

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens
de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

N^o. 26. Amsterdam, 26 Maart 1904. 1^e Jaargang.

INHOUD: Prof. J. F. EYKMAN, Over de condensatie van Acetophenon met malonester. — Nederl. Chemische Vereeniging. — Adresverandering. — Annual General Meeting of the Society of Chemical Industry, September 8th, 1904. — Boek-aankondiging. — Verbeteringen voor het Scheikundig Jaarboekje 1903. — Lijst van Genootschapswerken en tijdschriften, aanwezig in de Universiteitsbibliotheek te Utrecht. — Personalialia. — Correspondentie.

Over de condensatie van Acetophenon met malonester.

DOOR

J. F. EYKMAN.

Met het doel voor optisch onderzoek mij een weinig van het nog onbekende β Methylkaneelzuur $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH$ te verschaffen, heb ik voor meerdere jaren beproefd of door condensatie van acetophenon en malonester het β Methylbenzalmalonzuur $C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(COOH)_2$ kon worden verkregen. Wel is waar bestond a priori weinig kans, dat deze met aldehyden gemakkelijk te realiseeren condensatie zonder meer ook op ketonen, in casu acetophenon, van toepassing zou zijn, met het oog echter op de onderzoekingen van H. STOBBE ¹⁾, volgens welke allerlei ketonen met barnsteenzure esters kunnen worden gekondenseerd, meende ik de mogelijkheid niet geheel uitgesloten, dat het verlangde zuur op analoge wijze, zij het ook in geringe opbrengst, zou kunnen ontstaan.

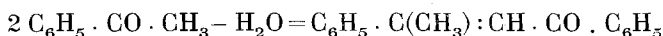
De genomen proeven met verschillende condensatiemiddelen hadden echter niet het gewenschte gevolg; wel werd bij gebruik van natriumaethylaat een gekondenseerd dikarbonzuur verkregen, doch dit bleek geenszins het gewenschte β methylbenzalmalonzuur te zijn.

Het onderzoek van dit zuur heb ik destijds niet geheel ten einde

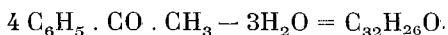
¹⁾ Habilitationsschrift. Leipzig 1893.

gebracht, daar STOBBE reeds vroeger in aansluiting zijner bovengenoemde onderzoekingen ook dat van acetophenon-malonester begonnen was en, hoewel aanvankelijk zonder resultaat, zich nader mededeelingen daaromtrent voorbehield. ¹⁾

Intusschen zijn deze nieuwere mededeelingen, waarop eerst sedert kort mijn aandacht gevestigd werd, in de Berl. Berichte (1901 p. 1958) verschenen; daar echter het door mij verkregen zuur ook hier niet vermeld wordt, heb ik voor zooverre het destijds (A°. 1899) met de vriendelijke hulp van eene mijner leerlingen, Mej. M. VALK, bereide materiaal toeliet, het nog eenigszins nader onderzocht. Behalve het genoemde tweebasische zuur werden destijds nog verschillende andere derivaten van acetophenon verkregen, die ook zonder malonester door inwerking van natriumaethylaat op acetophenon bleken te ontstaan en ongetwijfeld identisch zijn met de door DELACRE ²⁾ beschreven produkten der inwerking van zinkaethyl op acetophenon en wel behalve Dypnon



ook aanzienlijke hoeveelheden van gekondenseerde dypnonen, voor een groot deel bestaande uit een bij 130°—134° smeltende stof, die na geheele zuivering groote kleurlooze kristallen vormt (Sm. 134.°5) met de samenstelling $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$, derhalve door condensatie van 4 mol. acetophenon ontstaan :



STOBBE daarentegen verkreeg in verschillende opzichten geheel andere resultaten (l.c.), namelijk 25% van het gebezigde acetophenon aan benzoëzuur benevens kleinere hoeveelheden van hooger smeltende zuren, die echter bij gebruik van meerdere honderd grammen malonester voor nauwkeuriger onderzoek niet toereikend waren, verder methylphenylkarbinol (Kpt. 200°), een bij 183° smeltende stof $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$ en eveneens een bij 131—132° smeltende stof, waarvoor echter de samenstelling van een koolwaterstof $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ gevonden werd.

Dikarbonzuur $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$

In overeenstemming met het door STOBBE gegeven voorschrift voor de condensatie met barnsteenzuren ester werden 17 p. na-

¹⁾ Berl. Ber. 1895, p. 1222.

²⁾ Bull. de l'acad. roy. de Belgique.

triumaethylaat met watervrijen ether overgoten en onder omroeren en afkoelen met ijs-zout mengsel allengs toegevoegd een mengsel van 20 p. malonester en 30 p. acetophenon. Na eenige weken bij wintertemperatuur gestaan te hebben, werd de gedeeltelijk vaste massa met water behandeld en de zich afscheidende etherische laag (E) van de waterige alkalische oplossing afgezonderd. Deze laatste werd, na nogmaals met ether te zijn uitgeschud, met zwavelzuur gefractionneerd, aangezuurd en met ether uitgeschud. De eerste etherische uittreksels bevatten hoofdzakelijk het door condensatie ontstane dikarbonzuur, de laatste malonzuur. Ter verwijdering van mede overgegaan malonzuur uit de eerste uittreksels werden deze met kleinere hoeveelheden water gewaschen, dan de ether voor een groot deel door destillatie en ten slotte bij gewone temp. verdampt. De in exsiccator geplaatste restanten werden na korteren of langeren tijd, sneller bij enting met een reeds verkregen kristal, bijna geheel kristallijn, en konden van aanhangende amorphe gedeelten door overgieting met petroleum-ether en toevoeging van zoveel aethylether tot zij in oplossing waren overgegaan, bevrijd en verder door omkristallisatie uit verdunden alkohol volkomen gezuiverd worden.

Het aldus verkregen zuur vormt kleurloze kristallen, die geen scherp smeltpunt vertoonen, daar zij bij 't smelten (circa 140°) onder CO_2 afsplitsing in het korrespondeerende monokarbonzuur overgaan. Moeielijk oplosbaar in koud (0.6%), beter in kokend water en ether, zeer weinig in kouden chloroform, gemakkelijk in alkohol en ijsazijn oplosbaar. Uit alkalische oplossingen wordt het door zuur amorph gepraecipiteerd om allengs weder kristallijn te worden. In waterige noch alkoholische oplossing geeft het met FeCl_3 roodkleuring. In geconc. H_2SO_4 kan het zonder ontleding worden opgelost.

	I	II	ber. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$
0.3012 g. = 0.6882 g. CO_2 en 0.1579 g. H_2O	62.3	62.0	62.4 % C.
0.2976 „ = 0.6787 „ „ „ 0.1548 „ „	5.77	5.78	5.6 % H.

Het zuur laat zich scherp titreeren:

0.3000 g. vereischten $24.1 \text{ CC. } \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}^1)$ dus Aeq. Gew. = 124.5,

d. i. voor tweebasisch zuur: Mol. Gew. = 249, ber. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ = 250.

¹⁾ Het voor deze en verdere titraties gebezigde NaOH werd, om bijgemengd carbonaat buiten te sluiten, bereid door natrium in weinig alkohol op te lossen en met de vereischte hoeveelheid water te verdunnen.

Aethylester, bereid door inleiden van HCl in de absoluut alcoholische oplossing van het zuur, verdunning met water, opname in petroleumether, wassching met Na_2CO_3 en verdamping van den petroleumether, kan in vacuo zonder ontleding worden gedestilleerd. Kleurlooze vloeistof:

$d = 1.1012$, $n_D = 1.51712$, $n_D = 1.50889$, $n_z = 1.49555$ bij $22^\circ.1$ (gecorr. op vac.)

Phenylhydrazon. Met phenylhydrazine kunnen verschillende verbindingen verkregen worden. Wordt het zuur in 10 p. ijsazijn opgelost en overmaat (1.5 p) phenylhydrazine toegevoegd, na een dag staan met water verdund, zoo scheidt zich een amorphe verbinding uit, die langzaam kristalliseert. Ter zuivering werd in verdunde natron opgelost, met benzol geschud en met zoutzuur aangezuurd. Het gevormde kristallijne praecipitaat werd op zuigfilter aan de pomp van waterige en benzoloplossing bevrijd en uit alcohol omgekristalliseerd. Sm. 162° onder ontleding.

De verbinding bleek bij titratie een tweebasisch hydrazonzuur te zijn:

$0.2094 \text{ g} = 12.3 \text{ cc. } \frac{\text{N}}{10} \text{ NaOH}$, waaruit volgt: Mol. Gew. = 340.

terwijl berekend op $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O} = 340$.

0.1891 g. gaven volg. DUMAS 14.1 cc. N_2 bij 760 mm. en $21^\circ = 8.47\% \text{ N}_2$, ber. voor $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 = 8.24\% \text{ N}_2$.

Geschiedde de bereiding van het hydrazon in neutraal oplosmiddel, zoo werden drie mol. phenylhydrazine opgenomen, doordat ook de beide carboxylen tot hydrazinezout worden.

1 p. van het zuur, in 10 p. watervrijen ether opgelost, met 1.5 p. phenylhydrazine staan gelaten, vormt een *heldere oplossing*, die eerst door allengs toevoegen van petroleumether een kristallijn wordend praecipitaat afscheidt. Met een mengsel van 1 p. ether en 2 p. petroleumether afgewasschen en in vac. gedroogd, vormt het een kleurloos kristalpoeder, hetwelk bij 80° onder gasontwikkeling smelt.

Stikstofbepalingen volg DUMAS gaven steeds (om ca. 1%) te lage cijfers, hetgeen vermoedelijk is toe te schrijven aan de losse binding aan de carboxylen van het phenylhydrazine als zeer zwakke base, tengevolge waarvan een gedeelte met den CO_2 stroom wordt

medegevoerd. Daarentegen bleek de bepaling van het mol. gew. en dus van het aantal opgenomen phenylhydrazinen weder gemakkelijk door eenvoudige titratie te kunnen geschieden, daar het phenylhydrazine in waterige oplossing tegenover indicatoren als lakmoes en phenolphthaleïne geheel neutraal bleek te reageren, zoodat de phenylhydrazinezouten zich als vrij zuur laten titreeren.

$$0.323 \text{ g} = 11.7 \text{ cc } \frac{N}{10.02} \text{ NaOH of MG.} = \frac{323 \times 10.03}{11.7} \times 2 = 553.$$

$$0.254 \text{ „ van een tweede bereiding} = 9.3 \text{ cc. } \frac{N}{10.02} \text{ NaOH of MG.} = 547.$$

terwijl ber. voor $C_{13}H_{14}O_5 + 3 C_6H_5NHNH_2 - H_2O = C_{31}H_{36}N_6O_4 = 556$.

De door beide carboxylen opgenomen phenylhydrazinen konden door oplossing in natron en praecipitatie met zoutzuur gemakkelijk worden afgesplitst, waarbij weder het boven beschreven hydrazon $C_{19}H_{20}N_2O_4$ met Sm. 162° werd verkregen.

Monokarbonzuur $C_{12}H_{14}O_3$.

Door verhitting van het dicarbonzuur boven zijn smeltpunt wordt onder CO_2 afsplitsing het overeenkomstige monocarbonzuur gevormd. De terugblijvende massa werd in koolzure soda opgenomen en de gefiltreerde oplossing, na nog met ether te zijn uitgeschud, met zoutzuur aangezuurd. Het afgescheiden monokarbonzuur kon zonder ontleding in vacuo worden gedestilleerd en vormt uit alcohol omgekristalliseerd kleurlooze naalden, die in ether, benzol, chloroform oplosbaar zijn. Sm. $78.^\circ 5$.

$$0.206 \text{ g} = 10.1 \text{ cc. } \frac{N}{10.02} \text{ NaOH of MG. eenbasisch zuur} = 204$$

ber. $C_{12}H_{14}O_3 = 206$.

			ber. $C_{12}H_{14}O_3$
0.2309 g =	0.5950 g CO_2	70.3	69.9 % C.
	0.1436 „ H_2O	6.9	6.8 % H.

bij $79.05^\circ d = 1.0878$, $n_D = 1.52334$, $n_x = 1.50742$ (gecorr. op vac.)

Bij oxydatie zoowel van het mono- als dikarbonzuur met $KMnO_4$ (4—5 p.) werd in bijna kwantitatieve opbrengst benzoezuur verkregen.

Aethylester, door inleiden van HCl in de absoluut alcoholische oplossing etc., als boven bereid, vormt een kleurlooze vloeistof,

die bij gewonen druk niet ontleed bij ca 300° kookt, doch in vacuo zonder ontleding kan gedestilleerd worden. Kpt. 175° bij 20 mm.

			ber. $C_{12}H_{13}O_2.C_2H_5$
0.2411 g. = 0.6314 g. CO_2		71.4	71.8 % C.
en 0.1695 „ H_2O		7.8	7.7 % H.

Ook kryoskopische bepalingen in phenol kwamen met het berekende M.G. = 234 overeen.

$d = 1.0612$, $n_D = 1.52025$, $n_x = 1.50548$ bij 17° 9 (gecorr. op vac.)

Hydrazon; het zuur in azijnzure oplossing met phenylhydrazine behandeld, geeft een na omkristallisatie uit alcohol goed gekristalliseerd kleurloos hydrazon, oplosbaar in benzol. Sm. 136°.

0.206 g = $7.0 \frac{N}{10.02}$ NaOH of MG = 295 berekend voor $C_{18}H_{20}N_2O_2 =$
 $= C_{12}H_{14}O_3 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 - H_2O = 298$.

Inwerking van acetylchloride. 1 p. van het zuur met overmaat acetylchloride eenigen tijd verwarmd, daarna in benzol opgenomen en herhaaldelijk met water gewasschen, de benzoloplossing met $CaCl_2$ gedroogd en na afdestilleering van den benzol het restant in vacuo gedestilleerd, leverde een amorph produkt, waarvan

			ber. $C_{12}H_{13}(CH_3CO)O_2$
0.3248 g = 0.8125 g CO_2		68.2	68.15 % C.
en 0.2025 „ H_2O		6.9	6.45 % H.

0.1661 g. = $6.5 \frac{N}{10}$ NaOH of MG = 255, ber. voor acetaat 248; na verwarming met overmaat alkali en terugtitreering bleken nog 6.6 cc. $\frac{N}{10}$ alkali verbruikt.

Na eenige dagen was de verbinding vast geworden en vertoonde het smeltpunt (78°) van het eenbasische zuur. Het schijnt dus, dat de ketogroep onder den invloed van acetylchloride in den tautomeren enolvorm kan overgaan en dan een acetaat vormt, dat allengs weer den ketovorm aanneemt. Voor het acetaat werd gevonden:

$d = 1.0843$; $n_D = 1.52759$, $n_x = 1.51107$ bij 78° 9.

Vergelijken wij deze konstanten met die van het monokarbonzuur zelf, dan blijkt dat het acetaat ondanks de opname van een zwak-

ker dispergeerende groep (acetyl) een nog hoogere spec. dispersie (0,01652) bezit dan het zuur (0,01592), hetgeen geheel in overeenstemming is met de aanwezigheid eener dubbelbinding in den enolvorm.

Inwerking van Broom. Bij gewone temperatuur wordt bromium noch door het di- noch het monokarbonzuur in azijnzure oplossing merkbaar ontkleurd. Bij verwarming daarentegen heeft onder sterke HBr ontwikkeling substitutie van 2 Br plaats.

1 p. van het eenbasische zuur werd met 1.6 p. Br. in azijnzure oplossing tot ontkleuring verwarmd. Na verdamping bij lage temp. blijft een kristal massa terug, die na zuivering, ten slotte door omkristallisatie uit benzol, kleurloze kristallen vormt. Sm. 150°.

	I	II	ber. $C_{12}H_{12}Br_2O_5$
0.3705 g. = 0.5337 g. CO_2 en 0.1055 g. H_2O	39.3	39.98	39.6 % C.
0.3541 „ = 0.5191 „ „ „ 0.1091 „ „	3.2	3.42	3.3 % H.

Carius-bepaling. 0.1860 gr. = 0.1795 g. AgBr of 41,1% Br (ber. 43,9%). Door verdunde alkaliën wordt alle broom gemakkelijk afgesplitst, zoodat beide broomatomen in de zijketen gesubstitueerd zijn. Uit de alkalische vloeistof laat zich dan na aanzuring door ether een amorph zuur uitschudden, dat in te geringe hoeveelheid echter werd verkregen om voldoende zuivering toe te laten. Het ruwproduct gaf bij analyse cijfers, die goed op een dioxyzuur pasten, zoodat vermoedelijk de beide Bratomen aan verschillende (dus α en β) C-atomen der zijketen voorkomen.

Droge destillatie met kalk. Zoowel het di- als het monokarbonzuur geven met calciumoxyde innig gemengd bij droge destillatie onder verminderden druk een aanzienlijke hoeveelheid van een gele olie, die met acetophenon kon worden geïdentificeerd. Na droging op $CaCl_2$ en nogmalige destillatie bezat de hoofdfraktie het spec. gew., het kookpunt en de optische konstanten van acetophenon:

		ber. $C_6H_5 \cdot COCH_3$
0.3145 g = 0.9143 g CO_2	79.34	80 % C.
en 0.1950 „ H_2O	6.9	6.7 % H.

Reduktie met Natriumamalgaam. De in het zuur voorhanden ketogroep laat zich door natriumamalgaam gemakkelijk tot kar-

binol reduceeren. Bij aanzuring der alkalische oplossing met zwavelzuur onder verwarming wordt dan geen oxyzuur doch een lakton geprecipiteerd. Het werd in benzol opgenomen, de benzoloplossing eenige malen tot duidelijk alkalische reactie met natroncarbonaatoplossing uitgeschud, daarna met water gewasschen, met CaCl_2 gedroogd en de benzol afgedestilleerd. Het terugblijvende lakton laat zich zonder ontleding in vac. destilleeren. Kpt. 165° bij 3 mm. Door omkristallisatie uit ether, benzol of alcohol kan het gemakkelijk gezuiverd worden. Uit alcohol vormt het kleurlooze lange naalden, Sm. 88° , zeer weinig oplosbaar in petroleumether, ontkleurt broomazijnzuur niet.

	I	II	ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$
0.2721 g. = 0.7561 g. CO_2 en 0.1852 g. H_2O	75.78	75.1	75.79 % C.
0.3595 „ = 0.9900 „ „ „ 0.2385 „ H_2O	7.56	7.37	7.37 % H.

bij $86^\circ.1$ $d = 1.0525$, $n_D = 1.52922$, $n_D = 1.52091$, $n_D = 1.50715$
(gecorr. op vac.)

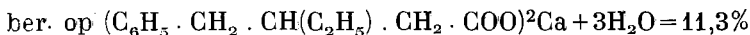
Reduktie van het lakton met joodwaterstof. Ter verkrijging van het corresponderende zuur, waarin de ketogroep geheel tot CH_2 gereduceerd is, werd het lakton met joodwaterstof (1.7) meerdere uren op 170° — 180° verhit. Na verdunning van den inhoud der buis met water werd de afgescheiden olie in ether opgenomen en de etherische oplossing, onder ontkleuring met wat SO_2 , met koolzure kali-oplossing in geringe overmaat uitgeschud. Uit de alkalische oplossing werd het zuur met zwavelzuur vrijgesteld, tot kokens verhit om eventueel voorhanden oxyzuur weder in lakton om te zetten, weder in ether opgenomen en nogmaals met kalicarbonaat uitgeschud. Het opnieuw door aanzuring vrijgestelde zuur werd in vacuo gefractionneerd. Kleurlooze vloeistof, bij 134° bij ca 1 mm. kokend. In weinig absoluten ether opgelost werd het verder door sterke afkoeling gezuiverd en kristallijn verkregen. Sm. 22° .

		ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$
0.2433 g. = 0.1832 g. H_2O	8.36	8.33 % H.
en 0.6729 „ CO_2	75.4	75 % C.

bij $13^\circ.4$ $d = 1.0339$, $n_D = 1.53026$, $n_D = 1.52208$, $n_D = 1.50862$
(gecorr. op vac.)

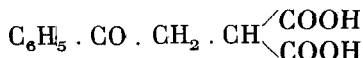
Het kalkzout is moeilijk in water oplosbaar en smelt bij waterbadtemperatuur.

0.4698 g. van het luchtdroge zout verloren bij 100° tot konstant gewicht gedroogd 11.7% aan gewicht.

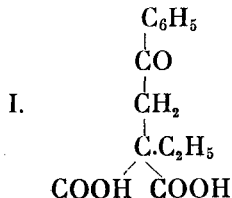


Konstitutie.

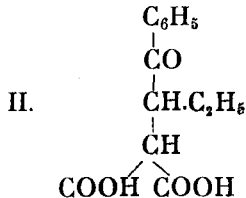
Uit het vorenstaande mag worden afgeleid, dat het door condensatie van malonester en acetophenon door natriumaethylaat gevormde dikarbonzuur als een *phenacylmalonzuur*



moet worden opgevat, waarin nog een *aethyl*-groep in de zijketen voorkomt. De ongeveer kwantitatieve vorming van benzoëzuur bij oxydatie, alsook van acetophenon bij verhitting met kalk, bewijst, dat noch de malonzuur-, noch de aethylgroep in den benzolkern zijn gesubstitueerd, terwijl de gemakkelijke laktonvorming bij reductie van het monokarbonzuur geheel met de γ plaatsing der ketogroep in overeenstemming is. Al naar mate nu de aethylgroep de α of β plaats in de zijketen inneemt, moet dus het zuur een der beide volgende formules toekomen:



α *aethylphenacylmalonzuur*.



β *aethylphenacylmalonzuur*.

Het eerste dezer beide zuren nu is bekend en door DIETRICH en PAAL¹⁾ bereid door inwerking van phenacylbromide op natriumaethylmalonester.

Ofschoon de eigenschappen van het door mij verkregen zuur in verschillende opzichten met de opgaven van D. en P. overeenstemmen, wijken zij toch in andere daarvan af. Zoo beschrijven D. en P. hun zuur als met kristalchloroform kristalliseerend; in etherische oplossing verkregen zij, zonder dat waterafplitsing plaats vond, een bij 102° — 103° smeltend hydrazinezout, in azijn-

¹⁾ Berl. Ber. 1888, p. 3454.

zure oplossing een bij 132° smeltend en 2 phenylhydrazinen bevattend hydrazon, terwijl van het door mij verkregen zuur geen kristalchloroform houdende kristallen konden worden verkregen, het in etherische oplossing bereide phenylhydrazinederivaat 3 phenylhydrazinen bevatte (Sm. 80°) en in azijnzure oplossing een hydrazon gevormd werd (Sm. 162°) met slechts 1 phenylhydrazine. Daar echter de γ ketokarbonszuren gemakkelijk allerlei phenylhydrazinederivaten kunnen vormen: hydrazinen, hydraziden, hydrazonen, laktazamen, laktazaamzuren etc., schenen mij deze verschillen op zich zelf niet voldoende bewijzend voor de niet-identiteit der beide zuren, te meer daar voor het monokarbonszuur het gevonden smeltpunt 78.°5, slechts weinig verschilde van dat van D. en P. (81°—83°).

Ter verdere vergelijking werd daarom een weinig van het zuur van D. en P. bereid:

		ber. $C_{13}H_{14}O_5$	
0.2682 g = 0.6133 g CO_2	62.3	62.4 % C.	
en 0.1343 „ H_2O	5.56	5.6 % H.	

Ook moleculairgewichtsbepalingen door kookpuntsverhooging gaven waarden, met bovenstaande formule overeenstemmende. In waterige noch alcoholische oplossing werd het door $FeCl_3$ gekleurd.

Uit $CHCl_3$ werden gemakkelijk chloroformhoudende kristallen verkregen, die op 2 mol. zuur 1 mol. $CHCl_3$ bleken te bevatten. 0.615 g. volkomen doorzichtige kristallen verweeren na enkele dagen, worden opaak en verliezen ten slotte bij 100°, waarbij zij in poeder uiteenvallen, 0.1170 g. aan gewicht = 19 %, ber. op $2C_{13}H_{14}O_5 + CHCl_3 = 19.3\% CHCl_3$. In verband hiermede zij nog vermeld, dat ook *Diphenacylmalonzuur* ($C_6H_5 \cdot COCH_2$) $_2C(COOH)_2$ bereid volg. KUESS en PAAL¹⁾ met kristalchloroform bleek te kristalliseeren, doch nu op één mol. van het zuur 1 mol. $CHCl_3$ bevattende:

		ber. $C_{19}H_{16}O_6 + CHCl_3$	
0.2980 g = 0.5672 g CO_2	51.9	52.2 % C,	
en 0.1035 „ H_2O	3.86	3.7 % H.	

0.0960 g. volg. CARIUS = 0.0855 g. $AgCl = 21.7\%$, berekend 23,2% Cl .

Daar in beide gevallen 1 mol. $CHCl_3$ op twee phenacylen voor-

¹⁾ Berl. Ber. 1886, p. 3144.

komt, schijnt het vermogen om met CHCl_3 te kristalliseeren hier met deze phenacylgroep in verband te staan.

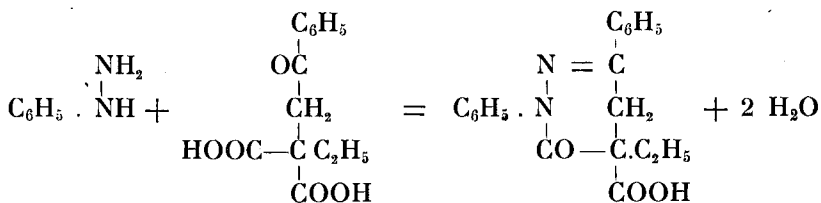
Phenylhydrazineverbindingen. De etherische oplossing van het α aethylphenacylmalonzuur, allengs gevoegd bij een etherische phenylhydrazine-oplossing, gaf onmiddellijk afscheiding van een zuiver wit kristallijn praecipitaat, dat met ether afgewassen en in vac. gedroogd bij 113° (102° — 103° D. en P.) onder gasontwikkeling smolt. Het liet zich scherp titreeren, waarbij het bleek een dihydrazinezout te zijn en zonder waterafplitsing ontstaan:

0,3475 g. = 7,5 cc. 0.1964 N. NaOH, waaruit volgt Aeq. Gew. = 235, terwijl ber. voor $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 = \text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5$. Aeq. Gew. = 233.

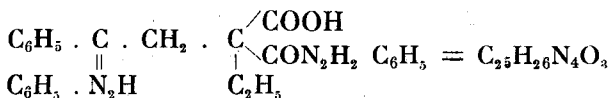
In ijsazijnzure oplossing met phenylhydrazine behandeld op de wijze als voren voor het door mij verkregen zuur beschreven, werd een zuiver wit hydrazon verkregen met Sm. 134° (132° D. en P.). Ook dit liet zich scherp titreeren:

0.1515 g. = 4.72 cc. $\frac{\text{N}}{10}$ NaOH, dus Aeq. Gew. = 321, ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ = 322.

Daar uit ebullioskopische bepalingen in absoluten alcohol volgde, dat dit Aeq. Gew. tevens Mol. Gew. was, moest de verbinding een éénbasisch zuur zijn en dus de opname van één phenylhydrazine hebben plaats gevonden onder afsplitsing van $2\text{H}_2\text{O}$ en verlies der zuurfunctie van een der beide carboxylen. Dit nu laat zich door de vorming van een laktazaamring eenvoudig verklaren.



In tegenstelling hiermede vermelden D. en P. (l. c.), dat de door hen verkregen, bij 132° smeltende, in natron oplosbare en zuurkarakter vertoonende verbinding, door opname van twee phenylhydrazinen onder uittreding van $2\text{H}_2\text{O}$ is ontstaan en geven zij als waarschijnlijke konstitutie die van een eenbasisch hydrazonhydrazidzuur:



Zij gronden hunne formule op de volgende uitkomsten van elementairanalysen:

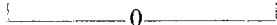
	gevonden	ber. op $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$
C =	69.82	69.77 %
H =	5.58	6.05 %
N =	13.10	13.02 %

Een zoodanige verbinding met Mol. Gew. 430 kan echter niet het door mij gevonden acidimetrisch aequivalent (322) bezitten. Nu passen de door D. en P. gevonden C en H gehalten ook voldoende nauwkeurig op de boven aangegeven pyridazinonzuur-formule $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ met ber. 70.8% C, 5.59% H en 8.7% N; daarentegen wijken de N gehalten voor beide formules belangrijk uiteen, waarom ik ter controle nog een stikstofbepaling verrichtte:

0.1891 g. gaven 15.2 cc. N_2 bij 745 mm. en 23° , waaruit volgt 8.85% N_2 , derhalve geheel in overeenstemming met de formule $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$.

Lakton. Door verhitting van het α aethylphenacylmalonzuur boven zijn smeltpunt werd het monokarbonzuur bereid. Na zuivering werd een smeltpunt gevonden van 87° (81° — 83° D. en P.), hetwelk dus circa 8° hooger ligt dan het uit eigen zuur bereid monokarbonzuur.

Door reductie met natriumamalgaam werd het korresponderende lakton $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$ verkregen, hetwelk

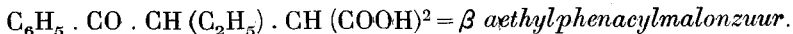


na herhaalde omkristallisatie uit ether onder sterke afkoeling een onveranderd smeltpunt vertoonde van 30° , eveneens dus zeer afwijkend van het uit eigen zuur verkregen lakton (Sm. 88°). Van dit aethyllakton werden nog in oversmolten staat de optische konstanten bepaald:

$$d = 1.0920, \quad n_D = 1.54704, \quad n_B = 1.53838, \quad n_z = 1.52435 \text{ bij } 13^\circ.5.$$

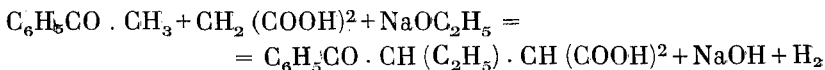
Met zekerheid mag derhalve worden besloten, dat het uit acetophenon, malonester en natriumaethylaat verkregen dikar-

bonzuur niet identisch is met het α aethylphenacylmalonzuur, zoodat dan p. exclusionem daarvoor de formule II:

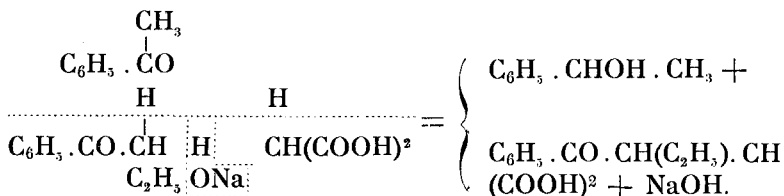


moet worden aangenomen.

De ontstaanswijze uit de componenten is zonder twijfel een zeer ongewone. Behalve toch de a priori niet te verwachten vervanging van een der methylwaterstoffen van het acetophenon door aethyl moeten bij de vorming 2 H atomen uittreden:



Aangezien nu bij de bereiding geen waterstofontwikkeling waarneembaar is, moeten zij in de nevenprodukten terug te vinden zijn. De vroeger genoemde etherische oplossing E (zie pag. 351) levert nu, nadat de kristallijne polymerisatieproducten van acetophenon zich zooveel mogelijk hebben afgescheiden, bij destillatie in vacuo een aanzienlijke hoeveelheid van een bij normaaldruk bij 200° kokende olie, die reeds door STOBBE (l. c.) bevonden werd uit phenylmethylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ te bestaan, en het is derhalve dit hydreeringsprodukt van acetophenon, waarin de beide H-atomen worden teruggevonden. Tevens volgt hieruit, dat voor de vorming van het dikarbonzuur minstens 2 mol. acetophenon op 1 mol. malonester aanwezig moeten zijn:



Daar echter aanzienlijke hoeveelheden acetophenon door de vorming van hogere condensatieprodukten voor de reactie verloren gaan, verklaart dit dat de opbrengst aan dikarbonzuur verre beneden de theoretische bleef.

Wat nu deze hogere condensatieprodukten van het acetophenon zelf betreft, werd bij de fraktionneering der vloeibare gedeelten van de in etherische oplossing (E) voorhanden stoffen, behalve de reeds genoemde bij 200° kokende fraktie een aanzienlijke hoeveelheid van een dikke gele olie verkregen, die, na eenige

malen in vacuo te zijn gefractionneerd, het kookpunt (200° bij 7—8 mm.), de procentische samenstelling en het mol. gewicht van *Dypnon* bezat:

				ber. $C_{16}H_{14}O$	
0.2852 g =	0.9012 g CO_2		86.2	86.4 % C.	
	en 0.1666 „ H_2O		6.5	6.3 % H.	

Ebullioskopische bepalingen in absoluten alkohol met het door mij in dit Weekblad, I, No. 4, beschreven apparaat gaven volgende waarden:

gr.	vol. in CC.	Kpt. verhoog.	K.	ber. op $C_{16}H_{14}O$.
0.4364	8.02	0.355°	14.5	
0.7345	8.74	0.525	13.9	
1.0151	9.48	0.65	13.5	$K_{\infty} = 15$, theor. 15.
1.4401	10.44	0.815	13.1	
1.8212	11.50	0.93	13.0	

In alcoholische oplossing met zoutzuur hydroxylamine en vrij zoutzuur eenigen tijd verwarmd, scheidt zich bij vrijwillige verdamping der oplossing het onlangs door HENRICH en WIRTH ¹⁾ verkregen *Syn-Dymoxime* (Sm. 134°) af.

Ten slotte bleef een bruingele massa terug, die uit nog hogere condensatieprodukten van het acetophenon bestond en o. a. ook het produkt bevatte, dat zich uit de etherische oplossing E bij lang staan kristallijn had afgescheiden. Dit laatste bezat een smelt-punt van 130° (ongecorr.) en werd ter zuivering uit verschillende oplosmiddelen omgekristalliseerd. Uit aceton konden gemakkelijk zeer groote, geheel kleurlooze en goed gevormde kristallen worden verkregen, die het uiterlijk bezitten van door basis meer of minder afgeplatte, zeer spitse rhombische pyramiden met macropinakoïden. In de gewone oplosmiddelen alkohol, ether, ijsazijn, in de koude weinig, beter in de warmte oplosbaar. Oplosbaarheidsbepalingen in 99.5% alkohol gaven volgende cijfers:

31.446 g. der bij $13^{\circ}.5$ verzadigde oplossing bevatten	0.1033 g. =	0.328 %
23.488 „ „ „ 14°	„ „ „	0.0794 „ = 0.333 %
28.711 „ „ „ 19°	„ „ „	0.1220 „ = 0.425 %

¹⁾ Ak. d. Wiss. Wien; Ref. Chem. Zeit. 24 Febr. 1904.

	I	II	ber. $C_{24}H_{20}O$	$C_{32}H_{26}O$
0.3519 g. = 1.1557 g. CO_2 en 0.1951 g. H_2O	89.6	89.8	88.9	90.1
0.2705 „ = 0.8911 „ „	6.16	6.11	6.17	6.1

Daar de elementairanalyses geen keuze tusschen $C_{24}H_{20}O$ en $C_{32}H_{26}O$ toelieten, werden in aceton en alkohol voor verschillende concentraties ebullioscopische bepalingen gedaan.

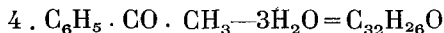
In Aceton :

gr.	vol. in cc.	Kpt. verhoog.	k. ber. op = $C_{32}H_{26}O$.	
0.4888	7.28	0.36°	22.8	} theor. k. = 23.
0.9248	8.29	0.59	22.5	
1.3818	9.70	0.77	23.0	

In absoluten alkohol :

gr.	vol. in cc.	Kpt. verhoog.	k ber. op = $C_{32}H_{26}O$	
0.3000	7.50	0.14°	14.9	} theor. k = 15.
0.5021	8.44	0.21	15.0	

Met zekerheid volgt dus hieruit de formule voor een *tetrahyppnon*:



Door behandeling der azijnzure oplossing met bromium, als ook door verwarming met PCl_5 , werden uit deze verbinding 2H afgesplitst.

Door herhaalde omkristallisatie uit alkohol vormt het produkt kleurloze lange naalden, die bij 174.°5 smelten. In de gewone oplosmiddelen, alkohol, ijsazijn, benzol etc. is het beter oplosbaar dan het vorige produkt.

	ber. $C_{24}H_{18}O$	$C_{32}H_{24}O$
0.2591 g. = 0.8560 g. CO_2 90.1	89.4	90.6 % C.
en 0.1306 „ H_2O 5.6	5.59	5.66 % H.

Ook hier kon de analyse niet tusschen C_{24} en C_{32} beslissen. Ebullioscopische bepalingen kwamen echter weder met de formule $C_{32}H_{24}O$ geheel overeen.

In aceton :

gr.	vol. in cc.	Kpt. verhoog.	k ber. op $C_{32}H_{24}O$	
0.4545	7.30	0.33°	22.—	} theor. k = 23.
0.9290	8.33	0.58	21.7	
1.4725	9.86	0.77	21.9	

Op grond van het bovenstaande kunnen deze lichamen als identisch beschouwd worden met α isodypnopinakoline en α dehydroisodypnopinakoline.¹⁾

Ter bespreking van de vraag, in hoeverre de optische konstanten der verschillende derivaten in overeenstemming zijn met hunne konstitutie, zijn in de volgende tabel, behalve de gevonden dichtheden en brekingsindices, de daaruit berekende mol. volumina en de mol. refrakties en dispersies saamgevoegd. Tevens zijn daarin opgenomen de gevonden waarden voor eenige andere stoffen, die als vergelijkingsmateriaal kunnen dienen, o. a. van phenylbutyrolakton (Kpt. 123° bij 2^{mm}, Sm. 37°), benzoylpropionzure aethylester (Kpt. 128° bij 2^{mm}, 184° bij 22^{mm}), beide op de gewone wijze verkregen uit benzoylpropionzuur, hetwelk bereid werd volgens de methode BURCKER (A. chem. [5] 26. 435), verder acetophenon en aethylphenylketon, door fractionneeren in vacuo na herhaald uitvriezen van de handelspraeparaten geheel gezuiverd, undecyl- en pentadecylphenylketon, verkregen door omkristallisatie uit alcohol en destillatie in vacuo van praeparaten, mij welwillend verstrekt door Prof. KRAFFT.

Temp. sp. gew. mol. vol.	Indices en dispersie.	Mol. Refr. en Disp. voor:			
		$n - 1$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 0.4}$	
β Aethylphenacylmalonzuur aethylester. $C_{17}H_{22}O_5$ (306) $G_6H_5CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)^2$					
220.1	α 1.49555	137.70	81.11	181.29	
1.1012	$\beta - \alpha$ 0.01334	3.71	1.85	4.56	
277.88	$\gamma - \alpha$ 0.02157	6.00	2.98	7.35	
β Aethylphenacylaziijnzuur aethylester. $C_{14}H_{18}O_3$ (234) $C_6H_5CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$					
170.9	α 1.50548	111.46	65.45	146.55	
1.0612	$\beta - \alpha$ 0.01477	3.26	1.61	4.01	
220.51					

¹⁾ Bull. de l'acad. roy. de Belg. 1895, 855 etc.

Temp. sp. gew. mol. vol.	Indices en dispersie	Mol. Ref. en Disp. voor:		
		$n-1$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{n^2-1}{n^2+0.4}$

***β*. Aethylphenacylazijnzuur**

C₁₂H₁₄O₃ (206)

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$$

79°2	α 1.50742	96.12	56.42	126.37
1.0874	β - α 0.01592	3.02	1.48	3.70
189.44				

Acetaat van β Aethyl-enolphenacylazijsuur

C₁₄H₁₆O₄ (248)

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OOCCH}_3) = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$$

78°9	α 1.51107	116.90	68.53	153.59
1.0843	β - α 0.01652	3.77	1.85	4.64
228.72				

β Aethylphenylbutyrolakton

$$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 \quad (190)$$
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{CH}_2 \text{CO}$$

86.01	α 1.50715	91.55	53.74	120.35
1.0525	β - α 0.01376	2.49	1.22	3.06
180.52	γ - α 0.02207	3.99	1.95	4.90

α Aethylphenylbutyrolakton.

C₁₂H₁₄O₂ (190)

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$$

13 $^{\circ}$.7	α 1.52435	91.23	53.26	119.68
1.0920	$\beta - \alpha$ 0.01403	2.44	1.20	2.99
174.02	$\gamma - \alpha$ 0.03299	3.95	1.93	4.83

β Aethylphenylboterzuur.

C₁₂H₁₆O₂ (192)

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{C}_2\text{H}_5) \text{CH}_2 \cdot \text{COO H}$$

13°.4	α 1.50862	94.45	55.41	124.14
1.0339	$\beta - \alpha$ 0.01346	2.50	1.23	3.07
185.70	$\gamma - \alpha$ 0.02164	4.02	1.98	4.94

Temp. sp. gew. mol. vol.	Indices en dispersie.	Mol. Ref. en Disp. voor:		
		$n-1$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{n^2-1}{n^2+0.4}$

Benzoylpropionzuur aethylester.

 $C_{12}H_{14}O_3$ (206) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

13° 5	α 1.51408	95.71	56.06	125.71
1.1068	$\beta - \alpha$ 0.01575	2.93	1.43	3.60
186.17	$\gamma - \alpha$ 0.02563	4.77	2.33	5.85

Phenylbutyrolakton.

 $C_{10}H_{10}O_2$ (162) $C_6H_5 \cdot \underbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}_0$

15° 4	α 1.54184	75.97	44.12	99.45
1.1554	$\beta - \alpha$ 0.01556	2.18	1.04	2.66
140.21	$\gamma - \alpha$ 0.02507	3.52	1.68	4.28

80° 15	α 1.51591	75.69	44.31	99.39
1.1042	$\beta - \alpha$ 0.01474	2.16	1.06	2.66
146.71	$\gamma - \alpha$ 0.02383	3.50	1.70	4.29

 C_8H_8O (120)

Acetophenon.

 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$

17° 6	α 1.53017	61.79	36.01	80.99
1.0297	$\beta - \alpha$ 0.01986	2.31	1.12	2.83
116.54	$\gamma - \alpha$ 0.03262	3.80	1.83	4.65

77° 6	α 1.50160	61.54	36.18	80.96
0.9781	$\beta - \alpha$ 0.01872	2.30	1.14	2.82
122.69	$\gamma - \alpha$ 0.03082	3.78	1.86	4.64

 $C_9H_{10}O$ (134)

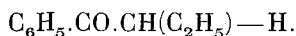
Aethylphenylketon.

 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$

15° 7	α 1.52461	69.38	40.51	91.01
1.0133	$\beta - \alpha$ 0.01825	2.41	1.17	2.96
132.25	$\gamma - \alpha$ 0.03000	3.97	1.91	4.85

Temp. sp. gew. mol. vol.	Indices en dispersie.	Mol. Ref. en Disp. voor:		
		$n-1$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{n^2-1}{n^2+0.4}$
C ₁₈ H ₂₈ O (260)		Undecylphenylketon		C ₆ H ₅ CO.C ₁₁ H ₂₃
78°.5 0.87935 295.67	α 1.47001 $\beta-\alpha$ 0.01234	138.97 3.65	82.50 1.85	183.56 4.52
C ₂₂ H ₃₆ O (316)		Pentadecylphenylketon.		C ₅ H ₅ .CO.C ₁₅ H ₃₁
75°.9 0.8692 363.55	α 1.46746 $\beta-\alpha$ 0.01159	169.95 4.21	100.96 2.14	224.55 5.22

Bij vergelijking der konstanten (mol. refrakt. en dispersies) van azijnzuren aethylester en azijnzuur ¹⁾ met de overeenkomstige β aethylphenacylderivaten vinden wij voor het verschil



binnen de onvermijdelijke waarnemingsfouten geheel identieke waarden: ²⁾

	Mol. R. α	Mol. D. $\beta-\alpha$	Vershil
$C_6H_5.OC.CH(C_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$	146.56	4.01	98.09 3.21
$CH_3.COOC_2H_5$	48.48	0.80	
$C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)CH_2COOH$	126.37	3.70	98.06 3.22
$CH_3.COOH$	28.31	0.48	

Hetzelfde is het geval voor de verschillen van β aethylphenacylazijnester en van β benzoylpropionzure ester met de beide corresponderende laktonen.

⁽¹⁾ Tabellen LANDOLT en BÖRNSTEIN.

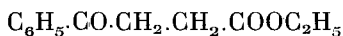
⁽²⁾ Daar van de drie formules $n-1$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $\frac{n^2-1}{n^2+0.4}$ alleen de laatste geen correctie vereischt voor de bepalingen bij verhoogde temperatuur, zal hier alleen deze besproken worden.

	Mol. R. α	Mol. D. $\beta-\alpha$	Vershil
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	146.56	4.01	} 26.21 0.95
$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(C \cdot H_5) \cdot CH_2 \cdot CO$ 	120.35	3.06	
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	125.71	3.61	} 26.16 0.95
$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ 	99.45	2.66	

Vergelijken wij verder de konstanten der serie: Benzaldehyde; Acetophenon, etc.

	Mol. R. α	Mol. D. $\beta-\alpha$	Vershil voor CH_2
$C_6H_5 \cdot CO \cdot H$ Benzaldehyd	71.55	2.84	} 9.44 .. 0.01
$C_6H_5 \cdot COCH_2H$ Acetophenon	80.99	2.83	
$C_6H_5 \cdot CO(CH_2)_2H$ Aethylphenylketon	91.01	2.96	} 10.02 .. 0.13
$C_6H_5 \cdot CO(CH_2)^{11}H$ Undecyl „ „	183.55	4.52	
$C_6H_5 \cdot CO(CH_2)^{15}H$ Pentadecyl „ „	224.60	5.21	} 10.28 .. 0.17 $\times 9$
			} 10.26 .. 0.17 $\times 4$

zoo blijkt, in overeenstemming met vroegere uiteenzettingen³⁾, dat de normaliseering der groep $C_6H_5 \cdot CO - H$ reeds na de tweede CH_2 is ingetreden. Daar dit zelfde ook voor de vetzure esters uit vroegere bepalingen gebleken was het geval te zijn, volgt daaruit dat de optische konstanten van benzoylpropionzuren ester



althans bij benadering kunnen berekend worden door additie der waarden voor acetophenon en azijnester onder aftrek der normale waarden van H_2 :

$$\begin{array}{rcl}
 C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 & = & 80.99 \dots 2.83 \\
 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 & = & 48.48 \dots 0.80 \\
 \hline
 & & 129.47 \dots 3.63 \\
 \text{af } H_2 & = & 3.67 \dots 0.023
 \end{array}$$

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = 125.80 \dots 3.607$ terwijl gevonden werd: 125.71 en 3.61

Indien nu in de β en α aethylbenzoylpropionzuur-derivaten de beide CH_2 der aethylgroep optisch normaal zijn, zoo zouden de konstanten moeten zijn voor:

(³) Rec. d. trav. chim. T XII, XIII en XV.

<i>aethylbenzoylpropionzure ester</i>	125.71 ... 3.61
	+ 2 (10.26 ... 0.171) = 146.23 ... 3.952 en
voor <i>aethylphenylbutyrolakton</i>	99.45 ... 2.66
	+ 2 (10.26 ... 0.171) = 119.97 ... 3.002.

In de plaats daarvan nu werd gevonden :

β <i>aethylbenzoylpropionz. ester</i>	146.56 ... 4.01
β <i>aethylphenylbutyrolakton</i>	120.35 3.06
α " " " " " "	119.68 ... 2.99

derhalve voor de β derivaten hoogere, voor het α derivaat iets lagere waarden.

Aangezien deze verschillen niet uitsluitend op rekening van experimenteele fouten kunnen gesteld worden, volgt hieruit dat de oorzaak daarvan gezocht moet worden in de plaats der substitutie der aethylgroep. De hoogere waarde der β aethylgroep is dan ongetwijfeld te wijten aan de nabijheid der sterk dispersieve benzoyl ($C_6H_5.CO$) resp. laktongroep ($C_6H_5.C-$)



Is deze veronderstelling juist, dan zal die verhooging ook moeten verdwijnen, zoodra de CO groep in CH_2 wordt veranderd, dus in β aethylphenylboterzuur $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5)CH_2.COOH$. De konstanten van dit zuur zullen dan weinig moeten verschillen van die van het isomere n. phenylhexylzuur, daar de C_2H_5 aan een C atoom hangt, dat aan beide zijden door een CH_2 van de groepen C_6H_5 en $COOH$ is gescheiden.

Als gemiddelde van twee vroeger gedane bepalingen ¹⁾ van n. *phenylvaleriaanzuur* bij 78.°3 en 83.°8 vinden wij 113.88.....2.90 zoodat door optelling van de normale waarde van CH_2 volgt voor n. *phenylhexylzuur* 124.143.071, terwijl voor het β aethylphenylboterzuur nu geheel identieke cijfers werden verkregen, nl. 124.143.07. ²⁾

Nadat, nu voor ongeveer een tiental jaren, door mij op grond van een uitvoerig onderzoekingsmateriaal was aangetoond, dat

(¹) Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas T XII. 184.

(²) Het spreekt van zelf, dat deze *volkomen* overeenstemming, voor zooverre de grootte der experimenteele fout betreft, die voor de refractie tot de orde $\frac{1}{10^3-10^4}$ voor de dispersie tot de orde $\frac{1}{10^2-10^3}$ behoort, als eene toevallige moet beschouwd worden. Zij bewijst echter, dat de verschillen tusschen de optische konstanten van n. phenylhexylzuur en β aethylphenylboterzuur slechts gering zijn en binnen de experimenteele fout vallen.

een vergelijking der experimenteel bepaalde mol. refrakties en dispersies met door additie van z. g. atoomkonstanten berekende weinig beteekenis heeft, vindt men in de literatuur nog steeds dezen ouden weg gevolgd. Het kan daarom zijn nut hebben nogmaals aan de hier besproken voorbeelden de onbruikbaarheid van zoodanige vrij primitieve berekeningen toe te lichten. Al dadelijk zij opgemerkt dat uit het vroegere en het op nieuw gedurende een tiental jaren door mij onderzochte materiaal gemakkelijk honderde andere en veelal nog sprekender voorbeelden voor dit doel zouden kunnen worden aangevoerd; doch juist omdat de hier behandelde verbindingen tot de meer eenvoudige behooren, d. w. z. tot de benzolderivaten met een enkele verzadigde zyketen, waarvan dus mocht verwacht worden, dat de gevonden en de met behulp der atoomkonstanten berekende waarden nauwkeurig binnen de limieten der experimenteele fout met elkaar overeenstemmen, zullen zij met het oog op de te trekken conclusie des te overtuigender kunnen zijn.

Voor deze vergelijking kiezen wij hier de LORENZ'sche formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV$, daar tegenwoordig bijna uitsluitend de hiervoor door BRÜHL berekende konstanten in gebruik zijn. Deze zijn voor H α : C' 2.356, H 1.103, -O- 1.506, O = 2.328 en koolstof-dubbelbinding = 1.836.

Mol. Refrakties (H α).

		ber.	gev.	Vershil
β . Aethylphenacylmalonz. aethylester				
	C ₁₇ H ₂₂ O ₅	79.975	81.11	1.135 = 1.4 %
β . " " azijnz. aethylester				
	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	64.634	65.45	0.816 = 1.3 "
β . " " azijnzuur	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	55.492	56.42	0.928 = 1.7 "
Acetaat (enol) " "	C ₁₄ H ₁₆ O ₄	65.770	68.53	2.83 = 4.3 "
β . aethylphenylbutyrolakton	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	53.313	53.74	0.43 = 0.8 "
α . " " " "	"	53.313	53.26	-0.047 = -0.1 "
β . aethylphenylboterzuur	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	55.37	55.41	0.04 = 0.1 "
Benzoylpropionz. aethylester	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	55.492	56.04	0.548 = 1.0 "
Phenylbutyrolakton	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	44.171	44.12	-0.051 = -0.1 "
Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	31.01	31.77	0.76 = 2.4 "
Acetophenon	C ₈ H ₈ O	35.58	36.01	0.43 = 1.2 "
Aethylphenylketon	C ₉ H ₁₀ O	40.15	40.51	0.36 = 0.9 "
Undecyl " "	C ₁₈ H ₂₈ O	81.29	82.50	1.21 = 1.5 "
Pentadecyl " "	C ₂₂ H ₃₄ O	99.56	100.96	1.40 = 1.4 "

Nemen wij in aanmerking dat, terwijl wij de experimenteele fout op $\frac{1}{1000}$ stellen, hier tien- en meervoudige verschillen (gemiddeld 1.2%) aanwezig zijn en dat deze geheel tot de orde behooren der grootte der atoomkonstanten zelf, zoo doet zich de vraag voor wat toch eigenlijk met zoodanige vergelijking beoogd en bereikt kan worden. Het antwoord daarop kan dan zeker niet luiden, om slechts enkele gevallen te noemen, dat zij bewijzen kan, dat de onderzochte stoffen zuiver zijn, evenmin dat zij de juistheid der empirische formules bevestigt — voor de meeste stoffen toch zouden gevonden en berekende waarden beter overeenkomen indien wij de formules bijv. om CH_2 te groot hadden genomen —, verder ook niet, dat zij beslissen kan omtrent de aanwezigheid van enol of ketovorm — volg. de BRÜHL'sche konstanten zijn de mol. refr. voor den enolvorm om eene eenheid (1.014) grooter dan die voor den ketovorm, zoodat wij dan voor de meeste stoffen den enolvorm zouden moeten aannemen, waar hij beslist niet aanwezig is.

Nog treuriger dan met de mol. refrakties is het met de mol. dispersies gesteld; waarvoor de BRÜHL'sche konstanten zijn: voor $\gamma - \alpha$: $C' = 0.039$, $H = 0.036$, $O' = 0.019$, $O'' = 0.086$ en koolstof-dubbelbinding = 0.23 (benaderend).

Mol. Dispersies ($\gamma - \alpha$). ¹⁾

		ber.	gev.	Vershil.
β Aethylphenacylmalonz. aethylester	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$	2.441	2.98	0.539 = 22.1%
* β " " azijnz. aethylester	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3$	2.075	2.62	0.55 = 26.4 "
* β " " azijnzuur	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$	1.853	2.40	0.55 = 30. "
*Acetaat (enol) "	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$	2.252	3.01	0.76 = 33.8 "
β Aethylphenylbutyrolakton	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$	1.76	1.95	0.19 = 10.8 "
α " " " "	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$	1.76	1.93	0.17 = 9.6 "
β Aethylphenylboterzuur	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1.839	1.98	0.141 = 7.7 "
Benzoylpropionz. aethylester	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$	1.853	2.33	0.477 = 25.7 "
Phenylbutyrolakton	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	1.538	1.70	0.162 = 10.5 "
Benzaldehyde	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	1.267	1.85	0.583 = 46 "
Acetophenon	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1.378	1.83	0.452 = 32.8 "
Aethylphenylketon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	1.489	1.91	0.42 = 28.2 "
*Undecyl " "	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$	2.48	3.01	0.53 = 21. "
*Pentadecyl " "	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$	2.93	3.48	0.55 = 19. "

(1) Daar BRÜHL de dispersiekonstanten slechts voor $\text{H}_{\gamma-\alpha}$ heeft berekend, heb ik voor die stoffen, welke met een * zijn aangeduid en waarvoor alleen de dispersie $\beta-\alpha$ bepaald werd, door vermenigvuldiging met 1.625 die voor $\gamma-\alpha$ berekend, hetgeen voor dit doel voldoende benaderende waarden geeft.

Ook voor den niet ingewijde zijn deze verschillen, wanneer men ze vergelijkt met de waarde der atoomkonstanten zelf, zoozeer sprekend, dat verdere kommentaar overbodig mag heeten.

Februari 1904.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

AANGENOMEN ALS LID:

G. WIERINGA, Ap., Roggestraat, Arnhem.
 Th. N. M. HILLEN, Ap., Rijnstraat, Arnhem.
 F. R. VECHTMANN, Ap., Zoutmanstraat, Den Haag.
 J. LANTINGA, Ap., Anna Paulownastraat, Den Haag.
 C. J. BRANDTS, Ap., Laan Copes v. Cattenburch, Den Haag.
 J. VAN BEERS, Ap., Schoolstraat, Den Haag.
 A. H. SCHIRM, Gem. Ap., Prinsenstraat, Den Haag.
 J. C. FILEDT KOK, Ap., Scheveningen.

ADRESVERANDERING :

G. VAN ITERSON JR., Hypolitusbuurt 25, Delft.

JAN RUTTEN, *Secretaris*.
 Stationsweg 84, 's-Gravenhage.

Society of Chemical Industry.

President — SIR WILLIAM RAMSAY, K. C. B., F. R. S.

Annual General Meeting, to be held in New York, U. S. A., September 8th, 1904.

Provisional Programme as arranged by the General Committee, appointed by the New-York Section.

List of Committee: R. C. WOODCOCK, Treasurer, 636, West 55th St., New-York.
 H. SCHWEITZER, Chairman, 40, Stone St., New-York.
 T. J. PARKER, Secretary, 25, Broad St., New-York.

Office of Secretary: 25, Broad Street, New-York, U. S. A.

PROGRAMME OF ARRANGEMENTS.

Wednesday, September 7th. — 9.0 p. m. Reception at Chemists' Club.

Thursday, September 8th. — 10.0 a. m. Council Meeting—Columbia University.
 11.0 a. m. Annual Meeting—Columbia University. 12 noon. President's Address
 Columbia University. 7.30 p. m. Annual Dinner (probably at the Waldorf—Astoria).

Friday, September 9th. — Visits to Bethlehem Ironworks and Hekla Cement Works. 8.30 p. m. Smoking Concert (possibly at Liederkrantz).

Saturday, September 10th. — Visits to Factories near New York:—Tidewater Oil Company; Pacific Borax Works; Raritan Copper Works. 8.0 p. m. Theatre Party or a Roof-garden.

Sunday, September 11th. — 8.0 a. m. Steamer Excursion up the Hudson River, etc., etc.

Monday, September 12th. The guests of the Reception Committee will leave New-York by special train (via Pennsylvania R. R.).

Miles from

ITINERARY.

New-York.

Monday, September 12th.

0	Leave. New-York (West 23rd Street),	7.55 a. m.
	" " (Desbrosses and Cortlandt Streets)	8.0 a. m.
90	Arrive. Philadelphia,	10.10 a. m.
	L. " "	11.59 p. m.

Tuesday, September 13th.

227	A. Washington D. C.,	4.0 a. m.
-----	----------------------	-----------

Train side-tracked until 9.30 a. m.

Tuesday and Wednesday in Washington.

Thursday, September 15th.

	L. Washington,	morning.
601	A. Pittsburg, Pennsylvania,	evening.

Friday and Saturday in Pittsburg.

Saturday, September 17th.

	L. Pittsburg (via Pennsylvania Lines),	8.40 p. m.
--	--	------------

Sunday, September 18th.

1,222	A. St. Louis,	1.40 p. m.
	<i>Sunday, Monday, Tuesday, Wednesday, and Thursday in St. Louis.</i>	
	Visit to Exposition.	

International Chemical Congress.

Thursday, **September 22nd.**¹⁾

	L. St. Louis (via Chicago and Alton R. R.)	11.40 p. m.
--	--	-------------

Friday, September 23rd.

1,505	A. Chicago, Illinois,	9.30 a. m.
-------	-----------------------	------------

Friday, Saturday, and Sunday in Chicago.

Sunday, September 25th.

	L. Chicago, Illinois.	about 6 p. m.
--	-----------------------	---------------

Monday, September 26th.

1,700	A. Detroit, Michigan.	about 7.30 a. m.
-------	-----------------------	------------------

Monday in Detroit.

	L. Detroit, Michigan,	about 11.30 p. m.
--	-----------------------	-------------------

Tuesday, September 27th.

2,021	A. Niagara Falls and Buffalo,	about 7.30 a. m.
-------	-------------------------------	------------------

Tuesday and Wednesday are spent in visiting places of interest.

Wednesday, September 28th.

	L. Niagara Falls, 6 p. m.; Buffalo.	7 p. m.
--	-------------------------------------	---------

Thursday, September 29th.

2,543	A. Boston, Massachusetts,	9.30 a. m.
-------	---------------------------	------------

Spend Thursday and Friday²⁾ in Boston.

Saturday, October 1st.

	L. Boston,	12.30 a. m.
2,774	A. New-York,	7.30 a. m.

¹⁾ This date may be altered to Friday, September 23rd, causing one day less in Chicago.

²⁾ Date may be altered to suit outgoing steamers.

The guests of the New York Section will pay only for lodging and meals while in New York City: for meals during the railroad trip; and for lodging during the trip whenever it becomes necessary to stop at hotels. Most nights, however, will be spent in the special train, and arrangements beforehand will secure good accommodation at moderate prices.

The party will be provided with good lodgings at St. Louis at moderate prices. The estimated cost per member will be about £ 50, not including the transatlantic voyage.

Ladies accompanying the guests will pay a *pro rata* share of expenses for railroad fare, sleeping car, meals, etc. This will not exceed £ 20.

A Ladies' Committee has been formed, and special efforts will be made for the entertainment of ladies who accompany members.

As the reception committee desires to know as soon as possible how many visitors to expect, early intimation should be made to the General Secretary in London of intention to take part in the meeting, except in the case of American members, who should communicate with Mr. T. J. PARKER, 25, Broad St. New York City, U. S. A.

Steamships available for the visitors from Europe.

Steamer.	Line.	Port of Departure.	Date of Departure.	Arrive New York.
PHILADELPHIA . . .	American	{Southampton } {Cherbourg . . }	Sat., Aug. 27th	Satur., Sept. 3
MINNEAPOLIS	Atlantic Transport	Tilbury	Sat., Aug. 27	Tuesd., Sept. 3
CAMPANIA	Cunard	Liverpool . . .	Sat., Aug. 27	Satur., Sept. 3
KAISER WILHELM- } DER GROSSE . . }	Norddeutscher Lloyd	{Bremen } {Southampton } {Cherbourg . . }	Tues., Aug. 30 } Wed., Aug. 31 }	Tuesd., Sept.
MAJESTIC	White Star	Liverpool . .	Wed., Aug. 31	Wedn., Sept. 7

As steamers to New York are crowded in August and September, early application is necessary to secure berths.

Tickets and full particulars as to fares may be obtained from: American Line, 3, Cockspur Street, London, S. W.; 38, Leadenhall Street, London, E. C. Atlantic Transport Co., 3, Cockspur Street, London, S. W.; 38, Leadenhall Street, London E. C. Norddeutscher-Lloyd, KELLER, WALLIS & Co., 14, Cockspur Street, London S. W.; 2, King William Street, London E. C. White Star Line, 17, Cockspur Street, London S. W.; 34, Leadenhall Street, London E. C. Cunard Line, 93, Bishopsgate Street, London E. C.

Mr. RALPH H. BAKER, of 22, Water Street, Liverpool, will also obtain Tickets for, and give full information to, intending passengers, both as regards steamers and U. S. railways.

Boekaankondiging.

Das periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik von GEORG RUDOLF. Vermehrte und vom Verfasser vollständig umgearbeitete deutsche Ausgabe, die Uebersetzung unter Mitwirkung von HANS RIESENFELD. Mit

11 Fig. im Text. XV und 370 S. Hamburg u. Leipzig, 1904.
Verlag von LEOPOLD VOSS. Preis 10 Mrk.

Het periodiek systeem der elementen in zijn tegenwoordigen vorm is wel iederen chemicus bekend. Minder bekend zijn zeker tal van andere voorstellen, die in den loop der jaren van verschillende zijden zijn gedaan ter klassificeering der elementen. Veelal is de levensduur der theorieën op dit gebied een zeer korte geweest en vindt men ze op weinig toegankelijke plaatsen der litteratuur. Zeer verdienstelijk is het daarom van RUDOLF de geheele litteratuur over dit onderwerp tot een geheel te vereenigen, te meer, waar hij der kritiek een ruime plaats geeft.

De litteratuur is bijgehouden tot op het oogenblik van afdrucken. Aan het eind van het werk vindt men tabellen met physisch-chemische en physische konstanten, die men als aanvulling der bekende tabellen van LANDOLT en BÖRNSTEIN (waarvan binnen kort een nieuwe uitgaaf zal verschijnen) kan beschouwen. Voor zoover ik heb kunnen nagaan door hier en daar een proef te nemen, is de litteratuur zeer volledig geciteerd.

Wij hebben hier te maken met een werk, dat voor den chemicus, op welk gebied hij ook werkzaam zijn moge, voor den physico-chemicus in 't bijzonder, zeer veel lezenswaardts bevat, zoodat wij het warm kunnen aanbevelen. C.

Verbeteringen voor het Scheikundig Jaarboekje 1903.

Vervolg van blz. 263.

K o m e n t e v e r v a l l e n :

Blz. 300 JOHAN BARON, fabr. chef onderneming Baron.

„ „ KAMP (VAN DER), Madioen.

„ „ KNOOPS, fabr. chef s. o. Krian.

Blz. 301 KORITSKY, fabr. chef Soekoewidi, Banjoewangi.

„ „ LABOHM, fabr. chef s. f. Seloredjo.

Blz. 302 MOLL (VAN), fabr. chef Poerwoasrie.

„ „ MOORMANN, fabr. chef Kemanglen.

„ „ NIEUWKUYK, fabr. chef de Maas.

„ „ PYTTERSEN, fabr. chef s. o. Boedoeran.

„ „ SCHENK, Modjokerto.

„ „ SCHOOT (v. d.), Pati.

„ „ SPANJAARD, Koedoes.

Lijst van genootschapswerken en tijdschriften, aanwezig in de Universiteitsbibliotheek te Utrecht.

(Vervolg van blz 347).

EUROPA.

DUITSCHLAND.

Centralhalle. (Pharmaceut.) für Deutschland 1869—1896.

Commentarie Societatis Regiae Gottingensis 1751—54, 1769—77.

Commentationes id. 117—1837.

Jahresbericht der chemischen Technologie 1874, '76, '77 en 1888—h.

Jahresbericht der Pharmacie 1841—h.

Jahresbericht üb. die Fortschritte d. Chemie und Mineralogie 1842—1848.

Id. der reinen Pharmacie u. technischen Chemie 1847—1848.

Id. über die Fortschritte d. Chemie 1857—h.

Journal (Dingler's Polytechnisches) LXXX (1843)—h.

Journal für Chemie und Physik 1811—1853.

Journal für praktische Chemie 1854—h.

Nachrichten von der Königl. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen 1845—h.

Sitzungsberichte d. Königl. Bayerischen Akademie d. Wiss. zu München 1846—h.

Sitzungsberichte d. Physik. Medicinischen Societät zu Erlangen 1867—h.

Vierteljahrschrift üb. die Fortschritte auf dem Geb. d. Chemie d. Nahrungs- und Genussmittel. 1886—1897. Hieraan sluit zich aan :

Zeitschrift für Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel I (1898)—h.

Zeitschrift für angewandte Chemie 1887—1902.

Zeitschrift für angew. Elektrizitätslehre I (1879)—IV (1882). **Centralblatt** für Elektrotechnik. V (1883)—XII (1889). **Zeitschrift** (Elektrotechn.) XI (sic) (1890)—h. (N.B. Deze drie vormen één tijdschrift).

Zeitschrift f. anorganische Chemie I (1892)—h. (Scheik. labor.)

Zeitung (Chemiker) 1902 II—h. (Scheik. Labor.)

ENGELAND, SCHOTLAND EN IERLAND.

Annals of philosophy 1815—1826.

Journal (Edinburgh) of science. (Brewster) 1824—1832.

Journal. — Edinburgh Philosophical Journal. 1821—1837.

Journal of the Chemical Society of London. 1850—h.

Magazine (Philosophical) 1827—h.

Memoirs of the literary and philosophical Society of Manchester 1785—h.

Nature 1882—h.

Personalia.

Aan de Universiteit van Amsterdam is *cum laude* gepromoveerd tot doctor in de scheikunde op proefschrift: „Onderzoekingen over het stelsel zwavel en chloor”, de Heer A. H. W. ATEN, geboren te Wormerveer.

Correspondentie.

A. te H. — Wij raden U aan, het bedoelde na te lezen in H. A. LORENTZ, Natuurkunde, Deel II (Leiden, E. J. BAILL) of in BOSSCHA's, Natuurkunde.