SIONAL RI

130 hal.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER KATALYSE.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

V, 262

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER KATALYSE.

DE KATALYTISCHE WERKING VAN ALUMINIUMHALOGENIDEN.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. J. CARDINAAL, W.I., HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER ALGEMEENE WETENSCHAPPEN, VOOR DEN SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 23 OCTOBER 1912 DES NAMIDDAGS TE 3 UUR, DOOR HENDRIK JACOBUS PRINS, SCHEIKUNDIG INGENIEUR, GEBOREN TE ZAANDAM.

BAT. GENOOTSCHAP VAN K. EN W.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

Bib Id : 000-08230184 09
Item Id : 0000379700

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

AAN
MIJNE OUDERS EN
MIJN VERLOOFDE.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

VOORWOORD.

Het is mij een aangename plicht hier allen dank te zeggen, die tot mijne vorming hebben bijgedragen.

In de eerste plaats mijne ouders, wier opofferende liefde voor mij de mogelijkheid opende, de eerste voorbereidende studiën aan te vangen.

U, Hoogleeraren der Scheikundige Afdeeling ben ik dankbaar voor het vele, dat Uwe colleges en practica mij geleerd hebben.

Wat mijne bijzondere studie aangaat, de organische scheikunde, daarbij heb ik den niet genoeg te waardeeren steun mogen ondervinden van U Hooggeachte promotor Böeseken, wiens uitgebreide kennis mij immer ten dienste stond, wiens raadgevingen altijd helderheid brachten. Hebt Gij in 't bijzonder de liefde voor 't experimenteel onderzoek aangewakkerd, Uwe ruime opvatting veroorloofde mij de dialektische denkleer als factor bij de beoefening der organische scheikunde in te voeren.

Dit leidt mij er toe dank te brengen aan U Hooggeleerde Bolland, die de Hegeliaansche logica in Uwe „Zuivere Rede" op zoo schitterende wijze hebt doen herleven. Gij hebt door Uwe colleges in mij belangstelling voor de philosophie van Hegel gewekt, welker studie mij zoovele diensten bij de ordening der experimenteele resultaten heeft bewezen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

INHOUD.

Bladz.

HOOFDSTUK I. Algemeene Inleiding 1

§ 1. De denkleer als noodzakelijke factor in de natuurwetenschap . . . 1

§ 2. Het beginsel der wederkeerigheid en de toepassing op katalyse en chemische verandering 4

HOOFDSTUK II. Rangschikking en overzicht der reactie van Friedel en Craft en andere katalytische werkingen van aluminiumhalogeniden

§ 1. Verdeeling in groepen 17

Groep I. Condensaties onder afsplitsingen van halogeenwaterstof 17

§ 2. Inwerking van verzadigde halogeenalkylen op aromatische verbindingen 18

§ 3. Inwerking van zuurhalogeniden 20

§ 4. Inwerking van alifatisch-aromatische halogeenverbindingen . . . 21

§ 5. Inwerking van onverzadigde halogeenverbindingen 22

§ 6. Inwerking van meerwaardige halogeenverbindingen 23

§ 7. Inwerking van meerwaardige chloormethanen 24

§ 8. Inwerking van halogenen 27

§ 9. Inwerking van anorganische halogeenverbindingen 30

Groep II. Condensaties, waarbij de aromatische verbinding addent is 32

§ 10. Additie aan de C—C-binding 33

§ 11. Additie aan de C—O-binding 35

§ 12. Additie aan de C—N-binding 37

§ 13. Additie aan de S—O-binding 38

§ 14. Additie aan zwavel en zuurstof 39

Groep III. Verplaatsingen en afsplitsingen. . . . 40

§ 15. Inwerking van AlX_3 op koolwaterstoffen 40

§ 16. Inwerking van AlX_3 op alifatische halogeenverbindingen 44

§ 17. Inwerking van AlX_3 op alifatisch-aromatische halogeenverbindingen 45

§ 18. Inwerking van AlX_3 op aromatische halogeenverbindingen . . . 45

§ 19. Inwerking van AlX_3 op zuurchloriden en chloraal onderafsplitsing van CO of CO_2 46

§ 20. Isomerisatie van alifatische alkylhalogeniden. 47

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

BLADZ.

HOOFDSTUK III. 49

§ 1. Additieproducten van AlX_3 49
§ 2. De theoriën der reactie van FRIEDEL en CRAFTS en de verklaring der katalytische werking van AlX_3 in 't algemeen 50

HOOFDSTUK IV. ONDERZOEK NAAR DE KATALYTISCHE WERKING VAN $AlCl_3$ BIJ ALIFATISCHE HALOGEEN-VERBINDINGEN 58

§ 1. De ontleding van dichlooracetylchloride in chloroformische oplossing onder invloed van $AlCl_3$ 58
§ 2. De inwerking van chloroform op C_2Cl_5H of C_2Cl_4 onder invloed van $AlCl_3$ 62
§ 3. De inwerking van tetrachloorkoolstof op C_2Cl_3H onder invloed van $AlCl_3$ 75
§ 4. De inwerking van chloroform op trichlooracthyleen onder invloed van $AlCl_3$ 81
§ 5. Bijproducten van de in § 4 genoemde reactie 100
§ 6. Hoogere condensatieproducten van de in § 4 genoemde reactie . 100
§ 7. Afgeleiden van $CCl_2 = CCl\,CHCl_2$ 108
§ 8. Dichlooracrylzuur en chloor 110
§ 9. De inwerking van titrachloorkoolstof op symm dichlooracthyleen
§ 10. De inwerking van $CHCl_3$ op $C_2Cl_2H_2$ (symm.) 112
§ 11. De inwerking van methyleenchloride op chlooracthylenen onder invloed van $AlCl_3$ 117
§ 12. De inwerking van koperbrons op hexachloorpropyleen 117
§ 13. De inwerking van $AlCl_3$ op verschillende chloorverbindingen . . 119
§ 14. Eenige chloorbroomacthanen en aethylenen 122
§ 15. Physische constanten der onderzochte verbindingen 124
§ 16. Slotbeschouwingen 126

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ALGEMEENE INLEIDING.

§ 1. De denkleer als noodzakelijke factor in de natuurwetenschap.

De natuur, ons onmiddellijk gegeven zijnde als zintuigelijk waarneembaar verschijnsel, openbaart daarin de tweede zijde van haar verband met ons.

De eerste is, dat wij zelve deel van de natuur uitmaken; dat echter is niet voldoende om ons haar te doen kennen, zij moet nog eens nu als object voor ons, tot ons kunnen komen.

De bloote zameling der waargenomen verschijnselen in zuivere, ten opzichte der waarneming historische volgorde, kan moeielijk aanspraak op den naam van wetenschap maken.

En hiermede doet zich een andere factor op, die naast en met de waargenomen verschijnselen onze waarnemingen tot werkelijke kennis moet maken.

Het is de geestelijke verwerking, vertering der waarnemingen, welke ons de natuur als begrip verstaanbaar moet maken, zonder deze blijft alle kennis als ongeordende, waardeloos.

Deze ordening echter door het denkproces te verrichten laat zich samenvatten in een leer, welke we denkleer noemen.

Niemand zal de noodzakelijkheid der redelijke ordening ontkennen waar slechts bedacht worde, dat een tal van op zich zelf staande iets'en met elkaar logisch niets te beteekenen hebben, omdat iets slechts aan en door wat anders als factor waarde en erkenning ontvangt en geeft.

Ieder chemicus is er van overtuigd dat het chloor voor hem niets zou wezen, wanneer het niet te kennen was door zijn verhouding tot iets anders, tot andere stoffen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De eigenschappen van het chloor zijn de min of meer innige verhoudingen daarvan tot wat anders.

Zoo mag dan een logische ordening der verschijnselen en hare bestudeering even noodzakelijk voor de wetenschap heeten als een nauwkeurige beoefening van het handwerk ter verkrijging van experimenteele vaardigheid.

„Die Qualität unserer Gedanken kommt von innen aber ihre Richtung von aussen" 1) waarom dan ook KANT 2) zegt „Wenn man die Theile der Natur nach Absichten und einem entdekten Entwurfe betrachtet so eröffnen sich gewisse Eigenschaften, die sonst übersehen werden und verborgen bleiben wenn sich die Beobachtung ohne Anleitung auf alle Gegenstände zerstreut, — waarom dan ook de beroemde natuurkundige M. W. LOMONOSSOW er op wees dat de ware chemicus philosoof moest zijn. 3)

Daarom moet er voor gewaakt worden dat de natuurwetenschap niet empirisch in engeren zin is : die Erkenntniss welche bei den Wirkungen stehen bleibt ohne die Ursachen erreichen zu können. Sie meinen ihr physikalischer oder chemischer Apparat solle statt ihrer denken. 4)

Niet echter zou het wenschelijk zijn, dat de vrijheid van denken in de natuurwetenschap vervangen werd door het slaafsche volgen van een of ander eenzijdig philosophisch systeem.

Weliswaar is die vermeende vrijheid ook slechts eene, die door heerschende meeningen en opvattingen veelal begrensd wordt zoodat verruiming hiervan in meer dan een zin heilzaam zou zijn.

Daarom moeten we die denkleer in 't oog vatten, welke op de meest algemeene wijze zich om het object beweegt, alle zijden naar waarde weet te schatten en daardoor gevrijwaard is voor eenzijdigheid.

---

1) SCHOPENHAUER. Parerga und Paralipomena, § 39.
2) Allgem. Naturgesch. u. Theorie des Himmels, Ostw. Klass N°. 12, pag. 11.
3) Elementa Chymiae Mathematicae (1745) §13. Ostwald's Kl. 178, 7.
4) SCHOPENHAUER l.c., § 77.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

Eenzijdigheid is de eeuwige herhaling van hetzelfde op dezelfde wijze, zooals een rechte lijn ten opzichte van een punt, eenzijdig is, in chemische of physische zin de opvatting dat de deeltjes van een stof A in B alle dezelfde zijn op dezelfde wijze.

Algemeen daarentegen is het — en betrekkelijk aprioristisch, tenminste ten opzichte der natuurwetenschappelijke experimenteele ervaring, niet ten opzichte der denkervaring van eeuwen — zich bijv. de gasdeeltjes of de deeltjes in een oplossing alle verschillend van grootte te denken, zoodat onder bepaalde omstandigheden één grootte in 't grootste aantal voorkomt; welke grootte bijv. als maximum in de bekende kromme (welke het verband tusschen een eigenschap en het aantal aangeeft) gedacht, met de omstandigheden verschuift.

Hier geeft het denken de noodzakelijke mogelijkheid als algemeenheid en het experiment heeft de bijzondere vaststelling als beperking te geven.

De denkleer nu welke alleen in staat is ons het meest algemene, het redelijke te geven hetwelk de geldigheid van alles als factor beseft, is de Hegeliaansche, welke door G. J. P. J. Bolland op zoo meesterlijke wijze is verrijkt en uitgewerkt.

Daardoor verheffen we ons boven vóóroordeelen en vóóropvattingen, boven overgeleverde meeningen en zijn in staat uit de door het denken gegeven mogelijkheden met behulp der experimenten de voor het bijzondere geval geldende te kiezen.

Daardoor kan het experiment ons geen feit voor oogen tooveren hetwelk ons absoluut vreemd en verwonderlijk lijkt, in de leer der absolute mogelijkheden is er altijd een plaats voor in te ruimen, waardoor wij eerst werkelijk empirisch zijn.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 2. Het beginsel der wederkeerigheid en de toepassing op katalyse en chemische verandering.

Zonder hier systematisch dit begrip der wederkeerigheid te ontwikkelen wil ik toch laten zien de beteekenis voor de chemie en de wijze waarop de denkleer kan worden toegepast. Daarbij ben ik er van te voren van overtuigd niets „nieuws" te vertellen in dien zin, dat de verenkelde onbewuste toepassingen als vooronderstellingen verspreid zijn, — waarbij echter de algemeene ontwikkeling en daarmede het verband ontbreekt — welke door de praktijk in deze of gene vorm gedrongen is. Ik bedoel hier meer in 't bijzonder de verschillende vormen waarin het principe der wederkeerigheid zich aan ons voordoet.

Het is gemakkelijk in te zien, dat wanneer iets invloed uitoefent op iets anders, omgekeerd dit laatste ook het eerste beïnvloed.

Beïnvloeden toch is veranderen ; het iets dat onafhankelijk is van iets anders vooronderstelt het absoluut buiten elkander zijn van deze twee in den zin van het niets gemeen hebbende. Natuurlijk kunnen twee dingen in beperkten zin buiten elkaar zijn, b. v. het buiten elkaar zijn in de ruimte; is dan het eng ruimtelijk en zakelijk verband niet aanwezig, zoo zijn toch nog tallooze andere betrekkingen, verhoudingen tusschen deze twee aan te wijzen.

De werkelijkheid nu is geen werkelijkheid van op zich zelf staande onafhankelijke dingen juist omdat zij geen chaos is. Absolute wanorde is absolute betrekkingloosheid. 1) Wanneer nu echter het eene invloed uitoefent op het andere dan wordt dit laatste — en dat ligt in het woord „invloed" zelve — door het eerste veranderd. Nu is deze verandering eenzijdig

1) Aangezien iets slechts in verband met wat anders bestaan kan, vordert de absolute betrekkingloosheid of bandeloosheid een werkelijkheid zonder bestaanswaarde.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

te denken, m.a.w. A doet B voortdurend veranderen, blijft echter zelve onveranderd.

Dit is echter een eenzijdig geval van het meer algemeene n.l. dat zoowel A als B verandert, m.a.w. A oefent op B een invloed uit en B op A waardoor dus met A, B verandert en omgekeerd. Is de verandering van een dezer voor de berekening te verwaarloozen zoo kan men van een eenzijdige beïnvloeding spreken, die echter als zoodanig logisch gesproken niet eenzijdig mag worden opgevat. Men heeft hier alleen met een verschuiving van den nadruk te doen. Deze wederkeerigheid nu is ook weer in verschillende mate waar te nemen.

Het algemeene geval der wederkeerigheid is ook hier weer, dat de invloed van A op B qualitatief en quantitatief verschillend is van die van B op A. 1) Men kan nu door abstractie dus door verwaarloozing, dus door beperking van het algemeene geval van de verandering van B door de invloed van A en die van A door B — wat evenzeer een eenzijdigheid en daarmede onlogisch is — aan den invloed van A op B in quantitatieve zoowel als qualitatieve zin — afgezien van het richtingsverschil — die van B op A gelijkstellen waarbij men dus het principe van actie gelijk aan reactie verkrijgt in den meest beperkten zin, waarbij dus wordt aangenomen, dat de invloed tusschen A en B werkende eigenlijk buiten deze omgaat in zooverre ze er zelf niet door veranderd worden. 2) Hiermede heeft men dan het beginsel der mechanische verklaring, waarbij iedere verandering van betrekking tusschen twee dingen teruggebracht kan worden tot dit principe van actie gelijk aan reactie, waarbij echter, wil de wederzijdsche invloed qualitatief en quantitatief dezelfde zijn volkomen elasticiteit, d.w.z. totaal gelijke wedergave der invloed worden aangenomen.

---

1) Een verandering en daarom gaat het hier, is bepaald door de verandering in qualiteit en quantiteit.

2) Anders toch moesten ze verschillend wezen omdat A en B verschillend zijn.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Men ziet echter duidelijk, dat dit eenzijdige verbijzonderingen zijn van het algemeene geval. 1)

Minder eenvoudig, maar meer algemeen is het wanneer men ook een qualitatieve en daarmede quantitatieve verandering der invloed beschouwt zooals bijv. onmiddellijk bij de botsing van niet volkomen veerkrachtige lichamen, waarbij dus een gedeelte der oorspronkelijke werkzaamheid zich in andere omzet.

In iedere wederkeerigheid ligt echter een weerstreving opgesloten.

B laat zich door A niet eenzijdig veranderen maar geeft die verandering geheel of gedeeltelijk terug in denzelfden zin, omdat eenzijdige bepaalde verandering een verloochening is van de verhouding (bv. eenparige rechtlijnige beweging). Zoo laat zich een voorwerp niet drukken, zonder dien druk terug te geven.

Evenzoo laat zich een systeem niet in zekeren zin veranderen zonder daarop te reageeren, d.w.z. zich tegen die verandering te verzetten.

In chemischen zin is nu die teruggave zichtbaar in de reactie welke een gevolg is van de actie.

Voor chemische verandering komt dit principe der wederkeerigheid uit in het beginsel van bewegelijke evenwicht van VAN 'T HOFF en LE CHATELIER.

Wanneer ik dus een invloed uitoefen op een systeem, zoo zal zich dit ook chemisch veranderen zóó, dat het zich in evenwicht stelt met dien invloed 2) m.a.w. in meerdere of mindere mate opheft.

Zoo wanneer aan een chemisch systeem warmte toegevoerd

---

1) Wat weer zeggen wil, dat we in werkelijkheid met een bepaalde nadruk te doen hebben, die we ter berekening in een eenzijdigheid omzetten. De vooropgestelde gelijkheid toch der zich bijv. mechanisch beïnvloedende deeltjes is zelve onwerkelijk.

2) Typische voorbeelden hebben we in de reacties welke vroeger aan een praedisponeerende verwandschap (BERZELIUS) werden toegeschreven; een stof verteert zoodat een andere ontstaat welke de typische invloed der eerste door binding opheft (bijv. alkali, zuur).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

wordt zal deze een verandering teweegbrengen, welke een tegenverandering in 't leven roept, zijnde eene welke warmte verbruikt.

Het principe der wederkeerigheid, inhoudende, dat iedere werking tegenwerking ondervindt, duidt onmiddellijk aan, dat iedere zich uitbreidende werkzaamheid ieder oogenblik een tegenwerking moet ondervinden, m.a.w. dat een kracht zich niet met oneindige snelheid kan voortplanten. We zien, dat hierin ook het relativiteitsprincipe ligt opgesloten.

Het is hier niet de bedoeling dit naar alle zijden te beschouwen, maar we willen het in de eerste plaats op de chemische verandering toepassen.

Hierbij treedt in meerdere mate de wederzijdsche verandering op den voorgrond, m.a.w. wanneer twee stoffen A en B zich verbinden, zijn beide veranderd of het in chemische binding tredende atoom wijzigt alle direct of indirect daarmede verband houdende anderen. Men is ook hier geneigd deze wijziging alleen toe te schrijven aan de veranderingen in binding tusschen de atomen, dit echter voert tot het onjuiste begrip als zoude in een verbinding de atomen als zoodanig aanwezig zijn. Nu moet echter door de binding de eigenschappen der atomen, d.w.z. hunne verhouding, werkzaamheid tegenover elkaar en anderen, gewijzigd worden, maar de eigenschappen van het atoom bepalen het als zoodanig, d.w.z. in zijn meerdere of mindere realiteit. Inderdaad weten we van een verbinding A B alleen dat daarin B zich als factor voordoet. A-B is niet eenvoudig een som van A en B maar B is daaruit onder omstandigheden als B te verkrijgen of in andere verbindingen in te voeren waarbij het zich dan op dezelfde wijze gedraagt als wanneer het als B direct daaraan gekoppeld werd.

B doorloopt dus in alle mogelijke verbindingen alle mogelijke metamorphosen 1) waarbij het steeds verandert. Ieder nieuw atoom in een verbinding ingevoerd geeft een andere

1) Het is dan ook een realiteit welker bestaan in een zeer sterke wisseling wortelt

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

verbinding en wijzigt dan het geheele systeem. Maar ook menging van twee stoffen, verandering van „omstandigheden" 1) (lees: invloeden) verandert de onderlinge verhouding en daarmede de betrekking met andere stoffen.

Absolute indifferentie is niet mogelijk; beïnvloeding vindt altijd in meerdere of mindere mate plaats.

Het oplossen bijv. zelf is al een verschijnsel van neiging tot onderlinge zelfverdeeling, die als 't ware aan de vereeniging voorafgaande gedacht kan worden. Het is dan ook een bekend verschijnsel, dat physische menging en chemische vereeniging niet altijd te onderscheiden zijn en zeker niet te scheiden. Beide zijn uitingen van betrekking of verhoudingsverandering welke de stoffen in hunne eigenschappen ondergaan en openbaren en welker meerdere of mindere intensiteit aanleiding geeft tot de onderscheiding van chemische en physische verandering. Het behoeft geen nader betoog, dat de aanname eener constante onafhankelijke valentie in 't geheel geen rekening houdt met de veranderingen der binding (lees: verhouding) door de andere aard der atomen; alzoo evenzeer een abstractie is van het algemeene geval.

In het natuuronderzoek blijken altijd de primaire vooronderstellingen, langs induktieve weg verkregen, uitteraard te beperkt te zijn om zich lang staande te houden. Beperkt zijn en uiteraard, omdat de eerste kennis altijd slechts de meest ingrijpende zichtbare veranderingen opmerkt en de daaruit te abstraheeren algemeenheid alleen met deze veranderingen rekening houdt.

Langs deductieven weg — natuurlijk ook door de ervaring van eeuwen als resultaat verkregen — kan men met behulp der denkleer de meest algemeene vorm 't eerst opstellen en daarmede, zich bij onze tegenwoordige kennis aansluitende noodzakelijke beperkingen, invoeren.

Zoo bijv. zal ieder atoom in een verbinding ingevoerd de samenstelling in hare verhoudingen geheel veranderen,

1) Wat er om staat, maar mede in betrekking is.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

echter zal het experiment uit te maken hebben, welke daarin voorloopig hoofdzaak en welke daarin te verwaarloozen zijn.

Omtrent de waardigheid van een element is dus apriori alleen te zeggen dat zij afhankelijk is van omstandigheden; maar de ervaring leert, dat zij bij benadering in vele gevallen constant is.

Zoo is de koolstof ten opzichte van waterstof en halogenen in CH_4 en CX_4 vierwaardig, daarentegen in triphenyl methyl en tribisphenylmethyl ongeveer driewaardig.

Vraagt men zich af waardoor dat zoo is, zoo zal men tot de gevolgtrekking moeten komen, dat de phenylgroep meer energie met het C-atoom uitwisselt dan bijv. H, waardoor de C maar drie phenylgroepen en daarentegen vier waterstofatomen kan binden (tevens is hier het qualiteitsverschil tusschen H en de phenylgroep van belang).

Toevallig — en, met het aantal elementen en mogelijke toestandsveranderingen, in afnemende mate — zou het wezen als nu de koolstof door zegge drie elementen juist geheel verzadigd was en evenzoo de elementen door de koolstof, m.a.w. wederkeerige verzadiging optrad.

Onder omstandigheden kan dit het geval zijn, zoodat de totaal verzadigde toestand eener stof als moment in zijne verhouding tot anderen optreedt.

Is onder de gegeven omstandigheden dit niet het geval — en zoo is de meest waarschijnlijke toestand — dan kan deze verzadigingstoestand door menging met een andere stof dus door diens invloed optreden. Deze andere stof werkt dan als negatieve katalysator, zoodat deze laatste niet aan binding eener positieve zijn bestaan verschuldigd behoeft te zijn. 1)

Ook zijn er verbindingen mogelijk, die van nature slechts weinig door omstandigheden en katalysatoren veranderen en dezulken naderen dan in meerdere mate die stoffen welke uiteraard inactief zijn.

---

1) Uit deze algemeene beschouwing blijkt dus, dat, door de toevoeging van een stof aan een andere, deze laatste in een inactieven toestand kan komen, zoodat de eerste als negatieve katalysator optreedt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Aan den anderen kant kan een stof door eens anders invloed uit zijn verzadigden toestand gebracht worden, waarbij dan opheffing en vorming van vrije chemische energie voorondersteld is, waardoor de eerste dan òf tegenover de tweede (geval van verbinding) òf tegenover een derde zich onverzadigd gedraagt (geval van katalyse). Hierbij verschijnt dus de verbinding als een extrême zich verkeerend geval van katalyse of beïnvloeding. Daarmede is het tevens begrijpelijk, dat dikwijls met de derde stof de reactie voor 't eerst mogelijk wordt, terwijl de mogelijkheid aan den anderen kant mathematisch noodzakelijk toeneemt met het aantal componenten.

De zoogenaamde weerstand is ook hier niets anders dan de gebonden chemische energie welke door den katalysator in vrije chemische energie wordt omgezet en de vrije chemische energie, welke veranderd wordt. 1)

Wanneer gezegd wordt, dat de mogelijkheid eener reactie met het aantal componenten toeneemt, slaat component zoowel op intermolekulaire als intramolekulaire systemen en daarmede is het tevens begrijpelijk, dat waar de natuur fijngevoelige systemen zooals de georganiseerde wezens op te bouwen heeft, deze uitteraard gecompliceerd moeten uitvallen, waarbij de natuur over allerlei hulpmiddelen beschikt om ze de noodige graad van gevoeligheid te kunnen geven. Deze hulpmiddelen moeten zulke zijn, welke de chemische reactie's naar alle kanten kunnen wijzigen, dat zijn dus in de eerste plaats gecompliceerde molekulen, verschillende verdeelingstoestanden (suspensie, kolloid, oplossing, ionisatie) daarnaast verschillende „zintuigen" van de gevoeligheid : enzymen hetzij dan endo of exoenzymen, die als meer

---

1) Armstrong keerde juist de geheele kwestie om, door te zeggen, dat twee zuivere stoffen niet op elkaar in kunnen werken maar altijd een derde als electrolyt erbij moest komen, zoodat ieder chemisch proces een omgekeerde electrolyse was.

Chem. News 1883, 47, 70.
1885, 51, 150.
52, 135, 155.

Zie bijv. A. Lam, Dissertatie Groningen, 1888.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

of min onafhankelijke differentiaties van het protoplasma voor een bepaald doel geschikt zijn evenals onze gewone zintuigen.

Zoo blijkt ook dit een bescherming tegen vergiften, waarbij door koagulatie het vergif zich zelf onschadelijk kan maken of het organisme op andere wijze er zich tegen tracht te vrijwaren.

Keeren we terug tot een systeem van drie componenten dan kan één daarvan als katalysator beschouwd worden, wanneer deze zelve niet aan de reactie mede doet in dien zin, dat scheiding der oorspronkelijke componenten van den katalysator optreedt. Verandering treedt natuurlijk wel in, waarom dan óok het begrip „onveranderd" hier ook niet op den katalysator van toepassing is.

Om te beginnen bevindt de katalysator zich na de reactie in een ander medium en is al uit dien hoofde veranderd.

Men kan echter zeggen, dat de katalysator alleen een inwendige verandering ondergaat, welke geen uitwendige in den zin van binding van andere atomen of molekulen ten gevolge heeft, terwijl de geactiveerde stof wel chemische verandering in den zin van verbinding of ontleding ondergaat. Voor zooverre de katalysator als physische verdeeler niet voldoende invloed heeft om de reactie tot stand te brengen moet deze aan chemische werking worden toegeschreven.

Men kan zich denken, dat de katalysator door zijn chemische krachten een verandering in een andere stof teweegbrengt zoodanig, dat nog geen verbinding optreedt al is deze doel, omdat de affiniteit oorzaak is der verandering.

Treedt de verbinding wel in dan streeft de katalysator als katalysator zijn doel voorbij en is dus blijkbaar in staat den toestand van het geactiveerde molekuul zoodanig te wijzigen, dat verbinding kan intreden. De gunstigste werking is dus deze, waarbij de verbinding nog juist niet intreedt. Men ziet ook hier de wederkeerigheid en de zelfweerstreving, de oorspronkelijk vrijkomende energie wordt nu weer door den katalysator gebonden. Door wijziging der omstandigheden kan echter de gunstigste toestand, waarbij het optimum der werking ligt weder hersteld worden.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De werking van den katalysator is dus hiermede duidelijker te maken, is deze C, in staat de verbinding tusschen A en B te bewerken zoo is het meest algemeene geval, dat hij dit doet door zijne neiging om zich zoowel met A als met B te vereenigen, waarin hij, niet slagende, indirect oorzaak is van de verbinding van A en B.

Wanneer we de in dit werk besproken katalytische werking beschouwen zoo zien we, dat een katalysator zooals het $AlCl_3$ 1) zoowel o.a. een koolwaterstof als een halogeenverbinding kan activeeren, het moet dus een dubbelzijdig karakter dragen. 2) Men kan dit toeschrijven aan de groote tegenstelling tusschen Cl en Al welke in het $AlCl_3$ gedeeltelijk slechts is opgeheven.

Daardoor bestaat nog een neiging zich met het halogeen van alkylchloride te vereenigen, welke echter in de meeste gevallen niet tot verbinding kan voeren en alleen een activeering tengevolge heeft. Alleen wanneer zooals in $C_6H_5CCl_3$, $(C_6H_5)_3CCl$ en $CCl_2 = CCl\,CCl_3$, en waarschijnlijk ook in de zuurhalogeniden 3) de halogeenatomen van nature al actief zijn, zoo kan de katalysator als 't ware zijn zin doordrijven en zich met het halogeen tot zoogenaamde dubbelverbindingen vereenigen.

De zetel dezer werking kan men als in het Al geaccentueerd denken ofschoon deze eigentlijk in het geheele molekuul zit.

Aan de andere zijde is het ook een karaktertrek van het $AlCl_3$ neiging te hebben voor meer „positieve" elementen waardoor het bijvoorbeeld ook in staat is het waterstofatoom in benzol te activeeren zoodat dit in den toestand $C_6H_5—H$ zich b.v. aan het aethyleen kan binden. 4)

1) Deze beschouwingswijze is op talrijke andere katalysatoren over te dragen.

2) Wat in meerder of mindere mate bij alle chemische verbindingen uitteraard het geval is voor zooverre de componenten hun zelfstandig karakter in meerdere of mindere mate behouden hebben.

3) Waarin de C = O-groep zoozeer verborgen is, dat deze zeer waarschijnlijk niet de oorzaak der $AlCl_3$ binding is.

4) Dat daarmede een evenwichtsverschuiving in het benzol als ringsysteem gepaard gaat spreekt van zelf, deze echter is van weinig of geen belang bij deze additie van het benzol. (Zie ook Böeseken Versl. Kon. Ac. Amst. 24 Febr. 1912, pag. 1027).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De zetel van deze werking kan meer speciaal in de halogeenatomen gezien worden.

We zien dus, dat het $AlCl_3$ een in zich dubbelzinnig of tegenstrijdig karakter draagt in zooverre het neiging tot verbinding heeft voor elkaar overigens tegengestelde verbindingen. Men kan dus die werking in 't algemeen bij metaalhalogeniden verwachten; inderdaad wordt dat ook bij verschillende geconstateerd, echter niet algemeen, omdat het halogenide, wil het katalytisch werken, voldoende onverzadigd moet zijn om de bovengenoemde activeeringen te veroorzaken, aan den anderen kant niet zoo onverzadigd, dat het zich er mede verbindt.

Ook de activeering van de C-O binding kan aan een dergelijke neiging worden toegeschreven meer speciaal van het Al in $AlCl_3$, waarbij dit echter door verbinding met aether, nitrobenzol en dergelijken verzwakt moet worden en dus treedt in vele gevallen ook verbinding met de C-O binding in.

Zooals zal worden aangetoond laten zich verschillende andere katalysatoren in de organische chemie ook onder dit begrip vatten.

Men zie hiermede hoe de dialektische beschouwingswijze onze kennis van een groep van verschijnselen niet alleen verheldert maar ook vergemakkelijkt.

Op 't oog schijnt hier de verandering in het $AlCl_3$ zelve verwaarloosd te zijn, dat is niet het geval, maar deze is zoo gering, dat alleen zeer losse additieproducten in 't algemeen zich kunnen vormen, deze zijn dus wel een gevolg maar in geenen deele oorzaak van de katalytische werking zooals gewoonlijk wordt aangegeven. De GUSTAVSON'sche verbindingen zijn dan misschien dergelijke verbindingen van het $AlCl_3$ met de koolwaterstoffen. Aan de andere zijde staat de vorming der verbinding wel degelijk in verband met de katalytische werking wat juist door de tegenstanders der „tusschenproductentheorie" geloochend wordt.

De neiging tot vorming van een verbinding moet dus voor een dergelijk geval van katalyse aanwezig zijn, het vormen van een verbinding onder bepaalde omstandigheden is dus

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

een aanwijzing voor de mogelijkheid der katalyse welke echter eerst snel verloopt, wanneer we de omstandigheden zoo kiezen, dat die verbinding zich juist niet vormen kan. Dat een dergelijke voorstelling niet geheel nieuw is moge uit het volgende gezegde van AUGUST KÉKULÉ blijken. 1)

„Mann kann sich denken, dass dahin während die Annäherung der Moleküle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Teil der Verwandschaftskraft durch die Atome des anderen Moleküls gebunden wird, bis endlich der vorher vereinigten Atome gang ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Moleküle sich trennen.

Bei dieser Annahme gibt die Auffassung eine gewisse Vorstellung von dem Vorgang bei Massenwirkung und Katalyse. Gerade so nämlich wie ein Molekül eines Stoffes auf ein Molekül eines anderen einwirkt so wirken auch alle anderen in der Nähe befindlichen Molekülen; sie locken den Zusammenhang der Atome. Das nächtst liegende Molekül wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung; die entfernter liegenden sind ihm dabei behilflich, sie erleiden während sie den Zusammenhang der Atome im andern Molekül lockern, selbst die gleiche Veränderung, sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat gewinnen sie ihren früheren Zusammenhang."

Hoewel nog eenigszins vaag ligt hier dezelfde gedachtengang in opgesloten.

Er is reeds op gewezen, dat bij de invoering van een atoom in het molekuul het geheele molekuul gewijzigd wordt, daarbij verandert dus de binding tusschen de atomen en daarmede tevens de vrije chemische energie.

Men kan zich n.l. denken, dat bij de vereeniging van twee elementen de vrije chemische energie, welke zich openbaart als tegenstelling tusschen deze twee, zich ten deele in gebonden energie omzet, ten deele vrij blijft, waarbij beiden echter naar qualiteit en quantiteit veranderd zijn. 2)

---

1) OSTW. KLASS. N°. 145, pg. 12, noot.

2) Waardoor de verbinding het karakter krijgt eener eenheid van betrekkelijke tegendeelen, welke dus in de natuurleer evenzeer zijn plaats verovert als in de denkleer.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

Men kan dus in zekeren zin van de enkelvoudige verbindingen eveneens een periodiek systeem opzetten, voor de meer gecompliceerde echter zouden deze in stukken verdeeld moeten worden omdat een atoom zijn invloed toch in de eerste plaats op de direct naastliggende uitoefent en daardoor in een groot molekuul zeer verschillende energetische toestanden op kunnen treden.

In verbindingen als HCl, HBr, HJ kan men aannemen, dat beide componenten in meerdere of mindere mate aan elkaar gelijk zijn geworden door de vereeniging, waardoor echter juist door de opheffing der aantrekkende tegenstelling de aantrekking minder sterk moet zijn geworden, m.a.w. er blijft altijd nog een zeker contrast bestaan als vrije chemische energie van de twee samenstellende atomen. Men ziet echter de invloed van het halogeen van af HCl tot HJ afnemen, terwijl die van de waterstof meer op den voorgrond treedt. Inderdaad werkt dan ook HJ als een sterk reductiemiddel.

Een ander gevolg van het wederkeerigheidsbeginsel is de wederkeerige dissociatie welke algemeen zegt: wanneer de stof A in B opgelost gedissocieerd is zoo moet ook de stof B in A opgelost gedissocieerd zijn. Welke der dissociatie de belangrijkste is hangt behalve van de chemische samenstelling ook van de verhouding af, waarin zij voorkomen. Zoo kan men zich denken, dat, wanneer een zout in veel water opgelost is, de dissociatie van het zout het belangrijkst zal zijn, echter bij toename van het zoutgehalte ook die van het water op zal treden. Een dergelijke aanname is in een bijzonder geval voor de verklaring van de werking der neutraalzouten op de inversie snelheid van rietsuiker gemaakt. Al kunnen we ook vooraf niets voorspellen van de mate dezer invloed, toch zal zij een belangrijke rol spelen, zoo bijv. bij de reactie's van geconcentreerde oplossingen van alkaliën, zuren, zouten. Daarbij is de ionisatie te beschouwen als een extrème geval van de activeering, waarbij dus de atomen betrekkelijk onafhankelijk van elkaar wordende, een electrische lading aannemen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Evenzoo zullen in iedere oplossing in 't algemeen verschillende soorten van molekulen voorkomen waarbij, afhankelijk van den aard van beiden en van de verdunning, één bepaalde soort op den voorgrond kan treden.

Evenmin als men een gas als uit deeltjes van dezelfde grootte bestaande kan beschouwen, hetgeen uit de proeven van THOMSON 1) voor de zuurstof al gebleken is, evenmin is dat bij de oplossing het geval.

Het meest algemeene is in deze ook weer de aanname, dat bij de wederzijdsche zelfverdeeling deze tot verschillende grenzen gaat, waarbij in geconcentreerde oplossing de verdeeling der meesten een minder ver gaande zal wezen dan voor een verdunde oplossing. Men heeft dus ook hier voor een bepaalde verdunning een maximum van een bepaalde grootte der deeltjes te verwachten.

Daarbij kunnen dus alle trappen van suspensie tot ionisatie verwacht worden. Kolloidale deeltjes bijv. zijn al in verschillende oplossingen door de TYNDALL'sche proef aangetoond, deze zullen ook wel een rol spelen bij het afwijkend gedrag van geconcentreerde oplossingen ten opzichte van de verdunningswet van OSTWALD, omdat de evenwichten behalve tusschen ionen en molekulen ook nog tusschen verschillende conglomeratie's van molekulen liggen.

Het is hier niet de plaats dit alles in den breede uit te spinnen, het doel was alleen er op te wijzen hoe de meest algemeene aanname, zich, in aansluiting met de gecompliceerde werking der natuur, als verklaring laat gebruiken, waarbij echter kennis der denkleer noodzakelijk is omdat dáárin alleen deze algemeene begrippen vervat zijn. Zij toch zijn ons vormen van denken, niet alleen voor het natuuronderzoek maar in 't algemeen, zoodat in deze zin aprioristische kennis der natuur mogelijk is voor zooverre deze zich logisch laat beschrijven en verhelderen.

1) Chem. News 103,265.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Rangschikking en Overzicht der Friedel en Crafts'sche Reactie.

§ 1. Verdeeling in groepen.

Groep I.

Condensaties onder afsplitsing van Halogeenwaterstof.

Beschouwt men zooals in de „Algemeene Inleiding" is aangegeven de katalytische werking van het $AlCl_3$ als een activeerende resp. dissocieerende, zoo laat zich de Friedel en Crafts'sche reactie gemakkelijk verdeelen in de volgende groepen, waarvan de eerste behandelt: de reactie tusschen verzadigde halogeenalkylen en aromatische koolwaterstoffen en derivaten. Men moet daarbij een activeering zoowel van benzol en derivaten als van halogeenalkyl aannemen, hetwelk zich bij de eerste door R—H laat afbeelden, bij de tweede als R—X.

Dat de aromatische koolwaterstof en derivaten als R—H geactiveerd zijn blijkt uit het voorkomen der tweede groep van verschijnselen, waarbij de aromatische verbinding zich als R—H addeert, bijv. aan $CH_2 = CH_2$ enz.

Wat het verloop der reactie betreft, daarbij kan men zich voorstellen, dat primair een additie der geactiveerde deelen plaats grijpt, hoewel in vele gevallen bij de inwerking van de actieve X op de H deze zich al van de R zal losmaken, in welk geval niet van intermediaire additie sprake kan zijn.

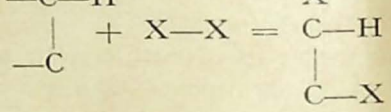
Is zij wel aanwezig zoo moet zij waarschijnlijk als volgt worden voorgesteld en is dan een aanwijzing voor het verdere verloop van het proces.

$$\begin{matrix} R—H \\ \vdots \quad \vdots \\ R^1—X \end{matrix}$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Ook de inwerking van halogenen moet met het oog op het feit, dat de C—H binding chemische energie vrij heeft gekregen bij de aromatische koolwaterstoffen als volgt gedacht worden: Primair zal aanlegging van X—X aan C—H plaats grijpen voor zooverre X. niet geheel in X en X gedissocieerd is, dus de activeering een dissociatie is geworden.

Men kan dan weer — indien met de inwerking van X—X het H atoom al losrukt vóór men van additie in chemischen zin spreken kan — intermediair de vorming van C—H
⋮ ⋮
X—X
aannemen. Het is nl. het waarschijnlijkste, dat zich de additie producten tusschen de geactiveerde bindingen vormen en niet bijv. in den zin van



§ 2.

De inwerking van halogeenalkylen is uitvoerig onderzocht door FRIEDEL en CRAFTS 1) de vinders der synthese en verder door AUSTIN 2), ALBRIGHT, MORGAN, WOODWORTH 3), GALLE 4), ADOR en RILLIET 5), JACOBSEN 6), GUSTAVSON 7), HEISE 8), KONOWALOW 9), SILVA 10), SCHRAMM 11).

Deze laatste onderscheidt zich van de anderen door zijne aanname, dat bij de inwerking van benzol op verbindingen als isobutylchloride, waarbij tertiair butylbenzol ontstaat,

---

1) Ann. Ch. Ph. (6) 1, 449 e. v.
2) Bull. 32, 12.
3) C. R. 86, 887.
4) Ber. 16, 1744.
5) Bull. 31, 224.
6) Ber. 14, 2624.
7) Ber. 11, 1251.
8) Ber. 24, 768.
9) J. Russ. 24, 457.
10) J. Ber. 1885, 685. Bull. 43, 317.
11) M. 9, 613. J. Ber. 1888, 836.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

intermediair een onverzadigde alifatische koolwaterstof gevormd wordt door afsplitsing van halogeenwaterstof uit butylchloride.

Het zal blijken, dat in de volgende groep van verschijnselen juist deze additie van aromatische verbindingen aan een sterker onverzadigde verbinding het hoofdkenmerk is.

Hier is het echter onnoodig, daar, zooals later bij de isomerisatie besproken zal worden, de omlegging van isobutyl- in tertiair butylchloride niet door HCl afsplitsing voorafgegaan behoeft te worden.

De wijze van uitvoering is bij al deze reacties ongeveer dezelfde, alleen is de door RADZIEWANOWSKI 1) voorgeslagene wijziging, zoowel van theoretisch als van practisch belang.

Men verkrijgt nl. bij de inwerking van alkylhalogeniden op aromatische koolwaterstoffen, zelfs wanneer deze laatsten in overmaat aanwezig zijn naast mono ook hoogere alkylverbindingen.

RADZIEWANOWSKI nu distilleerde het monoalkylderivaat af en behandelde de zoo achter geblevene hoogere producten opnieuw met $AlCl_3$ en aromatische koolwaterstof. Daarbij bleek weer voor een groot gedeelte omzetting plaats te grijpen in het monoalkylproduct.

Dit wijst er op hoe de FRIEDEL en CRAFTS'sche reactie naar een evenwicht streeft hetwelk door verandering van de concentratie der componenten te verschuiven is. Over het verloop der reactie zal bij de bespreking van de inwerking van $AlCl_3$ op koolwaterstoffen gehandeld worden.

Dat somtijds dergelijke splitsingen naar verschillende richtingen verloopen blijkt uit de onderzoekingen van SENKOWSKI 2) en BAUR 3).

Het is zeer twijfelachtig, of bij deze reacties ook additie-

---

1) Ber. 27, 3235, 28, 1138.
2) Ber. 23, 2413.
3) Ber. 27, 1611.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

verbindingen van $AlCl_3$ en alkylhalogenide of aromatische koolwaterstoffen als gevolg van de katalytische werking van $AlCl_3$ ontstaan. Met zekerheid zijn ze voor de gewone monoalkylhalogeniden niet geconstateerd, wel daarentegen bij de nu te bespreken zuurhalogeniden.

§ 3.

Van de zuurhalogeniden of meer speciaal de zuurchloriden zijn talrijke additieverbindingen bekend. 1) Deze kunnen beschouwd worden als ontstaan door een te sterke activeering van het uitteraard al actieve chloor, waardoor het $AlCl_3$ de gelegenheid heeft zich er mede te verbinden zooals dat bijv. ook bij $(C_6H_5)_3CCl$ en $CCl_2 = CCl\,CCl_3$ en $C_6H_5CCl_3$ is geconstateerd.

Om dus de gunstigste werking te krijgen moet men zoo mogelijk bij een temperatuur en in een oplosmiddel werken zoo, dat deze verbinding juist dissocieert alsdan is het optimum der activeering bereikt.

Voordeelen eener dusdanige verbinding zijn gelegen in de regelmatige werking, doordat het $AlCl_3$ als het ware in oplossing verkeert. Inderdaad krijgt men ook bijna quantitatieve rendementen wanneer men eerst het additieproduct maakt en daarop de aromatische koolwaterstof laat inwerken.

Deze reactie is bestudeerd door FRIEDEL en CRAFTS 2), BURCKER 3), SOLLSCHER 4), LOUÏSE 5), WOLF 6), ADOR en RILLIET 7), BAUM en V. MEYER 8), BOUVEAULT 9), PERRIER 10)

1) PERRIER. C. R. 116, 129. BÖESEKEN. Rec. 19, 19. 20, 103.
2) Ann. Ch. Ph. (6) 1, 507.
3) Ann. Ch. Ph. (5) 26, 466.
4) Ber. 16, 1680.
5) C. R. 96, 499.
6) Ber. 14, 2031.
7) Ber. 12, 2298.
8) Ber. 28, 3213.
9) Bull. (3) 17, 1021.
10) Ber. 33, 815.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

KRAGES, ALLENDORFF 1), COLLET 2), VERLEY 3), GAUTIER 4), WEGERHOFF 5), DEMUTH DITLIED 6), PAMPEL, SCHMIDT 7), KUNCKELL 8), KIPPER 9).

Zooals bij de bespreking der theoriën nader uiteen gezet zal worden, werd tot dusverre de vorming dezer verbindingen als oorzaak der katalyse aangezien en zoo die der GUSTAVSON'sche koolwaterstofverbindingen eveneens, welke dan als tusschenproduct verklaring zouden moeten gebracht hebben hetwelk reeds FRIEDEL en CRAFTS 10) bestreden.

Evenzoo reageeren $C_6H_5SO_2Cl$. 11) $C_6H_5SeO_2Cl$. 12) NH_2COCl. 13) $C_6H_5CH_2COCl$. 14) en cyclobutaancarboonzuurchloride. 15)

§ 4.

De alifatisch-aromatische halogeenverbindingen, meer speciaal het benzylchloride en de chlooraethylbenzolen reageeren gedeeltelijk niet als zoodanig direct op benzol in. Geheel of gedeeltelijk worden zij zoodanig geactiveerd, dat een H-atoom hetzij van hetzelfde als het halogeen dragende, hetzij van een naastbij liggend C-atoom wordt afgerukt onder HCl ontwikkeling eerst een onverzadigde verbinding

---

1) Ber. 31, 998.
2) Bull. (3) 15, 1100. 21,61. C. R. 125, 708.
3) Bull. (3) 17, 906. 19, 137.
4) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 388.
5) Ann. 252, 6.
6) Ber. 23, 3609.
7) Ber. 19, 2898.
8) Ber. 34, 124.
9) Ber. 38, 2490.
10) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 455.
11) BECKURTS OTTO Ber. 11, 2066.
12) CHABRIÉ Ann. Ch. Ph. (6) 20, 250.
13) GATTERMANN. Ann. 244, 56.
14) WEIL, FINZI, Blau M. 26, 977, 1119, 1149.
15) PERKIN, SINCLAIR. J. Soc. 61, 59.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ontstaat, die zich ten deele polimeriseert ten deele direct de aromatische koolwaterstof addeert en als zoodanig bij de tweede groep thuis behoort.

Deze polymerisatie wordt door de katalytische werking van het $AlCl_3$ zoodanig in evenwicht gehouden, dat ook altijd nog monomeer aanwezig is en zoo de reactie verloopt.

Bij het benzylchloride hebben we bijv.

$$C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5CH \longrightarrow + RH \longrightarrow C_6H_5\underset{R}{\overset{H}{C}}H$$

$$C_6H_5CH \rightleftarrows (C_6H_5CH)n$$

Dit benzyleen $(C_6H_5CH)n$ wordt altijd geconstateerd 1).

De oorzaak moet hier in de groote activiteit van het chloor gezocht worden, deze blijkt uit de onderzoekingen van ZINCKE 2), FRIEDEL en CRAFTS 3).

§ 5.

Bij de onverzadigde halogeenverbindingen, zooals de halogeenaethylenen treden dikwijls addities al of niet gevolgd door halogeenwaterstofafsplitsing op. Zoo verkreeg ANSCHÜTZ 4) met $(CHBr)_2$ en benzol dibenzyl en anthraceen, hetgeen ANSCHÜTZ en ELTZBACHER 5) ook uit tetrabroomaethaan en benzol verkregen. SCHRAMM 6) verkreeg dezelfde producten uit de broomstyrol en benzol, waarom hij zeer terecht aanneemt, dat het benzol zich eerst aan het $(CHBr)_2$ addeert.

$$CHBr. = CHBr + H.C_6H_5. = CH_2Br.CH\,Br.C_6H_5$$

---

1) SCHRAMM. Ber. 26, 1706. ZINCKE l.c. RADZIEWANOWSKI. Ber. 27, 3237. PERKIN HODGKINSON. J. Soc. 37, 726. FRIEDEL en CRAFTS. Ber. 6, 221. BOESEKEN. Rec. 23, 98. 22, 312.

2) Ber. 2, 737. 4, 298.

3) Ann. Ch. Ph. (6) 1, 477.

4) Ber. 16, 622. Ann. 235, 150, 299.

5) Ber. 16, 623.

6) Ber. 26, 1706.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

In 't algemeen zal zoo'n verbinding door de invoering van een phenylgroep weer gemakkelijker halogeenwaterstof afsplitsen evenals benzylchloride en de chlooraethylbenzolen, de zoo ontstane onverzadigde verbindingen kunnen dan weer benzol addeeren.

Zie ook DEMOLE 1), ANSCHÜTZ 2), ANGELBIS en ANSCHÜTZ 3) HANRIOT en GILBERT 4), WISPEK en ZUBER 5), SILVA 6).

§ 6.

Diesovereenkomstig vertoonen de meerwaardige halogeenverbindingen analoge afwijkingen en nog meer de chlooracetylchloriden en verbindingen als chloraal, waarbij nog additie van aromatische koolwaterstof aan de C=O groep kan plaats grijpen onder vorming van de groep R—C—OH. Deze gevallen zullen afzonderlijk behandeld worden.

De inwerking van meerwaardig halogeen acetylchloride is onderzocht door GAUTIER 7), COLLET 8) en DELACRE 9).

Meer uitvoerig onderzocht KUNTZE-FECHNER 10) de reactie tusschen benzol en as.trichlooraethaan, daarbij bleken verschillende producten te ontstaan, echter geen as. triphenylaethaan.

Men kan zich voorstellen, dat de invoering van veel phenylgroepen ten slotte de C—C binding van het aethaan zoo zwak maakt, dat door $AlCl_3$ gedeeltelijke splitsing teweeg wordt geroepen, waardoor de verschillende stukken op ver-

---

1) Arch. ph. nat. (3) 3, 32. C. C. 1880, 6. J. Ber. 1880, 474. J. Ber. 1873, 376. 1874, 415.
2) Ann. 235, 299.
3) Ber. 17, 165.
4) C. R. 98, 525.
5) Bull. (2) 43, 588. J. Ber. 1883, 542.
6) Bull. (2) 35, 289. 41, 448. 48, 588.
7) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 381, 398. C. R. 103, 812.
8) Bull. (3) 17, 66.
9) Bull. (3) 13, 859.
10) Ber. 36, 472.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

schillende wijzen zich weder vereenigende aanleiding geven tot het ontstaan van talrijke producten, die niet direct uit het uitgangsproduct door substitutie of additie afleidbaar zijn.

COMBES 1) en DINNESMANN 2) onderzochten de inwerking van benzol op chloraal, daarbij bleek bij gewone temperatuur een lichaam $CCl_3.C\begin{matrix}-OH\\-H\end{matrix}.C_6H_5$ te zijn ontstaan hetwelk COMBES verkeerdelijk voor $C_6H_5.CCl_2.C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$ heeft aangezien.

Hierbij bleken evenals bij de meerwaardige halogeenaethanen reducties in te treden, die daaraan moeten worden toegeschreven, dat door de invoering der phenylgroepen, het halogeen zeer los wordt, zoodat bij de inwerking van een lichaam met actief H-atoom dit laatste soms alleen het halogeen als halogeenwaterstof afsplitst of door waterstof vervangt, zonder dat een phenylgroep intreedt, omdat het halogeen dragende C-atoom niet voldoende chemische energie heeft om een phenylrest te kunnen binden, wel echter een H-atoom. Reductie en afsplitsing van phenyl of doorbreken der C—C binding hebben dus een en dezelfde oorzaak.

We zullen zien, dat in sommige gevallen de herkomst van dit bewegelijke H-atoom is aan te geven.

Een duidelijk geval eener dergelijke reductie vond DELACRE 3) bij de inwerking van $AlCl_3$ op $(C_6H_5)_2CBrCOC_6H_5$ in benzol, waarbij $(C_6H_5)_2CHCOC_6H_5$ ontstond.

§ 7.

Bij de inwerking der meerwaardige halogeenverbindingen met één C-atoom is de reactie niet zoo ingewikkeld.

Methyleenchloride is onderzocht door FRIEDEL en CRAFTS 4) primair ontstaat daaruit met benzol benzylchloride en dus geeft het ook dezelfde reactieproducten zooals aldaar besproken is.

1) Ann. Ch. Ph. (6) 12, 271. C. R. 98, 678.
2) C. R. 141, 201.
3) Bull. (3) 13, 858.
4) Bull. (2) 41, 322. Ann. Ch. Ph. (6) 11, 263.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

LAVAUX 1) onderzocht de reactie meer uitvoerig. De vorming van dimethylanthracenen uit toluol en methyleenchloride schrijft hij toe aan het gevormde ditolylmethaan hetwelk met CH_2Cl_2 dimethylanthraceenhydruur zou geven en dat dan door CH_2Cl_2 gereduceerd tot demethylanthraceen, waarbij CH_2Cl_2 in CH_3Cl overgaat hetwelk dan met toluol xylol levert.

Ging hij van een bepaald ditolylmethaan en wel para uit zoo verkreeg hij toch een mengsel van isomere dimethylanthracenen evenals uit CH_2Cl_2 en toluol. Waarschijnlijker is daarom, dat zich evenals bij benzylchloride eerst HCl afsplitst.

$C_6H_5CH_2Cl$ geeft daarbij C_6H_5CH waarbij twee molekulen zich kunnen vereenigen tot anthraceenhydruur, alvorens dat echter gevormd is zullen de H-atomen der orthoplaatsen, welke hierbij verhuizen, al zoo actief zijn geworden, dat zij door het actieve halogeen in $C_6H_5CH_2Cl$ of door het onverzadigde C_6H_5CH worden opgenomen, in beide gevallen onder vorming van toluol.

Evenzoo geeft $(C_6H_5CH)n$ bij distillatie toluol en anthraceen 2).

Evenzoo geeft toluol met CH_2Cl_2, $CH_3C_6H_4CH$, hetwelk dan het dimethylanthraceenhydruur in staat van wording aantast, onder vorming van dimethylanthraceen en xylol. Hetzelfde kan door $CH_3C_6H_4CH_2Cl$ geschieden minder waarschijnlijk door het niet zoo actieve CH_2Cl_2, dat zich bovendien eerder aan de meso C-atomen van het anthraceenhydruur derivaat zou hechten dan de veel meer energie noodig hebbende $C_6H_5CH_2$ groep.

Analoge verschijnselen hebben we bij de reactie tusschen chloroform en benzol.

Deze is onderzocht door FRIEDEL en CRAFTS 3) en meer uitvoerig door BÖESEKEN. 4)

---

1) C. R. 139, 976. 140, 44. 141, 354. 143, 687.
2) RADZIEWANOWSKI. Ber. 27, 3237, Ber. 26, 1706.
3) Ann. Ch. Ph. (6) 1489. 4) Rec. 22, 301.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Deze verbeterde de methode en onderzocht ook de mogelijke tusschentrappen $C_6H_5CHCl_2$, $(C_6H_5)_2CHCl$ in hun gedrag ten opzichte van benzol.

Daarbij bleek, dat C_6H_5CHCl evenals benzylchloride bij 0° al met $AlCl_3$ een analoge hars gaf.

Bij deze reactie speelt dus ook het C_6H_5CCl evenals bij benzylchloride het C_6H_5CH een belangrijke rol.

In ieder geval ontstaat zeer veel triplenylmethylchloride en diphenylmethaan, waarom Böeseken een splitsing van $(C_6H_5)_2CHCl$ in $(C_6H_5)_2CH_2$ en $(C_6H_5)_2CCl_2$ aanneemt, dit laatste zou dan triphenylmethylchloride geven. Dit is zeer wel mogelijk, alleen is het de vraag of zich wel veel $(C_6H_5)_2CHCl$ kan vormen en de snelheid van HCl ontwikkeling uit $C_6H_5CHCl_2$ niet veel grooter is dan de reactiesnelheid met een molekuul benzol.

Bij direct onderzoek bleek $(C_6H_5)_2CHCl$ onder invloed van $AlCl_3$ slechts hars te leveren.

Het is daarom waarschijnlijk, dat het C_6H_5CCl behalve benzol ook C_6H_5CHCl en $(C_6H_5)_2CHCl$ addeert op de wijze zooals later besproken zal worden, zoodat gehalogeneerde aethanen onstaan welke aanleiding tot splitsing der C—C binding kunnen geven en waarmede die verschillende producten in verband staan.

Zie verder Elbs en Wittich. 1)

Tetrachloorkoolstof kan alleen $C_6H_5CCl_3$ geven, hetwelk geen HCl op deze wijze kan afsplitsen zooals bij het $C_6H_5CH_2Cl$ en $C_6H_5CHCl_2$.

Het bleek mij, dat $AlCl_3$ er bij verwarming schijnbaar in oplost, waarbij misschien een verbinding ontstaat daarna echter begint het sterk te verharsen onder HCl ontwikkeling, waarbij we waarschijnlijk weer zoo'n reductieverschijnsel hebben.

Böeseken 2) vond de tusschentrappen $C_6H_5CCl_3$ (in

---

1) Ber. 18, 348.

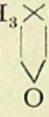
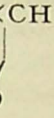
2) Rec. 24,1. Zie ook Friedel en Crafts Ann. Ch. (6) 14, 97.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

sporen) $(C_6H_5)_2CCl_2$ en het eindproduct triphenylmethylchloride.

Bij broom en chloorbenzol worden slechts twee halogeenatomen vervangen. 1)

Zie verder GOMBERG 2), GOMBERG en VOEDISCH 3), TOUSLEY GOMBERG 4) SCHMIDLIN HOGDSON 5), BOËSEKEN 6).

Met p. kresol geeft CCl_4  met $CHCl_3$  7), 8).

§ 8.

De inwerking van halogenen op aromatische koolwaterstoffen onder invloed van katalysatoren als $AlCl_3$ laat zich ook opvatten als het gevolg van een activeering zoowel van het halogeen als van aromatische koolwaterstof. Als denkbaar tusschenproduct fungeert dan R—C—H

Cl—Cl

PAGE 9) vond reeds, dat sommige verbindingen in hunne hoogere verbindingstrappen werkten zoo bijv. $MoCl_5$ wel en $MoCl_3$ niet. Men kan ook hier aannemen, dat het $MoCl_3$ katalysator is maar zeer zwak, zóó, dat eerst de optimumactiveering, welke dus zeer dichtbij den toestand van verbinding der geactiveerde stof en den katalysator ligt, voldoende is, waardoor het dus den schijn wekt alsof de verbinding werkt terwijl we in 't gebied zijn waarin de verbinding juist gedissocieerd is, dus een grensgebied.

---

1) NORRIS SANDER Am. Ch. J. 25, 54. NORRIS GREEN Am. Ch. J. 26, 492. 30, 392. GOMBERG, CONE Ber. 39, 1461.
2) Ber. 37, 1626.
3) J. Am. Soc. 23, 177.
4) J. Am. Soc. 26, 1516.
5) Ber. 41, 430.
6) Rec. 26, 285. 27,5.
7) Ber. 39, 4148.
8) Ber. 35, 465.
9) Ann. 225, 199. J. Ber. 1804, 469.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

In wezen begint dit al samen te vallen met het geval, dat de verbinding (bijv. Mo Cl_5) op de aromatische koolwaterstof inwerkt, omdat daarbij toch ook een zekere vrije chemische energie, een zekere activiteit der te reageeren atomen wordt aangenomen, die dan door den invloed van de rest van het molekuul ten opzichte van vrij halogeen, kwalitatief zoodanig gewijzigd is, dat binding met de aromatische koolwaterstof kan optreden.

Men kan verder aannemen, dat katalysatoren als $FeCl_3$ en $AlCl_3$ sterk genoeg zijn om zoowel de aromatische koolwaterstof als het halogeen te activeeren en daarom kernsubstitutie geven, zoodat we een reactie hebben tusschen R—H en X—X, beiden geactiveerd en als grensgeval gedissocieerd. 1)

Anderen zooals het licht activeeren alleen het halogeen 2) en geven met benzol een hexaadditieproduct.

Aangezien het licht 3) zoowel als PCl_5 4) de ketensubstitutie bevorderen, terwijl de kernsubstitutie of additie niet plaats grijpt, moet men aannemen, dat het licht, PCl_5 en andere katalysatoren als sterk zwavelzuur en door binding verzwakt $Al Cl_3$ ook in staat zijn de H-atomen of de keten te activeeren, waardoor de substitutie snel verloopt.

Of nu het verloop der substitutie in benzol zoo is als door Böeseken is aangenomen 5), nl. dat door een halogeenadditie potentiaal stijging plaats vind en het zoo verkregen molekuul rijker aan energie is, dan het mengsel C_6H_6 en Br_2 bijvoorbeeld, welk additieproduct dan weer in C_6H_5 Br + HBr zal overgaan welk systeem weer op een lager potentiaal vlak zal liggen dan $C_6H_6 + Br_2$ zoodat ten slotte toch

---

1) Muller. Z. 1862, 99. Muller. J. Soc. 1892, 1023. Gustavson. Ber. 10, 97. Aronheim. Ber. 8, 1400.
2) Böeseken. Versl. Kon. Ac., Amst. 1912, 1035.
3) Schramm. Ber. 18, 616.
4) Erdmann. Ann. 272, 150.
5) Versl. Kon. Acad., Amsterd. 1912, 1027.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

een vermindering van vrije energie is ingetreden, is niet gemakkelijk uit te maken.

Men kan toch het verloop zoo aannemen, dat terwijl oorspronkelijk halogeen en benzol betrekkelijk indifferent ten opzichte van elkaar blijven bestaan omdat de drijvende kracht, zijnde het verschil in vrije chemische energie van halogeen en benzol, niet voldoende is, dat door $AlCl_3$ in beiden op de wijze zooals in de ,,Algemeene Inleiding'' door mij is aangegeven wordt geaccentueerd. Kwalitatief wordt het contrast tusschen halogeen en benzol daardoor eerder kleiner dan grooter, maar de hoeveelheid vrije chemische energie wordt bij beide grooter en deze streeft naar uitwisseling, daarbij komen beiden in den toestand C—H waarin de contrasten

$$\overset{\cdot\cdot}{X}—\overset{\cdot\cdot}{X}$$

meer en meer elkaar gelijk worden, de energieuitwisseling tusschen C—X en H—X is zoo groot, dat die tusschen C—H en X—X ophoudt en het molekuul valt uiteen in C X en H X.

Van een additieproduct is hier alleen te spreken als moment in de toestandsverandering, welke daardoor geleidelijk en zonder potentiaalsprong verloopt zoo, dat de vrije energie minder wordt. 1) Echter niet de vrije energie van het stelsel $C_6H_6 + X_2$, want dit kan wel, maar behoeft volstrekt niet, maar de vrije energie van het stelsel $C_6H_6 + X_2 + AlX_3$ hetwelk een heel andere is, die we echter geneigd zijn te verwisselen met die van $C_6H_6 + X_2$.

Voor verdere litteratuur zie: HOLLEMAN ,,Directe Einf. von Subst. in den Benzolkern'' VAN DER LINDEN 2), MARKOWNIKOFF. 3)

---

1) Dat minder symmetrische en meer kernonverzadigde koolwaterstoffen als naphtaline, halogeen kunnen addeeren is geconstateerd. Deze behoeven echter geen tusschenproducten bij de substitutie te wezen.

2) Rec. 30, 305.

3) J. Russ. 35, 1023, CC 1904, I 1345.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 9.

De anorganische halogeenverbindingen werken in de meeste gevallen analoog aan de organische. Zoo bijv. $COCl_2$ onderzocht door FRIEDEL en CRAFTS 1), ADOR en RILLIET 2), SMILES en HILDITCH 3). Oxalylchloride door STAUDINGER 4), LIEBERMANN en ZSUFFA 5).

Het $(CO\ Cl)_2$ splitst zich onder invloed van $AlCl_3$ gedeeltelijk in $COCl_2$ en CO, dit is dus ook een gevolg van de dissocieerende werking, waarbij de Cl-atomen naar één C-atoom worden gedrongen. SO_2Cl_2 vertoont een analoog verschijnsel, alleen is hier splitsing in SO_2 en Cl_2, vandaar dat ook de reactieproducten daarvan met aromatische koolwaterstoffen verkregen worden.

SO_2Cl_2 zoowel als SO_2 verbinden zich met $AlCl_3$, het systeem is uitstekend onderzocht door RUFF 6), welke tevens de juiste opvatting van de werking van het $AlCl_3$ gaf. Zie verder TÖHL en EBERHARD 7), BÖESEKEN 8).

$SOCl_2$ wordt niet door $AlCl_3$ gesplitst, maar alleen geactiveerd. Zie: SMILES en LE ROSSIGNOL 9), SMILES en BARN 10), HILDITCH en SMILES 11), KNOEVENAGEL en KENNER 12), GAZDAR en SMILES 13), BÖESEKEN 14) 15).

---

1) Ann. Ch. Ph. (6) 1, 517.
2) Ber. 12, 2302.
3) Proc. 23, 161.
4) Ber. 41, 3558.
5) Ber. 44, 202.
6) Ber. 35, 4469.
7) Ber. 26, 2941.
8) Rec. 30, 381.
9) J. Soc. 89, 696. J. Soc. 93, 745. Proc. 22, 87. 24, 61. 23, 161.
10) J. Soc. 91, 1118.
11) Ber. 41, 4113.
12) Ber. 41, 3315.
13) J. Soc. 97, 2248.
14) Rec. 29, 315.
15) Dat een lichaam R—Cl niet in R en Cl gedissocieerd behoeft te zijn blijkt uit het gedrag van C_2Cl_6 tegenover benzol hetwelk ook chloorbenzol geeft terwijl C_2Cl_6 door $AlCl_3$ niet gesplitst wordt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De hierbij ontstaande verbindingen R_2SO_2 en R_2SO kunnen uit hoofde hunner onverzadigde S = O binding daaraan nog RH addeeren evenals de C = C binding in aethyleen. De verklaring welke tot nu toe gegeven werd en waarbij additie van HCl tot $S\begin{matrix}—OH\\—Cl\end{matrix}$ werd aangenomen, is zoowel overbodig als onjuist. De nadere bespreking valt dan ook onder de additiereacties.

PCl_3 reageert ook volgens

$$PCl_3 + H — R = R.PCl_2$$

de reactie blijft echter hierbij staan en slechts in zeer geringe mate wordt soms R_2PCl geconstateerd.

Om tot deze lichamen te geraken moet men $RPCl_2$ met kwikphenyl behandelen. De onderstelling van FRIEDEL en CRAFTS als zoude $AlCl_3$ en RH gelijk R—$AlCl_2$ en dus ook als RHg werken treft dus hier geen doel.

De reactie is gevonden door FRIEDEL en CRAFTS 1) en uitvoerig onderzocht door MICHAELIS 2), MICHAELIS en PANECK 3), MICHAELIS en LINK 4), DÖRKEN 5).

$POCl_3$ 6) reageert niet op benzol, dit vormt dan ook een zeer stevige verbinding met $AlCl_3$.

$PSCl_3$ 7) wel, of dit een verbinding met $AlCl_3$ vormt is niet bekend, dit is wel van belang om te weten te komen of de verbinding hier in verband staat met de activiteit der chooratomen.

De inwerking van zwavel-chloorverbindigen is onderzocht door FRIEDEL en CRAFTS 8), meer uitgebreid door BÖESEKEN 9), er ontstaat hierbij altijd zwavel, hetwelk op

---

1) Revue Scientif 2 Mars 1878. Ann. Ch. Ph. (6) 1, 531.
2) Ber. 12, 1009. Ann. 293, 196, 199. 315, 43. Ber. 10, 627. 17, 1273. 18, 898.
3) Ber. 13, 653.
4) Ann. 207, 208.
5) Ber. 21, 1505.
6) CASSELMANN. Ann. 98, 220.
7) MICHAELIS. Ann. 293, 200.
8) Ann. Ch. Ph. (6) 1, 530.
9) Rec. 24, 210. 30, 116.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

haar beurt weer op de aromatische koolwaterstof kan inwerken, deze wordt echter later besproken.

Voor zooverre de inwerking op S_2Cl_2 eerst aanleiding geeft tot het ontstaan van R—S—Cl kan hierbij zoowel additie
‖
S
aan de S plaats grijpen als vervanging van Cl door R.

Volgens het onderzoek van BÖESEKEN 1) kan het SCl_2 als zoodanig reageeren en is althans bij O° geen mengsel van S_2Cl_2 en SCl_4 2).

Zie ook FRIEDEL en CRAFTS. 3)

De katalytische verschijnselen van $AlCl_3$ in de anorganische chemie zijn door RUFF en PLATO l.c. onderzocht, daarbij bleek het $AlCl_3$ door de activeering van Cl-atomen in $SOCl_2$ en SO_2Cl_2 als in Cl_2 allerlei niet of langzaam verloopende reacties met metalloïden en metaalsulfiden te versnellen.

GROEP II.

CONDENSATIES, WAARBIJ DE AROMATISCHE VERBINDING ADDENT IS.

We komen nu tot een andere groote groep van reacties van het $AlCl_3$, waarbij dit oorzaak is, dat het geactiveerde molekuul hetzij aromatische verbinding of halogeenverbinding zich aanlegt aan een onverzadigde binding tusschen koolstof en koolstof, zuurstof of stikstof.

Deze reacties zijn dus een natuurlijk gevolg van de in de „Algemeene Inleiding" gegevene werkingswijze der katalyse door $AlCl_3$.

Men krijgt dus :

---

1) Rec. 24, 211.
2) RUFF en FISCHER, Ber. 36, 418. Zie ook RUFF en PLATO. Ber. 34, 1756.
3) Ann. Ch. Ph. (6) 1, 530.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

$$RH + C{-}C \longrightarrow RC{-}CH$$
$$RX + C{-}C \longrightarrow RC{-}CX$$
$$RH + C{-}O \longrightarrow RC{-}OH$$
$$RH + C{-}N \longrightarrow RC{-}NH$$

Hierbij behoeft de onverzadigde binding geen zoogenaamde dubbele binding, maar kan ook een ringbinding zijn, bijv. voor de C—C binding in cyclopropaan of de C—O binding in lactonen en anhydriden.

Tot dusverre werden deze reacties toegeschreven aan intermediaire additie van halogeenwaterstof, waarbij de zoo ontstane halogeenverbinding evenals die in de vorige groep zouden werken. Ofschoon in sommige gevallen misschien juist, is zij in andere overbodig en in vele beslist onjuist.

§ 10.

Men zie voor dergelijke addities aan de C—C binding FRIEDEL en CRAFTS 1), BALSOHN 2), ESSNER 3), SILVA 4), ESSNER en GOSSIN 5), GATTERMANN, FRITZ, BECK 6), ADAM 7), SCHRAMM 8), deze is de eerste geweest welke directe additie van benzol aan aethyleen aannam en het zelfs bij de reacties van halogeenalkylen, alwaar het onjuist is, wilde doorvoeren, na hem waren RADZIEWANOWSKI 9) en ADAM deze meening toegedaan.

Zie verder SCHRAMM 10), SILVA 11).

Sterk zwavelzuur kan de additie van toluol aan styrol

---

1) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 455.
2) Bull. (2) 31, 539. 34, 635.
3) Bull. (2) 36, 130.
4) Bull. (2) 35, 289.
5) Bull. (2 42, 253.
6) Ber. 32, 1125.
7) Bull. (2) 47, 689. 49, 101. Ann. Ch. Ph. (6) 15, 252.
8) J. Ber. 1888, 838. M. 9, 313.
9) Ber. 27, 3237.
10) Ber. 26, 1706.
11) C. R. 89, 606. J. Ber. 1879, 379.

PERPUSTAKAAN NASIONAL

bewerken onder vorming van $\alpha\beta$ diphenylpropaan en activeert dus de H der CH_3-groep 1), ook de additie van phenolen aan de C—C binding wordt veroorzaakt door sterk H_2SO_4 2).

Zie verder de additie van halogeenbenzolen door ISTRATI 3)

Verdere addities aan de C—C bindingen: ANSCHÜTZ 4), GATTERMANN 5), KOHLER, HERITAGE, BURNLEY 6).

KOHLER 7), MOIREU 8), BÖESEKEN en SIEGER 9) onderzochten de inwerking van aethyleen op benzol onder invloed van het kwik-aluminiumchloridekoppel, hetwelk $AlCl_3$ in zeer fijn verdeelden toestand, resp. oplossing geeft en vonden gladde absorptie onder sterke warmteontwikkeling en zonder zoutzuurafsplitsing.

Door EYKMAN 10) is aangetoond dat verschillende onverzadigde zuren in staat zijn benzol te addeeren, terwijl daarentegen de door HCl additie daaruit ontstane halogeenverbindingen *niet* reageeren, waarmede het bewijs voor de directe additie gebracht is.

Is de onverzadigde binding niet actief genoeg zooals in C_2Cl_4 zoo vindt geen reactie plaats. 11)

Ook de acetyleenbinding addeert aromatische koolwaterstoffen, VARET en VIENNE. 12)

De additie van halogeenverbindingen aan de onverzadigde en de ringbinding van cyclopropaan is onderzocht door

---

1) KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT. Ber. 23, 3169, 3274.
2) Ber. 23, 3144.
3) Ann. Ch. (6) 6, 402, 428, 490, 502.
4) Ann. 235, 331. J. Ber. 1884, 561.
5) Ber. 35, 3537.
6) Am. Ch. J. 44, 60. C. C. 1910, II, 570.
7) Am. Ch. J. 42, 375. C. C. 1910, I, 434.
8) Ann. Ch. Ph. (7) 2, 198.
9) Versl. Kon. Acad., Amst. 1912, 1073.
10) Chem. Weekbl. 1904, N°. 29, 1905, N°. 14, 1907, N°. 44.
11) BÖESEKEN. Rec. 30, 309.
12) Bull. 47, 918.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

KRAPIWIN 1), aan alifatische onverzadigde verbindingen door BÖESEKEN en PRINS 2).

Zie verder DARZENS 3), BLANC 4), DARZENS en ROST 5).

§ 11.

Geheel overeenkomstig de additie's aan de C—C binding verloopen die aan de onverzadigde CO binding in CO_2, CO, C = O en in anhydriden en lactonen.

FRIEDEL en CRAFTS 6) onderzochten de inwerking van CO_2 op benzol en verkregen daarbij benzoezuur als gevolg van de additie van C_6H_5 H aan de C—O binding. Evenzoo moet de door GATTERMANN en KOCH 7) gevonden synthese van aldehyden met CO en $AlCl_3$ worden opgevat, dat zich hierbij $\begin{matrix} H \\ CO \\ Cl \end{matrix}$ vormt is zeer onwaarschijnlijk, evenzoo de tot dusverre aangenomen vorming van een additieproduct van CO en Cu_2Cl_2 hetwelk er bij gebruikt wordt, aangezien Cu_2Cl_2 droog geen CO opneemt en zeker geen CO en HCl te gelijk kan binden volgens de onderzoekingen van MANCHOT en FREUND. 8)

Zie verder REFORMATSKI. 9)

Dat CO door $AlCl_3$ alléén al geactiveerd wordt blijkt uit het experiment van GUNTZ en MASSON 10), die vonden, dat CO met Al in tegenwoordigheid van Al-halogeniden veel sneller reageert dan zonder deze, onder vorming van Al_2O_3 en Al_4C_3.

Verdere addities aan C = O, zie KONOWALOW en FINO-

1) Bull. Soc. Imp. d. N. d. Moscou 1908, 1. C. C. 1910, I, 1335.
2) Versl. Kon. Acad. 1910, 778. Rec. 29, 92.
3) C. R. 150, 707.
4) Bull. (3) 19, 699.
5) C. R. 151, 758.
6) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 441.
7) Ber. 30, 1622. Ann. 347, 347.
8) Ann. 359, 110.
9) J. Russ. 33, 154. C. C. 1901, I, 1226.
10) C. R. 124, 187.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

GYEW 1) en DINNESMANN 2), HALLER en GUYOT 3), GUYOT 4). Het blijkt, dat in vele gevallen verzwakt $AlCl_3$ (door binding aan aether, nitrobenzol of ketonen) additie aan de C = O binding veroorzaakt terwijl bijv. bij phtaalzuuranhydride sterk $AlCl_3$ aan de C—O ringbinding additie bewerkt.

Evenzoo vond EYKMAN 5) additie aan de C—O binding der lactonen, daarbij oorspronkelijk HCl additie als primair aannemend.

Evenzoo verloopen de reacties der zuuranhydriden. FRIEDEL en CRAFTS 6), BÜRCKER 7), RÉE 8), PECHMANN 9), ROYES 10), KIRCHER 11), MEYER 12), ADOR en CRAFTS 13), NOURISSON 14), GRAEBE en ROSTOWZEW 15), ELBS 16), KAISER 17), SCHOLL en NEOVIUS 18), HELLER 19), HALLA 20), HELLER en SCHÜLKE 21), GABRIEL 22), HELLER 23).

De tot dusverre aangenomen HCl additie 24) moet als onjuist worden beschouwd, daarentegen zijn de reacties op

---

1) J. Russ. 34, 944. C. C. 1903, I, 251.
2) C. R. 141, 201.
3) C. R. 144, 947.
4) C. R. 144, 1051.
5) Chem. Weekbl. 1, 421. 2, 229. 4, 727.
6) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 446.
7) Ann. Ch. Ph. (5) 26, 435.
8) Ann. 233, 239.
9) Ber. 13, 1612.
10) Ann. 238, 356.
11) Ann. 238, 338.
12) Ber. 15, 637.
13) Bull. 34, 531.
14) Bull. 46, 204. Ber. 19, 2103.
15) Ber. 34, 2107.
16) J. f. pr. (2) 41, 147.
17) Ann. 257, 95.
18) Ber. 44, 1075.
19) Zeitschr. f. Angew. Ch. 19, 670 (1906).
20) M. 32, 637. C. C. 1911, I, 1344.
21) Ber. 41, 3627.
22) Ber. 33, 448.
23) Ber. 45, 665. 41, 3630. Ber. 45 792.
24) Rec. 24,8.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

te vatten als addities aan de C—O binding van het algemeene schema.

$$\text{of} \quad \begin{cases} >C = O + RH = R>C—OH \\ >C—O—C< + RH = >C—OH + R—C< \end{cases}$$

als in lactonen en zuuranhydriden, evenzoo de additie aan nikkelcarbonyl. 1)

§ 12.

Ten slotte de addities aan de CN binding volgens het schema $RH + CN \longrightarrow R—C = N—H$.

We hebben hier evenals bij de reacties tusschen phenylisocyanaat en lichamen met een actief waterstofatoom additie van de waterstof aan de stikstof en van de rest aan de koolstof. Evenzoo gedraagt zich de C—N binding in phenylisocyanaat en nog velen anderen, tegenover een mengsel van aromatische koolwaterstof en aluminiumchloride. Dit laatste is dus oorzaak, dat de aromatische koolwaterstof reageert als een lichaam met een bewegelijk waterstofatoom. 2)

De additie aan cyaangas $(CN)_2$ is onderzocht door DESGREZ 3) en door VORLÄNDER 4) meer uitvoerig, welke laatste ook een eenvoudige additie aannam. Hierbij aansluitende is de blauwzuuraldehydsynthese van GATTERMAN 5), zie verder GATTERMANN en BERCHELMANN 6), KÖBNER 7), HORLACHER. 8)

---

1) DEWAR en JONES. J. Soc. 85, 212. Proc. 20, 6. JONES. Chem. News 90, 144.

2) Misschien dat vele kleuringen bij de FRIEDEL-CRAFTS'SCHE reacties optredende te wijten zijn aan analoge reacties als bijv. de kleuring der enolconfiguratie van ketonen en aldehyden door de Fe Cl_3 oplossing.

3) Bull. (3) 13, 735.

4) Ber. 44, 2455.

5) Ann. 357, 313. Ber. 31, 1149.

6) Ber. 31, 1765.

7) Ber. 32, 278.

8) Ber. 32, 286.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Ook hier hebben we of additie aan de C—N van H—C—N of aan de C van $N\overset{-H}{=}\overset{}{C}$-H of aan de C van H—N—C.

De met de omstandigheden wisselende configuratie van zoo'n stof als HCN maakt het moeielijk zonder uitgebreide experimenten daaruit een keuze te doen.

Duidelijker is het ontstaan van benzoëzuuranilide uit phenylisocyanaat en benzol onder invloed van $AlCl_3$.

$$C_6H_5 - N = C = O + H\ C_6H_5 \xrightarrow{H} C_6H_5N,CO.C_6H_5$$

geheel analoog aan :

$$C_6H_5-N=C=O + HOC_2H_5 \xrightarrow{H} C_6H_5N.CO.OC_6H_5$$

Dit is door LEUCKART 1) geconstateerd. Zie verder: HOFMANN 2), GUMPERT 3), LEUKART en SCHMIDT 4), BILLITER 5). Ook de SCHOLL'sche 6) synthese van oximmen laat zich als additie aan de C—N binding van knalzuur of aan de C beschouwen.

Zie ook : WHEELER 7), SCHOLL en BERTSCH 8), SCHOLL en KACER 9), SCHOLL en HILGERS 10), SCHOLL en KREMPER 11).

§ 13.

Evenals de additie aan de C—O verloopt de reactie tusschen aromatische verbindingen en de S = O binding in SO_2 en R_2SO.

---

1) Ber. 18, 873.
2) Ber. 4, 249.
3) J. f. pr. 21, 119.
4) Ber. 18, 2338.
5) Ber. 37, 690.
6) Ber. 32, 3498.
7) Am. Ch. J. 26, 345.
8) Ber. 34, 1441.
9) Ber. 33, 51. 36, 322.
10) Ber. 36, 648.
11) Ber. 36, 650.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

FRIEDEL en CRAFTS 1) vonden de reactie tusschen SO_2 en benzol, welke aanleiding geeft tot de vorming van sulfinezuur.

$$C_6H_5\ H + S{=}O \longrightarrow C_6H_5\ S{-}OH$$

Zoo ook COLBY en LOUGHLIN 2) welke tevens $(C_6H_5)_2SO$ verkregen.

$C_6H_5S{-}OH$ (in den vorm van een Al-zout) +

$$C_6H_5\ H \longrightarrow (C_6H_5)_2\ S\ O\ H \longrightarrow (C_6H_5)_2\ S\ O + H_2O.$$

Het $(C_6H_5)_2\ S = O$ kan nog overgaan in $(C_6H_5)_3\ S{-}OH$. Zie voor deze en dergelijke reacties SMILES en LE ROSSIGNOL 3), BÖESEKEN 4).

Analoge producten treden natuurlijk ook bij de inwerking van SO_2Cl_2 en $SO\ Cl_2$ op aromatische verbindingen op, bij het eerste omdat dit SO_2 en Cl_2 geeft door $AlCl_3$, bij het tweede doordat er $R_2\ SO$ bij ontstaat, hetwelk weer RH kan addeeren.

Ook de reactie van zwavel en aromatische koolwaterstof kan worden opgevat als een additie van R—H aan het minder of meer complexe S_n-molekuul waarbij dan al naar de additie, onder H_2S-ontwikkeling $R_2\ S$ of $R_2\ S_2$ kan ontstaan. Dit zal weer gedeeltelijk in S en $R_2\ S$ gedissocieerd worden. Door inwerking van S op $R_2\ S$ kan op analoge wijze onder $H_2\ S$ ontwikkeling thianthreen ontstaan.

§ 14.

De inwerking van S op aromatische verbindingen is onder-

---

1) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 442.
2) Ber. 20, 195.
3) J. Soc. 93, 745. 89, 697.
4) Rec. 30, 381.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

zocht door FRIEDEL en CRAFTS 1), BÖESEKEN 2), DEUSS 3), GENVRESSE 4).

Eveneens addeert benzol zich aan O_2 waarbij intermediair $\begin{matrix} R—H \\ : \quad : \\ O—O \end{matrix}$ ontstaan gedacht moet worden dat in R—OH en O uiteen kan vallen, waardoor ook hoogere oxydatieproducten geconstateerd zijn door FRIEDEL en CRAFTS 5), de natuur dier producten is echter nog niet onderzocht.

GROEP III.

VERPLAATSINGEN EN AFSPLITSINGEN.

Gaven de tot nu toe behandelde activeeringen der atomen aanleiding tot condensaties van verschillende molekulen, de nu volgende veroorzaken een gedeeltelijk intramolekulaire verschuiving, die tot afsplitsing van verschillende deelen voert en daarbij soms overdracht van het eene molekuul op het andere, die weer onder de gewone activeering, welke tot condensatie voert, gerangschikt kan worden.

§ 15.

De inwerking van $AlCl_3$ op koolwaterstoffen is veelvuldig bestudeerd. Bij de aromatische verbindingen veroorzaakt zij het overdragen van een zijketen van de eene kern op de andere, soms ook afsplitsing. Deze overdracht kan weer worden beschouwd als een condensatie welke een gevolg is van een activeering $R–K + R_1\begin{matrix}—K \\ —H\end{matrix} \longrightarrow RK_2 + R^1–H_2$.

Bijv. toluol geeft benzol en xylolen en omgekeerd. In 't algemeen maken deze reacties den indruk van naar een

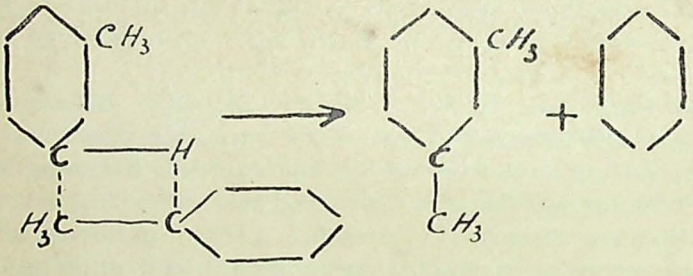
---

1) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 437. J. Ber. 1878, 384.
2) Rec. 24, 209. 30, 116.
3) Rec. 27, 145. 28, 136.
4) Bull. (3) 15, 421, 1038.
5) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 435.

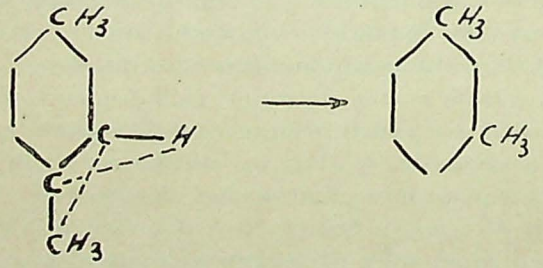
PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

evenwicht te streven, waardoor uit hoogere gealkyleerde benzolen onder invloed van $AlCl_3$ en benzol bij groote concentratie van deze laatste stof lager gealkyleerde lichamen ontstaan.

Nemen we als voorbeeld de overgang van toluol in m-xylol en benzol zoo kan men zich de volgende reactie denken.



De gang der reactie zal afhangen van de onder de omstandigheden der proef meerdere of mindere activeering der H-atomen zoowel als alkylgroepen in benzol en gealkyleerd benzol. Ook kan intramolekulaire verplaatsing geschieden, zoo bijv. de overgang van para in metaxylol.



Men kan zich dit ook tusschen twee molekulen denken.

Mijns inziens krijgt men echter een juister denkbeeld omtrent de reactie en wordt ook de vorming van constante eindproducten, onafhankelijk van de beginproducten maar afhankelijk van de samenstellende deelen duidelijk, wanneer men een meer of minder zelfstandig bestaan aan de „radikalen" toekent, zoodat dus onder bijzondere omstandigheden de

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

oude radikaaltheorie een plaats in te ruimen is. Wanneer toch in een stof met OH en H-atomen beide sterk onder elkaars invloed staan op de wijze zooals dat in water het geval is, bijv. bij alcoholen in tegenwoordigheid van water afsplitsende middelen of bij hoogere temperatuur of ook bij lichamen die spontaan water afsplitsen, dan heeft het een zekere geldigheid, water als radikaal daarin aan te nemen, althans evenveel en soms meer dan wanneer deze invloed zoo goed als geheel verwaarloosd wordt.

Zoo blijkt ook onder invloed van $AlCl_3$ de samenhang tusschen een bepaalde kern en een bepaalde keten zoo gering te zijn, dat men met meer recht beiden een zelfstandig bestaan kan toekennen. M. a. w. het begrip activeering ontwikkelt zich hier tot dissociatie; tusschen beiden is natuurlijk geen scherpe grens te trekken, omdat de invloed nooit geheel en al verloren gaat.

Neemt men nu een dissociatie aan, zoo wordt het aantal componenten bij een reactie veel grooter en waardoor de mogelijkheid tot verschillende eindcombinaties geschapen is; tevens is het dan begrijpelijk hoe niet de beginproducten maar hunne componenten de reactie bepalen en daardoor neiging tot een bepaald evenwicht zich vertoont, alleen afhankelijk van die componenten of radikalen.

Evenals dus in water de ionen zich tot een bepaald evenwicht vormen en combineeren, rangschikken zich de door $AlCl_3$ gedissocieerde stoffen in radikalen welke zich weer gedeeltelijk tot andere combinaties vereenigen. En evenmin als men in water van KNO_3 en NaCl of van $NaNO_3$ en KCl kan spreken moet men in tegenwoordigheid van $AlCl_3$ onder bepaalde omstandigheden $C_6 H_5 CH_3$ en $C_7 H_7 C_2 H_5$ aannemen, maar deze als gedeeltelijk gesplitst in C_6H_5, CH_3, $C_2 H_5$ enz. beschouwen en deze radikalen zijn het dan welke reageeren en tot een evenwicht aanleiding geven. Natuurlijk dat zelfs bij dissociatie nog van een zeker verband tusschen de componenten sprake kan zijn.

Het is alleszins mogelijk, dat deze als ionen dus electrisch

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

beladen voorkomen al is dit ook voorloopig nog moeielijk te gewijzen

Ook is hierbij onder invloed van HCl een omkeering der FRIEDEL-CRAFTS'sche reactie geconstateerd welke dus in den volgenden zin verloopt

$$R—R^1 + HCl \longrightarrow RH + R^1Cl$$

en misschien ook gedeeltelijk $R—R^1 + HCl \longrightarrow RCl + R^1H$ daar soms verzadigde alifatische koolwaterstof bij de splitsing van alifatische-aromatische verbindingen wordt geconstateerd, bijv. propaan bij de ontleding van isopropylbenzol.

Deze reacties zijn bestudeerd door:

FRIEDEL en CRAFTS 1), ANSCHÜTZ en IMMENDORFF 2), JACOBSEN 3), HEISE en TÖHL 4), HEISE 5).

Deze vond, dat uit n. propylbenzol bij verhitting op 100° met $AlCl_3$ di- n. propylbenzol ontstond; dit nu is een bewijs dat deze radikalen als zoodanig overgedragen worden, omdat, als n. propylchloride tusschenproduct was, dit bij die temperatuur isopropylchloride en isopropylbenzol zou geven. De aanname eener intermediaire alkylchloride vorming is dus onjuist.

Verder: FRANCESCONI 6), MUNDICI 7), HOMER 8), RAD-

---

1) J. Soc. 41, 115. Bull. 39, 195, 306. J. Ber. 1880, 455. C. R. 100, 692. J. Ber. 1885, 673.

2) Ber. 18, 657. J. Ber. 1884, 472. Ann. 235, 178.

3) Ber. 18, 338.

4) Ann. 270, 155.

5) Ber. 11, 1627.

6) Gazz. 32, II, 467. C. C. 1903, I, 830.

7) Gazz. 34, II, 114. C. C. 1904, II, 1214.

8) Proc. Cambr. Phil. Soc. 16, 65. C. C. 1911, I, 809.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ZIEWANOWSKI 1), BAUER 2), ASCHAN 3), GUSTAVSON 4), ENGLER 5), ENGLER en ROUTALA. 6)

§ 16.

Is de activeering van het halogeen in de halogeenverbinding oorzaak harer reageerbaarheid met een eveneens geactiveerd waterstofatoom, zij geeft tevens aanleiding tot een afsplitsing van halogeen waterstof, doordat het geactiveerde halogeen invloed uitoefent op de andere in het molekuul aanwezige waterstofatomen om met het bewegelijkste daarvan als halogeenwaterstof uit te treden. Dit kan een waterstofatoom aan hetzelfde koolstofatoom zijn (benzylchloride enz) of aan het naastliggende, (bij verschillende halogeenalkylen), maar ook een waterstofatoom op een willekeurige andere plaats, mits bewegelijk.

Ontstaan hierdoor onverzadigde koolwaterstoffen, zoo kunnen deze weer een molekuul alkylhalogenide addeeren enz. waardoor allerlei complicaties ontstaan. Men zie: GUSTAVSON 7), SIEGER 8), MOUNEYRAT 9), MOUNEYRAT 10), BÖESEKEN, PRINS 11), KÖHNLEIN 12), BRISÉ 13), KEREZ 14), LOTHAR MEIJER 15), HAINLEN 16). Dat allerlei metaalchloriden

---

1) Ber. 27, 3237.
2) Ber. 27, 1606, 1611.
3) Ann. 241, 2.
4) C. R. 146, 640. Ber. 14, 2619. Zie ook FRIEDEL en CRAFTS. Chem. Ind. 1878, 411. J. Ber. 1878, 1166.
5) Ber. 42, 4610.
6) Ber. 42, 4613.
7) J. Russ. 1884 (1), 95. Ber. 13, 157. Ber. Ref. 1884, 163. J. Ber. 1884, 515.
8) Dissertatie Delft 1912.
9) Bull. (3) 19, 446, 499, 182.
10) Bull. (3) 21, 619.
11) Versl. Kon. Ac. Amst., 19, 776. C. C. 1911, I, 466.
12) Inaug. Diss. Tübingen 1883. Ber. 16, 560. Ann. 225, 171.
13) Ann. 225, 146.
14) Inaug. Diss. Tübingen 1885. Ann. 231, 285.
15) Ber. 26, 2070.
16) Ber. 27, 2766.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

halogeenwaterstof afsplitsend werken bij goed gekozen temperatuur blijkt uit het onderzoek van SABATIER en MAILHE 1).

§ 17.

De inwerking van $AlCl_3$ op vet.-aromatische halogeenverbindingen is onderzocht door SCHRAMM 2), SCHMIDLIN en VON ESCHER 3), welke een geval constateerden, waarbij het meest bewegelijke waterstofatoom eenvoudig door het bewegelijke halogeen wordt weggenomen, zij vonden nl. dat $(C_6H_5)_2$. CCl—CCl. $(C_6H_5)_2$ overging in 9—10 diphenylphenanthreen.

De drie theoretisch mogelijke wijzen van halogeenwaterstofafsplitsing zijn dan ook geconstateerd en de vroegere beperkte regel als zou alleen een H-atoom van het naastbij gelegen C-atoom weggenomen worden gaat niet op zooals trouwens wel te verwachten was, daar de aard en niet de plaats der atomen de domineerende invloed op de richting der reactie uitoefent. 4)

Zie verder: ULLMANN en ZLOKASOW 5), STOERMER en ATENSTÄDT 6), DECKER en KROPP 7), HALLER en BAUER 8)

§ 18.

Bij de aromatische halogeenverbindingen zijn analoge verplaatsingen geconstateerd, als bij alkylbenzolen, zoodat men geen essentieel onderscheid kan aannemen tusschen de

---

1) C. R. 141, 238.
2) Ber. 26, 1706.
3) Ber. 43, 1153.
4) Zie ook de gevallen van halogeenwaterstofafsplitsing aan één C-atoom. FRITSCH. Ann. 279, 319.
5) Ber. 30, 2111.
6) Ber. 35, 3560.
7) Ber. 42, 2075.
8) C. R. 150, 1472.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

activeering resp. dissociatie van H-atomen, alkylgroepen en halogeenatomen in dergelijke aromatische verbindingen.

Het is dus te verwachten, dat, zooals benzol zich aan aethyleen aanlegt, waarbij het zich als C_6H_5 —H addeert, ook halogeenbenzol als C_6H_5 —X en alkylbenzol als C_6H_5—R zich moeten kunnen addeeren, alhoewel dit nog niet geconstateerd is. De bovengenoemde inwerking is onderzocht door DUMMREICHER 1), FRIEDEL en CRAFTS 2), KOHN en MÜLLER 3).

§ 19.

Bij de inwerking van $AlCl_3$ op zuurchloride kan, zooals bij acetylchloride, het geactiveerde halogeenatoom op de H-atomen der CH_3-groep inwerken onder koppeling van meerdere molekulen 4) of zooals bij de gechloorde zuurchloriden onder CO afsplitsing, waarbij het geactiveerde Cl zich aan het C-atoom naast de CO-groep hecht en deze laatste wordt afgestooten. 5) Bij butyrylchloride wordt HCl afgesplitst en het ontstane keten polymeriseert zich. 6)

Men kan zich deze reacties als volgt voorstellen. Allen bevatten de groep $=C—C\overset{H}{\underset{=O}{}}Cl$.

het geactiveerde chloor oefent een sterke invloed op de C–H binding uit en kan zich nu of met deze H onder HCl vorming verbinden of met de C onder CO afsplitsing $CHCl_2\ CO\ Cl = CHCl_3 + CO$.

Of ten slotte aanleiding wezen, dat een tweede molekuul met geactiveerd chloor op deze H inwerkt.

Is geen H aanwezig zoo is de C = O splitsing zeer langzaam (bijv. bij $CCl_3CO\ Cl$.)

Geheel analoge werking hebben we bij chloraal, alleen

---

1) Ber. 15, 1866.
2) Ann. Ch. Ph. (6) 10, 411.
3) M. 30, 407. C. C. 1909, II, 907.
4) COMBES. Ann. Ch. Ph. (6) 12, 204.
5) BÖESEKEN. Rec. 29, 90. BÖESEKEN, PRINS. Versl. Kon. Ac. Amst 1910, 776.
6) COMBES. Bull. (3) 11, 711.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

heeft daar de Cl minder invloed op de C—H binding der $\overset{\alpha}{C}$—H-groep, zoodat primair geen CO wordt afgesplitst. Zie COMBES 1), MOUNEYRAT 2), BÖESEKEN l.c.

De esters en nog gemakkelijker de gechloorde esters van chloormierenzuur verliezen door $AlCl_3$ CO_2 onder koppeling der resten, evenzoo perchlooresters van trichloorazijnzuur. Zie HENTSCHEL 3), CAHOURS 4), RENNÉE 5), ULSCH 6), MÜLLER 7)

§ 20.

De activeering der halogeenatomen kan zooals we gezien hebben aanleiding geven tot condensatie met een ander molekuul, waarin geactiveerde waterstof is, ook kan het aanleiding geven tot intramolekulaire halogeenwaterstofafsplitsing. Een verandering, waarbij de halogeen-waterstofafsplitsing een uiterste is, vinden we in de isomerisatie der alkylhalogeniden.

Deze wordt ook door hooge temperatuur alleen al veroorzaakt, omdat ook daardoor een lossere binding der atomen, een activeering intreedt. Gewoonlijk werd een dergelijke isomerisatie beschouwd als verloopende over de afsplitsing van halogeenwaterstof heen, m.a.w. er zou eerst een onverzadigde koolwaterstof ontstaan, die op andere wijs halogeenwaterstof opnam, en zoodoende tot het ontstaan van een isomeer aanleiding gaf.

Het is echter gemakkelijk in te zien, dat isomerisatie eerder zal intreden dan halogeenwaterstofafsplitsing, deze laatste is dan als nevenreactie te beschouwen.

Men kan zich de reactie als volgt denken :

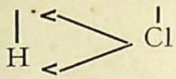
CH_3–CH_2–CH_2–Cl · dit chlooratoom door verhoo-

---

1) Ann. Ch. Ph. (6) 12, 269.
2) Bull. (3) 19, 260.
3) J. f. pr. (2) 36, 100, 214, 305.
4) Ann. 64, 315.
5) J. Soc. 41, 33.
6) Ann. 226, 281.
7) Ann. 258, 54 e.v.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ging van temperatuur of door een katalysator geactiveerd oefent een invloed uit op de C—H bindingen er naast, waarvan we er voor 't gemak slechts een zullen beschouwen: $CH_3CH—CH_2$ Nu kan daardoor



of HCl afsplitsing plaatsgrijpen, doordat de H <—— Cl invloed het sterkst is of isomerisatie tot $CH_3CHClCH_3$ als de C <—— Cl invloed het sterkst is.

Bij de gewone alkylhalogeniden schijnt de laatste invloed te overwegen, althans wordt bij temperaturen, waarbij nog geen afsplitsing van halogeenwaterstof plaats grijpt reeds isomerisatie geconstateerd.

Het is theoretisch te verwachten, dat door invoering van verschillende groepen de eene of de andere reactie op den voorgrond kan worden geplaatst. Een aanwijzing in deze richting is het volgende: het $CCl_3CHClCCl_3$ zou zich tot $CHCl_2CCl_2CCl_3$ kunnen isomeriseeren, ik heb echter geconstateerd, dat het eerste lichaam bij 180—200° in tegenwoordigheid van PCl_5 niet in het tweede overgaat, daarentegen bij 220—230° HCl begint af te splitsen en hexachloorpropyleen levert. Daarbij schijnt dus de HCl afsplitsing de voorkeur te hebben, dus de invloed van het door temperatuursverhooging geactiveerde chloor op de waterstof grooter te zijn dan op de koolstof hetgeen misschien aan de sterke overbelading van dit laatste met chloor moet worden toegeschreven.

Dergelijke isomerisaties zijn onderzocht door: KEKULÉ en SCHRÖTTER 1), ARONSTEIN 2), ELTEKOFF 3), FAWORSKY 4), MENSCHUTKIN en KONOWALOW 5), KONOWALOW 6), MEIJER en POND 7), ALEXEEW 8), MICHAEL en LEUPOLD 9), BRUNEL 10) ROOZEBOOM 11).

---

1) Ber. 12, 1279. 2) Ber. 14, 606. Rec. 1, 134. 3) Ber. 8, 1144.
4) Ann. 354, 325. 5) J. Russ. 16, 463. Ber. 17, 1380. Ber. 18, 3329.
6) J. Russ. 17, 373, 459. Ber. 18, 2808. 7) Ber. 18, 1623. 8) Ber. 18, 2808.
9) Ann. 379, 263. 10) Ann. 384, 245. Ber. 44, 1090. 11) Ber. 14, 2396.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK III.

§ 1.

De aluminiumhalogeniden vormen talrijke additieproducten met verschillende lichamen, zuurchloriden, C = O houdende, zwavelverbindingen, halogeenverbindingen en sommige koolwaterstoffen.

In verband met hetgeen daarover in de inleiding gezegd is kan er hierop gewezen worden, dat vele van deze additieproducten ontstaan doordat de katalysator, het Al-halogenide, een atoom of beter een atoombinding zoo sterk beïnvloed en activeert, dat hij zelf zich er mede verbinden kan. We zijn dus hiermede over de optimumactiveering heen en moeten door kiezen van een juist oplosmiddel óf geschikte temperatuur een beginnende dissociatie bewerken, waardoor de katalytische invloed in zijn vollen kracht kan optreden.

Algemeen hield men deze verbindingen, óf aansprakelijk voor de katalytische werking óf voor geheel toevallig, het blijkt echter uit hetgeen in de „Algemeene Inleiding" is medegedeeld dat we ze als gevolg eener te sterke activeering moeten opvatten.

De verbindingen $(C_6H_5)_3$-$CClAlCl_3$) 1) en $CCl_2 = CCl\ CCl_3\ AlCl_3$ 2) zijn een gevolg van te sterke activeering van het Cl-atoom; vermoedelijk ook de verbindingen met talrijke zuurchloriden. 3)

---

1) Norris Sanders. Am. Ch. J. 25, 54.

2) Zie „Bijzonder gedeelte".

3) In de zuurchloriden is althans de C=O-groep, vrij sterk verborgen ten opzichte van het Cl-atoom. (zoo bijv. reageert deze groep niet normaal met hydroxylamin, waterstof, cyaanwaterstof enz., alle additiereacties der CO-groep blijven uit, dus waarschijnlijk ook die met Al X_3).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Hetzelfde geldt voor het zuurstofatoom in SO_2, CO verbindingen, de S-atomen in zwavelverbindingen enz.

Verder zie: PERRIER 1), MENSCHUTKIN 2), BÖESEKEN 3), BAND 4), BARTAL 5), FRIES en VOLK 6), WIELAND. 7) Vermoedelijke verbindingen met koolwaterstoffen beschrijft GUSTAVSON. 8)

FRIEDEL en CRAFTS 9), SABATIER en MAILHE 10) en MENSCHUTKIN 11) zijn er echter niet in geslaagd dezè te bereiden.

Werkelijk gevolg van de verbinding van $AlCl_3$ met een C-atoom is de verzeeping van phenolaethers, waarbij het Al aan de zuurstof blijft en de alkylgroep als chloride wordt afgesplitst. Men zie: HARTMANN en GATTERMANN 12), MERZ. WERTH 13), CLAUS, MERKLIN 14), GUSTAVSON 15).

§ 2. DE THEORIEN DER REACTIE VAN FRIEDEL EN CRAFTS EN DE VERKLARING DER KATALYTISCHE WERKING VAN AlX_3 IN 'T ALGEMEEN.

Op drieërlei wijze is getracht een verklaring te geven van de FRIEDEL en CRAFTS'sche reactie.

De eene categorie voorgegaan door GUSTAVSON nam aan, dat de vorming van een additieproduct de eerste „unum-

---

1) Thèse inaugurale, Paris 1896. Bull. (3) 31, 859.
2) Iswiestja 13, 17. C. C. 1910, II, 143, 154. J. Russ. 42, 1310. C. C. 1911, I. 481.
3) Rec. 19, 24. 22, 315. 24, 214.
4) C. R. 140, 1688.
5) Z. f. anorg. 55, 152. 56, 149.
6) Ber. 42, 1170.
7) Ber. 40, 4260.
8) Ber. 11, 1841, 2151. J. Russ. 1878. Bull. Soc. Imp. Moscou 1886, N°. 2. J. f. pr. (2) 34, 161. J. f. pr. 42, 503. 68, 213. 72, 57.
9) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 433.
10) C. R. 141, 238.
11) J. Russ. 41, 1089. C. C. 1910. I, 167.
12) Ber. 25, 3531.
13) Ber. 14, 191.
14) Ber. 18, 2933.
15) J. Russ. 16, 242.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

gängliche Phase" der reactie is 1) Men gaf echter hierbij niet aan op welke wijze dit dan verklaring bracht, noch hield men zich bezig met de vraag hoe die additieproducten inwendig geconstrueerd waren.

Men kan dan ook nu nog instemmen met het oordeel van FRIEDEL en CRAFTS over deze verklaringsmethode geveld : 2)

On ne voit aucun façon comment la production faite avec dégagement de chaleur, de ce composé double pourrait faciliter la réaction sur l'hydrocarbure qui y est contenu, d'un chlorure comme le chlorure de methyle; on voit encore moins comment il pourrait favoriser la fixation de l'oxygène, du soufre et des radicaux d'acides."

De bovenbedoelde additieproducten, als tusschenphasen der FRIEDEL en CRAFTS'sche reactie zijn o.m. door de volgende onderzoekers als zoodanig aangegeven. PERRIER 3), BÖESEKEN (maar niet als *verklarende* de katalysator-reactie). 4) NENCKI 5), HAMONET 6), MORREL en CROFTS 7), MUSSEL 8), GUREWITSCH 9), LAVAUX en LOMBARD 10), LAVAUX 11), HELLER en SCHÜLKE 12) allen het voetspoor van GUSTAVSON 13) volgend. Ook van $FeCl_3$ werden dergelijke stoffen aangenomen o. a. door NENCKI. 3)

FRIEDEL en CRAFTS 14) trachtten anderzijds door de aan-

---

1) GUSTAVSON. J. f. pr. (2) 42, 503.
2) Ann. Ch. Ph. (6) 14, 472.
3) C. R. 116, 1300.
4) In Rec. 19,19. Zie daarentegen 20, 103. Rec. 23, 104. 22, 315. 23, 98.
5) Ber. 32, 2416.
6) Bull. 1893, 576.
7) C. C. 1898, I, 939.
8) Ber. 32, 2419.
9) Ber. 32, 2424. J. Russ. 34, 625. C. C. 1902, II, 1199.
10) Bull. (4) 7, 539.
11) Ann. Ch. Ph. (8) 20, 433.
12) Ber. 41, 3627.
13) Ber. 10, 971. 11, 1841, 2151. 17, 163. 18 (Ref.) 208. Bull. (2) 28, 152, 347. 34, 322. 40, 25. J. Ber. 1878, 380. 1886, 588. J. Russ. (1885), 157. Ber. d. K. Ges. Moscou 1886, N°. 2. J. f. pr. (2) 34, 161. 42, 503. 68, 213. 72, 57.
14) J. Ber. 1885, 673. C. R. 100, 692. Ann. Ch. Ph. (6) 14, 457.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

name eener organo-metaalverbinding het verloop der reactie te benaderen.

Zoo zou volgens hen benzol op Al_2Cl_6 inwerken onder vorming van $C_6H_5Al_2Cl_5$ en HCl enz., met het $C_6H_5Al_2Cl_5$ zou dan halogeenalkyl onder regeneratie van Al_2Cl_6 alkylbenzol geven.

Men kan deze poging beschouwen als een nadere vastlegging van het denkbeeld eener additie, die dan bij een der stoffen, hier benzol, aanleiding tot vervanging van een chlooratoom door de phenylgroep geeft.

Het foutieve hiervan ligt in de eerste plaats in de aanname, dat de invloed van $AlCl_3$ op benzol zoover zou gaan, dat een dergelijke substitutie intreedt en bovendien zou dan het halogeenatoom in halogeenalkyl niet geactiveerd worden. Dat dit onjuist is blijkt uit de door mij gevonden synthese van het heptachloorpropaan uit $CHCl_3$ en C_2Cl_4. Hier toch wordt het Cl van chloroform zoodanig geactiveerd, dat het molekuul $CHCl_2$—Cl zich aan $CCl_2 = CCl_2$ aanlegt, zooals benzol aan aethyleen ; een andere aanname is niet mogelijk omdat bijv. CCl_4 zich aan $CCl_2 = CHCl$ op analoge wijze aanlegt.

Men moet dus een activeering van het halogeenatoom aannemen en voor deze opvatting is in de hypothese van Friedel en Crafts geen plaats. Evenzoo stuit men op moeielijkheden bij de isomerisatie-verschijnselen zooals van alkylhalogeniden en koolwaterstoffen.

Daarom moet ook deze hypothese als niet ruim genoeg verworpen worden.

Ruff 1) was de eerste, die de derde verklaringswijze invoerde en wel naar aanleiding van zijne studie over de katalyseerende werking van $AlCl_3$ in de anorganische chemie.

Böeseken, 1) R 23, p. 104, wees er op, dat de vorming der additieproducten zooals in 't nitrobenzylchloride, nooit ter verklaring konden dienen van de reactie, omdat hier het

1) Ber. 34, 1758.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Al_2Cl_3 vastgelegd was aan de NO_2-groep, in overeenstemming hiermede wees hij er op hoe bij anisol de werking van $Al Cl_3$ vernietigd werd doordat deze stof aan de zuurstof der O CH_3-groep gebonden werd, evenzoo bij p. nitrobenzylchloride 2). Tevens gaf deze eene indeeling 3) der FRIEDEL-CRAFTS'sche reactie en wijst er op, dat de reactie niet over, maar niettegenstaande de complexe verbindingen verloopt. 4) In een verhandeling over de werking van CCl_4 wijst BÖESEKEN er op, dat het CCl_4 zich bij roodgloeihitte in CCl_3 en Cl splitst en dat dezelfde dissociatie waarschijnlijk een belangrijke rol speelt bij de katalytische werking van $AlCl_3$. 5)

Ten slotte kwam hij tot het resultaat, dat de eigenlijke verklaring moet gezocht worden in een *dislocatie* der molekuuldeelen, welke door de nabijheid van den katalysator wordt veroorzaakt. 6)

In de ,,Algemeene Inleiding'' heb ik zeer in 't kort laten zien hoe men logisch de meest algemeene verandering der stoffen toelatend, van zelf met behulp van het begrip der wederkeerigheid komt tot een zeer algemeene beschouwing omtrent de chemische veranderingen in 't algemeen, waarvan de activeerende resp. dissocieerende werking door $AlCl_3$ slechts een bijzonder geval is ; maar bovendien stelt deze ons in staat de processen, welke zich bij de beïnvloeding der verschillende stoffen afspelen, veel nauwkeuriger te volgen ; een beschouwing welke juist, omdat zij algemeen logisch is afgeleid, in hare algemeenheid geldigheid moet bezitten bij de beschouwing van alle chemische veranderingen.

Daarbij is in de ,,Algemeene Inleiding'' voor $AlCl_3$ meer in 't bijzonder de werking afgeleid en deze stelde mij in staat

---

1) Rec. 24, 5.
2) Rec. 23, 104.
3) Versl. Kon. Acad. Amst. 1904, 468.
4) Rec. 24, 7, noot 3.
5) Rec. 27, 6. Rec. 29, 87. BÖESEKEN en PRINS. Versl. Kon Acad. Amsterd. 1910, 770.
6) Rec. 29, 87. 30, 331. Versl. Kon. Acad. Amst. 1912, 1036.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

al de reacties van het $AlCl_3$ in eenzelfde categorie te rangschikken. 1)

Deze invloed hetzij van een in 't molekuul zelve aanwezig atoom (zooals bij de isomerisatie van alkylhalogeniden enz.) of van een ander atoom of molekuul, kan verschillende gevolgen hebben. Zoo zal een verbinding A B op een verbinding C D katalytisch werken in dien zin, dat de binding tusschen C en D losser wordt wanneer óf A óf B in de verbinding AB neiging heeft voor C óf D maar die niet zoo sterk is onder de gegeven omstandigheden, dat A of B zich met C of D verbinden zoodat dubbele omzetting intreedt of additie. In dit laatste geval kan door verandering van omstandigheden de additie opgeheven en daarmede de katalytische werking op zijn optimum gebracht worden.

Natuurlijk kan een verbinding nooit katalytisch werken op een atoom, maar alleen op een binding al wordt voor 't gemak wel alleen gesproken over dat atoom, hetwelk het sterkst sprekende karakter heeft en daardoor de aandacht trekt.

Zoo bewerkt $AlCl_3$ in een verbinding als CH_3CH_2Cl een vermindering van de binding tusschen C en Cl, aan deze atomen komt dus meer vrije energie.

Daarbij zal nu dat geactiveerde chloor sterker invloed uitoefenen op de aanwezige H-atomen, een gedeelte van de aan C vrijkomende energie zal voor de meerdere binding der H-atomen aan dat C-atoom gebruikt worden en een gedeelte voor de meerdere binding van het tweede C-atoom. De H-atomen aan het naastliggende C-atomen komen nu door-

---

1) Deze verklaring onderscheidt zich zoowel van de „tusschenproducten theorie" als van die der dissociatie welke de additie producten geheel buiten rekening laat, hier geeft „le juste milieu" nauwkeurig omschreven den juisten weg en het verband tusschen katalyse en additieproduct. Hierbij wordt de oorzaak van den invloed aangegeven en tevens de activeering als gevolg daarvan, deze onderscheidt zich van de dislocatietheorie daarin, dat de laatste het voorgestelde reële gevolg geeft, maar de aard van den invloed zelve buiten rekening laat en dus secundair is.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

dat het halogeenatoom geactiveerd is, sterker onder diens invloed, maar ook het C-atoom daardoor wordt in het tweede C-atoom de C—H binding losser. Al naarmate nu de invloed van het halogeen op het C-atoom of op het H-atoom overwint, treedt HCl afsplitsing of isomerisatie in. Bij het aethylchloride heeft dit laatste natuurlijk geen zin.

Gaat men nu na welke stoffen als katalysatoren dienst kunnen doen, zoo moet men in de eerste plaats nagaan welke binding losser gemaakt moet worden.

Voor de C—Cl binding zooals in alkylchloriden in 't algemeen gechloorde koolwaterstoffen (natuurlijk is iedere C—Cl binding verschillend en dus haar gedrag ten opzichte van den katalysator) hangt dit ook weer af van de oorspronkelijke toestand der C—Cl binding, dus of deze vast of van nature los is.

In lichamen met uitteraard bewegelijk Cl-atomen zooals in $(C_6H_5)_3CCl$, zuurchloriden, $C_6H_5CCl_3$ e.a., zal de activeering der C— Cl binding aanleiding geven tot binding der katalysator waardoor deze zijn maximum effect mist.

Is dus de vorming van een verbinding zooals bovenbedoeld een zeker bewijs, dat de stof onder omstandigheden waarbij ze zich nog niet bindt als activator der bedoelde binding kan werken, aan den anderen kant is het niet vormen eener verbinding nog geen bewijs van het tegenovergestelde, alleen ligt dan het gebied van de vorming dier verbinding buiten de waarneming doordat bijv. vóór dien alweer andere veranderingen of ontledingen intreden. Alsdan is dus de verbinding imaginair.

Natuurlijk moet aan den anderen kant ook de katalysator verandert worden. Dit kan op verschillende wijzen : werkt deze n.l. katalytisch door den bepaalden toestand zijner bindingen dan veranderen deze. Werkt echter slechts een meer of minder onverzadigd atoom dan verandert dit, d.w.z. zijn vrije energie verandert. In 't eerste geval zal dus de binding in den katalysator evenzeer losser gemaakt worden als de te activeeren binding waardoor omgekeerd de kata-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

lysator in tegenwoordigheid der geactiveerde stof ook ten opzichte van deze actiever wezen. zal dan tegenover een andere, zooals de geactiveerde stof tegenover iedere andere stof.

Men kan natuurlijk langs dezen weg slechts met zekerheid voorspellen de katalytische werking van een stof, waarvan onder andere omstandigheden een verbinding met de te activeeren binding bekend is of wanneer van analoge stoffen zulks bekend is.

Ook is niet met zekerheid uit te maken of de stof A katalysator is voor de reactie B + C of B voor de reactie A + C ofschoon dit wel gemakkelijker is.

Nemen we als voorbeeld een stof als aether, deze vormt een zeer labiele verbinding met halogenen, moet dus katalysator zijn voor de additie van halogeen onder omstandigheden, dat die verbindingen zich juist niet meer vormen kunnen. Eveneens moet natuurlijk aether de stof welke halogeen op moet nemen niet ongunstig beïnvloeden.

Evenzoo zullen bepaalde aminen onder omstandigheden waarin zij halogeenwaterstof of alkylhalogeniden juist niet meer addeeren, de additie van deze stoffen aan andere daartoe geschikte bevorderen, maar bij wijziging der omstandigheden de afsplitsing van die zelfde stoffen.

Er is dus te verwachten, dat bij verandering der omstandigheden de reactie zal omkeeren en dat is bijv. bij $AlCl_3$ herhaalde malen geconstateerd en ook onlangs voor de additie van waterstof onder invloed van metalen bij hoogere of lagere temperatuur.

Al deze gevallen zijn dus logisch te verwachten omdat de katalysator alleen de mogelijkheid der reactie grooter maakt door de activeering, de richting wordt in hoofdzaak door de aard der reageerende atomen in verband met hunne toestand in 't beïnvloedde molekuul bepaald.

Waarschijnlijk is de ionisatie als bijzonder geval van de algemeene invloed der stoffen onderling te beschouwen.

Bij andere katalysatoren als bijv. $ZnCl_2$, sterk zwavelzuur

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

enz. zijn de verschijnselen ook op een dergelijke activeering terug te voeren.

Dat de katalysator ook veranderen moet, kan in sommige gevallen aanleiding geven tot een verplaatsing zóódat afhangende van de omstandigheden, de geactiveerde stof als katalysator gaat optreden.

Deze verhoudingen zijn zooals alle relatief. Zoo moet ook wanneer een stof A dissocieert bijv. tot ionen in een stof B, deze laatste ook dissocieeren en wel kan door verandering der omstandigheden : temperatuur, concentratie enz. nu eens de eene en dan weer de andere op den voorgrond treden.

Het begrip katalysator in den zin van onveranderd blijven, is een wanbegrip, omdat dat wat werkzaam wil wezen veranderen moet, daarnevens kan deze verandering echter meer of minder ingrijpend wezen in 't laatste geval zóó, dat de katalysator onveranderd te verkrijgen is uit het reactiemengsel. De verandering is dan van tijdelijken aard geweest.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Bijzonder Gedeelte.

HOOFDSTUK IV.

§ 1. De ontleding van dichlooracetylchloride in chloroformische oplossing onder invloed van $AlCl_3$.

Böeseken 1) vond bij de inwerking van $AlCl_3$ op $CHCl_2COCl$ naast chloroform, kooloxyde en zoutzuur als bijproduct een lichaam waaraan provisorisch de samenstelling C_5Cl_{10} werd gegeven. Daar de natuur van dit lichaam niet met zekerheid was vastgesteld, herhaalde ik op verzoek van Prof. Böeseken deze reactie en trachtte daarbij tevens een grootere opbrengst aan bovengenoemd product te verkrijgen.

Hiertoe werd 45,2 gr. dichlooracetylchloride, verkregen, door dichloorazijnzuur met een geringe (10%) overmaat thionylchloride gedurende ongeveer zes uur te koken, verdund met een gelijk volume chloroform 2) en aan dit mengsel 31,5 gram $AlCl_3$ toegevoegd ($CHCl_2COCl$: $AlCl_3$ = 1 mol : $\frac{3}{4}$ mol.)

Bij verwarming op 40 à 60° ontwijkt in den beginne voornamelijk HCl, later ook CO en het $AlCl_3$ lost op terwijl de vloeistof zich bruin kleurt.

Na 6 uur verhitten begon zich $AlCl_3$ aan den wand der kolf af te zetten ten bewijze, dat een gedeelte van het zuurchloride hetwelk het $AlCl_3$ in oplossing hield, ontleed was.

1) Rec. 29, 108.

2) Daar Prof. Böeseken in chloroformische oplossing een grooter opbrengst aan bovengenoemd bijproduct verkregen had, vermoedde ik dat het chloroform een noodzakelijke factor hierbij was waarom dit in grootere hoeveelheid toegevoegd werd.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Nu werd nog 10.5 gr. $AlCl_3$ toegevoegd, zoodat er op 1 mol. oorspronkelijk aanwezig $CHCl_2COCl$ één mol. $AlCl_3$ was.

Na nog 6 uur verhitten werd de reactie als geëindigd beschouwd.

De ontwijkende gassen werden door water geleid waarin het HCl werd geabsorbeerd en kon worden bepaald door weging, het CO werd in een gecalibreerde flesch opgevangen.

Verkregen werd 15.4 gr. HCl en 6.5 L CO.

Theoretisch mogelijk 6.9 L CO en 14.2 gr. HCl indien alleen het $CHCl_2COCl$ HCl en CO gaf.

Hierin was reeds een aanwijzing, dat inderdaad behalve het $CHCl_2COCl$ ook het chloroform een rol speelde.

De bruin gekleurde reactiemassa werd met ijs ontleed en daarna overgestoomd, de zoo verkregen olie gaf bij distillatie chloroform en een stof, die bij 147° constant kookte onder een druk van 43 m.m. en, bij het uit elkaar nemen van het distillatietoestel, terstond tot een harde kristallijne massa stolde, identisch met het door Prof. Böeseken verkregen bijproduct. Dit product werd fijngewreven en gecentrifugeerd om geringe hoeveelheden aanhangende olie te verwijderen. De zoo verkregen massa distilleerde in een vacuum van 33 m.m. bij 140° en had een smpt. van 30°. De analyse gaf volgende resultaten.

Gevonden :			Berekend voor C_3Cl_7H
% C	13.03	12.95	12.61
%H	0.27	0.52	0.33
%Cl		86.56	87.06

Door Na-alcoholaat werd deze stof aangetast waarbij een olie ontstond, die alleen Cl en C bevatte. Daarbij werd meer dan 1 mol. Na-alçoholaat gebruikt waardoor een niet geheel zuiver product ontstond hetwelk bij analyse gaf :

%C	15.39	15.3	15.3	
%H	0.39	0.3	0.3	
%Cl			83.6	83.9

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Berekend voor C_3Cl_6

%C 14.45

%Cl 85.55

Bij een bereiding op grootere schaal werd uit 154 gr. $CHCl_2$ COCl, verdund met het dubbele volume chloroform, waaraan in 't geheel 141 gr. $AlCl_3$ werd toegevoegd, op geheel overeenkomstige wijze verkregen 60 gr. HCl en 116.3 gr C_3Cl_7H, gezuiverd door omkristallisatie uit alcohol.

Ontstond nu het C_3Cl_7H alleen uit $CHCl_2$ COCl overeenkomstig de inwerking van $AlCl_3$ op acetylchloride 1) zooals door BÖESEKEN oorspronkelijk werd aangenomen, 2) zoo kon uit 154 gr. $CHCl_2$ COCl theoretisch slechts 99.3 gr. C_3Cl_7H ontstaan.

Hieruit bleek dus met zekerheid, dat het chloroform bij deze reactie een rol speelt.

FRITSCH 3) had nu door pentachlooraceton met PCl_5 te behandelen bij 180° een C_3Cl_7H verkregen, dat blijkens de volgende reacties daarmede identisch is.

Hiertoe werd het C_3Cl_7H in absoluut-alcoholische oplossing met zooveel Na-alcoholaat in absolute alcohol behandeld, dat phenol-phtaleïne als indicator toegevoegd, duidelijk gekleurd werd, waartoe juist 1 mol. na-alcoholaat noodig was.

De zoo door afdistilleeren der alcohol en wasschen met water verkregen lichtgele olie werd overeenkomstig het door FRITSCH gegevene voorschrift met nog 3 mol. Na-alcoholaat behandeld. De zoo verkregen alcoholische oplossing als boven behandeld, gaf een gele olie, welke in een vacuum van 75 mm. bij 156° bijna zonder rest en kleurloos overging.

Hierbij moest dan de door FRITSCH verkregen orthoester van trichlooracrylzuur ontstaan zijn.

$$CCl_2 = CCl\,CCl_3 + 3\,NaO\,C_2\,H_5 = CCl_2 = CCl\,C(OC_2H_5)_3$$

1) COMBES. Ann. Ch. Ph. (6) 12, 205. C. R. 103, 816.
2) Rec. 29, 94.
3) Ann. 297, 312.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Inderdaad ging deze door schudden met geconcentreerd zoutzuur na eenigen tijd over in de gewone ester welke een karakteristieke pepermuntachtige geur had.

Deze werd door alcoholische loog verzeept, de zoo verkregen oplossing met overmaat verdund zwavelzuur behandeld en daaruit door uitaetheren het trichlooracrylzuur verkregen.

Na omkristallisatie uit CS_2 vertoonde dit een smeltpunt van 73°, (FRITSCH 73°).

Het uit het C_3Cl_7H verkregen C_3Cl_6 distilleerde over bij 209°, (FRITSCH 209°-210°).

Men kan het C_3Cl_6 door verhitten met geconcentreerd zwavelzuur overvoeren in $CCl_2 = CCl.COOH$ waarbij dan intermediair zuurchloride ontstaat.

Verhit men geconcentreerd zwavelzuur (s.g. 1.84) op 180° en druppelt daarop C_3Cl_6, zoo distilleert in geringe hoeveelheden zuurchloride over, hetwelk met geconcentreerde ammoniak bij 0° een wit neerslag van zuuramide geeft, hetwelk uit water omgekristalliseerd een smeltpunt van 97° had, (FRITSCH 96°-97°).

Voor de bereiding van het zuurchloride is echter koken van het zuur met overmaat thionylchloride veel geschikter.

Het trichlooracrylzuur kan kwantitatief uit het C_3Cl_6 verkregen worden door het met ± de dubbele hoeveelheid zwavelzuur s.g. 1.84 met 10% water verdund op 120° te verhitten onder voortdurend schudden, (anders kan plotseling overschuimen optreden), daarbij ontwijkt regelmatig HCl. De olie verdwijnt en bij afkoelen kristalliseert trichlooracrylzuur uit ; door verdunnen met water slaat ook de rest voor het grootste gedeelte neer hetwelk na zorgvuldig drogen uit CS_2 kan omgekristalliseerd worden. Uit de waterige oplossing kan door aether de laatste hoeveelheden zuur verkregen worden.

Bij te hoog verhitten met geconcentreerd zwavelzuur treed belangrijke verkoling in. Het C_3Cl_6 moet zoo zuiver mogelijk zijn en vrij van orthoester.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 2. De inwerking van chloroform op C_2Cl_5H of C_2Cl_4 onder invloed van $AlCl_3$.

Nadat dus met zekerheid was vastgesteld dat chloroform bij de vorming van het heptachloorpropaan een rol speelt, lag het voor de hand, na te gaan of een directe synthese van deze stof uit chloroform en pentachlooracthaan, resp. tetrachlooraethyleen mogelijk was.

$AlCl_3$ werkt op chloroform zelf niet in, zelfs na veertien dagen koken was het slechts in zeer geringe mate veranderd.

Naar aanleiding van het onderzoek van Mouneyrat 1), welke uit C_2Cl_5H door $AlCl_3$ C_2Cl_4 en HCl verkreeg, leek het mij mogelijk, het door $AlCl_3$ geactiveerd H of Cl-atoom uit C_2Cl_5H in reactie te brengen met een ander bewegelijk Cl- of H-atoom. 2)

Zoo zou dan bijv. in chloroform het Cl-atoom, door $AlCl_3$ geactiveerd, in kunnen werken op het in C_2Cl_5 H aanwezige actieve H-atoom.

Inderdaad scheen dit plaats te grijpen.

Zoo gaf 20 gr. C_2Cl_5H ($\pm$ 1/10 mol.) met 48 gr. $CHCl_3$ (4/10 mol.) gedurende twee dagen met $AlCl_3$ ($\pm$ 10 gr.) gekookt na ontleding der reactiemassa met ijs, bij distillatie in vacuum $\pm$ 10 gr. $CHCl_2$-CCl_2-CCl_3, welks identiteit, met dat uit $CHCl_2COCl$ en $CHCl_3$ en met dat van Fritsch, werd vastgesteld door het kookpunt, het smeltpunt en door dat de onderkoelde vloeistof door een kristalletje van het vroeger verkregene C_3Cl_7H tot kristallisatie kon worden gebracht; verder door zijn reacties.

Het lag nu voor de hand te onderzoeken of het C_2Cl_4 ook het $CHCl_3$ kon addeeren 3), inderdaad gaf 17 gr. C_2Cl_4 (1/10

---

1) Bull. (3) 17, 798.

2) Zie het overzicht der Friedel en Crafts'sche reactie en „Algemeene Inleiding".

3) In zooverre de directe reactie C_2Cl_5—H + Cl $CHCl_2$ = C_2 Cl_5 $CHCl_2$ + HCl, ook naast de indirecte Cl—CCl_2 CCl_2—H = H Cl + CCl_2 = CCl_2 (hetgeen in den grond op hetzelfde neerkomt als de bovenste reactie) gevolgd door CCl_2 = CCl_2 + Cl—$CHCl_2$ = CCl_3 CCl_2 $CHCl_2$ verloopt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

m ol.) en 48 gr. $CHCl_3$ (4/10) mol. met 14 gr. $AlCl_3$ (1/10 mol.) na 30 uur koken op dezelfde wijze ± 24 gr. C_3Cl_7H., (theor. mogelijk 28.5), zoodat het bijna kwantitatief ontstaan was.

Later bleek, dat de reactie met zuiver C_2Cl_3H — tot dusverre was het handelspraeparaat genomen — of C_2Cl_4 van 96-98% rendement gaf.

De reactie verloopt met grootere hoeveelheden (± 1 K.G. C_3Cl_7H) op analoge wijze. Het ontstane product is door distillatie en omkristallisatie uit alcohol zuiver te verkrijgen.

Eigenschappen van het as.heptachloorpropaan.

Het zoo verkregen C_3Cl_7H kristalliseert in fijne naalden of ongelijkmatige prisma's, maar kan door langzaam verdampen van een methylalcoholische oplossing in kristallen van 10 tot 20 gram gewicht verkregen worden van ongelijkmatig zeszijdig prismatische vorm.

De bepaling van het smeltpunt leverde moeielijkheden op, eerst met ± 250 gram tegelijk kon het vrij nauwkeurig bepaald worden in een buis, welke in een wijdere gestoken was en het geheel in water, hetwelk onder sterk roeren verwarmd werd.

Het smeltpunt werd ten slotte gevonden 29°,44-29°,45 en het stolpunt 29°,42.

Voor het mol.gew. werd in phenol gevonden met het toestel van Eykman:

phenol = 7.570 gr. stolp. 38°.70.

stof 0.0890 gr. $\triangle$ T = 0.31 MG = 322.
,, 0.3706 gr. $\triangle$ T = 1.16 MG = 312.

alzoo veel te hooge waarden (C_3Cl_7H = 285.5).

Betere waarden werden met het toestel van Beckmann, met benzol als oplosmiddel, verkregen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

hoev. benzol in gr.	stof in gr.	△ T	MG.
22.65	0.1524	0.126	261
,,	0.3102	0.270	249
,,	0.4812	0.409	255
,,	0.6696	0.550	263
,,	0.7698	0.649	257

Berekend 285.5

Door titratie in niet te verdunde alcoholische oplossing met alcoholische kali wordt bijna de theoretische waarde gevonden (285) waarom deze methode gebruikt werd ter bepaling van het mol.gew., ook van andere hooggechloreerde propanen.

Het soortelijk gewicht werd bepaald met behulp van een pipet in de lokomotief van EYKMAN 1) bij het kookpunt van aether.

Ter ijking werd de pipet met water bij verschillende standen gevuld.

deelstreep : 3.21	t = 33.95	gew. 8.3904	gr.
2.56	33.95	,, 8.3898	,,
0.99	33.95	,, 8.3872	,,
gew. pipet leeg		7.3206	,,

gevuld met as. C_3Cl_7H :

deelstreep : 4.69 t = 33.95 gew. 9.2664

daaruit volgt voor de dichtheid bij 33.95° ten opzichte van water bij 4° = 1 D = 1.8048 (34°.0)

Het kookpunt ligt onder gewone druk bij 247°

druk 90 mm.	kp. = 164°
,, 43 mm.	,, = 147°
,, 33 ,,	,, = 140°

Het as. C_3Cl_7H een kleurlooze kristallijne stof met een kamferachtige geur, is zeer ongevoelig ten opzichte van zuren

1) Rec. 13, 24.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

zooals sterk zwavelzuur en sterk salpeterzuur of een mengsel daarvan. Bij koken geeft het langzaam HCl af onder vorming van C_3Cl_6.

Dezelfde splitsing wordt door alcoholische kali onmiddellijk onder warmteontwikkeling teweeg geroepen, eveneens op den duur door waterige alkalien bij koken. Door pyridine wordt het bij 100° verharst. Door Cl wordt het in 't zonlicht langzaam in C_3Cl_8 overgevoerd, door broom zoo goed als niet aangetast, het mengsel is bij aanwezigheid van veel broom bij gewone temperatuur vloeibaar.

Het lost zeer gemakkelijk op in benzol, chloroform, tetrachloorkoolstof en vrij gemakkelijk in aethyl en methylalcohol, waaruit het omgekristalliseerd kan worden daar het in vloeibaren toestand er volkomen mengbaar mede is.

Door $AlCl_3$ wordt het bij verhitting weer gesplitst in C_2Cl_4 en $CHCl_3$.

Zoo gaf 28.5 gr. as. C_3Cl_7H met $AlCl_3$ in een distilleerkolf in een bad van 160-170° 25 gr. van een kleurloos distillaat waarbij de binnentemperatuur tot 119° steeg.

Het distillaat door water van mede overgedistilleerd $AlCl_3$ bevrijd, gaf bij distillatie 13 gr. van 62-100° en 11 gr. bij ± 120°, (theor. 12 gr. $CHCl_3$ op 16 gr. C_2Cl_4). Zoutzuur werd bij de reactie bijna niet ontwikkeld, de ontvanger was verbonden met een waschflesch waarin water ; door titratie werd 0.076 gr. HCl gevonden.

Het C_2Cl_4 werd aangetoond, door dat het Br in de zon addeerde tot $C_2Cl_4Br_2$ (bij langzaam kristalliseeren karakteristieke rechthoekige platen) terwijl het chloroform behalve door het kookpunt nog door de reuk werd geïdentificeerd.

Daaruit volgde dat de reactie:

$$CHCl_3 + C_2Cl_4 \rightleftharpoons C_3Cl_7H$$

in tegenwoordigheid van $AlCl_3$ een evenwichtsreactie is. Ten einde dit te onderzoeken werden de volgende voorproeven ingezet. Allereerst ter kwantitatieve bepaling.

Het C_3Cl_7H was in alcoholische oplossing vrij nauwkeurig

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

te bepalen met een alcoholische kalioplossing van 1.0573 normaal en phenol-phtaleine als indicator. Van 0.4288 gr. werd met joodeosine als indicator en bij terugtitreeren met zwavelzuur gevonden 0.4250 gr.

Met phenol-phtaleine werd van 0.6002 gr. gevonden 0.6036 gr. Verschillende andere indicatoren gaven minder goede resultaten.

Het bleek echter, dat zoowel in verdunde alcoholische oplossing als in een mengsel van $CHCl_3$ en C_2Cl_4 sterk verdund met alcohol de titratie minder goed gaat, toch is in het laatste geval zonder vrij veel alcohol in 't geheel niet te titreeren.

De resultaten der titratie hingen echter van allerlei omstandigheden af, zoowel van den tijd als van al of niet schudden enz., dit wordt veroorzaakt door de reactie tusschen het ontstane C_3Cl_6 en de alcoholische kali.

Toch kon zoodoende de hoeveelheid onontleed C_3Cl_7H in een mengsel van $CHCl_3$ en C_2Cl_4 bij benadering bepaald worden.

Als bad van constante temperatuur werd een groote lokomotief van EYKMAN genomen. Daarin werd een met schroefdeksel voorziene ijzeren buis gestoken waarin later de toegesmolten glazen buis met het mengsel van C_3Cl_7H en $AlCl_3$ kwam.

Eerst werd benzol als kookvloeistof genomen en met behulp van een verlengde thermometer de temperatuur bepaald in de glazen buis welk in de ijzeren was gestoken, deze bleek constant en 80° te bedragen.

Nu werd C_3Cl_7H in de buis gedaan, (gewicht bepaald door terugwegen) en daarna op dezelfde wijze $AlCl_3$, waarna de buis onmiddellijk dichtgesmolten werd, in de ijzeren buis gedaan en deze met de stop gesloten. Na een bepaalde tijd te zijn verhit werd de buis geopend, druk bleek nooit aanwezig te zijn. De in de buis aanwezige lichtgele vloeistof naast kristallen van C_3Cl_7H werd in water gebracht en de

PERPUSTAKAAN NASIONAL

buis met wat $CHCl_3$ nagespoeld de zoo verkregen vloeistof met alcohol verdund en met alcoholische kali getitreerd.

Zoo werd het volgende gevonden :

1) Gew. C_3Cl_7H = 2.5640 gr.
,, $AlCl_3$ = 0.1322 ,,
tijd v. verhitten = 11 uur.
teruggevonden 2.158 gr. C_3Cl_7H = 84.2%

2) Gew. C_3Cl_7H = 1.8740 gr.
,, $AlCl_3$ = 0.1110 ,,
tijd v. verhitten = 21 uur.
teruggevonden 1.463 gr. C_3Cl_7H = 79.9%

3) Gew. C_3Cl_7H = 1.8772 gr.
,, $AlCl_3$ = 0.0844 ,,
tijd v. verhitten = 19 uur.
teruggevonden 1.1389 gr. C_3Cl_7H = 74.0%

Deze resultaten zijn dus zeer slecht overeenstemmend. Bij daarvoor afzonderlijk gedane proeven bleek, dat de hoeveelheid $CHCl_3$ welke voor het uitspoelen gebruikt werd, invloed had op de titratie.

Daarom werd in de buis zelf getitreerd, waarbij dan de voor het $AlCl_3$ gebruikte loog afgetrokken werd.

Zoo werd gevonden :

Gew. C_3C_7H = 3.3476.
,, $AlCl_3$ = 0.1502.
verhittingstijd 20 uur.
onontleed C_3Cl_7H = 83.8 %

Bij herhaling dezer proef ook bij 87.5° kon echter geen overeenstemmende resultaten verkregen worden.

Een poging om het evenwicht door middel van de dampdruk van het ontstane C_2Cl_4 en $CHCl_3$ te bepalen mislukte.

Theoretisch is dit natuurlijk mogelijk omdat op 1 molekuul chloroform 1 molekuul C_2Cl_4 ontstaat zoodat in de grafische voorstelling van de samenstelling en dampdrukken van mengsels van $CHCl_3$, C_2Cl_4 en C_3Cl_7H bij een bepaalde tem-

PERPUSTAKAAN NASIONAL

peratuur, de verhouding $CHCl_3$: C_2Cl_4 constant blijft en daarmede een lijn in een plat vlak het verband tusschen druk en samenstelling geeft.

Men zou dan van mengsels van deze drie zonder $AlCl_3$ tevens de drukken bij een bepaalde temperatuur moeten bepalen en dit voor alle anderen te onderzoeken temperaturen moeten herhalen.

Bij een proef bleek echter de druk, bepaald door middel van een differentiaal manometer, niet constant te worden en na opening van het toestel was veel zoutzuur ontstaan zoodat deze proef mislukte. Waarom hierbij wel, in de vorige proeven geen zoutzuur ontstond, is niet opgehelderd.

Eigenschappen van het Hexachloorpropyleen. 1)

Het C_3Cl_6 is een dikke kleurlooze vloeistof welke een frambozenachtige geur heeft.

Het kan uit as. of s.C_3Cl_7H verkregen worden zoowel door koken met een geringe overmaat 20% alcoholische kali 2) of ook door het C_3Cl_7H in alcohol op te lossen en nu een zeer sterke waterige KOH-oplossing toe te voegen, waarbij de temperatuur van zelf tot het kookpunt der alcoholische oplossing stijgt. Men kan dan of de alcohol afdistilleeren en de rest met water verdunnen of direct met water verdunnen. Het C_3Cl_6 wordt dan als lichtgele olie verkregen welke na eenmaal distilleeren bij 210° zonder eenige ontleding kookt, in vacuum van 15 mm. bij 99°. Het soortelijk gewicht werd evenals bij het C_3Cl_7H met de pipet van Eykman bepaald.

Stand vloeistof 6.16 gew. met C_3Cl_6 = 9.2024 gr.
t = 34.01 met water = 8.3941 gr.

D = 1.7426 t = 34°.0

Refractie bij 21°.-N_D = 1.5472.

---

1) Deze en analoge verbindingen zijn ook door Besson en Fournier geconstateerd bij de inwerking van donkere electrische ontladingen op een mengsel van $CHCl_3$ en waterstof. C. R. 150, 1118.

2) De gewone vaste kali uit den handel is 80 %.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Het is een in verschillende opzichten zeer actief lichaam. De onverzadigdheid der $CCl_2 = CCl$-groep is ten opzichte van broom verdwenen onder de tot nu toe gekozen omstandigheden, zoo wordt het in het zonlicht niet opgenomen. Chloor daarentegen wordt vrij snel opgenomen onder vorming van C_3Cl_8 hetwelk nog nader besproken zal worden.

Wat de CCl_3-groep betreft, deze gelijkt in vele opzichten op die van $C_6H\ CCl_3$, de chlooratomen zijn uitteraard actief, zoo vormt het met $AlCl_3$ bij verwarmen een kristallijn additieproduct (verwarmen der theoretische hoeveelheden) hetwelk door water kwantitatief C_3Cl_6 teruggeeft. Dit is een zeer hygroscopische stof.

Met chloroform is het in lange kleurlooze naalden verkregen, op benzol werkt het heftig in evenals het C_3Cl_8 op een mengsel van benzol en $AlCl_3$ waarbij echter harsachtige producten ontstaan doordat de Cl-atomen door de invoering der phenylgroep uiterst bewegelijk worden en alsdan op allerlei wijzen kunnen aangetast worden. 1)

Verder worden de Cl-atomen zoowel door sterk zwavelzuur als door kali geactiveerd, zoo ontstaat met kali en phenol een diepblauwe kleurstof, maar ook met zwavelzuur en phenol. Bij hooger temperatuur wordt ook het water in het zwavelzuur voldoende actief, zoodat de Cl-atomen der door het zwavelzuur geactiveerde CCl_3-groep door OH-groepen worden vervangen onder vorming van trichlooracrylzuur.

Hierbij speelt waarschijnlijk ook de wederzijdsche activeering 2) een rol; in het sterke zwavelzuur wordt het daarin aanwezige water geactiveerd of gedissocieerd zooals het zwavelzuur in water; of evenals in dit laatste geval dissociatie voerende tot ionisatie plaats grijpt is nog uit te maken. 3)

---

1) Zie in het overzicht der FRIEDEL en CRAFTS'sche reactie de inwerking op polyhalogeenverbindingen.

2) Zie „Algemeene Inleiding".

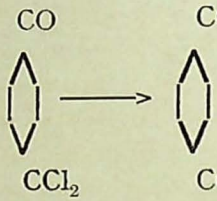
3) Bij nog actiever Cl-atomen als in sommige zuurchloriden kan ook vereeniging van den katalysator met de geactiveerde stof plaats hebben die tot dubbele omzetting, vorming van $R.COSO_4H$ kan leiden. (Zie OPPENHEIM, Ber. 3, 735).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Deze werking van sterk zwavelzuur is in vele gevallen geconstateerd.

Zoo geeft monobroomstyrol met geconcentreerd zwavelzuur bij gewone temperatuur acetophenon of ook met water bij 180°. 1)

Zoo geven de afgeleiden van benzophenonchloride op dezelfde wijze de overeenkomstige ketonen. 2)

Evenzoo  3) Zie verder WOHL en ROTH 4), SELL 5) terwijl eenzelfde reactie volgens BÉHAL ook door mengsels van azijnzuur en metaalchloride zooals $CoCl_2$, teweeg geroepen wordt, waarbij blijkbaar het metaalchloride katalytisch werkt.

Zoo zal dezelfde reactie ook wel door mengsels van water en C_3Cl_6 over verschillende metaalchloriden bij hooge temperaturen te leiden, (bijv. $BaCl_2$ $CaCl_2$ bij $\pm$ 300°) veroorzaakt kunnen worden. 6)

Aan den anderen kant wordt de CCl_3-groep ook door alkaliën omgezet, zoo bijv. bij koken met KOH is na eenigen tijd met $AgNO_3$ al een duidelijke Cl-reactie te constateeren.

Sommige verbindingen zooals $C_6H_4 <^{O}_{O}> CCl_2$ worden door H_2O al in de overeenkomstige zuurstof verbindingen overgevoerd. 7)

Onder invloed van zwavelzuur, $AlCl_3$ of $ZnCl_2$ condenseert het C_3Cl_6 zich met phenolen en aminen. Zoo geeft C_3Cl_6 met

---

1) FRIEDEL en BALSOHN. J. B. 1879, 390.
2) NORRIS TWIEG. Am. Ch. J. 30, 392. C.C. 1904, I, 283.
3) BILTZ. Ber. 37, 4003.
4) Ber. 40, 212.
5) J. Soc. 93, 1993. Proc. 24, 225.
6) Zie HCl-afsplitsing. SABATIER MAILHE. C. R. 141, 238.
7) DELANGE. C. R. 144, 1278.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

dimethylanaline en $ZnCl_2$ een groene kleurstof, die wol en zijde groen verft.

Ook door Cu-brons wordt het C_3Cl_6 in alcoholische oplossing overgevoerd in gekristalliseerde stoffen, op welke reactie nog teruggekomen wordt. 1)

Eigenschappen van het octochloorpropaan.

Door chloor te leiden in C_3Cl_6 in 't directe zonlicht wordt dit omgezet in een vaste kruimelig glazige massa, welke door wasschen met wat methylalcohol en daarna door sublimatie in vacuum gereinigd kan worden. In benzol, aether, petroleumaether en chloorhoudende oplosmiddelen is het zeer gemakkelijk oplosbaar. Dit lichaam is door Krafft 2) het eerst verkregen door verschillende propaanderivaten met JCl_3 bij 200° te verhitten.

Bij langzame sublimatie 3) is het in groote bladvormige kristallen te verkrijgen die uit over elkaar geschoven zeshoeken schijnen te bestaan. De zoo verkregen aggregaten kunnen tot een centimeterlengte verkregen worden, zij zijn zeer dun en zoo elastisch dat zij zonder te breken dubbel gevouwen kunnen worden. Door geringe druk kleven zij aan elkaar, toch ligt het smeltpunt bij ± 160°. De kanten der zeshoekjes vormen hoeken van ± 120° (microscopisch bepaald). Gesmolten geweest zijnde stolt het bij afkoelen tot een glasachtige massa, die ook na zeer lang staan niet merkbaar kristalliseert.

Laat men een druppel op een voorwerpglas stollen, zoo wordt onder het mikroskoop bij gekruiste nicols, kleine

---

1) Bij de omzetting van C_3Cl_6 met zwavelzuur ontstaat bij afkoelen van het zwavelzuur geen sulfoverbinding die door water ontleed wordt, maar het trichlooracrylzuur zelf.

2) Krafft Merz. Ber. 8, 1296. Het door Cahours verkregen vloeibare C_3Cl_8 is wel uit de litteratuur te schrappen, evenals zijne door directe chloreering verkregen propaanchloriden, daar deze onmogelijk door distillatie te scheiden zijn. (Cahours Ann. 76, 283).

3) Zie Sublimeerapp. Prins, Ch. Weekbl. (1912). 17.343.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

schitterende plaatjes in een oogenschijnlijk amorph magma waargenomen.

Uit methylalcoholische oplossing slaat het door snel afkoelen eveneens schijnbaar amorph neer en is dan bijzonder kleverig; door heel langzaam verdampen der oplossing ontstaat het in spherische kristalaggregaten van naaldvormige kristallen, zuigt men deze af en droogt in vacuum, zoo is het toch kleverig en kneedbaar, evenzeer de bij sublimatie verkregen kristallen.

Ook bij langzaam afkoelen (1 à 2° per minuut) der gesmolten massa blijft ze oogenschijnlijk amorph.

Een nauwkeurig smeltpunt kan dan ook niet bepaald worden omdat zich uit de damp, daar het vrij vluchtig is, weer amorph C_8Cl_8 afzet en daardoor aanleiding kan geven tot een isomerie geval als door SMITS 1) bij gele phosphorus is geconstateerd.

Hieruit blijkt dat we waarschijnlijk met een innerlijk evenwicht tusschen verschillende molekuulaggregaten te maken hebben. Bij een enkel kristalletje gelukte het bij snel verhitten een smeltpunt van 165° te bepalen, waarbij het in eens verdween; bij grootere hoeveelheden wordt door het ontstaan van waarschijnlijk amorphe stof altijd een smelttraject geconstateerd.

Zoo bijv. werd met het toestel van BAKHUIS ROOZEBOOM gevonden 152°—158°, ook van 152°—159°.

Een kristalletje uit alcohol gaf een smeltpunt van 155—156°.

Er werd tevens naar een katalysator gezocht die in staat was een evenwicht in te stellen tusschen de kristallijne en de amorphe modeficatie.

Zoo werd het stoltraject in tegenwoordigheid van een spoor jodium op 156°—151° bepaald. Met een spoor zwavelzuur eveneens, gaf de eerste bepaling 158°.5—156°.5, de tweede van 158°.5—157° en een smelttraject van 158°—160°.

---

1) Versl. Kon. Acad. Amst., 26 Maart 1910 en 24 December 1910. Zie ook het *Chemisch Weekblad* van dat jaar.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Bij een ander praeparaat werd een stolttraject van 159—157° en van 159—157°.5 bepaald. . .

Indien hieruit een conclusie getrokken mag worden zoo zou daaruit volgen, dat het smeltpunt der kristallyne modeficatie bij ± 165° ligt en het natuurlijke smeltpunt bij ± 157°.

Echter blijft het de vraag of we hier werkelijk met een evenwicht te doen hebben. De stof is vrij vluchtig en nu kan zich uit de damp zoowel kristallijne als amorphe stof afzetten welke dan aanleiding geeft tot een smelttraject.

Uit het feit, dat de kristalindividuen zelf zeer plastisch zijn en dus ook de eigenschappen van een vloeistof vertoonen met zeer groote viscositeitsgraad hebben volgt, dat we deze kristallen onder de vloeibaar kristallijnen kunnen rekenen, waarbij dan de viscositeitsgraad zeer groot is. Is er dus in zekeren zin weinig verschil tusschen de ongeordende (amorphe vloeibare) toestand en de geordende (kristallijnen), zoo is ook te verwachten dat deze gemakkelijk in elkaar overgaan en de geordende toestand zich naast de ongeordende vormt en kan handhaven.

We zouden dus hier met een bijzonder geval van de vloeibaar-kristallijnen toestand te maken hebben. Misschien, kan een nauwkeurig mikroskopisch onderzoek hier helderheid brengen.

Een dergelijke plasticiteit der kristallen schijnt bij meerdere perchloorverbindingen voor te komen, men zie bijv. het C_4Cl_7N. 1)

In chemisch opzicht is het C_3Cl_8 ten opzichte van sterk zwavelzuur en kaliumhydroxyde indifferent, door geen van beide wordt het zelfs bij temperaturen van 160—180° merkbaar aangetast.

Verwarmt men het C_3Cl_8 met wat $AlCl_3$ zoo ontleed het onder warmteontwikkeling en bruinkleuring, na behandeling van het reaktiemengsel met water blijft een kleurlooze olie, welke een mengsel van C_2Cl_4 en CCl_4 blijkt te zijn. De

1) Ciamician en Silber. Ber. 17, 554.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

bruine kleur schijnt aan intermediaire additieproducten te moeten worden toegeschreven, daar hier evenals in vele andere gevallen, het werken met $AlCl_3$ tot de vorming van sterk gekleurde stoffen aanleiding geeft, terwijl toch na ontleding met water, de massa kleurloos is.

In zooverre de kleur samenhangt met de aanwezigheid van kleine hoeveelheden vrije chemische energie, staat dit in nauw verband met de activeerende werking van $AlCl_3$ welke deze omstandigheid in 't leven roept.

Bij distillatie van 15 gr. C_3Cl_8 met $AlCl_3$ op 160—170° verhit, ontstaat 13 gr. van een distillaat uit CCl_4 en C_2Cl_4 bestaande (± 80 %).

Evenzoo wordt het $CCl_3.CCl_2.COCl$ in C_2Cl_4 en $COCl_2$ gesplitst. 1)

We hebben dus drie geheel analoge splitsingen welke op de activeerende werking van het $AlCl_3$ terug te voeren zijn.

$$CCl_3\,CCl_2\,CHCl_2 = CCl_2 = CCl_2 + CHCl_3$$
$$CCl_3\,CCl_2\,CCl_3 = CCl_2 = CCl_2 + CCl_4$$
$$CCl_3\,CCl_2\,COCl = CCl_2 = CCl_2 + COCl_2$$ 2)

Hebben we bij de isomerisatie van alkylhalogeniden gezien dat het geactiveerde Cl-atoom door zijn invloed op de C—H-binding of HCl afsplitsing of isomerisatie teweeg kan roepen, 3) hier is zooals te verwachten, het geactiveerde chloor op de C—C binding aangewezen, daar het voor de C—Cl binding weinig neiging kan hebben, terwijl de C—H binding in C_3Cl_7H sterk onder den invloed van het Cl staat, zoodat HCl afsplitsing slechts weinig plaats grijpt.

Dit is dus als volgt voor te stellen :

$$CCl_3 - CCl_2 - CHCl_2 \longrightarrow CCl_2 = CCl_2 + CHCl_3$$

Cl

1) Mededeeling van Prof. Boëseken.
2) Mededeeling van Prof. Boëseken.
3) Zie „Algemeene Inleiding".

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Zooals te verwachten, werkt $AlCl_3$ op benzol en C_3Cl_8 heftig in. Ook laat het zich met dimethylaniline in tegenwoordigheid van $ZnCl_2$ condenseeren.

Verhit men het met een zeer hoog kokende koolwaterstofmengsel, bijv. vaseline, zoo vind chloreering plaats onder HCl afsplitsing.

Door Na-methylaat en methylalcohol wordt het bij koken aangetast op nog nader te onderzoeken wijze.

§ 3. De inwerking van tetrachloorkoolstof op trichlooraethyleen in tegenwoordigheid van aluminiumchloride.

Hier zouden bij eenvoudige additie als bij $CHCl_3$ en C_2Cl_4 twee isomeren te verwachten zijn, nl. symm. en as. C_3Cl_7H.

Als voorproef werd bij een mengsel van 33 gr. C_2Cl_3H ($\frac{1}{4}$ mol.) en 154 gr. CCl_4 (1 mol.) $\frac{1}{8}$ mol. $AlCl_3$ gevoegd. Het mengsel wordt lichtrood en later bruin. Na 15 dagen staan werd de massa ontleed. Na afdistillatie van onveranderd CCl_4 en C_2Cl_3H aan een fractioneeropzet werd de rest bij 9 cm. druk gedistilleerd.

Bij voorkeur werden deze en de volgende distillatieproeven, zoo mogelijk bij 9 cm. druk uitgevoerd, omdat hierbij een vrij hoog kookpunt van het te zoeken chloride te verwachten was en aan den anderen kant niet zoo hoog, dat ontleding intrad. Bovendien werden daardoor de resultaten gemakkelijker vergelijkbaar.

Deze druk werd verkregen door een waterstraal-luchtpomp en zoo gehouden door middel van het toestel van Rutten 1) waarbij mij bleek, dat dit alleen dan goed functioneert wanneer de kwikspiegel in de wijde buis niet te ver van de uitvloeiopening is, bovendien moet met het oog op de te verrichten arbeid aan wrijving enz. de luchtpomp minstens 4 cm. druk kunnen halen als men 9 cm. bijv. constant wil hebben.

1) Versl. Kon. Acad. Amsterd. 1904, pg. 793.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Distillatie bij 9 cm. gaf :

fr. I — 160°.
fr. II 160°—167°.
fr. III 167°—178°.

De laatste twee waren kleurlooze oliën, die geen van beiden in ijs en zout vast werden, tezamen bedroegen ze 35 gr.

In ieder geval bleek condensatie te hebben plaats gegrepen waarom de proef in 't groot herhaald werd. 396 gr. (3 mol.) C_2Cl_3H op 924 gr. CCl_4 (6 mol.) en hierbij 133 gr. (1 mol. $AlCl_3$).

Dit mengsel had zich na twee uur staan zoo zeer verhit, dat de geheele massa heftig kookte onder ontwikkeling van zeer veel HCl, daarom werd eerst op 15° afgekoeld, waardoor de HCl ontwikkeling ophield en daarna buiten gezet (t = ± 2°). Tevens was het niet in reactie getredene C_2Cl_3H en CCl_4 van de vorige proef weer met nieuw $AlCl_3$ ingezet, waaruit na 4 dagen bij een bewerking als boven een fractie werd gekregen welke bij 160°—165° kookte (druk 9 cm.), met Na-alcoholaat een olie gaf, welke de frambozengeur had en bij staan in ijs en zout vast werd.

Na 14 dagen werd de ingezette proef op groote schaal, ontleed en bij bewerking als boven gaf dit :

druk = 9 cm.
fr. I — 150° .

fr. II 150°—172°, deze fractie distilleerde bij 15 mm. grootendeels, bij 118°—122° was echter niet constant te krijgen.

Daarom nog eens distillatie bij gewone druk.

fr. I — 233°
fr. II 233°—239°
fr. III 239°—243°
fr. IV 243°—244°

Geen van deze fracties was door koelen op 0° tot stolling te brengen, ook enten met as. C_3Cl_7H had geen resultaat, zoodat dit laatste in geen van deze overwegend voorhanden was.

Echter waren bij deze proef door de onverwachtte warmte-ontwikkeling (die zooals later bleek aan de ontleding van C_2Cl_3H door $AlCl_3$ moet worden toegeschreven) waarschijnlijk

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

vele abnormale condensatieproducten ontstaan, welke daardoor aanleiding tot verwarring gaven.

Daarom werd het geheel nog eens bij 9 cm. druk gedistilleerd en daarbij in 8 fracties gesplitst, de vijfde (162°—169°) en de zesde (169°—171°) werden bij elkaar gevoegd en nog eens gedistilleerd en wel zeer langzaam, wat bij de scheiding van al deze chloorverbindingen van veel belang is. Hierbij werd een vrij groote fractie kokend van 160°—166° verkregen. De voorloop hiervan met de vierde fractie kokend van 157°—162° gaf ook een fractie van 160°—165°, evenzoo twee van 146°—150° en van 152°—157°.

Door een dergelijke splitsing en rationeele vereeniging en distillatie van overeenkomstige fracties kon een scheiding bewerkt worden, welke direct niet mogelijk was. Vooral wanneer veel bijproducten aanwezig zijn is de fractionatie uiterst langdurig, daarom was het mijn doel de reactie zoo te leiden, dat het directe condensatieproduct in hoofdzaak ontstaat, waarin ik ook geslaagd ben en waardoor de bereiding zeer eenvoudig wordt.

Deze drie fracties van ± 160°—± 165° geven bij vereeniging en nogmaals distillatie een vrijwel constante fractie, kokend bij 165° en 9 cm.

Een mol. gew. bepaling in benzol gaf:

Gew. benzol = 25,585 gr., gew. stof = 0.1216 gr. $\triangle$ T = 0.093 MG = 250. Berekend voor C_3Cl_7H 285.5.

Titratie met alcoholische kali:

0.7982 gram hadden noodig 2 cc. alc. kali 1.3999 normaal, waaruit een MG berekend wordt van 285.1. Het scheen dus vrij zuiver C_3Cl_7H te zijn.

Echter lag het smeltpunt tusschen 6° en 11°.

Om nu een verdere zuivering door scheiding van vloeibare en vaste phase te verkrijgen, werd een apparaatje bedacht geschikt om dit bij iedere gewenschte lage en ook hoogere temperatuur te doen. 1)

---

1) Prins. *Chem. Weekbl.* 8, 874. C. C. 1912, I, 105.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Door nu vanaf 0° telkens de vloeibare phase weg te zuigen tot de temperatuur 9° was geworden, werd een vast residu verkregen hetwelk bij 11° smolt (daar eerst bij 9°, dus dicht bij het smeltpunt der zuivere stof, deze achterbleef, moeten zich mengkristallen gevormd hebben, men kan dus met dit toestel de aanwezigheid van mengkristallen kwalitatief en kwantitatief vaststellen.)

Bij een nieuwe bereiding van dit C_3Cl_7H, smp. 11°, werd een groote overmaat van CCl_4 genomen om de zelfontleding en condensatie van C_2Cl_3H zooveel mogelijk tegen te gaan.

Hierbij werd op 232 gr. C_2Cl_3H (2 mol.) 1340 gr. CCl_4 ($\pm$ 9 mol.) genomen en daaraan $\frac{1}{4}$ mol. $AlCl_3$ toegevoegd. Heel weinig $AlCl_3$ is hierbij om de ontleding van C_2Cl_3H tegen te gaan.

Na 4 dagen werd weer ontleed en na verwijdering van het C_2Cl_3H en CCl_4, bij 9 cm. druk gedistilleerd :

fr. I — 140°.
fr. II 140°—160°.
fr. III 160°—167°.

Deze laatste nog eens gedistilleerd gaf :

fr. I 160°—163° = 20 gr.
fr. II 163°—164° = 31 gr.
fr. III 164°—165° = 13 gr.

Deze laatste had een smeltpunt van 11 à 12°, fr. II ging toevallig verloren, fr. I gaf echter met het afzuigapparaatje 0°—9° weer vaste stof van een smeltpunt van 11°.

Blijkbaar was dus het gezochte C_3Cl_7H een vloeistof smeltende bij $\pm$ 11° en kokende onder 9 cm. druk bij 165°.

De refractie N_D bij 16°.5 was 1.5418 van de afgezogen vloeistof, slechts weinig verschillend N_D 16.°5 = 1.5409. Geringe verontreinigingen oefenen dus vooral invloed op kook- en smeltpunt uit blijkbaar minder op de refractie. Daarom werd het vooral gevoelige smeltpunt als kriterium gebruikt voor

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

de zuiverheid. Dat geringe hoeveelheden condensatieproduct bij deze reactie ontstaat, vind zijn oorzaak in de slechts gedeeltelijke omzet. Het C_2Cl_3H en CCl_4 wordt voor 't grootste deel onveranderd teruggewonnen en kan onmiddellijk weer worden gebruikt.

Verhooging van temperatuur zoowel als verlenging der reactieduur veroorzaakt het ontstaan van talrijke hoogere condensatieproducten, die nog niet onderzocht zijn, omdat ze zeer moeielijk te scheiden en voorloopig van minder practisch en theoretisch belang zijn dan de eenvoudige condensatieproducten.

Het onontleedde C_2Cl_3H en CCl_4 werd weer met $AlCl_3$ ingezet en na 7 dagen staan ontleed. Distillatie van het condensatieproduct bij 9 cm. druk gaf:

fr. I — 150°.
fr. II 150° daarna snel op 163° tot 170° (135 gr.)

Deze fractie geredistilleerd.

fr. I — 161°, smelttraject −38° tot −3°.
fr. II 162° dan op 165° constant, smelttraject + 9°.5 — 11.5° (100 gr.)
fr. III 166°—167°, smelttraject + 9° — 11.7°.

De laatste twee fracties worden in vast koolzuur en alcohol gedompeld, onmiddellijk vast.

14 gr. van fr. II met alcoholische kali 1.4183 n getitreerd had noodig 35 cc. hetwelk berekend op C_3Cl_7H overeenkwam met 14.2 gr. C_3Cl_7H.

Dit gaf 11 gram van een kleurlooze olie, welke de reuk van C_3Cl_6 had (berekend C_3Cl_6 = 12 gr.) en na drogen met $CaCl_2$ bij 210° constant overdistilleerde.

Ondertusschen was de onontleedde hoeveelheid C_2Cl_3H en CCl_4 weer met $AlCl_3$ ingezet en na 7 dagen staan ontleed; uit het kookpunt bleek, dat weinig of geen C_2Cl_3H meer aanwezig was.

Na de voorloopige bewerking gaf de distillatie bij een druk van 9 c.m.:

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

fr. I — 150°.
fr. II 150°—180°. (71 gr).

De bij de vorige bereiding verkregen tweede fractie werd nog eens gedistilleerd.

fr. I 163°—163.5°.
fr. II 163.5°—165°.
fr. III 165° constant (ongecorrigeerd.)

stolt in ijs en zout dadelijk. In een waterbad van 12.5° werd het smeltpunt bepaald op 11—11.5°.

Het soortelijk gewicht werd bij 33.95° bepaald : gew. pipet leeg 7.3198, met water tot deelstreep 4.46 is daarin 1.0718 gr., met C_3Cl_7H gevuld was de vloeistof tot die deelstreep gekomen en het totaal gewicht was 9.2514 gr. waaruit volgt :

$$D = 1.7921 \ (34°.0)$$

Van het as. C_3Cl_7H werd gevonden 1.8048 (34.°0)

Een chloorbepaling gaf :
gew. stof 0.2636, gew. AgCl 0.9288 Gev. Cl 87.16%.
Ber. 87.08%.

Daar het andere C_3Cl_7H identisch met het door FRITSCH verkregene uit pentachloraceton, volgens FRITSCH' synthese asymetrisch was, moet dit symmetrisch wezen. Nu zou het nog mogelijk geweest zijn, dat het vloeibare het asymmetrische was, maar bij de omstandigheden van de proef van FRITSCH zich omgelegd had in het symmetrische.

Dat dit niet het geval is kon ik bewijzen door het vloeibare $C_3Cl\,H$ met PCl_5 onder de omstandigheden van FRITSCH' proef te verhitten, nl. 6—8 uur in een toegesmolten buis op 180°. Bij het openen der buis na afloop der reactie bleek geen druk aanwezig te zijn en na ontleding van de massa met water en drogen had de kleurlooze olie hetzelfde smeltpunt 11—11.°5. Daaruit kan met zekerheid gesloten worden, dat het bij 30° smeltende het asymm. C_3Cl_7H is en dit bij 11—11.5° smeltende het symmetrische.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

EIGENSCHAPPEN VAN HET SYMM. HEPTACHLOORPROPAAN.

De refractie N_D was 1.5427 (21°). Het kookpunt bij gewone druk ligt 2° hooger dan van het asymmetrische waarbij evenals daar HCl afsplitsing plaats grijpt en wel bij 249°; bij 9 cm. druk bij 165° (asymm. 164°).

Het heeft een onaangename eenigszins kampferachtige reuk en is bij gewone temperatuur een dikke kleurlooze vloeistof.

Door $AlCl_3$ wordt het bij verhitten op gecompliceerde wijze ontleed, vermoedelijk onder vorming van C_2Cl_3H en CCl_4, het eerste wordt daarbij echter onder zoutzuurontwikkeling verder gecondenseerd, zoodat slechts zeer hoogkokende stoffen gevormd worden. CCl_4 kon in het distillaat niet met zekerheid worden aangetoond. De bij deze condensatie ontstane hoogere producten, die vooral bij geringe verwarming in groote hoeveelheden ontstaan, zijn tot dusverre nog niet onderzocht.

§ 4. DE INWERKING VAN CHLOROFORM OP TRICHLOORAETHYLEEN IN TEGENWOORDIGHEID VAN ALUMINIUMCHLORIDE.

Hierbij was als condensatieproduct in de eerste plaats $C_3Cl_6H_2$ te verwachten volgens de vergelijking

$$CHCl = CCl_2 + CHCl_3 = C_3Cl_6H_2$$

waarbij dan zoowel symm. als asymm. kan ontstaan.

Bij gewone temperatuur verloopt de reactie vrij eenvoudig, bij verhoogde temperatuur treden complicaties in.

Als C_2Cl_3H werd nu eens het technische praeparaat, dan weer het door distillatie verkregene bij 88° kokende C_2Cl_3H gebruikt. Dit doet echter weinig ter zake.

Daar de reactie bij verhoogde temperatuur niet het gezochte

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

$C_3Cl_6H_2$ leverde, werd eerst bij gewone temperatuur de reactie verder onderzocht, daarbij ontstaan de hoogere producten al naar de bereidingswijze in meerdere of mindere mate. 132 gr. C_2Cl_3H (1 mol.) met 480 gr. $CHCl_3$ (4 mol.) en 62 gr. $AlCl_3$ ($\frac{1}{2}$ mol.) werden in een groote kolf gedaan voorzien van een H_2SO_4 verklikker om HCl ontwikkeling te kunnen constateeren.

De vloeistof wordt donkerbruin en verwarmt zich (ook doordat in de chloroform altijd wat alcohol is die ontleed wordt) daarom werd in den beginne afgekoeld en het geheel bij gewone temperatuur staan gelaten.

Om te beginnen werd na één dag de massa van het op den bodem liggende $AlCl_3$ afgegoten (hetwelk voor een volgende condensatie te gebruiken is) en de bovenstaande vloeistof, waarin altijd $AlCl_3$ is opgelost met ijs en water ontleed en daarna gedroogd. Na afdistilleeren van $CHCl_3$ en C_2Cl_3H bleef een geringe hoeveelheid vloeistof over welke onder HCl ontwikkeling bij 215° een bijna kleurloos distillaat gaf.

Om grootere hoeveelheden te krijgen, werd de reactie weer ingezet en na 6 dagen ontleed.

Na een vóórbewerking als boven werd bij gewonen druk tot 215° afgedistilleerd en daarna bij een druk van 9 cm. gefractionneerd.

fr. I 132°—141°

fr. II 141° constant

fr. III 141°—± 170° waarna niets meer overgaat; bij 13 mm. kookt het residu bij ± 215° (fr. IV) onder geringe HCl ontwikkeling.

Bij redistillatie van fr. II bleef deze op 141°. Bij al deze distillaties werd zeer langzaam en zoo zorgvuldig mogelijk gefractioneerd.

Wat bij gewone druk vóór 215° was overgegaan werd nog eens, maar nu met een fractionneeropzet, gedistilleerd en gaf:

fr. I — 135°

fr. II 135°—137° (bleek later voornamelijk as. tetrachloor-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

aethaan te zijn hetwelk een constante begeleider is.) De rest werd nu weer in vacuum van 9 cm. gedistilleerd.

fr. I — 156°
fr. II 156°—161°
fr. I geredistilleerd bij 9 cm.:
fr. I — 138°
fr. II 138°—140°.

Daarvan de eerste fractie geredistilleerd gaf:

fr. I — 116°
fr. II 116° constant

daarna een gering residu. De bedoeling hiervan was of er misschien een lager kokend isomeer uit af te zonderen was. Dit lukte nu in deze stof van een kookpunt 116° bij 9 cm. Merkwaardigerwijze voldoet die aan verschillende chemische eischen van een product $C_3Cl_6H_2$, is echter later niet meer teruggevonden. De beschikbare hoeveelheid was trouwens zeer gering.

Op allerlei wijzen is er naar gezocht, ook is gepoogd het bij 141° kokende door $AlCl_3$ in $CHCl_3$ te isomeriseren, de omstandigheden werden precies gecopieerd, ook talrijke voorloopen van verschillende proeven zorgvuldig gedistilleerd, maar de stof van 116° was niet meer te vinden.

Analyse stof kp. 141° bij 9 cm.:
stof = 0.3654 gr. CO_2 = 0.1903 gr. H_2O = 0.0336 gr.
% C = 14.2 % H = 1.0
stof = 0.2387 gr. CO_2 = 0.1142 gr. H_2O = 0.0198 gr.
% C = 14.9 % H = 1.1
stof = 0.2508 gr. AgCl = 0.8680 gr. % Cl = 85.6

Berekend voor $C_3Cl_6H_2$:
% C = 14.3 % H = 0.8 % Cl = 84.9

Analyse stof kp. 116° bij 9 cm.:
stof = 0.3178 gr. CO_2 = 0.1718 gr. H_2O = 0.0272 gr.
% C = 14.7 % H = 1.0

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

stof = 0.3712 gr. CO_2 = 0.1974 gr. H_2O = 0.0286 gr.
% C = 14.5 % H = 0.9
stof = 0.3908 gr. AgCl = 1.3498 gr. % Cl = 85.4

Berekend voor $C_3Cl_6H_2$:

% C = 14.3
% H = 0.8
% Cl = 84.9

Bij een nieuwe proef werd op 396 gr. C_2Cl_3H (3 mol.) 1360 gr. $CHCl_3$ (± 12 mol.) genomen, hierbij 133 gr. $AlCl_3$ (1 mol.) en het geheel gedurende 8 dagen laten staan.

Van de 1360 gr. $CHCl_3$ werd bij distilleeren met een fractioneeropzet 1050 gr. teruggewonnen (66°—70°), er is dus ongeveer 310 gr. chemisch gebonden. Van 70°—93° ging bijna niets over, het C_2Cl_3H (kp. 88°) was dus blijkbaar zoo goed, als geheel gebonden. De rest werd bij 9 cm. gefractionneerd.

fr. I — 110°
fr. II 110°—125°
fr. III 125°—155° (zeer groote fractie, de buitenbadtemperatuur was ten slotte 190°.

Het residu werd bij 10 m.m. gedistilleerd.

fr. I 90°—110°
fr. II 110°—130° (buitenbadtemperatuur ten slotte 180°, de temperatuur binnen begon te dalen.

Het residu werd bij 4 m.m. gedistilleerd. 1)

Deze fractie werd na overgieten met methylalcohol bij staan vast, na afzuigen en omkristalliseeren uit kokende methylalcohol werden kleurlooze naaldjes verkregen van een smpt. 108°—109°. Op dit en andere hoogere condensatieproducten kom ik straks nog terug.

---

1) Verkregen door de methode van KRAFFT, vullen van het toestel met koolzuur en absorbeeren door kali welke ten slotte met ijs en zout of alcohol en vast koolzuur gekoeld wordt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De fracties : 125°—155°
en 90°—110° bij 9 cm.
en 110°—130° bij 10 mm. werden vereenigd en het geheel bij 9 cm. nog eens gedistilleerd.

fr. I 100°—140°
fr. II 140°—150° (de grootste)
fr. III 150°—160°
fr II geredistilleerd bij 9 cm. gaf :
fr. I — 140°
fr. II 141°—142° (de grootste)
residu werd bij de fr. III gevoed.

De fracties hooger dan 140° kokend werden op de hoogere condensatieproducten verwerkt, die welke tot 110° bij 9 cm. distilleerden eveneens afzonderlijk onderzocht.

Tevens werden MG bepaald van de bij de eerste proef verkregen stoffen welke bij 116° en 141° bij 9 cm. kookten en beiden blijkens de elementair analyse de samenstelling $C_3Cl_6H_2$ hadden.

MG bepaling in benzol met het toestel van BECKMANN gaf voor $C_3Cl_6H_2$ kpt. 116° bij 9 cm. druk :

gew. benzol 24.11 gr.

hoeveelheden stof	△ T	MG	Ber. voor $C_3Cl_6H_2$
0.2118 gr.	0.184	234	251
0.3426 ,,	0.291	239	

Tevens werd door titratie het M G bepaald evenals vroeger bij de heptachloorpropanen, nu voor de stof kp. 116° bij 9 cm. druk.

De sterkte der alcoholische kali was 0.9578 n.

gew. stof 0.5290 gr. benoodigde kali 2.1 cc. MG 258.
,, ,, 0.3466 ,, ,, ,, 1.5 ,, ,, 237
,, ,, 0.4884 ,, ,, ,, 2.0 ,, ,, 250
,, ,, 0.6878 ,, ,, ,, 2.8 ,, ,, 251

terwijl voor $C_3Cl_6H_2$ MG = 251 berekend wordt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De MG bepaling in benzol voor het $C_3Cl_6H_2$ bij 141° en 9 cm. druk kokend gaf:

gew. benzol = 23.770 gr.

hoeveelheid stof	△ T	MG	Berekend MG
0.1812	0.155	241	251
0.3632	0.323	232	

evenzoo door titratie.

Sterkte der alcoholische kali: 0.9578 n.

gew. stof	benoodigde kali	MG	Berekend
0.7920 gr.	3.2 cc.	254	251
1.9570 „	7.9 „	254	

Deze proeven hebben dus overtuigend bewezen, dat beide stoffen de samenstelling $C_3Cl_6H_2$ hadden. Echter werd later alleen dit bij 141° en 9 cm. druk kokende teruggevonden.

De tot 110° bij 9 cm. kokende voorloopen werden bij gewone druk aan een fractioneeropzet gedistilleerd, daaruit kon alleen een fractie van 129°—130° als vrij constant kokend worden verkregen hetwelk later asymm tetrachlooraethaan bleek te zijn. Het residu van deze bewerking bevatte wel nog wat van de bij 141° en 9 cm. druk kokende stof, echter niet die van 116°.

Een gedeelte (25 gr.) van het $C_3Cl_6H_2$ van 141° werd met 1 mol. alcoholische kali behandeld en gaf daarbij na verwijdering der alcohol door water, een licht gekleurde olie, welke voor 't grootste deel bij 112° kookte (9 cm. druk), hierbij werd 14 gr. verkregen terwijl theoretisch 21 gr. mogelijk was

Van dit C_3Cl_5H werd in benzol het M G bepaald.
Gew. benzol 21.805 gr., stolp. 4.031.
stof 0.0970 gr. △ T = 0.100 M G = 218 (Ber. 214).

Het $C_3Cl_6H_2$ wordt door sterk zwavelzuur zelfs bij 150° niet aangegrepen en kookt als het zuiver is bij 216° zonder HCl ontwikkeling.

Het daaruit verkregen C_3Cl_5H kookt bij 184° onder gewone druk (alles ongecorrigeerd).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Door sterk H_2SO_4 (s.g.1.84) werd het niet zuivere C_3Cl_5H bij zachte verwarming onder sterke verkoling aangegrepen, terwijl tevens HCl zich ontwikkelt. Verdunnen met ijsazijn had geen beter resultaat. Na uitgieten van de reactiemassa in water was een olie aanwezig met zeer heftig stekende en traanverwekkende geur, waaruit zich na eenigen tijd kristallen afscheidden.

Door oplossen in aether en vrijwillig verdampen werd een zuur verkregen in kristallen welke bij 86°—87° smolten.

0.1404 gr. zuur hadden ter neutralisatie noodig 4.8 cc. 0.2096 n. baryt.

Hieruit bleek een M G 141, hetzelfde wat voor dichlooracrylzuur wordt berekend.

Uit het smeltpunt en de reacties bleek, dat we hier met $\alpha\,\beta$ dichlooracrylzuur te maken hebben. 1)

Later (zie inwerking $CHCl_3$ op CHCl = CHCl) werd uit het symm. $C_3Cl_6H_2$ het C_3Cl_5H ineens in zuiveren toestand verkregen, omdat hierbij niet zooals bij het boven besproken $C_3Cl_6H_2$, verschillende isomeren ontstaan. Toch is het ook uit dit laatste te verkrijgen, wanneer de afsplitsing met alcoholische kali, maar bij zoo laag mogelijke temperatuur geschiedt. Alsdan blijkt het op verschillende wijzen door zwavelzuur te worden aangetast.

Het pentachloorpropyleen wordt door sterk zwavelzuur in twee richtingen omgezet.

A. Ontleding onder vorming van $\alpha\,\beta$ dichlooracrylzuur.

Bij behandeling van het zuivere C_3Cl_5H (het C_3Cl_5H uit het symm., $C_3Cl_6H_2$ is identisch met hetgeen uit het asymm. $C_3Cl_6H_2$ wordt verkregen zooals later bewezen zal worden) met ongeveer gelijke hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur

1) Hill. Ber. 12, 657. Zincke. Ber. 24, 918.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

bij 60°—70° onder voortdurend schudden, krijgt men na afkoeling en uitgieten in weinig ijs een lichtbruin neerslag van $\alpha\,\beta$ dichlooracrylzuur, het ontstaat hierbij ongeveer kwantitatief. Men moet echter niet te snel verhitten doch de temperatuur langzaam op 60°—70° brengen.

Het $\alpha\,\beta$ dichlooracrylzuur is uit CS_2 gemakkelijk kleurloos te krijgen; in aether, benzol, alcohol, chloroform, is het zeer gemakkelijk oplosbaar, minder in petroleumaether van 50°—80° kpt., weinig in koude zwavelkoolstof. Bij titratie hadden 0.1664 gr. van het zuur noodig 8.9 cc. baryt, 0.1347 n. waaruit zich een M G 139 berekend, (CHCl = CCl.COOH = 141), smpt. is 86°.

Het wordt in tegenstelling met β dichlooracrylzuur, door koken met baryt niet veranderd, ook niet door poedervormige kali bij koken in benzolische oplossing. Het Ag-zout vormt karakteristieke kristallen welke onder het mikroscoop zich als zeer fijne lange naalden voordoen, het is weinig oplosbaar in koud water en scheidt zich bij de vorming uit $AgNO_3$ en een zout van dichlooracrylzuur dadelijk mikrokristallijn af. Door koken van het zuur gedurende 5 à 6 uur met een geringe overmaat thionylchloride wordt het in het chloride omgezet, hetwelk men als een bij 145°—146° kokende vloeistof verkrijgt met de gewone zuurchloridegeur. Refractie N_D 17° = 1.5288. Giet men het druppelsgewijs in op 0° afgekoelde sterke ammoniak, zoo slaat het amide neer, door omkristallisatie met kokend water zuiver te verkrijgen. Het smelt dan bij 134°. Het is kleurloos, lost in koud water een weinig op en heeft een sterk antiseptische werking, vooral op schimmels. In zeer kleine hoeveelheden belet het reeds de ontwikkeling daarvan. 1)

1) Mededeeling Prof. Böeseken.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

B. Omzetting van pentachloorpropyleen in trichlooracrylaldehyde.

Laat men op het C_3Cl_5H een twee tot drievoudig volume sterk zwavelzuur snel bij 60° tot 70° inwerken en koelt af zoodra de vloeistof homogeen is geworden, dan krijgt men na uitgieten in koud water een kleurlooze tot lichtgele, zeer stekend riekende olie, zwaarder dan water. Door zijn buitengewoon sterk prikkelende en traanverwekkende geur is het zeer onaangenaam er mede te werken.

Door distillatie krijgt men een kleurlooze olie, kokend bij 164°. Deze reduceert ammoniakale Ag oplossing bij koken en wordt door kali onmiddellijk aangetast waarbij de geur van C_2Cl_3H wordt waargenomen. Het smeltpunt ligt bij 10°, de refractie N_D bij 19° = 1.5364.

Aan de lucht ontleed het zich voortdurend onder zoutzuurontwikkeling waarbij het zich primair in dichlooracrylzuurchloride omzet.

Het is gemakkelijk in een phenylhydrazon en in oxim om te zetten.

Phenylhydrazon verkrijgt men door in ijsazijn de componenten bij elkaar te voegen met geringe overmaat phenylhydrazin waarbij zich na eenigen tijd staan de stof gevormd heeft. Men kan deze verkrijgen door uit te gieten in niet te veel water, waarbij het neerslaat en door omkristalliseeren uit alcohol met wat water verdund, in lichtbruine plaatjes verkregen wordt. Bij 90° begint het groen en later zwart te worden en smelt bij 97°—98° onder gasontwikkeling.

Op analoge wijze, maar door zacht verwarmen op 70° verkrijgt men uit deze stof met overmaat zoutzuurhydroxyl amin in ijsazijn en na uitgieten in gelijk volume water het oxim, in wollige kleurlooze naaldjes. Verhit men het voorzichtig dan smelt het eerst bij 101° en gaat dan door de vloeistoftoestand heen in een andere vaste modeficatie over

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

welke eerst bij 132° smelt, onder 't mikroskoop bestaat deze uit korte prisma's en onregelmatige kristallen.

Analyse van het phenylhydrazon :

stof 0.1842 gr. AgCl 0.3136 gr.

Berekend voor $CCl_2 = CCl.CH.N.NH.C_6H_5$ 42,6% Cl.

gevonden 42.1%

Analyse van het oxim smpt. 101°.

stof 0.1766 gr. AgCl 0.4341 gr. % Cl = 60.4

stof 0.2222 gr. AgCl 0.5462 gr. % Cl = 60.8

Berekend voor $CCl_2 = CCl.CH.NOH$ 61.0%

De vorming van het trichlooracrylaldehyd uit het C_3Cl_5H kan men zich begrijpelijk maken wanneer het C_3Cl_5H de samenstelling heeft $CCl_2 = CClCHCl_2$. De twee Cl-atomen aan het eindstandige koolstofatoom worden daarbij door zuurstof vervangen evenals bij de inwerking van geconcentreerd zwavelzuur op hexachloorpropyleen.

$CCl_2 = CClCHCl_2 + H_2O = CCl_2 = CClCOH + 2\ HCl$

Inderdaad heeft de boven beschreven stekend riekende vloeistof alle eigenschappen, die men van het $CCl_2 = CCl.COH$. kan verwachten.

Dit wordt dan door het sterk zwavelzuur omgezet in $CHCl = CCl\,COCl$ waarbij we een reactie hebben analoog aan de omlegging van $CCl_3\,COH$ 1) in $CHCl_2COCl$, respectievelijk $CHCl_2\,COOH$.

De vraag is echter of ook het zwavelzuur misschien eerst het C_3Cl_5H van de constitutie $CCl_2 = CCl\,CHCl_2$ in $CHCl = CCl\,CCl_3$ 2) omzet, waardoor dan uit het tweede de vorming van $\alpha\,\beta$ dichlooracrylzuur verklaarbaar werd. Waarschijnlijker lijkt het mij dat eerst $CCl_2 = CCl\,\overset{Cl}{\underset{H}{C.OH}}$ onstaat, hetwelk dan of in $CHCl = CCl.\,\overset{Cl}{\underset{Cl}{C.OH}}$ ($= CHCl = CCl\,C{=}O_{-Cl} + HCl$) of in $CCl_2 = CCl\,C{=}O_{-H}$ zich omlegt, afhankelijk van de omstandig-

1) Körz. C. C. 1909, II, 2136.

2) Niet omgekeerd omdat het $C_3Cl_5\,H$ uit symm. $C_3Cl_6H_2$ hetwelk geen $CHCl = CCl.CCl_3$ kan wezen door sterk zwavelzuur zoowel alleen $CCl_2 = CCl.COH$ als dichlooracrylzuur kan geven.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

heden. Het aldehyd schijnt zich echter gemakkelijk in zuurchloride om te leggen aangezien het aan de lucht voortdurend onder HCl ontwikkeling daarin overgaat en ten slotte in het dichlooracrylzuur zelf. 1)

Dat het C_3Cl_5H de constitutie $CCl_2 = CCl\,CHCl_2$ had, bleek nog uit de inwerking van $NaOC_2H_5$ in absolute alcohol, daarbij werd $C_3Cl_6H_2$ direct met 4 mol alcoholaat behandeld met het oog op de mogelijkheid dat het C_3Cl_5H de constitutie $CHCl = CCl.CCl_3$ had en dus 3 Cl-atomen gemakkelijk door OC_2H_5 vervangen zouden kunnen worden. Doet men dit bij niet te hooge temperatuur, dan krijgt men na verwijdering der alcohol, door verdunnen met water, een olie welke bij 9 cm. druk gedistilleerd, het volgende geeft :

fr. I — 120°

fr. II 120°—136°, eenige tijd bij 136° constant, hieruit werd door distillatie een bij 136° en 9 cm. kokende vloeistof verkregen met een specerijachtige geur.

Met geconcentreerd HCl gekookt, werd deze langzaam aangetast onder afsplitsing van alcohol en waarbij de zeer stekende reuk van het trichlooracrylaldehyd optreedt.

Een chloorbepaling gaf :

gew. stof = 0.2466 gr. AgCl = 0.4858 gr is 48.7% Cl. Berekend voor $CHCl = CCl.C(OC_2H_5)_3$ 29.2% Cl en voor $CCl_2 = CCl.CH(OC_2H_5)_2$ 45.6% Cl, al was dus de stof niet geheel zuiver, de chloorbepaling gaf toch met voldoende zekerheid aan dat de aldehydoörthoester voorlag.

Om op nog andere wijze de constitutie van het C_3Cl_5H vast te leggen, werd eerst getracht de bereidingswijze van het $C_3Cl_6H_2$ te verbeteren, ten einde het in grootere hoeveelheden te verkrijgen.

In verband met de overweging, dat we hier met heterogene katalyse te doen hebben, was het voor de hand liggend te trachten de opeenhooping van primair condensatieproduct in

---

1) Ook door sterk zwavelzuur wordt het in dichlooracrylzuur omgezet. Door $KMnO_4$ wordt het onder oxydatie al bij gewone temperatuur aangegrepen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

het $AlCl_3$, waardoor de gelegenheid tot vorming van hoogere condensatieproducten gunstiger werd, te voorkomen.

Verdunning alleen was, zooals uit de vorige proeven, waarbij steeds de addent in groote overmaat werd genomen, niet voldoende. Daarom werd tevens energisch geschud nadat het $AlCl_3$ zoo fijn mogelijk was verdeeld, het bleek nu, dat men door 24 à 36 uur aanéén sterk door te laten schudden, de vorming der hoogere condensatieproducten voor een groot deel kon terugdringen.

De volgende proeven voerden tot dit resultaat.

132 gr. C_2Cl_3H (1 mol.) met 4 mol. $CHCl_3$ verdund (480gr.) werden met 45 gr. $AlCl_3$ ($\frac{3}{8}$ mol.) gedurende 5 uur in een rondkolf met terugvloeikoeler geschud, daarna in water uitgegoten, de olie gedroogd en na afdistillatie van C_2Cl_3H en $CHCl_3$ bij 9 cm. gedistilleerd.

fr. I — 130°

fr. II 130°—170°, het meest bij ± 140° woog 27 gram, geen merkbaar hoeveelheid hooger condensatieproduct was gevormd.

Met het afgedistilleerde mengsel werd de proef herhaald, waarbij gedurende 3 dagen geschud werd ('snachts stil gestaan).

Bij distillatie ging 270 gr. $CHCl_3$ over en geen merkbare hoeveelheid C_2Cl_3H.

Residu bij 9 cm. gedistilleerd gaf:

fr. I — 100°

fr. II 100°—130° (gering)

fr. III 130°—170°, voornamelijk bij ± 140°. (34 gram), het residu woog nog 58 gr., dus was nog vrij veel hooger condensatieproduct gevormd.

Om grootere hoeveelheden te verkrijgen werd deze methode, waarbij de condensatie veel sneller gaat, nog eens herhaald. Nu werden 6 flesschen, voorzien van een kurk met een $CaCl_2$ buisje, ieder gevuld met een mengsel van 62 gr. C_2Cl_3H, 34 gr. $AlCl_3$ en 240 gr. $CHCl_3$, het geheel werd in een kistje geplaatst en in de wieg van MONTAGNE gedurende twee dagen ('s nachts stilgestaan) geschud.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Na een vóórbewerking als gewoonlijk werd verkregen bij 9 cm. :

fr. I — 100°

fr. II 100°—130°

fr. III 130°—165°, de distillatie hield vrijwel op bij een buitenbadtemperatuur van 210°. Deze fractie woog 143 gr., het residu woog 60 gr.

De derde fractie werd geredistilleerd :

fr. I — 140°

fr. II 140°—145°

fr. III 145° constant (nu met een ANSCHÜTZ-thermometer in den damp).

fr. IV 147°—163°.

Uit de tweede en vierde fractie werd nog 45 gr. $C_3Cl_5H_2$ verkregen, kp. 145°. Zoodat uit 143 gr. ruw product (van 130°—165°) verkregen werd 108 gr. zuiver.

Hiervan werd weer een deel in C_3Cl_5H omgezet (waarbij men in plaats van alcoholische kali ook zeer sterke kali langzaam kan laten vloeien bij een alcoholische oplossing van $C_3Cl_6H_2$).

Na eenige malen fractioneeren bij 9 cm. druk kookte het ten slotte bij 116°. (ANSCHÜTZ-thermometer in den damp.)

Bij de bovengenoemde wijze van werken wordt de reactievloeistof door de inwerking van $CHCl_3$ op C_2Cl_3H slechts bruin gekleurd, er ontstaat weinig of geen hars en het grootste deel van het $AlCl_3$ kan door afgieten van de bovenstaande vloeistof weer voor een nieuwe reactie gebruikt worden, het achterblijvende $AlCl_3$ is dan slechts weinig gekleurd.

Zoo werd bij geringere C_2Cl_3H concentratie verkregen :

71 gr. $C_3Cl_5H_2$ op 75 gr. hooger condensatieproduct.

Na toevoegen van C_2Cl_3H :

148 gr. $C_3Cl_5H_2$ op 60 gr. hooger condensatieproduct telkens na twee dagen schudden.

Nu werd de proef herhaald waarbij 24 uur aan een stuk geschud werd.

62 gr. C_2Cl_3H, 240 gr. $CHCl_3$, 34 gr. $AlCl_3$ per flesch.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Zes hiervan gaven ten slotte na de genoemde vóórbewerkingen een fractie van 130°—170°, wegende 70 gr. en 15 gr. hoogere condensatieproducten.

Bij grootere concentratie aan C_2Cl_3H (± 90 gr. op 240 gr. $CHCl_3$) en na 30 uur schudden werd 135 gr. van de fractie 130°—170° bij 9 cm. verkregen tegen 70 gr. hoogere condensatieproducten.

De reactiesnelheid is sterk afhankelijk van de fijnheid van het gebruikte $AlCl_3$ en de goede menging bij het schudden.

Werd de concentratie van C_2Cl_3H nog grooter genomen, zoo ontstond weer meer hooger condensatieproduct. Daarom is de verhouding 1 mol. C_2Cl_3H op 4 mol. $CHCl_3$ het beste en niet langer dan 36 à 48 uur aan één stuk schudden, tevens zorg dragen voor zeer fijn verdeeld $AlCl_3$ en daarvan niet meer dan 1/10 mol.

Aldus werd ten slotte het kookpunt van het zuivere $C_3Cl_6H_2$ op 145° gevonden met een ANSCHÜTZ-thermometer in de damp. Het kookpunt wordt echter door geringe verontreiniging sterk beïnvloed, die bij de verdere verwerking niet storend zijn.

100 gr. van dit zuivere $C_3Cl_6H_2$ werd met alcoholische kali getitreerd (waaruit zich 101 gr. liet berekenen). Dit gaf 83 gr. C_3Cl_5H (theor. 85.6).

Bij 9 cm. gedistilleerd werd daaruit na verschillende fractionaties C_3Cl_5H verkregen, kookpunt 116° (therm. in de damp).

Refr. C_3Cl_5H, kp. 116° 9 cm. (gecorrig.) N_D 20° 1.5331. Alsnu werd getracht door bromeering uitsluitsel te krijgen over de natuur van het C_3Cl_5H.

Daartoe werden 231 gram C_3Cl_5H, kp. 110°—114° (ongecorrig.) met 80 gr. broom voorzien in een vat met zeer groote bodem in de zon gezet.

Daarbij werd het broom zeer langzaam opgenomen, (dit is $CCl_2 = CCl\ CHCl_2$ terwijl $CCl_2 = CCl\ CCl_3$ in 't geheel geen broom opneemt onder die omstandigheden) waarbij weinig of geen halogeenwaterstof zich ontwikkelt. Bij een proefje

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

was geconstateerd, dat daarbij met het zuivere C_3Cl_5H zich een lichaam $C_3Cl_5Br_2H$ vormde met een smeltpunt van 71°, 53 mg. daarvan had 0.15 cc. 1.0573 norm. alcoholische kali noodig waaruit zich een M G 334 berekend, terwijl $C_3Cl_5Br_2H$ 374 tot M G heeft.

Na een maand was nog niet alle broom opgenomen. Bij 9 cm. was het niet te distilleeren, daar zich bij een temperatuur van 190° broom begon af te splitsen. Bij 23 mm. druk werd toen gedistilleerd tot een buitenbadtemperatuur van 167°, de massa was toen bijna kleurloos, maar begon zich toen weer te kleuren. Na bekoeld te zijn was het residu vast geworden en gaf na omkristalliseeren uit methylalcohol ± 50 gr. zuiver $C_3Cl_5Br_2H$ hetwelk in kleurlooze prismatische kristallen verkregen werd.

Het distillaat nog eens met broom in de zon gezet, werd na eenige maanden staan, eerst door den luchtstroom, daarna door wasschen met een alkalische thiosulfaatoplossing van broom ontdaan.

Bij staan kristalliseerde het ten deele, deze kristallen hadden een smeltpunt van 40°—60°.

De rest werd met wat methylalcohol op 60° afgekoeld en met het afzuigapparaatje voor lage temperatuur werd daaruit nog een stof gekregen welke na tweemaal omkristalliseeren met methylalcohol een smeltpunt van 45°—49° heeft. De rest weer op 60° afgekoeld en afgezogen tot op de gewone temperatuur gaf een stof met een smeltpunt van 30°—40°.

Ten slotte werden drie kleurlooze stoffen gekregen welke respectievelijk van 44°—49°, van 53°—55° en van 60°—63° smolten. Blijkbaar dus een mengsel der isomeren, ontstaan doordat het gebruikte C_3Cl_5H zelf verschillende isomeren bevatte.

Het broomadditieproduct van 71° welke met het C_3Cl_5H van een kookpunt 116° bij 9 cm. (gecorrig.) correspondeerde werd nu verder onderzocht.

37.5 gr. (1/10 mol.) gaf bij behandeling met alcoholische kali bij gewone temperatuur 27 gram van een gele olie.

Deze distilleerde bij 23 mm. van 115°—130°, had een onaan-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

gename geur welke tevens aan C_3Cl_6 herinnerde. Blijkbaar is een mengsel ontstaan, doordat zoowel HBr als HCl afsplitsing zal hebben plaats gehad.

Bij 70° ging deze olie, met geconcentreerd zwavelzuur geschud onder halogeenwaterstof en Br ontwikkeling (uit het HBr ontstaan) in oplossing.

Uitgieten in water en uitaetheren gaf een kleurloos gekristalliseerd zuur, smeltende van 71°—76°.

0.0334 gr. getitreerd met 0.1614 n. baryt had noodig 1.05 cc waaruit een M G van 197 volgt.

Uit $CCl_2 = CCl.CHCl_2$ zou door Br ontstaan: $CCl_2Br.CCl_2Br.CHCl_2$ en dit door HBr of HCl afsplitsing overgaan in $CCl_2Br.CCl = CCl_2$ of $CCl_2Br.CBr = CCl_2$ waaruit door H_2SO_4, onder omzetting der CCl_2 Br-groep in COOH monobroomdichloor of trichlooracrylzuur ontstaat, C_2Cl_3COOH heeft een M G van 175.5.
C_2Cl_2 Br COOH een van 220.

Uit het gevonden M G zou dus evenals uit het smelttraject volgen, dat hier een mengsel van deze twee zuren was en dus het C_3Cl_5H de structuurformule $CCl_2 = CCl\,CHCl_2$ had, ook werd het mengsel nog tusschen twee horlogeglazen bij 100° gesublimeerd en telkens het smeltraject van het ontstane sublimaat bepaald.

Dit gaf achtereenvolgens:
71°—79°.
70°—76°.
66°—78°.
69°—78°.
70°—77°.
73°—78°.
73°—78°.
73°—77°.
72°—78.5°
71°—79°.
70°—78°.
71°—79°.
73°—80°.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Een grootere hoeveelheid werd nu in de zuren omgezet. Daar het C_2Cl_3COOH voor 6% in water oplosbaar is en $C_2Cl_2BrCOOH$ voor 2.5%, 1) werd de ontstane waterige oplossing afzonderlijk uitgeaetherd en de bij verdamping ontstane kleurlooze kristallen onderzocht.

Smeltpunt na omkristalliseeren uit CS_2 68°—73°, titratie : 0.5256 gr. noodig 18 cc. 0.1614 n. baryt M G = 181, voor Cl_2Cl_3 COOH is 175.5 berekend, dus overeenkomstig de onderstelling bevatte dit meer trichlooracrylzuur.

Het in water minder oplosbare gedeelte had een smeltp. van 72°—78°. Nu is C_2Cl_2 Br COOH minder oplosbaar in chloroform, daarom werd eenige malen hiermede uitgetrokken. Smeltp. residu na éénmaal uittrekken 76°—81°

,, ,, ,, twee ,, ,, 77°—81°.

,, ,, ,, drie ,, ,, 77°—82°.

Ware het C_3Cl_5H nu CHCl = $CCl.Cl_3$ geweest, zoo zou bij bromeering CHClBr. CCl Br. CCl_3 moeten zijn ontstaan en daaruit CCl Br. = $CCl.CCl_3$ en CCl Br. = CBr. CCl_3.

De overeenkomstige zuren hebben een M G van 220 en 264.5. Het M G van het mengsel had dan tusschen de 220 en de 264.5 moeten liggen, het lag bij 197.5, dus zeer veel lager. De eenige mogelijkheid was dus, dat wij een mengsel van trichlooracrylzuur en monobroomdichlooracrylzuur hadden en wel zooals te verwachten was, daar de HBr afsplitsing gemakkelijker gaat dan de HCl afsplitsing, in hoofdzaak trichlooracrylzuur. Bovendien gaf de H_2SO_4 inwerking Br, dus was HBr ontstaan en moest dus de verzeepte CX_3-groep broom bevatten, hetgeen alleen in het onderstelde geval zoo was.

Dat in het C_3Cl_5H het H-atoom aan een eindstandig C-atoom was gelegen bleek uit de chlooropname in het zonlicht welke kwantitatief asymm. C_3Cl_7H leverde. Van de daardoor mogelijke isomeren CHCl = CCl CCl_3 en CCl_2= CCl_2CHCl_2 blijft door bovengenoemde experimenten alleen de laatste over.

1) Zie Beilstein Handboek.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Nog een verdere aanwijzing werd in de titratie gevonden. 1.4063 gr. C_3Cl_5H met overmaat Na-alcoholaat op het waterbad verwarmd, moest in orthoester overgaan zooals reeds gebleken was. Werd met zwavelzuur terug getitreerd en daarna de gebruikte hoeveelheid Na OC_2H_5 op C_3Cl_5H omgerekend, uitgaande van de onderstelling dat zich

$$CCl_2 = CCl\ \overset{H}{C}(OC_2H_5)_2$$

had gevormd, dan wordt 1.347 gr. C_3Cl_5H berekend.

Evenzoo van 0.31 gr. uitgaande werd door de titratieproef 0.29 gr. berekend, dit bewijst dus ook nog eens de formule

$$CCl_2 = CCl\ \overset{H}{C}(OC_2H_5)_2$$

voor de orthoester en

$$CCl_2 = CCl\ CHCl_2$$

voor het C_3Cl_5H.

Het bewijs voor de struktuur is dus als volgt kort samen te vatten:

C_3Cl_5H gaat door chlooropname over in asymm. C_3Cl_7H. (waarvan de struktuur bewezen is). Daaruit volgt dat het waterstofatoom eindstandig moet wezen. Het kan dus óf $CHCl = CCl\ CCl_3$ wezen of $CCl_2 = CCl\ CHCl_2$.

Het blijkt nu $CCl_2 = CCl\ CHCl_2$ te wezen omdat:

1°. het met Na-alcoholaat bij het kookpunt van alcohol geeft een orthoester van de samenstelling $CCl_2 = CCl\ \overset{H}{C}(OC_2H_5)_2$ (volgt uit de Cl-bepaling en de titratieproef);

2°. het met sterk zwavelzuur primair $CCl_2 = CCl\ COH$ geeft (of een stof $CCl_2 = CCl\ \overset{H}{\underset{Cl}{C}}.OH$ en secundair $CHCl = CCl\ COOH$;

3°. het met broom $C_3Cl_5Br_2H$ levert, waarvan de samenstelling door de titratie der daaruit na HCl en HBr afsplitsing met zwavelzuur ontstane zuren bewezen is;

4°. ontstaat dit C_3Cl_5H kwantitatief, dus zonder bijproducten uit een $C_3Cl_6H_2$ waarvan de samenstelling met zekerheid $CHCl_2\ CCl_2\ CHCl_2$ is 1) en waaruit het $CHCl = CCl\text{-}CCl_3$

1) Zie pag. 113.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

niet door HCl afsplitsing kan ontstaan, terwijl het als symmetrisch molekuul, maar op één wijze HCl kan afsplitsen en wel zoo, dat zich $CHCl_2$ $CCl = CCl_2$ vormt.

Dit symmetrische $C_3Cl_6H_2$ was niet identisch met het boven beschrevene bij 145° en 9 cm. (gecorrig.) kokende, dus moet dit laatste het asymm. zijn en blijkens zijn ontstaan uit $CHCl_3$ en C_2Cl_3H overeenkomstig de inwerking van CCl_4 de formule CCl_3 $CHClCHCl_2$ hebben.

$$CCl_4 + CCl_2 = CHCl = CCl_3\ CHCl\ CCl_3.$$

$$CHCl_3 + CCl_2 = CHCl = CCl_3\ CHCl\ CHCl_2.$$

Tevens blijkt hetzelfde $C_3Cl_6H_2$ te ontstaan uit CCl_4 en $CHCl = CHCl$.

$$CCl_4 + CHCl = CHCl = CHCl_2\ CHCl\ CCl_3.$$

Het C_3Cl_3H wordt door rookend salpeterzuur reeds bij gewone temperatuur aangegrepen, waarbij in hoofdzaak nitroverbindingen met een zeer stekende geur ontstaan.

Physische constanten van het $C_3Cl_6H_2$ uit C_2Cl_3H en $CHCl_3$

kpt. 216° bij gewone druk,
,, 141° ,, 9 cm. (ongecorrig.),
,, 145° ,, 9 ,, (therm. in de damp),

s.g. met de pipet van EYKMAN bepaald.

Bij 34°.00 stand vloeistof 4.05, gew. pipet met vloeistof is 9.1488 gr ; leeg gew. is 7.3196 gr. Gew. van hetzelfde volume water is 1.0712 gr., waaruit volgt : D34°.0 (H_2O 4° = 1) = 1.6980. Refractie N_D 1.5250 (17°).

Van het daaruit verkregene C_3Cl_5H, kp. 116° 9 cm., (therm in de damp), T = 34°.00,

stand vl. 4.64, gew. 9.0788, gew. leeg 7,3196, gew. zelfde vol water = 1.0721 waaruit volgt :

D 34°.0 (H_2O 4° = 1) C_3Cl_5H = 1.6317. N_D = 1.5313 (20°).

Geen van beiden worden bij −70° vast, het $C_3Cl_5H_2$ wordt alleen dik vloeibaar.

De inwerking van chloor op $C_3Cl_6H_2$ gaf naast C_3Cl_7H nog C_3Cl_8 zoodat daaruit niets te concludeeren was; ook bij grootere hoeveelheden en zorgvuldige herhaalde gefractionneerde distillatie bij 9 cm. druk kon geen scheiding verkregen worden welke aanwees, dat zich symm. of asymm. C_3Cl_7H had ge-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

vormd, daar de praeparaten alle sterk C_3Cl_8 houdend waren, hetgeen bleek uit de veel te geringe hoeveelheid alcoholische kali noodig voor de titratie.

Hieruit blijkt wel dat de vervanging van één H-atoom in $C_3Cl_6H_2$ niet veel langzamer gaat, dan die van het tweede.

§ 5. Bijproducten van de reactie $CHCl_3 + C_2Cl_3H = C_3Cl_6H_2$.

Alle fracties welke bij 9 cm. van 100°—130° waren overgegaan werden verzameld en gedistilleerd bij gewone druk met een fractioneeropzet, nadat er bij 9 cm. het bij 141° kokende $C_3Cl_6H_2$ was uitgewonnen. Hierbij werd verkregen:

fr. I 80°—118°, 115 gr.
fr. II 118°—127°, 15 gr.
fr. III 127°—135°, voornaamste bij 130°, 175 gr.
het residu gaf door distillatie bij 9 cm. weer wat $C_3Cl_6H_2$.

Deze bij 130° kokende fractie is as. tetrachlooraethaan N_D 16.5° = 1.4813, door alcoholische kali niet bij gewone temperatuur te titreeren.

Men kan zich dit ontstaan denken door HCl aanlegging aan C_2Cl_3H.

$$CCl_2 = CHCl + HCl = CCl_3\,CH_2Cl.$$

De voorloopen der reactie tusschen CCl_4 en $CHCl = CCl_2$ welke s. C_3Cl_7H gaf, leverden ook as. tetrachlooraethaan.

Bij deze reacties wordt bij gewone temperatuur zeker wel HCl afgesplitst getuige verschillende hoogere condensatieproducten, toch ontwijkt weinig, omdat er door het C_2Cl_3H weer veel van wordt opgenomen onder vorming van as. tetrachlooraethaan hetwelk zelf door $AlCl_3$ bij gewone temperatuur niet merkbaar wordt aangetast.

De directe additie van HCl aan C_2Cl_3H door inleiden in tegenwoordigheid van $AlCl_2$ lukt niet onmiddellijk door de verharsing welke het C_2Cl_3H ondergaat.

§ 6. Hoogere condensatieproducten van de reactie tusschen $CHCl_3$, C_2Cl_3H en $AlCl_3$.

In geringe mate bij de inwerking onder gewone temperatuursomstandigheden, ontstaan de hoogere condensatie-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

„producten bijna uitsluitend bij hoogere temperatuur wanneer bijv. bij 80° gewerkt wordt.

Oorspronkelijk werd het systeem $CHCl_3$ + C_2Cl_3H onder invloed van $AlCl_3$ eerst bij die temperatuur onderzocht.

Bij een kokend mengsel van $CHCl_3$ (96 gr. = 4/5 mol.) en $AlCl_3$ (14 gr. = 1/10 mol.) werd C_2Cl_3H (26.3 gr.) gedruppeld, iedere druppel C_2Cl_3H veroorzaakt een sterke HCl ontwikkeling. Na twee dagen koken was de totale hoeveelheid C_2Cl_3H er bij gevoegd.

Na ontleden met ijs en drogen werd het chloroform afgedistilleerd en het residu in vacuum gedistilleerd. Bij een druk van 60 mm. liep het kookpunt regelmatig op van 150°—233° zonder een oogenblik constant te blijven, tevens trad HCl ontwikkeling op en verkoling.

De fractie van 225°—233° werd bij 37 mm. druk nog eens gedistilleerd en een fractie van 190°—194° opgevangen. De verschillende fracties waren alle roodbruin gekleurd en hadden een onaangename geur.

De laatste fractie vertoonde na eenige dagen kristallisatie. Het werd daarom met een grooten hoeveelheid herhaald, 2 mol. $CHCl_3$ (240 gr.) op $^2/_3$ mol. C_2Cl_3H waarbij gedurende het koken nog 2 mol. C_2Cl_3H werd gevoegd.

In de fracties van 197°—205° bij 40 mm. druk en die van 215°—225° werden weer kristallen geconstateerd. De kristallisatie van deze strooperige vloeistoffen welke zeer langzaam verliep, kon worden bevordert door ze te overgieten met een dun laagje methylalcohol, hetwelk als weinig visceus medium de omzetting in kristallen merkbaar bevorderde.

Centrifugeeren van de stroop gaf een gekristalliseerde stof welke van ± 90°—105° smolt, dus blijkbaar een mengsel. De hoeveelheid was echter slechts zeer gering.

Daarom werd de proef herhaald, maar nu met een nog grootere overmaat $CHCl_3$ (5 mol. op 1 mol. C_2Cl_3H) en gekookt tot de HCl ontwikkeling, die gedurende een à twee

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

dagen zeer sterk is merkbaar verminderde. Gefractionneerde distillatie na de gewone vóórbehandeling gaf :
Druk 48 m.m.
fr. I 140°—175°
fr. II 178°—182°
fr. III 198°—207° (druk 37 mm.)
fr. IV 213°—224°, distillaat sterk bruin onder HCl ontwikkeling, fr. III en IV vertoonden na een dag rijkelijk kristalliseeren, deze kristallen door zorgvuldig centrifugeeren (bij 2 à 3000 omwentelingen) verkregen, werden eerst omgekristalliseerd uit kokende methylalcohol (waarin ze in de koude weinig oplossen, in $CHCl_3$, petroleumaether, aceton en benzol zijn ze gemakkelijk oplosbaar).

Toen met weinig kokende methylalcohol uitgetrokken, had het residu een smeltpunt 104°—108°, het filtraat zette na afkoelen kristallen af met een smeltpunt van 90°—100°. Het residu smeltpunt 104°—108° werd nu driemaal uitgetrokken met kokende methylalcohol verdund met 40% water, het residu had toen na omkristalliseeren uit kokende methylalcohol een smeltpunt van 107°—108°. Uit het mengsel smeltpunt 90°—100° kon door herhaalde extractie met bovengenoemde verdunde methylalcohol, een stof geïsoleerd worden met een smeltpunt van 94°—96°.

De stof-smeltpunt 107°—108° werd met Na-alcoholaat getitreerd, 0.9514 gr. hadden noodig 0.0504 gr. Na (berekend voor een stof met M G 417, die 1 mol. HCl afsplitst 0.0525 gr.) bij die van 94°—96° was noodig op 0.6794 gr. 0.0398 gr. Na. (berekend voor hetzelfde M G 0.0375 gr.). Het bleek, dat zich na afkoelen uit deze laatste stof een in glinsterende naaldjes kristalliseerende stof had afgezet met een smeltpunt 183°—184° (ongecorrig.)

Later werd dezelfde stof verkregen, door een onzuiver praeparaat van de bij 94°—96° smeltende stof met poedervormige kali te behandelen. De totale hoeveelheden van deze stoffen, die ik in handen heb gehad bedroegen niet meer dan een à twee gram.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Analoge hoogere condensatieproducten in belangrijke hoeveelheden verkrijgt men als het mengsel van chloroform en trichlooracthyleen met $AlCl_3$ veertien dagen bij gewone temperatuur staat.

Een zorgvuldige distillatie van een zoodanig mengsel werd als volgt uitgevoerd :

Allereerst werd tot 150° bij gewone druk afgedistilleerd, daarna in vacuum van 11 m.m. :

A — 115° B bij 9 cm.
B 115°—142° fr. I — 112°.
C 142°—175° fr. II 112°—122°. } niet verder te scheiden.
D residu fr. III 122°—146°.
IV residu.

D residu bij 7 mm. gedistilleerd gaf :
fr. I 190°—200°.

Hiervan het residu bij 3 mm. gaf fr. I 195°—210° en het meeste ging tusschen 202° en 205° over ; bij 3 mm. geredistilleerd gaf het een roode stroop, die bij staan kristalliseerde. De tweede fractie kookte bij 210°—225°.

fr. I bij 7 mm. van 190°—200°, met B fr. III en B residu IV werden bij 9 cm. gedistilleerd.

E.
fr. I — 176°, rest bij 13 mm.

F.
fr. I 145°—160°.
fr. II 160°—161° constant.
III residu dikke vloeistof, die bij staan kristalliseert.
F. fr. I bij 12 mm.

G.
fr. I 140°—150°.
fr. II 151°—152° constant.
fr. III 155°—161°.
IV residu dikke vloeistof, die bij staan kristalliseert.
G. fr. I en E. fr. I bij 12 mm.

H.
fr. I 100°—120°.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

fr. II 126°—146°.
fr. III 146°—150°.
fr. I en II hiervan bij 9 cm.
fr. I 116°—130°.
fr. II 130°—175°. } niet verder te scheiden.
fr. III 175°—190°.

Het is duidelijk te zien welk een gecompliceerd mengsel hier is ontstaan.

Vermoedelijk bevatten de fracties van 160°—161° bij 13 mm. en van 151°—152° bij 12 mm. isoleerbare stoffen; deze zijn echter niet verder onderzocht, daar de hoeveelheden zeer gering waren.

Op analoge wijze werd zoo geïsoleerd een olie met een kookpunt van 157.5° bij 20 mm.
0.3628 gr. stof 1.1916 gr. AgCl. 81.2% Cl.
Refractie 16° N_D = 1.5612.

Door alcoholische kali geeft het een olie, welke met sterk H_2SO_4 onder . HCl ontwikkeling weer een zuur geeft, dat zuur is weinig oplosbaar in water en het best door overstoomen te reinigen, smeltpunt na omkristalliseeren uit CS_2 is 103°.

Het barytzout kristalliseert bij afkoelen in lange zijdeachtige naalden.
0.1044 gr. hadden noodig 3.7 cc., baryt 0.1347 M G = 209.5.

Door de weinige oplosbaarheid in water was het moeielijk te titreeren.

Cariusbepaling halogeen gaf :

0.1142 gr. stof		0.2762 gr. AgCl		59.8%
0.1362	,, ,,	0.3262	,, ,,	59.3%
0.1686	,, ,,	0.4008	,, ,,	60.3%
0.1254	,, ,,	0.3018	,, ,,	59.5%

Dus niet zeer overeenstemmende waarden.

Het amide op de gewone wijze uit het zuurchloride verkregen smolt bij 132°—133°.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

M G bepaling van de stof, smeltpunt 107°—108°, in phenol met de depressiemeter van EYKMAN.

I. hoev. phenol 9.495 gr., stolp. 38.°54 en 38.°52.

0.0782 gr. stof $\triangle$ T = 0.06 M G = 912
0.1712 ,, ,, $\triangle$ T = 0.93 M G = 153
0.2566 ,, ,, $\triangle$ T = 1.16 M G = 172

dus totaal onbruikbare waarden.

Beter in het toestel van BECKMAN met benzol.

Hoev. benzol	stof	$\triangle$ T	M G
24.475	0.1718	0.081	425
24.475	0.2832	0.134	423

Elementair analyse :

stof	CO_2	H_2
0.3568 gr.	0.2256 gr.	0.0264 gr.
0.2909 ,,	0.1765 ,,	0.0256 ,,

Gevonden		Berekend voor $C_6Cl_{10}H_2$	M G
% C	17.3 16.6	16.85	429
% H	0.83 0.99	0.5	

De bij 183°—184° smeltende stof, verkregen door inwerking van vast KOH in toluol of door Na-alcoholaat uit de bij 94°—96° smeltende stof, wordt door kali in toluol niet verder aangetast, heeft dus vermoedelijk de samenstelling C_nCl_m.

M G bepaling in toestel van BECKMANN :

gew. benzol 21.52 gr. gew. stof 0.1392 $\triangle$T = 0.098 MG = 323
,, ,, 19.73 ,, ,, ,, 0.0728 $\triangle$T = 0.050 ,, = 361

Berekend voor C_6Cl_8 M G = 356.

Door H_2SO_4 sg. 1.84 wordt het bij 70°—100° met helder gele kleur opgelost onder HCl ontwikkeling, bij afkoeling kristalliseeren schitterende witte blaadjes, met water verdund waarin het weinig oplost en met aether of chloroform uitgetrokken, wordt het na omkristalliseeren uit $CHCl_3$ in zilver glanzende blaadjes verkregen, die bij 214° nog niet smelten maar dan beginnen te sublimeeren in kleine sterk iriseerende blaadjes.

Deze stof kleurt lakmoes niet, bevat dus geen COOH-groep, vermoedelijk is dus een CCl_2-groep in CO-groep om-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

gezet, inderdaad heeft het met de totaal gechloorde ketonen de gemakkelijke aantastbaarheid door kali gemeen.

Door 4n. kali wordt het ontleed, waarbij dikwijls ontploffing intreedt onder koolstofafsplitsing, de daarbij optredend eigenaardige zoete geur doet aan chlooracetyleen denken.

(Ter vergelijking heb ik CH $\equiv$ CCl of $\overset{H}{\underset{Cl}{C}} = C$ uit $C_2H_2Cl_2$ bereid door dit te druppelen op een op 80° verhit mengsel van poedervormige kali en weinig alcohol, alles in een H-stroom, het ontwijkende gas (door water) ontploft aan de lucht onder roetafscheiding en heeft dezelfde walgelijk zoetachtige geur, de ontploffing blijft echter soms achterwege. Met ammoniakale Ag oplossing geeft het een amorph neerslag, dat buitengewoon explosief is, zoo ontplofte het al in vochtige toestand door krassen met een glasstaaf. Daarentegen wordt het HC $\equiv$ CCl door sterk zwavelzuur zelfs bij 100° weinig of niet ontleed en in zeer geringe mate geabsorbeerd.)

Een chloorbepaling in dit gechloorde keton gaf :
0.0784 gr. stof AgCl = 0.1822 57.5% Cl.
berekend voor $C_6Cl_4O_2$ 57.7 %

Vermoedelijk is dus het C_6Cl_8 omgezet in $C_6Cl_4O_2$ onder eliminatie van 4 Cl-atomen.

Ook door koken met barytwater wordt het ontleed, daarbij is geen explosie geconstateerd, het hierbij gevormde zuur kon echter in slechts zeer geringe hoeveelheden verkregen worden, ook het keton heb ik in te geringe hoeveelheden verkregen om er iets naders van te kunnen weten.

Een elementair analyse gaf :
stof 0.0868 gr. CO_2 = 0.0940 gr. H_2O 0.0032 gr.
geeft C = 29.3% H = 0.4
Berekend voor $C_6Cl_4O_2$. C = 29.3% H = 0.0

In verband met deze analyse en de chloorbepaling, is dus de samenstelling $C_6Cl_4O_2$, de uitgangstof is dus C_6Cl_8 geweest.

Uit het C_3Cl_5H werd door vaste kali in toluol nog een andere stof verkregen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Bij verhitting alleen met kali treedt bij 110°—120° een witte damp op, die onder koolafscheiding plotseling ontploft ($CCl_2 = C = CCl_2$?) Daarentegen met het dubbele volume toluol verdund en met overmaat poedervormige alkali op het waterbad verhit, waarbij de kali onder bruinkleuring opzwelt, werd na filtreeren en verdampen der toluol een olie verkregen, die tot varenvormige kristalaggregaten stolde. Na uitwasschen met petroleumaether, kpt. 30°—50°, werd het kleurloos. Smeltpunt 93°—94°.

M G bepaling in benzol :

gew. benzol	gew. stof	△T	M G
21.975 gr.	0.1448 gr.	0.090°	359
21.975 ,,	0.2998 ,,	0.183°	365

Berekend voor C_6Cl_8 M G = 356.

Elementair analyse :

gew. stof	CO_2	H_2O
0.1920 gr.	0.1442 gr.	0.0012 gr.
0.1840 ,,	0.1387 ,,	0.0016 ,,

geeft C. H. Berekend voor C_6Cl_8.

20.5% 0.1% C = 20.3%
20.5% 0.1%

Chloorbepaling :

gew. stof 0.1740 gr. AgCl 0.5627 gr. Cl = 80.0%
Berekend C_6Cl_8 79.7%

Dit is dus werkelijk een polymeer van het primair ontstane $CCl_2 = CCl = CCl_2$ of $CCl = CCl$ C—Cl uit $CCl = CCl CHCl_2$. Door sterk zwavelzuur wordt deze stof zelfs bij 160° niet aangetast.

Door een mengsel van sterk zwavelzuur en sterk salpeterzuur wordt het langzaam aangetast onder vorming van een nog niet nader onderzocht zuur.

Verder wordt het noch door Cu brons in alcohol, noch door Cl in 't zonlicht veranderd.

($CCl_2 = CCl—CCl = CCl—CCl = CCl_2$ uit $CCl_2 = CCl—C—Cl$?)

Ofschoon er dus zeker meer dan één z.g. dubbele binding

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

in is, addeert het geen chloor, een reden te meer om met het oude begrip der dubbele binding te breken en meer logisch de valentie afhankelijk te stellen van de wederzijdsche componenten. 1)

Later werd bij de inwerking van Cu brons op C_3Cl_6 het bij 183°—184° smeltende C_6Cl_8 in grooter hoeveelheden verkregen.

§ 7. Afgeleiden van het C_3Cl_5H ($CCl_2 = CCl.CHCl_2$).

Er werd nog een kort onderzoek ingesteld naar de eigenschappen van het trichlooracrylaldehydoxim zooals het direct verkregen wordt door de inwerking van hydroxylaminchloorhydraat op trichlooracrylaldehyd. Door koken met azijnzuur alleen wordt het niet aangetast, daarentegen wel als er wat geconcentreerd zwavelzuur aan toegevoegd wordt, daarbij ontstaat HCN en HCl, aangezien het $CCl_2 = CCl—CN$ onder deze omstandigheden niet aangetast wordt en door sterk zwavelzuur bij eenige dagen staan in trichlooracrylzuuramide wordt omgezet, kan dit geen tusschenproduct zijn.

Kookt men het eenigen tijd met acetylchloride, ontleed dan met water en distilleert de olie, zoo wordt een vloeistof met een aangename geur verkregen, die door geconcentreerd zwavelzuur bij gewone temperatuur ontleedt wordt, zoo, dat bij verdunnen met water het oxim weer neerslaat. Door koken met kali en soda wordt deze vermoedelijke acetylverbinding ontleedt en verharst, waarbij de zeer stekende reuk van het $CCl_2 = CCl.CN$ optreedt. De zuivere oximmen (101° en 132°) worden door kali opgelost en bij koken niet ontleed, terwijl het $CCl_2 = CCl—CN$ door koken met kali wel verharst wordt.

Door sterk zwavelzuur wordt het oxim eerst in de warmte opgelost en daarna onder HCl ontwikkeling en verkoling ontleed.

---

1) Zie „Algemeene Inleiding" „Principe der wederkeerigheid."

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

stand vl. 3.11, gew. van het water alsdan 1.0698 gr., met vl. 9.1424 gr., leeg 7.3196 gr., T = 34.°00,
waaruit volgt: D (H_2O 4° = 1) = 1.6944 (34.0°),
voor $C_3Cl_6H_2$ uit $CHCl_3$ en C_2Cl_3H = 1.6980.

Voor dit laatste $C_3Cl_6H_2$ werd de dichtheidsbepaling herhaald en gaf:
stand vl. = 2.10, gew. water = 1.0683 gr.,
gew. vl. = 9.1444 gr., leeg 7.3196 gr.
waaruit volgt: D = 1.6986 (34.°0).

Evenzoo herhaald voor het $C_3Cl_6H_2$ uit CCl_4 en $C_2H_2Cl_2$ bij een temperatuur 34.°5:
stand vl. = 2.70, gew. water 1.0692 gr.,
gew. + vl. = 9.1408, leeg 7.3196,
waaruit volgt: D = 1.6938 (34.°5).

Er is dus nog een verschil in dichtheid, hetwelk echter aan onzuiverheden moet worden toegeschreven.

Uit de vergelijking met de eigenschappen van het later verkregene symm. $C_3Cl_6H_2$ blijkt ook, dat zoowel het uit $CHCl_3$ en C_2Cl_3H als uit CCl_4 en $C_2H_2Cl_2$ verkregene $C_3Cl_6H_2$ tot constitutie heeft CCl_3 CHCl $CHCl_2$.

---

§ 10. Inwerking van $CHCl_3$ op $C_2H_2Cl_2$ (symm.)

50 gr. $C_2H_2Cl_2$ (½ mol.) en 180 gr. $CHCl_3$ (1½ mol) met ¼ mol. = 34 gr. $AlCl_3$, werd op de bij de inwerking op C_2Cl_3H beschreven wijze behandeld. In 't geheel werden vijf flesschen met dit mengsel ingezet en 25 uur aan één stuk geschud. Na afloop was het $AlCl_3$ (fijngepoederd) op den bodem gelegen nog zoo goed als ongekleurd. Na ontleding der afgegoten vloeistof en afdistillatie van onontleed $CHCl_3$ en $C_2H_2Cl_2$ werd bij 9 cm. druk gefractionneerd:
fr. I 40°—106°.
fr. II 106°—125°.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 9. De inwerking van tetrachloorkoolstof op symm. dichlooraethyleen.

Bij een voorloopige proef werd de inwerking onderzocht van 97 gr. (1 mol.) $C_2Cl_2H_2$ op 4 mol. CCl_4 en $\frac{1}{2}$ mol. $AlCl_3$ welk mengsel gedurende vier dagen op 2° was blijven staan. Daarbij bleek echter een zeer geringe hoeveelheid condensatieproduct zich gevormd te hebben met een kookpunt van 131°—140° bij 9 cm. druk.

Bij herhaling werd het geheel gedurende zes dagen bij kamertemperatuur aan zich zelve overgelaten, daarbij werd ten slotte een fractie kokende bij ongeveer 145° (thermometer in de damp) en 9 cm. druk waargenomen.

Deze werd daarom weer gefractionneerd en wel heel langzaam tot weer een fractie van ± 145° werd verkregen. Bij gewone druk kookte deze tusschen 216° en 223°. Om nu na te gaan in hoeverre de refractie hier veel verschil aantoonde, werd het in verschillende deelen gesplitst :

216°—217°	N_D	= 1.5254	t = 16.°5.
216°—218°	,,	= 1.5254	
217°—218°	,,	= 1.5250	
218°—220°	,,	= 1.5261	
220°—223°	,,	= 1.5140	

Hieruit blijkt, dat het kookpunt veel gevoeliger is dan de refractie van deze lichamen, hetgeen reeds meermalen in de loop van dit onderzoek voor de chloorpropanen gebleken is.

Nu werd op bovengenoemde wijze verschillende fracties verzameld en wel telkens van 130°—170° bij 9 cm., stammende uit de verschillende proeven. Hierbij werd telkens ongeveer 76 gr. van deze fractie verkregen op ± 30 gr. hoogere condensatieproducten. De vrij langzame inwerking van het CCl_4 op $C_2H_2Cl_2$ moet aan het CCl_4 worden toegeschreven want het $CHCl_3$ werkt er zooals blijken zal snel op in.

Het CCl_4 lost nl. de ontstane harsachtige producten, in tegenstelling met chloroform slecht op, waardoor het $AlCl_3$ in zijn werking belemmerd wordt, zoo ziet het $AlCl_3$ er dan

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

bruin en samengebald uit terwijl de bovenstaande vloeistof slechts lichtgeel is.

Bij $CHCl_3$ is juist het $AlCl_3$ bijna kleurloos en de vloeistof diep bruin gekleurd.

De verkregen 152 gr., kpt. 130°—170° bij 9 cm. werd bij die druk gefractioneerd.

fr. I — 140°.
fr. II 140°—150°.
fr. III 150°—165°.
fr. II en III geredistilleerd.
fr. I 134°—145°.
fr. II 145°—146°.
fr. III 148°—150°.
fr. II geredistilleerd.
fr. I — 145°.
fr. II 145°—145.5° (46 gr., thermometer in de damp.)
fr. III + residu gaf nog 55 gr. van een fractie 145°—147°.

Deze 45 gr. met de op $C_3Cl_6H_2$ berekende alcoholische kali gaf 44 gr. van een lichtgekleurde olie (theor. 47 gr.)

De alcoholische kali was van bekende sterkte, daarmede werd voor $C_3Cl_6H_2$ berekend 55.2 gr. terwijl van 55 gr. was uitgegaan.

Het verkregen C_3Cl_5H werd gefractionneerd bij 9 cm.

fr. I — 114.°5.
fr. II 114.°—115°, therm in de damp.
fr. III 115.°5—116°.

Van het zoo verkregen $C_3Cl_6H_2$ was de refractie N_D 17° = 1.5250, (kpt. 145°—145.°5 bij 9 cm.)

Voor het $C_3Cl_6H_2$ uit C_2Cl_5H en $CHCl_3$, (kpt. 145°) werd bij 16.°5 als refractie gevonden N_D = 1.5250.

De refractie van het C_3Cl_5H (CCl_2 = CCl.$CHCl_2$) was N_D 20° = 1.5313.

Van het boven verkregene N_D 20° = 1.5306.

Evenzoo werd de dichtheid ten opzichte van water bepaald voor het $C_3Cl_6H_2$ uit CCl_4 en $(CHCl)_2$,

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Voegt men bij de aetherische oplossing van het oxim benzoylchloride en pyridine, zoo wordt de benzoylverbinding gevormd, welke men verkrijgt door de aether met verdund zoutzuur uit te wasschen en daarna met kali om onontleed oxim te verwijderen. Door verdampen der aether en omkristalliseeren uit alcohol of alcohol en petroleumaether wordt het in kleurlooze fijne korte naaldjes verkregen met een smeltpunt van 110°—111°.

---

§ 8. DICHLOORACRYLZUUR EN CHLOOR.

Het dichlooracrylzuur neemt het chloor in CCl_4 oplossing slechts zeer langzaam in 't zonlicht op, het daarbij verkregen zuur is nog niet zuiver verkregen.

Beter gaat de opname door dichlooracrylzuurchloride. Het zoo verkregen tetrachloor-propionzuurchloride wordt door $AlCl_3$ nadat het eerst oplost onder vorming van een additieproduct gesplitst in CO en HCl en sporen $COCl_2$

$$CHCl_2CCl_2COCl \longrightarrow CCl_2 = CCl_2 + HCl + CO$$

en voor een gering gedeelte in $CHCl = CCl_2$ en $COCl_2$.

De splitsing in $CCl_2 = CCl_2$ en CO en HCl is van belang voor de vorming van C_3Cl_7H uit dichlooracetylchloride en chloroform onder invloed van $AlCl_3$ (zie aldaar). In geconcentreerde ammoniak bij lage temperatuur uitgegoten, kon een amid verkregen worden hetwelk na omkristalliseeren uit CS_2 een smeltpunt van 80° had, (tetrachloorpropionamid. 1)

Ter vergelijking werd ook het $CCl_3\,CCl_2\,CONH_2$ bereidt uit het overeenkomstige chloride door verwarmen met sterke ammoniak, het zoo verkregen amide smelt boven de 170° en ontstaat door omkristallisatie uit water en wat alcohol in zeer dunne mikroscopische parallelogramvormige plaatjes die sterk iriseeren.

---

1) Zie BEILSTEIN's Handboek.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

fr. III 125°—150°, het meeste bij 128°—130° (220 gr.)
nog eens bij 9 cm. gedistilleerd:
fr. I — 124°.
fr. II 124°—127°, bijna alles bij 126°, therm. in de damp (183 gr.)

Evenzoo werd per flesch 97 gr. $(CHCl)_2$, 240 gr. $CHCl_3$ en 20 gr. (1/6 mol.) $AlCl_3$ genomen, hiervan 6 flesschen welke 3 dagen geschud werden.

Na ontleding en afdistillatie van onontleed $CHCl_3$ en $C_2Cl_2H_2$ werd gefractionneerd bij 9 cm.:
fr. I — 116°.
fr. II 116°—136°, residu was er niet.

Deze laatste fractie woog 425 gr., (1/3 van de theoretisch mogelijke hoeveelheid).

Dit is dus: $CHCl_3 + CHCl = CHCl = CHCl_2CHCl\,CHCl_2$.

Behandelt men dit $C_3Cl_5H_3$ met 1 mol. alcoholische kali bij gewone temperatuur zoo ontstaat $C_3Cl_4H_2$.

Hiervan 50 gr. in vast CO_2 en alcohol afgekoeld op −30° dan chloor ingeleid en bij die temperatuur in 't zonlicht gebracht, werd zeer snel chloor opgenomen; nadat door weging was vastgesteld, dat de theoretische hoeveelheid chloor opgenomen was, werd de reactie afgebroken, het chloor door schudden met alkalische thiosulfaatoplossing verwijderd en daarna gedistilleerd.

Druk 10 cm.
fr. 135°—144°.
fr. II 148.°5 constant, ongecorrigeerd.
Refractie N_D = 1.5262 (18°).
Analyse stof = 0.2402 gr., Ag Cl = 0.8204 gr. % Cl = 84.5.
Berekend voor. $C_3Cl_6H_2$ 84.9.

Het kookpunt bij gewone druk is 218.°5. 1)

Met een molekuul alcoholische kali geeft het kwantitatief C_3Cl_5H, kp. 183° (ongecorrigeerd) waarbij blijkbaar zoo goed

1) Dit. krachtens de synthese, symmetrische hexachloorpropaan is niet identisch met het uit chloroform en trichlooraethyleen ontstane, hetwelk dus asymmetrisch moet zijn en tot formule $CCl_3.CHCl.CHCl_2$ moet hebben.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

als niets van andere isomeren ontstaan. Dit gaat door zwavelzuur ook weer in trichlooracrylaldehyd en in dichlooracrylzuur over.

De refractie is bij 18° N_D = 1.5335. Voor het uit $C_3Cl_6H_2$, kp. 146° (gecorrig., bij 9 cm.) verkregene werd 1.5321 gevonden Dichtheid van het $C_3Cl_6H_2$ ten opzichte van water van 4° =1 werd ook bepaald.

St. vl. 5.21, gew. water = 1.0350 gr., gew. vl. 1.7790 gr., D=1.7137 (34.°0), dus grooter dan van het $CCl_3CHCl.CHCl_2$.

Het uit $CHCl_3$ en $C_2H_2Cl_2$ verkregene $C_3Cl_5H_3$ kookt bij 198° bij gewone druk en bij 126° onder een druk van 9 cm. Analyse. Stof = 0.2842 gr. AgCl = 0.9422 gr., gew. % Cl 82.04. Berekend 81.98.

De refractie bij 16.°5 N_D = 1.5131.

Door alcoholische kali (1 mol.) gaat het in $C_3Cl_4H_2$ over. Analyse. Stof = 0.2082 gr. AgCl = 0.6648 gr., gew. % Cl 79.0. Berekend 78.9.

De refractie is bij 18° N_D = 1.5272.

Evenals chloor wordt ook broom geaddeerd.

30 gr. $C_3Cl_4H_2$ + 26 gr. broom in de zon, wordt dit laatste onder zelfverwarming geaddeerd, na een uur is de additie afgeloopen. De ontstane vloeistof door alkalische thiosulfaatoplossing van overmaat broom bevrijd, geeft bij distillatie:

Druk = 28 mm.

fr. I — 141°.

fr. II 142° constant, als dikke kleurlooze olie, die in vast CO_2 en alcohol glazig wordt en vast zonder te kristalliseeren. Refr. N_D 1.5804 (18.°5).

Behandelt men het met alcoholische kali (1 mol.) dan wordt in hoofdzaak HBr afgesplitst, immers er ontstaat een vloeistof welke met zwavelzuur verhit trichlooracrylaldehyd geeft (geidentificeerd door het phenylhydrazon.)

We hebben dus hierbij:

$$CHClBr.CClBr.CHCl_2 \longrightarrow CHClBr.CCl = CCl_2$$
$$\longrightarrow CCl_2 = CCl.COH$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Uit de synthese blijkt de constitutie van het $C_3Cl_5H_3$ voldoende.

$CHCl_3 + CHCl = CHCl = CHCl_2$. $CHCl\ CHCl_2$, daar ook bij de andere chloorpropanen geen isomerisatie is geconstateerd Daaruit ontstaat nu door HCl onttrekking

$CHCl = CCl.CHCl_2$, $C_3Cl_4H_2$, kp. 165°,

dit blijkt uit de reactie met sterk zwavelzuur.

Daardoor wordt het kwantitatief ontleed onder vorming van HCl, men verhit het daartoe als bij het C_3Cl_3H bij 40°—50° met een gelijk volume sterk zwavelzuur tot het opgelost is.

Verdunt men met water na afloop der reactie en filtreert van een gering bruin neerslag af, zoo krijgt men een gele oplossing, welke door herhaalde malen uitaetheren en verdampen der aether een kristallijnen, licht gekleurde stof levert.

In benzol is deze weinig oplosbaar, bij koken iets meer, door omkristalliseeren daaruit of uit een mengsel van benzol en aceton wordt het kleurloos verkregen ; deze stof reageert zuur.

Titratie :

0.1254 gr. stof noodig 11.1 cc. baryt 0.0999 n. M G 108.
0.1666 ,, ,, ,, 15.5 ,, ,, 0.0999 ,, ,, 108.

Door Cl wordt deze stof onmiddellijk aangetast, door kali alleen bij koken langzaam HCl afgesplitst, maar niet verharst, verder reduceert het ammoniakale Ag oplossing bij verwarmen zoodat een aldehydgroep er in was. Volgens de waarschijnlijkste formule van het $C_3Cl_4H_2$ kon er geen aldehyd en COOH-groep tegelijk in wezen. De aciditeit moest dus aan een OH-groep aan een dubbele binding worden toegeschreven ; inderdaad gaf $FeCl_3$ zelfs in zeer verdunde oplossing een sterke wijnroode kleuring, die door sterke zuren wordt weggenomen. Sporen zijn zoo nog aan te toonen.

Het smeltpunt lag bij 145° onder verkoling.

Analyse.

Stof.	CO_2	H_2O	% C	% H
0.1018 gr.	0.1279 gr.	0.0294 gr.	34.3	2.9
0.1068 ,,	0.1334 ,,	0.0279 ,,	33.9	2.9
0.1288 ,,	AgCl = 0.1732 gr.	% Cl =	33.2	
0.1233 ,,	,, = 0.1648 gr.	% Cl =	33.0	

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Berekend voor $C_3ClH_3O_2$

% C 33.8
% H 2.8
% Cl 33.3

Verder was voor het M G door titratie 108 gevonden en berekend 107.

Uit het feit, dat tevens een OH en een CH-groep aanwezig moest zijn, was nu de constitutie als volgt :

HO.C = CCl.CH dus $\alpha Cl\beta$ oxyacrylaldehyd, ontstaan uit

CHCl = CCl.CCl_2H doordat de CCl_2H-groep in CH is omgezet zooals bij CCl = CCl $CHCl_2$ door het water in sterk zwavelzuur en verder de CHCl-groep in CHOH waarbij weer een geval is van een bestendige OH-groep aan een C = C binding. Deze verbinding bleek identisch met het monochloormalonaldehyd van DIECKMANN en PLATZ 1) welke eveneens, die struktuur bewezen hebben. De identiteit bleek ook, doordat in aether met benzoylchloride en pyridine, de benzoylverbinding werd gemaakt welke na omkristallisatie uit petroleumaether 50°—80° kpt., bij 105° smolt zooals ook door bovengenoemde onderzoekers is aangegeven.

Bij de herhaling der bereiding bleek, dat men het grootste deel in eens kan afscheiden door de oplossing in sterk zwavelzuur met weinig ijs te ontleden, het slaat dan fijn kristallijn neer, door omkristallisatie uit water ontstaat het in bundels van platte glinsterende naalden.

Het door Cl ontstane $C_3Cl_6H_2$ uit CHCl = CCl. $CHCl_2$ is dus tevens bewezen als zijnde $CHCl_2CCl_2CHCl_2$ en het door broom ontstane product : CHClBr.CClBr.$CHCl_2$, de analyse hiervan gaf :

stof = 0.3488 gr. AgCl + AgBr 0.9774 gr. = 280.2% AgCl + AgBr

1) Ber. 37, 4644. Isoleering van misschien primair gevormd CHCl = CCl CH gelukte niet.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Berekend 279.4% AgCl + AgBr

De dichtheid van het $C_3Cl_5H_3$ ($CHCl_2$ CHCl. $CHCl_2$) werd eveneens bepaald.

st. vl. 1.39, gew. water 1.0297 gr., gew. vl. 1.6652 gr. t = 34.°o

D (H_2O 4° = 1) = 1.6086 (34.°o)

st. vl. 2.95, gew. water 1.0318, gew. vl. 1.5844 t = 34.°o

D (H_2O 4° = 1) = 1.5274 (34.°o)

Behandelt men het $C_3Cl_5H_3$ met 4 mol. Na-alcoholaat waarbij het zich sterk verhit, zoo kan men op de gewone wijze isoleeren een olie welke onder 55 mm. druk bij 115° kookt en een speceryachtige reuk heeft, vermoedelijk de orthoester van het dichlooracrylaldehyd. Door kali en toluol wordt $C_3Cl_4H_2$ geheel verkoold (C_3Cl_6 en C_3Cl_8 worden niet aangegrepen.)

---

§ 11. De inwerking van CH_2Cl_2 op chlooraethylenen.

Terwijl uit bovenstaande onderzoekingen blijkt, dat CCl_4 zich aan C_2Cl_3H en $(CHCl)_2$ addeert en $CHCl_3$ aan C_2Cl_4 C_2Cl_3H en $C_2Cl_2H_2$, vormt het CH_2Cl_2 ineens een uitzondering. Het wordt op zich zelf door $AlCl_3$ niet aangetast en addeert zich niet aan C_2Cl_4 bij koken, niet aan C_2Cl_3H onder de omstandigheden als bij het chloroform en niet aan $C_2Cl_2H_2$. Bij dit laatste was wel een condensatieproduct ontstaan, doch dit bleek het inwerkingsproduct te zijn van het chloroform waarmede het CH_2Cl_2 verontreinigd was, nl. $C_3Cl_5H_3$. Daardoor was meteen het CH_2Cl_2 van chloroform bevrijd.

---

§ 12. De inwerking van koperbrons op hexachloorpropyleen.

De chlooratomen in de CCl_3-groep van C_3Cl_6 worden gemakkelijk aangegrepen door metalen als Mg, Zn, Ag, Cu bij verhitting op zichzelf er mede onder bijna explosieve inwerking.

Gereduceerd Cu werkt bijv. in methylalcoholische oplossing in onder vorming van een sterk verharst product, aluminiumamalgama en aether werkt al bij gewone temperatuur.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Ten slotte bleek de beste bereidingswijze de volgende: Op 80 vol. dl. C_3Cl_6 worden 300 vol. dl. aethylalcohol genomen, en dit mengsel voorzien van een porceleinen lepeltje vol Cu brons tot 60° à 70° verhit, de vloeistof verhit zich zelf dan tot koken nadat de reactie eenmaal op gang is, hierbij schijnt het gevormde CuCl of $CuCl_2$ katalytisch te werken, men laat dan weer afkoelen tot 40° à 60° en voegt weer opnieuw een lepeltje Cu brons toe tot men ten slotte bij afkoeling afzetting van talrijke glanzende blaadjes waarneemt. De vloeistof is dan bruin groen. Men koelt nu geheel af tot 0° en zuigt de kristallen en de rest af en wascht met weinig alcohol, dan verkrijgt men op het filter een lichtbruine kristallijne massa.

Het filtraat behandelt men opnieuw met Cu-brons, zetten zich bij afkoelen geen naaldjes meer af dan moet men met water verdunnen om de stof neer te slaan en alsdan filtreeren, de zoo verkregen massa is echter gewoonlijk zeer moeielijk te reinigen en bevat groote hoeveelheden harsachtige producten. Men reinigt door omkristalliseeren uit weinig benzol, waarin het zeer goed oplost en wascht na met wat aether of men kristalliseert om uit een mengsel van gelijke volumina benzol en aether.

Om verliezen te vermijden moet de zuivere moederloog gebruikt worden ter omkristallisatie van in zuiverheid daaraan voorafgaand product enz.

Door een dergelijke rationeele zuivering verkrijgt men een vrij groote hoeveelheid kleurlooze naaldjes welke door langzaam verdampen van de aetherische oplossing in korte prismatische kristallen zijn te verkrijgen. Het smeltpunt ligt bij 184°—185°.

Deze stof bleek identisch te zijn met de bij de inwerking van $CHCl_3$ op C_2Cl_3H uit de stof van 94°—96° smeltpunt, door kali of Na-alcoholaat verkregene kristallen, smeltpunt 183°—184°. Door menging bleef nl. het smeltpunt tennaastebij hetzelfde 183°—185°.

Analyse.

Stof.	CO_2	H_2O	% C	% H	
0.1176	0.0881	0.0089	20.4	0.8	Berekend % C 20.3
0.2919	0.2225	0.0211	20.7	0.8	voor C_6Cl_8.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De identiteit bleek ook door de inwerking van geconcentreerd zwavelzuur waarbij het keton $C_6Cl_4O_2$ verkregen werd. Dit is door sublimatie gemakkelijk te reinigen.

Door koken met alcohol wordt het $C_6Cl_4O_2$ ontleed, giet men uit in water en aethert uit, zoo verkrijgt men kristallijne plaatjes van een stof, die door kali onmiddellijk rood en daarna zwart wordt, reduceert verder een ammoniakale Ag-oplossing. Verder is deze stof in kokend water iets oplosbaar, zeer gemakkelijk echter in aether.

Evenzoo wordt het $C_6Cl_4O_2$ gemakkelijk door kali (4 n.) ontleed, soms onder heftige explosie.

Ook door kokend 1/10 normaal barytwater treedt oplossing onder ontleding in. Vermoedelijk ontstaat in beide gevallen een zuur, althans is door uitaetheren een zuur reageerende stof verkregen, echter in te geringe hoeveelheden voorloopig om nader onderzocht te kunnen worden.

De ontleding door kali geeft zeer waarschijnlijk $CH \equiv CCl$ vorming. Wanneer men nl. wat van het $C_6Cl_4O_2$ overgiet met ammoniakale Ag-oplossing, zoo krijgt men geen neerslag. Voegt men nu druppelsgewijs 4 n. kali toe, zoo vormt zich onmiddellijk een vlokkig geel neerslag hetwelk in alle opzichten, ook wat de explosiviteit betreft, op het Ag zout van monochlooracetyleen gelijkt.

Dat zich ook AgCl vormt blijkt daaruit, dat, als het filtraat van het monochlooracetyleenzilver met salpeterzuur zuur wordt gemaakt, men dan een neerslag van AgCl krijgt.

Dit onderzoek zal worden voortgezet.

---

§ 13. De inwerking van $AlCl_3$ op verschillende chloorverbindingen.

Naar aanleiding van de synthese van het C_4Cl_7H uit C_2Cl_4H en $CHCl_3$ werd de inwerking van $AlCl_3$ op verschillende chloorverbindingen onderzocht. Het was nl. mogelijk, dat door de

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

inwerking van $AlCl_3$ op $CHCl_3$ en C_2Cl_5H het reactieverloop verschillend kon wezen en wel bij directe inwerking zoo, dat de Cl van de CCl_3-groep in C_2Cl_5H met de H der chloroform uittrad of de H van C_2Cl_5H met het Cl-atoom in $CHCl_3$, daar met de activeering van het chloor door het $AlCl_3$ de activeering van het H-atoom gepaard gaat.

Ten einde daaromtrent eenige opheldering te verkrijgen, werden de volgende proeven genomen: 1/10 mol. $CHCl_3$ (12 gr.) + 4/10 mol. CCl_4 (62 gr.) met 1/10 mol. $AlCl_3$ (13.4 gr.), werden gedurende 4 dagen in een waterbad op ± 80° gehouden.

Na ontleding en droging der olie, ging deze bij distillatie over van 73°—83°, waarbij slechts een zeer geringe harsmassa achterbleef, die bij distillatie geen sublimaat van C_2Cl_6 gaf. Het H-atoom van $CHCl_3$ is onder deze omstandigheden dus niet actief genoeg om met het Cl-atoom van CCl_4, eveneens geactiveerd, als HCl uit te treden. Van te voren was reeds uitgemaakt dat $CHCl_3$ zelfs door veertien dagen koken met $AlCl_3$ nog niet noemenswaardig was veranderd. 1)

Nu werd in plaats van CCl_4, C_2Cl_6 genomen. 1/5 mol. $CHCl_3$ (24 gr.) met 1/10 mol. (34 gr.) C_2Cl_6 en 1/10 mol. $AlCl_3$ (14 gr.) werden op analoge wijze behandeld. Ook hier was geen inwerking te bespeuren. Was hierbij C_3Cl_8 ontstaan, zoo zou dit in C_2Cl_4 en CCl_4 zijn gesplitst hetwelk echter ook niet geconstateerd werd.

Bij de reactie C_2Cl_5H + $CHCl_3$ werkt dus vermoedelijk het Cl-atoom van $CHCl_3$ op het H-atoom van C_2Cl_5H voor zooverre de reactie niet over C_2Cl_4 verloopt. 2)

Het $AlCl_3$ activeert dus bij de inwerking van $CHCl_3$ op C_2Cl_4,

---

1) Dat het H-atoom onder andere omstandigheden waarbij ook het Cl-atoom geactiveerd wordt (onder invloed van CaO en NaOH) actief is, blijkt uit de reactie $C_6H_5.CH = CH.COH + CHCl_3 = C_6H_5CH = CH.CHOH.CCl_3$. Drboglaw. J. russ. 32, 218. C. 1900, II, 328.

2) Dit zou dan misschien door vergelijkende proeven met C_2Cl_4 en C_2Cl_5H en chloroform ingesteld, uit te maken zijn.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

het Cl-atoom in chloroform zoodanig, dat additie tot C_3Cl_7H plaats grijpt. 1)

De reactie tusschen $CHCl_3$ en C_2Cl_4 bleek door het zonlicht niet te verloopen (expositietijd 14 dagen).

Bij de reactie tusschen C_3Cl_6 en $CHCl_3$ bleek zich alleen een additieproduct van C_3Cl_6 en $AlCl_3$ gevormd te hebben, zijn dus de Cl-atomen der CCl_3-groep in C_3Cl_6 zeer actief, de dubbele binding neemt het $CHCl_3$ niet meer op. Deze inactiviteit blijkt ook tegenover broom in 't zonlicht.

Verder werd nog C_2Cl_6 op C_2Cl_4 onderzocht.

24 gr. (1/10 mol.) C_2Cl_6 + 4/10 mol. C_2Cl_4 (68 gr.) werden met 1/10 mol. (14 gr.) $AlCl_3$ gedurende een dag in een zandbad aan een stijgbuis gekookt. Daarbij bleek geen inwerking te hebben plaats gehad, ook was het C_2Cl_6 niet in chloor en C_2Cl_4 gesplitst.

Aangezien nu C_2Cl_6 met benzol toch ook chloorbenzol levert, 2) blijkt in verband met bovenstaande proef, dat daarvoor een splitsing in Cl en C_2Cl_4 volstrekt niet noodig is maar men kan zich voorstellen, dat bij de inwerking van benzol op C_2Cl_6 zich o.a. C_2Cl_4 en C_6H_5Cl en HCl vormt, doordat bij de activeering van het Cl in C_2Cl_6 het resteerende molekuul niet voldoende vrije chemische energie krijgt om het C_6H_5 molekuul te binden en dit met het geactiveerde chloor als C_6H_5Cl afsplitst. Dat hierbij het benzol zelf ook een rol speelt in dien zin, dat het de chlooratomen losmaakt is zeer waarschijnlijk.

Een analoog geval hebben we in de reactie tusschen C_3Cl_8 en hoog kokende koolwaterstoffen, waarbij HCl ontwijkt terwijl C_3Cl_8 zelf door de warmte alléén bij zijn kookpunt zich in C_2Cl_4 en CCl_4 begint te splitsen. Ook CCl_4 werkt niet op C_2Cl_4 in hetwelk in verband met de gemakkelijke splitsing van C_3Cl_8 in C_2Cl_4 en CCl_4 door $AlCl_3$ wel te begrijpen is.

In een toegesmolten buis op 120°—130° verhit, bleek hierbij

1) Evenzoo wordt Cl_2 aan C_2Cl_4 door $AlCl_3$ geaddeerd. MOUNEYRAT. Bull. (3) 19, 454.

2) BÖESEKEN. Rec. 29, 92.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

het $AlCl_3$ na afkoelen uit het mengsel omgekristalliseerd te zijn en had zich in den vorm van even groen gekleurde zeszijdige plaatjes afgezet. 1)

Verder werd de inwerking van $AlCl_3$ op verschillende chlooraethanen onderzocht.

$CHCl_2.CHCl_2$, kpt. 145°—147° wordt door $AlCl_3$ onder zelfverwarming al aangetast, ondersteunt men dit door verhitten, zoo ontwijken stroomen zoutzuur en de massa verharst. Evenzoo bij mengen met chloroform; as. tetrachlooraethaan werd niet geconstateerd. MOUNEYRAT 2) heeft bij verhitten van symm. tetrachlooraethaan met $AlCl_3$ steeds asymm. tetrachlooraethaan verkregen hoewel volgens zijn voorschrift al het gebonden chloor als HCl werd uitgedreven.

Evenzoo wordt C_2Cl_3H door $AlCl_3$ onder zelfverwarming aangetast en blijft als het eenmaal aan 't koken is door de reactiewarmte doorkoken. Hierbij ontstaat veel hars en misschien isoleerbare hoogere condensatieproducten, 3) evenzoo wordt $C_2Cl_2H_2$, hoewel minder sterk, aangetast.

Ook $CH_3\,CCl_2\,CH_3$ en $CH_3\,CCl=CH_2$ (uit aceton en PCl_5) werden door $AlCl_3$ bij gewone temperatuur verharst, $C_3Cl_6H_2$ en $C_8Cl_5H_3$ werden eerst bij verwarming aangegrepen.

---

§ 14. EENIGE CHLOORBROOMAETHANEN EN AETHYLENEN.

Een onderzoek naar de inwerking van chloorbroomaethanen op $CHCl_3$ en CCl_4 onder invloed van $AlCl_3$, is tot dusverre slechts even geprobeerd, waarbij bleek dat bijv. $CHCl_3$ op $C^{-Cl}_{-Br}=C^{-Cl}_{-Br}$ inwerkte, waarbij echter broomafsplitsing plaats

---

1) Handels C_2Cl_4 is door koken met $AlCl_3$ te reinigen, het kookpunt is dan 119° (ongecorrig.) smpt. — 23.5°.

2) Bull. (3) 19, 499.

3) Waarschijnlijk analoog aan die welke bij de pyrogene ontleding ontstaan welke door NICODEMUS J. f. pr. (2) 83, 312, is onderzocht.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

greep bij koken. Daarom werden echter de volgende Br Cl-aethanen en aethylenen bereid.

CHCl = CHCl, (kp. 53°—56°) werd door toedruppelen van broom in diffuus licht voorzichtig gebromeerd.

De verkregen vloeistof werd na verwijdering der overmaat broom door alkalische natriumthiosulfaatoplossing gedroogd en gedistilleerd.

Druk 9 cm.

fr. I — 121° $(CHClBr)_2$

fr. II 121°—122°, (610 gr., theor. mogelijk 711 gr., smeltpunt −36.5°)

verder gering residu.

514 gr. (2 mol.) $(CHClBr)_2$ werd met alcohol verdund en daarna 2 × 56 gr. kali in weinig water opgelost, langzaam toegevoegd. Daaruit werd verkregen na verwijdering der andere producten bij distillatie een fractie welke onder gewone druk van 113°—114° kookte, dit was C_2HCl_2Br (215 gr.) Uit het residu, hetwelk, doordat onvoldoende kali toegevoegd was (de vaste kali bleek maar 80% te zijn), nog $(CHClBr)_2$ bevatte, werd nog 100 gr. van deze stof verkregen, tezamen dus 315 gr.

Evenals alle onverzadigde sterk gehalogeneerde aethylenen wordt het $CHCl = C^{Cl}_{Br}$ door licht en lucht ontleed.

Met broom ging dit in het zonlicht kwantitatief over in $CHBr_2.CHClBr$ hetwelk onder 17 mm. druk bij 113.5° onder geringe Br afsplitsing kookt. Met behulp van het afzuigapparaatje voor lage temperatuur kon de zuiverheid worden gecontroleerd, daar tot 6° niets overgezogen werd, terwijl het smeltpunt bij 6.5° werd gevonden.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 15. Physische constanten der onderzochte verbindingen.

	Kpt. gew. d.	Kpt. 9 cm.	Smp.	St. p.	D H_2O 4° = 1	N_D
CCl_3 CCl_2 CCl_3 [1]	Sublimeert bij 120° en 11 mm	164°	165° (?)			
$CHCl_2$ CCl_2 CCl_3 [2]	247°	147°-43 m m 140°-33 m m	29°,4	29°,4	1,8048 (34°,0)	
CCl_3 CHCl CCl_3	249°	165°	11°-11°,5		1,7921 (34°,0)	1,5427 (21°)
CCl_3 CHCl CCl_2H	216°	141° 145° (A)		bij — 70° glazig.	1,6980 (34°,0)	1,5250 (17°)
$CHCl_2$ CCl_2 $CHCl_2$	218°,5	148,5 (10 cm.)			1,7137 (34°,0)	1,5262 (18°)
$CHCl_2$ CHCl $CHCl_2$	198°	126° (A)			1,6086 (34°,0)	1,5131 (16°,5)
CCl_2=CCl CCl_3 [2]	210°	99° 15 m m		bij — 75° glazig.	1,7426 (34°,0)	1,5472 (21°)
CCl_2=CCl $CHCl_2$	183°	116° (A)			1,6317 (34°,0)	1,5313 (20°)
CHCl=CCl $CHCl_2$	165°				1,5274 (34°,0)	1,5272 (18°)
CCl_2=CCl COOH [2]			73°			
CCl_2=CCl $CONH_2$ [2]			97°			
CCl_2=CCl$C(OC_2H_5)_3$ [2]		156°75 m m				
CCl_2=CCl$C{=O \atop -H}$	164°		10°			1,5364 (19°)
CCl_2=CCl CHNOH			101° 132°	twee modefica-tie's of isomeren		
CCl_2=CCl $CHN.NHC_6H_5$			97-98°			
CHCl=CCl COOH			86°-87°			
CHCl=CCl COCl	145-146°		-8°,5			1,5288 (17°)
CHCl=CCl $CONH_2$			134°			
$CHCl_2$ CCl_2 $CONH_2$			80°			

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

$CCl_3\,CCl_2\,CONH_2$			zeer hoog			
$CCl_2{=}CCl\,CH.NO.COC_6H_5$			110°-111°			
$CCl_2{=}CCl\,CH.(OC_2H_5)_2$		136°				1,4751 (21°)
$C\overset{-H}{\underset{-OH}{=}}CCl\,C\overset{=O}{\underset{-H}{}}$			145°			
$CH.OCOC_6H_5.CCl.COH$			105°			
$CCl_2\,Br\,CCl\,Br\,CHCl_2$			71°			
$CHCl\,Br\,CCl\,Br\,CHCl_2$		142° (28 m m)				1,5804 (18,°5)
$C_6Cl_{10}H_2$ (?)			94°-96°			
$C_6Cl_{10}H_2$ (?)			107°-108°			
C_6Cl_8 (uit stof smp. 94-96°)			185°			
C_6Cl_8			93°-94°			
$C_6Cl_4O_2$.	sublimeert bij pl.m. 215°					
zuur (uit vl. kp. 157,5° 20 mm)			103°			
zuuramid			132°-133°			
$CHCl\,Br\,CHCl\,Br$		121°-122°	−36°,5			
$CHCl{=}CCl\,Br$	113°-114°					
$CHCl\,Br\,CCl\,Br_2$		113,°5 (17mm)	6°,5			
CCl_3CH_2Cl	130°					1,4813 (16°,5)

A. achter het kookpunt beteekent dat dit met een Anschütz thermometer in de damp is bepaald.

1) Krafft Merz B.8.1296

2) Fritsch Ann. 297.314.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 16. Slotbeschouwingen.

Het theoretische resultaat dezer onderzoekingen ligt in de eerste plaats in de opheldering welke daardoor van de Friedel en Crafts'sche reactie verkregen is, het belang daarvan is in het „Overzicht" dezer reactie besproken als bijzonder geval van de in de „Algemeene Inleiding" behandelde katalyse.

Daarnaast is echter tevens voor 't eerst met zekerheid de samenstelling van eenige hoogere chloorpropanen bepaald, deels door de synthese, deels door de belangrijke verzeepende werking van sterk zwavelzuur op onverzadigde halogeenverbindingen.

Wanneer men de litteratuur der halogeenpropanen 1) nagaat blijkt, dat voor geen der tri- tot heptachloorpropanen de samenstelling nauwkeurig bepaald is, de boven aangegeven methode heeft mij dit mogelijk gemaakt.

Door Vitoria 2) is van het 1.1.1.2.3 pentachloorpropaan met zekerheid de constitutie bepaald evenals het 1.1.1 trichloorpropyleen.

Zoo heeft Schlotterbeek 3) voor 't eerst door inwerking van diazomethaan op chloraal zuiver α trichlooraceton verkregen waaruit dan door PCl_5 het CCl_3 CCl_2 CH_3 zou te verkrijgen zijn en hieruit andere chloorpropanen.

Ten slotte zijn door de bovengenoemde synthese de verschillende chloorpropanen goedkoop te verkrijgen doordat de chlooraethylenen door het Konsortium für Elektrochemische Industrie voor technische doeleinden in den handel worden gebracht.

Daar vooral de onverzadigde halogeenpropanen in hun niet aan een dubbele binding gebonden zijnde halogeenatomen zeer gemakkelijk substitutie ondergaan, zouden hierdoor talrijke producten gesynthetiseerd kunnen worden

---

1) Zie bijv. Beilstein Handboek.
2) C. C. 1905, I, 345.
3) Ber. 42, 2559 e. v

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

welke bij nadere studie belang voor de techniek zouden kunnen krijgen.

Daardoor kan dit onderzoek ook technische resultaten hebben.

Tevens is gebleken hoe verbindingen als C_3Cl_6 en C_6Cl_8 niet zonder meer onverzadigd mogen heeten in zooverre iedere onverzadigheid afhankelijk is van minstens twee stoffen, de eene welke onverzadigd is ten opzichte van de andere.

Dat deze onverzadigdheid afhankelijk is van de constitutie en niet zonder meer een gevolg is van de hypothetische vierwaardigheid der koolstof is reeds in de „Algemeene Inleiding" besproken en blijkt bijv. ook bij vergelijking der volgende verbindingen.

$CH_2 = CH\ CH_3$ addeert Cl en Br., geen J.

$CH_2 = CCl\ CH_3$ addeert Cl in diffuus, Br in zonlicht, geen J.

$CHCl = CCl\ CHCl_2$ addeert Cl en Br in zonlicht, 't laatste vrij langzaam.

$CCl_2 = CCl\ CCl_3$ addeert Cl in 't zonlicht langzaam, broom in 't geheel niet.

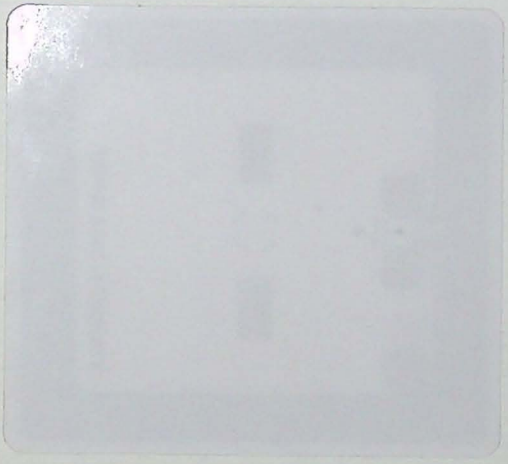
Andere stoffen als C_6Cl_3 (smp. 93°—94° en C_6Cl_8 (smp. 185°) die dus minstens twee zg. dubbele of een zg. driedubbele binding moet hebben, addeeren chloor al niet meer, zelfs in 't zonlicht in CCl_4 oplossing bij het kookpunt van dit laatste.

Ook hierbij blijkt weer, dat de eigenschappen der stoffen functies van de beïnvloeding hunner samenstellende atomen zijn, die niet uit een onlogische onafhankelijkheid welke de constante valentie medebrengt, te verklaren zijn.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA



PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUS