

BETREKKINGEN TUSSCHEN
DE CONSTITUTIE VAN
ORGANISCHE VERBINDINGEN
EN DEN INVLOED VAN HET
HYDROXYL-ION BIJ HYDROLYSE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. J. A. HONING, HOOGLEERAAR IN DE
ALGEMEENE ERFELIJKHEIDSLEER VAN PLANT
EN DIER, TE VERDEDIGEN VOOR EEN DAAR-
TOE BENOEMDE COMMISSIE UIT DEN SENAAAT
DER LANDBOUWHOOGESCHOOL
TE WAGENINGEN OP
DONDERDAG 5 JULI 1934 TE 15 UUR

DOOR

ANTON PHILIP WEBER

INHOUD.

	blz.
Inleiding	1
Hoofdstuk I. Algemeene beschouwingen over hydrolyse	3
Hoofdstuk II. De hydrolyse van <i>a</i> -chloortolueen, <i>a, a</i> -dichloortolueen, <i>a, a, a</i> -trichloortolueen en van eenige hunner in de kern gesubstitueerde derivaten	10
Hoofdstuk III. Beschouwing van gegevens uit de literatuur	36
Hoofdstuk IV. Experimenteel gedeelte. De bereiding en zuivering der grondstoffen	43
Hoofdstuk V. Experimenteel gedeelte. De uitkomsten der snelheidsmetingen	52
Hoofdstuk VI. Experimenteel gedeelte. De reactieproducten	80
Overzicht der resultaten en samenvatting	87
General view of the results and summary	91

Zoo ooit, dan biedt zich mij thans de gelegenheid om van mijn erkentelijkheid te getuigen aan allen, die mij als student aan de Landbouwhoogeschool en daarbuiten bij mijn vorming ten voorbeeld zijn geweest of daaraan hebben bijgedragen.

Door den aard van mijn studie kwam ik slechts betrekkelijk oppervlakkig in contact met enkele eminente hoogleeraren, maar zeer groot is mijn dank — die hier in stugge woorden uitdrukking zou moeten vinden — voor de jarenlange vriendschappelijke en nauwe samenwerking, welke mijn hooggeachte promotor Olivier mij wel heeft willen toestaan.

Zoo is ook het hier volgende proefschrift slechts een vage afspiegeling van de groote bekwaamheid en onvermoeibare belangstelling, waarmede Prof. Olivier mij steeds voorving in den aanvankelijken doolhof der thans bestudeerde problemen. Hierdoor staat mij duidelijker dan ooit de noodzaak van zinrijk verder werken voor oogen.

Gaarne dank ik ook Dr. G. Berger, die ten allen tijde zijn rijke wetenschappelijke ervaring te mijner beschikking stelde.

Den heer K. Bouwman, die mij met zijn nauwkeurige arbeid tot grooten steun was, ben ik veel dank verschuldigd.

Voor de bereidwilligheid, waarmede steeds aan mijn wenschen werd gevolg gegeven, betuig ik hier mijn erkentelijkheid aan het overige personeel van het Organisch-Chemisch Laboratorium.

Gaarne verbind ik aan mijn vorming op chemisch gebied den naam van mijn vriend E. Duyvené de Wit.

En hiermede zij dit, mijn proefschrift aan mijne Ouders in dankbaarheid en eerbied opgedragen.

Velp, Juni 1934.

INLEIDING.

Het is algemeen bekend dat de p_H van het milieu een grooten invloed kan uitoefenen op de chemische omzettingen, welke zich in waterige oplossing afspelen.

Zoo vindt men op biochemisch gebied bij de werking van de enzymen talloze voorbeelden van reacties, welke in hooge mate gevoelig zijn voor de p_H van de omgeving.

Op het gebied der organische chemie is een invloed van zuren en basen op de reactiesnelheid vooral waargenomen bij de hydrolytische splitsing.

Deze eenvoudige reactie, waaraan gewoonlijk ongedissocieerde watermoleculen, H- en OH-ionen deelnemen, is dan ook een gunstig object voor het bestudeeren van de vraag of er zekere betrekkingen bestaan tusschen de constitutie van het reageerend molecuul en den invloed van de p_H van het milieu op de hydrolyse-snelheid.

Bij een dergelijk onderzoek zal men zich in de eerste plaats nauwkeurig rekenschap hebben te geven van de wijze waarop water, H- en OH-ionen hun werking uitoefenen, om vervolgens na te gaan hoe een verandering in het substraatmolecuul elk dezer drie werkingen afzonderlijk influenceert.

HOOFDSTUK I.

Algemeene beschouwingen over hydrolyse.

Wanneer men in homogeen milieu werkt en van zeer lage concentraties van het substraat uitgaat, zoodat de verzeeping praktisch irreversibel is, wordt de snelheid gegeven door de vergelijking voor monomoleculaire reactie:

$$\frac{dx}{dt} = (K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-]) (a-x),$$

waarin K_w de snelheidsconstante van de verzeeping door ongedissocieerd water aangeeft, K_a en K_b de constanten van de door H- en OH-ionen versnelde reactie, wanneer de concentratie van deze ionen 1 is, en $a-x$ de met den tijd veranderende concentratie van het substraat.

Voor de snelheidsconstante heeft men dus:

$$K = K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-]$$

Bij een bepaalde waterstofionen-concentratie $[H^+]_0$ is er een reactiviteitsminimum of stabiliteitsmaximum dat door differentiatie van K naar $[H^+]$ in de laatste vergelijking bepaald kan worden, wanneer men rekening houdt met het feit dat:

$$[H^+] \times [OH^-] = W,$$

het ionenproduct van water.

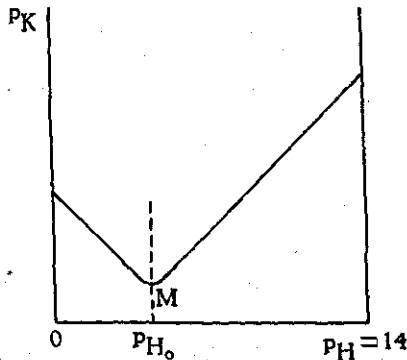
Men vindt dan:

$$[\text{H}^+]_0 = \sqrt{\frac{K_b}{K_a} W}$$

of: $K_a [\text{H}^+]_0 = K_b [\text{OH}^-]_0$

waaruit volgt dat in het hydrolyse-snelheids-minimum de snelheden van de zure en van de alkalische verzeeping aan elkaar gelijk zijn. ¹⁾

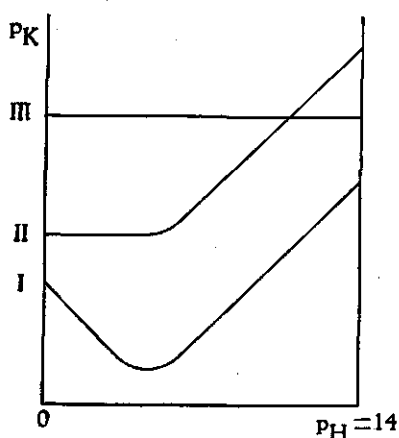
Wordt deze betrekking graphisch voorgesteld met de logarithmen van de waterstofionen-concentraties (p_{H}) en die der reactieconstanten (p_{K}) als coördinaten, dan verkrijgt men een curve die symmetrisch is ten opzichte van het punt p_{H_0} en die — wanneer K_w te verwaarloozen klein is ten opzichte van K_a en K_b — wordt weergegeven door figuur I.



Figuur I.

Is dit laatste niet het geval, dan wordt de curve bij M meer horizontaal loopend (type I fig. II).

1) Zie ook: Olivier en Berger, *Rec. trav. chim.* 44, 643 (1925) en Skrabal, *Z. f. Elektrochem.* 33, 322 (1927).



Figuur II.

Volgens de gegevens in de literatuur vertoonen de hydrolyse-constanten van carbonzure esters aanzienlijke verschillen en geldt in het algemeen:

$$K_b > K_a > K_w$$

Als voorbeeld volgen eenige cijfers van Skrabal en Zahorka ²⁾ betreffende de hydrolyse van verschillende esters bij 25°.

Tabel I.

Esters	K_b	K_a	K_w	Diss. const. v.h. zuur
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	6,46	0,00658	0,0000000148	0,0000180
$\text{CH}_3\text{COOCH}:\text{CH}_2$	620	0,00813	0,0000068	0,0000180
$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$	8170	0,00507	0,0000123	0,00155
$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$	170000	0,0140	0,00092	0,0514

2) Monatsh. 53/54, 571 (1929).

De carbonzure esters vertoonen dus in den regel een reactie-curve van het type van fig. I of van het type I van fig. II.

Skrabal ³⁾ meent het gedrag van de esters te kunnen afleiden uit de door hem naar aanleiding van een onderzoek betreffende de hydrolyse van aethers en zuuranhydriden opgestelde regels. Deze regels luiden:

1e. ontstaan bij hydrolyse van een organische verbinding zuren, dan is er invloed van het OH-ion.

2e. worden er alcoholen gevormd, dan oefent het H-ion een versnellende werking uit.

In het volgend hoofdstuk zal blijken dat, geheel in strijd met den eersten regel, de hydrolyse van phenylchloroform, waarbij twee zuren ontstaan, niet door het OH-ion wordt versneld.

Eenige jaren geleden hebben Olivier en Berger ⁴⁾ den invloed van het H-ion op de hydrolyse-snelheid van verschillende klassen van organische verbindingen nagegaan en gevonden dat er bij de volgende verbindingen geen of slechts een zeer zwakke invloed van dit ion is waar te nemen:

a. *esters van sterke zuren, d. w. z. van zuren waarvan de dissociatie-constante niet te berekenen is.*

Als zoodanig zijn te noemen de esters van phosphorzuur, zwavelzuur, salpeterzuur. De esters van trichloorazijnzuur, welk zuur in sterkte eenigszins met de anorganische zuren te vergelijken is, vertoonen een zeer geringe zure verzeeping. Dat K_a in verhouding tot K_w afneemt naarmate de sterkte van het zuur grooter wordt, is duidelijk te zien in tabel I.

b. *esters, die afgeleid zijn van zwakke zuren en negatieve groepen bevattende alcoholen, bijv. pikrylacetaat.*

3) Z. f. Elektrochem. 33, 322 (1927).

4) Rec. trav. chim. 41, 637 (1922), ibid. 43, 163 (1924), ibid. 44, 643 (1925), ibid. 46, 609 en 861 (1927), Chem. Weekbl. 26, 518 (1929).

c. *aethers, die negatieve atomen of groepen bevatten* zoals 2.4.6-trinitrophenetol.

d. *carbonzuur-anhydriden*. Deze kunnen worden beschouwd als aethers, waarin twee (negatieve) zuurstofatomen voorkomen. Bij azijnzuuranhydride is geen, bij benzoëzuuranhydride een geringe invloed van het H-ion waar te nemen.

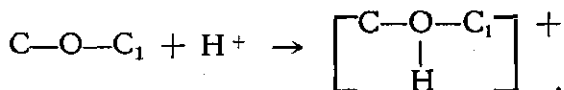
e. Ook *zuurchloriden* zijn ongevoelig voor het H-ion bij hydrolyse. Dit bleek uit een onderzoek van Olivier en Berger (loc. cit.) van verschillende benzeensulfochloriden en benzoylchloriden.

f. *halogeen-alkanen*. Deze verbindingen zijn te beschouwen als esters van de sterke halogeenwaterstofzuren. In dit opzicht werden onderzocht benzylchloride, 1-monochloorhydrine, butylchloride, isobutylchloride en monochloorazijnzuur, zeer verschillende verbindingen dus. Het gedrag van bovengenoemde groepen van verbindingen kan dus, voor zoover er wel alkalische verzeeping is, graphisch worden weergegeven door curve II fig. II.

Olivier en Berger ⁵⁾ hebben een en ander als volgt samengevat.

1e. Het waterstofion oefent alleen dan een versnellende werking uit, indien het betreft de hydrolyse van stoffen die de atoomgroepeering C—O—C bezitten (aethers, esters). ⁶⁾

Leidt de werking van het H-ion tot een additie van dit ion aan het aetherzuurstof-atoom, dan verloopt de hydrolyse via de vorming van een oxonium-ion:

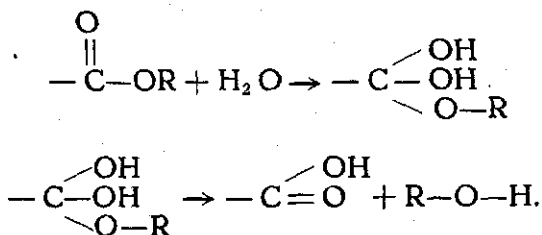


5) Rec. trav. chim. 46, 609 (1927).

6) Het verbreken] van de band C—Cl wordt nimmer door het H-ion geïncfluenceerd.

Wordt het aetherzuurstof-atoom door invoering van negatieve substituenten positief geïnduceerd, dan oefent het een afstotende of minder sterk aantrekkende werking uit op het H-ion waardoor de katalytische werking geheel of gedeeltelijk achterwege blijft.

2e. De verzeeping door ongedissocieerd water alleen van door water zelf gemakkelijk verzeepbare esters en van zuuranhydriden heeft hoogstwaarschijnlijk plaats door additie van een watermolecuul aan het dubbelgebonden zuurstof-atoom van de C=O groep onder vorming van zeer reactieve complexen:



Het blijkt dat de vorming van dergelijke instabiele complexen des te sneller verloopt naarmate het dubbelgebonden zuurstofatoom door substituenten meer ^{positief} negatief geïnduceerd is.

Een negatieve substituent heeft dus een tweeledigen invloed: eenerzijds loopt de zure verzeeping verhoudingsgewijze terug, anderzijds heeft de hydrolyse door water zelf sneller plaats. Vergelijkt men bijv. de verhouding van de zure en de neutrale verzeeping bij aethylaether — aethylacetaat — azijnzuuranhydride, dan zal dus het verhoudingsgetal $\frac{K_a}{K_w}$ in deze volgorde moeten afnemen. De in tabel II opgenomen cijfers van Skrabal ⁷⁾ betreffende de hydrolyse

7) Z. f. Elektrochem. 33, 344 (1927).

van deze drie verbindingen geven hiervan een duidelijk beeld.

Tabel II.

Temperatuur 25°.	K_a	K_b	K_w	$\frac{K_a}{K_w}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2\text{CH}_3$	6×10^{-7}	0	0	∞
$\text{CH}_3\text{CO}.\text{O}.\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,00658	6,46	9×10^{-9}	730000
$\text{CH}_3\text{CO}.\text{O}.\text{COCH}_3$	0,39	$4,4 \times 10^6$	0,19	2

Volgens onderzoekingen van Olivier en Berger ⁸⁾ moet de zure verzeeping van azijnzuuranhydride praktisch op nul gesteld worden, zoodat $\frac{K_a}{K_w}$ tot een oneindig kleine waarde afneemt.

In de literatuur vindt men talloze gevallen vermeld, waarin van een invloed van het OH-ion op de hydrolyse-snelheid sprake is.

De geringe eenstemmigheid, die omtrent de verklaring van deze katalytische werking bestaat, is zeker voor een belangrijk deel te wijten aan het feit dat verbindingen van zeer verschillende constitutie, zooals esters, anhydriden en halogeenaalkanen, een alkalische verzeeping bezitten.

Bij een onderzoek betreffende het verband tusschen den invloed van het OH-ion en de constitutie van het substraat zal het daarom aanbeveling verdienen het gedrag te bestudeeren van verbindingen, waarin de reageerende groep van de zelfde samenstelling doch verschillende polaire gesteldheid is.

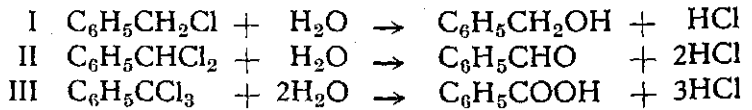
8) Rec. trav. chim. 46, 609 (1927).

HOOFDSTUK II.

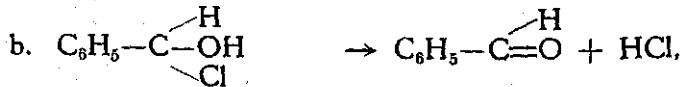
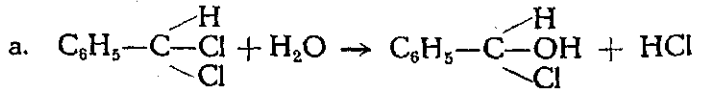
De hydrolyse van *a*-chloortolueen, *a,a*-dichloortolueen, *a,a,a*-trichloortolueen en van eenige hunner in de kern gesubstitueerde derivaten.

Voor de verzeeping in alkalisch milieu werden de zeer eenvoudige verbindingen benzylchloride, benzylideenchloride en phenylchloroform gekozen.

Bij hydrolyse treden de volgende reacties op:



De reacties hadden plaats in homogeen milieu, hetwelk uit aceton en water (of waterige oplossing) in gelijke volumina bestond; zij verliepen bij geringe concentratie van het substraat steeds pseudo-monomoleculair (zie hoofdstuk **IV**). Wanneer dus bijv. reactie II in meer dan een trap verloopt.



wordt de totale reactie-snelheid blijkbaar geheel door de langzaamste omzetting bepaald, welke in casu reactie a zou moeten zijn.

De volgende tabel geeft een overzicht van de snelheidsconstanten van deze drie reacties in neutraal (of zuur) en alkalisch milieu.

Tabel III.

Temperatuur 30°	Snelheidsconstanten $\times 10^5$ 9)			
	Neutraal of zuur milieu	Alkalisch milieu		
	[H ₂ SO ₄] = 0,0517, 0,269 en 0,496	[KOH] = 0,0506	[KOH] = 0,104	[KOH] = 0,259 10)
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	2,2	17 (7,7) 11)	31 (14,1)	61 (28)
C ₆ H ₅ CHCl ₂	23	23	22	19
C ₆ H ₅ CCl ₃	1100	1100	1100	870
Temperatuur 60°				
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	48	260 (5,4)	500 (10,4)	990 (20,6)
C ₆ H ₅ CHCl ₂	660	670	640	520

Deze cijfers toonen het opmerkelijke feit aan dat de hydrolyse van benzylideenchloride en van phenylchloroform niet door zuren of basen versneld wordt en dus geheel aan de werking van het ongedissocieerde watermolecuul is toe te schrijven.

9) De snelheidsconstanten werden berekend volgens de formule:

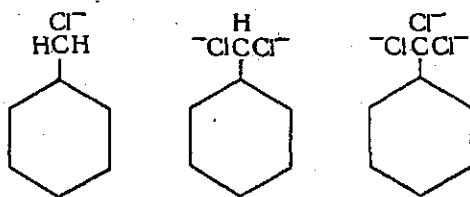
$$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}$$

met de minuut als tijdseenheid.

- 10) De concentratie van de H- en OH-ionen is uitgedrukt in gram-moleculen H₂SO₄ en KOH per L. verdunde aceton; de concentratie van het substraat werd zoo klein gekozen, dat de concentratie der OH-ionen zich tijdens de reactie niet belangrijk wijzigde.
- 11) De tusschen haakjes geplaatste getallen geven aan hoeveel maal de in alkalisch milieu gevonden snelheidsconstante grooter is dan de constante in neutrale of zure oplossing.

Terwijl curve III (fig. II) het gedrag van deze beide verbindingen voorstelt, is curve II van toepassing op benzylchloride dat eveneens geen zure maar wel een alkalische verzeeping vertoont.

Een verklaring van dit verschillend gedrag ten opzichte van basen is mogelijk, wanneer men aanneemt dat het OH-ion (als zoodanig of als hydraat) bij de katalyse een directe werking uitoefent op het koolstofatoom dat de bij hydrolyse af te splitsen groep of groepen draagt.



Bij de verzeeping van benzylchloride is het OH-ion nog in staat een versnellende werking uit te oefenen, hoewel in veel geringere mate dan bij de hydrolyse van esters. De negatieve chlooratomen van benzylideenchloride en phenylchloroform stooten echter het OH-ion zoo sterk af, dat het niet meer in de onmiddellijke nabijheid van het methaankoolstofatoom kan komen.

Bovendien werd nu het merkwaardig verschijnsel waargenomen, dat men door invoering van bepaalde substituenten in de kern van benzylchloride den invloed van het OH-ion aanzienlijk kan verminderen, (zoodat de reactiecurve tot het type III (fig. II) nadert), terwijl anderzijds enkele gesubstitueerde benzylideenchloriden een zwakke alkalische verzeeping vertoonen.

Voor een verklaring van deze feiten is het dus noodig

na te gaan welke veranderingen door bepaalde kernsubstituenten in de reactiviteit van het zijketen-chloor en dus in den polairen toestand van het molecuul, worden teweeggebracht.

De invloed van kernsubstituenten.

Uit onderzoekingen van Olivier ¹²⁾ over de hydrolyse van gesubstitueerde benzylchloriden in neutraal en zuur milieu bleek, dat een substituent X (onderzocht werden CH₃, Cl, Br, J, COOH, NO₂, CN en CONH₂ in ortho-, meta- en para-positie) de reactiviteit van het chlooratoom in XC₆H₄CH₂Cl bij hydrolyse en van een waterstofatoom in XC₆H₄H bij het invoeren van een tweeden substituent in de benzeenkern, op volkomen analoge wijze beïnvloedt.

De reactiesnelheid van beide omzettingen is in de volgorde



afhankelijk van den aard van den substituent.

Ook wat de plaats van den substituent betreft is er volmaakte overeenstemming, zooals bijv. blijkt uit de volgende tabel. ¹³⁾

12) Rec. trav. chim. 41, 301 en 646 (1922), ibid. 42, 516 en 775 (1923), ibid. 49, 697 en 996 (1930).

13) Zie: Chem. weekbl. 26, 518 (1929).

Tabel IV.

Substituent in de benzeen- kern aanwe- zig.	Volgorde, waarin de hydro- lyse-snelheid der gesubsti- tueerde benzylchloriden met de plaats van den substituent afneemt.	Isomeren, welke bij invoer- ring van een tweeden sub- stituent in de benzeenkern ontstaan, in volgorde van afnemende hoeveelheden.
CH ₃	para — ortho — meta	para — ortho — meta
Cl	para — ortho — meta	para — ortho — meta
Br	para — ortho — meta	para — ortho — meta
I	para — ortho — meta	para — ortho — meta
COOH	meta — ^{13bis)} — para	meta — ortho — para
NO ₂	meta — ortho — para	meta — ortho — para

Bovendien hebben Shoemith en Taylor ¹⁴⁾ hetzelfde parallelisme gevonden voor de substituenten fluoor, methoxy en azoxy.

Een vergelijking van uitkomsten van snelheidsmetingen bij de reactie van Friedel en Crafts en bij de hydrolyse van gesubstitueerde benzylchloriden bracht aan het licht dat er ook in dit geval een overeenkomst bestaat in de wijze waarop een substituent beide reacties beïnvloedt. ¹⁵⁾

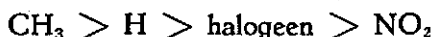
Liet men bijv. p-broombenzeensulfochloride inwerken op verschillend gesubstitueerde benzenen (of verschillend gesubstitueerde benzeensulfochloriden op benzeen) dan werd de zelfde volgorde van reactiesnelheden gevonden als bij

^{13bis)} De hydrolyse van de ortho-verbinding kan in dit geval niet gemeten worden ten gevolge van complicaties (ringsluiting).

¹⁴⁾ J. Chem. Soc. 128, 2832 (1926).

¹⁵⁾ Zie: Olivier, Rec. trav. chim. 33, 244 (1914), *ibid.* 41, 301 (1922), *ibid.* 45, 711 (1926).

de hydrolyse van gesubstitueerde benzylchloriden, namelijk



Hoewel niet zonder tekortkomingen, geeft de theorie van de afwisselend geïnduceerde polariteiten ¹⁶⁾ de meest bevredigende verklaring van de bovengenoemde parallelismen.

Volgens deze theorie, die later nog aanvullingen heeft ondergaan, induceert een in de koolstofketen aanwezig atoom van uitgesproken negatieven of positieven aard (een zoogenaamd sleutelatoom) een afwisselend effect in die keten. Is het sleutelatoom bijv. negatief, d. w. z. heeft het neiging electronen op te nemen, dan worden deze aan het naastliggend koolstofatoom min of meer onttrokken. Dit koolstofatoom krijgt daardoor een neiging tot verdere desintegratie, d. w. z. tot verdere afgifte van electronen, waardoor het positief wordt, terwijl een weer volgend C-atoom nu juist gemakkelijk electronen kan opnemen, dus negatief wordt geïnduceerd en zoo voort.

Het is bewezen dat dit afwisselend effect zich door de koolstofketen voortplant ¹⁷⁾ en afneemt met grooter wordenden afstand van het zoogenaamde sleutelatoom. Volgens verschillende onderzoekers ¹⁸⁾ doet deze werking zich echter nog duidelijk gevoelen in de para-positie ten opzichte van het sleutelatoom.

Om een onderlinge vergelijking van de hydrolyse-snelheden van verschillende derivaten van benzylchloride ¹⁹⁾

16) Zie: Lapworth, J. Chem. Soc. 121, 416 (1922),
Kermack en Robinson, ibid 121, 427 (1922) en ook
v. Duin, Chem. Weekbl. 22, 146 (1926).

17) Rec. trav. Chim. 45, 710. (1926).

18) Zie o.a. Waters, J. Chem. Soc. 1933, 1551.

19) Dit geldt trouwens ook voor andere reacties.

mogelijk te maken, moet men behalve het afwisselend effect een algemeen effect aannemen, hetwelk uit een algemeene electronen-verplaatsing in de richting van een negatieven substituent bestaat (en vice versa) en domineert in de gevallen waarin beide effecten elkaar tegenwerken.

Over het voortplantingsmechanisme van het algemeen effect, dat zijn werking over een veel grooter afstand doet gelden, bestaan vele tegenstrijdige opvattingen. Volgens Lewis ²⁰⁾ heeft deze transmissie door de koolstofketen plaats; andere auteurs ²¹⁾ denken zich een vrije voortplanting door de ruimte of een combinatie van beide mogelijkheden.

Een van de moeilijkheden, die zich bij een toepassing van deze theorie voordoen, bestaat uit het afwijkend gedrag van de ortho-verbindingen. Hoewel bewezen kon worden dat er bij hydrolyse van ortho-derivaten van benzylchloride geen sterische belemmeringen in den zin van Victor Meyer optreedt ²²⁾, heeft men tot nu toe geen bevredigende verklaring van deze afwijkingen kunnen geven.

Tenslotte zij vermeld dat de theorie van de afwisselende polariteiten een nieuwen steun gevonden heeft in de recente onderzoekingen van K. L. Wolf en Herold over de ultraviolette absorbtie van benzeenderivaten ²³⁾ en dat het bestaan van tegenstellingen van electrostatischen aard tusschen naburige koolstofatomen door Waters (loc. cit.) op grond van beschouwingen over polaire reacties theoretisch is afgeleid.

Past men nu de theorie der geïnduceerde afwisselende

20) Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New-York, 1923.

21) *Bijv. Waters, J. Chem. Soc.* 1933, 1551.

22) *Rec. trav. chim* 45, 296 (1926), *ibid.* 48, 227 (1929).

23) *Z. phys. Chem.* B13, 201 (1931).

polariteiten toe op de resultaten verkregen bij de hydrolyse van gesubstitueerde benzylchloriden in neutraal of zuur milieu, dan blijkt dat de reactie des te sneller verloopt naarmate het zijketen-chloor meer negatief is geïnduceerd. De reactiesnelheid van de waterverzeeping is dus grooter naarmate het zijketen-chloor zich door inductie dichter bij den ion-toestand bevindt.

Thans overgaand tot de alkalische verzeeping geef ik in de volgende tabel een samenvatting van de bij dit onderzoek verkregen uitkomsten der snelheidsmetingen met gesubstitueerde benzylchloriden in neutraal, zuur en alkalisch milieu. ²⁴⁾

24) Omdat de nitrobenzylchloriden in alkalisch milieu zeer ingewikkelde reacties vertoonen en de α -chloortoluylzuren in deze oplossing als ion aanwezig zijn, werden deze verbindingen niet in de tabel opgenomen. Zie ook bl. 34.

Tabel V.

Temperatuur 30°.	Snelheidsconstanten $\times 10^5$				
	Neutraal of zuur milieu		Alkalisch milieu		
	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,0517,$ $0,269$ en $0,496$		$[\text{KOH}] = 0,0506$	$[\text{KOH}] = 0,104$	$[\text{KOH}] = 0,259$
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	17	37	(2,2) 25)	58 (3,4)	94 (5,5)
o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	9,4	42	(4,5)	68 (7,2)	127 (13,5)
m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	2,6	16	(6,2)	28 (10,8)	53 (20,4)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	2,2	17	(7,7)	31 (14,1)	61 (28)
p- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	1,09	17,1	(15,7)	34 (31)	64 (59)
o- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,58	11,0	(19)	22 (38)	47 (81)
m- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,41	9,0	(22)	17 (41)	37 (90)
m- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,27	17	(63)	33 (122)	68 (252)
p- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,25	22	(88)	43 (172)	92 (368)
o- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,21	24	(114)	46 (219)	102 (486)

25) De tusschen haakjes geplaatste getallen geven de verhouding aan van de in alkalisch en neutraal (of zuur) milieu gevonden snelheidsconstanten.

Uit deze cijfers volgt, dat de versnellende werking van het OH-ion grooter wordt naarmate de hydrolyse-snelheid in neutraal of zuur milieu afneemt, dus naarmate het chlooratoom van de zijketen volgens de theorie van de afwisselende polariteiten meer positief geïnduceerd is.

Wanneer men bedenkt dat het OH-ion minder sterk wordt afgestooten naarmate het chlooratoom meer positief geïnduceerd is, dan volgt hieruit dat de gevonden betrekking geheel in overeenstemming is met de op bl. 12 gegeven verklaring van de werking van het OH-ion.

Ook bij de tweevoudig gesubstitueerde benzylchloriden ondervindt de verbinding met de kleinste waterverzeeping de grootste versnelling door het OH-ion, zoals blijkt uit de volgende tabel.

Tabel VI.

Temperatuur 30°.	Snelheidsconstanten $\times 10^5$			
	Neutraal of zuur milieu [H ₂ SO ₄] = 0,0517, 0,269 en 0,49%	Alkalisch milieu [KOH] = 0,0506	[KOH] = 0,104	[KOH] = 0,259
2.4-Br ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Cl	0,42	18 (43)	35 (83)	70 (167)
2.6-Br ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Cl	0,25	13,5 (54)	25,5 (102)	45 (180)
3.5-Br ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Cl	0,13	9,0 (69)	17 (131)	36 (277)

Vergeleken met de enkelvoudig gesubstitueerde verbindingen zijn echter kleine afwijkingen te constataeren.

Lock en Asinger ²⁶⁾ waren naar aanleiding van een vluchtig onderzoek tot de overtuiging gekomen, dat de regelmatigheden, die zich bij hydrolyse van benzylchloriden in neutraal of zuur milieu voordeden, niet zonder meer op de hydrolyse van gesubstitueerde benzylideenchloriden overgedragen mochten worden.

Aangezien het betreffende onderzoek van deze auteurs mij a priori reeds voor kritiek vatbaar leek, was een nader onderzoek gewenscht.

Allereerst werd nagegaan of de gesubstitueerde benzylideenchloriden in neutraal of zuur milieu evenals de benzylchloriden langzamer reageeren naarmate het chloor van de zijketen meer positief is geïnduceerd.

Inderdaad werd gevonden (zie tabel VII) dat de snelheidsconstanten van benzylideenchloride, meta-chloor- en para-chloorbenzylideenchloride in de volgorde

$$K > K_p > K_m \text{ } ^{27)} \text{ afnemen } ^{28)},$$

terwijl het zijketen-chloor in de zelfde volgorde minder negatief is, zooals blijkt uit onderstaande formules (wanneer rekening wordt gehouden met het feit dat bij een tegenwerking van afwisselend en algemeen effect, zooals bij de para-verbinding, het laatste domineert).

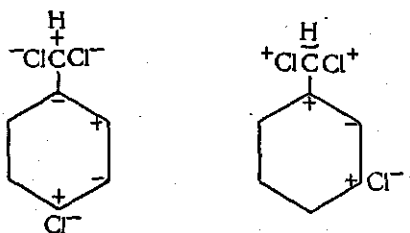
26) *Monatsh.* 59, 152 (1932).

27) K geeft de snelheidsconstante van de ongesubstitueerde verbinding aan, K_p die van p-chloorbenzylideenchloride enz.

28) Bij de ortho-verbindingen doen zich in het algemeen bijzondere moeilijkheden voor.

Zie: *Rec. trav.* 45, 452 (1929).

Chem. Weekbl. 22, 146 (1925), *ibid.* 26, 529 (1929).



In een recente publicatie ²⁹⁾ over den invloed van substituenten op de hydrolyse-snelheid van benzylideenchloriden komen Asinger en Lock overigens tot de zelfde resultaten.

In de volgende tabel vindt men nu verder de snelheidsconstanten van de verzeeping in neutraal, zuur en alkalisch milieu van eenige derivaten van benzylideenchloride.

29) Monatsh. 62, 323 (1933).

Tabel VII.

Temperatuur 60°	Snelheidsconstanten $\times 10^5$			
	Neutraal of zuur milieu	[KOH] = 0,0506	[KOH] = 0,104	[KOH] = 0,259
	[H ₂ SO ₄] = 0,0517, 0,269 en 0,496			
C ₆ H ₅ CHCl ₂	660	670	640	520
p-ClC ₆ H ₄ CHCl ₂	270	270	250	210
o-ClC ₆ H ₄ CHCl ₂	13	15 (1,15)	17 (1,31)	20 (1,54)
m-ClC ₆ H ₄ CHCl ₂	7,6	11 (1,45)	14 (1,84)	18 (2,37)
2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ CHCl ₂	0,102	0,18 (1,76)	0,21 (2,06)	0,34 (3,3)

Men ziet hieruit dat een geringe invloed van het OH-ion is waar te nemen wanneer het zijketen-chloor sterk positief wordt geïnduceerd en tevens dat de versnelling toeneemt naarmate de positieve inductie sterker is.

Het gedrag van de gesubstitueerde benzylideenchloriden bij verzeeping in basisch milieu stemt dus volkomen overeen met de in dit hoofdstuk ontwikkelde theoretische beschouwingen over de alkalische katalyse.

In verband met het bovenstaande verdienen eenige kwesties nog een nadere bespreking. In de eerste plaats het volgende:

Beschouwt men de snelheidsconstanten van de verbindingen, die geen alkalische verzeeping bezitten (zoals benzylideenchloride, p-chloorbenzylideenchloride en phenylchloroform), dan blijkt dat de hydrolyse bij de hoogste concentratie van de kaliloog merkbaar langzamer verloopt.

De grootte van deze vertraging is opgegeven in de volgende tabel.

Tabel VIII.

Temperatuur 30°.	Snelheidsconstanten $\times 10^5$		Vertraging in % van de waarde in neutraal milieu
	neutraal of zuur milieu	[KOH] = 0,259	
$C_6H_5CHCl_2$	23	19	17
$C_6H_5CCl_3$	1100	870	21
Temperatuur 60°.			
$C_6H_5CHCl_2$	660	520	21
p- $ClC_6H_4CHCl_2$	270	210	22

Uit deze cijfers volgt, dat de vertraging steeds van de zelfde grootte-orde is.

Bij een nadere beschouwing van de verbindingen, die wel een alkalische verzeeping vertoonen, is eveneens een vertragenden invloed van de hoogere loog-concentraties waar te nemen.

Wanneer men namelijk de in sterk alkalisch milieu gevonden snelheidsconstanten vergelijkt met de berekende waarden (uitgaande van de constanten in zwak alkalisch milieu) dan vindt men opnieuw een verschil van ongeveer 20 %.

De berekening, waarvan de uitkomsten in tabel IX zijn samengevat, werd als volgt uitgevoerd:

Met behulp van de formule:

$$K = K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-],$$

(waarin $K_a [H^+]$ in deze gevallen 0 is en K_w gelijk gesteld mag worden aan de in neutraal of zuur milieu gevonden snelheidsconstanten), is K_b voor de laagste loogconcentratie ($[KOH] = 0,0506$) gemakkelijk te berekenen, waarna de snelheidsconstanten K voor $[KOH] = 0,104$ en $[KOH] = 0,259$ op haar beurt gecalculeerd kunnen worden.

Tabel IX.

Temperatuur 30°.	$K_w \cdot 10^5$	$K_b \cdot 10^5$	Snelheidsconstanten $\times 10^5$				$\frac{K_{\text{gev.}}}{K_{\text{ber.}}}$
			[KOH] = 0,104		[KOH] = 0,259		
			be- rekend	ge- vonden	be- rekend	ge- vonden	
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	17	395	58	58	119	94	0,79
o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	9,4	644	76,4	68	176	127	0,72
m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	2,6	265	30,2	28	71,2	53	0,74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	2,2	292	32,6	31	77,8	61	0,78
p- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	1,09	316	34	34	82,9	64	0,77
o- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,58	206	22	22	54,0	47	0,87
m- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,41	170	18,09	17	44,4	37	0,83
m- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,27	331	34,7	33	86	68	0,79
p- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,25	430	45	43	112	92	0,82
o- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	0,21	470	49,1	46	122	102	0,84
Temperatuur 60°.							
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	48	4190	484	500	1133	990	0,87

Het zou voor de hand kunnen liggen deze vertraging te verklaren door aan te nemen, dat de versnellende werking van het OH-ion niet evenredig met de concentratie ervan zoude zijn of eerder door te veronderstellen, dat — tengevolge van de aanwezigheid van het acetone — er geen lineair verband zoude bestaan tusschen de concentratie van het kaliumhydroxyde en die van het hydroxyl-ion.

De onjuistheid van deze zienswijze blijkt echter terstond,

wanneer men bedenkt dat het verschijnsel zich in even sterke mate voordoet bij verbindingen die geen alkalische verzeeping bezitten.

Om tot een oplossing van het probleem te komen, werden eenige snelheidsmetingen bij hogere loog-concentraties verricht waarbij uitkwam dat de vertraging met de concentratie sterk toeneemt.

Bij een loog-concentratie 0,516 bleek voor benzylchloride (60°) de waarde van het quotient $\frac{K_{\text{gevonden}}}{K_{\text{berekend}}} = 0,40$ te zijn,

zoodat de hydrolyse-snelheid op het traject $[\text{KOH}] = 0,259$ tot $[\text{KOH}] = 0,516$ een maximum heeft overschreden.

Bij verhooging van de concentratie tot ongeveer 0,63 traden twee vloeistofflagen op (temperatuur ongeveer 25°) 30)

Deze feiten maken de volgende verklaring waarschijnlijk. In het systeem aceton, water, KOH en benzylchloride (of benzylideenchloride enz) is de organische stof lyophiel ten opzichte van het aceton en lyophoob ten opzichte van water. Voor kaliumhydroxyde of liever voor de K- en OH-ionen heeft men echter juist het tegenovergestelde.

In oplossing zal elk molecuul van de organische stof omgeven zijn door een mantel van aceton- en watermoleculen. Wanneer nu de concentratie van het kaliumhydroxyde een zeker bedrag overschrijdt, zullen water-moleculen in merkbare hoeveelheid aan dezen mantel worden onttrokken, tengevolge waarvan de hydrolyse-snelheid afneemt.

Is deze veronderstelling juist, dan moet men bij de alkalische hydrolyse van een hydrophiele verbinding zooals $m\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ (die in dit milieu als ion $m\text{-CH}_2\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ aanwezig is) dus een betere over-

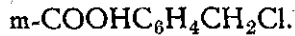
30) Zooals reeds gezegd bestond het oplosmiddel uit aceton en water in gelijke volumina.

eenstemming tusschen de gevonden en volgens de formule

$$K = K_w + K_b [\text{OH}^-]$$

berekende waarden vinden.

Tabel X.



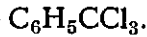
Temperatuur 30°.	Neutraal of zuur milieu	Alkalisches milieu		
		[KOH] = 0,0406	[KOH] = 0,094	[KOH] = 0,294
$K \times 10^5$ (gevonden)	0,54	16,5	36,1	98
$K_w \times 10^5$	0,54	—	—	—
$K_b \times 10^5$	—	393	—	—
$K \times 10^5$ (berekend)	—	—	37,4	98,4
K (gevonden)	—	—	0,97	0,996
K (berekend)	—	—	—	—

Zooals uit bovenstaande cijfers blijkt, is inderdaad bij $m\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ geen vertragende invloed van de hogere loog-concentraties waar te nemen.

Ook door een andere proef wordt de hier ontwikkelde zienswijze nog bevestigd.

Bij de bepaling van de hydrolyse-snelheid van phenylchloroform in tegenwoordigheid van KOH, KNO_3 en kaliumacetaat werden de volgende uitkomsten verkregen.

Tabel XI.



Milieu: 50 cc aceton + 50 cc water (of waterige oplossing).	Snelheidsconstanten $\times 10^5$ (temperatuur 30°).
aceton + water	1100
aceton + KOH 0,5 N ³¹⁾	870
aceton + CH_3COOK 0,5 N ³¹⁾	860
aceton + KNO_3 0,5 N ³¹⁾	1050

Zooals men ziet, beïnvloedt kaliumnitraat de hydrolyse-snelheid niet of nauwelijks terwijl de beide andere stoffen, die veel sterker lyotroop ten opzichte van water zijn, een aanmerkelijke vertraging veroorzaken.

Dat kaliumhydroxyde en kaliumacetaat veel sterker lyotroop ten opzichte van water zijn dan kaliumnitraat blijkt overigens nog uit het volgende:

Wanneer men deze stoffen aan een oplossing van gelijke volumina aceton en water toevoegt, heeft er spoedig een ontmenging plaats (voor KOH bij een concentratie van 0,63 gr. mol. per L. bij 25°). Een verzadigde oplossing van KNO_3 in aceton en water blijft daarentegen volkomen homogeen.

In verband met het bovenstaande zou men zich de vraag kunnen stellen, of de invloed van substituenten, op de hydrolyse-snelheid in zuur of neutraal milieu ook niet te verklaren zoude kunnen worden, door deze eenvoudig terug te brengen tot verschillende hoeveelheden water in den mantel, welke de reageerende moleculen omgeeft. Van af het stand-

31) In waterige oplossing.

punt van de theorie der geïnduceerde polariteiten zou dit beteekenen, dat negatieve inductie van het zijketen-chloor en hydrophilie van het molecuul coïncideeren.

Deze zienswijze verschilt beduidend van die welke vroeger werd gegeven. In plaats van aan te nemen, dat sterker negatief geïnduceerd chloor gemakkelijker in den ion-toestand overgaat en juist daardoor sneller reageert, komt men nu tot de conclusie, dat moleculen met sterk negatief geïnduceerd chloor tengevolge van hun hydrophilie omgeven zijn door een grooter aantal watermoleculen, hetwelk dan een sneller verzeeping medebrengt.

Voor de oorspronkelijke verklaring pleit de waarneming dat ook bij de reactie van Friedel en Crafts ³²⁾ het zijketen-chloor sneller reageert naarmate het meer negatief is geïnduceerd.

Tenslotte wordt de onjuistheid van de nieuwe onderstelling bewezen door het feit dat de hydrophiele verbinding $m\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ beduidend langzamer hydrolyseert dan benzychloride zelf. (Bij 30° zijn de constanten in neutraal milieu respectievelijk $0,54 \times 10^{-5}$ en $2,2 \times 10^{-5}$).

Wanneer men echter aanneemt, dat de hydrophilie van het molecuul zich hoofdzakelijk aan de polaire groepen uit, dan is er geen essentieel verschil meer tusschen beide opvattingen.

Volgens Hückel ³³⁾ moet men bij beschouwingen over den polairen toestand van moleculen geen gevolgtrekkingen maken uit de snelheidsconstanten, doch uitgaan van de activeerings-energieën (q) gegeven door de vergelijking:

$$q = R \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

32) Rec. trav. chim. 33, 244 (1914), *ibid.* 41, 301 (1922), *ibid.* 45, 711 (1926).

33) Hückel, Theor. Grundlagen d. org. Chemie 1931 deel II bl. 264 en 227.

want alleen op deze grootheden en niet op de actie-constanten (α), gegeven door de vergelijking:

$$\ln \alpha = \frac{q}{RT_1} + \ln K_1.$$

zouden beschouwingen betreffende contrasten van electrochemischen aard van toepassing zijn.

Tegen deze opvatting is het volgende in te brengen.

Zooals bekend, wordt de grootte van de actie-constante bepaald door het aantal effectieve botsingen tusschen de reageerende moleculen, waarbij een voorafgaande oriëntering een belangrijke rol kan spelen.

Wanneer men nu een wijziging in den polairen toestand van het reageerend molecuul aanbrengt, bijv. door invoering van substituenten, dan kan hierdoor het richtend vermogen ten aanzien van den anderen bij de reactie betrokken component veranderen en daarmede de actie-constante. Hieruit volgt dat veranderingen in den polairen toestand van een molecuul zoowel in de activeerings-energie als in de actie-constante tot uiting kunnen komen.

Aan het gebruik van de activeerings-energieën en actie-constanten is overigens het nadeel verbonden dat deze grootheden en vooral de laatste in hooge mate door waarnemingsfouten beïnvloed worden.

Niettemin verkrijgt men in groote trekken de zelfde volgorde, wanneer de gesubstitueerde benzylchloriden volgens toenemende activeerings-energieën, zooals die door Hückel³⁴⁾ berekend zijn, dan wel naar afnemende snelheidsconstanten gerangschikt worden, zooals uit de volgende aan Hückel³⁴⁾ ontleende tabel is af te leiden.

34) Hückel, loc. cit. deel II, bl. 258.

Tabel XII.

Milieu: alcohol + water	$K_{33} \times 10^3$	$K_{30} \times 10^5$	q	$\alpha \times 10^{-10}$
$C_6H_5CH_2Cl$	15,5	11,1	19950	2,9
o- $CH_3C_6H_4CH_2Cl$	75	55	18850	9,3
m- CH_3 ..	21,6	14,4	20200	5,6
p- CH_3 ..	164	104	20500	67
o-Br ..	4,44	2,36	21150	4,5
m-Br ..	3,34	1,47	21900	9,6
p-Br ..	7,8	4,57	20850	5,1
o- NO_2 ..	1,30	0,52	22300	6,6
m- NO_2 ..	1,40	0,63	21800	3,7
p- NO_2 ..	1,15	0,491	22050	4,1
2.6- $Br_2C_6H_3CH_2Cl$	1,87	0,71	22510	13
2.4- ..	2,89	1,09	22540	21
3.5- ..	0,84	0,32	22540	6

Wanneer men rekening houdt met een fout van 4 % in de snelheidsconstanten ³⁵⁾ en men vermeerderd of vermindert de constanten op bepaalde wijze met dit bedrag, dan geeft een nieuwe berekening van de activeerings-energieën echter totaal andere uitkomsten; de polair tegengestelde verbindingen p- $CH_3C_6H_4CH_2Cl$ en p- $BrC_6H_4CH_2Cl$ blijken in de rij zelfs van plaats verwisseld te zijn.

Hieruit volgt, dat een vergelijking van reacties door middel van de activeerings-energieën niet geoorloofd is, zolang de waarnemingsfouten een dergelijken invloed hebben.

Bij een berekening van de temperatuurscoëfficiënten uit

35) Ook bij dit onderzoek bleek dat de snelheidsconstanten van onder nauwkeurig gelijke omstandigheden gemeten reacties verschillen van $\pm 5\%$ kunnen vertoonen.

de snelheidsconstanten van de hydrolyse bij 30° en 60° in neutraal of zuur milieu, blijkt dat deze coëfficiënt bij benzylideenchloride een aanzienlijk grotere waarde heeft dan bij benzylchloride.

$$\text{Voor } C_6H_5CHCl_2 \text{ toch vindt men: } \frac{K_{60}}{K_{30}} = \frac{660}{23} = 28,7 \text{ en}$$

$$\text{voor } C_6H_5CH_2Cl: \frac{K_{60}}{K_{30}} = \frac{48}{2,2} = 21,8. \text{ }^{36)}$$

Wanneer vervolgens met behulp van deze uitkomsten de activeerings-energieën (q) en de actie-constanten (a) berekend worden, verkrijgt men:

$$\text{voor } C_6H_5CHCl_2: q = 22580 \text{ en } a = 350 \times 10^{10}.$$

$$\text{voor } C_6H_5CH_2Cl: q = 20400 \text{ en } a = 0,92 \times 10^{10}.$$

De vele malen (bij 60° 14 ×) grootere hydrolyse-snelheid van benzylideenchloride wordt dus uitsluitend door de actie-constante, of, volgens bovengenoemde beschouwingen geheel door de oriëntering van het water naar de —CHCl₂— groep, veroorzaakt.

Uit de in tabel III gegeven cijfers volgt nog, dat de versnellende werking van het OH-ion afneemt met verhooging van de temperatuur.

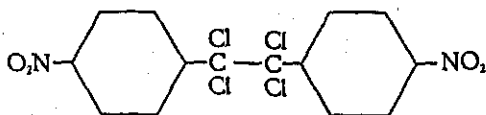
Bij benzylchloride bedragen de versnellingen voor de drie concentraties van het OH-ion bij 60° slechts respectievelijk 70%, 74% en 74% van de bij 30° gevonden waarden. Het lijkt mij voorbarig reeds thans hiervoor een verklaring te zoeken.

36) Zie tabel III, bl. 11.

Tenslotte zij* vermeld dat de nitroverbindingen, die zich in neutraal of zuur milieu normaal gedragen, in alkalische oplossing zeer ingewikkelde reacties geven.

Wanneer bijv. aan een oplossing van p-nitrobenzylideen-chloride in aceton bij gewone temperatuur verdunde kaliloog wordt toegevoegd, treedt er onmiddellijk een sterk oranje-roode kleuring op, terwijl zich een neerslag vormt, dat uit minstens drie verbindingen blijkt te bestaan. 37)

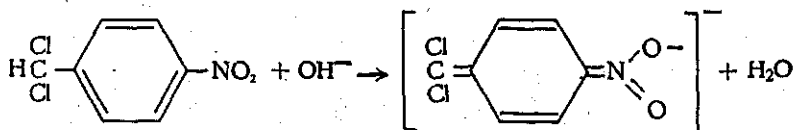
Om na te gaan of deze reactie via de vorming van p-nitrobenzaldehyd verloopt, werd het neerslag onderzocht waarbij de verbinding



geïsoleerd kon worden.

Een zekere analogie met de vorming van het symmetrisch tetrachloor-bis-[4-nitrophenyl]-aethaan vindt men in een waarneming van O. Fischer en Hepp 38), die op een oplossing van p-nitrotolueen in methanol verdunde kaliloog lieten inwerken en daarbij naast andere producten symmetrisch bis-[4-nitrophenyl]-aethaan verkregen.

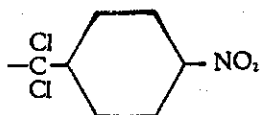
Deze merkwaardige reactie kan zóó worden verklaard dat onder invloed van het alkalisch milieu de nitro-verbinding zich in den aci-vorm omzet (hiervoor pleit de onmiddellijk optredende kleuring bij toevoeging van de loog).



37) Zie bl. 83 e.v.

38) Ber. 26, 2232 (1893).

Tijdens deze omzetting kunnen dan vrije radicalen



of daaraan verwante toestanden optreden.

Verbinden deze zich onderling, dan ontstaat symmetrisch tetrachloor-bis-[4-nitrophenyl]-aethaan, terwijl de bewegelijke waterstof dan niet met het OH-ion reageert, maar andere moleculen reduceert.

HOOFDSTUK III.

Beschouwing van gegevens uit de literatuur.

De vraag rees in hoeverre de regelmatigigheden, gevonden bij de alkalische verzeeping van verbindingen met zijketen-chloor en de op grond daarvan ontwikkelde zienswijze, zich handhaven, wanneer men de talrijke gegevens betreffende alkalische verzeeping, welke men in de literatuur aantreft, aan een nadere beschouwing onderwerpt.

Aangezien de meeste onderzoekers, die zich op dit gebied bewogen, carbonzure esters als object van hun studie kozen, heb ik mij bij mijn literatuur-studie in hoofdzaak tot deze belangrijke groep van verbindingen beperkt.

Wanneer men dan van de verbindingen met zijketen-chloor tot de esters overgaat, doen zich onmiddellijk eenige moeilijkheden voor.

In de eerste plaats zal men thans bij zijn overwegingen het alterneerend effect buiten beschouwing moeten laten op grond van het feit, dat:

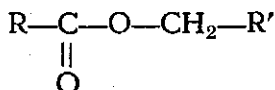
- a. dit effect in de aliphatische keten met den afstand van het sleutelatoom snel afneemt en hier dus veel minder gewicht in de schaal zal leggen dan bij de aromatische verbindingen.
- b. in vele gevallen de verbindingen zóó geconstrueerd zijn, dat alleen een uitgesproken algemeen effect te verwachten is.

Een tweede bezwaar geldt de omstandigheid, dat voor de meeste esters K_w buitengewoon klein is en dan ook veelal niet of althans niet met nauwkeurigheid gemeten is, terwijl

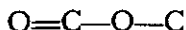
ik juist bij de beoordeeling van de katalytische werking van het hydroxyl-ion de verhouding $\frac{K_b}{K_w}$ als maatstaf nam.

Ik heb mij daarom thans door de volgende overwegingen laten leiden:

Wanneer in de groep R of R' van het molecuul



waterstof door een negatief atoom of een negatieve atoomgroep wordt vervangen, zal door het algemeen effect (het alterneerend effect wordt hier immers buiten beschouwing gelaten, hetgeen geoorloofd is door de ervaring dat het algemeen effect overheerscht) de groep



positief worden geïnduceerd.

Waterstof-ionen zullen dan deze groep dus moeilijker, OH-ionen haar gemakkelijker naderen, *waaruit volgt, dat door invoering van een negatieven substituent de verhouding $\frac{K_b}{K_a}$ grooter zal moeten worden.* Bij inbrenging van een positieven substituent zal men natuurlijk juist het tegengestelde moeten verwachten.

Verder komt men tot de conclusie, dat de verhouding $\frac{K_b}{K_a}$ des te grooter zal zijn, naarmate de groep $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ sterker positief is geïnduceerd. Een maat voor de sterkte van deze inductie heeft men in de sterkte of de dissociatieconstante van het zuur, dat aan den ester ten grondslag

ligt. Hoe sterker dit zuur, hoe grooter de verhouding $\frac{K_b}{K_a}$ zal moeten zijn.

Beschouwen wij thans eenige gegevens, die ik uit de literatuur verzamelde, verre van volledig ongetwijfeld, maar zonder eenige selectie ten gunste of ten nadeele van de bovenstaande deductie verkregen.

Tabel XIII.

Temperatuur 25°. Waterig milieu	diss. const. $\times 10^4$ v. h. zuur	K_b	K_a	$\frac{K_b}{K_a} \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ³⁹⁾	0,25	7,7	0,00156	4,9
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	2,6	28,6	0,000989	29
$\text{CH}_3\text{COCOCOC}_2\text{H}_5$	32	110000	0,00816	13000
$\text{CH}_3\text{COCOC}_3$ ⁴⁰⁾	0,180	10,74	0,00680	1,58
$\text{CH}_2\text{ClCOCOC}_3$	15,5	8170	0,00507	1600
$\text{CHCl}_2\text{COCOC}_3$	514	170000	0,0140	12000
$\text{CCl}_3\text{COCOC}_3$	± 2000	∞	zeer klein	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOC}_2\text{H}_5$ ⁴¹⁾	0,134	5,94	0,00706	0,84
$\text{CH}_3\text{COCOC}_2\text{H}_5$	0,180	6,56	0,00658	1
$\text{CH}_3\text{CHOHCOCOC}_2\text{H}_5$	1,38	63,7	0,00766	8,3
$\text{CH}_2\text{OHCOCOC}_2\text{H}_5$	1,52	65,3	0,00716	9

39) Ontleend aan: Skrabal, Pfaff en Airoldy, Monatsh. 45, 141 (1924).
Skrabal en Zahorka, ibid. 46, 559 (1925).

40) Ontleend aan: Skrabal en Rückert, Monatsh. 50, 845 (1928).

41) Ontleend aan: Skrabal, Pfaff en Airoldy, Monatsh. 45, 148 (1925).

Men ziet hierboven duidelijk, dat inderdaad de verhouding $\frac{K_b}{K_a}$ grooter wordt met de dissociatie-constante van het zuur, waarvan de ester is afgeleid.

Door invoering — hetzij in de zuurrest, hetzij in het alcoholisch radicaal — van een positieven substituent, zooals de methylgroep, zal de groep $O=C-O-C$ meer negatief worden, dus het quotient $\frac{K_b}{K_a}$ een kleinere waarde moeten verkrijgen. Verlenging van de koolstof-keten is hierbij te vergelijken met inbrenging van een positieve groep. Zie hier eenige gegevens, op dit geval betrekking hebbend.

Tabel XIV.

Waterig milieu. Temperatuur 25°.	K_b	K_a	$\frac{K_b}{K_a} \times 10^{-3}$
CH_3COOCH_3 42)	10,8	0,00680	1,6
$CH_3COOCH_2CH_3$	6,46	0,00658	0,98
$CH_3COO(CH_2)_2CH_3$	5,91	0,00680	0,87
$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	5,47	0,00660	0,83
$CH_3COOCH_2CH_3$ 43)	6,46	0,00658	0,98
$CH_3COOCH(CH_3)_2$	1,78	0,00360	0,49
$CH_3COOC(CH_3)_3$	0,116	0,00740	0,016
$(CH_3COO)_2CH_2$ 44)	476,0	0,00402	118
$(CH_3COO)_2CHCH_3$	48,0	0,00325	14,8

42) Ontleend aan: Palomaa en Juvala, Ber. 61, 1770 (1928).

43) Ontleend aan: Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Lund, 1927.

44) Ontleend aan: Skrabal en Schiffrer, Z. phys. chem. 99, 290 (1921).

44^{bis}) Deze cijfers hebben betrekking op de verzeeping van één carboxylgroep.

Zoals uit bovenstaande cijfers blijkt, is er wederom volkomen overeenstemming tusschen theorie en waarneming en is geheel volgens de verwachting het verschijnsel bij de verbindingen met vertakte ketens, waarin de positieve groepen zich op korter afstand van de groep $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bevinden, meer geaccentueerd.

Tenslotte moge nog een geval vermeld worden, betrekking hebbend op den dubbelen koolstof-band, welke als negatieve groep moet worden aangemerkt en dus een vergrooting van het quotient $\frac{K_b}{K_a}$ zal moeten geven en dit des te sterker naarmate de dubbele binding zich dichter bij het aangrijpingspunt van de hydrolyse bevindt.

Een en ander is inderdaad het geval, zooals uit onderstaande tabel is af te lezen.

Tabel XV. 45)

Waterig milieu. Temperatuur 25°.	K_b	K_a	$\frac{K_b}{K_a} \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	6,46 620	0,00658 0,00813	0,98 76
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5,91 12,76	0,00680 0,00473	0,87 2,7
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5,47 8,09	0,00660 0,00553	0,83 1,4
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$? 4,40	? 0,00331	? 1,3

45) De volgende cijfers zijn ontleend aan:
Palomaa en Juvala, Ber. 61, 1770 (1928).

Ter voorkoming van misverstand zij nog opgemerkt, dat ik geenszins van oordeel ben, dat geen uitzonderingen op den hier gegeven regel te vinden zullen zijn. Allerlei andere invloeden zooals bijv. sterische, kunnen de polaire invloeden doorkruisen, zoodat het totaal der verschijnselen te gecompliceerd is, om zulks te mogen verwachten. Wat ik echter meen wel te hebben aangetoond is dit, dat een tendenz als boven bedoeld ongetwijfeld aanwezig is en dat men met de hier ontwikkelde beschouwingwijze op den goeden weg is.

HOOFDSTUK IV.

Experimenteel gedeelte.

De bereiding en zuivering der grondstoffen.

Het als oplosmiddel bij de snelheidsmetingen gebruikte *aceton*, dat afkomstig was van de firma Kahlbaum („Azeton aus der Bisulfitverbindung”), reageerde volkomen neutraal en bevatte geen chloor. In enkele gevallen werd „acétone purifiée” van de firma Poulenc gebruikt, nadat eenige metingen met 3.5-dibroombenzylchloride bewezen hadden, dat de uitkomsten in beide oplosmiddelen practisch dezelfde waren, zooals blijkt uit de volgende tabel.

Tabel XVI.

3.5-dibroombenzylchloride, temperatuur 30°. Milieu: 50 cm ³ aceton + 50 cm ³ KOH 0,5178N.	K×10 ⁵
aceton Kahlbaum.	36
„ „	36
„acétone purifiée”	35
„ „	33
„ „ (gedroogd op Na ₂ SO ₄ en gedest).	33

Benzylchloride en de in de kern gesubstitueerde benzylchloriden werden bereid en op zuiverheid getoetst volgens vroeger beschreven methoden. ⁴⁶⁾

46) Rec. trav. chim. 41, 304 en 649 (1922), ibid. 49, 998 (1930), ibid. 45, 299 (1926), ibid. 42, 517 (1923).

Een wijziging werd alleen aangebracht in de zuivering van den, bij de bereiding van meta-broombenzylchloride als tusschenproduct verkregen, *meta-broombenzylalcohol*. Het door electrolytische reductie van meta-broombenzoëzuur verkregen en bij kamertemperatuur vloeibare ruwproduct (36,8 gr.) werd in een mortier met 55 gram gepoederd CaCl_2 aangewreven en gedurende een dag in een exsiccator bewaard. Het ontstane additieproduct werd vervolgens met drogen aether aangeroerd, afgezogen en met aether flink nagewassen waardoor het meerendeel van de bij de electrolytische reductie 47) ontstane nevenproducten als $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$ en $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ verwijderd werden. Tenslotte werd de additie-verbinding door toevoeging van water ontleed en de aldus verkregen meta-broombenzylalcohol op de gebruikelijke wijze verder gereinigd. 48)

Benzylideenchloride werd verkregen door zuivering van een praeparaat van de firma Merck.

De aanwijzingen, welke Lock én Asinger hiervoor in hun eerste mededeeling 49) geven, n.l. schudden van het vacuumdistillaat met marmer, totdat een reactie op Cl^- -ion niet meer wordt waargenomen, moet op een vergissing berusten, aangezien benzylideenchloride zelf betrekkelijk vlot met AgNO_3 -oplossing reageert. 50)

De zuivering werd daarom als volgt uitgevoerd:

Het handelsproduct werd verscheidene malen uitgevoren,

47) Waarbij alcohol en verdund zwavelzuur als oplosmiddel dienst deden.

48) Rec. trav. chim. 41, 649 (1922), ibid. 41, 306 en 307 (1922).

49) Monatsh. 59, 152 (1932).

50) In hun tweede verhandeling (Monatsh. 62, 323, 1933) passen Asinger en Lock dan ook een andere bereidingswijze toe, nu uitgaande van benzaldehyd.

de eerste maal met behulp van koolzuursneeuw; vervolgens werd de bij de hoogste temperatuur smeltende fractie boven CaCl_2 gedroogd, afgefiltreerd door een zorgvuldig gedroogd filter en tenslotte in vacuo gedistilleerd.

De voor de analyse gebruikte midden-fractie was een heldere, kleurlooze vloeistof en kookte constant bij $203^\circ,5$ (atmosferische druk).

Analyse: eenige honderden milligr. benzylideenchloride werden gedurende twee uur aan terugvloeikoeler gekookt met 100 cc alcohol en overmaat AgNO_3 opl., waarna de niet verbruikte hoeveelheid AgNO_3 volgens Volhard — Rothmund — Burgstaller bepaald werd.

0,2860 g. verbruikten 35,34 cc AgNO_3 0,1N;

gevonden : 43,9 % Cl;

berekend voor $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2$: 44,1 % Cl.

Phenylchloroform werd op de volgende wijze in zuiveren toestand uit het handelsproduct van Schering-Kahlbaum verkregen.

Na boven chloorcalcium gedroogd te zijn, werd de stof tegen vochtige lucht beschut, door een droog filter gefiltreerd en aan een herhaalde destillatie bij gewonen druk onderworpen, waarbij de inhoud van de destillatiekolf zich aanvanke-lijk onder eenige ontwikkeling van zoutzuurgas donkerbruin kleurde.

Tenslotte werd de tusschen $220^\circ,5$ en $221^\circ,5$ kokende fractie geanalyseerd en voor de metingen gebruikt.

Analyse: 0,1737 g. verbruikten, na $1\frac{1}{2}$ uur koken aan terugvloeikoeler

met 25 cc alcohol en 25 cc water, 26,66 cc AgNO_3 0,1N;

gevonden : 54,5 % Cl;

berekend voor $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$: 54,5 % Cl.

Ortho-chloorbenzylideenchloride. Oorspronkelijk werd getracht deze stof te bereiden door zijketen-chloreering van o-chloortolueen volgens Erdmann en Schwechten. ⁵¹⁾

51) Lieb. Ann. 272, 47 (1893).

De hierbij verkregen opbrengsten waren echter zoo gering, dat tot de volgende bereidingswijze werd overgegaan.

Het uitgangproduct, o-chloortolueen van Rhône-Poulenc, werd door een directe oxydatie met PbO_2 en zwavelzuur volgens de voor de bereiding van benzaldehyd beschreven methode van Law en Perkin ⁵²⁾ omgezet in o-chloorbenzaldehyd.

Hoewel ook nu de opbrengst niet groot was (ongeveer 24 % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid), biedt deze methode het voordeel, dat men het ontstane aldehyd door middel van natriumbisulfiet-oplossing gemakkelijk kan scheiden van de onveranderde koolwaterstof, die dan opnieuw voor de oxydatie kan worden gebruikt.

De bisulfietverbinding werd door aanroeren met aether, afzuigen en wasschen met aether gereinigd en vervolgens ontleed door destillatie met stoom na toevoeging van een overmaat soda.

Het aldus verkregen aldehyd werd met behulp van chloorcalcium gedroogd, afgefiltreerd, in een koolzuur atmosfeer bij verminderden druk gedestilleerd en na een smeltpuntsbepaling (het niet geheel scherpe smeltpunt bleek bij $10^{\circ},5$ te liggen) door verhitting met een geringe overmaat PCl_5 omgezet in het o-chloorbenzylideenchloride, dat door vacuumdestillatie van POCl_3 en onzuiverheden werd bevrijd.

Aangezien o-chloorbenzaldehyd zich reeds bij gewone temperatuur aan de lucht gemakkelijk oxydeert tot o-chloorbenzoëzuur, was het zeer waarschijnlijk dat het langs boven aangegeven weg bereide o-chloorbenzylideenchloride geringe hoeveelheden o-chloorbenzoylchloride zou bevatten.

Ter verwijdering van deze snel verzeepende stof werd het o-chloorbenzylideenchloride gedurende een half uur met 3% KOH-oplossing geschud, daarna flink met water nagewas-

52) J. Chem. Soc. 91, 260 (1907).

schen, op chloorcalcium gedroogd, gefiltreerd en herhaalde malen in vacuo gefractionneerd.

Analyse: 0,2164 g. gaven 0,4751 g. AgCl (Carius);
gevonden : 54,3 % Cl;
berekend voor $C_7H_5Cl_3$: 54,5 % Cl.

Para-chloorbenzylideenchloride werd op geheel overeenkomstige wijze bereid als de ortho-isomeer.

Als uitgangproduct diende een van Rhône-Poulenc afkomstig praeparaat van p-chloortolueen.

Bij de oxydatie van deze koolwaterstof werden iets betere opbrengsten verkregen (tot 31 % van de theoretische hoeveelheid), hetgeen misschien aan het hooger opvoeren van de reactietemperatuur moet worden toegeschreven (de ortho-verbinding werd geoxydeerd bij 30°, de para-isomeer bij 55°).

Het zuivere aldehyde smolt bij 45°—46° en werd op de gebruikelijke wijze in chloride omgezet.

Analyse: 0,2086 g. gaven 0,4570 g. AgCl (Carius);
gevonden : 54,2 % Cl;
berekend voor $C_7H_5Cl_3$: 54,5 % Cl.

Meta-chloorbenzylideenchloride werd verkregen door uit te gaan van m-nitrobenzaldehyd (smeltpunt 57°), dat volgens de aanwijzingen van Erdmann en Schwechten⁵³⁾ via de amino- en de diazoniumverbinding in m-chloorbenzaldehyd werd omgezet. Bij de ontleding van de diazoniumverbinding bleek het voordelig de voorgeschreven hoeveelheid cuprochloride te verdubbelen.

De zuivering van het m-chloorbenzaldehyd gaf eenige moeilijkheden en verliep ten slotte als volgt.

Het door stoomdestillatie verkregen ruwe aldehyd werd

53) Lieb. Ann. 260, 59 (1890).

op CaCl_2 gedroogd, gefiltreerd, in vacuo en bij gewonen druk gedistilleerd en uitgevroren in ijs en zout.

Het smeltpunt was na deze bewerkingen $11^{\circ},5-14^{\circ},0$.

Vervolgens werd het aldehyd met bisulfiet-oplossing behandeld en de ontstane additieverbinding met aether aangeroerd, afgezogen, met aether gewasschen en na toevoeging van overmaat soda met stoom gedistilleerd.

De aldus verkregen stof werd door middel van CaCl_2 gedroogd, gefiltreerd en bij atmosferischen druk gedistilleerd. Het kookpunt was toen zeer constant $216^{\circ},3-216^{\circ},8$, het niet geheel scherpe smeltpunt lag bij 13° .

De omzetting in m-chloorbenzylideenchloride werd op de bij de ortho-verbinding beschreven wijze uitgevoerd. Ter zuivering werd het chloride nog verscheidene malen met bisulfiet-oplossing en daarna met verdunde kaliloog geschud, in aether opgelost, na wasschen en verdampen van den aether op CaCl_2 gedroogd, gefiltreerd en tenslotte in vacuo gedistilleerd.

Analyse: 0,2154 g. gaven 0,4730 g. AgCl (Carius);
gevonden : 54,3% Cl ;
berekend voor $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$: 54,5% Cl .

2,6-dichloorbenzylideenchloride werd op de volgende wijze verkregen:

2,6-dichloorbenzaldehyd van de firma Geigy (Bazel) werd verscheiden malen uit petroleumaether van het kookpunt $40^{\circ}-60^{\circ}$ omgekristalliseerd (het smeltpunt was toen $69^{\circ}-70^{\circ}$) en vervolgens met een geringe overmaat PCl_5 (ca. 5%) gedurende een kwartier op 160° verhit.

Zooals reeds vroeger bleek ⁵⁴⁾, ontstaat er — wanneer men de temperatuur te laag houdt — bij deze reactie

54) Rec. trav. chim. 52, 169 (1933).

een aanzienlijke hoeveelheid van een tusschenproduct, de bis-[1'.2.6-trichloorbenzyl]-aether.

Dergelijke α,α' -gechloorde tusschenproducten, die zich bij hoogere temperatuur ontlede in het overeenkomstige benzylideenchloride en aldehyd, schijnen voornamelijk te kunnen worden geïsoleerd, wanneer men van aldehyden met sterk negatieve substituenten uitgaat.

Zoo hebben Kliegl en Haas ⁵⁵⁾ bij de inwerking van PCl_5 op de drie mono-nitrobenzaldehyden de vorming van deze aethers waargenomen, terwijl het tot dusver niet gelukt is deze stoffen uit de mono-chloorbenzaldehyden of het benzaldehyd zelf te bereiden.

Het door verhitting van 2.6-dichloorbenzaldehyd met PCl_5 verkregen 2.6-dichloorbenzylideenchloride werd in vacuo gedestilleerd en kookte bij een badtemperatuur van 150° en een druk van 11 mM. Ter zuivering werd het vacuumdestillaat met water gewasschen, met CaCl_2 gedroogd, gefiltreerd en opnieuw bij verminderden druk gedestilleerd.

Analyse: 0,2050 g. gaven 0,5111 g. AgCl (Carius);

gevonden : 61,7% Cl;

berekend voor $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$: 61,7% Cl.

Para-nitrobenzylideenchloride werd bereid uit p-nitrobenzaldehyd (Rhône-Poulenc), smeltpunt 106° , door verwarming tot 150° met iets meer dan de theoretische hoeveelheid PCl_5 . Het POCl_3 werd in vacuum afgedistilleerd en de inhoud van de destillatiekolf in aether opgenomen, teneinde het in aether zeer onoplosbare tusschenproduct te verwijderen.

Omdat de opbrengsten te wenschen overlieten, werd de bereiding volgens de aanwijzingen van Zimmermann en Müller ⁵⁶⁾ herhaald met een groote overmaat PCl_5 (50%).

⁵⁵⁾ Ber. 40, 4939 (1907), ibid. 42, 2581 (1909).

⁵⁶⁾ Ber. 18, 997 (1885).

Ditmaal werd het reactieproduct na bekoeling in ijswater uitgegoten, de stof in aether opgenomen, de aetherische oplossing gewasschen en gefiltreerd en na verdamping van den aether het p-nitrobenzylideenchloride verschillende malen uit alcohol 96 % omgekristalliseerd. De zeer licht gekleurde kristallen smolten bij 43°—43,5 (gecorr.). (Zimmermann en Müller geven 46° op, Holleman 42°, 8. 57).

Analyse: 0,2754 g. gaven 0,3841 g. AgCl (Carius);
gevonden : 34,5 % Cl;
berekend voor C₇H₅O₂NCl₂ : 34,5 % Cl.

Meta-nitrobenzylideenchloride werd uit m-nitrobenzaldehyd van de firma Rhône-Poulenc (F = 57°) verkregen door deze stof met ongeveer de theoretische hoeveelheid PCl₅ (5 % overmaat) te behandelen en het ontstane POCl₃ door destillatie bij verminderden druk te verwijderen. Nadat het m-nitrobenzylideenchloride op de zelfde wijze als de para-verbinding gezuiverd was, werd een smeltpunt van 64°,5—65° gevonden.

Analyse: 0,1940 g. gaven 0,2683 g. AgCl (Carius);
gevonden : 34,2 % Cl;
berekend voor C₇H₅O₂NCl₂ : 34,5 % Cl.

Ortho-nitrobenzylideenchloride kon op de bij de para-isomeer beschreven wijze niet met goede opbrengst verkregen worden. De methode van Kliegl 58) waarbij het o-nitrobenzaldehyd (Rhône-Poulenc, F = 43°), vóór de inwerking van PCl₅, in benzeen wordt opgelost, gaf betere uitkomsten.

De zuivering van het o-nitrobenzylideenchloride geschiedde, mede volgens aanwijzingen van Holleman 59), als volgt.

57) Rec. trav. chim. 33, 18 (1914).

58) Ber. 40, 4939 (1907).

59) Rec. trav. chim. 33, 17 (1914).

Het oplosmiddel (benzeen) en het POCl_3 worden in vacuo afgedistilleerd, waarna men de distillatie-rest in aether opneemt, filtreert en na verdamping van den aether twee maal met stoom distilleert. Het vochtige, nog niet geheel zuivere, reactieproduct werd vervolgens met CaCl_2 gedroogd, gefiltreerd, onder verminderden druk gedistilleerd, twee maal uitgevoren, met alcohol gewasschen en tenslotte op een poreuze plaat gedroogd. Het aldus verkregen product smolt bij $26^\circ\text{—}26^\circ,5$. Aan het licht kleurt het zich spoedig bruin.

Analyse: 0,2219 g. stof gaven 0,3083 g. AgCl (Carius);

gevonden : 34,4% Cl ;

berekend voor $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$: 34,5% Cl .

HOOFDSTUK V.

Experimenteel gedeelte. De uitkomsten der snelheidsmetingen.

A. Bepaling van de hydrolyse-snelheid.

Een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid van de te onderzoeken stof (van de vaste stoffen steeds 1 millimol) werd in een kolfje van ± 200 cc met nauwen, langen hals gebracht. Vervolgens werd door middel van een geijkte pipet de vereischte hoeveelheid aceton (voor 1 millimol 50 cc) toegevoegd en daarna een evengroot volume water, zwavelzuur of kaliloog, zoodat de concentratie van het substraat steeds 0,01 gr. mol. per L. verdund aceton bedroeg. Van de vloeibare verbindingen werd gewoonlijk iets meer dan 1 millimol afgewogen en de berekende hoeveelheid oplosmiddel met geijkte buretten afgemeten.

Na goed doorschudden werd het kolfje vlug dichtgesmolten en in den thermostaat geplaatst.

Wanneer de hydrolyse bij 30° geschiedde was voorverwarming overbodig, omdat door het mengen van aceton en waterige vloeistof de temperatuur reeds tot $\pm 27^{\circ}$ opliep.

Voor de verzeeping bij 60° echter werden de kolfjes gedurende $1\frac{1}{2}$ minuut in een waterbad van 75° geplaatst.

Zeer snel reageerende stoffen, zooals phenylchloroform (bij 30°) en benzylideenchloride (bij 60°), werden in een dunwandig kolfje, gesloten door kurk met thermometer, zoo spoedig mogelijk op de vereischte temperatuur gebracht.

De hydrolyse-snelheid werd steeds gevonden door bepaling van de gevormde hoeveelheid chloor-ion, hetwelk op de volgende wijze geschiedde:

De inhoud van een kolfje wordt (indien de verzeeping bij 60° plaats had, na snelle afkoeling) overgebracht in een scheitrechter, die 100 cc aether bevat en na toevoeging van 100 cc koud water flink geschud, teneinde de niet ontlede stof te verwijderen. (Alkalische oplossingen werden voor het uitaetheren eerst met verdund HNO_3 aangezuurd).

Vervolgens wordt de waterige laag (na twee maal wassen van de aether-laag met 10 cc water) nog eens met aether uitgeschud (teneinde de laatste resten van de organische stof te verwijderen) en de aether eenige malen nagewassen. Tenslotte wordt het chloor-ion in de waterige laag titrimetrisch volgens Volhard bepaald.

Daar het mogelijk was dat de snel reagerende verbindingen, zooals phenylchloroform en benzylideenchloride, tijdens bovengenoemde bewerking (welke een kwartier in beslag nam) merkbaar ontleedden, werden eenige proeven verricht, waarbij een afgewogen hoeveelheid stof op de bovenbeschreven wijze met aether en water bij kamertemperatuur behandeld werd.

Het bleek echter dat de hoeveelheid afgesplitst chloor-ion per 1 millimol stof steeds minder dan 0.01 cc $\frac{1}{10}$ N bedroeg, hetgeen een volkomen te verwaarloozen bedrag vertegenwoordigt.

De thermostaten waren van de gebruikelijke constructie en gevuld met water, dat door een dun laagje paraffine-olie tegen verdamping werd beschermd.

De verwarming geschiedde voor 30° electrisch, voor 60° door middel van gas. In beide gevallen bleven de temperatuur-schommelingen tot $\pm 0,01^\circ$ beperkt. (De aflezing geschiedde met geijkte Anschütz-thermometers).

De bedrijfszekerheid, ook van de roerinstallatie, bleek zeer groot te zijn: menigmaal werden gedurende eenige maanden

achtereen bij geen der vijf toestellen storingen waargenomen.

De verzeepingskolfjes, die gemakkelijk ingezet en uitgenomen konden worden, waren, met uitzondering van een klein gedeelte van den hals, geheel door het water omgeven.

B. De uitkomsten der snelheidsmetingen.

In de meeste gevallen werd geanalyseerd, wanneer 25—45 % van de oorspronkelijke hoeveelheid substraat was gehydrolyseerd.

Hierdoor werd de geringe verandering van het milieu door de reactie-producten nog beperkt. ⁶⁰⁾

Voorals bij benzylchloride, benzylideenchloride en phenylchloroform werden de reacties echter ook nog verder vervolgd, teneinde de orde te kunnen vaststellen.

De uitkomsten van onder gelijke omstandigheden verrichte metingen verschilden in den regel niet meer dan 5 %.

De resultaten van de snelheidsbepalingen bij 30° en 60° zijn opgenomen in de volgende tabellen, waarin:

c de concentratie van zuur of loog in grammoleculen per L. verdunde aceton aangeeft,

t den tijd in minuten,

x de hoeveelheid gehydrolyseerde verbinding in procenten van de oorspronkelijke hoeveelheid en

K de snelheidsconstante berekend volgens de formule

$$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}$$

met de minuut als tijdseenheid.

⁶⁰⁾ Zie noot 10 bl. 11.

Tabel XVII. 61)

$C_6H_5CHCl_2$.
Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		1185	23,8	0,00023
" "		1193	24,3	0,00023
" "		1498	28,2	0,00022
" "		2642	44,5	0,00022
" "		4060	58,8	0,00022
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	1421	28,6	0,00024
" "	0,0511	2778	46,8	0,00023
" "	0,0511	3971	58,5	0,00022
" "	0,2616	2753	46,2	0,00023
" "	0,2616	3987	60,2	0,00023
" "	0,2616	5678	71,5	0,00022
" "	0,505	3993	60,5	0,00023
" "	0,505	5678	72,5	0,00023
Aceton + KOH	0,0569	2830	47,6	0,00023
" "	0,0569	5688	71,7	0,00022
" "	0,0961	1437	28,3	0,00023
" "	0,0961	2724	45,6	0,00022
" "	0,0961	4002	58,2	0,00022
" "	0,2254	2697	38,9	0,00018
" "	0,2254	4009	52,1	0,00018
" "	0,2254	5710	65,4	0,00019

61) In dit geval bedroeg de concentratie van het substraat steeds 0,02 gr. mol. per L. verdunde aceton.

Tabel XVIII. 62)

$C_6H_5CHCl_2$.
Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		70	37,1	0,0066*
" "		110	51,7	0,0066*
" "		127	57,3	0,0067*
" "		160	65,3	0,0066*
" "		176	68,6	0,0066*
" "		189	71,5	0,0066*
Aceton + KOH	0,0506	60,0	33,1	0,0067
" "	0,0506	60,3	33,7	0,0068
" "	0,1044	60,0	31,6	0,0063
" "	0,1044	60,0	31,8	0,0064
" "	0,2589	60,0	26,7	0,0052
" "	0,2589	60,0	26,9	0,0052

62) De verzeepingskolfjes waren in dit geval niet dichtgesmolten, doch gesloten door een met koperdraad bevestigde kurk met thermometer, hetgeen geen verliezen door verdamping bleek mede te brengen.

De tijden werden hier met chronometers bepaald.

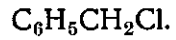
Bij de met * gemerkte analyses bedroeg de concentratie van het substraat 0,02 gr. mol. per L.

Tabel XIX. 63)
 $C_6H_5CCl_3$
 Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		29,5	28,2	0,011
" "		32,2	29,9	0,011
" "		48,0	41,4	0,011
" "		58,0	48,2	0,011
" "		82,5	57,1	0,010
" "		101,0	65,0	0,010
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	31,5	28,9	0,011
" "	0,0511	31,1	29,1	0,011
" "	0,2693	31,6	30,3	0,011
" "	0,2693	33,4	32,1	0,012
" "	0,496	31,5	31,0	0,012
" "	0,496	32,2	31,9	0,012
Aceton + KOH	0,0506	29,3	29,3	0,012
" "	0,0506	31,9	29,5	0,011
" "	0,1044	29,1	27,0	0,011
" "	0,1044	31,2	28,4	0,011
" "	0,2589	29,3	22,0	0,0085
" "	0,2589	29,0	22,7	0,0089
Aceton + KNO ₃	0,25	31,7	27,6	0,0103
" "	0,25	32,2	28,1	0,0103
Aceton + CH ₃ COOK	0,25	32,1	22,9	0,0081
" "	0,25	31,8	23,9	0,0086
" "	0,50	31,8	15,8	0,0054
" "	0,50	31,5	15,9	0,0055

63) De kolfjes werden in dit geval door middel van een doorboorde kurk met thermometer gesloten.

Tabel XX.



Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		16979	30,9	0,000022
" "		16990	32,4	0,000023
" "		16990	32,7	0,000023
Aceton + KOH	0,0506	2891	38,7	0,00017
" "	0,0506	2896	39,5	0,00017
" "	0,1044	1433	35,3	0,00030
" "	0,1044	1475	36,7	0,00031
" "	0,2589	358	19,5	0,00061
" "	0,2589	951	44,1	0,00061
" "	0,2589	1016	46,1	0,00061
" "	0,2589	1743	64,6	0,00060
" "	0,2589	3019	83,1	0,00060

Tabel XXI. 64)

$C_6H_5CH_2Cl$
Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		1218	44,7	0,00049
" "		1265	45,5	0,00048*
" "		1306	46,3	0,00048*
Aceton + KOH	0,0506	172,9	35,9	0,0026
" "	0,0506	174,2	36,6	0,0026
" "	0,1044	83,3	34,4	0,0051
" "	0,1044	87,5	35,3	0,0050
" "	0,2589	30,2	26,0	0,0100
" "	0,2589	45,3	36,2	0,0099
" "	0,2589	45,9	36,5	0,0099
" "	0,516	30,6	23,5	0,0087
" "	0,516	30,7	24,2	0,0090

64) De met * gemerkte cijfers werden verkregen bij een concentratie van het substraat van 0,02 gr. mol. per L.

Tabel XXII.

p-CH₃C₆H₄CH₂Cl
 Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		2449	34,9	0,00017
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	1213	19,3	0,00018
" "	0,0511	2473	35,3	0,00018
" "	0,2693	2488	36,7	0,00018
" "	0,496	1216	20,4	0,00019
" "	0,496	2498	35,2	0,00017
Aceton + KOH	0,0506	1352	39,5	0,00037
" "	0,0506	1349	39,7	0,00038
" "	0,1044	686	32,4	0,00057
" "	0,1044	702	33,7	0,00059
" "	0,1044	737	34,4	0,00057
" "	0,2589	217	18,8	0,00096
" "	0,2589	232	19,0	0,00091
" "	0,2589	366	28,8	0,00093
" "	0,2589	374	30,0	0,00095

Tabel XXIII.

$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$.
Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		5494	41,9	0,000095
" "		7073	47,9	0,000092
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	5699	41,3	0,000093
" "	0,0511	7093	49,5	0,000096
" "	0,2693	5594	40,1	0,000092
" "	0,496	6039	43,2	0,000094
Aceton + KOH	0,0506	1066	35,6	0,00041
" "	0,0506	1065	36,3	0,00042
" "	0,1044	713	37,9	0,00067
" "	0,1044	702	38,7	0,00070
" "	0,2589	337	34,7	0,00126
" "	0,2589	715	59,6	0,00127

Tabel XXIV.

m-CH₃C₆H₄CH₂Cl.
 Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.		c	t	x	K
Aceton +	H ₂ O		15814	34,2	0,000027
Aceton +	H ₂ SO ₄	0,0511	15827	32,8	0,000025
..	..	0,2693	15656	33,0	0,000026
..	..	0,2693	15433	33,8	0,000027
..	..	0,496	15769	33,2	0,000026
..	..	0,496	15828	33,6	0,000026
Aceton +	KOH	0,0506	2494	32,8	0,00016
..	..	0,0506	2510	33,6	0,00016
..	..	0,1044	1118	27,3	0,00029
..	..	0,1044	1379	32,3	0,00028
..	..	0,2589	768	33,8	0,00054
..	..	0,2589	779	33,9	0,00053

Tabel XXV.

p-BrC₆H₄CH₂Cl.
 Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		38918	34,5	0,0000109
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	38930	34,7	0,0000109
" "	0,2693	38940	34,6	0,0000109
" "	0,496	38952	34,3	0,0000108
Aceton + KOH	0,0506	2833	38,4	0,000171
" "	0,0506	2858	38,7	0,000171
" "	0,1044	1394	37,0	0,00033
" "	0,1044	1374	37,5	0,00034
" "	0,2589	949	45,5	0,00064
" "	0,2589	966	45,6	0,00063

Tabel XXX.

p-CNC₆H₄CH₂Cl.
Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		163879	33,7	0,000025
" "		163894	33,7	0,000025
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	163913	33,6	0,000025
" "	0,2693	163926	33,4	0,000025
" "	0,496	163939	33,2	0,000025
Aceton + KOH	0,0506	1712	31,1	0,00022
" "	0,0506	1755	32,0	0,00022
" "	0,1044	1010	35,4	0,00043
" "	0,1044	1064	36,4	0,00043
" "	0,2589	428	32,7	0,00093
" "	0,2589	442	33,0	0,00091

Tabel XXXI.

o-CNC₆H₄CH₂Cl.
 Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		197401	34,1	0,0000021
" "		197386	34,3	0,0000021
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	197405	34,2	0,0000021
" "	0,2693	197410	34,2	0,0000021
" "	0,496	197422	34,0	0,0000021
Aceton + KOH	0,0506	1686	32,9	0,00024
" "	0,0506	1705	33,2	0,00024
" "	0,1044	1034	37,6	0,00046
" "	0,1044	1058	38,6	0,00046
" "	0,2589	341	29,1	0,00101
" "	0,2589	340	29,6	0,00103

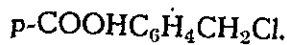
Tabel XXXII: 65)

m-COOHC₆H₄CH₂Cl.
Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		79217	34,1	0,0000053
" "		79230	34,9	0,0000054
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	79241	33,5	0,0000051
" "	0,2693	79253	33,0	0,0000051
" "	0,496	79266	33,1	0,0000051
Aceton + KOH	0,0506	2402	32,5	0,000164
" "	0,0506	2420	33,1	0,000166
" "	0,1044	1015	30,7	0,00036
" "	0,1044	1035	31,2	0,00036
" "	0,2589	396	32,0	0,00097
" "	0,2589	404	32,8	0,00098

65) Door de aanwezigheid van de —COOH groep waren de concentraties van de KOH- oplossingen bij het begin van de reactie in werkelijkheid: 0,0406 , 0,094 en 0,249.

Tabel XXXIII. 66)



Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		92410	30,3	0,0000039
Aceton + H ₂ SO ₄	0,496	92427	29,0	0,0000037
Aceton + KOH	0,0506	2414	30,9	0,000153
" "	0,0506	2421	31,7	0,000158
" "	0,1044	1383	37,8	0,00034
" "	0,1044	1395	38,3	0,00035
" "	0,2589	804	49,5	0,00085
" "	0,2589	819	50,0	0,00085

Tabel XXXIV. 67)



Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		162545	30,4	0,0000022
" "		162549	30,9	0,0000023
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	162552	31,3	0,0000023
" "	0,2693	162559	30,9	0,0000023
" "	0,496	162567	30,1	0,0000022

66) Zie noot 65.

$o\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ werd niet onderzocht, omdat er bij hydrolyse van deze verbinding ringsluiting optreedt.

67) De nitroverbindingen vertoonen in alkalisch milieu zeer gecompliceerde reacties, zoodat de hydrolyse-snelheid niet bepaald kon worden. Zie bl. 82.

Tabel XXXV. 68)

o-NO₂C₆H₄CH₂Cl.

Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		227297	32,1	0,0000017
" "		227293	32,3	0,0000017
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	227307	32,5	0,0000017
" "	0,2693	227317	32,0	0,0000017
" "	0,496	227324	31,6	0,0000017

Tabel XXXVI. 69)

p-NO₂C₆H₄CH₂Cl.

Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		174229	28,8	0,0000020
" "		174222	29,4	0,0000020
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	174243	29,0	0,0000020
" "	0,0511	174240	29,2	0,0000020
" "	0,2693	174356	28,8	0,0000019
" "	0,2693	174375	29,9	0,0000020
" "	0,496	174394	28,5	0,0000019
" "	0,496	174383	28,6	0,0000019

68) Zie noot 67.

69) Zie noot 67.

Tabel XXXVII.

2.4-Br₂C₆H₃CH₂Cl.
Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		103629	35,5	0,0000042
" "		103606	35,6	0,0000042
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	103647	35,6	0,0000042
" "	0,2693	103655	34,5	0,0000041
" "	0,496	103619	34,7	0,0000041
Aceton + KOH	0,0506	1836	28,3	0,00018
" "	0,0506	1847	29,2	0,00019
" "	0,1044	1177	33,6	0,00035
" "	0,1044	1194	33,9	0,00035
" "	0,2589	463	28,0	0,00071
" "	0,2589	493	29,0	0,00069

Tabel XXXVIII.

2,6-Br₂C₆H₃CH₂Cl.

Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		164402	34,0	0,0000025
" "		164284	34,1	0,0000025
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	164410	34,3	0,0000026
" "	0,2693	164424	33,0	0,0000024
" "	0,496	164435	31,4	0,0000023
Aceton + KOH	0,0506	2961	32,5	0,000133
" "	0,0506	2971	33,3	0,000136
" "	0,1044	1715	35,2	0,000253
" "	0,1044	1731	35,9	0,000257
" "	0,2589	945	34,8	0,00045
" "	0,2589	1346	45,8	0,00046

Tabel XXXIX.

3.5-Br₂C₆H₃CH₂Cl.
 Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		252307	28,0	0,00000130
" " "		252316	28,0	0,00000130
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	252329	28,5	0,00000133
" " "	0,2693	252336	27,6	0,00000128
" " "	0,496	252344	27,6	0,00000128
Aceton + KOH	0,0506	4364	32,3	0,000089
" " "	0,0506	4381	33,0	0,000092
" " "	0,1044	3186	41,1	0,00017
" " "	0,1044	3204	42,6	0,00017
" " "	0,2589	1307	37,3	0,00036
" " "	0,2589	1329	38,3	0,00036

Tabel XL.

p-ClC₆H₄CHCl₂.
 Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		162	35,1	0,0027
" "		163	35,6	0,0027
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	177	37,5	0,0027
" "	0,2693	163	36,2	0,0028
" "	0,496	174	38,2	0,0028
Aceton + KOH	0,0506	173	36,4	0,0026
" "	0,0506	179	37,8	0,0027
" "	0,1044	149	31,2	0,0025
" "	0,1044	166	34,0	0,0025
" "	0,2589	150	26,5	0,0021
" "	0,2589	156	27,2	0,0020

Tabel XLI. 70)

$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$.
Temperatuur 60° .

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		1190	14,4	0,00013 *
" "		2672	28,8	0,00013 *
" "		3054	32,8	0,00013
" "		3069	33,1	0,00013
" "		4084	41,5	0,00013 *
" "		5748	51,7	0,00013 *
" "		6875	58,5	0,00013 *
" "		8371	66,0	0,00013 *
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	3139	34,2	0,00013
" "	0,2693	3143	34,8	0,00014
" "	0,496	3153	35,6	0,00014
Aceton + KOH	0,0506	2497	32,8	0,00016
" "	0,0506	2550	32,9	0,00015
" "	0,1044	2456	33,7	0,00017
" "	0,1044	2416	34,3	0,00017
" "	0,2589	1431	24,4	0,00020
" "	0,2589	1537	26,8	0,00020

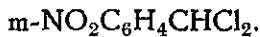
70) In de met * gemerkte gevallen werd een praeparaat van andere herkomst gebezigd.

Tabel XLII.

m-ClC₆H₄CH₂Cl.
 Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		2674	19,4	0,000078
" "		5793	35,4	0,000075
" "		5807	35,5	0,000075
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	5826	36,5	0,000078
" "	0,2693	5838	36,6	0,000078
" "	0,496	5849	37,0	0,000079
Aceton + KOH	0,0506	4654	39,4	0,00011
" "	0,0506	4646	39,8	0,00011
" "	0,1044	3176	35,6	0,00014
" "	0,1044	3162	35,8	0,00014
" "	0,2589	1408	23,5	0,00019
" "	0,2589	1788	27,4	0,00018
" "	0,2589	1773	27,8	0,00018

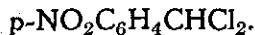
Tabel XLIII. 71)



Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		59261	20,3	0,0000038
" "		83741	27,5	0,0000038
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	90745	30,5	0,0000040
" "	0,2693	90755	29,7	0,0000039
" "	0,496	90766	33,9	0,0000046

Tabel XLIV. 72)



Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		41795	6,4	0,0000016
" "		174444	24,1	0,0000016
" "		174297	24,4	0,0000016
Aceton + H ₂ SO ₄	0,496	41621	6,6	0,0000016

71) Wegens complicaties konden de nitro-verbindingen in alkalisch milieu niet gemeten worden.

Bij de hoogste concentratie van het zwavelzuur kleurde de inhoud van de verzeepingskolf zich sterk bruin tijdens de hydrolyse.

72) Zie noot 71.

Bij langere tijden treden er in zuur milieu onder verkleuring nevenreacties op.

Tabel XLV. 73)



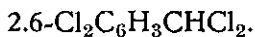
Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		219000	18,4	0,00000093
" "		219009	18,5	0,00000093
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	219020	19,6	0,00000100

73) Zie vorige noot.

Omdat deze verbinding zich kleurt in het licht, werd de verzeeping in het donker uitgevoerd.

Tabel XLVI. 74)



Temperatuur 60°.

Aard van het milieu.	c	t	x	K
Aceton + H ₂ O		151290	14,0	0,00000100
" "		191211	18,0	0,00000104
" "		215882	19,5	0,00000100
" "		240473	21,9	0,00000103
" "		263260	22,8	0,00000098
Aceton + H ₂ SO ₄	0,0511	224718	21,5	0,00000108
" "	0,496	224709	22,9	0,00000116
Aceton + KOH	0,0506	100980	16,2	0,00000175
" "	0,0506	120912	19,7	0,00000181
" "	0,1044	106202	18,8	0,0000020
" "	0,1044	120530	23,8	0,0000023
" "	0,2589	34230	11,0	0,0000034
" "	0,2589	52922	13,1	0,0000027

74) In alkalisch milieu liep de spelheid duidelijk terug, hetgeen waarschijnlijk een gevolg is van het feit, dat het aldehyd zich volgens Cannizzaro omzet en (of) door verharsing base neutraliseert. Bovendien werd het glas van de verzeepingskolfjes (tengevolge van den langen inwerkingstijd in dit geval) sterk aangetast. Evenals bij de nitrobenzylideenchloriden trad er in zuur milieu een bruinkleuring op die gepaard ging met een verhooging van de reactiesnelheid.

HOOFDSTUK VI.

Experimenteel gedeelte. De reactieproducten.

Om zekerheid te verkrijgen, dat bij de snelheidsmetingen inderdaad primair een hydrolyse optreedt, werden de reactieproducten, voor zoover de literatuur hierover geen uitsluitel gaf, nader onderzocht en geïdentificeerd.

Hierbij werd op voor de hand liggende gronden in het bijzonder de aandacht gevestigd op de hydrolyse in alkalisch milieu.

Van *benzylideenchloride* is het algemeen bekend, dat de hydrolyse door middel van basische stoffen in hoofdzaak benzaldehyd oplevert.

Tallooze gepatenteerde werkwijzen ter bereiding van benzaldehyd berusten op dit reactieverloop. Zoo verkreeg Meunier ⁷⁵⁾ benzaldehyd door koken van benzylideenchloride met een waterige oplossing van K_2CO_3 ; Cahours ⁷⁶⁾ en Wicke ⁷⁷⁾ gebruikten een verdunde oplossing van alcoholische kali met het zelfde resultaat. Wanneer de concentraties van de reagerende stoffen niet te gering zijn, kunnen volgreacties optreden, bestaande uit een verharsing van het aldehyd en een omzetting volgens Cannizzaro. Bij mijn onderzoek is echter van deze beide reacties niets met zekerheid gebleken.

De alkalische verzeeping van *benzylchloride* geeft evenmin aanleiding tot moeilijkheden.

Meunier (loc. cit.) bereidde bijv. benzylalcohol met een

75) Bull. soc. chim. [2]38, 160 (1882).

76) Compt. rend. 56, 223 (1863).

77) Lieb. Ann. 102, 356 (1857).

goede opbrengst door koken van benzylchloride met een geconcentreerde soda-oplossing.

Het gedrag van *phenylchloroform* tegenover basen is eveneens volkomen normaal.

Deze reactie (of de zure verzeeping) wordt zelfs toegepast wanneer benzotrichloride en derivaten quantitatief in de overeenkomstige carbonzuren moeten worden omgezet.

Opmerkelijk is hierbij het feit, dat de nitro-verbindingen in dit opzicht geen afwijkingen vertoonen. ⁷⁸⁾

Er bestond geen reden om aan te nemen dat *de in de kern gesubstitueerde derivaten van benzylchloride* zich anders zouden gedragen dan de ongesubstitueerde verbinding.

Niettemin werden de volgende proefnemingen gedaan:

a. 1 millimol $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ werd gedurende 25 dagen op 60° verwarmd met 50 cc aceton en 50 cc water. Na volledige beëindiging van de reactie werd na uitaetheren van den inhoud der reactiekolf en verdamping van den aether een bijna zuiver witte, kristallijne, stof verkregen, die bij $75^\circ,5$ smolt. Een mengsmeltpunt met $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ gaf: $75^\circ,5$.

b. 1 millimol $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ werd 24 uur met 50 cc aceton en 50 cc KOH 0.5178 N op 60° verhit.

De oplossing werd vervolgens met aether uitgeschud, de aetherische laag met water gewasschen en ingedampt.

Behalve een geringe hoeveelheid condensatieproducten van het aceton (het grootste deel van deze harsachtige verbindingen is in loog oplosbaar) werd 110 mg. van een stof verkregen, die na droging op een poreuze plaat bij $73^\circ\text{---}74^\circ$ smolt.

78) Zie ook: Holleman, Rec. trav. chim. 33, 1 (1913) en Spreckels, Ber. 52, 315 (1919).

Mengsmeltpunt met $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$: $75^\circ\text{—}75^\circ,5$.

c. 1 millimol para-broombenzylalcohol werd op de wijze behandeld zooals onder b beschreven is, waarbij een volkomen overeenkomstig resultaat werd verkregen.

Bij de verzeeping van *p*-chlorbenzylideenchloride bleek dat de hydrolyse-snelheid in het geheel niet door zuren en basen werd geïnfluenceerd.

Wanneer men ook nog in aanmerking neemt dat Erdmann en Schwechten ⁷⁹⁾ de chloorbenzylideenchloriden door middel van rookend zwavelzuur met goede opbrengsten in de overeenkomstige aldehyden hebben omgezet, dan bestaat er geen aanleiding de regelmatigheid van het verloop der hydrolyse van al deze verbindingen in twijfel te trekken.

De nitrobenzyl- en nitrobenzylideenchloriden vormen echter een uitzondering.

Bij hydrolyse van deze verbindingen in alkalisch milieu trad er n.l. al zeer spoedig een bruinkleuring op, waarna zich in de meeste gevallen een neerslag begon af te zetten.

De „hydrolyse”-snelheid in alkalisch milieu bleek voor de nitrobenzylchloriden zeer groot te zijn (voor de ortho-, meta- en para-isomeer waren de reactiesnelheden bij de laagste concentratie aan KOH resp. 433. 76 en 4354 maal groter dan in neutrale oplossing) en op de normale wijze met de concentratie van het kaliumhydroxyde te veranderen. Oppervlakkig beschouwd was dit verschijnsel dus niet opvallend abnormaal.

Het gedrag van de nitrobenzylideenchloriden bewees echter overduidelijk, dat er van een normale hydrolyse in alkalisch milieu geen sprake kon zijn.

In neutrale of zure oplossing (60°) was bijv. *p*-nitroben-

79) Lieb. Ann. 247, 367 (1888), ibid. 260, 53 (1890), ibid. 272, 148 (1893).

zylideenchloride na 4 maanden voor 24 % ⁸⁰⁾ gehydrolyseerd; in alkalische oplossing ($c = 0,0506$ gr. mol. KOH per L.) daarentegen practisch geheel ontleed na 15 minuten.

Bij de ortho- en meta-nitrobenzylideenchloriden werd een dergelijk verschijnsel waargenomen.

Een onderzoek naar den aard van de reactieproducten van *p*-nitrobenzylchloride in alkalisch milieu gaf geen uitkomst omtrent het reactiemechanisme; uit de harsachtige reactieproducten kon een bepaalde verbinding niet geïsoleerd worden.

De volgende proef bewijst echter, dat bij deze ontleding *primair* geen hydrolyse optreedt:

1 millimol *p*-nitrobenzylalcohol ($F = 93^\circ - 93^\circ,4$) werd gedurende 2 uur met 50 cc aceton en 50 cc KOH 0,5178 N op 30° verwarmd, waarna de oplossing met aether werd uitgeschud. Na wassching van de aetherische laag met water en verdamping van den aether werd 141 mg. van een gekristalliseerde stof, smeltend bij $86^\circ - 88^\circ$, verkregen.

Mengsmeltpunt met *p*-nitrobenzylalcohol: $89^\circ,5 - 91^\circ,5$.

Ook bij de alkalische „hydrolyse” van *p*-nitrobenzylideenchloride ontstaan verbindingen, die uit het aldehyd onder de zelfde omstandigheden niet te verkrijgen zijn.

Een oplossing van 2 millimol *p*-nitrobenzylideenchloride in 100 cc aceton en 100 cc KOH 0,5 N begon zich bij kamertemperatuur onmiddellijk oranje-rood, daarna geel en eindelijk bruin te kleuren, terwijl een fijn kristallijn neerslag ontstond.

Na affiltreeren van dit neerslag bleek een gedeelte hiervan, dat uit kleine, nagenoeg witte, kristallen bestond, onoplosbaar in aceton te zijn.

⁸⁰⁾ Zie tabel XLIV.

Bij herhaling van de proef op grooter schaal werd telkens aan een oplossing van 10 g. p-nitrobenzylideenchloride in 400 cc aceton onder krachtig omschudden bij kamertemperatuur een gelijk volume KOH 0,5 N toegevoegd en het ontstane neerslag, dat voor een belangrijk gedeelte uit fijne naalden bestond, respectievelijk na 7, 20 en 30 minuten afgefiltreerd (uit het filtraat zette zich na eenigen tijd een neerslag af van zeer dunne rechthoekige plaatjes, welke volgens de proef van Beilstein geen chloor bevatten en bij 203° — 220° smolten).

Het afgefilterde neerslag werd met aceton gewasschen, waarin het gedeeltelijk oploste (deze oplossing bleek na indampen een chloorhoudende stof te bevatten van het smeltpunt 145° — 154°) en vervolgens met water en alcohol.

Op deze wijze werd na drogen op een poreuze plaat 3,2 g. (bij iederen inwerkingstijd ongeveer evenveel) van een fijn-kristallijne verbinding verkregen, die geheel of bijna geheel onoplosbaar was in de gebruikelijke oplosmiddelen. Na omkristallisatie uit veel chloroform verkreeg ik zeer licht geel gekleurde rhombische kristallen, die onder ontleding bij 264° — 265° smolten.

Analyse: 0,2111 g. gaven 0,0384 g. H_2O en 0,3174 g. CO_2 ;
gevonden : 2,02 % H en 41,0 % C;
berekend voor $C_{14}H_8O_4N_2Cl_4$: 1,95 % H en 41,0 % C.

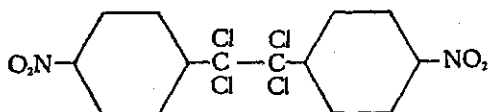
0,3000 g. gaven 18,30 cc N_2 (22° en 758 mM.) (Dumas).
gevonden : 6,85 % N;
berekend voor $C_{14}H_8O_4N_2Cl_4$: 6,83 % N.

0,3040 g. gaven 0,4254 g. AgCl (Carius):
gevonden : 34,6 % Cl;
berekend voor $C_{14}H_8O_4N_2Cl_4$: 34,6 % Cl.

Wegens de zeer geringe oplosbaarheid kon het moleculair-

gewicht niet op de gebruikelijke wijze bepaald worden. Met de methode van Rast ⁸¹⁾, die in dit geval geen bijzonder nauwkeurige uitkomsten gaf, werd een moleculairgewicht van ongeveer 400 gevonden.

De verbinding heeft dus de formule $C_{14}H_8O_4N_2Cl_4$ en de structuur ⁸²⁾



Bij de verzeeping in alkalisch milieu was gebleken, dat de inhoud van de verzeepingskolfjes zich langzamerhand begon bruin te kleuren. Wanneer een oplossing van kaliloog in aceton eenigen tijd verwarmd werd, trad hetzelfde verschijnsel op, waaruit volgt, dat de verkleuring aan een reactie tusschen loog en aceton moet worden toegeschreven.

Werd bijv. een mengsel van 50 cc aceton en 50 cc KOH 0,5 N gedurende 24 uur op 60° verhit en daarna uitgeaetherd, dan werd na verdamping van den aether 0,27 g. van een goudkleurige, sterk riekende olie verkregen ⁸³⁾, die op het waterbad grootendeels vervluchtigde. Er bleef tenslotte een zeer geringe hoeveelheid (37 mg.) van een harsachtige massa over, die in loog oplosbaar was.

Teneinde na te gaan, of er misschien tengevolge van de verharings van het aceton een belangrijke vermindering van de vrije base plaats vond, werd de volgende proef genomen:

Een mengsel van 50 cc aceton en 50 cc KOH 0,5176 N

81) Ber. 55, 1051 (1922).

82) Zie ook: F. Barrow, Diss. Straatsburg (1909).

83) Waarschijnlijk een condensatieproduct van 2 moleculen aceton.

Zie ook Heinz, Lieb Ann. 169, 114 (1873).

werd, na gedurende 14 dagen op 60° verwarmd te zijn, afgekoeld, verdund met uitgekookt water en met zwavelzuur getitreerd (phenolphthaleïne als indicator).

Het verlies aan vrije base bedroeg slechts 3,1 %. Wanneer men nu bedenkt, dat de snelheidsmetingen bij de hoogste loog-concentratie in den regel binnen 24 uur afliepen, dan blijkt het verlies aan vrije base van geen beteekenis.

Tenslotte werd een onderzoek ingesteld naar den invloed van het watergehalte van het milieu op de hydrolyse-snelheid. Geheel volgens de verwachting nam de snelheid toe met grooter wordende concentratie van het water, zooals uit de volgende tabel blijkt.

Tabel XLVII.



Temperatuur 30°.

Aard van het milieu.	$c = [\text{KOH}]$	t	x	K
80 cc aceton + 20 cc water	0,0518	1437	11,7	0,000087
50 cc .. + 50 cc ..	0,0518	1457	23,0	0,00018
25 cc .. + 75 cc ..	0,0518	1453	59,9	0,00063

OVERZICHT DER RESULTATEN EN SAMENVATTING.

De hydrolyse-snelheid van organische verbindingen wordt in het algemeen bepaald door de vergelijking:

$$\frac{dx}{dt} = (K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-]) (a-x)$$

of:
$$K = K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-]$$

Voor carbonzure esters geldt in den regel:

$$K_b > K_a > K_w.$$

terwijl aethers gewoonlijk door een zeer geringe waarde van K_b en K_w zijn gekenmerkt.

Olivier en Berger constateerden indertijd dat de volgende verbindingen geen (of een zeer geringe) zure verzeeping bezitten:

- a. esters van sterke zuren.
- b. esters van zwakke zuren met sterk negatieve groepen in het alcoholisch radicaal.
- c. aethers met sterk negatieve substituenten.
- d. carbonzuur-anhydriden.
- e. zuurchloriden.
- f. halogeenalkanen.

Terwijl de halogeenalkanen veelal een zeer merkbare basische verzeeping vertoonen, werd voor benzylideenchloride en phenyltrichloormethaan gevonden, dat het OH-ion de hydrolyse-snelheid in het geheel niet influenceert. Dit feit kon verklaard worden door aan te nemen, dat het hydroxyl-ion bij katalyse een directe werking uitoefent op het kool-

stofatoom, dat de door verzeeping af te splitsen groep(en) draagt, doch bij genoemde verbindingen door de afscherpende werking van de negatieve chlooratomen niet voldoende tot bovenbedoeld C-atoom kan doordringen.

Eenige derivaten van benzylideenchloride vertoonen echter een geringe alkalische verzeeping.

Wanneer in verband hiermee de invloed van kernsubstituenten bij de (neutrale of zure) hydrolyse van benzylchloriden wordt nagegaan, blijkt dat deze invloed de zelfde is als bij de reactie van Friedel en Crafts en bij de invoering van een tweeden substituent in de benzeenkern, welk feit voorloopig op de meest bevredigende wijze door de theorie van de afwisselend geïnduceerde polariteiten wordt verklaard.

Bij de alkalische hydrolyse van gesubstitueerde benzylchloriden werd waargenomen, dat de verbinding met de snelste waterverzeeping de kleinste versnelling door het OH-ion verkrijgt. Dit beteekent volgens de theorie van de afwisselende polariteiten, dat negatief geïnduceerd zijketen-chloor (hetgeen bevorderlijk is voor de waterverzeeping) de werking van het negatieve OH-ion min of meer belemmert.

Het blijkt overigens, dat de hydrolyse van de gesubstitueerde benzylideenchloriden aan de zelfde regels gebonden is; ook bij deze verbindingen neemt de waterverzeeping toe en de basische katalyse af met grooter wordende negativiteit van het zijketen-chloor.

Bij benzylideenchloride, p-chloorbenzylideenchloride en phenyltrichloormethaan blijkt de verzeeping bij de hoogste KOH-concentratie welke werd gebruikt, ongeveer 20 % langzamer te verlopen dan in neutrale oplossing.

Uitgaande van de veronderstelling, dat, voor de verbindingen die wel een alkalische verzeeping bezitten, de versnelling evenredig is met de concentratie van de OH-ionen,

toont een berekening van de snelheidsconstanten met behulp van de formule

$$K = K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-],$$

waarin $K_a [H^+] = 0$ is, dat er ook in deze gevallen een vertraging van $\pm 20\%$ bij de hoogste loog-concentratie optreedt.

Dit verschijnsel kan verklaard worden, wanneer men er rekening mede houdt, dat het oplosmiddel uit een mengsel van aceton en water bestaat en dat een substraat-molecuul, als dat van benzylchloride, lyophiel is ten opzichte van aceton en lyophoob ten aanzien van water, terwijl voor kaliumhydroxyde het omgekeerde geldt.

Bij hoge concentraties van het kaliumhydroxyde wordt nu zooveel water aan den vloeistofmantel, die het substraat-molecuul omgeeft, onttrokken, dat de hydrolyse-snelheid merkbaar terugloopt. De juistheid van deze zienswijze wordt o.a. bevestigd door het gedrag van $m\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$, welke verbinding in sterk alkalisch milieu zeer zeker als hydrophiel ion aanwezig is.

Op grond van waarnemingen bij de reactie van Friedel en Crafts en bij de hydrolyse van m - en p - $\text{COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ is het zeer onwaarschijnlijk, dat de snelheid van de waterverzeeping bepaald zou worden door de hydrophilie van het substraat-molecuul als zoodanig.

Tegen de uitspraak van Hückel, volgens welke vergelijkingen omtrent den polairen toestand van moleculen alleen door middel van de activeerings-energieën mogen geschieden, is aan te voeren, dat veranderingen in den polairen toestand het richtend vermogen ten aanzien van den anderen bij de reactie betrokken component kunnen influenceeren en daarmee de actie-constante.

De cijfers, die Hückel in dit verband meedeelt, pleiten voor deze beschouwing en bewijzen overigens, dat de waarnemingsfouten een te grooten invloed hebben om vergelijkingen met behulp van activeerings-energieën te veroorloven.

Tenslotte bleek dat de versnelling door het OH-ion met verhooging van temperatuur merkbaar kleiner wordt en dat de nitro-verbindingen in alkalisch milieu niet hydrolyseeren, doch zeer ingewikkelde reacties vertoonen. Uitgaande van p-nitrobenzylideenchloride werd aldus

symmetrisch tetrachloor-bis-[4-nitrophenyl]-aethaan verkregen.

Een vergelijking van de verkregen uitkomsten met de gegevens in de literatuur betreffende de verzeeping van carbonzure esters bracht aan het licht, dat de ontwikkelde beschouwingswijze ook op dit gebied met vrucht kan worden toegepast.

GENERAL VIEW OF THE RESULTS AND SUMMARY.

The velocity of hydrolysis of organic compounds is generally determined by the equation:

$$\frac{dx}{dt} = (K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-]) (a-x)$$

or: $K = K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-].$

For esters from organic acids it goes as a rule:

$$K_b > K_a > K_w.$$

while ethers are usually characterised by a very low value of K_b and K_w . For some time, Olivier and Berger stated that the following compounds possess no (or a very slight) acid saponification:

- a. esters from strong acids;
- b. esters from weak acids with strongly negative groups in the alcoholic radical;
- c. ethers with strongly negative substituents;
- d. anhydrides from organic acids;
- e. acid chlorides;
- f. alkyl halides.

While the alkyl halides mostly show a very noticeable alkaline saponification, it was found for benzylidene chloride and benzotrichloride that the OH^- -ion does not at all affect the velocity of hydrolysis.

This fact could be explained by the admission that during the catalysis the hydroxyl-ion executes a direct action on the carbon atom, which bears the group(s), to be split off by

saponification, but that in the case of the above-named compounds the hydroxyl-ion cannot penetrate sufficiently to this carbon-atom.

Some of the derivatives from benzylidene chloride show but a slight alkaline saponification.

When, in connection with this, the influence of the nuclear substituents in the (neutral or acid) hydrolysis of benzyl chloride is traced, it appears that this influence is the same as is the case with the reaction of Friedel and Crafts and in the case of introduction of a second substituent in the benzene nucleus; this fact provisionally being explained in the most satisfactory manner by the theory of the induced alternate polarities. With the alkaline hydrolysis of substituted benzyl chlorides, it was observed that the compound with the quickest saponification by water obtains the smallest acceleration by the OH-ion. This means, according to the theory of the alternate polarities, that negatively induced chlorine of the side-chain (this being beneficial to the saponification by water) more or less obstructs the action of the negative OH-ion.

For the rest, it is evident that the hydrolysis of the substituted benzylidene chlorides is governed by the same rules; with these compounds, too, the saponification by water increases and the basic catalysis decreases with the increasing negativity of the chlorine of the side-chain.

With benzylidene chloride, p-chlorobenzylidene chloride and benzotrichloride, it is obvious, in case of the highest KOH-concentration used, that the saponification passes nearly 20 % slower than in a neutral solution.

Supposing the compounds, truly possessing an alkaline saponification, to have an acceleration proportional to the concentration of the OH-ions, a calculation of the velocity-constants shows by means of the formulae:

$$K = K_w + K_a [H^+] + K_b [OH^-]$$

(wherein $K_a [H^+] = 0$), that in these cases, too, a retardation of 20 % appears with the highest concentration.

This phenomenon can be explained if we allow for the fact that the solvent consists of acetone and water and that a substrate molecule, e. g. that of benzyle chloride, is lyophile with regard tot acetone and lyophobe in respect to water, while the reverse applies to potassium hydroxyde.

Now, with high concentrations of the KOH, so much water is withdrawn from the coat of liquid surrounding the substrate molecule, that the velocity of hydrolysis recedes perceptibly.

The exactness of this opinion is fortified among other things by the behaviour of $m\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$, this compound in a strongly alkaline solution being surely present as a hydrophile ion.

Based on observations with the reaction of Friedel and Crafts and with the hydrolysis of $m\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ and $p\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ it is very improbable that the velocity of the saponification by water could be determined by the hydrophily of the substrate molecule as such.

Against the statement of Hückel: that comparisons with regard to the polar position of molecules may take place only by means of the activating energies, it can be urged that alterations in the polar position can influence the directing capacity with regard to the other reaction component and along with it the constant of action.

The numbers that Hückel gives in this connection, support this view and prove for the rest that faults in observation have too great an influence to allow comparisons by means of the energies of activation.

In conclusion, it was evident that the acceleration by the

OH-ion gets perceptibly smaller with rise in temperature, and that the nitro-compounds do not saponificate in alkaline solution, but show very complicated reactions.

Working from p-nitrobenzylidene chloride, symmetrical tetrachloro-bis-(4-nitrophenyl)-ethane has been obtained in this way.

A comparison of the attained results with the data given in the literature on the subject, concerning the saponification of esters from aliphatic acids, brought to light that the method of consideration developed above can also be applied successfully in this matter.

STELLINGEN

I

De verklaring, door R. Robinson gegeven voor het mechanisme van de vervanging van chloor door hydroxyl in organische verbindingen, kan niet juist zijn.

R. Robinson, *Rapports du 4-me Conseil de Chimie de l'Institut International de Chimie Solvay*, p. 457 (1931).

II

Zoolang de mitogenetische straling fysisch niet is aangetoond, kan het bestaan van dit verschijnsel in twijfel worden getrokken.

III.

Willstätter en Zechmeister hebben niet voor het eerst het trisaccharide, cellootriose, in zuiveren toestand door hydrolyse van cellulose verkregen.

Willstätter en Zechmeister, *Ber.* 62, 722 (1929).

IV

Urinezuur mag als een in het plantenrijk veelvuldig voorkomende stof worden beschouwd.

Fosse, de Graeve en Thomas, *Compt. Rend.* 194, 1408 (1932),
ibid. 195, 1198 (1932).

V.

Het is niet te verdedigen, dat het voorschrift tot vaststelling van het minimum gehalte aan peroxydase in melk en melkproducten (reactie van Storch) in de warenwet anders luidt dan in de veewet. Bovendien zijn beide voorschriften onvolledig.

VI.

De opvatting van Hückel, volgens welke men bij de beschouwing van electrochemische tegenstellingen in moleculen alleen de activeerings-energieën in aanmerking moet nemen en niet de actie-constanten, is onjuist.

Hückel, Theor. Grundl. d. Org. Chemie. 2. Teil, p. 264 (1931).

VII.

Normaliter loopen de okselknoppen der zaadlobben van de tuinboon niet uit.

De meening van Thimann en Skoog, dat dit moet worden toegeschreven aan de werking van in de eindknop gevormde groeistoffen, is zeer onwaarschijnlijk.

Thimann en Skoog, Proc. Roy. Soc. (London) B 114, 317 (1934).

VIII.

De tiende stelling van H. J. van Opstall is niet houdbaar.

(De door Olivier gegeven verklaring voor de sterische hindering bij de verzeeping van benzyl- en benzoylchloride, geldt niet zonder meer voor benzalchloride)

H. J. v. Opstall, proefschr. Leiden, 1932.

IX.

Afsplitsing der propaedeuse van de Landbouwhoogeschool en overbrenging naar een andere inrichting van hooger onderwijs is niet in het belang van het onderwijs en ook uit een financieel oogpunt niet te verdedigen.

X.

De bacteriophaga is geen organisme.

XI.

In tegenstelling met hetgeen Karrer vermeldt verdient het gebruik van kalkmelk of andere alkalische agentia bij de bereiding van benzaldehyd uit phenyldichloormethaan geen aanbeveling.

Karrer, Lehrb. d. Org. Chemie.

3. umgearbeitete u. vermehrte Auflage