NUMMER 1750 10 APRIL 1937 34e Jaargang, No. 15

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695, postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Contributie 1937. — Dr. J. van Alphen, Nieuwe synthetische methoden in de organische chemie. — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Nederl. Vereeniging voor Biochemie (vergadering op 17 April a.s.). — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod. — Dr. K. Douwes Dekker, Ingezonden. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 6 Februari j.l. onder 108—109 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden.

Candidaat-leden:

142: Kröger (drs. F. A.), Amsterdam-Z., Amstelveenscheweg 802; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Dr. J. L. Meijering, beiden te Amsterdam.

143: Verborg (H. A. J.), chem. cand., Arnhem, Nieuwstad 46; voorgesteld door Dr. K. Piepenbroek te Utrecht en drs. J. J. A. Blekkingh Jr. te Zeist

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

Blz. 29: Boonstra (drs. B.), Haarlem, Coornhertstraat 21.
„ 40: Frölke (Ir. J. H. A. M.), Dol. Sinoembah, Perlanaän, S. O. K. (N. O.-I.), assistent.
„ 42: Gilse—Milborn (Mevr. Ir. S. M. van), Amsterdam-Z., Deurloostraat 121 I.
„ 44: Haas (Dr. Ir. J. J. de), Hengelo (O.), Grundellaan 16, scheik. b. d. N.V. Kon. Ned. Zoutindustrie.
„ 50: Hudig (Ir. J.), Amsterdam-C., Keizersgracht 792, scheik. b. d. B. P. M.
„ „ : Hylkema (Mej. Ir. W. M.), Delft, van Leeuwenhoeksingel 24.
„ 64: Moerman (Dr. N. F.), Amsterdam-Z., van Woustraat 241.
„ 73: Royen (Ir. S. F. J. van), Amsterdam-C., Keizersgracht 792.
„ 80: Syderius (drs. R.), Groningen, Korreweg 34 a.
„ 83: Veldman (Dr. Ir. A. R.), Delft, Oranje Plantage 38.
„ „ : Veldstra (Dr. H.), Amstelveen (Randwijck), Catharina v. Clevepark 58.
„ 86: Voorhoeve (Ir. H. C.), Zwolle, Wipstrikkerallee 83.
„ 91: Wijga (Ir. P. J.), Pladjoe, Palembang (N. O.-I.), scheik. b. d. B. P. M.

* * *

De 80e Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging, de z.g. „Zomervergadering 1937" zal dit jaar op Woensdag, Donderdag en Vrijdag, 21, 22 en 23 Juli te Enschede worden gehouden.

De regeling dezer Vergadering berust in de handen van een door den Twentschen Chemischen Kring samengestelde Regelingscommissie (Voorzitter Ir. W. A. Ochtman, Hengelo; Secretaris Ir. J. G. Hoogland, Boekelo).

Binnen enkele weken zal het Voorloopig Programma dezer Vergadering in het Chemisch Weekklad worden opgenomen. Wij wekken nu reeds onze leden op bij hunne plannen voor den aanstaanden zomer rekening te houden met deze data en niet te verzuimen deze Vergadering in Twente, een streek bekend om haar industrie en haar natuurschoon, bij te wonen.

* * *

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 117941.
(na 6 u. n m.)

Contributie 1937.

De leden, die hun contributie voor het loopende jaar nog niet hebben voldaan, worden dringend uitgenoodigd, het verschuldigde bedrag zoo spoedig mogelijk op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te 's-Gravenhage te doen overschrijven. Men bespaart de administratie hierdoor veel werk en zichzelf inningskosten.

Op verzoek kan uitstel van betaling (tot uiterlijk 31 December a.s.) worden verleend; hun, die hiervan gebruik wenschen te maken, wordt echter verzocht, dit tijdig — met vermelding van het vermoedelijke tijdstip van betaling — aan den penningmeester mede te deelen. Zijn de kwitanties ter inning aan de post afgegeven, dan kan geen uitstel meer worden toegestaan.

De contributie bedraagt voor gewone leden in Nederland, Ned. O.- en W.-Indië, voor zoover zij geen reductie op de contributie hebben aangevraagd, *f* 15.—; voor buitengewone leden *f* 10.—; voor huisgenoot-leden *f* 5.—; voor leden in het buitenland *f* 17.—. Een abonnement op het Recueil kost voor alle gewone leden *f* 6.—, voor de buitengewone leden *f* 4.— extra.

Dr. G. J. VAN MEURS, Penningmeester.
(Correspondentie-adres:
Secretariaat Ned. Chem. Ver.
Willem Witsenplein 6, Den Haag).

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

zie blz. 275.

Nederl. Vereeniging voor Biochemie

(Sectie der Nederl. Chem. Vereeniging).

Vergadering op 17 April a.s.

Zie blz. 275.

542.9

NIEUWE SYNTHETISCHE METHODEN IN DE ORGANISCHE CHEMIE. [1]) *)

door

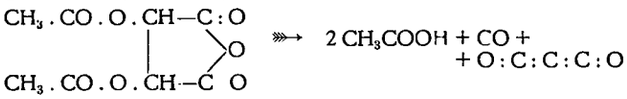
J. VAN ALPHEN.

Inleiding. Dat ook in den tegenwoordigen tijd belangstelling blijft bestaan voor de praeparatieve organische chemie blijkt uit de regelmatig verschijnende deelen van „Organic Syntheses" met den ondertitel: „An annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals", waarvan in 1921 het eerste deel verscheen en in 1936 het 16de. Hierin worden methoden beschreven voor de bereiding van allerlei organische verbindingen op dikwijls semi-technische schaal en daar ieder recept door minstens twee onafhankelijke onderzoekers in verschillende laboratoria is nagewerkt, zijn de voorschriften zeer bruikbaar. Bladert men deze deelen door, dan valt het op, hoe weinig nieuwe methoden eigenlijk in den laatsten tijd in de organische chemie gemeengoed zijn geworden. Het zijn de oude vertrouwde nitreerings-, sulfoneerings-, grignardeerings- enz. methoden, die telkens en telkens weer toepassing vinden. Wel kan men een *tendenz* waarnemen *om reeds bekende bereidingsmethoden te vereenvoudigen.*

In 1925 [2]) wordt een voorschrift gegeven voor de bereiding van dimethyloxalaat, dat een ingewikkeld glazen toestel eischt, maar in 1933 [3]) is dit toestel gereduceerd tot een kolf met roerder en druppeltrechter.

Ook in andere publicaties vindt men dikwijls recepten van reeds bekende stoffen, welke dan inplaats van met een zeer ingewikkeld, met behulp van een zeer eenvoudig toestel worden bereid.

Zoo was door Ott en Schmidt [4]) in 1922 een uitstekende methode gegeven voor de bereiding van het koolstofsuboxyde, C_3O_2, door wijnsteenzuur met azijnzuuranhydride te behandelen en het gevormde diacetylwijnsteenzuuranhydride tot 200° te verhitten en de dampen bij een druk van 11 mm langs een gloeiende platina-spiraal te leiden:



Het vereischte toestel (pompen e.d.) was echter een rem voor de toepassing van deze bereidingsmethode; Hurd en Pilgrim [5]) toonden in 1933 echter aan, dat de reactie even goed, zoo niet beter, gaat, door het gesmolten diacetylwijnsteenzuuranhydride eenvoudig in een gloeiende glazen buis te persen.

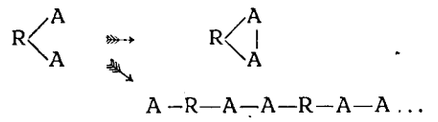
Een ander voorbeeld is het koolstoftetramethylbromide. Deze verbinding werd verkregen door pentaerythriet in gesloten buizen met phosphortribromide te verhitten:

$$3\ C(CH_2OH)_4 + 4\ PBr_3 \longrightarrow 3\ C(CH_2Br)_4 + 4\ H_3PO_3$$

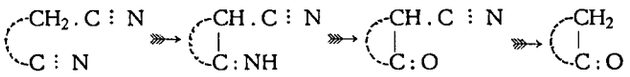
een methode, die slechts geschikt was om kleine hoeveelheden van de gewenschte stof te bereiden. Schurink [6]) vindt nu, dat de verhitting in open vaten aan de lucht is uit te voeren, waardoor groote quantiteiten van deze stof tegelijk gemaakt kunnen worden, en hij werkt hiervoor een nauwkeurig recept uit.

Als gevolg hiervan kunnen na eenigen tijd verschillende onderzoekingen verschijnen, welke alle het koolstoftetramethylbromide als uitgangsproduct hebben. [7])

Een principe, dat groote beteekenis in de praeparatieve chemie kan krijgen, is door K. Ziegler gegeven in samenwerking met Eberle en Ohlinger [8]). Als men een verbinding heeft, welke twee groepen bevat, die onderling kunnen reageeren, dan kan uit een molecule een ringvormige verbinding ontstaan, maar evengoed kunnen verschillende moleculen zich met elkander verbinden en de stof kan polymeriseeren:

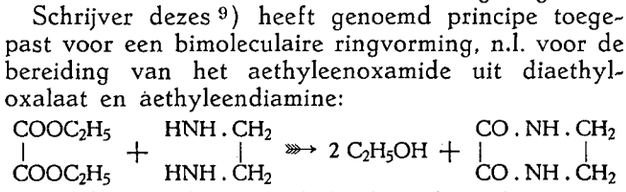


Wenscht men nu de *ringvorming* te *bevorderen,* dan moet men de *ontmoetingskans van twee moleculen zoo gering mogelijk maken* en dus in zoo verdund mogelijke oplossing werken. Zoo bereidde Ziegler ringvormige ketonen met 17 en meer termen door de desbetreffende dinitrillen te onderwerpen aan den katalytischen invloed van de lithiumderivaten van secundaire aliphatisch-aromatische aminen:



waarbij de reactie zoo geleid werd, dat de concentratie van het dinitril voortdurend zeer gering bleef.

Schrijver dezes [9]) heeft genoemd principe toegepast voor een bimoleculaire ringvorming, n.l. voor de bereiding van het aethyleenoxamide uit diaethyloxalaat en aethyleendiamine:



een stof, waar door verschillende onderzoekers tevergeefs naar gezocht is. Laatstgenoemden verkregen steeds ketenvormige verbindingen als: $C_2H_5OOC.CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.CH_2.NH.COOC_2H_5$ opgebouwd uit meer moleculen ester en amine.

Brengt men aethyleendiamine en diaethyloxalaat te samen, dan zal de volgende reactie plaats grijpen:

$$H_2N.CH_2.CH_2.NH_2 + H_5C_2OOC.COOC_2H_5 \longrightarrow H_2N.CH_2.CH_2.NH.CO.COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

*) *Op uitdrukkelijk verzoek van den schrijver is hem ditmaal nog toegestaan hier de oude nomenclatuur te gebruiken. Red.*

[1]) Dit opstel maakt in het geheel geen aanspraak op volledigheid, maar beschrijft eenige methoden en syntheses uit den laatsten tijd, die den schrijver om eenigerlei reden merkwaardig leken.

[2]) Organic Syntheses V, 59 (1925).

[3]) Ibid X, 70 (1930).

[4]) E. Ott en K. Schmidt, Ber. **55**, 2126 (1922).

[5]) C. D. Hurd en F. D. Pilgrim, J. Am. Chem. Soc. **55**, 757 (1933).

[6]) H. B. J. Schurink, diss. Groningen 1929.

[7]) N. D. Dijkstra, diss. Groningen 1933; H. J. Backer, Rec. trav. chim. **54**, 62 (1935); G. Dijken, diss. Groningen 1935; H. J. Winter, diss. Groningen 1937; N. Evenhuis, diss. Groningen 1937.

[8]) K. Ziegler en medewerkers, Ann. **504**, 94 (1933); **511**, 1 (1934); Ber. **66**, 1867 (1933).

[9]) J. van Alphen, Rec. trav. chim. **54**, 937 (1935).

De gevormde stof zal nu met een tweede molecule amine of oxaalester reageeren, waardoor ketenvormige moleculen ontstaan. Werkt men echter in zeer verdunde oplossing, dan zal het eerst gevormde condensatieproduct geruimen tijd blijven bestaan, daar de kans op ontmoeting met een nieuw molecule ester of amine gering is; het zal dus gelegenheid hebben om intramoleculair een tweede molecule aethylalcohol af te splitsen, waardoor de gezochte verbinding ontstaat:

$$H_2N.CH_2.CH_2.NH.CO.COOC_2H_5 \rightsquigarrow \begin{array}{l} CH_2.NH.CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.NH.CO \end{array}$$

Men kan het principe van Ziegler ook als het ware omkeeren en zeggen: Brengt men een verdunde oplossing van de verbinding A-R-A langzaam onder vermijding van een plaatselijke overmaat in een groote hoeveelheid van de geconcentreerde oplossing van de verbinding B-R'-B, dan zal in hoofdzaak optreden de reactie:

$$2\,B-R'-B + A-R-A \rightsquigarrow B-R'-B-A-R-A-B-R'-B$$

Dit werd b.v. met succes toegepast op de reactie [10]):

$$2\,H_5C_2OOC.COOC_2H_5 + H_2N.CH_2.CH_2.NH_2 \rightsquigarrow$$
$$H_5C_2OOC.CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.COOC_2H_5$$

en ook op de reactie [11]):

$$2\,H_2N.CH_2.CH_2.NH_2 + Br.CH_2.CH_2.Br \rightsquigarrow$$
$$H_2N.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH_2$$

De *zware waterstof*, deuterium, schijnt ook *uit praeparatief oogpunt beteekenis* te verkrijgen nu zwaar water D_2O tegen betrekkelijk geringen prijs in den handel te verkrijgen is.

Het zal wel mogelijk blijken, van alle organische waterstofhoudende verbindingen analoga te synthetiseeren, waarbij alle waterstofatomen, of enkele ervan, door deuterium zijn vervangen.

Om enkele voorbeelden te noemen:

Als men calciumcarbide met deuteriumoxyde behandelt, ontstaat deuteroacetyleen:

$$CaC_2 + D_2O \rightsquigarrow CaO + C_2D_2$$

Leidt men dit in een deuteriumoxyde-oplossing van phosphorzuur in tegenwoordigheid van mercurisulfaat, dan verkrijgt men deuteroaceetaldehyd en hieruit door polymerisatie deutero-paraldehyd [12]). Hexadeuterobenzol kon langs verschillende wegen bereid worden. Zoo ontstaat het door polymerisatie van dideutero-acetyleen [13]), maar niet in zuiveren toestand. Laat men benzol, deuteriumchloride en aluminiumchloride op elkander inwerken, dan treedt een Friedel-Crafts-reactie op en men krijgt een product, dat volgens het Raman-spectrum slechts 11 % penta-deuterobenzol en voor de rest hexadeuterobenzol bevat [14]). Een product, waarvan de zuiverheid op 97.7 % bepaald werd, bereidden Bowman en medewerkers door een door nikkel katalytisch beïnvloede reactie tusschen benzol en deuteriumoxyde, waarbij een uitwisseling tusschen waterstof- en deuteriumatomen plaats grijpt [15]). Erlenmeyer en Lobeck gingen volgens een andere methode te werk en verhitten het calciumzout van mellietzuur met calciumdeutero-oxyde [16]):

$$C_6(COO)_6Ca_3 + 3\,Ca(OD)_2 \rightsquigarrow C_6D_6 + 6CaCO_3$$

Ingold geeft aan, dat hij een product bereid heeft, dat voor 99 % zuiver is door benzol in contact te brengen met deuterozwavelzuur, welke laatstgenoemde stof verkregen wordt uit deuteriumoxyde en zwaveltrioxyde [17]):

$$C_6H_6 + 3\,D_2SO_4 \rightsquigarrow C_6D_6$$

Laat men D_2O inwerken op het koolstofsuboxyde, dan vormt zich het deuteromalonzuur:

$$C_3O_2 + 2\,D_2O \rightsquigarrow DOOC.CD_2.COOD$$

en hieruit ontstaat door verhitting het deuteroazijnzuur [19]):

$$DOOC.CD_2.COOD \rightsquigarrow CO_2 + CD_3.COOD$$

In chemisch opzicht bieden de nieuwe deuteriumverbindingen voorloopig niet veel merkwaardigs en ook hun physische eigenschappen verschillen betrekkelijk weinig van de overeenkomstige waterstofverbindingen. Wel krijgt de invoering van het deuterium beteekenis voor de behandeling van verschillende theoretische problemen [19]) en ook is het mogelijk, dat deze voor biologische vraagstukken belang blijkt te hebben.

Zoo is b.v. het 4 : 5-di-deuterocoprostanon, verkregen door additie van deuterium aan cholestenon, in biologische experimenten als indicator gebruikt [20]).

I. *Reductie en hydreering.*

Misschien is het belangrijkste hydreeringsproces op het oogenblik wel de hydreering van kool, een proces, dat benzine en smeeroliën levert en mede uit politieke en militaire oogpunten vooral in Duitschland intensief en naar het schijnt met goed resultaat bestudeerd wordt [21]).

De methode van Bergius, de hydreering van in smeerolie fijn verdeelde steen- of bruinkool met waterstof onder hoogen druk bij ongeveer 450°, is zeer verbeterd, doordat men verschillende geschikte katalysatoren heeft gevonden. In het bijzonder bleken de sulfiden van ijzer, wolfraam en molybdeen een sterke katalytische werking te hebben. Inplaats hiervan kan men ook de oxyden van de desbetreffende metalen gebruiken, maar deze worden dan gedurende het proces in de sulfiden omgezet.

Men gaat uit van bruinkool, die fijngemalen en daarna gedroogd wordt. Deze kool wordt met olie vermengd en dan onder een druk van 200 atmosfeer tezamen met gecomprimeerde waterstof met den katalysator in aanraking gebracht, welke zich in een hooge-druk oven bevindt. De gevormde koolwaterstoffen verdampen en het residu, voornamelijk de aschbestanddeelen van de bruinkool, wordt verwijderd.

---

10) J. van Alphen, Rec. trav. chim. **53**, 1159 (1934); W. Gaade, diss. Leiden 1935, blz. 30.

11) J. van Alphen, Rec. trav. chim. **55**, 412, 835 (1936).

12) J. E. Zanetti en D. V. Sickmann, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2034 (1936).

13) Murray, Squire en Andrews, J. Chem. Physics **2**, 714 (1934); Clemo en Mc Quillen, J. Chem. Soc. 1935, blz. 853.

14) Klit en Langseth, Nature **135**, 956 (1935); Z. physik. Chem. **176**, A, 65 (1936).

15) Bowman, Benedict en Taylor, J. Am. Chem. Soc. **57**, 960 (1935).

16) Erlenmeyer en Lobeck, Helv. Chim. Acta **18**, 1464 (1935); **19**, 336 (1936).

17) C. K. Ingold, C. G. Raisin en C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1936, 915, 1637.

18) C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1935, 492.

19) Zie b.v. C. K. Ingold, C. G. Raisin en C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1936, 1643.

20) R. Schönheimer, D. Rittenberg en M. Graff, J. Biol. Chem. **111**, 183 (1935).

21) F. Rosendahl, Die Naturwissenschaften **22**, 554 (1934).

De koolwaterstoffen verdichten zich in een koeler en de overmaat waterstof wordt weer teruggewonnen. Als men den druk vermindert, scheiden de koolwaterstoffen zich in gasvormige en vloeibare bestanddeelen.

De gasvormige koolwaterstoffen, ongeveer 20 % van de verwerkte kool, bestaan uit de alkanen (methaan tot en met butaan) en bevatten daarnaast de zwavel uit de bruinkool in den vorm van zwavelwaterstof. Deze moet zorgvuldig verwijderd worden; hieruit wordt zwavel bereid.

De gassen kunnen gebruikt worden als uitgangsproduct voor de bereiding van verschillende andere stoffen, maar daarnaast vinden propaan en butaan, daar zij gemakkelijk in vloeibaren toestand in stalen cylinders vervoerd kunnen worden, toepassing voor verlichtings- en verwarmingsdoeleinden.

De vloeibare koolwaterstoffen worden door distillatie gescheiden in zware olie, middelolie en ruwe benzine. De zware olie wordt gebruikt om het uitgangsproduct, de bruinkool, op te slibben; de ruwe benzine wordt gereinigd en de middelolie wordt aan een nieuwe hydreering onderworpen, waardoor dan de grootste hoeveelheid benzine wordt gewonnen. Daartoe wordt zij onder een druk van 200 atmosfeer te zamen met gecomprimeerde waterstof in een oven met den katalysator in aanraking gebracht en de gevormde producten weer in gas, middelolie en ruwe benzine gescheiden. De middelolie wordt dan opnieuw gehydreerd, de ruwe benzine wordt gereinigd, gedestilleerd en daarna in den handel gebracht.

Een andere methode voor de synthese van benzine is die van Franz Fischer en H. Tropsch, waarbij koolmonoxyde met behulp van geschikte nikkel-, kobalt- of ijzerkatalysatoren gereduceerd wordt tot benzine-achtige producten. Dit proces verloopt bij gewonen druk in een waterstofatmosfeer (gewoonlijk gebruikt men watergas) en de temperatuur is betrekkelijk laag (beneden 300°).

Het koolmonoxyde kan niet vervangen worden door kooldioxyde. Wel is het kooldioxyde met behulp van nikkel- of kobalt-katalysatoren bij een temperatuur van 150° gemakkelijk te reduceeren, maar hierbij ontstaat uitsluitend methaan [22]).

Toch is het aan Franz Fischer en zijn medewerkers gelukt ook het kooldioxyde tot hoogere koolwaterstoffen te reduceeren [23]).

Zij gebruikten daartoe een ruthenium-katalysator. Deze was ook al reeds onderzocht; er was gevonden, dat zij zeer actief was en reeds bij 100° kooldioxyde reduceerde, maar dat hierbij ook uitsluitend methaan ontstond [24]). Het bleek nu echter, dat deze katalysator geheel andere eigenschappen verkreeg, indien zij met alkali, b.v. met 2 % kaliumcarbonaat, werd vermengd. Onder invloed hiervan ontstond bij een temperatuur van 170—180° uit een mengsel van kooldioxyde en waterstof niet alleen methaan, maar ook benzine-achtige en paraffine-achtige producten terwijl daarnaast ook zuurstofhoudende producten met den geur van de lagere vetzuren gevormd werden. De katalysator werd betrekkelijk spoedig onwerkzaam, maar kon door verhitten in een luchtstroom bij ongeveer 350° geregenereerd worden.

Behalve voor de harding van vetten worden de methoden voor de hydreering onder druk met behulp van katalysatoren ook reeds geruimen tijd gebruikt voor de technische bereiding van methylalcohol uit een mengsel van koolmonoxyde en waterstof. Hierbij worden dan katalysatoren als koperchromaat, zinkkoperchromaat, nikkel-koperzinkaat of zouten van molybdeenzuur gebruikt.

Maar daarnaast blijkt het ook mogelijk te zijn koolwaterstoffen en alcoholen te verkrijgen door katalytische hydreering van vetten of vetzuren; een procédé, dat door de Deutsche Hydrierwerke technisch wordt toegepast [25]). Worden vetzuren of vetzure esters met waterstof behandeld bij een druk van 200 atmosfeer en een temperatuur boven 350°, terwijl als katalysator nikkel gebruikt wordt, dan ontstaan koolwaterstoffen met evenveel koolstofatomen als de vetzuren bevatten, waarvan men is uitgegaan. Gebruikt men als katalysator koper, terwijl de temperatuur beneden 320° blijft, dan verkrijgt men de desbetreffende alcoholen.

Daar de vetzuren met een even aantal koolstofatomen in de natuur voorkomen, zijn hierdoor dus de aliphatische alcoholen met een even aantal koolstofatomen technisch gemakkelijk toegankelijk geworden. Maar ook de zuren met een oneven aantal koolstofatomen als pelargoonzuur of undecylzuur kunnen op deze wijze gereduceerd worden en evenzoo de vetaromatische carbonzuren als b.v. phenylazijnzuur, waaruit β-phenyl-aethylalcohol ontstaat.

Een laboratoriummethode, geschikt voor de bereiding van aldehyden uit de overeenkomstige vetzuren, is door Grundmann uitgewerkt [26]).

Eerst worden de zuren via de zuurchloriden met behulp van diazomethaan in de diazoketonen omgezet [27]):

$$R.CO.Cl + CH_2N_2 \rightarrow R.CO.CHN_2$$

Als men deze diazoketonen verwarmt met watervrije organische zuren, b.v. watervrij azijnzuur, ontstaan esters van 1 : 2-keto-alcoholen [28]):

$$R.CO.CHN_2 + CH_3COOH \rightarrow R.CO.CH_2.OOC.CH_3$$

Hieruit bereidt men 1 : 2-glycolen door reductie, wat onder andere gaat met behulp van iso-propylalcohol en aluminium-iso-propylaat [29]):

$$R.CO.CH_2.OOC.CH_3 \rightarrow R.CHOH.CH_2OH$$

en hieruit ontstaat ten slotte het gezochte aldehyd door oxydatie met lood-tetra-acetaat volgens Criegee [30]):

$$R.CHOH.CH_2OH \rightarrow R.CO.H + H_2CO.$$

Niettegenstaande de vele tusschentrappen is de opbrengst tenslotte goed en Grundmann bereidde op deze wijze stearine-aldehyd en elaidylaldehyd.

Naar het mij schijnt, trekt in den laatsten tijd een andere reductiemethode voor esters van zuren, die al reeds sedert 1904 bekend was, n.l. die van *Bouveault*, in het bijzonder de aandacht. Zoo wordt b.v. laurine-

---

[22]) H. Koch en H. Küster, Brennstoff-Chem. **14**, 245 (1933); Franz Fischer en H. Koch, Brennstoff-Chem. **13**, 428 (1932).

[23]) Franz Fischer, Th. Bahr en A. Meusel, Ber. **69**, 183 (1936).

[24]) Franz Fischer, H. Tropsch en P. Dilthey, Brennstoff-Chem. **6**, 265 (1925).

[25]) W. Schrauth, O. Schenck en K. Stickdorn, Ber. **64**, 1314 (1931).

[26]) Christoph Grundmann, Ann. **524**, 31 (1936).

[27]) F. Arndt, B. Eistert en W. Partale, Ber. **60**, 1364 (1927).

[28]) F. Arndt en J. Amende, Ber. **61**, 1123 (1928); W. Langenbeck en F. Baehren, Ber. **69**, 514 (1936); B. Eistert, Ber. **69**, 1074 (1936).

[29]) W. Pondorf, Z. angew. Chem. **39**, 138 (1926).

[30]) R. Criegee, Ber. **64**, 260 (1931).

alcohol $C_{12}H_{25}OH$ als volgt in goede opbrengst verkregen [31]): Palmolie wordt aan een alcoholyse onderworpen, door haar in aethylalcohol met zwavelzuur te verhitten. Uit de gevormde esters kan dan de aethylester van laurinezuur afgezonderd worden. Verhit men nu natrium onder toluol, dan smelt dit; koelt men daarna onder heftig roeren af, dan verkrijgt men het natrium in fijn verdeelden vorm. Door hier snel de laurinezure ester, opgelost in absoluten aethylalcohol, aan toe te voegen, wordt deze gereduceerd tot laurinealcohol, waarbij de opbrengst tot 75 % bedraagt. Op dezelfde wijze kan men undecylalcohol, myricylalcohol en cetylalkohol met ongeveer gelijke opbrengst bereiden.

Deze methode is ook geschikt voor de bereiding van onverzadigde alcoholen. Butyloleaat (bereid door olijfolie met butylalcohol en sterk zwavelzuur te koken) kan zoo in butylalcoholische oplossing tot oleylalcohol gereduceerd worden, waarbij dus de C : C-band niet aangetast wordt. [32])

De esters van tweebasische zuren leveren de overeenkomstige diglycolen. [33]) Zoo ontstaat uit de sebacinezure diaethylester bij snelle reductie met natrium en aethylalcohol het decamethyleenglycol:

$$H_5C_2OOC(CH_2)_8COOC_2H_5 \rightarrow HOCH_2 . (CH_2)_8 . CH_2OH$$

met een opbrengst van 75%. Op analoge wijze kunnen bereid worden met een ongeveer gelijke opbrengst hepta-methyleenglycol, nonamethyleenglycol, undecamethyleenglycol, tridecamethyleenglycol, tetradecamethyleenglycol en octadecamethyleenglycol.

Het gevolg van de uitwerking van dergelijke recepten is, dat men tegenwoordig stoffen als decamethyleenglycol tegen niet al te dure prijzen in den handel kan verkrijgen.

Behandelt men de esters niet met natrium en alcohol, maar met natrium alleen in aetherische suspensie, dan treedt een andere reactie op den voorgrond en vormen zich acyloïnen.

Bij aethylbutyraat verloopt de reactie b.v. als volgt:

$$2\ C_3H_7COOC_2H_5 + 4\ Na \rightarrow \begin{matrix} C_3H_7CONa \\ \| \\ C_3H_7CONa \end{matrix} + 2\ C_2H_5ONa$$

$$\begin{matrix} C_3H_7CONa \\ \| \\ C_3H_7CONa \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow \begin{matrix} C_3H_7COH \\ \| \\ C_3H_7COH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_3H_7C = O \\ | \\ C_3H_7CHOH \end{matrix}$$

De reactie wordt als volgt uitgevoerd [34]): Natrium wordt onder kokende xylol gesmolten en dan onder heftig roeren afgekoeld. Het aldus verkregen poedervormige natrium wordt eenige malen met droge aethylether gedecanteerd en dan het aethylbutyraat bij een suspensie van het natrium in droge ether gevoegd. De oplossing gaat koken en na aanzuren met zwavelzuur kan men ongeveer 75% butyroïne winnen.

Ook propionoïne en isobutyroïne zijn zoo te bereiden.

[31]) Organic Syntheses X, 62 (1930); Levens en Allen, J. Biol. Chem. **27**, 443 (1916).

[32]) Organic Syntheses XV, 51 (1935); Bouveault en Blanc, Bull. soc. chim. [3] **31**, 1210 (1904).

[33]) Organic Syntheses XIV, 20 (1934); Smith, J. Chem. Soc. 1927, 1288; Manske, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1107 (1931); Bouveault en Blanc, Bull. soc. chim. [3] **31**, 1205 (1904).

[34]) Organic Syntheses XIII, 24 (1933); Bouveault en Locquin, Bull. soc. chim. [3] **35**, 629 (1906); Feigl, Ber. **58**, 2299 (1925); Corson, Benson en Goodwin, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3988 (1930).

II. *Oxydatie en dehydreering.*

Enkele nieuwe oxydatie en dehydreeringsmethoden zijn in den laatsten tijd gevonden. Uit praeparatief oogpunt trekt in de eerste plaats de aandacht de oxydatie met seleniumdioxyde, dat hierbij zelf overgaat in selenium, maar waaruit het dioxyde weer gemakkelijk terug gewonnen kan worden door behandelen met salpeterzuur of door verhitten aan de lucht. De laatstgenoemde methode kan aanleiding tot explosies geven, als het selenium nog organische stoffen bevat.

Riley en zijn medewerkers vonden nu, dat het seleniumdioxyde bij uitstek geschikt is om een methyleengroep naast een carbonylgroep om te zetten in een carbonylgroep:

$$-CH_2 . CO- + SeO_2 \rightarrow -CO . CO- + Se + H_2O$$

Zoo krijgt men door aceton gedurende 3—4 uur met seleniumdioxyde te koken ongeveer 60% methylglyoxaal (berekend uit de gebruikte hoeveelheid SeO_2) [35]):

$$CH_3 . CO . CH_3 \rightarrow CH_3 . CO . CO . H$$

Uit acetophenon ontstaat phenylglyoxaal:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 \rightarrow C_6H_5 . CO . CO . H$$

Uit methyl-aethylketon kunnen theoretisch twee producten ontstaan:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_3 \begin{cases} \rightarrow H . CO . CO . CH_2 . CH_3 \text{ (aethylglyoxaal)} \\ \rightarrow CH_3 . CO . CO . CH_3 \text{ (diacetyl)} \end{cases}$$

Het blijkt echter, dat bijna uitsluitend het aethylglyoxaal verkregen wordt.

Bij ringvormige ketonen verloopt de reactie analoog. Cyclohexanon wordt omgezet in cyclohexaandion-1 : 2 en daarnaast ontstaat door verdere oxydatie wat adipinezuur:

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 . CH_2 . CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 . CH_2 . CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . COOH \\ | \\ CH_2 . CH_2 . COOH \end{matrix}$$

Campher geeft campherchinon [36]) en acetylazijnester α . β . diketoboterzure aethylester [37]):

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 . CO . CO . COOC_2H_5$$

Ook de methyleengroep naast een $COOC_2H_5$-groep kan aangetast worden, want de malonzure diaethylester wordt glad in de mesoxaalzure ester omgezet [38]):

$$H_5C_2OOC . CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow H_5C_2OOC . CO . COOC_2H_5$$

Maar de barnsteenzure diaethylester wordt bij 170° gedehydrogeneerd, waardoor de fumaarzure diaethylester (en mono-aethylester) ontstaat:

$$H_5C_2OOC . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow H_5C_2OOC . CH = CH . COOC_2H_5$$

Hiermede is in overeenstemming, dat het acetonylaceton diacetylaethyleen levert [39]):

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \rightarrow CH_3 . CO . CH = CH . CO . CH_3$$

Ook enkele koolwaterstoffen kunnen door SeO_2 geoxydeerd worden. Zoo b.v. aethyleen [40]), dat wat glyoxaal levert en propyleen, waaruit methylglyoxaal ontstaat. Maar op amyleen, styrol en kaneelaldehyd

[35]) Riley, Morley en Friend, J. Chem. Soc. 1932, 1875.

[36]) Evans, Ridgion en Simonsen, Ibid. 1934, 137.

[37]) Müller, Ber. **66**, 1668 (1933).

[38]) Astin, Newman en Riley, J. Chem. Soc. 1933, 391; Müller, loc. cit.

[39]) Armstrong en Robinson, J. Chem. Soc. 1934, 1650.

[40]) Riley en Friend, J. Chem. Soc. 1932, 2342; Schwenck en Borgwardt, Ber. **65**, 1601 (1932).

werkt het oxyde pas bij hoogere temperatuur in onder vorming van complexe producten. Triphenylmethaan geeft glad triphenylcarbinol [41]) en anthraceen, anthrachinon [42]). Maar op phenanthreen werkt seleniumdioxyde nauwelijks in. Daarentegen, dibenzyl levert benzil:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$$

waarschijnlijk via het stilbeen, dat zelf ook benzil geeft en trouwens als nevenproduct van de eerstgenoemde reactie wordt gevonden:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . CH = CH . C_6H_5$$

Alcoholen worden ook aangetast [43]), maar de reactie verloopt dikwijls betrekkelijk ingewikkeld.

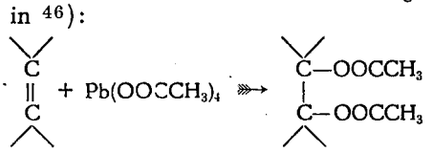
Aethylalcohol vormt wat glyoxaal, maar propyl- en butylalcohol worden nauwelijks aangetast, terwijl benzylalcohol volkomen in benzaldehyd wordt omgezet.

Ook de aethylester van wijnsteenzuur wordt aangetast [44]):

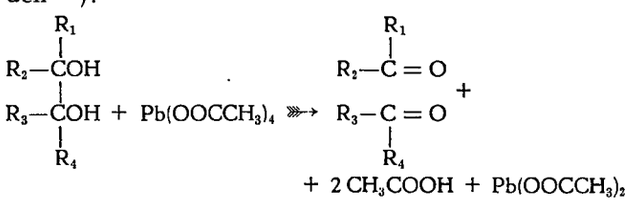
$$C_2H_5OOC . CHOH . CHOH . COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OOC . CO . CHOH . COOC_2H_5$$

Terwijl dus het seleniumdioxyde een specifieke oxydeerende werking uitoefent, heeft het selenium groote beteekenis verkregen als dehydreeringsmiddel [45]). Uit talrijke natuurproducten, als cholesterine en andere sterinen, galzuren, vitaminen, hormonen, terpenen, sesquiterpenen, harszuren en saponinen konden door verhitting met selenium een of meer meestal aromatische koolwaterstoffen verkregen worden. Ofschoon deze methode dus bijzondere beteekenis heeft gekregen bij de opheldering van de structuur van deze verschillende groepen van stoffen, is haar praeparatieve beteekenis nog niet groot.

Een belangrijk nieuw oxydatiemiddel is ook het loodtetra-acetaat gebleken te zijn. Op verbindingen met een dubbelen band werkt het gewoonlijk als volgt in [46]):



maar merkwaardiger is de reactie met verbindingen, die twee hydroxylgroepen aan twee naast elkander gelegen koolstofatomen bevatten. Deze verbindingen worden gesplitst en er ontstaan aldehyden of ketonen, waarbij opbrengsten van 80—90 % vermeld worden [47]).



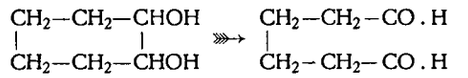
Deze reactie heeft in de eerste plaats beteekenis om 1 : 2-glycolen als zoodanig te herkennen, omdat de gevormde aldehyden of ketonen gemakkelijk als p. nitrophenylhydrazonen te identificeeren zijn. Om enkele voorbeelden te noemen: Uit aethyleenglycol ontstaat formaldehyd, uit pinakon aceton:

$$(CH_3)_2 . CHOH . CHOH . (CH_3)_2 \rightarrow 2\,(CH_3)_2CO$$

en uit de diaethylester van wijnsteenzuur glyoxylzure aethylester:

$$H_5C_2OOC . CHOH . CHOH . COOC_2H_5 \rightarrow 2\,H_5C_2OOC . CO . H$$

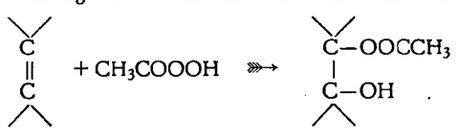
Maar zij is ook praeparatief van beteekenis. Het dialdehyd van adipinezuur is met een opbrengst van 67 % te bereiden door cyclohexaandiol-1 : 2 met loodtetra-acetaat te **behandelen:**



Een ander oxydatiemiddel, dat in de laatste jaren uitvoerig onderzocht is door Prof. Böeseken en zijn medewerkers, is het perazijnzuur [48]). Dit perazijnzuur kan bereid worden door volgens de acetyleeringsmethode van Franchimont [49]) waterstofperoxyde met azijnzuuranhydride onder den katalytischen invloed van sterk zwavelzuur te behandelen:

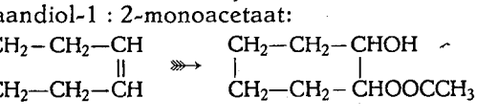
$$(CH_3CO)_2O + H_2O_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CO_3H + CH_3COOH$$

Het perazijnzuur reageert met verbindingen, die een dubbelen koolstof-koolstofband bevatten, primair onder vorming van de mono-acetaten van 1 : 2-diolen:



Secundair kunnen dan de gevormde producten verder geacetyleerd of geoxydeerd worden.

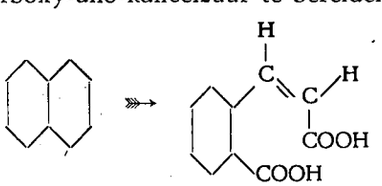
Zoo ontstaat uit het cyclohexeen het trans-cyclohexaandiol-1 : 2-monoacetaat:



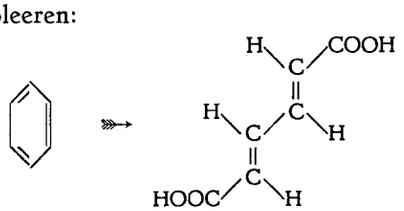
wat van beteekenis is, aangezien evenals in vele analoge gevallen bij oxydatie met kaliumpermanganaat slechts de cis-vorm van het diol verkregen wordt.

Het perazijnzuur levert dus dikwijls een stereo-isomeren vorm, die volgens andere methoden niet te bereiden is.

Uit naphtaline of de naphtholen is op deze wijze het o.carboxy-allo-kaneelzuur te bereiden:

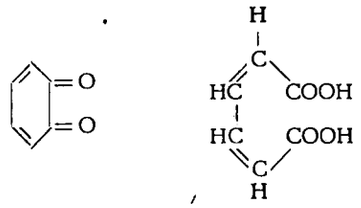


Indien men een dier benzol ingeeft, dan kan men uit de urine een kleine hoeveelheid trans-trans-muconzuur isoleeren:



41) Fisher, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2056 (1934).
42) Astin, de Moulds en Riley, J. Chem. Soc. 1935, 901; Callow en Rosenheim, ibid. 1933, 390; Truchet, Compt rend. **196**, 706 (1933); Henze, Ber. **67**, 750 (1934).
43) Astin, Newman en Riley, J. Chem. Soc. 1933, 391.
44) Astin en Riley. J. Chem. Soc. 1934, 844.
45) Otto Diels, Ber. **69**, A 203 (1936).
46) R. Criegee, Ann. **481**, 263 (1930).
47) R. Criegee, Ber. **64**, 260 (1931).
48) Böeseken en verschillende medewerkers, Rec. trav. chim. **45**, 838 (1926); **47**, 683, 694, 839 (1928); **48**, 363 (1929); **49**, 95, 100 (1930); **50**, 1023 (1931); **51**, 551 (1932); **52**, 874 (1933); **54**, 313, 657, 711 (1935); **55**, 925 (1936); Proc. Akad. wetenschappen Amsterdam **32**, 377, 1043 (1929); **35**, 170, 1251 (1932).
49) C. P. van Kerkwijk, diss. Leiden 1934, blz. 76.

Daarentegen vonden Böeseken en Slooff, dat uit phenol of o.benzochinon met perazijnzuur het cis-cis-muconzuur te isoleeren is:



Staan in de nabijheid van den dubbelen band andere actieve groepen, dan slaat de reactie dikwerf een anderen weg in. Het benzalaceton b.v. wordt omgezet in het acetaat van het geënoliseerde phenylaceetaldehyd:

$$C_6H_5.CH=CH.COCH_3 + CH_3CO_3H \longrightarrow C_6H_5CH=CHOOCCH_3 + CH_3COOH$$

Verbindingen met een drievoudigen band worden slechts langzaam aangetast en de reactie verloopt op ingewikkelde wijze. Het laatstgenoemde is evenzoo van toepassing op de reactie met halogeenphenolen, met furaan en furfurol.

III. *Polymerisatie.*

Het verschijnsel, dat onverzadigde verbindingen zich onder verschillende omstandigheden kunnen polymeriseeren tot stoffen met een zeer groot moleculairgewicht is vooral om technische redenen in de laatste jaren zeer uitvoerig onderzocht [50]).

Door polymerisatie van vinylaethers, acrylzure esters, styrol enz. ontstaan producten, die onder verschillende namen in den handel komen en gebruikt worden voor het waterdicht maken van kleedingstukken en tentmateriaal, als kleeding voor de gasbescherming, als isoleermateriaal in de electrotechniek, voor de fabricage van onbreekbaar glas enz. Men heeft het in de hand door polymerisatie onder bepaalde omstandigheden stoffen te bereiden met bijna iederen gewenschten graad van hardheid, elasticiteit, bestendigheid tegen koude, warmte en zuren, isolatievermogen voor den electrischen stroom. In het bijzonder het acetyleen wordt tegenwoordig in verschillende landen gebruikt voor de bereiding van dergelijke producten, speciaal in die landen, welke zich voor de voorziening van grondstoffen van het buitenland trachten onafhankelijk te maken. Onder invloed van complexe cuprozouten condenseeren twee moleculen acetyleen zich tot vinylacetyleen:

$$2\,HC\equiv CH \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv CH$$

Dit vinylacetyleen kan onder denzelfden invloed nog een molecule acetyleen addeeren tot divinylacetyleen:

$$H_2C=CH-C\equiv CH + HC\equiv CH \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv C-CH=CH_2$$

en beide stoffen laten zich tot drogende oliën polymeriseeren, die in Amerika onder den naam S.D.O. (synthetic drying oil) in den handel komen.

Door additie van water aan vinylacetyleen ontstaat methyl-vinylketon:

$$H_2C=CH-C\equiv CH + H_2O \longrightarrow H_2C=CH-CO-CH_3$$

uit welke verbinding door polymerisatie kunstharsen verkregen worden. Additie van waterstof onder den invloed van bepaalde katalysatoren leidt tot het butadieën-1 : 3:

$$H_2C=CH-C\equiv CH + H_2 \longrightarrow H_2C=CH-CH=CH_2$$

[50]) Voor een overzicht van dit gebied zie: Annual Reports of the Progress of Chemistry, issued by the Chem. Soc. of London, **32**, 250 (1935); O. Nicodemus, Z. angew. Chem. **49**, 787 (1936).

Het butadiëen kan men ook bereiden door aan acetyleen water te addeeren, het gevormde aceetaldehyd om te zetten in aldol en dit weer in butyleenglycol, waaruit door waterafsplitsing butadiëen ontstaat. In Rusland schijnt men uit een mengsel van aceetaldehyd en aethylalcohol of uit aethylalcohol alleen onder invloed van katalysatoren een butyleenglycol te verkrijgen en daaruit dan ook weer naast talrijke nevenproducten het butadiëen.

Het butadiëen kan door verschillende oorzaken, zooals warmte of contact met natrium, overgaan in kunstmatige rubber, welke afhankelijk van haar vormingswijze verschillende eigenschappen bezit, in Duitschland in den handel komt onder den naam Buna en in de Sovjet-Unie onder dien van Sovpreen. Er wordt opgegeven, dat in 1935 20.000 ton Sovpreen bereid werd.

Een ander technisch belangrijk product ontstaat door additie van zoutzuur onder den invloed van cuprochloride aan het vinylacetyleen. Het is het chloropreen:

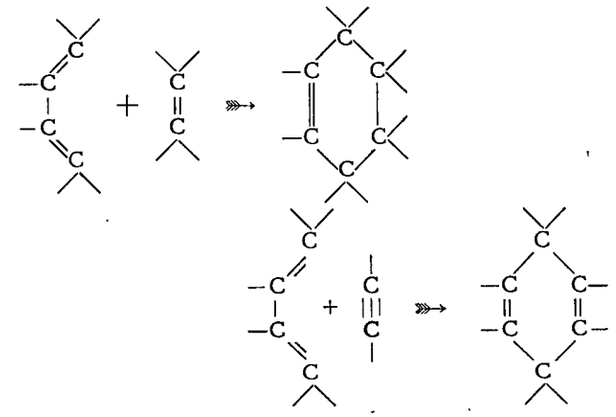
$$H_2C=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} H_2C=CH-CCl=CH_2$$

De polymerisatie van het chloropreen is uitvoerig onderzocht door Carothers [51]). Het polymeriseert 700 maal sneller dan isopreen en 900 maal sneller dan butadiëen en het vormt een chloor-houdende caoutchouc-soort, welke buitengewoon bestendig blijkt te zijn tegen oliën en in Amerika onder den naam van Dupreen in den handel is.

IV. *Condensatie.*

Een zeer belangrijke synthetische methode voor de bereiding van hydro-aromatische en ook van heterocyclische verbindingen is de „diëensynthese" van Diels en Alder; een methode welke in het bijzonder tallooze nieuwe verbindingen heeft geleverd, die endocyclisch zijn, d.w.z. in het molecule ringen met daarin een brug van een of twee koolstofatomen bevatten [52]).

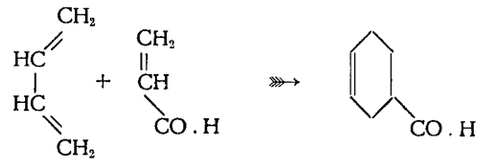
In principe berust de condensatie-methode daarop, dat een verbinding met twee geconjugeerde koolstof-koolstof dubbele banden zich in het algemeen vrijwillig bij kamertemperatuur zonder invloed van condensatiemiddelen als zuren of basen kan vereenigen onder 1 : 4-additie met een andere onverzadigde verbinding, welke een dubbelen of drievoudigen band bevat:



[51]) W. H. Carothers, J. E. Kirby en A. M. Collins. J. Am. Chem. Soc. **55**, 789 (1933); W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. **32**, 42 (1936).

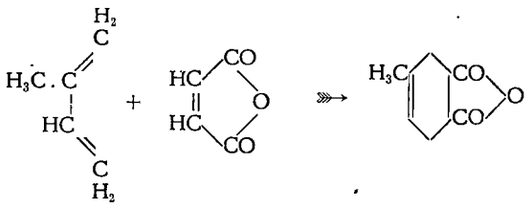
[52]) Voor een overzicht van de uitgebreide literatuur over dit onderwerp zie de voordracht van Otto Diels., Ber. **69** A, 195 (1936).

Echter moet in de tweede verbinding de dubbele of drievoudige band geactiveerd zijn en wat Diels noemt een philodiëene component zijn. De eenvoudigste activator is wel de carbonylgroep, zoodat het eenvoudigste voorbeeld van een diëen-synthese wordt, die tusschen butadiëen-1 : 3 en acroleïne, waardoor tetrahydrobenzaldehyd ontstaat:

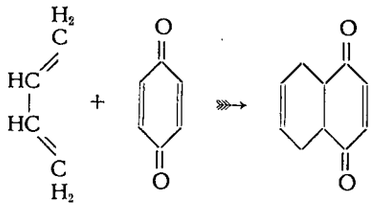


Naast acroleïne en zijn derivaten hebben Diels en Alders in het bijzonder maleïnezuuranhydride als philodiëene component gebruikt.

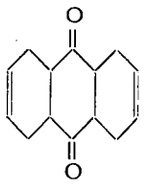
Hierdoor ontstaan met aliphatische diëenen derivaten van tetrahydro-phthaalzuuranhydride, b.v. met isopreen:



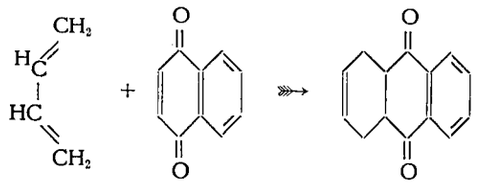
Ook chinonen hebben philodiëene eigenschappen. Benzochinon kan met een molecule butadiëen reageeren:



maar ook met twee moleculen, waardoor ontstaat:

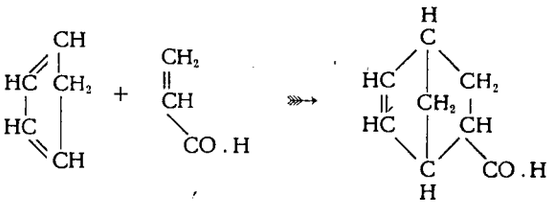


terwijl een molecule α naphthochinon met een molecule butadiëen reageert, waarbij zich een gehydreerd anthrachinon vormt:

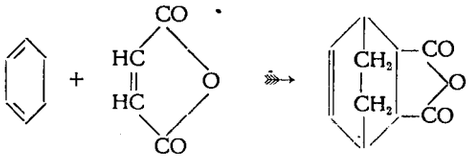


De merkwaardigste verbindingen ontstaan echter, indien niet een aliphatisch, maar een cyclisch diëen met bovengenoemde philodiëene verbindingen wordt gekoppeld.

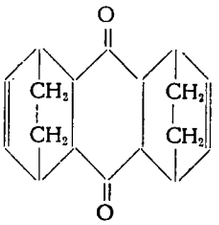
Zoo ontstaat uit cyclo-pentadiëen en acroleïne een product, dat tot de campher-reeks behoort:



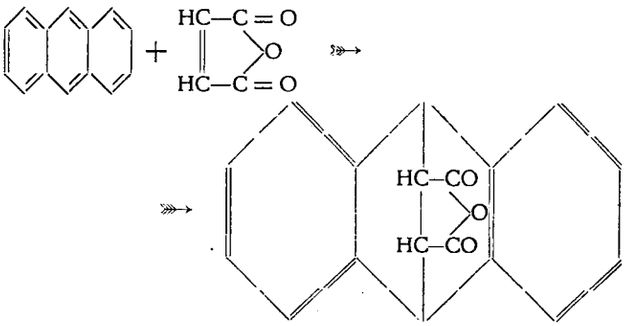
Condenseert men cyclo-hexadiëen-1 : 3 met maleïnezuuranhydride, dan ontstaat een bicyclo-octaanderivaat:



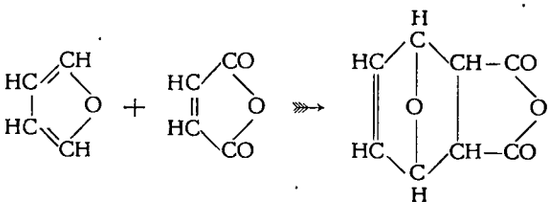
terwijl twee moleculen cyclo-hexadiëen zich met een molecule benzochinon kunnen vereenigen tot:



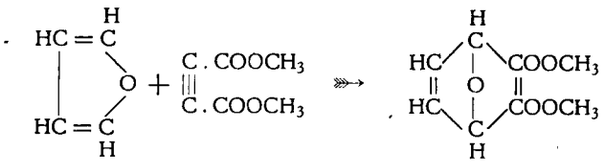
Merkwaardig is ook, dat het anthraceen als diëen kan fungeeren en aan de koolstofatomen 9 en 10 kan addeeren:



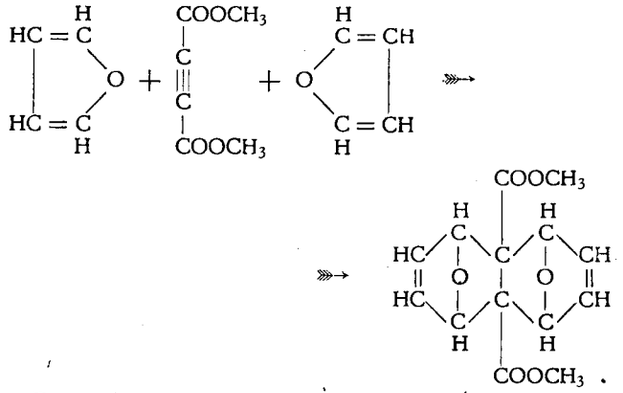
Ook furaan is in staat maleïnezuuranhydride en analoge verbindingen te addeeren, waardoor producten ontstaan, die met het werkzame principe uit de Spaansche vlieg, de cantharidine, verwant zijn:



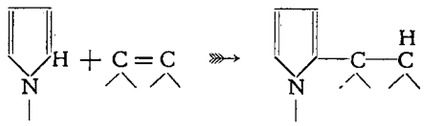
Zoo ontstaat uit een molecule furaan en een molecule van de dimethylester van acetyleen-dicarbonzuur:



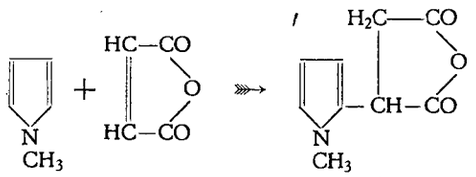
en met twee moleculen van het furaan:



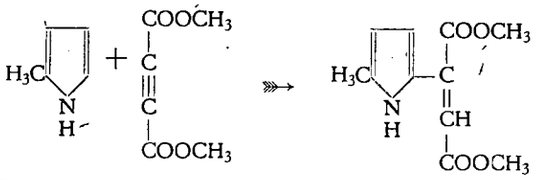
Daarentegen reageert thiopheen in het geheel niet met philodiëene verbindingen en pyrrol en zijn derivaten op geheel andere wijze:



1. Methyl-pyrrol met maleïnezuuranhydride kan hiervoor als voorbeeld dienen:

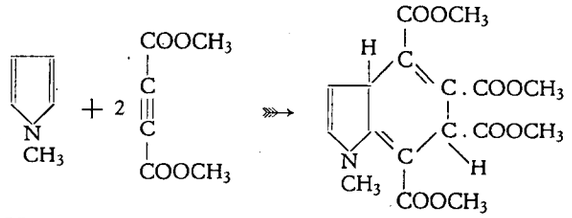


en ook de methylester van acetyleen-dicarbonzuur reageert op analoge wijze met 2-methyl-pyrrol:

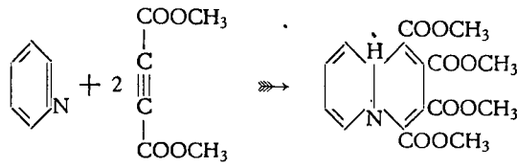


Daarentegen is de reactie tusschen 1-methyl-pyrrol en de ester van acetyleen-dicarbonzuur weer een geheel andere.

Een molecule van het pyrrolderivaat reageert met twee moleculen ester en er ontstaat tenslotte:



Uit pyridine ontstaat via een labiel tusschenproduct een analoge verbinding, die met het alcaloïde lupinine verwant is.



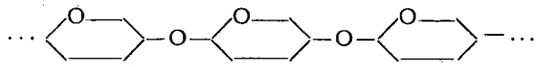
Uit deze enkele voorbeelden blijkt dus al wel de algemeene beteekenis van de diëensynthese. Zij is onder de nieuwe praeparatieve methoden zeker wel de meest algemeen toepasbare en daarnaast heeft zij ook buitengewone beteekenis voor de opheldering van de structuur van talrijke, in het bijzonder ook van labiele, natuurproducten.

Door Carothers, Hill en hun medewerkers zijn in de laatste jaren talrijke z.g. multicondensaties uitvoerig onderzocht [53]).

Als een molecule twee of meer groepen bevat, die onderling kunnen reageeren, zooals OH, Cl, COOH, NH_2-groepen, dan kunnen hieruit door onderlinge condensatie verbindingen ontstaan met een zeer groot moleculair-gewicht, waarvan de gemiddelde waarde dikwerf door bepaling van de eindgroepen gevonden kan worden.

Carothers onderscheidt dan α-vormen, met een moleculair gewicht van ongeveer 1000—5000, en super- of ω-vormen, met een moleculair gewicht grooter dan 10.000. Zoo onderzocht hij de inwerking van tweebasische zuren op glycolen, de vorming van polymere anhydriden van adipinezuur, sebacinezuur en andere zuren, van polymere zuuramiden uit ε-amino-capronzuur, van poly-alcoholen uit decamethyleen-bis-magnesiumbromide, van poly-decamethyleenoxyden, enz.

Zeer merkwaardig is, dat de super-vormen van deze verbindingen overeenkomst vertoonen met cellulose. Dit is uit de formule reeds te zien:



cellulose

...—NH—R—CO—NH—R—CO...

zijde en poly-amide

...O—R—CO—O—R—CO—O...

poly-ester (uit hydroxy-zuur)

...—O—R—O—CO—R′—CO—O—R—O...

poly-ester (uit tweebas. zuur en glycol)

...O—R—CO—NH—R′—CO—NH—R′—CO—O—R...

gemengd poly-ester-poly-amide

...O—CO—R—CO—O—CO—R—CO—O—CO...

poly-anhydride

Ook met de natuurzijde bestaat deze overeenkomst, dat de verbindingen langgestrekte macro-moleculen bevatten. Het bleek dan ook mogelijk, deze polymeeren tot draden uit te spinnen, die den glans en de elastische eigenschappen van de natuurlijke vezel bezaten en die een analoog Röntgenspectrum vertoonden [42]). Zoo kon b.v. een draad getrokken worden uit de super-poly-ester van hexadecamethyleendicarbonzuur en trimethyleenglycol door de gesmolten ester met een staaf aan te raken en deze staaf langzaam weg te trekken. Volgens een betere methode wordt de ester opgelost in chloroform en deze oplossing door een spindop in een warme ruimte geperst, waar de chloroform snel verdampt. Houdt men den draad gedurende zijn ontstaan onder voldoende rekspanning, dan is hij doorzichtig en bezit een sterken glans. Is dit echter niet het geval, dan is de draad, evenals de oorspronkelijke ester, dof en ondoorschijnend.

De draden van super-poly-esters zijn technisch niet bruikbaar, omdat hun smeltpunt te laag is en hun oplosbaarheid in organische oplosmiddelen te groot.

[53]) De talrijke verhandelingen van W. H. Carothers en medewerkers zijn voornamelijk te vinden in J. Am. Chem. Soc. **51**, 2548 (1929) tot heden, b.v. **52**, 711, 3470, 3292, 5289 (1930); **54**, 1519, 1559, 4105 (1932); **55**, 4319, 4714, 5023 (1933); **56**, 455 (1934); **57**, 925 (935).

[54]) W. H. Carothers en J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1579 (1932).

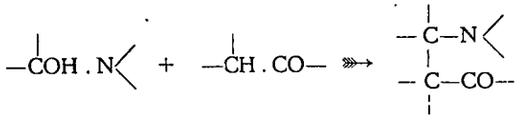
De super poly-amiden zijn te onoplosbaar en ontleden bij het smelten, zoodat zij niet versponnen kunnen worden. De gemengde poly-esters-poly-amiden, die b.v. verkregen kunnen worden door trimethyleen-glycol-barnsteenzuur en ε-amino-capronzuur samen te verhitten, geven een draad, welke sterk en buigzaam is en bijzonder op natuurlijke zijde en op cellulose gelijkt.

V. *Synthesen onder biologische omstandigheden.*

De vele synthesen van natuurproducten, alcaloïden enz., die in het laboratorium uitgevoerd zijn, eischen in het algemeen het gebruik van hooge temperaturen en van sterk werkende chemicaliën.

Zij geven dan ook zeker geen beeld van den weg, dien de natuur zelf volgt om deze verbindingen te bereiden.

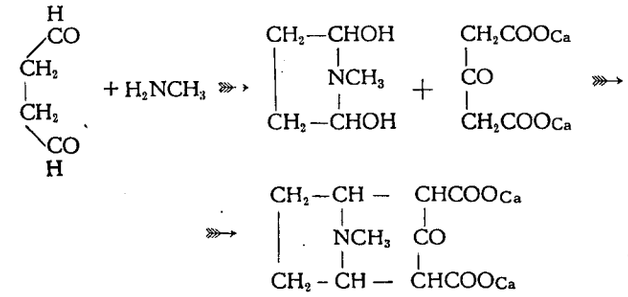
Winterstein en Trier beschreven in hun boek „Die Alkaloide" een mogelijk mechanisme voor de vorming van de verbindingen van de iso-chinoline-groep en naderhand heeft Robinson een groot schema opgesteld voor de vorming van talrijke alcaloïden [55]). Als theoretische uitgangsproducten gebruikte hij de ontledingsproducten van koolhydraten, ornithine, lysine, ammoniak en formaldehyd, waaruit dan door oxydatie, reductie, aldolcondensatie en de condensatie volgens het schema:



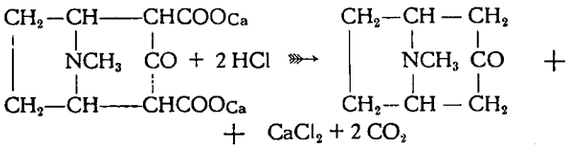
de verschillende verbindingen werden opgebouwd. Hierbij werd dus uitgegaan van stoffen, die in de cel voorkomen of daarin kunnen voorkomen en van reacties, die daarin mogelijk zijn.

Een bevestiging van dit schema gaf hij door zijn synthese van het tropinon [56]), een stof, in nauw verband staande met de alcaloïden van de cocaïne-reeks.

Barnsteenzuur-dialdehyd, methylamine en het calciumzout van aceton-dicarbonzuur werden in waterige oplossing bij elkander gevoegd:

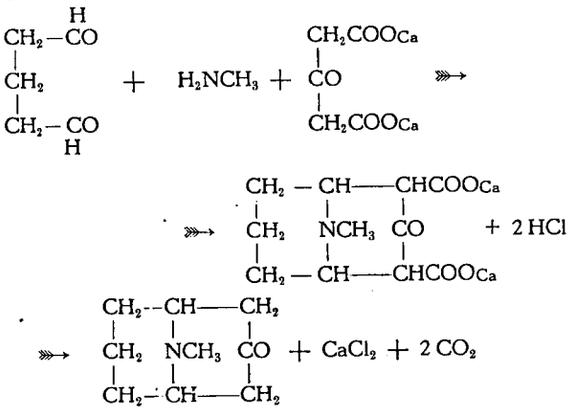


Werd dan het ontstane product met zoutzuur behandeld, dan ontstond het tropinon:



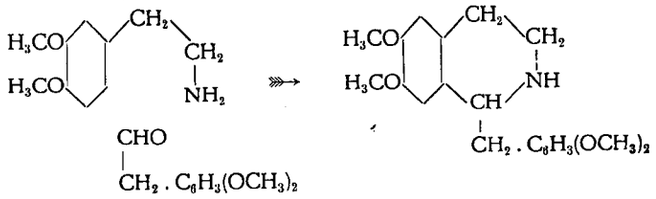
Inplaats van het aceton-dicarbonzuur kon men ook het aceton gebruiken. Het tropinon ontstond dan direct, maar slechts in zeer geringe opbrengst.

Een analoge synthese bij lage temperatuur in waterige oplossing was die van het pseudo-pelletierine, een alcaloïde, dat in den granaatboom (Punica granatum. L.) voorkomt [57]):



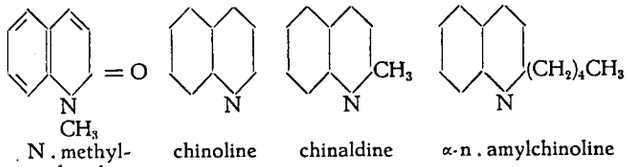
terwijl een analoge, niet in de natuur voorkomende verbinding bereid kon worden door inplaats van glutaarzuur-dialdehyd, adipinezuur-dialdehyd te gebruiken [58]). Ook ingewikkelder verbindingen werden langs dezen weg bereid [59]).

Een synthese, wel niet geheel onder biologische omstandigheden, maar toch met betrekkelijk eenvoudige middelen, is die van het tetrahydropapaverine, dat in een opbrengst van 8% verkregen werd door homoveratraldehyd en homoveratrylamine met 19% zoutzuur op het waterbad te verhitten [60]):



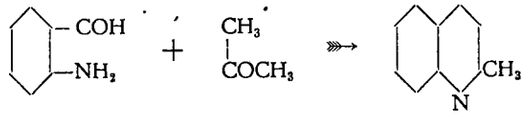
In den laatsten tijd hebben in het bijzonder Schöpf en Lehmann zich met dit onderwerp bezig gehouden.

In de Angosturabast, afkomstig van den Zuid-Amerikaanschen boom Galipea officinalis Hancock, zijn door Späth en medewerkers naast andere alcaloïden ook gevonden:



N. methyl-α-chinolon — chinoline — chinaldine — α-n. amylchinoline

Schöpf en Lehmann beschouwen nu de mogelijkheid, dat de laatstgenoemde drie verbindingen in de plant ontstaan op de wijze van de chinoline-synthese van Friedländer uit o. aminobenzaldehyd, aceetaldehyd, aceton of methyl-n. amylketon [61]) b.v.:

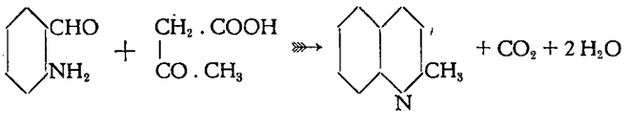


[55]) R. Robinson, J. Chem. Soc. **111**, 876 (1917).
[56]) R. Robinson, J. Chem. Soc. **111**, 762 (1917).
[57]) R. C. Menzies en R. Robinson, J. Chem. Soc. **125**, 2163 (1925).
[58]) B. K. Blount en R. Robinson, J. Chem. Soc. **134**, 1429 (1932).
[59]) B. K. Blount en R. Robinson, J. Chem. Soc. **134**, 2485 (1932).
[60]) E. Späth en F. Berger, Ber. **63**, 2098 (1930).
[61]) C. Schöpf en G. Lehmann, Ann. **497**, 7 (1932).

Dat o. aminobenzaldehyd in de plant kan voorkomen, blijkt daaruit, dat het overeenkomstige zuur, het anthranilzuur, in den vorm van esters in verschillende planten gevonden wordt. Ook de andere bestanddeelen zijn in planten gevonden, of kunnen daarin ongetwijfeld voorkomen.

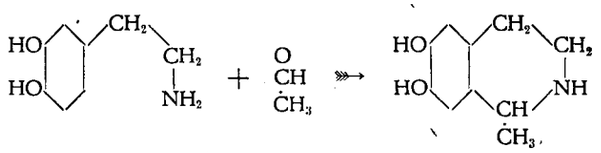
Het blijkt nu, dat als o. aminobenzaldehyd en aceton in verdunde waterige oplossing te zamen gebracht worden, geen chinaldine gevormd wordt als de $p_H = 3, 5, 7$, of 9 is, maar wel als de p_H 12—13 is. Een dergelijk sterk basisch milieu is in planten natuurlijk niet te vinden. Als men aceton vervangt door acetylazijnzuur, dan blijkt de synthese wel mogelijk onder physiologische omstandigheden.

Een 90%-opbrengst aan chinaldine wordt verkregen, als men o. aminobenzaldehyd in verdunde waterige oplossing met acetylazijnzuur bij een $P_H = 6.8$ gedurende 16 dagen op 25° houdt:



Bij een $p_H = 13$ treedt geen verlies van kooldioxyde op, en vormt zich dus het chinaldine-3-carbonzuur. Op analoge wijze werd het 2-n. amylchinoline bereid uit o. aminobenzaldehyd en hexoylazijnzuur. Ofschoon men β-ketonzuren niet in planten gevonden heeft, meenen de schrijvers het voorkomen daarvan te mogen aannemen, aangezien de decarboxylatieproducten, de methylketonen, ruim verspreid in de natuur voorkomen.

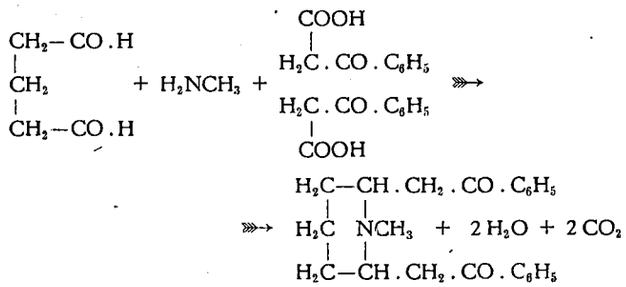
Uit de Salsola Richteri isoleerden Orékhov en Proskurnina[62]) een alcaloïde, het salsoline en een verwante verbinding, het norsalsoline kon gesynthetiseerd worden door het broomwaterstofzure zout van 3 : 4-dihydroxy-phenylethylamine met acetaldehyd bij een $p_H = 5$ in verdunde waterige oplossing gedurende drie dagen te laten staan[63]):



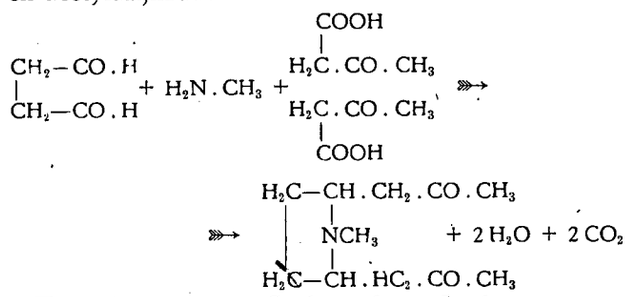
In een latere verhandeling onderwerpen Schöpf en Lehmann de synthese van Robinson voor tropinon en pseudo-pelletierine aan een critiek[64]). Zij wijzen er op, dat deze reacties in sterk alkalische oplossing verloopen en tot het tropinon- en pseudopelletierine dicarbonzuur voeren.

Zij bereidden daarom tropinon uit barnsteenzuuraldehyd, methylamine en acetondicarbonzuur bij een $p_H = 3$—11 en op analoge wijze met glutaarzuurdialdehyd inplaats van het barnsteenzuurdialdehyd het pseudo-pelletierine.

Ook het in de lobelia-alcaloïden voorkomende lobelanine kon verkregen worden uit glutaarzuurdialdehyd, methylamine en benzoylazijnzuur:



Hier bleek de reactie in iets zuurder oplossing beter te verloopen en de opbrengst was bij een $p_H = 4$ 78%. Verving men het glutaarzuurdialdehyd door barnsteenzuurdialdehyd, dan ontstond een lagere homoloog van het lobelanine, dat tot nu nog niet in de natuur gevonden is, evenmin als het product, dat bereid werd uit barnsteenzuurdialdehyd, methylamine en acetylazijnzuur:



Ten slotte wijzen Schöpf en Lehmann er nog op, dat deze synthesen onder physiologische omstandigheden ook groote praeparatieve voordeelen hebben, aangezien de opbrengsten uitstekend zijn en verontreinigingen der uitgangsproducten dikwijls geen schadelijke werking hebben.

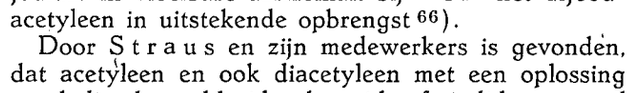
VI. *Halogeenverbindingen.*

Dat ook reeds lang bekende bereidingswijzen voor verbetering vatbaar zijn, is uit het volgende duidelijk. Ieder, die wel eens monochloorazijnzuur heeft bereid door chloor in het zonlicht in azijnzuur te leiden, weet, dat vooral in deze streken het verkrijgen van voldoende zonlicht voor deze reactie dikwijls een zeer langdurig probleem is. H. Bruckner[65]) heeft nu een methode gevonden, waarbij het licht niet alleen ontbeerd kan worden, maar zelfs schadelijk is. Chloor wordt hierbij in azijnzuur geleid, waaraan als katalysator is toegevoegd een mengsel van jodium, roode phosphor en phosphorpentachloride.

Ook over de bereiding van de halogeenacetyleenderivaten zijn in de laatste jaren uitvoerige onderzoekingen gepubliceerd.

Zoo ontstaat uit acetyleen en acetyleennatrium met jodium in vloeibare ammoniak bij —34° het dijoodacetyleen in uitstekende opbrengst[66]).

Door Straus en zijn medewerkers is gevonden, dat acetyleen en ook diacetyleen met een oplossing van kaliumhypochloride, -bromide of -jodide zeer snel reageert op de volgende wijze[67]):



[62]) A. Orékhov en N. Proskurnina, Ber. **66**, 841 (1933).
[63]) C. Schöpf en H. Bayerle, Ann. **513**, 190 (1934).
[64]) C. Schöpf en G. Lehmann, Ann. **518**, 1 (1935).
[65]) H. Bruckner, Z. angew. Chem. **40**, 973 (1927).
[66]) T. H. Vaughn en J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2150 (1933).
[67]) F. Straus, L. Kollek en W. Heyn, Ber. **63**, 1868 (1930); F. Straus, L. Kollek en H. Hauptman, Ber. **63**, 1886 (1930).

Zij verkregen op deze wijze het dichlooracetyleen [68]) als een kleurlooze olie, kpt. 33°, die aan de lucht heftig explodeert; verder het chloorpropiolzuur: $Cl.C\equiv C.COOH$, een betrekkelijk bestendige verbinding, die echter door koken met bariet in waterstofatmosfeer zich splitst in kooldioxyde en monochlooracetyleen; daarnaast ontstaat ook malonzuur:

$$Cl.C\equiv C.COOH \rightsquigarrow Cl.C\equiv C.H + CO_2$$
$$Cl.C\equiv C.COOH + 2\,H_2O \rightsquigarrow HOOC.CH_2.COOH + HCl$$

Het reeds bekende dibroomacetyleen kon langs dezen weg ook zeer goed verkregen worden; het heeft analoge eigenschappen als de chloorverbinding.

In het bijzonder de bereiding van fluorverbindingen trekt in den laatsten tijd de aandacht [69]). Zoo onderzochten Fredenhagen en Cadenbach de inwerking van vrij fluor op organische verbindingen [70]) en Ruff en medewerkers de inwerking van vrij fluor op zilvercyanide [71]). Bij laatstgenoemde reactie ontstonden verschillende producten, zooals $(CNF_3)_2$, $(CNF_4)_2$, $CF_3.NF_2$. Aangezien het zilvercyanide zuurstofhoudend was, werden ook enkele zuurstofhoudende producten verkregen, waarvan wel de merkwaardigste was het trifluor-nitrosomethaan

$$CF_3.NO$$ [72]).

Het is een diepblauw gas, vergiftig en met een muffe geur.

Het meest algemeen toepasbaar is wel de methode, die in het bijzonder door Schiemann uitgewerkt is [73]). Dit is een diazotatiemethode, die ons in staat stelt in een aromatisch amine de amino-groep door fluor te vervangen.

Door boorzuur in waterige fluorwaterstof op te lossen bereidt men een oplossing van boorfluorwaterstof HBF_4 of door neutralisatie daaruit het natriumzout. Voegt men een oplossing van het zuur of het zout toe aan een geconcentreerde oplossing van een diazoniumchloride onder afkoeling, dan slaat het gewoonlijk slecht oplosbare diazoniumboorfluoride neer. Deze twee reacties kunnen in geparaffineerde glazen vaten uitgevoerd worden. De diazoniumboorfluoriden, die betrekkelijk stabiel zijn, kunnen gedroogd worden. Door verhitting van de droge zouten ontleden zij volgens het schema:

$$ArN_2.BF_4 \rightsquigarrow ArF + N_2 + BF_3$$

Uit het ontstane boortrifluoride kan weer natriumboorfluoride bereid worden.

Op deze wijze zijn talrijke aromatische fluorverbindingen bereid. Daar hydroxylgroepen of carboxylgroepen de oplosbaarheid van de diazoniumboorfluoriden veel grooter maken, bereidt men deze verbindingen langs een omweg. De fluorphenolen worden verkregen uit de fluoranisolen of -phenetolen door deze met joodwaterstof te splitsen en de carbonzuren worden via de esters bereid.

Ook getetrazoteerde diaminen kunnen op deze wijze in difluorderivaten veranderd worden.

[68]) Het dichlooracetyleen was reeds bekend, zie Böeseken en Carrière, Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 22, 1186 (1914).

[69]) O. Ruff, Ber. 69, A, 181 (1936); W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen, Stuttgart, 1936.

[70]) K. Fredenhagen en G. Cadenbach, Ber. 67, 928 (1934).

[71]) O. Ruff en M. Giese, Ber. 69, 598, 604 (1936).

[72]) O. Ruff en M. Giese, Ber. 69, 684 (1936).

[73]) Voor de uitgebreide literatuur over deze reactie zie W. Bockemüller, Organische Fluorverbindingen, Stuttgart 1936, blz. 60—66.

Een eigenaardige methode voor de bereiding van zuurfluoriden is door Nesmejanow en Kahn gevonden [74]). Zij bestaat daarin, dat het desbetreffende zuur verhit wordt met kaliumfluoride en het zuurchloride van een zuur, waarvan het zuurfluoride minder vluchtig is. Voor laatstgenoemde verbinding wordt gewoonlijk benzoylchloride gebruikt. De reacties, die plaats grijpen, zijn dan waarschijnlijk:

$$C_6H_5CO.Cl + R\,COOH \rightsquigarrow C_6H_5COOH + R\,CO.Cl$$
$$R\,CO.Cl + KF \rightsquigarrow R\,CO.F + KCl.$$

Het merkwaardigste is, dat het op deze wijze gelukt is het formylfluoride te bereiden uit watervrij mierenzuur, kaliumfluoride en benzoylchloride. Het formylfluoride is een gas, dat bij —26° condenseert. Het heeft een intensieve, maar niet zeer onaangename geur; het is bij lage temperatuur bestendig, maar ontleedt bij kamertemperatuur langzaam in koolmonoxyde en fluorwaterstof. Door water wordt het niet oogenblikkelijk gehydrolyseerd en het reageert op de te verwachten wijze met alcoholen en aminen.

VII. *Enkele verdere synthesen.*

Onder dit hoofd mogen enkele synthesen een plaats vinden, die slechts gedwongen onder een van de voorgaande afdeelingen waren te brengen.

In de eerste plaats heeft zeer de aandacht getrokken het kooloxyde-diaethylacetaal, dat volgens Scheibler uit aethylformiaat bereid kon worden [75]):

$$HCOOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{POCl_3} C\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{NaOC_2H_5} C(OC_2H_5)_2$$

Andere onderzoekers konden dit product echter niet isoleeren [76]) en hetzelfde is het geval met het eerste veronderstelde tusschenproduct, het natriumoxyaethoxy-methyleen, waarvan opgegeven werd, dat het uit koolmonoxyde en natriumaethylaat zou ontstaan [77]):

$$CO + NaOC_2H_5 \rightsquigarrow C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Ook het keteen-diaethylacetaal

$$H_2C = C(OC_2H_5)_2,$$

dat zich zou vormen, als aethylacetaat, aethylalcohol en natrium in tegenwoordigheid van natrium met elkander reageerden [78]), was in andere laboratoria niet te bereiden.

Hetzelfde was het geval met een zeer belangrijke synthese, die van rietsuiker. Pictet en Vogel [79])

[74]) A. N. Nesmejanow en E. J. Kahn, Ber. 67, 370 (1934).

[75]) H. Scheibler, Ber. 59, 1022 (1926); 60, 554 (1927); H. Scheibler en E. Baumann, Ber. 62, 2057 (1929).

[76]) A. E. Arbusow, Ber. 64, 698 (1931); D. Wood en F. W. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc. 55, 3314 (1933); M. S. Aschkinasi, Chem. Zentr. 1934, II, blz. 2209; F. Adickes en medewerkers, Ber. 67, 1436 (1934); 68, 138 (1935).

[77]) Scheibler en Frikell, Ber. 67, 312 (1934).

[78]) H. Scheibler, Ber. 66, 428 (1933), Adickes en Meister, Ber. 68, 2191 (1935); Snell en McElvain, J. Am. Chem. Soc. 58, 529 (1936).

[79]) Pictet en Vogel, Helv. Chim. Acta 11, 436 (1928); Ber. 62, 1418 (1929).

deelden mede, dat het hun gelukt was rietsuiker te synthetiseeren door tetra-acetyl-γ-fructose met tetra-acetylglucose te condenseeren in tegenwoordigheid van phosphorpentoxyde. Hierdoor ontstond octa-acetylsaccharose, waaruit door verwijdering van de acetylgroepen een product verkregen werd, identiek met de gewone rietsuiker. De benoodigde tetra-acetyl-γ-fructose, welke in tegenstelling met de gewone fructosederivaten niet een zesring, maar evenals de fructosehelft in rietsuiker een vijfring bevat, ontstaat in een opbrengst van 3 % als een bijproduct bij de bereiding van de gewone linksdraaiende tetra-acetylfructose.

Andere onderzoekers, die deze interessante synthese direct herhaalden, slaagden er niet in octa-acetylsaccharose te bereiden, maar verkregen een isomere verbinding, de octa-acetyl-iso-saccharose [80]).

Nu gebleken is, dat de gewone enkelvoudige suikers, als b.v. glucose, ringvormige verbindingen en wel pyraanderivaten zijn, werd het belangwekkend derivaten te bereiden, afgeleid van den aldehyd-alcohol, dus van de open formule der suikers.

De vorming van acylderivaten van de aldehydformule der suikers is als volgt mogelijk [81]): Terwijl b.v. glucose met een molecule alcohol reageert onder vorming van alkylglucosiden, is zij in staat zich met twee moleculen aethylmercaptaan te verbinden, tot een product, waarvan Schneider [82]) kon bewijzen, dat de formule de volgende is:

$$(H_5C_2S)_2CH \,.\, (CHOH)_4 \,.\, CH_2OH$$

Indien men deze verbinding acyleert en dan het aethylmercaptaan afsplitst, wat met watervrij mierenzuur kan gebeuren, verkrijgt men een penta-acylderivaat van den aldehyd-vorm van glucose:

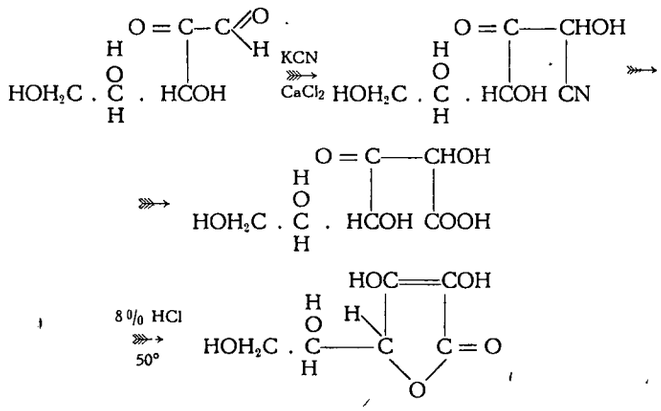
$$OCH \,.\, (CHOAC)_4 \,.\, CH_2OAC$$

Deze verbinding heeft dan ook de gewone eigenschappen van een aldehyd.

Op deze wijze werd ook een keto-fructose-pentacetaat bereid. Een andere methode voor de bereiding van deze verbindingen maakt gebruik van de reductiemethode van Rosenmund.

Als men het zuurchloride van penta-acetylgluconzuur reduceert met waterstof in tegenwoordigheid van palladium, ontstaat eveneens het aldehyd-penta-acetylglucose [83]).

Merkwaardig is de synthese van een vitamine, het vitamine C of anti-scorbutisch vitamine, tegenwoordig meestal ascorbinezuur genaamd. Dit kon, uitgaande van xyloson, als volgt gesynthetiseerd worden [84]):



Ook andere methoden voor de bereiding van dit vitamine zijn uitgewerkt, die ons in staat stellen groote hoeveelheden van deze verbinding te bereiden [85]).

Talrijke andere kunst- en natuurproducten, zooals b.v. het spermine, zijn eveneens in den laatsten tijd bereid, maar van hun synthesen kan in het algemeen hetzelfde gezegd worden als van de laatstbesproken synthesen: dat er n.l. geen nieuwe synthetische methoden bij toegepast worden, zoodat zij dan ook verder in deze verhandeling onbesproken kunnen blijven.

Leiden, Maart 1937.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Batavia. Op 23 Februari hield de Chemische Kring Batavia in het Gebouw der Geneeskundige Hoogeschool een bijeenkomst. Als spreker trad op Dr. R. F. A. Altman, met een causerie, getiteld: *„Chemische malariabestrijdingsmiddelen"*, van welke causerie hier een kort verslag volgt.

De algeheele vernietiging van den malariaparasiet is het eindoel, dat door alle malariabestrijders wordt nagestreefd. Deze vernietiging komt neer op het verbreken van den ontwikkelingscyclus, dien de parasiet doorloopt in het menschelijk organisme en in het muggenlichaam.

Spreker zet uiteen, hoe de door de anophelesmug in het menschelijk lichaam gebrachte jonge vorm, de sporozoït, uitgroeit tot den ringvorm, de schizont, die zich op ongeslachtelijke wijze voortplant. Hierbij ontstaan gameten, mannelijke en vrouwelijke, die in het menschelijk bloed niet tot ontwikkeling komen, maar zich geslachtelijk voortplanten eerst wanneer zij door een prik in een muggenmaag zijn beland. Uit het „gameteneitje" ontstaat een zeer groot aantal sporozoïten, die zich o.a. in de speekselklieren van de mug verzamelen en van daaruit in menschenbloed kunnen komen.

Men zou den zoo juist geschetsten kringloop kunnen onderbreken, hetzij in het muggenlichaam, hetzij in het bloed van den malariapatiënt.

In het eerste geval, waar het in feite gaat om de vernietiging van sporozoïten, wordt de verdelging van de mug zelve nagestreefd. Hiervoor bestaan vele methoden, ook chemische, waarvan verschillende worden besproken.

Geheel anders is het, wanneer men tracht den ontwikkelingscyclus in het menschelijk lichaam te onderbreken. Hierbij toch moet een rechtstreeksche aanval op den parasiet worden ondernomen, *zonder* den gastheer, d.w.z. den malariapatiënt, te benadeelen.

Spreker ging na, hoe de scheikunde langzamerhand als wapen in den strijd tegen de malaria-parasiet in belangrijkheid toenam. Terwijl de chemische onderzoekers aanvankelijk kinine zelf kunstmatig trachtten te bereiden, werd om verschillende redenen in latere jaren meer aandacht geschonken aan het zoeken naar zuivere synthetica.

Aan het voorbeeldige doorzettingsvermogen, dat door verscheidene chemici aan den dag werd gelegd, is het voor een

---

[80]) G. Zemplén en A. Gereces, Ber. **62**, 984 (1929); J. C. Irvine, J. W. H. Oldham en A. F. Skinner, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1279 (1929); J. C. Irvine en J. W. H. Oldham, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3609 (1929).

[81]) P. A. Levene en G. M. Meyer, J. Biol. Chem. **69**, 175 (1926); P. Brigl en H. Mühlschlegel, Ber. **63**, 1551 (1930; M. L. Wolfrom en medewerkers, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2188 (1929); **52**, 2464, 3619 (1930); **53**, 4379 (1931); **56**, 985 (1934).

[82]) W. Schneider en J. Sepp, Ber. **51**, 226 (1918).

[83]) E. W. Cook en R. T. Major, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2410 (1936).

[84]) T. Reichstein, A. Grüssner en R. Oppenauer, Helv. Chim. Acta, **16**, 561, 1019 (1933); W. N. Haworth en E. L. Hirst, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 645 (1933); R. G. Ault e.a., J. Chem. Soc. 1933, 1419.

[85]) T. Reichstein en A. Grüssner, Helv. Chim. Acta **17**, 311 (1934); W. N. Haworth, Nature **134**, 724 (1934).

zeer groot deel te danken, dat men thans naast kinine beschikt over zeer kostbare synthetisch bereide anti-malariamiddelen zooals plasmochine, rhodoquine, atebrine e.a. Hetgeen nog voor kort door velen als absurd werd beschouwd, is thans een feit geworden: *ook zonder kinine is malariabestrijding mogelijk!*

„Nog werken honderdtallen onzer vakgenooten", zoo besloot spreker zijn voordracht, „aan de oplossing van het moeilijke malariavraagstuk, door te zoeken naar het *ideale* middel tegen malaria, dat de aan deze ziekte lijdende menschheid zoo van noode heeft."

Van de gelegenheid tot het stellen van vragen werd door velen der aanwezigen gebruik gemaakt.

Na afloop der causerie had de jaarlijksche Bestuursverkiezing plaats.

Gekozen werden als voorzitter Dr. A. G. van Veen, als penningmeester Ir. H. N. Blommendaal, als secretaris Ir. R. van Bronckhorst.

* * *

Haagsche Chemische Kring. In de vergadering van 16 Maart j.l. heeft Dr. L. van der Grinten, uit Venlo, een voordracht gehouden over: *„Enkele nieuwere toepasingen van de diazotypie."*

Voor de pauze behandelde de spreker de grondslagen, waarop de diazotypie berust, de historische ontwikkeling van deze interessante copiëermethode en de verschillende wijzen, volgens welke men met behulp van door licht ontleedbare diazoniumverbindingen en door koppeling met een phenolischen component verkrijgbare azokleurstoffen copieën vervaardigen kan.

Meer in bijzonderheden werden de methoden besproken, die in de practijk op groote schaal worden toegepast: het procédé van de firma Kalle, waarbij op het copiëerpapier de beide componenten zijn aangebracht in een zuur milieu, zoodat geen koppeling plaats heeft, en waarbij na de belichting ontwikkeld wordt met alkali, bijv. met ammoniakdamp (z.g. droog procédé), en daarnaast het procédé, aan welks ontwikkeling Dr. van der Grinten heeft medegewerkt, waarbij het papier alleen de diazoverbinding bevat en waarbij het schaduwbeeld ontwikkeld wordt met een alkalische oplossing van den phenol-component.

De laatstgenoemde methode, die verschillende eischen stelt aan den diazocomponent, bezit o.a. het voordeel, dat van één soort papier afdrukken gemaakt kunnen worden in verschillende kleuren, afhankelijk van den koppelingscomponent. Zelfs zwarte copieën kunnen hierbij verkregen worden.

In het tweede gedeelte van zijn voordracht behandelde de spr. enkele nieuwere toepassingen van de diazotypie, en wel in de eerste plaats het maken van versterkte copieën.

De laagsgewijs voortschrijdende lichtreactie in de laag van de diazoverbinding op het papier, het z.g. oproleffect, geeft een typisch verloop van de zwartingskromme, wanneer een absorptiewig wordt afgedrukt op een diazolaag. Uit deze kromme volgt, dat een klein zwartingsverschil van het origineel een groot verschil geeft op de copie: halftinten op foto's leveren dus een reproductie, die ten eenenmale gedeformeerd is. De inventieve geest van den spreker heeft dit nadeel in een voordeel weten te veranderen, door deze methode toe te passen om van zwakke teekeningen (potloodschetsen van een architect b.v.) versterkte copieën op een transparante onderlaag te maken en deze te gebruiken voor de reproductie.

In de tweede plaats werd het „Reto-procédé" van Louis Lumière en Van der Grinten besproken. Niet-transparante origineelen, bijv. bladzijden druks, worden met behulp van reflectografie gecopiëerd, waarbij van een raster gebruik wordt gemaakt. Nadat Louis Lumière de rasterreflectografie voor broomzilverlagen had uitgevonden, waar zij echter een mislukking bleek, heeft Dr. van der Grinten deze methode, geheel onafhankelijk van Lumière, uitgewerkt voor diazolagen, waar zonder voorbehoud van een groot succes gesproken kan worden.

Als laatste nieuwe toepassing behandelde de spreker den Retodosometer, een vernuftig toestelletje voor het nauwkeurig meten van groote hoeveelheid (ultraviolette) straling, waaromtrent verwezen moge worden naar het Chem. Weekblad van 3 April j.l. (**34**, *258*).

Dr. van der Grinten, die zich niet alleen als uitvinder, maar ook als docent heeft leeren kennen, heeft door zijn voordracht ongetwijfeld veel nieuwe bewonderaars voor de diazotypie gewonnen.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 12 April 1937, 's avonds om 8 uur in het gebouw der H.B.S. aan den 's-Gravendijkwal 58b. Agenda: 1. Bespreking der excursie naar de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven. 2. Dr. J. M. Bijvoet (Amsterdam), lezing over: Berekening van chemische evenwichten uit spectroscopische gegevens.

PERSONALIA, ENZ. *)

O. F. H. Schönhuth †. Te Haarlem is in den ouderdom van 73 jaren overleden de heer O. F. H. Schönhuth, commissaris van de Haas' Azijnfabriek N.V. te Haarlem. Na in Zwitserland in de chemie te hebben gestudeerd, kwam de heer Schönhuth op 23 jarigen leeftijd in dienst der fabriek. Toen de Haas' Azijnfabriek 15 jaar geleden een N.V. werd, werd hij tot commissaris benoemd.

* * *

Bij beschikking van den minister van onderwijs, kunsten en wetenschappen is Dr. H. G. S. Snijder, leeraar aan het gymnasium te Leiden, tot wederopzeggens toegelaten als privaatdocent in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, om onderwijs te geven in de methodiek en didactiek der scheikunde.

* * *

Bij D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij N.V. te Amsterdam zijn verschenen: „Practicum der physiologische chemie" door Dr. H. G. K. Westenbrink, conservator aan het laboratorium voor physiologische chemie en privaatdocent aan de Universiteit van Amsterdam (met een voorwoord van Prof. Dr. B. C. P. Jansen), 152 blz.; en „De polarografische methode met de druppelende kwik-electrode ten dienste van het pharmaceutisch onderzoek" door Dr. J. Maas, 156 blz.

* * *

Voor de afd. Rotterdam van de Ned. Ver. „Chemilabor" zal de heer C. W. Brouwer spreken over: „De kemarische industrie" op Donderdag 15 April a.s. om 8 uur precies in het scheikundelokaal van de Huishoudschool, Graaf Florisstraat 45. In aansluiting aan deze lezing zal Dinsdagavond 20 April een bezoek gebracht worden aan de N.V. Brouwer's Aardewerk te Leiderdorp. Convocaties zijn verkrijgbaar bij het secretariaat: Dreef 35, Rotterdam-Z.

* * *

Tagung der Nordwestdeutschen und Südwestdeutschen Chemiedozenten. Deze vindt van 22 tot 25 April a.s. te Bonn plaats. Bericht van deelneming vóór 12 April te zenden aan het Chem. Institut der Universität, Bonn a. Rh., Meckenheimerallee 98. Onder de 38 sprekers in de 4 vergaderingen op Vrijdag en Zaterdag 23 en 24 April, bevinden zich drie uit Nederland. Prof. Dr. F. M. Jaeger (Groningen) spreekt over „Allotropie und Uebergangsverzögerungen bei den seltenen Erdmetallen", Dr. E. Rosenbohm (Groningen) over „Die photographische Aufzeichnung von Temperaturkoeffizienten verschiedener Eigenschaften von Metallen", Dr. J. H. de Boer (Eindhoven) over „Das Bestehen einer Aktivierungsenergie bei der Bildung von Oberflächenoxyden bei Metallen".

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

J. Maas, De polarografische methode met de druppelende kwikelectrode ten dienste van het pharmaceutisch onderzoek. D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam, 1937, 156 pp., *f* 3.—.

H. G. K. Westenbrink, Practicum der physiologische chemie. D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam, 1937, 152 pp., *f* 3.75.

H. G. Bungenberg de Jong, La coacervation, les coacervats et leur importance en biologie. I. Généralités et coacervats complexes. Paris, Hermann et Cie., 1936, 54 pp., fr. 12.—.

H. G. Bungenberg de Jong, Ibid. II. Coacervats auto-complexes. Paris, Hermann et Cie., 1936, 66 pp., fr. 15.—.

P. Lecomte du Noüy, La température critique du sérum. I. Viscosité et phénomènes optiques. Paris, Hermann et Cie., 1936, 84 pp., fr. 18.—.

P. Lecomte de Noüy, Ibid. II. Phénomènes optiques et phénomènes iodiques. Paris, Hermann et Cie., 1936, 188 pp., fr. 20.—.

L. Piatti, Nachweiss und Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1937, 87 pp., RM. 6.50, geb. RM. 7.50.

H. B. Bull, The biochemistry of the lipids. J. Wiley & Sons., New York, 1937, 169 pp., 13 s. 6 d.

A. M. Prentiss, Chemicals in war. McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., London, 1937, 739 pp., 45/—.

E. Einecke, Das Gallium. Verlag Leopold Vos, 1937, 155 pp., RM. 12.—.

*) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

O. te B. Leden der Nederl. Chem. Ver. kunnen de tijdschriften van de Am. Chem. Soc. met 10 % korting ontvangen. Zie Chem. Weekblad 31, 274 (1934). Over het lidmaatschap van de Am. Chem. Soc. zenden wij U binnenkort een mededeeling.

* * *

J. te A. De *research-laboratoria op chemisch gebied* in de Vereenigde Staten van Amerika vindt U vermeld in: Bulletin of the National Research Council No. 91: Industrial research laboratories of the United States including consulting research laboratories; fifth edition, compiled by Clarence J. West and Callie Hull; Washington, D. C., 1933, 223 pp., 2 dollars.

* * *

Prof. Dr. I. Plotnikow is in onderhandeling met een Duitschen uitgever over het doen verschijnen van een tijdschrift over algemeene photochemie en verwante gebieden (photophysica, photobiologie, enz.). Hij zou gaarne in verbinding komen met belangstellenden. Zijn adres is: Fiz. kem. Institut Tehničkog Fakulteta Universiteta Zagreb (Jugoslavija), Marulićev trg 20.

Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie.

(Sectie van de Nederlandsche Chemische Vereeniging).

Op *Zaterdag 17 April* a.s. zal tezamen met de Nederlandsche Vereeniging voor Physiologie en Pharmacologie een vergadering gehouden worden in het *Physiologisch Laboratorium* te *Utrecht (Vondellaan 24).*

In de *ochtendvergadering, aanvangende te 9 1/2 uur,* zullen door eenige leden van de Vereeniging voor Physiologie en Pharmacologie korte mededeelingen gedaan worden. Sprekers zijn:

1. G. Walter (Amsterdam): Voorwaardelijke reflexen bij duiven.
2. D. Granaat (Amsterdam): De invloed van hypophyse extracten op de waterwisseling bij den kikker.
3. M. Heinemann (Utrecht): De stofwisseling van het vitamine C bij tuberculeuse patiënten.
4. H. M. Dekking (Nijmegen): De beïnvloeding der netvliesfunctie door licht van lange golflengte.
5. J. Freud (Amsterdam): Voorloopige gegevens over een antiluteogeen hormoon.
6. J. Kater (Amsterdam): De resorptie van glycose in den darm van hypophyseloose ratten.
7. L. Waterman (Amsterdam): De invloed van methyltestosteron op de door oestron veranderde prostata bij muizen.
8. L. H. Levie (Amsterdam): De ontwikkeling van de beenderen van de staart in verband met gewicht en leeftijd van de rat.
9. J. Wilcke (Amsterdam): De motiliteit van de zaadblaas onder onder invloed van hormonen.

In het middaguur bestaat gelegenheid deel te nemen aan de koffietafel, die in het laboratorium zal worden aangericht.

Het programma van de *middagvergadering, aanvangende 2 uur precies,* luidt:

1. Prof. Dr. R. A. Peters, F. R. S. (Oxford): „The contribution of vitamin B_1 to the metabolism of brain".
2. Dr. K. Lohmann (Heidelberg): „Beziehungen zwischen Fermenten und Vitaminen".
3. Discussie.
4. Huishoudelijke vergadering van de Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie: Verkiezing van een vijfde bestuurslid. Het bestuur stelt hiervoor candidaat de Heer G. A. Overbeek, chem. docts., te Leiden.

De dag zal worden besloten met een maaltijd, die aan de buitenlandsche gasten zal worden aangeboden. Het bestuur zal het op prijs stellen, wanneer een groot aantal leden hieraan deelneemt.

De secretaris,
H. G. K. WESTENBRINK.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

Voor de octrooiafdeeling van de Staatsmijnen in Limburg wordt gezocht een scheikundige (doctor of ingenieur). Zie verder de advertentie in No. 14.

* * *

Gevraagd voor fabriekslaboratorium een scheikundige. Zie verder de adv. in No. 15.

* * *

Maatschappij in het zuiden des lands zoekt scheikundige met jarenlange ervaring en een uitgebreide kennis op het gebied der vetten, melk, olie, glucose, zuren, enz.; leeftijd 28—45 jaar. Zie verder de adv. in No. 13.

* * *

Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie. De Wetenschappelijke Commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie verzoekt studenten aan de Nederlandsche Universiteiten en Hoogescholen (met inbegrip van pas afgestudeerden), die in 1937 gedurende eenige maanden hunne studiën zouden wenschen voort te zetten in de Vereenigde Staten, zich, met opgave van hun tot dusver afgelegde studiën en met een omschrijving van hun studieplan in Amerika, onder overlegging van aanbevelingen, vóór 20 April a.s. schriftelijk aan te melden bij Prof. Dr. H. A. Brouwer, Geologisch Instituut der Universiteit, Nieuwe Prinsengracht 130, Amsterdam. Aan een beperkt aantal wordt door de Fundatie steun verleend, welke in hoofdzaak uit vergoeding der reiskosten zal bestaan. Ook voor studeerenden, die geen subsidie verlangen, bestaat gelegenheid om van de aanbevelingen der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie gebruik te maken. In verband hiermede wordt verzocht tevens op te geven, of een uitzending al dan niet van het verleenen eener subsidie afhankelijk wordt gesteld.

**) *Men raadplege ook steeds de advertenties.*

Gevraagde betrekkingen*) *(plaatsing gratis voor leden).*

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financieele deelneming.

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasiaal en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorg., organ., physische en physiol. chemie.

No. 136. Chem. drs., physico-chemicus, kristallograaf. ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, met tweejarige ervaring in pharmaceutisch bedrijf, zoekt anderen werkkring.

No. 296. Dr. in de scheikunde, kolloidchemicus, 1 jaar practijk oliën en vetten, 3 jaar anorg. techniek, zoekt betrekking voor research of fabriek.

No. 302. Vr. scheik. ing., diploma Delft 1926, ervaring organisch-synthetisch werk en fabrieks lab., onderwijs, zoekt werkkring, ook eventueel in meer administratieve richting.

VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluite.*

Ter overneming gevraagd:

Autoclaaf (voor bacteriol. doeleinden).
Sidgwick, Electronic theory of valency, 1929.
Coblentz, Investigations of infra-red spectra, 1905—'08.
Lecomte, Le spectre infra-rouge, 1928.
Rawlings & Taylor, Infrared analysis of molecular structure, 1929.
De Kronig, Optical basis of the theory of valency, 1935.
Sidgwick, The covalent link in chemistry, 1933.

Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1927 t/m. 1933 geb. in orig. band.
Henrich, Theorien der org. Chem., 1924.
Curt Schmidt, Das per. System der Elemente, 1917.
Hans Euler, Allgemeine Chemie der Enzymen, 1910.
J. H. van 't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894.
Berthelot, Méthodes de synthèse, 1864.
Franchimont, Organische chemie, 1881.
Findlay, Phase Rule, 1923.
Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1924.
A. Smits, Theorie der Allotropie, 1921.
v. d. Waals—Kohnstamm, Lehrbuch der Thermostatik, deel I, 1927.
Kramers en Holst, Bouw der atomen, 1927.
Fajans, Radioaktivität, 1922.
Heinz Ohle, Die Chemie d. Monosaccharide u. d. Glykolise, 1931.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (*met ingesloten porto voor doorzending*). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

Fodor, Das Fermentproblem, 1929.
Shermann Smith, The Vitamines, 1931.
Chem. Weekblad 1926—1936, compl. in afl.
Werner, Neuere Anschauungen, 1923.
J. Inst. Metals 1917—1935.
J. Iron & Steel Institute 1880—1921.
Ann. Physik (5) **18—28** (Aug. 1933 tot heden) in afl.
Ann. **505—528** (Aug. 1933 tot heden) in afl.

De opgaaf van het aangebodene en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.

INGEZONDEN.

Op pag. 111 van nummer 6 van het Chemisch Weekblad van dit jaar trof ik het artikeltje van de Commissie van Scheikundigen van „Onze Taal", dat ik met belangstelling gelezen heb. In principe ben ik het geheel eens met het streven om barbarismen, zelfs in chemische publicaties, te vermijden, maar men moet vooral niet te ver willen gaan. De taalzuiveraars loopen dan de kans zich een zekeren wrevel op den hals te halen, welke het streven zeker niet ten goede komt.

Er zijn nu eenmaal in de scheikundige wereld een aantal woorden en woordcombinaties ingeburgerd, welke blijkbaar niet „zuiver Nederlandsch" zijn, maar die toch zeer goed aan hun doel beantwoorden en kort uitdrukken, wat men zeggen wil. Tegen het gebruik ervan kan ik geen bezwaar gevoelen, tenzij zij door hun te duidelijke vreemde afkomst leelijk zijn.

Waarom het algemeen gebruikte woord terugvloeikoeler door rechtopstaande koeler (kan het stijver?) vervangen *behoort* te worden, is mij niet duidelijk. Terugvloeikoeler zegt mij zelfs meer dan rechtopstaande koeler.

Ook: omkristalliseeren, bemonsteren, smeltwarmte, ontsluiten, uitschudden en springstof klinken mij vertrouwd in de ooren, maar ik erger mij wel aan woorden als: opgelegd, Netzmiddel, sterksel en middels. Ook de in de Java-suikerindustrie gebruikelijke uitdrukking „hoogreinige kooksels" kan ik niet bewonderen.

Pasoeroean, 7 Maart 1937. K. DOUWES DEKKER.

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederl. Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag [1]).

Bolivia.*

Invoerrechten. Naar verluidt, zouden de invoerrechten in Bolivia verhoogd zijn met 60%, uitgezonderd enkele artikelen, o.a. *tarwebloem (verpakt), witte suiker en reuzel*, alsmede surrogaten ervan (bijv. *plantaardige vetten*).

Engeland.*

Vrijstelling van invoerrecht op donker bruine V-base. Met ingang van 24 Maart is donker bruine V-base, welke door ververs gebruikt wordt bij de vervaardiging van stoffen voor het verven van vezels, vrijgesteld van invoerrechten.

Finland.*

Verlaging van het invoerrecht op soja-olie. Ingevolge een bepaling van den staatsraad van 11 Maart j.l., wordt op sojaolie (Pos. 817 b), welke gebruikt wordt bij de fabricage van karton voor bouwdoeleinden, slechts het grondrecht geheven van 1.50 F.mk. per kg in plaats van het verhoogde recht van 5 F.mk.

Griekenland.

Gezamenlijke invoer van importeurs met kleine contingenten. Ingevolge een besluit van het Ministerie van Nijverheid zijn gezamenlijke bestellingen en invoer van importeurs met een klein individueel contingent toegestaan. Iedere importeur dient daarbij een afzonderlijke factuur uit te schrijven van zijn aandeel in den invoer. Voor den invoer onder genoemde omstandigheden is een verklaring van de competente Kamer van Koophandel noodzakelijk, waaruit blijkt, dat er geen sprake is van een contingentsoverschrijding.

[1]) De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart.

Italië.

Wederom een contingent voor natronsalpeter. Ingevolge een decreet van 12 Maart j.l. kan wederom een contingent van natronsalpeter (Pos. 715 b.l.) thans ter grootte van 2200 ton tot 30 Juni 1937 vrij worden ingevoerd (zie ook Chem. Weekblad, 20 Febr. 1937, bldz. 160).

Letland.*

Verlaging van invoerrechten op vruchtconserven en borax. Met ingang van 1 April 1937 zijn de volgende veranderingen in het invoerregiem ingetreden:

a. Het invoerrecht op vruchten- en bessenconserven in hermetische en niet hermetische verpakking is verlaagd van resp. Lat. 2.— en Lat. 1.50 op Lat. 1.— per kg.
b. Opgeheven is het invoerrecht op borax, dat ingevoerd wordt op verzoek van het suikermonopolie en bestemd is voor de bestrijding van beetwortelziekten.

Portugal.

Veranderingen in het invoerregiem van alcaloïden, santonine, aethyleenchloride en ijzerpoeder. Bij een decreet, gepubliceerd in het „Diaro do Governo" van 17 Maart j.l. zijn de navolgende veranderingen in het invoerregiem aangebracht:

Pos. 281: omvat thans cocaïne en cocaïnezouten; de overige alcaloïden uit dezen post zijn overgebracht naar *Pos. 214a*, welke thans omvat: van opium afgeleide alcaloïden en hun zouten (invoerrecht 25% ad valorem).

Pos. 215: omvat thans de producten alcaloïden en hun zouten, n.a.g. (chinine en nevenalcaloïden). Het invoerrecht is van 20% op 18% ad valorem verlaagd.

Pos. 251: caffeïne is uit dezen post geschrapt en ressorteert thans onder:

Pos. 375: caffeïne, methyltheobromine, theïne, en trimethylxanthine (invoerrecht 1 goudescudo per kg, vermeerderd met 20 opcenten, uitgezonderd voor caffeïne, waarop 5 opcenten komen).

Pos. 277: het invoerrecht van aethyleenchloride is verlaagd van 0.03 op 0.025 goudescudo per kg.

Pos. 345: het invoerrecht van santonine is verlaagd van 20 op 15 goudescudo per kg.

Pos. 291: het invoerrecht van opiumextracten en -preparaten is verhoogd van 4.30 op 6.— goudescudo per kg.

Door waterstof gereduceerd ijzer voor pharmaceutische en therapeutische doeleinden valt onder Pos. 1047 met een invoerrecht van 16% van den detailverkoopsprijs. In andere gevallen onder Pos. 380 met een recht van 18% ad valorem.

Syrië-Lybanon.

Nieuwe invoerrechten. De nieuwe invoerwet van Syrië-Lybanon ligt ter beschikking van de Vereeniging van de Nederl. Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag.

Tsjechoslowakije.

Koperkleurstoffen vrij van invoerrechten. Ingevolge een verordening van den Minister van Industrie, Handel en Nijverheid, is het invoerrecht van koperkleurstoffen, welke glycerine zonder verdere bijmengsels bevatten (Pos. 626 b3), komen te vervallen.

Verplichte invoervergunning voor cyaanproducten. Met ingang van 20 Maart is voor den invoer van ferro- en ferricyaankalium, ferro- en ferricyaannatrium en ferrocyaancalcium (Pos. 599 n) een verguning van het Ministerie van Handel noodig.

*Vertegenwoordiging voor caseïne, talk en chemicaliën.** Een te Praag gevestigde firma wenscht in relatie te treden met Nederlandsche exporteurs voor den verkoop van *caseïne, talk* en *chemicaliën*.

Turkije.*

Vrijstelling van invoerrechten op grondstoffen. Ter bestrijding van de duurte is een wetsontwerp aanhangig gemaakt ter verkrijging van vrijdom van invoerrechten op grondstoffen. Deze vrijstelling, welke naar verluidt zal ingaan op 1 Juli a.s., zal o.a. voor de volgende producten gelden: *dierlijke technische olie, vetzuren, gelatine, lijm, cacao, kleurstoffen, aniline en chemicaliën.*

Unie van Zuid-Afrika.

Verhooging van het invoerrecht op kleurstoffen. Met ingang van 15 Maart is o.a. het invoerrecht van kleurstoffen, in olie gemalen, exclusief loodwit (ex. tarief no. 203c) van 15% op 20% ad valorem verhoogd.