

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

No. 32.

5 Augustus 1916.

13^e Jrg

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verzoek van den Redacteur. — Dr. W. D. COHEN, scheik. ing., Photochemische reductiesnelheid van vet-aromatische ketonen. — Boekaankondiging. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

F. E. VAN HAEFTEN, scheik. ing. b/d. Bataafsche Petroleum-Mij., 2^{de} Sweelinckstraat 133, 's Gravenhage.
S. H. BERTRAM, scheik. ing. b/d. Bataafsche Petroleum-Mij., Groote Houtstraat 12, Haarlem.

Adresveranderingen:

Dr. W. P. A. JONKER, Veerallee 343, Zwolle.
Prof. Dr. H. J. BACKER, Zuiderpark 20, Groningen.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Verzoek van den Redacteur.

Leden der Nederl. Chem. Vereeniging wordt verzocht veranderingen van titel, positie en adres te willen zenden aan Dr. P. A. MEERBURG, Drift 14, Utrecht.

Abonné's gelieven adresveranderingen te willen opgeven aan den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam.

De redacteur kan adresveranderingen niet in ontvangst nemen.

PHOTOCHEMISCHE REDUCTIESNELHEID VAN VET-AROMATISCHE KETONEN

DOOR

W. D. COHEN.

Reeds bij vroegere gelegenheid heb ik me de vraag voorgelegd, hoe het komt, dat de aromatische ketonen (in het algemeen althans) voor photochemische reductie uitmuntend toegankelijk zijn, terwijl dit niet of slechts in zeer ondergeschikte mate met de zuiver aliphatische ketonen het geval is. Het antwoord op dien vraag kwam in het kort hierop neer, dat de aromatische ketonen in staat zijn het voor de photochemische ketonreductie actieve licht (en m. n. zijn dit de violette lichtstralen van een golflengte 404–407 μ) te absorbeeren, terwijl de vet-aromatische en aliphatische ketonen daartoe niet of nauwelijks het vermogen bezitten. Het bleek daarbij verder, dat de phenylkern met de C=O groep *in elkaar's onmiddellijke nabijheid*, het molekuul bij uitstek geschikt maken het benoodigde actieve licht vast te leggen. Ik kan te dezer plaatse niet uitvoerig op deze kwestie ingaan, doch verwijs voor bijzonderheden naar mijn proefschrift (Hoofdstuk V).

In het volgende mogen enkele proeven beschreven worden, die ik heb ingesteld om te bewijzen, dat de reductiesnelheid van het keton-molekuul vermindert, naarmate de mogelijkheid tot gunstige beïnvloeding van phenylkern en C=O-groep door het „aliphatisch maken” van het molekuul wordt teruggedrongen.

a. photochemische reductie van phenylbenzylketon.

De reductie van deze verbinding is reeds ten deele bestudeerd, zoowel in zuur als in alkalisch medium ¹⁾. Er ontstaat in alle deze gevallen het bijbehorende pinakon, waarbij door wisseling der omstandigheden van de proef het α -isomeer, β -isomeer of beide kunnen verkregen worden ²⁾. Welke van de twee de racemische of de intramolekulaire inactieve vorm is, is niet bekend. Het α -desoxybenzoïnpinakon bestaat uit groote platen spt. 213°, het β -isomeer kristalliseert in kleine viltachtige naaldjes, spt. 172°. Hun oplosbaarheid in alcohol is gering.

¹⁾ LIMPRECHT en SCHWANERT, Lieb. Ann. 155, 60 (1870); GOLDENBERG, ibid. 174, 332 (1874); BLANK, ibid. 248, 9 (1888).

²⁾ Daarnaast ontstaat bij sterk alkalische reductie het bijbehorend hydrol, spt. 67°.

3 gram desoxybenzoïn in 30 cc. absoluten aethylalkohol werden in een toegesmolten buis van 17-3-'15 tot 5-5-'15 belicht. Terwijl aanvankelijk alle stof in oplossing was gegaan, zetten zich na enkele dagen langzamerhand uit de zich zwak geelkleurende vloeistof kristallen af en wel twee duidelijk te onderscheiden soorten; onder in de buis dikke naalden en meer naar boven fijne kristalnaaldjes. De reactieproducten werden gewonnen door scherp afzuigen der alcoholische vloeistof en nawasschen met kouden alkohol, waarin ze zeer weinig oplosbaar waren. Hun totaal gewicht bedroeg 0.71 gram. Door zorgvuldig uitzoeken met behulp van de loupe konden de grootere kristallen in hoofdzaak van de fijnere naaldjes gescheiden worden. Aldus werden verkregen 0.16 gram der groote naalden, spt. 215° — 216° zonder eenige ontleding ¹⁾, blijkbaar het α -pinakon. De fijnere naaldjes, die het β -pinakon zijn, smelten bij 172° — 173° , eveneens zonder ontleding ¹⁾. Door omkristalliseeren uit alkohol had geen wijziging meer der smeltpunten plaats. Beide pinakonen kunnen zonder verandering met sterke alcoholische kali gekookt worden. Bij afdestilleeren der moederloog ging aldehydhoudende alkohol over; er bleef een gele stroop over, die spoedig kristallijn werd en waaruit in hoofdzaak onveranderd keton kon worden teruggewonnen. De reactie was dus nog niet afgelopen. Geheel dezelfde resultaten gaf de verwerking van den inhoud van twee buizen, elk met 6 gram keton in 50 cc. alkohol, die van 20-5-'15 tot 5-9-'15 waren belicht. Ik verkreeg 4.8 gram pinakon-mengsel, waaruit ik $\pm$ 1 gram α -pinakon kon uitzoeken; de moederloog bevatte ook hier practisch niets anders dan onveranderd keton. De reductiesnelheid is dus wel zeer gering.

b. het gedrag van dibenzylketon in aethylalkohol bij belichting.

Het gebruikte dibenzylketon was een preparaat van KAHLBAUM en smolt bij 35° . Een oplossing van 5 gram keton in 50 cc. alkohol werd van 1-6-'15 tot 6-9-'15 belicht, gedurende welken tijd er geen uiterlijk waarneembare verandering der vloeistof had plaats gevonden. Bij het openen van de buis bleek overdruk aanwezig te zijn en het ontwijkende gas kon als CO geïdentificeerd worden. De alcoholische vloeistof werd gedestilleerd, waarbij de overgaande alkohol nauwelijks aldehyd-

¹⁾ Wij zien hier een merkwaardigen, hoewel te verwachten invloed van het inschuiven van twee CH_2 -groepen op de stabiliteit van het pinakonmolekuul. Immers de zuiver aromatische ketonen ontlede bij hun smeltpunt in een mengsel van hydrol en keton en worden reeds door uiterst verdunde alkalioplossingen in hetzelfde mengsel gesplitst; het desoxybenzoïnpinakon smelt zonder ontleding en is ongevoelig t. o. v. kokende alcoholische kali en sluit zich dus geheel aan bij het zuiver aliphatische acetopinakon. Zie verder mijn proefschrift pag. 49-61.

reactie vertoonde, evenwel een merkbaren toluolachtigen geur bezat. Het residu der destillatie was een kleurloze stroop, welke spoedig vast werd en die bij destillatie in vacuum practisch alle dibenzylketon onveranderd teruggaf. Behalve vermoedelijk toluol in het destillaat konden geen verdere reactieproducten worden aangetoond.

Forty¹⁾ belichtte dibenzylketon op zich zelf. Bij aanwezigheid van zuurstof ontstond een gele vloeistof, waarin benzaldehyd, benzoëzuur en phenylazijnzuur kon worden aangetoond. Zonder zuurstof ontstond CO, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ benevens een witte kristallijne verbinding van een smeltpunt $193^\circ - 194^\circ$, welke vermoedelijk de empirische samenstelling $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$ had.

Het ontstaan van CO en waarschijnlijk toluol (zij het ook beide in kleine hoeveelheden) is dus met de waarnemingen van Forty in overeenstemming. Het inschuiven van twee CH_2 -groepen tusschen de $\text{C}=\text{O}$ -groep en de beide phenylkernen maakt dus zeer zeker het molekuul ongeschikt voor photochemische reductie in de pinakonrichting, doch geeft aan de andere kant aan de verbinding een dusdanige beweeglijkheid, dat er bij belichting zoowel in alcoholische oplossing als op zich zelf ingrijpende veranderingen kunnen optreden. Hierbij wordt onder zekere omstandigheden de $\text{C}=\text{O}$ -groep geheel uitgelicht en zoekt de rest van het molekuul een goed heenkomen. Het is ten slotte wel interessant er op te wijzen, dat dibenzylketon reeds bij zonbelichting eene afsplitsing van CO ondergaat, terwijl dit bij aceton eerst door krachtige ultraviolette bestraling plaats heeft²⁾.

c. de photochemische reductie van acetophenon met aethylalkohol.

Deze is reeds uitvoerig bestudeerd door CIAMICIAN en SILBER³⁾. Vermelden zij aanvankelijk het ontstaan van een pinakon met een smeltpunt 122° , zoo konden zij in hun latere onderzoekingen aantonen, dat ook — evenals ik dit voor het phenylbenzylketon vond — het te verwachten isomere pinakon met een smeltpunt 87° ontstond. Zij vonden, dat voor de omzetting van 25 gram acetophenon in 125 cc. alcohol een geheele zomer belichten noodig was en dat daarbij de beide pinakonen naast veel harsachtige producten ontstonden.

Ik heb enkele van hun proeven in deze richting herhaald, evenwel met weinig resultaat. Ik belichtte een aantal buizen, die ieder 50 cc. eener 20 % absoluut alcoholische acetophenonoplossing bevatten; de

1) Journ. Chem. Soc. 75, 871 (1899).

2) BERTHELOT en GAUDICHON, Compt. rend. 151, 478 (1910).

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 34, 1537 (1902); ibid. 47, 1807 (1914).

eerste buis werd van 30—3—'15 tot 18—6—'15 en de tweede tot 15—9—'15 belicht.

In beide buizen had slechts een zeer geringe omzetting plaats gehad; wel kon ik enkele tienden van grammen acetophenonpinakon van spt. 122° isoleren, doch de hoofdmassa van het acetophenon werd onveranderd teruggewonnen. Kleuring der oplossing of harsvorming werden niet waargenomen. We zien hieruit, dat acetophenon uiterst langzaam gereduceerd wordt en het schijnt zelfs, dat de hoeveelheid actief zonlicht, waarover we in deze streken kunnen beschikken, nauwelijks voldoende is om deze reactie op gang te brengen.

d. In verband met de ervaringen verkregen bij de reductie van het acetophenon, heb ik geen pogingen gedaan aceton met behulp van alcohol photochemisch tot pinakon te reduceeren, vooral daar ook CIAMICIAN en SILBER¹⁾ hebben aangetoond, dat de reactie tusschen deze beide stoffen uiterst gecompliceerd verloopt; er heeft wel inwerking plaats bij zeer langdurig belichten, waarbij evenwel hoofdzakelijk additie der twee molekuulsoorten optreedt²⁾.

e. Voegen we ten slotte aan het voorgaande de mededeeling toe, dat de zuiver aromatische ketonen, mits er geen storende werkingen optreden door constitutieve invloeden³⁾, photochemisch uiterst gemakkelijk worden gereduceerd (een 10 % absoluut alcoholische benzophenonoplossing is na enkele dagen krachtige zonneshijn volkomen omgezet, waarbij quantitatief benzpinakon ontstaat), dan valt ons het groote verschil op in reduceerbaarheid tusschen de zuiver aromatische ketonen enerzijds en de vet-aromatische en aliphatische ketonen anderzijds.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 43, 946 (1910); Ibid. 44, 1282 (1911).

2) CIAMICIAN en SILBER vermelden in de boven aangehaalde publicatie wel is waar, dat bij zeer langdurig belichten van aceton met methyl- of aethylalkohol isopropylalkohol ontstaat, doch ik kan niet aannemen, dat deze alcohol het primaire product der ketonreductie is. Immers, ik heb steeds en uitsluitend het pinakon als het eerst te isoleren product geconstateerd en het is niet aan te nemen, dat het in dit geval anders zou zijn. Feitelijk laten deze experimenten van C. en S. zich niet met mijn onderzoekingen vergelijken, waar ik er steeds op uit geweest ben, door de belichtingstijden zoo veel doenlijk te bekorten het verloop der reactie zoo eenvoudig en overzichtelijk mogelijk te maken.

3) Zoo is b.v. ten opzichte van de reductiesnelheid van het benzophenon die van het orthochloorbenzophenon circa vier maal zoo klein, die van het metachloorbenzophenon nog geringer en die van het phenyl- α -naphthylketon en phenylparabiphenylketon nul. Niettemin hebben deze ketonen de praedispositie voor reduceerbaarheid, aangezien zij het reductie-actieve licht krachtig absorbeeren, doch hetzelfde niet in nuttige energie kunnen omzetten en wel vermoedelijk daardoor, dat de gunstige electronentrillingen der C=O-groep door eene dempende werking, uitgaande van een ander deel van het molecuul, worden te niet gedaan. Voor bijzonderheden verwijs ik wederom naar mijn dissertatie, blz. 128 e. v.

Resumeerend kunnen we dus de boven besproken photochemische ketonreductie's tot pinakon aldus samenvatten:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ laat zich zeer gemakkelijk reduceeren.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ } laten zich langzaam reduceeren.
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ }

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ } laten zich practisch niet reduceeren.
 $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ }

Heemstede, Juni 1916.

Boekaankondiging.

Die Ergebnisse von Rheinwasseruntersuchungen aus den Jahren 1907 bis 1913 auf der Strecke von Mannheim bis Worms. (Mitteilung aus dem Städt. Unters. amt. Mannheim). Von Dr. A. CANTZLER und Dr. A. SPLITZGERBER. Verein für Wasser- und Gaswirtschaft, Vereinschriften, Heft 1. Berlin—Friedenau, Deutscher Kommunal-Verlag, 1916, 55 pp., 2 Mk.

Dit boekje bevat een overzicht van het onderzoek van den Rijn tusschen Mannheim en Worms, verricht in verband met de loozing van afval- en menagewater uit de stad Mannheim en omstreken in genoemde rivier.

Het geeft eerst een kort overzicht van vroegere Rijn-onderzoekingen, met uitgebreide litteratuuropgaven, om daarna tot het in den titel vermelde onderzoek over te gaan.

Uitvoerig worden de resultaten van het chemisch onderzoek besproken en geanalyseerd, welke resultaten in tabellen zijn neergelegd. Een belangrijk gedeelte is terecht gewijd aan de bepaling van het zuurstofgehalte van het water en de bespreking der resultaten hiervan.

Bacteriologisch heeft het onderzoek zich bepaald tot het aantal kolonies.

Biologisch wordt het Rijnwater sedert 1913 regelmatig onderzocht door plankton-onderzoek. De resultaten hiervan worden echter nog niet vermeld, daar in dit boekje de resultaten tot dit jaar worden besproken. Het is te hopen, dat aan dit gedeelte van het rivieronderzoek ook de noodige waarde worde toegekend, en dat een volgend verslag hiervan blijk moge geven.

Ieder, die zich met rivier- (oppervlakte-) wateronderzoek heeft bezig te houden, of zich ervoor interesseert, wordt dit werkje ten zeerste aanbevolen.

A. M.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Den 24^{sten} Juli was het 25 jaar geleden, dat Dr. J. S. MEULENHOF, apotheker te Zwolle, het diploma van apotheker verwierf. Prof. VAN ITALLIE gaf naar aanleiding daarvan in het Pharm. Weekbl. (No. 30) een schets van MEULENHOF's werk.

De gemeenteraad van Eindhoven heeft besloten tot de oprichting van een ammoniakfabriek.

Besloten is tot stichting eener coöperatieve kunstmestfabriek voor Zeeland, N.-Brabant en N.-Holland. Secretaris van het bestuur is de Heer K. VAN DER SLIKKE (Wolfaartsdijk).

Over de voorstellen in zake de toekomstige opleiding van den apotheker (zie blz. 874) treft men in het Pharm. Weekbl. van 22 Juli enige nieuwe stukken aan.

Het Pharm. Weekbl. van 22 Juli bevat een verslag van de algemeene vergadering der Nederl. Maatsch. t. bevord. der Pharmacie.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd 1):

agar †
aluminiumsulfaat †
ammoniumsulfaat †
anatto-pasta †
anattozaad †
aniline †
azijnzuur †
azijnzuuranhydride †
bariumoxyde †
boorzuur †
bijenwas †
bijtende soda †
caseïne †
celluloidafval †
chloorzwavel †
cobaltoxyde †
dimethylaniline †
fluorwaterstofzuur †
gelatine †
glauberzout †
graphiet (Ceylon- of Madagascar-) †
kaliumbichromaats †
lanoline (ruwe) †

looderts †
magnesium (doodgebrande) †
magnesiumchloride †
natriumbichromaats †
natriumbisulfaat †
natriumphosphaat †
oxaalzuur †
phospham †
phosphorzuur †
platina, zie adv.
potasch †
rijstolie †
salpeter †
sel de soude (98—100 %) †
soda (gecalcineerde) †
terpentijn (Gricksche) †
terpentijn (Venetiaansche) †
vaseline (ruwe) †
vlokkengraphiet †
waterglas †
wolfram †
wolvet †
zwavelkoolstof †

Te koop aangeboden:

absolute alcohol †
aceton-surrogaats †
aniline-verfstoffen †
anthraceen †
anthraceenolie †
antichloor †
Arabische gom †
benzol †
broomzouten †
cadmium †

carbolineum †
carbolsuur (ruw) †
chemicaliën voor chemische, medische en technische doeleinden, zie adv.
chloorcalcium †
chloorkalium †
citroenzuur †
codeïne †
creoline †

1) Bij aanbieding moet worden vermeld, of de stof al of niet van Nederlandschen oorsprong is.

creosootolie †
 cyaankalium †
 formaldehyd †
 geelbloedloogzout †
 grondnoten †
 grondnotenolie †
 hars (Amerik.) †
 hars (vloei.) †
 houtgeest †
 kaliumpermanganaat †
 koolteer †
 koolteerpek †
 kresol (ruw) †
 kwik †
 lysol †
 methylalcohol †
 methylsulfonaal †
 moederkoorn †
 morphine †
 naphthaline (ruw) †
 natriumsulfaat †
 natriumsuperoxyde †
 natronloog (40° Bé) †
 nigrosine-verfstoffen †
 olijfolie †

pepermuntolie †
 platina, zie adv.
 saccharine †
 salicylzuur †
 salpeterzuur, zie adv.
 sapocarboll †
 skatol †
 solventnaphta †
 sublimaat (poeder) †
 sulfonal †
 tannine †
 teerolie †
 terpentijn (Amerik.) †
 terpentijnolie †
 toluol †
 ultramarijnblauw †
 vanilline †
 waterstofperoxyde †
 ijzersulfaat †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavel (pijpen) †
 zwavelbloem †
 zwavelnatrium †
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915-16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Correspondentie.

Men vraagt adressen van Nederlandsche fabrieken, die fluorwaterstofzuur, chloor, bijtende soda en natriumhypochloriet bereiden.

Ter overneming gevraagd:

G. LUNGE, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 3 dln., laatste druk.

Ter overneming aangeboden:

Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1907-1915; Chem. Zentralblatt 1880-1915; Verslagen Kon. Akad. v. Wetenschappen 1900-1915; Mitteilungen Kaiserl. Gesundheitsamt 1881-1913; Chemisch Weekblad 1903-1915; Verslagen Nederl. Nat. en Geneesk. Congres 1887-1915; Onderzoekingen Physiolog. Lab. Leiden, 3 Bdn.; Communications Physic. Labor. Leiden 4 Bdn.; Annales des falsifications 1908-1915; Tijdschr. voor Nijverheid 1897-1915.

Alle zijn op de laatste jaarg. na gebonden, de meeste in lederen prachtband.

Brieven (met postzegel voor doorzending aan den aanvrager) te richten tot den Redacteur.