

# ONVERZADIGDE SULFONEN

Proefschrift ter verkrijging van den graad van Doctor in de Technische Wetenschap aan de Technische Hoogeschool te Delft, op gezag van den Rector Magnificus, Jhr. dr. G. J. Elias, Hoogleraar in de Afdeeling der Electrotechniek, voor een commissie uit den Senaat te verdedigen op Dinsdag den 27sten October 1936, des namiddags te 4 uur, door Jhr. Emile Jean Jules Saint Aubain Marie DE ROY VAN ZUIJDEWIJN, Scheikundig ingenieur, geboren te Bergen op Zoom.



Druk : Naamlooze Vennootschap W. D. Meinema, Delft — 1936.

1012 e 3 P3

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DEN PROMOTOR,  
PROF. DR. IR. J. BÖESEKEN.

*Aan mijn Verloofde.*

# INHOUD.

INLEIDING . . . . .	8
---------------------	---

## HOOFDSTUK I.

Bereiding van de onderzochte verbindingen . . . . .	9
§ I. Onverzadigde sulfonen . . . . .	9
§ II. Onverzadigde nitroverbindingen . . . . .	32
§ III. Diversen . . . . .	33

## HOOFDSTUK II.

Tautomerie van de sulfonen . . . . .	34
Experimenteel gedeelte . . . . .	41

## HOOFDSTUK III.

Praeparatieve oxydatie, bromeering en hydreeing . . . . .	52
Experimenteel gedeelte . . . . .	56

## HOOFDSTUK IV.

Boorzuurmetingen . . . . .	65
----------------------------	----

## HOOFDSTUK V.

Meting van de snelheid van oxydatie van enkele onverzadigde sulfonen door perazijnzuur . . . . .	67
Experimenteel gedeelte . . . . .	71

SAMENVATTING . . . . .	79
------------------------	----

LITERATUUR . . . . .	81
----------------------	----

---

## INLEIDING.

Het hier beschreven onderzoek had aanvankelijk slechts ten doel de boorzuurmethode van Böeseken toe te passen op de cis- en trans-diolen van de cyclische sulfonen, afgeleid van butadieenen.

Bij de bereiding van deze diolen, zowel door oxydatie als door bromering, werd waargenomen, dat de  $\text{SO}_2$ -groep deze reacties sterk vertraagt. Ten einde aard en grootte van deze invloed beter vast te stellen, werd van eenige acyclische en cyclische onverzadigde sulfonen de snelheid van oxydatie door perazijnzuur gemeten. Ter vergelijking werden deze metingen ook uitgevoerd met enkele andere gesubstitueerde alkenen.

Bij het onderzoek behoorde ook het bepalen van de constitutie van de onderzochte verbindingen. Van één der onverzadigde sulfonen, isopreensulfon, heeft Eigenberger <sup>1)</sup> een isomerisatie beschreven, welke hij als cis-trans omlegging opvatte. Bij de bepaling van de constitutie bleek dit echter niet juist te zijn. Het was dus gewenscht deze omlegging nader te bestudeeren.

Een deel van het experimenteele werk werd door den heer J. Dhont verricht; voor zijn medewerking betuig ik hem hierbij mijn dank.

Het Technisch Hoogeschoolfonds en de Nederlandsche Chemische Vereeniging hebben bijgedragen in de kosten van dit onderzoek, waarvoor ik mijn oprechten dank betuig.

# HOOFDSTUK I.

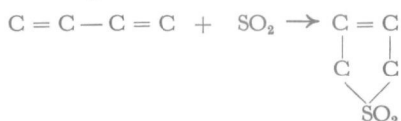
## BEREIDING EN CONSTITUTIE VAN DE ONDERZOCHE VERBINDINGEN.

### § I. ONVERZADIGDE SULFONEN.

De bereidingsmethoden van de onverzadigde sulfonen kunnen in de volgende groepen verdeeld worden:

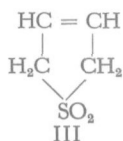
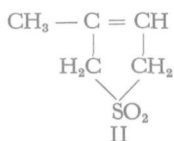
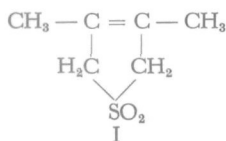
#### 1) ADDITIE VAN SO<sub>2</sub> AAN BUTADIEEN-DERIVATEN.

Hierbij ontstaan cyclische sulfonen:



De bereiding van een dergelijk sulfon uit dimethylbutadieën, resp. isopreen, en zwaveligzuur werd het eerst beschreven in een patent van de B. A. S. F. <sup>2)</sup>. Eigenberger <sup>1)</sup> bereidde isopreen-sulfon door isopreen met een verzadigde aetherische oplossing van SO<sub>2</sub> op 100° te verhitten en hij was de eerste, die de eigenschappen van een cyclisch sulfon uitvoerig bestudeerd heeft. Staudinger <sup>3)</sup> verkreeg butadieensulfon uit butadieën en vloeibaar SO<sub>2</sub>; door toevoeging van een anti-oxygène wordt de als nevenreactie optredende polymerisatie belangrijk verminderd (zie ook Staudinger en Ritzenthaler <sup>4)</sup>). Gedurende dit onderzoek verscheen een publicatie van Strating <sup>5)</sup>, waarin deze verschillende cyclische sulfonen en hiervan afgeleide verbindingen beschreef.

Uitgaande van dimethyl-2,3-butadieën-1,3, methyl-2-butadieën-1,3 (isopreen) en butadieën-1,3 werden de sulfonen I, II en III bereid.



Hexadieen-2,4, trans,trans-diphenyl-1,4-butadieen-1,3 en butadieen-1,3-cis,cis-dicarbonzuur-1,4 (cis,cis-muconzuur) vormden met SO<sub>2</sub> geen additieproduct.

Van de sulfonen II en III bestaan isomeren; de bereiding hiervan is beschreven in Hoofdstuk II.

2) DE REACTIE TUSSCHEN EEN SULFINAAT EN EEN ONVERZADIGD BROMIDE:



Deze methode is uitgewerkt door Otto <sup>6)</sup>.

Aanvankelijk was de bedoeling voor R CH<sub>3</sub>- te nemen; aangezien de bereiding van een methylsulfinaat echter ernstige moeilijkheden opleverde, is voor R de groep C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>- gekozen.

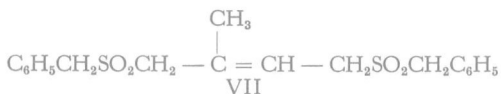
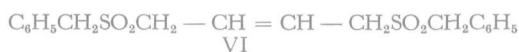
Het Na-zout van benzylsulfinezuur werd uit benzylchloride via de Grignard-verbinding bereid volgens de door Rosenheim en Singer <sup>7)</sup> aangegeven methode, welke ook Rothstein <sup>8)</sup> toepaste. Aangezien het vrije zuur en zijn zouten zeer gemakkelijk geoxydeerd worden, moesten de bereiding en afzondering in stikstof-atmosfeer geschieden.

Phenylsulfinaat is op dezelfde manier en tevens door reductie van benzeensulfochloride met Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> volgens Krishna en Haman Singh <sup>9)</sup> verkregen.

De volgende sulfonen zijn bereid:

Uit Na-benzylsulfinaat met broom-1-propreen-2 (allylbromide): benzylsulfonyl-1-propreen-2 (benzyl-allylsulfon IV); met broom-1-buteen-3: benzylsulfonyl-1-buteen-3 (V); met dibroom-1,4-buteen-2: di(benzylsulfonyl)-1,4-buteen-2 (VI); met dibroom-1,4-methyl-2-buteen-2: di(benzylsulfonyl)-1,4-methyl-2-buteen-2 (VII).

Uit Na-benzeensulfinaat met broom-1-propreen-2: benzeensulfonyl-1-propreen-2 (phenyl-allylsulfon) (VIII).



3) ONTTREKKEN VAN HALOGEENWATERSTOF AAN EEN HALOGENIDE.

Aetheenylsulfonyl-aetheen (divinylsulfon, IX) is verkregen volgens Kretov<sup>10</sup>) door aan dichloordiaethylsulfon ( $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ ) HCl te onttrekken door koken met Zn-stof. Op dezelfde wijze is getracht benzylsulfonyl-aetheen (X) te maken uit benzylsulfonyl-1-chloor-2-aethaan; dit is echter niet gelukt.

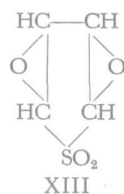
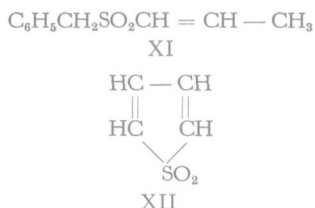
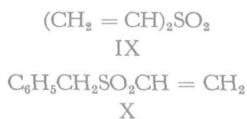
Voor de bereiding van benzylsulfonyl-1-propaan-1 (XI) is de door Rothstein<sup>8</sup>) aangegeven methode gevolgd: aan benzylsulfonyl-1-chloor-2-propaan HCl onttrekken met pyridine.

Tenslotte is nog onderzocht, of zich bij de inwerking van diaethylamine op het dibromide van butadieensulfon (zie later) dioxy-1,1-thiopheen (thiopheensulfon, XII) vormt. Dit sulfon zou zowel door Lanfry<sup>11</sup>) als van Meeuwen<sup>12</sup>) verkregen zijn door oxydatie van thiopheen met waterstofperoxyde in azijnzuur, resp. met perbenzoëzuur. In geen van beide gevallen is het bewijs geleverd, dat aan deze verbinding formule XII toekomt. Niettegenstaande de kloppende analyse-resultaten lijkt het, gezien de fysische constanten (vloeistof met kpt.  $130^\circ/760$  mm), zelfs vrij onwaarschijnlijk, dat de stof een sulfon is. Hinsberg<sup>13</sup>) en Steinkopf en Steude<sup>14</sup>) zijn er niet in geslaagd door oxydatie van thiopheen een sulfon te verkrijgen; van Meeuwen<sup>12</sup>) heeft met overmaat geconcentreerd perazijnzuur al even weinig succes gehad. Door oxydatie met 2 mol.  $5\frac{1}{2}\%$  perazijnzuur verkreeg ik echter een zeer kleine hoeveelheid gekrystalliseerde stof met smpt.  $176^\circ-177^\circ$  (onder ontleding), die volgens de samenstelling thiopheensulfon kan zijn. Voor een constitutie bepaling was de hoeveelheid stof ( $\pm 170$  mgr. uit 10 gr. thiopheen) niet voldoende.

In een gedurende dit onderzoek verschenen publicatie beschrijven Staudinger en Ritzenthaler<sup>4</sup>) een mislukte poging tot bereiding van thiopheensulfon, door onttrekken van 2 HBr aan het dibromide van butadieensulfon met behulp van  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Bij de behandeling van bovengenoemd dibromide met diaethylamine kreeg ik in hoofdzaak een krystallijne verbinding, waaraan volgens de analyse formule XIII zou toekomen (waarschijnlijk is het echter een polymeer). Tevens kon een geringe hoeveelheid olie afgezonderd worden, waarvan het kookpunt eenigzins overeenkwam met het thiopheensulfon van Lanfry. Uit de analyse bleek echter, dat deze stof geen thiopheensulfon kon zijn.





Uit het voorgaande blijkt, dat de drie groepen van bereidingsmethoden overeenkomen met die van:

- 1) cyclische sulfonen, afgeleid van butadienen,
- 2)  $\Delta^\beta$  en  $\Delta^\gamma$  onverzadigde sulfonen,
- 3)  $\Delta^\alpha$  onverzadigde sulfonen, niet isomeer met de onder 1) genoemde stoffen.

#### 1) CYCLISCHE SULFONEN, AFGELEID VAN BUTADIEEN.

##### SULFON VAN DIMETHYL-2,3-BUTADIEEN-1,3.

##### Bereiding.

Voor de bereiding van deze verbinding is het voorschrift van Backer en Bottema <sup>15)</sup> gevolgd:

Dimethyl-2,3-butaandiol-2,3 (pinakon), verkregen door fractioneer van pinakonhydraat <sup>16)</sup>, is met 1/10 van het gewicht aluin in een destilleerkolf verhit op 130°—140°. Volgens de literatuur <sup>17)</sup>, moeten zich onder deze omstandigheden twee moleculen water afsplitsen, waardoor dimethyl-butadieen ontstaat. Met gepoederd aluin uit de handel verkreeg ik echter slechts pinakolin, gevormd door afsplitsing van één molecule water uit pinakon.

Een veel beter resultaat is bereikt, door pinakon in dampvorm bij 400°—450° te dehydrateeren met Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of kaolin als katalysator <sup>18)</sup>. Hierbij was het rendement ongeveer 50%. Later is gebleken, dat ook aluin zeer goede resultaten geeft, indien het eerst omgekrystalliseerd is.

De koolwaterstof werd in het sulfon overgevoerd door 10 gr. met 100 cc. droge aether, bij 0° verzadigd met SO<sub>2</sub>, gedurende 5 uur in een ijzeren autoklaaf op 100° te verhitten <sup>1)</sup>. De autoklaaf wordt hierbij practisch niet aangetast. Na afdestilleeren van de aether, is het achterblijvend sulfon twee maal omgekrystalliseerd uit water; smpt. 133°—135°.

Een grotere hoeveelheid sulfon mochten wij verder nog van Prof. H. J. Backer ontvangen, waarvoor wij hier onzen dank betuigen.

### Constitútie.

Een sterke aanwijzing voor de cyclische structuur van het sulfon was reeds door Backer en Bottema <sup>15)</sup> verkregen. Zij konden nml. het diol (formule IV op blz. 55) met Zn-poeder reduceeren tot een thiofheen-derivaat, dat aangetoond werd met de reactie van Zelinsky <sup>19)</sup>.

Aangezien voor het verder onderzoek een bewijs van de structuur noodzakelijk was, heb ik het sulfon geoxydeerd met ozon.

Hiertoe is in een oplossing van 1,5 gr. sulfon in watervrije chloroform zoolang ozon geleid, totdat niets meer opgenomen werd. Vervolgens werd het oplosmiddel in vacuum afgedampt en het achterblijvende ozonide (kleurloos, niet krystallijn) ontleed door koken met water. Hierbij trad spoedig een sterke bruinkleuring op, terwijl zich veel  $H_2SO_4$  vormde. Na neutraliseeren met  $BaCO_3$ , filtreeren en droogdampen in vacuum, bleef een taai bruine stroop achter, waaruit geen krystallijne producten af te zonderen waren.

Veel betere resultaten zijn verkregen door de ozonisatie uit te voeren in tegenwoordigheid van water. Het ozonide ontleedt dan direct nadat het gevormd wordt. Uit een onderzoek van F. G. Fischer <sup>20)</sup> volgt, dat een, als ontledingsproduct ontstaan, aldehyde dadelijk verder geoxydeerd zal worden.

Aanvankelijk werd ozon in een waterige oplossing van het sulfon geleid; de reactie verloopt dan echter zeer langzaam, waarschijnlijk tengevolge van de geringe oplosbaarheid van ozon in water. Om dit bezwaar zooveel mogelijk te voorkomen, werd later geoxydeerd in chloroform + water. Dit heeft bovendien het voordeel, dat nu ook in water onoplosbare sulfonen op deze wijze onderzocht kunnen worden.

Deze ozonisatiemethode is reeds vroeger beschreven <sup>21)</sup>; zij werd hierna ook door Strating <sup>5)</sup> met succes toegepast.

In een oplossing van 15 gr. sulfon in 200 cc. water + 30 cc. chloroform is ozon (gehalte  $\pm 3\%$ ) geleid, totdat de oplossing lichtblauw gekleurd was. De duur van de oxydatie was 14 dagen,

6 à 7 uur per dag. De 4de dag begonnen zich krystallen af te scheiden.

Na beëindiging van de ozonisatie is de vaste stof afgefiltreerd, gewicht 7,4 gr. Dezen werden omgekrystalliseerd uit chloroform; verkregen 6 gr., smpt. onder ontleding 150°. Deze stof zal verder aangeduid worden als product 1.

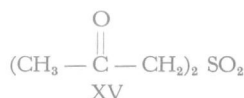
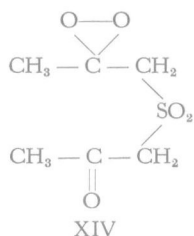
De waterige oplossing van de ozonisatieproducten (filtraat van product 1) is gedurende 2 × 24 uur continu geëxtraheerd met chloroform. Na droogdampen van het extract, woog het residu 5,3 gr., het smpt. was na 1 × omkrystalliseeren uit benzol-petroleumaether 25°—45°. 2 × omkrystalliseeren veranderde het smpt. in 40°—48°, zoodat de stof langs dezen weg niet geheel gezuiverd kon worden. Deze stof zal verder aangeduid worden als product 2.

Product 1 is moeilijk oplosbaar in water, benzol en chloroform; heeft oxydeerende eigenschappen (sterke „nablauwing”, dus peroxyde), geeft een neerslag met dinitrophenylhydrazine en verbruikt bariet onder vorming van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en aceton.

Jodometrische titratie in water: 0,1330 gr. verbruikten 13,20 cc. 1/10 N thio; berekend voor formule XIV 13,71 cc. 1/10 N.

Idem in ijsazijn; 0,1361 gr. verbruikten 13,58 cc. 1/10 N thio; berekend voor XIV 14,05 cc. (de jodometrische titraties moeten eenige dagen (2—6) staan voordat al het peroxyde omgezet is). S. gev. 16,2; ber. voor XIV 16,5.

Mol. gew. door vriespuntsverlaging van phenol kon niet bepaald worden, aangezien phenol door de stof geoxydeerd wordt (bruinkleuring).



Product 2 geeft een neerslag met dinitrophenylhydrazine, heeft zwak oxydeerende eigenschappen (vermoedelijk door verontreiniging met XIV) en wordt door bariet niet ontleed.

Door jodometrische titratie is gevonden, dat ± 2% XIV als verontreiniging aanwezig was. Deze werd verwijderd, door 2 gr.

stof gedurende 4 dagen met een aangezuurde KJ-oplossing te laten staan. Het gevormde jodium werd weggenomen met thio en de oplossing  $4 \times 24$  uur continu geëxtraheerd met chloroform. Na droogdampen van het extract en omkrystalliseeren van het residu uit benzol-petroleumaether, was het smpt.  $41^{\circ}$ — $42,5^{\circ}$ ; gewicht 1,6 gr.

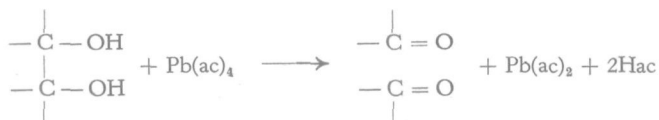
Ook het zuivere peroxyde XIV bleek in deze verbinding (XV) overgevoerd te kunnen worden. Hiertoe is 2 gr. stof gedurende 4 dagen met overmaat aangezuurde KJ-oplossing behandeld. Na continu extraheeren en omkrystalliseeren werd 1,8 gr. verkregen met smpt.  $41^{\circ}$ — $42,5^{\circ}$ ; mengsmpt. met de uit product 2 verkregen stof  $41^{\circ}$ — $42,5^{\circ}$ .

C. gev. 39,9; 39,5; ber. voor XV 40,4.

H. gev. 5,8; 5,4; ber. 5,6.

S. gev. 18,3; ber. 18,0.

Diacetonylsulfon (XV) is ook verkregen door oxydatie van het transdiol van dimethylbutadieensulfon (formule IV, bladz. 55) met loodtetraacetaat volgens Criegee<sup>22)</sup>. Deze reactie berust op de eigenschap van  $Pb(ac)_4$  1,2-diolen te splitsen volgens:



$Pb(ac)_4$  werd volgens Dimroth en Schweizer<sup>23)</sup> bereid door menie in kleine porties onder sterk roeren bij gezuiverd azijnzuur te voegen. Een bij  $25^{\circ}$  verzadigde oplossing van  $Pb(ac)_4$  is ongeveer 1/10 N. De titratie van  $Pb(ac)_4$  kan uitgevoerd worden volgens Criegee<sup>24)</sup> met KJ en thio.

Bij 2 gr. trans-diol is 250 cc. van een verzadigde  $Pb(ac)_4$ -oplossing ( $\pm 50\%$  overmaat) gevoegd. Na  $2\frac{1}{2}$  uur was nog niets van het  $Pb(ac)_4$  verbruikt; na 24 uur pas 8% van de berekende hoeveelheid. De reactiesnelheid in azijnzure oplossing is dus zeer gering, hetgeen voor een trans-diol van een vijftring ook te verwachten is<sup>22)</sup>.

Om een snellere reactie te krijgen, is nu in benzolische oplossing gewerkt. Bij 1,34 gr. diol in 200 cc. watervrije benzol werd 4,0 gr. 93,1%  $Pb(ac)_4$  gevoegd ( $\pm 15\%$  overmaat). Na 2 dagen was ongeveer 50% van het  $Pb(ac)_4$  verbruikt, daarom werd de

reactie beëindigd door  $\frac{1}{2}$  uur koken. Ter verwijdering van de loodzouten, is de gefiltreerde benzolische oplossing behandeld met verdund  $H_2SO_4$ . Na filtreren werd de benzollaag afgescheiden en ingedampt; door toevoeging van petroleumaether krystalliseerde nu 0,5 gr. vaste stof uit; smpt. na omkrystalliseeren uit benzol-petroleum-aether  $40^\circ-42,5^\circ$ , mengsmpt. met vroeger verkregen diacetylsulfon  $40^\circ-42,5^\circ$ .

Matthaiopoulos en Zaganiaris<sup>25)</sup> bereidden diacetylsulfon door oxydatie van het overeenkomstig sulfide (verkregen uit chloor-1-propanon-2 +  $Na_2S$ ) met  $KMnO_4$ . Zij beschrijven het sulfon als een witte krystallijne stof, oplosbaar in water, onoplosbaar in alcohol, aether, chloroform en benzol, smpt. boven  $550^\circ$  (!) Uit deze eigenschappen valt slechts te concludeeren, dat genoemde onderzoekers een anorganische stof in handen hebben gehad. De synthese van diacetylsulfon moest dus herhaald worden.

Hiertoe is eerst monochlooraceton bereid volgens Fritsch<sup>26)</sup> door, in tegenwoordigheid van marmer en onder toedruppelen van water, chloor in aceton te leiden. Kpt.  $118^\circ-120^\circ$ . De electrolytische bereiding uit aceton en  $HCl$  volgens Szper<sup>27)</sup> bleek met de beschikbare Pt-electroden te langzaam te verlopen, om praktisch bruikbaar te zijn.

30 gr. monochlooraceton werden volgens Matthaiopoulos en Zaganiaris<sup>25)</sup> omgezet in het sulfide, door de oplossing in 750 cc. alcohol gedurende 3 uur te koken met 50 gr.  $Na_2S$  9 aq. De alcohol werd afgedestilleerd op een waterbad en het residu, na filtreren, gedestilleerd in vacuum. Hierbij kwam echter niets van het verwachte sulfide over (kpt. volgens M. en Z.  $130^\circ-135^\circ/10$  mm), als reactieproduct bleef slechts een teerachtige massa achter.

Een beter resultaat werd verkregen bij de inwerking van  $Na_2S$  in waterige oplossing. Hiertoe is bij 17 cc. monochlooraceton in 180 cc. water, onder roeren 25 gr.  $Na_2S$  9 aq. gevoegd. De temperatuur steeg hierbij tot  $30^\circ$ ; toen de temperatuur weer begon te dalen, werd nog gedurende 45 min. in een waterbad op  $90^\circ$  verhit. De oplossing werd vervolgens continu geëxtraheerd met chloroform; uit het extract scheidde zich, bij indampen, krystallen af; smpt. na omkrystalliseeren uit benzol-petroleumaether  $41^\circ-42,5^\circ$ ; mengsmeltpunt met ozonisatieproduct  $41^\circ-42,5^\circ$ . Op deze wijze

blijkt zich dus direct het sulfon te vormen; de oxydatie heeft waarschijnlijk plaats bij verwarming op 90°.

Om ook het sulfide in handen te krijgen, werd de reactie bovendien uitgevoerd in absolute aceton. Bij 8 gr. Na<sub>2</sub>S 98/99% is 17 cc. monochlooraceton gevoegd, hierbij had geen warmteontwikkeling plaats. Na 3 dagen was de geur van monochlooraceton verdwenen en had zich vrij veel NaCl afgescheiden. Door affiltreeren van dit laatste en afdampen van de aceton is een gele olie verkregen met kpt./20 mm 115°—125°; gew. 4,5 gr.; de stof werd bij staan spoedig bruin.

S. gev. 21,6: ber. voor diacetonysulfide 21,9.

2,5 gr. van dit sulfide zijn vervolgens geoxydeerd met de berekende hoeveelheid perazijnzuur (39,5 gr. 20%); de reactie had onder warmteontwikkeling plaats, zoodat koelen noodzakelijk was. Na afdestilleeren van het azijnzuur in vacuum en omkrystalliseeren uit benzol-petroleum-aether is 1 gr. sulfon verkregen; smpt. 41°—42,5°; mengsmeltpunt met vorige portie 41°—42,5°.

De boven beschreven bepaling van de constitutie van dimethylbutadieen-sulfon werd reeds in het kort als voorloopige mededeeling gepubliceerd <sup>21)</sup>.

De ozonisatie van dimethylbutadieensulfon werd door Strating <sup>5)</sup> op een andere manier uitgevoerd.

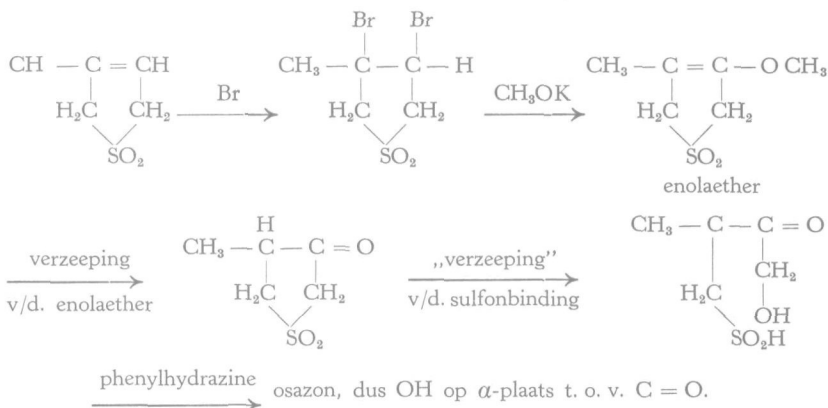
## SULFON VAN METHYL-2-BUTADIEEN-1,3 (ISOPREEN) II.

### Bereiding.

Hiervoor werd geheel het voorschrift van Eigenberger <sup>1)</sup> gevolgd. Isopreen is met de isopreenlamp (Harries) verkregen uit limoneen. De koolwaterstof werd met een verzadigde oplossing van SO<sub>2</sub> in aether gedurende 5 uur in een autoklaaf op 100° verhit. Na ontkleuren met kool en 3 × omkrystalliseeren uit water was het sulfon zuiver; smpt. 63°—64°. Door isopreen gedurende 1 week in een drukflesch te behandelen met vloeibaar SO<sub>2</sub>, in tegenwoordigheid van een kleine hoeveelheid hydrochinon, bleek een iets beter rendement verkregen te kunnen worden.

### Constitutie.

Ter beantwoording van de vraag, of de aanlegging van SO<sub>2</sub> aan isopreen een 1,2-, 3,4- of 1,4-additie is, heeft Eigenberger met isopreensulfon de volgende reacties uitgevoerd:



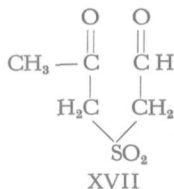
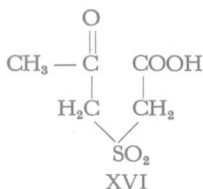
Een ten opzichte van de carbonylgroep  $\alpha$ -standige hydroxylgroep zou inderdaad niet mogelijk zijn, indien  $\text{SO}_2$  zich op de 1,2- of 3,4- plaatsen aanlegde. In conclusies uit dit reactie-schema moet echter rekening gehouden worden met de kans op intramoleculaire omlegging bij enkele reacties, terwijl een andere plaats van de dubbele binding in het cyclisch sulfon in ieder geval mogelijk blijft. Een bewijs voor de constitutie van isopreensulfon door ozonisatie was dus gewenst, vooral in verband met de constitutie-bepaling van het isomere sulfon (zie hoofdstuk „Tautomerie“)

8 gr. sulfon in 50 cc. water + 20 cc. chloroform, zijn geoxydeerd door ozon in te leiden, totdat niets meer opgenomen werd. De waterige oplossing werd vervolgens continu geëxtraheerd met chloroform. Toen na 2 dagen extraheeren de chloroform afgedampt werd, bleef als residu 1,5 gr. krystallijne stof achter, die aan de lucht zeer snel vervloede onder opname van 12% water. (Product 1)

Door voortgezette extractie met chloroform kon een verbinding verkregen worden, die aan de lucht niet vervloede, doch wel nog iets kleverig werd. Deze stof is gezuiverd door omkrystalliseeren uit droge chloroform, doch bleef een weinig hygroscopisch en nam in met waterdamp verzadigde lucht 0,2% water op. Dit tweede ozonisatie-product had geen oxydeerende of reduceerende eigenschappen, het gaf een neerslag met dinitrophenylhydrazine en reageerde zuur t.o.v. lakmoes. Het mol. gew. werd bepaald door titratie met bariet.

Mol. gew. gev. 178; ber. voor XVI 180.

S, gev. 10,5; ber. 10,8.



Het ozonisatie-product 1 vertoonde de eigenschappen van een verbinding volgens formule XVII: de stof had namelijk geen oxydeerende en wel reduceerende eigenschappen (Ag-spiegel) en gaf een neerslag met dinitrophenylhydrazine. Aangezien zuivering bezwaarlijk bleek wegens de sterk hygroscopische eigenschappen, is de aldehyde-groep geoxydeerd met overmaat versch neerslagen  $\text{Ag}_2\text{O}$  <sup>63</sup>). Hiertoe is de totale hoeveelheid stof (1,5 gr.) in 75 cc. alcohol behandeld met  $\text{Ag}_2\text{O}$  uit 5 gr.  $\text{AgNO}_3$ , eerst 24 uur in de koude, vervolgens nog een  $\frac{1}{2}$  uur op het stoombad. Na filtreren en neerslaan van opgelost Ag als  $\text{AgCl}$ , bleef een donkerbruine oplossing achter. Deze is grootendeels ontkleurd door  $3 \times$  opkoken met actieve kool en vervolgens  $3 \times 24$  uur continu ge-extraheerd met chloroform. Droogdampen van het extract gaf als residu 0,1 gr. geel gekleurde krystallen. Deze hadden geen reduceerende eigenschappen meer en reageerden zuur.

Mol. gew. door titratie met bariet, gev. 162; ber. voor XVI 180. Bij de oxydatie is het grootste deel van de stof dus verder afgebroken, zodat slechts weinig onzuiver reactieproduct afgescheiden kon worden.

Uit de resultaten van de ozonisatie volgt, dat aan isopreensulfon de structuur II (bldz. 9) toekomt.

### SULFON VAN BUTADIEEN-1,3 (BUTADIEENSULFON) III.

#### Bereiding.

De bereiding van de uitgangs-koolwaterstof butadieen stuitte aanvankelijk op verschillende moeilijkheden.

Volgens Ostromysslenski en Kielbasinski <sup>28</sup>) ontstaat butadieen met  $\pm 15\%$  rendement, indien men een mengsel van aethanal en aethanol leidt door een buis, die gevuld is met kaolien en op  $360^\circ$ — $460^\circ$  verhit wordt. De reactie zou plaats hebben volgens:



Het voorschrift voor deze bereiding werd nauwkeurig opgevolgd;



de ontstane gasvormige producten zijn opgevangen in aether, verzadigd met  $\text{SO}_2$  en door verhitting in een autoklaaf is het ontstane butadieen in het sulfon omgezet. Op deze wijze is uit 310 gr. alcohol-aldehyde mengsel 2,8 gr. butadieensulfon verkregen! Deze reactie is derhalve geen bereidingsmethode voor butadieen.

Een andere butadieen bereiding wordt beschreven door Muskat en Northrup<sup>29)</sup>. Zij gaan uit van chloor-1-butaan en chloreeren dit in dampvorm, onder invloed van licht, tot een mengsel van dichloriden. Door deze dichloriden te voeren over natronkalk, in een messingbuis op  $700^\circ$  verhit, splitst zich  $2 \text{HCl}$  af, onder vorming van butadieen. Bij de uitvoering van deze methode bleek echter, dat de buis met natronkalk door teerafzetting vrij snel verstopte, zoodat ook deze bereiding niet goed bruikbaar was.

De beste methode voor de bereiding van butadieen bleek ten slotte te bestaan in het kraken van cyclohexaan in een kwartsbuis bij ongeveer  $600^\circ$ — $700^\circ$  (Whitbey en Katz<sup>30)</sup>. De door koeling in ijs gecondenseerde vloeistof is nog eens doorgeleid, de gasvormige producten werden aanvankelijk opgevangen in een oplossing van broom in tetra of chloroform. Door voortdurend toevoegen van broom, was dit laatste steeds in kleine overmaat aanwezig. Het ontstane tetrabromide werd door destillatie gezuiverd en vervolgens met  $\text{Zn}$  gedebromeerd tot butadieen. (Thiele<sup>31)</sup>.

Het tetrabromide moet voor deze reactie langzaam gevoegd worden bij  $\text{Zn}$ -krullen in absolute alcohol. Dit werd bereikt door gebruik te maken van een toestel, dat bestemd is voor het continu extraheeren van vloeistoffen met aether. De druppelbuis werd voor ons doel geplaatst in een wijde buis, die juist in het vloeistof-reservoir van het toestel past; om de druppelbuis heen werd het vaste tetrabromide gebracht, van boven door eenige glazen kralen afgedekt; dit geheel is vervolgens in het extractietoestel geplaatst. In het kolfje voor de aether bevonden zich in overmaat  $\text{Zn}$ -krullen en kokende absolute alcohol. De condenseerende alcohol neemt voortdurend eenig tetrabromide mee, want dit is in koude alcohol weinig oplosbaar, en zoodoende ontwikkelt zich een gelijkmatige stroom butadieen, die werd opgevangen in een cariusbuis, gekoeld in een alcoholkoolzuur mengsel van  $\pm -50^\circ$ . Nadat het gecondenseerde gas met een gelijk volume vloeibaar  $\text{SO}_2$  gedurende 10 dagen in de dicht gesmolten buis bewaard was, had zich het sulfon gevormd. Dit werd gezuiverd door omkrystalliseeren uit

benzol-petroleumaether, smpt.  $64^{\circ}$ — $65,5^{\circ}$ ; het rendement ten opzichte van cyclohexaan beliep 7 tot 8%.

De voordeelen der zuivering over het tetrabromide blijken echter niet op te wegen tegen die der veel eenvoudiger bereiding van het sulfon, zonder voorafgaande zuivering. Daarom werd later het bij  $-30^{\circ}$  gecondenseerde, ruwe gas direct met vloeibaar  $\text{SO}_2$  gemengd. Het product is dan wel is waar minder zuiver, maar het kan gemakkelijk door omkrystalliseeren gereinigd worden.

De Bataafsche Petroleum Maatschappij stelde een groote hoeveelheid butadien ( $\pm 650$  gr.,  $\pm 70\%$ ), eveneens verkregen door kraken van cyclohexaan, ter mijner beschikking, waarvoor ik haar mijn oprechten dank betuig. Het sulfon werd hieruit bereid door behandelen met een gelijk vol. vloeibaar  $\text{SO}_2$  in een koperen autoklaaf.

### Constitutie.

Bij de hydreeing van butadieensulfon (zie bldz. 56) ontstaat het verzadigd cyclisch sulfon XXIV (bldz. 55); hetzelfde bereidden Grishkevich en Trokhimovskii<sup>32)</sup> door oxydatie van tetrahydrothiopheen. Hieruit volgt, dat aan butadieensulfon formule III (bldz. 9) of formule I (bldz. 36) toekomt.

Aangezien op bldz. 36 e.v. aangetoond is, dat de tweede formule aan het isomeer toekomt, blijft voor het hier besproken sulfon dus slechts de eerste structuur mogelijk.

### ADDITIE VAN $\text{SO}_2$ AAN HEXADIEEN-2,4.

Hexadien werd verkregen door dehydratie van hexeen-2-ol-4. De bereiding van deze alcohol geschiedde op de volgende wijze:

Aldol werd verkregen door condensatie van acetaldehyde. Hiervoor werd aanvankelijk het voorschrift van Kyriakides<sup>33)</sup> gevolgd: Bij 1 K.G. versch gedestilleerd acetaldehyde onder roeren en koelen op  $0^{\circ}$ — $5^{\circ}$ , langzaam voegen 20—25 cc. 10% NaOH opl. Na 1 uur roeren bij  $4^{\circ}$ — $5^{\circ}$  moet men zwak aanzuren met wijnsteenzuur, en het zout affiltreeren na toevoegen van aether. Af-dampen van de aether en het onveranderd aldehyde geeft 70—80% ruw aldol.

Volgens dit voorschrift verkreeg ik nooit meer dan  $\pm 5\%$  aldol; de rest van het aldehyde bleef onveranderd! Ook met loodhydroxyde als katalysator, volgens het voorschrift van Zelinsky en Wolkowski<sup>34)</sup>, was het resultaat even onbevredigend.

Aangezien ook andere doeleinden crotonaldehyde eischten, werd de aldolcondensatie met loog als katalysator vele malen herhaald. Eén keer is op de volgende wijze een behoorlijk resultaat bereikt: Na toevoeging van 50 cc. 10% KOH aan 2 L. acetaldehyde bij 15°, bleef het reactiemengsel 1 nacht staan bij kamertemperatuur; destillatie leverde  $\pm 30\%$  aldol, terwijl  $\pm 40\%$  van het aldehyde onveranderd teruggewonnen kon worden. Hiertegenover staat echter, dat bij 8 andere pogingen nooit meer dan 5—10% aldol ontstond, terwijl verder onveranderd aldehyde overbleef. Bij deze pogingen diende zoowel gedestilleerd als ruw aldehyde tot grondstof, en daaraan werd tot 300 cc. KOH per Liter aldehyde toegevoegd. Noch gedurende 10 dagen staan van het mengsel, noch gedurende 80 uur koken onder terugvloeiing, verbeterde het rendement. In al deze gevallen blééf de vloeistof alkalisch reageeren; slechts één maal kwam het voor, dat een mengsel van 225 cc. KOH per L. aldehyde na 1 nacht staan zuur reageerde ten opzichte van lakmoes. Na toevoeging van meer KOH (tot 400 cc./L.), en afscheiden van het water door aether, bleef als residu van het afdampen van de aether 40% aldol achter; paraldehyde kon niet aangetoond worden.

Tenslotte is bij 3 proeven een bruikbaar resultaat verkregen, door bij 1 L. aldehyde, behalve 250 cc. 10% KOH, ook nog te voegen vele anorg. zouten en eenige org. zuren, alkolen, ketonen enz.! Op deze wijze kon na 24 uur staan een rendement van  $\pm 30\%$  bereikt worden, terwijl  $\pm 50\%$  telkens onveranderd teruggewonnen werd.

De bestendigheid van het hier gebruikte acetaldehyde — het verharst niet door een gelijk volume KOH 2 N.! — is in tegenpraak met alle gegevens uit de literatuur. Een verklaring van dit afwijkend gedrag kan nog niet gegeven worden; zij vereischt een systematisch onderzoek van de samenstelling van het hier gebruikte handelsproduct en van de invloed van verschillende katalysatoren op de reactie tusschen KOH en acetaldehyde.

Uit het ruw aldol is buteen-2-al-4 (crotonaldehyde) bereid volgens Kyriakides<sup>33</sup>), door wateronttrekking met aluminiumphosphaat als katalysator (4 gr./K.G. aldol); kpt. 98°—102°.

Hexeen-2-ol-4 werd verkregen volgens Reif<sup>35</sup>) uit de reactie van buteen-2-al-4 met  $C_2H_5MgBr$ ; kpt. 133°—135° (onder geringe ontleding).

Aan hexeen-2-ol-4 werd vervolgens water onttrokken met  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bij  $400^\circ$ — $450^\circ$  <sup>33</sup>); het gevormde hexadien-2,4 kookte bij  $78^\circ$ — $82^\circ$ .

Na  $5\frac{1}{2}$  uur in een autoklaaf verhitten op  $100^\circ$ , had zich uit hexadien-2,4 en  $\text{SO}_2$  (opgelost in aether) geen additie-verbinding gevormd; als reactieproduct was een zwarte teerachtige massa ontstaan, waaruit geen gekrystalliseerde stof afgescheiden kon worden.

#### ADDITIE VAN $\text{SO}_2$ AAN DIPHENYL-1,4-BUTADIEEN-2,3.

Trans,trans-diphenyl-1,4-butadien-2,3 werd bereid volgens Kuhn en Winterstein <sup>76</sup>) door condensatie van phenylazijnzuur met kaneelaldehyde in tegenwoordigheid van azijnzuuranhydride en loodoxyde; smpt.  $148^\circ$ — $150^\circ$ .

Deze trans,trans-verbinding werd door ultraviolette belichting in benzolische oplossing niet in een cis,trans-, of cis,cis-verbinding omgezet (zie Stoermer <sup>36</sup>).

De koolwaterstof veranderde niet door inwerking van vloeibaar  $\text{SO}_2$  bij kamertemperatuur (1 week), of door verhitten met  $\text{SO}_2$  in aether in een autoklaaf (6 uur).

#### ADDITIE VAN $\text{SO}_2$ AAN CIS,CIS-BUTADIEEN-2,-3-DICARBONZUUR-1,4. (CIS,CIS-MUCONZUUR).

Dit zuur werd verkregen door oxydatie van phenol met perazijnzuur volgens Böeseken en Engelberts <sup>37</sup>); smpt.  $286^\circ$ — $288^\circ$ .

$\text{SO}_2$  werd niet geaddeerd bij verhitting van een aetherische oplossing in een autoklaaf op  $100^\circ$  (5 uur).

#### 2) $\Delta\beta$ - en $\Delta\gamma$ -ONVERZADIGDE SULFONEN.

##### SULFINEZUREN.

Böeseken en v. Ockenburg <sup>38</sup>) maakten voor de bereiding van methylsulfinezuur gebruik van de methode van Rosenheim en Singer <sup>7</sup>). Het voorschrift luidt als volgt:

In een oplossing van  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in aether leidt men droog  $\text{SO}_2$ ; de reactie heeft plaats onder sterke warmteontwikkeling, zoodat koeling vereischt is. Door verzadigen met  $\text{SO}_2$  ontstaat een krystalijne massa; deze ontleedt men met water tot het Mg-zout van sulfinezuur. Door de waterige oplossing te behandelen met een kleine overmaat soda en  $\text{MgCO}_3$  af te filtreren kan het Na-zout verkregen worden.

Deze bereiding hebben wij  $4 \times$  geprobeerd, doch steeds zonder succes. Oxydatie door zuurstof uit de lucht moet als één van de oorzaken van deze mislukking beschouwd worden.

Rothstein<sup>8)</sup> beschrijft de bereiding van benzylsulfinezuur volgens hetzelfde principe uitgaande van benzylchloride. Uit de waterige oplossing van het Mg-zout scheidt hij het sulfinezuur af door aanzuren met HCl en extraheeren met aether. Het Na-zout is dan te verkrijgen uit het vrije zuur + NaOH.

Ook deze bereiding is twee maal mislukt. Een belangrijke verbetering werd echter verkregen door vanaf de ontleding (van  $\text{RSO}_2\text{MgCl}$ ) met water de bewerkingen in een stikstof-atmosfeer uit te voeren. Het zuur werd in het Na-zout omgezet, door de aetherische oplossing te schudden met zooveel verdunde NaOH oplossing, dat phenolphthaleine juist rose werd (stikstof!). Het water werd voor het grootste deel afgedampt in vacuum en verder verwijderd in een vacuum-exsiccator (3 mm.). De noodzakelijkheid om de bereiding met zooveel voorzorgen uit te voeren, blijkt wel uit het feit, dat het verkregen sulfinaat, indien het nog eenigszins vochtig is, aan de lucht snel oxydeert onder zelfverwarming.

Op de zelfde wijze is Na-phenylsulfinaat verkregen; dit is echter veel bestendiger dan benzylsulfinaat en wordt aan de lucht slechts langzaam geoxydeerd.

Tenslotte werd nog een poging gedaan om, met inachtneming van de bovenbeschreven voorzorgsmaatregelen, methylsulfinaat te maken (uitgaande van  $\text{CH}_3\text{J}$ ). Gedurende de bereiding, met name bij het aanzuren, trad echter  $\text{J}_2$ -afscheiding op. Door neutraliseeren met loog verdween de bruine kleur weer; bij de reactie met allylbromide (zie bldz. 24) werd echter weer meer  $\text{J}_2$  dan sulfon gevormd, zoodat dit laatste niet afgezonderd kon worden. Uitgaande van  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  werd op dezelfde wijze een beter resultaat verkregen. Bij de destillatie van aethylsulfonyl-1-propeen-2 (kpt.  $120^\circ$ — $130^\circ/3$  mm) trad echter eenige ontleding op, zoodat de zuivering niet goed uitvoerbaar was.

#### BENZYLSULFONYL-1-PROPEEN-2 (BENZYL-ALLYLSULFON) IV.

##### Bereiding.

Het sulfon werd verkregen door verhitting van Na-benzylsulfinaat en allylbromide<sup>39)</sup> in absolute alkohol volgens het voorschrift van Rothstein<sup>8)</sup>; smpt.  $64^\circ$ — $65^\circ$ .

## Constitutie.

Door ozonisatie bewees Rothstein<sup>8)</sup>, dat de dubbele binding ten opzichte van de sulfongroep zich op de  $\beta$ -plaats bevindt.

## BENZYLSULFONYL-1-BUTEEN-3 V.

### Bereiding.

Dit sulfon ontstaat uit broom-1-buteen-3 en Na-benzylsulfinaat. Broom-1-buteen-3 wordt bereid uit buteen-1-ol-4, dat ontstaat uit de inwerking van formaldehyde op de Grignard-verbinding van allylbromide. Indien men allylbromide echter voegt bij de berekende hoeveelheid Mg in aether, ontstaat onder de gebruikelijke omstandigheden voor een Grignard-reactie vrijwel uitsluitend hexadien-1,5 (diallyl) en geen allyl-MgBr. Deze laatste verbinding kan slechts verkregen worden, indien allylbromide zeer langzaam onder sterk roeren gevoegd wordt bij een groote overmaat Mg in veel aether (Gilman en Mc. Glumphy<sup>30)</sup>).

De bereiding van allyl-MgBr werd als volgt uitgevoerd: In een 2 L. 3-halskolf met kwikroeder, druppeltrechter en terugvloei-coeler werd gebracht 120 gr., in een kruisslagmolen gemalen en boven  $\text{CaCl}_2$  gedroogde Mg-krullen + 12,5 gr. gemalen Mg, geactiveerd volgens Gilman en Kirby<sup>41)</sup> (totaal  $\pm 5$  mol. Mg), en 300 cc. absolute aether. Onder sterk roeren werd hierbij gedruppeld 182 gr. ( $1\frac{1}{2}$  mol.) allylbromide in 900 cc. absolute aether (totaal  $\pm 11$  mol. aether). De toevoeging duurde  $\pm 7$  uur. Door titratie met zuur (zie Gilman en medew.<sup>42)</sup>) bleek, dat allyl-MgBr ontstaan was met een rendement van 90—100%.

In deze oplossing werd, onder sterk roeren, gasvormig formaldehyde — verkregen door verhitting van paraformaldehyde<sup>43)</sup> — geleid, totdat de reactie op Grignard-verbinding met Michlerschketon volgens Gilman en Schulze<sup>44)</sup> negatief was geworden.

Vervolgens werd de additieverbinding onder goed roeren op ijs uitgegoten. Na toevoeging van 100 gr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werd de aether afgedestilleerd en de waterige oplossing aan stoomdestillatie onderworpen. Het destillaat ( $\pm 1700$  cc.) werd verzadigd met  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en 5  $\times$  uitgeschud met telkens 250 cc. aether. Uit het, met waterig  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gedroogd, extract werd de aether op een waterbad afgedestilleerd. Het residu kon verder gedroogd worden door destillatie met benzol.

Verkregen 31,3 gr. (29%) buteen-1-ol-4, kpt.  $112^\circ$ — $114^\circ$ .

Deze alcohol was reeds door Juvala <sup>45</sup>) bereid uit Mg, allylbromide en trioxymethyleen (rendement 26%).

Broom-1-buteen-3 werd verkregen door inwerking van PBr<sub>3</sub> op buteen-1-ol-4; deze omzetting geschiedde in tegenwoordigheid van pyridine, om HBr aanlegging te voorkomen (zie Juvala <sup>45</sup>). Kpt. 95°—99°, gew. 24 gr.

Uit het bromide ontstaat benzylsulfonyl-1-buteen-3 door verhitten met Na-benzylsulfaat (Rothstein <sup>8</sup>). Door omkrystalliseeren uit benzol-petroleumaether is 9,5 gr. sulfon verkregen met smpt. 82°—83°. Later bleek, dat het gebruikte sulfaat nogal veel verontreinigingen bevatte; het bereiken van een beter rendement moet dus mogelijk zijn.

#### Constitutie.

In een oplossing van 1,2 gr. sulfon in chloroform-water werd zoolang ozon geleid, tot niets meer opgenomen werd. Het in chloroform en water slecht oplosbare ozonisatieproduct werd afgefiltreerd en omgekristalliseerd uit aceton-benzol; smpt. 172°—173°. Deze stof had zure eigenschappen en gaf geen neerslag met p-nitrophenylhydrazine.

Mol. gew. door titratie met bariet, gev. 228; ber. voor benzylsulfonyl-1-aethaancarbonsuur-2 228.

Smpt. en oplosbaarheid van dit zuur zijn in overeenstemming met die van het homoloog met een C-atoom minder (zie bldz. 27).

#### DI(BENZYLSULFONYL)-1,4-BUTEEN-2 VI.

#### Bereiding.

Het uitgangproduct dibroom-1,4-buteen-2 is verkregen volgens Farmer, Lawrence en Thorpe <sup>46</sup>), door bij een oplossing van butadien in droge chloroform de berekende hoeveelheid Br te voegen onder koeling in ijs en zout. Het 1,4-dibromide is van het 1,2-isomeer gescheiden door 2 × omkrystalliseeren uit petroleum-aether.

Door verhitting van 21,5 gr. van dit, nog niet geheel zuiver, dibromide met 39 gr. K-benzylsulfaat in 75 cc. absolute alcohol, werd het sulfon bereid. Deze stof was niet of zeer weinig oplosbaar in water, alcohol, benzol, chloroform en koude ijsazijn, doch goed oplosbaar in warme ijsazijn, sterk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en HNO<sub>3</sub> s.g. 1,4; ook hieruit is zij zonder verandering weer af te scheiden door ver-

dunning met water. Smpt. na omkrystalliseeren uit ijszijn  $204^{\circ}$ — $205^{\circ}$ ; opbrengst 17 gr.

S. gev. 17,7; ber. 17,6.

#### Constitutie.

In een suspensie van het sulfon in water-chloroform werd ozon geleid. De ozonisatie-producten waren slecht oplosbaar, zoowel in chloroform als in water; zij reageerden zuur en reduceerden een ammoniakale  $\text{Ag}_2\text{O}$ -oplossing.

Uit een oplossing in 30% ijszijn scheidde zich met p-nitrophenylhydrazine een hydrazon af; smpt.  $195^{\circ}$ — $195,5^{\circ}$ . Rothstein <sup>8)</sup> kreeg dit zelfde hydrazon uit p-nitrophenylhydrazine en benzylsulfonyl-1-aethanal; zooals te verwachten was, is dit aldehyde dus bij de ozonisatie ontstaan.

Door gefractioneerde krystallisatie uit benzol kon uit het ruwe ozonisatieproduct nog een zuur afgescheiden worden met smpt.  $135^{\circ}$ — $136^{\circ}$ . Lesser en Mehrlander <sup>47)</sup> geven als smpt. van het hier te verwachten benzylsulfonyl-methaancarbonsuur op  $137^{\circ}$ .

Mol. gew. door titratie, gev. 217; ber. 214.

S. gev. 14,6; ber. 14,9.

Hiermede is de structuur van de disulfonyl-verbinding bewezen.

#### DI(BENZYLSULFONYL)-1,4-METHYL-2-BUTEEN-2 VII.

#### Bereiding.

Dibroom-1,4-methyl-2-buteen-2 werd bereid door bromeering van een oplossing van isopreen in chloroform bij  $-25^{\circ}$ . Het 1,4-dibromide werd gezuiverd door destillatie.

Uit 30 gr. dibromide en 50 gr. K-benzylsulfinaat in 100 cc. absolute alcohol ontstond 21 gr. sulfon; smpt.  $174^{\circ}$ — $174,5^{\circ}$ . De oplosbaarheid is ongeveer dezelfde als van di(benzylsulfonyl)-1,4-buteen-2.

S. gev. 16,8; ber. 16,9.

#### Constitutie.

Deze werd wederom bepaald door ozonisatie in chloroform-water. De ozonisatie-producten waren beter in chloroform oplosbaar, dan die van de vorige disulfonylverbinding.

De chloroformlaag leverde, na droogdampen in vacuum, een vaste stof; deze werd omgekrystalliseerd uit benzol-petroleum-



aether; smpt. 86°—88°. Wahl <sup>48</sup>) geeft als smpt. voor het, hier te verwachten, benzylsulfonyl-1-propanon 89°. De verbinding gaf met p-nitrophenylhydrazine een hydrazon (smpt. 202°—203°) en had geen reduceerende eigenschappen.

S. gew. 15,0; ber. voor benzylsulfonyl-1-propanon 15,2.

Het niet opgeloste deel van de ozonisatie-producten reageerde zuur, gaf een neerslag met p-nitrophenylhydrazine en had zeer weinig reduceerende eigenschappen. Door neutraliseeren van het aanwezige zuur, kon dit echter, evenmin als het keton, zuiver verkregen worden.

Door het aantonen van benzylsulfonyl-1-propanon is de constitutie bewezen.

#### PHENYLSULFONYL-1-BUTEEN-2 VII.

##### Bereiding.

Phenylallylsulfon werd op dezelfde wijze bereid als benzylallylsulfon (bldz. 24). De zuivering geschiedde door destillatie in kathodevacuum, kpt.  $\pm$  135°; smpt. 13°—14°. Troeger en Hinze <sup>49</sup>) hebben deze verbinding in onzuivere toestand onderzocht en konden er dus geen smpt. van opgeven.

##### Constitutie.

Naar analogie van benzylallylsulfon volgt deze uit de synthese.

#### 3) $\Delta^{\alpha}$ -ONVERZADIGDE SULFONEN.

#### AETHEENYLSULFONYL-AETHEEN IX.

##### Bereiding.

Uitgangsstof voor deze bereiding was di(chlooraethyl)sulfoxyde. Dit werd tot sulfon geoxydeerd met chroomzuur volgens Helfrich en Reid <sup>50</sup>); smpt. na omkrystalliseeren uit alcohol 55°—56°.

Aan di(chlooraethyl)sulfon werd, volgens het voorschrift van Kretov <sup>10</sup>), 2 HCl onttrokken, door een alcoholische oplossing te koken met Zn stof. De opbrengst bleek echter belangrijk minder te zijn dan Kretov opgeeft: Uit 10, resp. 20 gr. di(chlooraethyl)sulfon werd alleen polymeer en geen divinylsulfon verkregen. Uitgaande van 75 gr. ontstond slechts 3 gr. divinylsulfon (kpt. 110°/13 mm) naast veel polymeer, terwijl uit Kretov's opgave een opbrengst van  $\pm$  25 gr. volgt.

Aangezien de geheele beschikbare hoeveelheid van het sulfon voor de oxydaties noodig was, kon de constitutie niet bepaald worden.

Voor zoover uit het referaat afgeleid kon worden, is dit ook door Kretov nog niet gedaan; men vindt slechts de beschrijving van een aantal nieuwe verbindingen, die uit divinylsulfon ontstaan *kunnen* zijn. Het is dus niet geheel zeker of de verkregen stof werkelijk divinylsulfon is.

#### BENZYLSULFONYLAETHEEN X.

##### Bereiding.

Door 50 gr. aethyleenbroomhydrine en 50 gr. Na-benzylsulfaat in 125 cc. absolute alcohol gedurende 12 uur te koken, is benzylsulfonyl-1-aethanol-2 bereid. Smpt., na omkrystalliseeren uit benzol, 70°—73°; gewicht 21,5 gr.

Deze verbinding werd in chloroform-oplossing met 22,5 gr.  $\text{PCl}_5$  behandeld. Het hierbij gevormde benzylsulfonyl-1-chloor-2-aethaan smolt, na  $1 \times$  omkrystalliseeren uit aceton-petroleum-aether, bij 90°—97°; verkregen 15,5 gr. Deze stof is niet verder gezuiverd, doch direct verder verwerkt.

Met pyridine kan aan dit chloride geen HCl onttrokken worden; het bleek namelijk dat de pyridine werd aangelegd. Dit komt overeen met het, door Lawson en Reid <sup>51)</sup> gevonden, gedrag van di(chlooraethyl)sulfide, -sulfoxyde en -sulfon t.o.v. pyridine en alifatische aminen.

Bij koken met Zn stof (Kretov <sup>10)</sup> ontstond slechts polymeer en geen benzylvinylsulfon. Deze laatste verbinding kan langs deze weg dus niet bereid worden.

#### BENZYLSULFONYL-1-PROPEEN-1 XI.

##### Bereiding.

Dit sulfon werd bereid volgens het voorschrift van Rothstein <sup>8)</sup>: Uit benzylmercaptide en chloor-1-propanol-2 (propyleenchloorhydrine) werd eerst het benzyl-hydroxypropylsulfide gemaakt \*); door oxydatie met  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ijsazijn werd dit sulfide tot een sulfon geoxydeerd. In dit laatste is de OH-groep vervangen door Cl met  $\text{PCl}_5$  in chloroform. Door aan benzylsulfonyl-1-chloor-2-propaan

\*) Kpt. 155°—156°/13 mm; het door Rothstein opgegeven kpt. is waarschijnlijk een drukfout.

HCl te onttrekken met pyridine, werd het onverzadigd sulfon verkregen; smpt.  $83^{\circ}$ — $84^{\circ}$ .

Constitutie.

Deze werd door Rothstein <sup>8)</sup> bewezen door oxydatie met ozon.

## THIOPHEENSULFON XII.

Oxydatie van thiopheen met perazijnzuur.

Deze oxydatie werd door van Meeuwen <sup>12)</sup> uitgevoerd met verschillende hoeveelheden geconcentreerd perazijnzuur.

Een eventueel ontstaan „sulfon” met kpt.  $\pm 130^{\circ}$  heeft hij echter niet aan kunnen toonen, noch kunnen afzonderen, aangezien hij het reactieproduct trachtte te verkrijgen door de oplossing droog te dampen in vacuum. Het was dus gewenscht deze oxydatie te herhalen.

Bij 10 gr. thiopheen in 250 cc. ijsazijn werd 85 cc. 22%-ig perazijnzuur gevoegd; hierbij ontwikkelt zich geen warmte. Na 18 dagen staan was in de bruin gekleurde oplossing nog een zeer kleine hoeveelheid perzuur aanwezig. Door uitvriezen (tot  $-5^{\circ}$ ) werd vervolgens de grootste hoeveelheid azijnzuur verwijderd. Na toevoeging van water aan het residu, werd de rest van het azijnzuur met  $\text{BaCO}_3$  weggenomen (hierbij bleek, dat een weinig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gevormd was). De achterblijvende waterige oplossing is ontkleurd met kool en  $4 \times$  uitgeschud met aether. De aether werd op een waterbad door een spijkeropzet afgedestilleerd, het residu bevatte geen fractie met kpt.  $\pm 130^{\circ}$ . Eventueel bij deze oxydatie ontstane hooger kokende verbindingen konden niet onderzocht worden, aangezien het residu, bij de poging om een fractie van  $130^{\circ}$  af te zonderen, door de sterke verhitting onder bruinkleuring gedeeltelijk ontleedde en gedeeltelijk polymeriseerde.

Om deze niet-vluchtige reactieproducten af te kunnen zonderen, werd een nieuwe portie van 10 gr. thiopheen geoxydeerd. De grootste hoeveelheid ijsazijn werd wederom door uitvriezen verwijderd en het residu in water uitgegoten. De waterige vloeistof werd vervolgens geëxtraheerd met chloroform. Na droogdampen van het extract bleef een bruine stroop achter, die na lang krassen met een glasstaaf troebel werd. Bij behandeling met koude alcohol lostte de stroop op, terwijl een witte stof over bleef. Deze laatste

kon omgekristalliseerd worden uit alcohol, hierdoor werden kleurloze naaldjes verkregen met smpt.  $176^{\circ}$ — $177^{\circ}$  (onder ontleding); gewicht ca. 170 mgr.

S. gev. 28,1, 28,0; ber. voor XII 27,6.

Waar de bovenbeschreven methode voor de bereiding van thiopheensulfon dus niet in aanmerking komt, werd getracht dit sulfon te verkrijgen door:

Onttrekken van 2 HBr aan het dibromide van butadieensulfon.

Als HBr onttrekkende stoffen komen in aanmerking: KOH in 1 N waterige oplossing en pyridine en diaethylamine in verschillende oplosmiddelen.

Bij inwerking van KOH had de reactie onder vrij sterke warmteontwikkeling plaats en ontleedde een belangrijk deel van de stof onder vorming van teerachtige producten. Met pyridine kokend werd de oplossing direct zwart. Met diaethylamine in aether was weinig, in benzol vrijwel geen geelkleuring waar te nemen.

Als reactieproducten werden aanvankelijk slechts verkregen krystallen, die bij  $200^{\circ}$  zonder te smelten begonnen te ontleden, en een dikke olie, die zelfs in kathodevacuum niet gedestilleerd kon worden en bij ca.  $100^{\circ}$  overging in een zwarte teer.

Deze reactieproducten werden op de volgende manieren afgezonderd:

35 gr. dibromide werden gevoegd bij 275 cc. N KOH (10% overmaat). De temperatuur liep snel op tot  $60^{\circ}$ , daarom is gekoeld in ijs; de oplossing werd zwart. Na affiltreren van teerachtige producten werd het filtraat uitgeschud met aether, afdampen van de aether leverde bovengenoemde olie (ca. 5 gr.) en krystallen (ca. 0,2 gr.).

Wanneer bij 30 gr. dibromide in 100 cc. aether langzaam 18 gr. diaethylamine gevoegd werd, terwijl door koeling de temperatuur beneden  $30^{\circ}$  gehouden werd, sloeg diaethylamine-hydrobromide neer. Filtreren en droogdampen van het filtraat gaf  $\pm$  6 gr olie en 1 gr. krystallen. Bij oplossen van het hydrobromide in water bleef nog een hoeveelheid van deze krystallen achter.

De waterige oplossing kleurde zich bruin en gaf bij continu extractie met aether een donkerbruin extract, waaruit door indampen een bruine taaie massa werd afgescheiden (polymeër).

In benzolische oplossing was het verloop van de reactie hetzelfde.

De verkregen krystallijne verbinding bleek niet of bijna niet oplosbaar in water en organische oplosmiddelen. De verkregen hoeveelheid kon nooit opnieuw opgelost worden in de hoeveelheid oplosmiddel waaruit hij afgescheiden was. De stof schijnt dus gedurende de bewerking te ontstaan. De krystallen bevatten geen anorganische stof, N of Br, doch wel S.

Wegens de geringe oplosbaarheid kon het mol. gew. niet bepaald worden, waarschijnlijk is de verbinding echter een polymeer. S. gev. 21,5; ber. voor XIII 21,8.

De olie was geel gekleurd en dik vloeibaar en goed oplosbaar in chloroform en alcohol, doch weinig in water, aether en benzol. De chloroformische oplossing verbruikte geen Br. Door behandelen met alcohol werd er soms nog een kleine hoeveelheid krystallen uit afgezonderd. Daar de zuivering niet mogelijk was, is er geen analyse van verricht. Vermoedelijk is de stof een polymeer.

Om althans gedurende een deel van de bewerking eventuele oxydatie en polymerisatie zooveel mogelijk te voorkomen, is ten slotte gewerkt in een absolute benzolische oplossing, in stikstof-atmosfeer en in tegenwoordigheid van hydrochinon. Na affiltreren van het onoplosbare aminezout, is de benzol door een spijkeropzet afgedestilleerd uit een waterbad. Bij verdere verhitting van het residu destilleerde een vloeistof over met een niet constant kookpunt in de buurt van 100°, die zich in twee lagen scheidde. De onderlaag bestond grootendeels uit benzol, de bovenlaag was het reactieproduct. Op deze wijze is uit 30 gr. dibromide  $\pm 2,5$  gr. vloeistof verkregen. Door gefractioneerde destillatie kon hieruit een stof afgescheiden worden met kpt. 50°—60°/31 mm; gewicht 0,3 gr.

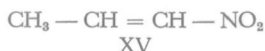
S. gev. 2,5; 2,2.

## § II. NITROPROPENEN.

De beide nitropropenen zijn bereid volgens de in de literatuur opgegeven voorschriften. Dat het inderdaad twee verschillende verbindingen zijn, kan niet uit hun kookpunten afgeleid worden, deze verschillen slechts weinig. Deze zelfde moeilijkheid doet zich voor bij de dibromiden; hier vonden wij echter een belangrijk verschil in de brekingsindices. Schmidt en Rutz<sup>52)</sup> trachtten de structuur van nitro-1-propeen-1 (XV) aannemelijk te maken door

te wijzen op het feit, dat deze verbinding een exaltatie in de mol. refractie vertoont. Deze exaltatie zou veroorzaakt worden door de conjugatie van de C = C en N = O bindingen. Dat een dergelijke conjugatie werkelijk een exaltatie veroorzaakt, is echter nooit bewezen; bovendien werd niet nagegaan of nitro-1-propeen-2 een normale mol. refractie vertoont.

Behalve uit de synthese is hier echter ook uit de grootte van de oxydatiesnelheden (zie bldz. 69) een conclusie te trekken betreffende de structuur. Aan de verbinding, die het snelst oxydeert zal zeer waarschijnlijk formule XIV toekomen.



#### NITRO-1-PROPEEN-2 (XIV).

Deze stof werd volgens het voorschrift van Henry <sup>53)</sup> bereid uit allylbromide en AgNO<sub>2</sub>. Kpt. 125°—128°/760 mm; 47°—50°/25 mm.

#### NITRO-1-PROPEEN-1 (XV).

Voor de bereiding van deze verbinding werd het voorschrift van Schmidt en Rutz <sup>52)</sup> gevolgd. Als uitgangsstof dient hier nitro-1-propanol-2, verkregen door condensatie van nitromethaan en acetaldehyde met K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> volgens Henry <sup>54)</sup>. Deze alcohol werd met acetylchloride overgevoerd in de overeenkomstige ester. Door hieraan azijnzuur te onttrekken met KHCO<sub>3</sub> of Na-acetaat ontstond nitro-1-propeen-1; kpt. 52°—54°/25 mm.

### § III. DIVERSEN.

#### VINYLAZIJNZUUR.

Dit zuur werd bereid door verzeeping van allylcyanide <sup>74)</sup> met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> volgens Boorman, Linstead en Rydon <sup>75)</sup>. Kpt. 69°/17 mm.

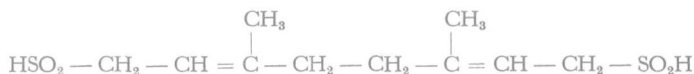
#### ALLYLBROMIDE.

Dit werd bereid uit allylalkohol volgens het voorschrift in Organic Synthesis <sup>39)</sup>.

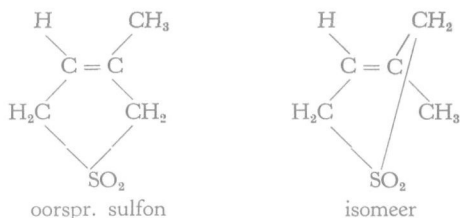
## HOOFDSTUK II.

### TAUTOMERIE VAN DE SULFONEN.

Door ultraviolette belichting van isopreensulfon in alkalische oplossing, verkreeg Eigenberger <sup>1)</sup> een isomeer sulfon, waarvan hij de constitutie trachtte te bepalen door het in absolute aether met kalium te splitsen tot een sulfinezuur. Zoowel uit het oorspronkelijke sulfon, als uit het isomeer, ontstond op deze wijze hetzelfde zuur, nml.:



Hieruit concludeerde hij, dat de omlegging een cis-trans-omlegging is en de dubbele binding zich in beide sulfonen op dezelfde plaats bevindt:



Bij de, door Eigenberger toegepaste, constitutie bepaling is omlegging gedurende de reactie niet uitgesloten. Bovendien is de opvatting van Eigenberger zeer onwaarschijnlijk, omdat de stabiliteit van het isomeer in strijd is met de zeer groote ringspanning, die hier op zou moeten treden.

Op grond van theoretische overwegingen hebben Ingold en Rothstein <sup>55)</sup> afgeleid, dat sterke positieve substituenten, zooals  $\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$  en  $\text{—SO}_2\text{R}$ , in tegenwoordigheid van KOH in staat zijn het drie-koolstof-systeem  $\text{C} - \text{C} = \text{C}$  te activeren, zoodat tautomere omlegging plaats vindt. Zij bewezen dit voor de eerste groep;

voor de tweede groep is dit aan Rothstein<sup>8)</sup> niet gelukt, doordat de dubbele binding H—OH aanlegt.

Ook de omlegging van isopreensulfon zou veroorzaakt kunnen worden door het instellen van een tautomeer evenwicht; in dat geval zou niet de ultraviolette bestraling, doch de aanwezigheid van KOH essentieel zijn. Het isopreensulfon wordt in tegenwoordigheid van  $\frac{1}{2}$ N KOH inderdaad ook in het donker in drie dagen voor een belangrijk deel in zijn isomeer omgezet, zooals blijkt uit tabel I. Belichting versnelt de omlegging slechts. Zoowel van oorspronkelijk sulfon uitgaande, als van isomeer, wordt hetzelfde evenwicht bereikt (8—9% oorspr. sulfon), onafhankelijk van belichting.

TABEL I.

Katalysator.	temperatuur.	uitgangs- sulfon.	tijd.	licht.	% oorspr. sulfon.
$\frac{1}{2}$ N KOH	30°	isopreen-	1 uur	+	50%
„	30°	„	4 $\frac{1}{2}$ uur	+	12 $\frac{1}{2}$ %
„	20°	„	3 dagen	—	12 $\frac{1}{2}$ %
„	20°	„	9 dagen	—	8 $\frac{1}{2}$ %
„	30°	isomeer-	6 uur	+	9%
„	35°	isopreen-	4 $\frac{1}{4}$ uur	—	24%
0,1N KOH	30°	„	4 $\frac{1}{2}$ uur	—	95%

Onder dezelfde omstandigheden is ook butadieensulfon in tautomeer evenwicht met zijn isomeer. De omkeerbaarheid van dit evenwicht kon aangetoond worden; de ligging is echter niet te bepalen, doordat, als nevenreactie, de dubbele binding H—OH addeert. Ook hier wordt de omlegging door belichting versneld, en meer versneld dan de hydratatie; in het donker ontstaat nml. meer hydroxyverbinding en minder isomeer.

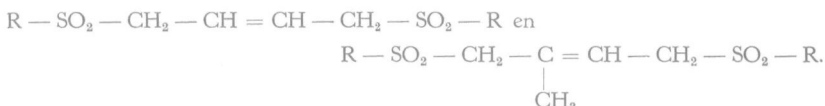
Bij dimethylbutadieensulfon bleek een tautomere omlegging of hydratatie onder dezelfde omstandigheden niet op te treden.

Naar aanleiding van de, gedurende dit onderzoek verschenen, publicatie van Rothstein<sup>8)</sup>, waarin deze mededeelt, dat sulfonen van het type R — SO<sub>2</sub> — CH<sub>2</sub> — CH = CH<sub>2</sub> en R — SO<sub>2</sub> — — CH = CH — CH<sub>3</sub>, in tegenwoordigheid van KOH of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,



H—OH aan de dubbele binding aanleggen, werd de invloed van ultraviolette belichting op deze reactie nagegaan. Het bleek, dat ook onder deze omstandigheden geen isomeer af te zonderen is.

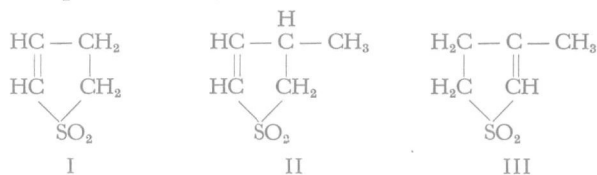
Tenslotte zijn nog verbindingen onderzocht, die, wat betreft de ligging van de dubbele binding t.o.v. SO<sub>2</sub>, een zekere gelijkenis vertoonen met de cyclische sulfonen afgeleid van butadieen (dubbele binding aan twee zijden op β-plaats t.o.v. SO<sub>2</sub>), nml.:



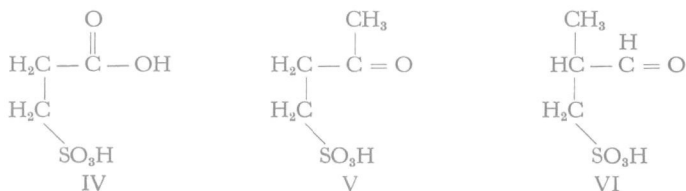
Deze sulfonen blijken onder invloed van KOH grootendeels te polymeriseeren, terwijl een kleine hoeveelheid van een H—OH additie-product afgezonderd kon worden. Van tautomere omlegging bleek niets.

#### CONSTITUTIE VAN DE ISOMEREN.

Voor het isomere butadieensulfon is slechts één formule mogelijk, nml. I; van isopreensulfon zijn twee isomeren denkbaar, nml. II en III. Inplaats van, zooals Eigenberger deed, het oorspronkelijk sulfon en zijn isomeer resp. te noemen sulfon-A en sulfon-B, is het beter te spreken van β-sulfon en α-sulfon.



De constitutie van de α-sulfonen wordt bewezen door ozonisatie in chloroform-water. Uit α-butadieensulfon ontstaat het zuur IV, dat afgezonderd is als Ba-zout. Uit α-isopreensulfon is het Ba-zout verkregen van een zuur, dat voorgesteld kan worden door formule V.

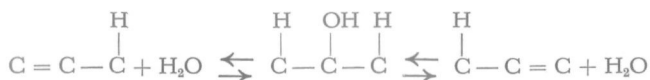


Betreffende de structuur van dit ozonisatie-product van  $\alpha$ -isopreensulfon moet nog het volgende opgemerkt worden: In verband met de samenstelling en de reactie met p-nitrophenyl-hydrazine zou de structuur ook voorgesteld kunnen worden door formule VI. Aanvankelijk <sup>56)</sup> is een zeer gering zilverneerslag verkregen na vrij lang staan met een ammoniakale  $\text{Ag}_2\text{O}$ -oplossing terwijl met fuchsine-zwaveligzuur geen aldehyde-reactie waargenomen kon worden, vandaar dat wij toen nog niet konden beslissen welke structuur aan het  $\alpha$ -sulfon toekomt. Praeparatieve oxydatie met  $\text{Ag}_2\text{O}$  tot een carbon-sulfonzuur bleek niet mogelijk te zijn, een nogmaals omgekristalliseerde portie Ba-zout gaf nu ook geen Ag-neerslag meer met ammoniakaal  $\text{Ag}_2\text{O}$ . De aanwezigheid van een aldehyde-groep is bovendien onwaarschijnlijk, omdat deze, zoals bij de ozonisatie van  $\alpha$ -butadieensulfon gebeurt, door ozon verder geoxydeerd zou worden tot een carboxylgroep. Door reactie met hypobromiet werd bromoform gevormd; het zuur IV, dat bij deze oxydatie eveneens moet ontstaan, kon echter niet als zoodanig afgezonderd worden, waarschijnlijk door aanwezigheid van verontreinigingen, gevormd door nevenreacties tusschen hypobromiet en het reactieve H-atoom aan de C naast de  $-\text{SO}_3\text{H}$ -groep. Uit het bovenstaande kan besloten worden, dat in het molecule een ketongroep aanwezig is.

#### MECHANISME VAN DE OMLEGGING.

De beschouwing hiervan ontleent haar waarde daaraan, dat zij misschien een verklaring kan geven van het feit, dat van dimethylbutadieensulfon géén, en van isopreensulfon slechts één van de twee mogelijke isomeren gevormd wordt.

Omtrent het mechanisme van de tautomere omlegging van een dergelijk drie-koolstof-systeem bestaan twee verschillende opvattingen. Volgens de eerste opvatting veronderstelt men aanlegging en afsplitsing van H — OH volgens dit schema:



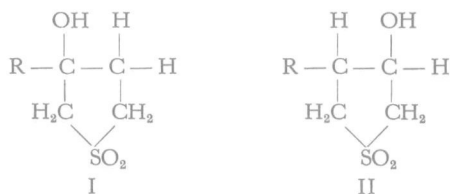
De tweede opvatting, die vooral gedurende de laatste jaren door Engelse onderzoekers uitgewerkt is, neemt een ionotrope

omlegging aan; eerst splitst zich een beweeglijk H-atoom als proton af (vandaar de naam prototropie). In het op deze wijze ontstaan negatief ion verplaatst zich de lading; er ontstaat een ander ion (de twee ionen worden electromere ionen genoemd), dat door opname van een proton overgaat in het isomeer. Het geheel kan dus voorgesteld worden door het volgend schema:



Het evenwicht tusschen de isomeren wordt bepaald door het evenwicht tusschen de electromere ionen. Dit laatste is afhankelijk van de aard van de, aan het drie-koolstof-systeem gebonden, groepen.

Backer en Strating<sup>57)</sup> trachtten de isomerisatie en het voorkomen van slechts één isomeer van de butadieensulfonen te verklaren volgens het eerst genoemde schema. Bij aanlegging van water aan de dubbele binding, zou de negatieve groep (OH) op de tertiaire plaats komen, naar analogie van de reactie tusschen isobutyleen en water, waarbij tertiaire butylalkohol ontstaat. Er zou dan slechts de hydroxyverbinding I gevormd kunnen worden en niet II.

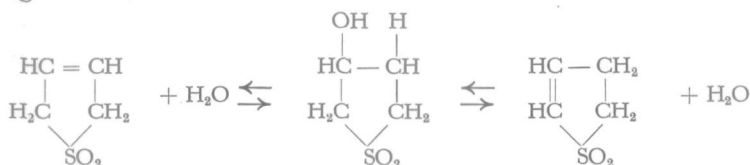


Bij afsplitsing van water uit dit onstabiele tusschenproduct zal volgens Backer en Strating de OH zich bij voorkeur vereenigen met het H-atoom van de CH<sub>2</sub>-groep, die door de sulfongroep geactiveerd wordt, vandaar het groote percentage α-isomeer dat zich bij de omlegging vormt.

Ter verklaring van het uitblijven van omlegging bij de sulfonen, afgeleid van 2—3 gesubstitueerde butadieenen, wordt verondersteld, dat het labiele tusschenproduct (indien dit zich, niettegenstaande sterische hindering, vormt) een tertiaire H bevat, die er met de OH-groep uit zal gaan, waarbij dus het oorspronkelijke sulfon teruggevormd wordt.

De omlegging van het sulfon, afgeleid van niet gesubstitueerd

butadiëen, zou volgens deze opvatting dus moeten verlopen volgens onderstaand schema:

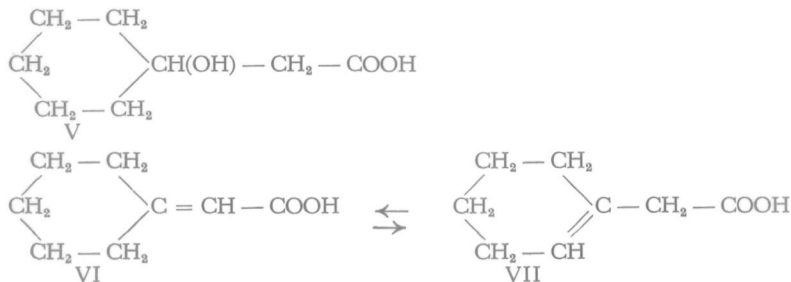


Inderdaad blijkt deze hydroxyverbinding, bij behandeling van het sulfon met  $\frac{1}{2}\text{N}$  KOH, gevormd te worden. Bij belichting van de zuivere hydroxyverbinding gedurende 2 uur in  $\frac{1}{2}\text{N}$  KOH oplossing, bleek echter geen oorspronkelijk sulfon of isomeer te ontstaan. Hieruit volgt, dat bij butadiëensulfon de hydroxyverbinding zeker geen tussenproduct van de omlegging kan zijn en dit bij isopreensulfon, en andere mono-gesubstitueerde sulfonen, waarschijnlijk ook niet het geval is. In overeenstemming hiermee is het feit, dat bij de omlegging het licht *niet* versnellend werkt op de hydratatie.

Tegen de aanname van vorming van een hydroxyverbinding, als tussenproduct bij de tautomere omlegging, zijn nog enkele andere bezwaren in te brengen. Zoo vonden bijv. Kon en Linstead<sup>58)</sup>, dat de phenylpropeen-carbonzuren III en IV snel een evenwicht vormen:



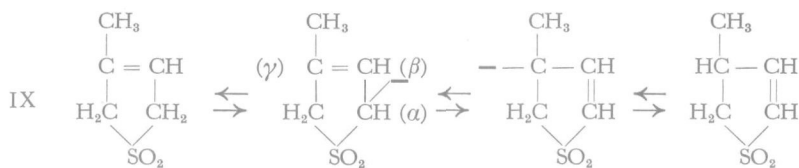
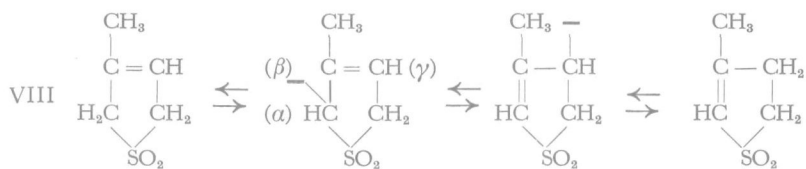
terwijl voortgezette behandeling met alkali slechts de hoeveelheid hydroxyzuur doet toenemen, zonder de verhouding van de isomeren te beïnvloeden. Verder vonden Linstead en Williams<sup>59)</sup> en Linstead<sup>60)</sup>, dat het van cyclohexaan-azijnzuur afgeleide hydroxyzuur V te langzaam gevormd wordt en te langzaam water afsplitst, om een tussenproduct te kunnen zijn van de omlegging van de isomeren VI en VII.



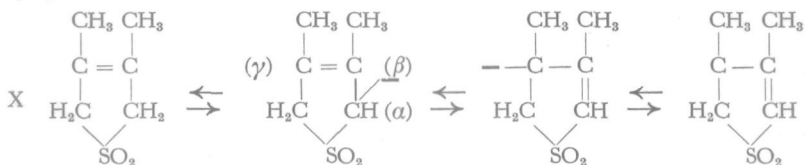
Voor de mogelijkheid van een ionotroop mechanisme van de omlegging zijn veel argumenten aangevoerd, waarvan hier slechts het belangrijkste besproken kan worden. Er is een groot aantal feiten bekend, die duidelijk wijzen op een nauw verband tusschen tautomere beweeglijkheid enerzijds, en de vorming van stabiele natriumderivaten en de gemakkelijke alkyleering anderzijds. Ingold en Pigott <sup>61)</sup> wezen er op, dat dit verband duidelijk wordt bij aanname van de ionotrope theorie; al deze eigenschappen zijn nml. op de eerste plaats afhankelijk van de ioniseerbaarheid van de verbinding. Ook de mate van beweeglijkheid van een tautomeer systeem, d.w.z. de neiging van het systeem om onder bepaalde omstandigheden de evenwichtstoestand te bereiken, blijkt voornamelijk af te hangen van de ioniseerbaarheid van de beweeglijke H en van de stabiliteit van het organische ion onder deze omstandigheden. Tenslotte is nog van belang, dat Ingold en Shoppee <sup>62)</sup> vonden, dat de werkzaamheid van de katalysator, welke voor prototropie een alkali is, afhangt van de affiniteit voor H-ionen van zijn anion; de werkzaamheid neemt af in de reeks isopropoxyde-, n-propoxyde-, aethoxyde-, methoxyde-, hydroxyl.

Uit het voorafgaande is te concluderen, dat de omlegging niet plaats vindt door aanlegging en afsplitsing van H — OH, terwijl het ionotroop mechanisme mogelijk is. Dit laatste zullen wij dus op de butadieensulfonen toepassen.

Bij isopreensulfon kan men zich twee verschillende omleggingen voorstellen, nml. volgens de schema's:



Uit de waarnemingen blijkt, dat schema IX niet mogelijk is, evenmin als de omlegging van dimethylbutadieensulfon, schema X:



Een, volgens IX en X van het  $\alpha$ -C-atoom afgesplitst, H-ion zou altijd ook weer door dit zelfde  $\alpha$ -C-atoom moeten worden opgenomen; de negatieve lading van het organisch anion zou dus niet gedragen kunnen worden door het  $\gamma$ -C-atoom, waaraan de methylgroep gebonden is. Een verklaring van deze geringere affiniteit voor een negatieve lading van dit  $\gamma$ -C-atoom t.o.v. het  $\alpha$ -C-atoom, is te zoeken in het negatief karakter van de alkylgroep, waardoor deze een afstotende werking op de negatieve lading uitoefent. Uit deze redeneering kan echter niet afgeleid worden, dat het C-atoom met een methylgroep totaal geen affiniteit voor de negatieve lading bezit. Met behulp van een ionotroop mechanisme kan men slechts de voorkeur voor één van de  $\alpha$ -isomeren bij de mono-gesubstitueerde, en van het  $\beta$ -isomeer (oorspr. sulfon) bij de di-gesubstitueerde butadieensulfonen duidelijk maken. Met behulp van deze redeneering kan echter niet verklaard worden, waarom de omleggingen volgens de schema's IX en X in het geheel niet plaats vinden.

## EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

### $\alpha$ -ISOPREENSULFON.

#### Bereiding.

Hiervoor werd in hoofdzaak het voorschrift van Eigenberger <sup>1)</sup> gevolgd. Dit luidt als volgt: 1 gr. isopreensulfon oplossen in 10 cc.  $\frac{1}{2}$ N waterige of alcoholische KOH en gedurende 20 minuten blootstellen aan het licht van een sterke booglamp. Vervolgens neutraliseeren op phenolphtaleïne en, na droogdampen, extraheeren met absolute alcohol. Omkrystalliseeren uit aether.

Dit voorschrift werd gewijzigd in: 10 gr. isopreensulfon op-

lossen in 100 cc.  $\frac{1}{2}$ N waterige KOH. In krystalliseerschaal gedurende 2 uur van boven belichten met ultraviolet licht van een kwiklamp. Vervolgens zwak aanzuren met zoutzuur en na droogdampen in vacuum, extraheeren met warme benzol. Na ontkleuren van de benzolische oplossing met actieve kool, kan het sulfon hieruit door toevoeging van petroleumaether afgescheiden worden. Na twee maal omkrystalliseeren uit benzol-petr.aether is het smeltpunt  $77,5^{\circ}$ — $78^{\circ}$ .

Belichting door direct zonlicht bleek een belangrijk minder snelle omlegging te geven. Een andere scheidings-methode van sulfon en anorganische stof nml. continu extractie van de, met zwavelzuur aangezuurde, waterige oplossing met chloroform is veel tijdroovender dan de eerstgenoemde en biedt geen voordeelen.

Mol. gew. uit vriespunt daling van phenol volgens Eijkman, gev. 132; ber. 132.

S. gev. 24,0%; ber. 24,2%.

Tautomeer evenwicht.

Dat de omlegging  $\beta$ -sulfon  $\rightarrow$   $\alpha$ -sulfon ook zonder belichting plaats vindt, is gevonden door 3,5 gr. isopreensulfon in 35 cc.  $\frac{1}{2}$ N KOH gedurende 10 dagen in het donker te laten staan. Na opwerken zooals bij de bereiding beschreven, was het smeltpunt  $76^{\circ}$ — $77^{\circ}$ .

Het verloop van de omzetting en de ligging van het evenwicht zijn op de volgende wijze bepaald: 1 gr. isopreensulfon, opgelost in 10 cc. KOH, werd belicht of in het donker gezet. Ter beëindiging van de reactie werd zwak aangezuurd met HCl en vervolgens drooggedampt in vacuum. Het residu werd uitgetrokken met warme benzol en dit extract, na ontkleuren met kool, weer in vacuum drooggedampt. Van dit residu is het smelttraject bepaald, hetgeen alvast eenige indruk geeft over de samenstelling van het mengsel. Vervolgens werd het residu in een gewogen destilleerkolfje gebracht en het gewicht van het mengsel bepaald. Nu verhit men in een glycerine-bad tot  $150^{\circ}/20$  mm, totdat geen gasontwikkeling ( $\text{SO}_2$  en isopreen) meer waargenomen wordt; wij maken derhalve gebruik van het feit, dat het  $\beta$ -sulfon dan in zijn bestanddeelen ontleed wordt, terwijl het  $\alpha$ -sulfon stabiel is. Na afkoeling is uit de gevonden gewichtsafname het gehalte aan

onveranderd  $\beta$ -sulfon te vinden. Ter contrôle van de zuiverheid van het achtergebleven  $\alpha$ -sulfon, is bovendien van het residu het smeltpunt bepaald.

Alvorens de methode toe te passen, is deze gecontroleerd door eenige proeven met mengsels van bekende samenstelling. Zooals blijkt uit tabel II, zijn de resultaten, die er mee verkregen worden, voldoende nauwkeurig, vooral als het mengsel niet te veel  $\beta$ -sulfon bevat. Indien wel veel  $\beta$ -sulfon aanwezig is, treedt er, bij de dan langer durende verhitting, waarschijnlijk polymerisatie op.

TABEL II.

% $\beta$ -sulfon i/h. mengsel	smelttraject v/h. mengsel	% $\beta$ -sulfon gevonden	smelttraject v/h. residu
100	63°—64°	97,5	—
95,3	55°—60°	92,0	74°—76°
75,7	42°—48°	74,0	75°—76°
48,4	34°—37°	49,5	75°—76,5°
27,1	60°—65°	26,5	76°—77°
11,6	65°—71°	11,5	76°—77°

De resultaten, met behulp van deze methode verkregen, zijn, eenigszins verkort, reeds in tabel I gegeven; de volledige uitkomsten zijn in tabel III verzameld.

TABEL III.

Katal.	Temp.	Uitgangs- sulfon	Tijd	Licht	Smpt.	Gew. afn. %	Smpt. na verh.
$\frac{1}{2}$ N KOH	30°	$\beta$	1 uur	+	34°—36°	50	75°—76,5°
„	30°	„	4 $\frac{1}{2}$ uur	+	64°—70°	12,5	75°—76°
„	20°	„	75 uur	—	64°—70°	12,5	75°—76°
„	20°	„	220 uur	—	65°—72°	8,5	75°—76°
„	30°	$\alpha$	6 uur	+	65°—72°	9,0	75°—76,5°
„	35°	$\beta$	4 $\frac{1}{4}$ uur	—	59°—64°	24,0	75°—77°
N/10 KOH (alkohol)	30°	„	4 $\frac{1}{2}$ uur	+	50°—57°	95,0	74°—76°
„		„	100 uur	—	49°—55°	92,0	75°—76°
geen	30°	„	4 uur	+	63°—64°	97,5	—



## Constitutie.

8 Gr.  $\alpha$ -isopreensulfon zijn geozoniseerd in chloroform-water. Nadat geen ozon meer opgenomen werd, is de waterlaag 48 uur continu geëxtraheerd met chloroform en het extract drooggedampt in vacuum. Er bleef slechts uiterst weinig residu achter, de grootste hoeveelheid van het ozonisatie-product was dus in het water gebleven. De waterige oplossing bevatte  $H_2SO_4$  (een hoeveelheid aequivalent met 0,7% van het oorspr. sulfon), HCl en mierenzuur. Aan de waterlaag is een overmaat  $BaCO_3$  toegevoegd, na een korte verwarming werd gefiltreerd en het filtraat in vacuum drooggedampt. Het residu bevatte  $BaCl_2$  en organische stof; dezen lieten zich niet scheiden door continu extractie met absolute alcohol in soxlethapparaat. Daarom is de stof weer opgelost in weinig water en gefractioneerd neergeslagen met alcohol. De eerste 4 fracties bevatten nog  $BaCl_2$ , doch de 5de fractie was halogeen-vrij en bevatte slechts Ba en organische stof; gewicht 0,4 gr.

Ba. gev. 31,5; 31,1; ber. voor  $C_4H_7O_4SBa\frac{1}{2}$  31,1.

S. gev. 14,4; ber 14,5

Een grootere hoeveelheid van deze stof is gemaakt door opnieuw 8 gr.  $\alpha$ -isopreensulfon te ozoniseeren in chloroform-water. De oplosmiddelen werden nu in vacuum afgedampt, de laatste rest van het water en de vluchtige zuren zijn verwijderd in een vacuum-exsiccator (3 mm) boven  $H_2SO_4$  en KOH. Er bleef een licht bruine stroop achter, die na eenige dagen gedeeltelijk vast werd. Deze stof was onoplosbaar in benzol, oplosbaar in alcohol. De alcoholische oplossing is met noriet gekookt en gaf na droogdampen in vacuum-exsiccator een lichtgele, eenigszins kleverige krystallijne stof. Het mol. gew. werd bepaald door titratie met bariet.

Mol. gew. gev. 161; ber. voor  $C_4H_8O_4S$  152.

De stof bevatte dus waarschijnlijk nog water, dit is wegens de zeer sterke hygroscopische eigenschappen (de krystallen vervloeien direct aan de lucht) moeilijk te verwijderen.

Uit het op deze wijze verkregen sulfonzuur kon het Ba-zout gemaakt worden door de waterige oplossing te behandelen met  $BaCO_3$  pro-analyse. Filtreeren en bij het filtraat alcohol voegen gaf eenige fracties van het zout, waarvan de analyse-cijfers, even als die van de vroeger verkregen portie, wijzen op de samenstelling  $C_4H_7O_4SBa\frac{1}{2}$ .

C. gev. 22,1; 21,6; ber. 21,8.

H. gev. 3,6; 3,6; ber. 3,2.

Ba. gev. 31,1; 30,9; ber. 31,1.

S. gev. 14,6; ber. 14,5.

Het Ba-zout gaf een neerslag met p-nitrophenylhydrazine; fuchsine-zwaveligzuur werd niet gereduceerd; met een ammoniakale zilveroplossing ontstond na langen tijd staan een twijfelachtig zilverneerslag. Een nogmaals uit water-alkohol omgekristalliseerde hoeveelheid zout vertoonde deze laatste reactie echter niet meer.

Om zekerheid te verkrijgen, welk van de formules V en VI (bladz. 36) aan het sulfonzuur toekomt, is getracht het Ba-zout te oxydeeren met versch neergeslagen zilveroxyde (Paul<sup>63</sup>). Hiertoe is 3,3 gr. Ba-zout behandeld met Ag<sub>2</sub>O uit 7,5 gr. AgNO<sub>3</sub>, eerst 2 × 24 uur bij kamertemperatuur, vervolgens 4 uur op het stoombad.

Na filtreren en indampen van het filtraat, werd hieraan HCl toegevoegd; er ontstond slechts zeer weinig AgCl; dit is afgefiltreerd, het filtraat ontkleurd met actieve kool en drooggedampt in vacuum. Als residu bleef een bruine krystallijne stof achter; deze bevatte nog halogeen, was onoplosbaar in alcohol en oplosbaar in water. Uit de waterige oplossing is, na behandelen met kool, de stof gefractioneerd neergeslagen met alcohol: alle fracties bestonden uit witte krystallen en bevatten Ba, Cl' en organische stof; zij reageerden in waterige oplossing neutraal t.o.v. lakmoes en bestonden dus slechts uit BaCl<sub>2</sub> en organisch Ba-zout.

Door bepaling van het Ba- en Cl'-gehalte, kon van verschillende fracties het mol. gew. van de organische zuurrest berekend worden.

Fractie I Mol. gew. gev. 149,3.

Fractie II Mol. gew. gev. 150,5.

Fractie III Mol. gew. gev. 148,7.

Ber. voor C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>SBa $\frac{1}{2}$  151.

Behalve door ammoniakale Ag<sub>2</sub>O oplossing, wordt de stof dus ook door vast Ag<sub>2</sub>O bij hogere temperatuur niet aangegrepen. Een aldehyde-functie is dus waarschijnlijk niet aanwezig; de keton-functie moest echter nog aangetoond worden. Dit is geprobeerd door oxydatie met hypobromiet; hierbij ontstaat uit een keton bromoform volgens de vergelijking:



Om zeker te zijn moet het zuur RCOOK afgezonderd worden <sup>64</sup>).

Bij oxydatie van het Ba-zout met kaliumhypobromiet werd inderdaad bromoform gevormd, het reactieproduct kon echter uit het verkregen mengsel van verschillende zouten niet afgezonderd worden.

Om deze moeilijkheid te voorkomen is een oxydatie uitgevoerd met bariumhypobromiet. Het oxydatiemiddel is op de volgende wijze bereid: bij 52 gr. bariet in 175 cc. water werd onder ijskoeling en roeren voorzichtig gevoegd 18 gr. broom. Het broom werd langzaam opgenomen; de reactie vergelijking is:



Er ontstond slechts weinig onoplosbaar bariumbromiet als bijproduct.

Aan het Ba-zout van 6 gr. sulfonzuur, verkregen door ozonisatie, werd, onder sterk roeren, de hypobromiet oplossing voorzichtig toegevoegd; er had eenige warmteontwikkeling plaats, zoodat met ijs gekoeld moest worden. De gele kleur van het hypobromiet verdween langzaam; er werd zooveel toegevoegd, dat deze kleur bleef bestaan. De geur van bromoform was weer duidelijk waar te nemen.

Na beëindigen van de reactie, is het mengsel uitgegoten in 100 cc. 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en de geringe overmaat Br door inleiden van  $\text{SO}_2$  weggenomen. De aanwezige zuren zijn vervolgens geneutraliseerd met overmaat  $\text{BaCO}_3$  en de onoplosbare Ba-zouten afgefiltreerd. Het filtraat, dat de oplosbare Ba-zouten bevat, werd drooggedampt en van het residu het Ba-gehalte bepaald. Door toevoeging van de berekende hoeveelheid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en affiltreren van  $\text{BaSO}_4$ , is een oplossing verkregen van de zuren, die in dit residu als zout aanwezig waren. Na droogdampen in vacuum, zijn de vluchtige zuren verdreven in een vacuumexsiccator boven KOH; het oxydatieproduct van het sulfonzuur bleef achter als een bruine, zuur reagerende stroop. Deze is opgenomen in weinig water en geneutraliseerd met  $\text{BaCO}_3$ . Na behandeling met actieve kool, waardoor de kleur van de oplossing nauwelijks lichter werd, is gefractioneerd neergeslagen met alcohol. Op deze wijze zijn eenige fracties geel gekleurde stof verkregen, die allen Ba en organische stof bevatten. Het totaal gewicht van de niet te onzuiver uitziende fracties bedroeg slechts ongeveer 0,8 gr.

Fractie III. Ba. gev. 31,8.

S. gev. 8,9.

Fractie IV. Ba. gev. 32,2.

Het hier te verwachten Ba-zout is ook verkregen bij de ozonisatie van  $\alpha$ -butadieensulfon en bleek toen te bevatten 6 mol. kristalwater. Ba. ber. voor  $C_3H_4O_5SBa.6aq.$  34,6.

S " " " " 8,1.

De gevonden analyse-cijfers wijzen op de aanwezigheid van verontreinigingen. Dat bij deze oxydatie bijproducten ontstaan, is wel te verwachten: hypohalieten reageeren namelijk met verbindingen, die een actief H-atoom bevatten. Hierbij wordt dit atoom door halogeen vervangen, terwijl het aldus ontstane product weer halogeneerend kan werken, dus tot verdere nevenreacties aanleiding kan geven. Gezien de eigenschappen van de sulfonen is het zeer waarschijnlijk, dat ook een sulfonaat een dergelijk actief H-atoom bezit.

Wegens het slechte rendement van de oxydatie kon het product niet verder gezuiverd worden. De aanwezigheid van de keton-functie is op deze wijze dus niet met zekerheid aangetoond, door de vorming van bromoform echter wel zeer waarschijnlijk gemaakt.

#### $\alpha$ -BUTADIEENSULFON.

##### Bereiding.

30 Gr.  $\beta$ -butadieensulfon in 300 cc.  $\frac{1}{2}$ N KOH zijn gedurende 4 uur in een open krystalliseerschaal van boven af belicht met het licht van een kwiklamp. Na zwak aanzuren met HCl, is de oplossing drooggedampt in vacuum; als residu bleef achter een mengsel van vaste stof en olie. Dit werd even opgekookt met ongeveer 150 cc. benzol en de benzolische oplossing werd, na filtreren en behandelen met actieve kool, ingedampt in vacuum. Als residu bleef thans een dikke olie achter, welke ter verwijdering van onveranderd  $\beta$ -sulfon, in een destilleerkolfje verhit is tot  $180^\circ/20$  mm. De achterblijvende olie is in een worstkolf met vigreux-opzet van ongeveer 10 cm gedestilleerd in kathode-vacuum. De eerste fractie is op de zelfde wijze nog  $2 \times$  gedestilleerd; verkregen een kleurloze olie, kpt.  $106^\circ$ — $108^\circ$ /kathode-vacuum. Deze olie werd na 1 nacht staan in de ijskast vast, smpt. na  $2 \times$  omkrystalliseeren  $48,5^\circ$ — $49,5^\circ$ . Opbrengst 9 gr.

S. gev. 26,9; ber. 27,1.

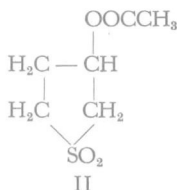
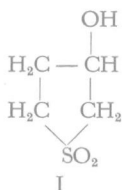
Als tweede fractie van bovengenoemde destillatie, werd een stof verkregen met kookpunt (na  $3 \times$  destilleeren) van  $140^{\circ}$ — $144^{\circ}$ /kathodevacuum; het smpt. was ongeveer  $35^{\circ}$ . De stof was zeer hygroscopisch, vervloede direct aan de lucht, reageerde neutraal. had geen reduceerende of oxydeerende eigenschappen, gaf geen neerslag met p-nitrophenylhydrazine. Met azijnzuur-anhydride + pyridine is een acetaat verkregen, smpt., na omkrystalliseeren uit benzolpetr.-aether,  $74^{\circ}$ — $75,5^{\circ}$ . Van het acetaat is het mol. gew. bepaald door verzeepen met overmaat loog.

M. gev. 174,8; ber. voor II. 178.

S. gev. 17,8; ber. voor II. 18,0.

Hieruit volgt, dat in de hygroscopische stof één OH aanwezig is. Van deze verbinding zelf is het zwavel-gehalte bepaald door schuitje + stof, na drogen boven  $P_2O_5$  in vacuum, af te wegen in een weegfleschje.

S. gev. 23,8; ber. voor I. 23,6.



Tautomeer evenwicht.

De ligging van het evenwicht kon niet bepaald worden door de vorming van het boven beschreven bijproduct. De hoeveelheid van deze hydroxyverbinding bleek na langeren tijd (10—14 dagen) toe te nemen ten koste van oorspronkelijk sulfon en isomeer.

De omkeerbaarheid van het evenwicht kon aangetoond worden door 2 gr. isomeer in 20 cc.  $\frac{1}{2}$ N KOH gedurende twee uur te belichten. Het op de gewone wijze afgezonderd belichtingsproduct (olie) gaf bij verhitting op  $120^{\circ}$  butadien en  $SO_2$ ; er had zich dus  $\beta$ -sulfon teruggevormd.

Dat de hydroxyverbinding geen tusschenproduct is van de tautomere omlegging, is aangetoond door 3 gr. in  $\frac{1}{2}$ N KOH gedurende 2 uur te belichten. Na aanzuren en droogdampen in vacuum, is het residu uitgetrokken met absolute alcohol. De alcohol werd eveneens in vacuum afgedampt en het residu verhit tot

150°/30 mm. Hierbij is een koelvat in vloeibare lucht geplaatst tusschen destilleerkolf en pomp; het bleek, dat geen SO<sub>2</sub> of butadien in het koelvat was gekomen. Het oorspronkelijk sulfon wordt dus niet teruggevormd. Na verhitting is het residu in kathodevacuum gedestilleerd, er bleek geen fractie met een kookpunt lager dan dat van de hydroxyverbinding (140°—145°) in voor te komen. Ook het isomeer is dus onder deze omstandigheden niet ontstaan.

Dezelfde conclusie kan getrokken worden uit het feit, dat door langer staan van het butadieensulfon in tegenwoordigheid van KOH, het rendement van  $\alpha$ -sulfon afneemt en dat van de hydroxyverbinding toeneemt.

Constitutie van het isomeer.

2 gr.  $\alpha$ -butadieensulfon zijn geozoniseerd in chloroform-water; toen geen ozon meer opgenomen werd, zijn beide oplosmiddelen afgedampt in vacuum. Het ozonisatieproduct is in een vacuum-exsiccator boven H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en KOH gedroogd en van vluchtige zuren bevrijd; er bleef een taai bruine stroop over, waarin krystallen, die bij staan aan de lucht vervloeiden. Een waterige oplossing hiervan is met BaCO<sub>3</sub> geneutraliseerd en gefiltreerd. Bij het filtraat werd, na behandelen met kool, alcohol gevoegd. Op deze wijze werd het Ba-zout van een organisch zuur verkregen als bijna witte krystallen. Het zout bevatte krystalwater, dit is bepaald door verhitten op ongeveer 150°.

Ba.	gev. 35,2; 34,5;	ber. voor C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> SBa.6aq.	34,6.
C.	gev. 9,5; 9,6;	ber. „ „	9,1.
H.	gev. 4,0; 3,8;	ber. „ „	4,0.
H <sub>2</sub> O.	gev. 25,9;	ber. „ „	27,0.

#### DIMETHYLBUTADIEENSULFON.

2 gr. van dit sulfon is met resp. 20 cc.  $\frac{1}{2}$ N KOH, 20 cc.  $\frac{1}{2}$ N alkoholische KOH en 30 cc. van een verzadigde Na-isopropylaat oplossing gedurende 6 uur belicht. Na zwak aanzuren met HCl, werd de oplossing drooggedampt in vacuum en het residu uitgetrokken met benzol. Door omkrystalliseeren konden uit deze benzolische oplossing slechts fracties verkregen worden met smeltpunt 134°—135°; het mengsmeltpunt met het oorspronkelijk sulfon gaf geen depressie. Er heeft dus geen omzetting plaats.

## BENZYLSULFONYL-1-PROPEEN-2. (BENZYL-ALLYLSULFON).

5 gr. sulfon zijn opgelost in 38 cc. alcohol en hierbij is gevoegd 12 cc. 2N KOH. Deze oplossing is gedurende  $1\frac{1}{2}$  uur belicht en vervolgens, na aanzuren, drooggedampt. Het residu werd uitgetrokken met warme benzol. Na droogdampen van deze benzolisch-oplossing, bleef een olie achter, die door enten met het oorspronkelijke sulfon vast werd, smpt.  $55^{\circ}$ — $62^{\circ}$ . Door gefractioneerde krystallisatie is hieruit eerst een hoeveelheid onveranderd sulfon afgescheiden en vervolgens een stof met smpt.  $57^{\circ}$ — $60^{\circ}$ . Volgens de, door Rothstein<sup>8)</sup> bepaalde, tabel van mengsmeltpunten zou dit, indien geen isomerisatie had plaats gevonden, een mengsel zijn van onveranderd sulfon met ongeveer 10% hydroxysulfon  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

2,5 gr. van dit mengsel zijn behandeld met 25 cc. azijnzuuranhydride + 7,5 cc. pyridine. De aanwezige hydroxy-verbinding wordt op deze wijze omgezet in een acetaat. Van het zoo verkregen nieuwe mengsel werd het gehalte aan acetaat bepaald door verzeeping met overmaat bariet. Gevonden is 12,7% acetaat, wat overeenkomt met 10,5% hydroxy-verbinding; dit is ook uit het smeltpunt gevonden. Er is dus geen isomeer gevormd, hoewel het natuurlijk nog mogelijk is, dat de hydroxy-verbinding via het  $\Delta^{\alpha}$ -isomeer ontstaat.

## DISULFONYLVERBINDINGEN.

10 gr. di-(benzylsulfonyl)-1,4-methyl-2-buteen-2 is gedurende 4 dagen geschud met 75 cc.  $\frac{1}{2}$ N 75% alcoholische KOH. Na neutraliseeren, waarvoor slechts  $\pm 5$  cc. 2N HCl noodig was, is in vacuum tot  $\pm \frac{1}{4}$  ingedampt. Er bleef achter een groote hoeveelheid van een kleverige, taaie massa (polymeer) en een waterige oplossing. Deze laatste is uitgeschud met benzol en vervolgens drooggedampt, het residu bestond uit een mengsel van zouten en bevatte o.a. sulfaat, sulfiet, chloride en benzylsulfoaat.

Door droogdampen van het benzolisch extract is een olie verkregen, door aanwrijven met weinig alcohol kon hieruit  $\pm 200$  mgr. van een vaste, hygroscopische stof afgescheiden worden. Deze stof ontleedt, zonder te smelten, bij ongeveer  $120^{\circ}$ — $160^{\circ}$ . Van 90,1 mgr. is het mol. gew. bepaald door acetyleren met azijnzuur-

anhydride + pyridine en verzeepen van het gevormde acetaat (acetylgetal bepaling).

Mol. gew. gev. 403; ber. voor  $C_{19}H_{24}O_5S_2$  396.

S. gev. 16,0 ; ber. 16,2.

De rest van de olie is behandeld met azijnzuuranhydride en pyridine. Hierdoor is nog een zeer kleine hoeveelheid vaste stof verkregen, die neutraal reageerde en KOH verbruikte. Dit was dus waarschijnlijk het acetaat van de hydroxy-verbinding; de opbrengst was niet voldoende voor verdere zuivering.

Een isomeer sulfon (afgeleid van buteen-1) kon niet aangetoond worden.

Bij behandeling van di-(benzylsulfonyl)-1,4-buteen-2 ontstond eveneens veel polymeer; een H-OH-aanleggingsproduct kon niet afgezonderd worden, evenmin als een isomeer.



## HOOFDSTUK III.

### OXYDATIE, BROMEERING EN HYDREERING VAN DE ONVERZADIGDE SULFONEN.

#### Oxydatie en bromeering.

De onverzadigde sulfonen werden geoxydeerd met perazijnzuur,  $\text{KMnO}_4$  en osmiumzuur. Hoewel wij met deze oxydaties op de eerste plaats de bereiding van de diolen beoogden, werden bovendien de reactieproducten, die ontstaan door de inwerking van perazijnzuur op dimethylbutadieensulfon, nader onderzocht.

Waar eenerzijds een poging gewaagd werd om dezelfde hydroxyverbindingen ook over de bromiden te bereiden, en anderzijds in sommige opzichten analogieën werden opgemerkt tusschen de producten der oxydatie en die der bromeering, wordt deze laatste aanlegging hier ter plaatse besproken.

Als producten van de reactie tusschen dimethylbutadieensulfon en perazijnzuur zijn een monoacetaat I\*) en een diacetaat II afgezonderd. Het diacetaat was reeds door Backer en Strating<sup>65)</sup> verkregen door acetylering van het trans-diol IV en het blijkt op overeenkomstige wijze uit het monoacetaat te kunnen ontstaan.

Zowel mono- als diacetaat gaven bij behandeling met KOH het oxyde III, dat niet gehydrateerd kon worden tot het diol IV. De uitgesproken neiging tot vorming van een stabiele  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  binding, die hier werd opgemerkt, is in overeenstemming met enkele gegevens uit de literatuur, waar de waterafsplitsing door twee, ten opzichte van  $\text{SO}_2$   $\beta$ -standige, hydroxyl-groepen wordt beschreven. Zoo verkreeg Kreto<sup>10)</sup> uit het Diol V — ontstaan door  $\text{H}-\text{OH}$  aanlegging aan divinylsulfon (form IX, bldz. 12) — in tegenwoordigheid van KOH afsplitsing van 1 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  onder vorming van dioxy-thioxaan VI. Strating<sup>5)</sup> bereidde door ozonisatie van dimethylbutadieensulfon de verbinding VII, die ontstaan kan

\*) Voor formules zie bldz. 55.

zijn door waterafplitsing van de di-enolvorm van diacetyl-sulfon (form. XV, bldz. 14). Uit zijn publicatie blijkt echter niet, dat ook hier de tegenwoordigheid van KOH vereischt wordt; daarentegen volgt uit het hier beschreven onderzoek (bldz. 14), dat een dergelijke reactie in neutraal of zwak zuur milieu — dit laatste door vorming van HCl uit  $\text{CHCl}_3$  bij de ozonisatie in chloroform-water — niet plaats vindt.

Het diol IV werd bereid door verzeeping van mono- en diacetaat met water. De structuur van deze verbinding werd bepaald door oxydatie met  $\text{Pb}(\text{ac})_4$  (zie bldz. 15), de trans-configuratie door boorzuur meting (zie bldz. 65).

Backer en Bottema<sup>66)</sup> hebben hetzelfde diol verkregen door verzeeping van het dibromide XIV met water; deze bereiding werd door mij herhaald.

Na de oxydatie van isopreensulfon met perazijnzuur, werd het stroopachtige oxydatieproduct zonder verdere zuivering geacety-leerd tot het diacetaat VIII. Dit laatste leverde bij behandeling met KOH een niet krystalliseerend oxyde IX, dat niet gehydrateerd kon worden. Bij verzeeping met water ontstond uit VIII het trans-diol X.

Het trans-diol XI werd verkregen door het ruwe oxydatieproduct van butadieensulfon te verzeepen met water. Voor diol XII werd dezelfde bereidingswijze toegepast.

Backer en Strating<sup>65)</sup> bereidden het cis-diol IV door oxydatie van dimethylbutadieensulfon met  $\text{KMnO}_4$ . Vóór het verschijnen van hun mededeeling had ik deze stof, evenals het cis-diol XI, reeds op ongeveer dezelfde wijze verkregen.

In tegenstelling met het gunstig verloop van de twee bovengenoemde oxydaties met  $\text{KMnO}_4$ , ontstaat uit isopreensulfon op deze wijze volgens Eigenberger<sup>1)</sup> de disulfonylverbinding XIII. Door oxydatie met osmiumzuur gelukte het mij echter het cis-diol X te verkrijgen.

De dibromiden XIV, XV, XVI en XVII werden bereid door broom te druppelen in een kokende oplossing van het overeenkomstig sulfon in benzol (XIV) of tetra (XV en XVI). De halogeniden XIV en XV waren reeds vroeger op dezelfde wijze verkregen door Backer en Bottema<sup>66)</sup> en Eigenberger<sup>1)</sup>. Staudinger<sup>4)</sup> geeft op, dat de bromering van butadieensulfon in een organisch oplosmiddel niet mogelijk is; dit blijkt dus onjuist te zijn. Hoewel

Eigenberger <sup>1)</sup> er niet in geslaagd is aan het isomeer van isopreen-sulfon broom te addeeren, bleek mij, dat deze verbinding — evenals  $\alpha$ -butadieensulfon — in waterige oplossing wel 2 atomen Br opneemt. Uit butadieensulfon ontstaat onder deze omstandigheden een dibromide waaraan — krachtens de synthese — waarschijnlijk de structuur XVIII toekomt.

De reactiviteit der broomatomen in de verschillende halogeniden, bleek belangrijk te verschillen. Het dibromide van de dimethylverbinding (XIV) wordt met kokend water omgezet tot het diol (IV), volgens Eigenberger <sup>1)</sup> wordt het dibromide van de monomethylverbinding (XV) omgezet in het broomhydrine (XIX). Mij bleek, dat van het dibromide van de niet gemethyleerde verbinding (XVI) onder deze omstandigheden in het geheel geen Br door hydroxyl wordt vervangen. Dit laatste was ook het geval bij het, van benzylallylsulfon afgeleide, bromide XVII; hieruit ontstond het diol na 24 uur verhitten op 120° in dichtgesmolten buis.

Ter vergelijking met de onverzadigde sulfonen, werd de oxydatiesnelheid van enkele overeenkomstige nitroverbindingen gemeten. Een voorloopig onderzoek naar de reactieproducten, gevormd bij de oxydatie en bromering van deze laatste verbinding, werd daarom noodzakelijk.

Als product van de inwerking van perazijnzuur, zoewel op nitro-1-propeen-1 als op nitro-1-propeen-2, werd een stroop verkregen, die niet verder onderzocht is. Dit resultaat is in zoover van belang, dat hieruit geconcludeerd mag worden, dat de afname van de perzuurconcentratie bij de snelheidsmeting niet veroorzaakt wordt door zelfontleding van het perzuur onder katalytische invloed van de nitroverbinding.

Indien bij een oplossing van nitro-1-propeen-1 in chloroform broom wordt gedruppeld, wordt dit snel en onder warmte ontwikkeling opgenomen, terwijl geen HBr ontstaat. Het gevormde dibromide XX was reeds door Schmidt en Rutz <sup>52)</sup> op de zelfde wijze verkregen.

Ook de bromering van nitro-1-propeen-2 blijkt op de zelfde wijze te verlopen; het hier gevormde bromide XXI was nog niet bekend. De beide dibromiden XX en XXI verschillen weinig in kookpunt, doch veel in brekingsindex.

Maas <sup>67)</sup> bereidde het broomhydrine XXII door condensatie van broom-nitromethaan met acetaldehyde. Een verbinding van de-



zelfde samenstelling, doch geheel afwijkende fysische constanten, hebben wij verkregen door het dibromide XX te koken met water; aan het hierdoor ontstane broomhydrine kan dus de formule XXIII toegekend worden.

### Hydreering.

Eigenberger <sup>1)</sup> toonde aan, dat zoowel  $\alpha$ - als  $\beta$ -isopreensulfon gehydreerd konden worden met colloidaal Pd als katalysator. Het oorspronkelijke sulfon nam sneller  $H_2$  op dan het isomeer.

Met  $PtO_2$  als katalysator konden wij deze waarnemingen bevestigen en vonden tevens, dat ook  $\alpha$ -butadieensulfon gehydreerd kan worden. Bij deze laatste reactie ontstond het sulfon XXIV, dat reeds door Grishkevich en Trokhimovskii <sup>32)</sup> bereid was door oxydatie van het overeenkomstig sulfide, verkregen uit dibroom-1,4-butaan.

Na het beëindigen van dit deel van het onderzoek, verscheen een publicatie van Backer <sup>68)</sup>, waarin deze eveneens de hydreering van butadieensulfon beschreef.

Uit de metingen van de hydreeringssnelheid van enkele cyclische sulfonen, trekt Backer in dit laatste artikel eenige conclusies betreffende sterische belemmering bij deze verbindingen. Daar deze hydreering een heterogene katalytische reactie is, lijkt het ons voorbarig om de oorzaak, die haar snelheid beheerscht, te leggen in de sterische belemmering, d.w.z. in het chemische deel van deze physico-chemische verandering.

## EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

### OXYDATIE EN BROMEERING.

#### DIMETHYLBUTADIEENSULFON.

#### Oxydatie met perazijnzuur.

25 gr. dimethylbutadieensulfon werden opgelost in 150 cc. 15% perzuur (ongeveer 100% overmaat). Na 10 dagen staan in een thermostaat van 25° was ongeveer 50% van het perzuur verbruikt; de oplossing was kleurloos gebleven en bevatte geen  $H_2SO_4$ . Uit de oplossing hadden zich krystallen afgescheiden, deze zijn afgefiltreerd en omgekrystalliseerd uit benzol-petroleumaether; smpt.

136°—138°, gew. 2,5 gr. Een mengsmeltpunt met diacetaat II (bldz. 55) gaf geen depressie. Mol. gew. door verzeeping, gev. 268; ber. voor II 264.

Na afdampen van de ijszijn en overmaat perazijnzuur in vacuum, bleef een dikke stroop achter, welke na eenige dagen staan in een vacuumexsiccator boven  $H_2SO_4$  en KOH vast werd. Door omkrystalliseeren uit benzol, aceton en petroleumaether, kon uit het residu geen stof met een scherp smeltpunt afgezonderd worden. Een hoofdmassa (15 gr.) is verkregen met smpt. 95°—112° en verder fracties met smpt. 84°—106°, 98°—112°, enz. De hoofdmassa bestond waarschijnlijk uit het onzuiver monoacetaat I. Verzeeping met KOH: 0,961 gr. verbruikten 18,13 cc. 0,2168 N KOH; ber. voor I 19,81 cc.

S. gev. 14,7; ber. voor I 14,4.

9,61 gr. hiervan zijn verzeept door bij kamertemp. te behandelen met 325 cc. 0,2168 N alcoholische KOH. Na neutraliseeren met verd.  $H_2SO_4$  en afdampen van de alcohol, is gedurende 5 dagen continu geëxtraheerd met chloroform. Het extract werd drooggedampt in vacuum, als residu bleef een kleurlooze stroop achter, die niet krystalliseerde. Deze stroop is gedestilleerd in kathodevacuum, kpt. ongeveer 170°—180°. Na afloop van de destillatie is in het koelvat  $SO_2$  en dimethylbutadien gevonden, het monoacetaat was dus verontreinigd met onveranderd sulfon. Het destillaat werd na eenige dagen vast; smpt. na omkrystalliseeren uit benzol 83°—85°; gewicht 5,2 gr.

Mol. gew. (Eykman), gev. 160; 165; ber. voor III 162.

S. gev. 19,6; 19,8; ber. voor oxyde III 19,7.

Voortzetting van bovengenoemde chloroform-extractie leverde 0,5 gr. krystallijne stof; smpt. 175°—176°; mengsmeltpunt met trans-diol IV, verkregen door verzeeping van dibromide XIV 175°—176°.

S. gev. 17,6; ber. voor IV 17,7.

3,5 gr. van de hoofdmassa van het oxydatie-product werden geacetyleerd door behandeling met 50 cc. azijnzuuranhydride + 1 cc.  $H_2SO_4$ . Door neutraliseeren met krijt, filtreeren, droogdampen en omkrystalliseeren van het residu uit benzol-petroleumaether, zijn 2,6 gr. krystallen verkregen met smpt. 136°—138°. Het mol. gew. hiervan is bepaald door verzeeping met KOH.

Mol. gew. gev. 270; ber. voor diacetaat II 264.

S. gev. 11,9; ber. voor II 12,1.

2 gr. van dit diacetaat gaven bij verzeeping met 0,2 N KOH 1 gr. oxyde III; smpt.  $83^{\circ}$ — $85^{\circ}$ ; een mengsmeltpunt met het vroeger verkregen oxyde gaf geen depressie. Bij deze reactie vormt zich geen diol. Het trans-diol kan wel uit het diacetaat verkregen worden, door dit laatste eenige uren te koken met water. Uit 1 gr. diacetaat is op deze wijze 0,5 gr. diol bereid; smpt.  $175^{\circ}$ — $176^{\circ}$ .

Oxydatie met  $\text{KMnO}_4$ .

14,6 gr. sulfon in 500 cc. aethylalkohol zijn, bij een temperatuur van  $-30^{\circ}$  à  $-40^{\circ}$  (koeling door alcohol-koolzuur), geoxydeerd door 325 cc. van een oplossing, bevattend 4%  $\text{KMnO}_4$  (25% overmaat) en 5%  $\text{MgSO}_4$ , onder sterk roeren, langzaam toe te druppelen. Nadat al het permanganaat verbruikt was, is verwarmd op  $40^{\circ}$  en gefiltreerd over gepoederd krijt. Het kleurloos filtraat werd ingedampt op het stoombad tot ongeveer 100 cc.; bij afkoeling scheidde zich vaste stof af, deze bestond uit anorganische zouten en ongeveer 6 gr. onveranderd sulfon.

De overblijvende vloeistof is gedurende 10 dagen continu geëxtraheerd met chloroform. Reeds in de warmte scheidden zich krystallen in de chloroform af; door droogdampen van het extract en omkrystalliseeren van het residu uit benzol is 5,8 gr. cis-diol verkregen; smpt.  $144^{\circ}$ — $145,5^{\circ}$ .

S. gev. 17,8; 17,5; ber. voor diol IV 17,7.

Bromering.

Het dibromide XIV is bereid volgens het door Backer en Bottema gegeven voorschrift: Bij 14,6 gr. sulfon in 50 cc. warme benzol voegt men langzaam 16 gr. broom. De reactie verloopt betrekkelijk langzaam en zonder sterke warmteontwikkeling; de benzol blijft juist koken, zoodat koeling niet noodig is.

Reeds in de warmte scheidde het bromide zich af; na afkoelen werd het afgefiltreerd en met benzol uitgewasschen; smpt. onder ontleding  $215^{\circ}$ ; opbrengst 27,9 gr.

Uit het dibromide ontstaat het trans-diol IV, door het eerste, onder sterk roeren, gedurende  $1\frac{1}{2}$  uur te koken met water. Het water werd afgedampt op het stoombad en het residu omgekrystalliseerd uit benzol-aceton; smpt.  $175^{\circ}$ — $176^{\circ}$ .

## $\beta$ -ISOPREENSULFON.

### Oxydatie met perazijnzuur.

15 gr. sulfon werden opgelost in 50 cc. 21,5% perzuur; hierbij had geen warmteontwikkeling plaats. Na 1 maand staan in een thermostaat van 25° werd de oplossing drooggedampt in vacuum; het residu was een olie, die ook na eenige dagen staan in een exsiccator boven KOH niet vast werd. Uit een benzolische oplossing scheidde de stof zich weer vloeibaar af. Daarom is de geheele massa geacetyleerd met 150 cc. azijnzuuranhydride en 3 cc. sterk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na verwijdering van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als CaSO<sub>4</sub> (door krijt toe te voegen), werd het azijnzuuranhydride afgedampt op het stoombad. Uit het residu is, door omkrystalliseeren uit benzol, 17,5 gr. stof verkregen met smpt. 140°—142,5°. Hiervan is het mol. gew. bepaald door verzeeping met alcoholische KOH.

Mol. gew. gev. 246; ber. voor diacetaat VIII 250.

5 gr. van dit diacetaat zijn verzeept met 500 cc. 0,2N alcoholische KOH. Na zwak aanzuren met HCl, werd de oplossing ontkleurd met actieve kool en ingedampt tot ongeveer 50 cc. Deze werden continu geëxtraheerd met CHCl<sub>3</sub>; uit het extract scheidde zich bij droogdampen een vrijwel kleurloze, dikke stroop af, die niet krystalliseerde.

S. gev. 21,3; 21,4; ber. voor oxyde IX 21,6.

3 gr. diacetaat VIII zijn gedurende 8 uur gekookt met 100 cc. water. Door afdampen van het oplosmiddel, is een olie verkregen, die na een nacht staan vast was geworden. Smpt. na omkrystalliseeren uit benzol-aceton-petroleumaether 126°—127°.

S. gev. 19,3; 19,1; ber. voor diol X 19,3.

Dit diol kon weer op de gewone manier geacetyleerd worden tot het diacetaat, smpt. 140°—142°.

### Oxydatie met osmiumzuur.

10 gr. isopreensulfon zijn geoxydeerd met 2 cc. 1% osmiumzuur-oplossing en 11 gr. KClO<sub>3</sub> in 100 cc. water. De oxydatie bleek zeer langzaam te verlopen, na 7 dagen staan op 45° was pas 11% van de berekende hoeveelheid KCl gevormd. Door toevoeging van 150 mgr. osmiumzuur en 5 weken in dichtgesmolten buis te verhitten op 85°—90°, is tenslotte een oxydatie van ongeveer 75% bereikt.



De oplossing werd drooggedampt in vacuum en het residu uitgetrokken met warme aceton. Na afdampen van de aceton, bleef een vaste stof over; deze is omgekristalliseerd uit benzol-aceton-petroleumaether; smpt. 125°–126°; msmpt. met trans-diol 90°–103°. S. gev. 19,3; ber. voor diol 19,3.

#### Bromeering.

Volgens Eigenberger's voorschrift werd aan 10 gr. sulfon in 100 cc. kokende tetra geleidelijk 13 gr. broom gevoegd; het broom werd slechts langzaam opgenomen. Door afdampen van het oplosmiddel op het stoombad en omkristalliseeren van het residu uit alcohol, is het dibromide XV verkregen; smpt. 125°–127°.

16 gr. dibromide XV zijn gedurende 24 uur gekookt met 8 gr. watervrij kaliumacetaat in 100 cc. absolute alcohol. Verwacht werd een reactie volgens de vergelijking:



Inderdaad kon de berekende hoeveelheid KBr afgefiltreerd worden. Het filtraat rook echter sterk naar aethylacetaat; door verzeeping met KOH is gevonden, dat hiervan een hoeveelheid, aequivalent met ongeveer met de helft van het toegevoegde KAc, aanwezig was. Bij de reactie is dus 1 mol. HBr afgesplitst, waarbij azijnzuur is gevormd, dat met alcohol in de ester is omgezet. Uit het filtraat is door droogdampen een bruine stroop verkregen, die niet krystalliseerde.

#### $\alpha$ -ISOPREENSULFON.

##### Bromeering.

Bij 2 gr. sulfon in 15 cc. water werd de berekende hoeveelheid broom gevoegd. Na drie dagen was de oplossing kleurloos geworden, terwijl zich een lichtgeel gekleurde olie had afgescheiden. Deze is opgelost in chloroform; na afdampen van dit oplosmiddel werd opnieuw een stroop verkregen, die niet tot krystalliseeren gebracht kon worden.

#### $\beta$ -BUTADIEENSULFON.

##### Oxydatie met perazijnzuur.

12,5 gr. sulfon zijn met 50% overmaat van een 10% perazijnzuur-

oplossing gedurende 1 maand in een thermostaat op 25° gehouden. Vervolgens werd de oplossing drooggedampt in vacuüm. Het residu, een vaste kleverige stof, werd getitreerd door verzeeping met overmaat bariet: 0,3535 gr. verbruikten 12,91 cc. 0,1 N; ber. voor monoacetaat 18,21 cc.

Dit onzuiver oxydatieproduct werd verzeept door 8 uur koken met 100 cc. water. Door droogdampen van de oplossing en omkrystalliseeren van het residu uit aceton-alkohol-benzol, is 4,2 gr. stof verkregen met smpt. 159°—160°.

S. gev. 21,2; 20,8; ber. voor transdiol. XI 21,1.

#### Oxydatie met $\text{KMnO}_4$ .

12,5 gr. sulfon, opgelost in 300 cc. methylalkohol zijn bij een temperatuur van  $-10^\circ$  à  $-15^\circ$  geoxydeerd door langzaam toe te voegen 300 cc. van een oplossing, bevattend 4%  $\text{KMnO}_4$  en 5%  $\text{MgSO}_4$ . Na afloop van de oxydatie werd gefiltreerd over krijt, het filtraat ingedampt op het stoombad en vervolgens continu geëxtraheerd met chloroform. Na 2 dagen bleek het extract nog slechts onveranderd sulfon te bevatten; later scheidden zich gedurende de extractie krystallen in de chloroform af. Dit was het zuivere cis-diol; smpt.  $129^\circ$ — $131^\circ$ . Het diol is zeer moeilijk te extraheeren, na 1 maand was pas 4 gr. uit de waterige oplossing afgezonderd, terwijl deze ongetwijfeld meer bevatte.

S. gev. 21,0; ber. voor cis-diol XI 21,1.

#### Bromeering.

Bij 60 gr. sulfon in 1 L. tetra werd onder koken langzaam 81,5 gr. broom gedruppeld. Het Br werd moeilijk opgenomen. Bij afkoeling, scheidde bijna al het bromide zich uit de oplossing af; door  $2 \times$  omkrystalliseeren uit benzol werd het gezuiverd; smpt.  $139^\circ$ — $141^\circ$ .

Br. gev. 57,8; 57,6; ber. voor dibromide XVI 57,6.

Bij de omkrystallisatie is geen isomeer (cis-) dibromide gevonden.

Butadieensulfon kan ook in waterige oplossing gebromeerd worden <sup>50)</sup>; het Br wordt dan langzaam en zonder merkbare warmteontwikkeling opgenomen. Het bromide scheidt zich direct af en is na  $1 \times$  omkrystalliseeren uit water zuiver; smpt.  $139^\circ$ — $141^\circ$ .

Door 2 uur koken met water, wordt het bromide niet verzeept.

Reacties van deze verbinding zijn verder beschreven bij de bereiding van thiopheensulfon (bldz. 31).

#### *α*-BUTADIEENSULFON.

##### Bromeering.

Bij 2 gr. sulfon in 15 cc. water werd de berekende hoeveelheid broom gevoegd. Na enkele dagen staan, was de oplossing kleurloos geworden en had zich een krystallijne stof afgescheiden; smpt. 112°—115°.

Br. gev. 57,2; ber. voor de dibromide XV 57,6.

#### BENZYLSULFONYL-1-PROPEEN-2.

##### Oxydatie met perazijnzuur.

16 gr. sulfon zijn met 25% overmaat 10% perzuur gedurende 1 maand in een thermostaat op 25° gehouden. Door droogdampen van deze oplossing werd een gedeeltelijk vast residu verkregen. Ter verwijdering van hierin aanwezige acetaten, werd dit residu gedurende 10 uur gekookt met 100 cc. water. Bij afkoeling scheidde zich uit het water een olie af, die na 1 nacht vast werd; smpt. na omkrystalliseeren uit benzol 110°—111°. Door uitschudden van het water met chloroform, werd een tweede portie van dezelfde stof verkregen; totaal ongeveer 6 gr.

S. gev. 14,0; ber. voor diol XVII 13,9.

##### Bromeering.

Bij 6 gr. sulfon, opgelost in kokende tetra, is langzaam 5 gr. broom gevoegd. Bij afkoeling scheidten zich krystallen uit de oplossing af; smpt. 80°—84°, na 2 × omkrystalliseeren uit ijszijn 83°—84°.

Br. gev. 45,1; ber. voor dibromide XVII 44,9.

Door koken met water wordt het bromide niet veranderd, doch na 24 uur verhitten op 120° met water in een cariusbuis had zich het diol gevormd. Met een oplossing van watervrij NaJ in absolute aceton ontstaat een neerslag van NaBr; Br is dus niet aan de kern gebonden.

#### 1-4, DI(BENZYLSULFONYL)VERBINDINGEN.

##### Bromeering.

Aangezien deze stoffen niet oplossen in tetra of chloroform,

komt hier alleen azijnzuur (warm) als oplosmiddel in aanmerking.

Bij 4 gr. sulfon in kokende ijsazijn werd de berekende hoeveelheid broom gevoegd. Het broom werd slechts langzaam opgenomen, terwijl HBr ontstond. Na droogdampen in vacuum, is het residu omgekrystalliseerd uit ijsazijn; smpt. van de butadienverbinding  $203^{\circ}$ — $204^{\circ}$ , van de isopreenverbinding  $173^{\circ}$ — $174,5^{\circ}$ . Het mengsmeltpunt met oorspronkelijk sulfon gaf in geen van beide gevallen een depressie. Zooals ook bleek uit de stekende reuk van de oplossing, is het broom dus verbruikt voor bromering van azijnzuur.

#### NITRO-1-PROPEEN-1.

Oxydatie met perazijnzuur.

Bij de oplossing van de nitroverbinding in azijnzuur werd 25% overmaat perzuur gevoegd. Na 4 weken werd in vacuum drooggedampt; als residu bleef een gele stroop achter. Dit oxydatieproduct kon door acetyleren niet in een gekrystalliseerde verbinding overgevoerd worden en is verder niet onderzocht.

Bromering.

Deze is uitgevoerd volgens het voorschrift van Schmidt en Rutz<sup>52</sup>), echter met dit verschil, dat gedurende de reactie niet gekoeld werd. Na afdampen van de chloroform werd het residu gedestilleerd; kpt.  $100^{\circ}$ — $102^{\circ}/19$  mm;  $N_D^{19,5^{\circ}}$  1,5228. Uit 2,7 gr. nitropropeen werd 3 gr. dibromide verkregen.

8 gr. dibromide werden verzeept door koken met 60 cc. water; het gevormde product was hierin oplosbaar. Na afkoelen werd het ontstane HBr weggenomen met  $BaCO_3$  en de oplossing drooggedampt in vacuum. Het residu was sterk bruin gekleurd, doch kon, door in alcoholische oplossing met norit te koken, ontkleurd worden. De, na afdampen van de alcohol, achterblijvende lichtgele stroop werd gedestilleerd in kathode-vacuum; kpt.  $80^{\circ}$ — $83^{\circ}$ ;  $N_D^{19^{\circ}}$  1,4911; opbrengst 3,5 gr.

Br. gev. 42,9; ber. voor XXIII 43,5.

Maas<sup>103</sup>) geeft als fysische constanten van XXII op: kpt.  $149^{\circ}$ — $150^{\circ}/42$  mm;  $N_D$  1,51728.

## NITRO-1-PROPEEN-2.

Oxydatie met perazijnzuur.

De uitvoering en voorloopige resultaten hiervan waren geheel gelijk aan die, welke bij nitropropeen-1 beschreven zijn.

Bromeering.

Ook de bromeering van deze verbinding werd op dezelfde wijze als van zijn isomeer uitgevoerd.

Het bromide kookte bij  $103^{\circ}$ — $106^{\circ}/16$  mm;  $N_{D_{19,5^{\circ}}}$  1,5555.

Na eenigen tijd koken met water ging dit halogenide in oplossing; de beschikbare hoeveelheid uitgangproduct was echter niet voldoende om het reactieproduct van de verzeeping verder te onderzoeken.

## HYDREERING.

### $\alpha$ - EN $\beta$ -ISOPREENSULFON.

10 gr. sulfon werden, in absoluut alcoholische oplossing, in tegenwoordigheid van 1 gr.  $PtO_2$  <sup>104</sup>) in een schudmachine behandeld met waterstof (overdruk 0—30 cm water). Het  $\beta$ -sulfon nam sneller waterstof op dan het  $\alpha$ -sulfon. Na beëindiging van de reductie werd getracht het Pt af te filtreren, dit bleek echter niet mogelijk, aangezien het grootste gedeelte colloïdaal was opgelost. Daarom werd de alcohol afgedampt en het residu in vacuum gedestilleerd. Na  $2 \times$  destilleeren werd, uitgaande zoowel van  $\alpha$ - als van  $\beta$ -isopreensulfon een vloeistof verkregen met kpt.  $125^{\circ}$ — $130^{\circ}/12$  mm.

### BUTADIEENSULFON.

Deze hydreering werd op de hierboven beschreven wijze uitgevoerd. Het reactieproduct kookte na  $3 \times$  destilleeren bij  $153^{\circ}$ — $154^{\circ}/18$  mm; smpt.  $19^{\circ}$ — $20^{\circ}$ . Dit smpt. is iets hooger dan dat van het door Grishkevich en Trokhimowskii verkregen sulfon ( $8^{\circ}$ — $10^{\circ}$ ), doch komt goed overeen met de door Backer en Bolt <sup>68</sup>) gevonden waarde ( $20^{\circ}$ — $21^{\circ}$ ).

## HOOFDSTUK IV.

### BOORZUURMETINGEN.

Ter bepaling van de structuur van de cis- en trans-diolen, afgeleid van cyclische butadieensulfonen, werd hun invloed op het geleidingsvermogen van boorzuur nagegaan (Böeseken<sup>69</sup>).

De metingen werden uitgevoerd op de door Maan<sup>70</sup>) beschreven wijze. Bepaald werd de geleidbaarheidsverhoging  $\Delta$  van  $\frac{1}{2}N$  diol in een  $\frac{1}{2}N$  boorzuur bij 25,6°. De resultaten — uitgedrukt in Kohlrausch-Holborn eenheden  $\times 10^6$  — zijn in onderstaande tabel vereenigd; ter vergelijking zijn hieraan een tweetal waarden van cyclopentaandiolen toegevoegd<sup>69</sup>).

diol	$\Delta$
cis-butadieensulfon	+ 494
trans- „	— 10
cis-isopreensulfon	+ 1096
trans- „	— 10
cis-dimethylbutadieensulfon	+ 1458
trans- „	— 11
cis-cyclopentaandiol	+ 149
methyl-1-cis-cyclopentaandiol-1,2	+ 114

Aangezien het boorzuurcomplex een sterk zuur is, is het niet te verwachten, dat de aanwezigheid van een  $SO_2$ -groep in het molecule de dissociatieconstante van het complex belangrijk zal doen stijgen.

Men mag dus aannemen, dat het evenwicht:



bij de cyclische sulfondiolen verder naar rechts ligt dan bij de

cyclopentaandiolen. Dit kan veroorzaakt worden, zoowel door de gunstiger ligging van de hydroxylgroepen („starheid” van de ring), als door de invloed van de  $\text{SO}_2$ -groep op het evenwicht. Uit de gevonden geleidbaarheidsverhoogingen kan dus nog niet zonder meer geconcludeerd worden, dat de vijfving van een cyclisch sulfon minder plooibaar is dan de cyclopentaaanring.

Wat uit deze metingen onmiddellijk blijkt, is dat aan de met  $\text{KMnO}_4$  of  $\text{KClO}_3\text{—OsO}_4$  uit  $\Delta^\beta$ -onverzadigde cyclo-sulfonen verkregen diolen de cis-structuur toekomt, en derhalve de met perazijnzuur verkregen diolen de trans-diolen zijn. Ook hier zien wij, dat deze oxydaties verlopen als bij de andere onverzadigde verbindingen en dat dus zelfs een  $\text{SO}_2$ -groep, die zulk een krachtige remmende werking op de oxydatie uitoefent (zie Hoofdstuk V), aan dit beeld niets verandert.

De betrouwbaarheid van de toekenning van een configuratie aan de diolen krachtens de synthese door middel van oxydatie-reacties, eenerzijds met  $\text{KMnO}_4$  of het analoog werkend  $\text{OsO}_4$ , anderzijds met perazijnzuur, wordt door de boven beschreven waarnemingen niet onbelangrijk versterkt.

## HOOFDSTUK V.

### SNELHEID VAN OXYDATIE VAN ENKELE ONVERZADIGDE SULFONEN MET PERAZIJNZUUR.

Bij de praeparatieve oxydatie en bromering (Hoofdstuk III) werd reeds opgemerkt, dat de aanwezigheid van de  $\text{SO}_2$ -groep in een onverzadigde verbinding een sterk vertragende invloed uitoefent op de snelheid van deze reacties. Een ten opzichte van de  $\text{SO}_2$ -groep  $\beta$ -standige dubbele binding wordt betrekkelijk langzaam, een  $\alpha$ -standige in het algemeen niet geoxydeerd of gebromeerd.

Door de oxydatiesnelheid door perazijnzuur van verschillende onverzadigde sulfonen te meten — en ter vergelijking ook die van enkele andere gesubstitueerde alkenen — hoopte ik een beter inzicht in deze invloed op de dubbele binding te krijgen. De verkregen resultaten voldeden echter slechts ten deele aan de gestelde verwachtingen, daar de constanten, hoewel goed constant, in verschillende gevallen niet reproduceerbaar waren.

De dikwijls zeer onwaarschijnlijke uitkomsten, die verkregen werden bij de berekening van de activeerings-energie en de B-term uit metingen bij twee temperaturen, moeten dan ook aan dit onregelmatig verloop van de reactie toegeschreven worden. Hiermede is in overeenstemming het feit, dat (althans voor benzylallylsulfon) de reactie niet aan de vergelijking van Arrhenius voldoet. M. a. w. indien men de waarden voor  $\log K$  uitzet tegen  $T^{-1}$ , liggen deze punten niet op een rechte lijn; voor verschillende temperatuur-intervallen zijn de E en B dan niet gelijk.

Aangezien de meting van de oxydatiesnelheid niet het hoofddoel van dit onderzoek was, konden de oorzaken van bovengenoemde afwijkingen niet nader worden bestudeerd. In dit verband moet echter over de volgende punten iets opgemerkt worden:

- 1) De zuiverheid van de onverzadigde verbinding.

De onderzochte sulfonen, die behalve phenylallylsulfon allen



gekrystalliseerde verbindingen zijn, werden gezuiverd door omkrystalliseeren tot constant smeltpunt. De aanwezige hoeveelheid verontreiniging was dus gering, zoodat het er allen schijn van heeft, dat een eventueele invloed op de reactiesnelheid door de aanwezigheid van verontreinigingen slechts van katalytische aard zou kunnen zijn.

2) De zuiverheid van het oplosmiddel.

De gebruikte ijsazijn werd gedestilleerd over  $\text{KMnO}_4$ ; de voorloop werd verwijderd. Stuurman <sup>71)</sup> kreeg ook met ijsazijn, die niet op deze wijze gezuiverd was reproduceerbare uitkomsten.

3) Het perazijnzuur.

De verschillende monsters perzuur bevatten sterk wisselende hoeveelheden peroxyde. Zoo werd gewerkt met perzuur, dat na een uur 0,5 cc. nablawing gaf op 80 cc. verbruikte thio, doch ook met perzuur waarvoor deze cijfers resp. 2 en 60 waren. Stuurman <sup>71)</sup> kreeg echter bij oxydatie van koolwaterstoffen met perazijnzuur van verschillende herkomst reproduceerbare constanten.

4) Het reactiemechanisme.

Bij verschillende onverzadigde verbindingen mag men aannemen, dat de primaire reactie waarschijnlijk bestaat in een aanlegging van O onder vorming van een oxyde:



Vooraf bij de cyclische sulfonen bestaan er echter bezwaren tegen dit reactiemechanisme. Door praeparatieve oxydatie van dimethyl-butadieensulfon werd als primair oxydatieproduct voornamelijk monoacetaat verkregen. Wanneer het oxyde echter langs anderen weg wordt bereid, blijkt het zoo stabiel te zijn, dat het niet tot het diol kan worden gehydrateerd. Dat een bij de oxydatie primair gevormd oxyde direct in het monoacetaat over zal gaan, mag hier dus niet zonder meer aangenomen worden.

5) Associatie tusschen het oplosmiddel en het sulfon kan misschien optreden; uit de waarnemingen is echter niet op te maken, of dit inderdaad het geval is.

De voornaamste resultaten van de metingen — welke werden uitgevoerd op de door Stuurman beschreven wijze — zijn in tabel I vereenigd.

TABEL I.

Verbinding.	Temp. K.10 <sup>4</sup>	E.	B.	Opmerkingen *).	
benzylallylsulfon	25,8°	1,42			
	25,6°	2,67			
	25,4°	1,13		conc. ca. 0,35 molair.	
	39,8°	8,04	14700	7,2	E en B uit 8,04 en 2,67.
	50,3°	13,6	10100	4,0	E en B uit 13,6 en 2,67.
phenylallylsulfon	25,6°	0,90			
	39,8°	3,53	18000	9,2	
benzylbuteensulfon	25,6°	17,8			
	26,2°	18,2			
butadieensulfon	39,8°	53,3	14600	7,9	E en B uit 53,3 en 17,8.
	25,6°	0,98			
	25,8°	1,57			
isopreensulfon	39,8°	2,79	13800	6,1	E en B uit 0,98 en 2,79.
	25,5°	2,68			
	25,6°	2,18			
dimethylbutadieensulfon	39,8°	8,21	17500	9,2	E en B uit 2,18 en 8,21.
	25,6°	11,8			
	26,2°	11,1			
	39,8°	44,6	17700	10,3	E en B uit 11,8 en 44,6.
divinylsulfon	26,2°	1			zie bladz. 77.
$\alpha$ -butadieensulfon	25°	0			
$\alpha$ -isopreensulfon	25°	0			
benzylsulfonyl-1-propeen-1	25°	0			
di(benzylsulfonyl)-1,4-buteen-2	25°	0			
di(benzylsulfonyl)-1,4-Me-2-buteen-2	25°	0			
nitroallyl	25,6°	12,7			
nitro-1-propeen-1	25,6°	1,82			
vinylazijnzuur	25,6°	4,58			
	39,8°	18,2	18200	10,0	
allylbromide	25,6°	2,64			
allylalkohol	25,8°	26			
methyl-2-propeen-1-ol-3	25,8°	430			} Niet gepubliceerde metingen van Stuurman.
	40,8°	1430	14900	7,9	
penteen-1	25,8°	43	17600	10,5	Stuurman <sup>71)</sup> .
buteen-2	25,8°	930			„
allylbenzeen	25,8°	19,4	18000	10,5	„
cyclopenteen	25,8°	1950	14000	9,6	„
methylcyclopenteen	25,8°	22200	13550	10,6	„

\*) Indien niet anders vermeld, was de concentratie van de gemeten verbindingen ca. 0,2 mol. per liter.

Zoals uit het bovenstaande volgt, moeten deze cijfers bij de sulfonen met zéér groote reserve aanvaard worden. Aan de voor E en B gevonden getallen kan geen waarde gehecht worden; van de reactieconstanten zelf kan hoogstens de orde van grootte juist zijn. Hiermede rekening houdend, kan over de tabel nog het volgende opgemerkt worden:

1) Vergelijkt men de oxydatiesnelheid bij 25° van verbindingen van het type  $R - CH_2 - CH = CH_2$ , dan blijkt de meest waarschijnlijke volgorde, waarin de vertragende werking van de substituent R vermindert, te zijn:  $R^1SO_2$ , Br, COOH,  $NO_2$ ,  $C_6H_5$ , OH.

2) de toename van de oxydatiesnelheid bij vervanging van de waterstofatomen aan de dubbele binding in butadieensulfon door methylgroepen, wijkt belangrijk af van die, welke Stuurman<sup>71)</sup> voor een dergelijke substitutie bij de koolwaterstoffen gevonden heeft.

De oorzaak van de hier waargenomen verschillen kan bijv., behalve in een „storing” van de reactie, zoowel gelegen zijn in de wisselwerking van de  $CH_3$ - en  $SO_2$ -groepen, als in verandering van de ringspanning door de substitutie.

Uit gegevens in de literatuur is af te leiden, dat een substituent verschillende additiereacties van de aetheenbinding, met name oxydaties en halogeneering, in dezelfde zin kan beïnvloeden. Het was bijv. reeds lang bekend, dat zoowel Br als COOH de bromeeringsnelheid van de dubbele binding vertragen; zie o.a. Ananthakrishna en Ingold<sup>72)</sup>. Een dergelijke invloed van de carboxylgroep op de ozonisatie toonden Noller, Carson, Martin en Hawkins<sup>73)</sup> aan. Uit tabel I blijkt, dat op de oxydatie snelheid met perazijnzuur een overeenkomstige invloed wordt uitgeoefend.

Wanneer men bedenkt, welk een groote invloed de  $SO_2$ -groep op de oxydatiesnelheid van een dubbele binding uitoefent, rijst de vraag, of ook andere reacties van de dubbele binding in dezelfde mate beïnvloed worden.

Dat dit inderdaad het geval is, blijkt uit het volgende:

Bij de praeparatieve bromeringen (Hoofdstuk III) werd het volgende waargenomen: dimethylbutadieensulfon neemt in kokende benzol of tetrachloorkoolstof broom onder merkbare warmteontwikkeling op; butadieensulfon daarentegen kan slechts door lang koken gebromeerd worden. De snelheid waarmede isopreen-

sulfon en benzyl-allylsulfon broom opnemen, ligt tusschen deze twee uitersten in. De sulfonen, die door perazijnzuur niet geoxydeerd worden, laten zich in organische oplosmiddelen ook niet bromeeren. Bij herhaling van de bromeeringen met sulfonen van verschillende herkomst, bleken deze waarnemingen reproduceerbaar te zijn.

Uit het bovenstaande kunnen wij besluiten, dat er eenige overeenkomst is tusschen de bromeeringssnelheid van de onverzadigde sulfonen in organische oplosmiddelen en de oxydatiesnelheid door perazijnzuur.

Deze overeenkomst strekt zich ook uit tot divinylsulfon, daar Kretov <sup>10)</sup> hiervan een tetrabromide heeft kunnen bereiden. Ook de door Strating <sup>5)</sup> bereidde, op divinylsulfon gelijkende verbinding VII (bldz. 55) blijkt broom te addeeren.

In tegenstelling met het bovenstaande, bleek echter de bromeering van een nitroverbinding veel sneller te verlopen, dan die van een sulfon met ongeveer gelijke oxydatiesnelheid. Dit werd waargenomen bij de bromeering van nitro-1-propeen-1, vergeleken met isopreensulfon, en benzylallylsulfon. Er kon geen verschil opgemerkt worden tusschen de bromeeringen van beide nitropropenen.

Over de oxydatie met  $\text{KMnO}_4$  kan het volgende opgemerkt worden: de sulfonen, die niet oxydeerbaar zijn door perazijnzuur, worden door  $\text{KMnO}_4$  in neutrale oplossing niet tot een diol geoxydeerd. Bij praeparatieve oxydaties met  $\text{KMnO}_4$  konden onderlinge snelheidsverschillen niet waargenomen worden.

Ozon was tenslotte het eenige oxydatiemiddel, waarmede alle onverzadigde sulfonen, de door perazijnzuur niet oxydeerbare inbegrepen, reageerden. De door mij toegepaste werkwijze liet het aantoonen van onderlinge snelheidsverschillen niet toe.

## EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

Voor de uitvoering van de metingen kan grootendeels verwezen worden naar de dissertatie van Stuurman <sup>71)</sup>. Hier behoeft ter aanvulling slechts het volgende opgemerkt te worden:

De titraties van benzylsulfonylpropeen en vooral die van benzylsulfonylbuteen moesten — om afscheiding van de sulfonen te

voorkomen — in betrekkelijk sterk azijnzure oplossing (30—50%) geschieden.

De oxydatiesnelheden van allylbromide vertoonden eenige onregelmatigheden. Een meting bij 25° leverde aanvankelijk een snel toenemende „constante”. Na zuivering van het bromide door schudden met soda, drogen en fractioneeren, werd echter een werkelijke constante verkregen. Hetzelfde monster gaf bij 40° opnieuw een sterk oplopende „constante”. Zuivering had nu geen verbetering ten gevolge. De oorzaak van deze afwijking is misschien een katalytische werking van afgesplitst HBr.

De nitroverbindingen laten zich niet op de gebruikelijke manier titreeren; beide nitropropenen verbruiken namelijk vrij snel jodium. Welke reactie hier verloopt, werd niet onderzocht. De hoeveelheid perzuur werd in dit geval bepaald, door 10 cc. van het reactiemengsel af te pipeteeren en langzaam te voegen bij een bekende hoeveelheid thio, waaraan KJ en verdund azijnzuur was toegevoegd. Het afgescheiden jodium wordt dan direct weggenomen en de overmaat thio kan met jodium getitreerd worden.

Voor de berekening van de constanten werd gebruik gemaakt van de, ook door Stuurman <sup>71)</sup> afgeleide formule:

$$K \cdot t = \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c}.$$

De tijd werd uitgedrukt in minuten, de concentratie in mol/L.

Gezien de afwijkingen in de reactiesnelheden, heeft het weinig zin alle meetresultaten in extenso op te geven. De hierna volgende tabellen mogen als voorbeeld dienen voor de uitvoering en nauwkeurigheid van de metingen.

1. Benzylallylsulfon. Temperatuur 25,8°.

4,0012 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,0994 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	34,90	0,1736	0,1889	5,294		
109	34,80	0,1731	0,1884	5,309	0,015	1,4
276	34,59	0,1721	0,1874	5,336	0,042	1,5
4365	31,02	0,1543	0,1696	5,896	0,602	1,4
4725	30,78	0,1531	0,1684	5,938	0,644	1,4
6040	29,81	0,1483	0,1636	6,113	0,819	1,4
7309	28,86	0,1436	0,1589	6,293	0,999	1,4
						gem. 1,42

2. Benzylallylsulfon. Temperatuur 25,6°.

3,7963 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,0979 getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	39,40	0,1928	0,1933	5,173		
1400	36,77	0,1800	0,1805	5,540	0,367	2,6
1560	36,34	0,1778	0,1783	5,609	0,426	2,7
1744	36,08	0,1766	0,1771	5,647	0,474	2,7
2780	34,38	0,1683	0,1688	5,924	0,751	2,7
3069	33,97	0,1662	0,1667	5,999	0,826	2,7
4150	32,49	0,1589	0,1594	6,273	1,100	2,7
						gem. 2,67

3. Benzylallylsulfon. Temperatuur 25,4°.

7,8532 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 5 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,0979 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	36,60	0,3582	0,3795	2,635		
396	35,97	0,3521	0,3734	2,678	0,043	1,1
1454	34,26	0,3353	0,3566	2,804	0,169	1,2
1644	34,15	0,3343	0,3556	2,813	0,178	1,1
2942	32,39	0,3170	0,3383	2,956	0,321	1,1
2949	32,32	0,3164	0,3377	2,961	0,326	1,1
3267	31,95	0,3127	0,3340	2,994	0,359	1,1
4390	30,71	0,3006	0,3219	3,107	0,472	1,1
4490	30,19	0,2955	0,3168	3,157	0,522	1,2
5773	28,62	0,2801	0,3014	3,318	0,683	1,2

gem. 1,13

4. Benzylallylsulfon. Temperatuur 39,8°.

3,7965 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,1000 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	41,40	0,2070	0,2004	4,990		
77	40,94	0,2047	0,1980	5,051	0,061	7,9
188	40,22	0,2011	0,1944	5,144	0,154	8,2
341	39,40	0,1970	0,1903	5,255	0,265	7,8
1400	34,08	0,1704	0,1637	6,109	1,119	8,0
1657	33,03	0,1652	0,1585	6,309	1,319	8,0
1810	32,36	0,1618	0,1551	6,447	1,457	8,0

gem. 8,04

5. Benzylallylsulfon. Temperatuur 50,3°.

3,9491 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,0979 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>3</sup>
0	40,40	0,1977	0,2001	4,997		
203	38,27	0,1873	0,1897	5,277	0,280	1,4
271	37,73	0,1847	0,1871	5,345	0,348	1,3
311	37,44	0,1832	0,1856	5,388	0,391	1,3
1443	29,12	0,1425	0,1449	6,901	1,881	1,3
1656	27,94	0,1367	0,1391	7,139	2,192	1,3
2881	21,32	0,1043	0,1067	9,372	4,375	1,5
						gem. 1,36

6. Butadieensulfon. Temperatuur 25,6°.

2,3636 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,1065 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	34,25	0,1823	0,1913	5,227		
1432	33,38	0,1777	0,1867	5,356	0,129	0,9
2943	32,32	0,1721	0,1811	5,521	0,294	1,0
4488	31,34	0,1669	0,1759	5,685	0,458	1,0
5738	30,82	0,1641	0,1731	5,777	0,550	1,0
7138	30,12	0,1604	0,1694	5,903	0,676	1,0
10408	29,97*)	0,1513	0,1603	6,238	1,016	1,0
11725	29,03*)	0,1466	0,1556	6,427	1,200	1,0
						gem. 0,98

\*) thio 0,1010 n.



7. Butadieensulfon. Temperatuur 39,8°

2,3600 g. werd opgelost in ijszijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijszijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,1000 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	39,16	0,1958	0,1979	5,053		
158	38,81	0,1941	0,1962	5,097	0,044	2,8
333	38,42	0,1921	0,1942	5,149	0,096	2,9
1760	35,70	0,1785	0,1806	5,537	0,484	2,8
2849	33,91	0,1696	0,1717	5,824	0,771	2,7
3213	33,33	0,1667	0,1688	5,924	0,871	2,7
4310	31,34	0,1567	0,1588	6,297	1,244	2,9
4578	30,98	0,1549	0,1570	6,369	1,316	2,9
						gem. 2,79

8. Vinylazijnzuur. Temperatuur 25,6°.

1,7674 g. werd opgelost in ijszijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijszijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,1010 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	37,40	0,1895	0,1975	5,063		
303	36,54	0,1845	0,1925	5,195	0,132	4,4
1354	33,38	0,1686	0,1766	5,663	0,600	4,4
1806	31,69	0,1600	0,1680	5,952	0,889	4,9
2829	29,58	0,1494	0,1574	6,353	1,290	4,6
3181	28,59	0,1444	0,1524	6,562	1,499	4,7
4306	26,78	0,1352	0,1432	6,983	1,920	4,5
						gem. 4,58

9. Vinylazijnzuur. Temperatuur 39,8°.

1,5999 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens met thio 0,1000 n getitreerd.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	40,20	0,2010	0,1994	5,015		
222	37,12	0,1856	0,1840	5,435	0,410	18,4
1423	26,69	0,1335	0,1319	7,582	2,567	18,0
1552	25,98	0,1299	0,1283	7,794	2,779	17,9
1662	25,11	0,1256	0,1240	8,065	3,050	18,3
1803	24,48	0,1224	0,1208	8,278	3,265	18,1
2842	19,93	0,0997	0,0981	10,194	5,189	18,2

gem. 18,15

10. Divinylsulfon. Temperatuur 26,2°.

2,4564 g. werd opgelost in ijsazijn, perazijnzuur toegevoegd en met ijsazijn het volume op 100 cc. gebracht. 10 cc. van deze oplossing werd telkens getitreerd met thio 0,0995 n.

tijd	titr.	a—x	c—x	$\frac{1}{c-x}$	K.t	K.10 <sup>4</sup>
0	40,21	0,201	0,205	4,98		
167	39,35	0,196	0,200	5,00	0,02	1,2
1025	38,64	0,193	0,197	5,08	0,10	0,8
3245	37,01	0,184	0,188	5,32	0,34	1,1
5850	35,50	0,177	0,181	5,53	0,55	0,9

gem. 1

Meer titraties konden niet worden gedaan, omdat de rest van de oplossing noodig was voor het onderzoek van het oxydatie-product. Dit was een polymeer; de constitutie van het sulfon is ook niet met zekerheid bekend (zie bladz. 29); bovenstaande cijfers moeten dus met groot voorbehoud beschouwd worden.

11. Sulfonen, die door perazijnzuur niet geoxydeerd worden. De beide  $\Delta^a$  onverzadigde cyclische sulfonen, de beide disulfonylverbindingen en benzylsulfonyl-1-propeen-1 zijn gedurende 1 maand behandeld met ongeveer 50% overmaat perazijnzuur, zoowel in 1—2% als in 20%-ige oplossing. Vervolgens werd drooggedampt en van het residu, na 1  $\times$  omkrystalliseeren, het smpt. en het mengsmpt. met het oorspronkelijk sulfon bepaald. Uit het feit dat de mengsmeltpunten geen depressie vertoonden volgt, dat geen oxydatie had plaats gevonden.

## SAMENVATTING.

In Hoofdstuk I wordt de bereiding van de onderzochte sulfonen beschreven. Van deze verbindingen werd de constitutie bepaald door ozonisatie in tegenwoordigheid van water.

In Hoofdstuk II is aangetoond, dat de isomerisatie van isopreen-sulfon door KOH het gevolg is van het instellen van een tautomeer evenwicht onder verplaatsing van de dubbele binding. De aanname van Eigenberger <sup>1)</sup>, dat de isomeren resp. cis- en trans-configuratie bezitten, bleek onjuist. Ook butadieensulfon is onder dezelfde omstandigheden in evenwicht met zijn isomeer. De opvatting van Strating <sup>5)</sup> (pag. 123), dat slechts die sulfonen kunnen isomeriseeren, waarvan één H-atoom aan de dubbelgebonden C-atomen gesubstitueerd is, bleek derhalve eveneens onjuist. Bij de omlegging van butadieensulfon vormt zich, door additie van H—OH aan de dubbele binding, een alcohol als bijproduct. Onder de voor de omlegging vereischte omstandigheden splitst dit hydroxysulfon geen H—OH af; het kan dus geen tusschenproduct van de isomerisatie zijn, hetgeen Backer en Strating <sup>57)</sup> veronderstelden. Bij de acyclische sulfonen kon geen tautomerie aangetoond worden.

In Hoofdstuk III zijn de praeparatieve oxydatie en bromering van de onverzadigde sulfonen en nitroverbindingen beschreven. Als oxydatiemiddelen zijn toegepast perazijnzuur, kaliumpermanganaat en osmiumzuur. In de meeste gevallen zijn deze reacties slechts toegepast als bereidingsmethoden van de diolen. De oxydatie van dimethylbutadieensulfon met perazijnzuur werd echter uitvoeriger bestudeerd. Een, ten opzichte van SO<sub>2</sub>  $\alpha$ -standige dubbele binding laat zich door perazijnzuur of KMnO<sub>4</sub> niet tot een diol oxydeeren; evenmin addeert zij in een organisch oplosmiddel broom. Dezelfde eigenschappen vertoont de dubbele binding, die aan twee  $\beta$ -standige sulfonylgroepen gebonden is. In waterige oplossing echter nemen de beide  $\Delta^{\alpha}$  onverzadigde cyclische sulfonen wel de berekende hoeveelheid broom op.

Hoofdstuk IV bevat de beschrijving van het onderzoek naar de invloed van de diolen, afgeleid van de cyclische sulfonen, op de geleidbaarheid van boorzuur. Uit de gevonden groote verhooging van de geleidbaarheid kunnen geen conclusies betreffende de ringspanning getrokken worden; de invloed van de  $\text{SO}_2$ -groep op de ligging van het evenwicht is namelijk onbekend. Wel blijkt er uit, dat de laagsmeltende diolen cis-diolen zijn en de hoogsmeltende isomeren derhalve de trans en de regels, die bij deze oxydaties voor andere onverzadigde verbindingen gelden, hier ongewijzigd van toepassing zijn.

Tenslotte zijn in Hoofdstuk V de resultaten van de metingen van de oxydatiesnelheid door perazijnzuur weergegeven. De invloed van de substituent R op de oxydatiesnelheid bij  $25^\circ$  van verbindingen van het type  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  blijkt te verminderen in de volgorde:  $\text{R}_1\text{SO}_2$ , Br, COOH,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , OH. Een vertragende werking op de oxydatiesnelheid met perazijnzuur gaat veelal samen met een overeenkomstige invloed op de bromering en oxydaties door  $\text{KMnO}_4$  en ozon.

Voor de bestudeering van de invloed van twee (eventueel verschillende) substituenten op de oxydatiesnelheid van de dubbele binding, is de sulfonylgroep slecht bruikbaar: afgezien van de slechte reproduceerbaarheid van de metingen, hetgeen misschien nog te verbeteren is, zijn de snelheidsconstanten voor de  $\Delta^\beta$ -onverzadigde sulfonen klein en dus moeilijk met nauwkeurigheid te bepalen; bovendien levert de bereiding van de vereischte verbindingen waarschijnlijk moeilijkheden op. Deze laatste bezwaren doen zich niet, of in mindere mate, voor bij de carboxylgroep, zoodat deze voor een dergelijk onderzoek mogelijk beter geschikt is.

## LITERATUUR.

1. Eigenberger, J. prakt. Chem. 2 **127**, 307 (1930); **129**, 312; **131**, 289 (1931).
2. D.R.P. 236.386; Friedländer, **10**, 1039 (1913).
3. H. Staudinger, D. R. P. 506.839 (1930).
4. H. Staudinger en B. Ritzenthaler, Ber. **68**, 455 (1935).
5. J. Strating, Diss. Groningen 1934.
6. R. Otto, Ber. **13**, 1272 (1880).
7. Rosenheim en Singer, Ber. **37**, 2152 (1904).
8. E. Rothstein, J. chem. Soc. **1934**, 684.
9. Krishna en Haman Singh, J. Am. Chem. Soc. **50**, 792 (1928).
10. A. E. Kretov, Chem. Abstr. **24**, 3751, 4257 (1930).
11. Lanfry, Compt. rend. **153**, 73 (1911).
12. C. van Meeuwen, Diss. Delft 1934.
13. H. Hinsberg, Ber. **48**, 1611 (1915).
14. R. Steinkopf en A. Steude, Ann. **430**, 96 (1922).
15. H. J. Backer en J. A. Bottema, Rec. Trav. Chim. **52**, 294 (1932).
16. Organic Synthesis, **5**, 87.
17. D. R. P. 250.086; Friedländer, **10**, 1005 (1913).
18. Houben-Weyl, **2**, 562.
19. Zelinsky, Ber. **21**, 1387 (1888).
20. F. G. Fischer, Düll en Volz, Ann. **486**, 80 (1918).
21. E. de Roy van Zuijdewijn en J. Böeseken, Rec. trav. chim. **53**, 673 (1934).
22. Criegee, Kraft en Rank, Ann. **507**, 159 (1933).
23. Dimroth en Schweizer, Ber. **56**, 1375 (1924).
24. Criegee, Ber. **64**, 264 (1931).
25. Matthaïopoulos en Zaganiaris, J. Prakt. Chem. 2, **124**, 333 (1929).
26. Fritsch, Ann. **279**, 313 (1894).
27. Szper, Bull. soc. chim. 4 **51**, 653 (1932).

28. I. Ostromyslenski en S. Kielbasinsky, Chem. Zentr. **1916**, I, 875.
29. Muskat en Northrup, J. Am. Chem. Soc. **52**, 4043 (1930).
30. Whitbey en Katz, Ind. Eng. Chem. **25**, 1204, 1338 (1933).
31. Thiele, Ann. **308**, 337 (1899).
32. Grishkevich en Trohimovskii, Chem. Abstr. **11**, 785 (1917).
33. Kyrikakides, J. Am. Chem. Soc. **36**, 532 (1914).
34. Zelinsky en Wolkowsky, Chem. Zentr. **1914**, I, 758.
35. Reif, Ber. **39**, 1603 (1906).
36. R. Stoermer, Ber. **42**, 4865 (1909).
37. J. Böeseken, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **35**, 750 (1932).
38. J. Böeseken en van Ockenburg, Rec. trav. chim. **33**, 317 (1914).
39. Organic Synthesis, Coll. Vol. I, 24.
40. H. Gilman en J. H. Mc. Glumphy, Bull. soc. chim. **43**, 1322 (1928).
41. H. Gilman en R. H. Kirby, Rec. trav. chim. **54**, 577 (1935).
42. H. Gilman en medew., J. Am. Chem. Soc. **45**, 150 (1923).
43. Organic Synthesis, Coll. Vol. I, 182.
44. H. Gilman en Schulze, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2002 (1925).
45. A. Juvala, Ber. **63**, 1989 (1930).
46. Farmer, Lawrence en Thorpe, J. Chem. Soc. **1928** 729.
47. Lesser en Mehrländer, Ber. **56**, 1642 (1923).
48. Wahl, Ber. **55**, 1455 (1922).
49. Troeger en Hinze, J. prakt. Chem. **2**, **55**, 202 (1897).
50. O. B. Helfrich en E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1215 (1920).
51. W. E. Lawson en E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2821 (1925).
52. E. Schmidt en G. Rutz, Ber. **55**, 316 (1922); **61**, 2142 (1928).
53. Henry, Chem. Zentr. **1898**, II, 192.
54. Henry, Chem. Zentr. **1898**, II, 887.
55. C. K. Ingold en E. Rothstein, J. Chem. Soc. **1929**, 8.
56. J. Böeseken en E. de Roy van Zuijdewijn, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, **37**, 760 (1934).
57. H. J. Backer en J. Strating, Rec. trav. chim. **54**, 618 (1935).
58. G. A. R. Kon en R. P. Linstead, J. chem. Soc. **127**, 616, 815 (1925).
59. R. P. Linstead en J. W. Williams, J. chem. Soc. **1926**, 2736.

60. R. P. Linstead, *J. chem. Soc.* **1927**, 367.
  61. C. K. Ingold en H. A. Pigott, *J. chem. Soc.* **121**, 2381 (1922).
  62. C. K. Ingold en C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1199.
  63. R. Paul, *Bull. soc. chim.* 5, **1**, 971 (1934).
  64. R. C. Fuson en R. A. Bull, *Chem. Reviews* **15**, 275 (1934).
  65. H. J. Backer en J. Strating, *Rec. trav. chim.* **53**, 525 (1934).
  66. H. J. Backer en J. A. Bottema, *Rec. trav. chim.* **52**, 294 (1932).
  67. Maas, *Chem. Zentr.* **1899**, I, 179.
  68. H. J. Backer en C. C. Bolt, *Rec. trav. chim.* **54**, 538 (1935).
  69. J. Böeseken, *Bull. soc. chim.* 4, **53**, 1332 (1933).
  70. Chr. J. Maan, *Diss. Delft*, 1928.
  71. J. Stuurman, *Diss. Delft*, 1936.
  72. S. V. Ananthakrishna en C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1396.
  73. C. R. Noller, J. F. Carson, H. Martin en K. S. Hawkins, *J. Am. chem. Soc.* **58**, 24 (1936).
  74. *Organic Synthesis*, coll. vol. I, 38.
  75. Boorman, Linstead en Rydon, *J. chem. Soc.* **1933**, 568.
  76. Kuhn en Winterstein, *Helv. Chim. Acta* **11**, 87 (1928).
-



## STELLINGEN.

---

### I.

De isomerisatie van isopreensulfon en butadieensulfon is een tautomere omlegging, die niet plaats vindt door opname en weer afsplitsen van water.

### II.

In de electronen-theorie van de binding kan geen aanwijzing worden gezien voor het al of niet bestaan van semipolaire bindingen.

### III.

Uit de grootte van de parachoor van zwavelverbindingen mogen geen conclusies getrokken worden betreffende de aard van de binding.

Vergel. daarentegen S. Sugden, J. B. Reed en H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **127**, 1525 (1925).

### IV.

Het voorkomen van optische activiteit bij sulfoxyden en sulfinezuuresters bewijst niet, dat het zwavelatoom hier een positieve lading draagt.

Vergel. daarentegen J. W. C. Phillips, *J. Chem. Soc.* **127**, 2552 (1925).

### V.

Het door verschillende onderzoekers uit dipoolmetingen berekende moment van de S—O binding in sulfonen en sulfoxyden is zeer waarschijnlijk onjuist.

E. Bergmann en M. Tschudnowsky, *Ber.* **65**, 457 (1932).

G. C. Hampson, R. H. Farmer en L. E. Sutton, *Proc. Roy. Soc. London A* **34**, 147 (1933—1934).

## VI.

Het is ongewenscht de bij ozonisatie van aldehyden ontstaande peroxyden als isozuren aan te duiden.

J. Strating, diss. Groningen, 1934, pag. 77.

## VII.

Door sommige onderzoekers wordt bij pogingen tot verklaring van de invloed van een substituent op de reactiviteit van een functioneele groep, niet voldoende rekening gehouden met de mogelijkheid van sterische belemmering.

## VIII.

De grootte van de B-term in de vergelijking van Arrhenius geeft in het algemeen geen zekerheid betreffende de mate van sterische belemmering.

## IX.

De door Lauer en Oda verrichte metingen van de snelheid van bromering van anthraceen, bieden nog niet voldoende zekerheid om de door hen hieruit getrokken conclusies te rechtvaardigen.

K. Lauer en Ryohei Oda, Ber. **69**, 141 (1936).

## X.

De door Ananthakrishna en Ingold opgestelde verklaring van het feit, dat de COOH-groep een sterker vertragende werking op de bromeringsnelheid van de dubbele binding uitoefent dan de CHO-groep, is onjuist.

S. V. Ananthakrishna en C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1935**, (1936).

## XI.

De door Conant en medewerkers gemeten „schijnbare reductie potentialen” hebben weinig waarde voor de bestudeering van de invloed van een substituent op de reduceerbaarheid van een functioneele groep.

J. B. Conant, Chem. Reviews, **3**, 1 (1926).

## XII.

De additie van  $\text{RMgX}$  aan  $\Delta^\alpha$  onverzadigde sulfonen heeft waarschijnlijk aan de  $\text{C}=\text{C}$  binding plaats en niet op de 1,4-plaatsen van het geconjugeerd systeem  $\text{C}=\text{C}-\text{S}=\text{O}$ , zoals Kohler veronderstelt.

E. P. Kohler en H. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1316 (1935).

## XIII.

Het ligt meer voor de hand bij de reactie tusschen furaan-derivaten en perazijnzuur primair een 1,4-additie van O aan te nemen, dan het door van Meeuwen voorgestelde mechanisme.

C. van Meeuwen, diss. Delft, 1934, pag. 45—50.

## XIV.

Het voorkomen van alterneerende polariteit bij organische verbindingen is niet waarschijnlijk.

## XV.

Poederkoolstoken biedt momenteel in het algemeen geen voordeel boven het stoken op kettingroosters.

## XVI.

Voor de bedrijfscontrôle op gasfabrieken is de gas-analyseapparatuur volgens Ott (Orsat zonder schadelijke ruimte) te verkiezen boven die volgens Bunte of Hempel.

## XVII.

Het is niet noodzakelijk om voor de bepaling van het naftalinegehalte van lichtgas gebruik te maken van een pikrinezuuroplossing, die tevens vast pikrinezuur bevat.

---