



Curangine, het glucoside van *Curanga amara* Juss

<http://hdl.handle.net/1874/300182>

S. E. BOORSMA.



CURANGINE,

HET GLUCOSIDE VAN CURANGA AMARA JUSS.



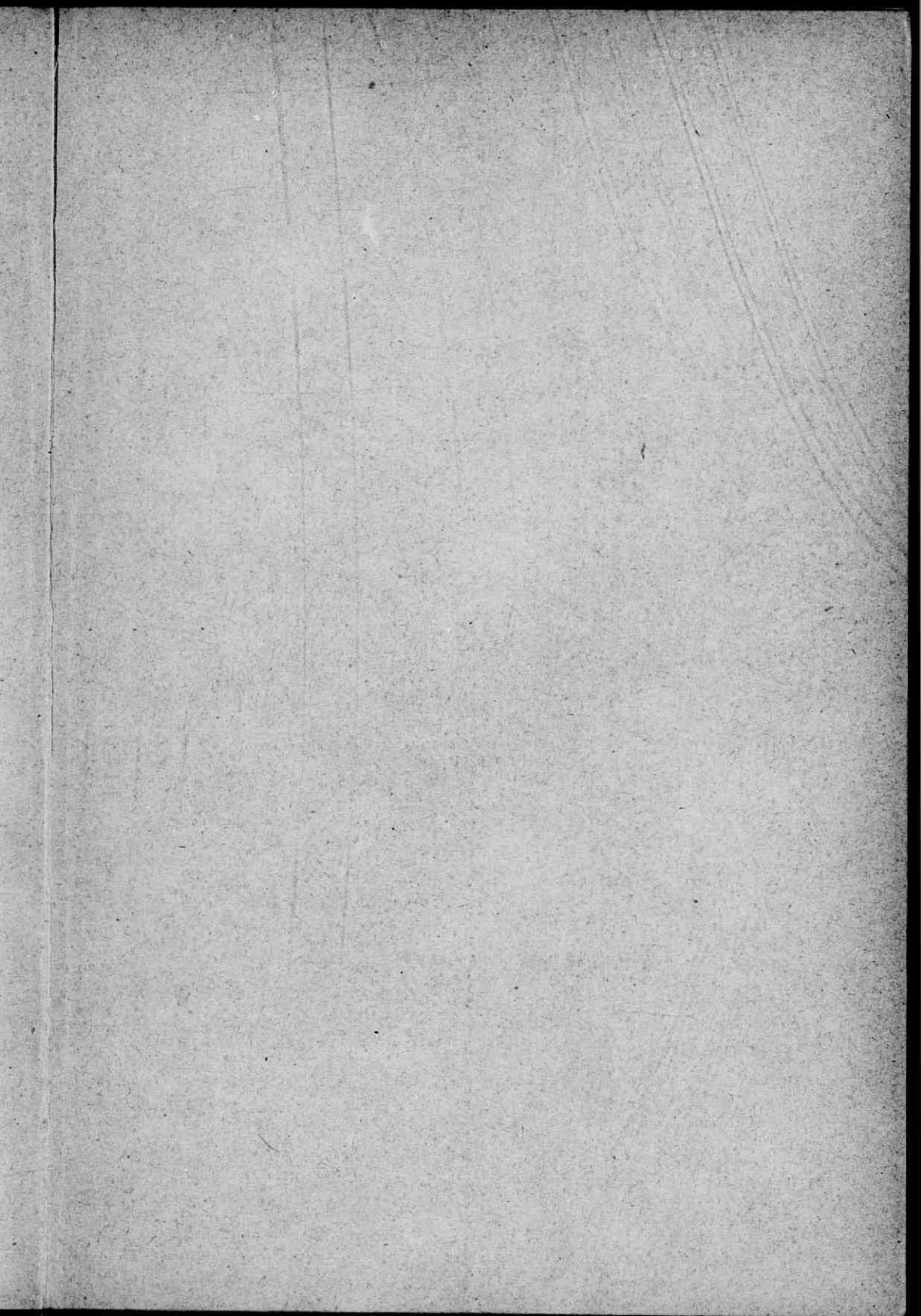
qu.
2

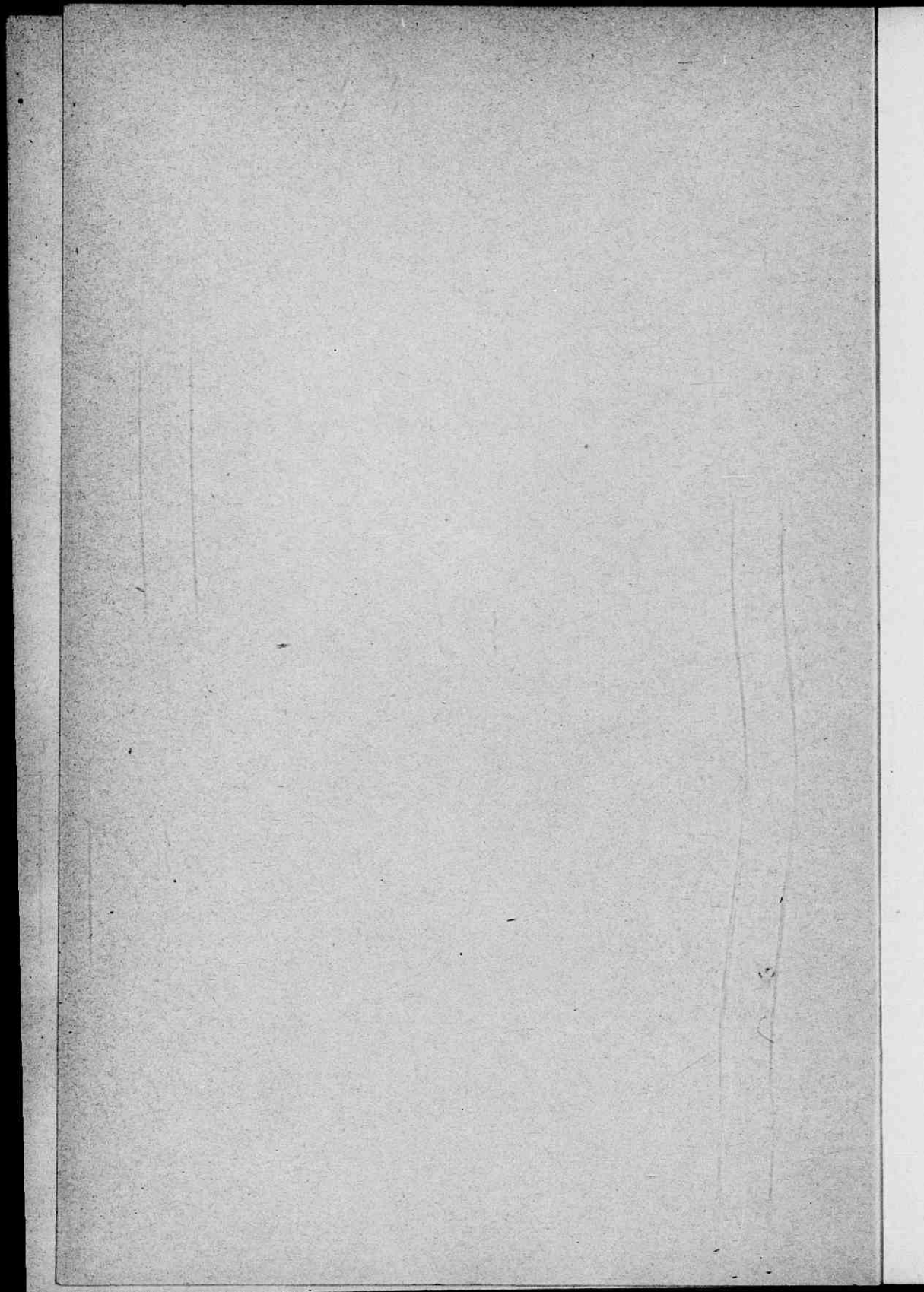
J. VAN DRUTEN,

Steen Druk- en Steendrukkerij „DE INDUSTRIE”

UTRECHT - 1899.

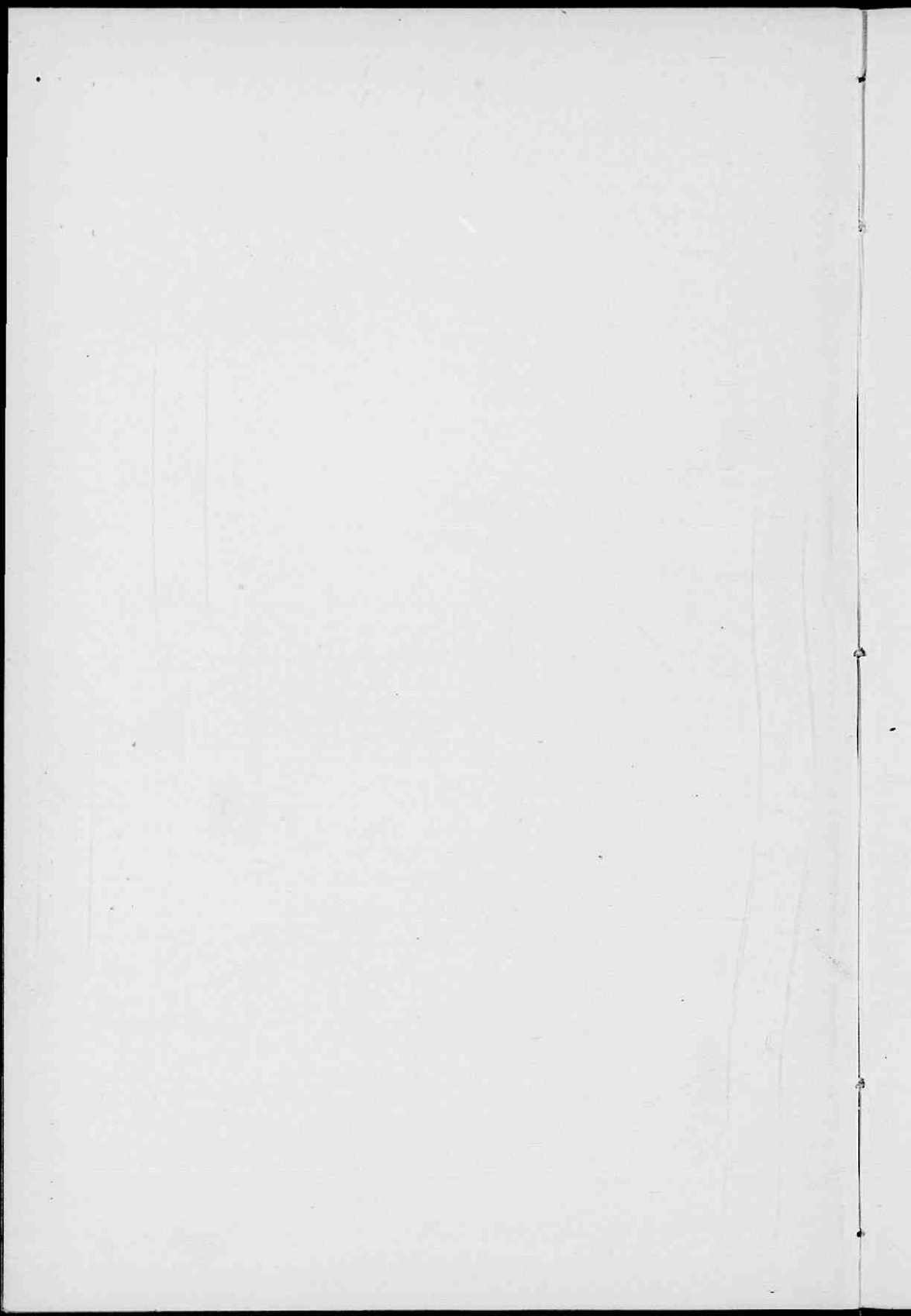
A. qu.
192





CURANGINE,

HET GLUCOSIDE VAN CURANGA AMARA JUSS.



CURANGINE,
HET GLUCOSIDE VAN CURANGA AMARA JUSS.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Artsenijbereidkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Mr. J. DE LOUTER,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDEKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag den 2^{den} Juni 1899, des namiddags te 4 uren,

DOOR

SIMON ELIZA BOORSMA,

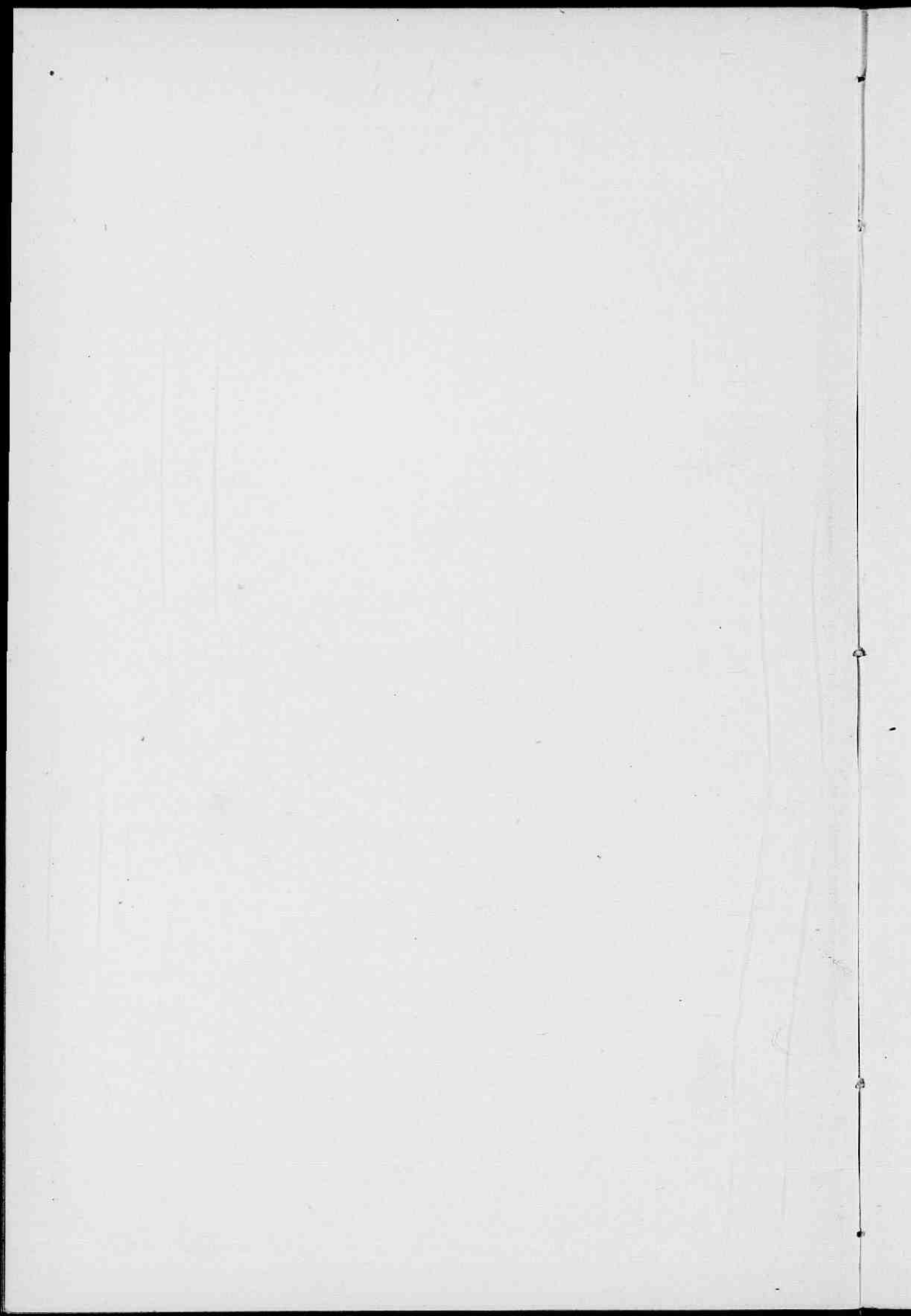
Milit. Apoth. 2e kl. O.I.L., geboren te KATWIJK AAN ZEE.



J. VAN DRUTEN,

Stoom Boek- en Steendrukkerij »de Industrie».

UTRECHT — 1899.



CURANGINE,
HET GLUCOSIDE VAN CURANGA AMARA JUSS.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Artsenijbereidkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Mr. J. DE LOUTER,

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 **Vrijdag den 2^{den} Juni 1899**, des namiddags te 4 uren,

DOOR

SIMON ELIZA BOORSMA,

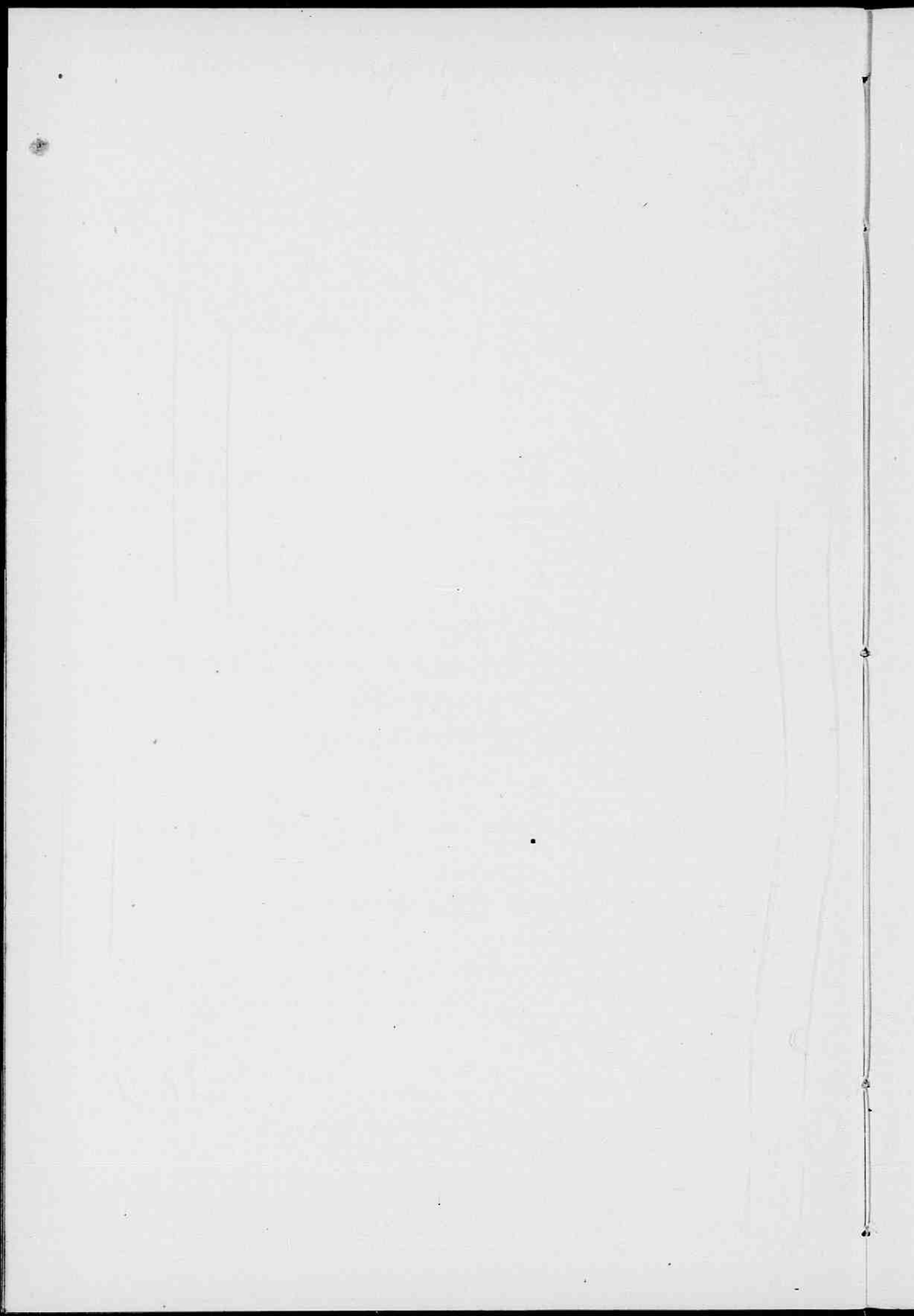
Milit. Apoth. 2e kl. O.I.L., geboren te KATWIJK AAN ZEE.



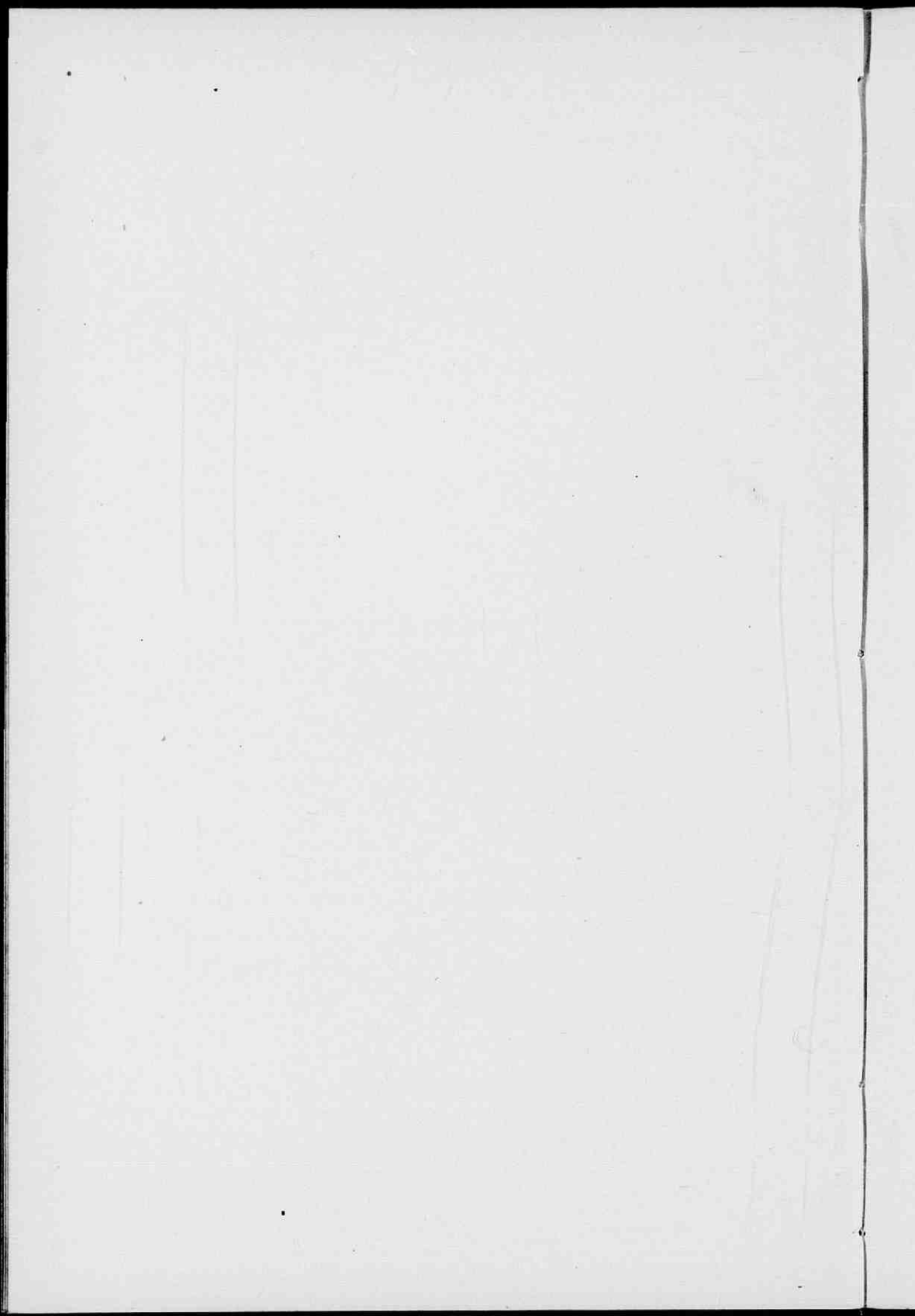
J. VAN DRUTEN,

Stoom Boek- en Steendrukkerij »de Industrie».

UTRECHT — 1899.



AAN MIJNE OUDERS.

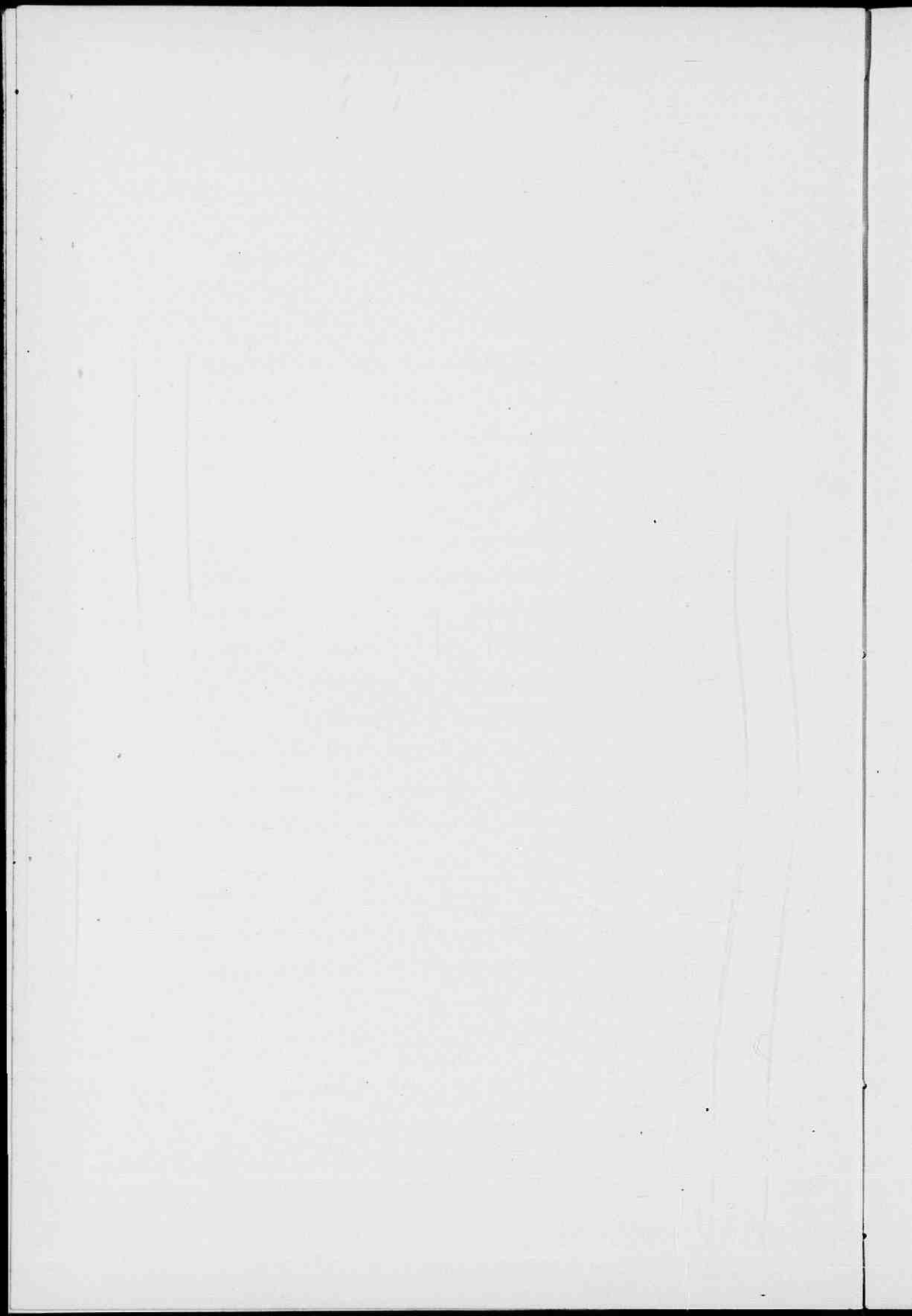


Aan het eind van mijn academische studie gekomen, is het mij een voorrecht, U, Hoogleeraren van de faculteit der Wis- en Natuurkunde, te kunnen dankzeggen voor hetgeen gij tot mijn wetenschappelijke opleiding hebt bijgedragen.

In de eerste plaats zij die dank U gebracht, hooggeleerde WEFERS BETINK, hooggeachte Promotor. Zoolang ik onder uw leiding werkzaam was, heb ik mij in uw welwillende belangstelling mogen verheugen, maar inzonderheid bij het bewerken van dit proefschrift heb ik uw hulpvaardigheid op hoogen prijs leeren stellen.

Verder betuig ik mijn erkentelijkheid aan mijn broeder, Dr. W. G. BOORSMA te Buitenzorg, die, door mij zoo ruimschoots van materiaal te voorzien, dezen arbeid mogelijk maakte.

Ten slotte nog een woord van dank aan den Heer VAN ELJK, Assistent aan het Pharmaceutisch Laboratorium, voor de medewerking, steeds van hem ondervonden.



INLEIDING.

Curanga amara Juss. is een kruidachtige plant, behoorende tot de familie der *Scrophulariaceae*.

R. v. WETTSTEIN ¹⁾, die deze familie beschrijft, verdeelt haar in 12 groepen, en brengt het geslacht *Curanga* tot de *Gratioleae*, die zich van de overige groepen hoofdzakelijk door de volgende kenmerken onderscheiden. Bladeren tegenoverstaande. Bloemen in enkelvoudige trossen of aren. Bloemkroon tweelippig, zonder spoor of uitzakking aan den voet. Een vijfde meeldraad nooit aanwezig; pollenhokjes van elkander gescheiden. Vrucht een 2—4-kleppige zaaddoos, met talrijke kleine zaden. De 2 achterste kroonslippen (de bovenlip) bedekken in den knop de zijdelingsche kroonslippen.

MIQUEL ²⁾ geeft de volgende beschrijving van het geslacht *Curanga*:

„Calyx planus 4-partitus, laciniâ posticâ integrâ anti-

¹⁾ ENGLER und PRANTL. Die natürlichen Pflanzenfamilien IV. 3. b. pag. 49.

²⁾ MIQUEL. Flora van Ned.-Indië II pag. 687.

câque integrâ vel bifidâ maximis, lateralibus angustis obtectis. Corollae ringentis labium sup. fornicatum emarginatum, inf. patens trifidum. Stamina postica fertilia, antheris cohaerentibus, loculis divaricatis distinctis, antica sterilia clavata. Stylus apice bilamellatus. Capsula ovata, calyce inclusa."

En speciaal van *Curanga amara* zegt hij:

„Herba Toreniae polygonoïdi similis, glabra vel puberula; folia petiolata ovata crenata 1—1¹/₂-poll.; racemi breves, primum terminales, mox spurie axillares; florum paria 2—5, bracteis parvis, pedicellis ebracteolatis apice dilatatis; corolla calyce paullo longior, rubro-fusca.

Hoewel ook andere schrijvers de kleur der bloem als rood of roodbruin aangeven, is dit volgens Dr. W. G. BOORSMA ¹⁾ niet volkomen juist, want, zegt hij, „bij de versche plant is wel het onderste deel van de kroon bruin, doch de slippen zijn wit". Daar ik alleen gedroogde exemplaren kon machtig worden, kon ik de juistheid van die opmerking niet controleeren.

RUMPHIUS ²⁾, die de plant vermeldt onder den Latijnschen naam „*Serratula amara*" en den Maleischen „*Daun cucuran*" en een afbeelding levert op tab. 170 fig. 1,

¹⁾ Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin XVIII. Nadere resultaten van het door Dr. W. G. BOORSMA verrichte onderzoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch-Indië. pag. 73.

²⁾ RUMPHIUS. Herbarium Amboinense V. pag. 459.

zegt er van: het is „een kruipend gewas, met zeer taaje, en beneden wat houtachtige stelen, op de aarde kruipende, en andere regte gestreepte steeltjes opheffende, gelijk de vaderlandze veronica. De steeltjes zijn geen stroohalm dik, in wijde leden verdeelt, daar men aan de onderste dikke knietjes ziet, dewelke op de aarde rustende, weder inwortelen.

De stelen zelfs zijn hoekig, en gestreept, aan de eene zoorte groen, aan de andere bruin, want men deelt het in wit en rood cucurang, aan bladeren en wasdom malkanderen gelijk, aan de knietjes staan twee bladeren tegen malkanderen, gelijkende die van kleine Netelen, doch zonder haartjes, glad, en dun, hoewel gefronst door de vele dwersribben, in de groote van een duimnagel, aan de kanten scherp getant, aan de witte zoorte blijde-groen, aan de roode zwart-groen, en hare ribbetjes bruinachtig. Beide van een uitermaten bittere smaak, als eenig Centauria mag zijn.” En verder nog: „De bladeren zijn veel gefronster als die van Netelen, doch doorgaans gladder en de afgebrooken flensen terstond, ook zijn de leden hieraan langer dan aan de Netelen, overal veele zijdetakjes uitzendende.

De wortel is gering, wit en vol vaselingen, en het laat zig overplanten met afgebroke takjes, daar eenige worteltjes aan zijn.”

De plant komt, volgens MIQUEL, HOOKER e. a., zoowel in Ned.-Indië als Eng.-Indië zeer verspreid voor. Of ze ook in China groeit, is twijfelachtig. W. G. BOORSMA doet in een noot de volgende aanhaling uit FORBES and BOTTING HEMSLEY, Index florae Sinensis (Linn. Soc. Journ. — Bot. vol. XXVI, pag. 187): „*Picria felterrae* LOUR. (Flor. cochinch. 393) „cultivated in China” is doubtingly referred bij BENTH. and HOOKER. (Gen. Pl. II, 954) to *Curanga amara* Juss., a plant widely spread in India and Malacca, though not known with certainty to occur in China.”

Misschien moet bedoelde plant als een tweede species van het geslacht *Curanga* beschouwd worden; v. WETTSTEIN althans beweert: ¹⁾ „eine zweite, allerdings in ihrer Zugehörigkeit nicht ganz sichere Art, *C. felterrae* (Lour) Benth. (= *Picria f. t. Lour.*) in Cochinchina und China.”

In Chineesche apotheken was *Curanga amara* volgens W. G. BOORSMA als geneesmiddel onbekend, maar, zegt hij, „het wantrouwen waarmede de Chineesche pharmaceuten ieder bejegenen, die op hun gebied schijnt te willen stroopen, is zoo groot, dat hunne mededeelingen niet dan onder zeker voorbehoud verdienen te worden aanvaard.”

¹⁾ ENGLER und PRANTL. Die nat. Pflanzenfam. IV. 3. b. pag. 80.

FILET ¹⁾ en VAN DER BURG ²⁾ geven voor de plant de volgende inlandsche namen op: *Aijlaun-ujn* en *Aijlaun-wakkan* op Amboina, *Papajta* op Ternate, *Ampêtoe tanah* in het Maleisch, *Daoen* (of *Dawon*) *koerang* eveneens in 't Maleisch en *Daoen koekoeran* in 't Maleisch en Soendaneesch. Onder dien laatsten naam staan echter volgens FILET nog andere planten bekend, n.l. *Hydrocotyle asiatica* L., *Scutellaria indica* L. en *Scutellaria cyrtopoda* Miq.

W. G. BOORSMA ³⁾ vermeldt nog op gezag van KOORDERS een tweetal namen, in de Minahassa in gebruik, n.l. *kêroet* en *kênal in taloon*.

Wat de beteekenis betreft van het woord *koekoerang* of *koerang* (waarvan blijkbaar de naam *Curanga* is afgeleid), die wordt door RUMPHIUS ⁴⁾ als volgt verklaard:

„Coecoerang nu is een scherp getant ijzer, in forme van een groote sage, aan een blokje vast, daar men op zitten kan, en het Calappus-pit klein raspt, als men het in de keuken gebruiken wil, wiens tantjes deze blaadjes verbeelden.”

¹⁾ FILET. Plantkundig woordenboek van Ned.-Indië, pag. 6 en pag. 75.

²⁾ VAN DER BURG. De geneesheer in Ned.-Indië III pag. 100.

³⁾ Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin XVIII pag. 74.

⁴⁾ RUMPHIUS. Herbarium Amboinense V. pag. 459.

Geneeskundig Gebruik.

Bij RUMPHIUS ¹⁾ vinden we het volgende vermeld:

„Het werd ook gebruikt tot de kinders om de buikwormen uit te jagen, zoowel het zap, als het afzietzel daar van in water ingegeven, hoewel men hun zulks zonder moeiten niet ingeven kan, wegens zijne zeer groote bitterheid. Op dezelve manier ingenomen, geneert het ook de anderendaagze koortze, waartoe men bij ons de Centauria gebruikt, uitvoerende, en consumeerende de galle door het ingewant, en bloed verspreid, die oorzake van de koortze is, doch zonder purgeren.

Onze natie gebruikt de gedroogde bladeren om bier daar van te zetten, gelijk men anders met Papari, of Margoiza doet, doch men bevindt, dat dit bier, te sterk gezet zijnde, het hoofd merkelyk beswaart en de keele geweldig opdroogt.

Den zap ingenomen, verdrijft ook het krimpzel des buiks, al loopt er wat colyk onder. De bladeren ge-

¹⁾ Zie noot 4 op de voorgaande pagina.

wreeven, en van buiten opgesmeert, geneeren het schorft, en andere onreinigheden des huids, en dat zonder scherpigheid, want ze droogen zeer."

Zoowel FILET als VAN DER BURG deelen het gebruik mede tegen koorts en ingewandswormen, zonder meer.

W. G. BOORSMA ontving een belangrijke inlichting betreffende het gebruik van *Curanga amara* van Dr. RUPERT te Garoet.

Volgens dezen werd van een greep tusschen de vingers van dit kruid 5 à 6 theekopjes infuus gemaakt, en dit in een dag opgebruikt. „Mijn eigen ervaring omtrent dit geneesmiddel", zoo schreef de heer R., „heeft mij tot nog toe tot geen zekere resultaten kunnen leiden; soms hielp het tegen sluipkoorts, soms weer niet. Nadeelige verschijnselen heb ik niet kunnen opmerken."

Geheel anders is volgens W. G. BOORSMA de toepassing, door de Chineezzen in Indië gemaakt van *Curanga amara*, bij hen bekend staande onder den naam van „*koen tao tjao*". Het gedroogde kruid wordt n.l. met arak gemacereerd, en de dus verkregen drank in geval van groote vermoeidheid, maar vooral als „*obat kapoekoel*" gedronken, d. w. z. ter genezing van kneuzingen en builen, door slaan, stooten, vallen enz. veroorzaakt. „Eigenaardig" zegt hij, „wijst de chineesche naam op de aanwending van het geneesmiddel in zulke

gevallen; „*Koen tao*” wil zeggen *boksen*, „*tjao*” *blad*; men zou dus de samenstelling „*Koen tao tjao*” met *boksersblad* kunnen vertalen.”

Zwangere vrouwen zouden het geneesmiddel niet mogen gebruiken, want „de heilzame werking op de resorptie van builen berust op de eigenschap, den bloedsomloop te versnellen, waardoor echter tevens gevaar voor abortus ontstaat.”

Als „*obat kapoekoel*” is ook nog een drank in gebruik, verkregen ¹⁾ door „*Koen tao tjao*” en „*akar tjintjaoe*” (den wortel van *Cyclea peltata*), tevoren in urine geweekt, vermengd met granaatwortelbast en het kruid van van *Oxalis corniculata*, met arak te macereeren.

¹⁾ Meded. uit 's Lands Plantentuin. XVIII pag. 86.

Bereiding van Curangine.

Om de bittere stof af te scheiden, beschikte ik over gedroogd en fijngesneden materiaal, te Buitenzorg verzameld; bovendien was mij gezonden een extract, bereid met azijnaether, waaraan, om bederf onderweg te voorkomen, wat spiritus was toegevoegd. Dit extract vertegenwoordigde volgens opgave 18 K.G. versch kruid.

Dr. W. G. Boorsma, wiens pogingen om de bittere stof te doen kristalliseeren alle vruchteloos waren, geeft ter bereiding de volgende methode aan.

„Droog poeder van het kruid wordt met azijnaether volledig geëxtraheerd, waardoor het geheel ontbitterd kan worden, van de dus verkregen vloeistof destilleert men den azijnaether af en neemt het residu in spiritus op. Deze oplossing kan nu een belangrijke zuivering ondergaan door toevoeging eener spiritueuze oplossing van loodacetaat; het praecipitaat wordt met spiritus uitgewasschen en de geheele spiritueuze vloeistof door zwavelwaterstof van lood bevrijd. Na verwijdering van het zwavellood wordt tot droog verdampt, waarop men hetgeen terugblijft uitkookt met een mengsel, uit 1 vol.

alkohol en 4 vol. chloroform bestaande. Door aether kan nu de bittere stof uit de lichtbruine vloeistof worden neergeslagen, ze is dan echter nog vrij sterk gekleurd.

Met dierlijke kool wordt vervolgens in spiritueuze oplossing een gedeeltelijke reiniging bewerkstelligd; om de kool geheel te ontbitteren moet ze nog herhaalde malen met spiritus worden uitgekookt. Ten einde de nog geel gekleurde verdampingsrest van den spiritus zooveel mogelijk van kleurende nevenbestanddeelen te zuiveren, lost men ze wederom op in alcohol of in alcohol + chloroform, en praecipiteert met aether of petroleumaether. Na deze bewerking nogmaals herhaald te hebben verkrijgt men een intens bitter aetherneerslag, dat tot een nog slechts licht grijsgeelachtig poeder te wrijven is."

Daar het uitblijven van kristallisatie mogelijk aan eenige onzuiverheid te wijten was, heb ik verschillende methoden ter afscheiding aangewend om zodoende uit te maken, welk praeparaat het minst verontreinigd was.

Het gelukte mij niet, de chlorophyl-kleurstoffen te verwijderen door een vloeistof, die de bittere stof niet meenam; zwavelkoolstof en petroleumaether, waarin curangine zoo goed als onoplosbaar is, namen ook de groene kleur slechts gedeeltelijk weg.

Als uittrekmiddel scheen mij spiritus beter geschikt dan aether aceticus, omdat het chlorophyl, dat bij het zuiveringsproces den meesten last veroorzaakte, beter bleek op te lossen in de laatste dan in de eerste vloeistof.

Sterke spiritus (van 95 %) werd gebezigd om zoo weinig mogelijk zouten in oplossing te krijgen.

Van het op de gewone wijze verkregen percolaat werd in een vacuumapparaat een extract gemaakt, dit extract weer in een ruime hoeveelheid spiritus opgelost, en hierbij zooveel water gevoegd tot de oplossing ongeveer 10 % alcohol bevatte. Nu werd een waterige oplossing van eiwit toegevoegd en even tot 70° verhit; het eiwit praecipiteerde daarbij en nam voor verreweg het grootste gedeelte de kleurstoffen mede, want het filtraat was geelachtig gekleurd.

Het eiwitpraecipitaat werd met zeer verdunden spiritus nagewasschen en het waschwasser met het filtraat vereenigd. Dit laatste werd bij lage temperatuur verdampt, het terugblijvende met absoluten alcohol uitgetrokken ter verwijdering van sporen eiwit. De rest van den alcohol was nu lichtgeel van kleur.

Een bezwaar van de voorgaande bereidingswijze is, dat men werkt met groote hoeveelheden, zoodat langdurig moet worden uitgedampt. Ook was het aschgehalte van de aldus verkregen stof betrekkelijk aanzienlijk, meer dan 1 %.

Een goede ontkleuringsmethode bleek ook de volgende te zijn:

Aan een oplossing van het extract in verdunnen spiritus (ongeveer 40 %) werd een spiritueuze oplossing van tartras natricus toegevoegd, vervolgens de vloeistof met baryumchloride gepraecipiteerd. Na filtreren en uitwassen van het praecipitaat was de vloeistof lichtgeel van tint, en dezelfde kleur bezat de stof, na verdamping uit het filtraat achtergebleven.

Hetzelfde bezwaar, dat de vorige methode aankleeft, ontmoeten we echter ook hier: de bittere stof is met vrij veel anorganische stof verontreinigd.

Ik was daarom gedwongen, terug te keeren tot de methode van praecipiteeren met looacetaat, daar deze wel een meer gekleurd, daarentegen minder aschhoudend product opleverde.

De door zwavelwaterstof van lood bevrijde vloeistof werd bij 50° verdampt tot de alcohol verjaagd was; dan werd de waterige, azijnzuurhoudende vloeistof van het bezinksel afgeschonken.

Het praecipitaat werd weer opgelost in verdunnen spiritus, deze uitgedampt tot verwijdering van den alcohol en de bovenstaande vloeistof weer afgegoten.

Zoo werd bereikt, dat de verkregen nog onzuivere stof niet hygroscopisch was.

Uit de afgegoten vloeistoffen bleef na verdamping

nog een rest terug, die echter zoo hygroscopisch was, dat ze, in exsiccator gedroogd, aan de lucht terstond vervloeiide. Ook reduceerde deze stof FEHLING's proefvocht, wat misschien wijst op gedeeltelijke ontleding.

Uit 1100 Gram gedroogd kruid kreeg ik ongeveer 23 Gram van dit onzuivere product.

Om een mogelijke inwerking van het azijnzuur op de bittere stof te ontgaan, werd beproefd, de kleurstof te verwijderen door loodhydroxyde in plaats van loodacetaat; een spiritueuze oplossing van het extract werd met loodhydroxyde in een flesch sterk geschud. Het filtraat kon dan door zwavelwaterstof of koolzuur van lood bevrijd worden, doch het loodhydroxyde bleek niet zooveel mee te nemen als het loodzout, althans de verkregen stof was groenachtig, welke kleur zich ook niet liet verwijderen door versch gepraecipiteerd loodsulfide.

In het praecipitaat met loodacetaat was blijkbaar zoo goed als geen bittere stof opgenomen; na ontleding met zwavelwaterstof en uittrekken van de massa met spiritus bleef hieruit bij verdamping slechts een zeer hygroscopische vuilbruine rest achter, die wel bitter smaakte, doch te weinig om een eenigzins belangrijke hoeveelheid curangine te bevatten.

De stof gaf echter nog een praecipitaat met acetas plumbicus basicus, zoowel in waterige als in spiritueuze

oplossing. Ook van dit praecipitaat werd onderzocht, of het alleen uit verontreiniging bestond, of wel een deel van de curangine had meegenomen. Dit laatste bleek niet het geval te zijn; alleen onzuiverheden waren neergeslagen en tengevolge daarvan was de stof wat lichter van kleur. Voortaan werd dan ook van dit zuiveringsproces gebruik gemaakt.

Verder kon de stof nog voor een deel ontkleurd worden door digereeren met dierlijke kool; evenwel was ze niet wit te krijgen en een deel van de stof werd door de kool teruggehouden.

De aldus bereide curangine reageerde zuur en bezat een eigenaardigen reuk. Wanneer ze echter in alcoholische oplossing met aether werd gepraecipiteerd en die bewerking nog tweemaal werd herhaald, verkreeg ik een volkomen neutrale en reuklooze stof.

De zure reactie werd dus alleen veroorzaakt door bijproducten.

Dat hier geen zuur reageerende bittere stof in het spel was, werd nog nader uitgemaakt. De alcohol-aether-oplossing werd n.l. tot droog verdampt; werd ze nu wederom opgelost in een weinig alcohol, dan was door aether weer een geringe hoeveelheid te praecipiteeren, die neutrale reactie bezat. Dit deel onderscheidde zich van het bovengenoemde door een kleiner aschgehalte en betere oplosbaarheid in ver-

schillende oplosmiddelen; twee eigenschappen, die mij steeds bleken hand aan hand te gaan.

Van de onoplosbaarheid in aether kan ook ter ont-kleuring gebruik gemaakt worden. Bij fractionaire praecipitatie namelijk van de alcoholische oplossing door aether zijn de eerste vlokken altijd het meest gekleurd; later slaan zuiver witte vlokken neer, die echter bij samenpakken weer een geelachtige tint aannemen. Ook hierbij gaat een aanzienlijk gedeelte van de stof verloren.

Met opzet heb ik het gebruik van chloroform bij de bereiding vermeden, daar deze volgens W. G. BOORSMA een verbinding met de stof schijnt te geven, zoodat zelfs in de een dag lang bij 110° verhitte stof na gloeien met natriumcarbonaat $\frac{1}{4}$ % chloor was aan te toonen. Bij eenvoudige verbranding vond hij in de asch geen chloor.

Mijn curangine bevatte echter al chloor, zonder dat chloroform voor de bereiding was gebezigd. Dit was reeds bij eenvoudig verbranden in de asch aan te toonen. Toch heb ik voorzichtigheidshalve chloroform buitengesloten.

Ter verwijdering van anorganische bestanddeelen werd nog beproefd, de oplossing in verdunnen spiritus met verschillende uitschudmiddelen te behandelen.

Het aschgehalte werd zodoende echter niet belang-

rijk verminderd; ook de kleurstof bleek de curangine hardnekkig vast te houden.

Een verdund mineraal zuur kon niet gebruikt worden om anorganische stoffen op te nemen, daar dat ontleding ten gevolge had.

Oplossingen van verschillende metaalzouten werden ook vruchteloos aangewend met hetzelfde doel.

Eigenschappen en reacties van Curangine.

Curangine had ik dus afgescheiden als een intens bittere, geelwitte stof, met een aschgehalte van 0,1—0,8 %. Deze asch bleek o.a. te bevatten chloor, ijzer, kalium en natrium.

Het verbranden heeft plaats onder sterke opzwellung en het verspreiden van een caramelreuk.

Bij het onderzoek op stikstof volgens de methode van LASSAIGNE was geen cyaannatrium aan te toonen; evenmin ontstond ammonia bij verhitten in een buisje met natronkalk: de stof was dus stikstofvrij.

Door te verwarmen bij ruim 100° verliest de stof 7—10 % water. De gedroogde stof neemt aan de lucht het verloren water weder op.

Curangine is goed oplosbaar in alcohol, methylalcohol, waterhoudenden aceton en aether aceticus, voor een deel in chloroform, aether aceticus, aceton, amylalkohol, benzol, zeer weinig oplosbaar in aether, petroleumaether, zwavelkoolstof, tetrachloorkoolstof.

Ook in water lost ze weinig op, volgens W. G. BOORSMA tot een gehalte van 0,26 %, wanneer ze met

koud water wordt gewreven en geschud; ik vond bij een bepaling iets minder, 0,18 %.

De oplossingen reageeren alle neutraal.

Op allerlei wijzen werd getracht, uit deze oplosmiddelen een kristallijne rest over te houden, doch te vergeefs.

Even weinig resultaat had een poging om door dialyse van een oplossing in zeer verdunnen spiritus een kristallijne verbinding te verkrijgen.

De gedeeltelijke oplosbaarheid in chloroform is een eigenschap, waarop ook door W. G. Boorsma is gewezen. Ofschoon men geneigd zou zijn, hieruit tot de aanwezigheid van meer dan een bittere stof te concludereen, hield hij toch die meening voor onwaarschijnlijk, omdat het oplosbare en het onoplosbare gedeelte zich eveneens gedroegen tegenover alle beproefde reagentia.

Hij meende de gedeeltelijke oplosbaarheid te mogen toeschrijven aan de aanwezigheid van anorganische stof, die een deel der bittere stof zou terughouden: het opgeloste gedeelte bevatte 0.18% asch, het onopgeloste 1% asch.

Daar dit punt mij voorkwam van zeer veel gewicht te zijn, heb ik in de eerste plaats ook de verhouding van beide fracties tegenover reagentia vergeleken. Verschil kon ik echter evenmin bemerken;

alleen gaf de onoplosbare stof, in tegenstelling met de oplosbare, met een oplossing van acetas plumbicus of van acetas cupricus een troebeling, die echter blijkbaar afkomstig was van een verontreiniging. Werd de vloeistof n.l. gefiltreerd en het filtraat door zwavelwaterstof van lood bevrijd, dan gaf de verdampingsrest geen praecipitaat meer met genoemde reagentia.

De elementairanalyses, van beide gedeelten gedaan (zie pag. 29), gaven evenmin aanleiding om aan verschillende samenstelling te denken.

Aceton en aether aceticus lossen, evenals amylalkohol en benzol, ook slechts een deel van de curangine op. Dit deel kwam echter niet overeen met het in chloroform oplosbare gedeelte. Soms loste chloroform meer, dan weer minder op dan aceton of azijnaether; dat hing er van af, volgens welke methode de stof was bereid. Ook de betrekkelijke hoeveelheid, die in een der bovengenoemde vloeistoffen oplost, is volstrekt niet constant en weer afhankelijk van de bereidingswijze. Steeds ging er meer stof in oplossing, naarmate het aschgehalte geringer was.

Het in aceton oplosbaar en het daarin onoplosbaar gedeelte bezaten tennaastenbij hetzelfde smeltpunt, 172° .

Door praecipiteeren met een oplossing van loodacetat en ammonia en ontleden van de ontstane praecipitaten door zwavelwaterstof, waren verschillende

fracties te verkrijgen, die wel in aschgehalte verschilden (de eerste neerslagen bevatten de meeste asch) en in overstemming daarmede niet dezelfde mate van oplosbaarheid vertoonden, doch weer in smeltpunt overeenkwamen.

Hetzelfde nam ik waar bij fractionair praecipiteeren met aether.

Juist omdat de oplosbaarheid met de hoeveelheid anorganische nevenbestanddeelen steeg of daalde, meen ik de laatste als de oorzaak van de verhouding van curangine tot de oplosmiddelen te moeten beschouwen. Het meest aannemelijk schijnt mij de hypothese van W. G. BOORSMA, dat curangine een zeer losse verbinding vormt met anorganische zouten.

Reacties: 1)

* 1. In sterk H_2SO_4 lost curangine op tot een lichtgele vloeistof, die langzamerhand van den rand af geheel violet wordt; later ontstaat een bruine troebeling. Toevoeging van een spoor eener oplossing van ferrichloride brengt in de kleur geen wijziging.

Bij verhitten met sterk H_2SO_4 ontstaat bijna onmiddellijk een roodviolette kleur.

1) De reacties, door een * aangeduid, worden reeds door W. G. BOORSMA vermeld.

2. H_2SO_4 + α -naphтол geeft een paarse verkleuring.

3. H_2SO_4 + thymol geeft een rozeroode kleur.

* 4. H_2SO_4 + broomwater vertoont een dergelijke reactie als H_2SO_4 alleen.

5. H_2SO_4 + KJO_3 geeft onmiddellijk een roodbruine kleur, die later groenachtig wordt.

* 6. Erdmann's reagens geeft een lichtbruine vloeistof, van den rand af violet wordende.

* 7. Fröhde's reagens geeft een bruine vloeistof.

* 8. H_2SO_4 + bichromas kalicus doet eerst een lichtbruine, dan een groene kleur ontstaan.

9. H_2SO_4 + permanganas kalicus geeft een bruinroode kleur.

* 10. H_2SO_4 + vanadinezuur geeft eerst een roode, later een groenachtige kleur.

* 11. Sterk HNO_3 levert een kleurloze oplossing.

* 12. Sterk HCl lost curangine kleurloos op; bij koken ontstaat onder troebeling een purperkleur.

13. De waterige oplossing geeft met iodiiodkalium een praecipitaat, oplosbaar in alcohol.

14. Met tannine geeft de waterige oplossing een praecipitaat, oplosbaar in alcohol en in overmaat van het reagens.

15. $Acetas\ plumbicus$ + ammonia praecipiteert de spiritueuze oplossing bijna geheel.

De verschillende neerslagen zijn amorf.

Geen praecipitaat, noch in waterige, noch in spiritueuze oplossing, ontstaat met

MAYER's reagens.

Iodiodkalium.

Phosforwolframzuur.

Phosformolijbdeenzuur.

Sublimaat.

Iodkalium.

Acetas cupricus.

Acetas zincicus.

Platinachloride.

Goudchloride.

Picrinezuur.

Acetas plumbicus.

Acetas plumbicus basicus.

Curangine geeft de jodoformreactie van LIEBEN.

De waterige oplossing schuimt zwak, wanneer ze geschud wordt; beter de oplossing in slappe natronloog.

Curangine, korten tijd met water gekookt, reduceert FEHLING's proefvocht niet. Ook bij koken met waterige oplossing van HCl of H₂SO₄ van 1% wordt niet onmiddellijk een reduceerende stof afgesplitst. Wordt het koken echter een kwartier volgehouden, dan scheidt de oplossing, met natronloog geneutraliseerd, uit FEHLING's

oplossing een rood praecipitaat af, hetgeen bewijst, dat we met een glucoside te doen hebben.

Curangine lost zeer goed op in slappe natronloog (b.v. 2%), minder goed in sterkere loog. In een oplossing van natriumcarbonaat of -bicarbonaat lost ze even slecht op als in water.

Het oplossen heeft goed plaats in ammonia, barytwater en kalkwater. Uit die oplossingen wordt door toevoeging van een zuur de stof weer neergeslagen. Het gelukte mij niet, op deze wijze een kristallijn produkt te krijgen.

De oplossingen in natronloog, ammonia en barytwater worden door verwarming troebel en vertoonen zelfs een praecipitaat, dat bij bekoeling weder verdwijnt.

Wordt aan de oplossing in alcohol water toegevoegd, dan ontstaat een emulsieachtige vloeistof, waaruit slechts langzaam een gedeelte bezinkt. Na toevoegen van een paar druppels zoutzuur ontstaat een vlokkig praecipitaat en een heldere vloeistof. Het eerste is echter zeer lastig van aanhangend HCl te bevrijden.

Ik heb ook nagegaan, of de stof nog zuiverder te krijgen was door ontleden van het praecipitaat met tannine. Daartoe werd aan een verzadigde waterige oplossing van curangine zoolang tannine-oplossing toegevoegd tot de bovenstaande vloeistof met een druppel van dit reagens helder bleef. Het praecipitaat werd

uitgewasschen, met magnesiumoxyde op het waterbad ingedroogd ter ontleding en uitgetrokken met absoluten alkohol. Deze liet bij verdamping een rest achter, die meer gekleurd was dan de oorspronkelijke stof en bij verbranding veel asch leverde, hoofdzakelijk bestaande uit magnesiumoxyde. Waarschijnlijk was dus een magnesiumverbinding gevormd.

De vloeistof, van het tanninepraecipitaat afgefiltreerd, leverde in grootere concentratie nog een praecipitaat met tannine, zoodat het neerslaan met tannine onvolledig was geweest.

Ten slotte werd getracht, langs den weg van destillatie in vacuo een geheel zuivere stof af te zonderen, een methode, die de heer RAUWERDA te Groningen met goed gevolg op zijn cytisine heeft toegepast.

Een dikwandige glazen buis, aan het eene eind gesloten en op twee plaatsen voor de blaasvlam uitgetrokken, werd van een paar gram stof voorzien en met het gesloten uiteinde horizontaal in een glazen paraffinebad geplaatst. Een zijbuisje was daarin gesmolten om een thermometer aan te brengen.

De destillatiebuis werd in verbinding gesteld met een kwikluchtpomp en bij ongeveer 5 m.M. kwikdruk verwarmd.

Bij ongeveer 145° had smelting plaats, bij 175° begonnen zich uit de massa gasbellen te ontwikkelen.

Ofschoon de temperatuur tot boven 200° werd gebracht, had geen zichtbare destillatie plaats. Toch bleek zich bij bekoeling in de eerste vernauwing der buis een bruine, olieachtige stof te hebben afgezet, waarin ook eenige naaldvormige kristalletjes waren waar te nemen, die in gepolariseerd licht fraaie kleuren vertoonden. Deze gaven niet de violette kleur met sterk H_2SO_4 , wat de bruine stof wel deed. Hoogstwaarschijnlijk waren de kristallen ontledingsproducten; voor verder onderzoek waren ze in veel te geringe hoeveelheid. ¹⁾

¹⁾ Ook de Heer RAUWERDA was zoo vriendelijk, in zijn destillatietoestel de proef te nemen met curangine. Hij bereikte een spanning van 2 mm., nam echter, evenals ik, bij voortgaande verhitting, ontleding waar.

Optisch draaiingsvermogen van curangine.

Het draaiingsvermogen bepaalde ik in alcoholische oplossing met behulp van het halfschaduwapparaat van LAURENT, waarbij een natriumvlam als lichtbron diende.

De oplossing, die ik gebruikte, bevatte 1,354 Gram der bij 100° gedroogde stof per 100 CC. De temperatuur gedurende de proeven was ongeveer 10°.

Curangine is rechtsdraaiend.

Bij een buislengte van 10 c.M. vond ik als gemiddelde van een reeks van waarnemingen, waarbij het verschil tusschen de maximum- en minimumwaarde 3' was, een draaiing van

$$0^{\circ}18,25',$$

waaruit zich laat berekenen:

$$[\alpha]_D = + 2^{\circ}13'.$$

Bij een buislengte van 20 c.M. vond ik als gemiddelden draaiingshoek

$$0^{\circ}38',$$

waaruit:

$$[\alpha]_D = + 2^{\circ}18'.$$

Bepaling van het moleculairgewicht.

Hiertoe heb ik toegepast de kryoskopische methode, en wel met den toestel van BECKMANN.

Daar curangine in benzol niet voldoende oplosbaar was, heb ik gebruik gemaakt van ijsazijn als oplosmiddel, hoewel dit wegens zijn wateraantrekkend vermogen minder aanbeveling verdient.

Drie bepalingen werden gedaan bij verschillende concentraties en elke bepaling werd een of twee keer herhaald.

Hierbij verkreeg ik de volgende cijfers:

	p	t ¹	t	m
I	1.93	{ 0.10 0.08 0.09 }	0.09	836
II	2.81	{ 0.135 0.125 0.115 }	0.125	877
III	4.48	{ 0.195 0.195 }	0.195	896

Optisch draaiingsvermogen van curangine.

Het draaiingsvermogen bepaalde ik in alcoholische oplossing met behulp van het halfschaduwapparaat van LAURENT, waarbij een natriumvlam als lichtbron diende.

De oplossing, die ik gebruikte, bevatte 1,354 Gram der bij 100° gedroogde stof per 100 CC. De temperatuur gedurende de proeven was ongeveer 10°.

Curangine is rechtsdraaiend.

Bij een buislengte van 10 c.M. vond ik als gemiddelde van een reeks van waarnemingen, waarbij het verschil tusschen de maximum- en minimumwaarde 3' was, een draaiing van

$$0^{\circ}18,25',$$

waaruit zich laat berekenen:

$$[\alpha]_D = + 2^{\circ}13'.$$

Bij een buislengte van 20 c.M. vond ik als gemiddelden draaiingshoek

$$0^{\circ}38',$$

waaruit:

$$[\alpha]_D = + 2^{\circ}18'.$$

Bepaling van het moleculairgewicht.

Hiertoe heb ik toegepast de kryoskopische methode, en wel met den toestel van BECKMANN.

Daar curangine in benzol niet voldoende oplosbaar was, heb ik gebruik gemaakt van ijszijn als oplosmiddel, hoewel dit wegens zijn wateraantrekkend vermogen minder aanbeveling verdient.

Drie bepalingen werden gedaan bij verschillende concentraties en elke bepaling werd een of twee keer herhaald.

Hierbij verkreeg ik de volgende cijfers:

	p	t ¹	t	m
I	1.93	{ 0.10 0.08 0.09 }	0.09	836
II	2.81	{ 0.135 0.125 0.115 }	0.125	877
III	4.48	{ 0.195 0.195 }	0.195	896

In deze tabel stelt p voor het gehalte aan opgeloste stof, in procenten uitgedrukt, t^1 de waargenomen vriespuntsverlaging, t het gemiddelde van de verschillende waarden van t^1 , gevonden bij dezelfde concentratie, en m het moleculairgewicht van curangine.

Deze grootheid werd berekend volgens de formule:

$$m = c \times \frac{p}{t},$$

waarin c , de constante voor ijszijn, = 39.

Uit de vermelde uitkomsten blijkt, dat het berekende moleculairgewicht, zooals vaak het geval is, met de concentratie der oplossing toeneemt.

Samenstelling van curangine.

Aan een elementair-analyse werd in de eerste plaats onderworpen de zooveel mogelijk gezuiverde stof, voor zoover ze oplosbaar was in aceton.

Daar ze, bij 100° gedroogd, hygroscopisch was, werd ze afgewogen in een gesloten stopfleschje; hieruit werd zoo snel mogelijk een geschikte hoeveelheid in een porceleinen schuitje gebracht en dit in de verbrandingsbuis geschoven. Het gewichtsverlies van het stopfleschje werd daarna bepaald.

De verbranding kon volledig geschieden zonder doorleiden van zuurstof. Het aschgehalte, dat bedroeg 0,3%, werd bij de berekening in aanmerking genomen.

Twee analyses gaven de volgende resultaten:

- I. 206,8 m.Gr. (aschvrij gerekend) leverden
449,1 m.Gr. CO₂, 151,0 m.Gr. H₂O,
overeenkomende met

59,25% C

8,11% H.

II. 186,0 m.Gr. leverden

406,6 m.Gr. CO₂, 129,8 m.Gr. H₂O,
overeenkomende met

59,61% C

7,75% H.

Vervolgens werd ter vergelijking nog een analyse gedaan van de in aceton onoplosbare stof, waarvan het aschgehalte een weinig hooger was, 0,9%.

III. Daarbij leverden 224,1 m.Gr.

491,2 m.Gr. CO₂, 163,2 m.Gr. H₂O,
overeenkomende met

59,79% C

8,09% H.

De uitkomsten dezer analyses wettigen dus het vermoeden, dat het in aceton oplosbare en het daarin onoplosbare gedeelte van curangine identisch zijn.

W. G. BOORSMA vond als resultaat van één elementair-analyse:

59,1% C

8,2% H,

welke cijfers vrij voldoende met de mijne overeenstemmen.

Als vermoedelijke formule van curangine geeft hij „onder eenige reserve” op:



bevattende:

59,7% C

8,06% H.

Naar aanleiding van mijn verder onderzoek meen ik echter aan de formule



de voorkeur te moeten geven.

Ter vergelijking diene het volgende lijstje.

	Gevonden		Berekend voor	
	I	II	III	$\text{C}_{48}\text{H}_{77}\text{O}_{20}$
C	59,25%	59,61%	59,79%	59,28%
H	8,11%	7,75%	8,09%	7,91%

De aangenomen formule komt overeen met een moleculairgewicht van 973.

Acetylering van curangine.

Met het doel, een gekristalliseerde acetylverbinding van curangine te maken, waaruit ik misschien de oorspronkelijke stof weer zuiver zou kunnen terugkrijgen, bracht ik 0,420 Gram curangine, opgelost in azijnzuuranhydride, in een glazen buis, die ik dichtsmolt en gedurende twee uren aan een temperatuur van 70° blootstelde.

Na het openen van de buis werd de inhoud in water uitgestort, het neerslag afgefiltreerd, volledig uitgewassen en bij 100° gedroogd.

Het gewicht bedroeg 0,497 Gram: er was dus een acetylverbinding ontstaan. Deze verbinding gaf de kakodylreactie.

Het verzeepingsgetal had eveneens een belangrijke verhooging ondergaan. 145 mGr. van het acetylderivaat werd opgelost in 50 CC $\frac{1}{10}$ N. alcoholische kaliloog, eenigen tijd op het waterbad in een kolfje met opzetbuis verwarmd en de overmaat KOH teruggetitreerd met $\frac{1}{10}$ N. zwavelzuur. Hiervan was noodig 34.5 CC: het verzeepingsgetal was dus 599.

103 mGr. der oorspronkelijke stof, op gelijke wijze behandeld met 25 CC $\frac{1}{10}$ N. kaliloog en teruggetitreerd, vereischte 19 CC $\frac{1}{10}$ N. zwavelzuur ter neutraliseering, overeenkomende met een verzeepingsgetal van 326.

Het acetyl derivaat was niet bitter, goed oplosbaar in chloroform, aceton, aether aceticus, minder goed in aether en benzol, slecht in petroleumaether. Het bleef uit geen enkel oplosmiddel kristallijn achter.

Het azijnzuurhoudende filtraat, waarin nog een klein gedeelte van de acetylverbinding was opgelost, bleek bovendien ontledingsproducten van curangine te bevatten; als het door kaliloog was geneutraliseerd, gaf het n.l. met FEHLING's proefvocht reductie.

Ofschoon deze niet sterk was, oordeelde ik ze toch voldoende om te bewijzen, dat er naast het opnemen van acetylgroepen nog een andere reactie had plaats gegrepen. Ik heb daarom zoowel een acetylbepaling als een elementair-analyse achterwege doen blijven.

Benzoyleering van curangine.

Daar de acetylverbinding mij dus niet kon dienen om het aantal hydroxylgroepen te bepalen, heb ik getracht, een benzoylverbinding af te scheiden.

Hiertoe heb ik gevolgd de methode van SCHOTTEN-BAUMANN ¹⁾, bestaande in het samenbrengen van de stof met benzoylchloride in een oplossing van natronloog.

PANORMOW ²⁾ geeft aan, dat, om zoo volledig mogelijk te benzoyleeren, een sterkere loog dan 10⁰/o aanbeveling verdient, n.l. 18—20⁰/o.

Daar curangine alleen in zeer verdund alkali oplosbaar is, ben ik als volgt te werk gegaan. 2 Gram curangine werd met een weinig 20 %c natronloog uiterst fijn gewreven, daarna ongeveer 100 Gram van diezelfde loog toegevoegd.

In de aldus ontstane troebele vloeistof werd, bij kleine beetjes tegelijk en onder afkoeling, 12 Gram benzoyl-

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 19. pag. 3218.

²⁾ Id. 24. pag. 971. c.

chloride gebracht. Telkens werd goed omgeschud, totdat de reuk naar benzoylchloride zoo goed als verdwenen was.

Op die wijze praecipiteerde een weeke, lichtgele massa, die na lang staan wel vaster werd, doch amorf bleef.

Ze werd afgfiltreerd, met water uitgewasschen en herhaalde malen in alcoholische oplossing door water gepraecipiteerd, waardoor de reuk naar benzoylchloride volkomen verdween. Het smeltpunt was 128° .

Evenals curangine zelf, bevatte ze een gering aschgehalte.

De verbinding was goed oplosbaar in aether, aceton, chloroform, benzol, azijnaether, moeilijk in kouden alcohol.

Pogingen tot kristallisatie mislukten alle.

Ze smaakte niet bitter en gaf met thymol- H_2SO_4 , en met α -naphtol- H_2SO_4 dezelfde reactie als curangine zelf.

Van de bij 100° gedroogde stof werden twee elementairanalyses gedaan.

I. 187 mGr. (aschvrij gerekend) leverden bij verbranding

479,4 mGr. CO_2 , 110,9 mGr. H_2O ,

overeenkomende met:

69,93% C

6,60% H.

II. 171,9 mGr. (aschvrij gerekend) leverden

435,4 mGr. CO_2 , 100,3 mGr. H_2O ,

overeenkomende met:

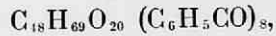
69,09% C

6,48% H.

Wordt als formule van curangine aangenomen



dan komt een octobenzoylverbinding,



overeen met:

69,20% C

6,04% H.

Inwerking van broom op curangine.

Ter bereiding van een broomderivaat werd 0,550 Gr. curangine opgelost in ijsazijn en hierbij gevoegd een oplossing van broom in ijsazijn. Den volgenden dag was de vloeistof zeer donker van kleur geworden. De oplossing werd uitgestort in water, het praecipitaat afgefiltreerd, met water uitgewasschen en gedroogd.

Dat het ontstane product broomhoudend was, was reeds daaruit op te maken, dat het, met koperoxyde gegloeid, aan de vlam een groene kleur mededeelde. Eveneens kon ik broom aantoonen door samensmelten met kaliumhydroxyde; als de rest was opgenomen in verdund zwavelzuur, ontstond door toevoeging van een paar druppels chloorwater vrij broom, blijkende uit de roodbruine kleur, die chloroform bij schudden aannam.

De broomverbinding was niet bitter, goed oplosbaar in alcohol, chloroform en aceton, voor het grootste gedeelte ook in aether. Ze bleef uit alle oplosmiddelen amorf terug.

Het azijnzuurhoudende filtraat vertoonde, geneutrali-

seerd, een sterke reductie van FEHLING'S proefvocht. Dit feit, in verband met de donkere kleur, maakt het zeer waarschijnlijk, dat door de gevormde broomwaterstof in de oplossing splitsing van de curangine heeft plaats gegrepen en dat de producten hiervan zijn gebromeerd.

Bij aanwending van een verdunde oplossing van broom in ijszijn waren de resultaten weinig beter.

Ik heb daarom gebruik gemaakt van chloroform als oplosmiddel.

0,5 Gram curangine (de in chloroform oplosbare fractie) werd opgelost in chloroform en een verdunde oplossing van broom in chloroform er bij gevoegd, terwijl een hoeveelheid calciumcarbonaat diende om de ontstane broomwaterstof te binden. De roode kleur verdween in den beginne onmiddellijk om plaats te maken voor een praecipitaat. Zooveel broom werd toegevoegd, dat de vloeistof na 24 uur nog duidelijk rood gekleurd was.

Het praecipitaat, dat zich aan den wand van de buis had vastgehecht, werd met chloroform afgewasschen, opgenomen in alcohol en deze verdampt.

Hieruit bleef een amorfe, bittere stof achter, niet oplosbaar in chloroform, gedeeltelijk in aether. Ze gaf, met zoutzuur gekookt, dezelfde reactie als curangine.

De afgeschonken chloroform liet bij vrijwillige verdamping een rest achter, die in aether en chloroform zeer goed oploste en de reactie met zoutzuur niet gaf.

Beide verbindingen bleken broomhoudend te zijn.

Ook volgens deze methode gelukte het mij dus niet, een enkelvoudige broomverbinding af te zonderen.

Onderzoek op aldehyd- en ketongroepen.

Daar het te verwachten was, dat curangine CO- of CHO-groepen zou bevatten, beproefde ik door middel van phenylhydrazine een kristallijne verbinding af te scheiden.

0,5 Gram werd opgelost in een weinig alcohol en daaraan toegevoegd 3 CC van een mengsel, bestaande uit 2 Gram phenylhydrazine-hydrochloraat, 3 Gram natriumacetaat en 16 Gram water. De heldere oplossing werd gedurende een half uur in een waterbad verhit.

Er had zich nu een roodgeel praecipitaat afgescheiden, dat gezuiverd werd door herhaalde malen in weinig alcohol op te lossen en weer neer te slaan met water. Het smeltpunt was 163°.

Door middel van de reactie van LASSAIGNE was stikstof in de verbinding aan te toonen.

Uit de verschillende oplosmiddelen bleef ze amorf achter.

Splitsing van curangine.

Zooals reeds vermeld is, is curangine een glucoside, dat reeds door koken met verdunde, waterige oplossing van HCl wordt ontleed. Daar ze echter in water slecht oplosbaar is en bij koken zich op den bodem samenpakt, kan de splitsing op deze wijze slechts voor een klein gedeelte plaats hebben.

W. G. BOORSMA voerde de splitsing uit, op een dergelijke wijze als Kiliani ¹⁾ voor digitaline aangeeft, door met een 8^o/_o-oplossing van HCl in spiritus van 50^o/_o op het waterbad te koken in een kolf met een afkoeler.

Hij verhitte 5 kwartier op die wijze, waardoor de oplossing zeer donker gekleurd werd en zelfs een geringe hoeveelheid ontstond van een in alcohol moeielijk oplosbare zwarte massa, die aan den wand van het kolfje kleefde.

Toch had er geen volledige splitsing plaats gehad, want de donkere oplossing, in water uitgestort, deed een amorfe massa praecipiteeren, die nog belangrijk

¹⁾ Archiv der Pharmacie. 1892. pag. 254.

Onderzoek op aldehyd- en ketongroepen.

Daar het te verwachten was, dat curangine CO- of CHO-groepen zou bevatten, beproefde ik door middel van phenylhydrazine een kristallijne verbinding af te scheiden.

0,5 Gram werd opgelost in een weinig alcohol en daaraan toegevoegd 3 CC van een mengsel, bestaande uit 2 Gram phenylhydrazine-hydrochloraat, 3 Gram natriumacetaat en 16 Gram water. De heldere oplossing werd gedurende een half uur in een waterbad verhit.

Er had zich nu een roodgeel praecipitaat afgescheiden, dat gezuiverd werd door herhaalde malen in weinig alcohol op te lossen en weer neer te slaan met water. Het smeltpunt was 163°.

Door middel van de reactie van LASSAIGNE was stikstof in de verbinding aan te toonen.

Uit de verschillende oplosmiddelen bleef ze amorf achter.

Splitsing van curangine.

Zooals reeds vermeld is, is curangine een glucoside, dat reeds door koken met verdunde, waterige oplossing van HCl wordt ontleed. Daar ze echter in water slecht oplosbaar is en bij koken zich op den bodem samenpakt, kan de splitsing op deze wijze slechts voor een klein gedeelte plaats hebben.

W. G. BOORSMA voerde de splitsing uit, op een dergelijke wijze als Kiliani ¹⁾ voor digitaline aangeeft, door met een 8^o/_o-oplossing van HCl in spiritus van 50^o/_o op het waterbad te koken in een kolf met een afkoeler.

Hij verhitte 5 kwartier op die wijze, waardoor de oplossing zeer donker gekleurd werd en zelfs een geringe hoeveelheid ontstond van een in alcohol moeielijk oplosbare zwarte massa, die aan den wand van het kolfje kleefde.

Toch had er geen volledige splitsing plaats gehad, want de donkere oplossing, in water uitgestort, deed een amorfe massa praecipiteeren, die nog belangrijk

¹⁾ Archiv der Pharmacie. 1892. pag. 254.

bitter smaakte. Zelfs verdween de bittere smaak niet geheel, wanneer het splitsingsproduct, dat hij *curangaegenine* noemt, nogmaals aan de inwerking van spiritueus zoutzuur werd blootgesteld.

Van dit curangaegenine verkreeg hij ongeveer 46,5% van de in bewerking genomen hoeveelheid curangine.

De suiker, die in het filtraat aanwezig was, werd, na neutraliseeren van dit laatste en uitdampen tot een geschikt volume, bepaald door titreeren met FEHLING'S proefvocht. Op die wijze werd gevonden (als glucose berekend) 8,5% van het gewicht der oorspronkelijke stof.

Aan ontledingsproducten vond hij dus ongeveer 55%; het zeer aanzienlijk tekort stelt hij op rekening van bijproducten, gevormd door het koken met zoutzuur, en onvolledige splitsing.

Daar voor een quantitative bepaling der splitsingsproducten volledige splitsing zonder verkoling een vereischte was, heb ik nagegaan, of ook spiritueus zoutzuur van lager gehalte voldoende was om de ontleding te volbrengen, wanneer de verhitting des te langer volgehouden werd.

Met 5% HCl kreeg ik eveneens na eenigen tijd verhitten een zwarte stof, die in absoluten alkohol weinig oploste. Ook door koken met 3,5% HCl ontstond ze. Door 2% HCl werd de vloeistof wel donker gekleurd, maar de bewuste zwarte stof bleef achterwege.

6,109 Gram bij 100° gedroogd curangine (aschgehalte 0,8%) werd nu, met een oplossing van 2% HCl in spiritus van ongeveer 60%, gedurende 15 uur gekookt op het waterbad in een kolf met een verdichtingsbuis. De vloeistof was dan niet bitter meer.

Ze werd in water uitgegoten, het bruingele praecipitaat, dat zich spoedig samenpakte, werd gefiltreerd, goed uigewassen en in een droogstoof bij 100° tot constant gewicht verwarmd, waarbij de kleur in donkerbruin overging.

Het gewicht van deze zeer onzuivere curangaenine bedroeg 3,007 Gram. Het gele filtraat werd uitgedampt tot de alcohol verjaagd was en scheidde nog 0,102 Gram curangaenine af: tezamen werd dus gevonden 3,109 Gram.

Van het filtraat werd $\frac{1}{4}$ gedeelte geneutraliseerd met natronloog, waardoor de kleur donkerder werd, verder uitgedampt tot een volume van 20 CC, door filtratie bevrijd van eenige bruine vlokken en deze vloeistof getitreerd met FEHLING's proefvocht.

Zoo werd gevonden 0,269 Gram suiker, als glucose berekend, wat overeenkomt met 1,076 Gram in het geheele filtraat. Ofschoon mij later bleek (zie pag. 65), dat de afgesplitste suiker grootendeels niet uit glucose bestond, doch waarschijnlijk uit rhamnose, kan dit op de bepaling slechts van weinig of geen invloed zijn.

Beschouwt men bovenstaande cijfers nader, dan ontdekt men spoedig, dat de som der gevonden splitsingsproducten grooter is dan bij de proef van W. G. Boorsma. Ik vond n.l. 51,3% curangaegenine, 17,8% suiker, tezamen 69,1%.

Toch is het tekort nog veel te aanzienlijk om te meenen, dat de beide besproken producten de eenige resultaten der splitsing zouden zijn.

Het eerst werd gedacht aan het ontstaan van een vluchtig product bij de splitsing, hetzij dit direct gevormd werd, of eerst secundair door de werking van het zoutzuur op de primaire splitsingsproducten.

Om dit na te gaan, werd van het suikerhoudende filtraat een gedeelte gepraecipiteerd met een juist voldoende hoeveelheid van een zilversulfaat-oplossing, zoodat het vrije zoutzuur door zwavelzuur vervangen werd.

Na verwijdering van het chloorzilver werd het filtraat gedestilleerd. Het destillaat reageerde nu in 't geheel niet zuur: een vluchtig zuur was dus bij de splitsing niet gevormd. Evenmin was de aanwezigheid van een aldehyde of keton aan te toonen: Gayon's reagens (een door zwaveligzuur ontkleurde fuchsine-oplossing) werd eerst na eenigen tijd rood gekleurd, zooals door spiritus zelf.

Werd het destillaat uitgeschud met petroleumaether, dan liet deze, na verdampt te zijn, niets terug. Wel

bleef een wit restje achter bij uitschudden met aether en verdampen van deze. Uit het destillaat zelf, boven zwavelzuur verdampt, bleef insgelijks een wit restje. Het was echter zoo gering, dat het zonder bezwaar verwaarloosd kon worden.

Daar het mij niet waarschijnlijk voorkwam, dat er een stof gevormd zou zijn, zoo vluchtig, dat ze nagenoeg geheel vervluchtigd zou zijn gedurende de proef, moest ik de oorzaak van het tekort zoeken in een vaste, niet reduceerende stof, die, evenals de suiker, in water oplosbaar moest zijn.

Ik achtte het beter, voor dat onderzoek een nieuwe proef te nemen en daarbij de splitsing te doen plaats hebben door 1% HCl. Met die vermindering van het HCl-gehalte had ik een tweeledig doel.

Vooreerst wilde ik nagaan, of ook door zoutzuur van die verdunning volledige splitsing mogelijk was, maar tevens zou ik kunnen beoordeelen, of het op te sporen product in geringere hoeveelheid ontstond dan bij aanwending van 2% HCl, in welk geval ook het tekort minder moest bedragen.

0,911 Gram curangine (aschgehalte 0,8%) werd gekookt met 1% HCl in spiritueuze oplossing. Na een inwerking van 20 uren was de vloeistof nog wel niet volkomen smakeloos, maar ik twijfelde er aan, of de bittere smaak door langer koken wel geheel zou

verdwijnen. De oplossing werd dus in water uitgestort en verder behandeld op dezelfde wijze als bij de vorige proef.

Aan curangaegenine werd aldus gevonden 0,474 Gram, aan suiker 0,196 Gram, resp. 52,4% en 21,7% van het gewicht der curangine (aschvrij gerekend).

Om het filtraat, waarin ik de op te sporen stof mocht verwachten, verder te onderzoeken, zou het natuurlijk gewenscht zijn, het HCl te verwijderen, b.v. door zilveroxyde. Ik liet dit echter na uit vrees, dat zilveroxyde ook een eventueel aanwezig splitsingsproduct zou medenemen. Daarom sloeg ik den volgenden weg in.

Van het filtraat werd $\frac{1}{3}$ gedeelte geneutraliseerd met $\frac{1}{10}$ N. kaliloog, waartoe 25,9 CC vereischt werd, vervolgens uitgedampt tot droog en de bruine rest bij 110° gedroogd. Het gewicht van de droogrest bedroeg 0,356 Gram. 25,9 CC van dezelfde kaliloog, geneutraliseerd met zoutzuur en insgelijks uitgedampt en gedroogd, liet een rest achter, die 0,206 Gram woog. Het verschil, 0,150 Gram, geeft aan de hoeveelheid vaste stof, in $\frac{1}{3}$ van het filtraat opgelost; het geheele filtraat bevatte dus 0,450 Gram.

Daar de afgesplitste suiker slechts 0,196 Gram vertegenwoordigde, moest het filtraat dus nog 0,254 Gram aan andere producten bevatten.

Neemt men dit in aanmerking, dan worden de verkregen uitkomsten bevredigend. Telt men namelijk alle gevonden producten bijeen, dan komt men tot een gewicht van 0,924 Gram, zijnde ongeveer 101,4% van de hoeveelheid curangine. De toeneming van het gewicht is natuurlijk te verklaren uit de hydrolytische splitsing.

Om uit te maken, of het onbekende product misschien gedeeltelijk een zuur was, werd weer een gedeelte van het suikerhoudende filtraat gepraecipiteerd met een juist voldoende hoeveelheid eener Ag_2SO_4 -oplossing. Na filtratie werd het zwavelzuur verwijderd door neutraliseeren met barytwater.

Nu werd zoowel het praecipitaat als het filtraat, hierbij ontstaan, onderzocht op de aanwezigheid van een baryumzout. Het praecipitaat werd met water uitgewasschen en uitgekookt met verdund zoutzuur; dit zoutzuur gaf echter geen praecipitaat bij afstompen met ammonia, zelfs niet na toevoëging van een druppel verdund zwavelzuur. Het filtraat gaf evenmin met zwavelzuur de baryumreactie.

Verdere pogingen om den aard van de onbekende stof nader te leeren kennen heb ik niet aangewend. Alleen achtte ik niet van belang ontbloot de kwestie, of ze primair ontstond, m. a. w. te beschouwen was als een derde splitsingsproduct, dan wel secundair uit de beide

andere afgesplitste stoffen, curangaegenine en suiker.

Reeds a priori mocht men verwachten, dat het laatste, althans ten deele, het geval was; want de som van curangaegenine en suiker, gevonden bij de beide splitsingsproeven, met 2% HCl en met 1% HCl, is in het eene geval 69,1%, in het tweede 74,1% van het gewicht der curangine. En aan dit verschil schijnt hoofdzakelijk de suiker schuldig te zijn, waarvan bij de eerste proef 17,8%, bij de tweede 21,4% gevonden werd.

Om eenigzins een maatstaf te hebben voor de hoeveelheid suiker, die door koken met zoutzuur kan ontleed worden, werd 0,325 Gram rhamnose opgelost in een mengsel, voor 60% uit alcohol, voor 2% uit HCl en voor de rest uit water bestaande. Deze oplossing werd gedurende 15 uren in een kokend waterbad verhit, op dezelfde wijze als geschiedde bij de splitsing van curangine.

Na afloop werd de vloeistof geneutraliseerd met natronloog, waardoor de kleur geel werd, en geconcentreerd tot 15 CC. In de vloeistof hadden zich nu bruine vlokken afgescheiden.

Na bekoeling werd gefiltreerd en het filtraat getitreerd met FEHLING's proefvocht. Zoo werd aan suiker slechts gevonden 0,086 Gram. Als de neutrale oplossing verder tot droog werd uitgedampt, liet ze een

vuilbruine rest achter, evenals het suikerhoudende filtraat bij de splitsing van curangine.

Deze uitkomst wijst er op, dat de hoeveelheid suiker, na de splitsing in de oplossing aanwezig, op verre na niet kan overeenkomen met de hoeveelheid, werkelijk bij dat proces gevormd.

En tevens geeft ze een voldoende verklaring van het ontstaan der bruine, in water oplosbare splitsingsproducten, die we dus voor het grootste gedeelte mogen opvatten als het gevolg van de inwerking van het zoutzuur op de suiker.

Curangaegenine, aan de werking van spiritueus zoutzuur blootgesteld, wordt bruin gekleurd en moet dus ook eenig gewichtsverlies ondergaan. Maar het feit, dat bij de splitsing door 2% HCl bijna dezelfde hoeveelheid van die stof gevonden wordt als bij aanwending van 1% HCl, maakt het niet waarschijnlijk, dat dat verlies van groote beteekenis is.

Op de resultaten der splitsing zal later nog teruggekomen worden.

Curangaenine.

Van het in water onoplosbare splitsingsproduct, curangaenine genaamd, zegt W. G. Boorsma het volgende:

„Het was een geel poeder, dat in alcoholische oplossing door dierlijke kool voor een deel ontkleurd kon worden. Een geringe verontreiniging werd daarna door loodacetaat verwijderd, door zwavelzuur het lood neergeslagen en daarna het filtraat in overmaat van water uitgegoten, het gevormde bezinksel met water geheel uitgewasschen en tusschen filtreerpapier gedroogd. Het was thans een geelachtig, amorph, smakeloos poeder, dat zich intusschen door koken met aether in twee deelen laat scheiden, waarvan het één, de hoofdmassa (A), geelachtig van kleur en in aether oplosbaar is, terwijl de, betrekkelijk geringe, hoeveelheid in aether onoplosbare stof (B) volkomen wit ziet
. Uit alcoholische oplossing kristalliseert B bij verdamping in witte naalden, A blijft amorph achter.”

Op de volgende wijze gelukte het mij, zoowel A als B kristallijn te verkrijgen.

Vooreerst werd de curangaenine door aether gescheiden in haar beide bestanddeelen.

Liet ik A, dat minder gekleurd was dan B, uit aether of alkohol vrijwillig verdampen, dan bleef een bruine rest achter, voor het grootste gedeelte amorf, doch waarin zich ook enkele kristalletjes bevonden. Deze rest werd in spiritus opgelost en in water uitgestort; het amorfe praecipitaat werd uitgewasschen, daarop eenigen tijd in spiritueuze oplossing gedigereerd met dierlijke kool. Hierdoor werd de stof wel niet volkomen ontkleurd, maar als de spiritueuze oplossing nu in water werd uitgegoten, praecipiteerde ze niet amorf, maar geheel in fijne veervormige kristalletjes.

De kleur van het kristallijne neerslag was echter nog geel.

Door uit alkohol of andere oplosmiddelen om te kristalliseeren, kon ik die kleur niet doen verdwijnen; evenmin door praecipiteeren met petroleumaether. Ze verminderde evenwel, als ik nogmaals de spiritueuze oplossing in water uitgoot. En wanneer de stof ten slotte nog eens met dierlijke kool gekookt werd, bleef ze uit de oplossing zuiver wit achter.

Het behoeft geen betoog, dat door die uitvoerige zuivering een zeer aanzienlijk deel van de oorspronkelijke stof verloren ging.

Ik nam echter waar, dat A, op bovenstaande wijze

gezuiverd, niet meer volkomen oploste in aether.

Nogmaals werd ze dus met aether behandeld, de oplossing gefiltreerd en verdampt. De rest was dan geheel oplosbaar, doch na een dag staan in een exsiccator gaf ze met aether weer een eenigszins troebele oplossing. Na eenige weken was de oplosbaarheid in aether nog meer verminderd; echter was het steeds een gering gedeelte, dat niet oploste.

Deze feiten pleiten er voor, dat A en B twee stoffen zijn, waarvan de één langzamerhand in de ander kan overgaan.

Het gedeelte B werd nu evenzoo behandeld als A, gekookt met dierlijke kool, in water uitgestort enz. Zoo bleef het achter in kristalletjes van denzelfden vorm als A.

Bij 100° gedroogd, bezat zoowel B als A een smeltpunt van 132°.

Zoowel A als B lossen goed op in alkohol, aether aceticus, methyl- en amylalkohol, aceton, ijsazijn, moeilijk in benzol en zwavelkoolstof, zeer slecht in petroleumaether en tetrachloorkoolstof. Uit de meeste dier vloeistoffen blijven ze terug in naaldvormige kristallen, vaak tot rozetten vereenigd. Soms ook, zooals bij uitstorten van de alkoholische oplossing in water, zijn de kristallen veervormig.

Het eenige oplosmiddel, dat verschil maakt tusschen A en B, is aether.

Beide onderscheiden zich van curangine door onoplosbaarheid in natronloog en ammonia.

Terwijl ze met sterk zwavelzuur ongeveer dezelfde reactie geven als curangine, nemen ze beide door α -naphтол-zwavelzuur of thymol-zwavelzuur een bruine kleur aan.

Wat de verdere reacties betreft, daarin verschillen mijn waarnemingen eenigszins met hetgeen W. G. BOORSMA daaromtrent vermeldt.

Hij zegt namelijk:

„Met ERDMANN's reagens vormt A een donkergele, B een bijna kleurlooze vloeistof, beide worden na korten tijd wankleurig. Met FRÖHDE's reagens ontstaat in beide gevallen een vuil groenachtig gele oplossing, daarna, veel duidelijker bij B dan bij A, een fraai groene ring, die zich tot het midden toe voortzet: de oplossing wordt ten slotte troebel en een grijs bezinksel en kleurlooze vloeistof blijven over. Tegenover zwavelzuur met vanadinezuur-ammonium gedragen beide stoffen zich als curangine zelf. Met zoutzuur gekookt, geeft B een purperkleur, A niet. B lost in spiritueuze oplossing van kaliumhydraat kleurloos op, de vloeistof blijft kleurloos, ook wanneer gekookt wordt; A echter geeft onmiddellijk een oranje oplossing.”

Wat de eerste reactie betreft, vond ik, dat zoowel A als B met ERDMANN's reagens een donkergele oplossing gaven.

Eveneens zag ik den groenen ring met FRÖHDE's reagens even duidelijk bij A als bij B.

Verder nam ik waar, dat A, zoodra het uit de aetherische oplossing verdampt was, geen verkleuring gaf bij koken met zoutzuur; na een dag gestaan te hebben echter evengood als B. De purperkleur is lang niet zoo sterk als bij curangine en vertoont na eenige uren een fraai groene fluorescentie.

Met spiritueuze kaliloog ontstond in beide gevallen een oranje oplossing.

Alles wijst er dus op, dat A en B twee zeer verwante stoffen zijn; vermoedelijk zal ook hunne samenstelling zeer weinig verschillen.

Daar ik van B slechts 100 m.Gr. zuiver had afgescheiden, kon ik aangaande den aard van die stof geen nader onderzoek instellen.

De volgende bepalingen hebben dan ook alleen betrekking op curangaegenine A.

Bepaling van het moleculairgewicht.

De bepaling van deze grootheid had weer plaats langs kryoskopischen weg met den toestel van BECKMANN.

Ook hier diende ijsazijn als oplosmiddel.

Twee bepalingen werden gedaan bij verschillende concentraties, en elke bepaling werd éénmaal herhaald.

De uitkomsten waren de volgende:

	p	t ¹	t	m
I	1.14	{ 0.080 0.090 }	0.085	523
II	2.34	{ 0.185 0.175 }	0.180	507

Voor de beteekenis der letters en de berekening van het moleculairgewicht m zie men pag. 28.

Samenstelling van Curangaegenine.

Van de bij 100° gedroogde curangaegenine werden twee elementairanalyses gedaan.

I. 198,9 mGr. leverde

508,3 mGr. CO₂, 160,7 mGr. H₂O,

overeenkomende met:

69,7% C

8,98% H.

II. 194,6 mGr. leverde

498,7 mGr. CO₂, 157,8 mGr. H₂O,

overeenkomende met:

69,9% C

9,01% H.

Voor de formule



wordt berekend:

69,4% C

9,06% H.

Het moleculairgewicht hiervan bedraagt 519.

Ter bepaling van het gehalte aan kristalwater werd de curangaegenine, door uitgieten van de spiritueuze

oplossing in water kristallijn verkregen, goed gedroogd door persen tusschen filtreerpapier, en de luchtdroge stof bij 100° tot constant gewicht gedroogd.

0,277 Gram verloor op die wijze 0,025 Gram aan gewicht, bevatte dus

$$9,03\% \text{ H}_2\text{O}.$$

0,308 Gram verloor 0,028 Gram water, bevatte dus

$$9,09\% \text{ H}_2\text{O}.$$

De formule



eischt:

$$9,42\% \text{ H}_2\text{O}.$$

W. G. BOORSMA voerde van zijn amorfe curangaenine eveneens een elementairanalyse uit, die als resultaat gaf:

$$61,9\% \text{ C}$$

$$8,69\% \text{ H},$$

waaruit hij concludeerde tot de formule



Dat hij te doen had met dezelfde stof, die ik analyseerde, is niet wel aan te nemen, wegens het verschil in C-gehalte volgens onze bepalingen. Dit verschil is te groot om aan verontreiniging te worden toegeschreven.

Wat de oorzaak is van onze sterk afwijkende uitkomsten, waag ik voorshands niet te beslissen. Misschien oefent ook hier het koken met 8% HCl een werking

uit, die de samenstelling wijzigt. Zoo zou ook verklaard zijn, dat hij de curangaegenine (A) niet kon doen kristalliseeren, terwijl bij mijn proeven reeds het ruwe product, althans ten deele, kristallijn was.

Acetylering van curangaenine.

Om een acetylverbinding te verkrijgen, werd 1 Gram curangaenine met 1 Gram, te voren door verhitten van water bevrijd, natriumacetaat en 8 Gram azijnzuuranhydride gedurende 2 uur op het waterbad gekookt in een kolf met opzetbuis.

De vloeistof werd daarna in water uitgegoten: er ontstond een geel, amorf neerslag, dat zich aan den wand van de kolf vasthechte.

Na met water herhaalde malen uitgewassen te zijn, werd het in spiritus opgelost, in water uitgegoten en dit neerslag ten slotte in chloroform-oplossing door petroleumaether gepraecipiteerd.

Uit vrees voor te veel verlies heb ik niet getracht, de stof door dierlijke kool geheel te ontkleuren.

Het was een geelachtige stof, met smeltpunt 111° , die neutraal reageerde. In oplosbaarheid onderscheidde ze zich van de oorspronkelijke stof hoofdzakelijk, doordat ze uitstekend oploste in benzol, vrij goed in tetrachloorkoolstof.

Alle pogingen, om tot een kristallijne verbinding te geraken, mislukten.

Ter bepaling van het aantal opgenomen acetylgroepen werd 0,216 Gram opgelost in 30 CC $\frac{1}{10}$ N. alcoholische kaliloog en gedurende een kwartier op het waterbad zacht gekookt in een kolfje, met een trechter bedekt.

Daarna werd teruggetitreerd met $\frac{1}{10}$ N. HCl en phenolphthaleïne als indicator. Ter neutraliseering was noodig 25,2 CC.

0,216 Gram curangaenine werd eveneens opgelost in 30 CC $\frac{1}{10}$ N. alcoholische kaliloog en verder behandeld als hierboven aangegeven is. Zoo werd vereischt om te neutraliseeren 28,8 CC $\frac{1}{10}$ N. HCl."

Om 0,216 Gram der acetylverbinding te ontleden, was dus noodig geweest 3,6 CC $\frac{1}{10}$ N. KOH.

Wordt 519 aangenomen als moleculairgewicht van curangaenine, dan vereischt 0,216 Gram van een mono-acetylverbinding ter ontleding 3,85 CC $\frac{1}{10}$ N. KOH. Wij mogen dus aannemen, dat de verbinding slechts één acetylgroep bevatte.

Onderzoek op methoxylgroepen.

Om na te gaan, of een of meer der O-atomen aanwezig waren in OCH_3 -groepen, werd de methode van ZEISEL ¹⁾ ter methoxylbepaling toegepast.

0,1128 Gram curangaegenine werd met ongeveer 10 CC ioodwaterstofzuur (S. G. 1,70) uit een kolfje, dat zich in een glycerinebad bevond, in een koolzuurstroom gedestilleerd.

Door den afkoeler, die de destillatiebuis omgaf, stroomde water van 40° — 50° .

De dampen passeerden een LIEBIG's kaliapparaatje, gevuld met water, waarin roode fosfor gesuspenderd was, en werden ten slotte opgevangen in een alcoholische oplossing van zilvernitraat.

Nadat de destillatie een uur lang had geduurd, werd de inhoud van het kolfje met zilvernitraat met een 4-voudige hoeveelheid water verdund. Er scheidde zich geen geel praecipitaat af van ioodzilver: de stof bevatte dus geen methoxylgroepen.

¹⁾ Monatshefte für Chemie. VI. pag. 989.

De suikerhoudende vloeistof.

Zoals wij zagen (pag. 43), praecipiteerde de curangaenine door de, alcohol en zoutzuur bevattende vloeistof, waarin de splitsing had plaats gehad, in water uit te storten. De suiker moest natuurlijk in het filtraat aanwezig zijn.

Reeds is opgemerkt, dat dat filtraat niet alleen suiker bevatte, maar dat daarnaast, behalve een weinig curangaenine (te verwijderen door den alcohol uit het filtraat te verdampen) andere, bruine producten voorkwamen, hoofdzakelijk ontstaan door de werking van het zoutzuur op de suiker.

W. G. BOORSMA was er niet in geslaagd, de suiker te doen kristalliseeren, en evenmin kon hij met phenylhydrazine een gekristalliseerd osazon bereiden.

De verwijdering van het zoutzuur uit het filtraat trachtte ik eerst te bereiken door versch gepraecipiteerd zilveroxyde; de gefiltreerde vloeistof vertoonde dan echter een donkere tint, afkomstig van fijn verdeeld zilver of zilveroxyde. Het gelukte mij niet, die geheel te verwijderen.

Daarom praecipiteerde ik de oplossing met een juist voldoende hoeveelheid eener zilversulfaat-oplossing, filtreerde het zilverchloride af en verwijderde het zwavelzuur door barytwater. Vervolgens werd tot droog uitgedampt.

Ik hield op die wijze over een zoete, bruine, hygroscopische rest, die slechts enkele kristalletjes bevatte. Deze waren oplosbaar in water, onoplosbaar in alcohol, zoodat ze bij uittrekken met alcohol achterbleven. Verder reduceerden ze niet en verkoolden niet bij verhitting: ze bestonden dus uit anorganische zouten.

De alcohol liet bij verdamping een geheel amorfe rest achter. Deze liet zich slechts ten deele ontkleuren door koken met dierlijke kool.

Op geen enkele wijze was het mij mogelijk, uit genoemde rest kristallen van suiker af te zonderen.

De suikerrest reduceerde FEHLING's proefvocht.

Ze was oplosbaar zoowel in water als in alcohol.

In een gistingssaccharimeter ontwikkelde de suiker geen koolzuur. Werd bij dezelfde vloeistof glucose gevoegd, dan had echter evenmin gisting plaats. Men moet dus aannemen, dat de bruine producten, die de suiker vergezellen, de gisting beletten. Omtrent het gistingvermogen leerde bovenstaande proef dus niets.

Met phloroglucine en zoutzuur op het waterbad verwarmd, gaf de suikerrest een fraai roode kleur, wat

het vermoeden deed ontstaan, dat een pentose aanwezig was.

Om een osazon af te scheiden, werd de suikerrest in een kokend waterbad verwarmd met het mengsel van FISCHER, bestaande uit 2 dln. phenylhydrazinehydrochloraat, 3 dln. natriumacetaat, 20 dln. water.

Na 2 uur had zich een bruingele massa afgescheiden, die bij afkoeling nog vermeerderde. In den beginne was ze grootendeels amorf, doch na 24 uur geheel kristallijn. Echter waren twee verschillende vormen van kristallen te onderscheiden.

Het gele praecipitaat werd afgefiltreerd, goed uitgewaschen en gedroogd. In weinig kouden, absoluten alkohol loste een gedeelte van de gele massa niet op; de hoofdmassa wel.

Dat eerste deel was zuiver geel en bestond geheel uit naaldvormige kristallen, die, bij oppervlakkige beschouwing, alle overeenkomst bezaten met de kristallen van glucosazon.

Na herhaalde malen uit absoluten alkohol omgekristalliseerd te zijn, bleek het smeltpunt van dit gedeelte te zijn 204° .

De mogelijkheid bestaat dus, dat dit osazon inderdaad van glucose was.

De alcoholische oplossing van de hoofdmassa der osazonen werd tot het kookpunt verhit en zoolang

kokend water toegevoegd, tot een praecipitaat nog juist achterwege bleef. Bij bekoeling praecipiteerde een bruingele massa, geheel bestaande uit bezemsgewijs vertakte kristalsterren.

Deze kristallen vertoonden veel overeenkomst met die van rhamnosazon. Herhaalde malen werd het osazon omgekristalliseerd uit verdunnen alkohol; het smeltpunt was dan 178° en werd niet hooger door nogmaals om te kristalliseeren.

Hoewel het osazon van rhamnose een smeltpunt van 180° bezit, is het toch niet onmogelijk, dat ook mijn osazon afkomstig was van rhamnose. Volgens het onderzoek van FISCHER en TAFEL¹⁾ ontstaat bij de afscheiding van rhamnosazon eerst een zuiver geel praecipitaat; wat later neerslaat, is verontreinigd door een bruine hars. Van deze onzuiverheid is het osazon door omkristalliseeren zeer lastig te bevrijden.

De aanwezigheid van deze harsachtige stof, waarmede, blijkens de bruingele kleur, ook mijn osazon vermengd was, zou zeer goed de oorzaak kunnen zijn van het te laag gevonden smeltpunt.

De tijd liet mij niet toe, door het doen van elementairanalyses de identiteit der osazonen nog nader vast te stellen. Hetgeen ik door omkristalliseeren zooveel

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 20. pag. 1091.

mogelijk gezuiverd had, was n.l. voor dat doel te gering; later had ik geen gelegenheid meer, de langdurige afscheiding en zuivering op grootere schaal toe te passen.

Resultaten omtrent de samenstelling van curangine.

Wanneer wij voor curangaegenine aannemen de formule



en wij houden in het oog, dat voor de samenstelling van curangine gemiddeld is gevonden

59,55% C

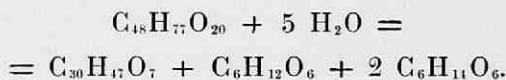
7,98% H,

dan zien wij spoedig in, dat bij de splitsing van curangine door zoutzuur uit elk molecuul 3 moleculen suiker moeten ontstaan.

Immers, ontstonden er minder, 1 of 2 moleculen suiker, dan zou men, uitgaande van $C_{30}H_{47}O_7$, voor curangine geen formule vinden, beantwoordende aan bovengenoemde uitkomsten der elementairanalyses.

Verder is het waarschijnlijk, dat van de 3 suikermoleculen 1 glucose- en 2 rhamnose-moleculen zullen zijn (in de onderstelling, dat deze suikers werkelijk worden afgesplitst), daar de hoeveelheid glucosazon verreweg overtroffen werd door de hoeveelheid rhamnosazon.

Aldus komt men tot de volgende vergelijking, die, volgens mijn meening, een beeld geeft van de hydrolytische splitsing:



Volgens deze vergelijking zou aan curangaenine moeten ontstaan 53,4% van de hoeveelheid curangine; aan suiker 52,2%.

De gevonden hoeveelheid van het eerste product verschilt niet veel van de theoretische hoeveelheid. Dat de uitkomsten, wat de suiker betreft, in 't geheel niet overeenstemmen, is, zooals wij gezien hebben, een gevolg van secundaire ontleding en behoeft dus geen bezwaar te zijn tot het aannemen van bovenstaande vergelijking.

Physiologische werking.

Reeds uit hetgeen medegedeeld is over het geneeskundig gebruik, blijkt voldoende, dat curangine niet of zeer weinig toxisch werkt.

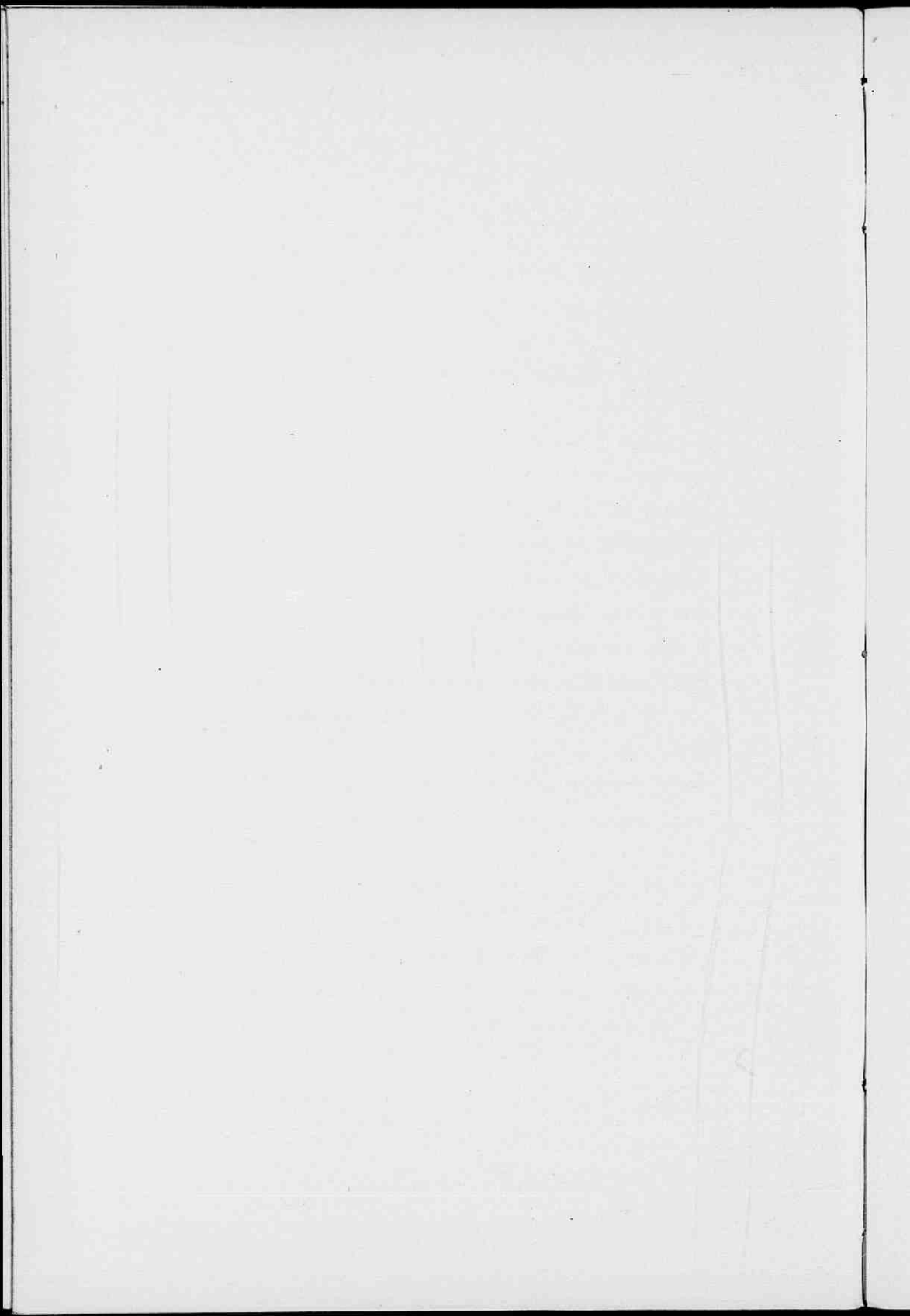
Hetzelfde volgt uit een proef van W. G. BOORSMA, die een pad subcutaan 35 m.Gr. curangine inspoot zonder vergiftigingsverschijnselen waar te nemen.

Ten overvloede heb ik nagegaan, of curangine ook eenige werking op het hart uitoefende, vergelijkbaar met die van digitaline, al was het dan ook in mindere mate.

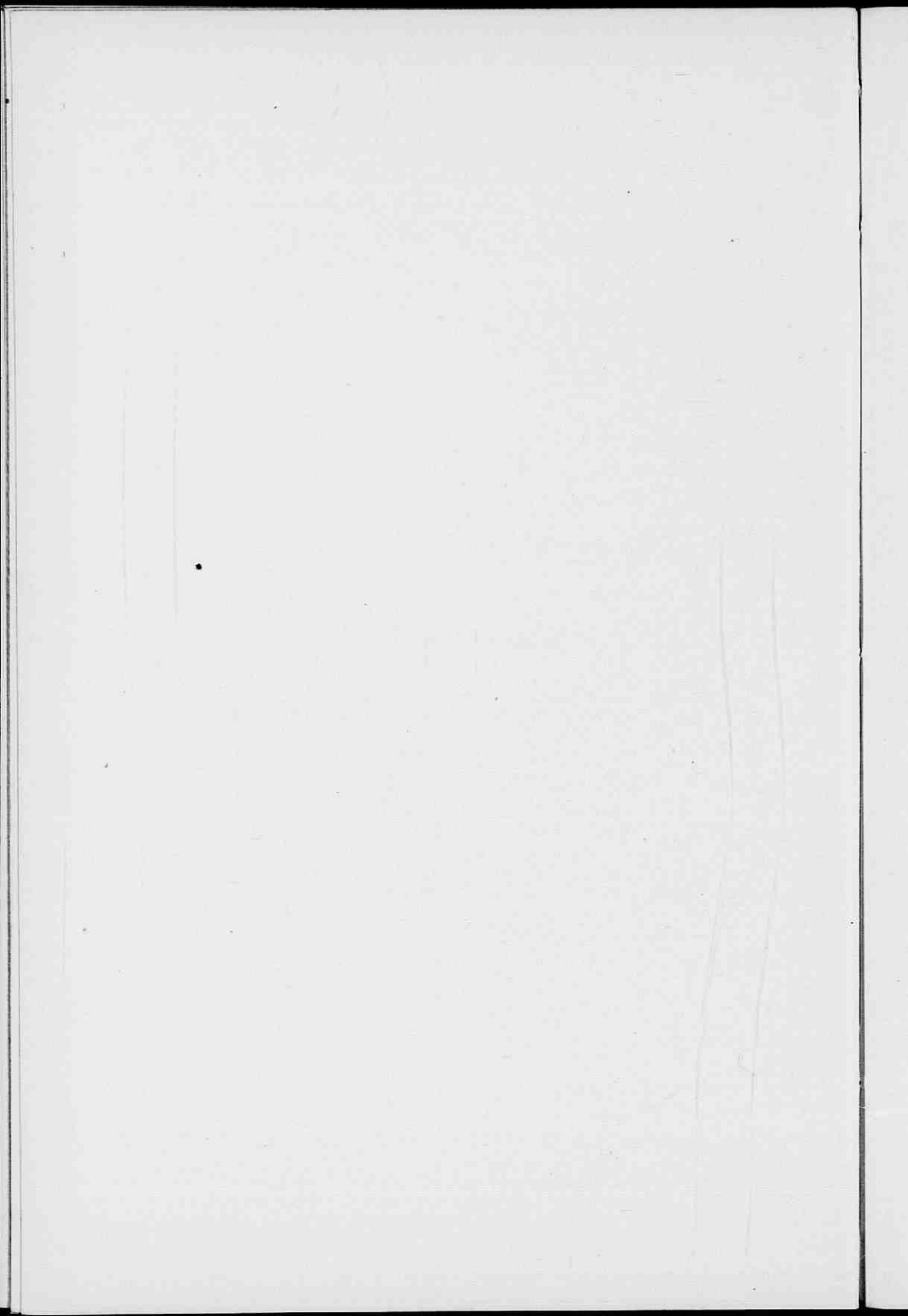
Als proefdier gebruikte ik een kikvorsch. Het hart werd blootgelegd en de hartslag geregistreerd.

Daarna kreeg de kikker een subcutane injectie van 5 m.Gr. curangine, in water opgelost.

Noch na korten tijd, noch na een uur was eenige wijziging te bespeuren in den vorm van de graphische voorstelling: een werking van curangine op het kikkerhart is dus buitengesloten.



STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

Curangine is één stof.

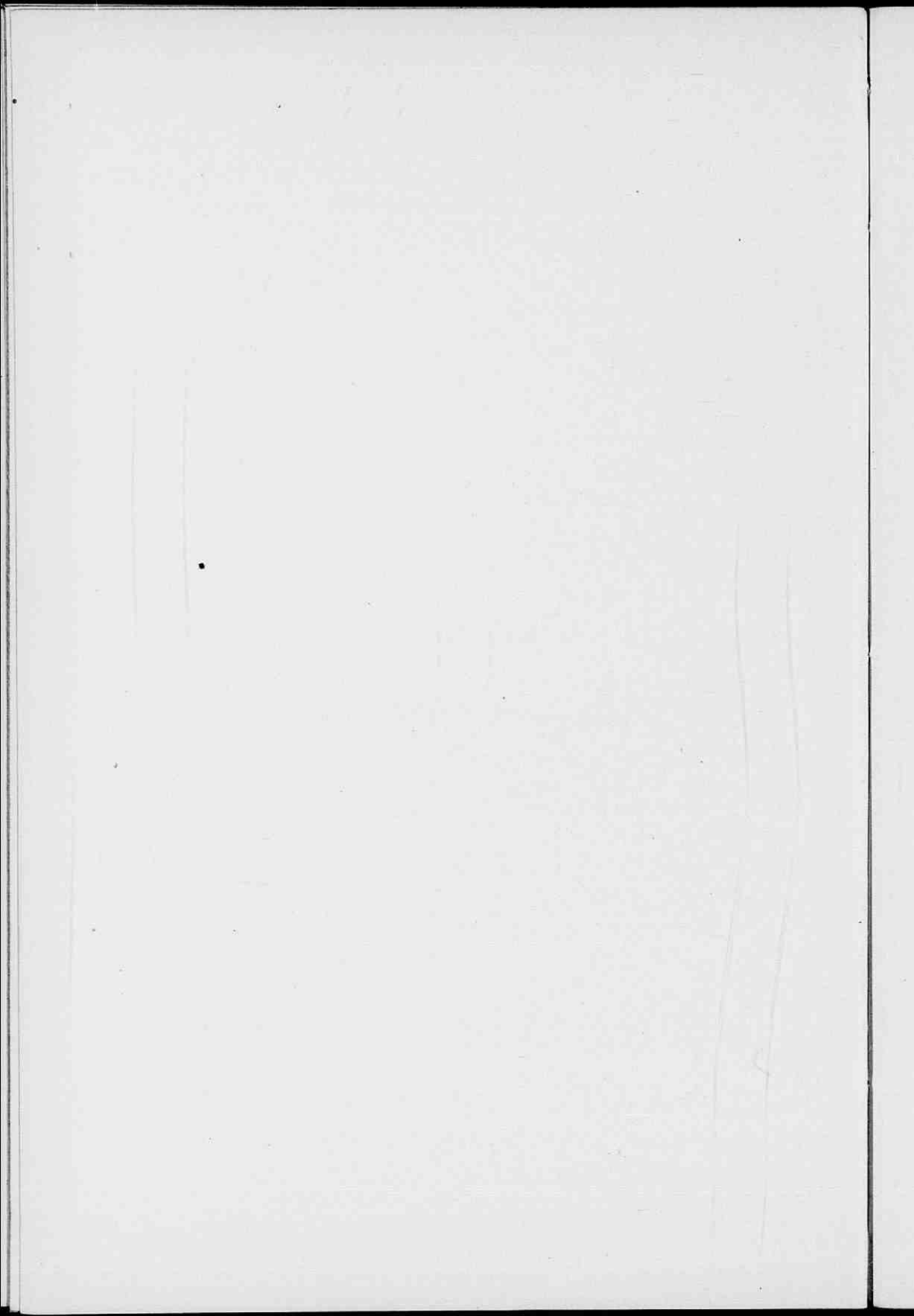
II.

Als formule van curangine moet worden aangenomen



III.

Het steriliseeren van iodoform geschiedt het best in koolzuuratmosfeer.



STELLINGEN.

I.

Curangine is één stof.

II.

Als formule van curangine moet worden aangenomen



III.

Het steriliseeren van iodoform geschiedt het best in koolzuuratmosferafeer.

IV.

Tot het desinfecteeren van vertrekken verdient de methode met formaldehyde de voorkeur boven alle andere.

V.

De reductie van FEHLING's proefvocht, die men waarneemt bij rietsuiker, is niet geheel toe te schrijven aan onzuiverheden.

VI.

Voor het opsporen van alkaloiden bij een gerechtelijk onderzoek verdient de methode van KIPPENBERGER de meeste aanbeveling.

VII.

Voor het opstijgen van het water in hooge boomen is een voldoende verklaring te geven.

VIII.

Er zijn Angiospermen, waarbij de bevruchting plaats heeft door spermatozoiden.

IX.

Ten onrechte wordt phloroglucine aangemerkt als een plantenbestanddeel.

*Lein, p. 111, H. C.
Brosch, Ann. Chem. 1852*

X.

De kern der aarde is vloeibaar.

XI.

De Pharmacopee behoorde voor digitalispraeparaten een waardebeplating te geven.

XII.

De grenzen, die de Pharmacopee aangeeft voor het ijzergehalte van Sol. chlor. ferr., zijn veel te ruim genomen.

XIII.

Het gebruik van salicylzuur als conservatiemiddel voor voedingsmiddelen moet worden afgekeurd.

XIV.

De aanwezigheid van fluorophore atoomgroepen in organische verbindingen is niet voldoende om fluorescentie te veroorzaken.

XV.

Als indicatoren bij het titreeren van zuren en basen verdienen electrometers aanbeveling.

XVI.

Het ware wenschelijk, de eischen voor het candidaatsexamen in de artseneijbereidkunde gelijk te stellen met die voor het candidaatsexamen in de plant- en dierkunde.

