CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St.bl. N°. 124

Nr. 35. 2 September 1911. 8e Jrg.

INHOUD: Prof. J. F. EYKMAN, Refractometrische onderzoekingen. — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Erratum. — Correspondentie.

REFRACTOMETRISCHE ONDERZOEKINGEN,

DOOR

J. F. EYKMAN.

(*Vervolg.*)

A. Bij een vroeger onderzoek [1]) van verschillende mono- en polycyclische koolwaterstoffen werd gevonden, dat *bij afwezigheid* van aanhangende zijketens de optische waarden der bij de ringbinding uittredende waterstofatomen (H_2) onderling en met die van moleculaire waterstof vrij nauwkeurig overeenstemden. Kleine afwijkingen, die bij deze cyclanen wegens verschil in konstitutie niettemin zullen bestaan, bleken derhalve ongeveer van de grootte-orde der experimenteele fout te zijn. Waren echter alkyl-zijketens voorhanden, zoo konden deze bij den zesring, in onderscheiding van den vijfring, tot duidelijk verhoogde optische waarden aanleiding geven.

In dit verband werden nog de volgende cyclische koolwaterstoffen onderzocht.

1. *Hexahydroparaxylol.* Voor de bereiding werd *p.xylol* (cryst.) van KAHLBAUM met Ni-H gehydreerd, het verkregen product gedurende een paar dagen met $H_2SO_4 + H_2S_2O_7$ op de schudmachine behandeld, dan met NaOH gewasschen en over Na zorgvuldig gefractionneerd (Kpt. 118°.6—119° bij 728 mm; d 14° = 0.7734); daar het door sterke afkoeling stralig kristallijn werd, heb ik het verder, onder toevoeging van een weinig watervrijen ether, door uitvriezen gezuiverd. De na afzuiging geheel droog achterblijvende kristalnaalden

1) Chem. Weekbl. 1906, No. 45.

werden nogmaals op dezelfde wijze behandeld en, na door schudden met H_2SO_4 van sporen aanhangenden ether te zijn bevrijd, met NaOH gewasschen en over Na gedestilleerd.

Voor het smeltpunt werd gevonden −32° tot −33°. Kpt. 120°.0 −120°.2 bij 768 mm. [1])

C_8H_{16} (112) *1.4. Dimethylcyclohexaan.*

		G en D	L	E	
0.7620	r	1.41804 — 61.444	— 37.043	— 81.721	r
22°.2	α	1.41835 — 61.489	— 37.067	— 81.778	α
146.98	f	1.42060 — 61.820	— 37.242	— 82.193	f
	v	1.42488 — 62.449	— 37.573	— 82.981	v
	β	1.42592 — 62.602	— 37.654	— 83.173	β
	c	1.42703 — 62.765	— 37.739	— 83.377	c
	i	1.42907 — 63.065	— 37.897	— 83.752	i
	γ	1.43035 — 63.253	— 37.996	— 83.988	γ

Door aftrek der konstanten van *cyclohexaan* [2]) vinden wij dan voor de beide CH_2's der methylgroepen:

	G en D			L			E		
	61.49	**1.11**^{5}	**1.76**^{5}	37.07	**0.58**^{5}	**0.93**	81.78	**1.39**^{5}	**2.21**
	45.79	**0.81**	**1.27**^{5}	27.54	**0.42**	**0.67**	60.83	**1.01**	**1.60**
2 CH_2 =	15.70	**0.30**^{5}	**0.49**	9.53	**0.16**^{5}	**0.26**	20.95	**0.38**^{5}	**0.61**
dus 1 CH_2 =	7.85	**0.15**	**0.24**^{5}	4.76	**0.08**	**0.13**	10.47	**0.19**	**0.30**^{5}

hetgeen nagenoeg volkomen dezelfde verhoogde waarden zijn, welke vroeger uit *mono-* en *1.3. dimethylcyclohexaan* waren berekend. [3])

---

[1]) Dat het door hydreering met Ni—H verkregen en herhaald gefractionneerd product, hoewel binnen enkele tienden graad kokend, niet voldoende zuiver was, blijkt uit het volgende overzicht

	Kpt. bij 768 mm.	d 22°.2	nr 22°.2	MR_r	MD_{i-r}
Vóór het uitvriezen	—	0.7660	1.41986	81.63	**2.022**
Na eenmaal „	120°.1—120°.3	0.7628	1.41852	81.70	**2.030**
Na tweemaal „	120° —120°.2	0.7620	1.41804	81.72	**2.031**
Moederloog	121°.6—121°.1	0.7701	1.42187	81.57	**2.011**

De bijgemengde onzuiverheid bezat dus hoogere brekingsindex, spec. gew. en kookpunt, daarentegen geringer Mol. Refr. en Dipersie; zij was dus geen onvoldoende gehydreerd xylol, maar waarschijnlijk een polymeer.

Ook het door SABATIER en SENDERENS verkregen praeparaat was geenszins zuiver, daar zij opgeven $d_{\frac{0}{4}}$ = 0.7866 (Compt. rend. **132**, 1254), hetgeen overeenkomt met 0.769 bij 22°.2.

Iets beter is het spec. gewicht van N. ZELINSKY en NAUMOW voor de door hen uit het *dijodide* van *dimethylchiniet* met Zinkpalladium bereide K.W., $d_{\frac{20}{4}}$ = 0.7690 (Ber. deutsch. chem. Ges. 1898, 3207).

[2]) Chem. Weekbl. 1909, 704.

[3]) Chem. Weekbl. 1906, No. 45.

2. *Hexahydromesityleen.* Het werd uit mesityleen van KAHLBAUM eveneens door hydreering met Ni-H bereid en op dezelfde wijze, als bij *hexahydroparaxylol* vermeld, verder behandeld. Het kookte van 136°—140°. Na zorgvuldige fractionneering over Na werden van de drie verkregen fracties bepalingen verricht, die alle identieke moleculaire konstanten gaven.

	Kpt.	d 15°.7	MR_r	MD_{i-r}
1 fractie	136°—137°	0.7744	92.184	**2.304**
2 „	137°—138°.5	0.7751	92.185	**2.304**
3 „	138°.5—140° [1])	0.7758	92.184	**2.306**

Bij sterke afkoeling bleek ook deze K.W. te kristalliseeren (Sm. c^a—50°) en daarom werd zij eenmaal uitgevroren en afgezogen. Na destillatie over natrium werden de volgende constanten gevonden, die niet noemenswaard van de bovenstaande verschilden wat betreft de moleculaire refracties en dispersies. Het spec. gewicht kwam nauwkeurig met dat der eerste fractie overeen, zoodat ook hier bleek, dat een bijmengsel van hooger spec. gewicht in het ruwproduct der hydreering aanwezig was.

C_9H_{18} (126) *1.3.5. Trimethylcyclohexaan.*

		G en D	L	E	
0.7744	*r*	1.42650 — 69.394	— 41.732	— 92.189	*r*
15°.7	*α*	1.42683 — 69.447	— 41.760	— 92.256	*α*
162.705	*f*	1.42915 — 69.825	— 41.958	— 92.729	*f*
	v	1.43355 — 70.541	— 42.333	— 93.624	*v*
	β	1.43460 — 70.712	— 42.423	— 93.838	*β*
	c	1.43574 — 70.897	— 42.520	— 94.069	*c*
	i	1.43786 — 71.242	— 42.700	— 94.500	*i*
	γ	1.43916 — 71.454	— 42.810	— 94.764	*γ*

Voor de waarden der drie CH_2's der methylgroepen vinden wij door aftrek der konstanten van cyclohexaan:

	G en D			L			E		
	69.44	**1.26⁵**	**2.00⁵**	41.76	**0.66⁵**	**1.05**	92.26	**1.58**	**2.51**
	45.79	**0.81**	**1.27⁵**	27.54	**0.42**	**0.67**	60.83	**1.01**	**1.60**
3 CH_2 =	23.66	**0.45⁵**	**0.73**	14.22	**0.24⁵**	**0.38**	31.43	**0.57**	**0.91**
dus CH_2 =	7.89	**0.15**	**0.24⁵**	4.74	**0.08**	**0.13**	10.47	**0.19**	**0.30**

eveneens derhalve nagenoeg volkomen dezelfde verhoogde waarden als bij *monomethylcyclohexaan* etc.

[1]) SABATIER en SENDERENS vonden Kpt. 137°—139° (gecorr.), $d_{\frac{4}{4}}^{0}$ = 0.7884 (Compt. rend. **132**, 1254), overeenkomende met het spec. gew. der derde fractie en derhalve ook een weinig te hoog.

3. *Hexahydroorthoxylol.* Ook het o-xylol (KAHLBAUM) werd op dezelfde wijze gehydreerd en het verkregen *1 : 2 Dimethylcyclohexaan* als voren gezuiverd en zorgvuldig gefractionneerd. Het kookte nagenoeg geheel konstant bij 124°5 bij 731 mM. Twee fracties werden onderzocht met geheel identiek resultaat. Bij sterke afkoeling met CO_2 + alkohol kon het niet gekristalliseerd worden verkregen. [1])

C_8H_{16} (112) *1 : 2 Dimethylcyclohexaan.*

			G en D	L	E	
0.7880	*r*	1.43102	61.261	36.792	81.335	*r*
14°.25	*α*	1.43134	61.306	36.816	81.392	*α*
142.13	*f*	1.43363	61.632	36.986	81.799	*f*
	v	1.43798	62.250	37.309	82.571	*v*
	β	1.43901	62.396	37.385	82.754	*β*
	c	1.44010	62.551	37.466	82.947	*c*
	i	1.44221	62.851	37.622	83.322	*i*
	γ	1.44342	63.023	37.711	83.536	*γ*

Berekenen wij nu hieruit de waarden van de CH_2's der beide orthomethylgroepen

	G en D			L			E		
	61.31	**1.09**	**1.72**	36.82	**0.57**	**0.89⁵**	81.39	**1.36**	**2.14⁵**
	45.79	**0.81**	**1.27⁵**	27.54	**0.42**	**0.67**	60.83	**1.01**	**1.60**
2 CH_2 =	15.52	**0.28**	**0.44⁵**	9.28	**0.15**	**0.22⁵**	20.56	**0.35**	**0.54⁵**
dus CH_2 =	7.76	**0.14**	**0.22**	4.64	**0.07⁵**	**0.11**	10.28	**0.17⁵**	**0.27**

zoo vinden wij, in afwijking van de vorige gevallen, hier *geen* merkbare verhooging. De constanten van het *1.2 Dimethylcyclohexaan* zijn dan ook belangrijk lager dan die van de 1.3 en 1.4 isomeren.

4. *Hexahydropseudocumol:* Het pseudocumol (1.2.4. trimethylbenzol) van KAHLBAUM werd als voren gehydreerd en gezuiverd. De verkregen koolwaterstof kookte minder constant (tusschen 140° en 147° bij 759 mM.), en kon door sterke afkoeling (tot ca. −80°) niet tot kristallisatie gebracht worden. In vijf fracties verdeeld, werden de volgende constanten gevonden, waaruit kon worden afgeleid dat een bijmengsel met hooger spec. gew. en hooger kookpunt aanwezig was.

---

[1]) SABATIER en SENDERENS vonden overeenstemmend Kpt. 126° (gecorr.) $d_{\frac{0}{4}}$ = 0.8008.

						MR_r	MD_{i-r}
1	fractie	Kpt.	140°–142°	d = 0.7776	bij 23°	91.70	**2.261**
2	„	„	142°–144°	„ = 0.7784	„ 23°.1	91.71	**2.265**
3	„	„	144°–145°	„ = 0.7798	„ 23°.2	91.63	**2.257**
4	„	„	145°–146°	„ = 0.7833	„ 22°.2	91.60	**2.256**
5	„	„	146°–148°	„ = 0.7850	„ 21°.2	91.53	**2.246**

De 4 eerste fracties werden daarom nogmaals aan een herhaalde fractionneering onderworpen en van de twee grootste fracties de constanten bepaald; ofschoon deze om 1–2 duizendste in spec. gew. en brekend vermogen verschilden, waren de Mol. Refracties en dispersies toch nagenoeg identiek:

C_9H_{18} (126) *1.2.4 Trimethylcyclohexaan.*

a. fractie, Kpt. 141°.5–143° bij 759 mm. [1])

			G en D	L	E	
0.7850	*r*	1.42930	69.083	41.511	91.742	*r*
16°.6	α	1.42962	69.134	41.538	91.806	α
160.92	*f*	1.43192	69.505	41.732	92.269	*f*
	v	1.43627	70.205	42.098	93.144	*v*
	β	1.43733	70.375	42.187	93.357	β
	c	1.43845	70.555	42.281	93.582	*c*
	i	1.44055	70.893	42.457	94.004	*i*
	γ	1.44187	70.106	42.567	94.269	γ

b. fractie, Kpt. 143°–144° bij 759 mm.

0.7848	*r*	1.43022	69.072	41.493	91.716	*r*
16°.7	α	1.43054	69.123	41.520	91.780	α
160.55	*f*	1.43283	69.491	41.712	92.240	*f*
	v	1.43722	70.196	42.080	93.120	*v*
	β	1.43829	70.368	42.170	93.335	β
	c	1.43941	70.547	42.264	93.559	*c*
	i	1.44151	70.885	42.439	93.980	*i*
	γ	1.44281	71.093	42.548	94.240	γ

---

[1]) SABATIER en SENDERENS, die het op dezelfde wijze bereidden, geven op Kpt. 143°–144°, d_4^{0} = 0.8052, hetgeen correspondeert met 0.792 bij 16°.6 terwijl ZELINSKY en REFORMATSKY, die het uit a β ε Trimethylpimelinezuur bereidden, vonden: Kpt. 142°–144° $d_{4°}^{18°}$ = 0.7807. Het spec. gew. door SABATIER en SENDERENS opgegeven is ongetwijfeld te hoog.

Door aftrek van de konstanten van cyclohexaan volgt dan voor de drie CH_2's der methylgroepen:

	G en D			L			E		
	69.13	**1.24**	**1.97**	41.54	**0.65**	**1.03**	91.81	**1.55**	**2.46**
	45.79	**0.81**	**1.27**^{5}	27.54	**0.42**	**0.67**	60.83	**1.01**	**1.60**
3 CH_2 =	23.34	**0.43**	**0.69**^{5}	14.00	**0.23**	**0.36**	30.98	**0.54**	**0.86**

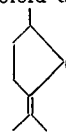
Deze waarden zijn belangrijk kleiner dan die in *1.3.5 Trimethylcyclohexaan,* hetgeen ook hier wel aan de aanwezigheid van twee ortho CH_3's is toe te schrijven. Vergelijken wij n.l. bovenstaande constanten met die van *1.2 Dimethylcyclohexaan,* zoo vinden wij alléén voor de CH_2 in het 3e CH_3 op plaats 4 verhoogde waarden,

G en D			L			E		
69.13	**1.24**	**1.97**	41.54	**0.65**	**1.03**	91.81	**1.55**	**2.46**
61.31	**1.09**	**1·72**	36.82	**0.57**	**0.89**^{5}	81.39	**1.36**	**2.14**^{5}
7.82	**0.15**	**0.25**	4.72	**0.08**	**0.13**^{5}	10.42	**0.19**	**0.31**^{5}

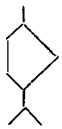
die voldoende nauwkeurig met die der voorgaande gevallen overeen stemmen.

5. *Pulegaan.* (Methyl 1 isopropyl 3 cyclopentaan) [1]). Het werd als nevenproduct verkregen bij de hydreering met Ni—H van een vrij groote hoeveelheid *pulegeenzuur* tot dihydrozuur (*pulegaanzuur*). Nadat de K.W. nogmaals door de buis met Ni was geleid, ontkleurde zij geen broom meer en werd verder aan de gewone behandeling met H_2SO_4 + $H_2S_2O_7$ etc. en fractionneering over Na onderworpen. Kpt. 141°.5—142° bij 758 mM. Bij sterke afkoeling (c^a. —80°) kon zij niet kristallijn worden verkregen. De constanten werden vóór en ná de behandeling met H_2SO_4 bepaald met geheel identiek resultaat.

---

1) Afgeleid uit de door WALLACH vastgestelde constitutie van het pulegeenzuur  COOH.

C_9H_{18} (126) *Pulegaan.*



			G en D	L	E	
0.7799	*r*	1.42712	69.006	41.491	91.666	*r*
15°.2	*α*	1.42744	69.057	41.518	91.731	*α*
161.56	*f*	1.42971	69.424	41.711	92.189	*f*
	v	1.43401	70.119	42.074	93 058	*v*
	β	1.43505	70.287	42.162	93.268	*β*
	c	1.43615	70.465	42.255	93.490	*c*
	i	1.43821	70.797	42.429	93.906	*i*
	γ	1.43947	71.001	42.535	94.160	*γ*

Door substractie van de waarden van *cyclopentaan* vinden wij voor de C_4H_8 der beide zyketens:

	G en D			L			E		
	69.06	**1.23**	**1.94**^{5}	41.52	**0.64**^{5}	**1.01**^{5}	91.73	**1.53**^{5}	**2.43**
	38.01	**0.66**	**1.05**	23.01	**0.35**	**0.55**	50.64	**0.84**	**1.33**
C_4H_8 =	31.05	**0.57**	**0.89**^{5}	18.51	**0.29**^{5}	**0.46**^{5}	41.09	**0.69**^{5}	**1.10**
of CH_2 =	7.76	**0.14**	**0.22**^{5}	4.63	**0.07**^{5}	**0.11**^{5}	10.27	**0.17**^{5}	**0.27**^{5}

hetgeen in overeenstemming met vroegere waarnemingen omtrent cyclopentaan-homologen met zeer geringe afwijking de normale homologiewaarden zijn.

B. Met behulp der in een vorige mededeeling vermelde optische data van verschillende cyclische zuren kunnen wij nog verder nagaan in hoeverre ook de groepen COOH en CH_2.COOH aan den 5- en 6-ring aantoonbare incrementen veroorzaken. In de oudere litteratuur komen slechts enkele hierop betrekking hebbende metingen voor, n.l. van *cyclopentylcarbonzuur* door PERKIN Sen. [1]) Deze bepalingen, verricht met een praeparaat van PERKIN Jun., kwamen mij evenwel niet voldoende nauwkeurig voor, daar de mol. constanten bijna één proc. hooger zijn dan die, welke zich voor dit zuur uit de door mij gevonden en bijna identieke waarden der beide homologen, *cyclohexylcarbonzuur* en *cyclopentylazijnzuur*, door aftrek der normale homologiewaarden laten berekenen.

Ik heb om deze reden het *cyclopentylcarbonzuur* in geheel zuiveren staat bereid en bij optisch onderzoek bleek mijn vermoeden ook gegrond.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1894, 99.

De bereiding geschiedde op andere wijze dan door PERKIN [1]) en wel door van α *oxycyclopentylcarbonzuur* [2]) volgens de methode SENDERENS water af te splitsen en het aldus verkregen en gezuiverde *cyclopenteencarbonzuur* met Ni-H bij 170°–175° te hydreeren. [3])

De opbrengst was hierbij nagenoeg kwantitatief; het product ontkleurde geen broom-azijnzuur, noch $KMnO_4$ in zwak alkalische oplossing. Bij afkoeling met ijs en zout werd het geheel vast. Ter verdere zuivering werd de oplossing in Na_2CO_3 met ether een paar malen uitgeschud, daarna het zuur met verdund H_2SO_4 vrijgemaakt en in petroleumether opgenomen. Na den petroleumether onder verwarming in bijna volledig vacuum te hebben verwijderd, werd het zuur bij lagen druk gedestilleerd. Kpt. constant 92°–93° bij 7 mM. Bij afkoeling werd het geheel stralig kristallijn vast en smolt bij + 3°.5, afgeleid uit smeltcurve. Daar PERKIN van het door hem onderzochte zuur zegt, dat het in een koudmakend mengsel niet kristalliseerde, berust de onnauwkeurigheid der PERKIN'sche optische data ongetwijfeld op niet voldoende zuiverheid van het door hem gebezigde praeparaat. Ook het zuur door GÄRTNER [4]) beschreven met een c^a^. 7° te laag smeltpunt was dus evenmin geheel zuiver.

Ten einde nu de vergelijking der optische waarden der cyclische zuren, waarvan er twee wegens hun hooger smeltpunt bij c^a^. 80° en de overige bij gewone temperatuur waren bepaald, zonder het aanbrengen van ongeveere temperatuur-correcties voor de formules van *G & D* en van *L* ook voor deze meer nauwkeurig te kunnen doorvoeren, heb ik van alle nogmaals de bepalingen bij dezelfde temperatuur c^a^. *35°* herhaald.

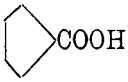
Door het gebruik van een prisma met zeer grooten brekenden hoek (65°) en herhaalde metingen van de afzonderlijke dispersies heb ik tevens getracht de waarnemingsfout zooveel mogelijk te beperken, ten einde de uit vroeger onderzochte onvertakte cyclische koolwaterstoffen afgeleide waarden (H_2) $\gamma-\alpha = 0.05^6 - 0.06$, welke om het niet geringe bedrag van 20 – 25 proc. afweken van de BRÜHL'sche dispersie-konstante 2H $\gamma-\alpha = 0.072$ (form. L.) nader te preciseeren. Vooral echter geschiedde dit met het volgende oogmerk.

Daar bij de vergelijking der optische data der cyclische zuren, *cyclopentylcarbonzuur*, *cyclohexylcarbonzuur* en *cyclopentylazijnzuur*

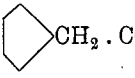
---

1) Uit *cyclopentyldicarbonzuur* door afsplitsing van CO_2.
2) Uit *cyclopentanon* volgens de cyaanhydrine-synthese bereid.
3) Zie Chem. Weekbl. 1907, No. 13.
4) Lieb. Ann. **275**, 337.

met de isologe aliphatische zuren, evenals bij de vroegere bepalingen van onvertakte cyclische koolwaterstoffen de mol. refracties (form. E) voor de beide uittredende waterstofatomen opvallend nauwkeurig bleken overeen te stemmen met die van vrije moleculaire waterstof, was het zeer aannemelijk, dat ditzelfde ook voor de dispersies geldt, zoodat langs dezen indirecten weg de dispersiekromme van waterstof zou zijn te bepalen.

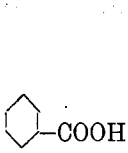
$C_6H_{10}O_2$ (114) *Cyclopentylcarbonzuur* [1]. 

		G en D	L	E	
1.0555	*r*	1.45296	48.920	29.189	64.760	*r*
15°.5	α	1.45329	48.955	29.207	64.805	α
108.00	*f*	1.45571	49.217	29.342	65.130	*f*
	v	1.46031	49.713	29.597	65.747	*v*
	β	1.46142	49.833	29.659	65.896	β
	c	1.46259	49.960	29.723	66.053	*c*
	i	1.46475	50.193	29.843	66.343	*i*
	γ	1.46609	50.338	29.917	66.523	γ
1.0393	*r*	1.44543	48.859	29.218	64.745	*r*
37°.5	α	1.44576	48.895	29.237	64.790	α
109.69	*f*	1.44814	49.157	29.372	65.115	*f*
	v	1.45266	49.652	29.629	65.733	*v*
	β	1.45375	49.772	29.690	65.881	β
	c	1.45489	49.897	29.755	66.037	*c*
	i	1.45701	50.129	29.875	66.326	*i*
	γ	1.45832	50.273	29.948	66.505	γ

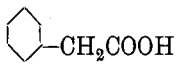
$C_7H_{12}O_2$ (128) *Cyclopentylazijnzuur.* 

1.0083	*r*	1.44546	56.551	33.818	74.937	*r*
34°.0	α	1.44579	56.593	33.840	74.989	α
126.95	*f*	1.44817	56.895	33.996	75.366	*f*
	v	1.45268	57.468	34.292	76.079	*v*
	β	1.45378	57.607	34.364	76.253	β
	c	1.45492	57.752	34.439	76.433	*c*
	i	1.45706	58.024	34.579	76.771	*i*
	γ	1.45838	58.191	34.665	76.979	γ

[1] Waaruit bij 25° voor de formule G en D volgt $\alpha = 48.92$, terwijl PERKIN Sen. vond 49.27 (Journ. Chem. Soc. 1894, 99).

$C_7H_{12}O_2$ (128) *Cyclohexylcarbonzuur.* 

1.0253	*r*	1.45349	—	56.623	—	33.780	—	74.952	*r*
33°.8	α	1.45382	—	56.664	—	33.801	—	75.004	α
124.86	*f*	1.45624	—	56.966	—	33.957	—	75.379	*f*
	v	1.46085	—	57.542	—	34.252	—	76.095	*v*
	β	1.46197	—	57.682	—	34.324	—	76.269	β
	c	1.46314	—	57.828	—	34.399	—	76.450	*c*
	i	1.46532	—	58.100	—	34.538	—	76.788	*i*
	γ	1.46666	—	58.267	—	34.624	—	76.996	γ

$C_8H_{14}O_2$ (142) *Cyclohexylazijnzuur.* 

1.0012	*r*	1.45448	—	64.459	—	38.443	—	85.314	*r*
33°.5	α	1.45482	—	64.507	—	38.468	—	85.374	α
141.83	*f*	1.45726	—	64.833	—	38.646	—	85.804	*f*
	v	1.46190	—	65.511	—	38.984	—	86.622	*v*
	β	1.46303	—	65.672	—	39.066	—	86.822	β
	c	1.46422	—	65.840	—	39.152	—	87.031	*c*
	i	1.46643	—	66.154	—	39.313	—	87.420	*i*
	γ	1.46780	—	66.348	—	39.412	—	87.661	γ

na nogmalige uitvriezing.

1.0013	*r*	1.45467	—	64.477	—	38.452	—	85.336	*r*
33°.3	α	1.45501	—	64.525	—	38.476	—	85.395	α
141.81	*f*	1.45745	—	64.871	—	38.655	—	85.826	*f*
	v	1.46209	—	65.529	—	38.992	—	86.644	*v*
	β	1.46322	—	65.689	—	39.074	—	86.843	β
	c	1.46440	—	65.857	—	39.160	—	87.050	*c*
	i	1.46661	—	66.170	—	39.320	—	87.440	*i*
	γ	1.46798	—	66.364	—	39.419	—	87.681	γ

$C_7H_{14}O_2$ (130) *Heptylzuur.* $CH_3 . (CH_2)^5 . COOH$

0.90565	*r*	1.41549	—	59.641	—	35.983	—	79.352	*r*
34°.0	α	1.41580	—	59.685	—	36.006	—	79.407	α
143.543	*f*	1.41799	—	60.000	—	36.173	—	79.802	*f*
	v	1.42215	—	60.597	—	36.488	—	80.550	*v*
	β	1.42316	—	60.742	—	36.545	—	80.732	β
	c	1.42422	—	60.894	—	36.645	—	80.922	*c*
	i	1.42620	—	61.178	—	36.794	—	81.278	*i*
	γ	1.42742	—	61.352	—	36.886	—	81.497	γ

Uit bovenstaande data laten zich de volgende waarden voor de MR en MD van (H_2) bij c^a^. 35° berekenen.

	Heptylzuur — cyclopentylazijnzuur			*Heptylzuur — cyclohexylcarbonzuur*			*Heptylzuur — CH_2 — cyclopentylcarbonzuur*		
	G en D	L	E	G en D	L	E	G en D	L	E
MR_r	**3.09**	**2.17**	**4.41**	**3.02**	**2.20**	**4.40**	**3.02**	**2.15**	**4.36**
α-r	0.002	0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.001	0.003
f-r	0.015	0.012	0.021	0.016	0.013	0.023	0.014	0.011	0.021
v-r	0.039	0.030	0.056	0.037	0.033	0.055	0.037	0.029	0.054
β-r	0.043	0.036	0.065	0.042	0.038	0.063	0.044	0.035	0.065
c-r	0.048	0.039	0.074	0.048	0.043	0.072	0.050	0.039	0.072
i-r	0.064	0.050	0.093	0.060	0.053	0.090	0.065	0.050	0.094
γ-r	0.070	0.056	0.103	0.068	0.059	0.101	0.074	0.058	0.107

Uit deze waarden, die, in aanmerking genomen dat zij verschillen van verschillen zijn, wel als nagenoeg identiek mogen worden beschouwd, volgt voor de straal Hα:

	G en D			L			E		
	MR_a	β-α	γ-α	MR_a	β-α	γ-α	MR_a	β-α	γ-α
gemidd.	3.04	**0.040**	**0.068**	2.17	**0.035**	**0.057**	4.39	**0.061**	**0.101**

terwijl vroeger uit onvertakte cyclische koolwaterstoffen was afgeleid:

gemidd.	3.03	**0.04**^{5}	**0.07**	2.20	**0.04**	**0.06**	4.41	**0.06**^{5}	**0.10**

Uit deze overeenkomst blijkt, dat de carboxylgroep bij den 5 en 6 ring, evenals de CH_2 COOH groep bij den 5 ring geen bizondere verhoogingen veroorzaakt, die niet reeds in de correspondeerende aliphatische zuren voorhanden zijn.

Terwijl nu de MR van (H_2) volgens de formule E weder geheel met die van vrije waterstof (4.4) overeenstemt, is die voor de formule van Lorenz ook hier belangrijk hooger n.l. 2.17 (vroeger 2.20) in plaats van 2.06. Voor de beide eindwaterstoffen der paraffinen was vroeger een kleinere waarde n.l. 2 $H_a = 2.12$ gevonden met overeenkomstige kleinere waarden voor de dispersie (β-$\alpha = 0.028$ en γ-$\alpha = 0.05$), zoodat bij de nog lagere waarde 2.06 voor vrije waterstof ongetwijfeld nog lagere dispersies behooren. De constante van Brühl γ-$\alpha = 0.072$ is dus zeer waarschijnlijk c^a^. $^1/_3$ te hoog.

Uit de gemiddelde dispersies (form. E) en voor $n_D = 1.0^3139$ laten zich dan de volgende indices voor de verschillende stralen van helium- en waterstofspectrum berekenen.

n_r	$= 1.0^{3}1383$	Dispersie	
n_α	$= 1.0^{3}1384$	α-r	$= 0.0^{5}01$
n_f	$= 1.0^{3}1390$	f-r	$= 0.0^{5}07$
n_v	$= 1.0^{3}1401$	v-r	$= 0.0^{5}18$
n_β	$= 1.0^{3}1404$	β-r	$= 0.0^{5}21$
n_c	$= 1.0^{3}1407$	c-r	$= 0.0^{5}24$
n_i	$= 1.0^{3}1413$	i-r	$= 0.0^{5}30$
n_γ	$= 1.0^{3}1416$	γ-r	$= 0.0^{5}33$

Het *cylohexylazijnzuur* alléén gaf eenigszins verhoogde waarden voor de CH_2 in de zyketen, n.l.:

Cylochexylazijnzuur – Cyclohexylcarbonzuur = CH_2 [1])

	MR_α	β-α	γ-α	v-r	i-r
1e bepaling	10.37	**0.183**	**0.294**	**0.165**	**0.268**
2e bepaling	10.26	**0.183**	**0.293**	**0.165**	**0.270**

terwijl de normale waarden zijn:

CH_2 = 10.39	**0.172**	**0.271**	**0.156**	**0.251**

Een geheel afwijkend resultaat zouden wij verkregen hebben, indien als basis van vergelijking de z.g. atoomkonstanten van BRÜHL gebezigd waren. Voor alle hiervoren besproken zuren zouden wij dan duidelijke incrementen gevonden hebben, die verre buiten de toelaatbare experimenteele fout liggen.

	Mol. $Refr_\alpha$ (form. L.)			
Cyclopentylcarbonzuur	gev. 29.237	ber. 29.054		verschil ruim $^1/_2$ Proc.
Cyclohexylcarbonzuur	„ 33.801	„	33.622	
Cyclopentylazijnzuur	„ 33.840	„		
Cyclohexylazijnzuur	„ 38.472	„	38.19	

C. *Tri-* en *Tetramethyleencarbonzuren.* In de oudere litteratuur komen van tri- en tetramethyleencarbonzuren enkele bepalingen voor, verricht door GLADSTONE en PERKIN Sen. [2]) met preparaten, welke door PERKIN Jun. volgens zijn malonestersynthese waren verkregen. Voor den straal A van het zonnespectrum vonden zij:

	MR_A	ber. volg. GLADSTONE'sche konstanten
Trimethyleendicarbonzuur-aethyl	75.57	75.6 (G)
Trimethyleencarbonzuur	34.10	34.0 (P)
Tetramethyleendicarbonzuur-aethyl	82.46	83.2 (G)
Tetramethyleencarbonzuur	41.60	41.6 (G)

[1]) Volgens form. E; voor de beide andere formules zijn de afwijkingen procentgewijze van dezelfde grootte.

[2]) GLADSTONE, Journ. Chem. Soc. 1887, 12; PERKIN Sen., Journ. Chem. Soc. 1895, 118.

De overeenstemming tusschen gevonden en berekende waarden laat hier weinig te wenschen over. Wanneer wij echter de resultaten hunner metingen vergelijken met de berekende waarden volgens de BRÜHL'sche constanten (form. L.), zoo komen wij daarentegen tot zeer belangrijke verhoogingen n.l. van 2—3 % voor de Mol. Refr. en 10—15 % voor de mol. dispersies. Met ongeveer gelijk resultaat heeft BRÜHL deze bepalingen van *Tri-* en *tetramethyleencarbonzuur*, eveneens van PERKIN Jun. afkomstig, herhaald. [1]).

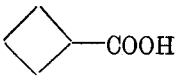
		MR_a	γ-α	ber. volg. BRÜHL-sche konstanten.	
Trimethyleencarbonzuur	(PERKIN SEN.)	20.60	**0.58**	19.91	**0.48**
	(BRÜHL)	20.57	**0.56**		
Tetramethyleencarbonzuur	(GLADSTONE) [2])	25.08	**0.67**	24.48	**0.59**
	(BRÜHL)	25.01	**0.64**		

BRÜHL nu besluit hieruit *„dass die Ringschliessung an sich und die abweichenden Spannungsverhältnisse der verschiedenen Systeme auf die optische Energie von keinem besonderen, sicher nachweisbaren Einfluss sind,* een conclusie, die des te zonderlinger is, omdat zij wel past op de oudere, door B. echter niet gerefereerde, bepalingen van GLADSTONE en PERKIN in vergelijking tot de GLADSTONE'sche konstanten, doch met zijn eigen waarnemingen geheel in strijd is. Daar nu volgens B. *„die Unterschiede durchaus innerhalb unvermeidlichen Versuchsfehler"* liggen, ofschoon hij vermeld, dat de door hem onderzochte, door PERKIN Jun. verstrekte praeparaten, zuiver waren en deze *„Versuchsfehler bei einen Mol. Gew. P = 150 ungefähr den Betrag van 0.45 (d. i. dus c.a. 1 proc. van de Mol. Refr.) erreichen können"* zoo moeten wij hieruit wel afleiden, dat de bepalingen van BRÜHL dikwijls zeer onnauwkeurig kunnen zijn, en derhalve bij de opsporing van eenigszins fijnere constitutieverschillen niet zonder nadere contrôle kunnen dienst doen.

Om deze reden heb ik voorloopig ook het *Tetramethyleencarbonzuur* bereid en onderzocht. Het zuur werd volgens de PERKIN'sche synthese door condensatie van *Dinatriummalonester* met *Trimethyleenbromide* verkregen. De ontstane en door fractionneering zooveel mogelijk van *Pentaantetracarbonzuren ester* bevrijde *Tetramethyleendicarbonzure ester* werd verzeept en het afgescheiden en gezuiverde dicarbonzuur door destillatie in *Tetramethyleenmonocarbonzuur* omgezet. Door sterke afkoeling in etherische oplossing gelukte het mij ook dit zuur kristallijn

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1899, 1232 e. v.
2) Door graphische interpolatie uit de waarnemingen voor A, D en H. afgeleid.

te verkrijgen. Na afzuiging werd het in vacuo gedestilleerd (Kpt. 74° – 75° bij 2 – 2.5 mm.) daarna nogmaals met ijs en zout uitgevroren en gecentrifugeerd, waardoor de optische constanten niet merkbaar veranderden. Voor het smeltpunt werd gevonden –2°.

$C_5H_8O_2$ (100) *Tetramethyleencarbonzuur.* 

1.0656	*r*	1.44421	– 41.682	– 24.936	– 55.243	*r*
14°.4	*α*	1.44456	– 41.715	– 24.953	– 55.284	*α*
93.335	*f*	1.44703	– 41.947	– 25.073	– 55.573	*f*
	v	1.45168	– 42.383	– 25.299	– 56.117	*v*
	β	1.45280	– 42.488	– 25.353	– 56.248	*β*
	c	1.45398	– 42.599	– 25.410	– 56.386	*c*
	i	1.45615	– 42.803	– 25.515	– 56.639	*i*
	γ	1.45750	– 42.929	– 25.580	– 56.796	*γ*

Zijn nu de konstanten van het *Tetramethyleencarbonzuur* normaal, zoo moeten zij gelijk zijn aan die van *Cyclopentylcarbonzuur – CH_2*. In werkelijkheid zijn zij echter duidelijk hooger:

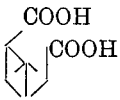
Cyclopentylcarbonzuur – CH_2.

MR$_a$	*β-α*	*γ-α*	MR$_a$	*β-α*	*γ-α*	MR$_a$	*β-α*	*γ-α*
41.18	**0.74**	**1.16**	24.60	**0.38**	**0.60**	54.55	**0.92**	**1.45**

Tetramethyleencarbonzuur.

41.72	**0.77**	**1.21**	24.95	**0.40**	**0.63**	55.28	**0.96**	**1.51**

Een ander tetramethyleencarbonzuur, het *pienzuur*, werd mij welwillend verstrekt door Prof. v. BAYER. Het zuur werd nog gezuiverd door vacuumdestillatie en omkristallisatie uit kokenden toluol.

$C_9H_{14}O_4$ (186) *Pienzuur.* 

1.0925	*r*	1.44546	– 75.840	– 45.353	– 100.497	*r*
109°.4	*α*	1.44581	– 75.899	– 45.384	– 100.571	*α*
170.25	*f*	1.44834	– 76.330	– 45.607	– 101.108	*f*
	v	1.45311	– 77.142	– 46.026	– 102.119	*v*
	β	1.45427	– 77.339	– 46.128	– 102.365	*β*
	c	1.45548	– 77.545	– 46.234	– 102.621	*c*
	i	1.45773	– 77.928	– 46.431	– 103.097	*i*
	γ	1.45911	– 78.164	– 46.552	– 103.390	*γ*

Ter vergelijking diende het isologe, aliphatische tweebasische zuur,

azelaïnezuur, dat door omkristallisatie en vacuumdestillatie volkomen werd gezuiverd. Stpt. 105°.2.

$C_9H_{16}O_4$ (188) *Azelaïnezuur.* $COOH(CH_2)^7COOH$.

1.0291	*r*	1.42774	–	78.144	–	46.977	–	103.797 *r*
110°.6	α	1.42807	–	78.204	–	47.008	–	103.871 α
182.69	*f*	1.43037	–	78.624	–	47.229	–	104.398 *f*
	v	1.43471	–	79.417	–	47.644	–	105.369 *v*
	β	1.43576	–	79.609	–	47.744	–	105.629 β
	c	1.43686	–	79.812	–	47.849	–	105.880 *c*
	i	1.43890	–	80.183	–	48.043	–	106.345 *i*
	γ	1.44015	–	80.411	–	48.162	–	106.630 γ

Berekenen wij hieruit door aftrek van de normale waarden van (H_2) de konstanten voor een correspondeerend cyclisch dicarbonzuur volgens de form. E. (de beide andere formules vereischen wegens de hooge temp. van 110° te groote correcties), zoo hebben wij:

			MR_α	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$
ber. $C_9H_{14}O_4$	=	*Azelaïnezuur* $-(H_2)$ =	99.47	**1.69**^{5}	**2.65**
terwijl gevonden		*Pienzuur* =	100.57	**1.79**^{5}	**2.80**
		Verschil =	1.10	**0.10**	**0.15**

Ook hier derhalve verhoogde waarden en in veel sterkere mate dan bij het *Tetramethyleencarbonzuur*, ten gevolge van de aanwezigheid van nog drie aanhangende zijketens, 2 CH_3 en $CH_2.COOH$.

Een derde cyclotetraanzuur, het *pinonzuur* (Sm. 105°), werd reeds voor ongeveer 15 jaren door mij onderzocht in vergelijking van het z.g. links *pinonzuur* (Sm. 99°), beide welke praeparaten mij destijds door Prof. TIEMANN werden verstrekt. Door vacuumdestillatie en omkristallisatie uit toluol werden zij onder toevoeging van petroleumether volkomen zuiver verkregen.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184) *Links Pinonzuur.*

			G en D	L	E
1.0257	β	1.45430	81.50	48.61	107.86
110°.7	α	1.44621	80.05	47.86	106.06
179.39	β-α	**0.00809**	**1.45**	**0.75**	**1.80**

$C_{10}H_{16}O_3$ (184) α *Pinonzuur.*

1	0.9817	β	1.43904	82.29	49.30	109.14
	132°.9	α	1.43077	80.74	48.49	107.20
	187.43	β-α	**0.00827**	**1.55**	**0.81**	**1.94**
2	0.9952	β	1.44540	82.34	49.25	109.12
	111°.8	α	1.43703	80.80	48.44	107.19
	184.88	β-α	**0.00837**	**1.54**	**0.81**	**1.93**

Uit deze bepalingen bleek een belangrijk verschil der constanten beider zuren, dat wel niet daaraan kon worden toegeschreven, dat het eene zuur de optisch actieve, het andere de racemisch inactieve modificatie was, zoodat hier ongetwijfeld structuurverschil moest worden aangenomen. Berekenen wij nu de konstanten van een zuur $C_{10}H_{16}O_3$ uit die van een aliphatisch ketonzuur (bijv. laevulinezuur) [1]) met behulp der normale waarden van CH_2 en van (H_2) bij ringsluiting, zoo vinden wij:

		form. MR_a	E. β-α
Laevulinezuur	$CH_3.CO.CH_2CH_2.COOH$	= 59.47	**1.02**
+	$5\,CH_2$	= 51.30	**0.86**
ber.	$CH_3CO(CH_2)^7COOH$	= 110.77	**1.88**
af	(H_2)	= 4.40	**0.06**^{5}
ber.	$C_{10}H_{16}O_3$	= 106.37	**1.81**^{5}
terwijl gev. werd	*links Pinonzuur*	= 106.06	**1.80**
en	α *Pinonzuur*	= 107.20	**1.93**^{5}

Wij zien dus, dat de konstanten van *links pinonzuur* vrij nauwkeurig met de berekende waarden overeenstemmen, m. a. w. in dit zuur geen constitutieve functies aanwezig zijn, die de optische konstanten belangrijk verhoogen, hetgeen tot de aanname van een cyclopentaanring voert, terwijl de zeer verhoogde waarden van het eigenlijke *Pinonzuur* in overeenstemming zijn met de door v. BAYER vastgestelde tetramethyleenring. Zekerheidshalve heb ik onlangs nog een praeparaat, dat prof. v. BAYER de welwillendheid had mij ter beschikking te stellen, onderzocht, ook voor het Heliumspectrum, en bleek uit de volkomen overeenstemmende resultaten de identiteit met het vroegere praeparaat van TIEMANN. Het werd op dezelfde wijze als dit gezuiverd.

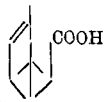
$C_{10}H_{16}O_3$ (184) α *Pinonzuur* (v. BAYER).

0.9975	*r*	1.43777	– 80.751	– 48.400	– 107.115	*r*
109°.1	α	1.43812	– 80.816	– 48.434	– 107.195	α
184.46	*f*	1.44061	– 81.275	– 48.673	– 107.769	*f*
	v	1.44539	– 82.157	– 49.131	– 108.868	*v*
	β	1.44655	– 82.371	– 49.242	– 109.135	β
	c	1.44777	– 82.595	– 49.359	– 109.416	*c*
	i	1.45006	– 83.018	– 49.577	– 109.942	*i*
	γ	1.45146	– 83.276	– 49.711	– 110.264	γ

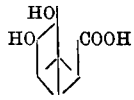
Terwijl dus de optische konstanten van het TIEMANN'sche *links*

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 278 (1894).

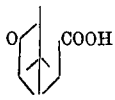
Pinonzuur uit α *Campholeenzuur* geheel vereenigbaar zijn met de daaruit door T. afgeleide constitutie:



α *Campholeenzuur*



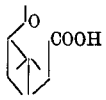
Dioxycampholaanzuur



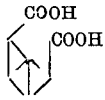
links Pinonzuur

zijn de optische konstanten van het α *Pinonzuur* resp. *Pienzuur* volkomen in overeenstemming met de constituties van v. BAYER.

Pineen

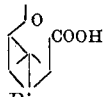


α *Pinonzuur*

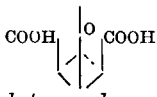


Pienzuur

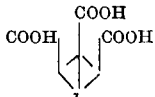
De meening van TIEMANN en SEMMLER, dat beide zuren dezelfde structuur bezitten, op grond dat deze auteurs ook uit α *Pinonzuur* de afbouwproducten *Isoketocampherzuur* en *Isocamphoronzuur* konden verkrijgen [1]) is ongetwijfeld onjuist. De vorming van deze afbouwproducten uit α *Pinonzuur* moet dan door een bindingsverschuiving worden verklaard. [2])



α *Pinonzuur*

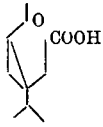


Isoketocampherzuur



Isocamphoronzuur

$C_{10}H_{16}O_3$ (184) α *Thuyaketonzuur*



Ook dit zuur werd mij door Prof. TIEMANN destijds ter hand gesteld. [3]) Het werd nogmaals omgekristalliseerd en volkomen zuiver in doorschijnende kristallen verkregen:

1.0115	*r*	1.44709	–	81.330	–	48.612	–	107.749	*r*
79°.6	α	1.44747	–	81.399	–	48.648	–	107.735	α
181.91	*f*	1.45016	–	81.888	–	48.901	–	108.445	*f*
	v	1.45530	–	82.824	–	49.384	–	109.609	*v*
	β	1.45656	–	83.053	–	49.502	–	109.894	β
	c	1.45787	–	83.291	–	49.624	–	110.190	*c*
	i	1.46034	–	83.741	–	49.855	–	110.749	*i*
	γ	1.46187	–	84.019	–	49.998	–	111.094	γ

1) TIEMANN en SEMMLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, 538.

2) Om verwarring te voorkomen, schijnt het mij gewenscht het ketozuur van TIEMANN niet *links pinonzuur* maar bijv. *links camphonzuur* te noemen. De naam *campholonzuur* gaf TIEMANN aan een met de pinonzuren isomeer ketozuur, hetwelk in kleine hoeveelheid ontstond bij de oxydatie van β campholeenzuur (Ber. deutsch. chem. Ges. 1897, 252).

3) Het isomere β *Thuyaketonzuur*, eveneens van Prof. TIEMANN afkomstig, zal als α β onverzadigd zuur later ter sprake komen.

Uit deze konstanten volgt dat dit zuur nog veel hoogere optische waarden bezit dan de beide isomere pinonzuren, hetgeen in overeenstemming is met zijn constitutie als trimethyleenderivaat met verschillende zijketens.

		Form. E.	
	MR_a	β-α	γ-α
(5 ring) *Camphonzuur* (links pinonzuur)	106.06	**1.80**	—
(4 ring) α *Pinonzuur*	107.20	**1.94**	**3.07**
(3 ring) α *Thuyaketonzuur*	107.84	**2.06**	**3.26**

D. In een der vroegere afleveringen van dit weekblad heb ik verder eenige mededeelingen gedaan omtrent een nader onderzoek van het increment der koolstofdubbelbinding, waaruit was gebleken, dat de sedert jaren door Chemici als basis voor refractometrische dedukties gebezigde constanten geheel foutief waren. Niet alleen de dubbelbinding zelve, doch ook de aan het dubbelgebonden koolstofpaar hangende zijketens bleken zeer bepaalde incrementen toe te komen. Zelfs in het geval, dat deze zijketens verzadigde aliphatische alkylen zijn, bleek bijv. voor de dispersie het increment van iedere aanhangende methylgroep ongeveer de helft te bedragen van het increment der dubbelbinding zelve. Dit increment was ook met het aantal dezer zijketens vrijwel evenredig, met dien verstande, dat bij cyclische verbindingen de koolstofring als enkelvoudige zijketen te beschouwen is, indien de dubbelbinding **in** den ring gelegen, daarentegen als twee zijketens indien zij *semicyclisch* is. Het increment voor 4 zijketens kon toen slechts door extrapoleering uit de waarden voor 1, 2 en 3 zijketens worden afgeleid en bleef het dus wenschelijk experimenteel deze waarden van $(H_2)^4$ te controleeren. Reeds destijds had ik getracht daarvoor het *terpinoleen* [1]) te bezigen, doch gelukte het mij niet deze terpeen voldoende zuiver te verkrijgen [2]), hetgeen door optisch onderzoek van verschillende fracties bleek. Hetzelfde was het geval met uit pinakon bereid *tetramethylaethyleen.* Het was daarom noodig daarvoor andere stoffen te kiezen, die zich beter voor volkomen zuivering leenden.

In vereeniging met den Heer H. J. Doornbosch werd uit *pulegon* het *pulegeenzuur* bereid, volgens de methode door Wallach [3]) aangegeven. Daar dit zuur niet in kristallijnen staat tot nu toe is verkregen, werd het gezuiverd door het uit etherische oplossing met droog NH_3 als ammoniakzout neer te slaan en dit herhaaldelijk met een mengsel van absoluten alcohol en petroleumether gedurende

1) Bereid uit terpine met oxaalzuur. 2) Verg. dit Weekbl. 1906, 706.
3) Lieb. Ann. **289**, 349; **300**, 259; **327**, 125.

meerdere dagen te macereeren, waardoor een fractionneering kon worden bewerkstelligd. Het ruwe pulegeenzuur gaf te hooge dispersies, ongetwijfeld tengevolge van een gehalte aan Δ^1 onverzadigd zuur (verg. WALLACH l. c.).

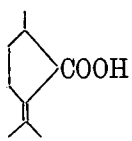
De behandeling met alcohol-petroleumether werd nu zoolang herhaald tot de optische constanten van het uit het terugblijvende ammoniakzout afgescheiden pulegeenzuur niet meer veranderden.

Kortheidshalve vermeld ik slechts van deze verschillende bepalingen de berekende waarden voor de formule E.

	MR_a	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$
oorspronkelijk zuur	105.99	**2.268**	**3.630**
na de 2e behandeling met alcohol-petrol.ether	105.95	**2.216**	**3.538**
nogmaals gedestilleerd	105.97	**2.218**	**3.546**
na de 3e behandeling met alcohol-petrol.ether	105.97	**2.218**	**3.539**
gem. van de drie identieke bepalingen	105.96	**2.217**	**3.541**

Hiermede mocht dus worden aangenomen, dat het aldus verkregen pulegeenzuur werkelijk zuiver was.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168) *Pulegeenzuur.*



1.0036	*r*	1.47947	–	80.259	–	47.507	–	105.880	*r*
17°.5	*α*	1.47989	–	80.329	–	47.543	–	105.967	*α*
167.39	*f*	1.48303	–	80.854	–	47.808	–	106.617	*f*
	v	1.48912	–	81.874	–	48.321	–	107.877	*v*
	β	1.49060	–	82.122	–	48.446	–	108.184	*β*
	c	1.49220	–	82.390	–	48.580	–	108.514	*c*
	i	1.49517	–	82.887	–	48.829	–	109.128	*i*
	γ	1.49701	–	83.195	–	48.983	–	109.508	*γ*

Berekenen wij nu voor het gehydreerde zuur de constanten uit die van het Cyclopentylcarbonzuur door additie van $4\,CH_2$, zoo vinden wij voor het verschil $= (H_2)^4$:

		G en D			L			E	
$H_9.COOH$ =	48.955	**0.878**	**1.383**	29.207	**0.449**	**0.710**	64.805	**1.091**	**1.718**
CH_2 =	31.08	**0.556**	**0.874**	18.452	**0.288**	**0.450**	41.04	**0.688**	**1.084**
$r.C_{10}H_{18}O_2$ =	80.035	**1.434**	**2.257**	47.659	**0.737**	**1.160**	105.845	**1.779**	**2.802**
$v.C_{10}H_{16}O_2$ =	80.329	**1.793**	**2.866**	47.543	**0.903**	**1.440**	105.967	**2.217**	**3.541**
$I_2)^4$ =	−0.294	**−0.359**	**−0.609**	+0.084	**−0.166**	**−0.280**	−0.122	**−0.438**	**−0.739**

terwijl wij vroeger door extrapoleering berekend hadden: [1])

$I_2)^4$ =	−0.33	**−0.36**	**−0.60**	+0.10	**−0.16**	**−0.27**	−0.12	**−0.43**	**−0.73**

[1]) Chem. Weekbl. 1906, No. 46.

hetgeen zonder twijfel een volkomen overeenstemming mag genoemd worden. Tevens blijkt hieruit, hetgeen wij vroeger uit de konstanten van *campheen* hadden afgeleid, *dat bij een semicyclische dubbelbinding de ring voor twee zijketens geldt.*

Uit het pulegeenzuur werd met Ni-H ook het Dihydrozuur (*Pulegaanzuur*) verkregen [1]) en hiervan, met medewerking van den Heer H. J. DOORNBOSCH nog enkele derivaten bereid.

Bij de hydreering met Ni-H ging c.a. $^2/_3$ van het *pulegeenzuur* in het isomere lakton over, terwijl een klein gedeelte onder CO_2-afsplitsing in *pulegeen* resp. *pulegaan* werd omgezet. In de hoop de laktonvorming te kunnen ontgaan, werd ook de ethylester [2]) over Ni-H geleid; evenwel met nog minder gunstig resultaat.

Uit het hydreeringsproduct werden lakton en K.W. verwijderd door behandeling met Na_2CO_3 oplossing, waarna deze nog met petroleumether uitgeschud en dan met $KMnO_4$ in de koude gemengd werd tot eenigen tijd blijvende kleuring intrad. Na affiltreering van het gevormde MnO_2 werd het met verdund H_2SO_4 in vrijheid gestelde en in petroleumether opgenomen *pulegaanzuur* in vacuo gedestilleerd Kpt. $138°_{11}$, $152°_{25}$.

Elementairanalyse. 0.2193 g. gaven 0.5682 g. CO_2 en 0.2113 g. H_2O.

gevonden	ber. $C_{10}H_{18}O_2$
70.66 %	70.59 % C.
10.71 %	10.59 % H.

Het *pulegaanamied* werd verkregen door 25 g. hydrozuur met 15 CC. PCl_3 op waterbad aan terugvloeikoeler meerdere uren te verwarmen, daarna bij verminderden druk de overmaat PCl_3 te verwijderen, het terugblijvende zuurchloride te fractionneeren (Kpt. 89°—90° bij 11mm) en onder koeling en schudden langzaam te droppelen in sterke ammonia.

Uit verdunden alcohol omgekristalliseerd smolt het bij 147° (ongec.) Een stikstofbepaling volgens DUMAS gaf 8.38 % N_2 in plaats van ber. 8.28 %.

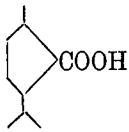
Een gedeelte van het pulegaanzuurchloried werd door menging der etherische oplossing met aniline in het *anilied* omgezet, dat uit verdunden alcohol omgekristalliseerd bij 149°—150° (ongec.) smolt. Een ander gedeelte werd met overmaat P_2O_5 verhit en, na voorzichtige menging met water, werd het gevormde nitriel met stoom afgeblazen, gedroogd en in vacuo gedestilleerd (Kpt. $103°_{13}$).

De rest van het amied werd door volledige verzeeping met sterk HCl weder in pulegaanzuur omgezet. Het gelukte mij ook dit zuur te

1) Verg. Chem. Weekbl. 1907, No. 13.
2) Verg. DARZENS, Compt. rend. 1907, No. 6.

doen kristalliseeren door de oplossing in 1 à 2 vol. petroleumether met alcohol + CO_2 af te koelen. Het uitgekristalliseerde zuur werd afgezogen, in volledig vacuum werd de petroleumether verwijderd en het zuur gedestilleerd. Smeltp. afgeleid uit smeltcurve −18° tot −19°.

Vóór de uitvriezing werd gevonden:

$C_{10}H_{18}O_2$ (170) *Pulegaanzuur.* 

0.9169	r	1.42923	–	79.585	–	47.821	–	105.687	r
80°.4	α	1.42955	–	79.643	–	47.852	–	105.762	α
185.41	f	1.43184	–	80.067	–	48.075	–	106.293	f
	v	1.43620	–	80.876	–	48.498	–	107.303	v
	β	1.43726	–	81.072	–	48.600	–	107.548	β
	c	1.43838	–	81.280	–	48.708	–	107.808	c
	i	1.44046	–	81.666	–	48.909	–	108.289	i
	γ	1.44173	–	81.901	–	49.032	–	108.583	γ
0.9653	r	1.45316	–	79.808	–	47.615	–	105.645	r
15°.8	α	1.45351	–	79.868	–	47.647	–	105.721	α
176.11	f	1.45592	–	80.292	–	47.865	–	106.250	f
	v	1.46054	–	81.106	–	48.287	–	107.261	v
	β	1.46166	–	81.303	–	48.384	–	107.507	β
	c	1.46285	–	81.512	–	48.492	–	107.766	c
	i	1.46505	–	81.900	–	48.690	–	108.248	i
	γ	1.46639	–	82.136	–	48.811	–	108.540	γ

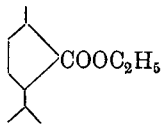
Na tweemalige uitvriezing.

0.9618	r	1.45168	–	79.834	–	47.653	–	105.703	r
20°.2	α	1.45201	–	79.893	–	47.683	–	105.775	α
176.75	f	1.45443	–	80.320	–	47.904	–	106.308	f
	v	1.45901	–	81.130	–	48.320	–	107.315	v
	β	1.46013	–	81.328	–	48.422	–	107.561	β
	c	1.46130	–	81.535	–	48.528	–	107.818	c
	i	1.46346	–	81.916	–	48.723	–	108.292	i
	γ	1.46478	–	82.150	–	48.843	–	108.582	γ

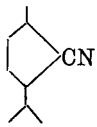
Door de uitvriezing was dus geen merkbare verandering der konstanten ingetreden. Uit de beide eerste bepalingen blijkt weder de betere constantheid der Mol. refracties volgens de form. E dan volgens G & D en L. Voorts komen de gevonden constanten met de hierboven uit cyclopentylcarbonzuur berekende voldoende nauwkeurig overeen.

Gevonden	79.89	**1.435**	**2.257**	47.68	**0.739**	**1.160**	105.78	**1.786**	**2.807**
Berekend	80.03	**1.434**	**2.257**	47.66	**0.737**	**1.160**	105.84	**1.779**	**2.802**

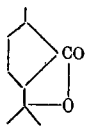
Door verestering met alcohol en H_2SO_4 werd nog de aethylester bereid (Kpt. 145° bij 4 mm.).

$C_{12}H_{22}O_2$ (198) *Pulegaanzuur aethyl* 

0.9178	*r*	1.44016	–	94.956	–	56.874	–	125.917	*r*
11°.8	*α*	1.44047	–	95.023	–	56.909	–	126.000	*α*
215.73	*f*	1.44279	–	95.523	–	57.169	–	126.625	*f*
	v	1.44718	–	96.470	–	57.660	–	127.806	*v*
	β	1.44825	–	96.701	–	57.780	–	128.094	*β*
	c	1.44938	–	96.945	–	57.906	–	128.397	*c*
	i	1.45146	–	97.394	–	58.138	–	128.956	*i*
	γ	1.45272	–	97.666	–	58.278	–	129.294	*γ*

$C_{10}H_{17}N$ (151) *Pulegaannitriel* 

0.8814	*r*	1.44719	–	76.613	–	45.791	–	101.498	*r*
16°.2	*α*	1.44751	–	76.668	–	45.820	–	101.566	*α*
171.32	*f*	1.44983	–	77.065	–	46.025	–	102.061	*f*
	v	1.45429	–	77.829	–	46.420	–	103.013	*v*
	β	1.45538	–	78.016	–	46.516	–	103.245	*β*
	c	1.45651	–	78.209	–	46.615	–	103.486	*c*
	i	1.45864	–	78.574	–	46.803	–	103.939	*i*
	γ	1.45994	–	78.797	–	46.917	–	104.216	*γ*

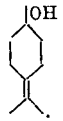
$C_{10}H_{16}O_2$ (168) *Puleganolakton* 

1.0146	*r*	1.46015	–	76.192	–	45.363	–	100.768	*r*
21°.0	*α*	1.46048	–	76.246	–	45.391	–	100.836	*α*
165.58	*f*	1.46287	–	76.642	–	45.594	–	101.327	*f*
	v	1.46743	–	77.397	–	45.980	–	102.265	*v*
	β	1.46854	–	77.581	–	46.074	–	102.493	*β*
	c	1.46971	–	77.775	–	46.173	–	102.733	*c*
	i	1.47188	–	78.134	–	46.356	–	103.179	*i*
	γ	1.47323	–	78.357	–	46.469	–	103.455	*γ*

Een ander voor het genoemd doel zeer dienstig praeparaat was Prof. v. BAYER zoo welwillend op mijn verzoek mij ter beschikking te stellen, n.l. het *γ Terpineol* = $\Delta^{4.8}$ *Menthenol 1*, eveneens met een semicyclische bitertiaire dubbelbinding.

De kleine hoeveelheid (ca. 1 gr.) werd nog gezuiverd door de oplossing in petroleumether en weinig watervrijen ether door sterke afkoeling uit te vriezen. Het nu geheel kleurlooze en goed gekristalliseerde terpineol werd daarna in vacuo van het aanhangende oplosmiddel volkomen bevrijd en gedestilleerd.

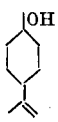
$C_{10}H_{18}O$ (154) $\Delta^{4.8}$ *Menthenol 1*



0.8948	*r*	1.46236	–	79.568	–	47.342	–	105.202	*r*
80°.0	*α*	1.46277	–	79.638	–	47.378	–	105.290	*α*
172.09	*f*	1.46577	–	80.155	–	47.642	–	105.931	*f*
	v	1.47154	–	81.148	–	48.149	–	107.163	*v*
	β	1.47297	–	81.394	–	48.274	–	107.468	*β*
	c	1.47446	–	81.650	–	48.404	–	107.786	*c*
	i	1.47728	–	82.135	–	48.650	–	108.386	*i*
	γ	1.47904	–	82.438	–	48.804	–	108.762	*γ*

Daar het correspondeerend tertiaire menthol niet in mijn bezit was, werd ter vergelijking het bij 32° smeltend *terpineol* = $\Delta^{8.9}$ *Menthenol 1*, afkomstig van de Firma SCHIMMEL & Co. gebezigd. Het zeer zuivere praeparaat werd nogmaals in volledig vacuum gedestilleerd.

$C_{10}H_{18}O$ (154) $\Delta^{8.9}$ *Menthenol 1*



0.8703	*r*	1.44573	–	78.872	–	47.162	–	104.511	*r*
79°.8	*α*	1.44612	–	78.941	–	47.198	–	104.598	*α*
176.95	*f*	1.44881	–	79.417	–	47.445	–	105.191	*f*
	v	1.45400	–	80.335	–	47.919	–	106.334	*v*
	β	1.45526	–	80.558	–	48.033	–	106.611	*β*
	c	1.45659	–	80.794	–	48.155	–	106.904	*c*
	i	1.45907	–	81.233	–	48.380	–	107.450	*i*
	γ	1.46059	–	81.502	–	48.518	–	107.784	*γ*

De konstanten van dit $\Delta^{8.9}$ *terpineol* zijn dus belangrijk lager dan die van het vorige $\Delta^{4.8}$ *terpineol* en wel juist zooveel als met het increment van twee methylzijketens overeenkomt.

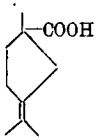
	G en D			L			E		
	MR_a	β-α	γ-α	MR_a	β-α	γ-α	MR_a	β-α	γ-α
$\Delta^{4.8}$ *Terpineol* =	79.64	**1.754**	**2.800**	47.38	**0.896**	**1.426**	105.29	**2.378**	**3.472**
$\Delta^{8.9}$ *Terpineol* =	78.94	**1.617**	**2.561**	47.20	**0.835**	**1.320**	104.60	**2.013**	**3.186**
Verschil =	0.70	**0.137**	**0.239**	0.18	**0.061**	**0.106**	0.69	**0.165**	**0.286**

terwijl wij vroeger uit aliphatische verbindingen hadden afgeleid:

2 Incr. CH_3 [1]) =	0.64	**0.14**	**0.24**	0.28	**0.06**	**0.10**	0.72	**0.16**	**0.28**

De konstanten van het *γ-Terpineol*, zijn dus in volkomen overeenstemming met de aanwezigheid van een $(H_2)^4$ dubbelbinding, hetgeen opnieuw bewijst, dat bij een *semicyclische* dubbelbinding de ring als twee zijketens in rekening te brengen is.

Als derde voorbeeld werd gekozen het *β Fencholeenzuur*, voornamelijk onderzocht door WALLACH, COCKBURN, BARTELT en SEMMLER en waarvoor de laatstgenoemde auteurs de constitutie opstelden. De aanwezigheid der bitertiaire dubbelbinding werd later door WALLACH bevestigd door het aantoonen van rijkelijke hoeveelheden aceton, die het zuur bij oxydatie met $KMnO_4$ levert.



Voor de bereiding werd volgens RIMINI *fenchon* in *fenchonoxiem* [2]) omgezet en dit uit petroleumether omgekristalliseerd. Het verkregen oxiem werd nu door 1 uur koken met 5-voudig gewicht 4 procentig zwavelzuur in een mengsel van α en β fencholeennitriel omgezet en hieruit volgens COCKBURN [3]) door verzeeping met alkoholische kali het moeilijk verzeepbare *α fencholeenamied* naast *β fencholeenzuur* verkregen. Het *β fencholeenzuur* werd als volgt gezuiverd. Het werd in $NaHCO_3$ opgelost, de oplossing herhaaldelijk ter verwijdering van lakton resp. eventueel nog teruggebleven sporen amied met ether uitgeschud, daarna met een organisch zuur (wijnsteenzuur) de oplossing aangezuurd en met petroleumether uitgeschud. Uit deze oplossing werd het door sterke afkoeling uitgevroren en daarna nog uit ether een paar malen omgekristalliseerd.

In volledig vacuum werd het van aanhangenden ether bevrijd. Voor het stolpunt werd gevonden 68°, terwijl COCKBURN voor het smeltpunt opgeeft 72°—73°, WALLACH 71°.

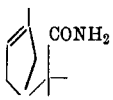
---

1) Chem. Weekbl. 1906, No. 46.
2) In plaats van eenige uren werd telkens met nieuwe hoeveelheden hydroxylamine-hydrochloraat gedurende een geheelen dag op het waterbad verhit.
3) Journ. Chem. Soc. **75**, 501.

$C_{10}H_{16}O$ (152) *Fenchon* [1]

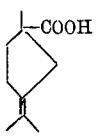
0.9488	*r*	1.46197	–	74.008	–	44.039	–	97.856	*r*
14°.5	*α*	1.46232	–	74.064	–	44.068	–	97.926	*α*
160.20	*f*	1.46484	–	74.467	–	44.274	–	98.427	*f*
	v	1.46962	–	75.233	–	44.665	–	99.377	*v*
	β	1.47076	–	75.416	–	44.758	–	99.604	*β*
	c	1.47199	–	75.613	–	44.859	–	99.848	*c*
	i	1.47427	–	75.978	–	45.044	–	100.301	*i*
	γ	1.47571	–	76.209	–	45.161	–	100.586	*γ*

$C_{10}H_{17}NO$ (167) *α Fencholeenamied*



0.9331	*r*	1.46171	–	82.632	–	49.175	–	109.263	*r*
117°.9	*α*	1.46216	–	82.713	–	49.216	–	109.363	*α*
178.97	*f*	1.46515	–	83.248	–	49.490	–	110.028	*f*
	v	1.47086	–	84.270	–	50.011	–	111.296	*v*
	β	1.47226	–	84.520	–	50.139	–	111.606	*β*
	c	1.47377	–	84.791	–	50.275	–	111.942	*c*
	i	1.47650	–	85.279	–	50.524	–	112.547	*i*
	γ	1.47833	–	85.607	–	50.690	–	112.953	*γ*

$C_{10}H_{16}O_2$ (168) *β Fencholeenzuur*



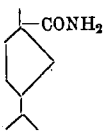
0.9638	*r*	1.45820	–	79.869	–	47.581	–	105.658	*r*
76°.1	*α*	1.45861	–	79.940	–	47.617	–	105.746	*α*
174.31	*f*	1.46157	–	80.456	–	47.882	–	106.388	*f*
	v	1.46729	–	81.453	–	48.392	–	107.626	*v*
	β	1.46870	–	81.699	–	48.517	–	107.931	*β*
	c	1.47017	–	81.957	–	48.649	–	108.251	*c*
	i	1.47297	–	82.443	–	48.896	–	108.854	*i*
	γ	1.47474	–	82.752	–	49.053	–	109.236	*γ*

Het ter vergelijking dienende gehydreerde zuur werd volgens de SEMMLER'sche methode bereid door *fenchon*, in benzol opgelost, met ruim 1 mol. *natriumamied* gedurende 10 uren [2]) aan terugvloeikoeler

[1]) Uit petroleumether oplossing uitgevroren en in volledig vacuum van oplosmiddel bevrijd en gedestilleerd.
[2]) S. geeft op 4 uur.

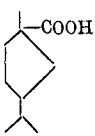
te koken. Het reactieproduct werd in ijswater afgegoten, waarbij zich het *β-fencholamied* afscheidt. Het werd na omkristallisatie door eenige dagen koken met verdund-alkoholische kali (15 %) tot *β-fencholzuur* verzeept, tot bij verdunning met water niet de minste troebeling ontstond, daarna werd de alcohol verdampt, de alkalische vloeistof eenige malen met ether uitgeschud en met 50 % H_2SO_4 het fencholzuur vrijgemaakt. Dit werd in 3 á 4 vol. ether opgelost, door sterke afkoeling uitgevroren, eenige malen met petroleumether afgewasschen en daarna het kristalpoeder in volledig vacuum van aanhangend oplosmiddel bevrijd en gedestilleerd. [1]) Kpt. 119°—120° (gec.) bij c^a^. 1 mm. Stolpunt 18°.8 (volg. S. smeltp. „bei Handwärme").

$C_{10}H_{19}NO$ (169) *β Fencholzuuramied* [2])



0.9072	*r*	1.44649	—	83.177	—	49.725	—	110.204	*r*
108°.2	*α*	1.44683	—	83.240	—	49.758	—	110.283	*α*
186.29	*f*	1.44940	—	83.719	—	50.006	—	110.880	*f*
	v	1.45422	—	84.617	—	50.469	—	111.997	*v*
	β	1.45543	—	84.842	—	50.585	—	112.278	*β*
	c	1.45666	—	85.071	—	50.703	—	112.563	*c*
	i	1.45900	—	85.507	—	50.927	—	113.105	*i*
	γ	1.46042	—	85.772	—	51.063	—	113.434	*γ*

$C_{10}H_{18}O_2$ (170) *Fencholzuur*



0.9698	*r*	1.45434	—	79.641	—	47.500	—	105.410	*r*
18°.9	*α*	1.45469	—	79.703	—	47.531	—	105.487	*α*
175.29	*f*	1.45710	—	80.127	—	47.750	—	106.014	*f*
	v	1.46170	—	80.931	—	48.163	—	107.014	*v*
	β	1.46280	—	81.124	—	48.262	—	107.254	*β*
	c	1.46396	—	81.328	—	48.366	—	107.507	*c*
	i	1.46613	—	81.708	—	48.560	—	107.979	*i*
	γ	1.46744	—	81.938	—	48.677	—	108.263	*γ*

[1]) BOUVEAULT en LEVALLOIS (Compt. rend, **146**, 180) hebben de afbraakproducten van het met $NaNH_2$ uit fenchon bereide fencholzuur n.l. *apofenchon, ketozuur* $C_9H_{16}O_3$, *β-Isopropylglutaarzuur*, in overeenstemming bevonden met de bovenstaande *β*-fencholeenzuur-constitutie.

[2]) Stpt. 95°.3; SEMMLER geeft op Sm. 94° (Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 2578).

0.9245	r	1.43177	–	79.394	–	47.671	–	105.399	r
79°.8	α	1.43210	–	79.454	–	47.703	–	105.475	α
183.88	f	1.43438	–	79.874	–	47.923	–	105.999	f
	v	1.43873	–	80.674	–	48.340	–	106.998	v
	β	1.43979	–	80.868	–	48.441	–	107.242	β
	c	1.44089	–	81.071	–	48.547	–	107.494	c
	i	1.44297	–	81.453	–	48.746	–	107.971	i
	γ	1.44422	–	81.683	–	48.866	–	108.258	γ

Uit beide bepalingen van het fencholzuur bij gewone en verhoogde temperatuur blijkt weder de nauwkeurigere overeenstemming der optische constanten, zoowel refr. als disp. volgens de experimenteele formule E. in vergelijking tot de formule van G & D en van L.

Nemen wij nu de verschillen tusschen de gevonden konstanten van *β-fencholeenzuur* en *β-fencholzuur*, zoo vinden wij weder voldoende nauwkeurig de waarden voor $(H_2)^4$:

	G & D			L			E		
	MR_a	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$	MR_a	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$	MR_a	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$
Fencholzuur =	79.454	**0.141**	**2.229**	47.703	**0.738**	**1.162**	105.475	**1.767**	**2.783**
Fencholeenz. =	79.940	**0.176**	**2.812**	47.617	**0.900**	**1.436**	105.746	**2.185**	**3.490**
erschil $(H_2)^4$ =	−0.486	**−0.085**	**−0.583**	+0.086	**−0.162**	**−0.274**	−0.271	**−0.418**	**−0.707**

Wordt voortgezet.

Boekaankondiging.

Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung von KARL MAYER, Berlin, JULIUS SPRINGER 1911. M. 4.–, geb. M. 4.80.

Het eerste deel bevat theoretische beschouwingen, het tweede praktische toepassingen. De hoofdstrekking van het tweede deel is het opwekken van praktische ververs om niet, zooals gewoonlijk, bij het verven van een bepaalde nuance, het z.g. „stalen", domweg te probeeren, doch om daarbij systematisch te werk te gaan. Zulk een opwekking is nuttig en noodig. De theoretische beschouwingen van het eerste deel hebben de drie-kleurenmethode tot grondslag. Daar men hierbij uitgaat van het denkbeeld, dat er drie enkelvoudige kleuren zijn, rood, geel en blauw, zijn alle beschouwingen op dien grondslag, principieel onjuist. De driekleurenmethode is slechts een benaderingsmethode en dit wordt te veel vergeten. Vandaar ook, dat men, bij de toepassing, van tijd tot tijd decepties kan verwachten. Hiervan bevat het boek twee voorbeelden. Eén geverfd staal 7, dat op het voorbeeld moet gelijken, doch veel te veel afwijkt. Het tweede voorbeeld vindt men, als

men op Tafel I No. 6 de kleur „violet" vergelijkt met Tafel III, waar de rood-blauw combinaties voorgesteld zijn. Violet is volgens MAYER samengesteld uit gelijke deelen rood en blauw, dus volgens zijn notatie's: $R_{20}B_{20}$, $R_{40}B_{40}$, enz. Zoekt men het violet van Tafel I in Tafel III op, dan vindt men het op ongeveer $R_{80}B_{20}$. Dit lijkt dus nergens naar. F. H. E. JR.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden:

H. G. HAVIK, Buitenzorg, scheik. ing., ass. a. h. Bureau voor Landbouw- en Handelsanalysen,
voorgedragen door Dr. A. W. K. DE JONG en Dr. M. KERBOSCH, beiden te Buitenzorg.
Dr. G. HENGEVELD, Haarlem,
voorgedragen door Prof. Dr. G. HONDIUS BOLDINGH en Dr. A. WIJNBERG, beiden te Amsterdam.

Adresveranderingen:

Dr. E. QUINTUS BOSZ, Heemraadsingel 250, Rotterdam.
C. H. NIEUWLAND, scheik. ing., Kaiserstraat 18, Leiden.
J. H. COERT, Treichlerstrasse 4 II, Zürich.

* * *

Association Internationale des Sociétés Chimiques.

Op blz. 32 is in dit Weekblad aan de leden medegedeeld dat de Nederlandsche Chemische Vereeniging is opgenomen in bovengenoemde Association. Hieronder volgens thans de Statuten.

Art. I. Il est fondé une Association Internationale des Sociétés Chimiques.

Art. II. Le but de l'Association est de former un lien entre les Sociétés chimiques du monde, pour s'occuper des questions ayant un intérêt général et international pour la Chimie.

Art. III. Toutes les Sociétés chimiques peuvent faire partie de l'Association.

Art. IV. L'Association est dirigée par un Conseil formé d'un certain nombre de membres. Chaque pays ne peut être représenté dans le Conseil que par une seule Société chimique, qui désignera trois représentants.

Art. V. Le Conseil actuel comprend les délégués des Sociétés fondatrices, c'est-à-dire de la Société chimique allemande (Deutsche Chemische Gesellschaft), de la Société chimique anglaise (Chemical Society of London) et de la Société chimique française (Société Chimique de France).

La représentation d'une autre Société dans le Conseil ne pourra être décidée que par celui-ci, et à la majorité des deux tiers des votants. Le vote par correspondance sera admis dans ce cas.

Art. VI. Le Conseil fixe à chaque réunion le lieu et l'époque de la prochaine session.

Art. VII. Le Conseil nomme au début de chaque session un Président, qui est en même temps Président de l'Association, et qui entrera en fonctions à la fin de la session.

Art. VIII. Le Bureau est constitué par le Président, le Vice-Président et le Secrétaire Général qui sont les délégués du même pays.

Art. IX. Le Président est chargé de convoquer le Bureau. Celui-ci veille à l'exécution des décisions prises par le Conseil: il fixe l'ordre du jour des Séances du Conseil et entretient des relations entre les diverses Sociétés. Le Président fait approuver les procès-verbaux des séances. Seul, le procès-verbal de la dernière séance peut être approuvé par correspondance.

Art. X. Les moyens d'action de l'Association consistent:

En nomination de Commissions chargées d'étudier les questions qui leur seront soumises par le Conseil;

En publication dans les journaux des Sociétés affiliées ou en tout autre mode de publication qu'il conviendra au Conseil de choisir;

En conférences ou Congrès.

Art. XI. Les frais généraux seront supportés par les Sociétés affiliées au prorata du nombre de leurs membres.

Toutes les dépenses autres que les frais généraux ne seront imputables aux diverses Sociétés que sous réserve d'un engagement personnel de ces Sociétés.

Le Secrétaire Général soumettra à chaque session à l'approbation du Conseil le compte-rendu financier de l'exercice écoulé.

Art. XII. Les modifications aux présents statuts ne pourront être votées qu'à la majorité des deux tiers des membres du Conseil. Le vote par correspondance est encore admis dans ce cas.

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz.

Naar aanleiding van het aftreden van Prof. ARONSTEIN te Delft, aan het einde van den afgeloopen cursus, zij hier — voorloopig — het volgende medegedeeld over zijn leven en werken. Geboren den 25sten Mei 1841 te Telgte bij Münster (Westphalen), promoveerde hij te Göttingen in 1864 tot Dr. phil. op een dissertatie „Ueber das Acroleïn". Na gedurende een jaar assistent te zijn geweest aan het physisch kabinet der Leidsche Universiteit, werd hij in 1867 benoemd tot onder-directeur van en leeraar in de scheikunde en natuurlijke historie aan de Hoogere burgerschool te Breda, welke betrekking hij in 1876 verwisselde met die van leeraar in de scheikunde aan de Koninklijke Militaire Akademie aldaar. Na in 1892 den titel van hoogleeraar aan die Akademie te hebben verworven, werd hij in 1894 benoemd tot hoogleeraar in de scheikunde en chemische technologie aan de Polytechnische School (thans Technische Hoogeschool) te Delft.

Van zijn publicaties noemen wij hier:

Ueber einige neue Acroleinverbindungen, Lieb. Ann. Suppl. **3** (1864).

Neue Versuche über die Ausnutzung der Rauhfutterstoffe. Journ. f. Landwirtsch. 1865.

Ueber Diffusion der Gase durch Cautschuk (met SIRKS), Zeitschr. f. Chem. N. F. **2** (1866).

Duitsche vertaling van STAS' bekend werk, onder den titel „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, die Atomgewichte und ihre Verhältnisse, Leipzig, 1867.

Over kleursverandering der Cicindela hybrida L. door waterontrekking. Maandbl. v. Natuurw. **1**, 3 (1870).

Vertaling van O. VON RICHTER's Beknopt Leerboek der anorganische scheikunde, Breda 1877.

Einwirkung von Aethyljodid auf jodessigsäuren Aethylaether (met J. M. A. KRAMPS). Ber. deutsch. chem. Ges. **13** (1880).

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf jodessigsäuren Methylester (met J. M. A. KRAMPS). Ibid. **14** (1881).

Ueber die Einwirkung von Bromäthyl auf bromessigsauren Aethylester. Ibid. **14** (1881).

Ueber die Umsetzung von normalem Propylbromid in Isopropylbromid durch Erhitzen. Ibid. **14** (1881).

Sur la transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur. Rec. trav. chim. **1** (1882).

Buskruitanalyse. De milit. spectator **11** (1886).

Ueber das Stilben (met A. F. HOLLEMAN). Ber. deutsch. chem. Ges. **21** (1888).

Ueber die directe Ueberführung von Derivaten des Acetylens in die des Aethylens durch Addition von Wasserstoff (met A. F. HOLLEMAN). Ibid. **22** (1889); Rec. trav. chim. **8** (1889).

Leerboek der anorganische scheikunde, Breda 1892.

Het doel van het onderwijs in de scheikundige technologie, Delft 1894.

Onderzoek over het moleculairgewicht van de zwavel volgens de kook-

puntsmethode (met S. H. MEIHUIZEN), Verh. Kon. Akad. v. Wetensch. 1e sectie, 6 (1898); Arch. néerl. 3 (1899).
Over de inwerking van zwavel op toluol en xylol (met A. F. VAN NIEROP). Verh. Kon. Akad. v. Wetensch. 1902; Arch. néerl. 8 (1902); Rec. trav. chim. 21 (1902).
Over een methode om kleine hoeveelheden witten phosphor naast groote hoeveelheden phosphorsesquisulfuur aan te toonen. Chem. Weekbl. 3, 283 (1906).
Over de methoden om kleine hoeveelheden witten phosphor naast groote hoeveelheden phosphorsesquisulfuur aan te toonen. Ibid. 3, 493 (1906).
Over de methoden om kleine hoeveelheden witten phosphor naast groote hoeveelheden phosphorsesquisulfuur aan te toonen. Ibid. 4, 183 (1907).

* * *

Bij Kon. besluit van 25 Augustus is aan den Heer H. TER MEULEN, hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool te Delft, verlof verleend tot het aannemen van de versierselen van officier der orde van de Kroon, hem door den Koning der Belgen geschonken.

* * *

Aan de Universiteit te Genève is de Heer G. HENGEVELD, geboren te Alkmaar, tot „docteur ès-sciences physique et naturelles" bevorderd, op een proefschrift, getiteld „I. Conductibilité de quelques électrolytes ayant un ion commun avec le dissolvant. II. Volumétrie physico-chimique. Titration des métaux lourds par des sulfures" en de Heer H. C. HOLTZ, van Amsterdam, tot „docteur ès-sciences physiques" op een proefschrift getiteld „La composition des principaux minerais de platine de l'Oural".

* * *

Bij beschikkingen van den Minister van Binnenlandsche Zaken, is, met ingang van 1 September, op haar verzoek, eervol ontslag verleend aan Mej. H. H. DE WOLFF, als assistente bij de pharmacie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, en is, voor het tijdvak van 1 September tot en met 31 December, als assistent bij de pharmacie aan voornoemde Universiteit benoemd de Heer J. PH. PFEIFFER.

* * *

De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft, voor het tijdvak van 1 September tot en met 31 Augustus 1912, herbenoemd aan 's Rijks Veeartsenijschool te Utrecht tot assistent Dr. I. J. RINKES, te Utrecht.

* * *

De Gemeenteraad te Amsterdam heeft benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 2e H. B. S. met 5-j. c. Dr. H. L. DE LEEUW.

* * *

Voor het studiejaar 1911—'12 is de Heer S. POSTMA te Amsterdam benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS, bij diens onderwijs aan de anorganisch-chemische afdeeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

* * *

Aan Dr. J. C. L. SICHERER is eervol ontslag verleend als leeraar in de natuurkunde, scheikunde en natuurlijke historie aan het gymnasium en in de wiskunde aan de middelbare school voor meisjes te Arnhem.

* * *

De Raad der gemeente Enschede heeft aan Dr. B. G. EGGINK op zijn verzoek met ingang van 1 September eervol onslag verleend als leeraar in de scheikunde en de natuurlijke historie aan de H. B. S. aldaar.

* * *

Bij het Centraal Magazijn van militaire kleeding en uitrusting te Amsterdam kan een keurmeester-technoloog worden geplaatst, die in het bezit is van het diploma van scheikundig-ingenieur of technoloog, bedoeld bij art. 118 der Hooger-Onderwijswet (Staatsblad 1905, No. 181). Aan de benoeming gaat een proeftijd van hoogstens een jaar, aanvangende in de maand October of November a.s., vooraf; gedurende den proeftijd wordt een salaris toegekend naar reden van *f* 1500.— 's jaars. Het ligt in het voornemen bij gunstigen afloop van den proeftijd de benoeming te doen plaats hebben op

een aanvangstraktement van *f* 1600.—, benevens eene toelage van *f* 100.—, wegens tegemoetkoming „aan de standplaats" verbonden; na het eerste jaar der aanstelling kan het aanvangstraktement worden verhoogd met *f* 100.— en daarna, na elke vier jaren dienst met *f* 200.—, tot het hoogste traktement van *f* 2500.— is bereikt. Technologen, die voor de betrekking in aanmerking wenschen te komen, kunnen zich schriftelijk wenden tot den Directeur der Centrale magazijnen van militaire kleeding en uitrusting te Amsterdam, den Heer RUYTER, onder overlegging van diploma en eventueel van getuigschriften van vorige diensten; nadere inlichtingen kunnen schriftelijk aan den Directeur worden gevraagd. Persoonlijk bezoek, zonder voorafgaande uitnoodiging, is onnoodig.

* *
*

Te Bern is 21 Augustus door Dr. SCHMID, directeur van het Zwitsersche Gezondheidsbureau, een congres van cacao- en chocolade-fabrikanten geopend, dat door de Société Universelle de la Croix Blanche te Genève belegd is. Prof. WIJSMAN uit Utrecht leidt de vergaderingen.

Het congres heeft ten doel de omschrijvingen te herzien, die de congressen van Genève en Parijs in 1908 en 1909 ten aanzien van voortbrengselen van de cacao- en chocolade-nijverheid hebben vastgesteld.

De vereeniging van de Croix Blanche ijvert voor de voortbrenging van zuivere voedingsmiddelen en de bestrijding van vervalschingen.

Het congres zal o.m. bepalen, wat men onder cacaopoeder, chocolade-tabletten, cacao-boter, melkchocolade enz. te verstaan heeft. („*N. R. Ct.*")

* *
*

Het „Tijdschr. d. Maatsch. v. Nijverheid", Aug. 1911, bevat het vervolg van het verslag der 134ste algemeene vergadering van genoemde Maatschappij, gehouden op 30 Juni en 1 Juli te Haarlem.

* *
*

Het „Pharm. Weekbl.", 26 Aug. 1911, bevat het verslag van de 60ste algemeene vergadering van de „Nederl. Maatsch. ter bevord. der pharm.", gehouden op 17, 18 en 19 Juli te Middelburg.

* *
*

Verslag van de werkzaamheden van den keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Groningen over het jaar 1911.

Door den keurmeester werden 15893 partijen eet- en drinkwaren gekeurd, waarvan 3203 monsters in het laboratorium werden onderzocht. 529 partijen werden afgekeurd en 214 partijen aan de consumptie onttrokken; 575 maal werden waarschuwingen gegeven.

Behalve de bovengenoemde monsters werden in het laboratorium nog onderzocht: 169 contrôle-monsters, 5 monsters voor verschillende gemeentebedrijven, 33 monsters water uit de drinkwaterleiding en 13 monsters naar aanleiding van klachten.

De samenstelling der consumptiemelk was zeer bevredigend; 14 maal werd wegens het afleveren van melk van ondeugdelijke samenstelling procesverbaal opgemaakt, terwijl éénmaal wegens het afleveren van vervalschte melk een vervolging werd ingesteld. In de eerstgenoemde gevallen volgde veroordeeling tot een boete van *f* 10—*f* 20, subs. 4—5 dagen hechtenis en in één geval tot 3 dagen primaire hechtenis; het geval van melkvervalsching gaf aanleiding tot het opleggen van 5 dagen gevangenisstraf. Ook werd gelet op de reinheid der melk en o.a. op grond van katalasebepalingen en van het bacteriologisch onderzoek van het melksediment in verband met veterinair onderzoek konden ziektegevallen bij koeien van veehouders geconstateerd worden.

Van margarinemonsters vertoonden 36.7 % een watergehalte hooger dan 16 %; bij het onderzoek hiernaar werd bevonden, dat door de fabrieken voor gemeenten met keuringdiensten deugdelijke en voor de andere plaatsen zeer waterrijke margarine voorradig werd gehouden. Het boorzuur, dat in het jaar 1909 langzamerhand uit de margarine was verdreven, bleek nu door benzoëzuur (tot 2.2 gram als natriumbenzoaat per K.G. margarine) vervangen te zijn.

Bij 29 monsters bessensap hadden 2 een te laag extractgehalte (lager dan 7.5 %).

Alkoholvrije likeuren voldeden niet aan billijke eischen voor deze producten; 2/3 van de genomen monsters bevatte meer dan 200 mg. salicylzuur per liter en een groot deel tevens saccharine. Ook zijn eenige „kunstproducten" aangetroffen, o. a. een „zuivere grenadine" met 5.5 gr. salicylzuur per liter en veel saccharine; de vloeistof was verzadigd met salicylzuur; een groote hoeveelheid daarvan lag bovendien in vasten vorm op den bodem; zij bevatte voorts essence maar geen suiker of vruchtensap, zelfs geen blanke stroop.

Een z.g. „alcoholvrije likeur" bevatte 8.77 vol. % alkohol!

Ook sommige alkoholvrije wijnen bleken geheel kunstproducten te zijn en bevatten in eenige gevallen groote hoeveelheden salicylzuur.

Evenals bij andere keuringsdiensten werd ook hier in alkoholhoudende dranken gezocht naar de aanwezigheid van methylalcohol, die echter niet werd aangetroffen; wel bleek als gevolg van den verhoogden alkohol-accijns het alkoholgehalte dier dranken sterk verlaagd te zijn.

Voor bessenwijn werden in overleg met andere keuringsdiensten eischen vastgesteld, waaraan deze drank moet voldoen.

Zwarte peper werd twee maal met meel vervalscht aangetroffen; vier maal werd bij één grossier peper gevonden, die een te hoog asch- en zandgehalte vertoonde. Het percentage ondeugdelijke specerijen bedroeg 10 % van de op het laboratorium onderzochte monsters en 1.6 % van het totaal der door den keurmeester geïnspecteerde voorraden.

In monsters cacaopoeder werden verschillende meelsoorten aangetroffen; verder werd toevoeging van suiker en van gemalen schillen geconstateerd. In 't geheel werden van 652 partijen cacaopoeder en cacaopreparaten 45 partijen bevonden van ondeugdelijke samenstelling te zijn, waarvan 38 door vernietiging aan de consumptie werden onttrokken.

Verder zijn nog onderzocht: azijn, vleeschwaren, vruchten, groenten en zaden.

Het totale aantal processen-verbaal, in 1910 opgemaakt, bedroeg 19.

Erratum.

Blz. 639, regel 4, staat „de Heer", lees „Dr.".

Correspondentie.

v. D. V. te Z. Grasvlekken kunt U verwijderen door opdruppelen van een mengsel van 1 d. waterstofperoxyde-oplossing (3 %), 10 d. ammonia liquida en 10 d. water; na ongeveer 5 minuten wordt flink uitgespoeld.

* * *

v. R. te R. vraagt inlichtingen over *hydrinepoeder*, dat in de zuivel(?)-industrie zou gebruikt worden. Wie kan hem hierover iets mededeelen?

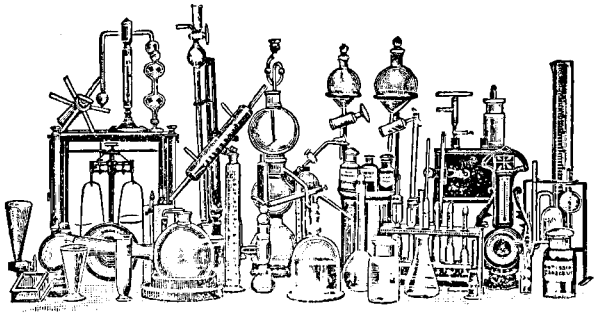
* * *

B. te A. De door U bedoelde mededeeling over „vernissen van geel koper" vindt U in dit Weekblad, blz. 196 en 260.

* * *

S. te A. Waar U te Amsterdam chemische tijdschriften en boeken kunt raadplegen vindt U in de Tijdschriften- en Boekenlijsten, voorkomende in de Chem. Jaarboekjes 1909—1910 en 1910—1911.

Van het „zelfrijzend bakmeel, waarin zich gedroogd ei schijnt te bevinden en hetwelk direct, na aanlenging met melk, voor huishoudelijke doeleinden geschikt is", is mij de samenstelling niet bekend. Is het een ingevoerd product, dan kent men wellicht de samenstelling in het Laboratorium van het Departement van Financiën (O.-I. Huis). Kan misschien een van de lezers van dit Weekblad den Heer S. inlichten?



Thermometers, areometers, glazen buizen, verdeelde glazen toestellen, demonstratie-toestellen voor universiteiten, onderzoekings-toestellen en laboratorium-benoodigdheden voor wetenschappelijke en industrieele laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten. voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiestoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THÜR. Duitschland.

FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENOODIGDHEDEN.

Chamottesteen

voldoende aan de hoogste eischen van

Vuur- en Zuurvastheid

voor de Chemische en Electrochemische Industrie.

Kaolin. Glashafenthon. Kwarts.

Pfälzische Chamotte- und Thonwerke A. G., Grünstadt (Rheinpfalz).

Jena'sch Glas

SCHOTT & GEN. JENA

Kolven ***Bekerglazen***

Retorten ***Reageerbuizen***

BUIZEN van

Verbonden glas - Durax glas

Zeer goed bestand tegen groote en plotselinge temperatuursverandering en tegen de inwerking van chemicaliën.

Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij J. B. DELIUS & Co.
» » » Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
» DELFT » P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
» UTRECHT » N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

Gegarandeerd zuivere Reagentia en nauwkeuri
gestelde Vloeistoffen voor Maat-analyse

Koninklijke
Pharmaceutische Handelsvereeniging
Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten. — AMSTERDA

NORMOGRAAF.

Uiterst praktisch etiketteerapparaat, voor het vervaardigen van al
soorten etiketten voor flesschen, potten, vaten enz.

Eenvoudig in gebruik. Goedkoop in aanscha

Prijs: f 6.50.

Verkrijgbaar bij de

N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumente
v/h J. C. Th. MARIUS, Ganzenmarkt 4-10, UTRECHT.

Een ASSISTENT-APOTHEKER

laatst op een fabriek werkzaam,

zoekt plaatsing

op een Fabriek of Laboratorium,
liefst **Rotterdam of omgeving.**

Brieven franco letter **A. A.** Kantoorboekhandel J. B. VAN VLIET, Middensteiger 4, Rotterdam.

Technoloog

GEVRAAGD voor Fabriek va
organisch Chemische Produkte

Uitvoerige aanbiedingen met opga
van verlangd salaris onder letters **T. I**
6465 Alg. Adv.-bureau D. IJ. ALT
Amsterdam.

Haldenwanger's Porceleinen Voorwerpen.

Indampschalen, Bekerglazen, Smeltkroezen, Pannen, Mortieren, enz., enz.,
zijn te betrekken door alle handelaren in en fabrikanten van chemische apparaten en utensiliën.

W. Haldenwanger, Spandau.

WIE KOOPT

Rolt,
Gereinigde Naphtaline,
Pik,
Carbolineum,
Daklak,
IJzerlak,
Houtcement,
Pyridine.

Offerten sub 4063 te richten a. h. bureau v d. bla