Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Koolstofringen met 8, 15 en 30 ringatomen

https://hdl.handle.net/1874/296162

H. A. BOEKENOOGEN

KOOLSTOFRINGEN
MET
8, 15 EN 30
RINGATOMEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXX

KOOLSTOFRINGEN
MET 8, 15 EN 30 RINGATOMEN

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2448 885 4

KOOLSTOFRINGEN
MET 8, 15 EN 30 RINGATOMEN

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 JHR DR B. C. DE SAVORNIN LOHMAN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 7 OCTOBER 1930 DES NAMIDDAGS 4 UUR

DOOR

HENDRIK ALBERT BOEKENOOGEN
GEBOREN TE WORMERVEER

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXX

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

KOOLSTOFRINGEN
MET 8, 15 EN 30 RINGATOMEN

AAN MIJN OUDERS

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid, U, Oud-Hoogleeraren, Hoogleeraren en Lectoren aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, van wie ik onderricht en leiding heb mogen genieten, hiervoor mijn welgemeenden dank te betuigen.

Hierbij wend ik mij in de eerste plaats tot U, Hooggeleerde RUZICKA. Daar gij ten allen tijde voor Uw leerlingen in hun studie met raad en daad klaar staat, heb ik in de jaren, die ik in Uw laboratoria mocht doorbrengen, steeds kunnen profiteeren van Uw rijke kennis en ervaring in de organische chemie. Weest ervan overtuigd, dat Uw leiding een grooten indruk op mij heeft gemaakt, en aanvaardt daarvoor ook op deze plaats mijn hartelijken dank.

Toch ben ik er van doordrongen, hoeveel ik U verschuldigd ben, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, voor het bezielende onderwijs, dat ik in mijn eerste jaren aan de Hoogeschool van U heb mogen ontvangen. Uw colleges hebben een onvervaagbare herinnering bij mij achtergelaten.

Hooggeleerde SCHOORL, Hooggeachte Promotor, ik stel de welwillendheid, waarmede gij erin toegestemd hebt mijn Promotor te willen zijn, en Uw belangstelling in mijn werk op hoogen prijs.

U, Hooggeleerde COHEN, ben ik zeer erkentelijk, voor hetgeen ik van U op college en practicum heb mogen leeren.

Een groot voorrecht reken ik het mij, door U, Hooggeleerde KRUYT, in de problemen der phasenleer en der kolloïdchemie ingeleid te zijn.

Hooggeleerde RUTTEN, door de hulp en de gastvrijheid in Uw laboratorium bij mijn kristallografische studiën ondervonden, gevoel ik mij zeer aan U verplicht.

Moge het den lezer van dit proefschrift niet dadelijk opvallen, dat ik mij ook een leerling van U reken, Zeergeleerde KOLKMEIJER, toch weet ik zeer goed, dat de uren in de krochten van het VAN

'T HOFF-laboratorium doorgebracht, van grooten invloed op mijn wetenschappelijke vorming zijn geweest.

Rest mij ten slotte allen dank te zeggen, die mijn studiejaren in Utrecht en in Zürich tot dien onvergetelijken tijd maakten, waarin de eerste levenswijsheid en ervaring werden verworven; in het bijzonder gedenk ik hierbij het UTRECHTSCH STUDENTEN CORPS, dat, mede dank zij oude tradities, zijn leden jaren van ontwikkeling en jolijt, maar bovenal van goede vriendschap waarborgt.

INHOUD

OVER GROOTE KOOLSTOFRINGEN

Inleiding 1
I - Vorming 6
II - Bestendigheid 8
III - Verbrandingswarmten 9
IV - Vergelijkende Reacties 12
V - Smeltpunten 13
VI - Dichtheden. Het Moleculair-Volumen 16
VII - Brekingsindices. Moleculair-Refractie en Dispersie 20
VIII - Oppervlaktespanning. De Parachoor 41
IX - Röntgenspectrografisch Onderzoek 47
X - Spreidingsproeven 51

DERIVATEN VAN CYCLISCHE KETONEN

I - De Achtring 53
Theoretisch gedeelte
Experimenteel gedeelte

II - De Vijftienring 82
Theoretisch gedeelte
Experimenteel gedeelte

III - De Dertigring 101
Theoretisch gedeelte
Experimenteel gedeelte

Samenvatting 112

GEBRUIKTE LITERATUUR-AFKORTINGEN

A.	(LIEBIG's) Annalen der Chemie.
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
C.	Chemisches Centralblatt.
Ch. W.	Chemisch Weekblad.
C. r.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences à Paris.
Helv.	Helvetica Chimica Acta.
J. de ch. ph.	Journal de chimie physique.
J. Ph. Ch.	Journal of Physical Chemistry.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
M.	Monatshefte für Chemie (Weenen).
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
Rec.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
Tr. Far. Soc.	Transactions of the Faraday Society.
Z. f. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. ano. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. f. Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie.

OVER GROOTE KOOLSTOFRINGEN

INLEIDING

In het jaar 1874 gaf VAN 'T HOFF zijn „Voorstel tot uitbreiding der structuurformules in de ruimte" uit, waarin hij, zooals algemeen bekend is, een model van het koolstofatoom ontwierp, waarin de 4 valenties naar de hoekpunten van een omgeschreven tetraëder gericht zijn. De valenties vormen dus onderling hoeken van 109°28'4. Zoo breidde hij de structuurleer van COUPER en KEKULÉ, die juist in dien tijd zulk een grooten invloed op de organische chemie was gaan uitoefenen, verder uit. Met behulp van dit koolstofmodel, dat spoedig burgerrecht verkreeg, daar het in de meeste gevallen zoo buitengemeen goed voldeed, stelde BAEYER [1]) een tiental jaren later zijn spanningstheorie op. Hij gaf daarbij als tweede postulaat aan, dat bij de verbindingen, waarin de atomen een gesloten keten vormden, welke geniale gedachte wij ook aan KEKULÉ te danken hebben, deze atomen, althans hun middelpunten, in één vlak liggen en de verbindingslijnen der atomen dus regelmatige veelhoeken vormen. Op deze wijze werd de breede opvatting van VAN 'T HOFF weer eenigermate te niet gedaan, daar men zich nu weer gedeeltelijk tot twee dimensies beperkte; toch mogen wij ons niet ontveinzen, dat deze hypothese der organische chemie groote diensten heeft bewezen. BAEYER kwam dus tot de conclusie, dat in deze ringvormige verbindingen de hoeken tusschen de valenties van hun normale waarde 109°28'4 afweken. Daar deze afwijking bij den vijf- en den zesring het kleinst is en juist deze ringsystemen het best en het meest bekend waren, meende hij, dat de grootte der afwijking van den normalen hoek in hoofdzaak de bestendigheid, alsook de vorming van ringsystemen beheerschte. Inderdaad waren de toenmaals bekende feiten over de cyclische verbindingen in overeenstemming met deze theorie, hoewel er omgekeerd na dien tijd vele tegenstrijdigheden bekend geworden zijn [2]).

1) BAEYER, B. **18**, 2277 (1885). B. **23**, 1272 (1890).

2) Zie een samenvatting hiervan bij W. BRUGGER, Diss. E. T. H. ZÜRICH, 1926.

BAEYER's theorie heeft een krachtigen stoot aan de ontwikkeling van de chemie der isocyclische verbindingen gegeven. Speciaal een groot aantal derivaten van cyclo-propaan, -butaan en -pentaan werden aan de steeds groeiende lijst van organische verbindingen toegevoegd en over het algemeen gaven deze steun, althans in qualitatieven zin, aan de spanningstheorie. BAEYER voerde nl. als bewijs voor de juistheid van zijn hypothese energetische verhoudingen aan en wilde deze qualitatief en ook zoo mogelijk quantitatief, (cf. de latere pogingen van INGOLD en medewerkers [1])) als maat der spanning gebruiken. Voor de bepaling van deze energieverhoudingen komen in aanmerking:

1°: de directe bepaling van het energiegehalte, wat dus neerkomt op de meting der verbrandingswarmte, daar die van andere reactiewarmten, door het langzame verloop der meeste organische reacties, practisch zeer moeilijk of in 't geheel niet uit te voeren zal zijn,

2°: meer qualitatief de grootere of geringere gemakkelijkheid, waarmede cyclische verbindingen zich vormen en openen.

Een groote moeilijkheid is echter, dat de bovengenoemde eigenschappen niet parallel loopen, waarop RUZICKA en BRUGGER reeds uitvoerig gewezen hebben.

Zoo is b.v. de dubbele binding, die BAEYER zeer consequent als „tweering" opvatte, wat betreft hare altijd even gemakkelijke vorming, in flagrante tegenspraak met de theorie en bewijst duidelijk, dat een sterke afbuiging van de valenties nog niet een beletsel voor de vorming van zulk een koolstofbinding behoeft te wezen.

Een uitvloeisel van de spanningstheorie was, dat men meende, dat ringen, door vele atomen gevormd, niet gemakkelijk te vormen en onbestendig zouden zijn. Nu waren inderdaad tot voor kort alleen maar koolstofringen met zeven en acht ringatomen bekend en vormden deze zich bij de verschillende bekende wijzen van ringsluiting aanmerkelijk moeilijker, dat wil zeggen in slechter opbrengst, dan de ringen uit vijf en zes atomen bestaande. Dit was een grooten steun voor de spanningstheorie, te meer, omdat de pogingen om een negenring te vormen, namelijk om cyclo-nonanon door destillatie van het calciumzout van sebacinezuur te bereiden,

1) INGOLD en medewerkers. Vele verhandelingen in Soc. 1915 tot heden. Zie ook HÜCKEL, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie. Berlin 1927, pg. 68 e.v.

weinig geslaagd waren [1]) en het ook DIECKMANN [2]) niet gelukt was, om uit het reactieproduct ontstaan door inwerking van natriumaethylaat op sebacinezuren ester eenige cyclische verbinding te verkrijgen. Tegelijkertijd was men van meening, dat nu deze ringen zich zoo moeilijk vormden, ook of juist hun bestendigheid zeer gering moest zijn.

Het gelukte echter RUZICKA de laatste 5 jaren ringsystemen van 9 tot en met 34 koolstofatomen te maken, nadat hij eerst in civeton en muscon in de natuur voorkomende verbindingen met ringen van 17 en 15 koolstofatomen had gevonden en hiervan de constitutie als zijnde gesloten ringen zonder twijfel vastgesteld [3]). Deze verbindingen vormen zich weliswaar niet zeer gemakkelijk (geringe opbrengsten), maar blijken daarentegen uitermate stabiel te zijn. Zoo werden bijvoorbeeld de koolwaterstoffen zelfs door 7 à 8 uur verhitten met joodwaterstofzuur en roode fosfor niet aangetast [4]).

Het is dus noodzakelijk, dat de spanningstheorie thans meer met deze feiten in overeenstemming gebracht wordt. Er zijn echter reeds lang veranderingen voorgesteld: zoo heeft b.v. SACHSE [5]) onder behoud van het koolstofmodel van VAN 'T HOFF de voorwaarde, dat de koolstofatomen in één vlak zouden moeten liggen, laten vallen en „spanningsvrije" modellen geconstrueerd van den zesring. Het zijn de twee bekende vormen: de ééne bewegelijk met de symmetrie-elementen der rhombisch-pyramidale klasse, de andere star, en wel ditrigonaal-skalenoëdrisch [6]). Er wordt dan ook tegenwoordig aan den ruimtelijken bouw van het cyclo-hexaan niet meer getwijfeld. Zoowel de onderzoekingen van HÜCKEL over de

---

1) ZELINSKY, B. **40**, 3277 (1907). WILLSTÄTTER en KAMETAKA, B. **40**, 3876 (1907). Cf. de critiek hierop van RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 389 (1926).

2) DIECKMANN, A. **317**, 49 (1901).

3) RUZICKA en medewerkers, Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes, Helv. **9** (1926) en volgende jaargangen.

4) Cf. pag. 8.

5) SACHSE, B. **23**, 1363 (1890); Z. f. Ph. Ch. **10**, 203 (1892); **11**, 185 (1893).

6) Er zijn nooit kristallografische metingen van het cyclo-hexaan gepubliceerd, hetgeen toch zeker interessant zou zijn, ofschoon het de vraag is, of deze ons ook maar eenig uitsluitsel over den bouw van het cyclo-hexaanmolecuul zouden geven.

stereoisomerie van de dekalinen, de hydrindanen en de deka-hydrochinolinen en iso-chinolinen, als die van BÖESEKEN over de reacties van de cyclische diolen met boorzuur en aceton, hebben ons inzicht daaromtrent vasten grond gegeven.

Hiermede zijn ook niet in tegenspraak de resultaten van het röntgenspectrografisch onderzoek van benzol en derivaten. Zoo vindt wel is waar Mrs LONSDALE [1]) zeer duidelijk, dat bij het hexamethyl-benzol de 12 koolstofatomen in één vlak liggen, maar is het toch immers zeer waarschijnlijk, dat benzol met zijn gering aantal waterstofatomen en daardoor zijn andere inwendige koolstofbinding, een andere structuur heeft dan het verzadigde cyclohexaan. Wij mogen daarom naar onze gevoelens den bouw van benzol en derivaten, zooals die hier gevonden is, niet op de alicyclische verbindingen toepassen.

De ideeën van SACHSE zijn in later jaren uitgebreid door MOHR [2]), die, ook op geometrische wijze, spanningsvrije modellen van cycloheptaan en cyclo-octaan calculeerde en verder nog een spanningsvrij cyclo-nonaan-model vermeld. Hij legt er den nadruk op, dat uit het diamantrooster, zooals dit door röntgenografische onderzoekingen in overeenstemming met het model volgens VAN 'T HOFF gevonden is, alle ringen met een even aantal koolstofatomen te snijden zijn. De ringen met een oneven aantal atomen geven aanleiding tot zeer ingewikkelde berekeningen, maar zij zijn in verschillende vormen mogelijk, zooals men door probeeren met nikkelen modellen gemakkelijk kan aantoonen. Al deze modellen gaan uit van de vaste waarde 109°28′ voor den hoek tusschen de valenties, die de koolstofatomen onderling verbinden, en in hoeverre dit juist is, valt op het oogenblik nog niet te zeggen.

En behalve dat wij de voorwaarde, dat de atomen, die den ring vormen, in één vlak liggen, bij cyclo-hexaan en hoogere ringhomologen moeten laten vallen, kunnen wij ook een cirkelvorm bij deze verbindingen reeds bij oppervlakkige beschouwing niet volhouden. Bij een reeks van grooter wordende regelmatige veelhoeken toch, zooals de ringverbindingen volgens de hypothese van BAEYER zouden moeten zijn, blijkt de afstand tusschen 2 overstaande hoek-

1) KATHLEEN LONSDALE, Tr. Far. Soc. **24**, 352 (1929).

2) MOHR, J. pr. Ch. (2), **98**, 315 (1918); id, **103**, 316 (1922); id, **107**, 391 (1924).

punten snel toe te nemen. Rekenen wij de zijde van die veelhoeken groot 1.54 Å, hetgeen volgens de metingen van BRAGG en anderen de afstand tusschen de kernen van 2 naburige koolstofatomen is, dan wordt die afstand voor den 5-, 6-, 7-, 8-, 15-, 17-, en 30-ring, respectievelijk 2.62, 3.08, 3.54, 4.02, 7.40, 8.38 en 14.74 Å. Bij grootere ringen zou dus steeds een grootere „leege ruimte" in het midden ontstaan. Moge dit reeds onwaarschijnlijk lijken, de dichtheden zouden dan tevens bij een dergelijke homologe reeks snel moeten afnemen, wat blijkens de experimenteele gegevens niet het geval is, daar deze daarentegen eerder tot een limiet schijnen te naderen [1]).

Hierdoor wordt het vermoeden gerechtvaardigd, dat nu wij de hoogere cyclische verbindingen niet als „cirkelvormige ringen" kunnen beschouwen, zij een meer langwerpigen bouw bezitten. Dit verder uitwerkende, komt men tot een „lusvorm", zoodat de hoogere cyclische koolwaterstoffen dus zouden bestaan uit twee parallele koolstofketens met verbonden uiteinden. Deze zijn derhalve te vergelijken met de alifatische verbindingen, waarvan wij thans vrij zeker weten, zoowel uit de metingen van monomoleculaire laagjes (LANGMUIR, ADAM), als uit de onderzoekingen met behulp van röntgenstralen uit het laboratorium van BRAGG [2]), dat deze uit parallele ketens bestaan [3]).

RUZICKA [4]) heeft nu reeds tot staving van dit vermoeden het moleculair-volumen en de proeven van BÜCHNER, KATZ en SAMWEL over spreiding van cyclische ketonen op water, gebruikt.

De hypothese, dat de cyclische verbindingen uit twee parallele ketens bestaan, doen in de eerste plaats een „oscillatie" van zijn

---

1) Cf. pag. 16.

2) ALEX MÜLLER, Soc. **123**, 2044 (1923); Soc. **127**, 599 (1925); Proc. Roy. Soc. A. **120**, 437 (1928).

3) Wij meenen hier de opvatting van de zoogenaamde opencyclische, d.w.z. spiraalvormige ketens buiten beschouwing te kunnen laten. Deze voorstelling, die KRAFFT (Lehrbuch, 4e druk, 1905, pg. 389) aannam en die ook in den laatsten tijd nog voorvechters vindt op grond van speciale eigenschappen van elk 5e koolstofatoom, (LEE, Tr. Far. Soc. **23**, 630 (1927), LEE en VAN RYSSELBERGHE, J. ph. Ch. **33**, 1543 (1929), FULTON en LEE, Soc. 1930, 1057) is aanmerkelijk minder gefundeerd dan de op exacte metingen berustende voorstelling van zig-zag-vormige ketens.

4) RUZICKA, Ch. W. **25**, 614 (1928).

eigenschappen, zooals ook dikwijls bij de alifatische homologe reeksen voorkomt, verwachten. Wij hebben immers toch eigenlijk met twee reeksen te maken, een even en een oneven, daar een regelmatige verlenging van zulk een „lusvormig" molecuul steeds twee CH_2-groepen noodig heeft.

Voor den afstand tusschen de assen van twee naburige alifatische ketens vindt MÜLLER [1]) 4.48 en 4.97 Å. Stellen wij nu den afstand tusschen de „lange einden" van ons cyclisch koolwaterstofmodel ongeveer even groot, dan zien wij, dat circa 3 koolstofatomen noodig zijn om de uiteinden te overbruggen. De lagere leden van de reeks hebben dus nog een min of meer cirkelvormige structuur en eerst bij de hoogere homologen, zoo ongeveer vanaf den twaalfring, kan men zich voorstellen, dat de ringvorm meer lusvormig wordt, hoewel zulke beschouwingen natuurlijk nog zeer speculatief zijn. Ter verdere ontwikkeling van onze voorstellingen over groote koolstofringen, meenden wij het van belang een overzicht te geven van de eigenschappen van deze klasse van verbindingen, voor zoover zij thans bekend zijn, waartoe de samenvatting in de volgende hoofdstukken dient.

I — DE VORMING VAN CYCLISCHE VERBINDINGEN

De cyclische ketonen worden volgens RUZICKA [2]) bereid door droge destillatie van bepaalde zouten van poly-methyleen-dicarboonzuren. Hem bleek daarbij, dat de opbrengst bij grooter wordenden ring na den zesring steeds afneemt om bij den tienring een minimum te bereiken en daarna bij grootere ringen ongeveer constant te blijven. Deze opbrengst bedraagt dan steeds slechts enkele procenten van de theoretische hoeveelheid ten opzichte van het dicarboonzuur, is echter bij den 29-ring nog steeds van dezelfde grootte [3]), zoodat er dus klaarblijkelijk voorloopig geen eind is aan de mogelijkheid om grootere cyclische ketonen te vormen.

Van groot belang bij de cyclisaties is het metaal, met behulp waarvan men de synthese uitvoert. Zoo vond RUZICKA, dat het tho-

---

1) MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A. **120**, 437 (1928).
2) RUZICKA, STOLL en SCHINZ, Helv. **9**, 249 (1926).
3) RUZICKA, STOLL en SCHINZ, Helv. **11**, 1174 (1928).

rium, dat zich bij de vorming van de groote koolstofringen zoo zeer van waarde heeft getoond, bij de bereiding van cyclo-pentanon uit adipinezuur tot een veel geringere opbrengst leidt dan het calcium, dat daarentegen voor de andere ringvormingen weer veel minder geschikt of zelfs volkomen onbruikbaar is [1]).

Bij deze cyclisaties ontstaan als bijproducten onder andere ringverbindingen met het dubbele aantal koolstofatomen [2]). Zoo ontstaat bijvoorbeeld naast het cyclo-octanon het cyclo-hexadecaan-dion-1,9, en naast het cyclo-pentadecanon het cyclo-triakontaan-dion-1,16. Merkwaardigerwijze gelukt het niet om bij de cyclisatie van adipinezuur het dekaan-dion-1,6 aan te toonen [3]), wat waarschijnlijk in verband staat met de moeilijke vorming van den tienring.

DEMJANOW en WALLACH hebben door inwerking van salpeterigzuur op cyclische methyl-aminen met 3- tot 7-ring de cyclische alcoholen met één koolstofatoom meer in den ring bereid. Zulk een ringverwijding hebben RUZICKA en BRUGGER [4]) op het cyclo-octyl-amine toegepast en aldus cyclo-nonanol gevormd. Zij vonden echter, dat ook hier, in vergelijking met de ringverwijding van zes- tot zevenring, de vorming van negen- uit achtring veel minder vlot verloopt, maar wijzen er tegelijkertijd tevens op, dat ook de overgang van vier- in vijfring volgens deze methode slechts onvolledig gelukt, zoodat wij aldus nog geen beslissend oordeel over de gemakkelijkheid van vorming van zekere ringsystemen mogen vellen. Toch schijnt, zeer in het algemeen, dat een tienring wel ongeveer het moeilijkst wordt gevormd.

Een synthese van een groote heterocyclische verbinding is door KERSCHBAUM [5]) beschreven, namelijk van het lacton van het pentadecanol-15-carboonzuur-1 door koken van broompentadecylzuurzilver in xylol. De moeilijke vorming blijkt ook hier, daar hij maar in kleine hoeveelheid een ringverbinding vermocht te isoleeren, die zelfs nog zeer onzuiver was. Wel dienen wij hier nog te wijzen op

---

1) RUZICKA, BRUGGER, PFEIFFER, SCHINZ en STOLL, Helv. **9**, 505 (1926).
2) RUZICKA, BRUGGER, SEIDEL en SCHINZ, Helv. **11**, 496 (1928).
3) Persoonlijke mededeeling van Prof. RUZICKA.
4) RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 399 (1926).
5) KERSCHBAUM, B. **60**, 902 (1927).

de synthese van groote hetero-ringen door ringverwijding van koolstofringen. Zoo verkregen RUZICKA en STOLL [1]) cyclische lactonen door oxydatie van cyclische ketonen met 13 tot 17 koolstofatomen in een opbrengst van ongeveer 50 %. Ook mocht het RUZICKA [2]) en ons [3]) gelukken om uit cyclische ketonen met 8, 15 en 17 koolstofatomen door omzetting van hun oximen volgens BECKMANN in goede opbrengst R-α-keto-iminen met één ringatoom meer te bereiden.

II — DE BESTENDIGHEID VAN CYCLISCHE VERBINDINGEN

De spanningstheorie van BAEYER is voor een groot gedeelte gebaseerd op de stabiliteit van den vijf- en den zesring in vergelijking met den drie- en den vierring. Weliswaar was ook toentertijd reeds de zevenring bekend, maar men heeft ten onrechte uit de weinige gegevens gemeend te mogen opmaken, dat zijn stabiliteit geringer was dan die van den zesring. RUZICKA [4]) heeft na zijn synthetische bereiding van groote ringen dadelijk op de groote bestendigheid daarvan gewezen. Zoo verhitte hij de cyclische koolwaterstoffen urenlang met rookend joodwaterstofzuur en fosfor bij 250°, zonder dat hij daarbij eenige verandering kon constateeren. Ook de cyclische ketonen verdroegen, dat zij met geconcentreerd zoutzuur in toegesmolten buizen op 180—190° werden verhit, waarbij geen andere reactie optrad dan eenige verkoling en een slechts geringe omzetting tot hoogermoleculaire verbindingen, terwijl door zulk een behandeling de lagere cyclische ketonen opengesplitst worden. Verder berichten RUZICKA en STOLL [5]), dat de cyclische lactonen met veel ringatomen merkwaardig bestendig zijn tegenover de -, δ- en ζ-lactonen, die zich zeer gemakkelijk laten verzeepen.

En daar dus nog geen methode geslaagd is, om deze cyclische verbindingen tot alifatische af te breken, die niet den drie- en den vierring openen, mogen wij ook hieruit wel besluiten, dat de groote ringen spanningsvrij zijn.

---

1) RUZICKA en STOLL, Helv. **11**, 1159 (1928).
2) RUZICKA, Helv. **9**, 230 (1926).
3) Cf. pg. 78.
4) RUZICKA en medewerkers, Helv. **9**, 504 (1926).
5) RUZICKA en STOLL, Helv. **11**, 1161 (1928).

III — VERBRANDINGSWARMTEN

De quantitatieve bepaling van den energieinhoud van de cyclische verbindingen is van zeer groot belang, daar zij ons veel leert omtrent de juistheid van de spanningstheorie. Hiervoor komt in de eerste, zoo niet in de eenige, plaats de verbrandingswarmte in aanmerking. Van verschillende verbindingen met een drie- tot een zevenring zijn deze reeds gemeten en HÜCKEL[1]) heeft deze bepalingen gebruikt om aan te toonen, dat inderdaad de drie- en de vierring „spanning" bezaten en de grootere niet. Hiertoe rekende hij van de koolwaterstoffen de moleculaire verbrandingswarmte uit en deelde deze door het aantal koolstofatomen. Hierbij blijkt het, dat deze moleculaire verbrandingswarmte per methyleengroep van de dubbele binding via den drie- en den vierring afneemt om bij de grootere ringen een constante waarde te bereiken, die ongeveer 158 kcal, dus vrijwel gelijk aan de waarde van de alifatische CH_2-groep is. Zoo toonde hij aan, dat de kleinere ringen een grooteren energieinhoud hadden dan de grootere, terwijl SACHSE[2]) reeds had bewezen, dat van de ringen tot aan den vijfring, die modellen de geringste spanning hebben, waarbij de atomen in één vlak liggen. Daarentegen kan men van de grootere ringen volkomen spanningsvrije vormen construeeren, wanneer de atomen niet in één vlak liggen, en men ziet dan, dat juist die modellen, waarbij zij wel in één vlak liggen, met grooter wordend ringatoomaantal steeds een grootere spanning krijgen. Op deze wijze gelukte het HÜCKEL een fraai bewijs te leveren, dat de grootere ringen spanningsvrij zijn en dus hierbij de ringatomen niet in één vlak liggen.

Het was nu van zeer groot belang om ook de verbrandingswarmten van de groote koolstofringen te bepalen, waarmede, op verzoek van Prof. RUZICKA, Prof. Dr. P. SCHLÄPFER te Zürich zich heeft belast. Deze metingen deelen wij, daar zij nog niet elders gepubliceerd zijn, alvast hier mede.

In tabel I vinden wij de bepalingen van den heer SCHLÄPFER per gram stof aan de lucht gewogen. De verschillende bepalingen ver-

---

1) HÜCKEL, B. **53**, 1281 (1920). Zie ook HÜCKEL, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie. Berlin 1927.

2) SACHSE, Z. f. Ph. Ch. **10**, 203 (1892).

schillen onderling niet meer dan 1—2 °/₀₀. Hieruit zijn de moleculaire verbrandingswarmten berekend door multiplicatie met het moleculairgewicht, welke aangevuld zijn met de getallen voor 5, 6- en 7-ring aan LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH ontnomen (Tabel II).

TABEL I

VERBRANDINGSWARMTEN van cyclische verbindingen (per gram in lucht gewogen) bepaald door Prof. P. SCHLÄPFER te Zürich.

	Afzonderlijke bepalingen.			Gem.:
cyclo-octaan	11.176	11.186	11.191	11.184
cyclo-octanon	9.141	9.135	9.131	9.136
cyclo-pentadecaan	11.143	11.146	11.156	
	11.159	11.159		11.153
cyclo-pentadecanon	10.021	10.032		10.027
cyclo-heptadecaan	11.153	11.159	11.175	11.162
cyclo-heptadecanon	10.141	10.145	10.150	
	10.153			10.147
cyclo-heptadecenon (civeton)	10.014	10.015		10.015

TABEL II

Moleculaire verbrandingswarmten van koolwaterstoffen en ketonen.

cyclo-pentaan	784.6		cyclo-pentanon	682.8	
		156.0			
cyclo-hexaan	940.6		cyclo-hexanon	—	157.5
		148.3			
cyclo-heptaan	1088.9		cyclo-heptanon	997.8	
		164.1			154.2
cyclo-octaan	1253		cyclo-octanon	1152	
		158.9			156.6
cyclo-pentadecaan	2344		cyclo-pentadecanon	2248	
		158.5			155.5
cyclo-heptadecaan	2661		cyclo-heptadecanon	2559	
Gem.:		156.4			156.3

De verschillen tusschen de opeenvolgende termen van de beide homologe reeksen zijn niet zeer constant. Wij vinden hier echter ook geen oscillatie, zooals door VERKADE [1]) bij de reeks der dicarboonzuren gevonden is. Het gemiddelde verschil tusschen den 5- en den 17-ring is voor de koolwaterstoffen, zoowel als voor de

1) VERKADE, HARTMAN en COOPS, Rec. **45**, 373 (1926).

ketonen 156.3—156.4 in volkomen overeenstemming met de waarden voor de methyleengroep door VERKADE in de reeks der dicarboonzure methylesters [1]) en der alifatische alcoholen [2]) gevonden.

Ter aanvulling van den tabel van HÜCKEL [3]) hebben wij ook nog de moleculaire verbrandingswarmte voor den gasvorm berekend (Tabel III). Hiervoor moesten wij de mol. verdampingswarmte kennen, welke wij in navolging van HÜCKEL volgens den regel van TROUTON berekenden. Daarbij vinden wij voor:

cyclo-octaan	(T_s ca 425°)	9 kcal
cyclo-pentadecaan	(T_s ca 550°)	12 kcal
cyclo-heptadecaan	(T_s ca 575°)	12 kcal
cyclo-triakontaan	(T_s ca 700°)	15 kcal

TABEL III

Aantal C-atomen	Mol. verbr. wa. gasvormig	△	verbr. warmte per CH_2	afwijking v/d valentiehoek.
2	340		170	54° 44′
3	505.4		168.5	24° 44′
4	662.5		165.6	9° 44′
5	797		159.4	0° 44′
6	950	153	158.3	0°
7	1103	153	157.6	0°
8	1262	159	157.8	0°
15	2356	156	157.1	0°
17	2673	158.5	157.2	0°

Door additie van deze getallen bij de uit bijgaande verbrandingswarmten per grammolecuul berekende verbrandingswarmten vinden wij de M.V. voor den gasvorm en wanneer wij deze waarde deelen door het aantal methyleengroepen de M.V. per CH_2-groep (Tabel III). Het blijkt nu, dat na dalende waarden van tweering tot zesring inderdaad deze grootheid voor de spanningsvrije ringen

1) VERKADE, COOPS en HARTMAN, Rec. **45**, 585 (1926).
2) VERKADE en COOPS, Rec. **46**, 903 (1927).
3) HÜCKEL, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, pg 11.

constant blijft, nl. 157.6 met als grootste afwijking 0.7 kcal = 5 °/₀₀. Nu ligt deze waarde wel even buiten den foutengrens van de bepaalde verbrandingswarmten, maar wij moeten bedenken, dat wij voor de verdampingswarmte een maar weinig bekende correctie hebben aangebracht. Zoo meenen wij dus door deze getallen nog een fraaie aanvulling van de beschouwingen van HÜCKEL gegeven te hebben, en kunnen dit als een duidelijk bewijs voor den ruimtelijken bouw van de groote ringsystemen aannemen, in volkomen overeenstemming met de andere bekende feiten omtrent deze reeks van verbindingen.

IV — VERGELIJKENDE REACTIES VAN CYCLISCHE VERBINDINGEN

De stabiliteit van den grooten ring in cyclische verbindingen maakt het mogelijk, dat niet alleen de chemische functies normaal reageeren, maar ook dat zulke stoffen gemeenlijk zeer bestendig zijn en aldus de weg gebaand is tot een uitgebreide nieuwe klasse van verbindingen.

Toch bestaat er wel eenig verschil in de reactiesnelheden onder de ringen van ongelijke grootte. Zoo wees WALLACH er reeds op [1]), dat de gemakkelijkheid, waarmee de dibenzylideenverbindingen van cyclische ketonen zich vormen, van cyclo-pentanon tot cyclo-octanon regelmatig afneemt. Ook RUZICKA en BRUGGER [2]) vermelden, dat de reactiesnelheid van cyclische ketonen met bisulfietoplossingen van zes- tot negenring vermindert.

Deze mededeelingen zijn slechts van qualitatieven aard. Als eenig quantitatief onderzoek ter vergelijking van de cyclische verbindingen onderling in verband met de grootere ringen, is het werk van BUYS [3]) bekend, die de reactiesnelheid van verschillende ketonen, waaronder ook alifatische, met hydroxyl-amine heeft gemeten. BUYS bouwde hierbij voort op de metingen van PETRENKO-KRITSCHENKO [4]), die een groote reactiesnelheid bij den zesring vond, een

---

1) WALLACH, A. **353**, 331 (1907).
2) RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 396 (1926).
3) BUYS, Dissertatie Utrecht 1930.
4) Zie de literatuuropgaven bij BUYS, l.c. pg. 3 e.v.

geringere bij den vijfring en een nog kleinere bij den zevenring. Hij grondde de verklaring hiervan op stereochemische overwegingen in verband met de spanningstheorie van BAEYER en voorspelt dan ook, dat cyclo-octanon waarschijnlijk nog langzamer zal reageeren dan cyclo-heptanon.

BUYS vindt in volkomen overeenstemming met PETRENKO-KRITSCHENKO, dat inderdaad cyclo-hexanon zeer snel met hydroxyl-amine reageert, dat de reactiesnelheid van cyclo-pentanon iets grooter is dan die van cyclo-heptanon en dat deze van dezelfde orde van grootte is als van de alifatische methylketonen $CH_3CO(CH_2)_xCH_3$, waarbij x varieerde tusschen 0 en 13. Het cyclo-octanon reageert ongeveer half zoo snel, evenals de alifatische ketonen, wier carbonylgroep meer naar het midden van het molecuul verschoven is. Daarentegen is de reactiesnelheid van het cyclo-pentadecanon ongeveer even groot als die van cyclo-pentanon en cyclo-heptanon.

Over den bouw van de cyclische ketonen zeggen deze feiten nog zeer weinig. Toch moeten wij het merkwaardige feit in het oog houden, dat cyclo-pentadecanon veel vlotter reageert dan de ketonen, wier carbonylgroep blijkbaar door de langere zijketens in hare reactie belemmerd wordt. De veronderstelling, dat wellicht de keto-groep bij de hoogere cyclische ketonen aan de „korte zijde" van het molecuul (zie pagina 5) zit, is in verband met dit ééne feit nog wel wat te gewaagd. Wij moeten er namelijk toch wel aan denken, dat de resultaten van verschillende reacties, zelfs niet qualitatief, onder elkaar overeenkomstig behoeven te zijn.

V — SMELTPUNTEN

Bij het beschouwen van de smeltpunten van homologe alifatische reeksen, vinden wij bijna steeds een oscilleerende getallenreeks, waarop reeds door verschillende onderzoekers, en wel het eerst door VON BAEYER [1]), gewezen is. Wanneer wij b.v. de normale vetzuren, de dicarboonzuren, hun esters of de polymethyleenglykolen nagaan, dan vinden wij steeds weer die zig-zagvormige lijn, die eerst bij de hoogere homologen van zulk een reeks in een vloeiende

1) VON BAEYER, B. **10**, 1286 (1877).

curve overgaat. Wij vinden dit ook bij de alifatische koolwaterstoffen, zooals ons bijgaande figuur leert [1]); van de ketonen zijn

TABEL IV

SMELTPUNTEN van alifatische en cyclische koolwaterstoffen en ketonen.

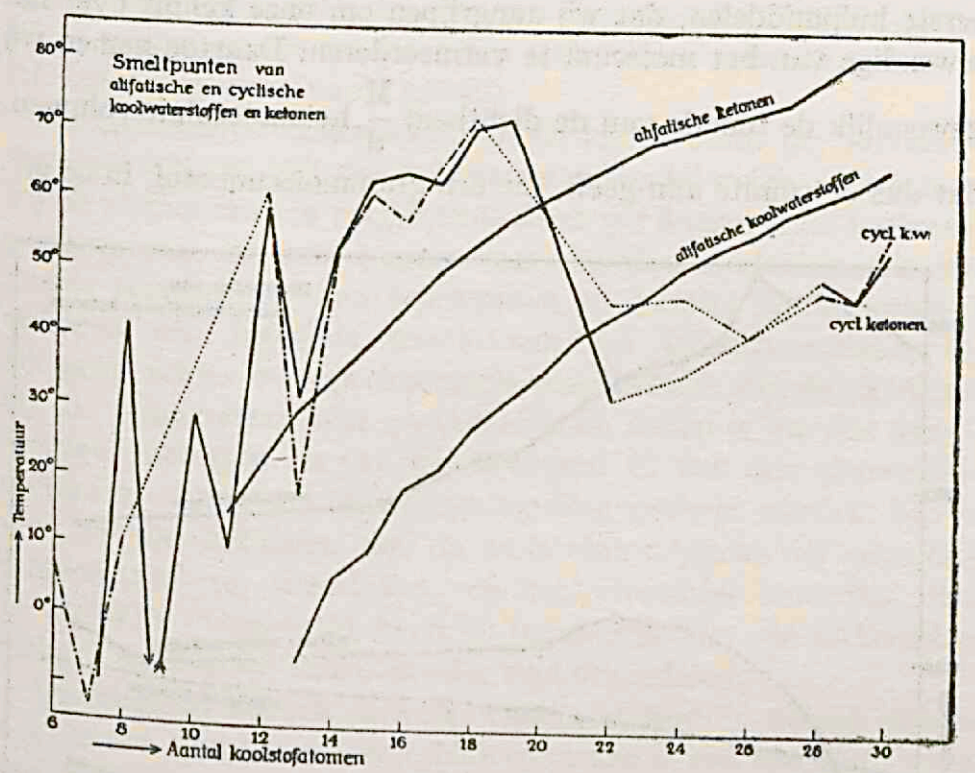
Aantal C-atomen.	Alifat. K.W.	Alif. keton.	Cyclische koolwaterstof.	Cyclisch keton.
5	—	—	–80° vloeibaar	–80° vl.
6	—	—	6—7	–45
7	—	—	–13—–12	vl., bij 80° krist.
8	—	—	$9\frac{1}{2}$—$11\frac{1}{2}$	41—42
9	—	—	—	vloeibaar
10	—	—	—	28—29
11	—	15	—	9—10
12	—	—	60—61	59
13	–6	30	17—18	32
14	6	—	52—53	52—53
15	10	40	60—61	63
16	19	—	56—57	63—64
17	22	50	64—65	63
18	28	—	72	71
19	32	58	—	72
20	36	—	—	58—59
21	41	—	—	45—46
22	44	—	45—46	30—32
23	47	69	—	—
24	51	—	46—47	35—36
25	54	—	—	—
26	56	—	41—42	41—42
27	59	75	—	—
28	61	—	47—48	50
29	63	82	47	45—47
30	66	—	55—56	53—54
31	68	82	—	—
32	70	—	—	—

slechts enkele met een oneven aantal koolstofatomen bekend, zoodat wij door de smeltpunten hiervan dadelijk een vloeiende lijn kunnen trekken.

De reeks van ringhomologen vertoont echter een geheel ander

1) De curve is hier begonnen met C 13; men zie voor de lagere homologen de figuur bij LEE en VAN RYSSELBERGHE, J. Ph. Ch. **33**, 1551 (1929).

verloop. Reeds RUZICKA en STOLL [1]) hebben op een zeer geringe oscillatie bij de smeltpunten, kookpunten en dichtheden van de cyclische lactonen gewezen. Maar wanneer wij de smeltpunten van de ketonen met 5 tot 30 koolstofatomen beschouwen, dan treft ons direct, dat deze al zeer onregelmatig verloopen. Bij de lagere ver-



bindingen vinden wij, dat die met een even aantal koolstofatomen veel hooger smelten dan diegene met een oneven aantal; daarna, bij de ketonen C_{14} tot C_{18}, zijn de verschillen minder evident en ongelijkmatiger; vervolgens dalen de smeltpunten tot een lager niveau en toonen een hoogst onregelmatig verloop in tegenstelling met de alifatische verbindingen. Van de cyclische koolwaterstoffen zijn voorloopig nog niet zoovele bekend, maar ziet men toch reeds duidelijk de analogie met de curve der cyclische ketonen. In hoeverre deze smeltpunten thans nog door onzuiverheden met fouten behept zijn, valt niet te zeggen [2]).

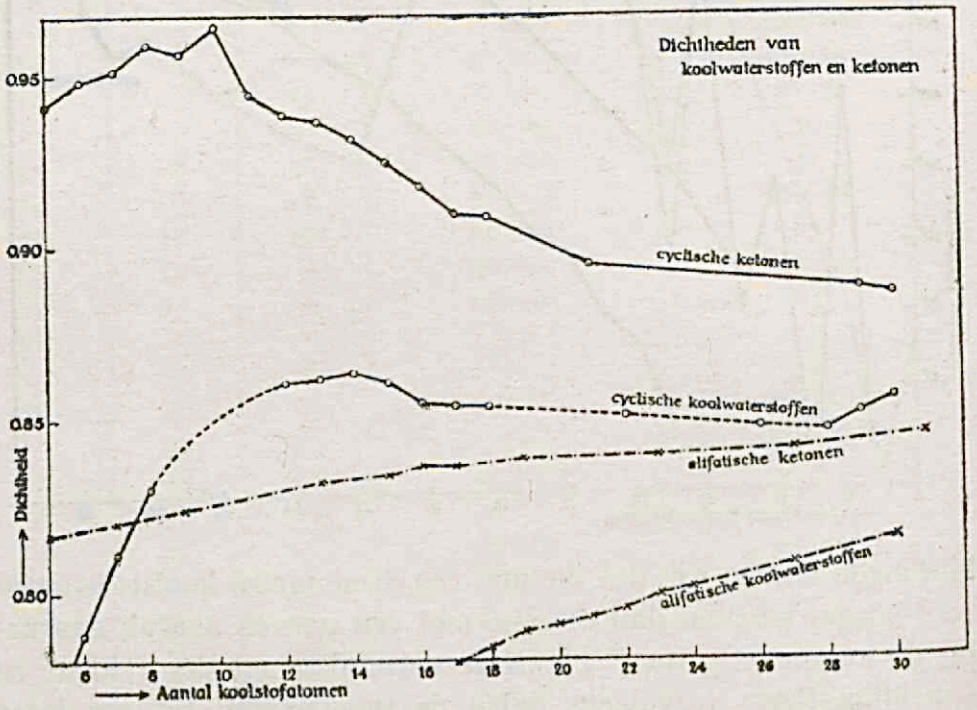
---

1) RUZICKA en STOLL, Helv. **11**, 1162 (1928).

2) Men zie verder de verhandeling van RUZICKA en medewerkers, Helv. **13** (1930) ter perse.

VI — DICHTHEDEN. HET MOLECULAIR-VOLUMEN

De dichtheid geeft ons uitsluitsel over de ruimte, die het molecuul inneemt. En daar van vloeistoffen deze grootheid gemakkelijk en vlug te bepalen is, is het bij dezen aggregaattoestand één van de eerste hulpmiddelen, dat wij aangrijpen om onze kennis over het inwendige van het molecuul te vermeerderen. Daartoe nemen wij gewoonlijk de functie van de dichtheid $\frac{M}{d}$, het moleculair-volumen, dat dus de ruimte aan geeft, die een grammolecuul stof, in cc uit-



gedrukt, inneemt. Reeds vele onderzoekers, waarvan één van de eersten KOPP is geweest, hebben getracht langs dezen weg iets meer over de structuur van de materie te weten te komen.

Terwijl het volumen der gassen, tenminste in groote verdunningen, van het aantal en niet van den aard der moleculen invloed ondervindt, wordt daarentegen het volumen der vloeistoffen en ook der vaste stoffen wel meer of minder door den aard der moleculen bepaald. Men ziet hier zelfs een additieve eigenschap in, zoodat, wanneer men den invloed van alle eigenschappen van het

molecuul op het volumen kent, men dit door additie zou kunnen berekenen. Dit veronderstelt dus, dat de tusschenruimten tusschen de moleculen tot op een minimum gereduceerd zijn, wat bij vloeistoffen, vergeleken bij gassen, wel ongeveer vervuld is, zoodat het volumen van het geheel dat van zijn onderdeelen nabij komt. Ook hebben sommigen getracht zich van deze tusschenruimten geheel los te maken en zoo tot het ware moleculaire volumen te komen (cf. het co-volumen van TRAUBE).

De dichtheid is afhankelijk van de temperatuur (zij verandert ongeveer 1 % per 10°); dus is de eerste vraag, bij welke temperatuur wij de stoffen moeten vergelijken. KOPP gaf daarvoor de kooktemperatuur aan, die men volgens VAN DER WAALS als overeenstemmende temperatuur kan beschouwen en waarbij het moleculairvolumen een bepaalde fractie van het kritisch volumen is. Dit geeft echter de experimenteele moeilijkheid, dat de dichtheid bij die temperatuur niet gemakkelijk te meten is en dus nauwkeurige metingen - èn van het kookpunt èn van den uitzettingscoëfficiënt naast de dichtheidsbepaling geëischt worden. Zoo is men er toe gekomen, om de moleculairvolumina bij eenzelfde temperatuur te vergelijken, en het uitvoerige materiaal, dat HORSTMANN verzameld heeft [1]), toont ons, dat de uitkomsten althans qualitatief, daardoor niet veel veranderen.

Quantitatief hebben de vele onderzoekingen [2]) weinig anders opgeleverd dan dat de moleculairvolumina in een homologe reeks per methyleengroep regelmatig toenemen, en wel bij 20° ca 16.3 en bij het kookpunt volgens KOPP ca 22.

RUZICKA en medewerkers [3]) hebben er op gewezen, dat bij cyclische verbindingen deze toeneming per CH_2-groep minder is. Sinds dien tijd is er veel meer materiaal op dit gebied verzameld en zien wij, dat bij de grootere ringen ook weer geregeld een aanwas

---

1) Zie de tabellen in KREMANN, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, pg. 99 e.v.; Leipzig, 1928.

2) Zie goede overzichten hiervan in SMILES-HERZOG, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, Dresden, 1914; GERVAISE LE BAS, Molecular volums of liquid compounds, London, 1915; KAUFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart, 1920; KREMANN, zie boven.

3) RUZICKA, BRUGGER, PFEIFFER, SCHINZ en STOLL, Helv. 9, 504 (1926).

TABEL V

DICHTHEDEN en MOLVOLUMINA VAN CYCLISCHE KOOLWATERSTOFFEN BIJ 20° [1])

Aantal C-atomen.	d^{20}	MOL. VOL.	Δ	MOL. VOL. per CH_2.	$\beta \times 10^5$
5	0.751	93.3		18.7	92
6	0.7785	108.0	14.7	18.0	92
7	0.811	121.0	13.0	17.3	81
8	0.830	135.1	14.0	16.9	86
9	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—
12	0.860	195.6	15.1	16.4	69
13	0.861	211.6	16.0	16.3	70
14	0.863	227.4	15.8	16.2	—
15	0.860	244.5	17.1	16.3	62
16	0.854	262.6	18.1	16.4	—
17	0.853	279.3	16.7	16.4	58
18	0.853	295.8	16.5	16.4	58
19	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—
21	—	—	(4 ×)	—	—
22	0.850	362.8	16.8	16.5	—
23	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—
25	—	—	(4 ×)	—	—
26	0.847	430.2	16.9	16.5	58
27	—	—	(2 ×)	—	—
28	0.846	462.7	16.3	16.5	—
29	0.851	477.5	14.8	16.4	63
30	0.855	491.8	14.3	16.4	63

van ca 16.5 per methyleengroep gevonden wordt. Trouwens GERVAISE LE BAS heeft reeds opgemerkt, dat de contractie bij ring-

---

1) De dichtheden zijn meest bij hoogere temperaturen bepaald. Wij volgden daarbij de techniek, die VAN VOORST (Diss. Utrecht 1928) uitvoerig heeft beschreven. Uit de waarnemingen bij verschillende temperaturen werd volgens de formule $d_{t_1} = d_{t_2} + \beta (t_2 - t_1)$ de uitzettingscoëfficiënt β uitgerekend, die wij in de laatste kolom vinden. Met deze uitzettingscoëfficiënten werden de dichtheden bij 20° berekend. De getallen zelf worden gepubliceerd door RUZICKA en medewerkers, Helv. **13**, (1930) ter perse.

sluiting afhankelijk is van de grootte van den ring. Zij vergelijkt de cyclo-paraffinen (C_3-C_8) met de isomere olefinen en vindt een steeds grootere contractie bij grooter wordenden ring.

TABEL VI

DICHTHEDEN EN MOLVOLUMINA VAN CYCLISCHE KETONEN BY 20° [1]).

Aantal C-atomen.	d^{20}	MOL. VOL.	Δ	$\beta \times 10^5$
5	0.941	89.3		
6	0.948	103.5	14.2	
7	0.951	117.9	14.4	
8	0.959	131.5	13.6	82
9	0.956	146.5	15.0	
10	0.965	159.7	13.2	
11	0.944	178.1	18.4	
12	0.938	194.2	16.1	
13	0.936	209.6	15.4	
14	0.931	225.8	16.2	
15	0.924	242.7	16.9	61
16	0.917	259.8	16.9	
17	0.909	277.5	17.7	56
18	0.908	293.2	15.7	
19	—	—	—	
20	—	—	(3×)	
21	0.894	344.9	17.2	
22	—	—	—	
23	—	—	—	
24	—	—	—	
25	—	—	—	
26	—	—	—	
27	—	—	—	
28	—	—	(8 ×)	
29	0.887	474.0	16.1	
30	0.883	492.0	18.0	58

In de tabellen V en VI van dichtheden en moleculair-volumina van cyclische koolwaterstoffen en ketonen zullen den lezer eenige verschillen opvallen met de reeds door RUZICKA en medewerkers [2])

1) Naar RUZICKA, Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Helv. 9 (1926) en volgende.

2) RUZICKA, BRUGGER, PFEIFFER, SCHINZ en STOLL, l.c. pg. 508.

gepubliceerde tabel. Sindsdien zijn echter vele dichtheden aan zuiverder praeparaten herhaald en is verder onze kennis van den uitzettingscoëfficiënt zeer verrijkt, zoodat wij nu de dichtheden nauwkeuriger tot de vergelijkingstemperatuur konden herleiden. Voor de moleculairgewichten is uitgegaan van de waarden der „Deutsche Atomgewichts-Kommission" van 1929 [1]).

Zoo nemen de uitzettingscoëfficiënten bij grooter wordend koolstofaantal af en mogen wij dus in deze gevallen niet steeds de door ROTH en EISENLOHR [2]) gegeven waarde 0.0008 gebruiken. Vanaf C_{14} is de coëfficiënt zoowel voor de koolwaterstoffen als voor de ketonen ca 0.0006, welke ook meer overeenkomt met de door SPOELSTRA [3]) en VAN VOORST [4]) gevonden waarde (0.00068) bij alifatische verbindingen met lange CH_2-ketens.

Als resultaat is aan deze tabellen te ontnemen, dat bij de cyclische koolwaterstoffen het moleculairvolumen per methyleengroep van een waarde van ca 20. bij cyclo-butaan na de verbindingen met ongeveer 10 C-atomen tot 16.4 is gedaald en tot cyclo-triakontaan deze waarde constant behoudt. De toename zelf is een onregelmatig verloopende reeks, die echter van C_{14} tot C_{30} per methyleengroep gemiddeld 16.5 bedraagt. Bij de ketonen is deze gemiddelde toename per CH_2-groep 16.6. Wij vinden hier dus weer een groote overeenkomst met de alifatische reeksen.

VII — BREKINGSINDICES. MOLECULAIR-REFRACTIE EN DISPERSIE

Ter vergelijking onder elkaar werden de brekingsindices tot 20° omgerekend, mede daarom, wijl men dan tevens door vermenigvuldiging met het moleculair-gewicht den moleculairen brekingscoëfficiënt verkrijgt, welke functie door EISENLOHR [5]) is voorgesteld en volgens den auteur juist in de klasse der ringverbindingen

---

1) Zie b.v. KÜSTER-THIEL, Rechentafeln; 35—40e Aufl.; Berlin—Leipzig 1929.

2) ROTH-EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch, pg. 75; Leipzig, 1911.

3) SPOELSTRA, Dissertatie Utrecht, 1927.

4) VAN VOORST, Dissertatie Utrecht, 1928.

5) EISENLOHR en WÖHLISCH, B. 53, 1746 (1920).

van groot belang is [1]). Echter stuiten wij hierbij op het nadeel, dat de fout door de extrapolatie veroorzaakt groot wordt, daar de hoogere cyclische verbindingen bij kamertemperatuur vast zijn en de physische constanten dus bij hoogere temperaturen gemeten worden, terwijl wij over den temperatuurscoëfficiënt niet altijd voldoende zijn ingelicht. Om deze moeilijkheid te omgaan, hebben wij tevens de waarden op 80° omgerekend, welke temperatuur tusschen de temperaturen van waarneming inligt.

Bij het uitzetten van de brekingsindices tegen het aantal koolstofatomen in den ring, blijken deze punten op een curve te liggen, die een duidelijke overeenkomst vertoont met de curve der dichtheden [2]); zij stijgt namelijk eerst sterk bij de lagere ringen en bereikt dan tusschen 8- en 14-ring haar maximum, waarna zij zeer langzaam daalt, terwijl het einde, dat voor ons bij C_{30} ligt, weer een geringe neiging tot stijgen toont. In hoeverre dit laatste op waarnemingsfouten berust en de lijn asymptotisch verloopt, is thans nog niet uit te maken.

Moleculaire Brekingscoëfficiënt

Eisenlohr vond in den moleculairen brekingscoëfficiënt een functie, die ook sommeerbaar was uit bepaalde atomaire constanten, maar daarbij een duidelijker invloed vertoonde van de ringvormige structuur dan de moleculair-refractie. Zoo geeft hij aan, dat voor de cyclo-paraffinen van drie- tot achtring een negatief increment in rekening gebracht moet worden, dat echter bij grooter wordenden ring in waarde afneemt. De dubbele binding heeft een waarde van -6.2; wij berekenden voor den 5-, 6-, 7- en 8-ring respectievelijk -4.3, -3.4, -2.1 en 1.3 (zie de tabel VII) in overeenstemming met de waarden van Eisenlohr.

Ruzicka en medewerkers [3]) vermelden, dat zij bij de grootere ringen een exaltatie van ca + 2 hebben gevonden. Wanneer wij de gevonden getallen vergelijken met degene, die wij met de con-

1) Eisenlohr, Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen, Berlin, 1925.

2) Deze curve hebben wij niet gereproduceerd, daar het type geheel gelijk is aan die der dichtheden; zie fig. II.

3) Ruzicka, Brugger, Pfeiffer, Schinz en Stoll, Helv. 9, 519 (1926).

stanten van EISENLOHR berekenden (kolom 4), dan vinden wij voor de exaltatie een gemiddelde waarde van ca + 1.3. Daarnaast echter berekenden wij uit opgaven van EYKMAN [1]) den moleculairen brekingscoëfficiënt van enkele alifatische koolwaterstoffen en ook hier blijken de hoogere homologen een duidelijke exaltatie te vertoonen. Zoo rijst de vraag, of de waarde **20.56**, welke EISENLOHR voor de methyleengroep opgeeft, wel juist is. En volgens de methode der kleinste quadraten vonden wij uit de vijf waarden van alifatische koolwaterstoffen voor de constante der methyleengroep **20.63**, hetgeen 3 $^0/_{00}$ van het getal van EISENLOHR afwijkt. Ten slotte deelden wij (in de laatste kolom) den moleculairen brekingscoëfficiënt der cyclische koolwaterstoffen door het aantal methy-

TABEL VII BREKINGSCOËFFICIËNTEN VAN ALIFATISCHE EN CYCLISCHE KOOLWATERSTOFFEN BIJ 20°.

	n_{Hef}^{20}	M × n gev.	MB ber. I	Δ gev. - ber. I	MB ber. II	Δ gev.-ber. II
hexaan	1.3768	118.6	118.4	+0.2	118.6	±0
oktaan	1.3984	159.6	159.5	+0.1	159.8	—0.2
dekaan	1.4150	201.2	200.6	+0.6	201.1	+0.1
heptadekaan	1.4373	345.4	344.5	+0.9	345.5	—0.1
heneikosaan	1.4445	428.1	426.8	+1.3	428.0	+0.1

(Getallen berekend naar EYKMAN, Récherches réfractométriques, Haarlem, 1919, pg. 442—446).

	n_{Hef}^{20}	M×n gev.	MB ber. I	Δ	MB ber. II	Δ	$\frac{MB}{C}$
cyclo-pentaan	1.4061	98.54	102.8	—4.3	103.2	—4.7	19.71
cyxlo-hexaan	1.4269	120.00	123.4	—3.4	123.8	—3.8	20.00
cyclo-heptaan	1.4452	141.79	143.9	—2.1	144.4	—2.6	20.26
cyclo-octaan	1.4556	163.21	164.5	—1.3	165.0	—1.8	20.40
cyclo-tetradekaan	1.4725	288.9	287.8	+1.1	288.8	+0.1	20.63
cyclo-pentadekaan	1.4738	309.8	308.4	+1.4	309.4	+0.4	20.65
cyclo-hexadekaan	1.4739	330.5	329.0	+1.5	330.1	+0.4	20.66
cyclo-heptadekaan	1.4711	350.5	349.5	+1.0	350.7	—0.2	20.62
cyclo-octodekaan	1.4710	371.1	370.1	+1.0	371.3	—0.2	20.62
cyclo-dokosaan	1.4692	453.0	452.3	+0.7	453.9	—0.9	20.59
cyclo-hexakosaan	1.4694	535.5	534.6	+0.9	536.4	—0.9	20.60
cyclo-octokosaan	1.4699	576.9	575.7	+1.2	577.6	—0.7	20.60
cyclo-triakontaan	1.4734	619.6	616.8	+2.8	618.9	+0.7	20.65

1) EYKMAN, Récherches réfractométriques, Haarlem, 1919, pg. 442—446.

leengroepen, waarbij wij voor cyclo-tetradecaan en hooger 20.62 (± 0.03) vinden, wat daarmee in fraaie overeenstemming is. Wanneer wij nu 20.63 als de constante van de methyleengroep aannemen (kolom 6), dan behoeven wij alleen voor de kleinere ringen negatieve incrementen aan te nemen, en wel respectievelijk voor 5-, 6-, 7- en 8-ring: -4.7, -3.8, 2.6 en -1.8.

Moleculair-Refractie

Van grooter belang voor de chemie is echter de functie van dichtheid en brekingsindex te zamen vereenigd: de moleculair-refractie. Er zijn hiervoor verschillende formules opgesteld [1]), waarvan die van Gladstone-Dale (1863) $\frac{M}{d} \cdot (n-1)$ en die van Lorenz-Lorentz (1880) $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ zich in den loop der jaren gehandhaafd hebben. Zij ontleenen namelijk hun groote waarde voor de organische chemie aan het feit, dat na de onderzoekingen van Landolt (1882), Brühl (1886) en anderen gebleken was, dat zulk een functie in hooge mate een additief karakter had. De moleculair-refractie is toch sommeerbaar uit zekere atoomrefracties, terwijl slechts *enkele* constitutieve invloeden, zooals de dubbele en de drievoudige binding, en de aard van het zuurstof- of stikstofatoom zich meer of minder duidelijk kenbaar maken. Alhoewel door uitgebreide en nauwkeurige onderzoekingen is gebleken, dat een strenge additiviteit niet juist is, hebben deze onze kennis toch zoozeer verrijkt, dat de spectrochemie een waardevol hulpmiddel voor den organicus is.

Brühl onderzocht het eerst, welken invloed ringsluiting uitoefende en meende, dat deze geen effect op de refractie had. Dit was echter op weinig feitenmateriaal gebaseerd, hetgeen nog wel, naar Eykman [2]) opmerkt, in tegenspraak met zijn conclusie is. Eykman is namelijk later (1911) onderzoekingen in deze richting begonnen en wijst erop, dat bij afwezigheid van zijketens het verschil tusschen verzadigde verbindingen en de overeenkomstige met een gesloten ring gelijk is aan de waarde van H_2. Daarentegen vindt

1) Zie Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart, 1913. Cf. Schoorl, Ch. W. **23**, 282 (1926).

2) Eykman, Ch. W. 8, 663 (1911).

hij bij zesringen met zijketens een ietwat hoogere optische waarde, bij zulke vijfringen echter niet.

Een zeer uitvoerig onderzoek omtrent den invloed van de ringvorming is door VON AUWERS [1]) ingesteld, waaruit inderdaad blijkt, dat het optisch gedrag van den 5-, 6- en 7-ring in hoofdzaak normaal is. VON AUWERS (1917) vatte de resultaten van zijn metingen in de volgende regels samen [2]):

1) Wanneer een verzadigde keten zich tot een ring sluit, komt er geen verandering in het spectrochemisch karakter van de oorspronkelijke stof;

2) wanneer daarentegen een onverzadigde verbinding zich tot een ring sluit, vermindert de optische werking van de onverzadigde deelen, en wel des te meer, naarmate de keten onverzadigder is;

3) alkylgroepen en andere substituenten werken den invloed van de ringsluiting onder 2 genoemd weer tegen.

Deze regels gaan uit van een strenge additiviteit van vaste atoomrefractieconstanten, en ook van één bepaalde waarde voor de dubbele binding. Maar VON AUWERS merkt er reeds zelf bij op, dat het bovenstaande niet geldt voor den drie- en den vierring. Zoo blijkt dus hieruit reeds, dat de refractie wel eenigszins afhankelijk is van de grootte van den ring, te meer, waar hij tevens in verband met zijn tweeden regel erop wijst, dat de deprimeerende werking van de ringsluiting bij onverzadigde verbindingen van den vijf- over den zes- tot den zevenring afneemt, hetwelk men ook aldus zou kunnen interpreteeren, dat de waarde voor de dubbele binding in een vijfring een kleinere waarde heeft dan het bekende getal 1.733, dat sinds de berekeningen van EISENLOHR (1911) voor elke dubbele binding wordt gebruikt, en dat die waarde bij den zes- en den zevenring steeds meer tot de universeele waarde nadert.

De feiten waren tot nog toe vrijwel alleen ontleend aan verbindingen met een vijf- en een zesring. Cyclo-propaan en cyclo-butaanderivaten, die toch al een bijzondere plaats in de chemie innemen, blijken ook spectrochemisch apart te staan, terwijl van de optische werking van den zeven- en den achtring maar weinig bekend is, hetgeen echter binnen de foutengrenzen met bovengenoemde regels

---

1) VON AUWERS, A. **415**, 98 (1917); A. **422**, 133 (1920).
2) VON AUWERS, A. **415**, 135 (1917).

in overeenstemming schijnt te zijn. Weliswaar vermeldt WALLACH [1]) een negatieve afwijking van de moleculair-refractie van het cyclooctanon, maar schrijft hij dit toe aan een onjuiste dichtheid. Verder doelt waarschijnlijk VON AUWERS [2]) hier wel op, als hij voor zeven- en grootere ringen (in overeenstemming met theoretische beschouwingen) een depressie vermoedt, hetgeen hij echter nooit door het experiment heeft gestaafd.

Maar ook RUZICKA [3]) beschrijft in zijn verhandeling over structuur en eigenschappen van groote koolstofringen een negatief increment ten opzichte van de waarde, berekend met behulp van de atoomrefracties van EISENLOHR. Hier zijn echter niet de hooge temperaturen van waarneming (ca 70°) in rekening gebracht, terwijl het toch gebleken is (EYKMAN), dat de formule van LORENZ-LORENTZ, hoewel theoretisch onafhankelijk van de temperatuur, hierdoor wel degelijk beïnvloed wordt. RUZICKA en STOLL [4]) konden evenwel later bij de moleculair-refractie van de cyclische lactonen met groot aantal ringatomen, die zij bij een lagere temperatuur (ca 33°) bepaalden, wederom op een negatief increment wijzen.

Het hier volgende onderzoek is opgezet, om in verband met de groote ringsystemen een duidelijker overzicht te krijgen over den invloed van de ringstructuur op de optische eigenschappen. In den loop der laatste jaren toch zijn verschillende cyclische verbindingen met ringen van velerlei grootte bereid, zoodat wij ons nu een nauwkeuriger oordeel over deze kwestie hoopten te kunnen vormen. Daartoe hebben wij in de eerste plaats in de 3 tabellen VIII, IX en X de experimenteel gevonden waarden voor cyclische koolwaterstoffen, ketonen en diketonen samengebracht.

Wij vinden hier van links naar rechts: het aantal koolstofatomen; temperatuur van waarneming der brekingsindices van helium-licht; de tot die temperatuur omgerekende dichtheid; de brekingsindices van de heliumlijnen He_r, He_f, He_γ en He_i, (golflengten: 6678.4, 5875.9, 5015.7 en 4471.6 Å); de daaruit met behulp van de formule van CAUCHY

1) WALLACH, A. **353**, 330 (1907).
2) VON AUWERS, A. **415**, 100 (1917).
3) RUZICKA, BRUGGER, PFEIFFER, SCHINZ en STOLL, Helv. **9**, 500 (1926).
4) RUZICKA en STOLL, Helv. **11**, 1164 (1928).

TABEL VIII

REFRACTIE EN DISPERSIE VAN

K.W.	t	d	n_{He_r}	n_{He_f}	n_{He_v}	n_{He_i}	n_{H_α}	n_{H_β}	n_{H_γ}
5	14.7	0.7500	1.4074	1.4098	1.4138	1.4177	1.4077	1.4148	1.4189
6	15.9	0.7824	1.4262	1.4287	1.4330	1.4371	1.42645	1.4340	1.4383
7	20	0.8108	—	1.4452	—	—	—	—	—
8	16	0.8332	1.4545	1.4573	1.4619	1.4662	1.4548	1.46285	1.4674
14	75	0.885	1.4506	1.4533	—	1.4623	1.4509	1.45895	1.4637
15	71	0.8283	1.4528	1.4554	—	1.4644	1.4531	1.4610	1.4658
15	101	0.8098	—	1.4448	—	—	—	—	—
16	18	0.8594	1.4716	1.4744	—	1.4837	1.4720	1.4802	1.4853
16 [1]	72	0.823	—	1.4557	—	—	—	—	—
17	71	0.8234	—	1.4538	—	—	—	—	—
17	101	0.8061	1.4409	1.4436	—	1.4524	1.4413	1.44915	1.4537
18	72	0.8224	1.4506	1.4533	—	1.4624	1.4510	1.4590	1.4638
18	104	0.8039	1.4399	1.4427	—	1.4514	1.4403	1.44825	1.4526
22	75	0.8174	1.4472	1.4499	—	1.4589	1.4476	1.45555	1.4602
26	78	0.8120	1.4463	1.4491	1.4536	1.5480	1.4466	1.4547	1.4592
28	76	0.8127	—	1.4503	—	—	—	—	—
30	73	0.8213	1.4520	1.4548	—	1.4640	1.4524	1.4603	1.4656

$n_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$ berekende brekingsindices van de 3 waterstoflijnen Hα, Hβ en Hγ (golflengten: 6563, 4862 en 4341 Å); vervolgens de moleculair-refractie berekend uit de constanten van EISENLOHR en gevonden uit de experimenteele waarden volgens de formule van LORENZ-LORENTZ; het verschil daartusschen (EM) en het honderdvoud daarvan gedeeld door het moleculairgewicht (EΣ); verder de MR voor Hβ en Hα en het verschil tusschen beide: de moleculair-dispersie, berekend en gevonden; het verschil tusschen de twee laatste waarden (EM) en het percentage, dat dit uitmaakt van de totale waarde (EΣ).

Alle getallen zijn bepaald in het laboratorium van Prof. RUZICKA, (zie Helv. 9, (1926) en volgende jaargangen, gedeeltelijk ter perse). De dichtheden en de brekingsindices zijn gemeten door middel van pyknometers en den refraktometer volgens EYKMAN, waarvan een zeer uitvoerige beschrijving is te vinden in de dissertatie van F. TH. VAN VOORST (Utrecht, 1928), zoodat wij volstaan met de verwijzing naar de aldaar beschreven methodiek.

Uit de wisselende waarden van EM en EΣ valt nog weinig over een bepaalde optische werking van den ring uit te maken, maar al

[1] Deze waarden behooren bij methyl-cyclo-pentadecaan.

CYCLISCHE KOOLWATERSTOFFEN

MR_{Hef} ber.	MR_{Hef} gev.	EM_D	$E\Sigma_D$	MR_{H_β}	MR_{H_α}	MR_{H_β}-MR_{H_α} ber.	MR_{H_β}-MR_{H_α} gev.	EM × 100	$E\Sigma$
23.09	23.14	+0.05	+0.07	23.362	23.009	0.35	0.35	0	0%
27.71	27.66	—0.05	—0.06	27.960	27.536	0.42	0.42	0	0%
32.32	32.22	—0.10	—0.10	—	—	—	—	—	—
36.94	36.67	—0.27	—0.24	37.06	36.50	0.57	0.56	—1	—2%
64.65	64.05	—0.60	—0.31	64.74	63.76	0.99	0.98	—1	—1%
69.27	68.92	—0.35	—0.17	69.65	68.62	1.06	1.03	—3	—3%
69.27	69.07	—0.20	—0.10	—	—	—	—	—	—
73.89	73.39	—0.50	—0.22	74.155	73.07	1.085	1.13	—4	—4%
73.89	73.94	+0.05	+0.02	—	—	—	—	—	—
78.51	78.33	—0.18	—0.08	—	—	—	—	—	—
78.51	78.46	—0.05	—0.02	79.30	78.10	1.20	1.20	0	0%
83.12	82.96	—0.16	—0.06	83.86	82.60	1.28	1.26	—2	—1%
83.12	83.16	+0.04	+0.02	84.07	82.77	1.28	1.30	+2	+2%
101.60	101.36	—0.24	—0.08	102.46	100.91	1.56	1.55	—1	—1%
120.07	120.39	+0.32	+0.09	121.70	119.82	1.85	1.88	+3	+2%
129.30	129.85	+0.55	+0.14	—	—	—	—	—	—
138.53	138.85	+0.32	+0.08	140.30	138.22	2.13	2.08	—5	—2%

deze bepalingen zijn bij zeer verschillende temperaturen uitgevoerd, zoodat men deze ook eigenlijk niet kan vergelijken, want zooals reeds lang bekend is, bezit zoowel de formule van GLADSTONE-DALE, als die van LORENZ-LORENTZ een temperatuurscoëfficiënt. Hierop is speciaal door EYKMAN gewezen, die getracht heeft een oplossing voor deze moeilijkheid te vinden door een formule, die onafhankelijk van de temperatuur is, op te stellen. Hij is daarin naar zijn oordeel zeer geslaagd, maar het blijkt toch, dat dit voordeel van zijn formule maar voor bepaalde stoffen geldt, terwijl er voor andere ook weer in deze formule een gang gevonden wordt, waardoor zij veel van haar waarde verliest, te meer, daar zij zuiver empirisch is. Wij meenen daarom ook met VAN VOORST [1]), dat men de formule van EYKMAN zonder bezwaar mag laten vervallen.

Over de grootte van den temperatuurscoëfficiënt van de formule van LORENZ-LORENTZ is in de literatuur zoo goed als niets bekend. EISENLOHR [2]) geeft een methode aan om de moleculair-refractie om

1) VAN VOORST, Diss. Utrecht, 1928, pg. 111.
2) EISENLOHR, B. **54**, 2857 (1920).

TABEL IX

REFRACTIE EN DISPERSIE

	t	d	n_{He_r}	n_{He_f}	n_{He_i}	n_{H_α}	n_{H_β}	n_{H_γ}	MR_{ber}
5	19	0.9415	1.4340	1.4367	1.4456	1.4343	1.4423	1.4470	23.10
6	13	0.9539	1.4529	1.4557	1.4651	1.4532	1.4616	1.4665	27.72
7	21	0.9500	—	1.4604D	—	—	—	—	32.34
8	34	0.9477	—	1.4639	—	—	—	—	36.95
8	72	0.9164	1.4444	1.4473	1.4563	1.4448	1.4531	1.4576	36.95
9	17	0.9587	—	1.4730	—	—	—	—	41.57
10	30	0.958	—	1.4782	—	—	—	—	46.19
11	17½	0.9466	—	1.4786	—	—	—	—	50.81
12	66	0.9059	—	1.4571	—	—	—	—	55.43
13	33	0.9271	—	1.4793	—	—	—	—	60.04
14	75	0.8961	1.4576	1.4604	1.4697	1.4579	1.4663	1.4711	64.66
15	72	0.8922	—	1.4616	—	—	—	—	69.28
15	102	0.8738	1.4483	1.4510	1.4601	1.4486	1.4567	1.4615	69.28
MU	18	0.9212	1.4771	1.4797	1.4897	1.4774	1.4858	1.4914	73.90
16	75	0.8843	1.4565	1.4592	1.4685	1.4568	1.4650	1.4700	73.90
17	72	0.8795	1.4568	1.4596	1.4688	1.4571	1.4654	1.4702	78.51
17	103	0.8620	1.4465	1.4492	1.4582	1.4468	1.4549	1.4596	78.51
18	74½	0.8747	—	1.4578D	—	—	—	—	83.13
21	52	0.8746	—	1.4617	—	—	—	—	96.99
29	31	0.8802	—	1.4702	—	—	—	—	133.93
30	71	0.8536	1.4548	1.4575	1.4668	1.4551	1.4633	1.4683	138.55
30	103	0.8351	—	1.4463	—	—	—	—	138.55

TABEL X

REFRACTIE EN DISPERSIE

Stof	t	d	n_{He_r}	n_{He_f}	n_{He_v}	n_{He_i}	n_{H_α}	n_{H_β}	n_{H_γ}
$C_{16}H_{28}O_2$	104	0.9330	1.4562	1.4589	—	1.4682	1.4565	1.4646	1.4694
$C_{24}H_{44}O_2$	75	0.8930	1.4552	1.4579	—	1.4672	1.4555	1.4636	1.4684
$C_{24}H_{44}O_2$	102	0.8786	1.4465	1.4493	—	1.4584	1.4469	1.4551	1.4598
$C_{26}H_{48}O_2$	74	0.878	1.4524	1.4552	—	1.4644	1.4528	1.4611	1.4658
$C_{28}H_{52}O_2$	75	0.8755	1.4533	1.4561	—	1.4653	1.4537	1.4620	1.4667
$C_{28}H_{52}O_2$	102	0.8594	—	1.4469	—	—	—	—	—
$C_{28}H_{52}O_2$	116	0.8579	1.4456	1.4483	1.4529	1.4574	1.4460	1.4541	1.4588
$C_{30}H_{56}O_2$	91^5	0.8715	1.45135	1.4541	1.4588	—	1.4517	1.4598	1.4646
$C_{30}H_{56}O_2$	103	0.8617	1.4450	1.4478	1.4524	1.4571	1.4453	1.4535	1.4583
$C_{32}H_{60}O_2$	102	0.8509	1.4446	1.4474	—	1.4564	1.4449	1.4531	1.4577

VAN CYCLISCHE KETONEN

MR_{gev}	EM	$E\Sigma$	MH_β	MH_α	MH_β-H_α		EM	$E\Sigma$
					ber.	gev.		
23.38	+ 0.28	+ 0.33	24.46	23.27	0.364	0.373	—0.01	—2%
27.91	+ 0.29	+ 0.30	28.22	27.78	0.434	0.445	+ 0.01	+ 2%
32.34	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—
36.71	—0.24	—0.19	—	—	—	—	—	—
36.79	—0.16	—0.13	37.20	36.61	0.575	0.59	+ 0.015	+ 3%
41.00	—0.57	—0.41	—	—	—	—	—	—
45.56	—0.63	—0.41	—	—	—	—	—	—
50.34	—0.47	—0.28	—	—	—	—	—	—
54.78	—0.65	—0.35	—	—	—	—	—	—
60.04	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—
64.30	—0.36	—0.17	65.01	64.00	1.00	1.01	+ 0.01	+ 1%
69.04	—0.24	—0.11	—	—	—	—	—	—
69.09	—0.19	—0.08	69.85	68.75	1.07	1.07	0.00	0%
73.43	—0.47	—0.20	74.23	73.13	1.10	1.14	—0.04	—4%
73.68	—0.22	—0.09	74.48	73.35	1.14	1.13	—0.01	—1%
78.50	—0.01	0.00	79.35	78.13	1.21	1.22	+ 0.01	+ 1%
78.52	+ 0.01	+ 0.00	79.38	78.16	1.21	1.22	+ 0.01	+ 1%
83.03	—0.10	—0.03	—	—	—	—	—	—
96.86	—0.13	—0.04	—	—	—	—	—	—
133.32	—0.61	—0.15	—	—	—	—	—	—
138.72	+ 0.17	+ 0.04	140.28	138.14	2.14	2.14	+ 0.00	+ 0%
138.81	+ 0.26	+ 0.06	—	—	—	—	—	—

VAN CYCLISCHE DIKETONEN.

MR_{Hef}		EM	$E\Sigma$	MR_{H_β}	MR_{H_α}	$MH\beta$-$H\alpha$		EM	$E\Sigma$
ber.	gev.					ber.	gev.		
73.91	73.89	—0.02	—0.01	74.68	73.56	1.12	1.15	+ 0.02	+ 2%
110.85	111.31	+ 0.46	+ 0.13	112.50	110.80	1.72	1.70	—0.02	—1%
110.85	111.40	+ 0.56	+ 0.15	112.54	110.78	1.72	1.76	+ 0.04	+ 2%
120.09	121.30	+ 1.19	+ 0.30	122.66	120.75	1.86	1.91	+ 0.05	+ 3%
129.32	130.56	+ 1.24	+ 0.29	132.01	129.96	2.00	2.05	+ 0.05	+ 3%
129.32	130.75	+ 1.43	+ 0.34	—	—	—	—	—	—
129.32	131.27	+ 1.95	+ 0.46	132.73	130.68	2.00	2.05	+ 0.05	+ 3%
138.56	139.37	+ 0.81	+ 0.18	140.88	138.73	2.14	2.15	+ 0.01	+ 0%
138.56	139.26	+ 0.70	+ 0.15	140.80	138.59	2.14	2.21	+ 0.07	+ 3%
147.79	149.73	+ 1.94	+ 0.40	151.38	148.97	2.28	2.41	+ 0.13	+ 5%

te rekenen, die op de formule van EYKMAN is gebaseerd, en dus alleen van waarde is, zoolang deze formule voor temperatuur ongevoelig is. Wij zijn dus aangewezen op de nauwkeurige metingen van VAN VOORST over de aequivalenten van de CH_2- en de CH_2OH-groep bij verschillende temperaturen (20°, 95° en 125°) gemeten aan de homologe reeks der polymethyleenglycolen, hetwelk het eenige ons bekende systematische onderzoek over den temperatuurs-

TABEL XI DICHTHEDEN EN BREKINGSINDICES VAN CYCLISCHE KOOLWATERSTOFFEN BIJ 80°.

Aantal C-atom.	dichtheid 80°	brekingsindex 80°	Mol. ref. gev.	Mol. ref. ber. [1])	M. R. —— C	Verschil M.R. gev. en ber.
5	0.6978	1.3837	23.46	23.24	4.69	+ 0.22
6	0.7387	1.4031	27.79	27.88	4.63	— 0.09
7	0.7628	1.4212	32.63	32.53	4.66	+ 0.10
8	0.7785	1.4300	37.21	37.18	4.65	— 0.03
9				41.82		
10				46.47		
11				51.12		
12	0.8188			55.76		
13	0.8188			60.41		
14	0.8253	1.4515	64.06	65.06	4.58	— 1.00
15	0.8227	1.4522	68.97	69.705	4.60	— 0.74
16	0.819–	1.4529	73.94	74.35	4.62	— 0.41
17	0.8187	1.4507	78.32	79.00	4.61	— 0.68
18	0.8177	1.4506	83.01	83.65	4.61	— 0.64
19				88.29		
20				92.94		
21				97.59		
22	0.8144	1.4481	101.40	102.23	4.61	— 0.83
23				106.88		
24				111.52		
25				116.18		
26	0.8108	1.4484	120.37	120.82	4.63	— 0.45
27				125.47		
28	0.8103	1.4489	129.95	130.12	4.64	— 0.17
29	0.8133			134.77		
30	0.8171	1.4523	138.91	139.41	4.63	— 0.50
Gemiddelde per CH_2-groep boven den 14-ring :					4.615	— 0.60

1) Berekend met de waarde 4.647 per CH_2-groep.

coëfficiënt der moleculair-refractie is. Van de ketongroep is zulk een bepaling helaas nog onbekend. Voor de methyleengroep laat zich uit de metingen van VAN VOORST afleiden [1]):

MR (CH_2) bij t° = 4.654 — (95-t). 0.00044, voor geel heliumlicht.

Wij hebben nu om beter vergelijkingsmateriaal te hebben de getallen voor de reeks der cyclische koolwaterstoffen omgerekend op 80°, (tabel XI, pg. 30), een temperatuur, die tusschen de waarnemingstemperaturen inligt, en waarvoor dus de omrekening geen al te groote fouten met zich mee brengt. Tevens hebben wij met bovenstaande formule naar VAN VOORST voor de waarde der methyleengroep bij 80° **4.647** voor de gele heliumlijn afgeleid en met behulp hiervan de moleculair-refracties in kolom 5 berekend. Wij vinden nu ten opzichte hiervan voor de experimenteel gevonden MR's steeds een negatief increment, dat tusschen den 14- en den 30-ring gemiddeld —0.6 bedraagt (kolom 7).

Deelt men daarentegen de experimenteel gevonden MR's door het aantal methyleengroepen (kolom 6), dan is het gemiddelde per CH_2-groep voor de hoogere ringen (van 14—30) **4.615** (± 0.025), dus met een grootste afwijking van 5 °/₀₀, terwijl dit gemiddelde met de waarde van VAN VOORST 0.032, d.i. ruim 7 °/₀₀ verschilt.

Dit alles wijst dus duidelijk op een deprimeerende optische werking van de zoogenaamde groote ringen; maar wij zullen toch een anderen weg moeten inslaan om dien invloed nauwkeuriger na te gaan en tot een quantitatieve bepaling te komen van het negatieve increment.

In de spectrochemie hebben zich twee verschillende methoden ontwikkeld ter berekening van bepaalde invloeden op het optisch karakter. BRÜHL, en in navolging van hem VON AUWERS en EISENLOHR, stelden gemiddelde waarden voor de atoomrefracties op uit metingen aan een groot aantal verschillende stoffen. Wil men nu zekeren constitutieven invloed nagaan, dan sommeeren zij de atoomconstanten en vergelijken deze berekende waarde met de experimenteel bepaalde. Het verschil, waarin zich dus de waarnemingsfouten en eventueele constitutieve invloeden opeengehoopt hebben, wordt dan als de constante voor dien invloed genomen. Deze

1) VAN VOORST, l.c. pg. 92 e.v.

methode, die zoo op het oog weinig juist lijkt, dient met voorzichtigheid toegepast te worden, maar zij heeft toch door hare resultaten voor constitutiebepaling in de organische chemie een zeer belangrijke plaats ingenomen.

EYKMAN is een anderen weg ingeslagen. Hij vergelijkt namelijk de moleculair-refracties van verschillende verbindingen met (schijnbaar) één bepaald structureel onderscheid en neemt dan het verschil tusschen de beide gevonden waarden als de optische werking van dat structuurverschil aan. Deze werkwijze is theoretisch veel juister als de voorgaande, alhoewel VON AUWERS [1]) terecht erop wijst, dat ook zij op een zekeren speculatieven grondslag berust, waar het nooit zeker is, dat de verandering in optische werking aan dit ééne constitutieverschil ligt. Zoo rijst allereerst de vraag, in hoeverre het juist is de verzadigde cyclische verbindingen met de alifatische met gelijk aantal koolstofatomen en twee waterstofatomen meer te vergelijken. Nog moeilijker wordt het, wanneer bijvoorbeeld de stoffen onverzadigd zijn of een zijketen bezitten, want ook de plaats van de dubbele binding of de alkylgroep in het molecuul is optisch van groot belang. Zoo stuitte EYKMAN [2]) reeds op de moeilijkheid, met welk n-hexeen (Δ-1 of Δ-2) hij cyclohexeen kon vergelijken. Bij grootere ringen blijft deze kwestie al even moeilijk, daar het verschil in structuur tusschen langgerekte alifatische en min of meer lusvormige cyclische verbindingen zeer gecompliceerd is. Wij hebben nu deze methode zoo gemodificeerd, dat wij verbindingen vergelijken, wier eenig onderscheid in de grootte van den ring is gelegen. Volgens de heerschende regels moet dus het verschil in de moleculair-refractie gelijk aan de waarde van de methyleengroep of een veelvoud daarvan zijn. Eventueele optische werking van den ring komt dan in een afwijking ten opzichte van de universeele waarde 4.62 (bij 20°) tot uiting. Daarbij nemen wij den zesring als normaal aan [3]), d.w.z. dat wij voor den zesring

1) VON AUWERS, Rec. **45**, 311 (1926).

2) EYKMAN, Ch. W. **4**, 42 (1906).

3) Dit is natuurlijk volkomen willekeurig, maar hebben wij hiervoor den zesring genomen, daar het tot nog toe in de refractometrie niet noodig gebleken is, hiervoor een structureele constante in rekening te brengen. Wij hadden natuurlijk even goed den vijfring als normaal kunnen aannemen, wat de theoretische beschouwing in het geheel niet, het practische resultaat onmerkbaar weinig zou hebben veranderd.

geen constante in rekening brengen en in vergelijking daarmee eventueele incrementen voor de andere ringen berekenen.

Voor de eerste beschouwingswijze dienen de beide tabellen voor cyclo-octaan- en cyclo-pentadecaan-derivaten (XIIen XIII). Alle constanten zijn op 20° omgerekend en zien wij in de verschillende kolommen achtereenvolgens de dichtheid, brekingsindex, berekende en gevonden moleculair-refractie en het verschil daartusschen. Algemeen wordt een negatief increment gevonden, alleen bij het cyclo-octo-triëen en het cyclo-octo-tetraëen vinden wij een kleine positieve exaltatie. Dit zijn echter verbindingen met geconjugeerde dubbele bindingen, evenals het di-cyclo-octenyl, waarbij zeker andere invloeden een grooten rol spelen. Zoo bezit het oxydo-cyclo-octyl-azijnester een driering in zijn molecuul, waardoor het optisch karakter van den achtring hierin ook niet meer ongestoord tot uiting kan komen. Bij het R-octo-methyleen-imine en het α-keto-octo-methyleen-imine bestaat de ring uit 8 koolstofatomen en één stik-

TABEL XII

MOLECULAIR-REFRACTIES van cyclo-octaan-derivaten bij 20°.

	d	n_D	M. R.		EM
			ber.	gev.	
cyclo-octaan	0.831	1.4565	36.94	36.68	— 0.26
cyclo-octeen	0.847	1.4683	36.48	36.16	— 0.32
methyl-cyclo-octeen	0.848	1.467	41.09	40.62	— 0.47
cyclo-octo-triëen	0.903	1.5284	35.54	36.20	+ 0.66*
cyclo-octo-tetraëen	0.925	1.5389	35.08	35.24	+ 0.16*
di-cyclo-octyl	0.928	1.5018	71.69	70.66	— 0.52
di-cyclo-octenyl	0.949	1.5246	70.75	70.28	— 0.24*
cyclo-octanol	0.964	1.4841	38.47	38.04	— 0.43
cyclo-octyl-carbinol	0.954	1.4774	43.09	42,12	— 0.97
cyclo-octyl-aethanol	0.936	1.4779	47.71	47.24	— 0.47
cyclo-octanon	0.959	1.4701	36.95	36.68	— 0.27
cyclo-octyl-formaldehyde	0.954	1.4736	41.57	41.25	— 0.32
cyclo-octyl-azijnzuur	0.923	1.4820	47.72	47.41	— 0.31
cyclo-octyl-azijnester	0.960	1.4620	56.95	56.73	— 0.22
cyclo-octyl-glycide-ester	1.051	1.4737	57.1	56.70	— 0.4*
cyclo-octanon-oxim	1.025	1.5079	41.42	41.05	— 0.37
cyclo-octo-methyleen-imine	0.8905	1.4772	40.5	40.36	— 0.1*
cyclo-octanon-isoxim (80°)	1.003	1.4857	40.55	40.37	— 0.2*

TABEL XIII

MOLECULAIR-REFRACTIES van cyclo-pentadecaan-derivaten bij 20°.

	d	n_D	M.R.		EM
			ber.	gev.	
cyclo-pentadecaan	0.860	1.4734	69.27	68.63	— 0.64
methyl-cyclo-pentadecaan	0.858	1.4739	73.89	73.43	— 0.46
cyclo-pentadeceen	0.872	1.4832	68.80	68.22	— 0.58
methyl-cyclo-pentadeceen	0.870	1.4860	73.42	73.27	— 0.15
cyclo-pentadecanol	0.929	1.4836	70.80	69.62	— 1.18
cyclo-pentadecanon	0.924	1.4801	69.28	68.96	— 0.32
methylcyclopentadecanon–2	0.919	1.4798	73.90	73.62	— 0.28
methylcyclopentadecanon–3	0.920	1.4791	73.90	73.44	— 0.46
cyclo-pentadecanon-oxim			73.75	73.5	— 0.3
cyclo-pentadecine	0.890	1.4914	67.27	67.15	— 0.12
di-cyclo-pentadecyl	0.910	1.5002	136.34	135.26	— 0.54

stofatoom en vallen dus ook deze verbindingen buiten onze beschouwingen. Van de overige 12 cyclo-octaan-derivaten is de gemiddelde afwijking van de berekende waarde —0.41, hetgeen wij dus op rekening van den achtring moeten stellen.

Bij den vijftienring vinden wij hetzelfde. De omrekening tot 20° brengt hier een groote extrapolatie met zich mee, maar door metingen bij verschillende temperaturen is de temperatuurscoëfficiënt vrij goed bekend. Alleen bij het cyclo-pentadecanol is dit niet het geval, waarin wellicht de reden ligt van de afwijkende waarde van deze stof. De bepaling van het cyclo-pentadecanon-oxim ligt bij ca 80°, daarom is voor de moleculair-refractie een correctie van —0.2 aangebracht. Als gemiddeld negatief increment voor de 11 bekende verbindingen met een vijftienring vinden —0.46.

RUZICKA en STOLL [1]) vinden voor de cyclische lactonen met 14 tot 18 ringatomen bij 33° een gemiddeld negatief increment van —0.43 (± 0.1) ten opzichte van de berekende waarden volgens EISENLOHR.

Voor de vergelijkende beschouwingswijze dient tabel XIV (pg. 35). Hier zijn de moleculair-refracties van verschillende overeenkom-

1) RUZICKA en STOLL, Helv. **11**, 1161 (1928).

TABEL XIV MOLECULAIR-REFRACTIES BIJ 20° (LL).

	5	Δ 5—6	6	Δ 6—7	7	Δ 6—8	8	Δ 6—15	15
cyclo-aan	22.93	4.77	27.70	4.52	32.22	8.98	36.68	40.93	68.63
methylc-aan	27.90	4.69	32.49	4.47	36.96	—	—	40.94	73.43
dicyclo-yl	44.40	4.62	53.63	—	—	8.52	70.67	40.82	135.26
cyclo-een	22.41	4.63	27.04	4.55	31.59	9.12	36.16	41.18	68.22
methylc-een	—	—	31.88	4.58	36.46	8.74	40.62	41.39	73.27
cyclo-ol	24.54	4.72	29.26	—	—	8.78	38.04	40.36	69.62
cyclo-carbinol	29.38	4.64	34.02	4.25	38.27	8.10	42.12	—	—
cyclo-aethanol	—	—	38.66	—	—	8.58	47.24	—	—
cyclo-on	23.19	4.68	27.87	4.47	32.34	8.82	36.69	41.09	68.96
cyclo-formaldehyde	—	—	32.49	—	—	8.76	41.25	—	—
cyclo-carboonzuur	29.36	4.58	33.94	—	—	—	—	—	—
cyclo-azijnzuur	34.01	4.51	38.52	—	—	8.89	47.41	—	—
cyclo-azijnester	—	—	—	—	—	—	56.75	—	—
R-imine	26.68	4.55	31.23	—	—	9.13	40.36	—	—

Gemiddelde verschillen (zonder R-imine):

per CH_2	4.65	4.47	8.73	40.96
Ber. (Eisenlohr):	4.65	4.47	4.37	4.55
Increment:	4.62	4.62	9.24	41.56
	−0.03	−0.15	−0.51	−0.60

stige verbindingen met ringen van verschillende grootte in samengebracht. De getallen zijn aan de literatuur ontnomen, waartoe zooveel metingen als mogelijk verzameld zijn, en hieraan de waarschijnlijkste waarde ontleend is. Zoodoend kunnen wij een tamelijk nauwkeurig getal voor de moleculair-refractie opgeven, al zou het van groot belang zijn vele waarden nog eens te bepalen aan zeer zuivere stoffen in verband met de verschillende opgaven, die nog wel in de literatuur opgegeven worden. Een lijst van alle getallen, waaraan tabel XIV ontleend is, vindt men hierbij (tabel XV).

De volgende conclusies trekken wij uit dit tableau:

Uit 9 verbindingen met een vijfring wordt een gemiddeld verschil van 4.65 gevonden. De enkele waarden liggen dicht om het gemiddelde, één wijkt er —0.14, een ander +0.12 van af. Het ver-

schil met het groepsgetal van EISENLOHR is 0.03 en te verwaarloozen.

Uit 6 verbindingen met een zevenring wordt een gemiddeld verschil van 4.47 ten opzichte van de verbindingen met een zesring gevonden. Eén waarde verschilt 0.22 met dit gemiddelde, de overigen liggen meer in de nabijheid daarvan. Ofschoon wij hier een negatief increment van -0.15 vinden, is dit toch voor de practijk van geen belang.

10 verbindingen met een achtring konden wij met de overeenkomstige met een zesring vergelijken. Het gemiddelde verschil bedroeg hier 8.73. 6 hiervan liggen binnen 0.15 er om heen. De 4 andere vertoonen afwijkingen van —0.63, +0.39, +0.25 en —0.21. Het increment ten opzichte van het getal van EISENLOHR is hier —0.51.

Uit de 7 verbindingen met een vijftienring werd een gemiddeld verschil van 40.96 gevonden. Behalve een afwijking van -0.60 (de MR van het cyclo-pentadecanol is echter niet zeker) en één van 0.43 liggen de overige 5 binnen 0.25 rondom het gemiddelde. Wanneer wij de getallen van EISENLOHR aannemen, zou het verschil tusschen zes- en vijftienring 41.56 moeten zijn. Wij vinden volgens deze methode een increment van —0.60.

Deze berekeningen zullen nog met meer getallen aangevuld moeten worden. Wij kunnen echter toch hieruit reeds de conclusie trekken, dat wij voor cyclische verbindingen met 8 en meer ringatomen een negatief increment in rekening moeten brengen. Dit zal voor 20° ongeveer —0.5 bedragen. Of wij voor alle ringen met meer dan 8 atomen met één getal zullen kunnen volstaan, valt thans nog niet uit te maken.

MOLECULAIR-DISPERSIE

Om den invloed van de ringsluiting op de dispersie na te gaan, bepaalden wij de brekingsindices voor verschillende helium-lijnen en rekenden vervolgens voor de verschillende koolwaterstoffen, ketonen en diketonen de waarde voor de H_α en H_β-lijn uit volgens de formule van CAUCHY $n_\lambda = A + \frac{B}{\lambda_2} + \frac{C}{\lambda_4}$[1]). Deze getallen hebben

[1]) Zie de tabellen VIII, IX en X, p. 26 en volgende.

wij bij de waarnemingstemperatuur zelf uitgerekend, daar de dispersie toch maar zeer weinig gevoelig voor temperatuur is. Zoowel bij de koolwaterstoffen als bij de ketonen en de diketonen werd een volkomen normale dispersie gevonden. De waarden weken namelijk nooit meer dan 5 % van de met de constanten van EISENLOHR berekende af. Bij de koolwaterstoffen en de ketonen bedroeg dit zelfs gemiddeld slechts 1 %, bij de diketonen 2 % en bij de gemethyleerde verbindingen 4 %, hetgeen alles binnen de foutengrenzen blijft.

TABEL XV DICHTHEDEN, BREKINGSINDICES en MOLECULAIR-REFRACTIES bij 20°.

	MG	d^{20}	n_D^{20}	GD	LL	
cyclo-pentaan	70.078	0.7510	1.4042	37.72	22.83	1)
		0.7544	1.4068	37.79	22.86	2)
		0.7510	1.4061	37.89	22.93	3)
W.W.		0.751	1.4061	37.89	22.93	
cyclo-hexaan	84.094	0.778	1.427	46.15	27.75	4)
		0.7783	1.4268	46.11	27.73	5)
		0.7782	1.4270	46.14	27.74	5)
		0.7785	1.4263	46.05	27.69	6)
		—	1.4264	—	—	7)
W.W.		0.7784	1.4264	46.07	27.70	
cyclo-heptaan	98.109	0.8108	1.4452	53.87	32.22	8)
cyclo-octaan	112.125	0.839	1.4586	61.29	36.51	9)
		0.8349	1.4586	61.59	36.69	10)
		0.8296	1.4558	61.60	36.73	11)
		0.8343	1.4572	61.45	36.62	11)
W.W.		0.831	1.456	61.53	36.68	
methyl-cyclo-pentaan	84.094	0.7489	1.4101	46.05	27.83	12)
		0.7509	1.4098	45.89	27.74	13)
		0.7483	1.4090	45.96	27.78	14)
		0.7459	1.4095	46.17	27.90	15)
W.W.		0.746	1.4095	46.16	27.90	
methyl-cyclo-hexaan	98.109	0.7694	1.4239	54.05	32.53	16)
		0.7693	1.4235	54.01	32.51	17)
		0.7748	1.4263	53.98	32.46	18)
		0.7736	1.4259	54.01	32.49	18)
		0.7708	1.4239	53.95	32.47	18)
		0.7725	1.4250	53.98	32.47	18)
		0.7735	1.4259	54.02	32.49	18)
		0.7690	1.4230	53.97	32.49	19)
W.W.		0.7716	1.4246	53.99	32.49	

methyl-cyclo-heptaan	112.125	0.7965	1.4381	61.67	36.96	20)
di-cyclo-pentyl	138.140	0.8604	1.4652	74.69	44.40	21)
di-cyclo-hexyl	166.172	0.869	1.4766	91.13	53.99	22)
		0.872	1.477	90.90	53.84	23)
		0.8847	1.4800	90.16	53.36	24)
W.W.		0.877	1.478	90.53	53.63	
di-cyclo-heptyl	194.203	0.907	—	—	—	25)
di-cyclo-octyl	222.234	0.9277	1.5018	120.21	70.67	26)
cyclo-penteen	68.062	0.770	1.4181	36.96	22.28	27)
		0.773	1.4209	37.06	22.32	28)
		0.7758	1.4247	37.26	22.42	29)
W.W.		0.775	1.424	37.24	22.41	
cyclo-hexeen	82.078	0.8110	1.4475	45.29	27.07	30)
		0.810	1.4463	45.19	27.02	31)
		—	1.4464	—	—	32)
cyclo-hepteen	96.094	0.823	1.4530	52.89	31.56	33)
		0.8239	1.4545	53.01	31.62	34)
cyclo-octeen	110.109	0.855	1.4736	60.99	36.17	35)
		0.8463	1.4670	60.76	36.10	36)
		0.8478	1.4696	60.99	36.21	37)
W.W.		0.847	1.4683	60.88	36.16	
methyl-cyclo-hexeen	96.094	0.8103	1.4497	53.33	31.85	38)
		0.8075	1.4469	53.18	31.79	39)
		0.8106	1.4502	53.37	31.87	40)
W.W.		0.810	1.450	53.39	31.88	
methyl-cyclo-hepteen	110.109	0.824	1.4579	61.19	36.46	41)
methyl-cyclo-octeen	124.125	0.8487	1.4691	68.61	40.74	42)
		0.8475	1.4653	68.15	40.51	43)
cyclo-octo-trieën	106.078	0.903	1.5284	62.07	36.20	44)
cyclo-octo-tetraëen	104.062	0.925	1.5389	60.64	35.24	45)
cyclo-pentanol	86.078	0.9471	1.4529	41.16	24.56	46)
		0.9488	1.4530	41.10	24.52	47)
cyclo-hexanol	100.094	0.9493	1.467	49.24	29.26	48)
cyclo-heptanol	114.109	0.953	—	—	—	49)
cyclo-octanol	128.125	0.9639	1.4832	64.23	37.97	50)
		0.9638	1.4850	64.47	38.10	51)
cyclo-pentyl-carbinol	100.094	0.9260	1.4555	49.24	29.35	52)
		0.9275	1.4579	49.42	29.44	53)
		0.9313	1.4579	49.21	29.32	54)
W.W.		0.928	1.457	49.29	29.38	
cyclo-hexyl-carbinol	114.109	0.929	1.464	56.99	33.89	55)
		0.9255	1.4660	57.46	34.15	56)
cyclo-heptyl-carbinol	128.125	0.9315	1.4685	64.44	38.27	57)
cyclo-octyl-carbinol	142.14	0.9543	1.4774	71.11	42.12	58)

cyclo-hexyl-aethanol	128.125	0.9153	1.4647	65.05	38.68	59)
		0.9178	1.4718	65.86	39.13	60)
cyclo-hexyl-aethanol		0.9223	1.4656	64.61	38.41	61)
		0.9165	1.4635	64.80	38.54	62)
W.W.		0.918	1.466	65.04	38.66	
	156.156	0.9356	1.4779	79.77	47.24	63)
cyclo-pentanon	84.062	0.948	1.4366	38.70	23.20	64)
		0.9495	1.4367	38.65	23.18	65)
		0.9405	1.4362	38.97	23.37	66)
W.W.		0.9487	1.4366	38.67	23.19	
cyclo-hexanon	98.078	0.948	1.4507	46.63	27.84	67)
		0.9469	1.4505	46.66	27.86	68)
		0.9480	1.4529	46.86	27.96	69)
W.W.		0.948	1.4513	46.69	27.87	
cyclo-heptanon	112.094	0.951	1.4607	54.30	32.33	70)
		0.9510	1.4611	54.35	32.35	71)
		0.9542	1.4625	54.33	32.33	72)
cyclo-octanon	126.109	0.958	1.4694	61.79	36.69	73)
		0.9592	1.4701	61.81	36.69	74)
cyclo-hexyl-formaldehyde	112.094	0.9255	1.4491	54.39	32.49	75)
cyclo-octyl-formaldehyde	140.125	0.9541	1.4736	69.56	41.25	76)
cyclo-pentyl-carboonzuur	114.078	1.0510	1.4534	49.21	29.36	77)
		1.0522	1.4538	49.20	29.35	78)
cyclo-hexyl-carboonzuur	128.094	1.0355	1.4609	57.02	33.94	79)
cyclo-pentyl-azijnzuur	128.094	1.0199	1.4540	57.02	34.01	80)
cyclo-hexyl-azijnzuur	142.109	1.0114	1.4624	64.97	38.66	81)
		1.016	1.461	64.48	38.38	82)
cyclo-octyl-azijnzuur	170.140	1.0230	1.4820	80.16	47.41	83)
cyclo-octyl-azijnester	198.172	0.9614	1.4628	95.40	56.75	84)
R-penta-methyleen-imine	85.094	0.8607	1.4528	44.77	26.71	85)
		—	—	—	26.65	86)
R-hexa-methyleen-imine	99.109	0.8799	1.4666	52.56	31.23	87)
R-octo-methyleen-imine	127.141	0.8905	1.4772	68.13	40.36	88)

1) Wislicenus en Hentzschel, A. **275**, 329 (1893).
2) Eykman, Récherches réfractométriques, Haarlem 1919, pg. 505.
3) Eisenlohr, Molekulare Brechungskoeffizient, Berlin 1925, pg. 22.
4) Von Auwers, A. **410**, 296 (1915).
5) Eisenlohr, l.c., pg. 24.
6) Timmermans en Martin, J. de ch. ph. **23**, 760 (1926).
7) Waterman en van Westen, Rec. **48**, 637 (1929).
8) Willstätter en Kametaka, B. **41**, 1483 (1908).
9) Willstätter en Waser, B. **43**, 1182 (1910).
10) Zelinsky en Freimann, B. **63**, 1487 (1930).
11) Deze diss., pg. 69.

12) KISHNER, J. pr. Ch. (2), **56**, 364 (1897).
13) ZELINSKY, B. **30**, 388 (1897).
14) ZELINSKY en MOSER, B. **35**, 2686 (1902).
15) EISENLOHR, l.c., pg. 23.
16) ZELINSKY, B. **30**, 1539 (1897).
17) EYKMAN, l.c., pg. 512.
18) EISENLOHR, l.c., pg. 26.
19) TIMMERMANS en MARTIN, J. de ch. ph. **23**, 763 (1926).
20) ZELINSKY, Cf. Beilstein, V, 35.
21) ZELINSKY, B. **59**, 2584 (1926).
22) WALLACH, B. **40**, 70 (1907).
23) SABATIER en MURAT, C. r. 154, 1390 (1912).
24) ZELINSKY, B. **59**, 2590 (1926).
25) MARKOWNIKOFF, A. **327**, 67 (1902).
26) Deze diss., pg. 68.
27) HARRIES en TANK, B. **41**, 1703 (1908).
28) FILIPOW, C. 1915, I, 1057.
29) VON AUWERS, A. **415**, 144 (1918).
30) EYKMAN, l.c., pg. 323.
31) VON AUWERS, A. **410**, 304 (1915).
32) WATERMAN en VAN WESTEN, Rec. **48**, 637 (1929).
33) HARRIES en TANK, B. **41**, 1709 (1908).
34) ROSANOW, C. 1930, II, 229.
35) WILLSTÄTTER en WASER, B. **43**, 1180 (1910).
36) GODCHOT en CAUQUIL, C. r. **185**, 1202 (1927).
37) Deze diss., pg. 68.
38) VON AUWERS en ELLINGER, A. **387**, 220 (1912).
39) EYKMAN, l.c., pg. 279. (Uit n_α omgerekend).
40) EISENLOHR, l.c., pg. 26.
41) WALLACH, A. **345**, 140 (1906).
42) RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 405 (1926).
43) GODCHOT en CAUQUIL, C. r. **185**, 1202 (1927).
44) WILLSTÄTTER en HEIDELBERGER, B. **46**, 523 (1913).
45) WILLSTÄTTER en HEIDELBERGER, B. **46**, 521 (1913).
46) VON AUWERS, A. **415**, 144 (1918).
47) NOLLER en ADAMS, Am. Soc. **48**, 1084 (1926).
48) VON AUWERS, A. **410**, 308 (1915).
49) MARKOWNIKOFF,
50) GODCHOT en CAUQUIL, C. r. **185**, 1202 (1927).
51) Deze diss., pg. 66.
52) ZELINSKY, B. **41**, 2629 (1908).
53) NAMETKIN en MOROSOWA, C. 1916, II, 250.
54) NOLLER en ADAMS, Am. Soc. **48**, 1084 (1926).
55) SABATIER en MAILHE, C. r. **139**, 344 (1904).
56) HIERS en ADAMS, Am. Soc. **48**, 2389 (1926).
57) ROSANOW, C. 1930, II, 229.

58) Deze diss., pg. 74.
59) Zelinsky, B. **41**, 2628 (1908).
60) Hiers en Adams, Am. Soc. **48**, 1091 (1926).
61) Hiers en Adams, Am. Soc. **48**, 2389 (1926).
62) Rosanow, Tjaskelow en Nikiforow, C. 1930, II, 229.
63) Deze diss., pg. 77.
64) Wallach, A. **353**, 330 (1907).
65) Von Auwers, A. **410**, 282 (1915).
66) Eykman, l.c., pg. 505.
67) Wallach, A. **353**, 330 (1907).
68) Von Auwers, A. **410**, 283 (1915).
69) Eykman, l.c. pg. 513.
70) Wallach, A. **353**, 330 (1907).
71) Von Auwers, A. **410**, 283 (1915).
72) Rosanow en Belikow, C. 1930, II, 228.
73) Wallach, A. **353**, 330 (1907).
74) Ruzicka en medewerkers, Helv. **13** (1930), ter perse.
75) Wallach en Isaac, A. **347**, 333 (1905).
76) Deze diss., pg. 73.
77) Zelinsky, B. **41**, 2628 (1908).
78) Eykman, l.c., pg. 340.
79) Eykman, l.c., pg. 341.
80) Eykman, l.c., pg. 341.
81) Eykman, l.c., pg. 341.
82) Hiers en Adams, Am. Soc. **48**, 2392 (1926).
83) Deze diss., pg. 75.
84) Deze diss., pg. 76.
85) Eykman, B. **25**, 3071 (1892).
86) Brühl en Eisenlohr, Z. f. Ph. Ch. **79**, 3 (1912).
87) Müller en Sauerwald, M. **48**, 727 (1928).
88) Deze diss., pg. 80.

W. W. beduidt: waarschijnlijkste waarde.

VIII — OPPERVLAKTESPANNING VAN CYCLISCHE VERBINDINGEN. DE PARACHOOR

Naast de moleculair-refractie vindt de laatste jaren nog een andere functie ingang in de organische chemie, namelijk de parachoor: $P = \frac{M}{D-d} \cdot \gamma^{1/4}$, waarin M het moleculairgewicht, D de dichtheid van de vloeistof, d die van den coëxisteerenden damp en γ de oppervlaktespanning (alle bij gelijke temperatuur) is.

Deze grootheid is in 1924 door SUGDEN [1]) opgesteld, die van de formule van MACLEOD [2]): $\gamma = C\,(D - d)^4$ uitging. Hierin is C een constante. Hij ging de juistheid van deze formule bij verschillende organische vloeistoffen na [3]) en vond inderdaad bij de meesten een uitmuntende overeenstemming tusschen theorie en experiment tot ongeveer 40° beneden de kritische temperatuur. Dat bij alcohol en azijnzuur de overeenstemming minder fraai was, meent hij aan associatie toe te kunnen schrijven. De uit de formule van MACLEOD afgeleidde functie $P = \frac{M}{D - d} \cdot \gamma^{1/4}$, die door hem de parachoor genoemd werd [4]), nam hij als een karakteristieke grootheid van een bepaalde stof aan.

Het is hier wellicht op zijn plaats op de toetsing van deze formule door VERSCHAFFELT en DE BLOCK te wijzen [5]), die bij een reeks van stoffen $\log \gamma$ tegen $\log (D - d)$ over een groot temperatuurstraject uitzetten en dan rechte lijnen met gelijken hellingshoek vinden. Voor deze lijnen geldt de betrekking: $\log \gamma = A + n \,.\, \log (D - d)$, waarbij n de richtingscoëfficiënt van de lijn is. Zij vinden voor n bij

tetrachloorkoolstof	3.90
aether	3.94
aethylacetaat	3.89
benzol	3.87
chloorbenzol	3.79
methylformiaat	3.90
gem. . .	3.88

Uit de bovenstaande vergelijking vindt men door delogarithmeeren $\gamma = 10^A \,.\, (D - d)^n$, waarbij A een voor elke stof karakteristiek getal is, daarna door omzetting

$$\frac{\gamma^{1/n}}{D - d} = 10^{\frac{A}{n}} = C \text{ en dus } M \,.\, \frac{\gamma^{1/n}}{D - d} = M \times C = P.$$

---

1) SUGDEN, Soc. **125**, 1177 (1924). SUGDEN, The Parachor and Valency, Londen, 1930.

2) MACLEOD, Tr. Far. Soc. **19**, 38 (1923).

3) SUGDEN, Soc. **125**, 32, 1167 (1924).

4) Als vereenvoudiging kan men in plaats van D—d alleen D, d.i. de dichtheid van de vloeistof gebruiken, daar de dichtheid van den damp, daarmede vergeleken, in de practijk meestal toch maar zeer gering is.

5) VERSCHAFFELT en DE BLOCK, Wis- en natuurkundig Tijdschr., Deel IV, 94 (1928).

Wanneer men n = 4 stelt, welke waarde slechts weinig van het boven berekende gemiddelde afwijkt, verkrijgt men de formule van SUGDEN.

De parachoor is volgens den auteur, evenals de moleculairrefractie, ook te berekenen door bepaalde atomaire en structureele constanten te sommeeren. Mocht dit werkelijk zoo zijn, dan is de organische chemie een prachtig hulpmiddel rijker, daar de oppervlaktespanning op verschillende wijzen tamelijk eenvoudig is te meten [1]). Zoo kan het voor het onderzoek van sterk gekleurde vloeistoffen [2]), waarbij de bepaling van de brekingsindex niet mogelijk is, van zeer groot belang zijn en tevens ook voor onze kennis van den bouw van andere moleculen, omdat volgens SUGDEN sommige constitutieve bijzonderheden er zeer duidelijk in tot uiting zouden komen.

In hoeverre nu echter deze additiviteit juist is, werd nog niet definitief opgelost. De berekeningen van SUGDEN zijn vrij ruw, zoodat een herberekening een eerste vereischte is. Daartoe is een poging door MUMFORD en PHILLIPS [3]) ondernomen, die daarin echter naar onze meening niet zeer zijn geslaagd.

SUGDEN berekende uit het verschil van den parachoor van homologen in verschillende klassen van verbindingen voor de methyleengroep 39. Hier baseert hij zijn verdere systeem op, dat dus afhankelijk is van de juistheid van deze waarde. Tegen dit getal komen MUMFORD en PHILLIPS in verzet; zij vinden uit de homologe reeks der verzadigde koolwaterstoffen — wat ongetwijfeld de ware methode is — voor de CH_2-groep 40.0, hetgeen een verschil van 2½ % uitmaakt. Echter oefent dit nog meer invloed uit op de waarden voor het koolstof- en het waterstofatoom. Vindt SUGDEN hiervoor respectievelijk 4.8 en 17.1, MUMFORD en PHILLIPS verkrijgen nu 9.2 en 15.4.

Wij ontleenden de volgende waarden voor den parachoor van alifatische koolwaterstoffen aan de literatuur en berekenden daaruit door middel van de methode der kleinste kwadraten voor de

---

1) SUGDEN, Soc. **119**, 1483 (1921); Soc. **125**, 30 (1924). RICHARDS, SPEYERS en CARVER, Am. Soc. **46**, 1196 (1924).

2) Cf. de parachoor van de azulenen, HAAGEN SMIT, Diss. Utrecht, 1929, pg. 46.

3) MUMFORD en PHILLIPS, Soc. **135**, 2112 (1929).

groep CH_2; 40.48 en voor de groep CH_3: 54.34 waaruit zich voor koolstof en waterstof de waarden 12.76 en 13.86 laten afleiden.

TABEL XVI

Koolwaterstof	Gev.:	Ber.:	Δin%	Literatuur:
butaan	190.3	189.6	+0.4	COFFIN en MAASS, Am. Soc. **50** 1427 (1928).
hexaan	270.4	270.6	—0.1	HARKINS en CHENG, Am. Soc. **43,** 35 (1921).
heptaan	310.8	311.1	—0.1	GRAHAM EDGAR, Am. Soc. **51,** 1540 (1929).
octaan	350.9	351.6	—0.2	RICHARDS e.a., Am. Soc. **46,** 1196 (1924).
hexacosaan	1082	1080	+0.2	SCHENCK en KINTZINGER, Rec. **42,** 759 (1923).
dotriakontaan	1322	1323	—0.1	HUNTEN en MAASS, Am. Soc. **51,** 153 (1929).

Uit de metingen van HUNTEN en MAASS [1]) aan een reeks alifatische monocarboonzuren werden de volgende parachoren berekend en daaruit op dezelfde wijze de waarde voor de methyleengroep: 40.59.

TABEL XVII

	Zuur	Gev.:	Ber.:	Δin%
C4	boterzuur	209.1	205.9	+1.6
C6	capronzuur	287.2	287.1	0.
C8	caprylzuur	365.6	368.3	—0.8
C10	caprinezuur	447.7	449.5	—0.4
C12	laurinezuur	532.8	530.7	+0.4
C14	myristinezuur	605.8	611.9	—1.0
C16	palmitinezuur	693.2	693.1	0.
C18	stearinezuur	778.0	774.3	+0.5

Dit getal is in fraaie overeenstemming (het verschil is 0,11 = 0.3 %) met de waarde berekend uit de reeks der koolwaterstoffen. Het is echter gewenscht dergelijke metingen aan enkele homologe reeksen te herhalen.

1) HUNTEN en MAASS, Am. Soc. **51,** 153 (1929).

VOGEL [1]) heeft het eerst getracht den parachoor te gebruiken, om iets naders omtrent de structuur van cyclische verbindingen te weten te komen. Daartoe bepaalde hij o.a. de oppervlaktespanningen van cyclo-pentanon, cyclo-hexanon en cyclo-heptanon, hetgeen wij thans kunnen aanvullen met het cyclo-octanon en het muscon (methyl-cyclo-pentadecanon).

Ter vergelijking geven wij hierbij de parachoren van enkele cyclische koolwaterstoffen en ketonen.

Aldus vinden wij voor de methyleengroep in de reeks der cyclische verbindingen duidelijk een geringere waarde dan in de alifatische. De getallen zullen echter eerst nog met andere aangevuld moeten worden, alvorens wij hieruit definitieve besluiten mogen trekken.

De oppervlaktespanningen van de volgende cyclische verbindingen bepaalden wij volgens de methode der stijghoogte in capil-

TABEL XVIII

	P	ΔCH_2		P	per CH_2 groep
cyclo-pentanon	214.2		cyclo-hexaan [2])	242.	40.
		37.2			
cyclo-hexanon	251.4		cyclo-octaan	316.3	39.5
		36.6			
cyclo-heptanon	288.0		methyl-cyclo-pentaan[3])	242.8	40.5
		36.2			
cyclo-octanon	324.2		methyl-cyclo-hexaan [3])	278.5	39.8
		(8 × 38.0)			
muscon	628.2		di-methyl-cyclo-hexaan	316.1	39.5
civeton	650.5		methyl-cyclo-pentadecaan	622.1	38.9

1) VOGEL, Soc. **133**, 2010 (1928).
2) JAEGER, Z.f. ano. Ch. **101**, 109 (1917).
3) SUGDEN, Soc. **125**, (1924).

lairen, die door RICHARDS, SPEYERS en CARVER [1]) uitvoerig is beschreven, zoodat wij hier met de vermelding van de door ons verkregen resultaten volstaan.

TABEL XIX

t	d^t	γ (in dyne/cm)	P	
CYCLO-OCTAAN				
17.0	0.8318	30.17	315.9	
61.2	0.7947	25.35	316.6	
				gem. 316.3
CYCLO-OCTANON Spt ca 40°				
45.9	0.9348	33.45	324.4	
60.4	0.9261	32.00	323.9	
79.2	0.9105	30.08	324.4	
				gem. 324.2
METHYL-CYCLO-PENTADECAAN				
20.3	0.8593	32.11	621.3	
34.5	0.8475	30.68	622.7	
60.9	0.8337	28.56	621.9	
79.2	0.8227	27.11	622.3	
				gem. 622.1
1-METHYL-CYCLO-PENTADECANON-3, (MUSCON)				
21.1	0.9194	34.52	628.1	
35.1	0.9107	33.23	628.1	
60.4	0.8952	31.07	628.3	
				gem. 628.2
CIVETON, (CYCLO-HEPTADECENON)				
60.6	0.8993	32.77	650.7	
79.2	0.8882	31.12	650.3	
				gem. 650.5

1) RICHARDS, SPEYERS en CARVER, Am. Soc. **46**, 1196 (1924).

IX — RÖNTGENSPECTROGRAFISCH ONDERZOEK VAN CYCLISCHE VERBINDINGEN

Sedert een vijftiental jaren hebben wij in het onderzoek van kristallen met behulp van röntgenstralen een machtig hulpmiddel om de structuur der materie te leeren kennen. In de anorganische chemie is dan ook reeds veel daarmede gepresteerd. Door het betrekkelijk geringe vermogen van koolstof en zuurstof en het uiterst geringe vermogen van waterstof om röntgenlicht te verstrooien, zijn op het gebied der organische chemie nog niet zulke successen geboekt. Toch zijn, speciaal in handen van Sir WILLIAM BRAGG en leerlingen, in den laatsten tijd verschillende structuren van organische kristallen ontcijferd en bleken deze ten zeerste overeen te stemmen met de voorstellingen, die de chemici zich van deze stoffen gevormd hadden. Zulks ontlokte zelfs aan BRAGG de ontdeugende uitlating: They builded better than they knew! [1]).

Van de organische verbindingen zijn echter vele bij gewone temperatuur vloeibaar en het zou dus van groot belang zijn, wanneer men door middel van het onderzoek met röntgenstralen ook hier iets naders omtrent de structuur te weten kon komen. Wanneer men door een vloeistof een homogene bundel röntgenstralen zendt, dan vindt men op de fotografische plaat daarachter om de doorgangsplaats één of meer z.g. amorfe ringen. De verklaring hiervan is theoretisch nog niet geheel opgehelderd, maar KATZ [2]), STEWART [3]) en anderen hebben van vele organische vloeistoffen opnamen gemaakt, uit welke waarnemingen reeds de volgende regelmatigheden te vinden zijn.

1) Bij homologe reeksen wordt één van de afstanden regelmatig grooter, hetgeen ook bij homologe reeksen in semi-kristallijnen toestand wordt gevonden [4]). Blijkbaar wordt één van de

---

1) BRAGG, Introduction to Crystal Analysis, Londen, 1928, pg. 113.
2) KATZ, Z.f. Physik, **46**, 392 (1928); **45**, 97 (1927). KATZ, Z.f. ang. Ch. **41**, 337 (1928).
3) STEWART, Physical Review, **30**, 232 (1927); **31**, 1 en 174 (1928); **32**, 153 (1928); **33**, 889 (1929); **35**, 726 (1930).
4) Cf. MÜLLER, Soc. **123**, 2044 (1923); GIBBS, Soc. **125**, 2622 (1924); MÜLLER en SAVILLE, Soc. **127**, 599 (1925).

dimensies van het molecuul door elke intrede van een methyleengroep regelmatig vergroot. Als voorbeeld hiervoor halen wij uit de publicaties van KATZ aan:

TABEL XX

	d_1	Δ	d_2		d_1	Δ	d_2
n-propyl-alcohol	9.6		4.4	n-propionzuur	8.5		4.4
		1.5				0.7	
n-butyl-alcohol	11.1		4.4	n-boterzuur	9.2		4.6
		1.6				3.0	
n-amyl-alcohol	12.7		4.4	n-valeriaanzuur	12.2		4.5
		1.0				0.2	
n-hexyl-alcohol	13.7		4.5	n-capronzuur	12.4		4.5
		2.1				2.1	
n-heptyl-alcohol	15.8		4.5	n-heptylzuur	14.5		4.5

2) De kleinere afstand is onafhankelijk van de lengte van en de functie in het molecuul en wordt dus blijkbaar meer door den algemeenen vorm beheerscht. Zie hiervoor de gelijkheid bij bovenstaande zuren en alcoholen en verder:

TABEL XXI

	d_1	d_2		d_1	d_2
n-heptyl-zuur	14.5	4.5	iso-boterzuur	8.4	4.9
n-heptyl-aldehyde	15.1[5]	4.6	iso-butyl-aldehyde	9.2[5]	4.7[5]
n-heptyl-alcohol	15.8	4.5	iso-butyl-alcohol	9.6	4.7

	d_1	d_2
iso-valeriaanzuur	10.1	4.9[5]
iso-valeer-aldehyde	11.0	4.9
iso-amyl-alcohol	11.4	4.9

3) Vertakking van de alifatische keten heeft een tamelijk grooten invloed op den afstand d_2, welke daardoor ca 10 % vergroot. De afstand d_1 is ongeveer even groot bij de iso-verbinding als bij de normale met één methyleengroep minder.

Dr J. R. KATZ te Amsterdam maakte op verzoek van Professor

RUZICKA ook verschillende opnamen van cyclische verbindingen. De resultaten daarvan vindt men in bijgaande twee tabellen. De getallen in tabel XXII zijn aan Z.f. Physik, **46**, 336 (1928) ont-

TABEL XXII

	d	d_1	d_2
cyclo-pentanol	9.2[5]	4.8	
cyclo-pentanon		4.8	
cyclo-hexaan [1])		4.9[5]	
cyclo-hexanol	9.9	4.9[5]	
cyclo-hexanon		4.9	
cyclo-heptanol	10.9	5.1[5]	3.3
cyclo-heptanon		2.5	3.2[5]
cyclo-pentadecanol		7.42	4.52
cyclo-pentadecanon		7.54	4.53
methyl-cyclo-pentadecaan		7.8	4.5
methyl-cyclo-pentadecanon —3		7.9	4.5
methyl-cyclo-pentadecanon —4		7.8	4.5
methyl-cyclo-pentadeceen		7.5	4.5

leend, die in tabel XXIII danken wij aan Prof. RUZICKA. De verbindingen zijn in een dunwandig buisje met monochromatisch röntgenlicht doorstraald, waarna men op de plaat meest twee interferentieringen vindt, die in de tabellen volgens de formule van BRAGG uitgerekend zijn. Alhoewel de verklaring van de gevonden feiten nog zeer onzeker is, willen wij hier nog de volgende opmerkingen erbij maken.

Bij de alifatische verbindingen is de buitenste ring de meest intensieve en zouden wij kunnen veronderstellen, dat deze wellicht met de doorsnede van de keten in verband staat. Nu vindt KATZ, dat bij de lagere homologen van de cyclische verbindingen de bin-

1) STEWART, Phys. Review, **33**, 889 (1929) vindt voor:

cyclohexaan		5.10
cyclohexanol	11.80	5.04
cyclohexanon		5.04

TABEL XXIII

Aantal C-atomen	Aard der verbinding	Temperatuur der waarneming	d_1	d_2
5	keton	20°	4.82	—
6	,,	,,	4.97	—
7	,,	,,	5.20	3.25
8	,,	,,	5.42	3.32
10	,,	,,	5.70	3.62
11	,,	,,	6.02	3.79
12	,,	60°	6.46	4.14
13	,,	,,	6.84	4.24
14	,,	58°	7.12	4.39
15	,,	68°	7.54	4.53
15	alcohol		7.42	4.52
17	keton	68°	7.92	4.64
18	,,	75°	8.10	4.75
18	koolwaterstof	,,	8.00	4.81
22	diketon	70°	—	4.74
29	keton	53°	—	4.72
30	koolwaterstof	62°	—	4.50(?)

Metingen bij eenige stoffen bij verschillende temperaturen (tusschen ongeveer 60 en 130°) gaven resultaten, die binnen de foutengrens overeenkwamen.

nenste ring de grootste intensiteit bezit, dat echter de intensiteit van den buitensten ring bij grooter wordend aantal ringatomen toeneemt, om ongeveer bij den 12-ring vrijwel gelijk te worden aan die van den binnensten. Na den 15-ring blijft ook de grootte van d_2 ongeveer dezelfde, en wel 4.6_5 ($\pm$ 0.1) Å, die vrijwel overeenkomt met de constante waarde 4.5 ($\pm$ 0.1) Å bij alifatische ketens.

Uit den binnensten ring, die zooals gezegd bij de lagere verbindingen het intensiefste is, wordt de waarde d_1 berekend. Deze wordt bij grooter wordenden ring zelf ook grooter, maar is bij verbindingen met meer dan 20 ringatomen niet meer te vinden. Het lijkt ons echter onwaarschijnlijk, dat wij hierin de lengte van de „lus" moeten zien, daar deze waarde toch wel heel klein is vergeleken met de alifatische verbindingen. Nemen wij toch aan, dat een cyclische verbinding met 14 koolstofatomen ongeveer even

lang zou moeten zijn als een alifatische met 7, dan komen de getallen voor d_1 7.12 (cyclo-tetradecanon) en 15.1_5 (heptyl-aldehyde) toch wel heel weinig overeen.

X — SPREIDING VAN CYCLISCHE KETONEN OP WATER

Door BÜCHNER, KATZ en SAMWEL [1]) zijn proeven genomen over de spreiding van cyclische verbindingen op water volgens de methodiek van ADAM. Deze auteurs vinden, dat de cyclische ketonen met een groot aantal koolstofatomen zich evenals de alifatische verbindingen in een dun laagje op water laten uitspreiden. Speciaal bij cyclo-triakontanon en cyclo-nonakosanon waren de resultaten zeer fraai. Deze beide ketonen lieten zich maar zeer weinig samendrukken, waardoor hun oppervlakte, tot een druk nul gereduceerd, zeer nauwkeurig te meten was. Zij bepaalden voor de oppervlakte per molecuul bij 11—15° respectievelijk 43.5 en 47.2Å². Nu vonden vroegere onderzoekers (ADAM) voor de oppervlakte van lange ali-

TABEL XXIV

Aantal koolstof atomen v. h. keton	Oppervlakte op druk nul geëxtrapoleerd		Dikte laag	
	bij 11—15°	bij 0°	bij 11—15°	bij 0°
14	—	48.5	—	7.61
15	52.0	51.0	7.52	7.66
16	56.6	55.0	7.48	7.70
17	57.8	56.0	7.80	8.04
18	58.2	56.0	8.23	8.56
19	59.8	56.7	8.48	8.94
20	59.1	56.2	9.05	9.52
21	58.2	56.0	9.66	10.03
29	47.2	45.02	17.0	17.8
30	43.5	42.6	19.1	19.5
17 alcohol	53.6	53.0		
civeton	51.2	51.2		
civetol	50.1	49.0		

1) BÜCHNER, KATZ en SAMWEL, Z.f. Ph. Ch. (B), 5, 326 (1929).

fatische moleculen, zooals palmitinezuur, ca 22 Å², hetgeen juist ongeveer de helft is. Zoo verkrijgt dus de veronderstelling, dat de hoogere cyclische verbindingen uit twee parallele alifatische ketens zouden bestaan, een belangrijken experimenteelen steun. De ketonen zouden zich dus ook loodrecht op het grensvlak stellen en de oppervlakte de maat van de doorsnede van het molecuul zijn. Als men nu het moleculair-volumen door de oppervlakte deelt, verkrijgt men de dikte van de monomoleculaire laag, die dus de lengte van het molecuul voorstelt. Deze is voor C_{29} en C_{30} bij 11—15° respectievelijk 17.0 en 19.1 Å, hetgeen in overeenstemming is met de lengte, die gevonden werd bij alifatische moleculen met ca 15 koolstofatomen.

De resultaten bij de ketonen met 14 tot 21 koolstofatomen zijn minder duidelijk, waarschijnlijk wel, omdat de samendrukbaarheid bij deze veel grooter blijkt te zijn. Wij verwijzen derhalve naar de publicatie, waaraan bijgaande tabel met de gevonden getallenwaarden ontleend is.

DERIVATEN VAN CYCLISCHE KETONEN

DE ACHTRING

Theoretisch Gedeelte

Over de verbindingen met een ring van 8 koolstofatomen is maar weinig bekend, daar de bereidingsmethoden omslachtig en zeer duur waren. Zoo is de chemie van den achtring slechts weinig ontwikkeld en heeft tot verkeerde voorstellingen omtrent zijn bestendigheid aanleiding gegeven.

Het eerst werd zulk een ring in de natuur ontdekt. CIAMICIAN en SILBER toch kwamen door hun onderzoekingen over het pseudopelletierine, een alkaloïde, dat in den bast van den granaatappelboom (Punica Granatum L.) voorkomt, langzamerhand tot de conclusie, dat dit een kernhomoloog van het tropine was en wij dus hierin een ring met acht koolstofatomen, weliswaar met een stikstofbrug, hebben aan te nemen. Verder waren zij bij hun afbraak reeds tot het granataal doorgedrongen, dat als cyclo-octenon een zuiver cyclo-octaan-derivaat is. WILLSTÄTTER en medewerkers [1]) bouwden op dit werk voort en bereidden door afsplitsing van de stikstofgroep verschillende cyclo-octadiëenen en de reductieproducten hiervan het cyclo-octeen en het cyclo-octaan. Later [2]) verkreeg hij het cyclo-octotetraëen, welke onbestendige koolwaterstof het middelpunt werd van vergelijkende theoretische beschouwingen met het benzol in verband met de formule van KEKULÉ. Nog altijd was echter het werkelijke bestaan van een achtring niet door synthese bevestigd. Vele pogingen zijn er gedaan om door droge destillatie van azelaïnezuur calcium het cyclo-octanon te verkrijgen (DALE en SCHORLEMMER [3]), WISLICENUS en MAGER en

---

1) WILLSTÄTTER en VERAGUTH, B. 38, 1975 (1905) en later.
2) WILLSTÄTTER en WASER, B. 44, 3423 (1911).
3) DALE en SCHORLEMMER, A. 199, 149 (1879).

DERLON [1]), MARKOWNIKOFF, MILLER en TSCHITSCHKIN [2]), HARRIES en TANK [3]), [4])). Al deze onderzoekers krijgen echter in slechte opbrengst mengsels van ketonen, waaronder cyclo-octanon. Het eerste werkelijk zuivere synthetische praeparaat verkreeg WALLACH [5]) door ringverwijding van cyclo-heptyl-methylamine door middel van salpeterigzuur tot cyclo-octanol en oxydatie hiervan tot cyclo-octanon. De omslachtigheid en kostbaarheid van deze bereidingswijzen, hetzij uit pseudopelletierine, hetzij door ringverwijding, stond echter een goede bewerking van de cyclo-octaan-derivaten in den weg.

In 1926 echter bereidden RUZICKA en BRUGGER [6]) cyclo-octanon (azelaon) door droge destillatie van het thoriumzout van azelaïnezuur. Zij konden hierbij een zuiver product via het semicarbazon afscheiden en de opbrengst tot ongeveer 25 % opvoeren, zoodat het cyclo-octanon nu beter toegankelijk is geworden en wij verschillende verbindingen met een ring van acht koolstofatomen kunnen bereiden en hare eigenschappen nagaan.

Zoo toonden deze onderzoekers in de eerste plaats aan, dat het cyclo-octanon even bestendig is als cyclo-hexanon en cyclo-heptanon, zoodat het slechts weinig voorkomen van grootere ringen in de literatuur alleen op de moeilijke vorming berust.

Reeds hebben GODCHOT en MLLE CAUQUIL [7]) het cyclo-octanon in vochtigen aether met natrium gereduceerd tot cyclo-octanol en hieruit vervolgens door afsplitsing van water met phtaalzuuranhydride cyclo-octeen verkregen, aldus vergelijkingsmateriaal verschaffend met de producten van WILLSTÄTTER en WALLACH.

Verder behandelden GODCHOT en MLLE CAUQUIL cyclo-octanon met de magnesium-verbinding van methyl-jodide en verkregen hierbij den tertiairen alcohol, die reeds bij destilleeren water afsplitst en in methyl-cyclo-octeen overgaat, hetgeen waarschijnlijk

---

1) WISLICENUS en MAGER, A. **275**, 363 (1893); WISLICENUS en DERLON, B. **31**, 1957 (1898).

2) MARKOWNIKOFF, MILLER en TSCHITSCHKIN, A. **307**, 375 (1899).

3) HARRIES en TANK, B. **40**, 4556 (1907).

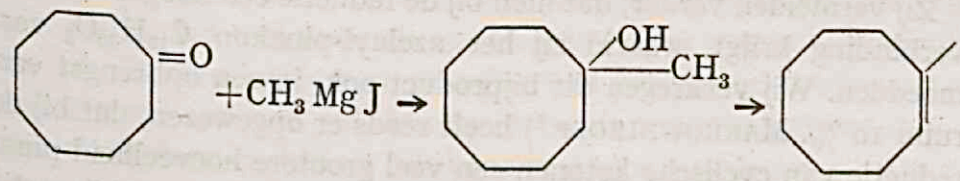
4) Zie het overzicht van RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 339 (1926).

5) WALLACH, A. **353**, 328 (1907).

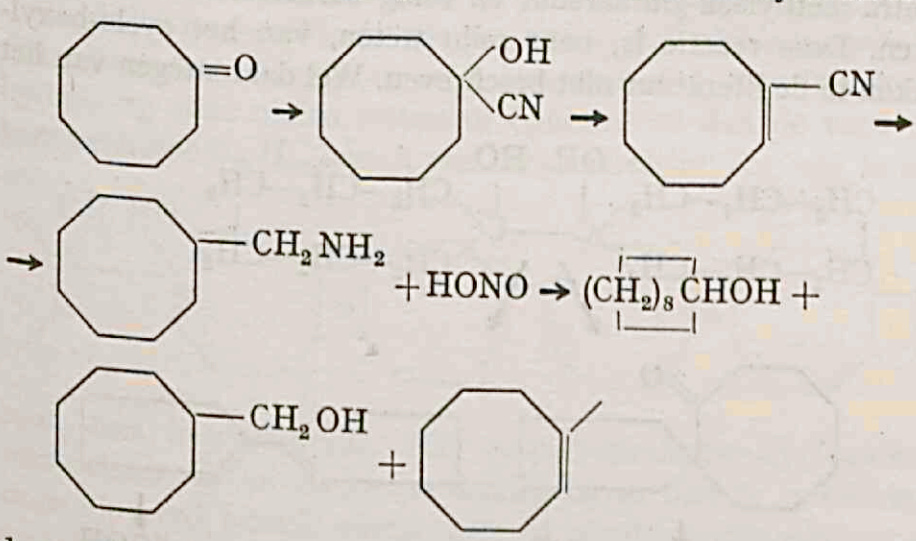
6) RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 339 (1926).

7) GODCHOT en CAUQUIL, C. r. **185**, 1202 (1927).

het 1-methyl-cyclo-octeen-1 is, dat RUZICKA en BRUGGER (vide infra) beschreven.



RUZICKA en BRUGGER [1]) behandelden cyclo-octanon met blauwzuur, waarbij het cyclo-octenyl-cyanide ontstaat, hetgeen zij reduceerden met natrium en alcohol tot cyclo-octyl-methyl-amine. Door omzetting van dit amine met salpeterigzuur ontstaat door ringverwijding het cyclo-nonanol, maar daarnaast ook het cyclo-octylcarbinol en het 1-methyl-cyclo-octeen-1, waarvan zij de structuur



door afbraak bewezen. Het kookpunt van de koolwaterstof van GODCHOT en Mlle CAUQUIL (158—160°) is echter lager dan dat van RUZICKA en BRUGGER (165—169° bij 730 mm) evenals de dichtheid en de brekingsindex, welke de eerste auteurs ook iets lager opgeven (respectievelijk 0.0012 en 0.004) dan R. en B.

Wij herhaalden de reductie-proeven van GODCHOT en CAUQUIL met zuiver azelaon om de constanten te vergelijken en de verkregen producten nog voor verdere omzettingen te gebruiken. Zoo werd het cyclo-octanol over het phtaalesterzuur gezuiverd, en bleken de

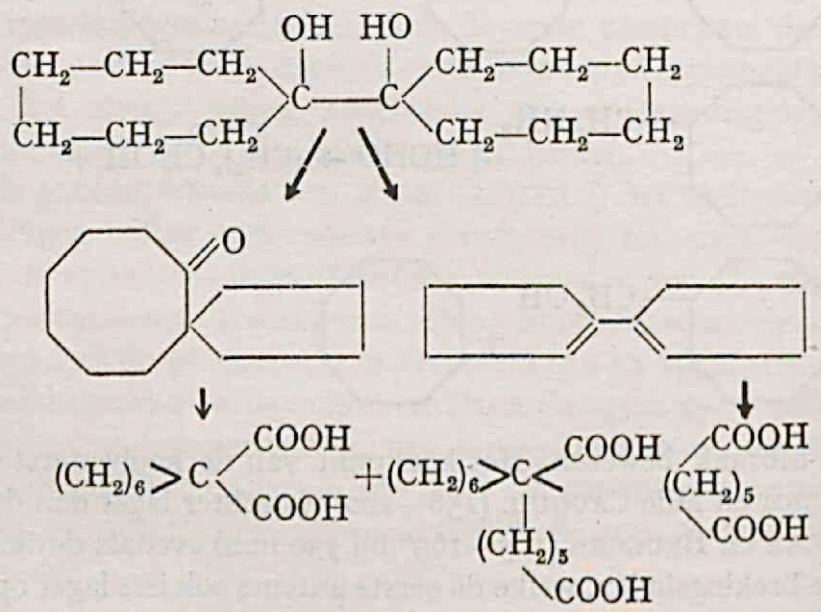
---

1) RUZICKA en BRUGGER, Helv. 9, 399 (1926).

dichtheid en brekingsindex vrij goed met die, welke GODCHOT en Mlle CAUQUIL opgeven, overeen te stemmen.

Zij vermelden verder, dat men bij de reductie een hooger kokende verbinding krijgt, waarin zij het azelayl-pinakon $C_{16}H_{30}O_2$ vermoedden. Wij verkregen dit bijproduct ook, in een opbrengst van ruim 10 %. MARKOWNIKOFF [1]) heeft reeds er opgewezen, dat bij de reductie van cyclische ketonen een veel grootere hoeveelheid pinakon ontstaat dan van alifatische ketonen en dat deze bijreactie vrijwel niet te ontgaan is.

Nu heeft MEISER [2]) gevonden, dat ook de cyclische ketonen de pinakoline-omzetting ondergaan. Hij zette tenminste het cyclopentyl-pinakon met verdund zwavelzuur om tot *aa*-tetra-methyleen-cyclo-hexanon, hetgeen hij door oxydatie met salpeterzuur tot *aa*-tetra-methyleen-glutaarzuur en eenig barnsteenzuur wist af te breken. Deze reactie is, naar mijn weten, van het cyclo-hexyl-pinakon in de literatuur niet beschreven. Wel daarentegen van het

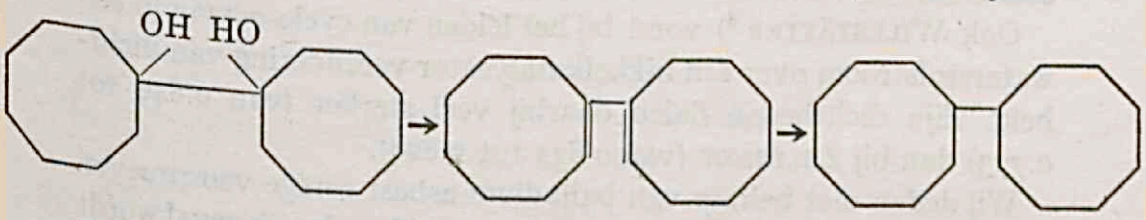


cyclo-heptyl-pinakon, dat GODCHOT en Mlle CAUQUIL [3]) zoowel met verdund zwavelzuur als met oxaalzuur omzetten, waarbij zij een

1) MARKOWNIKOFF. A. **327**, 59 (1903).
2) MEISER, B. **32**, 2053 (1899).
3) GODCHOT en MLLE CAUQUIL, C. r. **186**, 767 (1927).

keton van de formule $C_{14} H_{24} O$ met een smeltpunt 72° verkregen. Dit keton leverde merkwaardigerwijze geen oxim of semicarbazon, hetgeen de auteurs aan sterische belemmering toeschrijven. Zij reduceerden het met natrium en alcohol tot den overeenkomstigen alcohol, die door analyse en vorming van het phenyl-urethaan geïdentificeerd werd, en oxydeerden het keton met salpeterzuur tot hexa-methyleen-kurkzuur en hexa-methyleen-malonzuur. Daarnaast vonden zij nog een sterk onverzadigde olieachtige stof, die di-cyclo-heptenyl bleek te zijn. Jammer genoeg ontbreken opgaven over de relatieve opbrengsten. Het schijnt echter, dat de achtring zich reeds tamelijk moeilijk vormt, zoodat voor een deel door deze wateronttrekkende middelen water afgesplitst wordt. De constitutie van het di-cyclo-heptenyl werd bewezen door oxydatie met kaliumpermanganaat tot in hoofdzaak pimelinezuur.

Wij deden nu dezelfde reactie met cyclo-octyl-pinakon, maar konden alleen het di-cyclo-octenyl isoleeren, dat door katalytische hydreering twee molen waterstof opneemt en dan de verzadigde koolwaterstof $C_{16} H_{30}$ levert, een dikke vloeistof, die, ook in ijs en



zout, niet kristalliseerde. Het *aa*-octo-methyleen-cyclo-nonanon vermochten wij uit de kleine destillatierest niet te isoleeren; gewoonlijk werd hieruit alleen meer of minder cyclo-octyl-pinakon teruggewonnen. Blijkbaar is het niet goed mogelijk om op deze wijze een ring van 9 koolstofatomen te vormen. Ook RUZICKA en BRUGGER [1]) hebben reeds beschreven, dat de ringverwijding van 8- tot 9-ring aanmerkelijk moeilijker verloopt dan van 6- tot 7-ring.

Dan splitsten wij uit cyclo-octanol water af met β-naftaline-sulfozuur volgens de methode door GRÜN [2]) beschreven, welk zuur zich in vele gevallen als een voortreffelijke katalysator voor waterafsplitsing heeft getoond. Uit dit cyclo-octeen werd door katalytische hydreering zuiver cyclo-octaan bereid, welke koolwaterstof

1) RUZICKA en BRUGGER, Helv. 9, 399 (1926).
2) GRÜN en CZERNY, B. 59, 54 (1926).

reeds vroeger door WILLSTÄTTER en medewerkers is verkregen [1]).

Voor eenige maanden beschreven ook ZELINSKY en FREIMANN [2]) het cyclo-octaan, dat zij uit cyclo-octanon via het hydrazon volgens de methode van WOLFF verkregen. De constanten zijn een weinig verschillend van die, welke wij bepaalden aan een zuiver praeparaat, op de hierboven beschreven wijze bereid. Daarom herhaalden wij hun bereidingsmethode en kregen een koolwaterstof met een iets hoogere dichtheid. Het is ook o.i. de vraag, of men op deze wijze een absoluut zuiver praeparaat kan bereiden.

ZELINSKY en FREIMANN deden hiermee dehydreeringsproeven en geven aan, dat dichtheid en brekingsindex na het leiden over geplatineerde kool een weinig veranderen, zoodat zij het ontstaan vermoeden van methyl-cyclo-heptaan en bi-cyclo-octaan, omdat volgens hen het ontstaan van dimethyl-cyclo-hexaan weinig waarschijnlijk is, daar dit toch volgens ZELINSKY [3]) onmiddellijk tot xylol gedehydreerd zou moeten worden. Of de katalysator wellicht voor die reactie reeds vergiftigd is, wordt echter ter plaatse niet beschreven.

Ook WILLSTÄTTER [4]) vond bij het leiden van cyclo-octaan in een waterstofstroom over een nikkelkatalysator verandering van dichtheid. Zijn dichtheden dalen daarbij veel sterker (van 0.849 tot 0.773) dan bij ZELINSKY (van 0.835 tot 0.824).

Wij deden met behulp van palladium-asbest eenige voorproeven in deze richting, die tot weinig resultaat leidden. In elk geval wordt het cyclo-octaan veel moeilijker door een dehydrogenatie-katalysator aangetast als cyclo-hexaan en derivaten.

Het cyclo-octeen werd door RUZICKA en BUYS [5]) geoxydeerd met chroomzuur en azijnzuuranhydride, volgens de methode door TREIBS en SCHMIDT [6]) beschreven, tot een mengsel van cyclo-octenol en cyclo-octenon. De opbrengsten van deze werkwijze zijn echter zeer gering en de proeven in deze richting zijn dan ook niet

---

1) WILLSTÄTTER en VERAGUTH, B. **40**, 957 (1907). WILLSTÄTTER EN KAMETAKA, B. **41**, 1483 (1908). WILLSTÄTTER en WASER, B. **44**, 3423 (1911).

2) ZELINSKY en FREIMANN, B. **63**, 1487 (1930).

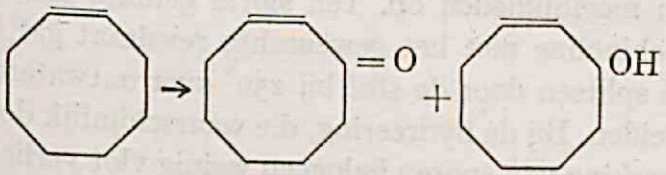
3) ZELINSKY, B. **56**, 787 (1923).

4) WILLSTÄTTER en KAMETAKA, B. **41**, 1480 (1908).

5) RUZICKA en BUYS, persoonlijke mededeeling.

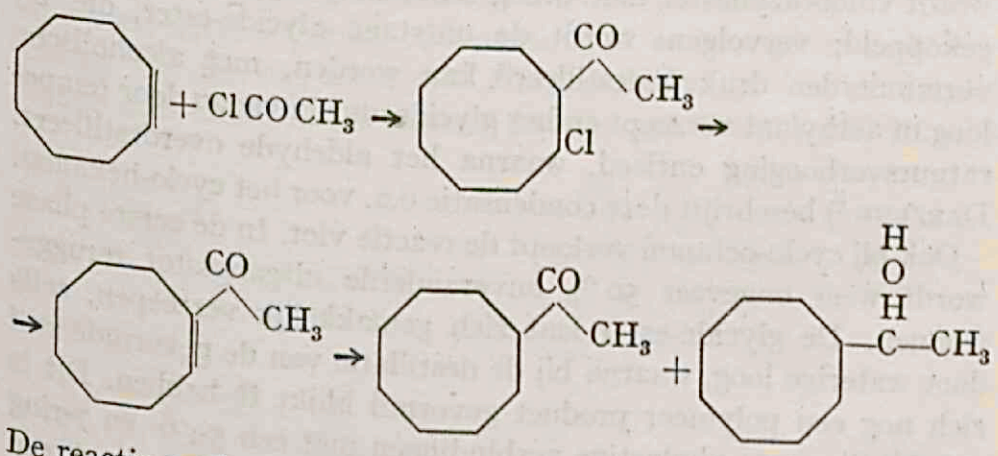
6) TREIBS en SCHMIDT, B. **61**, 459 (1928).

voortgezet. Daar volgens TREIBS en SCHMIDT waarschijnlijk het Δ 2-cyclo-octenon wordt gevormd, zou dit een geschikt vergelijkingsmateriaal zijn geweest om te beslissen over de vraag, of het granataal van CIAMICIAN en SILBER, en WILLSTÄTTER en WASER, Δ 1-



of Δ 2-cyclo-octenon [1]) is. Er vormen zich echter bij deze reactie slechts sporen keton, en het gelukte voorloopig niet om den onverzadigden alcohol tot het keton door middel van chroomzuur in water te oxydeeren.

DARZENS [2]) heeft de reactie van FRIEDEL en CRAFTS toegepast op cyclo-hexeen en als katalysator daarvoor $SnCl_4$ genomen in plaats van $AlCl_3$, omdat dit betere opbrengsten geeft. Deze reactie is door KON [3]) en RUZICKA en KOOLHAAS [4]) toegepast op verschillende derivaten van cyclo-hexeen voor de synthese van dekalinen.



De reactie geeft meest maar een matige opbrengst en er ontstaan veel harsen.

Wij pasten deze reactie toe op het cyclo-octeen ter bereiding van het acetyl-cyclo-octeen en vervolgens door hydreering

1) Zie RUZICKA en BRUGGER, Helv. **9**, 339, Noot (1926).
2) DARZENS, C. r. **150**, 707 (1910).
3) KON en MOHAMMED QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **129**, 3071 (1926).
4) Zie KOOLHAAS, Diss. UTRECHT (1928); pg. 26, 32, 35, 69, 75 en 78.

van het acetyl-cyclo-octaan ter beoordeeling van den reuk van zulke exo-cyclische ketonen. De bereiding van dit onverzadigde keton ging echter tamelijk slecht; speciaal leverde het onttrekken van het halogeen uit het intermediair gevormde 2-chloor-1-acetyl-cyclo-octaan moeilijkheden op. Ten slotte gelukte ons, daar verhitten met chinoline niet het gewenschte resultaat gaf, dit katalytisch af te splitsen door de stof bij 250° over ontwaterd bariumchloride te leiden. Bij de hydreering, die waarschijnlijk door de vergiftigende werking van sporen halogeen weinig vlot verliep, werden ten slotte bijna 2 molen waterstof opgenomen, zoodat vermoedelijk hier het α-cyclo-octyl-aethanol ontstond. Door oxydatie met chroomzuur verkregen wij echter slechts een spoor keton, zoodat deze methode blijkbaar niet geschikt is om dezen alcohol te oxydeeren. Zoowel het onverzadigde als het verzadigde keton hebben een duidelijken geur naar phenol.

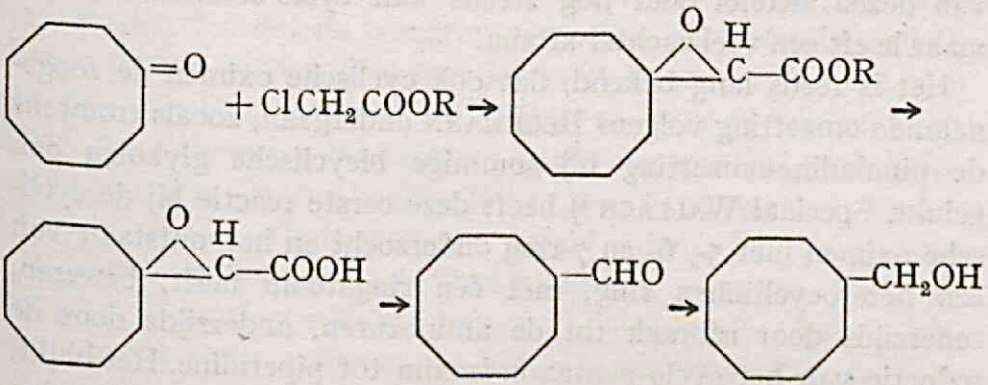
Ter vergelijking werd ook het cyclo-octyl-formaldehyde, of methylaal-cyclo-octaan, bestudeerd, hetgeen te bereiden is op de wijze door CLAISEN [1]) en door DARZENS [2]) aangegeven. Hierbij wordt chloorazynester met droog natrium-aethylaat aan ketonen gekoppeld; vervolgens wordt de ontstane glycide-ester, die bij verminderden druk gedestilleerd kan worden, met alcoholische loog of aethylaat verzeept en het glycidezuur in vacuo door temperatuursverhooging ontleed, waarna het aldehyde overdestilleert. DARZENS [3]) beschrijft deze condensatie o.a. voor het cyclo-hexanon.

Ook bij cyclo-octanon verloopt de reactie vlot. In de eerste phase wordt weer ongeveer 50 % onveranderde uitgangsstof teruggewonnen. De glycide-ester laat zich gemakkelijk verzeepen, zelfs door waterige loog, waarna bij de destillatie van de gevormde stof zich nog een polymeer product gevormd blijkt te hebben. Dit is ook bij de overeenkomstige verbindingen met een 5-, 6- en 7-ring door WALLACH [4]) waargenomen. Het cyclo-octyl-aldehyde heeft een aangenamen aldehyde-geur naar bittere amandelen. Het werd katalytisch gehydreerd tot het cyclo-octyl-carbinol, hetwelk Ru-

---

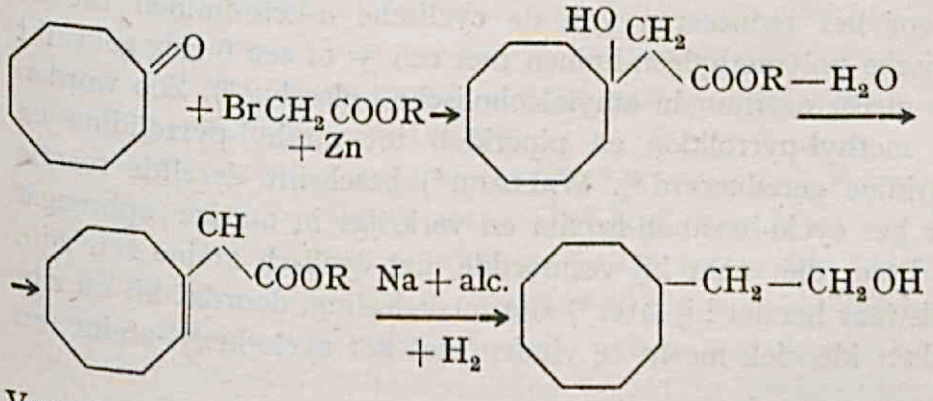
1) CLAISEN, B. **38**, 693 (1905).
2) DARZENS, C. r. **139**, 1214 (1904). C. r. **142**, 714 (1906).
3) DARZENS, l. c.
4) WALLACH, A. **347**, 321 (1906).

ZICKA en BRUGGER reeds hebben beschreven als bijproduct bij de omzetting van cyclo-octyl-methyl-amine met salpeterigzuur tot



cyclo-nonanol. Deze alcohol heeft een geur, die nog sterk aan cyclo-octanon doet denken.

De volgende alcohol van de homologe reeks der cyclo-octyl-alcoholen is β-cyclo-octyl-aethyl-alcohol, dat wij op de volgende wijze bereidden. Cyclo-octanon werd met broom-azijnester en zink volgens REFORMATZKY gecondenseerd, waarbij in goede opbrengst de oxy-cyclo-octyl-azijnester ontstaat. Ter waterafsplitsing behandelden wij den oxy-ester met PBr_3, daar het gebleken was, dat koken met zinkchloride slechts onvolledige waterafsplitsing gaf.



Vervolgens kookten wij den gebromeerden ester met alcoholische kaliloog, waarbij het cyclo-octenyl-azijnzuur ontstond. Dit werd tot het cyclo-octyl-azijnzuur gehydreerd en daarna veresterd, of ook eerst veresterd en daarna gehydreerd. Zoowel de onverzadigde als de verzadigde ester hebben een intensieven aromatischen bloemengeur, die zeer „anhaftend" is. Deze ester wordt

dan met natrium en absoluten alcohol volgens de methode van BOUVEAULT gereduceerd tot het β-cyclo-octyl-aethanol. De geur van dezen alcohol doet nog steeds aan cyclo-octanon denken, maar heeft een veel zachter aroma.

Het is reeds lang bekend, dat ook cyclische oximen de zoogenaamde omzetting volgens BECKMANN ondergaan, zooals trouwens de pinakoline-omzetting bij sommige bicyclische glykolen ook gelukt. Speciaal WALLACH [1]) heeft deze eerste reactie bij de cyclische oximen met 5-, 6- en 7-ring onderzocht en het ontstaan van een heterocyclischen ring, met één ringatoom méér, bewezen, eenerzijds door afbraak tot de aminozuren, anderzijds door de reductie van het cyclo-pentanon-isoxim tot piperidine. Het blijkt, dat bij de omzetting van oxim tot isoxim de grootte van den ring van weinig of geen invloed is, want steeds werd een opbrengst van ongeveer 85 % geconstateerd. RUZICKA [2]) bericht deze reactie bij het dihydro-civeton (cyclo-heptadecanon) en kreeg hier ook met dezelfde opbrengst een cyclisch α-keto-imine, waarvan hij de structuur kon bewijzen door verzeeping tot een aminozuur $NH_2(CH_2)_{16}COOH$.

Wij verkregen bij de omzetting van de oximen van het azelaon (cyclo-octanon) en ook van het exalton (cyclo-pentadecanon) dezelfde resultaten.

Voor het reduceeren van de cyclische α-keto-iminen tot de cyclische polymethyleen-iminen met een 5- of een 6-ring gebruikt men meest natrium in amylalcoholische oplossing [3]). Zoo worden b.v. methyl-pyrrolidon en piperidon tot methyl-pyrrolidine en piperidine gereduceerd [4]). WALLACH [5]) beschrijft dezelfde reactie voor het cyclo-hexanon-isoxim en verkrijgt in matige opbrengst een base, die, naar hij vermoedde, het cyclisch amine zou zijn. Weliswaar herziet hij later [6]) zijn mededeeling, doordat hij nu zijn product identiek meent te vinden met het cyclo-hexyl-amine, en

---

1) WALLACH, A. **309**, 19 (1899); A. **312**, 171 (1900).

2) RUZICKA, Helv. **9**, 247 (1926).

3) HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie, 2e dr. (1922), II, 281.

4) TAFEL, B. **20**, 249 (1887). WALLACH, A. **324**, 281 (1902).

5) WALLACH, A. **324**, 292 (1902).

6) WALLACH, A. **343**, 45 (1905).

niet met het R-hexamethyleen-imine, dat VON BRAUN en STEINDORFF [1]) beschrijven en dit synthetisch bereid meenden te hebben door ringsluiting van ζ-chloor-hexyl-amine. De verwarring werd veroorzaakt, doordat de beschreven reacties tot niet juist gedefiniëerde stoffen leidden. Zoo toonden eerst BLAISE en HOUILLON [2]) aan, dat VON BRAUN geen hexa-methyleen-imine in handen heeft gehad, maar door een interessante omzetting α-aethyl-pyrrolidine heeft verkregen. Daarna hebben MÜLLER en SAUERWALD [3]) werkelijk het hexa-methyleen-imine bereid door inwerking van p-toluol-sulf-amide op 1-6-dibroomhexaan, waarna het gevormde N-p-toluol-sulfonyl-hexa-methyleen-imine door verwarmen met sterk zoutzuur in het chloorhydraat van de base werd omgezet.

Na dien hebben MÜLLER en BLEIER [4]) met zekerheid kunnen aantoonen, dat bij de energische reductie van cyclo-hexanon-isoxim met natrium en absoluten alcohol ditzelfde imine ontstaat, alhoewel slechts in geringe opbrengst, namelijk 17 %, ruw product.

Zoowel WALLACH als MÜLLER en BLEIER geven bij de beschrijving hunner reductieproeven aan, dat zij een hooger kokend bijproduct, dat zuurstofhoudend is, waarnamen. WALLACH geeft als empirische formule $C_6H_{15}ON$ op en vermoedt, dat dit de alifatische amino-alcohol $HO(CH_2)_6NH_2$, het 6-amino-hexanol-1, zou kunnen zijn. Hij, noch MÜLLER en BLEIER, hebben dit echter verder onderzocht en daar deze amino-alcohol ook niet in de literatuur te vinden is, kunnen wij op grond hiervan geen besluit omtrent de juistheid van dit vermoeden trekken.

De reductie van het suberon-isoxim tot eventueel R-hepta-methyleen-imine wordt slechts zeer in het kort door WALLACH en VAN BEECK-VOLLENHOVEN beschreven [5]). Zij vermoeden hierbij, naast zuurstofhoudende basen, waaronder één met de formule $C_7H_{17}ON$, (Kp. ca 250°, Spt. 48—50°), ook in zeer geringe hoeveelheid het R-hepta-methyleen-imine bereid te hebben, maar

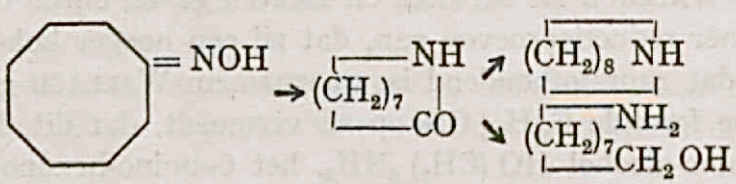
---

1) VON BRAUN en STEINDORFF, B. **38**, 3083 (1905).
2) BLAISE en HOUILLON, C. r. **142**, 1541 (1906).
3) MÜLLER en SAUERWALD, M. **48**, 727 (1928).
4) MÜLLER en BLEIER, M. **50**, 399 (1928).
5) WALLACH en VAN BEECK-VOLLENHOVEN, A. **324**, 307 (1902).

geven echter geen constanten of analyse. Deze base is in de literatuur verder niet beschreven.

De amino-alcohol $HO(CH_2)_7NH_2$, het 7-amino-heptanol-1, is bereid door VON BRAUN en DANZIGER [1]), die alleen het kookpunt 150—152° bij 10 mm opgeven en bovendien vermelden, dat zij de stof niet in vasten toestand hebben kunnen verkrijgen. Dit zou dus dezelfde verbinding moeten zijn als die van WALLACH en VAN BEECK-VOLLENHOVEN, maar de identiteit is uit deze weinige gegevens niet vast te stellen.

Wij voerden de reductie uit op de wijze door MÜLLER en BLEIER aangegeven en verkregen bij het cyclo-octanon-isoxim overeenkomstige resultaten. In een opbrengst van 16 % ruw product werd het R-octo-methyleen-imine-chloorhydraat verkregen, dat uit aceton in schoone naaldjes en plaatjes om te kristalliseeren was en waaruit door behandeling met verdunde loog het amine geregenereerd werd, een bewegelijke vloeistof met een karakteristieken onaangenamen aminereuk [2]).

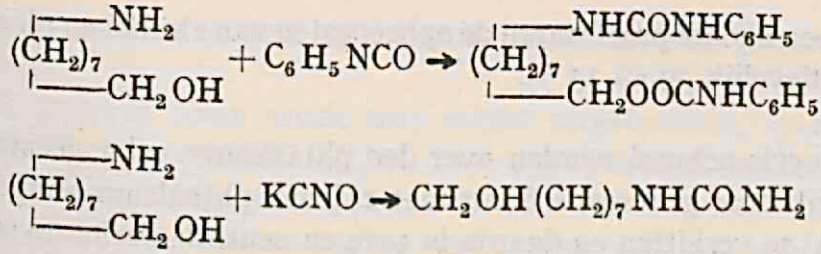


Ook bij deze reductie kon in overeenstemming met de lagere ringhomologen een hooger kokend, zuurstofhoudend bijproduct worden geïsoleerd. Deze alifatische amino-alcohol identificeerden wij thans door twee derivaten, die beiden op de formule $C_8H_{19}ON$ klopten en tevens één amino- en één alcoholgroep in het molecuul bewezen. Zoo werd met twee moleculen phenyl-isocyanaat een verbinding bereid, die gedeeltelijk een phenyl-urethaan, gedeeltelijk een phenyl-ureum was, namelijk de phenyl-carbaminezure-ester van het α-[8-oxy-octyl-1]-α'-phenyl-ureum. Dan condenseerden wij de stof nog met kalium-cyanaat tot het 8-oxy-octyl-1-ureum.

---

1) VON BRAUN en DANZIGER, B. **46**, 105 (1913).

2) Wij kunnen in verband met de boven aangehaalde critiek van BLAISE volstaan met de vermelding van de base $C_8H_{17}N$, die VON BRAUN en DEUTSCH verkregen uit 8-chloro-octyl-amine met alkali (B. **46**, 231; 1913).



Hieruit mogen wij dus wel met eenige zekerheid concludeeren, dat bij de reductie gedeeltelijk een ringopening tot het 8-amino-octanol-1 plaats grijpt.

Experimenteel Gedeelte

Cyclo-octanol, $C_8H_{16}O$.

Aan een oplossing van 75 g azelaon in 750 cc aether voegen wij 23 g natrium in stukjes toe en druppelen vervolgens onder geregeld omschudden een oplossing van natriumbicarbonaat in water daarbij. Zoodra al het natrium is opgelost, worden opnieuw 20 g natrium erbij gedaan en deze weer met bicarbonaat tot oplossing gebracht. Dit herhalen wij nog tweemaal, totdat 85 g natrium (= 10 × de theoretische hoeveelheid) verbruikt is. Daarna wordt de vloeistof geneutraliseerd en uitgeaetherd, dan de aetherlaag op natriumsulfaat gedroogd, waarna men den aether afdampt en het residu destilleert. Wij krijgen de volgende fracties:

Kp 12 mm	ca 96°	64 g (84 %)
Kp 1 mm	179—182°	8.5 g (11 %)

Geen destillatierest.

De eerste fractie (cyclo-octanol) stolt in ijs en zout, en smelt bij 14—15°; de tweede (cyclo-octyl-pinakon) wordt dadelijk vast en smelt bij ca 89°; na omkristalliseeren uit laagkokenden petroleumaether is het smeltpunt van de fraaigevormde kristallen 93—94°.

Analyse:

3.988 mg stof geven 10.98 mg CO_2 en 4.195 mg H_2O.

Gevonden:	75.09 % C,	11.77 % H.
Berekend voor $C_{16}H_{30}O_2$:	75.52 % C,	11.89 % H.

Bij een andere proef waren de opbrengsten van alcohol en pinakon respectievelijk 79 en 15 %.

5 g cyclo-octanol worden over den phtaalzuren ester gezuiverd, namelijk door gedurende 8 uur met 1½ mol phtaalzuur-anhydride op 140° te verhitten en daarna in zure en neutrale deelen te scheiden. Na verzeeping van het zure deel gaf het gezuiverde cyclo-octanol de volgende constanten [1]):

$d^{18.0} = 0.9654$	ber.: $d^{16.5} = 0.9666$	
$n_{He}^{16.5} = 1.4836$	$d^{20} = 0.9638$	
1.4866	$n_D^{20} = 1.4850$	MR(16.5) GD 64.50
1.4913		LL 38.10
—		Ber. $C_8H_{16}O'$: 38.47
1.4938		$EM_D = -0.37$
1.4960		$E\Sigma_D = -0.29$

GODCHOT bepaalde[2]): $d^{17} = 0.9663$ $n_D^{17} = 1.4844$

Hieruit berekend: $d^{20} = 0.9639$ $n_D^{20} = 1.4832$ MR (20) LL 37.97

Di-cyclo-octenyl, $C_{16}H_{26}$.

Het bij de reductie ontstane azelayl-pinakon wordt in porties van 10 g met 10 g oxaalzuur en 20 cc water gedurende 3 uur in een oliebad op 130° verhit. Er drijft weldra een gele olieachtige laag op het water, die na afkoelen zeer visceus is en door uitaetheren van het zuur gescheiden wordt. Na drogen op Na_2SO_4 en afdampen van den aether blijft een vloeistof achter, die weldra gaat kristalliseeren. Door uitstrijken op een poreus bord blijven kristallen achter, die, uit petroleum-aether omgekristalliseerd, bij

1) De dichtheid is berekend ten opzichte van water van 4°; de brekingsindices zijn bepaald van de zes Heliumlijnen He_r, He_t, He_v, —, He_g en He_i met de golflengten 6678.4, 5875.9, 5015.7, 4922.1, 4713.1 en 4471.6 Å. De moleculair-refractie (MR) berekenen wij voor de gele lijn (He_t of D) volgens de formules van GLADSTONE—DALE (GD) en van LORENZ—LORENTZ (LL), terwijl voor de berekende waarde de atoomconstanten van EISENLOHR gesommeerd zijn.

2) GODCHOT en MLLE CAUQUIL, C. r. 185, 1202 (1927)

93—94° smelten en geen smeltpuntdepressie met het pinakon vertoonen.

De poreuze plaat wordt met aether uitgetrokken, waarna de vloeistof, die nu achterblijft, bij 160—165° (11 mm) destilleert. De stof is ten opzichte van broom in zwavelkoolstof sterk onverzadigd; de analyse wijst echter nog op een zuurstofgehalte, waarom het verhitten met oxaalzuur herhaald wordt en de olie later over natrium gedestilleerd wordt. Kp 0.4 mm. 122—123°.

$d^{19,5} = 0.9497$ ber.: $d^{18.0} = 0.9509$

$n_{He}^{18,0} = 1.5205$ $d^{20} = 0.9493$

1.5246 $n_D^{20} = 1.5237$ MR (20) GD 120.35

1.5317 LL 70.28

1.5326 Ber. $C_{16}H_{26}F_2$: 70.75

1.5351 $EM_D = -0.47$

1.5385 $E\Sigma_D = -0.22$

Analyse:

3.689 mg stof geven 11.765 mg CO_2 en 4.055 mg H_2O.

Gevonden: 86.98 % C, 12.30 % H.

Berekend voor $C_{16}H_{26}$: 87.99 % C, 12.01 % H.

De vloeistof wordt na eenigen tijd staan gedeeltelijk vast. De kristallen, die na uitstrijken op een poreus bord achterblijven, smelten bij 36—37°. Het gelukte ons niet deze verder om te kristalliseeren.

Di-cyclo-octyl, $C_{16}H_{30}$.

Het di-cyclo-octenyl laat zich niet gemakkelijk katalytisch hydreeren. Ten slotte worden met platina-oxyd en ysazyn bij ongeveer 60° twee molen waterstof opgenomen. Het gehydreerde product kookt bij 138—143° (1 mm) en is verzadigd ten opzichte van broom in zwavelkoolstof en tegenover tetra-nitro-methaan. Het wordt ook in ijs en zout niet vast. Na over natrium gedestil-

leerd te zijn, gaf een middenfractie de volgende analysewaarden en physische constanten:

Analyse:

3.079 mg stof geven 9.74 mg CO_2 en 3.73 mg H_2O.

Gevonden: 86.27 % C, 13.55 % H.

Berekend voor $C_{16}H_{30}$: 86.40 % C, 13.60 % H.

$d^{18.2} = 0.9292$ ber.: $d^{20} = 0.9277$

$n_{He}^{18.2} = 1.4995_5$ $n_D^{20} = 1.5018$

1.5026 MR(18.2) GD 120.21

1.5077 LL 70.66

1.5084 Ber. $C_{16}H_{30}$: 71.69

1.5102 $EM_D = -1.03$

1.5125 $E\Sigma_D = -0.46$

Cyclo-octeen, C_8H_{14}.

In een rondbodem voorzien van een met glasparels gevulde Hempel-opzet worden in een oliebad van ca 190° 60 g cyclo-octanol met 1 g β-naftaline-sulfozuur verhit, waarbij water en cyclo-octeen overdestilleeren. Na 1½ uur nemen wij alles in petroleum-aether op, drogen op natriumsulfaat en destilleeren, na afdampen van het oplosmiddel. Bij het destilleeren over stukjes natrium gaan 38 g cyclo-octeen (74 %) van 140—142° bij 720 mm over.

Konstanten van de middenfractie waren:

$d^{19.0} = 0.8486$ ber.: $d^{20} = 0.8478$

$n_{He}^{18.5} = 1.4670$ $n_D^{20} = 1.4696$

1.4703 MR(20) GD 60.99

1.4759 LL 36.21

1.4767 Ber. C_8H_{14}F : 36.48

1.4787 $EM_D = -0.27$

1.4814 $E\Sigma_D = -0.25$

GODCHOT [1]) geeft op: $d^{20} = 0.8463$ $n_D^{20} = 1.4670$ MR 36.10

1) GODCHOT en MLLE CAUQUIL, l. c.

Cyclo-octaan, C_8H_{16}.

Met behulp van fijn verdeeld platina wordt het cyclo-octeen in alcoholische oplossing gehydreerd tot cyclo-octaan. Het boven beschreven cyclo-octeen leverde een cyclo-octaan met de volgende constanten:

$d^{20,0} = 0.8343$	ber.: $d^{22,4} = 0.8322$	
$n_{He}^{22,4} = 1.4535$	$d^{20} = 0.8343$	
1.4562	$n_D^{20} = 1.4571$	MR (22.4) GD 61.47
1.4608		LL 36.64
1.4615		Ber. C_8H_{16} : 36.94
1.4629		$EM_D = -0.30$
1.4652		$E\Sigma_D = -0.27$

Uit een zeer zorgvuldig gereinigd cyclo-octanon (spt. ca 40°) bereidden wij op dezelfde wijze een cyclo-octaan met eenigszins verschillende constanten:

$d^{15,8} = 0.8332$	ber.: (dd/dt = 0.00085)	
$d^{78,3} = 0.7800$	$d^{15,4} = 0.8335$	
$n_{He}^{15,4} = 1.4547$	$d^{20} = 0.8296$	
1.4575	$d^{80} = 0.7786$	MR (15.4) GD 61.54
1.4621		LL 36.67
—	$n_D^{20} = 1.4558$	Ber. C_8H_{16} : 36.94
1.4643^5		$EM_D = -0.27$
1.4665		$E\Sigma_D = -0.24$

Van dit praeparaat werd de oppervlaktespanning bij verschillende temperaturen gemeten; zie pg. 46.

Cyclo-octaan werd ook ter vergelijking volgens ZELINSKY [1]) bereid. Daartoe verwarmen wij 17 g cyclo-octanon (spt ca 35°) met 4 g hydrazine-hydraat en wat alcohol één uur op een waterbad.

---

1) ZELINSKY en FREIMANN, B. 63, 1485 (1930).

Na den alcohol afgedampt te hebben, voegen wij vast KOH toe, trekken de massa met aether uit en drogen de aetherische oplossing op KOH. Het hydrazon destilleert dan van 113—115° (12 mm); $d^{23} = 0.9874$. Het ontleedt reeds langzaam bij kamertemperatuur. Vervolgens verhitten wij het met 2 g fijngewreven NaOH, waarbij reeds cyclo-octaan overdestilleert. Alles wordt daarna in aether opgenomen en tweemaal over Na gedestilleerd. Kp (730 mm): 143—145°.

$d^{23.7} = 0.8332$ ber.: $d^{22.6} = 0.8341$
$n^{22.6} = 1.4544$ $d^{20} = 0.8362$
1.4571 $n_D^{20} = 1.4581$
1.4618 MR (20) GD 61.44
1.4624 LL 36.60
1.4640 Ber. C_8H_{16} : 36.94
1.4662

Acetyl-cyclo-octaan, $C_8H_{15}COCH_3$.

In een rondbodem van 750 cc, die van een thermometer voor lage temperaturen voorzien en met een chloorcalciumbuis afgesloten is, druppelen wij bij 50 g tinchloride in 150 cc zwavelkoolstof, in ijs en zout afgekoeld, langzaam, zoodat wij de temperatuur kunnen controleeren, een mengsel van 20 g cyclo-octeen en 20 g acetylchloride. Dit duurt twee uur, waarbij de temperatuur onder — 10° blijft. Dan laten wij het geheel eerst in ijswater langzamerhand op temperatuur komen, waarbij het zich reeds onder 0° rood begint te kleuren. Den volgenden dag wordt ijs toegevoegd om de gevormde organische molekuulverbinding te ontleden, gefiltreerd ter verwijdering van de gevormde harsmassa, en deze met zwavelkoolstof nagewasschen. Na drogen op natriumsulfaat, dampen wij het oplosmiddel af en distilleeren bij lage drukking. Kp (ca 1 mm): 50—185°. Alles gaat vrijwel kleurloos over, behalve de laatste druppels; de vloeistof kleurt zich echter spoedig geel tot bruin.

Dit wordt te zamen met ca 30 g chinoline gedurende 3 uur op

180—190° verhit, in een ijs en zoutzuur-mengsel uitgegoten en na wasschen met zuur en water, gedestilleerd. Er is weer eenige verharsing opgetreden. Kp (20 mm): ca 80—120° (6.7 g). Het product kleurt zich bij staan weer geelbruin en bevat nog altijd chloor (proef van BEILSTEIN). Het gelukt niet, hoewel zij ten opzichte van broom sterk onverzadigd is, deze stof katalytisch te hydreeren, ook niet na herhaaldelijk destilleeren. Daarom worden de laatste hoeveelheden halogeen katalytisch verwijderd door het bij 250° over $BaCl_2$ te leiden. Dit barium-chloride bevindt zich als 15 cm lange laag in een verticale buis, die wij eerst in een electrischen oven bij ca 300° en 1 mm drogen. Daarna wordt de vloeistof (5 g) in een stikstofatmosfeer in 35 minuten toegedruppeld en in één met ijs en één met koolzuur-aether gekoeld vat opgevangen. Na opnemen in aether en opwerken, kookt het gevormde product bij 100—115° (16 mm). Volgens de proef van BEILSTEIN is het halogeenvrij, maar toch kleurt het zich nog bij staan. Na nogmaals destilleeren, hydreeren wij het katalytisch met platinazwart in aethyl-acetaat. Daarbij neemt het wel slechts langzaam waterstof op, maar toch wordt dit onder verwarmen regelmatig verbruikt, tot na zes dagen schudden en herhaaldelijk activeeren van den katalysator iets minder dan 2 mol waterstof is opgenomen. Daarna behandelen wij het reactieproduct met semicarbazide-oplossing, waarbij zich weldra eenig semicarbazon vormt, dat wij uit waterigen methylalcohol omkristalliseeren en dan een smeltpunt 180—181° bezit.

Analyse:

4.056 mg stof geven 9.28 mg CO_2 en 3.59 mg H_2O.

Gevonden:	62.40 % C,	9.89 % H.
Berekend voor $C_{11}H_{21}ON_3$:	62.50 % C,	10.02 % H.

Het na de behandeling met semicarbazide-oplossing in petroleum-aether oplosbare deel kookt gedeeltelijk bij ca 110° (13 mm) en is waarschijnlijk het cyclo-octyl-methyl-carbinol (α-cyclo-octyl-aethanol). Dit oxydeerden wij met een waterige oplossing van chroomzuur. Met semicarbazide kon uit het oxydatieproduct geen keton afgescheiden worden, daar zich in hoofdzaak een zuur product gevormd had.

Oxyde van cyclo-octyl-azijnester, $C_8H_{14}OCHCOOC_2H_5$.

Bij een mengsel van 20 g cyclo-octanon (1 mol) en 21 g monochloor-azijnester (1.1 mol) wordt, onder koeling met ijs en zout en onder afsluiting van vocht door middel van een chloorcalciumbuis, 13 g natrium-aethylaat, op de gewone wijze uit 4.5 g natrium bereid (HOUBEN-WEYL, II, pg. 747), in kleine porties toegevoegd; onder geringe reactie kleurt zich het product oranjerood. Daarna schudden wij het gedurende de nacht op de schudmachine en koken het dan nog 5 uur op het waterbad. Vervolgens behandelen wij het reactieproduct met ijswater, extraheeren met aether en scheiden de aetherische laag met soda in zuur en neutraal. Het neutrale deel wordt op natriumsulfaat gedroogd en bedraagt na afdampen van den aether 31 gram. Bij destilleeren vangen wij de volgende fracties op:

Kp (14 mm): ca 60—90° (hoofdzaak azelaon) 12.6 g (ca 50 %)
Kp (13 mm): 140—150° (hoofdzaak 143—145°) 8.6 g (24 %)
Destillatierest (gaat ook bij zeer lage drukking niet over) ca 8 g.

De glycide-ester-fractie kookt, nogmaals gedestilleerd, scherp bij 125° (2.5 mm).

Analyse:

3.315 mg stof geven 8.22 mg CO_2 en 2.825 mg H_2O.
Gevonden: 67.63 % C, 9.54 % H.
Berekend voor $C_{12}H_{20}O_3$: 67.83 % C, 9.50 % H.

$d^{18.8}$ = 1.0521 ber.: $d^{16.9}$ = 1,0537
$n_{He}^{16.9}$ = 1.4726 d^{20} = 1.0511
1.4756 n_D^{20} = 1.4743 MR (20) GD 95.74
1.4805 LL 56.76
1.4812 Ber. $C_{12}H_{20}O''O<_2$
1.4829[5] (zonder 8- en 3-ring): 56.51
1.4854

Cyclo-octyl-formaldehyde (methylaal-cyclo-octaan), $C_8H_{15}CHO$.

In een oplossing van 3 g KOH in 75 cc alcohol verwarmen wij 7 g glycide-ester gedurende 1½ uur op een waterbad, schudden daarna ter verwijdering van neutrale deelen met aether uit en zuren vervolgens met zoutzuur aan. Het gevormde zuur wordt in aether opgenomen en na verhitting onder verminderden druk, waarbij een sterke koolzuurontwikkeling plaats heeft, gedestilleerd. Daarbij gaan ca 2.5 g over, die met bisulfietoplossing geschud, vrijwel een geheel vaste massa geven, die wij met aether uitwasschen en met sodaoplossing regenereeren, waarna het aldehyde bij 16 mm bij 76—78° kookt. Het aldehyde heeft een aangenamen geur, die aan bittere amandelen herinnert.

Het semicarbazon smelt bij 135—140° (troebel, bij 145° helder).

Analyse:

3.310 mg stof geven 7.37 mg CO_2 en 2.82 mg H_2O.

Gevonden:	60.73 % C,	9.53 % H.
Berekend voor $C_{10}H_{19}ON_3$:	60.86 % C,	9.71 % H.

Bij staan heeft oxydatie plaats en vormen er zich zure bestanddeelen. De volgende physische constanten werden bepaald van een middenfractie, die voor het destilleeren eerst met sodaoplossing was geschud.

$d^{20.0} = 0.9541$ ber.: $n_D^{20} = 1.4736$

$n_{He}^{19.6} = 1.4708$ MR (20) GD 69.56

1.4738 LL 41.25

1.4788 Ber. $C_9H_{16}O''$: 41.57

1.4795 $EM_D = -0.32$

1.4812 $E\Sigma_D = -0.23$

1.4836

Cyclo-octyl-carbinol, $C_8H_{15}CH_2OH$.

1.5 g cyclo-octyl-formaldehyde worden op de gewone wijze met 100 mg platina-oxyde en aethyl-acetaat bij ca 50° gehydreerd. Het

neemt daarbij tamelijk snel 200 cc waterstof (= 1 mol) op en destilleert dan na opwerken bij 98—100° (14 mm). Alhoewel naast een, aan kamfer en cyclo-octanon herinnerenden, geur ook nog de aldehydegeur duidelijk is waar te nemen, neemt het toch bij nogmaals hydreeren geen waterstof meer op en is ten opzichte van tetra-nitro-methaan verzadigd. Het carbinol heeft de volgende constanten:

Kp (14 mm): 98—100°

$d^{23.8} = 0.9521$ ber.: $d^{20} = 0.9543$

$n_{He}^{18-8} = 1.4749$ $n_D^{20} = 1.4774$

1.4778

1.4827

1.4833

1.4850

1.4873

MR (20) GD 71.11

LL 42.12

Ber. $C_9H_{18}O'$: 43.09

$EM_D = -0.97$

$E\Sigma_D = -0.68$

RUZICKA en BRUGGER[1]) geven alleen het kookpunt 114—116° bij 22 mm op van het cyclo-octyl-carbinol, dat zij verkregen door behandeling van cyclo-octyl-methyl-amine met salpeterigzuur naast cyclo-nonanol en methyl-cyclo-octeen.

Cyclo-octyl-azijnzuur, $C_8H_{15}CH_2COOH$.

Wij voegen een mengsel van 43 g cyclo-octanon en 70 g broomazijnester, in 50 cc droog benzol opgelost, druppelsgewijze toe aan 30 g zinkspanen, welke met eenig jodium op de bekende wijze geactiveerd zijn. De reactie wordt op het waterbad ingeleid en gaat daarna vanzelf verder. Na nog 4 uur koken op waterbad is het grootste deel van het zink opgelost en gieten wij na afkoelen het reactieproduct uit op ijs. Dit zuren wij vervolgens met wat zoutzuur aan en aetheren het mengsel uit, waarna wij de aetherische laag met water en soda-oplossing wasschen, op natriumsulfaat drogen en dan den aether afdampen. Er resteeren 71 gram, lichtbruin product, die met 75 cc benzol en 100 g PBr_3 worden weggezet

1) RUZICKA en BRUGGER, Helv. 9, 405 (1926).

en na 24 uur met ijs behandeld. Het reactiemengsel werken wij op door uit te aetheren en den aether af te dampen, waarna wij het residu met 30 g KOH in 100 cc alcohol verzeepen. De alcohol wordt dan met stoom verwijderd en de alkalische oplossing uitgeaetherd ter verwijdering van nog eenig azelaon, dat niet gereageerd heeft. Bij aanzuren van de alkalische oplossing verkrijgt men bij het opwerken 26 g cyclo-octenyl-azijnzuur, dat onder 1.2 mm druk van 135—137° kookt (45 % der theorie). Er was een groote destillatierest en het is waarschijnlijk aan te bevelen voortaan met β-naftaline-sulfozuur te ontwateren. Dit zuur wordt met 150 mg PtO in ysazijn gehydreerd en neemt daarbij spoedig 3.4 L H_2 op (theoretisch zijn 3.5 L vereischt). Het cyclo-octyl-azijnzuur kookt onder 1 mm druk bij 130° en wil ook in ijs en zout niet kristalliseeren.

Analyse:

4.041 mg stof geven 10.40 mg CO_2 en 3.90 mg H_2O.

Gevonden:	70.20 % C,	10.80 % H.
Berekend voor $C_{10}H_{18}O_2$:	70.53 % C,	10.66 % H.

Physische constanten van cyclo-octyl-azijnzuur:

$d^{19.0} = 1.0242$ ber.: $d^{20} = 1.0230$

$d^{17.5} = 1.0245$ $n_D^{20} = 1.4820$

$n_{He}^{17.5} = 1.4801$

1.4831 MR (20) GD 80.16

1.4882 LL 47.41

1.4889 Ber. $C_{10}H_{18}O''O'$: 47.72

1.4908 $EM_D = -0.31$

1.4932 $E\Sigma_D = -0.18$

Cyclo-octyl-azijnester, $C_8H_{15}CH_2COOC_2H_5$.

Ter verestering koken wij 19.8 g cyclo-octyl-azijnzuur met 20 cc geconcentreerd zwavelzuur en 100 cc alcohol gedurende 8 uur op het waterbad, gieten dan in 1200 cc water uit en extraheeren

de vloeistof met aether. De aetherische oplossing wordt met soda en water gewasschen en na drogen op natriumsulfaat, gedestilleerd. Er gaan 22 g (96 % der theorie) bij 119—126° (14 mm) over, welke een intensieven aromatischen geur hebben.

Van 2 fracties hieruit bepaalden wij de volgende optische constanten, die een weinig van elkaar verschillen.

I. (Kp 14 mm: 121°)		II. (Kp 14 mm: 125°)	
$d^{16.0}$ = 0.9634		$d^{16.0}$ = 0.9659	
ber. $d^{15.7}$ = 0.9636		$d^{15.4}$ = 0.9664	
d^{20} = 0.9602		d^{20} = 0.9627	
$n_{He}^{15.7}$ = 1.4610		$n_{He}^{15.4}$ = 1.4627	
1.4638	ber.: n_D^{20} = 1.4620	1.4655	ber.: n_D^{20} = 1.4636
1.4686		1.4703	
1.4692		1.4709	
1.4709		1.4726	
1.4731		1.4749	
MR (15.7) GD	95.38	MR (15.4) GD	95.45
LL	56.73	LL	56.75
Ber. $C_{12}H_{22}O''O<$:	56. 95		
EM_D = —	0.22	EM_D = —	0.20
$E\Sigma_D$ = —	0.11	$E\Sigma_D$ = —	0.10

β-Cyclo-octyl-aethyl-alcohol, $C_8H_{15}CH_2CH_2OH$.

In een kolf van 3 L, waarop een terugvloeikoeler van chloorcalciumbuis en druppeltrechter voorzien, laat men bij 60 g natrium in stukken een oplossing van 20 g ester in 50 cc absoluten (2 × over kalk gedestilleerden) alcohol toedruppelen. Daarna zet men den kolf in een oliebad van 100° en druppelt 600 cc absoluten alcohol toe met zulk een snelheid, dat de alcohol in een dunnen straal van den terugvloeikoeler afloopt. Men verwarmt dan tot 130°, totdat al het natrium is opgelost, en verwijdert daarna den alcohol door stoom door te leiden. De vloeistof wordt dan met aether uitge-

trokken en de aetherische oplossing op natriumsulfaat gedroogd. De verkregen alcohol kookt van 135—137° (25 mm).

Physische constanten:

$d^{22.3} = 0.9338$	ber.: $d^{20} = 0.9356$		
$n_{He}^{18.6} = 1.4757$	$n_{He}^{20} = 1.4751$		
1.4785	1.4779	MR (20)	GD 79.76
1.4832	1.4826		LL 47.24
—	—	Ber. $C_{10}H_{20}O'$:	47.71
—	—		$EM_D = -0.47$
1.4878	1.4872		$E\Sigma_D = -0.30$

Een ander maal werd de onverzadigde ester (uit cyclo-octanon en broom-azijnester en daarna met PBr_3 gedehydrateerd) onmiddellijk aan de reductie volgens BOUVEAULT onderworpen. Daarbij werd de dubbele binding gedeeltelijk gehydreerd, want de verkregen alcohol nam bij de katalytische hydreering slechts een half mol waterstof op en was dan reeds verzadigd.

Physische constanten:

Kp (30 mm): 140—141°.

$d^{20.0} = 0.9354$			
$n_{He}^{19.0} = 1.4753$	ber.: $n^{20} = 1.4759$	MR (20)	GD 79.75
1.4782	1.4778		LL 47.23
1.4829	1.4825	Ber.:	47.71
1.4836	1.4832		$EM_D = -0.48$
—	—		$E\Sigma_D = -0.31$
1.4876	1.4872		

Cyclo-octanon-oxim, $C_8H_{14} = NOH$.

Een mengsel van 31 g cyclo-octanon en 26 g hydroxylaminechloorhydraat in 150 cc methylalcohol wordt gedurende 3 uur met 35 g natriumbicarbonaat op een waterbad verwarmd, daarna afgefiltreerd en het filter met warmen methylalcohol nagewasschen. Na

den methylalcohol afgedampt te hebben, lost men de rest in water op en trekt met aether uit. Na drogen op natriumsulfaat, wordt de aether afgedestilleerd en de rest in vacuo gefractioneerd. Kp (13 mm): 132—134°. De stof stolt bij kamertemperatuur en smelt dan bij ca 33°.

Physische constanten:

$d^{22.8}$ = 1.0226	ber. (dd/dt = 0.00077):	d^{20} = 1.0247
$d^{84.7}$ = 0.9751		d^{80} = 0.9787
$n_{He}^{21.2}$ = 1.5038	$n_{He}^{90.5}$ = 1.4758	ber. (voor He_t)
1.5074	1.4792	dn/dt = 0.00041
1.5134	1.4849	n_D^{20} = 1.5078
1.5143	1.4857	n_D^{80} = 1.4834
1.5164	1.4877	
1.5193	1.4904	
MR (20) GD	69.95	MR (80) GD 69.72
LL	41.05	LL 41.22
Ber. $C_8H_{15}O'N^c\models$:	41.42	
EM_D = —	0.37	
$E\Sigma_D$ = —	0.26	

Cyclo-octanon-isoxim (*α-keto-octo-methyleen-imine*), $C_8H_{15}ON$.

Het oxim wordt in porties van 5 g met telkens 10 cc sterk zwavelzuur (8 cc zuur, sg 1.96, en 2 cc water) onder omschudden boven de vrije vlam zoolang verhit, tot er een heftige reactie optreedt. De vloeistof kleurt zich daarbij donkerbruin. Zij wordt na afkoeling in ijswater uitgegoten en met loog geneutraliseerd. De afgescheiden olie nemen wij in chloroform op, drogen de oplossing op Na_2SO_4 en destilleeren. Kp (0.7 mm): 119—122°; Kp (14 mm): 164—166°. Het isoxim stolt onmiddellijk en smelt weer bij ca 65°. De opbrengst is steeds 85—90 % der theorie.

Physische constanten:

$d^{86.2} = 0.9981$ ber.: $d^{73.0} = 1.0087$

$n_{He}^{73.0} = 1.4857$ $d^{80} = 1.0031$

1.4889 $n_D^{80} = 1.4860$ MR (73) GD 68.40

1.4946 LL 40.37

1.4956 Ber. $C_8H_{15}O''N^{e2}$:40.55

1.4975 $EM_D = -0.18$

1.5001 $E\Sigma_D = -0.13$

R-octo-methyleen-imine, $\overline{(CH_2)_8}$ NH

Een oplossing van 36 g cyclo-octanon-isoxim in 750 cc absoluten alcohol (versch over ongebluschte kalk gedestilleerd) laat men zoo snel op 75 g natrium loopen, dat de vloeistof krachtig blijft koken. Daarna verwarmt men nog in een oliebad, totdat al het natrium is opgelost, en stoomt den alcohol eraf. De overgestoomde alcohol wordt dan met zoutzuur aangezuurd en ingedampt, waarbij ruim 6 g ruw chloorhydraat achterblijven, die uit aceton omgekristalliseerd worden. Het smeltpunt van de fraaigevormde naaldjes is 153—155° en de opbrengst ruw ca 15 %. Het zoutzure zout is zeer hygroscopisch, waardoor de analyse niet fraai met de berekende waarde overeenstemt.

Analyse:

2.046 mg stof geven 4.31 mg CO_2 en 2.04 mg H_2O.

Gevonden: 57.44 % C, 11.16 % H.

Berekend voor $C_8H_{17}N.HCl$: 58.7 % C, 11.07 % H.

Het chloorhydraat wordt ontleed door behandelen met loog en opnemen in aether. Het amine kookt dan scherp bij 69° (17 mm), heeft een onaangenamen vischachtigen reuk en is ook zeer hygroscopisch.

Analyse:

5.030 mg stof geven 13.82 mg CO_2 en 5.96 mg H_2O.

Gevonden: 74.93 % C, 13.26 % H.

Berekend voor $C_8H_{17}N$: 75.51 % C, 13.48 % H.

De volgende physische constanten werden bepaald van een zeer zuiver product, dadelijk na het regenereeren uit het chloorhydraat.

$d^{24.3} = 0.8871$ ber.: $d^{22.8} = 0.8883$

$n_{He}^{22.3} = 1.4730$ $d^{20} = 0.8905$

1.4760^5 $n_D^{20} = 1.4771$ MR (20) GD 68.13

1.4812 LL 40.36

1.4820 Ber. $C_8H_{17}N^{c2}$: 40.54

1.4838 $EM_D = -0.18$

1.4862^5 $E\Sigma_D = -0.14$

Amino-octanol, $H_2NH_2C(CH_2)_6CH_2OH$.

Nadat de aethylalcohol bij de boven beschreven reductie afgestoomd is, trekken wij de alkalische vloeistof met aether uit, wasschen de aetherische oplossing met water en fractioneeren, na drogen en afdampen van het oplosmiddel, waarbij wij de volgende twee fracties verkrijgen:

I. Kp (14 mm): ca 145°
II. Kp (1 mm): ca 205°

Beide worden dadelijk vast. De tweede fractie heeft na omkristalliseeren uit verdunden alcohol een smeltpunt 68—69° en is niet nader onderzocht.

De eerste daarentegen, het 8-amino-octanol-1, smelt bij ca 45°, heeft een aangenamen amine-achtigen geur, is zuurstofhoudend en hygroscopisch.

Analyse:

4.023 mg stof geven 9.435 mg CO_2 en 4.66 mg H_2O.

Gevonden: 63.96 % C, 12.96 % H.

Berekend voor $C_8H_{19}ON$: 66.13 % C, 13.19 % H.

Daar de gevonden en berekende waarden niet goed overeenstemden, maakten wij ter identificatie de derivaten met kaliumcyanaat en phenyl-isocyanaat.

Een oplossing van 0.5 g chloorhydraat wordt met een oplossing

van 0.3 g KCNO in weinig water samengevoegd en dan 1½ uur op een waterbad verwarmd. Na afkoelen zetten zich fijne naaldjes af, die uit water, maar nog beter uit aethyl-acetaat om te kristalliseeren zijn. Het smeltpunt van deze stof, die blijkens de analyse 8-oxy-octyl-ureum is, ligt bij 94 °.

Analyse:

4.171 mg stof geven 8.755 mg CO_2 en 3.94 mg H_2O.

Gevonden:	57.25 % C,	10.57 % H.
Berekend voor $C_9H_{20}O_2N_2$:	57.39 % C,	10.71 % H.

0.4 g amino-alcohol worden met 0.8 g phenyl-isocyanaat even op een waterbad verwarmd, waarbij alles tot een dikke massa stolt. Dit product heeft na éénmaal omkristalliseeren uit alcohol een smeltpunt 147—148°, dat zich na verder omkristalliseeren niet meer wijzigt. Dit is de phenyl-carbaminezure ester van het α[8-oxy-octyl-1]α′-phenyl-ureum.

Analyse:

4.076 mg stof geven 10.27 mg CO_2 en 2.82 mg H_2O.

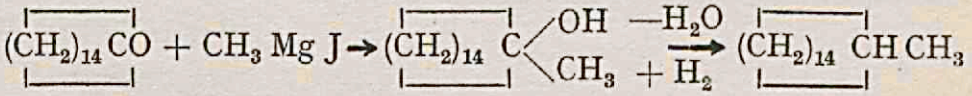
Gevonden:	68.72 % C,	7.74 % H.
Berekend voor $C_{22}H_{29}O_3N_3$:	68.88 % C,	7.63 % H.

DE VIJFTIENRING

Theoretisch Gedeelte

Evenals een ring met acht, werd ook een ring met 15 koolstofatomen het eerst in een in de natuur voorkomend product aangetoond. Toen RUZICKA toch door afbraak tot de conclusie kwam, dat de dierlijke reukstof, het civeton, een ring met 17 atomen bezat, vermoedde hij in het daarmee verwante, één koolstofatoomarmere, maar daarentegen optisch actieve muscon, het riekende bestanddeel van de muscus, een gemethyleerden ring met vijftien koolstofatomen. Het gelukte daarna ook ringen met een dergelijk aantal atomen synthetisch te bereiden, waardoor de chemie der cyclische verbindingen zich in een nieuwe richting verder kon ontwikkelen. Daarbij komt nog het practische voordeel, dat het synthetische cyclo-pentadecanon als exalton ingang in de parfumerie gevonden heeft en fabriekmatig bereid wordt, zoodat het, hoewel kostbaar, toch in elke hoeveelheid ter onderzoek te verkrijgen is.

In de eerste plaats moest de formule van het muscon bevestigd worden. De uit cyclo-pentadecanon door methyleeren met methylmagnesium-jodide en daarna hydreeren verkregen koolwaterstof methyl-cyclo-pentadecaan [1]) bleek in alle opzichten identiek met

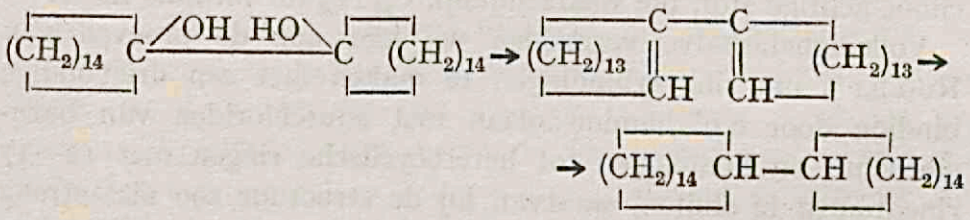


de koolwaterstof, die door reductie volgens CLEMMENSEN uit het muscon werd verkregen [2]). Verder synthetiseerde RUZICKA door methyleering van cyclo-pentadecanon met natrium-amide en methyl-jodide volgens HALLER het 1-methyl-cyclo-pentadecanon-2, dat niet identiek was met muscon [3]), hoewel het er in geur zeer mee

1) RUZICKA, SCHINZ en PFEIFFER, Helv. **11**, 699 (1928).
2) RUZICKA, Helv. **9**, 1008 (1926).
3) RUZICKA, SCHINZ en PFEIFFER, Helv. **11**, 686 (1928).

overeenkomt. Door destillatie van de thoriumzouten van 3-methyl-tetradecaan-1,14-dicarboonzuur en van 4-methyl-tetradecaan-1,14-dicarboonzuur werden de ketonen 1-methyl-cyclo-pentadecanon-4 en 1-methyl-cyclo-pentadecanon-5 [1]) bereid, wier semicarbazonen ook niet identiek bleken met het muscon-semicarbazon. RUZICKA [2]) had trouwens in het muscon reeds het 1-methyl-cyclo-pentadecanon-3 vermoed, maar vermocht dit keton niet door destillatie van het thorium- of yttriumzout van 2-methyl-tetradecaan-1,14-dicarboonzuur synthetisch te bereiden; het was tenminste niet anders aan te toonen dan door den muscusgeur, die al deze ketonen bezitten [1]). Het schijnt, dat bij dergelijke cyclisaties de methylgroep, wanneer deze te dicht bij de carboxylgroepen staat, een belemmerenden invloed uitoefent, hetgeen RUZICKA en medewerkers aan verschillende voorbeelden vermochten aan te toonen [1]).

Andere derivaten van het cyclo-pentadecaan zijn er niet beschreven. Wij bereidden door reductie van het exalton met natrium, zoowel in absoluten alcohol als in vochtigen aether, het cyclo-pentadecanol. Ook hier werd weer als bijreactie de vorming van een pinakon waargenomen, dat uit benzol in prachtige naaldjes is om te kristalliseeren. Wij behandelden dit met verdund zwavelzuur, waarbij een zeer visceuse vloeistof ontstaat, die vrijwel scherp bij 268° (1.3 mm) kookt en ook na geruimen tijd niet wil kristalliseeren. Deze stof is sterk onverzadigd en levert na hydreeren een verzadigde koolwaterstof, die, uit aethyl-acetaat en alcohol omgekristalliseerd, bij 44° smelt.



Het cyclo-pentadecanol is evenals het keton een vaste stof, die bij 75—76° smelt. Door er water aan te onttrekken met behulp van β-naftaline-sulfozuur, ontstaat het onverzadigde cyclo-pentadeceen,

1) RUZICKA, SCHINZ en PFEIFFER, Helv. **11**, 686 (1928).
2) RUZICKA, Helv. **9**, 1013 (1926).

dat na destilleeren ook dadelijk vast wordt en dan het smeltpunt 36—37° bezit. Bij ozonisatie werd tridecaan-1,13-dicarboonzuur verkregen in overeenstemming met het pentadecaan-1,15-dicarboonzuur, hetgeen RUZICKA, SCHINZ en SEIDEL [1]) bij de ozonisatie van civetaan (cyclo-heptadeceen) verkregen.

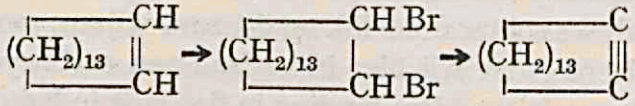
Koolstofringen, die een drievoudige binding bezitten, zijn tot nu toe niet bekend. Wel beschrijft MARKOWNIKOFF [2]) het „cycloheptyne", dat hij subero-terpeen noemt en hetwelk hij verkreeg door uit 1,2-dibroom-cyclo-heptaan twee moleculen HBr af te splitsen. Volgens WILLSTÄTTER [3]) komen de opgaven van MARKOWNIKOFF niet met zijn ondervindingen overeen en is het zeer de vraag, of de verkregen koolwaterstof een drievoudige binding bezit. Theoretisch toch is dat bij die kleine ringen niet mogelijk, daar volgens de gebruikelijke voorstellingen de drie valenties van het koolstofatoom zich naar één richting hebben afgebogen en de vierde in het verlengde daarvan staat. Zoo liggen dus de middelpunten van vier naburige koolstofatomen in een rechte lijn en zijn er minstens zes noodig om de buitenste weer door een reeks koolstofatomen te vereenigen; dus zou eerst een cyclische verbinding met een drievoudige binding bij een ring met meer dan 10 atomen mogelijk zijn. FAWORSKY en BOSHOWSKY [4]) hebben dan ook aangetoond, dat het niet gelukt om in de cyclo-hexaanring een drievoudige binding te formeeren. Bij het afsplitsen van broom uit 1,2-dibroom-cyclo-hexeen-1 ontstaan door condensatie twee polymere verbindingen, het dodeka-hydro-triphenyleen, en een caoutchouc-achtige stof, die waarschijnlijk $C_{24}H_{32}$ tot formule heeft.

Volledigheidshalve vermelden wij hier nog de proeven van RUGGLI [5]) om ringverbindingen te maken met een drievoudige binding door o,o'-diamino-tolaan met zuurchloriden van barnsteenzuur en homologen tot heterocyclische ringen met 12—17 ringatomen te sluiten, waarvan hij de structuur zoo niet streng bewezen, dan toch waarschijnlijk gemaakt heeft.

---

1) RUZICKA, SCHINZ en SEIDEL, Helv. **10**, 702 (1927).
2) MARKOWNIKOFF, J. pr. Ch. (2), **49**, 430 (1894); A. **327**, 67 (1903).
3) WILLSTÄTTER, A. **317**, 204 (1901).
4) FAWORSKY en BOSHOWSKY, A. **390**, 122 (1912).
5) RUGGLI, A. **392**, 92 (1912); A. **399**, 174 (1913).

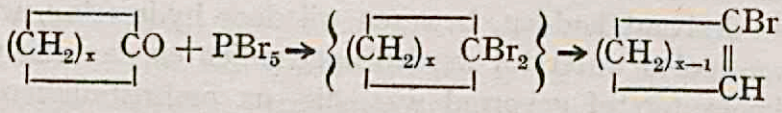
Ons leek het mogelijk een drievoudige binding in een vijftienring te formeeren, waartoe wij van het volgende schema uitgingen: namelijk het cyclo-pentadeceen bromeeren tot 1,2-dibroom-cyclo-pentadecaan en hieraan door middel van KOH twee moleculen broomwaterstof onttrekken.



Inderdaad werd door het dibromide met 10 % alcoholische loog op een waterbad te koken zeer gemakkelijk één HBr afgesplitst; alhoewel het dan verkregen, broomhoudende, onverzadigde product scherp bij 125° (0.15 mm) kookte, waren de bij de analyse gevonden cijfers voor het broomgehalte steeds iets te laag, zoodat wij geen zuiver 1-broom-cyclo-pentadeceen-1 in handen hadden. Het overige broom vermochten wij te onttrekken door langen tijd in een autoclaaf op ca 170° te verhitten, waarbij wij een broom- en zuurstofvrije koolwaterstof verkregen, welke bij 126—127° (1.2 mm) kookt en bij 3—4° smelt. De uitkomst der analyse was niet in volkomen overeenstemming met de voor de koolwaterstof $C_{15}H_{26}$ berekende waarde, maar het gelukte ons niet om de stof te zuiveren, door bijv. een moleculaire verbinding met $HgCl_2$ te bereiden, waarschijnlijk wel daardoor, dat naast de drievoudige binding geen vrije waterstof meer voorhanden is. Dat wij echter nog een cyclo-pentadecaan-derivaat hadden, bewezen wij door hydreering, waarbij vlot twee molen waterstof werden opgenomen en dan een verzadigde koolwaterstof gevormd was, die, na omkristalliseeren uit methylalcohol, bij 63° smolt en met een cyclo-pentadecaan-praeparaat, dat door reductie van cyclo-pentadecanon verkregen was geen smeltpuntsdepressie vertoonde. Om te beslissen, of zich hier werkelijk een „acetyleen", dan wel een „alleen", of zelfs een stof met een geconjugeerde dubbele binding heeft gevormd, hoewel de moleculair-refractie, noch de moleculair-dispersie een exaltatie gaven en dit dus op grond hiervan weinig waarschijnlijk leek, oxydeerden wij de stof met ozon. Te eer deden wij dit, daar ons gebleken was, dat inderdaad bij het ozoniseeren van cyclo-pentadeceen geen koolstof werd afgesplitst, maar het tridecaan-1,13-

dicarboonzuur ontstond. Bij de ozonisatie verkregen wij een dicarboonzuur, dat bij 107° en dus iets lager smelt dan zuiver tridecaandicarboonzuur (114.6—114.8°) [1]). Ook de hieruit bereidde dimethylester smolt te laag (bij 34° in plaats van 43°), maar het is zeer moeilijk deze stoffen tot hun grootste zuiverheid om te kristalliseeren, en wij beschikten maar over zeer kleine hoeveelheden er van. Daar de analyses echter duidelijk op dit zuur wijzen, mogen wij dus wel concludeeren, dat wij hier inderdaad een carbocyclische verbinding met een drievoudige binding in den ring in handen hebben, alleen met de restrictie, dat de verbinding misschien niet volkomen zuiver is.

Daar de bereiding van het cyclo-pentadecyne op deze wijze tamelijk omslachtig was en veel kostbaar materiaal eischte, werd naar een andere bereidingswijze omgezien. Wij meenden deze te zullen vinden in het bromeeren van cyclo-pentadecanon met fosfor-penta-bromide, waarbij intermediair 1,1-dibroom-cyclopentadecaan zou ontstaan, dat waarschijnlijk als gewoonlijk onmiddellijk één molecuul HBr zou afsplitsen en zoo in het 1-broomcyclo-pentadeceen-1 zou overgaan, hetgeen wij dan verder konden verwerken. Deze reactie is voor den zesring [2]) en den zevenring [3]) met PCl_5 beschreven, terwijl ook voorproeven met cyclo-octanon en PBr_5 het verwachte cyclo-octenyl-bromide gaven. Bij het cyclopentadecanon bleek echter de reactie een heel ander, voorloopig nog niet geheel verklaard, verloop te nemen. Na behandeling in



de koude met PBr_5 en verwarmen met 10 % alcoholische kali, heeft zich in hoofdzaak een broomvrij, onverzadigd zuur gevormd, dat één mol waterstof kan opnemen en blijkens de analyses van het zuur, van zijn zuuramide en van het gehydreerde verzadigde zuur, de samenstelling $C_{14}H_{27}COOH$ heeft.

De ring is dus klaarblijkelijk opengesplitst en wij zouden nu het

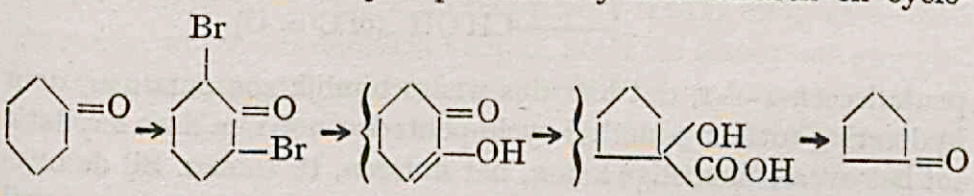
1) Chuit, Boelsing, Hausser en Malet, Helv. 9, 275 (1926).

2) Klages, B. 32, 2568 (1899). Faworshy en Boshowsky, A. 390, 124 (1912).

3) Markownikoff, J. pr. Ch. (2), 49, 415 (1894).

alifatische zuur $CH_2 = CH(CH_2)_{12}COOH$ verwachten, hetgeen bij hydreering het n-pentadecyl-zuur $CH_3.(CH_2)_{13}.COOH$ moet geven. Nu zijn beide zuren bekend en de smeltpunten daarvan liggen aanmerkelijk lager dan die van onze zuren. Het 1-tetradeceen-14-carboonzuur smelt bij 50° [1]), tegenover het smeltpunt van ons onverzadigd zuur bij 67°. Verder geeft BEILSTEIN [2]) voor pentadecylzuur een smeltpunt op, dat wisselt tusschen 51 en 53°, terwijl ons verzadigd zuur bij 82° smelt. De andere zuren met deze empirische formule, welke BEILSTEIN opgeeft, hebben allen een smeltpunt lager dan het onze, wat daarmee in overeenstemming is, dat meestal de normale verbindingen het hoogste smeltpunt hebben. Oxydatie met kaliumpermanganaat leverde een mengsel van oxy-zuren met een onscherp smeltpunt 100—105°. Na ozoniseeren van het onverzadigde zuur werden de resultaten nog raadselachtiger. Wij bereidden namelijk na opwerken via den methyl-ester uit het reactieproduct in vrij goede opbrengst (30 %) een verzadigd zuur met het smeltpunt 90—91°. Blijkens analyse en titratie heeft dit de formule $C_{14}H_{26}O_2$ en zou dus een cyclisch monocarboonzuur zijn. Voorloopig is uit deze gegevens nog geen verklaring van het verloop van de omzetting te geven, terwijl door de kostbaarheid van het materiaal het onderzoek niet voortgezet werd.

In verband hiermee willen wij nog wijzen op de typische omzettingen, die WALLACH [3]) heeft gevonden, toen hij cyclische ketonen met broom in ijsazijn behandelde en daarna het gevormde dibromide in loog oploste. Zoo verkreeg hij door ringvernauwing uit cyclohexanon en derivaten cyclo-pentaan-oxy-carboonzuren en cyclo-

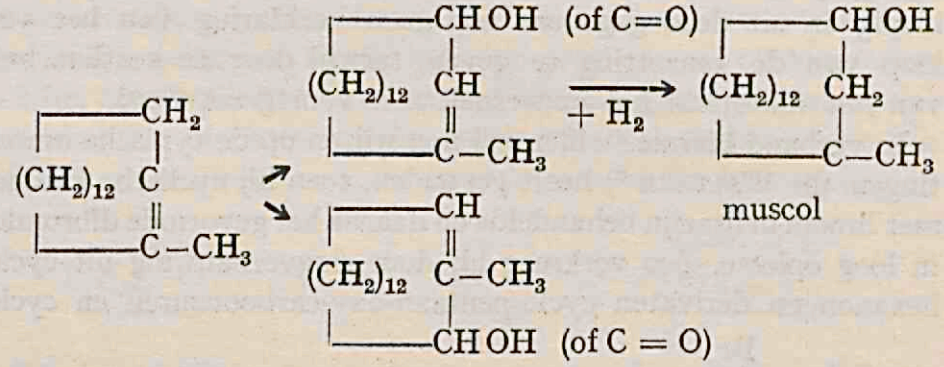


pentanon en overeenkomstige ketonen met een vijfring. Deze reactie beschrijft hij ook voor het cyclo-heptanon. De bereiding van het dibromide ging met moeilijkheden gepaard, terwijl na op-

1) CHUIT, BOELSING, HAUSSER en MALET, Helv. **10**, 127 (1927).
2) BEILSTEIN, 5e druk, **II**, 369; II SUPPL. 163.
3) WALLACH, A. **414**, 271 (1917); A. **418**, 68 (1918).

lossen daarvan in verdunde loog bij 70° twee verbindingen ontstonden, ten eerste een keton met een semicarbazon Spt 190—191° en ten tweede een zuur, dat WALLACH vermoedt, naar analogie van zijn vorige proeven, het tetrahydro-benzoëzuur te zijn, maar waar niets naders over gepubliceerd is, hoewel hij vermeldt de proeven in deze richting te zullen voortzetten.

Hoewel RUZICKA [1]) door afbraak en ook door de synthese van analoge verbindingen, de constitutie van het muscon vrij zeker, als zijnde het 3-methyl-cyclo-pentadecanon-1, bewezen heeft, zou het toch wenschelijk zijn, om deze verbinding zelf synthetisch te bereiden en zoo de formule van het muscon boven elken twijfel te verheffen. Hiertoe ondernamen wij de volgende, helaas niet geslaagde poging. Methyl-cyclo-pentadeceen [2]), dat op de beschreven wijze was bereid, oxydeerden wij volgens de methode van TREIBS en SCHMIDT [3]) met chroomtrioxyde en azijnzuuranhydride. Hierbij wordt volgens deze auteurs de methyleengroep in γ-stand geoxydeerd, gedeeltelijk tot alcohol, gedeeltelijk tot keton. Wij hoopten nu volgens dit schema via het 3-methyl-cyclo-



pentadeceen-2-ol-1, dat hier dus waarschijnlijk zou ontstaan, door hydreering tot het 3-methyl-cyclo-pentadecanol-1 en door oxydatie tot het overeenkomstige keton, het muscon, te komen. Bij de oxydatie volgens de voorschriften van bovengenoemden verkregen wij voor verreweg het grootste gedeelte weer onveranderd uitgangsproduct terug. Het ontstaan van onverzadigd keton was alleen door

1) RUZICKA, Helv. 9, 715 (1926); Helv. 9, 1008 (1926).
2) RUZICKA, SCHINZ en PFEIFFER, l. c. pg. 700.
3) TREIBS en SCHMIDT, B. 61, 459 (1928).

den duidelijk waarneembaren muscusgeur aan te toonen. De enkele ontstane druppels onverzadigde alcohol gaven weliswaar de juiste analysewaarden, maar door de minieme opbrengsten werden deze proeven niet voortgezet. Speciaal het $\alpha\beta$-onverzadigde keton schijnt zeer onbestendig te wezen.

Ten slotte bereidden wij op de gewone wijze het oxim van het cyclo-pentadecanon en zetten dit door behandeling met sterk zwavelzuur in het isoxim om. Na de bevinding van RUZICKA, dat dit bij cyclo-heptadecanon-oxim vlot gaat, verwonderde het ons hier ook geen oogenblik weer eenzelfde opbrengst van ca 85 % te krijgen. Daarna reduceerden wij het op dezelfde wijze, als voor de verbinding met 8 koolstofatomen beschreven, in de hoop de interessante ringbase $C_{15}H_{31}N$ te verkrijgen. Hoewel onder schijnbaar volkomen gelijke omstandigheden volvoerd, ging de reactie hier niet zoo goed en mocht het ons niet gelukken een zuurstofvrije base te isoleeren.

Experimenteel Gedeelte

Cyclo-pentadecanol, $(CH_2)_{14}CHOH$.

Aan een oplossing van 5 g exalton in 150 cc absoluten alcohol voegen wij 10 g natrium toe en koken na oplossen van het natrium nog 2 uur op een waterbad. Vervolgens wordt met stoom 150 cc alcohol verwijderd, de waterige loog met zoutzuur geneutraliseerd en uitgeaetherd. Men droogt de aetherische oplossing op natriumsulfaat, dampt den aether af en rectificeert. Kp (11 mm): 175—180°. De massa wordt onmiddellijk vast en heeft als smeltpunt 75—76°. De destillatierest nemen wij in warm benzol op, waaruit zich bij afkoelen fraaie kristallen afscheiden, die na omkristalliseeren uit benzol bij 146—147° smelten en het cyclo-pentadecyl-pinakon vormen.

Analyse:

3.738 mg stof geven 10.92 mg CO_2 en 4.37 mg H_2O.

Gevonden:	79.67 % C,	13.08 % H.
Berekend voor $C_{30}H_{58}O_2$:	79.92 % C,	12.98 % H.

Aan een oplossing van 5 g exalton in 100 cc aether voegen wij ook 10 g natrium toe en druppelen dan onder geregeld omschudden water erbij. Als al het natrium is opgelost, wat ongeveer 10 uur in beslag neemt, worden de lagen gescheiden en de waterige laag nog eenige malen met aether uitgetrokken. Na drogen en afdampen van het oplosmiddel, blijft een witte kristallijne massa over (5.4 g), die grootendeels bij 1 mm van 143—146° overgaat. De destillatierest werken wij weer, zooals boven aangegeven is, op het pinakon op.

Di-cyclo-pentadecyl, $(CH_2)_{14}\,CH\text{-}CH\,(CH_2)_{14}$

Wij verhitten 5 g cyclo-pentadecyl-pinakon met 5.8 g oxaalzuur en 10 cc water gedurende 3½ uur in een oliebad op 125°. Na wasschen met loog en omkristalliseeren uit alcohol of benzol is het smeltpunt nog 146—147°; er heeft dus geen omzetting plaats gehad. Daarom herhalen wij alles nu met 60 cc water en 20 cc sterk zwavelzuur en lossen eerst het pinakon in een weinig toluol op. Dit mengsel verhitten wij één uur op 140° en dan nog 2 uur op 110°, waarna alles in aether opgenomen en met soda gewasschen wordt ter verwijdering van het zuur. Na afdestilleeren van de oplosmiddelen resteert een dikke stroopachtige massa, die tusschen 265 en 270° (1.3 mm) overgaat (4.7 g). Deze zeer visceuze stof, die ten opzichte van broom in zwavelkoolstof onverzadigd is, wil ook na maanden staan niet kristalliseeren.

Hiervan hydreeren wij 1.6 g op de gewone wijze met platinaoxyde en ijsazijn, die daarbij 2 molen waterstof opnemen. Het gehydreerde product, dat verzadigd is ten opzichte van tetra-nitromethaan, wordt uit aethyl-acetaat en alcohol omgekristalliseerd. Er ontstaan daarbij glanzende naaldjes met een smeltpunt van 44°.

Physische constanten:

Bepaald:

$d^{19.8} = 0.9105$ (onderkoeld)

$d^{88.6} = 0.8728$

$n_{He}^{20.0}$ =	$n_{He}^{100.0}$ =
1.4873	1.4720
1.5003	1.4749
1.5053	1.4796^5
1.5060	1.4803
1.5078	1.4819^5
1.5101	1.4842^5

Hieruit berekend:	$d^{20.0} = 0.9104$	$d^{100.0} = 0.866$
$dd/dt = 0.00055$	$n_D^{20} = 1.5002$	$n_D^{100.0} = 1.4748$
$dn/dt = 0.00032$ (voor He_t)	MR GD 230.0	229.5
	LL 135.26	136.0
	Berekend voor $C_{30}H_{58}$: 136.34	
	$EM_D = -1.08$	
	$E\Sigma_D = -0.26$	

Cyclo-pentadeceen, $(CH_2)_{13}$ ‖ (CH——CH)

Wij verhitten 8.5 g cyclo-pentadecanol met 200 mg β-naftaline-sulfozuur gedurende 1½ uur in een langzamen koolzuurstroom op 150—200° en daarna nog een uur met een nieuwe hoeveelheid β-naftaline-sulfozuur. Vervolgens wordt alles in aether opgenomen en met verdunde loog en water gewasschen ter verwijdering van het zuur, waarna wij op chloorcalcium drogen, den aether afdampen en rectificeeren.

I. Kp (11 mm) 156—170° (ruim 4 g)

II. Kp (11 mm) 170—180° (3 g)

Beide fracties stollen onmiddellijk, waarvan de eerste bij 46—51° smelt. Wij behandelen de tweede fractie weer met β-naftaline-sulfozuur, waarna wij alles gedurende 2 uur met stukjes natrium op een waterbad verwarmen en daarna destilleeren. Kp (1.2 mm): 122—123°.

Van een middenfractie bepaalden wij de volgende physische constanten:

Smeltpunt: 36—37°

Dichtheid: $d^{66.5} = 0.8429$	ber. met $dd/dt = 0.00063$	$d^{20} = 0.872$
$d^{63.5} = 0.8416$		$d^{52.4} = 0.8518$
		$d^{69.0} = 0.8412$
		$d^{80.0} = 0.8344$

Brekingsindices: $n_{He}^{52.4}$ = 1.4682 $n_{He}^{69.0}$ = 1.4620 ber. dn/dt = 0.00037

1.4713 1.4651 (voor He_t)

1.4765 1.4703

— 1.4710 n_D^{20} = 1.4832

1.4791 1.4728 n_D^{80} = 1.4610

1.4816 1.4753

Moleculair-refractie (69°) GD = 115.12 Berekend volgens Cauchy

LL = 68.44 (zie pagina 41):

Berekend voor $C_{15}H_{28}$F: 68.80 $n_{H\alpha}^{69}$ = 1.4624

EM_D = — 0.36 $n_{H\beta}$ = 1.4716

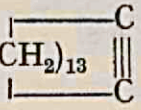
$E\Sigma_D$ = — 0.17 $n_{H\gamma}$ = 1.4769

Moleculair-dispersie: $MH_\beta - MH_\alpha$ = 1.16

Berekend voor $C_{15}H_{28}$F: 1.16

EM = 0.00

$E\Sigma$ = 0. %

Cyclo-pentadecyne, $(CH_2)_{13}$ 

Bij een oplossing van 8.2 g cyclo-pentadeceen in 20 cc zwavelkoolstof voegen wij druppelsgewijze onder ijskoeling een oplossing van 7 g broom in 20 cc CS_2 toe, totdat de bruine kleur bestaan blijft. Dan zuigen wij aan de waterstraalpomp de broomdampen en de zwavelkoolstof af, waarna ten slotte een lichtgele, olieachtige vloeistof achterblijft, die wij gedurende een half uur met een oplossing van 7 g KOH in 120 cc alcohol op het waterbad koken, waarbij het zich vormende KBr neerslaat. Het reactiemengsel wordt dan opgewerkt door toevoegen van water, de massa vervolgens uit te aetheren, de aetherische oplossing op natriumsulfaat te drogen en na afdampen van den aether, het residu te rectificeeren.

Kp (1.3-1.4 mm): 146—150° (I) 4.5 g

150—151° (II) 2.6 g

151—154° (III) 2.8 g

Alle fracties zijn broomhoudend:

Analyse fractie I: 14.431 mg stof 7.462 mg AgBr; gev.: 22.54%
fractie II: 21.960 mg stof 12.037 mg AgBr; gev.: 23.33%
fractie III: 21.014 mg stof 12.247 mg AgBr; gev.: 24.80%
Ber. voor $C_{15}H_{27}Br$: 27.84 % Br.

Blijkbaar gelukt het niet aldus een zuiver broom-cyclo-pentadeceen te verkrijgen en gaan wij nu dadelijk verder de rest van het halogeen af te scheiden. Daartoe verhitten wij 4.5 g van bovenstaand product met 4 g fijngewreven KOH en 30 cc absoluten alcohol 16 uur lang op ca 125° en dan nog 4½ uur op 160—180° in een autoclaaf. Het geheel wordt dan met water en aether uitgespoeld en de alkalische oplossing met aether uitgetrokken, waarna wij den aether wasschen, drogen en destilleeren, waarbij vrijwel alles bij 126—127° (1.2 mm) overgaat. Opbrengst 2.1 g. In ijs en zout stolt de massa in zijn geheel, maar bij kamertemperatuur wordt bijna alles weer vloeibaar. Wij schenken het van de weinige zich blijvend gevormd hebbende kristallen af en destilleeren dit nog eens over natrium. Van een middenfractie, die bij 140—141° (5 mm) kookt, bepaalden de volgende constanten:

Analyse:
2.741 mg stof geven 8.72 mg CO_2 en 3.26 mg H_2O.
Gevonden: 86.76 % C, 13.31 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{26}$: 87.29 % C, 12.71 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{28}$: 86.45 % C, 13.55 % H.
Spt. 2—4°

$d^{18.5} = 0.8912$ Ber.: $d^{17.4} = 0.8918$
$d^{19.2} = 0.8905$
$d^{20} = 0.8900$

$n_{He}^{17.4} = 1.4891^5$
1.4925 $n_D^{20} = 1.4914$ MR (20) LL = 67.15
1.4980 Berekend voor $C_{15}H_{26}$ ⋿: 67.27
1.4988 $EM_D = -0.12$
1.5007 Berekend voor $C_{15}H_{26}F_2$: 68.34
1.5034 $EM_D = -1.19$

Volgens CAUCHY $n_{H_\alpha}^{17.4} = 1.4895$ $MH_\beta - MH_\alpha = 1.15$
berekenen wij voor: $n_{H_\beta} = 1.4994$ Ber. $C_{15}H_{26}$ ≡ = 1.11
EM = + 0.04 EΣ = +4%
Ber. $C_{15}H_{26}$ ═ 1.25
EM = — 0.10 EΣ = — 9%

Van een ander praeparaat was de dichtheid $d^{20} = 0.8861$
$n_D^{20} = 1.4909$
MR LL = 67.38

Hydreering van cyclo-pentadecyne

Op de gewone wijze wordt 1.7 g cyclo-pentadecyne met 50 mg platina-oxyde in aethyl-acetaat gehydreerd. Hierbij neemt het binnen een uur tijds 370 cc waterstof op, wat juist twee molen zijn. Het reactieproduct is dan verzadigd ten opzichte van tetra-nitromethaan en destilleert quantitatief bij 125° (2.5 mm) over. Het reeds dadelijk stollende destillaat, kristalliseeren wij uit methylalcohol om; het heeft dan een smeltpunt van 63° en geeft met een praeparaat cyclo-pentadecaan met het spt. 58—59° een mengsmeltpunt van 59—62° en dus geen depressie.

Ozonisatie van cyclo-pentadecyne

Door een oplossing van 1.8 g cyclo-pentadecyne in 50 cc tetrachloorkoolstof leiden wij gedurende 5½ uur een ozonhoudenden zuurstofstroom, waarna het mengsel ten opzichte van broom in zwavelkoolstof verzadigd is. Men voegt er vervolgens 20 cc water aan toe en dampt zoo snel mogelijk de tetrachloorkoolstof op een waterbad er af, waarna men nog één uur in een oliebad op 110° verhit. Het geheel lost dan met behulp van een weinig alcohol in loog op. Men zuurt met zoutzuur aan en extraheert de vloeistof met aether. Daar het zuur zich moeilijk laat omkristalliseeren, wordt het met methyl-alcoholisch zwavelzuur veresterd door het daarmede 14 uur op een waterbad te koken, waarna het neutrale deel bij 175° (0.8 mm) kookt en spoedig kristalliseert. Uit weinig methyl-alcohol is het om te kristalliseeren tot glanzende blaadjes met een smeltpunt van 34°, hetwelk na tweemaal omkristalliseeren niet meer verandert.

Analyse:

3.848 mg stof geven 9.47 mg CO_2 en 3.60 mg H_2O.
Gevonden: 67.12 % C, 10.47 % H.
Berekend voor $C_{17}H_{34}O_4$: 67,94 % C, 10.74 % H.

Den ester verzeepen wij daarna weer met waterige kaliloog en, na uitaetheren van neutrale deelen en dan aanzuren, slaat een zure fractie neer, die uit weinig alcohol tot een zuur met een smeltpunt 105—107° is om te kristalliseeren.

Analyse:

3.740 mg stof geven 9.08 mg CO_2 en 3.51 mg H_2O.
Gevonden: 66.21 % C, 10.50 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{28}O_4$: 66.12 % C, 10.37 % H.

Inwerking van fosfor-penta-bromide op cyclo-pentadecanon

Bij 50 g PBr_5, die met 40 cc petroleum-aether (Kp 40—60°) overdekt en in een mengsel van ijs en zout gekoeld zijn, laten wij onder voortdurend roeren een oplossing van 11 g exalton in 40 cc petroleum-aether toedruppelen. Na een nacht staan, wordt water toegevoegd en het reactiemengsel met petroleum-aether uitgeschud. Vervolgens drogen wij op natriumsulfaat en dampen het oplosmiddel af, koken dan het residu met 10 g KOH in 100 cc alcohol gedurende 2 uur op het waterbad, stoomen den alcohol er af en verdunnen verder met water, waarna wij het reactieproduct in aether opnemen en op de gewone wijze opwerken. Dit neutrale deel kookt bij 138—141° (0.8 mm). Opbrengst: 2.8 g gele vloeistof, die langzaam broom in zwavelkoolstof ontkleurt.

Analyse:

3.324 mg stof geven 9.32 mg CO_2 en 3.49 mg H_2O.
Gevonden: 76.47 % C, 11.62 % H.

Wij behandelen dit met semicarbazide-oplossing, waarbij wij na opwerken hieruit slechts ca 300 mg ruw semicarbazon, met een smeltpunt van ± 245° onder ontleding, verkrijgen. Als neutraal deel regenereeren wij 1.5 g kleurlooze, halogeenvrije, olieachtige vloeistof, die bij 0.7 mm van 133—137° kookt.

Analyse:

3.508 mg stof geven 9.81 mg CO_2 en 3.735 mg H_2O.
Gevonden: 76.27 % C, 11.91 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{28}O_2$: 74.93 % C, 11.75 % H.

Het verdere onderzoek hiervan lieten wij rusten.

De waterige oplossing (zie hierboven) zuren wij met verdund zwavelzuur aan en extraheeren dan met aether, waardoor wij aldus 5.8 g zuur kunnen afzonderen, dat bij 0.4 mm van 165—175° overgaat. Het zuur stolt dadelijk en smelt, na omkristalliseeren uit waterigen methyl-alcohol, bij 66—67°.

Analyse:

4.339 mg stof geven 11.985 mg CO_2 en 4.35 mg H_2O.
Gevonden: 75.33 % C, 11.22 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{28}O_2$: 74.93 % C, 11.75 % H.

Daar de stof blijkbaar nog niet volkomen zuiver is, bereiden wij ter identificatie het zuuramide door 0.5 g zuur in 5 cc thionylchloride op te lossen en na staan in ammoniak uit te gieten, waarbij zich het amide vormt, dat na omkristalliseeren uit alcohol bij 194° smelt.

Analyse:

3.861 mg stof geven 10.625 mg CO_2 en 4.165 mg H_2O.
4.023 mg stof geven 11.06 mg CO_2 en 4.39 mg H_2O.
Gevonden: 75.05 % C, 12.07 % H.
74.98 % C, 12.21 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{29}ON$: 75.21 % C, 12.25 % H.

Wij hydreeren 950 mg van dit zuur met platina-oxyde in ijsazijn welke in een half uur tijds 85 cc waterstof opnemen en daarna ook bij opwarmen tot 60° niets meer. Dit komt overeen met één mol H_2. Bij omkristalliseeren uit verdunden alcohol verkrijgen wij mooie glanzende plaatjes, wier smeltpunt bij 82° ligt.

Analyse:

3.860 mg stof geven 10.53 mg CO_2 en 4.24 mg H_2O.

Gevonden:	74.40 % C,	12.29 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{30}O_2$:	74.31 % C,	12.48 % H.

Oxydatie van het zuur $C_{14}H_{27}COOH$ *met permanganaat*

Wij lossen het onverzadigde zuur in een weinig 5 % kaliloog op en schudden dit met zooveel $KMnO_4$ als overeenkomt met 3 atomen O, totdat de oplossing ontkleurd is, wat binnen één dag gebeurd is. Na affiltreeren van bruinsteen wordt met zoutzuur aangezuurd, waarbij een dik vlokkig neerslag ontstaat, dat na omkristalliseeren uit verdunden alcohol bij ca 100—110° smelt.

Oxydatie met ozon

Door een oplossing van 1.5 g zuur in 50 cc tetrachloorkoolstof wordt gedurende 3½ uur een ozonhoudenden zuurstofstroom doorgeleid. Dan destilleeren wij na toevoegen van wat water de CCl_4 snel af en verwarmen de resteerende vloeistof nog één uur in een oliebad op ca 115°. Vervolgens voegt men loog toe, waarin alles oplost. Door aanzuren wordt een zuur afgescheiden, dat wij onmiddellijk veresteren met methyl-alcoholisch zwavelzuur, waarna de gevormde ester bij 15 mm van 175—190° overgaat. De ester wordt in ijs en zout vast en smelt weer bij kamertemperatuur. Na tweemaal destilleeren, krijgen wij ten slotte de volgende fracties: Kp (13 mm): -170° (0.1 g); 170-180° (0.5 g); 180-190° (0.1 g). De middelste fractie wordt geanalyseerd.

Analyse:

3.727 mg stof geven 9.90 mg CO_2 en 3.93 mg H_2O.

Gevonden	72.45 % C,	11.80 % H.
Berekend voor $C_{16}H_{28}O_2$:	74.93 % C,	11.75 % H.

Deze ester wordt daarna door koken met alcoholische loog verzeept en het verkregen zuur tweemaal uit aethyl-acetaat omgekristalliseerd. Het zuur, dat verzadigd is ten opzichte van tetra-nitro-methaan, smelt bij 90-91°.

Analyse:

3.485 mg stof geven 9.505 mg CO en 3.58 mg H_2O.
Gevonden: 74.38 % C, 11.49 % H.
Berekend voor $C_{14}H_{26}O_2$: 74.27 % C, 11.58 % H.
Titratie:
11.960 mg zuur verbruiken 2.653 cc 0.02-n. NaOH
aeq. gew. gev.: 225.
ber. voor $C_{14}H_{26}O_2$: 226.

Oxydatie van methyl-cyclo-pentadeceen

In een rondbodem van 750 cc worden 23 g methyl-cyclo-pentadeceen in 40 cc CCl_4 opgelost en in ijs en zout afgekoeld. Wij druppelen daarna gedurende ongeveer 2½ uur een oplossing van 24 g CrO_3 in 95 g azijnzuur-anhydride er bij, laten nog een uur in de koude staan en voegen dan 750 cc water toe. Men neemt den muscusgeur duidelijk waar, boven het azijnzuur uit. De waterige oplossing extraheeren wij in een perforator met aether, waarbij wij het oplosmiddel tweemaal ververschen. Dan neutraliseeren wij de gezamenlijke aetherische en tetrachloorkoolstof-oplossingen met verdunde soda en schudden de soda-oplossing nog éénmaal met aether uit. Na drogen op Na_2SO_4 en afdestilleeren van aether en tetrachloorkoolstof, fractioneeren wij het geheel in vacuo en vangen de volgende fracties op:

Kp. (0.5 mm):	100—110°	4.6 g (I)
	110—123°	4.8 g (II)
	123—145°	6.4 g (III)
	145—200° (stolt ged.)	3.8 g (IV)
	200—215° (vast)	0.7 g (V)
	Dest. rest	ca 1.5 g

De eerste drie fracties en de vloeistof van fractie IV behandelen wij met een methyl-alcoholische semicarbazide-acetaat-oplossing en vormt zich na enkele dagen eenig neerslag. De eerste en tweede fractie bevrijden wij daarna gezamenlijk in vacuo van den methyl-alcohol, trekken het residu met laagkokenden petroleum-aether

uit en lossen de rest in kokenden methyl-alcohol op. Na afdampen van den petroleum-aether kookt dit deel in zijn geheel van 114—122° (0.8 mm) en blijkt dus onveranderd uitgangsproduct te zijn.

De derde en vierde fractie worden ook zoo opgewerkt. Wij trachten hier echter na afdampen van den petroleum-aether het residu in plaats van te destilleeren, in de koude te verzeepen met 2 cc NaOH in 20 cc aethyl-alcohol (36 uur). Het neutrale deel kookt dan van 130—180° (0.9 mm) en wordt daarom nog eens met 2 g KOH in ca 50 cc alcohol gedurende 1½ uur op het waterbad opgewarmd, waarna het neutrale deel aldus kookt:

Kp (1 mm):	130—140°	4.4 g
	170—210°	0.8 g
	Dest. rest	1 g

De eerste fractie (Kp 1 mm 130—140°), die nu den gevormden alcohol moet bevatten, verhitten wij met 7 g phtaalzuur-anhydride en 2 cc benzol gedurende 2¼ uur in een oliebad op 130—140°. Daar na opwerken nog alles vrijwel neutraal blijkt te zijn, herhalen wij de proef met 5 g anhydride gedurende 7 uur op 130—140°. Bij het opwerken passen wij de scheiding in zuur en neutraal toe, waarbij wij ca 3 g neutraal product verkrijgen, dat bij 0.7 mm van 111—116° kookt en nog weer methyl-cyclo-pentadeceen is. De zure fractie verzeepen wij met waterige loog; er gaat dan 0.8 g bij 0.6 mm van 135—155° over. Na nogmaals destilleeren, analyseeren wij de middelste druppels (Kp 1 mm 150—151°).

Analyse:

3.289 mg stof geven 9.68 mg CO_2 en 3.73 mg H_2O.

Gevonden:	80.27 % C,	12.66 % H.
Berekend voor $C_{16}H_{30}O$:	80.59 % C,	12.69 % H.

Cyclo-pentadecanon-oxim, $\overline{(CH_2)_{14}C} = NOH$.

Een oplossing van 10 g exalton (cyclo-pentadecanon) in 50 cc acetonvrijen methylalcohol verwarmen wij gedurende 3 uur met 6 g hydroxylamine-chloorhydraat en 8 g natriumbicarbonaat op een waterbad, gieten daarna in veel water uit en filtreeren het gevormde

oxim af. Na omkristalliseeren uit met water verdunden methylalcohol, is het smeltpunt 75°. De opbrengst, 10.1 g, is nagenoeg quantitatief.

Physische constanten:

$d^{81.7} = 0.9261$ Ber.: $d^{87.3} = 0.9222$

$n_{He}^{87.3} = 1.4768$ $d^{80} = 0.9273$

1.4800 MR (80) GD 124.6

1.4852[5] $n_D^{80} = 1.4830$ LL 73.66

1.4860 Berekend voor $C_{15}H_{29}O'N°\overline{F}$: 73.75

1.4879 $EM_D = -0.09$

1.4903 $E\Sigma_D = -0.04$

Cyclo-pentadecanon-isoxim, $(CH_2)_{14}$ (CO, NH)

10 g van dit oxim wordt op de bekende wijze in porties van 2 g telkens met 5 cc sterk zwavelzuur (4 : 1) juist tot koken verhit en dan in water uitgegoten en uitgeaetherd. Daar omkristalliseeren niet vlot lukt, destilleeren wij bij zeer lage drukking, waarbij alles tusschen 176 en 178° (0.15 mm) overgaat. Het destillaat wordt onmiddelijk vast, smelt bij ca 120° en, na omkristalliseeren uit petroleum-aether, bij 127°.

DE DERTIGRING

Theoretisch Gedeelte

RUZICKA en medewerkers [1]) vonden bij de cyclisatie van de polymethyleen-dicarboonzuren, naast het cyclische keton, nog een reeks bijproducten, waaronder diketonen, die door condensatie van twee moleculen dicarboonzuur gevormd waren. Zoo werd er bij de bereiding van exalton in de destillatieresten, naast een hoeveelheid van het alifatische di-tetradecyl-keton, een geringe hoeveelheid cyclotriakontaan-dion-1,16 aangetoond, dat door zijn in organische oplosmiddelen vrijwel volkomen onoplosbaar disemicarbazon gemakkelijk te isoleeren is. Reeds heeft RUZICKA de constitutie van dit diketon bewezen door oxydatie van de benzylideen-verbinding tot 14-keto-octokosaan-1,28-dicarboonzuur en beschrijft hij de reductie volgens CLEMMENSEN van dit diketon, waarbij naast het cyclo-triakontaan door partiëele reductie ook het cyclo-triakontaan ontstaat.

Wij maakten van dit diketon nog enkele nieuwe derivaten. Zoo werd het met natrium en alcohol gereduceerd tot het cyclo-triakontaan-1,16-diol, van welk glykol water afgesplitst werd, hetgeen met kalium-bisulfaat maar ten deele gelukt, wel daarentegen met behulp van het β-naftaline-sulfozuur, waarbij het cyclo-triakontaandiëen ontstaat. Dat hier inderdaad nog een dertigring aanwezig is, werd bewezen door hydreering tot het cyclo-triakontaan, dat door smeltpunt en mengsmeltpunt identiek bleek te zijn met de door reductie uit het diketon ontstane koolwaterstof.

Door behandeling van het diketon met methyl-magnesium-jodide werd het glykol bereid, dat door waterafsplitsing met mierenzuur in het 1,16-dimethyl-cyclo-triakontaan-1,16-diëen overging, hetwelk zich tot de verzadigde koolwaterstof 1,16-dimethyl-cyclotriakontaan liet hydreeren. Van deze verbindingen werden de dichtheid en brekingsindex bepaald.

---

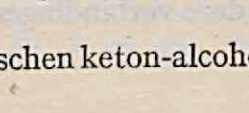
1) RUZICKA, BRUGGER, SEIDEL en SCHINZ, Helv. **11**, 496 (1928).

Wij trachtten verder uit dit groote molecuul een tweebasisch zuur te bereiken om dan door het meten van zijn geleidingsvermogen wellicht iets omtrent den onderlingen afstand van de beide carboxylgroepen te weten te komen.

Het gelukte echter niet uit het diketon het dinitril te bereiden met blauwzuur in statu nascendi. De reactie volgens REFORMATZKY met broomazijnester en zink verliep daarentegen vlot en wij verkregen aldus een tweevoudigen oxy-ester. Met kaliumbisulfaat en β-naftaline-sulfozuur behandeld, kregen wij geen zuiver onverzadigd zuur, waarom deze proeven, mede door gebrek aan tijd, afgebroken zijn.

Het leek ons verder van belang na te gaan in hoeverre het onverzadigde cyclo-triakontaan-diëen tegen cycliseerende middelen als bijv. mierenzuur bestendig was. Het verhitten met dit zuur bij 100° had geen inwerking ten gevolge, bij hoogere temperaturen in een toegesmolten buis had een geringe verkoling plaats, maar toch konden wij weer veel onveranderd diëen terugwinnen. Er zijn aanwijzingen voor een gedeeltelijke omzetting, daar de dichtheid wel eens eenigszins veranderde, maar vermochten wij niet een bepaalde andere verbinding hieruit te isoleeren.

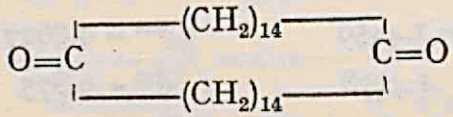
Wel gelukte het het diketon om te zetten. Daartoe kookten wij dit op waterbad met een alcoholische natrium- of kalium-aethylaat-oplossing. Ook met natrium-amide had een geringe omzetting plaats, waarbij wij via het semicarbazon dezelfde stof konden isoleeren. Bij de proeven met aethylaat werd een groot deel van het diketon tot een polymere verbinding omgezet, die bij een drukking van 1 mm eerst bij ca 350—450° onder ontleding destilleert. Uit de lager kokende deelen (ca 250—290°) kon door behandelen met een methyl-alcoholische semicarbazide-acetaat-oplossing gedeeltelijk weer disemicarbazon van het diketon teruggewonnen worden. Daarnaast vonden wij echter een in warmen alcohol moeilijk oplosbaar semicarbazon, dat blijkbaar tot een inwendig condensatieproduct behoorde. Vermoedelijk heeft zich hier de ééne ketogroep met de actieve methyleen-groep naast de andere ketogroep gereageerd en zouden wij den bicyclischen keton-alcohol



met een aan elkaar verbonden 15- en 17-ring hebben verkregen. Het

semicarbazon ontleedden wij door verwarmen met zoutzuur en kregen hieruit door omkristalliseeren uit alcohol een stof, die bij 62—63° smolt. Het onderzoek van deze interessante verbinding wordt voortgezet.

Experimenteel Gedeelte

Cyclo-triakontaan-dion-1,16 

In een extractieapparaat volgens PFEIFFER [1]), groot 10 L, dat in een zinken vat ter verwarming is geplaatst, worden de destillatieresten van de exaltonbereiding met warmen alcohol, waarin het diketon goed oplost, geëxtraheerd. Het waterbad heeft daartoe een temperatuur van ongeveer 60°. Het geëxtraheerde en van alcohol bevrijde product roert men dan in porties van 350—450 g in rondbodems van 4 L met een oplossing van 80 g semicarbazide-chloorhydraat en 110 g watervrij natrium-acetaat en 2½ L ketonvrijen alcohol gedurende 24 uur, waarbij men den inhoud der kolven twee of driemaal tot ca 50° opwarmt om de brijige massa wat meer vloeibaar te maken. Daarna filtreert men alles door een met behulp van warm water verwarmden zuigtrechter, waarna een geleiachtige massa achterblijft, welke vele malen met warm benzol wordt uitgewasschen. Daar het disemicarbazon daarin onoplosbaar is en de andere bestanddeelen in het warme benzol grootendeels oplossen, blijft het als een wit poeder achter, dat men ten slotte nog tweemaal met warmen absoluten alcohol nawascht, waarin het eveneens onoplosbaar is. Wij verkrijgen aldus een tamelijk zuiver disemicarbazon, welks smeltpunt door herhaaldelijk wasschen tot 218—219° kan opgevoerd worden. Het zoo verkregen disemicarbazon ontleedt men dan door koken met een verzadigde oxaalzuuroplossing of met zoutzuur in het oliebad. De vaste laag, die na afkoelen ten slotte bovenop drijft, wordt eenige malen met warm water gewasschen en daarna in warmen methyl-alcohol opgenomen,

---

1) Zie voor een beschrijving van dit apparaat de dissertatie van D. R. KOOLHAAS, Utrecht 1928; pg. 133.

waaruit het diketon bij afkoeling uitkristalliseert, Ter verdere zuivering kan men het in vacuo destilleeren (*ap* 1 mm: 287—289°) en daarna uit methyl-alcohol omkristalliseeren. Het smeltpunt van het zuivere diketon ligt bij 75—76°.

Van een herhaaldelijk uit methyl-alcohol omgekristalliseerd diketon bepaalden wij de volgende physische constanten:

$d^{112.6} = 0.8557$ Ber.: (met dd/dt = 0.0006):

$n^{102.8} = 1.4450$ $d^{102.8} = 0.8617$

1.4478 $d^{80} = 0.875$ MR (102.8) GD = 233.0

1.4524 LL = 139.24

— $n_D^{80} = 1.4557$ Ber. voor $C_{30}H_{56}O''$: 138.56

— $EM_D = + 0.68$

1.4571 $E\Sigma_D = + 0.15$

Van een ander praeparaat was Dr. H. W. Huyser zoo vriendelijk de constanten te bepalen. Hij vond:

$d^{80.5} = 0.8792$ Berekend:

$d^{91.0} = 0.8729$

$n_{He}^{91.0} = 1.4513^5$ $d^{80} = 0.8795$

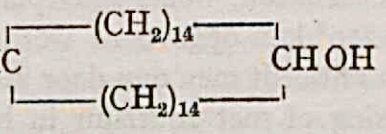
1.4541 MR (91.0) GD 233.3

1.4588 $n_D^{80} = 1.4579$ LL 139.15

— Berekend voor $C_{30}H_{56}O_2''$:138.56

— $EM_D = + 0.59$

— $E\Sigma_D = + 0.13$

Cyclo-triakontaan-diol-1,16, 

Op een waterbad lossen wij 3 g cyclo-triakontaan-dion in 100 cc absoluten alcohol op, voegen hieraan na afkoeling 8 g natrium toe en verwarmen dan nog 3 uur lang. Daarna wordt de alcohol afgestoomd, waarbij zich twee lagen in de kolf vormen, waarvan de bovenste bij kamertemperatuur stolt en na wasschen met warm

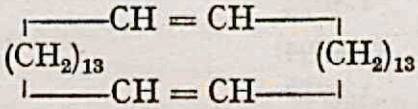
water en drogen, bij 260—270 bij 1 mm kwikdruk overgaat. Het destillaat wordt onmiddellijk vast en smelt na omkristalliseeren uit alcohol bij 96—98°.

Analyse:

3.717 mg stof geven 10.825 mg CO_2 en 4.39 mg H_2O.

Gevonden:	79.43 % C.	13.22 % H.
Berekend voor $C_{30}H_{60}O_2$:	79.56 % C.	13.34 % H.

Cyclo-triakontaan-diëen-1,16,



Een mengsel van 0.6 g cyclo-triakontaan-diol en 1.7 g gesmolten en fijngepoederd $KHSO_4$ verhitten wij gedurende 2 uur in een oliebad op 180°. Na afkoeling wascht men met 10 cc water en trekt met veel aether, waar deze hoogmoleculaire verbindingen tamelijk slecht in oplossen, uit. Na drogen en afdampen van het oplosmiddel destilleert de gevormde stof bij ca 270° (0.3 mm) en blijft het smeltpunt na tweemaal omkristalliseeren constant op 68—69°.

Analyse:

4.245 mg stof geven 12.90 mg CO_2 en 5.08 mg H_2O.

Gevonden:	82.88 % C.	13.39 % H.
Berekend voor $C_{30}H_{58}O$:	82.86 % C.	13.45 % H.

Er is slechts één molecuul water afgesplitst.

Daarom verhitten wij 5.5 g cyclo-triakontaan-diol met 100 mg β-naftaline-sulfozuur gedurende $^3/_4$ uur op 200—210°, waarbij 400 mg water opgevangen wordt, terwijl zich theoretisch 440 mg moeten afscheiden. Na nog 20 minuten verhitten op dezelfde temperatuur, komt er geen water meer uit, zoodat wij nu de massa met verdunde loog en water wasschen en vervolgens over stukjes natrium bij zeer lagen druk destilleeren.

Analyse:

3.577 mg stof geven 12.26 mg CO_2 en 4.73 mg H_2O.

Gevonden:	86.25 % C.	13.65 % H.
Berekend voor $C_{30}H_{56}$:	86.44 % C.	13.55 % H.

Van een zuiver, over natrium gedestilleerd, praeparaat bepaalden wij de volgende constanten:

Kookpunt: 240° (0.4 mm) Smeltpunt: 50—52°

Dichtheid: $d^{80.0} = 0.8218$.

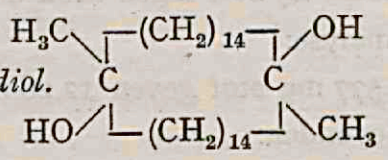
$n_{He}^{74.2}$ =	$n_{He}^{102.7}$ =	Ber.: $n^{80.0}$ =
1.4584	1.4488	1.4564
1.4615	1.4519	1.4595
1.4667	1.4570	1.4647
1.4674	1.4577	1.4654
(1.4694)	(1.4597)	—
1.4718	1.4619	1.4698

dn/dt = 0.00034

MR (80.0) GD 232.85
LL 138.66
Berekend voor $C_{30}H_{56}F_2$: 137.61
$EM_D = + 1.05$
$E\Sigma_D = + 0.25$

*Hydreering van cyclo-triakontaan-diëen-*1,16

In een microhydreerapparaat worden 247 mg van het diëen met 12 mg platinaoxyde in 20 cc ijsazijn geschud. In de koude neemt het daarbij slechts langzaam waterstof op. Bij verwarming echter is na 10 minuten vrijwel de theoretische hoeveelheid waterstof verbruikt. Er is namelijk ten slotte 33.7 cc H_2 opgenomen, terwijl wij 30.3 cc berekenen voor 2 mol waterstof plus correctie voor platinaoxyde en ijsazijn. Hierna verdunnen wij het ijsazijn met water en wasschen het kolfje met warme aethyl-acetaat uit, waarin de verzadigde koolwaterstof oplost. In de koude kristalliseert hier ca 100 mg met een smeltpunt van 55° uit, welke met een cyclo-triakontaan-preparaat door reductie volgens CLEMMENSEN uit cyclo-triakontaan-dion verkregen, geen smeltpuntsdepressie geeft. Na indampen van het aethyl-acetaat verkrijgt men nog 110 mg met een smeltpunt 53—54°.



1,16-*dimethyl-cyclo-triakontaan*-1,16-*diol.*

Daar het diketon moeilijk in aether oplost, voeren wij de reactie

volgens GRIGNARD in amylaether, die ter verwijdering van alcoholen drie maal over natrium gedestilleerd was, uit. Daartoe brengen wij 7 g methyl-jodide en 1 g magnesium in 25 cc amyl-aether op het waterbad aan het reageeren en druppelen daarna 5 g cyclo-triakontaan-dion, in ca 200 cc amyl-aether in de warmte opgelost, aan de „Grignard"-oplossing toe, waardoor het diketon zich zeer fijn verdeelt. Na vier-en-twintig uur staan, verwarmen wij het reactiemengsel nog 2 uur op het waterbad, gieten vervolgens op ijs uit, maken met zoutzuur zwak zuur en filtreeren ten slotte. Het filter wordt in warmen alcohol opgenomen en de stof uit alcohol omgekristalliseerd. Het heeft een smeltpunt 114—115° (met nog sporen van een iets hooger smeltende stof, die echter na vele malen omkristalliseeren blijven).

1,16-*dimethyl-cyclo-triakontaan-diëen*-1,16, $C_{32}H_{60}$.

Wij verwarmen 2.5 g dimethyl-cyclo-triakontaan-diol op een kokend waterbad gedurende 2½ uur met 95 % mierenzuur, trekken daarna met aether uit en wasschen de aetherische oplossing met soda en water. Na drogen op $CaCl_2$ dampen wij den aether af en destilleeren bij ca 280° (0.3 mm). Na tweemaal omkristalliseeren uit alcohol smelt de stof nog onscherp bij ca 59°.

Daarom behandelen wij de stof eerst nog met een oplossing van semicarbazide-acetaat in methyl-alcohol om resten diketon te verwijderen. Het product wordt daartoe enkele malen tot 70° verwarmd en verder gedurende 3 dagen aan zich zelf overgelaten. Daarna laten wij den alcohol aan de lucht verdampen en trekken dan de rest achtereenvolgens met warmen petroleum-aether en met warmen alcohol uit. De petroleum-aether-oplossing laat na verdampen een rest na, die na omkristalliseeren uit alcohol bij 53—54° smelt, maar waarvan de analyse nog geen juiste uitkomst geeft.

Analyse:

3.081 mg stof geven 9.675 mg CO_2 en 3.695 mg H_2O.

Gevonden:	85.64 % C.	13.42 % H.
Berekend voor $C_{32}H_{60}$:	86.39 % C.	13.61 % H.

Na destilleeren over natrium echter (Kp 1 mm ca 250°) is het smeltpunt opgevoerd tot 64—65°.

Analyse:

3.470 mg stof geven 11.01 mg CO_2 en 4.18 mg H_2O.

Gevonden:	86.53 % C.	13.48 % H.
Berekend voor $C_{32}H_{60}$:	86.39 % C.	13.61 % H.

Physische constanten (met 0.15 g bepaald):

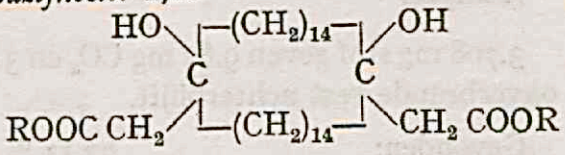
$d^{80.0}$ = 0.8302 Ber. (met dd/dt 0.0006):	$d^{74.2}$ = 0.834
$n_{He}^{74.2}$ = 1.4626 ber. (met dn/dt 0.00034):	n_D^{80} = 1.4641
1.4461	MR (80) GD 248.5
1.4713	LL 147.77
1.4721	Ber. voor $C_{32}H_{60}F_2$: 146.84
(1.4741)	EM_D = + 0.93
1.4762	$E\Sigma_D$ = + 0.21

1,16-*Dimethyl-cyclo-triakontaan*, $C_3H\text{-}CH\langle(CH_2)_{14}\rangle HC\text{-}CH_3$

Wij hydreeren 0.285 g dimethyl-cyclo-triakontaan-diëen met 20 mg platina in 10 cc aethyl-acetaat, welke daarbij in enkele uren 30.4 cc waterstof opnemen, terwijl de theoretische hoeveelheid voor 2 mol H_2 29 cc is. De koolwaterstof is dan verzadigd ten opzichte van tetra-nitro-methaan en geeft na omkristalliseeren uit alcohol de volgende constanten:

$d^{89.3}$ 0.808	Ber. (met dd/dt 0.0006):	d^{80} = 0.813
$n^{72.3}$ = 1.4497	ber. (met dn/dt 0.00035):	n_D^{80} = 1.4498
1.4525		MR (80) GD 248.1
1.4570		LL 148.20
1.4577		Ber. $C_{32}H_{64}$: 147.78
—		EM_D = + 0.42
		$E\Sigma_D$ = + 0.09

Cyclo-triakontaan-diol-1,16-diazijnester-1,16



In een rondbodempje worden 2 g zink met wat jodium geactiveerd en daarna met 20 cc benzol overgoten. Hierin lossen wij vervolgens 4.5 g cyclo-triakontaan-dion op en voegen dan daaraan 3.5 g broom-azijnester (4 mol) toe. Men laat alles gedurende 6 uur op een waterbad koken, waarna bijna al het zink is opgelost, en giet dan de stroperige massa in ijswater met wat zoutzuur uit, waarna men door uitaetheren den onomgezetten broom-azijnester verwijdert en na filtreeren de stof uit alcohol omkristalliseert. De oxy-ester smelt bij 117—118°.

Analyse:

3.942 mg stof geven 10.55 mg CO_2 en 4.08 mg H_2O.

Gevonden:	73.00 % C.	11.58 % H.
Berekend voor $C_{38}H_{72}O_6$:	73.01 % C.	11.60 % H.

Condensatie van diketon met natrium-amide

In een rondbodem van 150 cc worden 1.5 g fijngewreven natrium-amide met wat aether bedekt en hieraan 4.5 g cyclo-triakontaan-dion toegevoegd. Dit verwarmen wij vervolgens 5 uur op het waterbad, waarna wij de massa in water uitgieten. Dan neemt men het afgescheiden vlokkige neerslag in aether op en bevrijdt het na drogen van aether. Het residu behandelen wij met een semicarbazide-acetaat-oplossing en werken deze na vier dagen staan op door uittrekken met warmen methyl-alcohol. Het grootste deel (4.6 g) is hierin onoplosbaar en smelt dan bij ca 215°: dit is disemicarbazon van onomgezet diketon. Den methyl-alcohol dampen wij dan in en wasschen het neerslag met petroleum-aether uit. Na omkristalliseeren uit methyl-alcohol, die geregeld voor een groot deel ingedampt moet worden, krijgen wij ca 0.5 g semicarbazon, dat bij 121—125° smelt. De analyse wees nog op een onverbrandbare rest, die natriumzout bevatte.

Analyse:

3.708 mg stof geven 9.82 mg CO_2 en 3.82 mg H_2O, terwijl 0.028 mg onverbrande rest achterblijft.

Gevonden:	73.11 % C.	11.61 % H.
Berekend voor $C_{31}H_{59}O_2N_3$:	73.59 % C.	11.76 % H.

Bij een herhaling van dezelfde proef met benzol in plaats van aether, was de opbrengst al even slecht.

Condensatie van diketon met kalium-aethylaat

In 40 cc absoluten alcohol lossen wij eerst 4 g kalium en vervolgens 25 g cyclo-triakontaan-dion op een waterbad op en koken dit nog 21 uur. Daarna behandelen wij het reactieproduct met water en nemen alles in aether op, wasschen met zuur en water en drogen op natriumsulfaat. Het oplosmiddel dampen wij dan af en destilleeren het residu bij zeer lage drukking, wat alleen dan goed lukt, wanneer er zorgvuldig gewasschen en gedroogd is. Beneden 300° bij 0.5 mm gaan ca 11 g over; de rest is grootendeels te destilleeren tusschen 350 en 450° en bestaat waarschijnlijk uit een polymeer product. Een fractie met een kp van ca 260° bij 0.7 mm wordt geanalyseerd. Het is verzadigd ten opzichte van tetra-nitro-methaan.

Analyse:

3.852 mg stof geven 11.33 mg CO_2 en 4.43 mg H_2O.

Gevonden:	80.22 % C.	12.87 % H.
Berekend voor $C_{30}H_{56}O_2$:	80.28 % C.	12.58 % H.

De gedestilleerde massa behandelen wij met een methyl-alcoholische semicarbazide-acetaat-oplossing, waarbij zich ruim 7 g onoplosbaar disemicarbazon laat afscheiden en uit de rest nog 1.7 g van een semicarbazon komt, dat bij 135—137° smelt.

Uit dit semicarbazon isoleeren wij door koken met verdund zoutzuur een keton, dat na omkristalliseeren uit 85 % alcohol bij 62—63° smelt.

Hiervan zijn de volgende constanten bepaald:

$d^{81,2} = 0.8769$ Ber.: $d^{95.5} = 0.868$

$d^{85.8} = 0.8738$ $d^{80} = 0.8775$

$n_{He}^{95.5} = 1.4516$ $n_D^{80} = 1.4599$ MR (80) GD 235.0

1.4544 LL 139.95

1.4591 Berekend voor $C_{30}H_{56}O'O''$: 137.88

—

—

—

Van dezen vermoedelijken keton-alcohol bereiden wij de amino-guanidino-verbinding. Daartoe lossen wij 1 g amino-guanidino-dicarbonaat in 5 cc water met behulp van een weinig zoutzuur op en voegen hier 0.4 g keton-alcohol en eenige aethyl-alcohol aan toe, waarna wij het op een waterbad tot oplossing brengen en 5 minuten koken. Dan verdunnen wij met water, waarbij een brij ontstaat, die met loog behandeld en dan uitgeaetherd wordt. Nadat de aether gedroogd en afgedampt is, stolt het residu in de koude, lost gemakkelijk in wat alcohol op en wordt na filtreeren met een koud verzadigde pikrinezuur-oplossing te zamen gevoegd, waarbij het zich vormende pikraat onmiddellijk neerslaat. Het heeft een smeltpunt 209—212°, en na omkristalliseeren uit alcohol 216—218°.

SAMENVATTING

In het eerste gedeelte van dit proefschrift is datgene, wat thans van de verbindingen met ringen, uit vele koolstofatomen bestaande, bekend is, samengevat en in verband met den waarschijnlijken vorm van deze stoffen besproken. Wij komen tot de conclusie, dat de groote koolstofringen vermoedelijk een min of meer „lusvormige" structuur hebben, zoodat wij ons deze verbindingen kunnen voorstellen als parallele methyleenketens, waarvan de einden zijn verbonden. Feitelijk zullen dus de ringen met vele ringatomen met de alifatische verbindingen overeenkomen; dit komt dan ook in verschillende eigenschappen tot uiting.

Aan de hand van eigen metingen wordt verder de invloed van de ringstructuur op de optische eigenschappen nagegaan en vinden wij in de moleculair-refractie (formule LORENZ-LORENTZ) voor de ringen met meer dan 8 ringatomen een negatief increment van ca —0.5. De moleculaire brekingscoëfficiënt en moleculair-dispersie daarentegen vertoonen geen afwijking. Voor den parachoor is de invloed nog niet te bepalen, hoewel er aanwijzingen zijn, dat de ringstructuur hier bij grootere ringen ook tot uiting komt.

In het tweede gedeelte zijn verschillende verbindingen met ringen, uit 8, 15 en 30 koolstofatomen bestaande, beschreven, welke wij, uitgaande van cyclo-octanon, cyclo-pentadecanon en cyclotriakontaan-dion hebben bereid.

Voor het eerst werd in een ring uit louter koolstofatomen een drievoudige binding gevormd en destructuur hiervan bewezen.

STELLINGEN

I

De cyclische verbindingen met meer dan 8 ringatomen veroorzaken in de moleculair-refractie (formule LORENZ-LORENTZ) een negatief increment van —0.5.

Proefschrift, pg. 36

II

Het is foutief bij overwegingen betreffende ruimtelijke modellen van organische moleculen den invloed van het waterstofatoom te veronachtzamen.

III

Miricylalcohol en melissylalcohol zijn identiek, en wel n-hentriakontanol-1.

HEIDUSCHKA en GAREIS, J. f. pr. Ch. 99, 293 (1919)
PUMMERER en KRANZ, B. 62, 2620 (1929)

IV

Besluiten omtrent het aantal koolstofatomen in alifatische verbindingen op grond van röntgenspectrografisch onderzoek dienen met de grootste voorzichtigheid genomen te worden.

KARSSEN, Ch. W. 25, 120 (1928)
FRANCIS, PIPER en MALKIN, Proc. Roy. Soc. A. 128, 214 (1930)

H. A. BOEKENOOGEN

V

Het onderzoek van FREUNDLICH, JOACHIMSOHN en ETTISCH heeft een nieuwe verklaring van den Schulze-Hardy-regel noodzakelijk gemaakt. Men zal daarbij rekening moeten houden met de oplosbaarheid van reactieproducten in de dubbellaag.

Z. f. Ph. Ch. 141, 249 (1929)

VI

ZELINSKY heeft niet waarschijnlijk gemaakt, dat bij het leiden van cyclo-octaan over geactiveerde palladium-kool methyl-cycloheptaan en bi-cyclo-octaan gevormd worden.

ZELINSKY en FREIMANN, B. 63, 1488 (1930)

VII

De wet van FRIEDEL, dat de afwezigheid van een symmetriecentrum in het Laue-diagram niet tot uiting komt, is onjuist; dit kan experimenteel bewezen worden.

EWALD, Physica, 5, 556 (1925)
EWALD en HERRMANN, Z. f. Kristallographie, 65, 251 (1927)

VIII

Ook voor den toekomstigen natuurwetenschappelijken onderzoeker verdient de gymnasiale opleiding de voorkeur boven de mathematisch-physische der H.B.S.