deze, waarmede het gemeentetoezicht speciaal te maken heeft en die in art. 135 der Gemeentewet uitdrukkelijk wordt genoemd. Volgens den Schrijver is het zelfs zeer de vraag, of de gemeente wel bepalingen mag maken, die het handelsverkeer regelen. Hij acht het de taak te zijn der justitie en geenszins die der gemeente, om bij vermoeden van vervalsching van melk *van voldoende voedingswaarde* bepaalde maatregelen te nemen om de vervalschers te ontdekken en gestraft te krijgen. Treedt men tegen het onttrekken of toevoegen van bestanddeelen

aan melk op, maar staat men den verkoop van onvermengde melk met een zeer laag percentage toe, dan benadeelt men de gezondheid ten bate van het handelsbelang. Immers, men staat dan niet toe dat een geringe hoeveelheid water aan de melk wordt toegevoegd, maar veroorlooft wel een groote hoeveelheid water in de koe zelf te gieten. Want in dit geval is er geen drang voor goede behandeling en voeding van het vee en kan de boer zich dus ongestraft door goedkoope en slechte voeding veel melk, van onvoldoende voedingswaarde, verschaffen.

Wij meenden de aandacht van hen, die in deze kwestie belangstellen, op het helder geschreven artikel van Z. te moeten vestigen, te meer, waar dit beschouwingen zijn van juridische zijde.

Het dooreenhaspelen der beide bovengenoemde gezichtspunten heeft veroorzaakt, dat zelfs bij deskundigen op dit gebied dikwijls nog groote verwarring heerscht, die tot allerlei tastbare dwaalbegrippen kan leiden, zooals in den laatsten tijd herhaaldelijk is gebleken.¹⁾

* * *

Ueber die Oxydation des Stickstoffes im gekühlten Hochspannungsbogen bei Minderdruck von ADOLF KOENIG. Mit 8 in den Text gedruckten Abbildungen. 77 Seiten. Verlag von WILHELM KNAPP, Halle a/S. 1908.

Deze monographie, die oorspronkelijk als dissertatie verscheen, behandelt de vraag, of de oxydatie van de stikstof in den lichtboog als een zuiver thermisch proces kan worden beschouwd. Terwijl een dergelijke opvatting voor groote luchtvlammen ten naastenbij met de verschijnsels in overeenstemming is, gaat zij niet op, wanneer men met korte wisselstroomlichtbogen of met afgekoelde vlammen bij hooge spanning te doen heeft. Het werkje vormt een interessante bijdrage tot dit probleem, dat in de laatste jaren zoo zeer op den voorgrond is getreden. E. C.

* * *

Salpeter und sein Ersatz von KONRAD W. JURISCH. Mit 2 Bildnissen und 45 Abbildungen. IV und 356 Seiten. Verlag von S. HIRZEL, Leipzig, 1908.

Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Stikstoffdüngung, Kalkstickstoff, Salpeter aus Luft, dit zijn de hoofdstukken, waarin JURISCH zijn werk heeft verdeeld. Van ieder dier stoffen, die in het leven een zoo gewichtige rol spelen, vindt men een monographie. Daarbij wordt aan de opgave der literatuur een ruime plaats gewijd, zoodat het geheel uitgebreide studie naar elke richting mogelijk maakt. De materie der laatste hoofdstukken, Kalkstickstoff en Kalksalpeter, beschouwt de schrijver zelf op dit oogenblik nog niet „buchreif”. Hij behandelt ze slechts ter wille der volledigheid. Zonder twijfel is in dit werk een groote hoeveelheid nuttig

¹⁾ Zie o.a. dit Weekblad, 6^e Jrg., blz. 320, het ingezonden stuk van Mej. G. JONGBLOED, naar aanleiding van een melkproces te Arnhem, waarin Prof. WIJSMAN als deskundige werd gehoord.

materiaal bijeengebracht en voor hen, die zich speciaal met dat gebied bezighouden, vormt het een gemakkelijken wegwijzer. Ook de statistische en oeconomische zijde wordt uitvoerig behandeld.

Of de meegedeelde tabellen betrouwbaar zijn, laat zich uit den aard der zaak bij een werk als dit eerst tijdens het gebruik controleeren. E. C.

*
*
*

Tabellen zur Berechnung von Kalianalysen von R. EHRHARDT. IV und 69 Seiten. Verlag von WILHELM KNAPP, Halle a/S., 1908.

Dit is een nuttig boekje voor den specialist, wanneer hij opziet tegen het maken eener eenvoudige berekening. Tabel II maakt het den laborant al zeer gemakkelijk: „Hat der Analytiker die für Platinanalysen vorgeschriebene Substanzmenge abgewogen und nimmt aus Versehen Ueberchlorsäure, so kann er die Analyse zu Ende führen und aus der Tabelle die richtigen Prozente ablesen“. Ook bij de omgekeerde vergissing treedt een tabel als reddende engel op. E. C.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden:

- J. P. WIBAUT, chem. cand. te Amsterdam,
voorgesteld door: Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en H. BAUCKE, Ch. I.
H. P. HEINEKEN, chem. cand., 2e Weteringplantsoen 21, Amsterdam,
voorgesteld door: J. VERMEULEN, chem. cand., Amsterdam en D. T. v. D.
LINDEN, chem. docts., Amsterdam.
J. S. DE HAAN, T., Directeur van het suikerproefstation der Klatensche
Cultuur-Maatschappij te Klaten,
M. BETLING, apotheker, assistent bij het proefstation voor Vorstenl. tabak
te Klaten,
beiden voorgesteld door: W. VAN DORSSSEN, Salatiga en A. J. ULTEE, Klaten.

Adresveranderingen:

- E. MENTHEN, H. W. Mesdagstraat 3, Groningen.
Dr. W. H. BLOEMENDAL, Hoogeweg 55, Watergraafsmeer.

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

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Den 26sten October hield Prof. HOOGWERFF de eerste zijner twee aangekondigde lezingen „een en ander over aardoliën en de daaruit verkregen producten“ in het Natuurkundig Genootschap te Rotterdam. Aan deze interessante lezing, waarvan o.a. in de „N. R. Ct.“ een uitvoerig verslag verscheen, zij hier eene bijzonderheid ontleend, die betreffende de aardolie van Borneo werd medegedeeld. Prof. HOOGWERFF wees er op, dat terwijl in het algemeen de O.-I. aardolie rijk is aan laagkokende bestanddeelen en dus veel benzine levert, de Borneo-olie vooral een aanzienlijk gehalte aan aromatische koolwaterstoffen (o.a. benzol en toluol) bevat; het bedrag er van komt ongeveer overeen met dat, hetwelk in steenkolenteer voorkomt. Deze verbindingen gaan bij destillatie in de benzinefractie over en verhoogden daarvan het s.g.w. Om de kwaliteit van deze benzine te verbeteren, heeft de Koninkl. Petroleum-Maatschappij een nitreerfabriek opgericht — om fiscale redenen te Dusseldorf — die onder leiding staat van den technoloog KNOOPS.

Voorloopig worden daar uit een deel der benzine aromatische koolwaterstoffen als nitro-verbindingen afgescheiden. Uit Borneo-olie afgescheiden benzol en toluol, en de nitro-producten daaruit verkregen, werden door spreker getoond. Op het belang, dat deze bewerking voor de kleurstoffen- en springstoffentechniek hebben kan, werd door hem gewezen.

Voor het tijdvak van 1 November 1909 tot 30 Juni 1910 is Mej. E. DORSMAN, apotheker te Amsterdam, benoemd tot assistente van den buitengewonen hoogleeraar P. VAN DER WIELEN bij het onderwijs in de arsenijbereikdkunde aan de Universiteit van Amsterdam.

Voor het tijdvak van begin November tot en met 31 December 1909 is benoemd tot assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden de Heer W. C. DE LEEUW, te Leiden.

Bij Kon. besl. van 27 October zijn benoemd respectievelijk tot leeraar in de scheikunde en de landbouw-technologie aan de Rijks hogere land-, tuin- en boschbouwschool te Wageningen, de Heeren S. C. J. OLIVIER en R. VERSCHUUR, assistenten aan die inrichting, en zijn zij tevens belast met het verleenen van bijstand als assistent bij de praktische oefeningen in het scheikundig laboratorium der genoemde inrichting en in het daaraan verbonden suikerlaboratorium.

Tot privaat-docent in de chemische kinetika aan de Universiteit van Amsterdam is toegelaten Dr. F. E. C. SCHEFFER, assistent aan de anorga-nisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium.

De gemeenteraad van Nijmegen heeft tot scheikundige bij den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren benoemd Mejuffrouw E. RANK, assistente aan de Technische Hoogeschool te Delft.

Aan de eerstdaags te openen Handelsschool te Alkmaar is tot leeraar in Natuurwetenschappen en Warenkennis benoemd Dr. L. M. VAN DEN BERG, stadsapotheker te Alkmaar.

Prof. S. HOOGWERFF is benoemd tot bestuurslid van het departement 's-Gravenhage van de Maatschappij van Nijverheid.

Bij Kon. besl. is aan de Heeren MICHEELS en VAN REETH vergunning verleend tot het oprichten van een dynamietfabriek te Grubbenvorst. Voor eenige nadere bijzonderheden zie men het Tijdschr. der Maatschappij van Nijverheid Oct. 1909, 529.

Bij A. W. SJTHOFF'S Uitgevers-Maatschappij zal omstreeks het midden van 1910 verschijnen „Nederland in den aanvang der twintigste eeuw.” Doel van dit werk is om in het buitenland de onjuiste begrippen te bestrijden, die daar veelal heerschen „over wat ons land beteekent, over de plaats, die ons volk inneemt te midden der andere volkeren, over onzen Staat en onze maatschappij, onze kunsten en *wetenschappen*, onze bronnen van volkswelvaart, onze economische en sociale verhoudingen en toestanden.”

Een hoofdstuk (van 16 blz.) zal gewijd zijn aan „de wetenschappen en de geestelijke stroomingen”, waaronder ook de natuurwetenschappen.

Rijks-Universiteit te Leiden. Sollicitanten naar de hieronder vermelde betrekkingen, die op 31 December e.k. zullen openvallen, worden uitgenoodigd hun op zegel geschreven, aan den Minister van Binnenlandsche Zaken ge-

richte requesten, vóór 1 December e.k. in te leveren bij Curatoren der Universiteit. De benoemingen zullen geschieden voor het jaar 1910.

Assistenten, o.a.: 5 bij de scheikunde (jaarwedde f1200); 1 bij de Hygiëne en Bacteriologie (jaarwedde f1000); 3 bij de Pharmacie (jaarwedde f1200).

Op de 8 Nov. te Amsterdam gehouden vergadering van de *Nederl. Ver. tegen Waterverontreiniging* is het voorloopig comité bij acclamatie tot hoofdbestuur gekozen, terwijl daaraan vier leden werden toegevoegd, n.l. de Heeren Dr. P. M. J. M. WOLTERING, hoofdinspecteur van de volksgezondheid te 's-Gravenhage; F. s'JACOB, hoofdingenieur bij de afdeling rioleering te Amsterdam; J. E. SCHOLTEN, industrieel en lid der Eerste Kamer, te Groningen, en G. S. VLEGER, hoofdbestuurslid van „Schuttevaer”. Tot voorzitter werd Dr. WOLTERING gekozen.

Militaire apothekers in Nederl.-Indië. Een nieuw reglement voor uitgekomen militaire apothekers, wat betreft de voltooiing van hun studiën, is, volgens de „Preangerbode”, in bewerking.

De regeering heeft bij den Minister er op aangedrongen, dat de kandidaten uiterlijk vier maanden na hun aanstelling hun bestemming zullen volgen.

Bij aankomst in Indië zullen de nieuwbenoemden dan voor 3 à 4 maanden gedetacheerd worden bij het scheikundig laboratorium te Weltevreden, waar zij zich onder militaire leiding moeten bekwamen in scheikundige onderzoekingen en keuringen ten behoeve van de legerverpleging, en voorts in de praktijk van het gerechtelijk scheikundig onderzoek. Na dezen tijd worden zij voor 6 maanden toegevoegd aan den directeur van Landbouw om de noodige kennis op te doen op het gebied van de Indische planten voor de geneeskunde, industrie en cultuur, de kennis van de specifiek Indische genees-, voedings- en genotmiddelen, zoomede van de minder bekende Inlandsche vergiften.

Het toezicht is gedurende hun detacheeringen opgedragen aan den eersten laborant van het laboratorium en een der afdelingschefs van het departement van landbouw.

Nederlandsche Bibliografie (1909). ¹⁾

- C. L. BRUNINGS, Eenige details van de carbonatatie. De Suikerindustrie 9, 299.
 TH. A. KROON, Berekening van het gewicht der verwerkte bieten bij het procédé STEFFEN. Ibid. 9, 313.
 Commissie voor den Codex alimentarius, Codex Alimentarius No. 3: Water; Groningen, 1909.
 F. A. STEENSMAN, Voedingsleer; Amsterdam, 1909.
 A. H. W. ATEN, Ueber Schmelzkurven endothermer Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 39.
 F. A. H. SCHREINEMAKERS, Gleichgewicht in quaternären Systemen. Das System: Natriumoxyd-Baryumoxyd-Salzsäure und Wasser. Ibid. 68, 83.
 ERNST COHEN und L. R. SINNIGE, Piezochemische Studien. IV. Ibid. 69, 102.
 CH. M. VAN DEVENTER und H. J. VAN LUMMEL, Ueber galvanische Veredlung von Metallen. Ibid. 69, 136.
 J. J. VAN LAAR, Einige theoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation von gelösten Elektrolyten. Ibid. 69, 433.
 F. A. H. SCHREINEMAKERS, Gleichgewichte im System: Kupfersulfat-Kupferchlorid-Ammoniumsulfat-Ammoniumchlorid und Wasser. Ibid. 69, 557.
 H. J. HAMBURGER, Ueber den Durchtritt von Ca-Ionen durch die Blutkörperchen und dessen Bedingungen. Ibid. 69, 663.

¹⁾ Uitgezonderd: Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. en Chem. Weekblad; zie verder dit Weekblad 1909, blz. 338, 371, 385, 399, 539, 623, 681, 775 en 853. Men verplicht de Redactie zeer door het inzenden van titels of afdrukjes van verhandelingen, enz.

- ERNST COHEN, Der Einfluss des Druckes (bis 1000 Atmosphären) auf die Löslichkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. 1909, No. 16.
- ERNST COHEN, Zinn (in ABEGG's Handb. d. anorg. Chem. III, 2).
- L. ARONSTEIN, c. s., Rapport der Loodwitcommissie, benoemd bij Besluit van den Minister van Binnenlandsche Zaken, d.d. 12 September 1903. Uitgegeven door het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel.
- D. H. WESTER, Macro- en microchemische onderzoekingen over het Chitien. Pharm. Weekbl. 46, 1233, 1258.
- W. VAN DAM, Sur un défaut de la présure commerciale. Revue générale du Lait, VII, No. 22.
- JOH. A. EZENDAM, Die Methode von E. Schaffuit zur Schätzung der Verunreinigungen von Leinsamenpresskuchen durch fremde Samen oder Früchte. Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen 1909, 287.
- JOH. A. EZENDAM, Einige Bemerkungen über die quantitative mikroskopische Untersuchung von Pulvern nach Arthur Meyer. Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 18, 462.
- A. P. H. TRIVELLI, Zur Kenntniss der dichroitischen Entwicklung. Jahrb. f. Photogr. und Reprod. techn. 1909.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Gemeentebelangen, Tijdschrift voor gemeentebesturen en gemeenteraadsraadsleden, tevens voortzetting van „De Gemeentegids“. W. E. J. TJEENK WILINK, Zwolle, 5^e Jaarg., 1 Nov. 1909, No. 5.
- Aanteekeningen omtrent nieuwe instrumenten en apparaten, alsmede verbeteringen van reeds bestaande, ten dienste van onderwijs, techniek en onderzoek. Uitgave van de Naamlooze Vennootschap Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten voorheen J. C. TH. MARIUS, Ganzemarkt Nos. 4-6-8-10, Utrecht; I, No. 1 (Nov. 1909).
- Prijscourant van thermometers voor wetenschappelijk en technisch gebruik, van - 2 tot + 750° C. van de Naaml. Vennootschap Fabriek en Magazijn van wetenschappelijke instrumenten voorheen J. C. TH. MARIUS, Utrecht.
- G. VAN RIJNBERK, Over het begrip „Leven“, Rede bij de aanvaarding van het hoogleeraarsambt aan de Universiteit van Amsterdam den 1^{en} November 1909 uitgesproken. De Erven F. BOHN, Haarlem, 1909.
- Bibliographie méthodique d. livres de médecine; Chirurgie-Pharmacie-Sciences. 1900-1910. A. MALOINE, 25/27, Rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris.
- Rapport van den Directeur van den Gemeentelijken Keuringsdienst te Dordrecht (Dr. A. VAN RAALTE) aan Burgemeester en Wethouders over het 3^e kwartaal 1909.
- Naturwissenschaftlicher Bücherfreund, No. 1, herausgegeben von OTTOMAR SCHÖNHUTH Nachf. STOBBE, DULTZ & Co., Buchhandlung und Antiquariat, München, Schwanthalerstrasse 2.
- Gezondheidscommissie te Utrecht: Proef-Onderzoek van eenige voedings- en genotmiddelen, die te Utrecht verkocht werden in 1908 en 1909 (verricht door Dr. P. A. MEERBURG).
- Verslag over de werkzaamheden, verricht in het Scheikundig Laboratorium der Marine te Amsterdam, van 1 Oct. 1907-1 Oct. 1908 (overgedr. uit „Jaarb. van de Kon. Ned. Zeemacht“, 1907-1908).
- Codex Alimentarius. Uitgegeven op initiatief van het Congres voor openbare gezondheidsregeling. No. 3. Water, Groningen, P. NOORDHOFF, 1909.
- F. A. STEENSMA, arts, lector aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, Voedingsleer. Populaire voordrachten over voeding en stofwisseling van den mensch. Deel I, 1909.
- A. Stock und A. STÄHLER, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Berlin, 1909.
- G. BORNEMANN, Stöchiometrie. Grundzüge der Lehre von den chemischen Berechnungen. Leipzig, 1909.

Vraag en aanbod.

Ter overname aangeboden:

- Ber. deutsch. chem. Ges. 1900 tot heden, tot en met het voorlaatste deel van 1906 ingebonden.
 W. NERNST, Theoretische Chemie, 1893.
 A. F. HOLLEMAN, Leerb. der organ. Chemie, 1901.
 " " Leerb. der anorg. Chemie, 1898.
 K. HEUMANN, Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie, 1893.
 M. NENCKI, Gesammelte Arbeiten, 2 Bde, 1905.
 Journ. Soc. Chem. Industry 1901 tot en met 1907, waarvan de eerste 4 jaarg. gebonden (halfjinnen).
 Agenda du chimiste 1885 tot en met 1896.
 Chem. techn. Repertorium (JACOBSON) 1862 tot en met 1887 in 19 banden.
 Journ. of the Chem. Soc. (London) 1896.

Brieven met prijsopgaven aan de Redactie te zenden.

Ingekomen verhandelingen.

(zie ook blz. 790).

- J. J. BLANKSMA, Over de constitutie van het oxymethylfurfurol.
 W. P. A. JONKER, Het stelsel sublimaat-calomel.
 H. W. WOUDESTRA, De physische chemie der metalen en legeringen.

Correspondentie.

v. T. te R. Wij vonden nog opgegeven: „Electro-cultuur in Land- en Tuinbouw”, uitgegeven door H. DOYER & Co., Rotterdam.

J. te A. Een vereeniging, als door U bedoeld, bestaat in Frankrijk. „La société de secours des amis des sciences” — vinden we in het Bull. Soc. Chim. de Belgique — „fondée le 5 mars 1857 par J. L. THÉNARD, a pour but de venir en aide aux hommes de sciences et aux inventeurs qui se débattent contre les difficultés matérielles de la vie, ou à leur veuve, leurs enfants, leur mère, en proie à la gêne. L'assistance qui a le caractère d'une distinction, honore dignement le nom de ceux qui reçoivent des pensions et des secours. Les présidents de cette société philanthropique ont été successivement: J. L. THÉNARD (1857—1858), VAILLANT (1859—1872), J. B. DUMAS (1873—1884), L. PASTEUR (1885—1895), J. BERTRAND (1895—1900) et G. DARBOUX (depuis 1900). Le siège de la société est à Paris, 79, Boulevard St. Germain”.

Inzenders van verhandelingen ontvangen 25 afdrukjes gratis; wenschen zij een grooter aantal, dan worden hun de kosten daarvan in rekening gebracht. Van laboratoriummededeelingen worden ongevraagd geen afdrukjes gemaakt.

Met het oog op het vermijden van extra-correctie-kosten is het noodig de manuskripten geheel gereed voor den zetter te zenden en die woorden, welke voor den zetter als vreemd kunnen worden verondersteld, duidelijk te schrijven.

De Redactie.