

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 40.

6 October 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Algemeene Vergadering. — Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., Onderlinge condensatie van evident-onverzadigde systemen. — Referaten. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als lid:

G. VAN DEN HOONAARD, dir. der N. V. Expl. Mij. der Chem. Industrie „Amsterdam” te IJmuiden en dir. der N. V. Oliefabriek „Noordzee” te Beverwijk, Schoterweg 2a, Haarlem.

Adresveranderingen:

H. C. JACOBSEN, scheik. ing., bacterioloog-scheikundige aan ANTON JURGENS' Margarinefabrieken te Oss, van Oldenbarneveldstraat 75, Nijmegen.
J. L. M. VAN DER HORM VAN DEN BOS, scheik. ing., Smidswater 1, 's-Gravenhage.

Algemeene Vergadering in de a.s. Kerstvacantie.

Het voornemen bestaat op 28 Dec. a.s. te Utrecht een Algemeene Vergadering te houden, waarin voor een beperkt aantal sprekers gelegenheid zal zijn tot het doen van kleine mededeelingen. Hun, die daarvan gebruik wenschen te maken, wordt verzocht dit zoo spoedig mogelijk aan den ondergeteekende mede te deelen.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

ONDERLINGE CONDENSATIE VAN EVIDENT- ONVERZADIGDE SYSTEMEN

DOOR

H. J. PRINS.

Eenige jaren geleden heb ik, naar aanleiding van de bespreking der additie van een, naar de valentie, verzadigd systeem aan een evident onverzadigd systeem, er op gewezen,¹⁾ dat addities van evident-onverzadigde verbindingen onderling tot dusverre niet bekend waren, terwijl zij toch, overeenkomstig de door mij gegeven algemeene affiniteitsleer,²⁾ mogelijk moesten zijn.

Men kan namelijk alle reacties verdeelen in de volgende drie natuurlijke groepen, waarbij de scheiding tusschen evident-onverzadigde verbindingen — dat zijn dezulke, welke volgens de valentie een meervoudige binding bevatten en ook een daarmede overeenkomende activiteit bezitten — en volgens de valentie verzadigde verbindingen (die al evenmin dogmatisch verzadigd zijn, als de naar de valentie onverzadigde verbindingen, onverzadigd) noodzakelijk is, alhoewel deze scheiding, overeenkomstig de algemeene affiniteitsleer, nooit scherp kan zijn.

De naar de valentie verzadigde verbindingen kunnen dan aan de hand van de theorie der wederzijdsche activeering door middel van katalysatoren in een zoodanigen toestand worden gebracht, dat zij met elkander of met andere verbindingen kunnen reageeren.

In verband hiermede kunnen we dan alle reacties in de volgende groepen verdeelen:

1. Reacties tusschen verzadigde verbindingen, waarbij de additie, waarmede logisch iedere reactie moet beginnen, uit den aard der zaak tot een oververzadigd geheel voert en dus een verzadigde verbinding moet worden afgesplitst.

2. Reacties tusschen verzadigde verbindingen en evident-onverzadigde verbindingen, waarbij afsplitsing van een verzadigde verbinding zal plaats vinden, indien de additie tot oververzadigdheid voert.

¹⁾ Chem. Weekbl. **10**, 1003 (1913).

²⁾ Over de verhouding tusschen Denkleer en Natuurwetenschap; Delft 1911. Dissertatie, Delft, 1912, 7 e.v.; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **89**, 425 (1914). Chem. Weekbl. **11**, 117, 474, 784 (1914); **13**, 525 (1916); **14**, 63 (1917).

Bij deze condensatie zal dus, afhankelijk van den aard der reageerende stoffen en de omstandigheden, de reactie al of niet door een afsplitsing gevolgd worden.

3. Reacties tusschen evident-onverzadigde verbindingen onderling; deze zullen afhankelijk van den aard der stoffen en de omstandigheden tot een verzadigde verbinding of tot een nog onverzadigde voeren, zóó, dat de additie gevolgd wordt door de opneming van een verzadigde verbinding.

Men kan deze groepen ook nog als volgt onderscheiden;

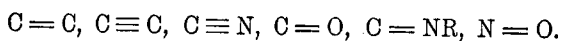
1^e groep, waarbij altijd afsplitsing van een verzadigde verbinding plaats grijpt.

2^e groep, waarbij afsplitsing van een verzadigde verbinding kan voorkomen, maar niet noodzakelijk is.

3^e groep, waarbij afsplitsing nooit plaats vindt, maar soms nog additie van een verzadigde verbinding volgt.

De eerste twee groepen zijn reeds meermalen door mij besproken en toegelicht,¹⁾ de derde groep zal nu behandeld worden.

De evident-onverzadigde verbindingen in de organische chemie zijn in hoofdzaak degenen, die een of meer der volgende bindingen bezitten:



wanneer we althans alleen koolstof, zuurstof en stikstof beschouwen. Deze zes verschillende groepen kunnen op een-en-twintig verschillende wijzen gecombineerd worden en even zooveel verschillende syntheses opleveren.

Merkwaardig mag het heeten, dat van deze syntheses er geen als zoodanig bekend is en waar er onbewust gebruik van is gemaakt, daar worden zij óf niet verklaard, en blijven dus onvruchtbaar, óf zij worden door de zoogenaamde verklaring zoo vertroebeld, dat niemand het algemeen karakter er van herkend heeft.

Indien er wat meer aandacht en belangstelling besteed ware aan een rationeele verklaring van de reacties met behulp van een logische en algemeene theorie der valentie, dan zouden deze syntheses al sinds lang zijn uitgevoerd!

Naar aanleiding hiervan wijs ik er nog eens op, hoe vruchtbaar een logische beschouwing van de affiniteit en de valentie, speciaal voor de organische chemie, is.

Deze syntheses zijn nog met talrijke andere te vermeerderen,

1) Dissertatie, Delft, 1912, 17 e. v.; Chem. Weekbl. i. c.

wanneer men bedenkt, dat volgens mijn theorie der wederzijdsche activeering, gedurende de afsplitsing van een verbinding uit een andere, de componenten van de zich afsplitsende verbinding een actieven toestand doorloopen en men een analogen toestand te weeg kan roepen in de oorspronkelijke verbinding door een katalysator, die onder gewijzigde omstandigheden een afsplitsing zou veroorzaken.¹⁾

Een verbinding, waaruit een katalysator water kan afsplitsen, zal onder andere omstandigheden de componenten, waaruit het water ontstaat, dus de H en de OH activeeren en zodoende de additie van deze verbinding met de H of de OH aan een evident-onverzadigde verbinding bewerken. Een evident-onverzadigde verbinding kan dus op tweeërlei wijze met een dergelijke verbinding gecondenseerd worden. Hetzelfde kan natuurlijk bereikt worden met verbindingen, die halogeenvaterstof, alcohol, of aminen afsplitsen; op deze wijze zijn dus nog talrijk nieuwe syntheses voorspeld en te verwezenlijken.

Het algemeene verloop van een condensatie van twee evident-onverzadigde verbindingen onderling is het volgende; allereerst vindt additie van de twee onverzadigde bindingen plaats en wel zoodanig, dat voldaan wordt aan de affiniteit en dus de sterkst contrasteerende atomen aanvangen met zich onderling te binden.²⁾

Nu is het nog niet noodzakelijk, dat de twee andere onverzadigde atomen dit voorbeeld volgen en zoo een vierring ontstaat; veeleer zullen deze laatste twee atomen door de vrijkomende bindingsenergie in staat gesteld worden een eventueel aanwezige geactiveerde verbinding op te nemen b.v. water, zuur of een alcohol, of wel er zal een isomerisatie intreden zóó, dat één dubbele binding ontstaat. Dan is dus door de reactie het aantal dubbele bindingen teruggebracht van twee op een.

Nemen we als voorbeeld de condensatie van twee $C=C$ -bindingen, deze is van zeer veel belang voor de kennis van de onverzadigde koolwaterstoffen, vooral ook voor de terpenen en afgeleiden en speelt een belangrijke rol in het laboratorium zoowel als in de natuur; harsvorming toch, hetzij door zuurstof van de lucht³⁾, eventueel onder oxydatie van den koolwaterstof, hetzij door andere agentia⁴⁾ wordt in de meeste gevallen veroorzaakt door de onderlinge condensatie van twee of meerdere $C=C$ -bindingen.

1) PRINS, Dissertatie, Delft, 1912, 62; Journ. f. prakt. Chem., l.c., 428.

2) PRINS, Chem. Weekbl. 11, 474 (1914).

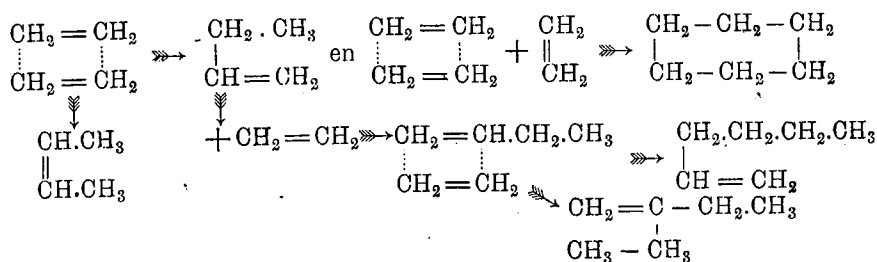
3) PRINS, Ibid. 12, 38 (1915).

4) PRINS, Ibid. 13, 1264 (1916).

Nemen we de eenvoudigste koolwaterstof, het aethyleen, waarvan de condensatie vrij uitvoerig is onderzocht door IPATIEW. Hierbij ontstaan door condensatie bij verhoogden druk verschillende koolwaterstoffen en wel verzadigde alifatische, olefinen en polymethylenen; ¹⁾ evenzoo onderzocht IPATIEW de condensatie van isobutyleen en vond daarbij, dat er meer olefinen ontstaan waren; hij schrijft dit toe aan de polymerisatie van isobutyleen tot di- en trisobutyleen. Het maakt aldus den indruk, dat IPATIEW de condensatie van het aethyleen als verschillend van die van isobutyleen beschouwt.

Dit is niet geheel juist, in principe zijn beide condensaties volkomen gelijk, alleen de symmetrische constitutie van het aethyleen en de daarmede gepaard gaande grootere stabiliteit veroorzaken een eenigszins andere reactiegang.

In principe verlopen deze reacties als volgt:



Hierbij ontstaan dus allereerst additieproducten, die hetzij in verschillende olefinen of in polymethyleen-derivaten overgaan; deze laatste kunnen zich met hunne C-H-binding aan een olefine aanleggen en zoo verzadigde hoogere polymethylen vormen; aan den anderen kant kan het polymethyleen ook van zijn geactiveerde C-H-binding alleen de waterstof aan een olefine afstaan terwijl het zelf in onverzadigde cyclische koolwaterstoffen over kan gaan, die, zooals bekend is ²⁾ meer verzadigd zijn dan de overeenkomstige olefinen; aldus is aan de affiniteit en polymerisatieneiging van de koolstof voldaan. Daarmede is dus het ontstaan van verzadigde en onverzadigde alifatische koolwaterstoffen naast verzadigde en onverzadigde cyclische koolwaterstoffen en ten slotte aromatische koolwaterstoffen volkomen verklaarbaar.

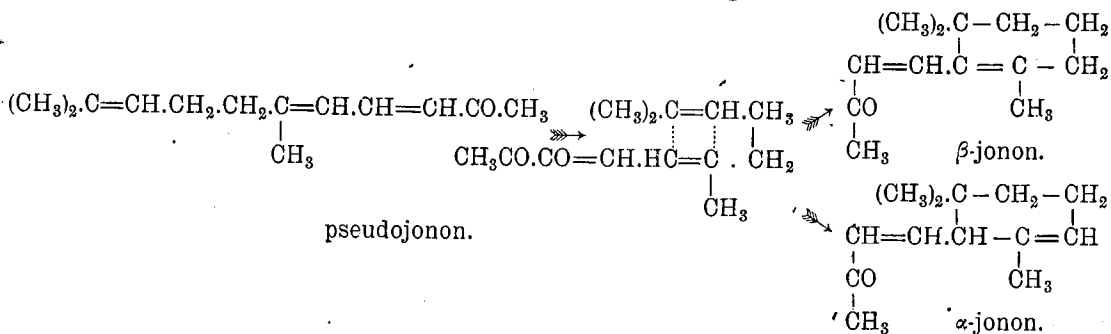
Terwijl nu deze reacties, uitgevoerd op de door IPATIEW aangegeven

¹⁾ Dezelfde producten ontstaan (DE MONTMOLLIN, Bull. soc. chim. [4] 19, 242 (1916)) bij de bereiding van aethyleen uit alcohol en phosphorzuur, waarbij de actieve H en OH vóór de afsplitsing van H₂O een rol spelen op de wijze als boven aangeduid.

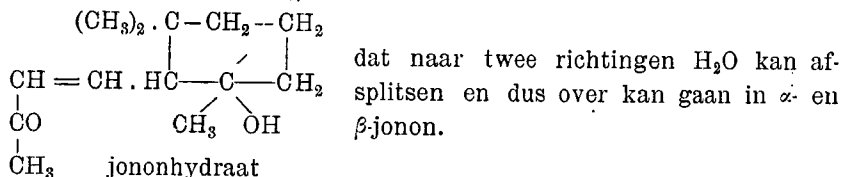
²⁾ PRINS, Chem. Weekbl. 13, 525 (1916).

methode, uitteraard tot een zeer gecompliceerd mengsel leiden, is het op andere wijze mogelijk ze in bepaalde banen te leiden. Voor de eenvoudige alifatische verbindingen met een dubbele binding gaat dit moeilijk, omdat al primair weer olefinen ontstaan, die weer dezelfde reactie vertoonen; gaan we echter uit van een olefine met twee dubbele bindingen, zóódanig gelegen, dat zich een cyclische verbinding kan vormen, die dan nog slechts een cyclische d.i. een veel minder onverzadigde dubbele binding bevat¹⁾ dan is de zaak vrij eenvoudig; dergelijke reacties zijn dan ook in de chemie der terpenen met uitstekende rendementen uit te voeren.

Het klassieke voorbeeld is hier de vorming van cyclocitralderivaten uit citralderivaten b.v. jonon uit pseudojonon; ook deze condensatie kan door hetzelfde reactieschema²⁾ worden voorgesteld:



of indien water aanwezig is of organische zuren zal additie aan de metastabiele C....C-binding plaats vinden en wel in hoofdzaak volgens de bekende regel, zóó, dat de OH aan het C-atoom met de minste H belast komt³⁾, dus ontstaat:



Zoo zouden nog talrijke voorbeelden uit de terpeenchemie aan te halen zijn, ik wijs nog slechts op de polymerisatie van pineen onder invloed van zuurstof, AlCl_3 , ZnCl_2 en andere katalysatoren.

De condensatie van evident-onverzadigde systemen onderling is dikwijls de oorzaak van harsvorming bij organische syntheses, omdat daarbij gewoonlijk een onverzadigde verbinding aanwezig is.

1) PRINS, Chem. Weekbl. 13, 525 (1916).

2) Zie ook isomerisatie van citronelal; PRINS, Ibid. 14, 627 (1917).

3) PRINS, Ibid. 13, 1264 (1916).

Een meer uitgebreide kennis van dergelijke condensaties is voor het goed begrip van koolwaterstoffen, speciaal de onverzadigde, van zeer veel belang; toch is onze kennis van de onverzadigde koolwaterstoffen zeer poover en alleen door de terpeenchemie is het een en ander omtrent deze verbindingen bekend geworden, hetgeen echter verkeerdelijk als kenmerkend voor de terpenen wordt aangezien, terwijl het voor een groot deel algemeene eigenschappen van de onverzadigde koolwaterstoffen zijn, die toevallig aan de terpenen het eerst zijn opgemerkt. Het gevolg is echter, dat de meeste van die eigenschappen in de studie- en handboeken niet op de hun toekomende plaats staan, n.l. bij de algemeene eigenschappen van onverzadigde koolwaterstoffen.

Van de condensaties tusschen dezelfde onverzadigde systemen zijn er eenige bekend, zóó die tusschen $C=O$ en $C=O$ als polymerisatie van aldehyden, die van $C\equiv N$ en $C\equiv N$ als polymerisatie van cyaniden, die van $C\equiv C$ en $C\equiv C$ in de vorming van benzol en derivaten en in de vorming van tiopheen uit acetyleen en zwavel; de opneming van zwavel in dit geval is weer volkomen analoog aan de wateropneming, die boven is besproken en aan een voorbeeld toegelicht; de polymerisatie van sommige nitrosoverbindingen is vermoedelijk een gevolg van de aanlegging der $N=O$ aan de $N=O$ -binding.

Additie's van de $N=O$ -binding aan de $C=C$ -binding hebben we misschien in de gekleurde verbindingen, die bij inwerking van tetranitromethaan op onverzadigde verbindingen ontstaan, waarbij de aromatische niet gerekend mogen worden, aangezien deze althans ten deele op een andere, in een volgende verhandeling te bespreken, wijze, reageeren. Mogelijk houden deze kleuringen, die ook bij vele katalytische reactie's optreden, verband met het ontstaan van gemakkelijk dissocieerende additie-producten, zooals reeds vroeger door mij besproken is.¹⁾

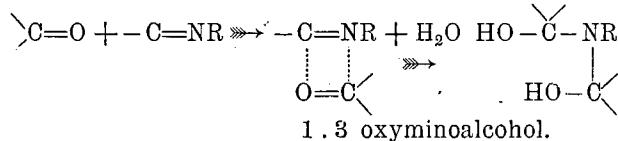
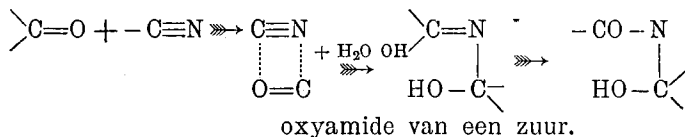
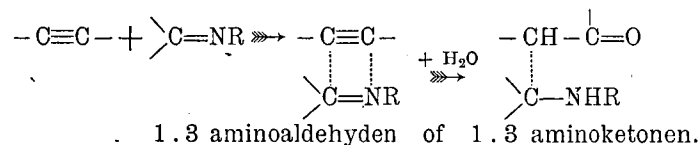
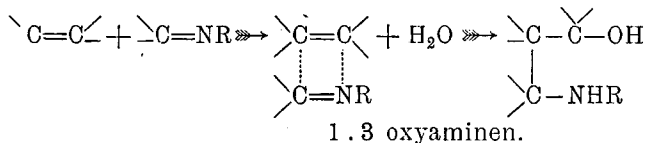
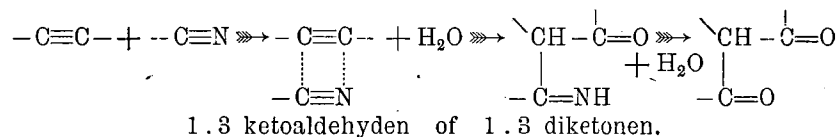
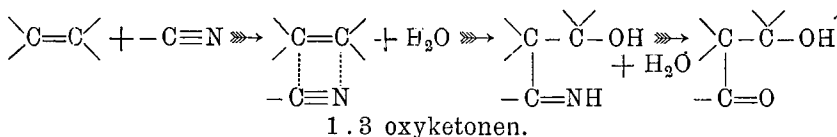
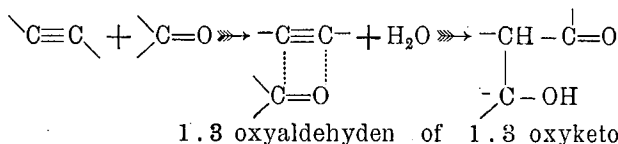
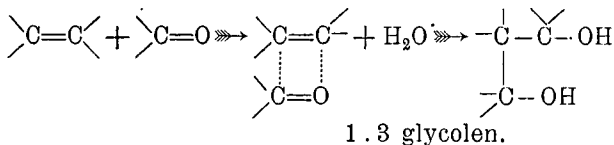
Daarentegen zijn de reacties tusschen verschillende onverzadigde verbindingen tot dusverre onbekend,²⁾ dit zijn o. a. de volgende combinaties; eenvoudigheidshalve is de stabilisatie door isomerisatie niet beschouwd, maar alleen die door opname van water. De richting van de additie wordt weer bepaald door het contrast; de sterkst contrasterende atomen verbinden zich, de beide andere nemen water op en wel de OH door 't meer positieve, de H door 't meer negatieve atoom.³⁾

1) PRINS, Dissertatie, Delft, 1912, 37.

2) Uitgezonderd de additie van ketonen en aldehyden aan de $C=C$ -bindingen der ketenen: STAUDINGER, Lieb. Ann. 384, 38 (1911); 387, 254 (1912).

3) PRINS, Chem. Weekbl. 14, 69 (1917).

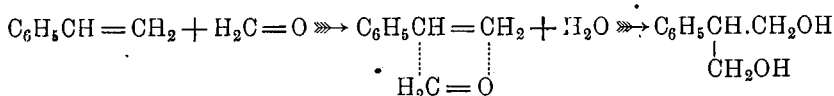
We krijgen dus, afgezien van de condensatie's tusschen dezelfde evident-onverzadigde verbindingen ¹⁾:



Men kan op deze wijze verschillende 1-3 gesubstitueerde verbindingen maken. Als voorbeeld van een dezer reacties noem ik de

¹⁾ Voor de beteekenis der stippellijnen zie PRINS, Journ. f. prakt. Chem. l.c., 436.

volgende: door condensatie van formaldehyd met styrol en opneming van water kan men — naast wat polymeer styrol — met ongeveer 70% rendement het symm. β -phenylpropylglycol bereiden. Dit is een kleurloze olie, kpt. 145° bij 12 m.m. druk, door koken met azijnzuuranhydried ontstaat kwantitatief het diacetaat, zoodat de verbinding een di-primaire alcohol moet wezen; het door verzeeping bepaalde estergehalte was 99.4%, het kpt. 178° bij 12 m.m. Deze synthese verloopt dus als volgt:



Daarbij ontstaan geen merkbare hoeveelheden van een isomeer; de aanlegging heeft dus zóó plaats, dat de O zich bindt aan het minst negatieve C-atoom, hier van de CH_2 -groep.

Merkwaardig is de geur van dit glycol, deze wordt n.l. volkomen bepaald door de phenylgroep, omdat het complex

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ -\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

geen

osmophoor is en dus de osmophore phenylgroep den reuk bepaalt; de meeste glycolen zijn, indien verder geen sterke osmophoor aanwezig is, reukeloos. De geur van het phenylpropylglycol komt dan ook overeen met dien van diphenyl, diphenyloxyde en diphenylmethaan.¹⁾

Reeds vele jaren geleden is door KRIEHWITZ²⁾ geconstateerd, dat formaldehyd in waterig-alcoholische oplossing bij 170° reageert met pineen, limoneen en derg. Hierbij ontstond een primaire alcohol. Het is mij gebleken, dat deze reacties ook addities van de $\text{C}=\text{O}$ -binding aan de $\text{C}=\text{C}$ -binding voorstellen; ik kon zoowel het primair ontstane glycol als de daaruit door waterafplitsing ontstane primaire alcohol isoleeren. Tot deze categorie behoort ook de inwerking van mierenzuur op citroneel zooals door mij reeds is besproken.

Hiermede moge de vruchtbaarheid van de door mij ontwikkelde algemeene theorie der valentie en affiniteit nogmaals gedemonstreerd zijn.

Zaandam, Lab. N. V. POLAK & SCHWARZ' Essencefabrieken, Aug. 1917.

¹⁾ PRINS, Chem. Weekbl. **14**, 69 (1917).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 57 (1899).

REFERATEN.

N. SCHOORL en I. M. KOLTHOFF, Quantitatieve suikerbepaling. Pharm. Weekbl. 54, 949—958 (1917).

De bekende jodometrische suikertitratie is bij serie-bepalingen vrij kostbaar door het gebruik van 2—3 gram joodkalium per titratie. Schr. hebben daarom andere methoden op hunne bruikbaarheid gecontroleerd.

De methode van CAUSSE BONNANS (Chem. Weekbl. 1 (1903,) 12) geeft tamelijk groote verschillen (tot 10%) bij kleine afwijkingen in de uitvoering. Ook de wijziging van MAILLARD (1909) is geen afdoende verbetering.

Meer geschikt is de methode van BRUHNS (1917) waarbij slechts 200 mg. joodkalium per titratie vereischt wordt en verder rhodaankalium wordt gebruikt om het overtollige koper neer te slaan. Met enkele kleine verbeteringen van Schr. wordt 50 ccm. „Fehling” met de suikeroplossing bedeed, verdund tot 125 ccm. en 2 min. gekookt, daarna direct met 100 ccm. koud water overgespoeld en, na bekoe-ling, opgevuld in een maalkolf tot 250 ccm. Na mengen en bezinken worden 50 ccm. afgepipeteerd en met 200 mg. joodkalium en 5 ccm. zwavelzuur van 25% bedeed en getitreerd met $\frac{1}{10}$ N. rhodaan-thio (uit 20—25 gr. rhodaankalium en 14.8 gr. thio tot 1 liter).

Bij de uitrekening wordt het dubbele van dit terug-titercijfer van het blanco-titercijfer van 20 ccm. „Fehling” afgetrokken en uit het verschil in de jodometrische suikertabellen de corresponderende hoeveelheid suiker opgezocht. (autoref.)

N. SCHOORL. Onderzoek van ijsazijn op watergehalte, Pharm. Weekbl. 54, 945—949 (1917).

Behalve door titratie of door de bepaling van een of andere fysische constante, kan men de sterkte van ijsazijn ook controleeren door kleur- en ontmengingsverschijnselen, welke optreden wanneer men 1 vol. van de ijsazijn kleurt met weinig jodium en gaandeweg mengt met weinig en met steeds meer tetrachloorkoolstof.

Wanneer het watergehalte zeer klein is, mengt zich de tetrachloorkoolstof in alle verhoudingen helder met ijsazijn en gaat de aanvankelijk bruine kleur van jodium geleidelijk en pas bij toevoeging van ongeveer 5 vol. CCl_4 in de violette kleur over.

Bij aanwezigheid van 1% water treedt ontmenging pas op, wanneer

8 vol. CCl_4 zijn bijgevoegd en daarbij wordt de onderste laag violet, de bovenste geelbruin van kleur.

Naarmate de ijsazijn meerdere procenten water bevat, treedt deze ontmenging met een steeds kleiner aantal vol. CCl_4 op, terwijl ook de omslag van de kleur van bruin in violet in de nog heldere vloeistof met een steeds kleiner aantal vol. CCl_4 tot stand komt.

(autoref.)

T. C. N. BROEKSMIT, Citroenzuur en wijnsteen-zuur. Pharm. Weekbl. 54, 686—687 (1917).

Door oxydatie van citroenzuur in azijnzuuroplossing met kaliumpermanganaat ontstaat aceton, dat als jodoform geïdentificeerd kan worden. Uit appelzuur ontstaat onder dezelfde omstandigheden eveneens aceton. Om nu uit te maken, met welke van deze twee zuren men te maken heeft, kan men gebruik maken van de bariumzouten: het barium-citraat is kristalliseerbaar. Op deze wijze werd citroenzuur aangetoond in melk, in migrainine, en in appelzuur. Ook in wijnsteen-zuur kan op deze wijze citroenzuur aangetoond worden. Als proef werd genomen een oplossing van 10 mgr. citroenzuur en 990 mgr. wijnsteen-zuur in 10 cc. water. Na toevoeging van 500 mgr. kaliumcarbonaat werd gefiltreerd en aan het filtraat azijnzuur en kaliumpermanganaat toegevoegd; vervolgens werd in de vloeistof het aceton als jodoform aangetoond. Ook in limonadestroop werd citroenzuur op een dergelijke wijze aangetoond.

Wijnsteen-zuur werd aangetoond als kaliumhydrotartraat (neerslaan met alcohol). In limonadestroop gelukte het op deze wijze een toevoeging van 5% wijnsteen-zuur te ontdekken. P. J. M.

P. VAN ROMBURGH en J. M. VAN DER ZANDEN, Over polymeren van methylchavicol. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 25, 1303—1304 (1917).

Eenige jaren geleden werd medegedeeld, dat door verhitting van methylchavicol eenige polymerisatieproducten ontstaan, n.l. een met smp. 98° , een met smp. 166° en een met smp. boven 200° . De eerste twee zijn vermoedelijk dimeren van het methylchavicol.

Behalve de gekristalliseerde verbindingen werd een dikke stroop verkregen. Door distillatie in vacuo werd een fractie van kp. 283° — 313° bij 15 mm. verkregen, waaruit in betrekkelijk goede opbrengst kristallen te verkrijgen zijn. Wordt het residu in de kolf sterker verhit (350°), dan treedt een reactie in; het distillaat wordt dun-

vloeibaar en kookt bij gewonen druk van 150° – 350° . Door fractioneerding werd hieruit een fractie van kp. 175° – 178° verkregen, die den reuk vertoont van parakresylmethylaether (kp. $175^{\circ},5$). Oxydatie van de gevormde verbinding met het mengsel volgens KILIANI geeft een zuur, dat na omkristallisatie tusschen 178° en 181° smelt en met anijszuur gemengd geen verlaging van smp. geeft.

Behandelt men de stof met salpeterzuur, dan ontstaan er kristallen van smp. 122° , welke gemengd met de door gelijke behandeling uit p-kresylmethylaether verkregen dinitroverbinding geen smeltpuntsverlaging vertoonen. De verkregen vloeistof is dus p-kresylmethylaether.

Het bij 166° smeltend polymeer vormt met broom een broomverbinding van smp. 139° .

Het bij 98° smeltend polymeer geeft bij oxydatie met kaliumpermanganaat in aceton anijszuur en een zuur van smp. 113° van de vermoedelijke samenstelling $C_{12}H_{16}O_3$. Door voortgezette oxydatie (met het mengsel volgens KILIANI) ontstaat daaruit een ander zuur van een smp. 138° .

Oxydatie van het bij 166° smeltend polymeer gaf alleen anijszuur.

P. J. M.

C. F. VAN DUIN, Inwerking van organomagnesiumverbindingen op, en reductie van cineol. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 25, 1366–1369 (1917).

De eerste mededeeling over de inwerking van organomagnesiumverbindingen op inwendige oxyden is van BLAISE (Compt. rend. 134, 551 (1902), die door inwerking van $RMgBr$ op aethyleenoxyde den primairen alcohol en het broomhydrine van het glycol verkreeg. Door GRIGNARD is later het mechanisme van deze reactie verklaard, door onderstelling van een oxoniumverbinding. HENRY en anderen bestudeerden later de inwerking van organomagnesiumverbindingen op verschillende verbindingen.

Neemt men nu het algemeen resultaat der bovengenoemde onderzoekingen in aanmerking, dan zou men bij de inwerking van een organomagnesiumverbinding op cineol de primaire vorming van een additieprodukt verwachten; dat dit inderdaad zoo is bij inwerking van CH_3MgJ , toonde GRIGNARD reeds aan; hij nam tevens waar, dat bij verhitting van dit additieproduct een heftige reactie optreedt. Bij nader onderzoek bleek nu, dat bij ongeveer 160° een zeer heftige reactie optreedt, waarbij de temperatuur tot ongeveer 260° stijgt,

en onder gasontwikkeling een vloeistof overdistilleert, waaruit een fractie van kp. 170° – 178° bij 759 mm. verkregen kon worden, bestaande uit een mengsel van koolwaterstoffen $C_{10}H_{16}$. Dit mengsel was niet uit elkaar te halen of door oxydatie te indentificeeren.

Met C_6H_5MgBr verloopt de reactie veel minder heftig en er distilleert hoofdzakelijk onveranderd cineol over.

Met C_6H_5MgBr verloopt de reactie geheel anders; er vormt zich wel een additieproduct, maar dit blijft zelfs bij 200° onveranderd.

Ten slotte werd de reductie volgens SABATIER en SENDERENS op cineol beproefd; er had evenwel geen reductie plaats. P. J. M.

G. B. VAN KAMPEN, Twee belangrijke inlandsche oliegewassen. Mosterdzaad – Blauwmaanzaad. *Oliën en Vetten* 2, 103–105 (1917).

Na mededeelingen omtrent den omvang van den verbouw van beide zaadsoorten hier te lande (welke teelt in het jaar 1916 nog belangrijk is toegenomen), wijst schr. op de mogelijkheid om de na persing van het zwarte mosterdzaad achterblijvende koeken, die wegens hun hoge gehalte aan allylmosterdolie gevaarlijk kunnen werken, als veevoeder geschikt te maken. De daarvoor in de literatuur aangegeven methoden zijn niet afdoende. Op grond van laboratoriumproeven beveelt schr. aan, het zwarte mosterdzaad met ongeveer 20% van zijn gewicht aan wit mosterdzaad te persen, de perskoek te malen, het meel gemengd met water aan een temperatuur van $\pm 50^{\circ}$ C. bloot te stellen en daarna de massa na droging te extraheren. De achterblijvende rest is praktisch vrij van mosterdolie.

Over de vraag, of zich bij de voeding van maanzaadkoeken onaangename bijwerkingen voordoen, komen in de literatuur uiteenloopende berichten voor. Schadelijke werking schijnt echter meer van koeken uit Indisch of Turksch zaad dan van die uit inlandsch zaad te vreezen te zijn. (autoref.)

H. ELION, A New Bromine Method for the Determination of Thymol, Salicylates and Similar Compounds. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 39, No. 7; *Zeitschr. f. anal. Chem.* 56, 316.

Onder bovenstaanden titel beschreef SEIDELL (*Amer. Chem. Journ.* 47, 508–520) een methode om thymol, salicylaten enz. door middel van broom te bepalen. Terwijl hierbij tot dusver, naar hij verklaart, uitsluitend de hoeveelheid broom, die in reactie treedt, werd gemeten, nam hij de daarbij gevormde broomwaterstof als maatstaf. Deze bepalingswijze echter, zoowel als de methode, die hij toepast, om de

hoeveelheid broomwaterstof vast te stellen, werd reeds in een verhandeling over het aantoonen en bepalen van salicylzuur beschreven (H. ELION, Rec. trav. chim. 7, 211—219 (1888). Daar ook van andere zijde mededeelingen zijn verschenen, waaruit blijkt, dat deze verhandeling nog in ander opzicht over het hoofd werd gezien, kwam het den schrijver doelmatig voor, den vakgenooten, die dergelijke bepalingen verrichten, op zijne verhandeling opmerkzaam te maken.

(autoref.)

Boekaankondigingen.

Arnzneipflanzen. Merkblätter des Kaiserlichen Gesundheitsamts; bearbeitet in Gemeinschaft mit dem Arnzneipflanzen-Ausschusz der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft Berlin-Dahlem. Verlag von JULIUS SPRINGER, Berlin 1917; Preis M. 1.80.

Het is een verblijdend verschijnsel, dat men tegenwoordig weder meer en meer belang gaat stellen in de geneeskundige natuurproducten en die belangstelling uit, door de aandacht te vestigen op het verzamelen en kweken van geneeskruiden.

Bovenaangeduid boekje is een verzameling van 32 vlugblaadjes, welke door het Keizerlijk „Gesundheitsamt” voor den geringen prijs van 6 Pf. elk worden verspreid.

Het eerste vlugschrift geeft: „Das Sammeln von Arnzneipflanzen”, waarin men algemeene regels vermeld vindt, betreffende den tijd en wijze van inzamelen, van drogen en van bewaren.

De volgende vlugschriften brengen in natuurlijke grootte en kleur de volgende geneeskruiden in afbeelding en in beschrijving: *Arctostaphylos uva ursi* Spr., *Colchicum autumnale* L., *Menyanthes trifoliata* L., *Arnica montana* L., *Tussilago farfara* L., *Matricaria chamomilla* L., *Taraxacum officinale* L., *Viola tricolor* L., *Acoris calamus* L., *Achillea millefolium* L., *Veronica officinalis* L., *Datura stramonium* L., *Erythraea centaurium* Pers., *Thymus serpyllum* L., *Ononis spinosa* L., *Verbascum thapsiforme* Schrad., *Tanacetum vulgare* L., *Aconitum napellus* L., *Mulva silvestris* L., *Artemisia absinthium* L., *Atropa belladonna* L., *Digitalis purpurea* L., *Hyoscyamus niger* L., *Juniperus communis* L., *Pimpinella saxifraga* L., *Equisetum arvense* L., *Cetraria islandica* (L.) Ach., *Melilotus officinalis* Desr., *Lycopodium clavatum* L., en *Helichrysum arenarium* D.C.

Het laatste blaadje draagt tot opschrift: „Sammelt Blätter und Blüten für Tee.”

De uitvoering laat niets te wenschen over; de afbeeldingen zijn zóó, dat zij het herkennen op het eerste gezicht mogelijk maken, terwijl de tekst de voornaamste bijzonderheden, aangaande de plant en haar groeiplaatsen mededeelt, terwijl tevens voorlichting over inzamelen, drogen en mogelijk te maken vergissingen wordt gegeven.

Kortom, een voortreffelijk propagandaboekje, dat ik zou wenschen, dat ook in het Nederlandsch bestond, opdat het op uitgebreide schaal kon worden verspreid. Zouden de Ned. Vereeniging voor geneeskruiden en het Ministerie van Landbouw geen aanleiding kunnen vinden die zaak eens onder de oogen te zien? Wat in Duitschland op dit gebied geschiedt, zal ook voor ons land mogelijk zijn. Dezelfde motieven, die daar tot het samenstellen en uitgeven hebben aanleiding gegeven, gelden evenzeer voor ons land: Onafhankelijkheid van het buitenland, en gebruik van eigen voortbrengselen. Dit laatste vooral, wanneer zij in voldoende hoeveelheid en van goede kwaliteit door onzen vaderlandschen bodem worden voortgebracht.

We raden belangstellenden in geneeskruiden ten zeerste aan, eens van eenige dezer vlugschriftjes kennis te nemen. W. C. DE G.

Manuali Hoepli — Dott. G. MALATESTA, Il catrame ed i suoi derivati.

ULRICO HOEPLI, Milano, 1916; 616 pag., L. 7.50.

Een beknopt werkje over de technologie van het teer. Gezien den buitengewonen omvang van dit onderwerp, is de schrijver er zeer goed in geslaagd de talrijke onderdeelen in een kort bestek duidelijk te behandelen. Natuurlijk zijn de beschrijvingen van toestellen en werkwijzen en de meer theoretische beschouwingen in den regel minder uitvoerig dan in een werk als LUNGE-KÖHLER, maar de belangrijkste gegevens, ook uit de nieuwste litteratuur, zijn steeds te vinden. Het is echter te betreuren, dat er slechts weinig litteratuurverwijzingen zijn opgenomen. Door 180 meest goede en goed gereproduceerde teekeningen wordt de tekst aangevuld. De volgende lijst van de titels der hoofdstukken geeft eenig beeld van den inhoud:

Deel I. Historisch-economische inleiding. Teerbereiding in de gasfabrieken (95 pag.), bij de cokesovens (55 pag.), bij de hoogovens, bij de bereiding van gecarbureerd watergas, van oliegas, uit bruinkool, hout en turf. Bestanddeelen van het teer (143 pag.). Deel II. Teerdestillatie (52 pag.). Lichté, middel, zware en anthraceenolie (78 pag.). Pek, asfalt en bitumen. Bruinkoolteerdestillatie. Houtteerdestillatie. Deel III. Analysemethoden (65 pag.).

P. W. DE L.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Men verzoekt ons, het overlijden mede te deelen van den Heer HENRI VAN LAER, directeur van de Brouwerijschool te Gent en hoogleraar aan de Ecole des mines te Mons.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur: Mej. K. J. OCHTMAN en de Heeren N. H. BLINK, H. N. BLOMMENDAAL, J. W. L. VAN LIGTEN en J. N. J. PERQUIN.

Voor assistent in de technische vakken aan de Nederlandsche Handels-Hoogeschool te Rotterdam wordt gevraagd een scheikundige, op een honorarium van f 2000.—. Brieven onder letter C, aan den Pedel der Hoogeschool.

Met ingang van 1 October is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer J. C. THONUS, chem. doct., als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, en is voor het tijdvak van 1 October tot 31 December 1917 als zoodanig benoemd de Heer W. H. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, chem. doct., aldaar.

In den loop van dit jaar is opgericht de Société de chimie industrielle (zetel: Paris, 49, Rue des Mathurins). Voorzitter is PAUL KESTNER, algemeen secretaris JEAN GÉRARD, ing.-chim. Aanvragen om statuten en nadere bijzonderheden richtte men tot bovengenoemd adres.

Twentsche Chemische Kring. Vergadering op Zaterdag 13 October 's namiddags te 2½ u. in het gebouw der H.B.S. te Enschede. Spreker: de Heer E. SEVEN HZN. over „Het bleeken van katoen.”

Tweede Nederlandsche Jaarbeurs. Naar wij vernemen, is de belangstelling in industrieele kringen voor de van 25 Februari—9 Maart 1918 te Utrecht te houden „Tweede Nederlandsche Jaarbeurs” z  er groot. Met zekerheid kan reeds thans worden vastgesteld, dat behalve de terreinen der Eerste Jaarbeurs ook nog de Neude, het park Tivoli en de Maliebaan in gebruik genomen zullen worden.

Van de nijverheidsgroepen, die reeds voor deelneming zijn ingeschreven, noemen wij:

1. Machines en werktuigen, 2. Gas en electriciteit, 3. Metaalbewerking, 4. Instrumenten, 7. Verwarmings- en verlichtingsartikelen, 8. Glas en aardewerk, 12. Houthewerking, kurk enz. 16. Rubber en lederwaren, 17. Bouwmaterialen, 18. Steenkolen, turf, 20. Boekhandel, papier, papierwaren, grafische vakken, 21. Transportmiddelen en diversen, 22. Voedings- en genotmiddelen, 23. Chemische, pharmaceutische producten, 24. Verfwaren, lakken, en 25. Oliën en vetten. Onder de reeds thans ingeschreven deelnemers bevinden zich de grootste industrieelen van ons land, die ter Eerste Beurse niet vertegenwoordigd waren. In verband met de, door het aantal inschrijvingen, z  er omvangrijk geworden voorbereiding, is door den Raad van Beheer besloten geworden, op 15 October de gelegenheid tot inschrijving te sluiten.

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):

aluminiumplaten (hard), dik 2 cM. †
arabische gom †
asfalt †
benzoëzuur †
benzol †
bruinkoolteer †
camp  chehoutextract †

cerasine †
chroomijzersteen †
citroenolie †
cocosolie †
galluszuur †
gasolie (voor motoren) †
hars †

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

harsolie (afval van) †
 harsolie (blauwe of blanke) †
 houtolie †
 houtteer †
 methylalcohol (gezuiverd of ruw) †
 natriumsulfaat (watervrij) †
 nikkelblik †
 papaverolie †
 phosphorus (gele of roode) †
 platina, zie adv.
 retortengrafiel †
 salicylzuur †
 salpeterzuur (zuiver) †
 salpeterzuurafval †

Te koop aangeboden:

amylacetaat †
 amylalcohol †
 antimonium (regulus) †
 azijnzuur (techn.) †
 benzol (ruw) †
 bezinksel van lijnolie, met menie
 gekookt †
 calciumcarbonaat †
 carbide †
 carbolineum †
 catechu †
 ceriumoxyde †
 chemicaliën voor chemische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 cobaltoxyde †
 cremor tartari †

sel de soude (98%) †
 tannine †
 teer (bruin en zwart) †
 tetrachloorkoolstof †
 tinzout †
 toluol †
 trichlooraethyleen †
 ultramarijn (ruw) †
 vanilline †
 vetzuren of grondstoffen voor de
 bereiding er van †
 zwavelkoolstof †
 zwavelkoolstof (techn.) †
 zwavelnatrium †

eierolie †
 eosine (G.) †
 geel bloedloogzout †
 houtpulp †
 kaliumsalpeter (zuiver) †
 loodcarbonaat (zuiver) †
 mastiekgom †
 mierenzuur †
 naphtaline (ruw) †
 natronsalpeter †
 platina, zie adv.
 salpeterzuur, zie adv.
 veldspaat †
 waterglas †
 zoutzuur, zie adv.
 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.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Société de chimie industrielle, Paris (49, Rue des Mathurins): Conseil d'administration; extrait des statuts.
 Vereniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij te Hoorn: Verslag over het jaar 1916.
 H. POLAK, De invloed van den oorlog op de diamantindustrie; Purmerend, 1917.
 Publicaties, ter beschikking gesteld door de „London General News & Book Agency”, Postbox 151, Rotterdam.

Correspondentie.

Van deskundige zijde deelt men ons het volgende mede:
 Hier te lande zijn bollen van crocus, tulp en hyacinth herhaaldelijk met bevredigend resultaat als veevoeder gebruikt.

Volgens analyse van het Rijkslandbouwproefstation te Wageningen is de samenstelling van eenige bollensoorten de volgende:

	tulp.	crocus.	hyacinth.	narcis.	gladiolus.	iris.
eiwitachtige stoffen	3.8	5.2	2.4	2.5	3.0	3.0
vetachtige "	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2
zetmeelachtige "	34.2	42.2	24.3	29.6	25.4	29.3
ruwe celstof	1.6	2.5	1.0	1.8	1.4	2.4
vocht	59.2	48.9	71.2	64.5	68.7	62.7
asch	1.0	1.1	1.0	1.3	1.3	2.4

Voor zoover de samenstelling der droge stof uit deze analyses blijkt, heeft zij veel overeenkomst met de samenstelling van de droge stof van aardappelen, waar ook het zetmeel het voornaamste voedende bestanddeel vormt. Wanneer men dus alleen oordeelt op grond van de chemische analyses, dan moet de waarde van een partij bloembollen voor de voeding gelijk gesteld worden met die van een partij aardappelen met dezelfde hoeveelheid droge stof. Aangezien men voor het droge-stofgehalte in gemiddelde aardappelen 25% mag aannemen, zou de voedingswaarde van de meeste bloembollen dus hooger zijn. Men moet echter rekening houden met de schadelijke werking, die sommige bestanddeelen der bloembollen zouden kunnen hebben. Voornamelijk schijnt dit het geval te zijn bij narcissen, maar ook bij irissen en gladiolussen.

Van de eerste wordt vermeld, dat daarin een bittere braakverwekkende stof, waaraan de naam „narcitine” is gegeven, aanwezig is. In de laatstgenoemde bollen komt Ca-oxalaat in lange naalden voor, vooral in de gladiolussen in vrij aanzienlijke hoeveelheid, zoodat de mogelijkheid niet buitengesloten is, dat daardoor eene schadelijke werking op de slijmvliezen wordt uitgeoefend.

Crocussen en tulpen worden gaarne gegeten, de eerste vooral door varkens. Bij voeding aan koeien verdient het aanbeveling de bollen in den vorm van meel, gemengd met voederbieten, te geven.

Het gebruik van hyacinthen schijnt tot heden minder voor te komen dan dat van crocussen en tulpen.

Om over de eventuele schadelijkheid van sommige bollensoorten een denkbeeld te krijgen, zal men tot het nemen van voederproeven moeten overgaan.

Gratis aangeboden aan belangstellende een 24-tal „Mededeelingen van het Proefstation voor thee (Buitenzorg)”.

Brieven te richten tot den Redacteur.

In welke bibliotheek hier te lande is aanwezig het Svensk kemisk tidskrift?

De aandacht zij gevestigd op de prijsvragen, vermeld op blz. 906.

Ter overneming aangeboden :

Volledige jaargangen, liefst reeksen, van:

Chem. Zentralblatt.

Ber. d. deutsch. chem. Ges.

Journ. Amer. Chem. Soc.

Journ. Soc. Chem. Ind.

Journ. Chem. Soc. London.

Journ. Industr. and Engin. Chemistry.

Lieb. Ann.

Zeitschr. f. physik. Chem.

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