

Inleiding

De heer Alexander Saytzeff, staat ook bekend als Saizew of als Saytsev. Waarschijnlijk is de gebrekkige omzetting van het Cyrillisch schrift de oorzaak van deze naamsverwarring. Nog meer verwarring is mogelijk door het feit dat Alexander nog een broer had, Mikhayl Mikhalovich Saytzev, eveneens een verdienstelijk chemicus, eveneens werkzaam in Kazan en dat de meeste referentiewerken geen voornamen vermelden. Brockhaus *ABC Chemie* heeft het onder de rubriek "Eliminierung" over de "Saizew-Regel" in *der Lit. oft Fälschlich Saytzeff geschrieben*.

In 'A History of Chemists' van J.R. Partington staan acht lijntjes over Saytzev waarin vermeld wordt dat Alexander Mikhaylovich Saytzev (Kazan 20 juni 1841 - 2 september 1910) gestudeerd heeft met Kolbe in Marburg en Leipzig en professor was in Kazan. Deze Saytzev vond de synthese van primaire en secundaire alcoholen uit esters, ketonen en aldehyden door de inwerking van zink en alkyl iodides. Verder heeft hij ook nog de alifatische sulfoxides gevonden. Mikhayl Mikhaylovich (Kazan 30 augustus 1845, op een onbekende datum gestorven) zou de reductie van zuurchlorides naar aldehyden gevonden hebben

en dit wijst er dus op dat Mikhayl de man is, die achter de Rosenmund-Saytzev Reduction staat.

Wie in Mededelingen Vlaams Chemische Vereniging 4 (105) (*Over 1,2-eliminaties* door M. Anteunis) gaat lezen vindt de "Saytzeff-eliminatie" op pagina 105. Deze "eliminatie" komt overeen met de "Eliminierung" van Brockhaus *ABC Chemie*. In de literatuurlijst van Marc Anteunis staat aangegeven [5] A. Saytzeff : Ann., 179, pp. 296-304.

In Gent kan men de oorspronkelijke literatuur vinden onder referentie P 02499. Op de 17de verdieping van de Van De Velde Boekentoren staan de oude Annalen van "*Liebig*" en "*der Chemie*" netjes uit te kijken op de Blandijnberg en de Leopold kazerne

Het is een zelfverzekerde Alexander Saytzeff die geschreven heeft. Het is het twaalfde bericht dat Annalen reeds dat jaar mocht ontvangen uit Kazan. De westerse wereld was toen nog een groot dorp en de chemici één grote familie onder elkaar. Let op de ik vorm en het ontbreken van reactievergelijkingen in het artikel waarvan de vertaling hier volgt. Om de tekst wat toegankelijker te maken, voornamelijk wat betreft de erg verouderde benaming van stoffen, is

achteraan een nota toegevoegd met de beschreven reacties.

Een huidige auteur zou van *Journal of American society* maximaal duizend karakters krijgen om dezelfde mededeling te doen als Saytzeff ons in 7079 karakters tracht wij te maken.

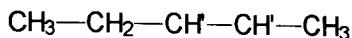
12. Zur Kenntnifs der Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in der organische Verbindung; von Alexander Saytzeff

De volgende verhandeling zal de richting van enkele experimenten, die thans gaande zijn aan de universiteit van Kazan verklaren; ik zal daarvoor de vraag over de rangorde van koppeling of afscheiding van de elementen van het joodwaterstof niet ten voeten uit, maar wel in zoverre het voor ons doel nodig is, behandelen. In deze verhandeling bespreek ik namelijk slechts twee punten van de opgeworpen vraag: a) de rangorde van koppeling van de joodwaterstofelementen aan de koolwaterstoffen van de rij C_nH_{2n} en b) De volgorde van afscheiding van de genoemde elementen uit de jodiumanhydriden van eenatomig verzadigde alcoholen.

Het eerste punt begrepen hebbende is volgende wetmatigheid bijna tot algemene regel te verheffen: *wanneer asymmetrisch geconstrueerde koolwaterstoffen uit de rij C_nH_{2n} , in verbinding treden met HI, dan nestelt het jood zich op het minst gehydrogeniseerde koolstof atoom.*

Deze door Markownikoff¹ geformuleerde wetmatigheid bepaalt de volgorde van de koppeling van HI slechts voor die reeks C_nH_{2n} , waarvan de vrije verwantschap of, om een andere uitdrukking te gebruiken, waarvan de dubbele binding behoort bij de ongelijk gehydrogeneerde

koolstofatomen. Onder de beschreven koolwaterstoffen zijn er ook zulke denkbaar bij dewelke de betreffende koolstofatomen van een gelijk aantal waterstofatomen voorzien is. Bijvoorbeeld:



Op welke wijze zal het HI nu met deze koolwaterstoffen een verbinding aangaan?

Bij de literatuurstudie zijn wij reeds op enkele zaken gebotst, die de volgorde van de joodwaterstofelementen aan de koolwaterstoffen beschrijven, maar desalniettemin schijnt het ons nuttig om een diepgaander onderzoek in deze richting te ondernemen.

Vanuit theoretisch standpunt kan men stellen dat wij in de uit diëthylcarbinol gesynthetiseerde amyl, een geschikt materiaal voorhanden hadden, zodat wij, dit betekent ik en G. Wagner, ons tot taak gesteld hadden de structuur van deze koolwaterstoffen vast te stellen en de reactie van HI aan diezelfde koolwaterstoffen aan een uitvoerige studie te onderwerpen. Met de gegevens van deze experimenten, én met de gegevens, die reeds voor ons onderzoek bekend waren en in zekere mate een antwoord gaven op de gestelde vragen, zal de lezer door onze mededelingen "over broomamyleen en amyglycol uit diëthylcarbinol" en omzetting van diëthylcarbinol in methylpropylcarbinol in kennis gebracht worden.

In een nabije toekomst hebben wij het voornemen de studie ook uit te breiden naar andere, analoog aan onze amyl gesynthetiseerde koolwaterstof, welke wij in voldoende kwantiteit voorhanden hebben, dank zij onze synthese van secundaire alcoholen.

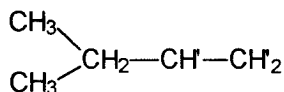
En daarmee kom ik tot de discussie van het tweede punt van de door mij naar voor gebrachte vraag, en dit betreft de volgorde van afscheiding van de joodwaterstofelementen uit de joodanhydriden van eenatomig verzadigde al-

¹ Deze Annalen 153, 256

coholen. Wanneer men de algemeen bekende en door vele beschreven experimenten ondersteunde mening onderschrijft, dat *slechts zulke koolwaterstoffen uit de reeks C_nH_{2n} kunnen bestaan, waarvan de vrije affiniteit twee naast elkaar staande koolstofatomen toebehoort*, en zo kan men stellen, sine qua non hieruit het besluit te nemen *dat het waterstof en het jood bij het afscheiden uit jodiumhydriden van eenatomige alcoholen van twee naburige koolstofatomen afgescheiden worden.*

Bekijken we vervolgens alle mogelijke structuren van de jodiumhydriden van de besproken alcoholen, dan zijn wij tot het inzicht gekomen dat het zojuist geponeerde besluit over de volgorde van afscheiding van de joodwaterstofelementen slechts bij die jodiumhydriden voorkomt, bij dewelke het met jood in verbinding staande koolstofatoom ofwel slechts met één koolstofatoom, ofwel, wanneer er meerdere voorkomen, slechts met die daarvan, die met betrekking tot de affiniteitsverdeling onder de zelfde voorwaarden voorkomen, zo dat het op hetzelfde uitkomt, of het waterstof van het ene of van het andere afvalt. Vervolgens wordt hierdoor (vanzelfsprekend, wanneer in de loop van de reactie ten minste geen omwisseling plaatsvindt) de volgorde van afscheiding van elementen van joodwaterstof slechts uit de jodiumhydriden van primaire en die secundaire en tertiaire alcoholen bepaald, die dezelfde koolstofradicalen bevatten. Deze slotbemerking kan echter niet getrokken worden voor secundaire en tertiaire alcoholen met ongelijke koolstofradicalen. Ofwel zijn de koolstoffen naast het koolstof waarop het jood is gebonden ongelijkmatig gehydrogeneerd ofwel, wanneer ze ook nog met eenzelfde aantal waterstofatomen gecoupleerd zijn, zo is toch de affiniteitsverdeling van de verder afgelegen atomen niet dezelfde. Dit alles moet dus een invloed uitoefenen op de volgorde van afscheiding van HI uit de verbinding.

Al deze punten werden reeds door Markownikoff² in 1869 besproken, maar met het hem toen bekende materiaal, was hij nog niet in staat om in alle gevallen juiste besluiten te trekken. Voorbeeld: Met betrekking tot de identiteit van het amyl uit het amylydraat en het jodiumanhydride hiervan met het direct uit het gistingsamylalcohol bereide amyl welke toentertijd deze structuur werd aange-meten :



is Markownikof tot het besluit gekomen dat *het minst hydrogeneerde koolstofatoom, wanneer het zich onder gelijke omstandigheden met andere meer gehydrogeneerde koolstofatomen bevindt, op zijn minst in staat is om de waterstof af te scheiden.* Maar mij kwam het voor dat het jood, in die gevallen waar meerdere in verschillende mate gehydrogeneerde koolstofatomen in dezelfde verhouding met de naburige met jood gecoupleerde koolstofatomen staan, het waterstof van de minst gehydrogeneerde koolstof uit de verbinding wordt meege-sleurd. Tot deze bevinding ben ik gekomen door volgende in de literatuur te vinden aanduidingen: Linneman³ vond, dat het eenvoudig gebromeerde broombutyl, wat het kookpunt betreft identiek is aan broomethylvinyl en broomverbindingen van butyleen uit metylethylcarbinol. Deze analogie voerde hem naar het besluit dat het eenvoudig gebromeerd normaalbutyl, evenals bij de overeenkomstige propylverbindingen het geval is, identiek moet zijn met het butyleenbromide uit normaal butylalcohol. Dit wijst op het waarschijnlijke verschil van butyleen uit normaal butylalcohol en uit methylethylcarbinol, en wijst er vervol-

² In "Materiaal over de vraag over de wederzijdse invloed van atomen in chemische verbindingen" in het Russisch.

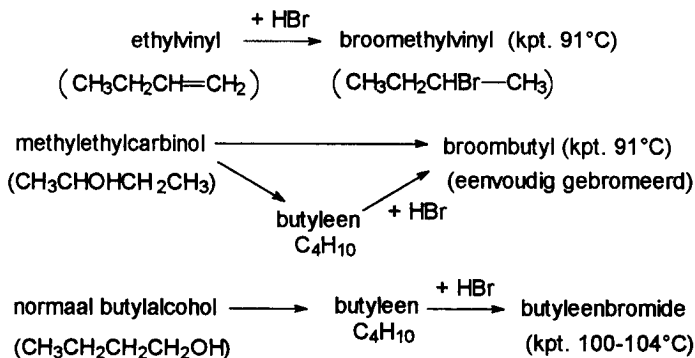
³ Deze Annalen 161, 200.

gens op dat bij het afscheiden van HI uit het jodide van methylethylcarbinol het waterstofatoom van de minst gehydrogeneerde koolstof wordt afgescheiden. Tot dezelfde bevindingen voerden de experimenten van Schorlemmer en Grimsaw⁴. Deze chimisten vonden dat er bij de inwerking van kaliumacetaat op een mengsel van chlooranhydride van een primair en een secundair heptylalcohol, volgens het er uit naar ziet, er twee verschillende heptylenen gevormd worden; dit zou niet hebben kunnen plaatsvinden wanneer het ClH uit het chloride van het secundaire heptylalkohol zou afgescheiden zijn, zoals het volgens de redenering van Markownikoff zou gelukt geweest zijn. Hier moet nog aan toegevoegd worden dat de experimenten waarop Markownikoff zijn bewijsvoering houdt, voor het merendeel door Flavitzky⁵ uitgevoerd werden; zijn onderzoek wees er namelijk op dat er bij de vorming van het gewone

amyleen uit gistingalcohol er een omlegging plaatsvindt. Verder onderzoek in die richting is na dit alles hoogst interessant. Ik heb deze uitgevoerd samen met N. Grabowsky en over onze resultaten hebben wij een brochure geschreven: "*Ueber Brombutylen und Butylglycol aus dem normalen Butylalkohol*" zusammengestellt.

Toen wij met dit onderzoek bezig waren, heeft Flavitzky⁶ in het hier aanwezige laboratorium ontdekt, dat zijn amylen door het eerst te verbinden met JH en de afscheiding van deze in het gewoonlijk gevonden product kan omgezet worden en daardoor zijn mij de inzichten van Butlerow⁷ en Markownikoff, betreffende het heptylen van Pawlow⁸. De door Flavitzky waargenomen experimenten, zo ook de volgende experimenten van Butlerow en Markownikoff zijn zovele bewijzen voor de juistheid van de door mij geformuleerde wetmatigheid.

Nota (Proeven van Linneman)



Walter Mertens
Karel De Grote Hogeschool dept. I.W.&T.
Antwerpen

⁴ Dezelfde 166,177.

⁵ Deze Annalen 169, 205.

⁶ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 264.

⁷ Dezelfde 7, 1457.

⁸ Dezelfde 7, 730.