



Over ocimeen en myrceen: eene bijdrage tot de kennis van de aliphatische terpenen

<https://hdl.handle.net/1874/254786>

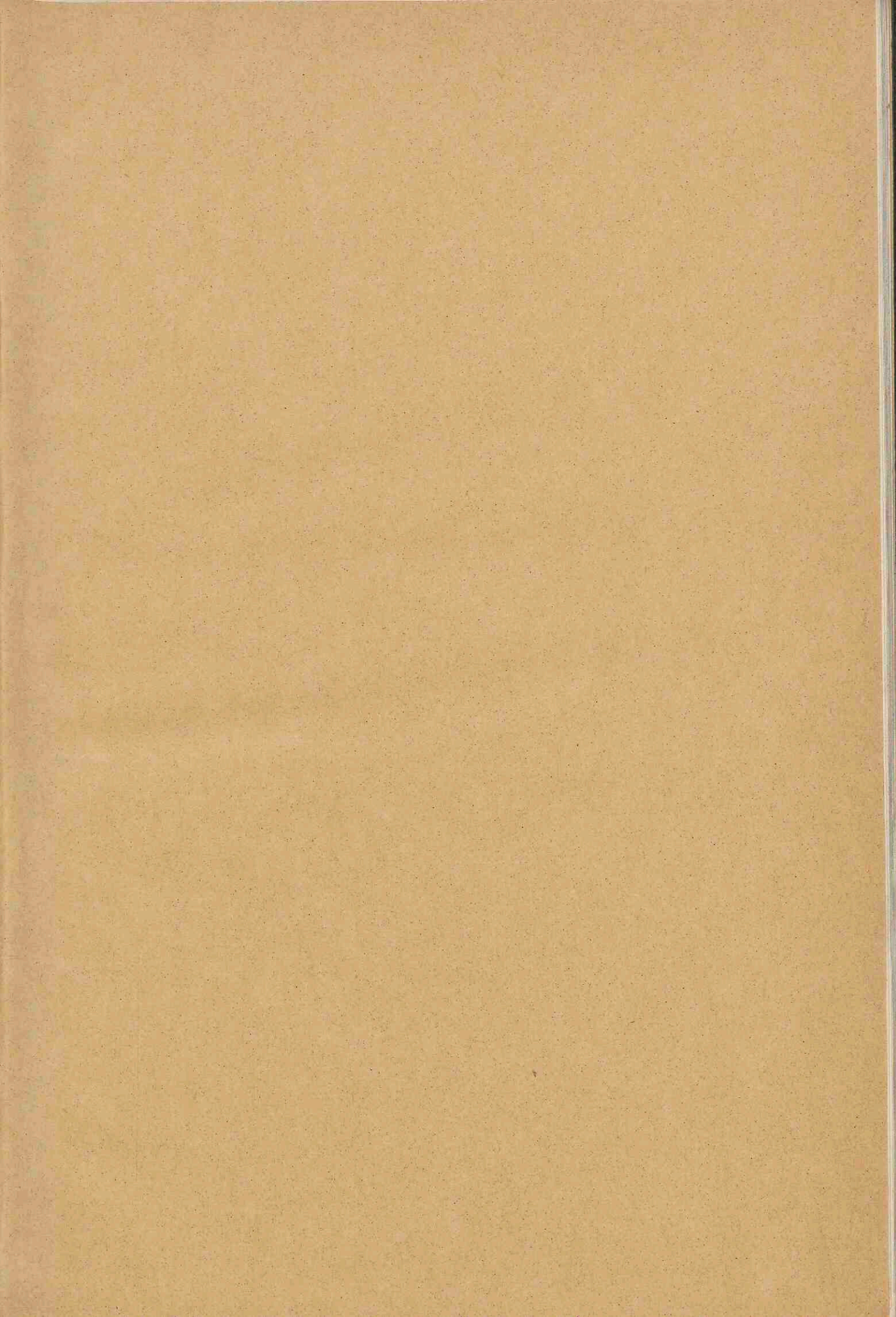
H. 4^o 192.

Phys. 22 Dec. 19

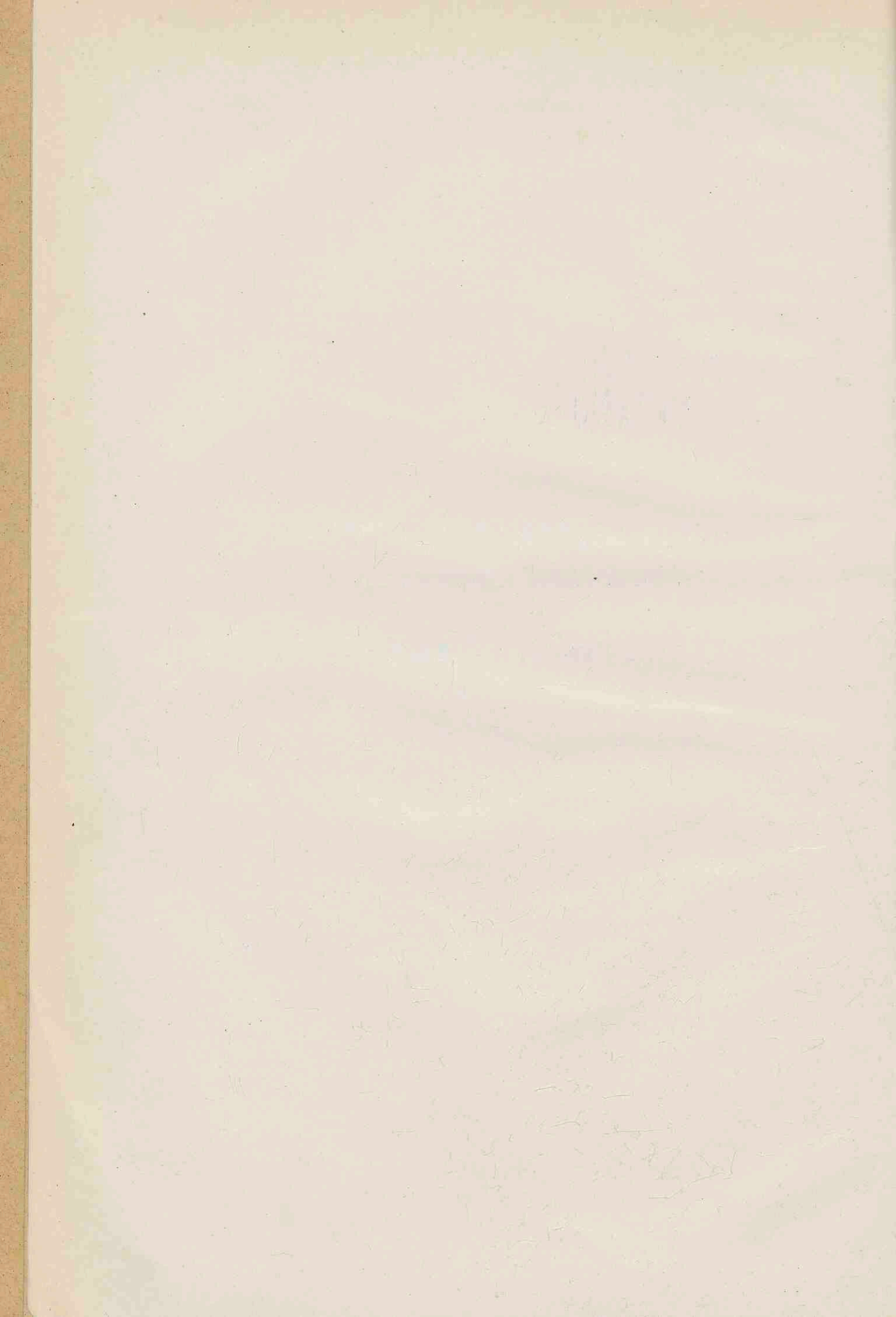
OVER OCIMEEN EN MYRCEEN
EENE BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE
ALIPHATISCHE TERPENEN

C. J. ENKLAAR

ss.
recht



OVER OCIMEEN EN MYRCEEN
EENE BIJDRAGE TOT DE KENNIS
VAN DE
ALPHATISCHE TERPENEN



Diss. Utrecht 1905

OVER OCIMEEN EN MYRCEEN
EENE BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE
ALPHATISCHE TERPENEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACTHICING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. F. A. F. C. WENT

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 22 December 1905 des namiddags te 4 uur

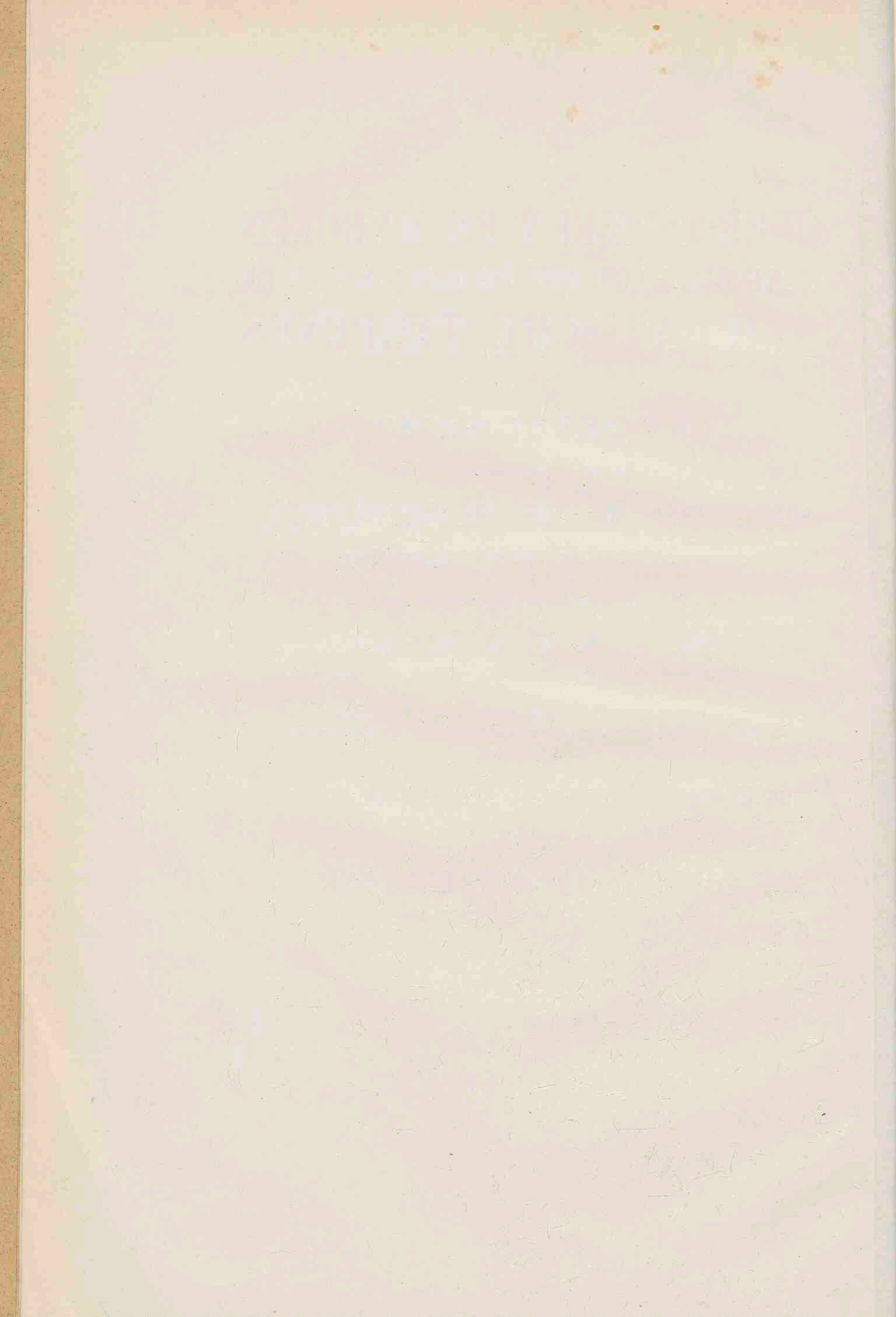
DOOR

CORNELIS JACOBUS ENKLAAR

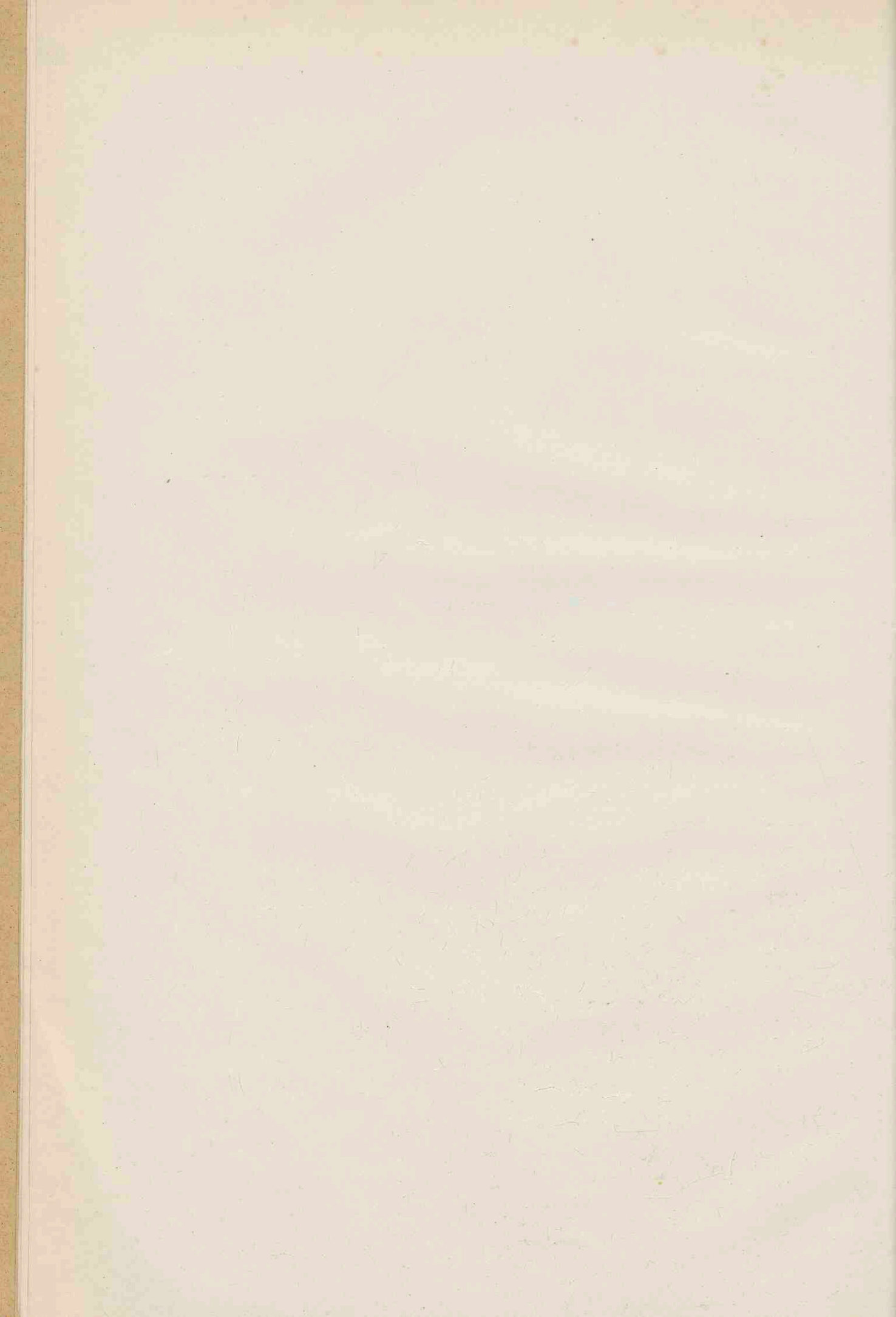
GEBOREN TE HEERENVLEEN

EPE
A. HOOIBERG
1905





AAN MIJNE OUDERS.



Nu met het voltooiën van mijn proefschrift het einde mijner academische loopbaan bereikt is, rust op mij de aangename verplichting, mijn dank te betuigen aan alle Hoogleraren en Oud-Hoogleraren van de Leidsche en Utrechtsche Hoogeschool, die tot mijne wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

De wetenschappelijke grondslagen, die ik aan de Hoogleraren der Leidsche wis- en natuurkundige faculteit te danken heb, waren van groote beteekenis voor mijne verdere studie.

Van de Utrechtsche Hoogleraren dank ik in het bijzonder u, hooggeleerde van Romburgh, hooggeachte promotor, die mij welwillend een belangwekkend onderwerp voor dit proefschrift verschaftet in het ocimeen, door u zelf uit de plant afgescheiden en gezuiverd, en mij uw zeer gewaardeerden steun geeft bij de bewerking van dit proefschrift. Ook mijne werkzaamheid als uw assistent is voor mij in hooge mate leerzaam geweest.

INHOUD.

INLEIDING	1
AFDEELING I. UITKOMSTEN VAN VROEGERE ONDERZOEKINGEN OVER ALIPHATISCHE TERPENEN	5
HOOFDSTUK I. Overzicht der litteratuur	5
1. Het anhydro-geraniol en anhydro-linaloöl	5
2. De ontdekking van het myrceen door Power en Kleber	6
3. Latere waarnemingen betreffende het voorkomen van olefinische terpenen	8
4. Onderzoek van Harries over de polymerisatie van het myrceen	9
5. Barbier's proeven over de hydrateering van het myrceen	10
6. Semmler's onderzoek over het myrceen	11
7. Over het ocimeen. Voorkomen en ontdekking. Eigenschappen. Verskil en overeenkomst met het myrceen	13
AFDEELING II. EIGEN ONDERZOEK VAN DE ALIPHATISCHE TERPENEN	17
HOOFDSTUK II. Methoden en gang van het onderzoek	17
HOOFDSTUK III. Bereiding en zuivering der uitgangproducten	20
HOOFDSTUK IV. De hydreeing van ocimeen en myrceen	26
1. Methoden en beginselen van hydreeing	26
2. De hydreeing toegepast op ocimeen en myrceen	29
HOOFDSTUK V. De oxydatie van ocimeen en dihydro-ocimeen	43
1. De onderzoekingen van Wagner over oxydatie met permanganaat	43
2. Oxydatie van aliphatische terpeenderivaten door Tiemann en Semmler	44

3. Oxydaties met waterige kaliumpermanganaatoplossing van ocimeen en dihydro-ocimeen	46
4. Oxydatie van ocimeen met kaliumpermanganaat in acetoplossing	48
HOOFDSTUK VI. Afleiding der structuurformules van ocimeen en dihydro-ocimeen en bevestiging van die van het myrceen	52
HOOFDSTUK VII. De hydratatie van myrceen en ocimeen .	57
1. Bereiding van het myrcenol	57
2. Nadere bespreking der verschillende opvattingen van den aard van myrcenol en linalool	59
3. Eigen onderzoek betreffende de identiteitsquaestie van linalool en myrcenol en de optische activiteit van linalool	64
4. Bereiding van het ocimenol en zijn urethaan	74
HOOFDSTUK VIII. Het verband tusschen het ocimeen en zijn isomeer	79
HOOFDSTUK IX. De verkregen uitkomsten	94

INLEIDING.

De laatste decennieën zijn voor het onderzoek der terpenen en camphers ongemeen vruchtbaar geweest. Thans, nadat bijna twintig jaren tal van bekwame scheikundigen hunne beste krachten gegeven hebben, om de groote experimenteele moeilijkheden te overwinnen, die dit gebied langen tijd ontoegankelijk gemaakt hadden, schijnt eindelijk de tijd gekomen, waarop de structuur der belangrijkste terpenen en camphers als opgehelderd kan beschouwd worden, hunne wederzijdsche betrekkingen blootgelegd zijn en een overzicht over de geheele groep mogelijk wordt.

Gelijk steeds bij voortgezet natuuronderzoek, bleek ook hier eene rijke verscheidenheid te bestaan.

De oude, eenvoudige opvatting van Kékulé, dat alle terpenen en camphers derivaten waren van het cymol, moest men spoedig laten varen.

Naast de derivaten van het para-methylisopropylbenzol, kennen we thans terpenen afgeleid van het meta-methylisopropylbenzol; naast de monocyclische terpenen zijn verscheidene bicyclische bekend, die den vijfkring, den vierring of den driering combineeren met den zeskring. De belangrijkste stoffen der groep, het pineen en de campher behooren tot de laatste.

Eindelijk, en wel eerst voor weinige jaren, is er eene klasse gevonden van terpenen en camphers, die in het geheel geen gesloten koolstofring bezitten en dus tot de

vetreeks behooren, daarom aliphatische of olefinische genaamd; zij vertoonen in hunne structuur eene nauwe verwantschap met de cyclische terpenen en camphers, waarin zij o. a. gemakkelijk kunnen overgaan.

Ofschoon deze stoffen nog slechts korten tijd bekend zijn, bestaat er over hen reeds een belangrijke litteratuur. Nauwelijks toch was gelijktijdig door Semmler ¹⁾ en in het laboratorium der firma Schimmel & Co. te Leipzig het aldehyde citraal (geraniaal) gevonden in de citroenolie, of het bleek, dat zoowel dit citraal als de alcoholen geraniol en linaloöl belangrijke, veel verspreide bestanddeelen van aetherische oliën waren. De linaloë-olie en de corianderolie bleken nagenoeg geheel te bestaan uit den zuiveren alcohol linaloöl, de Indische geraniumolie uit geraniol ²⁾, terwijl in andere aetherische oliën vooral het linaloöl niet zeldzaam voorkwam.

Het snelst echter geraakte de chemie dezer stoffen tot ontwikkeling, toen het bleek, dat zij van veel belang waren voor fabriekmatige bereiding der reukstoffen. De stoffen, die aan de roos haar geur schenken, zijn grotendeels aliphatische terpeenderivaten (rhodinol, citronellol en geraniol), de oranjebloesemolie bestaat bijna uitsluitend uit de aliphatische terpeenalcoholen geraniol, linaloöl en nerol; eene gewichtige rol spelen deze alcoholen ook in de samengestelde mengsels, waarmede men in de laatste jaren verschillende bloemengeuren heeft weten na te bootsen.

Zeer bekend is het onderzoek van Tiemann en Krüger ³⁾ over de viooltjesreukstof, dat leidde tot de bereiding van het jonon; eene stof, die het iron van de viooltjes zeer nabij komt.

Van even groote wetenschappelijke waarde is zeker de reeks onderzoekingen, waarmede Tiemann ⁴⁾ in gemeenschap met Semmler de structuur van citraal, gera-

¹⁾ Ber. **23**, 2965 (1890) en **24**, 201 (1891).

²⁾ Semmler, Ber. **23**, 1098 (1890).

³⁾ Ber. **26**, 2691 (1893).

⁴⁾ Ber. **28**, 2126 (1895).

niol en linaloöl ophelderde, welke onderzoekingen door de synthese ervan bekroond werden.

Onze kennis van de aliphatische terpenen zelve is echter heel wat minder ver gevorderd dan die der alcoholen en aldehyden. Het eerste aliphatische terpeen, dat bekend werd, was het anhydro-geraniol, dat Semmler uit geraniol bereidde ¹⁾. Het komt niet in de natuur voor en is niet nader onderzocht, zoodat het tot nu toe van weinig beteekenis was voor onze kennis van de aliphatische terpenen.

Eenige jaren later hebben Power en Kleber ²⁾ in de Bay-olie een natuurlijk voorkomend aliphatisch terpeen gevonden, het myrceen, en zijne eigenschappen beschreven; sinds dien tijd is het myrceen nog in eenige andere planten aangetroffen en het voorwerp geweest van enkele onderzoekingen. Meerdere olefinische terpenen zijn niet bekend geworden, totdat in 1899 prof. v. Romburgh ³⁾ te Buitenzorg een terpeen vond, het ocimeen, verschillend van myrceen en van aliphatisch karakter.

Het onderzoek van dit terpeen, begonnen te Buitenzorg, stond in het Universiteitslaboratorium te Utrecht hervat te worden, toen mij het voorrecht te beurt viel, deze stof als onderwerp voor mijn proefschrift te mogen nemen.

Mijn onderzoek, aanvankelijk alleen het ocimeen betreffend, moest spoedig uitgebreid worden tot de aliphatische terpenen in het algemeen, in het bijzonder tot het myrceen, en gaf met het oog op het laatste enkele nieuwe uitkomsten en eenig verschil met de resultaten van vorige onderzoekers, hetwelk van overwegend belang bleek te zijn voor het verdere onderzoek.

Voordat ik hieromtrent in bijzonderheden treed, geef ik in het volgende een overzicht van hetgeen op dit gebied reeds bekend was.

Verleidelijk ware het, om naast de bespreking der

¹⁾ Ber. 24, 682 (1891).

²⁾ Pharm. Rundschau (New-York) 1895, No. 13.

³⁾ Verslag v. 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, 1899 p. 48 en Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen Jan. 1901.

zuiver scheikundige eigenschappen iets mede te deelen over de beteekenis der aliphatische terpeengroep voor de plantenfysiologie. Indien de voortekenen niet zeer bedriegen, zullen wij door de kennis van deze stoffen het belangrijke vraagstuk van de vorming der aetherische oliën in de plant een stap nader bij zijn oplossing kunnen brengen. Alle tot nu toe bekende aliphatische terpeenderivaten toch kunnen opgebouwd worden uit stoffen, die in nauw verband staan met de suikers en uit deze gemakkelijk ontstaan door katalytische invloeden: nl. laevulinezuur, aceton ¹⁾ en aethylalcohol. ²⁾ Het tusschenproduct op den weg der synthese zou het onverzadigde keton methylheptonon zijn, dat inderdaad de aliphatische terpeenderivaten in de plant bijna altijd vergezelt, en ook het uitgangproduct is geworden voor de in het laboratorium uitgevoerde syntheses.

Verder is eene der meest karakteristieke eigenschappen der aliphatische terpeenderivaten, dat zij onder den invloed van katalysatoren gemakkelijk in cyclische terpeenderivaten overgaan. Hunne eigenaardige, voor alle gelijke koolstofvertakking is de oorzaak, dat deze ringsluitingen tot allerlei producten kunnen voeren.

Kan deze eigenschap het den onderzoeker in het laboratorium lastig genoeg maken, daar zij zich vaak op ongewenschte wijze openbaart; de plant met haar talrijke katalysatoren zal juist hieraan het vermogen ontleenen, om uit een enkel aliphatisch terpeenderivaat eene groote verscheidenheid cyclische terpenen en terpeenderivaten te vormen.

Doch dit zijn alle vragen voor de toekomst. Voorloopig dient onze kennis van de aliphatische terpeengroep belangrijk uitgebreid te worden.

Wat de terpenen van deze groep betreft, is hiervoor in dit proefschrift eene bijdrage geleverd.

¹⁾ Prof. v. Romburgh constateerde het eerst het voorkomen van aceton in de plant.

²⁾ Tiemann en Semmler, Ber. **28**, 2126 en 2134 (1895).

AFDEELING I.

Uitkomsten van vroegere onderzoekingen
over aliphatische terpenen.

HOOFDSTUK I.

Overzicht der Litteratuur.

1. Het anhydro-geraniol en anhydro-linaloöl.

Semmler ¹⁾ is de eerste geweest, die olefinische terpenen beschreven heeft. Uit den alcohol geraniol bereidde hij door verhitting met kaliumhydrosulphaat een nieuw terpeen, dat na zuivering de volgende constanten had:

n_{d20}	spec. gew. ₂₀	kpt.
1.488	0.823	173°—176°

Uit deze constanten vond hij voor de moleculaire refractie 47,23, terwijl de berekende waarde voor $C_{10}H_{16}$ met drie dubbele bindingen 47,12 is (volgens de formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$ van Lorentz-Lorenz).

Het lage spec. gewicht van het anhydro-geraniol pleitte verder voor de aanwezigheid van een open keten. Bij reduc-

¹⁾ Ber. 24, 682 (1891).

tie ontstond een koolwaterstof $C_{10}H_{22}$ en bij de bromering wees het aantal opgenomen broomatomen op drie dubbele bindingen. Nadere opgaven over de wijze van reductie en de beschrijving van het lichaam $C_{10}H_{22}$ ontbreken.

In het vervolg van zijne mededeeling zegt Semmler, dat hij de bereide stoffen eerst uit kristallijne dubbelverbindingen zal afscheiden, om de physische en chemische eigenschappen van deze interessante groep koolwaterstoffen vast te kunnen stellen, waarmede hij zegt zich nog bezig te houden. Tot op heden toe, d. i. na verloop van veertien jaren, is deze aanvulling nog niet verschenen.

In dezelfde verhandeling deelt Semmler mede, dat ook uit linaloöl en coriandrol op deze wijze olefinische terpenen ontstaan, die als anhydro-linaloöl in de litteratuur bekend zijn.

2. De ontdekking van het myrceen door POWER en KLEBER ¹⁾.

De Bay-olie, die in West-Indië gewonnen wordt door de distillatie van de bladeren van den Bayboom (*Myrcia acris* D.C.) en in de Amerikaansche Pharmacopee opgenomen is, zou bevatten, volgens een onderzoek van Mittmann ²⁾, de terpenen pineen en dipenteen, een diterpeen, verder eugenol en methyleugenol.

Volgens deze Pharmacopee moest de Bay-olie helder oplossen in eene gelijke hoeveelheid alcohol; dit bleek echter gewoonlijk niet het geval te zijn, terwijl, zooals Power en Kleber opmerken, deze verminderde oplosbaarheid geen verband hield met de constanten der olie, en zelfs versch gedistilleerde olie wel helder oploste, maar na eenigen tijd staan dit niet meer deed.

Een en ander was voor hen aanleiding om de Bay-olie opnieuw te onderzoeken, waarbij bleek, dat er een terpeen in aanwezig was, dat deze eigenaardigheden veroorzaakte en tevens Mittmann op een dwaalspoor gebracht had.

¹⁾ Pharm. Rundschau (New York) 1895, No. 18.

²⁾ Archiv. der Pharm. 227, 529—548 (1889).

Dit terpeen was het myrceen, dat, als men onder gewone drukking fractioneerde, overging in het gevonden diterpeen, terwijl pineen niet in de olie aanwezig bleek te zijn. Distilleerden Power en Kleber de myrceenfractie in vacuo, dan liet het myrceen na weinige fractionneeringen zich gemakkelijk zuiver winnen, zonder eenige ontleding te ondergaan. Het was eene aangenaam riekende stof, dun vloeibaar, geheel afwijkend van de bekende cyclische terpenen. Bij de constanten:

n_D	spec. gew. ¹⁵	kpt. bij gewone drukking.
1.4673	0.8018	167°

valt het lage spec. gewicht in het oog. Brühl ¹⁾ had ook bij het diallyl een aanmerkelijk lager spec. gew. gevonden dan bij zijn cyclisch isomeer, het tetrahydrobenzol (0,688 en 0,812).

Daar het spec. gew. van de cyclische terpenen (0,840—0,860) ook belangrijk hooger is dan het hier waargenomene, meenen Power en Kleber eene open keten in het myrceen te moeten aannemen, waarop ook de gevonden moleculaire refractie wijst.

Gevonden: MR = 47.10,

berekend: MR = 46.94

voor $C_{10}H_{16}$ met drie dubbele bindingen volgens de getallen van Conrady ²⁾.

Zeer opmerkelijk was de groote veranderlijkheid van het myrceen. Bij distillatie onder gewone drukking polymeriseerde het; hetzelfde geschiedde bij de gewone temperatuur, en veel sneller nog door de werking van licht en lucht, zoodat vaak de oorspronkelijke beweeglijke vloeistof na ééne week staan in eene dikke olie veranderd was.

Gekristalliseerde derivaten werden van het myrceen niet verkregen, want door allerlei chemische agentia trad ook polymerisatie op; de hoeveelheid broom, die er door opgenomen kon worden, wees echter op de aanwezigheid van drie dubbele bindingen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 250 (1894).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210 (1887).

In de hoop een alcohol $C_{10}H_{18}O$ uit het myrceen te zullen verkrijgen, onderwierpen Power en Kleber dit volgens de methode van Bertram ¹⁾ aan de inwerking van verdund zwavelzuur in ijsazijnoplossing. Naast dipenteen werd een alcohol verkregen, dien zij wegens zijn reuk voor linaloöl hielden; terwijl ook bij oxydatie met chroomzuurmengsel citraal ontstond, dat herkend werd aan het gekristalliseerde citryl- β -naphthocinchoninezuur naar de methode van Doebner ²⁾. Onder gelijke omstandigheden levert linaloöl eveneens citraal. Permanganaat werd door het myrceen snel ontkleurd, waarbij een weinig barnsteen-zuur ontstond.

3. Latere waarnemingen betreffende het voorkomen van olefinische terpenen.

Het myrceen werd eenigen tijd later door Power en Kleber ³⁾ nog gevonden in de aetherische olie van de bladeren van den Sassafrasboom. Eenige jaren later deelde Barbier ⁴⁾ mede, dat het myrceen in de aetherische olie van *Lippia citriodora* zoude voorkomen.

Verder was er nog eene opgave van Chapman ⁵⁾, dat de hopolie een olefinisch terpeen zou bevatten. Terwijl eerst, op grond van analyses, dit terpeen beschreven werd als te bestaan uit een mengsel van twee koolwaterstoffen $C_{10}H_{16}$ en $C_{10}H_{18}$, in geringe hoeveelheid aanwezig, isoleerde hij later ⁶⁾ een terpeen van de constanten van het myrceen en in reuk en chemisch gedrag daarmee overeenkomend. Chapman meende dus, dat de hopolie myrceen bevatte. Ook maakte hij uit zijn terpeen een alcohol $C_{10}H_{18}O$ van den reuk van het linaloöl.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **49**, 1 (1894). Zie ook: Wallach en Walker, Ann. **271**, 285 (1892).

²⁾ Ber. **27**, 352 (1894).

³⁾ Pharm. Review (1896), I. Centralbl. (1897) II, 42.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **25**, 691 (1901).

⁵⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans, **67**, 54 (1895).

⁶⁾ Journ. of the Chem. Soc. Trans, **83**, 505 (1903).

Gildemeister ¹⁾ heeft eindelijk bij de Smyrnasche Origanumolie eveneens een voorloop gevonden met een laag spec. gewicht en het kookpunt van het pineen; een feit, waarop hij niet nader is ingegaan.

Het myrceen bleef dus het eenige bekende aliphatische terpeen, totdat in 1899 v. Romburgh het ocimeen vond, waarop ik later uitvoerig hoop terug te komen.

4. Onderzoek van HARRIES over de polymerisatie van het myrceen.

Toen Harries het caoutchouc-molecuul met salpeterigzuur gesplitst had in diterpenen, die met dit zuur nitrieten gaven, meende hij, dat het myrceen met de caoutchouc in nauw verband stond, en wel dat het de moederstof ervan zou zijn.

Hij bestudeerde ²⁾ nu de polymerisatie van het myrceen. Hij verhitte dit in toegesmolten buizen op 300°; onder de polymerisatieproducten onderscheidde hij, naast eene kleine hoeveelheid terpeen, in vacuo al en niet distilleerbare polyterpenen. De eerste waren diterpenen, gaven nitrieten, geheel overeenkomende met de nitrieten van de caoutchouc, (misschien daarmede identiek); de tweede bezaten hooger moleculair gewicht en geleken op caoutchouc, „behoudens hunne physische eigenschappen”; zij gaven ook nitrieten, van andere samenstelling echter. Geen ander terpeen dan myrceen gaf zulke diterpenen, door nitrieten gekarakteriseerd. Men vermoedde toen, dat de caoutchouc een open keten had.

Na de oxydatie van de caoutchouc met ozoon is Harries van deze opvattingen teruggekomen, daar het ontstaan van enkel laevulinealdehyde een dimethylcyclo-octadiëen als grondstof van de caoutchouc volgens hem waarschijnlijk maakte.

¹⁾ Arch. Pharm. 233, 182 (1895).

²⁾ Ber. 35, 3256 (1902).

5. BARBIER's proeven over de hydrateering van het myrceen.

Barbier ¹⁾ heeft aanstoot genomen aan de opgave van Power en Kleber, dat de alcohol uit myrceen linaloöl zou zijn, en zulks op grond van door hem gevonden verschillen in de kookpunten van den alcohol uit myrceen (myrceenol) en linaloöl.

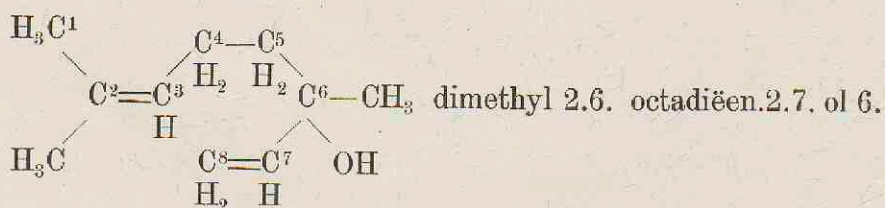
Hij bereidde eene groote hoeveelheid van het myrceenol; de daarvoor gevonden constanten weken af van die van het linaloöl.

	n_D	spec. gew. _{14.5}	kpt. bij 10 m.M.
myrceenol	1.44787	0.9012	99°—101°
linaloöl	1.4629	0.872	86°—88°

Het myrceenol polymeriseerde zich in korten tijd, wat het linaloöl niet doet.

Bij oxydatie met chroomzuurmengsel geeft Barbier op geen citraal verkregen te hebben, zooals Power en Kleber, maar een ander aldehyde, dat een semicarbazon gaf van het smpt 195°—196°, terwijl citraalsemicarbazon bij 135° smelt. Hij meent op grond hiervan, dat myrceenol een geheel andere alcohol is als linaloöl, en zoekt door oxydatie de structuur van het eerstgenoemde te bepalen.

Met chroomzuurmengsel verkrijgt hij, behalve het boven vermeldde aldehyde, aceton en laevulinezuur; met kaliumpermanganaat en chroomzuur achtereenvolgens oxydeerend, laevulinezuur, barnsteen- en aceton. Uit het verkrijgen van deze oxydatieproducten, zoowel als uit de omstandigheid, dat myrceenol met azijnzuuranhydride myrceen regeneereert, besluit hij voor het myrceenol tot de formule:

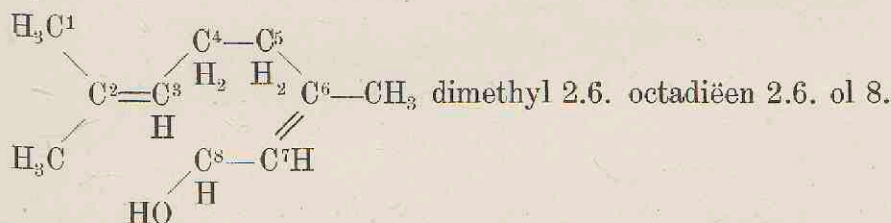


¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 25, 687 (1901).

welke formule reeds door Tiemann en Semmler ¹⁾ aan het linaloöl toegekend was. Barbier spreekt dan de meening uit, dat deze formule van het linaloöl herzien moet worden, omdat de optische activiteit van dezen alcohol niet afdoende bewezen zou zijn.

Ten einde dit nader te onderzoeken bereidt hij ²⁾ uit racemisch linaloöl (uit geraniol verkregen) volgens de methode van Stephan ³⁾ het barnsteenzure esterzout en slaagt er in eene schimmelcultuur tot ontwikkeling te brengen in de oplossing van dit linaloölderivaat. Daarna regeneerde hij het linaloöl, waarvan een groot deel verdwenen was, en onderzocht nu, of het verkregen linaloöl al of niet actief was. Dit bleek niet het geval te zijn. Barbier vermoedt daarom, dat het linaloöl inactief is, en dat bijmengingen de activiteit veroorzaken (Stephan ⁴⁾ toonde terpineol aan).

Het linaloöl zou nu volgens hem dezelfde formule moeten verkrijgen als het geraniol, en daarmede stereo-isomeer zijn:



Het ontstaan van het aldehyde citraal, zoowel uit linaloöl als uit geraniol, zou volgens deze formule te verklaren zijn, niet volgens die van Tiemann en Semmler.

6. SEMMLER'S onderzoek over het myrceen.

Het onderzoek van Semmler ⁵⁾ bracht eene nieuwe eigenschap van het myrceen aan het licht. Het terpeen

¹⁾ Ber. **28**, 2126 (1895).

²⁾ Bull. Soc. Chim. **25**, 828 (1901).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **60**, 244 (1899).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. **60**, 244 (1899).

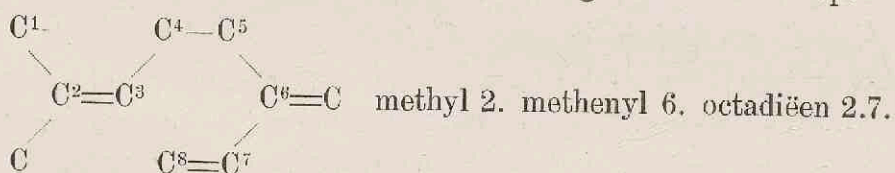
⁵⁾ Ber. **34**, 3122 (1901).

nam nl., onder den invloed van kokenden alcohol (aethyl- of amyralcohol) en natrium, twee atomen waterstof op en ging over in dihydromyrceen. Kort te voren had Semmler ¹⁾ bij een onderzoek over de hydreeing in de terpeenreeks aangetoond, dat op deze wijze alleen de terpenen gehydreerd werden, die twee dubbele bindingen in 1—3 stand hadden, een zoogenaamd geconjugeerd systeem ²⁾ vormden; bij de additie worden de H's eindstandig geplaatst en verspringt eene dubbele binding aldus:

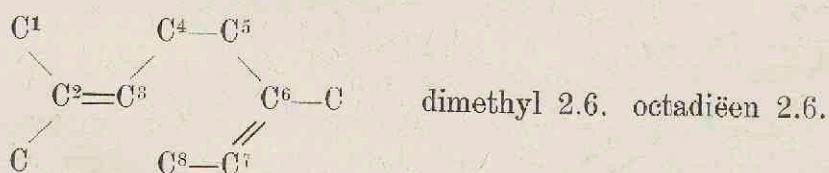


Bij de cyclische terpenen had Semmler aangetoond, dat dit beginsel overeenstemde met de bekende structuur dier terpenen; alleen het phellandreen bezat een geconjugeerd systeem en was dan ook het eenige terpeen, dat zich aldus liet hydreeen. Tevens wees Semmler er op, dat men zoo iets meer te weten kon komen aangaande de plaats der dubbele bindingen, en wel of deze den 1—3 stand innamen al dan niet.

Het myrceen gaf nu een dihydromyrceen en in verband met het ontstaan van barnsteenzuur bij de oxydatie, stelde Semmler voor het myrceen de volgende formule op:



en voor het dihydromyrceen:



welke bevestigd wordt door het ontstaan van laevulinezuur bij de oxydatie met permanganaat van dit laatste.

¹⁾ Ber. 36, 1033 (1903).

²⁾ Thiele, Ann. 306, 94 (1899).

Hij merkte tevens op, dat het myrceen niet zoo veranderlijk was als Power en Kleber opgaven; hij distilleerde het onder gewone drukking en vond het kookpunt 171° — 172° . Dan diende hij Barbier van antwoord op diens publicatie. Zijn proeven herhalend, zoowel als die van Power en Kleber over het myrcenol ¹⁾, vond hij, dat niet ééne enkelvoudige stof ontstond bij de hydratatie van het myrceen, maar dat het myrcenol reeds gedeeltelijk geïnverteerd ²⁾ was. Hiermede stemde overeen het hooge spec. gewicht van het myrcenol en de te lage moleculaire refractie.

Semmler meende, dat door Power's proeven althans dit bewezen was, dat citraal ontstond, wanneer de verkregen alcohol met chroomzuur geoxydeerd werd.

Hij hield dus zijne linaloölformule staande; meenend, dat, evenals vroeger, nadere proeven wel licht zouden verschaffen over de publicatie van Barbier.

7. Over het ocimeen.

Voorkomen en ontdekking ³⁾.

In den Cultuurtuin te Buitenzorg werden een drietal variëteiten van *Ocimum Basilicum* L. gekweekt, die volgens de systematici botanisch te weinig verschilden, om er verschillende soorten van te maken, echter aetherische oliën gaven van geheel verschillende samenstelling. De inlanders gaven aan deze soorten de namen selasih itam, selasih hidjau en selasih mekah (of S. besar).

Deze laatste variëteit leverde aan v. Romburgh eene aetherische olie, waarvan de hoeveelheid (0,18—0,37 pct.) afwisselde, vermoedelijk in verband met den leeftijd van de plant en misschien ook eenigszins met den duur der distillatie. In het distillatiewater kon de aanwezigheid

¹⁾ Barbier geeft op, dat de hydratatie van het myrceen voordeelijker bij kamertemperatuur geschiedde. P. en K. werkten bij 40° .

²⁾ Onder invertieren wordt hier door Semmler verstaan overgaan in cyclische producten.

³⁾ L. c.

van methylalcohol aangetoond worden. De constanten der olie varieerden nog al:

spec. gew. ₂₆	linksdraaiing in een buis van 200 m.M.
0.890—0.940	22°—36°

De olie rook sterk naar eugenol, welke stof door schudden met verdunde natronloog verwijderd kon worden. Het eugenolgehalte bedroeg 30—46 %. De overblijvende vloeistof bleek nu in hoofdzaak te bestaan uit twee koolwaterstoffen, waarvan de ééne, bij 250° kokende, waarschijnlijk een sesquiterpeen was, het lager kokende bestanddeel een terpeen bleek te zijn, dat bij de gewone drukking tijdens de distillatie overging in een ander hooger kokend terpeen. Geschiedde de distillatie onder verminderde drukking, dan kreeg v. Romburgh als hoofdproduct eene aangenaam riekende, optisch inactieve vloeistof, die bij 21 m.M. bij 73° kookte. Dit terpeen — de analyse en de dampdichtheidsbepaling volgens Hofmann wezen op de formule $C_{10}H_{16}$ — verschillend van alle andere bekende terpenen, werd door hem ocimeen genoemd.

Eigenschaften.

Het aldus verkregen ocimeen had de volgende constanten:

spec. gew. ₁₅	spec. gew. ₂₂	n_d
0.801	0.794	1.4861

Zuurstof werd door het ocimeen snel geabsorbeerd onder vorming van harsachtige producten. Bij verhitting onder gewone drukking steeg het kookpunt, dat eerst bij 176°—178° lag, geleidelijk, en na een paar uur koken met een opstaanden koeler in een koolzuurstroom, verkreeg v. Romburgh een bij de gewone drukking bij 190° kokende vloeistof, welke iets hooger soortelijk gewicht had en sterker lichtbrekend was ($n_d = 1,5361$ bij voorloopige bepaling).

Verschil en overeenkomst met het myrceen.

Het gedrag van het ocimeen deed v. Romburgh levendig denken aan dat van het myrceen; hij vermoedde

daarom met een olefinisch terpeen te doen te hebben. Identiek met het myrceen was het terpeen echter niet, want van de constanten was de brekingsindex veel grooter.

Bovendien absorbeerde het myrceen geen zuurstof, waarvan v. Romburgh zich overtuigde. Hij merkte van het myrceen tevens op, dat dit zich bij hem niet polymeriseerde in eenige maanden tijds.

Chapman ¹⁾ merkte op in zijne verhandeling over de hopolie, dat het ocimeen van v. Romburgh al heel weinig verschilde van het myrceen. Hij meende, dat de zuurstofabsorptie het voornaamste punt van verschil was met het myrceen. Eene proef met het myrceen van de hopolie gaf de uitkomst, dat ook hier zuurstofabsorptie plaats vond; in eene buis boven kwik absorbeerde 1 C.C. myrceen 16 C.C. zuurstof in drie dagen tijds.

Verder meende hij, dat de mededeeling van v. Romburgh over de stabiliteit van het myrceen nadere opgaven vereischte betreffende de omstandigheden van bewaring. Want het myrceen uit de hopolie kon afgesloten van de lucht langen tijd bewaard worden; bij toetreding van lucht echter trad snel verandering op, zooals Power en Kleber ²⁾ en ook Harries ³⁾ vonden en zooals ook bleek uit de welbekende verandering in oplosbaarheid van de Bay-olie bij staan.

Uit eene latere mededeeling van v. Romburgh ⁴⁾ bleek nu, dat het bedoelde niet polymeriseeren betrekking had op eene stof, die in een goed gesloten flesch bewaard werd. Daarentegen constateerde v. Romburgh nogmaals, dat zuiver myrceen geen zuurstof absorbeerde (in één dag tijds slechts fracties van één C.C.); dat dit echter wel het geval was, als het eenigen tijd met zuurstof in aanraking geweest was, ofschoon ook dan nog de absorptie langzamer plaats vond dan bij het ocimeen. Katalytische invloeden schenen hierbij in het spel te zijn, want ook ocimeen ver-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. (1903) 83, 505.

²⁾ Pharm. Rundschau (New York) 1895, No. 13.

³⁾ Ber. 35, 3256 (1902).

⁴⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen. Maart 1904.

toonde somtijds tegenover zuurstof geen absorptie in een kort tijdsverloop.

Eindelijk deelde hij mede, dat reeds de voorloopige uitkomsten van mijn onderzoek de bewijzen geleverd hadden voor het verschil van ocimeen en myrceen. Het ocimeen gaf nl. met natrium en alcohol een dihydro-ocimeen, dat van het door Semmler beschreven dihydromyrceen o. a. verschilde in kookpunt en een gekristalliseerd bromide leverde, terwijl het hydromyrceen met broom een olie had gegeven ¹⁾.

¹⁾ Semmler, Ber. 34, 3122 (1901).

AFDEELING II.

Eigen onderzoek van de aliphatische terpenen.

HOOFDSTUK II.

Methoden en gang van het onderzoek.

Het doel van mijn onderzoek was allereerst het verwerven van eenige meerdere kennis van het ocimeen, zijne eigenschappen en reacties; en verder, om zoo mogelijk te komen tot het opstellen eener structuurformule van deze stof.

Om tot het eerste te geraken werd na eene herhaalde bepaling der constanten en na analyse getracht gekristalliseerde derivaten van het terpeen te maken volgens de methoden, die Wallach in de terpeenchemie heeft ingevoerd (additie van broom, HCl enz.). Het bleek echter spoedig, dat hiermede niets kon bereikt worden, want als reactieproducten verkreeg ik slechts dikvloeibare, sterk gekleurde oliën.

Toen het mij gelukt was van het ocimeen door hydratatie een nieuwen alcohol, het ocimenol, te maken, kon ik zoowel van dezen alcohol, als van het myrcenol gekristalliseerde urethanen verkrijgen, aan wier smeltpunten, in verband met de toepassing der phasenleer op dit gebied, zoowel de alcoholen als de terpenen herkend kunnen worden. Aldus

was ik mede in staat, de gerezen meeningsverschillen over den alcohol myrcenol op te helderen.

Kon nu aldus het verschil tusschen ocimeen en myrceen nogmaals scherp in het licht gesteld worden, over het aantal dubbele bindingen in de beide terpenen, leerden deze urethanen niets. Door de hydreering en de daaropvolgende bromeering van het hydroproduct kon ik evenwel uitmaken, dat zoowel myrceen als ocimeen drie dubbele bindingen bezat en aldus hun aliphatisch karakter bewijzen. Want, terwijl Semmler van het hydromyrceen geen gekristalliseerd bromide verkreeg, gaven bij mij zoowel het dihydroocimeen als het dihydromyrceen gekristalliseerde tetrabromiden, die identiek bleken te zijn. Eindelijk bracht de studie van het uit het ocimeen ontstaande isomeer mij tot de opvatting, dat deze beide stoffen tot elkander in dezelfde betrekking stonden als fumaar- tot maleïnezuur; dat zij derhalve geometrisch isomeer waren.

Uit het isomeer ontstond bij hydreering dezelfde koolwaterstof als uit ocimeen; door behandeling met verdund zwavelzuur in ijsazijnoplossing ging het isomeer weder gedeeltelijk in ocimeen over. Het vinden van een nieuw geval van geometrische isomerie bij een koolwaterstof — het eerste van dien aard waargenomen in de terpeenreeks — was eene niet onbelangrijke bijdrage tot de kennis der geometrische isomerie in het algemeen. Slechts twee gevallen van geometrische isomerie bij een koolwaterstof met zekerheid waren bekend. De verklaring, door Anschütz gegeven, voor de isomerie van het fumaar- en maleïnezuur, kan hier niet toegepast worden; alleen de dubbele binding kan de oorzaak der isomerie zijn.

De aangewezen weg, om het hoofddoel — de structuurbepaling — te bereiken, was de oxydatie met waterige permanganaat-oplossing. De herhaaldelijk uitgevoerde oxydaties gaven echter geen beslissende uitkomsten. Het eenige, dat ik bereikte, was het verkrijgen van eenig inzicht in het werkelijk verloop der oxydatie; en dit, gevoegd bij de inmiddels gepubliceerde onderzoekingen van Harries,

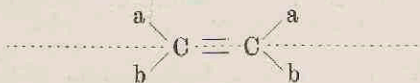
bracht mij tot de overtuiging, dat deze methode hier niet met goed gevolg toegepast kon worden. Door het aanbrengen van eene geringe wijziging kwam ik wel wat verder, zelfs tot eene voorloopige structuurformule; voldoende zekerheid bleef echter ontbreken. Scheen hiermede alle uitzicht op het vinden der structuurformule verloren te gaan, het gelukte mij langs een anderen weg het doel te bereiken.

Tegenover het beginsel van Wagner, dat berust op de totale opheffing der dubbele bindingen door additie van hydroxylgroepen bij de oxydatie, stelde ik een ander, de gedeeltelijke opheffing der dubbele bindingen door waterstof in statu nascendi, die hier, zoowel bij myrceen als bij ocimeen, geschiedde door de aanwezigheid van een geconjugeerd systeem.

Mogen in het algemeen de gevormde hydroproducten geen nader inzicht geven in de structuur, hier was dit wel het geval, toen ik bewijzen kon, dat hydro-ocimeen en hydro-myrceen identiek waren. De bekende koolstofvertakking van het myrceen kon ook bij het ocimeen aangenomen worden.

Identiteit van de producten der hydreeering bleek alleen mogelijk te zijn onder zeer bijzondere voorwaarden. In verband met de eenvoudigste uitkomsten der oxydatie was thans de structuur van beide terpenen en van hunne hydroproducten volkomen bepaald. Eindelijk werden deze formules nog bevestigd door het vinden van het geval van cis- en trans-isomerie bij het ocimeen, hetwelk eene asymmetrische dubbele binding ¹⁾ vereischte, zooals ook werkelijk aanwezig was. De afgeleide formules werden daardoor onafhankelijk gemaakt van de uitkomsten der oxydatie bij het myrceen.

¹⁾ Korthedshalve versta ik hier en in het vervolg onder eene asymmetrische dubbele binding het stelsel, gevormd door de dubbel gebonden koolstofatomen en de vier daaraan gehechte atomen of atoomgroepen, als dit stelsel asymmetrisch is ten opzichte van de verbindingslijn der C atomen, zooals onderstaand schema aangeeft.



HOOFDSTUK III.

Bereiding en zuivering der uitgangproducten.

Het ocimeen werd door mij deels bereid uit de oorspronkelijke olie van *Ocimum Basilicum* L., deels ontving ik het reeds in zuiveren toestand van prof. van Romburgh. Voor de bereiding uit de olie volgde ik het door hem gegeven voorschrift ¹⁾.

De olie, die ik gebruikte, was door v. Romburgh in Mei 1902 gewonnen door uitstoomen van 215 K.G. bladeren; de opbrengst bedroeg 836 C.C. (0,37% van het gewicht der bladeren). Ik vond voor deze olie de volgende constanten:

spec. gew.₂₀ = 0.949. n_d = 1.4894. Draaiing 29°40' links in een 200 m.M. buis.

De olie werd thans met stoom behandeld; ongeveer $\frac{1}{3}$ gedeelte ervan ging gemakkelijk over. Met natronloog van 5% werd het eugenol verwijderd en door fractionneeren in vacuo het sesquiterpeen. De aldus verkregen vlocistof had nog een kleinen voorloop, die naar amylacetaat rook en de jodoformreactie gaf met jodium en loog; dit zou kunnen wijzen op de aanwezigheid van methylheptenon, hetwelk vaak de olefinische terpeenderivaten vergezelt. Van dezen voorloop kon het ocimeen bevrijd worden door

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen. Jan. 1901. p. 447.

herhaalde distillatie over natrium. Ik verkreeg aldus het terpeen volmaakt constant kokende bij 81° en 30 m.M. drukking. Het was inactief en voor de constanten vond ik de volgende waarden:

$$\text{spec. gew.}_{.15} = 0.8031. \quad n_{d18} = 1.4857.$$

Deze constanten stemmen overeen met de vroeger door v. R. gevondene:

$$\text{spec. gew.}_{.15} = 0.801. \quad n_d = 1.4861.$$

Bij de analyse van het ocimeen stuitte ik op eigenaardige moeilijkheden; wanneer ik de stof op de gewone wijze verbrandde, in eene open buis met koperoxyde, vond ik vaak de koolstof vrij veel te laag, de waterstof een weinig te laag of wel juist gelijk aan de berekende hoeveelheid ¹⁾. De zuurstofabsorptie is niet de oorzaak van deze afwijking; want het gelukte mij, de analyse in de gesloten buis met loodchromaat uitvoerende, overeenstemmende getallen te verkrijgen, die nauwkeurig correspondeerden met de formule $C_{10}H_{16}$.

Van het over natrium in een koolzuurstroom in vacuo gedistilleerde ocimeen gaven aldus bij verbranding met koperoxyde:

I 0.2524 gr. ocimeen 0.8093 gr. CO_2 en 0.2715 gr. H_2O .
bij verbranding met loodchromaat gaven:

II 0.2707 gr. ocimeen 0.8765 gr. CO_2 en 0.2945 gr. H_2O .

	C	H
dus gevonden I . . .	87.44	11.94
" " II . . .	88.29	12.08
berekend voor $C_{10}H_{16}$	88.24	11.76

Een veel machtiger hulpmiddel dan de analyse bleek voor mijn verder onderzoek de bepaling der physische constanten te zijn. Bij isomeren kan natuurlijk de analyse geen verschillen meer aangeven, de physische constanten blijven echter steeds uiteenloopen. Twee constanten zijn hier van bijzondere beteekenis door de gemakkelijkerheid, waarmede de bepaling ervan kan geschieden en de geringe hoeveelheid

¹⁾ Chapman vond bij het myrceen uit de hopolie hetzelfde verschijnsel. Dit was de reden waarom hij meende een mengsel onder handen te hebben van twee koolwaterstoffen van de formules $C_{10}H_{16}$ en $C_{10}H_{18}$.

stof, die er voor vereischt wordt. Dit zijn het spec. gewicht en de brekingsindex.

Wanneer ik over grootere hoeveelheden stof beschikte, geschiedde de bepaling van het spec. gewicht met de bekende balans van Westphal. Het buisje met de te onderzoeken vloeistof werd in een bad van 15° gebracht, na de bepaling werd de correctie van het instrument bepaald door met gedistilleerd water de bepaling te herhalen. Men vindt aldus waarden, die tot op eenige eenheden van de 4de decimaal overeenstemmen met de met een pyknometer bepaalde. Met geringere hoeveelheden stof geschiedde de bepaling steeds met een pyknometer. Bij hoeveelheden stof minder dan 1 gr. gebruikte ik de door Eykman aangegevene capillair uitgetrokken, U-vormige buisjes.

De brekingsindex werd bepaald met een refractometer van Pulfrich; als bijbehorende temperatuur werd die van de omgeving in rekening gebracht; de vloeistof bleef vóór de bepaling eenigen tijd bij het toestel staan. Een enkele maal gebruikte ik een refractometer van Abbe, die mij welwillend door prof. Julius ten gebruike was afgestaan.

Kent men beide genoemde constanten, dan kan men uit de formule van Lorentz-Lorenz de moleculaire refractie der stof berekenen. Bij het ocimeen vond ik de mol. refractie $(MR) = 48,70$. Berekent men MR additief uit de atoomrefracties (ik gebruikte de getallen van Conrady) en brengt het door Brühl ingevoerde increment voor de dubbele binding 1,707 drie maal in rekening, dan wordt bij het ocimeen $MR = 46,94$. Later gelukte het mij het bewijs te leveren, dat ocimeen toch inderdaad drie dubbele bindingen bezat. Er bestaat dus hier eene aanzienlijke afwijking van de formule van Lorentz-Lorenz of wel zullen de opvattingen van Brühl over het increment van de dubbele binding niet geheel van kracht zijn. Hierover echter later meer.

Door de constanten kon ik mij tevens overtuigen van de hooge mate van zuiverheid van het ocimeen. Door fractionneeren in vacuo gelukte het niet in deze constanten

verandering te brengen; zelfs niet met een vacuumapparaat, met een opzet van vier bollen voorzien, welk apparaat het eenige was, dat mij later in staat stelde het isomeer te zuiveren.

Bij drie fractionneeringen vond ik voor den brekingsindex van de hoofdfractie de volgende waarden:

1,4857, 1,4855 en 1,4857.

Bij de verschillende bereidingswijzen varieerde het spec. gew. nagenoeg niet.

Minder eenvoudig is de zuivering van het myrceen. Het gelukt gemakkelijk, volgens het voorschrift van Power en Kleber (l.c.) werkende, het terpeen te scheiden van de hooger kokende bestanddeelen van de Bay-olie (phenolen, methylchavicol, methyleugenol en citraal). Het laag kokende terpeenmengsel, dat men dan verkrijgt, bestaat volgens Power en Kleber uit myrceen, slechts verontreinigd door geringe hoeveelheden van een terpeen, dat zij houden voor l-phellandreen, daar het evenals dit terpeen een nitriet geeft. Door fractionneeren zou het myrceen te scheiden zijn van dit phellandreen, ofschoon de kookpunten van de beide terpenen slechts 5° verschillen.

In de verschillende Bay-oliën, die alle van de firma Schimmel & Co. afkomstig waren, vond ik het gehalte aan dit l-phellandreen sterk wisselend en meestal veel hooger dan Power en Kleber opgeven. De draaiing van het laag kokende terpeenmengsel was in eene 200 m.M. buis resp.:

45', 4°26' en 8°29'

Dit laatste myrceen, door de firma Schimmel & Co. welwillend voor mijn onderzoek beschikbaar gesteld, gaf dan ook terstond volgens de methode van Wallach¹⁾ een nitriet. Power en Kleber verkregen eerst een nitriet uit eene fractie, waarin het linksdraaiend terpeen opgehoopt was, met de draaiing van 4° in een 200 m.M. buis.

Het komt mij op de volgende gronden weinig waarschijnlijk voor, dat dit linksdraaiende terpeen, dat het

¹⁾ Ann. 246, 282 (1888).

myrceen in de Bay-olie vergezelt, l-phellandreen zou zijn.

Het schijnt allereerst niet wel mogelijk door fractionneering twee terpenen te scheiden, die slechts 5° in kookpunt verschillen; toch gelukte het ook mij na een viertal fractionneeringen inactief myrceen te verkrijgen uit een mengsel, dat ongeveer 4° links draaide. Dan vond ik na omkristallisatie het smeltpunt van het nitriet bij 85° (scherp), terwijl phellandreennitriet bij 105° smelt volgens Wallach. Mijn kristallen waren sneeuwwit, en een controlepraeparaat uit d-phellandreen had dadelijk het juiste smeltpunt. Dit phellandreen was afkomstig uit de aetherische olie van *Caesalpinia Sappan*, door v. Romburgh op Java gewonnen. Power en Kleber geven het smeltpunt van hun product niet op.

In den laatsten tijd heeft Wallach¹⁾ eene mededeeling gedaan over een terpeen uit de olie van *Salvia grandiflora* (?), dat evenals phellandreen een nitriet gaf, maar dat hij 85° smolt. Hoewel de coïncidentie dezer smeltpunten toevallig kan zijn, acht ik het meer waarschijnlijk, dat het terpeen uit de Bay-olie met het nog niet nader beschreven terpeen van Wallach identiek is, dan met l-phellandreen. Nader onderzoek zal moeten uitmaken wat hiervan is.

De hoofdzaak was voor mij evenwel, dat ik door fractionneeren inactief myrceen verkreeg van de volgende constanten:

$$\text{spec. gew.}_{15} = 0.8013 \qquad n_{d19} = 1.4700$$

terwijl Power en Kleber opgeven:

$$\text{voor het spec. gew.}_{15} \ 0.8018 \ \text{en voor } n_d \ 1.477.$$

Volkomen zuiver is dit myrceen zeker nog niet, daar nog bij de laatste fractionneering het spec. gewicht ééne eenheid in de 3de decimaal veranderde.

De hoeveelheid, die ik had, liet mij niet toe nog verder te fractionneeren; het hooge gehalte van het bijgemengde actieve terpeen maakte de opbrengst aan zuiver myrceen heel wat geringer.

Wat de veranderlijkheid van het myrceen betreft, moet

¹⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen (1905) 1-2.

ik wijzen op de beteekenis van de omstandigheden van bewaring. Buiten toetreding van lucht en licht, polymeriseert het terpeen langzaam, doch voortdurend; in twee jaren tijds was van mijn praeparaten weinig meer over ¹⁾; bij toetreding van zuurstof echter, is het zeer goed mogelijk, dat de stof in eenige weken tijds, zooals P. en K. opgeven, geheel gepolymeriseerd is; het proces is dan echter feitelijk geen zuivere polymerisatie meer, daar zuurstof opgenomen wordt.

Distillatie onder gewone drukking verdraagt het terpeen naar mijn ervaring slecht; van 30 gr. kon ik slechts 24 gr., zoo snel mogelijk distilleerend, overhalen bij het goede kookpunt (166°—168°).

¹⁾ Zeer karakteristiek onderscheidt het myrceen zich door deze polymerisatie van het ocimeen, zooals ik toevallig gelegenheid had op te merken. Van een praeparaat ocimeen vond prof. v. Romburgh voor vier jaren $n_d = 1.4861$. Na dien tijd, waarin de stof twee maal de reis naar Java maakte, vond ik van hetzelfde praeparaat $n_d = 1.4884$; zeker wel een bewijs voor de stabiliteit van het ocimeen bij de gewone temperatuur.

HOOFDSTUK IV

De hydreeing van ocimeen en myrceen.

1. Methoden en beginselen van hydreeing.

Om waterstof aan onverzadigde verbindingen te addeeren, staan ons meerdere methoden ten dienste.

Door de belangwekkende onderzoekingen van Sabatier en Senderens ¹⁾ weten wij thans, dat alle onverzadigde verbindingen waterstof opnemen, wanneer zij in een waterstofstroom bij niet te hooge temperatuur over fijn verdeeld nikkel als katalysator geleid worden; terwijl bij het gebruik van koper onder deze omstandigheden alleen de dubbele bindingen, in een open keten voorkomend, opgeheven worden en de benzolring onaangetast blijft. Dat ook platina eene dergelijke werking te weeg kan brengen, was reeds vroeger bekend.

In de terpeenreeks kon zoo nogmaals het aantal dubbele bindingen en ringsystemen vastgesteld worden. Zoo gaf pineen dihydropineen, campheen dihydrocampheen, terwijl limoneen, sylvestreen en terpineen allen hetzelfde tetrahydroproduct opleverden.

Tegen alle andere hydreeeringsmiddelen, die wij kennen, is de dubbele binding op zich zelve ²⁾ volkomen bestand.

¹⁾ Compt. Rend. 132, 1256 (1901).

²⁾ Onder de dubbele binding op zich zelve versta ik eene dubbele binding, voorkomend in een koolwaterstof. De aanwezigheid van andere

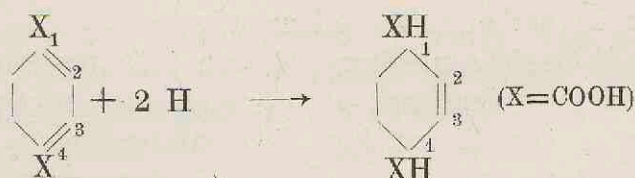
Als zulke hydroeringsmiddelen noem ik natrium- of magnesiumamalgaam met water, aluminium en loog, metallisch natrium met aethyl- of amylocohol, en zink met ijszijn, eindelijk nog de electrolytische reductiemethoden.

Nemen echter twee dubbele bindingen den stand 1—3 in (Geneefsche nomenclatuur), dan verandert de zaak. Dan bewerken al de genoemde middelen het opnemen van twee atomen waterstof onder gelijktijdige verspringing van ééne dubbele binding.

Het genoemde beginsel bleek van meer algemeene strekking te zijn; ook op de dubbel gebonden zuurstof vindt het toepassing. Onverzadigde zuren, aldehyden en ketonen, die de dubbele binding in 1—3 stand van de carbonylgroep hebben, worden aldus gemakkelijk gehydriseerd. De verschijnselen zijn hier echter veel samengestelder. Daarom zal ik mij bepalen tot het bespreken van die stelsels, waarin alleen dubbele koolstofbindingen voorkomen.

Baeyer ¹⁾ is bij zijne onderzoekingen over de structuur van het benzol het eerst gestuit op een geval van zulk eene additie. Hij had alle mogelijke dihydro- en tetrahydro-p-phtaalzuren bereid.

Het Δ_{1-3} zuur gaf met natriumamalgaam het Δ_2 zuur in twee geometrisch isomere vormen:



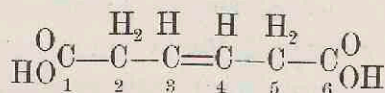
Eén van Baeyer's leerlingen, Rupe, heeft daarop nagegaan ²⁾, of dit een meer algemeen verschijnsel was en ook bij een open keten doorging. Dit bleek inderdaad het geval te zijn.

groepen konden genoemden regel wijzigen; zoo wordt allylocohol door aluminium en loog gereduceerd tot propylalcohol.

¹⁾ Ann. 251, 262 (1889) en 245, 103 (1888).

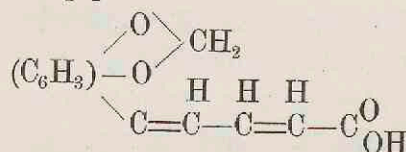
²⁾ Ann. 256, 1 (1889).

Muconzuur, $\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & | & | & | & | & \\ \text{O} & & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & \text{O} \\ \text{HO} & & & & & & & & & & & \text{OH} \end{array}$ gaf met natrium-
amalgaam hexeen 3.dizuur



welks structuur blijkt uit het ontstaan van malonzuur bij de oxydatie met kaliumpermanganaat, terwijl het isomere hexeen 2. dizuur barnsteen zuur gaf onder dezelfde omstandigheden.

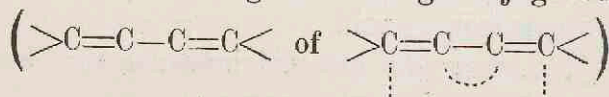
Het bleek verder, dat Fittig reeds vroeger waargenomen had ¹⁾, dat piperinezuur:



op dezelfde wijze gehydreerd werd.

Johannes Thiele heeft de verdienste, de aandacht op deze verschijnselen gevestigd te hebben ²⁾.

Van hem is afkomstig de naam geconjugeerd systeem,



die zeer juist uitdrukt, dat de dubbele bindingen in een bijzonder verband met elkander staan.

Dit heeft aanleiding gegeven tot uitvoerige beschouwingen over den aard van de dubbele binding en in het bijzonder van dit verband. Zoo ontstonden de theorie der partieele valenties van Thiele, stereochemisch ontwikkeld door Knoevenagel ³⁾, en de leer der vrije valenties van Hinrichsen ⁴⁾.

Belangrijker dan deze theorieën, acht ik de feitelijke kennis aangaande het geconjugeerd systeem verkregen.

In het algemeen schijnt de additie moeilijker te ge-

¹⁾ Ann. 216, 171 (1883) en 227, 31 (1885).

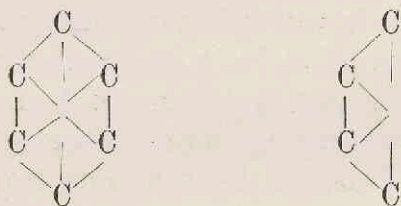
²⁾ Ann. 306, 94 (1899).

³⁾ Ann. 311, 194 (1900).

⁴⁾ Ann. 336, 168 (1904).

schieden; alleen de waterstofadditie gaat gemakkelijker. Deze laatste volgt ook streng den genoemden regel betreffende de verspringing der dubbele bindingen; additie van andere atomen of atoomgroepen daarentegen schijnt vrij willekeurig te geschieden, zoowel aan de koolstofatomen 1—2 als aan 3—4 of 1—4. De aard van de in het molecuul reeds voorhanden groepen en van hetgeen geaddieerd wordt, is daarbij van veel invloed.

Over het geheel staat het geconjugeerde stelsel tusschen den benzolring en de vrije dubbele bindingen in; het is als een halve benzolring te beschouwen: ¹⁾



Zooals nu reeds vermeld is, heeft Semmler onderzocht, of de bekende structuur der cyclische terpenen, overeenkwam met dit beginsel. De uitkomst was bevestigend.

2. De hydreeering toegepast op ocimeen en myrceen.

De aangewezen methode van hydreeeren was bij de terpenen de hydreeering met metallisch natrium in alcoholische oplossing. Aldus heeft Semmler dan ook het myrceen gehydreerd, en hij heeft zoo het reeds vermelde dihydromyrceen verkregen.

Op dezelfde wijze hydreeerde ik het myrceen en kwam tot eene uitkomst, die vrij wel overeenstemde met die van Semmler.

Ik loste 30 gr. myrceen op in 150 gr. absoluten alcohol; snel achtereen bracht ik in de goed kokende oplossing door een wijden opstaanden koeler 30 gr. natrium, dat, door afwisschen met papier en wasschen met aether, van petro-

¹⁾ Werner, Chem. Zeitschr. I S. 4.

leum bevrijd was. Toen het natrium opgelost was, voegde ik water toe en stoomde het reactieproduct over; het overgestoomde product werd met aether uitgeschud, de aether afgedistilleerd en de terugblijvende koolwaterstof onder gewone drukking gedistilleerd over natrium. Aldus verkreeg ik het dihydromyrceen als eene licht bewegelijke vloeistof van een aangenaam reuk.

Voor de constanten vond ik de volgende waarden:

spec. gew. ₁₅	n_{d17}	kpt. bij 761 m.M.
0.7852	1.4514	166°—168°

terwijl de analyse uitmaakte, dat een koolwaterstof $C_{10}H_{18}$ verkregen was. Met koperoxyde vindt men ook bij het dihydromyrceen, evenals bij al de in dit proefschrift beschreven koolwaterstoffen, te lage getallen. Ik deel daarom steeds de uitkomsten eener analyse mede, uitgevoerd met koperoxyde in de open buis, en die van eene tweede met loodchromaat in de gesloten buis.

0.2494 gr. dihydromyrceen gaven 0.7884 gr. CO_2 en 0.2908 gr. H_2O .

0.2012 gr. dihydromyrceen gaven 0.6395 gr. CO_2 en 0.2402 gr. H_2O . Dus:

	C	H
gevonden met koperoxyde . . .	86.18	12.95
„ „ loodchromaat . . .	86.75	13.27
berekend voor $C_{10}H_{18}$. . .	86.96	13.04

De door mij gevonden constanten stemmen niet geheel overeen met die van Semmler; de laatste geeft voor het dihydromyrceen de volgende constanten op:

spec. gew.	n_d	Kpt.
0.7802	1.4501	171.5°—172.5°

Hij vond het kookpunt dus 5° hooger; de er bij behorende barometerstand wordt door Semmler niet opgegeven; ik vond het kookpunt bij 770 m.M. niet veel hooger dan 166°—168° met een geverifieerden thermometer. De correctie was niet van beteekenis. Gecorrigeerd met een Anschütz-thermometer worden deze kookpunten één graad hooger. Bovendien geeft Semmler voor het kookpunt van

het myrceen $171^{\circ},5-172^{\circ},5$ op, dat ik in overeenstemming met anderen bij 166° gelegen vond. Vermoedelijk is dus hier bij Semmler een vergissing in 't spel. Bij het spec. gewicht wordt door hem de temperatuur van waarneming niet genoemd; waarschijnlijk is deze 20° geweest, zoodat dan de constanten van zijn praeparaat weinig verschillen van de hierboven medegedeelde.

Het ocimeen werd nu geheel op dezelfde wijze behandeld als het myrceen.

Even gemakkelijk nu als het myrceen, neemt het ocimeen onder den invloed van natrium en kokenden alcohol twee atomen waterstof op. Er ontstaat een nieuwe koolwaterstof, die ik dihydro-ocimeen noem, met geheel andere eigenschappen dan het ocimeen.

Reeds tijdens de reactie bemerkt men, dat de reuk van het ocimeen plaats gemaakt heeft voor een anderen, eveneens aangename reuk.

De nieuwe koolwaterstof heeft de samenstelling $C_{10}H_{18}$. 0,2640 gr. stof gaven bij verbranding met koperoxyde 0,8314 gr. CO_2 en 0,3035 gr. H_2O , bij verbranding met loodchromaat gaven 0,2130 gr. stof 0,6800 gr. CO_2 en 0,2543 gr. H_2O . Dus:

	C	H
gevonden (koperoxyde-methode):	85.88	12.77
„ (loodchromaat-methode):	87.05	13.26
berekend voor $C_{10}H_{18}$	86.97	13.03

Voor de constanten vond ik de volgende waarden:

spec. gew. ₋₁₅	n_{d17}	n_{d19}	kpt. bij 761 mM.
0.7792	1.4507	1.4497	$166^{\circ}-168^{\circ}$.

Ik heb niet nagelaten te trachten of ik deze constanten, waarvan de bepaling geschiedde met de vroeger vermelde voorzorgen nog kon wijzigen. Op geenerlei wijze bleek dit echter mogelijk en ik ben hierdoor van de hooge mate van zuiverheid van het dihydro-ocimeen overtuigd geworden; wat zoowel aan de zuiverheid van het uitgangproduct, het ocimeen, als aan het quantitatief verloop der reactie te danken is.

Ocimeen bleek het beschreven praeparaat niet meer te bevatten. Toen ik het nogmaals hydreerde met dezelfde hoeveelheid natrium en alcohol, kreeg ik het dihydro-ocimeen onveranderd terug, want ik vond:

na de 2de hydreering $n_{d16} = 1.4511$ en 1.4513

na de 1ste hydreering $n_{d17} = 1.4507$.

Ook blijkt hieruit, dat, zooals in het begin van dit hoofdstuk medegedeeld is, de dubbele binding op zich zelf niet aangetast wordt door het gebruikte hydreeringsmiddel; ware toch een weinig tetrahydro- of hexahydro-ocimeen ontstaan, dan zou dit in eene verandering van de constanten merkbaar geweest zijn.

Met de krachtigste scheidingsmethode, die ik kon toepassen, de vacuumdestillatie uit een kolf van Ladenburg, was het niet mogelijk het dihydro-ocimeen te scheiden in twee uiteenlopende fracties. Ik vond voor den brekingsindex:

van de eerste fractie $n_{d21} = 1.4494$.

van de tweede fractie $n_{d21} = 1.4497$.

Men kan thans het verkregen dihydro-ocimeen met twee stoffen nader vergelijken, te weten met ocimeen en met dihydro-myrcen.

Een vergelijking met ocimeen vindt men in de volgende tabel:

	spec. gew. ₁₅	n_{d18}	kpt. bij 30 m.M.
ocimeen	0.8031	1.4857	81°
dihydro-ocimeen .	0.7792	1.4502	75°

Alle constanten zijn vrij veel veranderd, het meest het kookpunt en de brekingsindex. Bij alle chemische eigenschappen van het dihydro-ocimeen vindt men dit terug. Het eigenaardige karakter van het ocimeen is verdwenen. Zoo absorbeert het dihydro-ocimeen in zuiveren toestand zuurstof niet; eerst, wanneer het één dag er mede in aanraking geweest is, treedt de absorptie in, die echter dan

even snel verder gaat als bij het ocimeen. Onder gewone drukking gaat deze koolwaterstof niet over in een isomeer, doch laat zich onveranderd overdistilleeren.

Broom wordt door het dihydro-ocimeen snel geabsorbeerd, maar, terwijl bij het ocimeen tevens broomwaterstof ontstaat en het reactieproduct eene bruine, dikvloeibare olie is, gelukte het mij bij het dihydro-ocimeen een kristallijn dihydro-ocimeentetrabromide af te zonderen.

Op de uiterst belangrijke gevolgtrekkingen, die hieruit gemaakt kunnen worden, hoop ik in het volgende terug te komen.

Wanneer men uit de constanten van het dihydro-ocimeen de moleculaire refractie berekent, vindt men:

$$MR = 47.62.$$

$$\text{berekend voor } C_{10}H_{18} \sqrt{\frac{2}{2}}: MR = 47.34.$$

Terwijl dus het ocimeen eene aanzienlijke afwijking vertoonde, is bij het dihydro-ocimeen de overeenstemming tusschen waarneming en berekening voldoende.

Vergelijken wij thans dihydro-ocimeen met dihydromyrceen. In onderstaande tabel vindt men de door mij gevonden constanten van beide koolwaterstoffen.

	spec. gew. ₁₅	n _{d17}	kpt. bij 761 m.M.
dihydro-ocimeen .	0.7792	1.4507	166°—168°
dihydromyrceen .	0.7852	1.4514	166°—168°

De kookpunten zijn hier bepaald onder gelijke omstandigheden in hetzelfde apparaat met denzelfden thermometer. Zooals men ziet, stemmen deze constanten bijna geheel overeen; het eenige verschil van eenig belang, dat van 0,006 in het spec. gewicht, kan zeer goed veroorzaakt zijn doordat het myrceen, waaruit het dihydromyrceen bereid is, nog door een weinig cyclisch terpeen verontreinigd was. Dit in aanmerking genomen, zou men dus beide koolwaterstoffen op grond van hunne constanten voor identiek houden.

Het ligt thans voor de hand, na te gaan, of beide stoffen ook overeenstemmen in chemische eigenschappen. Voor zoover tot nu bekend was, waren deze eigenschappen niet zeer sprekend.

Semmler verkreeg bij oxydatie van het dihydromyrceen eenig laevulinezuur. Het verloop der oxydatie van ocimeen en van dihydro-ocimeen, die men in het volgende hoofdstuk beschreven zal vinden, gaf mij echter de overtuiging, dat aan de uitkomsten der oxydatie hier geen bewijskracht toegekend kan worden wegens de uiterst geringe opbrengst der kenmerkende oxydatieproducten (hier laevulinezuur) en de overwegende vorming van koolzuur en vetzuren.

Ook de door Semmler verkregen omzetting van dihydromyrceen in cyclodihydromyrceen bezat weinig kenmerkends. De additie van broom echter gaf betere resultaten. Ook deze was reeds door Semmler uitgevoerd, en hij had daarbij een olieachtig bromide verkregen. Dit feit, gevoegd bij het verschil tusschen de door Semmler voor dihydromyrceen opgegeven constanten en de door mij voor dihydro-ocimeen gevondene, was de reden, dat bij de voorloopige mededeeling dihydro-ocimeen en dihydromyrceen als verschillend beschouwd werden. Toen ik later het vermoeden kreeg, dat het door Semmler opgegeven kookpunt onjuist was, herhaalde ik, zooals in het voorgaande beschreven is, zijne proeven. Ik vond de kookpunten van dihydro-ocimeen en dihydromyrceen gelijk en de andere constanten in overeenstemming met Semmler weinig verschillend. Toen bromeerde ik het dihydromyrceen. Het gelukte mij ten slotte de bromeering zoo te leiden, dat ik uit de verkregen olie een kristallijn tetrabromide isoleerde.

Dit tetrabromide bleek identiek met het dihydro-ocimeentetrabromide.

Hiermede was dus de identiteit van hydro-ocimeen en dihydromyrceen bewezen.

In het volgende vindt men het verloop der bromeering beschreven.

4,5 C.C. dihydro-ocimeen werden verdund met eenig ijszijn; onder ijскоeling werd hierbij gedruppeld eene oplossing van 10,2 gr. broom in 21,5 gr. ijszijn. Het broom werd snel geabsorbeerd en tegelijkertijd ontstond eene rose-violette kleur, die in intensiteit toenam, totdat op zeker oogenblik een kleuromslag was waar te nemen van violet in de bruine kleur van bromium, waarbij tevens de tint der vloeistof lichter werd. Niet altijd was deze omslag duidelijk waar te nemen. Neemt men aan, dat hier het eindpunt der absorptie bereikt was, dan zouden er 6,8 gr. broom opgenomen zijn, dus ongeveer drie atomen broom (de berekende hoeveelheid voor vier atomen is 9,0 gr. broom). In het vervolg is eenvoudig broom toegevoegd in de hoeveelheid van drie atomen, of meer; na eenigen tijd staan werd met sulfiet de overmaat van broom weggenomen.

Bij deze herhaaldelijk aldus uitgevoerde bromering scheidden zich eene enkele maal terstond uit de oplossing kristallen af. Meestal geschiedde dit niet; het reactiemengsel werd dan in water uitgegoten, en met water het azijnzuur weggewasschen, nadat eerst met zwaveligzuur de overmaat van broom weggenomen was. De lichtbruin gekleurde olie werd steeds na eenige uren staan gedeeltelijk vast. De kristallen werden dan afgezogen en tusschen filtreerpapier uitgeperst; de opbrengst was 12—13% van de theoretische. De kristallen verkrijgt men gemakkelijk in zuiveren toestand door omkristalliseeren uit methylalcohol, mits de olie goed afgeperst is. Na eenige malen omkristalliseeren was het smeltpunt 86°—87°, hetwelk na nog zesmaal omkristalliseeren tot 87°—88° (scherp) steeg; zoodat 88° als smeltpunt aan te nemen is. Reeds na de eerste omkristallisatie zijn de kristallen sneeuwwit; zij smelten dan bij 80°. Dit bromide was het dihydro-ocimeentetrabromide.

0.1654 gr. stof gaven 0.1580 gr. CO₂ en 0.058 gr. H₂O.

0.1569 gr. stof gaven volgens Liebig 0.2571 gr. AgBr.

	C	H	Br
dus gevonden:	26.05	3.89	69.99
berekend voor C ₁₀ H ₁₈ Br ₄ :	26.20	3.93	69.86

Een bepaling van het moleculair gewicht volgens de methode der kookpuntsverhooging naar Beckmann gaf het getal 448, terwijl de berekening voor $C_{10}H_{18}Br_4$ het getal 458 oplevert. 1,2118 gr. bromide gaven, opgelost in 21,888 gr. aceton, eene verhooging van het kookpunt van $0^{\circ},212$.

Het stond hiermede dus vast, dat het dihydro-ocimeen met broom een tetrabromide leverde. Was nu hiermede tevens bewezen, dat deze koolwaterstof twee dubbele bindingen en het ocimeen er drie bevat? Ik geloof deze vraag bevestigend te kunnen beantwoorden.

Verkeerd zou het echter zijn uit de lage opbrengst en de onvolledige absorptie te besluiten, dat het dihydro-ocimeen 15% van een bestanddeel bevatte met twee dubbele bindingen, dat echter daarnaast wel andere stoffen er in aanwezig konden zijn. De onvolledigheid der absorptie is bij de bromering een zeer gewoon verschijnsel, vooral als meerdere dubbele bindingen aanwezig zijn. Zoo addeert myrceen nauwelijks vier atomen broom en geeft dan stroomen broomwaterstof ¹⁾.

Beschouwen wij de uitkomsten der bromering bij de cyclische terpenen, dan zal ons de lage opbrengst niet meer abnormaal toeschijnen. Zoo vindt men van pineen opgegeven, dat bij de broomadditie ingewikkelde reacties optreden, die tot uiteenlopende uitkomsten geleid hebben.

Voegt men voorzichtig twee atomen broom bij één molecule pineen, dan verkrijgt men naast eene olie een kristallijn bromide met eene opbrengst van slechts 7% ²⁾.

Camphoen, fencheen, carvestreen en terpineen geven in het geheel geen kristallen, maar alleen oliën. Bij terpinoleen verkreeg Wallach ³⁾ een kristallijn bromide, doch Baeyer ⁴⁾ alleen olie; de opbrengst der kristallen volgens zijne gewijzigde methode zal dus zeker ook niet groot ge-

¹⁾ Semmler. Ber. 34, 3127 (1901).

²⁾ Wallach Ann. 264, 8 (1891).

³⁾ Ann. 227, 283 (1885), 230, 263 (1885), 239, 23 (1887), 275, 107 (1893).

⁴⁾ Ber. 27, 447 (1894).

weest zijn. Bij limoneen ¹⁾ zijn de gunstigste resultaten verkregen; de opbrengst der kristallen kan 30% worden; daarentegen geeft dipenteen (d + l-limoneen) eerst na lang staan kristallen.

Wat Wallach ²⁾ eindelijk opmerkt over de bromering van het sylvestreen, is bijna woordelijk toepasselijk op die van het dihydro-ocimeen. Immers zegt hij ongeveer het volgende.

Alleen zeer zuiver sylvestreen, geregenereerd uit het hydrochloride met natriumacetaat, geeft een kristallijn bromide. Hoe geschikt dit bromide dan ook is om zuiver sylvestreen te kenmerken, om sylvestreen in mengsels aan te toonen, kan het niet gebruikt worden. Zelfs het zuivere sylvestreen geeft bij het bromeeren nog groote hoeveelheden olieachtige producten, waaruit het vaste bromide zich oogenschijnlijk slechts moeilijk afzet, en wel des te moeilijker, hoe meer verontreinigingen het gebruikte sylvestreen bevat. Nadrukkelijk wijs ik er op, dat de zuiverheid van dit sylvestreen door zijne terugvorming uit een gekristalliseerd additieproduct gewaarborgd is, zooals trouwens bij meerdere der genoemde terpenen het geval is.

Dat ik nu hier kristallen verkregen heb, is, analoog met het bij het sylvestreen vermelde, een kenmerk van de zuiverheid van het dihydro-ocimeen; te meer daar verontreinigingen hier denzelfden invloed hebben. Zoo kristalliseert het dihydrobromide van het myrceen, dat van huis uit door een ander terpeen verontreinigd is, veel moeilijker; en dit des te meer, naarmate de constanten meer afwijken van die van het dihydro-ocimeen. Bij het later te beschrijven hydroproduct van het isomeer van het ocimeen, dat eveneens identiek bleek met het dihydro-ocimeen, kon ik op geenerlei wijze het bromide kristallijn verkrijgen, ofschoon de constanten zoo goed als samenvielen met die van het dihydro-ocimeen.

Doorlopend blijkt verder uit mijn onderzoek de zuiverheid van ocimeen en dihydro-ocimeen.

¹⁾ Wallach Ann. **225**, 318 (1884), **239**, 3 (1887), **264**, 12 (1891).

²⁾ Ann. **239**, 28 (1887).

Door de fractionneering kon, zooals vermeld is, in de constanten niet de geringste verandering gebracht worden, terwijl het zonder rest overgaan in het isomeer, waarop ik in het volgende terug zal komen, en het kristalliseeren van het urethaan van het ocimenol later nog even zoovele argumenten opleverden voor de zuiverheid mijner producten.

Alles te zamen genomen, meen ik dus hiermede volkomen streng aangetoond te hebben, dat het ocimeen een aliphatisch terpeen is.

Het ocimeen bevat dus drie dubbele bindingen, daar het twee atomen waterstof en vier atomen broom addeeren kan.

Het van te voren niet geheel te verwerpen denkbeeld, dat bij de hydreeering eene ringbinding opgeheven zou zijn, is m. i. hier niet toepasselijk. (Zulk eene opheffing der ringbinding heeft men o. a. bij den overgang van salicylzuur in pimelinezuur door amyralcohol en natrium.)

Met natrium en aethylalcohol is nog geen enkel geval bekend geworden van zulk eene ringopening, terwijl de zoo losse brugbinding van het pineen, zooals Semmler vond, tegen dit hydreeeringsmiddel volkomen bestand was.

Van het dihydro-ocimeentetrabromide zij nog het volgende vermeld:

De stof is in de meeste organische oplosmiddelen (aethylacetaat, ijsazijn, aether, benzol en chloroform) goed oplosbaar, minder in kouden methylalcohol, gemakkelijk in warmen; uit de oplossing in aethylacetaat kristalliseert zij bij verdamping van het oplosmiddel uit in eigenaardige kruisvormige twee- en drielingsvormen. Van de chemische eigenschappen zij nog vermeld, dat de stof vrij gemakkelijk broomwaterstof verliest. Bij koken met waterige soda-oplossing ontstaat, naast eene vrij groote hoeveelheid bruine, pikachtige producten, eene lichte olie, naar pepermint riekend, die nagenoeg geen broom meer bevat.

Dezelfde olie ontstaat ook, als men het bromide in water met zilverhydroxyde behandelt; het glycol, dat ik aldus hoopte te verkrijgen, ontstaat zoo slechts in geringe hoeveelheid (10% hoogstens).

Dihydromyrceen levert nu bij de bromeering, die geheel verloopt als bij dihydro-ocimeen, eveneens een kristallijn bromide. Dit dihydromyrceenbromide nu werd door Semmler bereid en beschreven als eene zware olie, die niet wilde kristalliseeren.

Toen ik de eerste maal het dihydromyrceen bromeerde, verkreeg ik eveneens eene olie; tijdens de bromeering nam de vlocistof soortgelijke tinten aan als bij dihydro-ocimeen waargenomen werden. Deze olie, in eene open schaal neer-gezet, vertoonde na eenige dagen kristalpuntjes; na verloop van eenige weken werden de kristallen geïsoleerd en bevrijd van olie door middel van eene poreuze plaat, waarna hun gewicht eene opbrengst van 10% vertegenwoordigde. Na herhaald omkristalliseeren uit methylalcohol was het smeltpunt scherp 88°. Vermengd met eene gelijke hoeveelheid bij 88° smeltend dihydro-ocimeentetrabromide bleef het smeltpunt scherp 88°.

Hieruit volgt dus, dat beide bromiden identiek zijn. De hier toegepaste mengmethode is thans algemeen in gebruik gekomen. Hare bewijskracht, hoe groot ook bij eene waargenomen verlaging van het smeltpunt bij menging, is geringer, als er geen verlaging optreedt. Er kunnen in het laatste geval eene verbinding of mengkristallen gevormd zijn, die toevallig hetzelfde smeltpunt hebben als hare componenten. Veelal zal men toch, de componenten in wisselende hoeveelheden mengend, verandering van smeltpunt bij het mengsel waarnemen. Slechts enkele uitzonderingen op dezen regel zijn bekend. Met het oog hierop heb ik niet nagelaten beide bromiden in afwisselende hoeveelheden te mengen; steeds bleef het smeltpunt scherp 88°. Op grond hiervan meen ik de identiteit der bromiden te mogen aannemen.

Scherper dan door bovengenoemde methode kan de identiteit van twee stoffen vastgesteld worden door oplosbaarheidsbepalingen. Bestaat de identiteit, dan is er geen verschil tusschen de oplosbaarheid van het mengsel en van de componenten. Ik heb getracht ook langs dezen weg de identiteit der bromiden aan te toonen. De stoffen, die het

hier betreft, leveren te dezen opzichte eigenaardige bezwaren op. Voor de bepaling der smeltpunten heeft men slechts eene uiterst geringe hoeveelheid stof noodig, voor eene oplosbaarheidsbepaling vrij veel. Op de zuiverheid der stof komt het in beide gevallen aan. Voor de bereiding van de bromiden zijn zuivere hydroproducten noodig, die niet gemakkelijk in groote hoeveelheden te verkrijgen zijn, vooral niet van het myrceen. De zuivering der bromiden, voornamelijk dat van het dihydro-ocimeen, is niet gemakkelijk. Uit 3 gr. van olie bevrijd dihydro-ocimeenbromide verkreeg ik na achtmaal omkristalliseeren nog slechts 0,7 gr. bromide van het smp. 87°. Ik vermoed, om verschillende redenen, dat het bijmengsel, hetwelk zoo moeilijk te verwijderen is, een stereo-isomeer bromide is. Ik wijs hierbij slechts op het stilbeem, waarbij het optreden van twee isomere bromiden bij de bromeering vastgesteld is en op de onderzoekingen van Bayer over cis- en trans-isomerieën in de terpeenreeks.

Voorloopige proeven hebben de uitkomst opgeleverd, dat de oplosbaarheid van het mengsel slechts zoo weinig verschilt van die van een der componenten, dat de verschillen veilig kunnen toegeschreven worden aan de aanwezigheid van sporen van bijmengsels, die op het smeltpunt geen merkbaren invloed hebben. Gebrek aan materiaal belette mij voor het oogenblik de proeven te herhalen.

Neemt men nu de identiteit der bromiden aan, dan bestaat er nog bezwaar, om deze identiteit over te brengen op de koolwaterstoffen. Want gedurende het langdurig staan van het vloeibare bromide kon daarin eene omzetting plaats gevonden hebben, zooals waargenomen is bij het bromide van dipenteen. Er was mij hierom veel aan gelegen de kristallisatie van het bromide te bespoedigen. Inderdaad gelukte het mij door toepassing van een kleinen kunstgreep dit momentaan na de bromeering te doen plaats vinden.

Het vloeibare bromide wordt te dien einde, na in water uitgestort te zijn, opgenomen in een weinig aether, de aetherische oplossing met soda gewasschen, daarna snel gedroogd

met chloorcalcium en nu de aether in de schaal weggeblazen. Door inenten wordt dan de kristallisatie ingeleid; weldra wordt alles eene kristal massa van botcrachtige consistentie. Na éénmaal omkristalliseeren was het smeltpunt der kristallen 80° , gemengd met bromide van het smeltpunt 88° , 85° . Het vloeibare bromide van het dihydromyrceen kristalliseert aldus na eenige minuten, anders eerst na dagen staan, uit.

Daar mij nu geen geval bekend is, dat twee verschillende koolwaterstoffen onder bovengenoemde omstandigheden door additie gelijke bromiden geven, acht ik de identiteit van dihydromyrceen- en dihydro-ocimeenbromide en tevens de identiteit van dihydromyrceen en dihydro-ocimeen bewezen. Het dihydro-ocimeen houd ik voor zeer zuiver wegens de onveranderlijkheid der physische constanten bij de pogingen, om scheiding te weeg te brengen en tevens wegens het gemakkelijk kristalliseeren van het bromide. Het dihydromyrceen bevat dan, evenals het myrceen, nog eene verontreiniging, die, naar het spec. gewicht berekend, nog wel 8% zou kunnen bedragen, indien het een cyclisch terpeen is.

De belangrijke besluiten, die uit de identiteit der hydroproducten te trekken zijn, vindt men in een volgend hoofdstuk uiteengezet. Te meer bleek het besproken bromide voor mij van belang, daar het niet gelukte andere gekristalliseerde of goed gedefinieerde verbindingen te verkrijgen. Ik beproefde derivaten te maken met chloorwaterstof, broomwaterstof, nitrosylchloride, nitrosylbromide en met stikstoftetroxyde; de laatste drie stoffen bereidde ik uit aethylnitriet, resp. met sterk zoutzuur, broomwaterstof en salpeterzuur. Eene controleproef met pineen gaf terstond het gekristalliseerde additieproduct met nitrosylchloride. Ik verkreeg bij dihydro-ocimeen steeds stroperige sterk gekleurde producten; het additie-product van dihydro-ocimeen met nitrosylchloride leverde ook met piperidine geen gekristalliseerd nitrolpiperide. Alleen met broomwaterstof is wellicht nog iets te bereiken. Uit dihydro-ocimeen verkreeg ik met eene rookende oplossing van broomwaterstof in ijs-

zijn een additieproduct. Dit was eene zwak gekleurde olie, die bij 17 m.M. distilleerde van 65° tot 85°; ongeveer $\frac{1}{4}$ gedeelte van het geheel bleef achter in de kolf en was toen bruin gekleurd. Het overgedistilleerde, dat zeker nog koolwaterstof bevatte, had het spec. gewicht 0,94 en bevatte 23,08% broom; het additie-product $C_{10}H_{18}HBr$ bezit 36% broom. De temperatuur bleek echter tijdens de distillatie geen oogenblik constant, zoodat ik daarom dit product niet nader onderzocht heb.

Van het dihydromyrceen is eindelijk nog te vermelden, dat Semmler het door behandeling met ijsazijn-zwavelzuur omgezet heeft in een cyclo-dihydromyrceen, waarvan echter weinig kenmerkends te vermelden is. Ik heb niet nagegaan of bij het dihydro-ocimeen eveneens deze reactie plaats vond. Het gedrag van het laatste tegenover broomwaterstof schijnt wel op de vorming van een cyclodihydro-ocimeen te wijzen.

HOOFDSTUK V.

De oxydatie van ocimeen en dihydro-ocimeen.

1. De onderzoekingen van WAGNER over oxydaties met permanganaat.

Het is de verdienste van G. Wagner geweest, door een reeks onderzoekingen ¹⁾ aangetoond te hebben, dat kaliumpermanganaat in waterige oplossing de dubbele binding opheft onder additie van twee hydroxyl-groepen; de bij de reactie gevormde glycolen werden door hem vaak in gekristalliseerden toestand geïsoleerd, met goede opbrengst. Zoo ontstonden uit campeen en pineen campeen- en pineenglycol, uit limoneen het limonetriet, een vierwaardige alcohol. Ook meer eenvoudige lichamen met open ketens gaven zulke glycolen.

Aethyleen gaf het gewone glycol, isobutyleen isobutyleenglycol, evenzoo isopropylaethyleen, trimethylaethyleen, isodibuthyleen, en s.dimethylaethyleen. Diallyl gaf hexyle-rythriet ($C_6H_{10}(OH)_4$). Zoozeer is Wagner overtuigd, dat uitsluitend de dubbele binding zuurstof opneemt, dat het ontstaan van azijnzuur bij de oxydatie van het diallyl, waargenomen door Sorokin, ²⁾ hem de aanwezigheid van hexadiëen 2. 4. ($C-C=C-C=C-C$) in het uitgangsp-product doet vermoeden. ³⁾

¹⁾ Ber. 21, 1230, 3343, 3347 en 3356 (1888).

²⁾ Journ. d. russ. phys-chem. Gesellschaft, 17(2) 35 (1885).

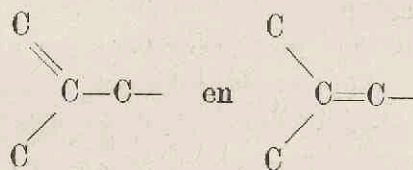
³⁾ Ber. 21, 3345 (1888).

2. Oxydatie van aliphatische terpeenderi- vaten door TIEMANN en SEMMLER.

De oxydatiemethode van Wagner is door Tiemann en Semmler met bijzonder goed gevolg toegepast ¹⁾ op de toen nog niet lang geleden door Semmler ontdekte ²⁾ terpeenalcoholen geraniol en linaloöl, alsmede op het citraal en op het methylheptenon. Langs dezen weg zijn zij er in geslaagd, de structuurformules dier stoffen vast te stellen, zoodat de synthese volgen kon.

Zoo eenvoudig als het beginsel van Wagner het ver-
wachten deed, verliepen deze oxydaties echter niet. Het
was niet mogelijk, de glycolen te isoleeren; het reactiepro-
duct was eene olie, waaruit geen goed gedefinieerde ver-
binding af te scheiden was; deze olieachtige glycolen wer-
den door kaliumpermanganaatoplossing bij voortgezette
oxydatie soms geheel stuk geoxydeerd (weitgehend zertrüm-
mert). Door echter na te oxydeeren met chroomzuurmengsel
ontstond bij alle vier genoemde stoffen aceton en laevuline-
zuur met vaak quantitative opbrengst; terwijl dezelfde
producten ook ontstonden, als alleen met kaliumpermanga-
naat geoxydeerd werd.

Uit de onderzoekingen van Bouveault ³⁾ en Har-
ries en Roder ⁴⁾ en die van Tiemann en Schmidt ⁵⁾
over het rhodinaal en citronellaal is echter gebleken, dat
de stelsels:



met permanganaat in waterige oplossing dezelfde oxydatie-
producten kunnen geven. ⁶⁾

¹⁾ Ber. **28**, 2126 (1895).

²⁾ Ber. **25**, 207 (1892).

³⁾ Bull. Soc. chim. **23**, 458 (1900).

⁴⁾ Ber. **35**, 3557 (1902).

⁵⁾ Ber. **29**, 923 (1896).

⁶⁾ Harries, Lehrbuch der Org. Chem. v. V. Meyer und
P. Jacobson, Band II, 754.

datie, geen andere producten dan wisselende hoeveelheden zuren van laag koolstofgehalte: mierenzuur, azijnzuur, isoboterzuur, pyrodruivenzuur, misschien ook isovaleriaanzuur. Het molecuul werd dus als zoodanig geheel vernietigd.

Uit dit zurenmengsel kon voor de formule volgens Tiemann niets met zekerheid afgeleid worden.

3. Oxydaties met waterige kaliumpermanganaatoplossing van ocimeen en dihydro-ocimeen.

Mijne eigen ervaringen omtrent de oxydatie van het ocimeen en dihydro-ocimeen hebben mij eveneens de overtuiging geschonken, dat bovengenoemde methode geen inzicht in de structuur kon verschaffen.

Het ocimeen ontkleurt waterige kaliumpermanganaatoplossing snel. Onder ijскоoling werden 40 gr. ocimeen geschud met eene permanganaatoplossing van 2%, totdat eene hoeveelheid van 54 gr. permanganaat verbruikt was. Daar zelfs daarna de waterige oplossing snel permanganaat ontkleurde, waarschijnlijk door oxydatie van de ontstane glycolen, vond ik het raadzaam de toevoeging van permanganaat te staken.

De afgefiltreerde bruinsteen gaf bij uitstoomen $\frac{3}{5}$ deel van het ocimeen onveranderd terug; het heldere filtraat bevatte 1,3 gr. aceton (bepaald volgens de methode-Henneberger ¹⁾), en aangetoond als p-nitrophenylhydrazon), verder 1 gr. oxaalzuur en 2,6 gr. vluchtig vetzuur. Het bariumzout van de vluchtige zuren bevatte, gedroogd, 49,7% barium, hetgeen zou wijzen op een gehalte aan hoogere vetzuren (als valeriaanzuur berekend $\frac{1}{3}$ gedeelte van het geheel). Verder bevatte de oplossing veel koolzuur, en een weinig van eene bruine amorphe stof. Van de aanwezigheid van een ander zuur bleek niets, noch met phenylhydrazine, noch door uitschudden met aether en praecipiteeren met zilvernitraat.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 668 (1890) en 35, 503 (1896).

Bij eene tweede oxydatie met meer kaliumpermanganaat steeg de hoeveelheid koolzuur zeer sterk, de hoeveelheid vetzuur werd omstreeks 20 gr., voornamelijk bestaande uit azijnzuur; alleen bruine, stekend riekende producten bleven bij verdamping achter.

Bij het dihydro-ocimeen was de uitkomst weinig anders. Ook daar optreden van vetzuur en koolzuur, bij voortgezette toevoeging van permanganaat in aanzienlijke hoeveelheid. De aanwezigheid van aceton werd hier met zekerheid aangetoond zoowel als p-broomphenylhydrazon (smpt 95°) als p-nitrophenylhydrazon (smpt 148°). De smeltpunten dezer hydrazonen waren noch hier, noch bij het ocimeen scherp; ongetwijfeld is het aceton vergezeld van andere vluchtige ketonen of aldehyden.

Bij toevoeging van geringe hoeveelheden permanganaat (op 10 gr. verbruikt dihydro-ocimeen 35 gr.) verkreeg ik een stroopachtige glycol met eene opbrengst van 60%. Ik kon uit deze stroop geen kristallen verkrijgen. Benzoyleeren in pyridineoplossing volgens Einhorn en Hollandt ¹⁾ gaf bij uitstorten in water eene olieachtige benzoylverbinding, die ik niet kristallijn verkrijgen kon.

Chroomzuuroxydatie van deze stof leverde koolzuur, azijnzuur, aceton en een weinig van een niet vluchtig zuur, waarvan het zilveragehalte op laevulinezuur wees, hoewel het hydrazon niet te verkrijgen, en de hoeveelheid te gering was, om iets met zekerheid te kunnen uitmaken. De jodoformreactie werd met al deze producten verkregen, zoowel als met de vluchtige bestanddeelen. Ook het gebruik van geringere hoeveelheden chroomzuur verbeterde de opbrengst van dit zuur niet. De vetzuren traden echter bij deze chroomzuuroxydaties niet op.

Uit het bovenstaande blijkt voldoende, dat de oxydatie zich niet bepaalt tot de opheffing der dubbele bindingen, doch dat het geheele molecuul onder diep ingrijpende veranderingen uiteenvalt.

¹⁾ Ann. 301, 95 (1898).

4. Oxydatie van ocimeen met kaliumpermanganaat in acetonoplossing.

In den laatsten tijd zijn enkele oxydaties gepubliceerd met kaliumpermanganaat in acetonoplossing. ¹⁾ Het scheen, dat verspringing van dubbele bindingen hier niet zoo gemakkelijk plaats greep; daarentegen constateerden Harries en Schauwecker ²⁾ eene afwijking van den regel van Wagner bij het dihydrotoluol.

Hoewel een nader onderzoek van deze methode nog behoort te geschieden met eenvoudiger lichamen, meende ik niet te mogen nalaten ze in mijn geval toe te passen.

10 gr. ocimeen werden opgelost in zuiver aceton. Dit aceton werd bereid door herhaalde distillatie over kaliumpermanganaat totdat het deze bij gewone temperatuur niet meer, bij koken slechts sporen kaliumpermanganaat ontkleurde. Daarbij werd gevoegd, bij kleine hoeveelheden, de oplossing van 90 gr. kaliumpermanganaat (berekend 9 at. zuurstof) in 3 L. aceton; aanvankelijk ging de ontkeuring zeer snel en werd met ijs gekoeld, na toevoeging van 60 gr. kaliumpermanganaat is het ocimeen verdwenen; nog 30 gr. kaliumpermanganaat worden dan bij staan langzaam ontkeurd; na toevoeging van 85—90 gr. permanganaat komt de reactie tot staan. Na affiltreeren van den bruinsteen werd het aceton langzaam afgedistilleerd met een Hempelschen kralenopzet; er bleven zeer weinig harsachtige producten achter, terwijl soms de reuk van citraal hierbij waargenomen werd. De bruinsteen gaf door herhaaldelijk uittrekken met kokend water eene waterige oplossing, die azijnzuur, oxaalzuur en nog een ander zuur bevatte; alles echter in zeer geringe hoeveelheden, minder dan één gram te zamen. Ook wisselden de hoeveelheden bij de verschillende oxydaties, zonder dat ik verschillen in de uitvoering kon aangeven. Het onderzoek

¹⁾ Sachs, Ber. 34, 500 (1901), Harries und Schauwecker, Ber. 34, 2987 (1901), Harries Ber. 35, 1163 en 1179 (1902). Michael en Leighton, Journ. f. prakt. Chem. 68, 525 (1903).

²⁾ Ber. 34, 2987 (1901).

naar deze zuren wordt zeer bemoeilijkt door de aanwezigheid van stroopachtige glycolen of glycolzuren, die ook bij uitschudden met aether niet van de andere zuren te scheiden zijn. Zij kunnen het neerslaan van in water onoplosbare zouten geheel verhinderen; in eene der verkregen oplossingen kon eene vrij aanzienlijke hoeveelheid malonzuur, die ik opzettelijk er aan toegevoegd had, en die daarin opgelost was als natriumzout, niet neergeslagen worden met zilvernitraat of loodnitraat. Precipiteerde ik het oxaalzuur met calciumnitraat en de rest met zilvernitraat, dan bleef bij ééne proef eene geringe hoeveelheid van een stroperig glycol in de oplossing achter. Ik heb beproefd dit glycol verder te oxydeeren en heb daartoe waterstofperoxyde gekozen. Hiermede kreeg ik eenige resultaten. Het bruine glycol werd met eene oplossing van waterstofperoxyde van 30% (afkomstig van Merck) in overmaat behandeld. Onder sterk opschuimen en verwarming der vloeistof verdween de bruine kleur geheel; er ontstond koolzuur, aceton, azijnzuur, en een ander niet vluchtig zuur; vrij veel in verhouding van de genomen hoeveelheid glycol, echter geen spoor oxaalzuur of hooger vetzuur.

Van het niet vluchtige zuur maakte ik een zilverzout, juist genoeg bedragend voor ééne analyse; de uitkomsten waren als volgt:

0.1378 gr. stof. gaven 0.0568 gr. CO₂ en 0.0183 gr. H₂O.

	C	H
gevonden voor malonzuurzilver . . .	11.2 . . .	1.2
berekend " " . . .	11.3 . . .	0.6

Daar het zilverzout colloïdaal was, beschouw ik de uitkomsten dezer analyse geenszins als een bewijs voor de aanwezigheid van malonzuur, al is het ook zeer waarschijnlijk, dat dit zuur aanwezig was.

Het gelukte mij verder niet van dit glycol meer te bereiden. Daar het ocimeen geheel verdween, was 't duidelijk, dat van de oxydatieproducten slechts een klein deel mij in handen kwam. Om uit te maken of misschien alles tot koolzuur geoxydeerd werd, werden op kleine schaal

koolzuurbepalingen gedaan. Dit koolzuur werd bepaald door het waterig uittreksel van den bruinsteen na filtratie aan te zuren met verdund zwavelzuur en met een luchtstroom het koolzuur door een kaliapparaatje te voeren.

0,483 gr. ocimeen gaven met 3 gr. kaliumpermanganaat 0,311 gr. CO_2 , dit staat dus gelijk met een oxydatie tot CO_2 van 19,9% van het ocimeen. 0,472 gr. ocimeen gaven met 4 gr. kaliumpermanganaat 0,372 gr. CO_2 , dit komt dus overeen met een oxydatie tot CO_2 van 24,4% van het ocimeen. Bij de beschreven oxydatie van 10 gr. ocimeen waren dus niet minder dan 16 gr. oxydatieproducten niet gevonden. De aanzienlijke hoeveelheid aceton kan veel hoger kokende producten meesleepen; de afgedistilleerde aceton bleek werkelijk nog producten te bevatten, die niet meer door fractionneering ervan te scheiden waren. In de warmte werden echter thans nog 30 gr. kaliumpermanganaat geregeld ontkleurd, terwijl vóór de oxydatie het aceton slechts sporen ontkleurde. Vermoedelijk zijn dus gemakkelijk vluchtige ketonen of aldehyden ontstaan.

Uit een en ander blijkt voldoende, dat hier van deze methode geen heil te verwachten is; althans niet, voordat voor eenvoudiger lichamen de aceton-permanganaat-methode beter uitgewerkt is.

De hoeveelheid toegevoegd water schijnt van veel betekenis hierbij te zijn, want zonder water ontstaan slechts harsachtige, niet distilleerbare producten, zooals ik bij het ocimeen gelegenheid had waar te nemen.

Na de ontwikkeling van het bovenstaande, zal het wel duidelijk zijn, dat mijn oordeel over de meer of mindere betrouwbaarheid der permanganaat-methode bij deze soort van stoffen genoegzaam vast stond; reden waarom ik deze proeven ook niet verder uitgebreid heb. Ik had onder meer nog kunnen nagaan, of waterstofperoxyde voor de oxydatie van de waterige oplossing der gevormde glycolen even bruikbaar was, als ik boven bij de oxydatie in aceton vond.

Mijne meening te dezen opzichte zal zeker door meerderen gedeeld worden, nu onlangs Harries zijne ele-

gante ozoonmethode¹⁾ op het citraal heeft toegepast. Deze stof, wier structuur na de oxydaties van Tiemann en Semmler volkomen vast scheen te staan, gaf met ozoon niet laevulinealdehyde, zooals volgens de formule van Tiemann te verwachten was, maar een ander dialdehyde.

Hoe deze tegenspraak ook opgelost moge worden, er blijkt nogmaals uit, dat de methode van oxydatie door kaliumpermanganaat voor de bepaling der structuur bij deze eigenaardige, zoo veranderlijke groep van stoffen van weinig waarde is. Dit is de reden, waarom ik ze verlaten heb; niet echter, voordat mijn doel, de bepaling der structuur, langs anderen weg bleek bereikt te kunnen worden, zooals nader in hoofdstuk VI uiteengezet is.

¹⁾ In de techniek werd ozoon reeds langen tijd gebruikt, om onverzadigde verbindingen tot aldehyden te oxydeeren. Uit iso-eugenol werd aldus vanilline bereid. Met behulp van de firma Siemens en Halske maakte Harries deze methode voor het laboratorium geschikt. Harries was de eerste, die werkte met ozoon van zoo hooge concentratie. De aldus door hem verkregen belangrijke uitkomsten zijn dan ook geheel nieuw.

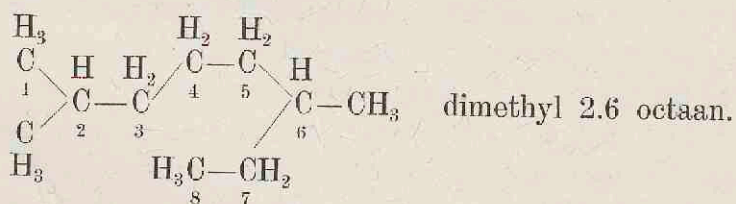
HOOFDSTUK VI.

Afleiding der structuurformules van ocimeen en dihydro-ocimeen en bevestiging van die van het myrceen.

In hoofdstuk V is alles samengevat, wat bij deze stoffen van de oxydatiemethode te vermelden was; het leidde beslist tot het besluit, dat voor eene structuurbepaling in haar geen betrouwbare leidsvrouw te vinden was.

De in hoofdstuk IV medegedeelde uitkomsten der hydreeering stelden mij echter in staat, op eene andere wijze het doel te bereiken. Van groot gewicht was hierbij de gebleken identiteit van dihydromyrceen- en ocimeentetra-bromide. Hieruit volgt allereerst, dat de koolwaterstoffen myrceen en ocimeen derivaten zijn eener zelfde grondkoolwaterstof.

Alle tot nu toe bekende aliphatische terpeenderivaten zijn afgeleid van de koolwaterstof:



Dat het myrceen ook een derivaat was van deze koolwaterstof, was vrij zeker vastgesteld:

1°. door het aantoonen van citraal door Power en

Kleber bij de oxydatie van het uit myrceen ontstane myrceenol ¹⁾;

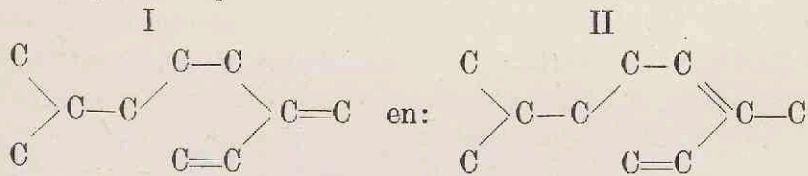
2^o. door het aantoonen van dipenteen door dezelfde bij de genoemde hydrateering ²⁾;

3^o. door de opgave van Barbier, dat myrceen ontstaan zou door aan linaloöl water te onttrekken met azijnzuuranhydride ³⁾;

Volgens het hydreeringsbeginsel bij geconjugeerde systemen, waarbij het stelsel:



was bij de koolstofvertakking van het dimethyl 2.6. octaan het slechts dan mogelijk, dat uit verschillende triënen identieke diënen ontstonden, als deze triënen de volgende geconjugeerde systemen bezaten:



en tevens de 3de dubbele binding in beide dezelfde plaats innam en niet geconjugeerd.

Door Semmler nu was aan het myrceen het eerste geconjugeerde systeem toegekend, op grond van de door Power en Kleber waargenomen vorming van barnsteen-zuur en de door hem zelve gevonden hydreerbaarheid van het terpeen.

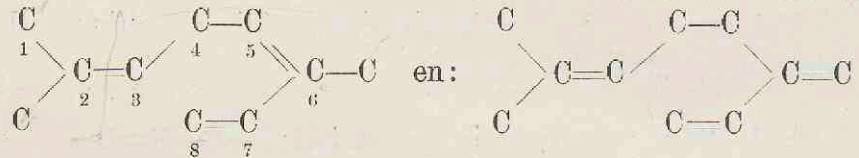
Mijne eigen ervaringen, bij de oxydatie opgedaan, hadden mij op grond van het vermoedelijk ontstaan van malon-zuur, voor het ocimeen tot eene voorloopige formule gebracht, die het tweede geconjugeerd systeem bevatte; zelfs was de afleiding van deze formule, in verband met die van Semmler voor het myrceen, de aanleiding voor mij geweest, om te komen tot de hier medegedeelde gezichts-

¹⁾ Pharm.-Rundschau, New-York (1895) no. 13.

²⁾ l. c.

³⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 25, 687 (1901).

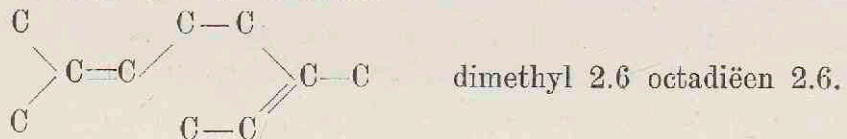
punten. Wat die 3de binding betreft, volgens Semmler zou zij bij het myrceen de plaats 2 innemen; wegens het ontstaan van aceton bij de oxydatie; uit ocimeen en dihydro-ocimeen ontstaat nu, zooals ik aangetoond heb, ook zeer gemakkelijk aceton bij de oxydatie, waarom dus oók aan deze 3de binding de plaats 2 zou moeten toegekend en de formules van ocimeen en myrceen dus zouden worden:



ocimeen: dimethyl 2.6
octatriëen 2.5.7.

myrceen: methyl 2. methenyl 6.
octadiëen 2.7.

terwijl dihydro-myrceen en dihydro-ocimeen voorgesteld worden door de formule:



Overeenkomstig deze formule geeft Semmler op uit het hydromyrceen laevulinezuur verkregen te hebben.

Door de oxydatie kan evenwel niet uitgemaakt worden, of de 3de dubbele binding de plaats 1 of 2 inneemt, daar uit beide plaatsingen aceton kan ontstaan.

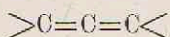
Blijft dus hierin nog eene kleine onzekerheid bestaan, van veel belang is zij niet, want een anderen stand dan 1 of 2 kan deze dubbele binding niet innemen, een meer binnenwaartsche stand (3), wegens de vorming van een 2de geconjugeerd systeem reeds onwaarschijnlijk, kan niet ingenomen worden, omdat de vorming van vetzuren bij de oxydatie, vermeden kon worden, door waterstofperoxyde of chroomzuur te gebruiken. Eerst, wanneer de synthese van ocimeen of myrceen uit methylheptenon gelukt zal zijn, zal omtrent de ligging der 3de dubbele binding zekerheid verkregen worden.

De afgeleide formule van het ocimeen kon eindelijk door mij ook gegrond worden op overwegingen onafhankelijk van de onbetrouwbare uitkomsten der oxydatie.

Bij nadere beschouwing blijken de twee vermelde geconjugeerde systemen één belangrijk verschilpunt op te leveren en wel dit: „de in het ocimeen voorkomende dubbele binding 6 is asymmetrisch, de bindingen van het myrceen zijn alle symmetrisch”; van het ocimeen zullen dus twee stereo-isomeren kunnen voorkomen. Inderdaad is het mij nu gelukt, aan te toonen, (zie hoofdstuk VIII), dat het eigenaardig gedrag van het ocimeen bij verhitting berust op de vorming van een isomeer, dat tot dit terpeen in dezelfde betrekking staat als fumaar- tot maleïnezuur. Daarom komt aan het ocimeen het geconjugeerde systeem 5.7; aan het myrceen het systeem, aangeduid op blz. 54 toe; de formule van dit laatste is dus thans ook afgeleid, onafhankelijk van het ontstaan van barnsteen- of myrceenzuur bij de oxydatie.

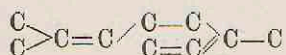
De betrouwbaarheid der afgeleide formules berust voornamelijk op de betrouwbaarheid van de beginselen, waarvan gebruik gemaakt is. Van deze is het hydroereeringsbeginsel van geconjugeerde systemen nog betrekkelijk korten tijd bekend; echter heeft het eene uitstekende basis verkregen in de genoemde onderzoekingen van v. Baeyer en Fittig en in die van Semmler ¹⁾. Onder de omstandigheden der hydroereering is eene intramoleculaire omzetting uitgesloten. De conclusies zijn eindelijk niet op

¹⁾ Van verbindingen van het allyleentype

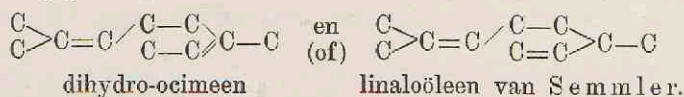


moet nog experimenteel uitgemaakt worden, of met natrium en alcohol een dihydroproduct ontstaan kan.

Met het oog hierop, is voor het myrceen nog niet geheel te verwerpen de formule:



bij hydroereering gevend:



Ook de afgeleide formule van het ocimeen lijdt onder die onzekerheid, hoe gering die ook moge zijn.

sporen van reactieproducten, maar op quantitatief verloopende reacties gebaseerd.

Het beginsel van v. 't Hoff betreffende de geometrische isomerie bij de asymmetrische dubbele binding, behoort tot de best gegronde in de organische chemie; de aanwezigheid van eene asymmetrische dubbele binding staat bij het ocimeen dus ongetwijfeld vast.

Alles te zamen genomen acht ik de betrouwbaarheid der afgeleide formules heel wat grooter, dan die van de formules, welke op de uitkomsten der oxydatiemethode berusten.

HOOFDSTUK VII.

De hydratatie van myrceen en ocimeen.

1. Bereiding van het myrcenol.

Volgens het procedé van Bertram en Walbaum ¹⁾ kan men uit terpenen terpeenalcoholen verkrijgen door de terpenen in ijszijnoplossing met verdund zwavelzuur eenige uren op 50°—60° te digereeren. Aldus werd door hen camphoen omgezet in isoborneol ²⁾, uit pineen ontstond eenig terpineol, uit het sesquiterpeen caryophylleen de caryophylleenalcohol ³⁾.

Hierbij wordt op 100 dl. terpeen 250 dl. ijszijn en 10 dl. 50%ig zwavelzuur gebruikt. Men verkrijgt dan bij uitstorten in water eene olie, die den alcohol deels als azijnzuren ester bevat; men verzeept dezen ester met alcoholische kali, distilleert het grootste deel van den alcohol af, dan scheidt men met water den terpeenalcohol af, die door wasschen met water en drogen met potasch verder gezuiverd wordt, om ten slotte, door fractionneeren in vacuo, hem te bevrijden van niet omgezet terpeen en van niet distilleerbare producten.

Bij deze manier van werken is het reactiemengsel niet homogeen, waarom door hen dan ook van tijd tot tijd om-

¹⁾ D. R. Pat. no. 80711.

²⁾ Journ. f. Prakt. Chem. 49 1.

³⁾ Wallach en Walker, Ann. 271, 285.

schudden aanbevolen wordt. Bij het myrceen verkreeg ik aldus den alcohol niet, bijna alles bleef onaangetast, terwijl een klein deel polymeriseerde; ook schudden met de turbine of toevoeging van meer water bracht hierin geen verandering. Gebruikte ik echter in plaats van 10 dl. zwavelzuur van 50% slechts 5 dl., dan werd het reactiemengsel homogeen, en vond ik slechts de kleinste helft van het myrceen terug, terwijl eene hooger kokende fractie ontstond, die nog veel terpeen bevatte.

Inmiddels zag ik, dat Power en Kleber onder eenigszins andere omstandigheden gewerkt hadden; hun voorschrift volgend, verkreeg ik spoedig den gezochten alcohol.

50 gr. myrceen, bij 10 m.M. en 58° overgehaald, werden met 150 gr. ijszijn (smt 12°) en 1 gr. zwavelzuur van 50% vermengd; na 3 uren op 40° verwarmd te zijn, werd de lichtbruin gekleurde vloeistof in water uitgegoten, en verder behandeld als boven aangegeven is. Na herhaald fractionneeren verkreeg ik eene eerste fractie, 30 gr. bedragend, die vrij constant overging bij 10 m.M. en 58° en dus blijkbaar onveranderd myrceen was. Eene tweede fractie kookte onder die drukking bij 69°—82° (onder gewone drukking bij 176°—185°) en ten slotte kwam eene fractie, die van 94°—99° overging, in hoofdzaak bij 99° (± 10 gr.). In de kolf bleven 3 gr. polymerisatieproducten achter. De 2de fractie zou volgens Power en Kleber dipenteen moeten bevatten; ik heb dit niet nader nagegaan.

De vloeistof nu, die bij ongeveer 99° en 10 m.M. drukking kookte, had een aangename reuk, afwijkend van dien van het myrceen en was dikvloeibaar; de reuk was verschillend van dien van het linaloöl en deed eenigszins aan lindebloesem denken. Het weinig constante van het kookpunt leidt tot het besluit, dat hier geen zuivere stof verkregen is. Semmler vond het myrcenol dan ook zoo onzuiver, dat hij het voor een mengsel hield. Hierop kom ik in het volgende terug. Door eene analyse overtuigde ik mij, dat de samenstelling van het door mij verkregen product toch niet veel afweek van die, welke toekomt aan den alcohol van de formule $C_{10}H_{18}O$.

0,2048 gr. der stof gaven 0,5910 gr. CO₂ en 0,1923 gr. H₂O.

	C	H
Gevonden:	78,68	11,51
berekend voor C ₁₀ H ₁₈ O:	77,92	11,69
berekend voor C ₁₀ H ₁₆ :	88,24	11,76.
	(het nitgangsproduct)	

Voor de constanten van mijn praeparaat myrcenol vond ik de volgende waarden:

$$\text{spec. gew.}_{15} = 0,9032 \quad n_{d15} = 1,4806.$$

Het bleek mij, dat Barbier, die — zooals reeds met een enkel woord is medegedeeld — het myrcenol in groote hoeveelheid bereidde en zijn product voor zuiver hield, constanten verkreeg, die met de mijne goed overeenstemmen. Barbier geeft op voor:

$$\text{het spec. gew.}_{11,5} = 0,9012 \quad \text{en voor } n_d = 1,47787.$$

Inderdaad was door mij dus hetzelfde myrcenol verkregen ¹⁾.

Voor het nader onderzoek van den vermoedelijk nog niet geheel zuiveren alcohol heb ik in het volgende een beteren weg kunnen inslaan, toen ik een gekristalliseerd derivaat van den alcohol verkreeg. Dit stelde mij in staat de onzuiverheden te verwijderen en de stof scherp te kenmerken. Het bovenstaande onderzoek van den alcohol is dus slechts als voorloopig te beschouwen. Eenige theoretische beschouwingen over het myrcenol mogen nu volgen.

2. Nadere bespreking der verschillende opvattingen van den aard van myrcenol en linaloöl.

Er waren over dezen alcohol zeer tegenstrijdige opgaven, zooals in het overzicht der litteratuur vermeld is.

¹⁾ Met behulp van de door mij gevonden constanten wordt de mol. refractie van het myrcenol als volgt:

$$\text{gevonden:} \quad MR = 48,44$$

$$\text{berekend voor } C_{10}H_{18}O \left| \frac{1}{2} \right.: MR = 48,86.$$

Barbier vond er voor 48,34.

Power en Kleber ¹⁾ hielden het myrcenol voor linaloöl, wegens zijn reuk en de vorming van citraal bij de oxydatie met chroomzuur. Barbier ²⁾ verklaarde, dat het een nieuwe alcohol was; hij verkreeg bij oxydatie geen citraal, maar een ander, tot dusver onbekend aldehyde. Uit de uitkomsten van de oxydaties, leidde hij voor het myrcenol eene structuurformule af, die reeds door Tiemann en Semmler aan het linaloöl was toegekend ³⁾. Semmler eindelijk ⁴⁾ zag in het myrcenol een mengsel, dat reeds ten deele in cyclische producten overgegaan was.

Tot goed begrip van dit alles, is het noodig hier meer in bijzonderheden te treden.

Power's en Kleber's proeven over het myrcenol kunnen bezwaarlijk geacht worden beslissende uitkomsten opgeleverd te hebben. Toen hun onderzoek plaats vond, was het moeilijk de aanwezigheid van linaloöl aan te toonen. Men kende van dezen alcohol geen gekristalliseerde derivaten. De constanten van hun myrcenol konden Power en Kleber niet bepalen wegens de onzuiverheid hunner stof. Van de oxydatie van linaloöl tot citraal maakten zij dus gebruik om het aan te toonen. Nu zijn er echter twee alcoholen bekend, die bij oxydatie citraal geven, wellicht zijn er nog meer, zoodat hierdoor onzekerheid ontstaat. Wegens het ontbreken van een criterium van de zuiverheid van het myrcenol en de waarschijnlijk geringe opbrengst aan citraal, kan dit citraal zeer goed door een bijproduct geleverd zijn.

Beschouwen we thans het onderzoek van Barbier nader. Het bereiden van eene groote hoeveelheid myrcenol, het vaststellen zijner constanten, die nogal verschilden van die van het linaloöl, droegen zeker veel bij, tot het erkennen van het myrcenol als een nieuwe alcohol. Het spoedig optreden van polymerisatie is ook een punt van verschil met het linaloöl. Evenmin als zijne voorgangers

¹⁾ Pharm. Rundschau (N. York) (1895) no. 3.

²⁾ Bull. Soc. Chem. [3] 25, 687 (1901).

³⁾ Ber. 28, 2126 (1895).

⁴⁾ Ber. 34, 3122 (1901).

bracht Barbier bewijzen bij voor de zuiverheid van het myrcenol; evenals zij nam hij zijn toevlucht tot de oxydatie, en zijne conclusies werden dus door dezelfde bezwaren gedrukt. Het verkrijgen van aceton, laevulinezuur en barnsteenzuur bij de opeenvolgende oxydatie met permanganaat en chroomzuur leverde dus geen voldoende gegevens voor het afleiden der formule.

Dat hij bij de oxydatie met chroomzuur niet, evenals Power en Kleber, citraal verkreeg, maar een ander aldehyde, kan zijn oorzaak vinden in het verschil der gebruikte methoden. Er kunnen toch, naar het mij voorkomt, bij die oxydatie van het myrcenol zoowel ketonen als aldehyden ontstaan zijn; het zou zelfs meer voor de hand liggen, dat een keton gevormd was, want à priori zou men het myrcenol nooit voor een primairen alcohol houden, daar wateradditie aan de dubbele binding, waaraan deze alcohol zijn ontstaan dankt, in het algemeen slechts secundaire of tertiaire alcoholen doet ontstaan. Een gevormd keton, wellicht het hoofdproduct, zou aan Power en Kleber ontsnapt zijn, daar de gebruikte reactie van Doebner alleen op aldehyden toepasselijk is. Bij Barbier kon eene kleine bijmenging van citraal de aldehydereacties gegeven hebben; terwijl het keton, het hoofdproduct, het semicarbazon van het smpt 197° leverde.

Beschouwen we thans nader, wat Barbier betreffende de linaloölformule van Tiemann en Semmler te berde bracht ¹⁾. De onzekere formule van Barbier voor het myrcenol kan moeilijk de goed gevestigde linaloölformule van Tiemann en Semmler onhoudbaar maken; evenmin het feit, dat hij er niet in geslaagd is door eene schimmelcultuur actief linaloöl te maken; bij de verzeeping kan de ester geracemiseerd zijn. Daarentegen is er inderdaad, zooals Barbier opmerkt, iets vreemds in het gedrag van het linaloöl in verband met dat van geraniol.

Beide alcoholen geven bij oxydatie met permanganaat en chroomzuur aceton en laevulinezuur, bij chroomzuur-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 25, 828 (1901).

lavendel-olie	bergamot-olie	linaloëolie	limetolie	origanum-olie.	coriander-olie
— 10°35'	— 16°	— 2°	— 17°34'	— 15°56'	— 11°40'

Walbaum en Hüthig toonden nu aan, dat al het linaloöl uit de linaloë- en de corianderolie, en ook dat uit de neroli- en de Petitgrainolie, en het linaloöl, dat uit geraniol ontstond door verhitting met water, inderdaad alle het bij 65° smeltende urethaan gaven.

Daar nu dit urethaan met alcoholische kali een alcohol van den reuk en het kookpunt van het linaloöl terugvormde ¹⁾, die ook bij oxydatie met chroomzuurmengsel citraal gaf, meenden zij, dat dit urethaan dus werkelijk een derivaat van het linaloöl was en dat dus al de genoemde alcoholen inderdaad linaloöl waren.

Zij geven echter niet op, of de verkregen urethanen al of niet optisch actief waren; met het oog op het sterk uiteenlopend bedrag der optische activiteit ware nader onderzoek hier toch van belang geweest.

Was het linaloöl inderdaad optisch actief en het verkregen urethaan het urethaan van dien alcohol, dan was het zeer opvallend, dat alcoholen, waarvan de draaiing varieerde van 0° tot 12°51' allen hetzelfde urethaan gaven. Want in het ééne geval zou het racemisch urethaan ontstaan zijn, in het andere het optisch actieve en het zou al zeer toevallig geweest zijn, indien deze verschillende stoffen en mengsels bij dezelfde temperatuur smolten.

In 1899 heeft Bakhuis Roozeboom ²⁾ alle mogelijke gevallen uiteengezet, die kunnen voorkomen bij de smelting van mengsels van de bij elkaar behoorende optisch actieve componenten. Deze componenten gedragen zich dan tegenover eikaar als onafhankelijke bestanddeelen; in het algemeen zal dus bij vermenging het smeltpunt dalen, terwijl

¹⁾ De proeven, met het doel om uit het urethaan den alcohol terug te vormen, zullen nog herhaald worden met meer materiaal, om de constanten van het aldus gewonnen linaloöl vast te stellen.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 494 (1898).

de daling aanhoudt tot in het symmetrisch gelegen eutektisch punt; indien niet, voordat dit bereikt is, eene racemische verbinding uitkristalliseert, waarvan het smeltpunt hooger of lager gelegen kan zijn dan het smeltpunt der componenten. Eindelijk heeft men nog het zeldzame geval, dat pseudoracemische mengkristallen ontstaan. Mogelijk is 't dan, dat het smeltpunt daarvan weinig verschilt van, of samenvalt met dat der componenten. Past men het bovenstaande hier toe, dan ziet men dadelijk, dat alleen dan, wanneer linaloöl optisch inactief was, deze verschillende actieve alcoholen en inactief linaloöl uit geraniol hetzelfde urethaan konden geven. Bij activiteit moest in het laatste geval de racemische verbinding ontstaan zijn, die waarschijnlijk niet hetzelfde smeltpunt zou bezitten als de optisch actieve componenten. Zoo was niet te bewijzen, dat uit geraniol linaloöl ontstond. En daar Walbaum en Hüthig niet begonnen zijn met het draaiingsvermogen der verkregen urethanen te onderzoeken, staat het m. i. geenszins vast, dat de onderzochte alcoholen inderdaad alle één en denzelfden alcohol linaloöl bevatten, laat staan nog dat deze alcohol het hoofdbestanddeel was der uitgangproducten; van de opbrengst toch wordt niets vermeld.

3. Eigen onderzoek betreffende de identiteitsquaestie van linaloöl en myrcenol en de optische activiteit van linaloöl.

Het myrcenol had ik mede met het doel bereid, om te onderzoeken, of myrceen en ocimeen bij de hydrateering ook verschillen opleverden. Nu moest ik hiertoe dus eerst den aard van het myrcenol nader nagaan, en trachten dezen alcohol door een gekristalliseerd derivaat te kenmerken. Alle vorige onderzoekers hadden de chroomzuuroxydatie hiervoor gebruikt, die, zooals in het voorgaande aangetoond is, onzekere uitkomsten gaf. Het gelukte mij nu van het myrcenol een phenylurethaan te verkrijgen op de wijze, waarop Walbaum en Hüthig het urethaan van het linaloöl bereidden. Hiermede was nu tevens het middel gegeven om uit te maken, of myrcenol

al dan niet linaloöl was. Maar, na hetgeen gezegd is omtrent de mengmethode bij optisch actieve lichamen, moest ik eerst zekerheid hebben aangaande de optische activiteit van het linaloöl. Waren deze alcohol en zijn urethaan inderdaad optisch actief, dan moest eerst racemisch linaloölurethaan bereid worden, om door de mengmethode het myrcenol met linaloölurethaan te kunnen vergelijken.

Ik werd dus genoodzaakt, om aan te vullen wat in de bewijsvoering van Walbaum en Hüthig omtrent de identiteit der verschillende linaloölen ontbrak; tegelijkertijd moest aldus aan den dag komen, of aan het linaloöl de formule toekwam van Barbier, dan wel de oude van Tiemann en Semmler.

Volgens het voorschrift van Walbaum en Hüthig bereidde ik het linaloölphenylurethaan.

2 gr. linaloöl werden vermengd met 1,5 gr. phenylisocyanaat; na eene week werd het reactiemengsel, waarin kristallen ontstaan waren, korten tijd uitgestoomd, teneinde niet omgezet linaloöl te verwijderen, en de terugblijvende kristal massa met petroleumaether uitgetrokken; bij verdampen van het oplosmiddel bleven achter 0,5 gr. gekristalliseerd urethaan, dat uitgeperst werd tusschen filtreerpapier teneinde kleine hoeveelheden olieachtig urethaan te verwijderen. Na omkristalliseeren uit verdund alcohol was het smeltpunt 65° . De opbrengst aan uitgeperst urethaan was dus 15%.

Het gebruikte linaloöl had de volgende constanten:

spec. gew. ₁₅	n_d	kpt. bij 10 m.M.
0,8748	1,4646	86°

De linksdraaiing was $18^{\circ}40'$ in een 200 m.M. buis vóór de distillatie in vacuo, $18^{\circ}1'$ na de distillatie ¹⁾. Reeds tijdens de vacuumdistillatie was het dus reeds eenigszins geracemiseerd.

Toen ik geraniol op dezelfde wijze behandelde, verliep de reactie onder aanvankelijke verwarming; de opbrengst

¹⁾ De draaiing werd bepaald met een polarimeter van Laurent; de lengte der vloeistofkolom was 200 m.M., de temperatuur was steeds $\pm 18^{\circ}$.

was \pm 60% aan urethaan, dat zooals Walbaum en Hütthig reeds vonden, olieachtig is. Dit verloop der reactie wees er op, dat de opbrengst bepaald werd door het feit, of men met een primairen dan wel met een tertiairen alcohol te doen had; dat derhalve van deze reactie hetzelfde gold als van de estervorming.

De reactie was dus hier bij het linaloöl niet afgeloopen. Langere duur van de inwerking verhoogde in hooge mate de opbrengst van het urethaan; na 12 weken was deze niet minder dan 85% geworden aan uitgeperst urethaan; op 4 gr. hiervan was slechts 0,4 gr. olieachtig urethaan aanwezig. In zekeren zin is de hoeveelheid van deze olie te beschouwen als eene maat voor de onzuiverheden van den alcohol.

Het coriandrol, dat de volgende constanten had:

Spec. gew. ₁₅	n_D	kpt. bij 10 m.M.
0,8650	1,4680	86°

rechtsdraaiing 23°20', gaf aldus ook het phenylurethaan van 65° met een opbrengst van 80%. Uit 2,5 gr. coriandrol verkreeg ik 3,6 gr. urethaan, waaronder 0,3 gr. olieachtig urethaan. Dit coriandrol was door mijzelf bereid uit corianderolie; het linaloöl was als zoodanig geleverd door de firma Schimmel & Co.

Door vermenging van coriandrol en linaloöl maakte ik een racemisch mengsel. Toen ik evenwel hiervan met phenylisocyanaat een urethaan wilde bereiden, verkreeg ik eene olie, die niet tot kristallisatie was te brengen.

Thans onderzocht ik het draaiingsvermogen der urethanen van coriandrol en linaloöl. Het uitgeperste linaloöl-urethaan (3,6 gr.) werd uit verdunnen alcohol omgekristalliseerd; het had hierna niet het smeltpunt 65°, maar 62°—64°; de hoeveelheid bedroeg 3 gr. Hiervan werden 2,877 gr. opgelost in 16,888 gr. sterken alcohol; deze oplossing draaide 2°4' links, eene 2de maal bepaald, 2°8' links; de op 100% berekende draaiing van het urethaan zou dus worden 12°21' links.

Het uitgeperste coriandrolurethaan (3,3 gr.) gaf op dezelfde wijze 3,2 gr. omgekristalliseerd urethaan, onscherp

smeltend bij 62° — 64° . 3,017 gr. hiervan draaiden, opgelost in 18,233 gr. alcohol, $2^{\circ}27'$ rechts ($2^{\circ}26'$ en $2^{\circ}28'$); de op 100% berekende draaiing van dit urethaan wordt dus $14^{\circ}50'$ rechts.

Hoewel door deze uitkomsten de optische activiteit van linaloöl en coriandrol reeds waarschijnlijk was, was de zaak hiermee niet geheel opgehelderd. Immers de draaiing der urethanen had gelijk moeten zijn, indien de verkregen urethanen werkelijk de zuivere optische antipoden waren. Nu dit niet zoo was, kon de oorzaak der afwijking nog op tweederlei wijze verklaard worden; òf door de bijmenging van racemisch urethaan ¹⁾, òf wel door die van het inactieve urethaan van een geheel anderen alcohol.

Dat het eerste het geval is, blijkt uit het volgende. Het coriandrolurethaan van $14^{\circ}50'$ draaiing werd weer opgelost in alcohol en door toevoeging van water ditmaal het omkristalliseeren zoo geregeld, dat een veel geringere hoeveelheid uitkristalliseerde dan opgelost werd. Ik verkreeg aldus 1,624 gr. coriandrolurethaan, smeltend bij 62° — 64° , dat, opgelost in 13,551 gr. alcohol eene rechtsdraaiing bezat van $2^{\circ}50'$ ($2^{\circ}49'$ en $2^{\circ}52'$ bij twee bepalingen). De activiteit is dus veel grooter geworden; het op 100% berekende draaiingsvermogen wordt nu $23^{\circ}36'$ rechts. Deze hoeveelheid urethaan van $23^{\circ}36'$ draaiing werd nogmaals aan dezelfde bewerking onderworpen; zij gaf na omkristallisatie 0,808 gr. van die stof, die (niet scherp) smolt bij 62° — 64° en, opgelost in 18,055 gr. alcohol, eene rechtsdraaiing van $1^{\circ}0'$ en $1^{\circ}3'$ bezat bij twee bepalingen. Hieruit afgeleid, wordt de op 100% berekende draaiing van het urethaan $23^{\circ}18'$ rechts. De groote invloed der waarnemingsfouten op dit cijfer in aanmerking genomen, is de overeenstemming tusschen $23^{\circ}36'$ en $23^{\circ}18'$ zeer bevredigend. Ik had hier dus inderdaad het zuivere rechtsdraaiende coriandrolurethaan verkregen.

Opmerkelijk is het, dat dit urethaan minder scherp

¹⁾ In het vervolg noem ik kortheidshalve dit racemisch urethaan, de racemische verbinding, daar deze naar alle waarschijnlijkheid bestaat.

en iets lager smelt dan het nog onzuivere l-linaloölurethaan van $12^{\circ}21'$. De racemische verbinding smelt inderdaad iets hooger dan haar actieve component. Ik bereidde de racemische verbinding door 61 m.gr. urethaan van $14^{\circ}47'$ linksdraaiing te vermengen met 43 m.gr. urethaan van $23^{\circ}27'$ rechtsdraaiing en dit mengsel om te kristalliseeren; het smeltpunt werd toen 66° . Ik had er bij dit omkristalliseeren voor zorg gedragen, dat het grootste deel van de racemische verbinding in de oplossing was gebleven; opdat, als werkelijk het urethaan van $14^{\circ}47'$ eens verontreinigd mocht zijn met het urethaan van een anderen alcohol, de verontreiniging in de oplossing zou blijven. Uit 103 m.gr. verkreeg ik na het omkristalliseeren 35 m.gr. Nu het smeltpunt van het onzuivere actieve urethaan en dat van het zuivere actieve zoo weinig verschilden, was 't ook op dezen grond wel zeker, dat de bijmenging alleen bestond uit het racemische urethaan. ¹⁾

Het bovenstaande kon ik niet bewijzen door uit het verkregen linaloölurethaan het zuivere linksdraaiende urethaan van $23^{\circ}27'$ te bereiden en dit met het rechtsdraaiende te vermengen, want het gelukte mij niet de activiteit hooger op te voeren dan tot $14^{\circ}47'$; waarschijnlijk zal een sterker draaiend l-linaloöl noodig zijn, om de racemische verbinding te verwijderen. In geval eene racemische verbinding bestaat, moet zij in het punt, waar hare oplosbaarheidslijn de oplosbaarheidslijn van eene der componenten snijdt, van een toeval afhangen of de racemische verbinding, dan wel de component uitkristalliseert. Want komt eerst de component uit de oplossing, dan zal deze, uitkristalliseerend, tevens de hoeveelheid der racemische verbinding sterk verminderen, doordat de d-component uit de oplossing gaat en omgekeerd. Bij het coriandrolurethaan zou de plotselinge rijzing van $14^{\circ}50'$ op $23^{\circ}36'$ aldus verklaard moeten worden.

¹⁾ Uit het feit, dat het racemische urethaan, verkregen uit den racemischen alcohol, olieachtig is, ziet men hoe eigenaardig de invloed is van bijmengselen op het smeltpunt eener stof. Twee bijmengselen, die op zich zelf het smeltpunt weinig verlagen, brengen hier te zamen eene sterke depressie te weeg.

Het is zeer goed waar te nemen, dat het coriandrol-urethaan een anderen kristalvorm heeft dan het minder sterk draaiende linaloölurethaan. Het vormt lange naalden, die bij langzame kristallisatie meerdere c.M. lang kunnen worden en dan fraai concentrisch gegroepeerd zijn in waaier- of vedervorm.

Toen ik nu eenmaal uitgemaakt had, dat het racemische urethaan van het linaloöl bij 66° , het zuivere optisch actieve bij 64° smolt, kon gemakkelijk alles opgehelderd worden. Want mengde ik deze urethanen in verschillende verhoudingen, dan vond ik, dat al deze mengsels tusschen 64° en 66° smolten. Bij bekoeling werd de gesmolten stof weer vast, en smolt ook dan weer bij 64° — 66° . Daarom verkregen dus Walbaum en Hüthig steeds een bij 65° smeltend urethaan uit alcoholen van sterk uiteenloopende activiteit, omdat steeds racemisch en optisch actief urethaan naast elkander uitkristalliseeren, zonder elkanders smeltpunt van belang te veranderen. Uit hun $-14^\circ 7'$ draaiend linaloöl uit de linaloëolie verkregen zij waarschijnlijk het zuivere actieve urethaan; uit het linaloöl, uit geraniol, het racemisch urethaan van het smeltpunt 66° , dat echter volgens hun opgave moeilijk te reinigen was van kleverige verontreinigingen en bij 63° — 64° smolt. Uit de linaloölen van $-3^\circ 14'$ (Petitgrainolie) en van $-7^\circ 51'$ (neroli-olie) verkregen zij zeker mengsels. Toevallig smolten deze mengsels ook bij 65° .

Ook uit de getallen, die ik verkreeg na de eerste omkristallisatie (draaiing $-12^\circ 21'$ en $+14^\circ 50'$) blijkt, dat ten naastenbij de verhouding der optische activiteit der urethanen die der uitgangproducten is (0,83 en 0,77).

Uit de verkregen gegevens kan men ook de werkelijke draaiing van het linaloöl berekenen. Het gebruikte coriandrol draaide $23^\circ 20'$, het urethaan, dat hieruit ontstond, $14^\circ 50'$ (bij het omkristalliseeren ging slechts 0,1 van de 3,3 gr. verloren); daar het zuivere actieve urethaan $23^\circ 27'$ draaide, wordt de draaiing van zuiver linaloöl $\frac{23^\circ 27'}{14^\circ 50'} \times 23^\circ 20'$ of $36^\circ 52'$. Nu is, voor zoover mij bekend is, de hoogst

zoals door Tiemann en Semmler reeds is aangenomen. De formuleeringen van Barbier van linaloöl en myrcenol zijn eveneens hierdoor als onjuist gekenschetst.

Geheel op dezelfde wijze als uit linaloöl bereidde ik uit myrcenol een kristalliseerend phenylurethaan. 2 gr. myrcenol leverde met 1,5 gr. phenylisocyanaat 1,1 gr. urethaan; hierbij was 0,4 gr. olieachtig urethaan, zoodat de theoretische opbrengst aan gekristalliseerd urethaan 20% wordt; na drie maanden staan was de opbrengst aan gekristalliseerd urethaan gestegen tot 50%, de totale tot 70%; evenwel zullen deze getallen nog hooger kunnen worden, want het myrcenol was toen reeds gedeeltelijk gepolymeriseerd; men bemerkt dit, als men het urethaan in petroleumether oplost, er blijft dan eene kleverige stof achter.

De hoeveelheid verkregen urethaan is echter van dien aard, dat wel blijkt, dat het myrcenol in hoofdzaak bestaat uit een enkelen alcohol, al moge dan ook de bijmenging van \pm 40% olieachtig urethaan op de aanwezigheid van eene zekere hoeveelheid van een anderen alcohol wijzen.

Het verkregen urethaan werd omgekristalliseerd uit verdunden alcohol; na eenige kristallisaties was het smeltpunt 68°; door verder kristalliseeren werd hier geen verandering in gebracht. Dit smeltpunt ligt dus zeer dicht bij het smeltpunt van het racemische linaloöl (66°).

Evenwel is het hoofdproduct, dat ontstaat bij de hydratatie van het myrceen, de alcohol gekenmerkt door het urethaan van het smeltpunt 68°, door mij in navolging van Barbier hier myrcenol genoemd, niet identiek met linaloöl.

Want het mengsel van de urethanen van de smeltpunten 66° en 68° smolt onscherp bij 59°—61°. Hiermede is dus bewezen, dat Barbier terecht het myrcenol als een nieuwe alcohol beschouwde.

Zooals te verwachten was, wezen analyse en moleculair

gewichtsbepaling van het nieuwe urethaan op de samenstelling $C_{17}H_{23}O_2N$.

0,2514 gr. gaven 0,6892 CO_2 en 0,1985 gr. H_2O .

0,3103 gr. gaven 14,5 c.M³. stikstof bij 14°5.

barometerstand 766,3 m.M.

	C	H	N
gevonden:	74,75	8,76	5,43.
bereknd voor $C_{17}H_{23}O_2N$:	74,72	8,42	5,13.

Bij een moleculair gewichtsbepaling volgens de methode van de kookpuntsverhooging naar Beckmann gaven 0,5182 gr. stof, opgelost in 13,96 gr. aceton, eene verhooging van 0°,25. Gevonden moleculair gewicht 266, berekend voor $C_{17}H_{23}O_2N$ 273.

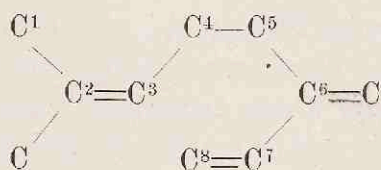
De nieuwe alcohol myrcenol is, zooals Barbier vond, een echt myrceenderivaat. Zijn neiging tot polymeriseeren is zeer groot; een praeparaat was bij mij in drie maanden tijds, van de lucht afgesloten bewaard, veranderd in eene harsachtige massa, die bijna niet meer vloeibaar was; het myrceen zelf ondergaat in denzelfden tijd, op gelijke wijze bewaard, nog niet veel verandering.

De alcohol regeneert myrceen zeer gemakkelijk; Barbier kon bijna niet met azijnzuuranhydride den ester verkrijgen; er ontstond steeds myrceen; hetzelfde ontstond ook bij de chroomzuuroxydatie onder den invloed van het verdunde zwavelzuur.

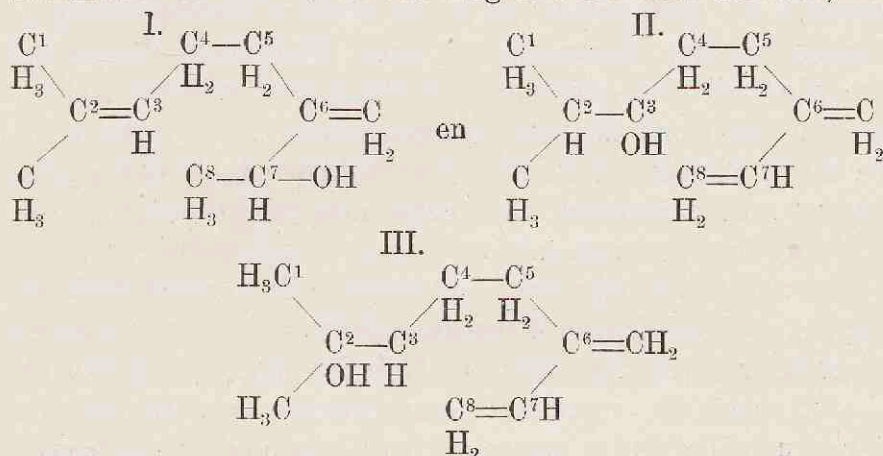
Het een en ander brengt de structuur van het myrcenol in nauw verband met die van het myrceen.

De formule, die Barbier aan het myrcenol geeft, is onjuist, zooals in het voorgaande bewezen is door de optische activiteit aan te toonen van het linaloöl. Nemen we de juistheid van de uitkomst van Barbier's oxydatie met permanganaat en chroomzuur aan, waarbij laevulinezuur en barnsteen zuur ontstonden, dan kan men in verband met het ontstaan van myrcenol uit myrceen, eenige voorloopige formules opstellen.

Indien myrceen de volgende formule heeft (zie hoofdstuk VI):



dan kan myrcenol, door wateradditie hieraan ontstaan, als secundaire of tertiaire alcohol nog drie formules bezitten, nl.:



Formule I is de eenige, die het ontstaan van laevulinezuur verklaren kan. Zoolang myrcenol nog niet zuiver verkregen is, kan de oxydatie moeilijk over deze formules beslissen. Het ontstaan van een aldehyde (of keton) met een gelijk aantal koolstofatomen zou eveneens alleen met formule I in overstemming zijn, zoodat ik voorloopig deze formule als de meest waarschijnlijke beschouw.

In het urethaan hebben we thans waarschijnlijk een middel om zuiver myrcenol te verkrijgen. Ook Walbaum en Hütthig hebben linaloöl uit het urethaan geregenereerd door behandeling met alcoholische kali. Verder is het zeer gemakkelijk met de beginselen van structuur, in hoofdstuk VI besproken, de eigenschappen van het myrcenol te toetsen aan bovenstaande formules. De hydreeering kan uitmaken of nog een geconjugeerd systeem aanwezig is, terwijl misschien de reactie met phenylisocyanaat vast kan stellen, of de alcohol een secundaire, dan wel een primaire is ¹⁾.

¹⁾ De gewone methode van Menschutkin met azijnzuuranhydride kan hier niet toegepast worden, daar dit door wateronttrekking terpenen doet ontstaan als bijreactie.

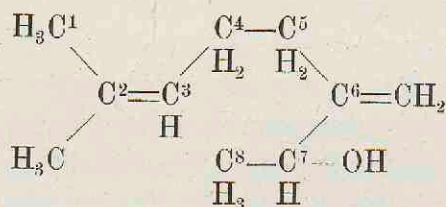
Het voorloopig getal 20% tegenover 15% bij linaloöl, zou vermoeden kunnen doen ontstaan op een secundairen alcohol, zooals formule I ook inderdaad voorstelt.

Evenwel, het zoeken naar een antwoord op de hier gestelde vragen zou mij thans te ver van mijn doel, het onderzoek der aliphatische terpenen, verwijderen. Ik hoop spoedig de gelegenheid te zullen hebben daarop terug te komen, en dan tevens na te gaan, of, zooals Barbier meende, bij de chroomzuuroxydatie een nieuw aldehyde $C_{10}H_{16}O$ ontstond dan wel citraal, zooals Power en Kleber aantoonde, óf wel de eerst bekende term der aliphatische terpeenketonen, vermengd met eenig citraal.

Uit het bovenstaande is echter reeds gebleken:

1^o. dat het myrcenol inderdaad een nieuwe terpeen-alcohol $C_{10}H_{18}O$ is, die in hoofdzaak bestaat uit een enkelen alcohol, gekenmerkt door een bij 68° smeltend urethaan.

2^o. dat dit myrcenol waarschijnlijk een aliphatische terpeen-alcohol is, in nauw verband staande met het myrceen, van de formule:



4. Bereiding van het ocimenol en zijn urethaan.

Het ocimeen werd onder dezelfde omstandigheden als het myrceen behandeld met ijsazijn-zwavelzuur.

50 gr. ocimeen werden vermengd met 150 gr. ijsazijn (stolpunt 15°,5) en 1 gr. zwavelzuur van 50%; dadelijk bij het mengen trad eene roodbruine kleur op, die bij verwarming in intensiteit toenam. Het reactiemengsel werd gedurende drie uur op 40° verwarmd, het bleef daarbij volkomen homogeen. Daarna werd het in water uitgegoten, met aether uitgeschud, verzeept, weer in water uitgegoten,

in aether opgenomen en na afdistilleeren van den aether gefractionneerd in vacuo.

Na eenige fractionneering was de laagst kokende fractie (25 gr.) teruggebracht tot het kookpunt van het ocimeen; een 2de fractie (6 gr.) ging bij 10 m.M. drukking tusschen 90° en 100° over; deze fractie was dikvloeibaar evenals de alcoholen myrcenol, linaloöl en geraniol, en bezat een karakteristieken aangenaamen reuk, afwijkende van dien der genoemde alcoholen. Een 3de fractie (5 gr.) ligt tusschen de twee genoemde fracties in, bestond echter waarschijnlijk geheel uit terpenen. Eindelijk bleven in de kolf 5 gr. polymerisatieproducten achter.

De alcoholfractie kookte na voortgezet fractionneeren in hoofdzaak bij 97° onder 10 m.M. drukking; de analyse wees uit, dat een alcohol $C_{10}H_{18}O$ verkregen was.

0.1910 gr. stof gaven 0.5488 gr. CO_2 en 0.197 gr. H_2O .

	C	H
gevonden:	78.35	11.46
berekend:	77.92	11.69

Ook hier draagt, evenals bij het myrcenol, het genoemde onderzoek van den alcohol zelf een voorloopig karakter. Het phenylurethaan van dien alcohol, dat in het volgende beschreven zal worden, gaf mij een beter materiaal, om den alcohol scherp te kenmerken. Hier toch bestaan waarborgen voor zuiverheid, die bij den alcohol ontbraken.

Voor de constanten van bovengenoemden alcohol vond ik de volgende waarden:

n_{d15}	spec. gew. ₁₅	kpt. bij 10 m.M	MR
1.4900	0.901	97°	49.22

MR, berekend voor $C_{10}H_{18}O$ met 2 dubbele bindingen: 48.86

De constanten ¹⁾ van den verkregen alcohol wijken geheel af van die der bekende alcoholen:

¹⁾ Deze constanten werden bepaald met kleine pyknometers; de hoeveelheid ocimeenol (4 gr.) liet geen andere methode toe; twee bepalingen gaven 0.9016 en 0.9008.

	n_d	spec. gew. ¹⁵	kpt. bij 10 m.M.
linaloöl:	1.464	0.870	86°
geraniol:	1.477	0.882	116°
nerol: ¹⁾		0.8814	116°
myrcenol:	1.477	0.901	99°

Uit de vergelijking van deze constanten blijkt reeds voldoende, dat de verkregen alcohol een nieuwe alcohol is; wegens zijn ontstaan uit ocimeen noem ik hem ocimenol.

Met zijne constanten staat het ocimenol het dichtst bij myrcenol. Het is opmerkelijk, dat hij zich van dezen alcohol op dezelfde wijze onderscheidt als ocimeen van myrceen. Het spec. gewicht is zoo goed als gelijk, de brekingsindex is bij ocimenol aanzienlijk grooter en veroorzaakt dus eene afwijking van de theorie van Brühl in positieven zin.

De kookpunten der genoemde alcoholen wijzen er duidelijk op, dat myrcenol en ocimenol secundaire alcoholen zijn, want hun kookpunten (97° en 99°) liggen tusschen dat van den tertiären alcohol linaloöl (86°) en dat van de primaire alcoholen nerol en geraniol (126°).

Evenals bij myrcenol nu, gelukte het mij bij ocimenol, den alcohol door de reactie met phenylisocyaanaat te karakteriseeren door een urethaan, en tevens daarbij eenig inzicht in den graad van zuiverheid van het ocimenol te verkrijgen.

Bij de vermenging van 2 gr. ocimenol met 1,5 gr. phenylisocyaanaat trad geen verwarming op; reeds na een dag staan hadden zich rijkelijk fraaie kristallen afgezet; na verloop van acht dagen was de geheele massa kristallijn geworden. Toen werd het reactiemengsel behandeld als vroeger; uit den petroleumaether kristalliseerde een urethaan uit met eene opbrengst van 1,8 gr.; hierbij was 0,3 gr. olieachtig urethaan. De opbrengst aan gekristalliseerd urethaan is dus 43%, 20% van het urethaan is olieachtig.

¹⁾ Nerol onderscheidt zich van geraniol door een fijneren rozengeur, doordat het zich niet verbindt met chloorcalcium, en een diphenylurethaan geeft, dat bij 52° smelt, terwijl dat van geraniol bij 84° smelt.

Ik heb hier niet nagegaan hoe groot de opbrengst werd na drie maanden staan; evenwel, analoog met de bij coriandrol, linaloöl en myrcenol verkregen resultaten zal de opbrengst aan ocimenolurethaan dicht bij de theoretische waarde kunnen komen.

Men zal zeker niet ver bezijden de waarheid zijn, als men aanneemt, dat het ocimenol voor $\pm 90\%$ bestaat uit een enkelen alcohol $C_{10}H_{18}O$. Het verkregen urethaan werd weer omgekristalliseerd uit verdunnen alcohol; het smolt bij 72° , welk smeltpunt niet meer veranderde bij verder omkristalliseeren.

De analyse wees weer op de samenstelling $C_{17}H_{23}O_2N$.

0,2100 gr. gaven 0,5732 gr. CO_2 en 0,1644 gr. H_2O .

0,1694 gr. gaven 7,7 c.M.³ stikstof bij 15° .

barometerstand 776,3 m.M.

	C	H	N
gevonden:	74,56	8,68	5,28
berekend voor $C_{17}H_{23}O_2N$:	74,72	8,42	5,13

Door middel van dit urethaan kon ik thans eindelijk door de mengmethode bevestigen, dat ocimeen en myrceen verschillende terpenen waren, hetgeen voor mij trouwens wel niet meer twijfelachtig was; vooral niet, toen ik de verschijnselen bestudeerd had, die ocimeen bij verhitting vertoont, welke in het volgende hoofdstuk ter sprake komen.

Gelijke hoeveelheden van de urethanen van 68° en 72° smolten, vermengd, bij 62° — $64,5^\circ$ (onscherp).

Tegenover een 3de stof (l-linaloöl + rac. linaloölurethaan) is het verschil nog duidelijker.

Het mengsel van ocimenolurethaan + linaloölurethaan smolt bij 53° — 55° ; het mengsel van myrcenolurethaan + linaloölurethaan smolt bij 60° — 62° .

Van het ocimenol-urethaan is nog te vermelden, dat het uit verdunnen alcohol bijzonder fraai kristalliseert in naaldjes, die, onder het mikroscoop gezien, kruis- en ster-vormige aggregaten vormen.

Ook de studie van het ocimenol hoop ik te hervatten, en zijne structuur door het hydreeringsbeginsel op te hel-

HOOFDSTUK VIII.

Over het verband tusschen het ocimeen en zijn isomeer.

Toen van Romburgh het eerst de aetherische olie van *Ocimum Basilicum* (selasih besar) distilleerde, geschiedde dit onder gewone drukking. De laagst kokende fracties werden weer gefractionneerd en het kookpunt der fractie, 170° — 180° , steeg tijdens de fractionneering in zijn geheel tot ongeveer 190° . Het was toen niet moeilijk uit de olie een terpeen te isoleeren, dat bij 192° en 735 m.M. drukking kookte. Het ongewone verloop der distillatie bracht v. Romburgh er toe, ze later te herhalen onder verminderde drukking; toen verkreeg hij niets van het bij 192° kokende terpeen, doch in plaats daarvan een ander, dat 18° lager kookte. Werd nu dit lager kokende terpeen verhit onder de gewone drukking, dan steeg het kookpunt snel en bij distillatie bleek het lager kokende verdwenen en het hooger kokende ontstaan te zijn. Dit laatste terpeen was dus geen bestanddeel van de aetherische olie; het lager kokende wel; het laatste werd dus door v. Romburgh ocimeen genoemd, en hiermede werd het onderzoek voortgezet.

Ik verkreeg de volgende uitkomsten.

100 gr. ocimeen werden in een koolzuurstroom verhit aan een opstaanden koeler; de thermometer reikte tot in de vloeistof. Bij het begin van het koken bleef de thermometer een oogenblik, nog geen volle minuut, op $172^{\circ},5$

staan; daarna volgde eene geregelde stijging, die het volgende verloop had:

Te 3 uur	7 min.	was het kpt.	172°5
„ 3	„ 9	„ „ „	175°
„ 3	„ 10	„ „ „	177°
„ 3	„ 16	„ „ „	180°
„ 3	„ 40	„ „ „	190°

Hier werd de verhitting gestaakt en de vloeistof gefractionneerd; zij bevatte nu ongeveer 82 dl. van het isomeer, 4 dl. lager kokende producten en 14 dl. hoog distilleerende. Het isomeer is door fractionneering in vacuo af te scheiden van deze bijmengselen; na eenige distillaties verkrijgt men het constant kokend. Het heeft dan de volgende constanten:

$$n_{d_{16}} = 1.5296 \quad \text{spec. gew.}_{16} = 0.8172$$

kpt. 188° bij 750 m.M. ¹⁾, kpt. 81° bij 12 m.M. en kpt. 95° bij 24 m.M.

De nu verkregen stof heeft denzelfden reuk als het ocimeen en absorbeert zuurstof nog sneller, zoodat men het glas, waarin de stof uitgegoten is, reeds na een half uur met een vlies bedekt vindt.

I 0.2247 gr. gaven 0.7207 gr. CO₂ en 0.2416 gr. H₂O (met kopperoxyde).

II 0.2280 gr. gaven 0.7368 gr. CO₂ en 0.2500 gr. H₂O (met loodchromaat).

	C	H
gevonden: { I	87.46	11.94
II	88.12	12.17
berekend voor C ₁₀ H ₁₆ :	88.24	11.76

Tracht men verschillende stoffen aan dit terpeen te addeeren, dan verkrijgt men, evenals bij het ocimeen, slechts sterk gekleurde, dik vloeibare producten, die er op wijzen, dat naast de additie eene ingrijpende polymerisatie en isomerisatie plaats vinden. Alleen bij de additie van broom meende ik te kunnen waarnemen, dat meer broom opge-

¹⁾ Bij 750 m.M. drukking is het kookpunt niet als in vacuo volkomen constant.

nomen werd dan bij een cyclisch terpeen te verwachten was. Sedert vermoedde ik, dat het isomeer een aliphatisch terpeen was; dit vermoeden, in verband gebracht met de boven beschreven verschijnselen, bracht mij spoedig tot eene zeer eenvoudige verklaring ervan. Laat ik eerst nog vermelden, dat het isomeer ook niet volkomen bestendig is tegen verhitting; er is echter hier geen sprake van een eenvoudigen overgang in eene andere stof. Het ondergaat door voortgezette verhitting bij zijn kookpunt evenals het myrceen en vele andere terpenen, eene polymerisatie. Zoo vond ik een ander maal bij de verhitting van het ocimeen, die ditmaal ook boven het kookpunt van het isomeer voortgezet werd, het volgende verloop:

Te 10 uur 21 min. was het kpt.	174°
„ 10 „ 25 „ „ „	179°
„ 10 „ 30 „ „ „	181°
„ 10 „ 35 „ „ „	183°5
„ 10 „ 40 „ „ „	186°
„ 10 „ 47 „ „ „	189°
„ 10 „ 50 „ „ „	190°
„ 10 „ 55 „ „ „	191°5
„ 11 „ 3 „ „ „	193°
„ 11 „ 10 „ „ „	192°5
„ 11 „ 20 „ „ „	193°
„ 11 „ 45 „ „ „	197°5
„ 12 „ 5 „ „ „	202°
„ 12 „ 20 „ „ „	205°
„ 2 „ 35 „ „ „	223°
„ 3 „ 35 „ „ „	225°

Wat nu ten slotte van het ocimeen geworden is, nadat de thermometer tot 225° gestegen was, is eene vloeistof met zwakken niet aangename reuk, die waarschijnlijk bij de zoogenaamde diterpenen thuis behoort. Van deze diterpenen kent men er vele, die door verhitting en door chemische agentia uit de gewone terpenen ontstaan. Het is echter wegens het hooge kookpunt — hooger dan 180° in vacuo — en het onvermogen dezer stoffen, om te kristalliseeren of gekristalliseerde derivaten te geven, tot nu

toe niet mogelijk geweest ze nader te karakteriseeren. Waarschijnlijk bezitten zij de formule $C_{20}H_{32}$.

Het isomeer van het ocimeen meende ik later op grond van de voorloopige formule van het ocimeen, die eene asymmetrische dubbele binding bevatte, te mogen houden voor een stereo-isomeer van het ocimeen. Hiertoe bracht mij vooral het feit, dat het gemakkelijk uit het gewone ocimeen alleen door verhitting ontstaat. Het is toch een eigenaardigheid van geometrische isomeren bij verhitting in elkander over te gaan. Zoo gaan fumaarzuur en zijn homologen bij verhitting over in maleinezuur en zijn homologen. Volgens Wislicenus gaan de beide broombutyleenen bij distillatie over in een mengsel van de beide isomeeren, dat 83—84% van het bij 87°—88° kokende en 16—17% van het bij 93°—94° kokende bevat.

Verder schijnt bij den overgang van het ééne isomeer in het andere de verandering der constanten steeds in denzelfden zin plaats te vinden ¹⁾. Het smeltpunt stijgt evenals het kookpunt en het spec. gewicht.

Voor de constanten van het ocimeen en zijn isomeer vond ik de volgende waarden:

	spec. gew. ¹⁵	n_d	kpt. (bij 12 m.M.)
isomeer	0,8182	1,5296	81°
ocimeen	0,8030	1,4857	64°

zooals men ziet, valt het verschil in de constanten geheel in de bovengenoemde richting.

Streng bewijzend voor het bestaan der geometrische isomerie waren deze feiten echter nog niet. Daar echter de dubbele bindingen onveranderd blijven in de stereo-isomeren moest ook bij de opheffing van het geconjugeerde systeem het verschil tusschen het ocimeen en zijn isomeer verdwijnen en hetzelfde hydreeringsproduct in beide gevallen ontstaan. De hydreering was dus het experimentum crucis voor de hypothese der geometrische isomerie.

De hydreering van het isomeer had nu tot

¹⁾ Vergelijk: Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 211.

resultaat, dat uit een praeparaat met de volgende constanten:

n_{d16}	spec. gew. ₋₁₅	kpt. bij 750 m.M.
1,5296	0,8182	188°

ontstond een dihydro-isomeer met de volgende constanten:

n_{d15}	spec. gew. ₋₁₅	kpt. bij 761 m.M.
1,4555	0,7793	167°—168°

en van de samenstelling $C_{10}H_{18}$ blijkt de analyse:

I 0,2640 gr. gaven 0,8314 gr. CO_2 en 0,3035 gr. H_2O (met kuperoxyde).

II 0,2355 gr. gaven 0,7503 gr. CO_2 en 0,2742 gr. H_2O (met loodchromaat).

gevonden	I	85,88	12,77
	II	86,96	12,94
berekend		86,97	13,03

Hieruit blijkt dus, dat bij de hydreeing de constanten aanzienlijk veranderd zijn, de brekingsindex bijna 8 eenheden in de 2de decimaal, het kookpunt ongeveer 24°; terwijl zeer opvallend is, dat het aanzienlijke verschil van het ocimeen en het isomeer door de hydreeing bijna geheel vereffend is, zooals uit onderstaande tabel blijkt.

	n_d	spec.gew. ₋₁₅	MR	Afwijking ¹⁾	kpt.
ocimeen	1,4857	0,8031	48,70	1,76	172° ⁵
isomeer	1,5296	0,8182	51,25	4,31	188°
verschil:	0,0739	0,0151		2,55	16°
dihydro-ocimeen	1,4507	0,7792	47,62	0,28	166°—168°
dihydro-isomeer	1,4555	0,7793	47,46	0,12	167°—168°
verschil:	0,0048	0,0001		0,16	0°

Dit praeparaat dihydro-isomeer gaf echter bij de bromeering geen kristallijn bromide. Ook bij dihydromyrceen had ik reeds de ervaring opgedaan, dat kleine verontreinigingen het uitkristalliseeren van dit bromide geheel kunnen verhinderen; dit is dus nog geen reden om de onderstelde identiteit van het dihydro-isomeer en het dihydro-ocimeen

¹⁾ Bedoeld is de afwijking van de volgens Lorentz-Lorenz berekende waarde der moleculaire refractie.

te betwijfelen. De constanten toch van de beide stoffen stemmen zeer goed overeen; alleen het verschil van vijf eenheden van de 3de decimaal van den brekingsindex valt buiten de grens der waarnemingsfouten.

Aangezien de bewijslast van de identiteit nu geheel moest berusten op de overeenstemming der constanten, heb ik alles gedaan wat mogelijk was, om deze overeenstemming volkomen te maken. Na het overwinnen van vele moeilijkheden is mij dit ten slotte gelukt.

Eerst onderzocht ik, door nog eens dezelfde bewerking op het verkregen product toe te passen, of de hydreeering volledig geweest was. De zoo gevoelige en scherp te bepalen brekingsindex veranderde niet in het minste. Ik vond:

vóór de hydreeering: $n_{d15} = 1.4556$

na „ „ : $n_{d15} = 1.4558$

Hierin lag dus de oorzaak van het verschil niet.

Van te voren was de onderstelling te verwerpen, dat de verontreiniging in de aetherische olie school, zooals het geval was bij het dihydromyrceen uit de Bay-olie; het dihydro-ocimeen toch had dan denzelfden invloed moeten ondervinden. Ik verifieerde dit nog eens door van eene bepaalde hoeveelheid ocimeen de ééne helft zóó te hydreeeren, de andere na omzetting in het isomeer, doch kwam aldus niet tot een meer zuiver dihydro-isomeer.

Toen moest de onzuiverheid gezocht worden in het isomeer zelf en te gelijk met dit ontstaan zijn uit het ocimeen. Deze onderstelling bleek juist te zijn. Deze verontreinigingen waren uiterst moeilijk te verwijderen; waarschijnlijk zijn het ook terpenen, die bij de verhitting van het ocimeen in geringe hoeveelheid ontstaan. De zuivering van het dihydro-isomeer was alleen mogelijk door de omstandigheid, dat het 24° lager kookte dan het isomeer. Door eene fractionneering, met bijzondere voorzorgen uitgevoerd, kon ik eerst de lager kokende bijmengingen verwijderen uit het isomeer, daarna, nadat dit gehydreeerd was, op dezelfde wijze de hooger kokende uit het dihydro-isomeer.

Door gewoon fractionneeren in vacuo nu kon het isomeer gebracht worden op de volgende constanten:

	$n_{d18} = 1.5358$	spec. gew. = 0.8132
vroeger:	$n_{d18} = 1.5296$	" = 0.8182

Hierdoor wordt het waarschijnlijk, dat de verwijderde lager kokende verontreiniging geen ocimeen is.

Tot mijn verwondering had deze zuivering op het verloop der hydreeing bijna geen invloed, zooals uit de volgende constanten blijkt:

	n_{d18}	spec. gew. ₁₅	kpt.
	1.4552 (1ste fractie)		
	1.4558 (2de fractie)	0.7795	168°—169° bij 767 m.M.
vroeger:	1.4555	0.7793	167°—168° bij 761 m.M.

Ik bereidde daarom eene groote hoeveelheid (80 gr.) van het isomeer en fractioneerde het in eene speciaal daarvoor vervaardigde vacuümdistilleerkolf met langen steel en opzet van vier bollen. Het isomeer, dat in een gewoon vacuumapparaat constant kookte, kookte in dit apparaat bij 92°—97°. Het isomeer werd eerst in een gewoon vacuumapparaat zoover gefractioneerd, dat het constant kookte bij 95° en 29 m.M. drukking. Toen werd gefractioneerd in het bollenapparaat met onderstaand resultaat:

de 1ste fractie had:	$n_{d20} = 1.5254$	kpt 92°—95°	bij 30 m.M.
" 2de "	" $n_{d20} = 1.5289$	kpt 95°—97°	" " "
" 3de "	" $n_{d20} = 1.5396$	kpt 97°	" " "
" 4de "	" $n_{d20} = 1.5409$	kpt 97°	" " "

Het verschil vertoonde zich dus tusschen de eerste twee fracties en de laatste twee. Bij het spec. gew. bleek dit verschil niet veel meer te beteekenen.

de 1ste en 2de fractie hadden samen:	spec. gew. ₁₅ = 0,8130
„ 3de en 4de „ „ „ „	= 0,8136

Daarom is het spec. gewicht later niet meer bepaald. De bovengenoemde eerste twee fracties werden gemengd en opnieuw gedistilleerd. Het gedeelte, dat overging tusschen 90° en 95° werd opgevangen als eerste fractie. Bij de in de kolf achtergebleven vloeistof werden gevoegd de gemengde derde en vierde fractie van de vorige distillatie. Deze vloeistof kookte in haar geheel bijna constant bij 95°. Toch ving ik haar in twee gedeelten (tweede en derde fractie) op. De tweede fractie vormt de hoofdmassa. Hoewel

de kookpunten van deze fracties bijna geen verschil vertoonden, was er wel verschil tusschen de brekingsindices, zooals uit de volgende getallen blijkt.

1ste fractie van 90°—95° bij 29 m.M. had:	$n_{d_{21}} = 1.5243$
2de " " 95° " " " "	$n_{d_{21}} = 1.5395$
3de " " " " " "	$n_{d_{21}} = 1.5447$

Er is alle reden, om aan te nemen, dat de waarborgen voor zuiverheid van het isomeer het grootst zijn voor de fractie met den grootsten brekingsindex; want ik ken geen koolwaterstof, die in brekingsvermogen het isomeer evenaart. Alle verontreinigingen zullen vermoedelijk haar brekingsindex verlagen.

De 3de fractie met den brekingsindex 1.5447 is dan het zuiverste isomeer, dat ik in handen heb gehad, want bij de volgende fractionneering, op dezelfde wijze uitgevoerd, kwam ik te dezen opzichte niet verder.

Voor de 1ste fractie vond ik:	$n_{d_{18}} = 1.5228$
" " 2de " " " "	$n_{d_{18}} = 1.5325$
" " 3de " " " "	$n_{d_{18}} = 1.5413$

Ik zoek dit verlies minder in de fractionneering zelve, dan wel daarin dat het gebruikte vacuumapparaat het nadeel heeft, dat men vrij sterk verhitten moet, en dat dan op het laatst der distillatie, als juist het zuiverste isomeer overgaat, ontleding kan intreden, die men soms ook waarneemt door het verschijnen van nevels en bij het openen van het apparaat aan een aan dipenteen herinnerenden reuk. Het ontstaan van dergelijke bijmengselen tijdens de distillatie acht ik bij deze stoffen niet onwaarschijnlijk.

Bovenstaande fractionneeringen werden niet in een CO_2 stroom uitgevoerd; om na te gaan of soms de geringe hoeveelheid lucht, die tijdens het koken door het apparaat gezogen werd, invloed kon hebben, heb ik de 3de fractie nogmaals gedistilleerd over natrium en in droog CO_2 ; toen werden de constanten als volgt:

$$n_{d_{19}} = 1.5419$$

$$\text{vroeger: } n_{d_{18}} = 1.5413$$

Van een dergelijken invloed was dus weinig te bepeuren.

De constanten van het isomeer, die dus de meeste waarborgen van zuiverheid geven, zijn de volgende:

$$n_{d_{21}} = 1.5447 \quad \text{spec. gew.}_{15} = 0.8130$$

Hieruit berekend wordt de moleculaire refractie:

$$MR = 53.25$$

$$\text{berekend } MR = 46.94 \quad \text{voor } C_{10}H_{16} \sqrt[3]{\bar{v}}$$

De afwijking, 6,31 bedragend, wordt hierdoor dus nog grooter; zij staat wellicht in verband met het sterke dispersievermogen der stof, dat ik wel niet bepaald heb, doch hetwelk echter aanzienlijk moet zijn, daar een fleschje met deze stof een sterk kleurenspeel vertoont, intensiever zelfs dan zwavelkoolstof, als men dit er mede onder gelijke omstandigheden vergelijkt. Brühl kwam bij het opstellen van zijne theorie tot de overtuiging, dat bij alle stoffen, die een hoog dispersievermogen hebben (hooger dan 1), afwijking van de berekende waarde gevonden wordt.

Er zijn nog enkele stoffen meer bekend, waarvan de moleculaire fracties sterk (± 2) afwijken van de berekende waarden. E y k m a n ¹⁾ vond, dat methyl- en aethyleugenol, methyl-eugenol, en isosafrol eene twee eenheden te groote moleculaire refractie hadden; in mindere mate vertoonden ook chavicol en phenetol dezelfde afwijking; hij zoekt eene mogelijke oorzaak voor deze afwijking in de aanwezigheid van twee zuurstofatomen in de orthoplaats bij de eugenolen en bij safrol, waardoor eene combinatie met de dubbele binding mogelijk schijnt. Klages ²⁾ vond, dat de p. vinylphenolaethers ook eene twee eenheden te groote moleculaire refractie bezitten. Geraniol en citraal gedragen zich evenzoo.

De tijd schijnt mij toe nog niet gekomen te zijn, om met zekerheid in de structuur der genoemde lichamen de oorzaak der afwijking te vinden. ³⁾ Zeker is het echter, dat het isomeer van het ocimeen in dit opzicht in de organische chemie een unicum is.

¹⁾ Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 14, 194 (1895).

²⁾ Ber. 36, 3584 (1903).

³⁾ Brühl meent (Ber. 38, 761 (1905)), dat alle stoffen met een geconjugeerd systeem deze afwijking vertoonen.

De zuivering van het isomeer werd nu niet verder voortgezet; de kleine hoeveelheid met den brekingsindex 1,5419 werd bewaard voor verdere bepalingen en de hoeveelheid van den brekingsindex 1,5395, 24 gr. bedragend, werd gehydreerd. Dit dihydro-isomeer werd vermengd met de nog aanwezige hoeveelheid met den brekingsindex 1,455 en alles te samen in het bollenapparaat gefractionneerd, terwijl ik nu zorg droeg de laatst overkomende fracties te verwijderen.

Er was nu ook werkelijk eene naloop waar te nemen.

Na drie fractionneeringen vond ik voor

de 1ste fractie $n_{d18} = 1.4550$

„ 2de „ $n_{d18} = 1.4582$

na nog twee fractionneeringen vond ik voor

de 1ste fractie $n_{d17} = 1.4539$

„ 2de „ $n_{d17} = 1.4568$

na nog twee fractionneeringen had

de 1ste fractie $n_{d17} = 1.4527$

na nog twee fractionneeringen had

de 1ste fractie $n_{d17} = 1.4516$

Een praeparaat zuiver dihydro-ocimeen had c.p.:

$n_{d17} = 1.4507$

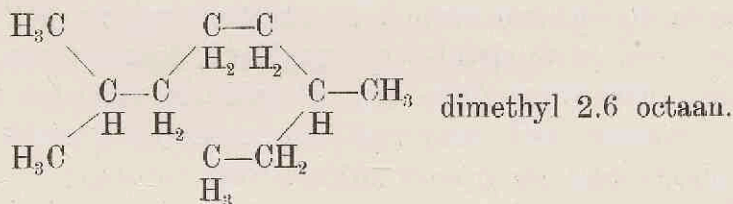
zoodat hiermede bereikt was, dat het verschil in de brekingsindices zoo goed als opgeheven was. Wel staat daartegenover, dat de nu verkregen zuivere fractie slechts klein was in vergelijking van de oorspronkelijke hoeveelheid, doch dit wordt veroorzaakt door verlies van stof tijdens de fractionneering. Het apparaat was vrij omvangrijk en het was niet mogelijk de distillatie ten einde toe voort te zetten; het apparaat werd na elke fractionneering geheel schoon gemaakt.

In verband met het feit, dat reeds zonder verdere zuivering de constanten weinig verschilden en daar het nu gelukt was aan te toonen, dat dit dihydro-isomeer een mengsel was, terwijl de zuivering leidde tot een praeparaat met de constanten van het dihydro-ocimeen, meen ik te mogen aannemen dat het dihydro-isomeer en het dihydro-ocimeen identiek zijn. Zelfs in het praeparaat met bijna

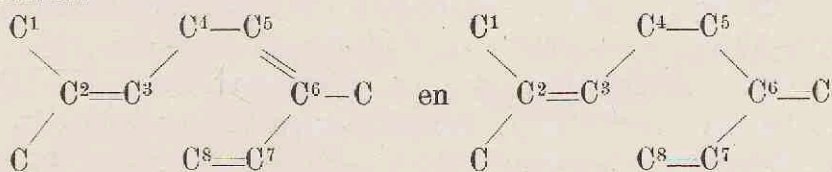
gelijke constanten bestaan echter zeker ook nog verontreinigingen, want het kristalliseeren van het bromide kon ik ook hier niet verkrijgen. Bij -20° werd de broomolie niet vast, bij 1 m.M. drukking kon zij niet zonder ontleding gedistilleerd worden (bij 115° trad ontleding op), gedeeltelijke oplossing in verdunnen methylalcohol en inenting der oplossing bij het afkoelen leidde ook niet tot het doel. Ik meen echter, dat eene kleine verontreiniging dit verschijnsel te weeg kan brengen.

Op grond van het voorgaande acht ik zoowel de identiteit van de hydroeringsproducten van het ocimeen en zijn isomeer als de geometrische isomerie van deze beide stoffen bewezen.

Want het ocimeen, het isomeer van het ocimeen, en het myrceen zijn dan derivaten eener zelfde koolwaterstof; zooals in hoofdstuk VI aangetoond werd is deze koolwaterstof voor het myrceen hoogstwaarschijnlijk de volgende:



Eveneens is toen aangetoond, dat alleen dan bij de koolstofvertakking van deze koolwaterstof twee verschillende triënen identieke diënen konden geven, wanneer deze triënen de onderstaande geconjugeerde systemen bezaten:



en bovendien de 3de dubbele binding bij beide gelijk en niet geconjugeerd was; waarschijnlijk was voor die 3de dubbele binding de stand 2. Thans moet deze beschouwing tot de ruimte uitgebreid worden.

De dubbele binding 5 in formule I is asymmetrisch,

en kan dus volgens de theorie van v. 't Hoff aanleiding geven tot het bestaan van twee stereo-isomeren. Na hetgeen medegedeeld is, zal het niet twijfelachtig zijn, dat het ocimeen en zijn isomeer deze twee stereo-isomeren zijn, dat het myrceen daarentegen van het ocimeen zich onderscheidt door eene isomerie in 't platte vlak. De naam van het isomeer van het ocimeen zij dus voortaan allo-ocimeen. In de bovenstaande formules van ocimeen en myrceen is dus zeer goed het meest sprekende chemische onderscheid van ocimeen en myrceen uitgedrukt, nl. de mogelijkheid van overgang van het ocimeen in allo-ocimeen.

Eigenaardig is slechts, dat de natuur ocimeen geleverd heeft, zonder bijmenging van allo-ocimeen.

Geheel anders dan ocimeen gedroeg zich het allo-ocimeen bij de behandeling met ijsazijn-zwavelzuur. Evenals bij het ocimeen werden 50 gr. allo-ocimeen (kokende binnen één graad met de constanten 1,5296 en 0,8182) met 150 gr. ijsazijn, 1 gr. zwavelzuur van 50% gedurende drie uren op 40° verwarmd. Reeds terstond na het vermengen werd de vloeistof bruin gekleurd, daarenboven trad nog een ander verschijnsel op; de geheele vloeistof werd troebel doordat zich eene olie afscheidde, die weldra in eene dikke laag op het azijnzuur dreef.

De verdere behandeling van het reactiemengsel was zooals vroeger beschreven is.

Bij het fractionneeren verkreeg ik:

1^e. een fractie (5 gr.) overgaand van 76° tot 90°, bij 19 m.M. drukking;

2^e. een fractie (3—4 gr.) cet. par. overgaand van 90°—115°;

3^e. eene fractie (5 gr.) c.p. overgaand van 115°—180°; de laatste fractie onder verschijnselen van ontleding in de vloeistof (nevelvorming).

Ten slotte bleef in de kolf terug \pm 30 gr. eener bij 180° en 19 m.M. nog niet distilleerbare vloeistof, zeer dik vloeibaar en zwak bruin gekleurd. Dit product is een di- of polyterpeen, het is de olie, die zich afscheidde uit de ijsazijn; deze polyterpenen lossen evenals de caoutchouc en de

gutta-percha niet op in alcohol en ijsazijn, waarin de terpenen wel oplossen.

Het onderzoek der lager kokende fracties leverde nog eenige resultaten op. De eerste fractie rook naar ocimeen, de 2de ook nog eenigszins; de 3de had den onaangename reuk, die bij de droge distillatie van caoutchouc ontstaat. Van een nieuwen alcohol was waarschijnlijk niets gevormd, de 2de fractie had een zeer zwakken reuk naar ocimenol; inderdaad moet van dezen alcohol een weinig gevormd zijn, daar de 1ste fractie uit het gewone ocimeen bleek te bestaan.

Onder de drukking van 766 m.M. ging deze 1ste fractie over van 173° — 176° , terwijl bij de 2de distillatie het kookpunt reeds steeg tot 180° . Zooals in den aanvang van dit hoofdstuk opgemerkt is, nam v. Romburgh bij de eerste distillatie van het ocimeen hetzelfde verschijnsel waar.

De constanten van de eerste fractie werden thans bepaald. Zij waren de volgende:

$$n_{d18} = 1.4889, \text{ spec. gew.}_{18} = 0.817$$

ocimeen heeft:

$$n_{d18} = 1.4857, \text{ spec. gew.}_{18} = 0.806.$$

Voor al de lage brekingsindex (het isomeer heeft $n_d = 1,529$) bewees, dat hier waarschijnlijk het gewone ocimeen aanwezig was.

De fractie met deze constanten werd nu in een vacuum-apparaatje over natrium gefractionneerd; ik verkreeg haar spoedig vrij constant kokend van 79° tot 81° onder 21 m.M. drukking; zuiver ocimeen ging in hetzelfde apparaatje onder de drukking van 21 m.M. over van 79° tot 80° .

Nu waren de constanten de volgende geworden:

	n_{d19}	spec. gew. ₂₀	kpt.
	1,4863	0,809	79° — 81°
terwijl zij bij ocimeen zijn:	1,4857	0,804	79° — 80° .

Hiermede is dus vrijwel overeenstemming verkregen; de hoeveelheid was echter zeer klein, zoodat er niet aan gedacht kon worden, om door hydrateering of hydreeing een gekristalliseerd derivaat te bereiden. Ik besloot toen dit vermeende ocimeen weer om te zetten in allo-ocimeen,

ten einde aldus te bewijzen, dat het werkelijk ocimeen was.

Hiertoe werd de vloeistof in een zeer klein distilleerkolfje met opstaanden koeler gedurende een half uur gekookt; de thermometer, die in de vloeistof stond, rees daarbij van 173° tot 185° . Toen werd gefractionneerd; de 1ste fractie ging over van 176° tot 184° , de 2de van 184° tot 195° ; een kleine rest bleef in de kolf achter. Bij een 2de fractionneering werd de fractie, die van 187° tot 193° kookte, afzonderlijk opgevangen.

Deze fractie had de volgende constanten:

$$n_{d20} = 1.5188, \text{ spec. gew.}_{20} = 0.816$$

Voor het allo-ocimeen vond ik vroeger:

$$n_{d20} = 1,5286, \text{ spec. gew.}_{20} = 0.813.$$

In aanmerking genomen de geringe hoeveelheid stof, waarmede het bovenstaande vastgesteld werd, is de overeenstemming niet te miskennen. Het spec. gewicht kon hier niet met de balans van Westphal bepaald worden; de bepaling werd uitgevoerd met kleine pyknometertjes.

Hierdoor is dus zeer waarschijnlijk geworden, dat door de inwerking van het verdunde zwavelzuur het allo-ocimeen weer in ocimeen overgaat.

De theorie is geheel in overeenstemming met de waargenomen feiten. Geometrische isomeren gaan onder velerlei omstandigheden in elkander over.

Men kan de oorzaken, die zulke omzettingen kunnen te weeg brengen, volgens Werner ¹⁾ in twee groepen verdeelen; in physische en chemische oorzaken. Door verwarming gaat b.v. fumaarzuur over in maleïnezuur; daarentegen gaat door verhitten met water maleïnezuur in fumaarzuur over. De richting der omzetting is bij deze invloeden dus tegengesteld, zooals ook bij het ocimeen door mij waargenomen is.

Om de omzetting langs chemischen weg tot stand te brengen zijn zuren het meest werkzaam; ook licht en

¹⁾ Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 217.

halogenen zijn hiermede te dezen opzichte op ééne lijn te stellen.

Naast de omvangrijke onderzoeken van Wislicenus over deze omzettingen, zijn de belangrijke onderzoeken van Skraup ¹⁾ over chemische resonantie op dit terrein te vermelden. Zoo bewerkten, naar hij vond, noch zwavelwaterstof noch zwaveldioxyde de omzetting van maleïnezuur in fumaarzuur, wanneer hij ze elk afzonderlijk bij oplossingen van maleïnezuur voegde. Werden ze beide tegelijk met oplossingen van maleïnezuur vermengd, waarbij ze dan met elkaar op bekende wijze reageerden, dan trad parallel met deze reactie eene omzetting van maleïnezuur in fumaarzuur op ²⁾.

Ik hoop later te onderzoeken, of ook hier dergelijke invloeden waar te nemen zijn. Voorloopig ³⁾ bevestigt het verkregen resultaat geheel de afgeleide geometrische isomerie. Het schijnt thans bij onze geringe kennis van de polymerisatie niet mogelijk op grond van het verschillend gedrag van ocimeen en allo-ocimeen tegenover verdund zwavelzuur iets af te leiden aangaande den aard der cis- of trans-isomerie voor elk dezer stoffen op zich zelve. Het onderscheid is echter zeker te vergelijken met het verschil in anhydridevorming bij fumaar- en maleïnezuur.

¹⁾ Skraup, Mon. d. Chem. 12, 109 (1891).

²⁾ Wellicht zijn deze reacties op te vatten als gekoppelde reacties. Zie over gekoppelde reacties R. Luther und N. Schilow, Zeitschr. f. phys. Chemie 46, S. 777.

³⁾ Het is uiterst moeilijk, om het overgaan van allo-ocimeen in ocimeen volkomen streng te bewijzen. De uitkomst, vermeld op bladz. 92, steunt op een tweetal proeven, waarvan er eene beschreven is. Ik behoud mij voor dit verschijnsel nader te onderzoeken met een katalysator, die niet als zwavelzuur ingrijpende bijreacties te weeg brengt.

HOOFDSTUK IX.

De verkregen uitkomsten.

Mijn onderzoek van het door prof. v. Romburgh ontdekte ocimeen en van het reeds in hoofdzaken bekende myrceen heeft de kennis der aliphatische terpenen uitgebreid.

Het ocimeen bleek een geconjugueerd systeem van dubbele bindingen te bezitten, want het addeerde even gemakkelijk als het myrceen twee atomen waterstof.

Uit ocimeen werd een nieuwe terpeen alcohol verkregen, die den naam ocimenol ontving.

Voor het eerst werden van aliphatische terpenen goed kristalliseerende derivaten verkregen; van het dihydro-ocimeen en het dihydro-myrceen gekristalliseerde tetrabromiden, beide van het smpt. 88° , waarvan de identiteit bewezen is; van het ocimenol een phenylurethaan, smeltend bij 72° ; van het myrcenol een phenylurethaan, smeltend bij 68° .

Het verkrijgen van deze gekristalliseerde derivaten stelde mij in staat het bestaan van verschillende onderstelde feiten en betrekkingen met beslistheid aan te toonen en

enkele nieuwe van veel belang voor het verder onderzoek te vinden.

Zoo kon bewezen worden:

1^o. dat ocimeen en myrceen aliphatische terpenen waren;

2^o. dat dihydro-ocimeen en dihydromyrceen identiek waren;

3^o. dat niettegenstaande de identiteit van dihydro-ocimeen en dihydromyrceen de terpenen ocimeen en myrceen verschilden. Toepassing der mengmethode op de urethanen maakte deze gevolgtrekking mogelijk;

4^o. dat het hydratatieproduct van het myrceen grootendeels bestaat uit een enkelen terpeen-alcohol $C_{10}H_{18}O$, dien ik gekenmerkt heb door het bij 68° smeltend phenylurethaan;

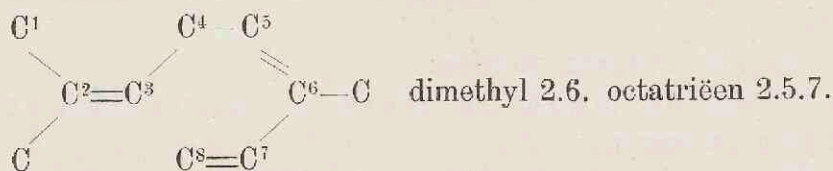
5^o. dat althans deze terpeen-alcohol niet identiek was met linaloöl, waarvan door Power en Kleber het ontstaan uit myrceen aangenomen was.

Een onderzoek naar de optische activiteit van het door Walbaum en Hüthig beschreven linaloölphenylurethaan, noodzakelijk met het oog op het vergelijken der phenylurethanen van myrcenol en linaloöl, leidde tot het bewijs, dat linaloöl optisch actief was, waardoor de bezwaren door Barbier ingebracht tegen de opvatting van Tiemann en Semmler weggenomen werden.

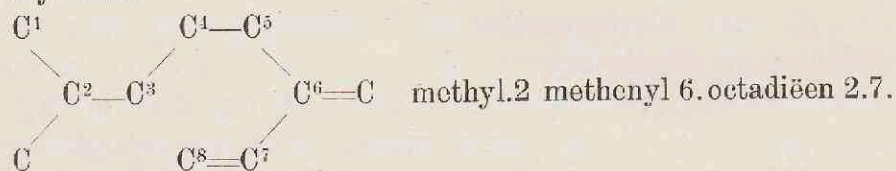
Door het verkrijgen der gekristalliseerde derivaten is het mogelijk geworden de aliphatische terpenen myrceen en ocimeen in mengsels als zoodanig te herkennen, waarvoor tot nu toe eene bruikbare methode ontbrak.

Als gevolgtrekking uit de bovengenoemde uitkomsten, voornamelijk uit de erkende identiteit van dihydro-ocimeen en dihydromyrceen, konden thans de structuurformules van ocimeen en myrceen en van hun hidreeringsproduct vastgesteld worden. Zij moeten bij den tegenwoordigen stand onzer kennis aldus geschreven worden:

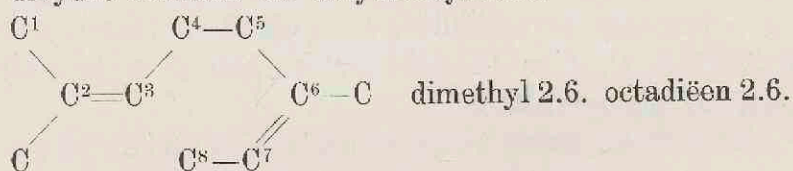
ocimeen:



myrceen:



dihydro-ocimeen en dihydromyrceen:



Ten slotte is de overgang van het ocimeen in een isomeer, door v. Romburgh gevonden, door mijn onderzoek verklaard als een geval van geometrische isomerie. Aan het isomeer is door mij de naam van allo-ocimeen gegeven.

Bij koolwaterstoffen waren van eene dergelijke isomerie slechts enkele gevallen waargenomen; in de terpeenreeks is dit het eerste, dat bekend geworden is.

STELLINGEN.

I.

Andere aliphatische terpenen dan myrceen en ocimeen zijn er niet met zekerheid bekend.

II.

In de terpeenchemie behooren gekristalliseerde derivaten de grondslag van het onderzoek te zijn.

III.

De opvatting van Kehrman van het triphenylmethylchloride, waarbij een tweewaardig koolstofatoom met basische eigenschappen aangenomen wordt, verdient geen aanbeveling.

IV.

Theoretische beschouwingen over den aard van de chemische affiniteit en de valentie als die van Thiele, Knoevenagel en Hinrichsen zijn niet bevorderlijk voor den vooruitgang der organische chemie.

V.

Op de emzyme-reacties zijn tot nu toe de wetten der katalyse niet toepasselijk gebleken.

VI.

De methode, door ter Meulen gebruikt bij het onderzoek naar den aard van den suiker van eenige plantaardige glucosiden berust niet op den juisten grondslag.

VII.

De wetten van v. 't Hoff betreffende de oplossingen zijn niet voldoende, om de verschijnselen op dit gebied te verklaren. Chemische werkingen tusschen oplosmiddel en opgeloste stof moeten hier in aanmerking genomen worden.

VIII.

Ten onrechte wordt aan Lavoisier de ontdekking van eene wet toegeschreven volgens welke de stof onvernietigbaar zou zijn.

IX.

De kleursveranderingen, die optreden bij het verdunnen van geconcentreerde oplossingen van cupri- en cobaltchloride en van cupribromide, zijn ten onrechte toegeschreven aan het optreden van gekleurde koper- en cobaltionen.

X.

Er bestaat continuïteit tusschen oplossingen en hydrosols.

XI.

De massa van het atoom is veranderlijk.

XII.

De vraag naar het al of niet bestaan van een kritisch punt vast-vloeibaar heeft alleen beteekenis voor kristallijne stoffen. Zij moet daar bij den tegenwoordigen stand onzer kennis in ontkennenden zin beantwoord worden.

XIII.

In het tijdperk, waarin de bovenste zechsteen gevormd werd, was in de binnenzeeën van de tegenwoordige Noord-duitsche laagvlakte de temperatuur omstreeks 40°.

XIV.

Het staatsexamen voor de toelating tot de universiteit is onverdedigbaar zoowel voor de voor- als de tegenstanders der klassieke opleiding.

XV.

De klassieke opleiding tot de universiteit dient in gewijzigden vorm ook voor de aanstaande medici en natuurphilosophen behouden te blijven.

