Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Onderzoekingen op het gebied der sesquiterpenen (guajol, azulenen, farnesol, copaeen)

https://hdl.handle.net/1874/293061

A° 192. 1929.

Onderzoekingen op het gebied der Sesquiterpenen Guajol, Azulenen, Farnesol, Copaeen

A. J. Haagen Smit

ONDERZOEKINGEN
OP HET GEBIED DER SESQUITERPENEN
(GUAJOL, AZULENEN, FARNESOL, COPAEEN)

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT
3969 4447

A½ 192. 1929.

ONDERZOEKINGEN OP HET GEBIED DER SESQUITERPENEN

(GUAJOL, AZULENEN, FARNESOL, COPAEEN)

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr A. A. PULLE, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 20 SEPTEMBER 1929, DES NAMIDDAGS 4 UUR

DOOR

ARIE JAN HAAGEN SMIT

GEBOREN TE UTRECHT

J. MUUSSES
PURMEREND MCMXXIX

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

Bij het einde mijner academische loopbaan is het mij een aangename taak een woord van dank te wijden aan allen, die gedurende mijn studietijd aan mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen, vooral aan U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik genoten heb.

In 't bijzonder wil ik een woord van dank brengen aan U, Hooggeleerde Ruzicka, Hooggeachte Promotor, voor het vele, wat ik van U heb kunnen leeren. Steeds waart Gij bereid Uwen tijd aan mij af te staan en mij met de grootste hulpvaardigheid te raden en te steunen bij de samenstelling van mijn proefschrift.

Hooggeleerde van Romburgh: Aan U heb ik veel te danken; Uw colleges, Uw practica, zij boeiden mij in hooge mate en hebben mij er toe geleid enkele problemen op organisch gebied te bestudeeren.

U, Hooggeleerde Cohen, dank ik ten zeerste voor Uw theoretische en practische leiding op Physisch-chemisch gebied.

Hooggeleerde Kruyt: met groote dankbaarheid gedenk ik ook Uwe boeiende en overtuigende colleges over colloidchemie en phasenleer.

Ook U, hooggeleerde Ornstein, dank ik voor het genoten onderwijs in de theoretische natuurkunde.

Tenslotte U, zeer geleerde Strengers, betuig ik hierbij mijn dank voor de aangename wijze, waarop Gij de colleges en practica der anorganische chemie wist te geven.

INHOUD

Blz.

OVER HET GUAJOL 1
Inleiding 1
Theoretisch gedeelte 5
Experimenteel gedeelte 12

AZULENEN 33
Inleiding 33
Theoretisch gedeelte 40
Experimenteel gedeelte 49

FARNESOL 70
Theoretisch gedeelte 70
Experimenteel gedeelte 76

COPAEEN 93
Inleiding 93
Theoretisch gedeelte 96
Experimenteel gedeelte 103

OVER HET GUAJOL

INLEIDING

Het *guajol* komt voor in aetherische oliën, verkregen uit verschillende houtsoorten:

het pock- of guajakhout, een taaie harde houtsoort, afkomstig van struiken en boomen, behoorende tot de Zygophyllaceae, nl. Guajacum officinale en Guajacum sanctum [1]);

het hout van Balnesia sarmienti, dat als Palo Balsamo in den handel komt en zich door een aangename reuk naar viooltjes en thee onderscheidt [1]);

het hout van verscheidene Callitris soorten, nl. Callitris intratropica, Callitris glauca en Callitris macleayana [2]).

De champacahoutolie, welke volgens Schimmel en Co geen gelijkheid vertoont met de aetherische olie uit Michelia champaca, is vermoedelijk identiek met Balnesia olie [3]).

In ladanumolie komt waarschijnlijk eveneens guajol voor [4]); of het rechtsdraaiend isomeer voorhanden is in de olie van Gonostylus miquelianus, is nog niet zeker [5]).

[1]) Semmler, Äther. Öle, Leipzig **1906**, III. 238.

[2]) Baker and Smith, A research on the pines of australia, Sydney **1910**, 56 sq.

[3]) Merck, Geschäftsber. 1 jan. **1893**. Schimmel Ber., **1893** I. 33.

[4]) Emmanuel, Arch. der Pharm. **250**, 111 (1912): Schimmel Ber. **1912**, II. 71.

[5]) Eyken, R. **25**, 44 (1906).

De guajakhoutolie, welke in 1891 door Schimmel en Co [1]) in den handel werd gebracht, werd bereid uit het hout van Guajacum officinale door stoomdestillatie, waarbij 5—6 % aetherische olie verkregen werd. De taaie, dikvloeibare olie, die bij kamertemperatuur langzaam tot een geelachtige massa stolde, werd door Wallach en Tuttle [2]) onderzocht. Het guajol bleek een alkohol te zijn van de samenstelling $C_{15}H_{26}O$, smeltpunt 91°, kookpunt 288° [3]). De kristallen vertoonden triboluminiscentie. Dat men met een alkohol te doen had, werd door Gandurin bewezen volgens de Tschuegaeff-Zerewitinoffsche bepaling der hydroxylgroepen, waarbij een éénwaardige alkohol gevonden werd. Dit werd bevestigd door de vorming van een methylaether en de vorming van een onbestendig jodide $C_{15}H_{25}J$ met fosfortrijodide [4]).

De waterafsplitsing uit de alkohol had niet zoo gemakkelijk plaats, in tegenstelling met Patschouli alkohol, waaraan met verdund zwavelzuur reeds water onttrokken werd. Bij het guajol werd eerst bij verhitten met fosforpentoxyd of zinkchloride een koolwaterstof gevormd, welke twee dubbele bindingen had en bicyclisch bleek te zijn volgens de moleculairrefractie [2]). Het sesquiterpeen had een blauwe kleur, die na eenige tijd staan op natrium verdween. Gadamer en Amenomija [5]) verkregen deze stof door behandeling van het guajol met kaliumbisulfaat. Ruzicka en Pontalti [6]) dehydrateerden met 85% mierenzuur, waarbij eveneens een blauwgekleurd des-

---

[1]) Schimmel Ber. **1892**, I, 42.
[2]) A. **279**, 395 (1894). Semmler und Risse, B., **46**, 2305, (1913).
[3]) Schimmel Ber. **1911**, I, 157. Kristallografische metingen.
[4]) Gandurin, B. **41**, 4359 (1908).
[5]) Archiv der Pharm. **241**, 22 (1903).
[6]) H., VI, 862 en Ruzicka und Rudolph, H., IX, 125.

tillaat verkregen werd, in het bizonder bij langer verhitten met sterker mierenzuur.

De vraag, of we te doen hadden met een secundaire of tertiaire alkohol, werd ten gunste van de laatste opvatting beslist. Daar bij verhitten met azijnzuuranhydride van het guajol het acetaat gevormd werd, meende Wallach met een secundaire alkohol te doen te hebben. Gandurin [1]) bepaalde echter de veresteringssnelheid van het guajol en op grond hiervan kende hij het guajol een tertiaire hydroxylgroep toe; in overeenstemming hiermede werd gevonden, dat het guajol bij verhitten met zinkstof tot dihydroguajeen gereduceerd werd, terwijl volgens Semmler secundaire alkoholen in het geheel niet worden aangegrepen. Semmler en Mayer [2]) lieten op guajolkalium zwavelkoolstof en daarna methyljodide inwerken, waarbij het sesquiterpeen guajeen gevormd werd, zoodat ook zij tot een tertiaire alkohol besloten. Ruzicka en Pontalti [3]) voerden hiervoor tenslotte nog aan het niet reageeren met phtaalzuuranhydride. Semmler en Mayer [2]) oxydeerden het guajol met kaliumpermanganaat, waarbij zij een glycerine $C_{15}H_{25}(OH)_3$ meenden te krijgen, een gekristalliseerde stof, smeltpunt 211°.

Bij ozonisatie vonden dezelfde schrijvers in azijnzuur in ca. 12 % opbrengst een lakton $C_{15}H_{24}O_3$, Kookpunt 204—212° (7 mM.), en bij fractioneering van de neutrale producten een lichtgele beweeglijke fractie, Kp. 138—144° (7 mM.), welke waarschijnlijk een oxyd $C_{14}H_{20}O$ voorstelde volgens hen, daar geen semicarbazon gevormd werd en de stof over natrium te destilleeren was.

Ruzicka en Pontalti trachten door dehydreering het skelet

[1]) Gandurin, B. **41**, 4359 (1908).
[2]) B. **45**, 1391, (1912).
[3]) H., VI, 862 en Ruzicka und Rudolph, H., IX, 125.

van het guajol te vinden. Het guajeen werd daartoe met zwavel verhit. Het leverde echter inplaats van een naphtalinederivaat een diep blauw destillaat, dat het *guajazuleen* bevatte, een verbinding $C_{15}H_{18}$, die met fosforzuur een dubbelverbinding gaf en op deze wijze gemakkelijk afgezonderd kon worden. De moederloog gaf daarna geen pikraatvorming. Het vraagstuk van de bouw van het guajol bleef dus voorloopig onopgelost [1]).

---

[1]) H., VI, 862 en Ruzicka und Rudolph, H., IX, 125.

THEORETISCH GEDEELTE

De producten werden onderzocht, welke bij de ozonisatie van het guajol ontstonden. Het guajol werd niet, zooals Semmler en Mayer [1]) aangaven, in ijsazijn, maar in petroleumaether geozoniseerd. Het opwerken geschiedde na afdestilleeren van de petroleumaether door verhitten met water; daarna werd gescheiden in een zuur en een neutraal gedeelte met sodaoplossing, daar een deel van de gekristalliseerde stof, smeltende bij 218°, ontleed werd door behandeling met loog. Teneinde deze kristallen af te zonderen, werden de neutrale producten in petroleumaether opgenomen; de gekristalliseerde stof bleef daarbij onopgelost (ca. 8 % opbrengst). Het in petroleumaether opgeloste product werd daarna door krachtig schudden met 5 % natronloog nogmaals in zure en neutrale bestanddeelen gesplitst.

De nu verkregen neutrale producten kookten onscherp van 140° (15 mM.) tot over 180° (0,5 mM.). Een groot gedeelte bleef echter ondestilleerbaar achter.

Van het zure gedeelte, in NaOH opgelost, bleek eveneens de hoofdzaak niet destilleerbaar. Het gedeelte, dat overging, kookte van ca. 110—215° (0,7 mM.).

Van het in petroleumaether opgeloste neutrale product kookte een groot gedeelte bij 140° (15 mM.) en bestond uit de later te bespreken stof van de waarschijnlijke formule $C_{15}H_{22}O$. Uit de hooger kokende neutrale producten kon geen, eenigs-

---

[1]) Semmler, Mayer, B. **45**. 1391 (1912).

zins zuivere, stof geïsoleerd worden. De analysewaarden lagen in tusschen die voor $C_{15}H_{26}O_3$ en $C_{15}H_{26}O_4$.

Het in NaOH oplosbare gedeelte bestond na de destillatie uit een mengsel van een zuur en een lakton. Een scheiding kon verkregen worden door neutralisatie met sodaoplossing (phenolphtaleine als indicator) en uittrekken van het lakton met aether.

Het, in soda opgeloste zuur, kookte onscherp bij 160° (0,5 mM.) en had ongeveer de samenstelling $C_{15}H_{26}O_4$, was echter niet met zekerheid als zuiver te beschouwen. Dit zuur werd bij verhitten niet gelaktoniseerd.

Het naast dit zuur verkregen laktonmengsel (in soda onoplosbaar) kookte bij ca. dezelfde temperatuur, maar onscherper. De analyse wees op de samenstelling $C_{15}H_{24}O_3$. Bij koken met alkali werd ongeveer één mol. alkali verbruikt.

In zuivere vorm konden echter verkregen worden twee der oorspronkelijk neutrale splitsingsproducten van het ozonide: het bij 218° smeltende product en zijn ontledingsproduct met alkali, het reeds genoemde oxyd $C_{15}H_{22}O$.

Het eerste leverde met hydroxylamine, semicarbazide en ook met phtaalzuuranhydride bij 90° geen omzettingsproduct.

Met kaliumjodide en stijfsel werd geen peroxydreactie waargenomen. Met zink en ijsazijn werd daarentegen de gekristalliseerde stof ontleed, evenzoo bij het verhitten met phtaalzuuranhydride op 130°, waarbij het oxyd $C_{15}H_{22}O$ gevormd werd.

De bepaling der OH groepen, volgens Zerewitinoff, gaf twee hydroxylgroepen en een aequivalentgewicht van 131, waardoor dus de formule van de gekristalliseerde stof de gedaante $C_{15}H_{24}O\ (OH)_2$ krijgt. Bij het verhitten met 0,1 N. alkoholische KOH werd slechts een zeer gering gedeelte van 1 mol. alkali verbruikt, terwijl het oxyd $C_{15}H_{22}O$ ontstond.

Deze laatste verbinding is vloeibaar en gaf noch een oxim, noch een semicarbazon. Volgens Zerewitinoff behandeld, werd geen CH_4 ontwikkeld en de stof liet zich over natrium destilleeren.

Daaruit kan dus wel met zekerheid aangenomen worden, dat het zuurstofatoom als oxyd gebonden is. Volgens de moleculairrefractie zijn twee dubbele bindingen aanwezig, welke een snelle autoxydatie van de stof veroorzaken.

Bij de katalytische hydreering met platinazwart in aethylacetaat werden de dubbele bindingen zeer gemakkelijk gehydreerd.

Het gevormde verzadigde oxyd vertoonde eveneens geen oxim noch semicarbazon vorming en een negatieve uitslag bij de bepaling der OH groepen volgens Zerewitinoff. De exaltatie, welke de stof vertoonde voor de hydreering, was nu verdwenen.

Daar Semmler en Mayer aannamen bij de oxydatie van het guajol een bij 211° smeltende glycerine $C_{15}H_{28}O_3$ verkregen te hebben, werd deze oxydatie proef herhaald, daarbij echter een bij 218° smeltend product verkregen (in ca. 10 % opbrengst), hetgeen bij de mengproef met de kristallen uit de ozonisatie geen smeltpuntsdepressie vertoonde en volgens de analyse eveneens de samenstelling $C_{15}H_{26}O_3$ had. Bovendien stemden de specifieke rotaties der beide producten overeen.

Als laatste bewijs voor de identiteit der beide producten werden tenslotte nog de kristallen uit de permanganaat oxydatie met alkali gekookt, waarbij eveneens het oxyd $C_{15}H_{22}O$ verkregen werd.

Dat aan het gekristalliseerde product de formule $C_{15}H_{26}O_3$ en niet $C_{15}H_{28}O_3$, een glycerine, toegekend moest worden, volgde behalve uit de analyses, uit de Zerewitinoff bepaling,

welke slechts twee hydroxylgroepen aanwees; bovendien werd onder afsplitsing van twee moleculen water het bicyclische oxyd gevormd met twee dubbele bindingen, waaraan de formule $C_{15}H_{22}O$ toegekend moet worden.

De analyses elimineeren tevens het product, waaruit door waterafsplitsing de stof $C_{14}H_{20}O$ van Semmler ontstaan zou kunnen zijn, nl. $C_{14}H_{24}O_3$.

Analyse van de kristallen smeltpunt 218°	C %	H %	
Uit de ozonisatie	70,60	10,45	mikroanalyse
	70,57	10,43	mikroanalyse
Uit de $KMnO_4$ oxydatie . .	70,91	10,36	
	70,78	10,47	
Uit de ozonisatie (Semmler)	70,64	10,93	
Ber. voor $C_{15}H_{26}O_3$	70,84	10,29	
$C_{15}H_{28}O_3$	70,26	11,01	
$C_{14}H_{24}O_3$	69,94	10,07	

Nemen we echter de formule van het oxyd van Semmler $C_{14}H_{22}O$ aan, dan is het onverklaarbaar, op welke wijze dit gevormd kan worden uit een stof van de formule $C_{15}H_{26}O_3$ onder invloed van een geringe hoeveelheid alkali of door verhitten met phtaalzuuranhydride.

De formule, welke Semmler en Mayer voor het oxyd opstelden, berustte op slechts één analyse, welke in onderstaande tabel opgenomen is ter vergelijking met de door mij gevonden waarden.

Analyses van het oxyd.	C %	H %
Uit de ozonisatie (Semmler)	82,54	9,79
Uit de ozonisatie	82,49	10,17
Uit de phtaalzuurbehandeling	82,54	9,85
Uit de kristallen smp. 218° der ozonisatie	82,29	10,17
	82,22	10,05
Uit de kristallen smp. 218° der $KMnO_4$ oxydatie	82,30	10,07
Ber. voor $C_{15}H_{22}O$	82,49	10,17
$C_{14}H_{20}O$	82,29	9,88

Analyse van het tetrahydro-oxyd.	C %	H %
gevonden	81,13	11,69
	81,08	11,89
berekend voor $C_{15}H_{26}O$	81,08	11,71
$C_{14}H_{24}O$	80,70	11,62

Berekenen we uit de konstanten, welke Semmler voor het oxyd geeft, de moleculairrefractie, dan blijkt ook bij deze stof een sterke exaltatie te bestaan; ter vergelijking volgen hieronder de constanten der op verschillende wijze verkregen oxyden. Zie tabel op pag. 10.

In samenhang met de resultaten der ozonisatie en de dehydreering van het guajol was het van belang zekerheid te verkrijgen over het aantal ringsystemen bij deze alkohol. Semmler [1]) bepaalde bij het guajol de moleculairrefractie, welke op een bicyclische alkohol wees. In overeenstemming

[1]) Semmler, Mayer, B. **45**, 1391, (1912).

Oxyd	d_4^{15}	n_D^{15}	$C_{15}H_{22}OF_2$		$C_{14}H_{20}OF_2$	
			M_D ber.	M_D gev.	M_D ber.	M_D gev.
Ozonisatie in petroleumaether . . .	1,0068	1,5295	65,57	66,83	60,95	62,61
uit $C_{15}H_{26}O_3$	1,0080	1,5295	65,57	66,79	60,95	62,53
ozonizatie in ijsazijn (Semmler) .	1,0012	1,5299	65,57	67,33	60,95	62,99 [1]
			$C_{15}H_{26}O$		$C_{14}H_{24}O$	
			M_D ber.	M_D gev.	M_D ber.	M_D gev.
gehydreerd $C_{15}H_{26}O$.	0,9627	1,4899	66,51	66,72	61,90	62,52

hiermede verkregen Semmler en Risse [2]) bij de katalytische hydreering van guajol in ijsazijn oplossing, in tegenwoordigheid van platinazwart als katalysator, het tetrahydroguajeen.

Daar echter bij deze energische reductie Semmler en Risse [2]) in het geval van het α santalol de opensplitsing van een labiele driering waarnamen, is de vorming van het tetrahydroproduct geen zekere steun voor het voorhanden zijn van slechts twee ringen bij het guajol.

Daar Ruzicka en Rudolph [3]) uit guajeen, het waterafsplitsingsproduct uit guajol, bij katalytische hydreering met platinazwart in aethylacetaat een dihydroproduct verkregen,

[1]) De moleculairrefractie, welke Semmler en Mayer opgaven, waren M_D ber. 62,81 M_D gev. 62,35.

[2]) Semmler, Risse, B. **46**, 2305, (1913).

[3]) Ruzicka, Rudolph, H., IX, 125. (1925).

volgt daaruit, dat, indien nog een dubbele binding voorhanden is, zooals de moleculairrefractie aangaf, deze moeilijker hydreerbaar is dan de andere.

Het guajeen werd nu met de meer energisch werkende katalysator platinaoxyd in cyclohexaan oplossing gehydreerd. Hierbij werden twee mol. waterstof opgenomen onder vorming van het tetrahydroguajeen.

Het guajol werd daarna eveneens met platinaoxyd in cyclohexaan gehydreerd; daarbij werd het dihydro-guajol verkregen, dat bij 80° smolt en een sterke depressie van het smeltpunt gaf bij menging met het guajol.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Bereiding van het guajol.

Het *guajol* werd bereid uit guajakhoutolie (afkomstig van Schimmel en Co. te Miltitz) volgens het voorschrift van Gandurin [1]). De vaste massa werd fijngesneden en met hetzelfde volume aether geschud; na 24 uur kon de kristalbrij afgezogen worden. De laatste resten van de moederloog werden door een filterpers verwijderd. Na het verdampen van het oplosmiddel en eenige maanden staan werd deze moederloog wederom vast en gaf bij uitpersing nog een belangrijke hoeveelheid guajol.

Het ruwe guajol werd tweemaal uit 96 % aethylalkohol omgekristalliseerd en had dan het smeltpunt 91°. Bij de alkoholische moederloog werd, in de warmte, water toegevoegd tot bij 50° nog juist alles opgelost bleef [2]). Bij het filtraat werd nu overmaat water toegevoegd en de afgescheiden olielaag onder luchtafsluiting bewaard. Na eenige maanden was ook deze oplossing vast geworden en kon wederom uitgeperst worden. Het uitstrijken op poreuze borden, zooals Wallach [3]) aangeeft, was speciaal voor grootere hoeveelheden olie niet aan te bevelen, terwijl bovendien de vaste fracties boven 150° (15 mM.), welke zeer veel guajol bevatten, bijna niet van moederloog bevrijd werden en aan de lucht sterk oxydeerden.

Het guajol werd onder luchtafsluiting, onder koolzuur be-

[1]) Gandurin. B. **41**, 4359 (1908).
[2]) Semmler und Risse. B. **46**. 2305 (1913).
[3]) Wallach. A. **279**. 395 (1894).

waard, daar het zich anders vrij snel oxydeert. Guajol, omgekristalliseerd uit aethylacetaat voor katalytische doeleinden, vertoonde reeds na enkele weken een geringe vervloeiïng aan het oppervlak der kristallen, ook wanneer het onder luchtafsluiting bewaard was.

Ozonisatie van het guajol (voorproef).

Guajol werd in porties van 25 gram, opgelost in 200 cc. petroleumaether (verzadigde koolwaterstof) bij 0° geozoniseerd, tot een proefje geen broomoplossing meer ontkleurde. Het ozonide was een taaie massa, onoplosbaar in petroleumaether.

Een kwartier lang werd lucht door de oplossing gezogen, tot de overmaat ozon verwijderd was; daarna werd 250 cc. water toegevoegd en het oplosmiddel afgedestilleerd. De ozoniden werden daarna 4 uur op 100° verwarmd. Na afkoeling werden deze gescheiden in zuur en neutraal met 5 % loog, het aetherextract gedroogd en gedestilleerd. 50 gr. guajol leverden op deze wijze:

A) *zure producten*:

1) 0,9 gr. 80—165° (0,7 mM.)
2) 2,9 gr. 165—210° (0,7 mM.) Het reactieproduct met semicarbazide kristalliseerde niet.

B) *neutrale producten*:

1)	60—110° (0,6 mM.)	3	gr.
2)	110—140°	8	gr.
3)	140—170°	6,5	gr.
4)	170—190°	13	gr.
5)	190—210°	3	gr.
	destillatierest	12	gr.

Fractie 1) bevatte hoofdzakelijk oxydatieproducten van de petroleumaether.
Fractie 2) bevatte onveranderd guajol.
Fractie 3) 4) en 5) bevatten kristallen.

A) De *zure producten* leverden bij nogmaals destilleeren in hoofdzaak een zuur Kp. 170—185° (0,7 mM.).

Analyse:

0,0755 gr. stof gaf 0,0625 gr. H_2O en 0.1927 gr. CO_2.
0,0929 gr. stof gaf 0,0765 gr. H_2O en 0,2376 gr. CO_2.
gevonden: C 69,62 % en H 9,20 %.
C 69,74 % en H 9,14 %.
berekend: C 71,37 % en H 9,60 % voor $C_{15}H_{24}O_3$.
C 66,67 % en H 9,69 % voor $C_{15}H_{26}O_4$.

Het semicarbazon kristalliseerde niet, ook niet bij langzaam opnemen in methylalkohol en langzaam verdampen van het oplosmiddel.

Titratie:

de stof werd drie uur met alkoholische KOH verhit en daarna teruggetitreerd.
0,3140 gr. stof verbruikte 11,15 cc. 0,1 N.KOH. gev. AeG. 281.
0,2156 gr. stof verbruikte 7,87 cc. 0,1 N.KOH. gev. AeG. 274.

B) *neutrale producten.* De fracties beneden 150° werden nogmaals gedestilleerd bij 1,4 mM.

Fractie 1) 97—115° 2,8 gr.
2) 115—121° 8,1 gr.
3) 121—136° 4,2 gr.
4) 136—170° 4,5 gr.
Fractie 2) over natrium gedestilleerd gaf 4,6 gr. 120—124° (1,5 mM.).

Fractie 3) over natrium gedestilleerd gaf 3,9 gr. 120—125° (1,5 mM.).

De fracties 1), 2) en 3) werden tezamen nogmaals over natrium gedestilleerd bij 0,6 mM.

Fractie *a*) 90—97° 3,7 gr.
b) 97—102° 4,0 gr.
c) 102—110° 5,5 gr.

Analyse:

Fractie *a*) 0,1368 gr. stof gaf 0,4056 gr. CO_2 en 0,1233 gr. H_2O.
b) 0,0811 gr. stof gaf 0,2400 gr. CO_2 en 0,0745 gr. H_2O.
c) 0,1237 gr. stof gaf 0,3700 gr. CO_2 en 0,1070 gr. H_2O.
Gevonden: 80,86 % C en 10,02 % H.
80,71 % C. en 10,21 % H.
81,58 % C en 9,61 % H.

De fracties werden gezamenlijk drie uur op 150° over natrium verhit en gedestilleerd bij 14 mM. Kp. 147°. 1,3 gr.

Analyse:

0,0983 gr. stof gaf 0,2930 gr. CO_2 en 0,0870 gr. H_2O.
gevonden: 81,29 % C en 9,83 % H.
berekend voor $C_{15}H_{22}O$: 82,49 % C en 10,17 % H.

De stof werd nogmaals 3 uur over natrium verhit en gedestilleerd, Kp. 145° (14 mM.). Een semicarbazon werd niet verkregen.

$d_4^{15} = 1{,}0068$ $n_D^{15} = 1{,}5295$.

Analyse:

0,1130 gr. stof gaf 0,3392 gr. CO_2 en 0,1024 gr. H_2O.
gevonden: 81,86 % C en 10,07 % H.

De stof oxydeerde zeer gemakkelijk aan de lucht; na eenige weken was de lichtbeweeglijke vloeistof veranderd in een lichtgele meer visceuze massa.

De *hoogere neutrale fracties 140—190°* (0,7 mM.) werden gefiltreerd, na aanroeren met petroleumaether, waarin de kristallijne stof zeer slecht oplosbaar was. Na destillatie van de in petroleumaether oplosbare olie bij 1 mM. werden de volgende fracties opgevangen:

Fractie 1) 155—165° 7,0 gr.
2) 165—175° 6,8 gr.
3) 175—185° 1,5 gr.

De 2 gr. kristallen werden uit alkohol omgekristalliseerd, Smp. 210—212°. Na viermaal omkristalliseeren steeg het smeltpunt tot 218° en bleef daarna constant. De stof smolt onder ontleding.

Fractie 1) en 2) werden nogmaals gefractionneerd bij 0,7 mM.

a) 145—155° 1,7 gr.
b) 155—160° 3,1 gr.
c) 160—170° 3,5 gr.
d) 170—174° 2,4 gr.
e) 174—180° 2,5 gr.

Analyse:

Fractie *b*) 0,1537 gr. stof gaf 0,3913 gr. CO_2 en 0,1251 gr. H_2O.
gevonden: 69,36 % C en 9,04 % H.
Fractie *d*) 0,1925 gr. stof gaf 0,5006 gr. CO_2 en 0,1594 gr. H_2O.
0,1368 gr. stof gaf 0,3569 gr. CO_2 en 0,1109 gr. H_2O.
gevonden: 70,93 % C en 8,94 % H.
71,15 % C en 9,01 % H.
berekend voor $C_{15}H_{24}O_3$: 71,4 % C en 9,5 % H.
$C_{15}H_{26}O_3$: 70,8 % C en 10,3 % H.

Titratie:

Fractie *d*) werd zes uur met 0,1 N. alkoholische kali gekookt:
0,3736 gr. stof verbruikte 6,65 cc. 0,1 N. loog.

Er waren dus nog lactonen of peroxyden in het neutrale gedeelte achtergebleven. Het geheele hoogkokende gedeelte werd nu met 10 % alkoholische loog gekookt en in zuur en neutraal gescheiden.

a) neutraal	120—140°	(1,5 mM.)	1,5 gr.
	140—160°	(1,5 mM.)	2,1 gr.
b) zuur	160—180°	(1,9 mM.)	2,4 gr.

Het neutrale gedeelte verbruikte geen loog meer bij het koken met overmaat alkoholische loog.

Beide fracties gaven geen gekristalliseerd semicarbazon.

Analyse neutraal 140—160° (1,5 mM.):

0,1971 gr. stof gaf 0,4983 gr. CO_2 en 0,1618 gr. H_2O

gevonden: 68,95 % C en 9,12 % H.

berekend voor $C_{15}H_{24}O_4$: 67,18 % C en 9,03 % H.

$C_{15}H_{26}O_4$: 66,67 % C en 9,69 % H.

Ozonisatie van het guajol (hoofdproef).

400 gr. guajol, smp. 91°, werd op dezelfde wijze geozoniseerd en opgewerkt. Om de opbrengst aan de kristallijne stof, smp. 218°, zoo groot mogelijk te maken, werd eerst met sodaoplossing in zuur en neutraal gesplitst en het neutrale deel opgenomen in petroleumaether, waarbij een groot gedeelte direct uitkristalliseerde, hetgeen afgefiltreerd werd. Na enkele dagen staan, zetten zich nog meer kristallen af, welke bij de eerste opbrengst gevoegd werden. In totaal werd op deze wijze 30 gr. kristallen, smp. 210°, verkregen, die na omkristalliseeren uit alkohol bij 218° smolten. Daarna werd met 5 % NaOH nogmaals gescheiden in zuur en neutraal door herhaaldelijk en lang schudden. Bij directe behandeling met loog was de opbrengst aan kristallen gering, daar deze onder invloed van alkaliën water afsplitsten.

A) *Neutrale producten*:
30 gr. kristallen, smp. 210°.
Het in petroleumaether oplosbare gedeelte werd gedestilleerd.

Fractie 1)	125—160° (0,5 mM.)	69 gr.	en 13 gr. guajol uitgekristalliseerd.
2)	160—180° (0,5 mM.)	30 gr.	
	destillatierest	80 gr.	

B) *Zure producten* gedestilleerd bij 0,7 mM.

Fractie 1)	110—155°	7 gr.
2)	155—170°	2,5 gr.
3)	170—178°	14,5 gr.
4)	178—188°	21,5 gr.
5)	188—205°	9,0 gr.
6)	205—215°	7,0 gr.
	destillatierest	90 gr.

A) Fractie 1) van de *neutrale* producten werd gefractionneerd, teneinde het product te verkrijgen, dat door water afsplitsing uit de stof smp. 218° was ontstaan.

Fractie 1)	138—141° (15 mM.)	19 gr.	
2)	141—142° (15 mM.)	11 gr.	
3)	142—155° (15 mM.)	10 gr.	
4)	155—162° (15 mM.)	20 gr.	kristalliseert bijna geheel uit en bestaat uit onveranderd guajol.

Analyse:

Fractie 1) 0,1908 gr. stof gaf 0,1750 gr. H_2O en 0,5761 gr. CO_2.
gevonden: 82,34 % C en 10,19 % H.
berekend voor $C_{15}H_{22}O$: 82,49 % C en 10,17 % H.

B) De fracties verkregen uit de *zure* producten werden geanalyseerd.

Analyse:				% C	% H
Fr. 2)	0,1133 gr.	gaf 0,2933 gr. CO_2	en 0,0926 gr. H_2O	70,62	9,15
3)	0,0910 gr.	0,2364 gr.	0,0754 gr.	70,90	9,27
	0,1336 gr.	0,3471 gr.	0,1107 gr.	70,88	9,27
4)	0,1154 gr.	0,2958 gr.	0,0966 gr.	69,93	9,37
	0,0845 gr.	0,2158 gr.	0,0712 gr.	69,68	9,42
5)	0,1734 gr.	0,4361 gr.	0,1479 gr.	68,61	9,51
6)	0,1266 gr.	0,3070 gr.	0,1084 gr.	66,15	9,58
	0,1268 gr.	0,3065 gr.	0,1054 gr.	65,92	9,32
		berekend voor	$C_{15}H_{24}O_3$:	71,4	9,5
			$C_{15}H_{26}O_4$:	66,7	9,6

Titratie:

Bij de afgewogen hoeveelheid stof werd tweemaal de theoretische hoeveelheid 0,1 N. alkoholische loog gevoegd; daarna werd gedurende drie uur op het waterbad verhit en teruggetitreerd met phenolphtaleïne als indicator.

Fr. 2)	0,1369 gr. stof	verbruikt	4,89 cc. 0,1 N.KOH	AeG. gev. 280
	0,1464 gr. „	„	5,22	280
Fr. 3)	0,1068 gr. „	„	4,14	258
	0,1295 gr. „	„	5,02	258
	0,1432 gr. „	„	5,60	256
Fr. 4)	0,1485 gr. „	„	6,17	241
	0,1336 gr. „	„	5,63	237
Fr. 5)	0,1636 gr. „	„	7,48	219
	0,1151 gr. „	„	5,35	215

Fr. 6)	0,1697 gr.	„	„ 8,68	195
	0,1371 gr.	„	„ 7,28	188
			berekend voor $C_{15}H_{24}O_3$:	254
			$C_{15}H_{26}O_4$:	270

De fracties bestonden uit een mengsel van zuur en lakton. Bij de volgende titratie werd genoteerd de hoeveelheid 0,1 N. alkoholische loog, welke direct geneutraliseerd werd in de koude; daarna werd met overmaat loog op het waterbad verwarmd en teruggetitreerd.

Fractie 2) 0,1158 gr. direct geneutraliseerd: 2,11 cc. 0,1 N. berekend 53 % zuur.
Na verwarmen totaal verbruik: 4,01 cc. ber. AeG. 289.

Fractie 3) 0,1998 gr. direct geneutraliseerd: 3,20 cc. 0,1 N. berekend 40 % zuur
Na verwarmen totaal verbruik: 7,94 cc. ber. AeG. 252.

Fractie 4) 0,0964 gr. direct geneutraliseerd: 2,46 cc. 0,1 N. berekend 61 % zuur.
Na verwarmen totaal verbruik: 3,96 cc. ber. AeG. 243.

Fractie 5) 0,2507 gr. direct geneutraliseerd: 4,23 cc. 0,1 N. berekend 39 % zuur.
Na verwarmen totaal verbruik: 11,07 cc. ber. AeG. 226.

Fractie 6) 0,1310 gr. direct geneutraliseerd: 2,70 cc. 0,1 N. berekend 39 % zuur.
Na verwarmen totaal verbruik: 6,91 cc. ber. AeG. 190.

Het mengsel van lakton en zuur van *fractie* 4) werd na toevoeging van 20 cc. alkohol getitreerd met 1 N. soda oplossing tot kleuring van phenolphtaleïne; daarna werd de oplossing uitgeaetherd, met verdund zoutzuur aangezuurd en wederom uitgeaetherd.

Op deze wijze werd 5 gr. direct geneutraliseerd zuur verkregen, dat nogmaals op dezelfde wijze behandeld werd, daar steeds ook een klein gedeelte van het lakton medegetitreerd werd.

Na de tweede behandeling werd het zuur gedestilleerd bij 0,5 mM. Kp. 155—163° 4 gr.

Titratie:
0,0716 gr. stof gaf direct geneutraliseerd in de koude 2,91 cc. 0,1 N. alkoholische loog. Totaal verbruik na verhitten 3,07 cc. Direct geneutraliseerd: 96 % berekend AeG. 233.

Daar het mogelijk was, dat eerst bij hoogere temperatuur het lakton teruggevormd werd, verhitte men de 4 gr. drie uur op 150° en destilleerde daarna bij 0,3 mM. Kp. 157—163°.

Titratie:
0,0846 gr. stof gaf direct geneutraliseerd in de koude 3,70 cc. 0,1 N. alkoholische loog. Totaal verbruik: 3,76 cc. Direct geneutraliseerd: 98 % berekend AeG: 225.

Waterafsplitsing had dus niet plaats gehad. Deze geschiedde eveneens niet bij toevoeging van zuur. Werd bij de bovenstaande titratie, na de neutralisatie 6,59 cc. 0,1 N. zuur toegevoegd, dan bleek dit na twee uur direct 6,48 cc 0,1 N. loog te verbruiken.

Analyse:
0,1332 gr. stof gaf 0,3242 gr. CO_2 en 0,1105 gr. H_2O.
0,1198 gr. stof gaf 0,2907 gr. CO_2 en 0,0988 gr. H_2O.
gevonden: C 66,38 % en H 9,21 %.
C 66.17 % en H 9,15 %.
berekend: C 66,67 % en H 9,69 % voor $C_{15}H_{26}O_4$.

Het mengsel van lacton en zuur van *fractie* 3) werd op dezelfde wijze gesplitst:

a) *direct geneutraliseerd* Kp. 165—175° (1 mM.) 2,8 gr.
rest 0,2 gr.

b) *lacton* in soda onoplosbaar. Kp. 150—175° (1 mM.) 6,5 gr.
rest 0,5 gr.

a) *direct geneutraliseerd*, zure producten.

Titratie:

0,0828 gr. zuur *a*) werd getitreerd in de koude, direct verbruik: 2,79 cc. 0,1 N. alkoholische loog. Na drie uur verhitten met overmaat loog werd 3,20 cc. verbruikt.

Direct geneutraliseerd: 87 % AeG = 259. MG. $C_{15}H_{24}O_4$ ber: 268.

De 2,8 gr. zuur werd 1,5 uur verhit op 120° om te zien of lacton vorming optrad.

Titratie:

0,0794 gr. stof verbruikt direct 2,27 cc. totaal 3,00 cc.
direct geneutraliseerd: 76 % AeG = 264.

Nogmaals werd 3 uur verhit op 120°.

Titratie:

0,1053 gr. stof verbruikt direct 3,30 cc. totaal 4,09 cc.
direct geneutraliseerd: 83 % AeG = 257.
0,0846 gr. stof verbruikt direct 3,38 cc. totaal 3,40 cc.
daarna werd 6,59 cc. 0,1 N. zuur toegevoegd en na twee uur teruggetitreerd; hiertoe was 6,48 cc. 0,1 N. alkoholische loog noodig.

Het zuur had dus geen neiging te lactoniseeren bij verhitting of onder invloed van zuur.

Analyse:

0,1489 gr. stof gaf 0,3637 gr. CO_2 en 0,1275 gr. H_2O.
gev. 66,98 % C en 9,51 % H, ber. voor $C_{15}H_{26}O_4$: 66,67 % C en 9,69 % H.

b) *niet direct geneutraliseerd.* Lakton in soda onoplosbaar.

Titratie:

0,0599 gr. stof verbruikte direct 0,24 cc. 0,1 N. alkoholische KOH na 3 uur koken totaal 2,13 cc 0,1 N. AeG = 281.

De 6,5 gram lacton werd gezuiverd door het nog aanwezige zuur te titreeren met 0,1 N.KOH. verbruik 28 cc.; daarna werd uitgeaetherd, gedroogd en gedestilleerd. Kp. 145—175° (0,7 mM.) 5 gr.

Titratie:

0,0744 gr. stof verbruikte direct 0,1 cc. Na 3 uur verwarmen met overmaat loog 2,64 cc. AeG = 282. berekend voor $C_{15}H_{24}O_3$: AeG. = 254.

0,1281 gr. stof verbruikte in totaal 4,30 cc 0,1 N. loog.

Na toevoeging van overmaat zuur werd na 5 minuten teruggetitreerd; hiervoor was 2,48 cc. noodig, dus was reeds 55 % lakton terug gevormd. Na 15 minuten werd 3,23 cc. verbruikt, dus was 75 % terug gevormd.

Analyse:

0,0704 gr. stof gaf 0,1825 gr. CO_2 en 0,0586 gr. H_2O.

gevonden: 70,70 % C en 9,25 % H.

berekend voor $C_{15}H_{24}O_3$: 71,40 % C en 9,60 % H.

De kristallijne stof $C_{15}H_{26}O_3$ smeltpunt 218.

Mikro analyse:

5,110 mg. stof gaf 13.195 mg. CO_2 en 4,76 mg. H_2O en 0,010 mg. rest.

5,014 mg. stof gaf 12,970 mg. CO_2 en 4,70 mg. H_2O en 0,009 mg. rest.

gevonden: C 70,60 % en H 10,55 %.

C 70,57 % en H 10,43 %.

berekend voor $C_{15}H_{26}O_3$: C 70,84 % en H 10,29 %.

$C_{15}H_{28}O_3$: C 70,26 % en H 11,01 %.

$C_{14}H_{24}O_3$: C 69,94 % en H 10,07 %.

Draaiing in ijsazijn.

0,3738 gr. stof opgelost in 10 cc. ijsazijn, gevonden: 2,64°, specifieke draaing $[\alpha]_D^{19} = +7,16°$.

Geen vorming van oxim.

1 gr. stof werd twee uur op het waterbad gekookt met 3 mol. hydroxylamine in hetzelfde gewicht water en 2 mol. NaOH.

De oorspronkelijke stof kristalliseerde wederom uit.

Geen vorming van phtaalzure ester.

3 gr. stof werd in toluol met 6 gr. phtaalzuuranhydride 5 uur op 90° verhit; na afkoelen kristalliseerde de oorspronkelijke stof uit.

Daarna werd 8 uur op 130° verhit en opgewerkt volgens het voorschrift van Ruzicka en Stoll (H. VII 260). Het gedeelte, dat niet gereageerd had, werd in vacuum gedestilleerd, waarbij 2,2 gr. van 138—158° bij 12 mM. overging. 0,5 gr. rest.

De primaire en secundaire alkoholen waren dus niet aanwezig.

Analyse:

0,1598 gr. stof gaf 0,1416 gr. H_2O en 0,4836 gr. CO_2.

gevonden: 82,54 % en H 9,85 %.

berekend voor $C_{15}H_{22}O$: C 82,49 % en H 10,17 %.

Geen vorming van semicarbazon.

De oorspronkelijke stof kristalliseerde na verdamping wederom uit.

Mikro-Zerewitinoff.

9,868 mg. stof gaf 1,828 ccM. CH_4 (T = 20,5° B = 754) of
1,69 ccM. CH_4 (T = 0° B = 760)

gevonden AeG. = 131 en 13,1 % OH.

berekend AeG. = 127,1 en 13,4 % OH. voor 2 aktieve waterstofatomen voor $C_{15}H_{26}O_3$.

Geen peroxyd reactie.

De stof werd met joodkalium en alkohol verwarmd, waarna stijfsel oplossing en zuur toegevoegd werd; er trad geen blauwkleuring op.

Peroxyd reactie in ijsazijn: (volgens Windaus. A. 460.229).

0,1363 gr. stof werd opgelost in 20 cc. ijsazijn en 0,5 gr. joodkalium toegevoegd; tegelijkertijd werd een blinde proef aangezet. Na 24 uur werd getitreerd met thiosulfaat.

De blinde proef verbruikte 2,49 cc. 0,1 N.$Na_2S_2O_3$.

De proef zelf 3,20 cc.

Totaal verbruik 0,70 cc. Berekend 5,4 cc. 0,1 N. $Na_2S_2O_3$

Liet men 72 uur staan en titreerde dan terug, dan werd de onnauwkeurigheid nog grooter. De blinde proef verbruikte nu 10,59 cc. de proef zelf 11,10 cc. Totaal 0,51 cc. 0,1 N. $Na_2S_2O_3$ voor 0,1438 gr. stof.

Reductie van $C_{15}H_{26}O_3$ Smeltp. 218°

Bij 2 gr. stof in 30 cc. aether en 6 cc. ijsazijn werden 12 gr. zuiver zinkstof toegevoegd onder koeling. Geen reductie had plaats, ook niet bij vervanging van de aether door alkohol en roeren bij 15°. De stof werd onveranderd terug gewonnen.

Mengsmeltpunt met de oorspronkelijke stof gaf geen depressie.

Daarna werd getracht te reduceeren met zink in ijsazijn bij 60 à 70°. Bij 2,3 gr. stof in 25 cc. ijsazijn werd 15 gr. zinkstof langzaam toegevoegd en zes uur geroerd. Men filtreerde af, neutraliseerde, waschte met water en destilleerde in vacuum bij 15 mM. Kp. 138—145° 1,5 gr.

Destillatierest 0,4 gr.

Analyse:

0,1041 gr. stof gaf 0,3089 gr. CO_2 en 0,0965 gr. H_2O.
Gevonden: 80,93 % C en 10,30 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{22}O$: 82,49 % C en 10,17 % H.

Tiratie van $C_{15}H_{26}O_3$ smp. 218°. Vorming van het oxyd $C_{15}H_{22}O$.

0,2107 gr. stof werd met 18,03 cc. 0,1 N.KOH 4 uur gekookt. Bij het terugtitreeren werd 17,62 cc. 0,1 N.HCl gebruikt. Na afdampen van de alkohol kristalliseerde de stof echter niet meer uit.

5 gr. Stof werd nu met 50 cc 0,1 N.KOH op dezelfde wijze behandeld. Er werd 6,2 cc 0,1 N.KOH verbruikt. De alkohol werd afgedestilleerd en het residu gesplitst in zuur en neutraal. Het neutrale gedeelte werd bij 15 mM. gedestilleerd.

140—141°	3,2 gr.
Destillatierest	0,4 gr.

Analyse:

0,1070 gr. stof gaf 0,3224 gr. CO_2 en 0,0980 gr. H_2O.
0,1168 gr. stof gaf 0,3513 gr. CO_2 en 0,1056 gr. H_2O.
Gevonden: 82,29 % C en 10,17 % H.
82,22 % C en 10,05 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{22}O$: 82,49 % C en 10,17 % H.
$C_{14}H_{20}O$: 82,29 % C en 9,88 % H.

$d_4^{15} = 1{,}0080$ $n_D^{15} = 1{,}5295$

M_D berekend voor $C_{15}H_{22}O$	M_D berekend voor $C_{14}H_{20}O$
keton *F2* 66,15	keton *F2* 61,53
$C_{15}H_{22}O$	$C_{14}H_{20}O$
oxyd *F2* 65,57	oxyd *F2* 60,95
M_D gevonden: 66,79	M_D gevonden: 62,53.

Mikro-Zerewitinoff. 10,312 mg. stof gaf 0 cc. CH_4. Geen aktieve waterstof.

Omzetting van het oxyd $C_{15}H_{22}O$ met hydroxylamine en semicarbazidzoutzuur.

1,7 gr. stof werd met 1,6 gr. hydroxylaminzoutzuur in

hetzelfde gewicht water en 1,2 gr. natrium in 25 cc. alkohol zes uur verwarmd aan een terugvloeikoeler, bijna geneutraliseerd, dan de alkohol grootendeels afgedestilleerd, daarna uitgeaetherd en gewasschen. Bij destillatie gingen 1,2 gr. bij 15 mM. over, Kp. 135—140°. rest 0,3 gr. Het product vertoonde geen reactie op stikstof.

Deze proef werd herhaald met 1,7 gr., waarbij 0,8 gr. hydroxylaminzoutzuur in 0,8 gr. water en 0,6 gr. natrium in 25 cc. alkohol gevoegd werd.

Na twee uur koken liet men 48 uur staan bij kamertemperatuur en werkte daarna op. Het reactie product werd bij 15 mM. gedestilleerd.

135—140° 1,3 gr. destillatierest 0,1 gr.

Het destillaat gaf geringe reactie op stikstof.

Analyse:
0,1057 gr. stof gaf 0,3174 gr. CO_2 en 0,0928 gr. H_2O.
Gevonden: 81,91 % C en 9,76 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{22}O$: 82,49 % C en 10,17 % H.
Stikstofanalyse:
0,1310 gr. stof gaf 1,6 cc. stikstof T = 12,2°, B = 769,5.
gevonden: 1,46 % N berekend: 6,91 % N.

Het gevormde product werd nu nogmaals behandeld met hydroxylaminzoutzuur en daarna gedestilleerd. Slechts werd 0,2 gr. destillaat verkregen.

Stikstofanalyse:
0,1600 gr. stof gaf 1,3 cc. stikstof T = 18,5°, B = 760.
gevonden: 0,93 % stikstof.

Geen vorming van semicarbazon, 0. 1132 gr. stof gaf 1,4 cc. stikstof. T = 12,2°, B = 768.

Hydreering van het oxyd $C_{15}H_{22}O$.

2,5 gr. stof werd katalytisch gedestilleerd en gehydreerd

met 0,5 gr. platina in 60 cc. aethylacetaat. In de koude werd snel een mol. waterstof opgenomen, na verwarmen nog een mol.

De eerste dag werd 545 cc.H. opgenomen.
2e „ „ 100 cc.H. „
3e „ „ 75 cc.H. „
4e „ „ 90 cc.H. „
5e „ „ 90 cc.H. „
berekend voor twee mol.: 620 cc.H.

Na afloop der hydreering werd het oplosmiddel afgedampt en het residu in vacuum gedestilleerd bij 12 mM. Kp. 138—139°.

Het destillaat gaf geen kleuring met tetranitromethaan.

Analyse:
0,1507 gr. stof gaf 0,1585 gr. H_2O en 0,4483 gr. CO_2.
0,1035 gr. stof gaf 0,1107 gr. H_2O en 0,3077 gr. CO_2.
Gevonden: C 81,13 % en H 11,69 %.
C 81,08 % en H 11,89 %.
Berekend: C 81,08 % en H 11,71 % voor $C_{15}H_{26}O$.
C 80,70 % en H 11,62 % voor $C_{14}H_{24}O$.

$n_D^{15} = 1{,}4899$ $d_4^{15} = 0{,}9627$

M_D ber. voor $C_{15}H_{26}O$ oxyd: 66,51 gev.: 66,72.
$C_{14}H_{24}O$ oxyd: 61,90 gev.: 62,52.

De stof gaf geen semicarbazon; na opwerken bevatte deze slechts 9,22 % stikstof.

Oximvorming had eveneens niet plaats, een stikstofanalyse gaf geen stikstof.

Mikro-Zerewitinoff:
16,159 mg. stof gaf 0 cc. CH_4. geen aktieve waterstof.
16,862 mg. stof gaf 0,14 cc. CH_4. (T = 19°, B = 747).
0,12 cc. CH_4 (Rkt. T. = 85°).
gevonden: 0,5 % OH. dus geen aktieve waterstof.

Kaliumpermanganaat oxydatie van het guajol [1]).

De oxydatie werd uitgevoerd volgens het voorschrift van Semmler, teneinde de gekristalliseerde stof $C_{15}H_{26}O_3$ smp. 218° te vergelijken met de glycerine, verkregen uit de permanganaat oxydatie, die bij 211° smolt en waaraan de formule $C_{15}H_{28}O_3$ toegekend werd.

10 gr. Guajol, smp. 91°, werd opgelost in 50 cc. aceton en 10 cc. water. Hierbij werd langzamerhand 15 gr. $KMnO_4$ gevoegd onder koeling met leidingwater. Na afloop der oxydatie werd het bruinsteen afgefiltreerd en herhaaldelijk met heete alkohol uitgetrokken. Na afkoelen kristalliseerden 2,5 gr. stof smp. 211°; tweemaal omkristalliseeren uit 96 % alkohol, bracht het smeltpunt op 218°. Deze stof gaf geen smeltpunts depressie met de kristallen $C_{15}H_{26}O_3$, verkregen uit de ozonisatie van het guajol.

Analyse:
0,1276 gr. stof gaf 0,1188 gr. H_2O en 0,3308 gr. CO_2.
0,0901 gr. stof gaf 0,0956 gr. H_2O en 0,2481 gr. CO_2.
gevonden: 70,91 % C en 10,36 % H.
70,78 % C en 10,47 % H.
berekend voor: $C_{15}H_{26}O_3$: 70,84 % C en 10,29 % H.
$C_{15}H_{28}O_3$: 70,26 % C en 11,01 % H.
Draaiing: 0,1274 gr. stof in 10 cc. ijsazijn in 10 cm. buis gaf 0,91° draaiing. $[\alpha]_D^{20,5} = +7,14°$.

De kristallen smp. 218° verkregen uit de permanganaat oxydatie werden eveneens behandeld met 0,1 N. alkoholische loog, waarbij uit 1,0 gr. stof 0,9 gr. kp. 140—141° (15 mM) verkregen werd.

Analyse:
0,1276 gr. stof gaf 0,3851 gr. CO_2 en 0,1156 gr. H_2O.
gevonden: 82,30 % C en 10,07 % H.
berekend voor $C_{15}H_{22}O$: 82,49 % en 10,17 % H

[1]) Semmler. B. **45.** 1391 (1912).

Hydreering van Guajeen.

10 gr. guajeen werd na tweemaal katalytisch gedestilleerd te zijn, met 0,2 gr. platinaoxyd in 50 cc. cyclohexaan gehydreerd.

De 1e dag werd opgenomen 205 cc H.; daarna werd geaktiveerd en verder gehydreerd onder verwarming.

De 2e dag werd opgenomen 675 cc. H.

„ 3e „ „ „ 50 cc. H.

De hydreering werd nu onderbroken en het gedeeltelijk gehydreerde guajeen nogmaals gedestilleerd.

9,2 gr. werd met 0,3 gr. platinaoxyd en 50 cc. cyclohexaan opnieuw gehydreerd.

De	1e	dag	werd	55 cc.H.	opgenomen.	
„	2e	„	„	120 cc.H.	„	bij verwarming.
„	3e	„	„	165 cc.H.	„	„ „
„	4e	„	„	100 cc.H.	„	„ „
„	5e	„	„	60 cc.H.	„	„ „
„	6e	„	„	15 cc.H.	„	„ „

Het gehydreerde product destilleerde bij 12 mM. bij 126—128°.

$d_4^{15} = 0{,}8884$ $n_D^{15} = 1{,}4811$ M_D ber. voor $C_{15}H_{28}$: 67,07. gev. 66,73.
(tetrahydroguajeen $d_4^{15} = 0{,}8846$ $n_D^{15} = 1{,}4807$ Semmler en Risse)

Analyse:

0,1248 gr. stof gaf 0,3929 gr. CO_2 en 0,1472 gr. H_2O.
0,1209 gr. stof gaf 0,3827 gr. CO_2 en 0,1434 gr. H_2O.
gevonden: 86,42 % C en 13,19 % H
86,33 % C en 13,18 % H
berekend voor $C_{15}H_{28}$: 86,54 % C en 13,46 % H.
$C_{15}H_{26}$: 87,33 % C en 12,67 % H.

Het gehydreerde product gaf nog geelkleuring met tetranitromethaan en was dus nog met sporen niet geheel gehydreerd product verontreinigd.

Hydreering van het guajol.

Het guajol werd enkele malen omgekristalliseerd uit katalytische alkohol en tenslotte uit cyclohexaan.

5 gr. guajol werd gehydreerd met 0,3 gr. platinaoxyd in 75 cc. cyclohexaan.

De 1e dag werd 100 cc. waterstof opgenomen. Na aktiveeren en verwarmen werd de hydreering voortgezet

„ 2e „ „ 100 cc. waterstof opgenomen.
„ 3e „ „ 105 cc. „ „
„ 4e „ „ 120 cc. „ „
„ 5e „ „ 45 cc. „ „
„ 6e „ „ 45 cc. „ „
„ 7e „ „ 35 cc. „ „

Daarna werd de hydreering afgebroken; na afdestilleeren van het oplosmiddel werd het residu na eenige dagen geheel vast. Na tweemaal omkristalliseeren uit aethylalkohol was het smeltpunt 91°. De stof gaf geen verlaging met zuiver guajol. De moederloog werd in vacuum gedestilleerd, waarbij het destillaat wederom geheel vast werd. De kristallen werden afgezogen en hadden na tweemaal omkristalliseeren wederom smp. 91°. Van de 0,5 gr. moederloog werd een analyse gestookt, waarbij bleek dat een geringe hoeveelheid guajol water afgesplitst had bij de hydreering, evenals bij de hydreering in ijsazijn tot tetrahydroguajeen door Semmler en Risse [1]).

Analyse:
0,1293 gr. stof gaf 0,3729 gr. CO_2 en 0,1425 gr. H_2O.
gev. 82,09 % C en 12,80 % H.
ber. voor: $C_{15}H_{26}O$: 81,08 % C en 11,71 % H.
$C_{15}H_{28}O$: 80,36 % C en 12,59 % H.
$C_{15}H_{28}$: 86,54 % C en 13,46 % H.

[1]) B. **46**. 2305.

Na eenige maanden staan bij kamertemperatuur was de moederloog wederom geheel vast geworden; de kristallen werden scherp afgezogen en uit alkohol en water omgekristalliseerd.

Na tweemaal omkristalliseeren was het smeltpunt 65—70°, na de derde maal was het smeltpunt 75—76°; mengsmeltpunt met guajol van smp. 91° was 65—70°. Voor de vierde maal was het smeltpunt 79—80°. Voor de vijfde maal uit alkohol en water omgekristalliseerd bleef het smeltpunt konstant nl. 79—80°.

Mikroanalyse:

3,933 mg. stof gaf 11,56 mg. CO_2 en 4,405 mg. H_2O.
gevonden: 80,16 % C en 12,53 % H.
berekend: 80,29 % C en 12,60 % H. voor $C_{15}H_{28}O$.
81,09 % C en 11,79 % H. voor $C_{15}H_{26}O$.

DE AZULENEN

INLEIDING

Verschillende aetherische oliën zijn meer of minder blauw gekleurd, terwijl andere door verhitten op hooge temperatuur, behandeling met zuren of met dehydreerende stoffen een blauwe kleur aannemen [1]). In bruinkolen generatorteer [2]) en in cupreenteer [3]), een condensatie product van acetyleen, werd eveneens in geringe hoeveelheid een blauwe koolwaterstof gevonden.

Eerst nadat Sherndal [4]) had opgemerkt, dat de blauwe stof met geconcentreerde zuren een verbinding vormde, zoodat men deze in zuivere toestand kon isoleeren, gelukte het iets naders omtrent het *azuleen* te weten te komen. Analyse en moleculair gewichtsbepaling wezen op een formule $C_{15}H_{18}$. Door katalytisch hydreeren met palladium werd het oktohydroproduct $C_{15}H_{26}$ verkregen, zoodat Sherndal het azuleen een tricyclische structuur met vier dubbele bindingen toekende (Formule I en tabel I). Augsburger [5]) verkreeg uit de olie van Achillea millefolium (Schafgarbenöl) eveneens een blauwe stof, welke gehydreerd werd tot een koolwaterstof, voor welke hij de formule $C_{15}H_{28}$ aannam. Op grond hier-

[1]) Oude litteratuur: Semmler, Ätherische Öle, Leipzig 1906 III band, 260 sq.

[2]) Herzenberg en Ruhemann B. **58**. 2249 (1925).

[3]) Stadler. Diss. Zürich. (1925).

[4]) J. Am. Soc. **37**. 167 en 1537. (1915).

[5]) Science (N. S.) **42**. 100 (1915) zie J. Am. Soc. 45, 717 (1923).

van kenden hij en Kremers [1]), welke het onderzoek voortzette, de stof een bicyclische structuur met vijf dubbele bindingen toe (formule II). De konstanten van deze gehydreerde koolwaterstof kwamen echter geheel overeen met die van het oktohydro-produkt van Sherndal uit Cubeba olie en eveneens met die van het oktohydro-azuleen van Ruzicka en Rudolph [2]) uit Kamillen olie.

TABEL I

Oktohydro-azuleen $C_{15}H_{26}$ uit het azuleen van:	n_D^{20} [3])	d_4^{20} [3])	M_D gev.	$C_{15}H_{26}$ M_D ber.	$C_{15}H_{26}$ M_D ber.
Cubeba olie (Sherndal)	0,8935	1,4900	66,23	66,60	64,87
Achillea millefolium olie (Kremers)	0,8936	1,4878	66,33		
Achillea millefolium olie (Ruzicka, Rudolph) .	0,8932	1,4856	66,16		
Guajol (Ruzicka, Rudolph)	0,8872	1,4834	66,38		
Kamillen olie (Ruhemann en Lewy) . .	0,8927	1,4898	66,73		
Kessylalkohol (Asahina en Nakanishi) . . .	0,8946	1,4723 [4])	64,55		
Dihydro-guajeen (Ruzicka, Rudolph). . . .	0,8955	1,4894	66,44		

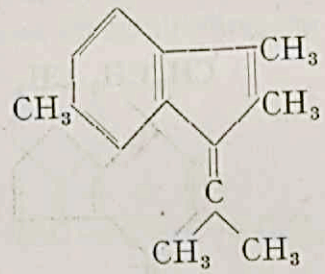
[1]) J. Am. Soc. **45**, 717 (1923).

[2]) H. IX. 118. (1926) en Diss. Rudolph. Zürich (1925).

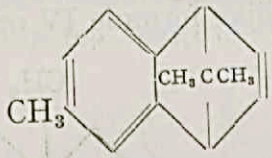
[3]) omgerekend uit de origineele waarden.

[4]) deze waarden werden uit het Centralblatt overgenonen; daar het origineel der verhandeling niet beschikbaar was, kon deze afwijkende refractie niet met de oorspronkelijke in het Journ. Pharm. Soc. Japan. 48, 1 (1927) vergeleken worden.

Bij de oxydatie met permanganaat meende Kremers aceton en een weinig van een gekristalliseerde stof verkregen te hebben, welke hij aanzag voor methylphtaalzuur. Daar de zuivering van de gebruikte azulenen niet over het pikraat had plaats gehad en het methylphtaalzuur slechts door een kleurreactie werd aangetoond, is aan dit resultaat niet veel waarde te hechten. Bovendien vonden Ruzicka en Rudolph bij de herhaling der oxydatieproeven geen spoor aceton, noch kon een phtaalzuurderivaat aangetoond worden, terwijl bij de structuurformules, welke Sherndal en Kremers gaven, dit zuur niet in sporen, doch vrijwel quantitatief moest optreden. Ruhemann en Lewy [1]), die eveneens het chamazuleen onderzochten, verkregen bij oxydatie in zure en in alkalische oplossing evenmin aceton of een phtaalzuurderivaat.



II



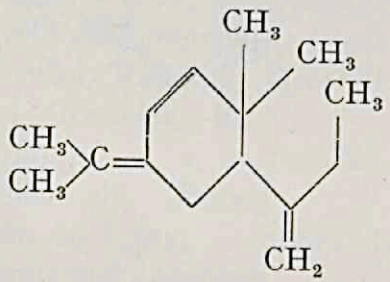
I

Ruzicka en Pontalti [2]) toonden aan, dat bij de dehydreering van de sesquiterpenen uit Eucalyptus globulus olie, een azuleen ontstond naast een groote hoeveelheid cadalin; tevens werd uit het *„guajeen"*, een waterafsplitsingsprodukt van het guajol, een azuleen verkregen. Dit onderzoek werd voortgezet door Ruzicka en Rudolph, welke uit de olie van Achillea millefolium het azuleen, dat Augsburger en Kremers onder-

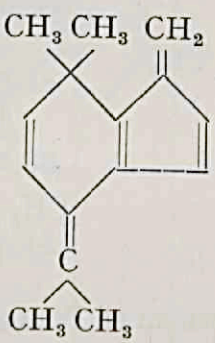
[1]) Ruhemann en Lewy. B. **60**. 2459. (1927).
[2]) H. VI. 859. (1923).

zochten, afzonderden en over het pikraat zuiverden en daarna door smeltpunt en mengsmeltpunt der pikraten en styphnaten vergeleken met de op andere wijze verkregen azulenen. Hierbij bleek, dat het azuleen identiek was met het natuurlijke azuleen uit de kamillen olie: het *„chamazuleen"*. De pikraten en styphnaten van het *„guajazuleen"* uit guajeen gaven hiermede een sterke depressie. Of het azuleen uit Eucalyptus globulus olie het *„eucazuleen"* van deze beide verschilde, kon voorloopig niet uitgemaakt worden.

Een ander azuleen werd aan deze toegevoegd bij de dehydreering van het elemeen (form. III), waarbij het *elemazuleen* (hypothetische Form. IV) gevormd werd, ditmaal uit een sesquiterpeen van bekende structuur, onderzocht door Ruzicka en v. Veen[1]), die op grond van deze samenhang de waarschijnlijke formule IV opstelden.



III



IV

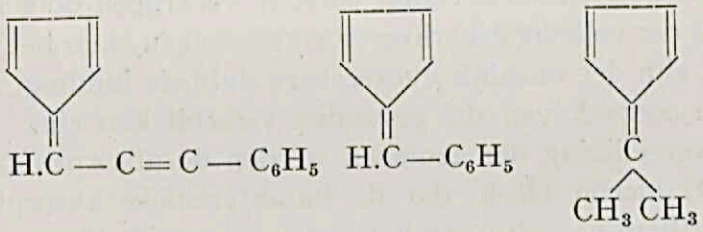
Dat een dergelijke structuur in staat is een blauwe kleur te veroorzaken, blijkt uit de vergelijking met de *fulvenen.*

Zoo is bijv. het styryl-fulveen (form. V) in vaste toestand blauwrood, het phenyl-fulveen (form. VI) slechts rood ge-

[1]) Diss. v. Veen. Utrecht (1928).

[2]) A. **348**. 9. (1906).

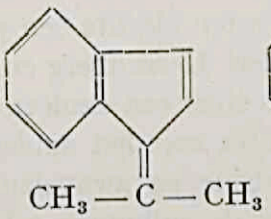
kleurd. Courtot [1]) besloot uit zijn onderzoekingen op dit gebied, dat de kleur van deze verbindingen hoofdzakelijk afhangt van het aantal alifatische en alicyclische bindingen, terwijl de aromatische een ondergeschikte rol spelen. Uit dit gezichtspunt blijken de formules van Sherndal en Kremers (form. II en I) eveneens onhoudbaar. Het dimethyl-fulveen (form. VII) is oranjegeel [2]), het dimethyl-benzo-fulveen (form. VIII) goudgeel; toevoeging van drie methyl groepen is echter daarna zeker niet instaat de kleur zoodanig te verdiepen, dat een blauwe verbinding ontstaat, daar bijv. het methyl-anisyl-benzo-fulveen (form. IX), waarin een veel sterker kleur verdiepende groep is opgenomen, nog steeds geel gekleurd is. Ruhemann en Lewy vergeleken enkele van deze stoffen, nl. het dimethyl- en het diphenyl-fulveen, bovendien indeen, hydrindeen en naphtaline, op hun gedrag ten opzichte van het



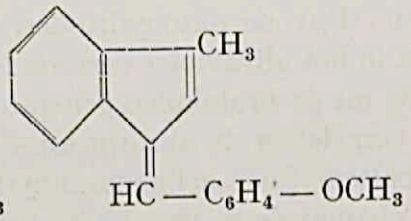
V

VI

VII



VIII



IX

[1]) An. Chim. phys. (9) **5**. 195. 224 (1916).
[2]) A. **415**. 257. (1918).

ferrocyaan-waterstofzuur; slechts de azulenen gaven hiermede additieverbindingen, waaruit echter geenszins volgt, zooals deze schrijvers concludeerden, dat de azulenen (het chamazuleen) geen fulveenachtige of naphtalinestructuur konden hebben.

Bij de hydreering van het chamazuleen en het guajazuleen vonden Ruzicka en Rudolph, dat vier mol. waterstof werd opgenomen, terwijl de moleculair refractie der gehydreerde producten wees op het voorhanden zijn van een vijfde dubbele binding, welke evenals in het dihydroguajeen moeilijk hydreerbaar was.

Teneinde te bepalen of het koolstofskelet van het chamazuleen en het guajazuleen identiek was, werden de oktohydroproducten met zwavel gedehydreerd, waarbij de oorspronkelijke azulenen terug verkregen werden. Zekerheid over het verschil in structuur is echter eerst te verkrijgen door dehydreering der volledig gehydreerde verbindingen, daar het voorhanden zijn der moeilijk hydreerbare dubbele binding, eveneens de oorzaak van dit gevonden verschil kan zijn.

Ter vergelijking der azulenen werden de absorptiespectra bepaald; hierbij bleek, dat de karakteristieke absorptie in het zichtbare gedeelte van het spectrum voor beide azulenen praktisch gelijk was en veroorzaakt werd door de dubbele bindingen, daar de oktohydro-derivaten slechts een geringe absorptie in het ultraviolet vertoonden. Herzenberg en Ruhemann, die uit de bruinkolen generatorteer een azuleen afzonderden, vergeleken de absorptiespectra met het azuleen uit gurjun balsem (met azijnzuuranhydride en zwavelzuur) en dat van chamazuleen, waarbij zij tot de volkomen gelijkheid der drie azulenen besloten. Uit het bovenstaande blijkt ech-

---

[1]) A. **347**. 249. (1906).

ter, dat uit het absorptie spectrum alleen, niet tot de identiteit besloten kan worden; hiervoor is ook een vergelijking der pikraten en styphnaten noodig, daar het op grond van de pikraten en styphnaten verschillende chamazuleen en guajazuleen hetzelfde spectrum geven, terwijl een nauwkeurig onderzoek van het ultraviolette deel van het spectrum de verschillen in het koolstofskelet zal bevatten [1]). Uit de onderzoekingen van Schläpfer en Stadler, welke uit cupreenteer een koolwaterstof $C_{14}H_{16}$ afzonderden, bleek, dat deze stof misschien als homoloog van de azulenen beschouwd moet worden en eenzelfde spectrum als deze vertoonde; een vergelijking der pikraten en styphnaten kan ook hier niet overbodig geacht worden.

---

[1]) Ruheman en Lewy. B. **60**. 2459. (1927).

THEORETISCH GEDEELTE

Daar de structuur van het *guajol* ten nauwste samenhangt met die van het *guajazuleen*, werd ook deze stof onderzocht en tevens een vergelijking gemaakt met de op andere wijze verkregen azulenen.

Het *guajazuleen* werd op de door Ruzicka en Rudolph [1]) aangegeven wijze bereid in ca. 20 % opbrengst, berekend op guajeen. Het azuleen, gezuiverd over het pikraat, werd daarna vergeleken met de op andere wijze verkregen azulenen door mengsmeltpunten te bepalen der pikraten en styphnaten. Tevens werd nogmaals vastgesteld, dat het kessazuleen uit kessylalkohol [2]) identiek was met guajazuleen, daar noch pikraat noch styphnaat eenige depressie gaven.

Daarna werd het guajeen met seleen gedehydreerd, waarbij een geheel verschillend azuleen verkregen werd, dat evenals het elemazuleen een meer violette kleur vertoonde, maar hiervan toch te onderscheiden was door de iets meer paarse tint van het laatst genoemde. Het pikraat smolt bij 114—115°, het styphnaat bij 98—99°. Mengsmeltpunten met de andere azulenen gaven sterke depressies. De opbrengst aan azuleen was ca. 10 % van het guajeen; het met fosforzuur niet gereageerde gedeelte kon echter steeds aan een hernieuwde dehydreering onderworpen worden. De vorming van het azuleen was in sterke mate afhankelijk van de omstandigheden; naarmate men langer en hooger verhitte, werd meer van het

[1]) H. IX. 118.

[2]) Journ. Pharm. Soc. Japan. **48**, 1 (1927) Asahina en Nakanishi.

azuleen met het goede smeltpunt 115° verkregen. Het niet met fosforzuur gereageerde gedeelte had bij het dehydreeren eveneens een verandering ondergaan, daar bij de eerste maal dehydreeren nog een sterke blauwe kleur werd waargenomen; het pikraat smolt dan ook zeer laag, hetgeen waarschijnlijk door het eveneens aanwezige zwavelguajazuleen veroorzaakt werd; bij de volgende dehydreeringen werd het gevormde azuleen meer violet en steeg het smeltpunt van het pikraat, terwijl de depressie met het pikraat van het zwavelguajazuleen steeds grooter werd.

Dat bij de dehydreering met seleen en zwavel verschillende producten konden optreden, werd reeds meerdere malen opgemerkt: het elemeen leverde met zwavel gedehydreerd het eudaline en een thionaphteen, met seleen echter behalve het eudaline nog een azuleen „het elemazuleen". Ter vergelijking werd ook dit azuleen bereid. De pikraten en styphnaten gaven depressies met de andere azulenen. Dit azuleen maakte een uitzondering, wat betreft zijn houdbaarheid; terwijl de zuivere pikraten en styphnaten der drie andere onderzochte azulenen na eenige maanden onder goede afsluiting slechts weinig veranderd waren, was het pikraat en styphnaat van het elemazuleen reeds eenige uren na zijn bereiding gedaald in smeltpunt.

Tenslotte werd nog uit roomsche kamillen olie volgens het voorschrift van Ruzicka en Rudolph het chamazuleen bereid en eveneens met de andere azulenen vergeleken.

TABEL I

		d_4^{15}
Zwavelguajazuleen. .	blauw	0,9772
Seleenguajazuleen . .	violet	0,9752
Chamazuleen	blauw	0,9911
Elemazuleen	paars	0,9771

TABEL II

Smeltpunten en mengsmeltpunten der azuleenpikraten.

	Zwavel guajazuleen	Seleen guajazuleen	Chamazuleen	Elemazuleen
Zwavelguajazuleen	**121—122°**	101—102°	103—106°	104—108°
Seleenguajazuleen	101—102°	**114—115°**	90—94°	97—99°
Chamazuleen	103—106°	90—94°	**115°**	91—93°
Elemazuleen	104—108°	97—99°	91—93°	**110°**

TABEL III

Smeltpunten der azuleenstyphnaten en mengsmeltpunten

	Zwavel guajazuleen	Seleen guajazuleen	Chamazuleen	Elemazuleen
Zwavelguajazuleen	**105—106°**	84—87°	79—82°	—
Seleenguajazuleen	84—87°	**98—99°**	72—76°	71—73°
Chamazuleen	79—82°	72—76°	**92°**	79—82°
Elemazuleen	—	71—73°	79—82°	**83°**

Bij de hydreering der azulenen door Ruzicka en Rudolph kon altijd nog de vraag gesteld worden, of niet de hooge moleculair refractie van de grootte van een dubbele binding veroorzaakt werd door een exaltatie van het koolstofskelet en niet door de aanwezigheid van een vijfde dubbele binding, welke evenals bij het guajeen moeilijk te hydreeren was. Sherndall en Asahina kenden dan ook, op grond van de eerste overweging, het azuleen uit Cubeba olie een tricyclische structuur toe. Het *„dekahydrochamazuleen"* van Kremers paste volkomen in de reeks der oktohydroazulenen, hetgeen ik beves-

tigen kon door de bereiding van het werkelijke dekahydroproduct.

Teneinde nu zekerheid te verkrijgen over het aantal dubbele bindingen, werden de azulenen nogmaals met platinaoxyd in aethylacetaat gehydreerd. Evenals bij de hydreering van het guajeen werd als oplosmiddel aethylacetaat boven ijsazijn verkozen, om de mogelijkheid te ontgaan, dat labiele ringsystemen mede gehydreerd werden. Na een zeer zorgvuldige zuivering over het pikraat en herhaaldelijk regenereeren en katalytisch destilleeren in hoogvacuum, werden een chamazuleen en een seleenguajazuleen verkregen, die snel vijf molen waterstof opnamen. Het zwavelguajazuleen nam iets langzamer waterstof op, maar eindigde toch eveneens na de opname van vijf mol.

De analyse, de moleculairrefractie en het verzadigd zijn op tetranitromethaan bewezen zonder twijfel het voorhanden zijn van vijf dubbele bindingen in de drie genoemde azulenen.

De physische konstanten der dekahydroazulenen stemden overeen met die van het tetrahydroguajeen.

TABEL V

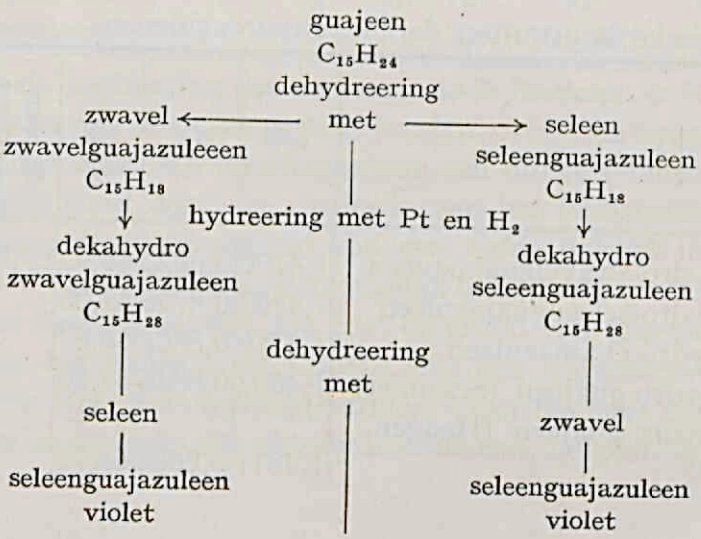
Physische konstanten der dekahydroazulenen.

	n_D^{15}	d_4^{15}	M_D gev.	M_D ber. voor $C_{15}H_{28}$	α_D
Dekahydro-zwavelguajazuleen	1,4790	0,8823	66,92	67,07	0
Dekahydro-seleenguajazuleen	1,4783	0,8798	67,00		0
Dekahydro-chamazuleen	1,4776	0,8808	66,87		0
Tetrahydro-guajeen (Semmler)	1,4807	0,8846	67,00		0
Tetrahydro-guajeen (Haagen Smit)	1,4811	0,8884	66,73		0

Indien nu het zwavel- en seleenguajazuleen hetzelfde koolstofskelet hadden, moesten de dekahydroproducten, resp. met seleen en zwavel gedehydreerd, het seleen- en zwavelguajazuleen opleveren. Uit het seleenguajazuleen werd bij zwaveldehydreering van het dekahydroproduct het seleenguajazuleen teruggevormd, hetgeen door de smeltpunten en mengsmeltpunten der pikraten en styphnaten werd vastgesteld.

Uit het zwavelguajazuleen werd op deze wijze het seleenguajazuleen gevormd in zuiverder toestand dan uit de seleendehydreering het geval was. Het smeltpunt van het pikraat was reeds na éénmaal omkristalliseeren 114—115°.

Daar echter bij den aanvang der hydreering niet van het tetrahydro-guajeen uitgegaan was, kan het merkwaardig gedrag bij de dehydreering der dekahydro-azulenen veroorzaakt zijn door het voorhanden zijn der moeilijk hydreerbare dubbele binding in het guajeen, daar Ruzicka en Rudolph uit het dihydro-guajeen zoowel als uit het oktohydro-guajazuleen, nog het zwavelguajazuleen terugwonnen. Van belang zou dus nog zijn de zwaveldehydreering uit te voeren met het dekahydro-zwavelguajazuleen of het tetrahydro-guajeen.



pikraat smp. 114—115°, styphnaat smp. 99—100°; mengsmeltpunten met zwavelguajazuleen pikraat 103—106°, styphnaat 90—92°	pikraat smp. 110°, styphnaat smp. 87—89°; mengsmeltpunten met zwavelguajazuleen pikraat 100°, styphnaat 84—87°
mengsmeltpunten met seleenguajazuleen pikraat en styphnaat gaven geen depressie	mengsmeltpunten met seleenguajazuleen pikraat en styphnaat gaven geen depressie. Door gebrek aan stof kon het styphnaat niet voldoende gezuiverd worden.

Teneinde nog een bewijs te verkrijgen voor het aanwezig zijn van vijf dubbele bindingen in het azuleen werd getracht de refractie te bepalen; het licht werd echter reeds in zeer dunne laag geabsorbeerd; verdunning en verandering van lichtbron (blauwe helium lijn) voerden niet tot het doel. De parachoor kon hier echter uitsluitsel geven.

Deze grootheid schijnt additief te wezen en wordt afgeleid uit het moleculairvolume en de vierdemachtswortel uit de oppervlaktespanning. Berekent men de parachoor, dan komt men tot een overeenstemmend resultaat bij de vier onderzochte azulenen.

Berekent men uit de konstanten, welke Sugden opgeeft, de parachoor, een analoge structuur van de azulenen aannemend, nl. die, welke misschien voor het elemazuleen in aanmerking komt, dan vindt men een te hooge waarde; eenige conclusie kan hier echter niet uit getrokken worden, daar de konstanten, welke Sugden opgeeft nog niet voldoende bepaald zijn. (Zie tabel op pag. 46).

Daar de formule, opgesteld door Ruzicka en van Veen, voor het elemazuleen, op grond van het ontstaan uit elemol, bij de oxydatie met permanganaat aceton, oxaalzuur en dimethyl-

TABEL IV

Parachoor der azulenen [1]). Voor de berekening diende de formule $P = \frac{M}{d}\gamma^{\frac{1}{4}}$

	Temp.	γ	d_4^{15}	Parachoor.
Zwavelguajazuleen	22,9	35,11	0,9712	496,6
	79,8	30,23	0,9333	497,8
Seleenguajazuleen	20,0	35,09	0,9714	496,4
	60,8	31,49	0,9437	497,4
	79,0	30,04	0,9313	498,1
Chamazuleen	19,2	36,62	0,9867	494,0
	80,0	31,63	0,9548	492,1
Elemazuleen	19,2	35,13	0,9735	495,5
	79,3	30,19	0,9355	496,5

Berekend uit de atomaire konstanten van Sugden [2]) voor $C_{15}H_{18}F_5$ ⬡ ⊓ 512,8 (hypothetische formule).

C = 4,8 H = 17.1 F = 23,2 ⬡ = 6.1 ⌂ = 8,5

⊓ = (12,0) ▽ = (22,5).

malonzuur deed verwachten, werden de vier azulenen dienovereenkomstig onderzocht. Er bleek nu, dat het zwavel- en seleenguajazuleen en het elemazuleen aceton, azijnzuur, oxaalzuur en isoboterzuur gaven; dimethylmalonzuur kon niet

[1]) Bepaald door drs. H. A. Boekenoogen en Dr. H. W. Huizer.
[2]) Journ. Chem. Soc. London, **125**, 1179 (1924).

worden aangetoond. In alle gevallen kon een geringe hoeveelheid gekristalliseerd zuur verkregen worden. Bij het zwavelguajazuleen werd bovendien een gekristalliseerde, neutrale, met waterdamp vluchtige stof, smp. 99—100°, in geringe hoeveelheid afgezonderd.

Het chamazuleen nam een bizondere plaats in en in overeenstemming met het resultaat van Ruzicka en Rudolph werd geen aceton gevonden; bovendien was isoboterzuur niet aanwezig; dimethylmalonzuur kon ook hier niet aangetoond worden en de geringe hoeveelheid gekristalliseerd zuur kon niet verder onderzocht worden.

Ter controle werd de oxydatie van het zwavelguajazuleen herhaald met ozon in tetrachloorkoolstof oplossing, zoodat de vluchtige producten onderzocht konden worden; formaldehyd werd niet gevonden, wel aceton, verder mierenzuur, azijnzuur en isoboterzuur, in overeenstemming met de permanganaat oxydatie.

Door een oxydatie proef, onder dezelfde omstandigheden met het dimethylmalonzuur en het isoboterzuur uitgevoerd, werd in beide gevallen geen aceton aangetoond; uit het dimethylmalonzuur werd isoboterzuur aangetoond na behandeling met permanganaat gedurende twee dagen. De grootere bestendigheid tegen permanganaat werd bij de proeven gebruikt voor de scheiding van de groote hoeveelheid oxaalzuur van het dimethylmalonzuur, daar gedurende de korte tijdsduur der titratie het laatstgenoemde zuur niet aangegrepen werd. (Zie tabel op pag. 48).

De bepaling der oxydatiegetallen leverden ca. 26 op bij het zwavel-, seleenguajazuleen en het elemazuleen, hetgeen echter op grond van de hierboven verkregen resultaten niet zoo gemakkelijk af te leiden is. De oxydaties ter bepaling der vluchtige zuren gaven in overeenstemming met de oxy-

TABEL VI

Oxydatie der azulenen	oxaal-zuur	aceton	isoboter-zuur	azijnzuur	mieren-zuur	in molen zuurstof
Zwavelguajazuleen I .	0,5	0,3	0,2	0,9		19
Zwavelguajazuleen II .	0,5	0,3	0,2	0,4		17,9
Seleenguajazuleen . . .	1,5	0,2	0,4	1,5		17,3
Elemazuleen	1,5	0,2	0,6	1,3		17,5
Chamazuleen.	0,5	0	0	1,1		17
Zwavelguajazuleen ozonisatie	—	0,1	0,2	0,8	1,0	

daties in de koude met permanganaat waarden, welke tusschen die van het azijnzuur en het boterzuur lagen.

Tenslotte werd nog getracht het guajazuleen om te zetten met diazoazijnester.

Het doel hiervan was door additie van de diazoazijnester een gedeelte der dubbele bindingen weg te nemen, zoodat bij de oxydatie het molecuul niet geheel afgebroken werd. Met dezelfde bedoeling trachtten Ruzicka en Rudolph [1]) het azuleen met natrium in amylalkohol te reduceeren; daarbij werd echter een onzuiver product verkregen, dat bij de oxydatie geen bruikbaar resultaat opleverde.

Het guajazuleen bleek in tegenstelling met de verwachting zeer bestendig tegen diazoazijnester; gedefinieerde additieproducten konden niet afgezonderd worden, daar door de benoodigde lange inwerkingsduur de diazoazijnester sterk polimeriseerde en door destilleeren niet van de gevormde producten te scheiden was.

---

[1]) H. IX. 118 (1925). Ruzicka en Rudolph.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Dehydreering van guajeen met zwavel [1]).

25 gr. *guajeen* werden 12 uur met 3 atoom zwavel verhit van 180° tot 240°, waarbij de temperatuur 8 uur op 225° bleef. Bij de destillatie na afloop van de dehydreering gaat 13 gr. van 130—170° bij 12 mM. over.

Geschud werd nu met 5 cc. fosforzuur en 26 cc. petroleumaether gedurende 5 uur, daarna gedekanteerd en nogmaals met 5 cc. fosforzuur behandeld. Na 5 uur is de kleur nog niet geheel verdwenen, waartoe opnieuw 2 cc. fosforzuur werd toegevoegd, welke na twee uur ontkleuring gaven.

Niet gereageerd met fosforzuur. 6 gr. 130—145° bij 12 mM.

Gedestilleerd over natrium gaf dit de volgende fracties:

129—130° 1,4 gr.	$d_4^{15} = 0{,}9597$
130—135° 1,9 gr.	$D_4^{15} = 0{,}9642$
135—145° 1,3 gr.	$d_4^{15} = 0{,}9802$
146—155° 1,0 gr.	$d_4^{15} = 1{,}0044$

Alle fracties gaven echter nog zwavelreactie bij verhitten met kalium.

Gereageerd met fosforzuur. Door uitgieten in ijswater en aether van de fosforzuurverbinding werd 5,2 gr. guajazuleen, Kp. 159—167°, bij 12 mM. verkregen. Het ruwe azuleen werd met pikrinezuur in het pikraat omgezet, éénmaal omgekristalliseerd, gesplitst met ammoniak en gedestilleerd, waarbij 2,9 gr. bij 167—168° bij 12 mM. kookte. Het pikraat van deze 2,9 gr. smelt na tweemaal omkristalliseeren bij 121—122°.

[1]) H. **IX**. 118. Ruzicka en Rudolph (1925).

Voor spectroscopisch onderzoek, bepaling der dichtheid, en analyse werd nogmaals over het pikraat gezuiverd. Het pikraat werd tweemaal omgekristalliseerd, smeltpunt 121—122°. Smeltpunt styphnaat 105—106°. Omkristalliseeren uit methyl- en aethylalkohol had geen verhooging van het smeltpunt tengevolge.

Analyse pikraat:
0,1846 gr. gaf 0,0818 gr. en 0,3997 gr. CO_2.
0,2015 gr. gaf 0,0852 gr. H_2O en 0,4346 gr. CO_2.
gevonden: C 59,05 % H 4,92 %.
C 58,80 % H 4,70 %.
berekend voor $C_{21}H_{21}O_7N_3$: C. 59,02 % H. 4,92 %.

Analyse styphnaat:
0,1170 gr. stof gaf 0,2429 gr. CO_2 en 0,0480 gr. H_2O.
0,1278 gr. stof gaf 0,2656 gr. CO_2 en 0,0539 gr. H_2O.
gevonden: C 56,62 % en H 4,56 %.
C 56,66 % en H 4,69 %.
berekend voor $C_{21}H_{21}O_8N_3$: C 56,89 % en H 4,74 %.

Analyse zwavelguajazuleen:
0,1082 gr. stof gaf 0,3597 gr. CO_2 en 0,0871 gr. H_2O.
gevonden: C 90,67 % en H 8,95 %.
berekend voor $C_{15}H_{18}$ C 90,94 % en H. 9,06 %.

Dichtheid: $d_4^{19,2} = 0,9728$ $d_4^{15} = 0,9772$

Hydreering van het zwavelguajazuleen.

100 gr. *Guajeen* werd met zwavel gedehydreerd, waaruit 13 gr. over het pikraat gezuiverd azuleen verkregen werd. Dit werd wederom in pikraat omgezet en driemaal omgekristalliseerd uit alkohol. Daarna werd geregenereerd en deze behandeling nog eens herhaald. Op deze wijze verkreeg men 7 gr. azuleen, Kp. 165° (12 mM.), dat nog tweemaal katalytisch gedestilleerd werd bij 0,3 mM.

Het gedeelte, dat *niet* met fosforzuur gereageerd had, werd

tweemaal over natrium en daarna nog tweemaal over kalium gedestilleerd, waarbij 10 gr. kp. 128—131° bij 12 mM. verkregen werd.

$d_4^{15} = 0{,}9463$ $n_D^{15} = 1{,}4899$

De stof bleek echter nog zwavelhoudend en werd nu twee uur met kalium verhit op 300° en daarna gedestilleerd; Kp. 127—130° (12 mM.).

Analyse:
0,1102 gr. stof gaf 0,3341 gr. CO_2 en 0,1190 gr. H_2O.
0,1152 gr. stof gaf 0,3501 gr. CO_2 en 0,1241 gr. H_2O.
gevonden: C 82,68 % en H 12,00 % C 82,88 % en H 11,98 %.
met kalium verhit kon geen zwavel aangetoond worden.

7 gr. van het gereinigde *guajazuleen* werd gehydreerd met 0,7 gr. platina oxyd als katalysator in 60 cc. aethylacetaat.

De 1e	dag	werd	opgenomen	1780 cc., waarna geaktiveerd werd.
2e	„	„	„	1390 cc. bij verwarming.
3e	„	„	„	175 cc.
4e	„	„	„	195 cc.
5e	„	„	„	165 cc.
6e	„	„	„	70 cc.
7e	„	„	„	75 cc.
8e	„	„	„	65 cc.
9e	„	„	„	25 cc.

In totaal werd dus 3940 cc. waterstof opgenomen, berekend voor 5 mol. 3920 cc.

Het gehydreerde product werd gedestilleerd bij 12 mM. Kp. 132—134°; het gaf een zeer zwakke geelkleuring met tetranitromethaan in geconcentreerde oplossing.

Analyse:
0,0772 g.r stof gaf 0,2435 gr. CO_2 en 0,0934 gr. H_2O.
gevonden: C 86,22 % H 13,44 %.
berekend voor $C_{15}H_{28}$: C. 86,54 % en H 13,44 %.

$d_4^{15} = 0{,}8823$ $n_D^{15} = 1{,}4790$ geen draaiing.
M_D berekend voor $C_{15}H_{28}$: 67,07.
gevonden: 66,92.

Dehydreering van het Dekahydro-zwavelguajazuleen met seleen.

5 gr. *dekahydro-guajazuleen* $C_{15}H_{28}$ werden op 300° verhit gedurende 120 uur met 5 atoom seleen.

Na op bovenstaande wijze opgewerkt te hebben werd 0,2 gr. azuleen verkregen, dat zuiverder was dan bij de directe seleendehydreering, daar het smeltpunt van het pikraat na éénmaal onkristalliseeren bij 114—115° lag. Na tweemaal omkristalliseeren uit aethyl- en methylalkohol bleef het smeltpunt onveranderd.

Het styphnaat heeft smp. 99—100° uit aethylalkohol.

Mengsmp. met zwavelguajazuleenpikraat, 103—106°.

„ „ seleenguajazuleenpikraat van smp. 114—115° was 114—115°.

„ „ zwavelguajazuleenstyphnaat van smp. 105—106° was 90—92°.

„ „ seleenguajazuleenstyphnaat van smp. 98—99° was 98—99°.

Dehydreering van guajeen met seleen.

A) 20 gr. *guajeen* werden met 3 atoom seleen verhit gedurende 48 uur tot 280°. Na afkoeling werd het niet gereageerde seleen afgefiltreerd en met aether gewasschen. De aether werd afgedampt en het residu in vacuum gedestilleerd bij 15 mM.

Kookpunt 120—170°. 14,5 gr. blauwviolet gekleurd.

Het destillaat werd met 5 cc. fosforzuur SG. 1,7 geschud en reeds na tien minuten trad ontkleuring in.

Niet gereageerd met fosforzuur had 10,3 gr. Kp. 124—130° bij 12 mM.

Wel gereageerd met fosforzuur: de fosforzuurverbinding werd in ijswater uitgegoten en in aether opgenomen, met loogoplossing gewasschen, gedroogd en gedestilleerd bij 12 mM.

0,8 gr. 130—150°.
1,6 gr. 150—170°

Het ruwe azuleen werd over het pikraat gezuiverd, waarbij 1,0 gr. azuleen verkregen werd, na splitsing door korten tijd verwarmen met 5 % NaOHoplossing, opnemen in aether en destilleeren in vacuum.

Het pikraat had het smeltpunt 101—102° na tweemaal omkristalliseeren uit aethylalkohol. Gemengd met het pikraat uit de zwaveldehydreering gaf dit geen smeltpuntsverlaging.

Het styphnaat smolt bij 85—86°, uit alkohol omgekristalliseerd; daarna uit methylalkohol bij 86°, voor de derde maal uit aethylalkohol smeltpunt 85—86°.

Analyse:
0,0980 gr. stof gaf 0,2037 gr. CO_2 en 0,0417 gr. H_2O.
0,1195 gr. stof gaf 0,2485 gr. CO_2 en 0,0490 gr. H_2O.
Gevonden: C 56,71 % en H 4,73 %.
C 56,70 % en H 4,56 %.
Berekend voor het styphnaat: $C_{21}H_{21}O_8N_3$: C 56,89 % en H 4,70%

B) 40 gr. *Guajeen* werd behandeld met 3 atoom seleen bij 260—280° C. gedurende 72 uur. Met fosforzuur SG. 1,7 reageerde 3,3 gr. ruw azuleen, dat omgezet werd in pikraat van smeltpunt 101—102°. Dit pikraat werd omgekristalliseerd achtereenvolgens uit aethyl-, methyl- en wederom uit aethylalkohol; daarna gesplitst met 5 % NaOH oplossing door zacht verwarmen op het waterbad. Na afkoelen werd met aether uitgetrokken en bij 12 mM. gedestilleerd. Kp. 168—170°.

Het pikraat van deze fractie smolt na éénmaal omkristalliseeren uit aethylalkohol bij 108—110°. Mengsmeltpunt met pikraat verkregen uit de zwaveldehydreering 103—105°.

Analyse van het pikraat:
0,1275 gr. stof gaf 0,0544 gr. H_2O en 0,2751 gr. CO_2.
gevonden: 58,85 % en 4,75 % H.
berekend voor $C_{21}H_{21}O_7N_3$: 59,02 % C en 4,92 % H.

Het pikraat werd wederom gesplitst met verdunde loog en daarna gedestilleerd en omgezet in pikraat. Het smeltpunt steeg nu langzaam bij omkristalliseeren op de volgende wijze:

Uit aethylalkohol	Smp.	108—110°	
„	„	108—110°	
„	„	110—113°	
„	„	112—114°	
„	„	113—114°	mengsmeltpunt met zwavelguajazuleen pikraat 102—104°.
„	„	114—115°	
Uit methylalkohol	„	114—115°	
Uit aethylalkohol	„	114—115°	mengsmeltpunt met zwavelguajazuleenpikraat 102—104°.

Het styphnaat, uit het hoogst smeltend pikraat gemaakt, smolt nu bij 98—99°; mengsmeltpunt met zwavel guajazuleenstyphnaat 84—87°.

C) 150 gr. *Guajeen* werd met 3 atoom seleen gedehydreerd; telkens werd dan het, met fosforzuur van azuleen bevrijde, gedeelte opnieuw met seleen gedehydreerd.

150 gr. Guajeen gaf 13 gr. ruw azuleen, Kp. 145—170° bij 12 mM.
Het pikraat, éénmaal omgekristalliseerd, smolt bij 101—102°.
86 gr. Kp. 125—129° bij 12 mM., reageerde niet met fosforzuur en werd opnieuw met seleen gedehydreerd, 18 uur op 260°.
2 gr. ruw azuleen. Smeltpunt pikraat 107—108°.
79 gr. Kp. 125—129° bij 12 mM., reageerde niet met fosforzuur en werd nu 36 uur met seleen op 260° verhit.
2 gr. azuleen. Smeltpunt pikraat 111—112°.
Mengsmeltpunt met pikraat uit de zwavel dehydreering 104—105°.

72 gr. Kp. 125—129° bij 12 mM., reageerde niet en werd 96 uur op 300° verhit.
8 gr. azuleen Smeltpunt pikraat 111—112°.
52 gr. reageerde niet met fosforzuur.

Het azuleen van de verschillende dehydreeringen werd gescheiden opgewerkt, tot alle pikraten het smeltpunt 111—112° hadden.

Daarna werd tweemaal omgezet in pikraat en met ammoniak geregenereerd. Telkens werd tweemaal uit aethylalkohol omgekristalliseerd. Het smeltpunt was tenslotte 114—115°. Na regenereeren met ammoniak werd 4 gr. Kp. 170—171° bij 13 mM. verkregen.

De middenfractie werd genomen voor spectroscopisch onderzoek en analyse.

Analyse seleenguajazuleen:
0,0796 gr. stof gaf 0,2653 gr. CO_2 en 0,0653 gr. H_2O.
gevonden: 90,85 % C en 9,11 % H.
berekend voor $C_{15}H_{18}$. 90,94 % C en 9,06 % H.
$d_4^{20,7} = 0{,}9706$.
$d_4^{15} = 0{,}9752$
De brekingsindex kon niet bepaald worden, daar de vloeistof te sterk absorbeerde; ook in verdunning lukte dit niet.

De 52 gr., welke bij de dehydreering van de 150 gr. met seleen niet met fosforzuur gereageerd hadden, werden over Natrium gedestilleerd en in twee fracties opgevangen.

a) $125—126°_{12mM}$ $d_4^{15} = 0{,}9137$ $n_D^{15} = 1{,}4860$
b) $126—128°_{12mM}$ $d_4^{15} = 0{,}9141$ $n_D^{15} = 1{,}4860$

Analyse:
a) 0,1222 gr. stof gaf 0,3812 gr. CO_2 en 0,1379 gr. H_2O.
gevonden: 85,38 % en 12,55 % H.

De fracties werden vereenigd en met kalium 1 uur op 180°

verhit, gedestilleerd en de middenfractie 126—127° bij 12 mM. geanalyseerd.

0,0791 gr. stof gaf 0,2476 gr. CO_2 en 0,0894 gr. H_2O.
gevonden: 85,38 % C en 12,55 % H.

Analyse met chromaat gestookt:
0,1248 gr. stof gaf 0,3910 gr. CO_2 en 0,1365 gr. H_2O.
gevonden: 85,44 % C en 12,18 % H.

Het seleno-naphteen was niet door verhitten over kalium te verwijderen; het onderzoek van deze stoffen werd daarop gestaakt.

Hydreering van seleenguajazuleen.

De 4 gr. *seleenguajazuleen* uit 150 gr. guajeen verkregen, werd tweemaal katalytisch gedestilleerd bij 0,7 mM.

3,7 gr. werd nu met 0,5 gr. platinaoxyde in 40 cc. aethylacetaat gehydreerd. De ontkleuring had slechts langzaam plaats en was eerst volledig na opname van 3,5 mol. waterstof.

1e dag: opgenomen 1870 cc.H; daarna werd geaktiveerd en zacht verwarmd.
2e dag: opgenomen 290 cc.H.
3e dag: „ 0 cc.H. totaal 2160 cc.H. Berekend voor 5 mol. 2050 cc.H.

Na het beeindigen der hydreering werd het oplosmiddel afgedampt en daarna het gehydreerde product gedestilleerd bij 13 mM., Kp. 130—131°.

In geconcentreerde oplossing gaf tetranitromethaan een zeer geringe geel kleuring.

Analyse:
0,1297 gr. stof gaf 0,4121 gr. CO_2 en 0,1568 gr. H_2O.
gevonden: 86,66 % C en 13,44 % H.
berekend voor $C_{15}H_{28}$: 86,54 % C en 13,46 % H.

$d_4^{13,5} = 0{,}8810$ $d_4^{15} = 0{,}8798$ M^D ber. voor $C_{15}H_{28}$ 67,07.
gev. 67,00.

$N_D^{15,1} = 1{,}4783$ $N_D^{15} = 1{,}4783$
geen draaiing.

Dehydreering van het dekahydro-guajazuleen (seleen) met zwavel.

2,3 gr. *dekahydro-seleenguajazuleen* $C_{15}H_{28}$ werd op de gewone wijze met 5 atoom zwavel gedurende 8 uur verhit op 180—240°. Het ontstane azuleen is, evenals dat bij de seleendehydreering, violet. Uit 1,7 gr. reactieproduct werd 0.2 gr. azuleen met fosforzuur verkregen.

Het pikraat smolt na tweemaal omkristalliseeren uit aethylalkohol bij 109—110°. Mengsmeltpunt met het pikraat van zwavelguajazuleen was 100—101°.

Mengsmeltpunt met het pikraat van seleen-guajazuleen was 110—112°. Smeltpunt styphnaat 87—89°, éénmaal uit aethylalkohol omgekristalliseerd. Door gebrek aan stof kon niet verder gezuiverd worden. Er was echter nog een duidelijke depressie met het styphnaat van zwavelguajazuleen waar te nemen.

Mengsmeltpunt met het styphnaat van zwavel-guajazuleen 84—87°.

Mengsmeltpunt met het styphnaat van seleen-guajazuleen 87—89°.

Chamazuleen [1]).

300 cc. Kamillenolie werd behandeld onder goede koeling met 30 cc. fosforzuur. Hieruit werd 12 gr. ruw azuleen verkregen, dat over het pikraat gereinigd werd. Na driemaal omkristalliseeren uit aethylalkohol werd met ammoniak ge-

[1]) (H. IX 131 Ruzicka en Rudolph).

regenereerd en daarna gedestilleerd, kp. 160—162° (12 mM.)

Analyse:

0,0817 gr. stof gaf 0,2745 gr. CO_2 en 0,0677 gr. H_2O.
gevonden: C 91,13 % en H 9,20 %
berekend voor $C_{15}H_{18}$: C 90,94 % en H 9,06 %.

$d_4^{17} = 0{,}9895$ $d_4^{15} = 0{,}9911$.

Hydreering van chamazuleen.

Voor de hydreering werd tweemaal katalytisch bij 12 mM. en tenslotte in hoogvacuum gedestilleerd bij 0,3 mM.

0,7 gr. chamazuleen werd met 0,3 platina en 40 cc. aethylacetaat met waterstof geschud. Na afloop der hydreering destilleerde het product bij 119—120° (12 mM.).

1e dag werd opgenomen 425 cc.H_2
2e „ „ „ 65 cc.H_2 verwarmd op 60°.
3e „ „ „ 0 cc.H_2.

In totaal werd 490 cc.H_2 opgenomen, berekend voor 5 mol. 400 cc. Ontkleuring had plaats na opname van 2,5 mol. H_2.

Analyse:

0,0969 gr. stof gaf 0,3069 CO_2 en 0,1170 gr. H_2O.
gevonden: C 86,38 % en H 13,42 %.
berekend voor $C_{15}H_{28}$: C 86,54 en H 13,46 %.

$d_4^{16,5} = 0{,}8796$ $n_D^{19,5} = 1{,}4756$

$d_4^{15} = 0{,}8808$ $n_D^{15} = 1{,}4776$

M_D berekend voor $C_{15}H_{28}$: 67,07.
M_D gevonden: 66,87.

Oxydatie met Kaliumpermanganaat van Zwavelguajazuleen.

A) Bij 10 gram tweemaal over het pikraat gezuiverd azuleen, smp. 121—122°, werd 4 % $KMnO_4$ oplossing in de koude (ongeveer 10°) bijgedruppeld onder roeren. De oxydatie werd afgebroken, toen de ontkleuring nog slechts zeer langzaam

plaats had; er was toen 17,9 atoom zuurstof verbruikt. Van de alkalisch geworden vloeistof werd het *aceton* in vacuum afgezogen en opgevangen in twee dewarvaten. Het aceton werd hierin als *p. Nitrophenylhydrazon* aangetoond, smp. 147—148°, na éénmaal omkristalliseeren uit methylalkohol. Mengsmeltpunt met aceton p. Nitrophenylhydrazon gaf geen depressie.

Het bruinsteen werd met water en aether uitgetrokken, daarna de vloeistof na aanzuren met HCl geëxtraheerd. De aether werd met hooge opzet afgedestilleerd, daarna ongeveer 100 cc. water toegevoegd en onder verminderde druk de vluchtige zuren afgedestilleerd. Deze bewerking werd nog tweemaal met 50 cc. water herhaald. Aan het met $\frac{1}{4}$ N.$Ba(OH)_2$ geneutraliseerde destillaat werden de neutrale vluchtige producten met aether onttrokken en daarna op 5 à 8 cc. ingedampt.

Uit het neutrale vluchtige gedeelte kristalliseert na afdampen van de aether een stof van smp. 95°, na omkristalliseeren uit C_2H_5OH en H_2O en uit methylalkohol en water smp. 99—100°. Deze stof is zeer weinig oplosbaar in water, gemakkelijk in C_2H_5OH, CH_3OH, en aether.

De vluchtige zuren werden gescheiden volgens een methode aangegeven door R. D. Crowell [1]), waarbij gebruik werd gemaakt van het verschil in oplosbaarheid van de lagere vetzuren in een verzadigde $CaCl_2$ en KCl oplossing en kerosine.

Bij de Ba zouten van de vluchtige zuren werd de aequivalente hoeveelheid 4 N.HCl toegevoegd. De zuren werden in een 300 cc. scheitrechter gegoten; de rest werd nagewasschen met tweemaal 25 cc. verzadigde $CaCl_2$ oplossing, die 20 gr. KCl per liter bevatte, en daarna met tweemaal 25 cc. gezuiverde petroleum (met loog en water gewasschen).

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 40. 453—460 (1918).

Men schudde goed door, liet afscheiden en waschte daarna met 10 cc. $CaCl_2$ oplossing. Het $CaCl_2$ bevatte praktisch al het azijnzuur, de petroleumlaag de hoogere zuren.

Bij de petroleum werd nu 150 cc. CO_2-vrij water gevoegd en getitreerd met $\frac{1}{4}$ N. $Ba(OH)_2$. De waterige laag werd afgescheiden en de petroleum nog eenige malen met 30 cc. H_2O gewasschen. Bij de oplossing werd nu 12,5 cc. 50 % zwavelzuur en 3 gr. zilversulfaat gevoegd, goed geschud en afgefiltreerd, daarna 40 cc. 33 % H_3PO_4 toegevoegd en gedestilleerd onder verminderde druk uit een kolf, voorzien van een spathelm en onder doorleiden van CO_2-vrije lucht. Aan het eind der destillatie werd 30 cc. water toegevoegd en wederom afgedestilleerd. Dit werd drie maal herhaald. Het destillaat werd opgevangen in een kolf, verbonden met een tweede, die gevuld was met weinig uitgekookt water, waar de eventueel nog niet gecondenseerde damp doorstrijkt.

Het destillaat werd getitreerd met $\frac{1}{4}$ N.NaOH en dan tot 5 à 8 cc. ingedampt, daarna verder in een getareerd weegfleschje droog gedampt en gedroogd op 200° tot konstant gewicht.

Men vond hieruit het gewicht van de Na zouten, 1,0896 gr., waarvoor noodig was 10,13 cc. 1 N.NaOH, dus AeG. 107 (boterzuur 110). Het boterzuurnatrium werd vrij gemaakt met de berekende hoeveelheid HCl, daarna geëxtraheerd, gedroogd en de aether afgedampt.

Omzetting in het anilide. Daartoe werd de vijfvoudige hoeveelheid $SOCl_2$ toegevoegd en eenige uren op 50 à 60° verwarmd, opgenomen in droge aether en voorzichtig aniline bijgedruppeld, tot geen neerslag meer ontstond. Dit neerslag bestond uit anilide, thionylaniline en zoutzuuraniline. Het neerslag werd nu gewasschen met verdund zoutzuur en daarna 48 uur geschud met 8 % HCl en uitgeaetherd. Na afdampen van de aether bleef 1,7 gr. achter, smeltpunt 103—104°, dat

na omkristalliseeren bij 103—104° bleef smelten en geen depressie gaf met *isoboterzuuranilide.*

Het *azijnzuur* was nu achtergebleven in de $CaCl_2$ laag; deze werd aangezuurd met 4 N.HCl, geëxtraheerd en wederom op dezelfde wijze als boven aangegeven onder afwezigheid van Cl en CO_2 gedestilleerd. Voor de titratie was noodig 45,82 cc. 1 N. loog. Het gewicht van de gedroogde natriumzouten was 3,7537 gr. berekend AeG. 82,0 voor natriumacetaat 82. Gevonden 0,92 mol. Op dezelfde wijze werd volgens bovenstaand voorschrift het anilide bereid en 2,1 gr. smp. 113—114° verkregen, dat geen depressie gaf met aceetanilide.

De niet vluchtige zure en neutrale bestanddeelen werden geneutraliseerd en uitgeaetherd. Het neutrale gedeelte leverde zeer weinig van een kristallijn product. Wederom werd aangezuurd en geëxtraheerd, waarbij na afdampen van de aether in hoofdzaak oxaalzuur uitkristalliseerde, dat met $KMnO_4$ ontleed werd. Een blanco proef met dimethylmalonzuur bleek geen ontkleuring te geven, ook niet bij 60°.

Voor ontkleuring was noodig 48,00 cc. 1 N.$KMnO_4$.

Daarna werd wederom geëxtraheerd. Na afdampen van de aether bleef ongeveer 0,7 gr. rest, welke niet kristalliseerde. Bij de volgende oxydaties werd ter verwijdering van het oxaalzuur met $CaCO_3$ behandeld, waarbij het Ca-oxalaat neersloeg. Maakte men hieruit het oxaalzuur vrij en extraheerde daarna, dan kristalliseerde het oxaalzuur uit, dat met $KMnO_4$ getitreerd werd.

Het dimethylmalonzuur, dat een oplosbaar Ca-zout geeft, welk bij verwarming neerslaat, kon niet aangetoond worden. Na extractie kristalliseerde de olie met 0,7 gram.

B) Bij een volgende oxydatie van 10 gr. *zwavelguajazuleen* gedurende 16 uur op dezelfde wijze uitgevoerd, werden 19

atoom O. verbruikt en werden de volgende producten gevonden:

vluchtig met H_2O:

aceton omgezet in het p. nitrophenylhydrazon gaf 2 gr. smp. 147—148°.

neutraal onoplosbaar in water 0,05 gr. kristallen smp. 99—100°.

isoboterzuur. Na de scheiding van het azijnzuur was het gewicht der natriumzouten 1,086 gr. voor de titratie was 10,13 cc 1N. NaOH noodig. AeG. 107. 0.3 mol.

azijnzuur 24,78 cc. 1 N. NaOH., gewicht Na zout 2,0738 gr. AeG. 82. 0,5 mol.

Niet vluchtig:

Oxaalzuur 0,5 mol.

Zuur oplosbaar Calciumzout 0,7 gr.

Geen dimethylmalonzuur.

Zuur met onoplosbaar calciumzout. 0,05 gr.

Oxydatie met kaliumpermanganaat van Seleen-guajazuleen.

3,4 gr. *seleen-guajazuleen* werd op dezelfde wijze als bij het zwavelguajazuleen geoxydeerd, waarbij 17,3 atoom zuurstof verbruikt werd. Na opwerken werden de volgende verbindingen aangetoond.

Neutraal vluchtig met waterdamp:

Aceton. 0,3 gr. p. nitrophenylhydrazon smp. 147°. Geen depressie met aceton p. nitrophenylhydrazon.

Zuur vluchtig met waterdamp.

Isoboterzuur. Voor de titratie waren noodig 5,61 cc. 1 N. NaOH.

Na indampen is het gewicht der Na zouten 0,6319 gr. AeG. 112. gev. 0,4 mol.

Hieruit werd het anilide gemaakt, smp. 103—104°, dat geen depressie gaf met isoboterzuuranilide.

Azijnzuur. Benoodigd voor de titratie 25,39 cc. 1 N. NaOH.

Gewicht der gedroogde Na zouten 2,0825 gr. AeG. = 82 gevonden 1,5 mol.

Niet vluchtig met waterdamp:

Het neutrale gedeelte bestond uit een zeer geringe hoeveelheid kristallijne stof.

Oxaalzuur. 1,5 Mol.

Geen dimethylmalonzuur. 0,2 gr. oplosbare calciumzouten en na verwijdering van het oxaalzuur nog 0,05 gr. zuur, dat door de geringe hoeveelheid niet verder onderzocht werd.

Oxydatie met kaliumpermanganaat van Chamazuleen.

Het, uit Kamillen olie, afkomstig van Schimmel en Co, (volgens het voorschrift van Ruzicka en Rudolph, Helv. IX 118) verkregen, *Chamazuleen* werd tweemaal over het pikraat gezuiverd.

1,3 gr. werd dan bij 15° gedurende zes uur op de gewone wijze geoxydeerd, waarvoor 17 atoom zuurstof noodig bleken.

Vluchtig met waterdamp:

Geen aceton.

Geen isoboterzuur. Na de scheiding met calciumchlorideoplossing bleek slechts 0,14 cc. 1 N. NaOH noodig te zijn, terwijl het gewicht der Natriumzouten 0,0106 gr. bedroeg. AeG. = 81.

Azijnzuur. benoodigd voor de titratie 7,09 cc. 1 N. NaOH. gewicht der Nazouten 0,5984 gr. gevonden 1.1 mol.

Niet vluchtig met waterdamp.

Neutraal 0,05 gr., gedeeltelijk gekristalliseerd.

Geen dimethylmalonzuur. 0,1 gr. zuur met oplosbaar calciumzout.

De onoplosbare calciumzouten werden met $KMnO_4$ geoxydeerd, waarvoor 6,64 cc. 1 N. noodig waren hetgeen overeenkomt met 0,5 mol. *oxaalzuur*.

Oxydatie met kaliumpermanganaat van Elemazuleen.

De oxydatie werd uitgevoerd bij 15° gedurende zes uur met 1,5 gr. elemazuleen, bereid uit elemeen door dehydreering. Benoodigd waren 17,5 gr. atoom zuurstof.

Vluchtig met waterdamp:

Aceton. 0,2 gr. p.nitrophenylhydrazon smp. 147°.

Geen depressie met aceton p.nitrophenylhydrazon.

Isoboterzuur. Voor de titratie was noodig 4,64 cc. 1 N. NaOH. Gewicht Na-zout 0,5014 gr. AeG. = 109. Het anilide smolt bij 103—104° en gaf geen depressie met isoboterzuur anilide. 0,62 mol.

Azijnzuur. Voor de titratie was noodig 9,9 cc. 1 N. NaOH. Gewicht Natriumzout 0,8022 gr. AeG. = 81. Gevonden 1,3 mol.

Niet vluchtig met waterdamp. Geen neutrale producten:

Oxaalzuur 1,5 mol. getitreerd met $KMnO_4$, benoodigd 22,4 cc. 1 N.$KMnO_4$.

Geen dimethylmalonzuur. Oplosbare calciumzouten 0,1.

Ozonisatie van het Zwavel-guajazuleen.

3 Gr. *zwavel-guajazuleen* werden in 50 cc. CCl_4 bij 0° geozoniseerd. Na 3½ uur was het azuleen kleurloos geworden. Daarna werd 10 cc. water toegevoegd en de CCl_4 afgedestilleerd.

Deze bevatte de aceton en de formaldehyd en werd daarom herhaaldelijk met water uitgeschud en geneutraliseerd.

Daarna werd de stof verder geozoniseerd. Na 12 uur werd de ozonisatie beeindigd, toen de oplossing verzadigd was op broom, en wederom water toegevoegd en afgedestilleerd. Het aceton en eventueel ook formaldehyd werd afgezogen, in Dewarvaten opgevangen en aangetoond met p. nitro phenylhydrazon. Het smeltpunt was na éénmaal omkristalliseeren uit alkohol 147° 0,2 gr.

Formaldehyd was niet aanwezig, daar Kaliumpermanganaat niet verbruikt werd.

De vluchtige zuren werden in vacuum afgedampt en onderzocht als bij de $KMnO_4$ oxydatie.

Isoboterzuur. Voor de titratie was noodig 2,50 cc. 1 N. NaOH terwijl het gewicht der natriumzouten 0,2695 gr. was. Na omzetting in het anilide smolt dit bij 103—104° en gaf geen verlaging met isoboterzuuranilide, gevonden 0,2 mol. Het azijnzuur en het mierenzuur verbruikte 28,08 cc. 1 N. NaOH. Bij titratie met $KMnO_4$ verbruikte de oplossing 14,81 cc. 1 N.$KmnO_4$. Er was dus aanwezig **0,99** *mol. mierenzuur* en **0,81** *mol. azijnzuur.*

Ter controle werd isoboterzuur en dimethylmalonzuur op dezelfde wijze met permanganaat behandeld, aceton kon hierbij niet aangetoond worden. 5 gr. dimethylmalonzuur bleef na neutralisatie twee dagen met permanganaat staan. Het verbruik aan $KMnO_4$ was 22 cc. 5 % oplossing.

Het zuurmengsel werd op de gewone wijze opgewerkt, waarbij geen aceton gevonden werd. Aan isoboterzuur werd 1,66 cc. 1 N. gevonden, is 0,1 mol.

1 gr. isoboterzuur werd geneutraliseerd en daarna werd 10 cc. permanganaat toegevoegd, hetgeen na 24 uur ontkleurd

was; opnieuw werd 10 cc. $KMnO_4$ toegevoegd. Na 24 uur, toen het permanganaat verbruikt was, werden de vluchtige producten onderzocht: aceton werd niet gevonden.

Bepaling van het oxydatiegetal van de azulenen.

Bij 0,05 gr. stof in 100 cc. water werd 50 cc. 0,4 N. alkalische $KMnO_4$ oplossing gevoegd. Men liet 30 minuten bij gewone temperatuur staan en verhitte daarna 1 à 2 uur op het waterbad, voegde na afkoeling 40 cc. 30 % H_3PO_4 toe, daarna ca. 25 cc. 0,4 N. oxaalzuur oplossing tot ontkleuring en titreerde terug met 0,4 N. $KMnO_4$ (4 % H_3PO_4 bevattend) (het alkalisch $KMnO_4$ bevat 12,7 gr. $KMnO_4$ en 34 gr. Na_2CO_3 per Liter).

Zwavel-guajazuleen

Na	10 minuten verwarmen	0,0352 gr. stof gaf 5,42 cc. 1 N. $KMnO_4$ verbruik 15,4 O per mol.
„	20 „ „	0,0353 gr. stof 6,42 cc. 1 N.$KMnO_4$ verbruik 18,0 O per mol.
„	60	0,0512 gr. stof 10,40 cc. 1 N.$KMnO_4$ 20,3 O per mol.
„	120 „ „	0,0601 gr. stof 12,16 cc. 1 N.$KMnO_4$ 20,2 O per mol.
Na	4 uur krachtig roeren	0,0519 gr. stof gaf 13,43 cc 1 N. $KMnO_4$. verbruik 25,9 O per mol.
Na	6 uur krachtig roeren	0,0600 gr. stof gaf 12,0 cc. 1 N. $KMnO_4$ verbruik 26,1 per mol.

Elemazuleen

Na	1 uur verwarmen	0,0443 gr. stof gaf 7,13 cc 1 N.$KMnO_4$. verbruik 16,1 O per mol.
„	2 „ „	0,0491 gr. stof gaf 9,91 cc 1 N.$KMnO_4$ verbruik 20,2 O per mol.

Na 3 uur verwarmen 0,0192 gr. stof gaf 3,89 cc 1 N.$KMnO_4$. verbruik 20,2 O per mol.
Na 5 uur krachtig roeren 0,0349 gr. stof gaf 9,36 cc. 1. N.$KMnO_4$. verbruik 26,8 O per mol.

Seleen-guajazuleen

Na 1 uur verwarmen 0,0793 gr. stof gaf 16,18 cc. 1 N.$KMnO_4$. 20,4 O per mol.
„ 2 „ „ 0,0575 gr. stof gaf 11,50 cc. 1 N.$KMnO_4$ verbruik 20,0 O per mol.
„ 3 „ „ 0,0740 gr. stof gaf 14,14 cc. 1 N.$KMnO_4$. verbruik 19,1 O per mol.
Na 5 uur krachtig roeren 0,0463 gr. stof gaf 13,19 cc 1 N.$KMnO_4$ verbruik 26,8 O per mol.

Bepaling der vluchtige zuren.

Bij 0,25 gr. stof werden 175 cc 0,4 N.$KMnO_4$ gevoegd; er werd 4 uur geroerd, daarna liet men 12 uur staan bij kamertemperatuur en tenslotte werd nog 1 uur geroerd op het kokend waterbad.

Na afkoeling voegde men 20 cc. H_3PO_4 (SG. 1,7) toe en nam met oxaalzuur het $KMnO_4$ weg; daarna werden nog eenige druppels H_2O_2 toegevoegd.

Het geheel werd nu één uur aan een terugvloeikoeler op 60° verhit en daarna werden de vluchtige zuren afgedestilleerd onder doorleiden van koolzuurvrije lucht. Driemaal werd 50 cc. water toegevoegd en afgedestilleerd. Het destillaat werd getitreerd, drooggedampt en bij 100° in vacuum gedroogd.

Elemazuleen

0,2615 gr. stof. Het destillaat verbruikte 13,67 cc. 0,1 N. NaOH. Gewicht kaliumzout 0,1497 gr. AeG. 110 gev. 1 mol. zuur.

Seleen-guajazuleen

0,3526 gr. stof. Het destillaat verbruikte 18,45 cc. 0,1 N.KOH. Gewicht gevonden kaliumzout 0, 1894 gr. AeG. 103 gev. 1,1 mol. zuur.

Zwavelguajazuleen

0,2633 gr. stof. Het destillaat verbruikte 15,08 cc. 0,1 N. KOH. Gewicht kaliumzout 0,1578 gr. AeG. 105 gev. 1,1 mol. zuur.

Zwavelguajazuleen en diazoazijnester.

5 gr. Azuleen werden 24 uur op het waterbad verhit met 5,7 gr. diazoazijnester. De blauwe kleur bleef echter bestaan; daarna werd nog 5,7 gr. diazoazijnester toegevoegd en 24 uur verhit. Ook nu was de blauwe kleur nog zeer sterk, zoodat nogmaals 10 gr. diazoazijnester toegevoegd en het geheel 124 uur verhit werd. De onveranderde diazoazijnester werd afgezogen en de rest in hoogvacuum bij 0,7 mM. gedestilleerd.

Fractie 1) 0,7 gr. 40—60°
2) 3,7 gr. 60—160° sterk blauw gekleurd
3) 11,8 gr. 160—220° donkergroen gekleurd
1 gr. rest

De fractie 3) werd nogmaals gedestilleerd:

a) 2,7 gr. 120—175° sterk blauw gekleurd
b) 7,7 gr. 175—195° donker groen gekleurd
c) 0,5 gr. 195—210°
0,5 gr. rest

De fractie *c*) kon het additieproduct bevatten en werd nogmaals gedestilleerd en daarna door verzeeping het aequivalent gewicht bepaald.

170—180° (0,7 mM) 0,2951 gr. stof verbruikt 20,78 cc. 0,1 N. alkoholische KOH AeG. = 141,9.

180—190° (0,7 mM) 0,2085 gr. stof verbruikt 16,54 cc. 0,1 N. alkoholische KOH AeG. = 126,1.

190—195° (0,7 mM.), 0,2891 gr. stof verbruikt 27,06 cc. 0,1 N. alkoholische KOH AeG. = 106,8.

Het Aequivalentgewicht bij additie van					1	mol diazoazijnester is	284
„	„	„	„	„	2	„ „	185
„	„	„	„	„	3	„ „	152
„	„	„	„	„	4	„ „	135
„	„	„	„	„	5	„ „	126

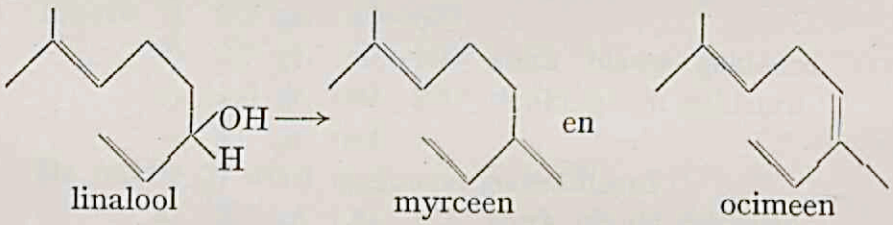
Terwijl dus de hoofdzaak van het azuleen niet gereageerd had, bestonden de hoogere fracties hoofdzakelijk uit condensatieproducten van de diazoazijnester, gevormd bij de langdurige verhitting.

CYCLISATIE VAN HET FARNESOL

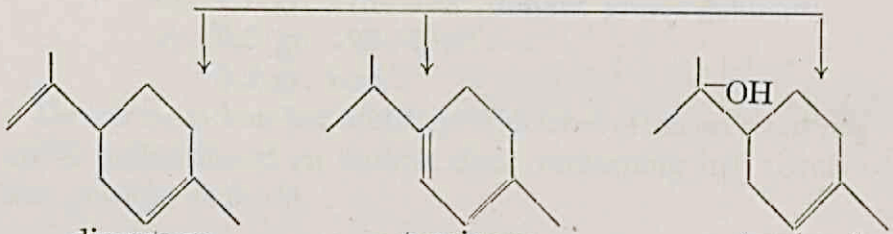
THEORETISCH GEDEELTE

De onderzoekingen van Ruzicka [1]) en Ruzicka en Capato [2]) toonden de groote analogie aan, welke bestaat tusschen het farnesol en het geraniol eenerzijdsch, het nerolidol anderzijdsch.

Alifatische terpeenalkoholen en terpeenkoolwaterstoffen kunnen bij bepaalde behandeling met zuren of zure reagentia overgaan in monocyclische isomeren en wel dihydroderivaten van het p. cymol. Het hangt echter van de sterkte en den aard van het zuur af of koolwaterstoffen of alkoholen ontstaan, terwijl de waterafsplitsing eveneens tot alifatische terpenen kan leiden.



linalool — myrceen — ocimeen



dipenteen — α terpineen — α terpineol

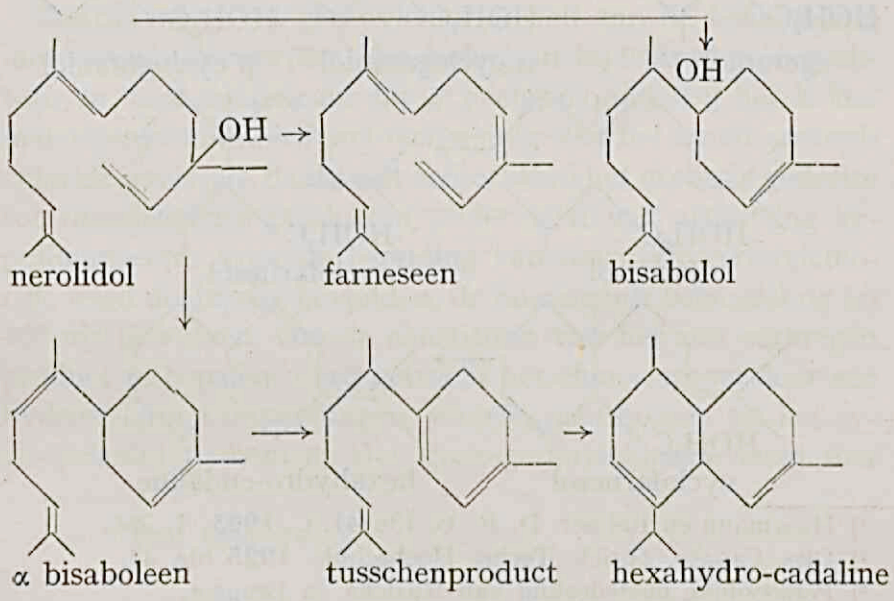
De genoemde onderzoekers bepaalden nu eveneens den

[1]) H. **VI**. 492. (1923).
[2]) H. **VII**. 260. (1924).

invloed van zuren op de alifatische sesquiterpeenalkoholen. Bij de behandeling van nerolidol met zuren ontstond nu ook een alifatisch of een monocyclisch sesquiterpeen of een monocyclische sesquiterpeenalkohol. De gevormde monocyclische koolwaterstof is het α bisaboleen, dat als het dipenteen der sesquiterpeenreeks is op te vatten.

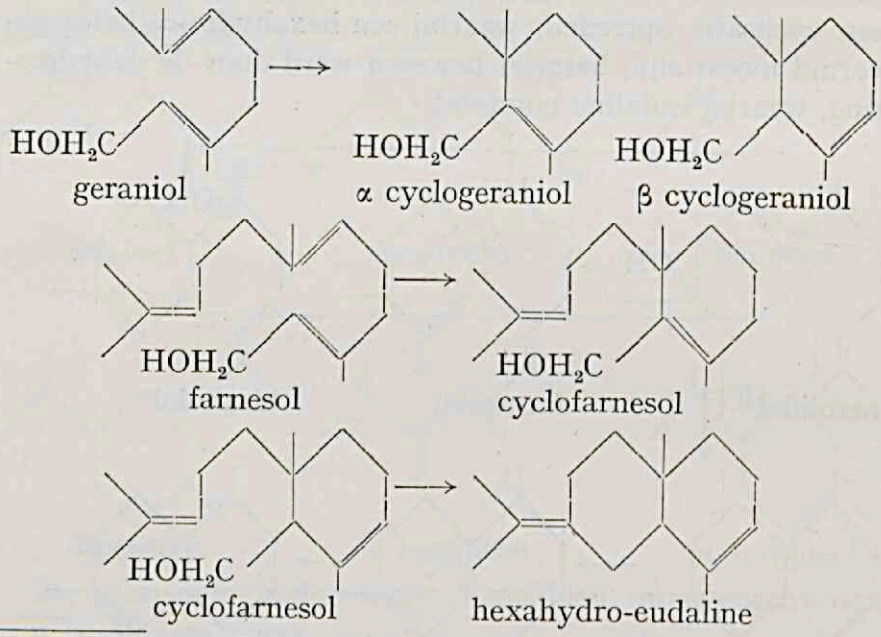
De monocyclische sesquiterpeenalkohol komt overeen met het α terpineol.

Hiermede is echter de analogie niet geeindigd, bij koken met mierenzuur schuift de dubbele binding tenslotte in den ring, als bij de reeks: dipenteen, α en γ terpineen en terpinoleen. Bij de sesquiterpenen is de dubbele binding van het α bisaboleen opgeschoven tot deze bij het beneden geformuleerde tusschenproduct in den ring gekomen is. Door de ligging der dubbele bindingen kan nu wederom zeer gemakkelijk een cyclisatie optreden, waarbij een hexahydro-cadaline gevormd moest zijn, hetgeen bewezen werd door de dehydreering, waarbij cadaline ontstond.



Bij het geraniol is echter nog een cyclisatie bekend, welke op geheel andere wijze verloopt dan de boven genoemde vorming van het dipenteen of het α terpineol. Indien men namenlijk de waterstof van de hydroxylgroep veresterd en deze verbinding met fosforzuur behandeld, ontstaat het cyclogeranylacetaat, dat bij de verzeeping het cyclogeraniol oplevert [1]).

Daar het mogelijk was, dat een dergelijke cyclisatie ook bij het farnesol te bewerkstelligen was [2]), werden in deze richting onderzoekingen gedaan. De cycliseering over het acetaat kwam hierbij niet in aanmerking, omdat daarbij als eindproduct een hexahydrocadaline optrad [3]). Aan deze reactie moet de verzeeping of azijnzuur afsplitsing vooraf zijn gegaan, daarom werd naar een bestendiger derivaat van het farnesol gezocht, waarbij dezelfde cycliseering zou kunnen optreden, zooals de aethylaether of het chloride.



[1]) Haarmann en Reimer. D. R. B. 138141. C. **1903**. I. 266.
[2]) Diss. Capato. Zürich. Techn. Hochschule. **1925** blz. 47.
[3]) Persoonlijke mededeeling van Ruzicka en Brugger.

Teneinde te zien, hoe bij het geraniol deze cycliseeringen verliepen, werd dit omgezet in de aethylaether volgens Forster en Cardwell [1]) uit geranylchloride en natrium aethylaat. Tevens werd deze aether uit geranyl-natrium en aethyljodide bereid, beide methoden gaven ongeveer gelijke opbrengst. Bij verhitten van de geranylaether werd een koolwaterstof mengsel gevonden, dat volgens de moleculair refractie uit een mengsel van diterpenen $C_{20}H_{32}$ met 3 of 4 dubbele bindingen, dus van mono- en bicyclische diterpenen bestond. Met fosforzuur ontstond een dimoleculair product (een diterpeendiaether) en een monocyclische geranylaether. Om te zien of de laatste de aethylaether van het cyclogeraniol was, werd gepoogd deze stof door verhitten met joodwaterstof te ontleden. Er werden echter slechts harsachtige producten verkregen, terwijl de alkohol niet geisoleerd kon worden. De geranyl-phenylaether, welke uit geranylchloride en natriumphenolaat werd bereid, gaf met fosforzuur bij 0° behandeld geen cyclisatie.

Daarna werd het geranylchloride zelf aan de behandeling met zuren onderworpen. Met fosforzuur bij 0° trad geen cyclisatie in, met mierenzuur bij 0° eveneens niet. Bij het koken met mierenzuur werd wel een weinig van het cyclo geranylchloride gevormd, daarnaast echter werd het grootste gedeelte tot dimoleculaire producten onder zoutzuur afsplitsing gepolimeriseerd. Voor de bereiding van het cyclo geranylchloride werd doelmatig bevonden, de mierenzuur behandeling bij 40° uit te voeren. Om de constitutie van het zoo verkregen product te bepalen, werd getracht het chloor atoom door een hydroxylgroep te vervangen, waarbij men hoopte tot het cyclo geraniol te komen. Het cyclo geranylchloride werd met

---

[1]) Soc. **103**. 1338 (1913).

kaliumacetaat en ijsazijn verhit en het reactieproduct door koken met methylalkoholische loog verzeept. Daarna werden de primaire alkoholen met phtaalzuuranhydride geisoleerd. In het gedeelte, dat niet met het anhydride reageerde, bevond zich een monocyclisch terpeen, dat niet verder onderzocht werd.

Voor de karakteriseering van de, op deze wijze verkregen primaire alkohol, werd met chroomtrioxyd geoxydeerd en uit het gevormde aldehyd het semicarbazon gemaakt. Dit smolt bij 205—206° en was identiek met het door oxydatie van cyclogeraniol verkregen citraal [1]) .Het hiervoor benoodigde α cyclo geraniol werd bereid door cyclisatie van geranyl acetaat met fosforzuur [2]).

Daarna werd getracht het farnesol evenzoo te behandelen. De bereiding van het farnesylchloride geschiedde, evenals bij het geranylchloride, met fosfortrichloride, hetgeen hier echter een betere opbrengst gaf.

De cyclisatie van het farnesylchloride met mierenzuur bij 40° leverde, naast een sesquiterpeen, een groote hoeveelheid gecycliseerd farnesylchloride. Dit nu zette iets moeilijker om met kaliumacetaat en ijsazijn dan geranylchloride. Het omzettingsproduct gaf na verzeepen en na de behandeling met phtaalzuuranhydride het cyclofarnesol, dat de voor een monocyclische verbinding karakteristieke constanten had.

Naast het cyclofarnesol werd een belangrijke hoeveelheid verbindingen verkregen, die niet met phtaalzuuranhydride reageerde. Daarbij is in hoofdzaak het sesquiterpeen bisaboleen te noemen, hetgeen als chloorhydraat afgezonderd werd. Daarnaast is een geringe hoeveelheid van een tertiaire alkohol aanwezig, dat volgens de konstanten waarschijnlijk

[1]) Haarmann en Reimer. D. R. P. 133758, C. **1902**. II. 613.
[2]) Haarmann en Reimer. D. R. P. 138141. C. **1903**. I. 266.

het bisabolol is, hetgeen wegens de geringe hoeveelheid niet verder onderzocht werd.

Bij het verhitten van het cyclofarnesol met mierenzuur vormde zich een bicyclisch sesquiterpeen $C_{15}H_{24}$, terwijl de konstanten eenigszins overeenkwamen met die der bicyclische sesquiterpenen uit de hydronaphtalinegroep.

De dehydreering leverde echter geen eudaline noch cadaline, doch een koolwaterstof welke een pikraat gaf van smeltpunt 130°.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Bereiding van geranylchloride.

De bereiding van het geranylchloride geschiedde volgens het voorschrift van L. Ruzicka [1]). In 100 gr. geraniol, opgelost in het viervoudig volume petroleumaether, druppelde men in ongeveer een uur 72 gr. fosfortrichloride bij ca. — 5° onder roeren en liet daarna vier dagen staan bij kamertemperatuur, Het opwerken geschiedde door uitgieten in ijswater, uitaetheren en wasschen met verdunde soda oplossing. Na droging destilleerde 75 gr. van 90—110° bij 12 mM. Van een middenfractie werden de konstanten bepaald:

$d_4^{15} = 0{,}9358$ $n_D^{15} = 1{,}4826$

$M_D$ber. voor $C_{10}H_{17}Cl$ F_2: 52,31 gevonden: 52,64.

Bereiding van geranyl-aethylaether [2]).

a) Bij 20 gr. geranylchloride werd een oplossing van 1,5 mol natrium en 50 cc. absolute alkohol gevoegd. Na 24 uur staan had zich keukenzout afgescheiden. De alkohol werd afgedestilleerd en het residu met water behandeld, gedroogd met calciumchloride en gedestilleerd bij 15 mM.

Fractie 1) 80—90° 8 gr.
2) 90—105° 8 gr.

De fracties werden afzonderlijk over natrium gedestilleerd. Fractie 1) kookte bij 760 mM. van 160—170° en bevatte dus het gevormde terpeen.

[1]) H. VI. 499. (1923).
[2]) Bacon C. **1908**. II. 945.

Fractie 2) leverde na fractioneeren 3 gr. Kookpunt 220—224°.

Analyse van fractie 2):
0,1350 gr. stof gaf 0,3925 gr. CO_2 en 0,1459 gr. H_2O.
0,1125 gr. stof gaf 0,3272 gr. CO_2 en 0, 1190 gr. H_2O.
gevonden: C 79,30 % en H 12,01 %
C 79,31 % en H 11,75 %
berekend: C 79,05 % en H 12,09 % voor $C_{12}H_{22}O$.

$d_4^{15} = 0{,}8673$ $n_D^{15} = 1{,}4634$ $M_D$gev. 57,89
($d_4^{25} = 0{,}864$ $n_4^{25} = 1{,}4662$ Cardwell en Forster [1]) $M_D$gev. 58,43
$M_D$ber. 58,34 voor $C_{12}H_{22}O$ F_2

b) 8 Gr. Natrium werd fijn verdeeld in xylol door schudden en verwarmen. De xylol werd daarna door aether vervangen, 25 gr. geraniol toegevoegd en gekookt tot het natrium opgelost was. Na toevoeging van 26 gr. aethyljodide werd 24 uur gekookt, met water gewasschen en over natrium gedestilleerd. Op deze wijze werd 7 gr. Kp. 95—105° (12 mM.) verkregen [1]).

c) Bij een volgende proef werd kalium natrium legeering gebruikt in xylol. 25 gr. Geraniol werd met 5,5 gr. kalium en 3 gr. natrium in 75 cc. xylol 24 uur verhit, daarna met water behandeld, gedroogd op $CaCl_2$ en over natrium gedestilleerd bij 15 mM. Kp. 95—105°.8 gr.

Analyse:
0,0902 gr. stof gaf 0,2609 gr. CO_2 en 0,1003 gr. H_2O.
gev. C 78,78 % en H 12,35 %
ber. voor $C_{12}H_{22}O$: C 79,05 % en H 12,09 %.

Behandeling van geranylaethylaether met mierenzuur.

5 gr. geranylaether werd twee uur met 5 cc. 90 % mierenzuur verwarmd op 110°, daarna water toegevoegd, met sodaoplossing gewasschen en na droging gedestilleerd bij 14 mM.

[1]) Zie bereiding van geranylmethylaether. Soc. **103**. 1338. (1913).

1) 0,8 gr. 50—160° (hoofdzaak 50—60°)
2) 2,0 gr. 160—180°
   0,8 gr. rest.

Fractie 2) werd gedestilleerd bij 13 mM.
a) 150—170° 0,5 gr.
b) 160—180° 1,5 gr. (hoofdzaak 174°).

Analyse Fractie *b*):
0,0903 gr. stof gaf 0,2898 gr. CO_2 en 0,0952 gr. H_2O.
0,1100 gr. stof gaf 0,3522 gr. CO_2 en 0,1168 gr. H_2O.
gevonden: C 87,51 % en H 11,71 %
C 87,32 % en H 11,80 %
berekend voor $C_{20}H_{32}$: C 88,17 % en H 11,83 %
Over Na gedest. $d_4^{15} = 0{,}9147$ $n_D^{15} = 1{,}5133$ M_D ber. voor $C_{20}H_{32}F_3$: 88,78 en $C_{20}H_{32}F_4$: 90,51 $M_D$gev.: 89,54

Bij de cyclisatie was dus in hoofdzaak een condensatieproduct van twee moleculen geranylaethylaether ontstaan onder afsplitsing van twee moleculen alkohol en cyclisatie tot een mono- en een bicyclisch diterpeen.

Behandeling van geranylaethylaether met fosforzuur.
Bij 30 gr. 85 % H_3PO_4 werden onder koeling in een koudmakend mengsel en roeren 10 gr. geranylaether druppelsgewijze gevoegd, waarbij gezorgd werd, dat de temperatuur niet boven 0° steeg. Nadat alles was toegevoegd, werd nog 4 uur bij 0° geroerd en daarna in ijswater uitgegoten, gewasschen met soda en na droging bij 12 mM. gedestilleerd.
1) 65—80° 4,5 gr.
2) 80—170° 0,6 gr.
3) 170—185° 4,2 gr.
Fractie 1) bevatte de gecycliseerde geranylaether en had de volgende konstanten:

$d_4^{15} = 0{,}8813$ $n_D^{15} = 1{,}4642$
M_D gev. 57,07 ber. voor $C_{12}H_{22}OF_1$ 56,6
Analyse:
0,1353 gr. stof gaf 0,1438 gr. H_2O en 0,3919 gr. CO_2.
gev.: C 79,00 % en H 11,81 %.
ber. voor $C_{12}H_{22}O$: C 79,05 % en H 12,09 %.

Fractie 3) bevatte een diterpeendiaether ontstaan door condensatie uit twee moleculen geranylaether.

$d_4^{15} = 0{,}9265$ $n_D^{15} = 1{,}4891$
M_D gev. 113,5 ber. voor $C_{24}H_{44}O_2F_2$: 113,5.
Analyse:
0,1023 gr. stof gaf 0,1062 gr. H_2O en 0,3043 gr. CO_2.
gev.: C 81,13 % en H 11,52 %.
ber. voor $C_{24}H_{44}O_2$: C 79,05 % en H 12,09 %.

25 Gr. geranylaether werd op dezelfde wijze behandeld en de laagste fractie gefractioneerd bij 12 mM. met de fr. 1) uit de vorige proef.

1) 60—70° 3 gr.
2) 70—75° 3,5 gr.
3) 75—85° 4,0 gr.
4) 85—180° 1,0 gr.
5) 180—190° 11,0 gr.

Fractie 2) had de volgende konstanten:

$n_D^{15} = 1{,}4578$ $d_4^{15} = 0{,}7888$ M_D gev.: 56,53 ber. voor $C_{12}H_{22}OF1$ 56, 59.

Na fractioneeren werden de volgende fracties onderzocht:

a) 60—67° 2,5 gr.
b) 67—76° 2,5 gr.
c) 76—84° 3,0 gr.

Fractie*a*) analyse:
0,0927 gr. stof gaf 0,2639 gr. CO_2 en 0,0993 gr. H_2O.

gev.: C 79,12 % en H 11,90 %.
ber. voor $C_{12}H_{22}O$: C 79,05 % en H 12,09 %.
$d_4^{15} = 0{,}8682$ $n_D^{15} = 1{,}4544$ $M_D = 56{,}87$ ber. voor $C_{12}H_{22}OF1$ 56,59.
Fractie *b*) $d_4^{15} = 0{,}8832$ $n_D^{15} = 1{,}4615$ $M_D = 56{,}66$
Fractie *c*) $d_4^{15} = 0{,}8931$ $n_D^{15} = 1{,}4648$ $M_D = 56{,}37$.

Behandeling van cyclo-geranylaether met joodwaterstofzuur.

De vervanging der OC_2H_5 groep geschiedde volgens Zeisel met joodwaterstofzuur, waarbij tevens het gevormde methyljodide bepaald werd.

0,4124 gr. stof gaf 0,1960 gr. AgJ na koking met 10 cc. HJ. ber. 0,5343 gr. AgJ.

De gevormde stof bestond slechts uit verharste producten en kon niet gedestilleerd worden bij 12 mM.

0,3436 gr. stof gaf 0,0023 gr. AgJ met 4 cc. HJ. SG. 1,7 en 6 CC. water.

Ook hier trad slechts verharsing in. Toevoeging van water bij de bepaling gaf echter eveneens minder methyljodidevorming. De eerste proef werd daarna herhaald met zuiver joodwaterstofzuur waarvan de dichtheid bepaald werd op 1,7.

0,1484 gr. stof gaf 0,1329 gr. AgJ met 10 cc. HJ. SG. 1,7. gevonden: 17,2 % OC_2H_5. berekend: 24,7 % OC_2H_5.

Bereiding van geranylphenylaether.

13 gr. Geranylchloride werden gevoegd bij een oplossing van 1,7 gr. natrium in 20 cc. alkohol, waaraan 7,1 gr. phenol was toegevoegd. Na 12 uur koken aan een terugvloeikoeler werd de alkohol grootendeels afgedestilleerd en het residu in

water uitgegoten, daarna uitgeschud met aether en met loog gewasschen om niet omgezet phenol te verwijderen.

Na droging werd gedestilleerd bij 12 mM.

1) 60° 2,5 gr.
2) 60—160° 2,5 gr.
3) 160—170° 5,0 gr.

Fractie 3) gefractioneerd gaf 4 gr. Kp. 165° (12 mM.).

$d_4^{15} = 0{,}9651$ $n_D^{15} = 1{,}5247$.
M_D ber. voor $C_{16}H_{22}OF5$: 73,08.
M_D gev.: 73,10.

Analyse:
0,1285 gr. stof gaf 0,3927 gr. CO_2 en 0, 1099 gr. H_2O.
gev.: C 83,34 % en H 9,50 %.
ber. voor $C_{16}H_{22}O$: C 83,45 % en H 9,59 %.

Behandeling van geranylphenylaether met fosforzuur.

15 gr. Geranylphenylaether werd gedruppeld bij 45 gr. fosforzuur SG. 1,7 bij 0°, daarna werd nog vier uur geroerd bij deze temperatuur, dan uitgegoten in water, gewasschen met sodaoplossing en gedroogd. Na destillatie bij 13 mM. werden de volgende fracties verkregen:

1) 157—165° 4,0 gr.
2) 165—175° 7,0 gr.
3) 175—200° 0,8 gr.
rest 2,0 gr.

Fractie 1) gaf de volgende konstanten:
$d_4^{15} = 0{,}9615$ $n_D^{15} = 1{,}5226$
M_D ber. voor $C_{16}H_{22}OF5$: 73,08 gev.: 73,08.
Fractie 2) $d_4^{15} = 0{,}9688$ $n_D^{15} = 1{,}5268$ M_D gev.: 73,02

De geranylphenylaether was dus nog onveranderd aanwezig.

Geranylchloride en fosforzuur.

Bij 10 gr. 85 % H_3PO_4 werden onder koeling in ijs en zout en roeren 5 gr. geranylchloride druppelsgewijze toegevoegd, daarna werd nog vier uur bij 0° geroerd, vervolgens in ijswater uitgegoten, gewasschen met verdunde sodaoplossing en in vacuum gedestilleerd bij 15 mM.

Fractie	*a*)	95—98°	1,6 gr.
	b)	98—100°	2,1 gr.
	c)	100—110°	0,7 gr.

Van fractie *a*) en *b*) werden de konstanten bepaald, welke op onveranderd geranylchloride wezen.

De geranylphenylaether was dus nog onveranderd aanwezig.
Fractie *a*) $n_D^{15} = 1{,}4849$ $d_4^{15} = 0{,}9359$
M_D ber. voor $C_{16}H_{17}ClF_2$: 52,31 M_D gevonden: 52,76.
Fractie *b*) $n_D^{15} = 1{,}4853$ $d_4^{15} = 0{,}9391$
M_D gevonden: 52,62.

Geranylchloride en mierenzuur bij 0°.

5 gr. Geranylchloride werd twee uur bij 0° geroerd met 90 % mierenzuur, daarna in water uitgegoten, met verdunde soda oplossing gewasschen en na droging gedestilleerd bij 12 mM.

Fractie	*a*)	70—90°	0,8 gr.
	b)	90—105°	3,7 gr.
		rest	0,3 gr.

Het geranylchloride was zoo goed als onveranderd, de dichtheid niet belangrijk verhoogd:

Fractie *b*) $d_4^{15} = 0{,}9386$

Na vijf uur roeren bij 0° met 90 % mierenzuur was de dichtheid van de fractie 95—99° (12 mM.) $d_4^{15} = 0{,}9411$.

Geranylchloride en mierenzuur bij kooktemperatuur.
5 gr. Geranylchloride werd met 90 % mierenzuur twee uur gekookt, op bovenstaande wijze opgewerkt en gedestilleerd bij 12 mM.

Fractie *a*) 80—85° 0,2 gr.
b) 85—100° 1,2 gr.
c) 100—200° 2,5 gr. (hoofdzaak 180°—190°)
rest 0,7 gr.

Fractie *b*) werd nogmaals gedestilleerd bij 12 mM.
1) 80—90° 0,2 gr.
2) 90—100° 0,7 gr.

Van de fractie 2) werden de konstanten bepaald:

$d_4^{15} = 0{,}9829$ $n_4^{15} = 1{,}4848$
M_D ber. voor $C_{10}H_{17}ClF_1$: 50,58 gevonden: 50,26.
chloorbepaling: 0, 0928 gr. stof gaf 0,0780 gr. AgCl.
gevonden: 20,78 % Cl. ber. voor $C_{10}H_{17}Cl$: 20,58 % Cl.

Fractie *c*) werd nogmaals gedestilleerd bij 0,6 mM.
1) 80—145° 1,0 gr.
2) 145—155° 1,2 gr.

Chloorbepaling: 0,0976 gr. stof gaf 0,0267 gr. AgCl.
gevonden: 6,77 Cl. % ber. voor $C_{20}H_{33}Cl$: 11,5 % Cl.

Behalve het monocyclische geranylchloride trad dus door de behandeling met mierenzuur tevens op een condensatie van twee moleculen geranylchloride onder afsplitsing van een en twee moleculen zoutzuur

Geranylchloride en mierenzuur bij 40°.
5 gr. geranylchloride werd geroerd met 5 cc. 90 % mierenzuur bij 40°, daarna op bovenstaande wijze opgewerkt en gedestilleerd bij 12 mM.

Fractie *a*) 70—95° 0,4 gr.
b) 95—105° 1,2 gr.
c) 105—125° 1,0 gr.
d) 125—170° 1,8 gr.

De fracties *a*) *b*) en *c*) werden gefractioneerd:

Fractie 1) 70—90° 0,2 gr.
2) 90—100° 1,9 gr.
3) 100—110° 0,5 gr

De dichtheid van fractie 2): $d_4^{15} = 0{,}9812$

Voor de bereiding van grooter hoeveelheid gecycliseerd geranylchloride werd steeds op deze wijze gewerkt.

Verzeeping van het gecycliseerde geranylchloride.

24 gr. van het gecycliseerde geranylchloride werd met 1 mol. kaliumacetaat en 1 mol. ijsazijn gekookt aan een terugvloeikoeler, gedurende twaalf uur. De ijsazijn werd grootendeels afgezogen, de rest in water opgenomen, met verdunde sodaoplossing gewasschen en bij 15 mM. gedestilleerd.

a) 65—80° 11 gr.
b) 80—110° 8 gr.

Voor de verzeeping van het acetaat werd 2,5 % zoutzuur in methylalkohol gebruikt, waarmee een half uur gekookt werd. Na opwerken destilleerde bij 15 mM. 17 gr. van 60—105°, destillatierest 1 gr. Daarna werd met phtaalzuuranhydride vijf uur op 90° verhit en verder opgewerkt volgens het voorschrift van Ruzicka en Stoll [1]). Na verzeeping met alkoholische loog en destillatie bij 15 mM. werd 1,4 gram, kookpunt 97—100° verkregen. Destillatierest 0,1 gr.

$d_4^{15} = 0{,}9395$

Cyclogeraniol bereid uit geranylacetaat met fosforzuur:

---

[1]) H. **VII**. 266. (1924).

$d_4^{15} = 0{,}9410$ $d^{15} = 0{,}9462$ Müller [1]).

Met phtaalzuuranhydride reageerde bij 130° nog een weinig alkohol, na verzeeping 0,4 gr.

Het gedeelte, dat niet gereageerd had met phtaalzuuranhydride, werd met 5 cc. alkoholische loog (10 %) acht uur op het waterbad verhit, opgewerkt en gedestilleerd bij 15 mM. Kp. 60—100°; rest 1,5 gr. Het destillaat werd nogmaals met phtaalzuuranhydride op 90° verwarmd. Na verzeeping van de phtaalzure ester werd nog 0,6 gr. primaire alkohol verkregen. Kp. 98—100° (15 mM.).

Met phtaalzuuranhydride had niet gereageerd:

a) 160—170° 0,7 gr.
b) 170—180° 5,3 gr.
c) 180—190° 1,5 gr.

Fractie *b*) werd over natrium gedestilleerd en leverde de volgende fracties na destillatie bij gewone druk:

1) 160—172° 0,6 gr.
2) 172—177° 3,7 gr.
3) 177—180° 0,7 gr.

Van fractie 1) werden de konstanten bepaald:

$d_5^{15} = 0{,}8416$ $n_{15}^{D} = 1{,}4794$
M_D berekend voor $C_{10}H_{16}$ $F2$: 45,24; gevonden 45,88.

Fractie 2) werd nogmaals over natrium gedestilleerd en van de middenfractie Kp. 174—176° de konstanten bepaald.

$d_4^{15} = 0{,}8431$ $n_D^{15} = 1{,}4804$
M_D ber. voor $C_{10}H_{16}$ $F2$: 45,24; M_D gevonden: 45,85.

Oxydatie van het cyclogeraniol.

5 gr. cyclogeraniol, uit geranylacetaat met fosforzuur verkregen, werd met 70 cc. CrO_3 oplossing, welke 3,7 gr. CrO_3

[1]) B. 54. 1466. (1921).

in 100 cc. water en 4 cc. sterk zwavelzuur bevatte, geoxydeerd bij kamertemperatuur. De oplossing ontkleurde snel, nadat alles toegevoegd was, werd uitgeschud met aether en met verdunde sodaoplossing gewasschen, na droging werd de aether afgedestilleerd en van het residu het semicarbazon gemaakt. Smeltpunt na eenmaal omkristalliseeren uit aethylacetaat 198—200°. Na driemaal uit dit oplosmiddel omgekristalliseerd te zijn, smolt het semicarbazon van het cyclogeraniol bij 205—206°.

Het cyclogeraniol uit het geranylchloride werd evenzoo behandeld. 0,7 gr. stof gaf 0,7 gr. neutraal oxydatieproduct, waarvan het semicarbazon na eenmaal omkristalliseeren uit aethylacetaat bij 204—206° smolt, na tweemaal uit hetzelfde oplosmiddel omgekristalliseerd te zijn, was het smeltpunt 205—206°, waarna dit konstant bleef.

Het mengsmeltpunt der beide semicarbazonen bleef bij 205—206°.

Van beide alkoholen werd het phenylurethaan gemaakt, slechts dat, van het met fosforzuur gecycliseerde geranylacetaat, was na eenige maanden gekristalliseerd. Smp. 75° [1]).

Bereiding van farnesylchloride.

In 10 gr. farnesol opgelost in 400 cc. petroleumaether werd in de loop van 45 minuten 6,1 gr. fosfortrichloride gedruppeld, waarbij de temperatuur op — 5° gehouden werd. Na twee dagen staan bij kamertemperatuur werd in ijswater uitgegoten en uitgeschud met aether. Het aether extract werd met verdunde sodaoplossing gewasschen en gedestilleerd bij 1 mM.

Fractie 1) 119—120° 1,5 gr.
2) 120—121° 3,1 gr.

[1]) C. **1921**. III. 1010.

3) 121° 1,9 gr.
4) 121—123° 1,8 gr.
destillatierest 1 gr.

Chloorbepaling van fractie 1):
0,0635 gr. stof gaf 0,0384 gr. AgCl.
gevonden: 14,96 % Cl. ber. voor $C_{15}H_{25}Cl$: 14,76 % Cl.
Chloorbepaling van fractie 3):
0,0689 gr. stof gaf 0,0409 gr. AgCl.
gevonden: 14,69 % Cl.
Fractie 2) $d_4^{15} = 0{,}9058$ $n_D^{15} = 1{,}4948$ M_D gevonden: 77,47.
M_D ber. voor $C_{15}H_{25}Cl$ F_3: 74,93.
Fractie 3) $d_4^{15} = 0{,}9080$ $n_D^{15} = 1{,}4944$ M_D gevonden: 77,27

Behandeling van farnesylchloride met mierenzuur.

3 gr. Farnesylchloride werd geroerd met 3 cc. 90 % mierenzuur bij 40° gedurende een $\frac{1}{2}$ uur, uitgegoten in ijswater, uitgeschud met aether en gedestilleerd bij 1 mM.

Fractie 1) 90—105° 0,8 gr.
2) 105—120° 1,4 gr.
3) 120—125° 0,4 gr.

Fractie 1) bevatte grootendeels sesquiterpenen.
$d_4^{15} = 0{,}8993$
Fractie 2) chloorbepaling 0,1255 gr. stof gaf 0,0666 gr. AgCl
gevonden: 13,14 % Cl. berekend: 14,76 % Cl.
$d_4^{15} = 0{,}9402$ $n_D^{15} = 1{,}4944$
M_D ber. voor $C_{15}H_{25}Cl$ $F2$: 73,20. gevonden: 74,59.

30 gr. Farnesol werd op dezelfde wijze behandeld, slechts werd twee uur op 40° gehouden bij het cycliseeren.

Fractie 1) 90—120° (0,7 mM.) $d_4^{15} = 0{,}9330$
2) 120—140° (0,7 mM.) $d_4^{15} = 0{,}9448$

Chloorbepaling van fractie 1):
0,1193 gr. stof gaf 0,0511 gr. AgCl.
gevonden: 10,60 % Cl. ber. voor $C_{15}H_{25}Cl$: 14,7 % Cl.
Chloorbepaling van fractie 2):
0,1824 grl stof gaf ;,1030 gr. AgCl.
gevonden: 13,93 % Cl.

Behandeling met kaliumacetaat en ijsazijn.

2 gr. van het gecycliseerde product werd behandeld met 1 mol. azijnzuur en 1,5 mol. kaliumacetaat. Na acht uur koken werd alkalisch gemaakt en uitgeschud met aether. De destillatie bij 0,7 mM. leverde de volgende fracties:

1) 90—110° 0,8 gr.
2) 110—120° 1,1 gr.
3) 120—130° 0,1 gr.

Chloorbepaling van fractie 2) 0,0673 gr. gaf 0,0237 gr. AgCl. gevonden: 8,7 % Cl.

Het chloride bleek dus slechts voor een klein gedeelte omgezet te zijn in acetaat. De fracties werden tezamen op dezelfde wijze nogmaals acht uur verhit en gedestilleerd bij 0,7 mM.

1) 90—110° 0,8 gr.
2) 110—120° 0,8 gr.
3) 120—130° 0,1 gr.
rest 0,1 gr.

Chloorbepaling van fractie 2):
0,1216 gr. stof gaf 0,0206 gr. AgCl.
gevonden 4,19 % Cl.

De fracties werden wederom vereenigd en 8 uur gekookt en daarna tezamen opgewerkt met hetgeen verkregen was uit de behandeling van 4 gr. gecycliseerd farnesylchloride gedurende 24 uur . Na opwerken leverde een qualitatieve chloorbepaling slechts een zeer geringe hoeveelheid chloor.

De verzeeping geschiedde met 30 cc. 5 % alkoholische loog,

waarmede acht uur gekookt werd, na afdampen van de alkohol werd uitgeschud met aether gedroogd en gedestilleerd bij 1,5 mM.

100—110° 2,7 gr.
110—120° 2,5 gr.
120—130° 1,0 gr.

Het geheel werd nu volgens het voorschrift van Ruzicka en Stoll [1]) met phtaalzuuranhydride op 90° behandeld en opgewerkt. Op deze wijze werd 0,5 gr. alkohol Kp. 110—120° (0,5 mM.) verkregen.

$d_4^{15} = 0{,}9180$ $n_D^{15} = 1{,}4931$
M_D ber. voor $C_{15}H_{26}O$ F2: 69,86, gevonden: 70,04.
Mikroanalyse:
4,236 mg. stof gaf 12,565 mg. CO_2 en 4,36 mg. H_2O.
gevonden: 80,90 % C en 11,52 % H.

Het gedeelte, dat niet gereageerd had met phtaalzuuranhydride, werd daarna op 130° met deze stof verhit. Na verzeeping van de phtaalzure ester destilleerde 0,1 gr. Kp. 140—150° (12 mM.).

Het gedeelte, dat voor de tweede maal niet met phtaalzuuranhydride gereageerd had, werd gedestilleerd bij 17 mM.

Fractie 1) 125—135° 2,2 gr.
2) 135—145° 1,8 gr.
3) 145—150° 0,1 gr.

Fractie 1) werd over natrium degestilleerd bij 17 mM.
a) 125—135° 0,8 gr. (hoofdzaak 135°)
b) 135—137° 1,1 gr.

Fractie *a*) $d_4^{15} = 0{,}8738$
Fractie *b*) $d_4^{15} = 0{,}8760$ $n_D^{15} = 1{,}4937$
$M_D$ber. voor $C_{15}H_{24}$ F3: 67,87. gevonden: 67, 82.

[1]) H. **VII.** 260 (1924).

In hoofdzaak was dus bij de cyclisatie een monocyclisch sesquiterpeen ontstaan, waarvan de konstanten overeenkwamen met die van het bisaboleen. (H. VIII. S. 274. Ruzicka en E. Capato) $d_4^{15} = 0{,}8765$ en $n_D^{15} = 1{,}4950$.

Dat we inderdaad met bisaboleen te doen hadden, werd bewezen door omzetting in het bisaboleenchloorhydraat. Het sesquiterpeen werd daartoe in aetherische oplossig met droog zoutzuur verzadigd. Na het afzuigen van de aether, kristalliseerde het chloorhydraat uit, dat op een tegel afgeperst werd en na omkristalliseeren uit absolute alkohol bij 76—78° smolt, uit methylalkohol bij 78—80°. De stof gaf geen smeltpuntsverlaging met bisaboleenchloorhydraat.

Fractie 2) en 3) werden gefractioneerd bij 15 mM.

a) 130—140° 0,8 gr.

b) 140—145° 0,8 gr.

fractie *b*) nogmaals gedestilleerd:

0,5 gr. 140—145° (12 mM.).

0,3 gr. 145—150° (12 mM.) $d_4^{15} = 0{,}9204$ $n_D^{15} = 1{,}4954$

M_D gev. 70,44; ber. voor $C_{15}H_{26}O$ F_2: 69,85

De laatste fractie bevatte in hoofdzaak de tertiaire sesquiterpeenalkoholen, waarschijnlijk bisabolol

$d_4^{15} = 0{,}9240$ $n_D^{15} = 1{,}4952$.

bisabolol $d_4^{18} = 0{,}9216$ $n_D^{18} = 1{,}4939$ Ruzicka en Capato H. **VII**, 271 (1925)

Cycliseering van de monocyclische primaire sesquiterpeenalkohol.

1,7 gr. van de alkohol werd met 3,4 gr. mierenzuur (90 %) gedurende twee uur gekookt aan een terugvloeikoeler, na uitgieten in water, en wasschen met loog, werd gedestilleerd bij 12 mM.

Fractie 1) 120—130° 0,6 gr.
2) 130—140° 0,1 gr.
rest 0,7 gr.

Beide fracties werden over natrium gedestilleerd bij 12 mM.
Kookpunt 120—130° 0,5 gr.

Mikroanalyse:
3,779 mg. stof gaf 12,135 mg. CO_2 en 4,15 mg. H_2O.
gevonden: 87,58 % en 12,29 % H
berekend voor $C_{15}H_{24}$: 88,23 % C en 11,77 % H.
$d_4^{15} = 0{,}9237$ $n_D^{15} = 1{,}5050$
M_D berekend voor $C_{15}H_{24}$ F2: 66,14 M_D gevonden: 65,75.

Dehydreering van het bicyclisch sesquiterpeen met seleen.

0,6 gr. stof werd met 0,74 gr. seleen gedurende 72 uur van 280° tot 300° verhit. Het gedehydreerde product werd in aether opgenomen, afgefiltreerd en in vacuum gedestilleerd bij 12 mM.

Kookpunt 140—160° 0,2 gr.

Door een geringe hoeveelheid pikrinezuur toe te voegen werden de pikraten der gevormde dehydreeringsproducten afgescheiden.

Het pikraat was oranje rood en smolt eenmaal uit alkohol omgekristalliseerd, onscherp bij ca. 124°, mengsmp. met eudaline pikraat 70—75°.

Voor de tweede maal uit aethylalkohol omgekristalliseerd smp. 123—125°. Na drie maal omkristalliseeren was het smeltpunt 129—130° en dit veranderde niet bij nogmaals omkristalliseeren.

Mengsmeltpunt met cadaline pikraat 95—105°.

Mengsmeltpunt met eudaline pikraat 70—75°.

Uit de moederloog werd bij langzaam verdampen der alkohol nog meer pikraat verkregen dat echter eveneens oranje rood was en na tweemaal omkristalliseeren uit aethylalkohol reeds het smeltpunt 123—124° had.

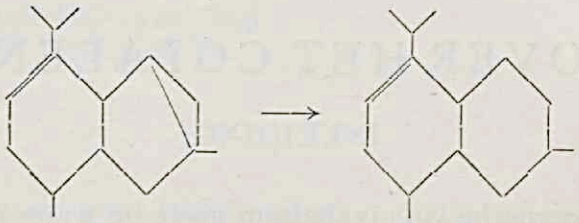
OVER HET COPAEEN

INLEIDING

De Afrikaansche copaïvabalsem geeft bij waterdampdestillatie een aetherische olie [1]), welke in hoofdzaak bestaat uit een rechtsdraaiend sesquiterpeen, cadineen [2]), dat met zoutzuur cadineendichloorhydraat levert. In geringe hoeveelheid is hiernaast nog β caryophylleen aanwezig [3]). Door Schimmel en Co. werd vastgesteld, dat behalve de twee genoemde sesquiterpenen nog een derde voorkwam, dat eveneens cadineendichloorhydraat leverde en copaeen genoemd werd. De physische konstanten weken echter belangrijk af van die der reeds aangetoonde sesquiterpenen. Door afsplitsing van zoutzuur uit het cadineendichloorhydraat werd het l-cadineen verkregen. Semmler en Stenzel [4]), welke het *„copaeen"* verder onderzochten, merkten op, dat de exaltatie van de moleculairrefractie in de dihydro-verbinding behouden was. In verband hiermede herinneren deze onderzoekers eraan, dat in verbindingen met een tricyclische binding als het sabineen, het tanacetaan, het caraan steeds een exaltatie der moleculairrefractie gevonden was. In de sesquiterpeenreeks vindt men deze bij het α- en β-gurjuneen [5]). Op grond van deze over-

[1]) Schimmel Ber. **1909**, Okt. 31: **1914**, Apr. 44.
[2]) v. Soden. Chem. Ztg. **33**, 428 (1909).
[3]) Schimmel Ber. **31**, 36 (1908): **42**, 31 (1909).
[4]) Semmler en Stenzler. B. **47**, 2555. (1914).
[5]) Semmler en Jakubowicz. B. **47**, 1141 (1914).

weging stelde Semmler en Stenzel de hypothetische formule I op, waarbij eveneens de overgang in het cadineen (hypothetische formule van Semmler II) verklaard was.



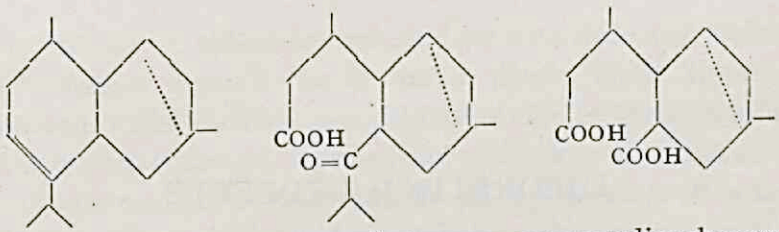
I II

Ter bevestiging van deze formule werd het copaeen geoxydeerd met ozon, waarbij een ketozuur verkregen werd: $C_{15}H_{24}O_3$. Bij de oxydatie met kaliumpermanganaat werd eveneens dit zuur bereid, dat door het gekristalliseerde semicarbazon vergeleken kon worden met het zuur uit de ozonisatie hetgeen hiermede identiek bleek te zijn (smeltpunt 221—222°) De ester gaf eveneens een gekristalliseerd semicarbazon smeltpunt 194°.

Teneinde vast te stellen of een methyl-keto- of een isopropyl-ketozuur aanwezig was, werd het zuur met broomloog verder geoxydeerd en een copaeen-dicarboonzuur afgezonderd, dat na verestering gedestilleerd kon worden en de formule $C_{14}H_{22}O_4$ toekwam. Een isopropylgroep was dus afgesplitst in overeenstemming met formule I.

Op grond der dehydreering van het cadineen door Ruzicka tot cadaline [1]) werd de hypothese van Semmler, dat men met een hydronaphtaline te doen had, zekerheid, terwijl tevens de juiste plaats der isopropyl- en methylgroepen vastgelegd werd, waardoor dus de oxydatie van het copaeen als volgt werd geformuleerd:

[1]) Ruzicka, Meyer en Mingazzini H. **VII**, 85 (1923) H. **V**, 352 (1922), Ruzicka en Stoll. H. **VII**. 85 (1923).



copaeen copaeenketozuur copaeendicarboonzuur

Henderson M'Nab en Robertson, welke de supa olie onderzochten uit de boom Sindora wallachii, Benth [1]), verkregen, behalve een kristallijne koolwaterstof $C_{20}H_{62}$, een sesquiterpeen, dat aanmerkelijk van het cadineen verschilde in physische konstanten, maar eveneens cadineen dichloorhydraat leverde in ca. 35 % opbrengst, waaruit de onderzoekers besloten, dat in deze olie eveneens het copaeen aanwezig was. De dehydreering volgens Ruzicka van dit sesquiterpeen leverde het cadaline, waardoor nogmaals de hydronaphtaline structuur van het copaeen werd vastgesteld. Verdere experimenteele steun, dat hier zeker hetzelfde copaeen als in copaïvabalsem olie aanwezig was, werden door Henderson en medewerkers niet gegeven.

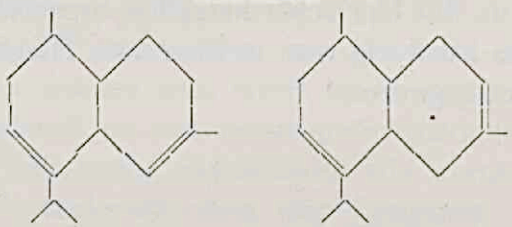
---

[1]) Henderson, M'Nab en Robertson. Soc. **129**, 3077 (1926).

THEORETISCH GEDEELTE

Daar het cadineen het meest voorkomende sesquiterpeen in de natuur is, was het van groot belang de structuur hiervan te leeren kennen. Ruzicka en Stoel [1]) bewezen onweerlegbaar de cadaline structuur, de plaatsing der dubbele bindingen leverde echter moeilijkheden. Op grond der, door de laatstgenoemden uitgevoerde, ozonisaties werden twee formules opgesteld, het α en β cadineen, waartusschen niet beslist kon worden. De mogelijkheid bestond echter ook, dat beide isomeren zoowel in de natuur als in het, uit cadineendichloorhydraat geregenereerde, cadineen voorhanden zijn.

cadineen



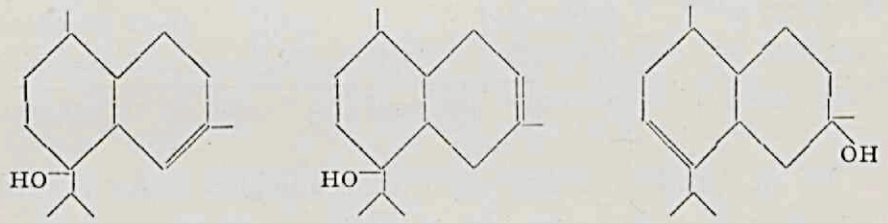
α β

Voor het bepalen der juiste plaats der dubbele binding zou men volgens verschillende methoden te werk kunnen gaan, zoo zou men het cadineen tot het monohydroproduct kunnen hydreeren of het monochloorhydraat bereiden, indien daarbij niet onvermijdelijk een mengsel der beide mogelijke additieproducten ontstond. Men kan echter ook iets naders over

[1]) H. VII, 84 (1923).

de structuur te weten komen, indien men deze van verwante verbindingen bepaalt. In de eerste plaats komt hiervoor in aanmerking het cadinol, een alkohol, welke bij waterafsplitsing het cadineen oplevert. Het cadinol werd door Ruzicka en Stoll direct geozoniseerd en eveneens na hydreering en waterafsplitsing. Deze onderzoekers kwamen op grond van deze onderzoekingen tot de slotsom, dat het cadinol uit het α, β en γ cadinol samengesteld kon zijn [1]).

cadinol



α β γ

Een andere verbinding, die in dit verband de aandacht trok, was het copaeen,dat hetzelfde chloorhydraat als het cadineen levert, zoodat dus een der dubbele bindingen van het cadineen met die van het copaeen overeen zal komen. Het doel van deze onderzoekingen was nu deze structuur nader te leeren kennen zoodat eveneens de plaats der driering, welke volgens Semmler hierin aanwezig was, vastgesteld kon worden.

Daar de Afrikaansche copaïvabalsemolie, waaruit Semmler het copaeen bereidde, niet te verkrijgen was, werd de sesquiterpeen fractie uit de supaolie tot dit doel gebezigd, waarin Henderson, M'Nab en Robertson de aanwezigheid van het copaeen aannamen. De laatstgenoemden hadden deze identiteit echter niet bewezen, zoodat het dus in de eerste plaats noodig was een vergelijking dezer sesquiterpenen te maken. Gedeeltelijk

[1]) H. VII, 94 (1923).

viel dit onderzoek samen met de structuurbepaling van het copaeen.

De vergelijking der konstanten met die van Henderson en Semmler, maakte het zeer waarschijnlijk dat eveneens het cadineen aanwezig was.

dichtheid	refractie	M_D gev.	M_D ber. $C_{15}H_{24}F1$	spec. rotatie	
d_4^{15} =0,9163	n_D^{15} =1,4957	65,08	64,40	$[\alpha]_D^{17}$ = — 9,25	Haagen Smit
d^{15-20}=0,9077	n^{15-20}=1,4944	65,49		$[\alpha]_D^{18}$ = —15,98	Henderson
d_4^{15} =0,9077	n_D =1,4894	65,0	64,40	$[\alpha]_D^{18}$ = —13,35	Semmler
d_4^{15} =0,9189	n_D^{15} =1,5097	66,4	ber. $C_{15}H_{24}F2$	cadineen	Semmler

Bij de karakteriseering als cadineendichloorhydraat werd ongeveer 20 % van deze stof verkregen en een monochloride dat bij behandeling met ijsazijn en zoutzuur wederom cadineendichloorhydraat leverde. Bij de hydreering van het copaeen werd ongeveer een mol waterstof opgenomen. Het zoo gevormde dihydrocopaeen bevatte echter eveneens het tetrahydrocadineen.

d_4^{15}=0,9021	n_D^{15}=1,4842	M_D gev. 65,43	M_D ber. $C_{15}H_{26}$ 64,84	Haagen Smit
d_4^{15} =08950	n_D^{15}=1,4799	M_D gev. 65,61	$M_D$ber. $C_{15}H_{26}$: 64,84	Semmler

De exaltatie van ca. 0,6 is dus bij het dihydroproduct behouden gebleven, wat misschien voor de aanwezigheid van een driering spreekt. Er werd nu door mij geprobeerd deze hypothetische labiele driering bij het dihydrocopaeen te openen, door eerst halogeenwaterstof te addeeren en dit daarna af te splitsen. Door ozonisatie zou daarna de plaats der gevormde dubbele binding vastgesteld kunnen worden. Bij de

halogeenwaterstof behandeling bleek echter, dat nu slechts een klein gedeelte van het dihydrocopaeen reageerde, in tegenspraak met de vorming van het cadineendichloorhydraat uit het copaeen. Deze behandeling werd op verschillende wijzen uitgevoerd. Het dihydrocopaeen werd in absolute aether opgelost en in deze oplossing zoutzuur geleid, na het opwerken bleek slechts een klein gedeelte in het monochloorhydraat omgezet te zijn, bij verdere behandeling in ijsazijn oplossing werd geen zoutzuur meer opgenomen; de lage fracties ca. 75 % van het inwerkingsproduct bevatten slechts zeer weinig van het chloorhydraat. Daar het mogelijk was, dat het gevormde chloorhydraat gemakkelijk zoutzuur afsplitste, werd bij de volgende proeven niet gedestilleerd, doch het oplosmiddel scherp afgezogen, echter met hetzelfde resultaat. De behandeling met broomwaterstof in aether of in ijsazijn bij gewone druk, zoowel als in een toegesmolten buis op 100° en 150°, gaf steeds ongeveer hetzelfde resultaat ca. 75 % van het hydreeringsproduct van het copaeen werd niet aangegrepen.

Dit gedrag vertoonen eveneens andere onverzadigde verbindingen met een labiele ringbinding, welke stabiel worden wanneer het systeem gehydreerd wordt. Voorbeelden hiervan treft men aan bij het pinaan [1]) en het thujaan [2]).

Daarna werd de ozonisatie van het copaeen uitgevoerd. Deze was van groot belang voor de karakteriseering van het copaeen, die op andere wijze niet mogelijk is, indien men afziet van de vorming van het cadineendichloorhydraat, dat evenzoo uit het cadineen ontstaan kan. Bij de ozonisatie werden niet, zooals Semmler aangaf, hoofdzakelijk zure producten verkregen, doch eveneens een belangrijke hoeveelheid neutrale stoffen; oxydeeren na de ozonisatie met chroomtrioxyd bracht

[1]) Lipp. B. 56, 2102. (1923).
[2]) Kishner C. 1912, I, 1457.

hierin weinig verandering. Het zure gedeelte bevatte het copaeen ketozuur, dat evenals het ketozuur van Semmler een semicarbazon met het smeltpunt 221° gaf. De neutrale producten bestonden uit een mengsel van verbindingen, waarvan de analyses overeenkomen in de lage fracties (100—115° bij 0,7 mM.) met de formule $C_{15}H_{24}O_2$, in de hoogere fracties (140—155° bij 0,7 mM.) met de formule $C_{15}H_{24}O_4$. Ook deze resultaten spreken voor een verontreiniging, waarschijnlijk cadineen, gedefinieerde producten konden hier echter niet afgezonderd worden, hetgeen in aanmerking genomen de onderzoekingen van Ruzicka en Stoll [1]) over de ozonisatie van het cadineen ook niet waarschijnlijk was. Het onderzoek van deze neutrale producten werd dan ook niet verder voortgezet, daar geen van de fracties een gekristalliseerd semicarbazon leverde.

Het copaeen-ketozuur werd daarop verder geoxydeerd met broomloog, waarbij hetzelfde resultaat als van Semmler verkregen werd, de isopropylgroep werd afgesplitst onder vorming van het copaeendicarboonzuur, dat in de methylester werd omgezet en destilleerde bij 143—148° (0,7 mM.).

$d_4^{15} = 1{,}0648$	$n_D^{15} = 1{,}4756$	$\alpha_D^{12} = 42{,}16°$	M_D gev. 67,20 Haagen Smit
$d_4^{15} = 1{,}072$	$n_D = 1{,}4742$	$\alpha_D = 34°$	M_D gev. 66,39 Semmler
			M_D ber. voor $C_{14}H_{22}O_4$: 66,26

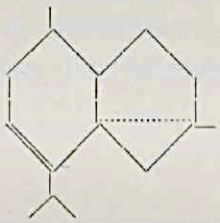
Bij de dicarboonzure-ester is dus nog steeds de exaltatie van de driering aanwezig, hetgeen van temeer belang is, daar de verbinding verzadigd is ten opzichte van tetranitromethaan.

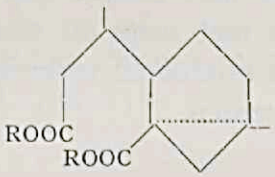
Pogingen de labiele ring in de dicarboonzure ester met broomwaterstofzuur te openen, verliepen als bij het dihydrocopaeen. Ongeveer 25 % van het geheele product werd in de broom-

[1]) H. VII. 85 (1923).

ester omgezet; door energische en langer durende behandeling met broomwaterstof, was deze hoeveelheid niet te verhoogen, zoodat men hier eventueel met een verontreiniging te doen had.

De copaeendicarboonzure ester is met 0,1 normaal alkoholische kaliumhydroxyde betrekkelijk gemakkelijk te verzeepen, waaruit volgt, dat geen tertiaire carboxylgroep aanwezig is, in overeenstemming met de volgens de cadineenformule gewijzigde structuurformule van Semmler. Er ligt hierin dus een bewijs tegen een binding van een labiele ring aan het brugkoolstof atoom, dat naast de isopropyl groep gelegen is, daar in dat geval de carboxylgroep tertiair gebonden zou zijn





Pogingen om het copaeendicarboonzuur door cyclisatie in een cyclisch keton te veranderen gaven geen resultaat. Bij het verhitten van het calciumzout of het loodzout kon uit het ontledingsproduct geen gekristalliseerd semicarbazon verkregen worden, eveneens niet bij inwerking van natrium volgens Dieckmann. De inwerking van azijnzuuranhydride voerde hoofdzakelijk tot het anhydride, dat echter bij verhitten geen koolzuur afsplitste, na eenigen tijd staan kon hieruit een gekristalliseerde stof afgezonderd worden.

Tenslotte werd nog het tetraphenylglycol bereid uit de ester met phenylmagnesiumbromide, hierbij ontstond een klein gedeelte van het diphenylproduct, hetgeen door verzeeping der overgebleven estergroep, als zuur hiervan gescheiden werd.

Oxydatie van het glycol met chroomtrioxyd verliep niet gemakkelijk, in hoofdzaak werden neutrale producten gevormd.

Interessant waren echter de proeven voor de waterafsplitsing. Bij 12 uur koken met mierenzuur bleef het tetraphenylglycol onveranderd, waarschijnlijk omdat het niet oplosbaar was in mierenzuur. Bij het koken met ijsazijn, waarin het product beter oplosbaar was, werd daarentegen een mol. water afgesplitst. Werd nu met een mengsel van gelijke deelen mierenzuur en azijnzuur gekookt, dan werd onder afsplitsing van twee moleculen water een tweevoudig onverzadigde koolwaterstof gevormd, hetgeen eveneens een bewijs vormt dat het brugkoolstof atoom naast de isopropylgroep geen deel kan nemen aan de tricyclische binding. Bij de oxydatie met ozon en daarna met chroomtrioxyd werden veel zure producten verkregen, welke over het zilverzout veresterd werden.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Bereiding van het copaeen.

Het copaeen werd gefractioneerd uit Supaolie, verkregen uit de boom Sindora wallichii, Benth, waarin dit sesquiterpeen door Henderson en M'nab aangetoond werd [1]) 1900 gr. Supa-olie gaf bij destillatie bij 15 mM. de volgende fracties:

1) tot 120° 150 gr.
2) 120—128° 900 gr.
3) 128—135° 270 gr.
destillatierest 550 gr.

Fractie 2) bevatte in hoofdzaak het copaeen en werd over natrium gedestilleerd bij 13 mM. Kp. 119—120°.

$d_4^{15} = 0{,}9163$ $n_D^{15} = 1{,}4957$ $[\alpha]_D^{17} = -9{,}25°$; M_D gev: 65,08 ber. voor $C_{15}H_{24}Fl$: 64,40.

Semmler en Stenzel [2]) geven als konstanten:

$d^{15\text{-}20} = 0{,}9077$ $n_D^{15\text{-}20} = 1{,}4894$ $[\alpha]_D^{18} = -13{,}35°$; M_D gev: 65,0.

Henderson. M'Nab en Robertson [1]):

$d^{15\text{-}20} = 0{,}9074$ $n_D^{15\text{-}20} = 1{,}9444$ $[\alpha]_D^{18} = -15{,}98$; M_D gev.: 65,4

Schimmel en Co [3]).

$d^{15} = 0{,}9077$ $n_D = 1{,}48943$ $[\alpha]_D = -13°21'$.

Naar de konstanten te oordeelen bevatte deze fractie stellig nog een belangrijke hoeveelheid cadineen.

Cadineen-dichloorhydraat uit Copaeen [2]).

In 5 gr. copaeen in absolure aether werd droog zoutzuurgas

[1]) Soc. **129**. 3077. (1926).
[2]) B. **47**, 2555, (1914).
[3]) Schimmel Ber. **41**. 36. (1908) en Ber. **42**. 31 (1909).

geleid onder koeling met ijs. Na 24 uur staan werd de aether afgezogen en het residu met alkohol behandeld. De naalden, welke uitkristalliseerden, werden uit aethylacetaat omgekristallisseerd, smp. 116—118°, geen depressie met cadineen dichloorhydraat. Opbrengst 1,0 gr.

Het niet gekristalliseerde gedeelte werd gewasschen met water, gedroogd en gedestilleerd bij 0,1 mM. Kp. 130—140°.

Chloorbepaling:
0,2354 gr. stof gaf 0,1357 gr. AgCl gev.: 14,25 % Cl.
ber. voor $C_{15}H_{25}Cl$: 14,75 % Cl.

Dit monochloride behandelde men nogmaals met zoutzuur, nu in ijsazijn, waaruit wederom cadineen dichloorhydraat uitkristalliseerde.

Hydreering van het Copaeen.

a) De hydreering van 16 gr. copaeen geschiedde in aethylacetaat met 0,3 gr. platina als katalysator, waarbij 1,8 L. waterstof werd opgenomen in twee dagen.

De eerste dag werd 1,5 L. waterstof opgenomen.
De tweede dag 0,3 L. na aktiveeren.
Berekend voor 1 mol. 1,9 L.

43,5 gr. copaeen werd op dezelfde wijze met 0,5 gr. platina gehydreerd, 5,8 L. werd opgenomen. Berekend voor 1 mol. 5,2 L.

Beide porties werden tezamen gedestilleerd.
1) 48 gr. 122—124°.
2) 11 gr. 124—126°.
Van fractie 1) werden de konstanten bepaald:

$d_4^{15} = 0{,}9000$ $n_D^{15} = 1{,}4848$ $[\alpha]_D^{17} = -6{,}21°$
$M_D$gev: 65,64 ber voor $C_{15}H_{26}$: 64,84.

Semmler en Stenzel vonden voor het dihydrocopaeen uit Copaïvabalsemolie:

$d^{18} = 0{,}8926$ $n_D = 1{,}4799$ $[\alpha]_D = -12{,}2°$ M_D gev: 65,68.

Het gehydreerde product vertoonde echter nog kleuring met tetranitromethaan en een gering verbruik van broom in zwavelkoolstof.

b) 21,5 gr. Copaeen werd gehydreerd in 100 cc. cyklohexaan met 0,2 gr. platina; opgenomen werd 3,1 L., berekend voor één mol. 2,6 L.

1e dag 1,1 L.
2e „ 1,0 „
3e „ 1,0 „
4e „ 0,1 „
5e „ 0,0 „

Na de hydreering werd bij 14 mM. gedestilleerd:

1) 117—118°$_{14}$ 3 gr.
2) 118—119°$_{14}$ 14 gr.
3) 119—121°$_{14}$ 3 gr.

Analyse fractie 2):

0,0933 gr. stof gaven 0,2985 gr. CO_2 en 0.1050 gr. H_2O.
0,0843 gr. stof gaven 0,2664 gr. CO_2 en 0,0947 gr. H_2O.
gevonden: 87,25 % C en 12,63 % H.
gevonden: 87,12 % C en 12,62 % H.
ber. voor $C_{15}H_{26}$: 87,30 % C en 12,70 % H

Zeer geringe kleuring op tetranitromethaan.
Geen verbruik van Br. in CS_2.
Fracties:

1) $d_4^{15}=0{,}9003$ $n_D^{15}=1{,}4834$ $d_4^{12,7}=0{,}9021$ $n_D^{13,7}=1{,}4840$ $M_D=65{,}46$
2) $d_4^{15}=0{,}9021$ $n_D^{15}=1{,}4842$ $d_4^{12,7}=0{,}9039$ $n_D^{13,8}=1{,}4848$ $M_D=65{,}43$
3) $d_4^{15}=0{,}9055$ $n_D^{15}=1{,}4859$ $d_4^{12,7}=0{,}9073$ $n_D^{13,8}=1{,}4842$ $M_D=65{,}39$

M_D ber. voor $C_{15}H_{26}$: 64,84

Chloorhydraat van dihydrocopaeen.

In 5 gr. dihydrocopaeen in 50 cc. absolute aether werd droog HCl gas geleid op ijs uitgegoten, uitgeschud met aether, met verdunde Na_2CO_3 behandeld, gedroogd en gedestilleerd bij 0,5 mM.

3,3 gr. $110—115°_{0,5}$
1,1 gr. $115—130°_{0,5}$

Chloorbepaling 1e fractie:
0,1830 gr. stof geeft 0,0446 gr. AgCl = 6,03 % Cl.
ber. 14,63 % Cl voor $C_{15}H_{27}Cl$.

De fractie 1) werd nu in ijsazijn nogmaals behandeld met HCl en gedestilleerd.

1) 0,4 gr. $105—107°_{0,6}$
2) 1,6 gr. $107—110°_{0,6}$

Chloorbepaling fractie:
1) 0,1354 gr. stof geeft 0,0083 gr. AgCl = 1,52 % Cl.
2) 0,1558 gr. stof geeft 0,0146 gr. AgCl = 2,32 % Cl.

Behandeling van het dihydrocopaeen met HBr.

In 15 gr. absolute aether, waarin 5 gr. dihydrocopaeen, werd HBr geleid bij — 5°. Na 18 uur werd uitgegoten op ijs, uitgeschud met aether en gewasschen met verdunde soda oplossing, daarna gedroogd en de aether afgedampt.

Broombepaling:
0,0903 gr. stof gaf 0,0156 gr. AgBr.
Berekend voor $C_{15}H_{27}Br$: 27,8 % Br.
Gevonden: 7,35 % Br.

Behandeling met HBr in ijsazijn.

A) 5 Gr. dihydrocopaeen werd met 10 cc. ijsazijn in een toegesmolten buis verhit, 1e dag op 75°, we dag op 100°, vervolgens uitgegoten op ijs, met soda geneutraliseerd, uitgeschud met aether, gedroogd op Na_2SO_4 en gedestilleerd bij 0,5 mM.

a) 4 gr. 115—121°
b) 1 gr. 121—140°

Broombepaling:
0,2168 gr. fr. *b*) gaf 0,1350 gr. AgBr.
Gevonden: 26,5 % Br.
Berekend voor $C_{15}H_{27}Br$: 27,87 % Br.

Fractie *a*) werd nogmaals gedestilleerd:

1)	97—98°	0,5 gr.
2)	98—100°	2,8 gr.
3)	100—110°	0,4 gr.
4)	rest	0,3

Broombepaling van fractie 2):
0,1056 gr. stof gaf 0,0036 gr. AgBr.
gevonden: 1,45 % Br.
berekend voor $C_{15}H_{27}Br$: 27,87 % Br.

Deze fractie werd nu wederom behandeld met ijsazijn en HBr, maar nu niet gedestilleerd, teneinde ontleding te voorkomen; de aether en ijsazijn werden nu goed afgezogen.

Broombepaling:
0,1098 gr. stof gaf 0,0335 gr. AgBr.
Gevonden: 6,8 % Br.

B) 5 gr. dihydrocopaeen werd met 19 cc. ijsazijn en HBr in een toegesmolten buis verhit, de eerste dag op 75°, de tweede op 100°. Na uitgieten op ijs werd uitgeschud met aether en goed afgezogen.

Broombepaling:
0,1351 gr. stof gaf 0,0290 gr. AgBr.
Gevonden: 9,14 % Br.

Nogmaals werd verhit met ijsazijn en HBr op 120° en de tweede dag op 150°.

Broombepaling:
0,1544 gr. stof gaf 0,0346 gr. AgBr.
gevonden: 9,54 % Br.

5 gr. dihydrocopaeen werd direct met ijsazijn en HBr verhit op 120°, de tweede dag op 150° en opgewerkt op de bovenbeschreven wijze.

Broombepaling:
0,1494 gr. stof gaf 0,0259 gr. AgBr.
Gevonden: 7,37 % Br.

Ozonisatie van copaeen.

40 gr. Copaeen werd in het tienvoudig volume ijsazijn geozoniseerd gedurende 24 uur. De ijsazijn werd in vacuum afgezogen, na water toegevoeging enkele uren verhit op het waterbad, met aether uitgetrokken en met soda gesplitst in zuur en neutraal.

Zure producten:

a)	150—165°	0,7 mM.	1,8 gr.
b)	165—185°	0,7 mM.	16,1 gr.
c)	185—200°	0,7 mM.	1,6 gr.
	destillatierest		4 gr.

Fractie *b*) leverde bij destillatie de volgende fracties:

1)	150—175°	0,7 mM.	2,4 gr.
2)	175—185°	0,7 mM.	10,2 gr.
3)	185—195°	0,7 mM.	1,5 gr.
	rest		

Fractie 2) gaf een semicarbazon smp. 220—221°
$n_D^{15} = 1{,}4903$ $M_D = 68{,}44$ ketozuur $C_{15}H_{21}O_3$.
$d_4^{15} = 1{,}0659$ ber. 68,61

Neutrale producten:

Na destillatie bij 0,7 mM. werden de volgende fracties verkregen.

a) 105—125° 3 gr.
b) 125—135° 5,5 gr.
c) 135—200° 3,2 gr.
rest 3 gr.

Nogmaals gedestilleerd bij 0,7 mM.

1) 80—110° 1,5 gr.
2) 110—122° 2,0 gr. geen gekristalliseerd semicarbazon
3) 122—132° 2,0 gr. „ „ „
4) 132—140° 1,3 gr.
5) 140—155° 2,9 gr

Fractie 2) en 3) nogmaals gedestilleerd bij 0,7 mM :

a) 100—116°
b) 115—125°
c) 125—130°

Analyse van fractie a):
0,0741 gr. stof gaf 0,2068 gr. CO_2 en 0,0648 gr. H_2O:
ber. 76,15 % C en 9,79 % H.
Fractie *b*):
0,1090 gr. stof gaf 0,2972 gr. CO_2 en 0,1046 gr. H_2O.
ber. 74,38 % C en 10,74 % H.
Fractie 5):
0,0880 gr. stof gaf 0,2257 gr. CO_2 en 0,0730 gr. H_2O.
ber. 69,97 % C en 9,28 % H.
ber. voor $C_{13}H_{24}O_2$: 76,3 % C en 10,2 % H.
$C_{15}H_{24}O_2$: 71,4 % C en 9,5 % H.
$C_{15}H_{24}O_2$: 67,18 % C en 9,0 % H.

Oxydatie van het ketozuur $C_{15}H_{24}O_3$.

10,2 gr. zuur kp. 175—185° (0,7 mM.) werd geoxydeerd met broomloog. Bij 0° werd daartoe een oplossing van 40 gr. NaOH en 40 gr. broom in 500 cc. water toegevoegd. Daarna

werden na twee uren staan bij gewone temperatuur met aether de alkylhalogeniden uitgeschud en de verkregen zuren met aether geëxtraheerd. Van het extract werd het zilverzout gemaakt en de methylester bij 0,7 mM. gedestilleerd:

kp. 137—150° 5,7 gr.

Van de middenfractie werden de konstanten bepaald:

$n_D^{15} = 1{,}4733$ $d_4^{15} = 1{,}0606$ M_D gev: 67,27

M_D ber. voor $C_{14}H_{22}O_4$: 66,27.

Analyse:

0,1266 gr. stof gaf 0,3052 gr. CO_2 en 0,1028 gr. H_2O.
0,1336 gr. „ „ 0,3234 gr. CO_2 en 0,1104 gr. H_2O.
gev. C. 66,09 % en H. 9,05 %.
66,04 % 9,24 %.
ber. voor $C_{14}H_{22}O_4$: C 66,14 % en H 8,73 %.

De ester gaf geen kleuring met tetranitromethaan in chloroform en geen verbruik van broom in zwavelkoolstof.

160 gr. copaeen werd op dezelfde wijze met ozon behandeld, waarbij de volgende fracties aan zure producten gevonden werden na destillatie bij 0,3 mM.:

1) 140—167° 11 gr.
2) 167—180° 49 gr.
3) 180—200° 16 gr.

Fractie 2) werd met broomloog verder geoxydeerd en het ontstane dicarboonzuur veresterd, door neutraliseeren met 10 % NaOH, met zilvernitraat het zout neer te slaan, goed te drogen op 50—60°, daarna in drievoudig volume aether de dubbele hoeveelheid methyljodide toe te voegen en acht uur te verwarmen op het waterbad en te destilleeren bij 0.4 mM.

1) 100—137° 6,0 gr.
2) 137—142° 15,5 gr.
3) 142—150° 1,7 gr.

Konstanten fr. 2):

$d_4^{15} = 1{,}0662$ $n_D^{15} = 1{,}4732$ M_D gev. 66,91.
M_D ber. 66,26

De ester gaf een lichte verkleuring met tetranitromethaan en verbruikte een geringe hoeveelheid broom in zwavelkoolstof

40 gr. Copaeen werd in tienvoudig volume ijsazijn in twee porties van 20 gr. gedurende 24 uur geozoniseerd. Daarna werd met dezelfde hoeveelheid ijsazijn verdund en bij 0° een oplossing van 25 gr. CrO_3 in 100 cc. 50 % ijsazijn toegevoegd tot de kleuring bleef. Van deze oplossing was slechts 5 cc. noodig. De ijsazijn werd in vacuum afgezogen, met zoutzuur aangezuurd, geextraheerd en daarna gescheiden in zuur en neutraal. De opbrengst was hier dezelfde als bij ozonisatie zonder naoxydatie, nl. 15 gr. zuur kp. 170—200° bij 0,7 mM.

Bepaling der konstanten van de copaeendicarboonzure ester, van een hoeveelheid ester, welke zeer geringe verkleuring op tetranitromethaan gaf en zeer weinig broom in CCl_4 ontkleurde

$d_4^{15} = 1{,}0648$ $n_D^{15} = 1{,}4756$ $[\alpha]_D^{12} = +\ 42{,}16°$ M_D gev.: 67,20

Semmler geeft op:

$d_{24} = 1{,}072$ $n_D = 1{,}4742$ $[\alpha]_D = +\ 34°$ M_D gev. 66,39
M_D ber. $C_{14}H_{22}O_4$: 66,26

Analyse:

0,0830 gr. stof gaf 0,0678 gr. H_2O en 0,2016 gr. CO_2.
gev. C 66,13 % en H 9,10 %.
ber. C 66,14 % en H 8,73 % voor $C_{14}H_{22}O_4$.

Verzeeping van copaeendicarboonzure ester [1]).

0,4438 gr. ester werd verzeept met 50 cc. 0,1683 N. alkoholische kali door vijf uur verwarmen op het waterbad. Er werd verbruikt 27,96 c.c. 0,1 N. alkoholische kali, terwijl bij totale verzeeping 34,95 cc. benoodigd waren.

[1]) H. VI. 848.

Behandeling met HBr van $C_{14}H_{22}O_4$.

a) 5 gr. ester in 10 gr. absolute alkohol werd verzadigd met HBr. Na 24 uur werd uitgegoten op ijs en met aether uitgeschud, daarna met verdunde soda gewasschen en gedroogd op Na_2SO_4. Na verdamping van de aether in vacuum werd van de 5 gr. residu een broombepaling gemaakt.

0,1947 gr. stof gaf 0,0256 gr. AgBr. gev.: 5,59 % Br.
ber. voor $C_{14}H_{23}O_4Br$: 23,88 % Br.

b) 5 gr. ester werd in 20 gr. absolute alkohol op bovenstaande wijze behandeld, hetgeen wederom 5 gr. residu opleverde.

Broombepaling:
0,1116 gr. stof gaf 0,0156 gr. AgBr. gev. 5,95 % Br.

Het gedeeltelijk gebromeerde product werd nogmaals behandeld met HBr in 15 cc. alkohol. Na verzadiging werd een half uur gekookt en daarna wederom verzadigd met HBr; dit werd driemaal herhaald en op de gewone wijze opgewerkt.

Broombepaling:
0,1006 gr. stof gaf 0,0141 gr. AgBr. gev.: 5,97 % Br.

Het mengsel werd nu in hoogvacuum gedestilleerd en de volgende fracties opgevangen:

1) 145—150° (0,6 mM.) 3,0 gr.
2) 150—190° (0,6 mM). 0,9 gr.
rest 0,6 gr.

Fractie 1) werd nogmaals gedestilleerd:

a) 136—143° (0,4 mM.) 0,5 gr.
b) 143—145° (0,4 mM.) 1,7 gr.
c) 145—150° (0,4 mM). 0,8 gr.

fr. *b*) was verzadigd tegen broom in CCl_4.

Broombepaling:
0,1109 gr. stof gaf 0,0041 gr. AgBr. gev.: 1,57 % Br.

Fractie 2) werd eveneens gedestilleerd:
a) 0,3 gr. 145—150°
b) 0,5 gr. 150—160°
0,1 gr. rest.
fractie *b*) was verzadigd tegen broom in CCl_4.

Broombepaling:
0,1016 gr. stof gaf 0,0096 gr. AgBr. gev. 4,02 % Br.

Bereiding van copaeendicarboonzuur.

Het zuur werd bereid uit de ester door verzeeping met alkoholische kali.

30 gr. ester werd verzeept met 360 cc. alkohol en 20,2 gr. KOH; 8 uur werd aan een terugvloeikoeler gekookt, daarna de alkohol afgedestilleerd en aangezuurd, het aetherextract gedroogd en het zuur bij 50 à 60° gedroogd in vacuum.

Titratie:
0,1389 gr. zuur verbruikte 10,63 cc. 0,1 N.KOH.
ber. 11,32 cc.

Na twee uur koken met overmaat KOH werd nog 0,36 cc. verbruikt. Het zuur was dus niet geheel verzeept en werd nog 8 uur gekookt met alkoholische kali en op bovenstaande wijze opgewerkt.

Titratie:
0,0982 gr. stof verbruikte 8,62 cc. 0,1 N.KOH. AeG. gev. 114.
ber. 8,69 cc. AeG. ber. 112.

Verhitting van het calciumzout van copaeendicarboonzuur.

5,5 gr. zuur werden geneutraliseerd met 10 % NaOH en omgezet in het calciumzout door toevoeging van $CaCl_2$ oplossing. Het neerslag werd afgefiltreerd, in vacuum gedroogd en daarna in een retort verhit op het zandbad. Bij 300° beginnen water

en oliedruppels te destilleeren. De temperatuur werd langzaam verhoogd tot 400°. Het neutrale gedeelte werd gedestilleerd bij 15 mM.

60—80°	0,2 gr.
80—110°	0,3 gr.
110—150°	1,3 gr.
150—170°	0,3 gr.
rest	0,5 gr.

Geen van deze fracties gaf een gekristalliseerd semicarbazon.

4,5 gr. zuur werd omgezet in het calciumzout en in vacuum verhit, waarbij overdestilleerde van 340—380°. Het neutrale product werd gedestilleerd bij 15 mM.:

70—130°	0,4 gr.
130—140°	0,9 gr.
rest	0,3 gr.

Beide fracties gaven geen gekristalliseerd semicarbazon.

Verhitting van het loodzout.

6,5 gr. zuur werd geneutraliseerd met 10 % NaOH, daarna met loodacetaat het loodzout neergeslagen. Dit werd afgezogen en gedroogd in vacuum.

Het loodzout werd in een zandbad bij 15 mM. gedestilleerd De destillatie begon bij 350° en eindigde bij 400°.

Het neutrale gedeelte werd bij 12 mM. gedestilleerd.

70—85°	0,2 gr.
85—130°	0,1 gr.
130—138°	0,8 gr.
rest	0,2 gr.

Geen der fracties gaf een kristallijn semicarbazon.

Behandeling van het copaeendicarboonzuur met azijnzuuranhydride [1]).

5 gr. zuur werd met 12 cc. azijnzuuranhydride gekookt. Na 2 uur verhitten werd het azijnzuuranhydride in vacuum afgedestilleerd en het residu op 215—240° (thermometer in de vloeistof) verhit. Koolzuurontwikkeling had zoo goed als niet plaats. Daarna werd het gevormde product langzaam afgedestilleerd bij 12 mM. Kp. ± 240°; destillatierest 0,5 gr.

Het destillaat werd nogmaals aan dezelfde bewerking onderworpen bij 10 cM. druk. Bij 240° had geen koolzuurontwikkeling plaats, op 300° verhit werd eveneens geen reactie waargenomen, tenslotte werd de druk verlaagd en afgedestilleerd, rest 0,5 gr.

Na scheiden in zuur en neutraal destilleerde 4 gr. neutraal van 170—200° (12 mM.). (hoofdzaak 185—195°).

Analyse:

0,2101 gr. stof gaf 0,5445 gr. CO_2 en 0,1602 gr. H_2O.

gevonden: 70,69 % C en 8,48 % H.

berekend voor $C_{12}H_{16}O_2$: 69,23 % C en 7,76 % H. anhydride

$C_{11}H_{16}O$: 80,49 % C en 9,85 % H. keton.

Na eenige maanden staan was een weinig gekristalliseerde stof afgescheiden; na toevoeging van laagkokende petroleumaether en langzaam verdampen werd het product grootendeels vast en kon afgefiltreerd worden.

---

[1]) C. R. 144. 1356 Blanc.

Behandeling volgens Dieckmann van Copaeendicarboonzure ester [1]).

a) Bij 5 gr. ester in 8 cc. benzol werd 0,5 gr. natrium gevoegd. Na inwerking op het waterbad was het natrium in een uur opgelost en de kolfinhoud tot een gelatineuze massa geworden.

De xyloloplossing werd met ijswater behandeld; de onveranderde ester bleef daarbij in de xylol laag, die na opnemen in aether met loog en water uitgetrokken werd, waarbij de keto-ester, die een oplosbaar natriumzout gaf, in de waterige oplossing ging. Dit uitschudden werd zoolang voortgezet, tot de xylollaag geen reactie met $FeCl_3$ meer gaf.

De waterige oplossing werd daarna aangezuurd en de keto-ester geextraheerd; na afdampen van de aether bleef 2,5 gr. zuur achter. Voor de verzeeping werd 5 gr. gepoederd KOH opgelost in 5 cc. methylalkohol in de warmte; na afkoeling werd deze oplossing bij het zuur gevoegd. Na drie dagen staan werd de methylalkohol afgezogen, het residu in weinig water opgenomen, aangezuurd en uitgeschud met aether. Na afdampen der aether werd een half uur met 10 % HCl gekookt. Daar $FeCl_3$ nog een sterke kleuring gaf, werd het koken nog twee uur voortgezet en wederom gereageerd met $FeCl_3$ en wederom drie uur gekookt, toen de reactie nog steeds positief uitviel.

Aan het eind van deze drie uur gaf $FeCl_3$ geen sterke kleuring meer. Bij het opwerken werd 0,2 gr. neutraal en 2,5 gr. zuur verkregen.

b) 2 gr. ester werd met 0,2 gr. Natrium en 2 gr. benzol een uur aan een terugvloeikoeler gekookt, tot al het natrium opgelost was. Daarna werd aether en ijswater toegevoegd, met

[1]) B. **27**. 102 (1894).
A. **317**. 27 (1901).

verdund zwavelzuur aan gezuurd en met aether uitgetrokken. Na afdampen der aether gaf het residu sterke kleuring met $FeCl_3$ en werd met 6 cc. 15 % zoutzuur vijf uur gekookt. Het residu reageerde nog met $FeCl_3$ en werd dus nogmaals met zoutzuur vijf uur gekookt. Na opwerken werd 0,9 gr. neutraal verkregen, hetgeen bij 0,7 mM. gedestilleerd werd, Kp. 140—145°.

Analyse:

0,1577 gr. stof gaf 0,3974 gr. CO_2 en 0,1312 gr. H_2O.
gev. C 68,63 % en H. 9,23 %.
ber. voor $C_{11}H_{16}O$: C 80,4 % en H 9,8 %.
$C_{11}H_{22}O_4$: C 66,1 % en H 8,7 %.

Behandeling van copaeendicarboonzure ester met phenylmagnesiumbromide [1].

Bij 10 gr. copaeendicarboonzure ester werd een oplossing van 49,5 gr. broombenzol en 7,6 gr. Magnesium in 158 cc. absolute aether gevoegd, waarbij onder verwarming de tetraphenyl verbinding gevormd werd. Na afloop der reactie, die op het eind ondersteund werd door vier uur koken op het waterbad, werd met zoutzuur behandeld en het aetherextract gescheiden in zuur en neutraal.

Het neutrale reactieproduct werd verzeept om te zien of nog onveranderde ester of gedeeltelijk omgezette dicarboonzure ester aanwezig was.

Titratie:

0,0470 gr. stof verbruikte na 7 uur koken met 0,1683 N.KOH.
0,28 cc 0,1 N. zuur. gevonden 7,5 % ester.

Het neutrale product werd daarna nogmaals met een grignard oplossing van 25 gr. broombenzol 3,8 gr. Mg. en 75 cc.

---

[1]) Wieland. Z. f. Phys. Chem. **161**. 90 (1926).

aether gedurende vier uur aan een terugvloeikoeler op het waterbad verwarmd.

Titratie:

0,2885 gr. stof verbruikte na 8 uur koken met overmaat loog 1,87 cc. 0,1 N.HCl. gevonden 7,6 % onveranderde ester.

Het neutrale gedeelte werd nu verzeept met 5 gr. NaOH in 150 cc alkohol door 12 uur koken. De alkohol werd grootendeels afgezogen en verder door water toevoeging en afdestilleeren verwijderd. Na extractie en scheiden in zuur en neutraal werd verkregen:

17 gr. neutraal Kp. 250° (0,4 mM).

0,9 gr. zuur.

10 gr. copaeen dicarboonzure ester werd op dezelfde wijze met broombenzol en magnesium in reactie gebracht. Na toevoeging van de grignard oplossing werd nu 8 uur gekookt op het waterbad en na het opwerken werd het neutrale gedeelte direct met alkoholische loog verzeept. Op deze wijze werd eveneens 17 gr. neutraal $C_{36}H_{38}O_2$ verkregen.

Analyse:

0,1381 gr. stof gaf 0,4371 gr. CO_2 en 0,0947 gr. H_2O.
gevonden: 86,33 % C en 7,65 % H.
berekend voor $C_{36}H_{38}O_2$: 86,02 % C en 7,61 % H.

Oxydatie van $C_{36}H_{38}O_2$ met CrO_3.

14 gr. van het neutrale product werd op het kokend waterbad met een oplossing van 14 gr. CrO_3 in 10 cc. water en 100 cc. ijsazijn geoxydeerd. Na afloop der toevoeging werd nog drie uur verhit, en ontkleurd met SO_2, daarna de ijsazijn afgezogen. Het residu werd verwarmd met verdund zwavelzuur om de chroomzouten te ontleden. De gevormde producten werden met aether geëxtraheerd en gescheiden in zuur en neutraal.

1,2 gr. zuur.

11,6 gr. neutraal, waarvan 5 gr. overgaat bij 140—170° (12 mM.) en uit benzophenon bestaat. Het onderzoek werd gestaakt daar de proeven over de waterafsplitsing positief verliepen.

Waterafsplitsing van $C_{36}H_{38}O_2$ met ijsazijn.

Voor de water afsplitsing werd vijf uur met ijsazijn gekookt. 2,4 gr. stof, met 10 cc. ijsazijn verwarmd, leverde na opwerken 2,2 gr. Kp. 250—280° (0,3 mM.).

Analyse:
0,2372 gr. stof gaf 0,7803 gr. CO_2 en 0.1610 gr. H_2O.
gevonden: 89,72 % C en 7,54 % H.
berekend voor $C_{36}H_{36}O$: 89,46 % en 7,47% H.

Behandeling met mierenzuur.

2 gr. stof werd met 10 gr. mierenzuur 12 uur gekookt.
De stof mengde zich niet met mierenzuur.

Analyse:
0,1790 gr. stof gaf 0,5650 gr. CO_2 en 0,1254 gr. H_2O.
gevonden: 86,06 % en 7,78 % H.
berekend voor $C_{36}H_{38}O_2$: 86,02 % C en 7,61 % H.

Behandeling met mierenzuur en ijsazijn.

2 gr. stof werd met 10 gr. ijsazijn en 10 gr. mierenzuur 12 uur gekookt. Daarna werd in water uitgegoten, uitgeschud met aether en gewasschen met loog. Na droging van het aetherextract werd de aether afgedampt en het residu in vacuum bij 0,3 mM. gedestilleerd Kp. 240° 1,0 gr.

Analyse:
0,1491 gr. stof gaf 0,5031 gr. CO_2 en 0,0981 gr. H_2O.
gevonden: 92,02 % C en 7,31 % H.
berekend voor $C_{36}H_{34}$: 92,71 % C en 7,29 % H.

De geheele hoeveelheid $C_{36}H_{38}O_2$ werd nu met mierenzuur

en ijsazijn 24 uur gekookt en op deze wijze 8 gr. koolwaterstof verkregen.

Oxydatie van $C_{36}H_{34}$.

8 gr. koolwaterstof werd in 100 cc. ijsazijn bij 10° geozoniseerd gedurende 24 uur. De oplossing ontkleurde broom in CCl_4 niet meer. Er werd nu een 25 % oplossing van CrO_3 in 50 % ijsazijn toegevoegd bij 20°. De ijsazijn werd in vacuum afgezogen; daarna werd met zoutzuur aangezuurd en gescheiden in zuur en neutraal. Op deze wijze werd 4 gr. zuur verkregen, dat over het zilverzout veresterd werd.

De ester werd daarna gedestilleerd bij 0,7 mM.

60—70°	0,6 gr.
70—150°	0,2 gr.
150—180°	0,7 gr.

Omzetting van copaeen dicarboonzure ester met thionylchloride en daarna met broom.

Bij 8 gr. copaeen zuur, in vacuum bij 50° gedroogd, werd 11 gr. thionylchloride en 5 cc. petroleumaether gevoegd en zoolang gekookt tot geen gasontwikkeling meer te zien was; daarna werd de overmaat $SOCl_2$ en de petroleumaether afgezogen.

Men voegde nu 5,5 cc. broom en 2 gr. PBr_3 toe en verhitte op het kokend waterbad 30 uur, goot in heet water uit, waarbij het zuurchloride ontleed werd. Het zuur werd opgenomen in aether en verzeept met 16 gr. bariet in 80 cc. water door 3 uur koken.

Na aanzuren werd geëxtraheerd en werd 7,1 gr. zuur verkregen; dit bevatte echter nog broom, zoodat nu vijf uur met 10 % NaOH op het waterbad gekookt werd. Een qualitatieve broombepaling toonde nog duidelijk broom aan. Na nogmaals vijf uur verwarmen met 10 % loog viel de broombepaling nog steeds positief uit.

STELLINGEN

I

De formule voor het bixine, opgesteld door Vieböck en Faltis moet verworpen worden.

B. **62,** 701 (1929).

II

De metasubstitutie in het aethylphenylmethaantricarboxylaat is een bewijs tegen de afwisselende polariteits theorie in het benzol.

Flürscheim, Holmes. Soc. **131,** 1607 (1928).

III

De experimenten van Pennycuick over het platinasol zijn aan bedenking onderhevig.

Soc. **130,** 2600. **131,** 551 en 2108.

IV

De methode, waardoor Herzenberg en Ruhemann de identiteit der azulenen meenden aangetoond te hebben door de bepaling der absorbtieminima, is niet voldoende.

B. **58,** 2249 (1925).

V

De onderzoekingen van Henderson, M'Nab en Robertson vormen geen bewijs voor de aanwezigheid van copaeen in supaolie.

Soc. **129,** 3077 (1926).

VI

De reactievergelijking, welke Rördam opstelt voor de Waldensche omkeering, wordt niet bevestigd door het experiment.

Soc. **132,** 1283 (1929).

VII.

De proef van Jones is geen criterium voor de zuiverheid van lood.

D. W. Jones. Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 221