



Bijdrage tot de kennis van de aetherische olie uit den wortelbast van *Cinnamomum zeijlanicum* Breijn

<https://hdl.handle.net/1874/255532>

Aⁿ 192

1908

BIJDRAGE

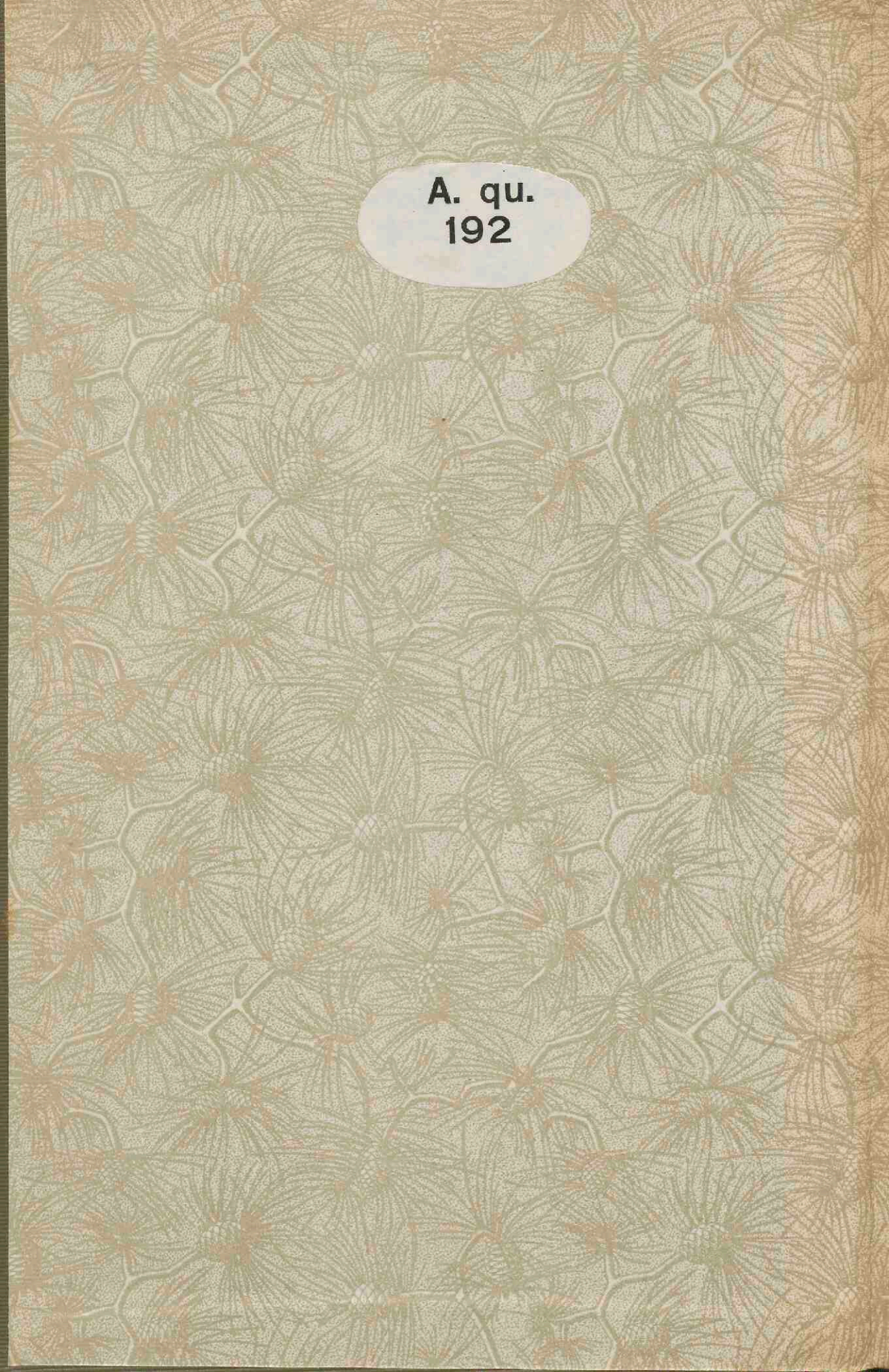
tot

de kennis van de Aetherische
Olie uit den wortelstam van
Cinnamomum officinarum Boiss.

u.

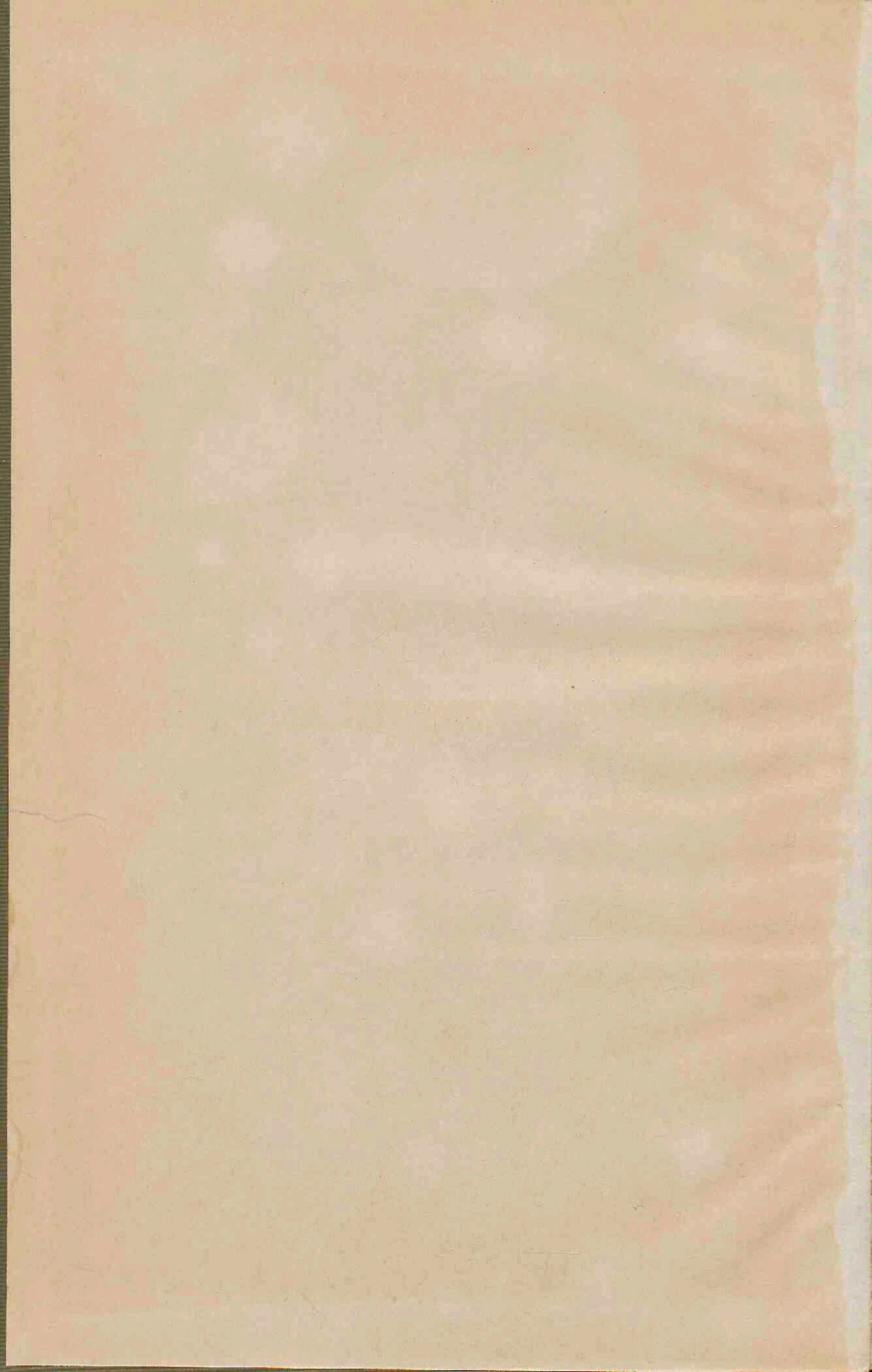
2

H. A. L. PILGRIM



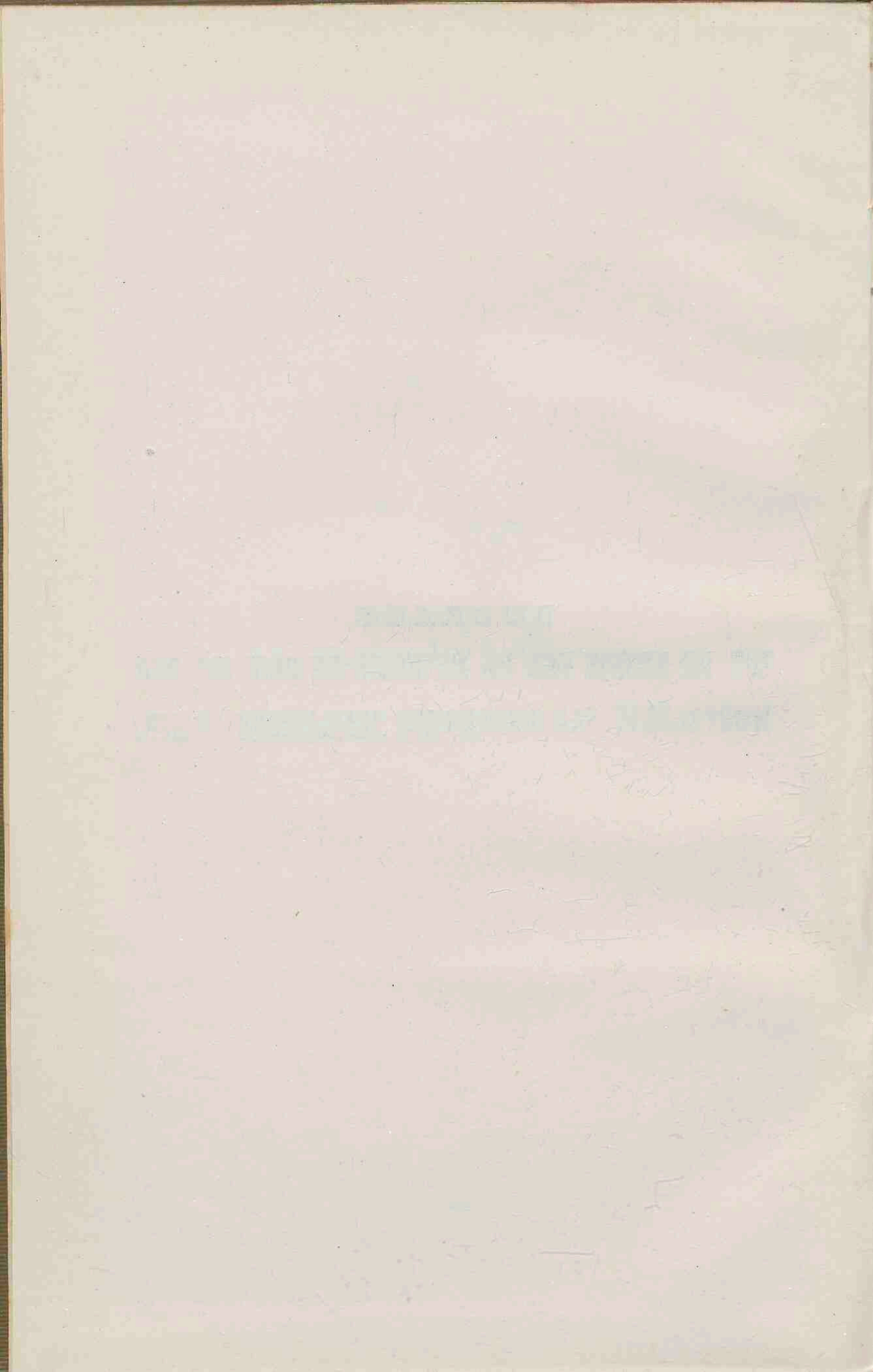
A. qu.
192





BIJD R A G E

**TOT DE KENNIS VAN DE AETHERISCHE OLIE UIT DEN
WORTELBAST VAN CINNAMOMUM ZEIJLANICUM BREIJN.**



171

BIJDRAGE
tot de kennis van de Aetherische Olie uit den wortelbast
van *Cinnamomum zeijlanicum* Breijn.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE ARTSENIJBEREIDKUNDE

aan de Rijks-Universiteit te Utrecht
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. JAN DE VRIES

Hoogleeraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN

DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Maandag 28 September 1908 des namiddags te 4 uur

DOOR

ALETTA AMELIA LOUISE PILGRIM

geboren te Arnhem.

ARNHEM — 1908.

1870

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

REPORT

ON THE
ANALYSIS OF THE
SOLUBLE PARTS OF THE
SILICIOUS DEPOSITS

BY

W. M. MASON

ASSISTANT PROFESSOR OF CHEMISTRY
AND
DIRECTOR OF THE LABORATORY OF
MINERALOGY AND METALLURGY

CHICAGO, ILL., 1870

PRINTED BY

W. B. ELDON

1870

INHOUD.

HISTORISCH OVERZICHT VAN DE KENNIS DER AETHE- RISCHE OLIËN	9
BOTANISCH-GESCHIEDKUNDIG OVERZICHT VAN CINNA- MOMUM ZEIJLANICUM BREIJN	12
LITTERATUUR OVERZICHT VAN DE KENNIS DER KANEELWORTELOLIE	15

EIGEN ONDERZOEK.

I. HET ONDERZOEK DER LAAGST KOKENDE FRACTIE	20
II. " " " FRACTIE 80°—100° BIJ 20 MM. DRUK	24
III. KAMFER, UIT DE OLIE AFGESCHIEDEN . . .	32
IV. ONDERZOEK DER FRACTIE BOVEN 100° BIJ 20 MM.	37
V. ONDERZOEK DER OUDE STENGELBASTOLIE EN BLADERENOLIE	48

AFKORTINGEN.

- A. = Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
C. = Chemisches Centralblatt.
Pharm. Journ. = Pharmaceutical Journal and Transactions.
Fr. = Fresenius.
-

1900

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

REPORT

ON THE
ANALYSIS OF
THE
SOLUBLE
SALTS

BY

W. H. C. ...
AND
...

CHICAGO, ILL., 1900

PRINTED BY ...

...

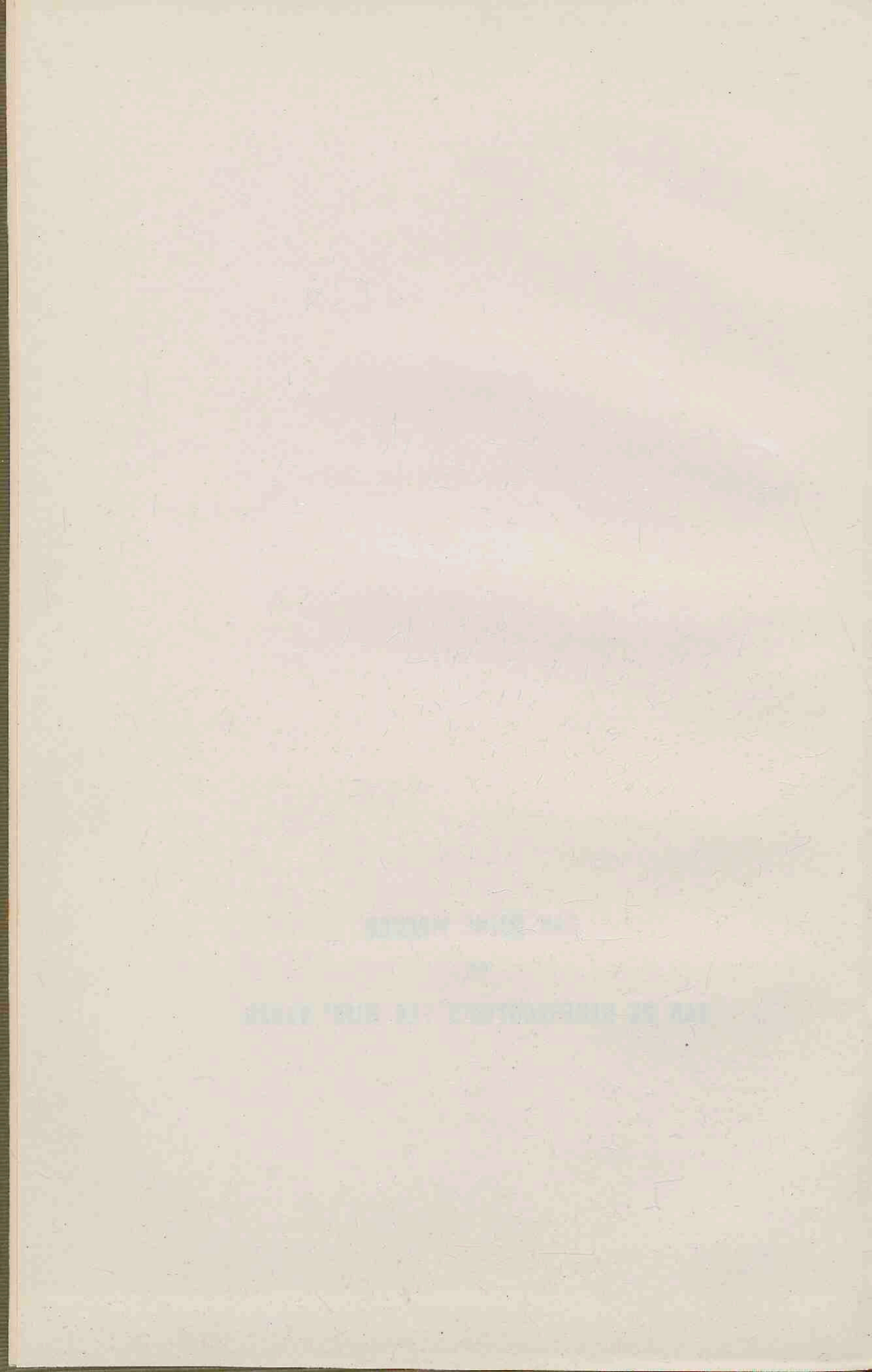
...

11

AAN MIJNE MOEDER

en

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN' VADER.

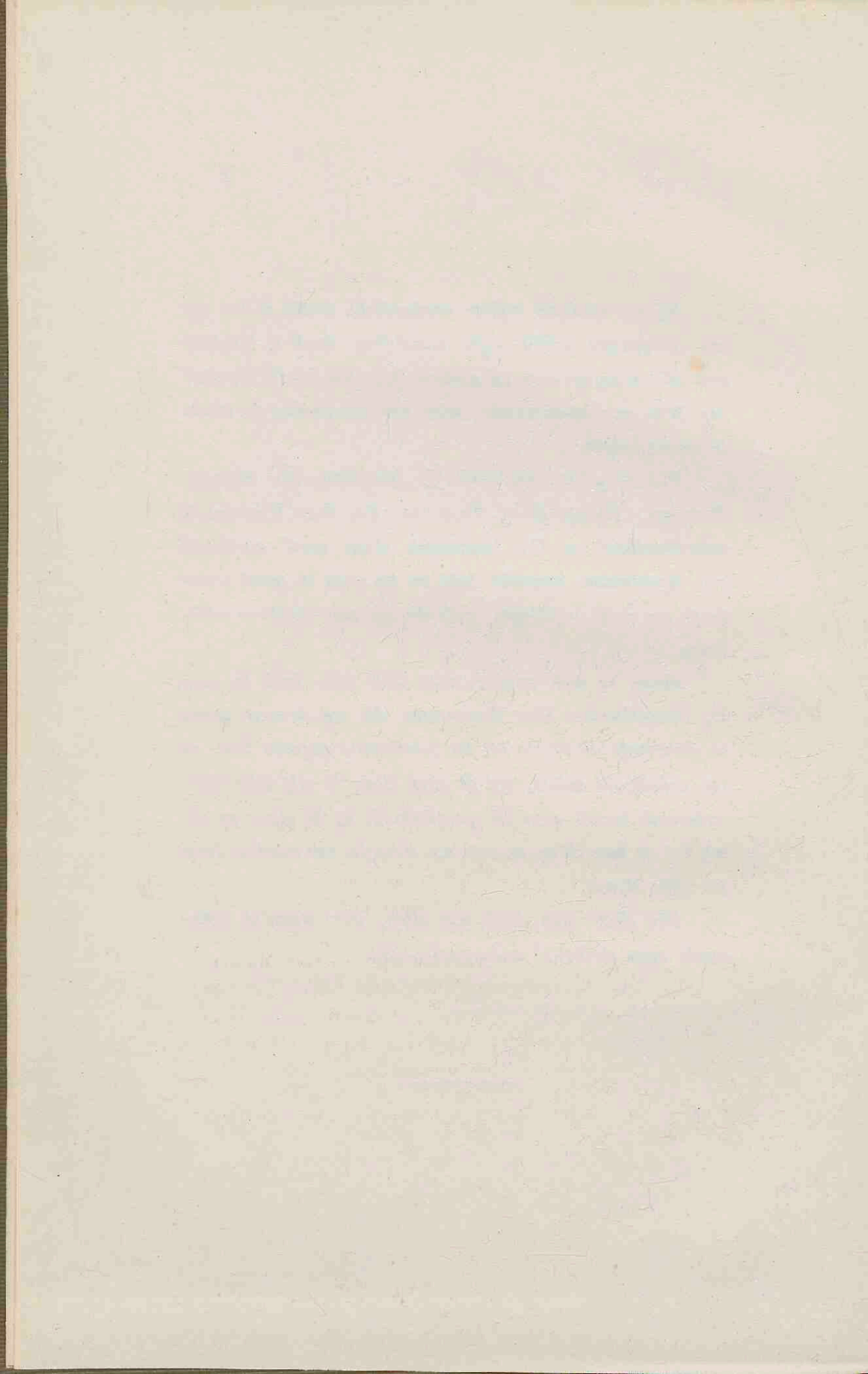


Bij het eindigen mijner academische studie is het mij een aangename plicht mijn hartelijken dank te betuigen aan alle Hoogleeraren en andere Docenten in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier zeer gewaardeerde lessen ik mocht volgen.

Vooral geldt mijn dank U, HoogGeleerden WEFERS BETTINK, Hooggeachten Promotor, die door Uwe groote welwillendheid en Uw krachtigen steun mijn' studietijd zoo aangenaam gemaakt hebt en bij wien ik nooit levergeefs om raad aanklopte, ondanks uw zeer drukken werkring.

Maar in niet minder mate komt mijn dank toe aan U, Hooggeleerden VAN ROMBURGH, die mij de eerste lessen en daarmede de liefde tot de Scheikunde gegeven hebt, en zoo welwillend waart, mij de stof, door U zelf voor eigen onderzoek bereid, voor dit proefschrift af te staan en die mij bij de bewerking er van zoo dikwijls met raad en daad ter zijde stondt.

Ten slotte mijn dank aan allen, wier steun ik gedurende mijn studietijd ondervonden heb.



GESCHIEDKUNDIG OVERZICHT DER AETHERISCHE OLIËN ¹⁾.

Reeds bij de volkeren der oudheid waren sommige planten hooggeschat om hare welriekende geuren, en al vroeg wisten zij daarvan gebruik te maken voor het balsemen der lijken (o.a. bij de Egyptenaren), bij feestmaaltijden en bij hunne offeranden.

De oudste oorkonden vermelden echter niet, hoe zij de aromatische stoffen afzonderden en of zij de kunst van destilleeren verstonden, al is het zeker, dat de Egyptenaren de Terpentijnolie, de Teerolie en het Colophonium reeds kenden en gebruikten. Zeer waarschijnlijk werden ook sommige aromatische producten, die zich als zoodanig uit de plant afscheidden, onverwerkt gebruikt (Benzoë).

De eerste geschriften, die tot ons gekomen zijn, waarin wordt aangegeven, hoe ver ten tijde der Romeinen de kennis der aromatica gevorderd was en hoe zij verkregen werden, zijn die van Dioscorides (*De Materia medica*), Plinius, (*Naturales Historiae Libri 37*), en Galenus (*Opera omnia*), terwijl de Arabieren omstreeks de 9e eeuw reeds eene beschrijving geven van aetherische oliën, door destillatie verkregen.

¹⁾ Veel hiervan is ontleend aan het werk van Fr. Hoffman en E. Gildemeister „Die Aetherischen Oele”.

Met de toename van de kennis van het destilleeren nam ook het aantal der afgescheide aetherische oliën toe; en het is vooral Hieronymus Brunschweig (1450—1534) geweest, die de destilleerkunst zeer heeft ontwikkeld. De kennis der daardoor verkregen producten bleef echter zeer weinig, hetgeen wel eenigszins verwondering wekt, wanneer men leest, hoeveel aromatische wateren uit olierijke plantendeelen bereid werden. Eerst in de 16e eeuw wordt een duidelijk onderscheid gemaakt tusschen vette en vluchtige oliën; de eerste werden door uitpersing verkregen, de laatste door destillatie bereid (Gesner en Wolff en Giovanni Battista della Porta). Langzamerhand, vooral door den invloed der werken van Paracelsus en Cordus werden de gedestilleerde oliën meer en meer in de geneeskunde gebruikt; de bereiding ervan geschiedde bijna uitsluitend in de laboratoria van apothekers. In het begin van de 18e eeuw waren dan ook vele vluchtige oliën in den handel, al bleef de chemische samenstelling ervan tot in de 19e eeuw geheel onbekend. De dualistische natuur der aetherische oliën, door Boerhave (1668—1738) in zijn „Leerboek der Chemie” uitgewerkt, werd langen tijd aangenomen, al waren er zelfs onder zijne tijdgenooten enkelen, die haar in twijfel trokken, o.a. Hoffman (1660—1743), die door zijne werken veel tot de kennis der vluchtige oliën heeft bijgedragen. Hij is de eerste geweest, die kamfer als eene vastgeworden aetherische olie beschouwde, terwijl deze tot dien tijd voor een vluchtig organisch zout was gehouden, die van vele aetherische oliën vervalsching met terpentijnolie, alcohol of vette oliën aanwees en die van de meeste het soortelijk gewicht vaststelde.

Hoezeer de belangstelling in de samenstelling dezer lichamen toenam, blijkt uit de vele dissertaties die aan

het einde der 17e en in den loop der 18e eeuw over aetherische oliën verschenen zijn.

Dumas is degene geweest, die ze (\pm 1830) systematisch ging onderzoeken en bepaalde groepen afscheidde (A. 6 p. 245); na hem komen verscheidene onderzoekers, die zich met de samenstelling en vooral met de Terpenen, die er in voorkomen, hebben beziggehouden. Het zijn vooral de studiën van Wallach geweest, waardoor onze kennis der Terpenen zeer uitgebreid is, welke studie hij in 1884 begonnen is met zijn onderzoek van *Oleum Cinae*.

Naast Wallach moeten in onzen tijd zeker Semmler, Tiemann, Fr. Hoffman en Gildemeister genoemd worden, terwijl door de „Berichte van Schimmel & Co.,” alsmede door die van Roure-Bertrand Fils, Grasse veel tot de kennis der aetherische oliën wordt bijgedragen. Toch is het gebied er van nog lang niet uitgeput; er ligt nog een groot veld ter bewerking, want verscheidene oliën zijn nog niet of slechts zeer oppervlakkig onderzocht. Ik heb het daarom durven wagen, eene aetherische olie, waarvan de bestanddeelen nog zeer weinig bekend zijn, als onderwerp voor dit proefschrift te nemen en al zal het onderzoek niet volledig zijn, toch hoop ik daarmee een klein steentje bij te brengen tot de kennis der vluchtige oliën, die reeds van de vroegste tijden af belangstelling gewekt hebben.

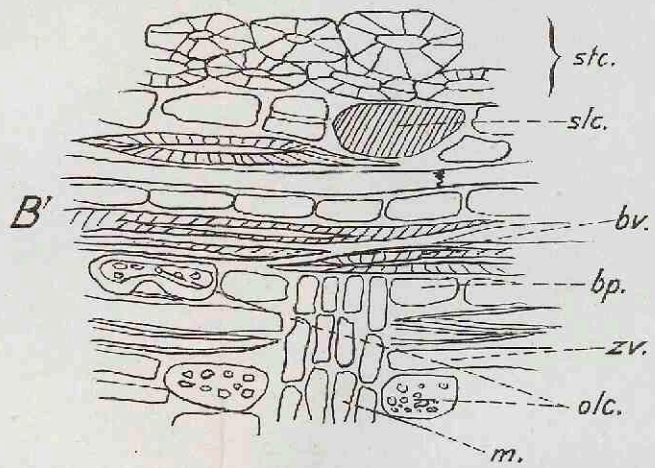
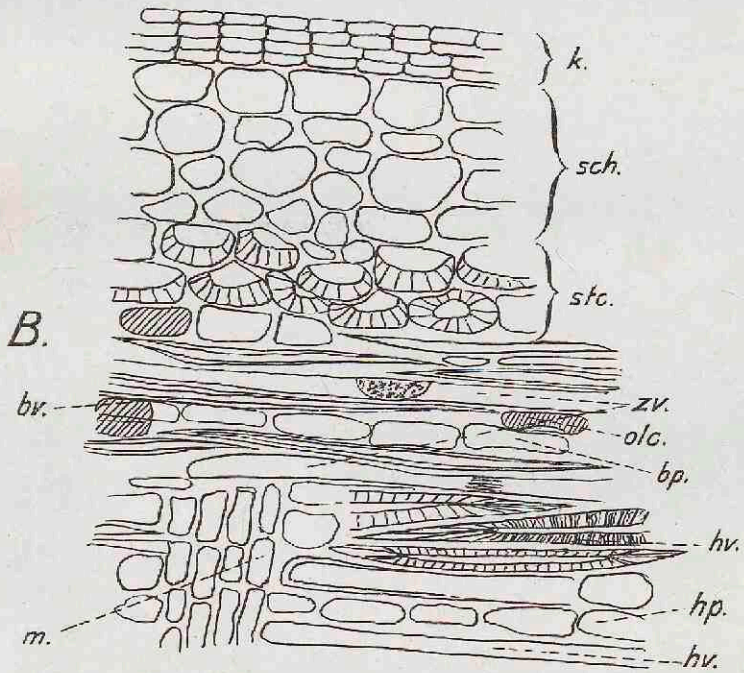
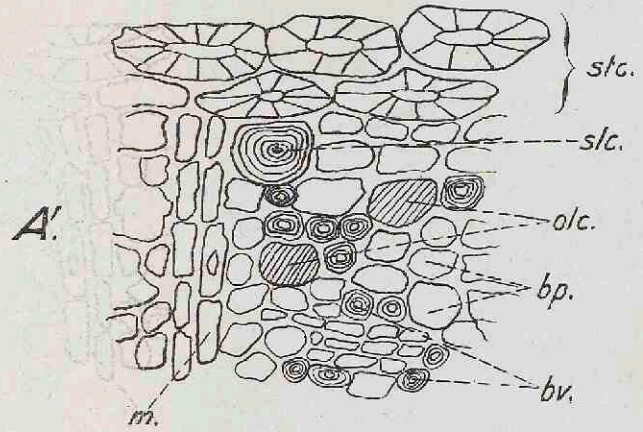
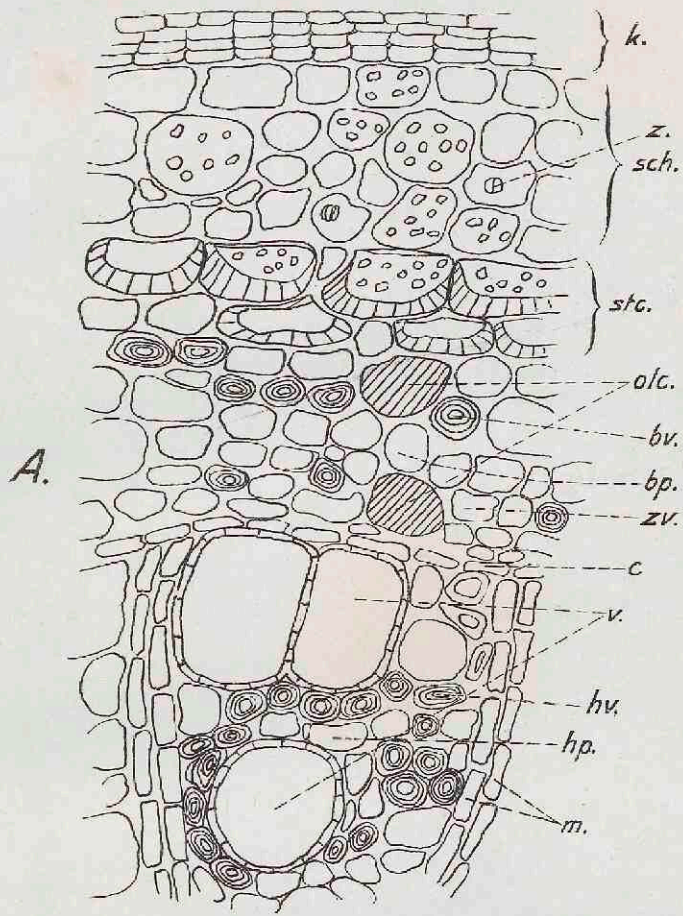
BOTANISCH OVERZICHT.

De olie, welke door de groote welwillendheid van professor van Romburgh, die ze te Buitenzorg, uit in den Cultuurtuin te Tjikeuneuh gecultiveerde boomen, bereidde, te mijner beschikking stond, is afkomstig van den wortelbast van *Cinnamomum zeylanicum* Breijn. Deze plant behoort tot de Lauraceae, eene plantenfamilie, die de belangrijkste woudboomen der warme zone van beide halfronden oplevert, maar die in de gematigde luchtstreek bijna geheel ontbreekt. De verschillende soorten dezer planten bevatten meestal in hare verschillende deelen aetherische oliën in bijzondere cellen, waarom ze reeds van oudsher gebruikt werden, o.a. *Cinnamomum Camphora*, *Cinn. Cassia*, *Cinn. zeylanicum*, *Sassafras officinale*, *Laurus nobilis* enz.

De plant voor de fijnere kaneelsoorten mag geen boom worden en de takjes worden, als ze $1\frac{1}{2}$ —2 jaar zijn, afgesneden. De inboorlingen proeven den bast, voordat zij met het ontschorsen beginnen. De voornaamste oogst is in de lente, maar in den herfst is gewoonlijk nog een tweede oogst.

Valerius Cordus (1544) is de eerste geweest, die de olie gedestilleerd heeft. Volgens hem wordt ze bij lage temperatuur vast ten gevolge van eene afscheiding van kamfer.

Om de localisatie der aetherische olie te leeren kennen,



A. en B.

Doorsnede door den wortel van *Cinnamomum zeylanicum*.

A. Dwars.

B. Radiaal.

k. = kurk.

sch. = schors.

stc. = steencellen.

bv. = bastvezels.

bp. = bastparenchijn.

zv. = zeefvaten.

olc. = oliecellen.

v. = vaten.

c. = cambium.

hv. = houtvezels.

hp. = houtparenchijn.

m. = mergstraal.

z. = zetmeel.

sl. = slijmcellen.

A' en B'.

Doorsnede door den stengelbast

van *Cinnamomum zeylanicum*.

wilde ik gaarne eene doorsnede maken door den wortelbast. Daar hier te lande geen wortelbast te krijgen was, schreef ik aan prof. Treub te Buitenzorg, of die mij enkele stukjes wilde doen zenden.

Door zijne welwillendheid ben ik in staat eene microscopisch beeld van den wortelbast te geven en het is dus hier de plaats, om mijn hartelijken dank te betuigen aan prof. Treub, die zoo vriendelijk was, dadelijk aan mijn verzoek te voldoen.

Ter vergelijking heb ik eene overeenkomstige doorsnede van den stengelbast naast die van den wortelbast geplaatst.

GESCHIEDENIS DER KANEEL.

Reeds Dioscorides maakt melding van Cinnamomumsoorten, die zeer gezocht waren. Hij geeft eene beschrijving van de plant, die de beste Kinnamomum levert. Ook vermeldt hij, dat het kaneelhout zich onderscheidt van de kaneel, omdat het eene andere samenstelling heeft.

De Ouden schijnen de kaneel niet van Ceylon gekregen te hebben. (F. A. Flückiger en D. Hambury: Histoire des Drogues d'Origine végétale.) Ze is de oudste specerij geweest, want reeds in de Mozaïsche geschriften en het Oude Testament wordt ze genoemd als iets van zeer hooge waarde, (Spreuken 7 : 17). Seleneus II, koning van Syrië, bood ze aan als geschenk aan den tempel van Apollo te Milete (246 v. Chr.) De Cassia is al genoemd in een Chineesch boek van 2700 vóór Christus en de schors van den kaneelboom

is reeds in de 17e eeuw vóór Chr. in Egypte ingevoerd. Volgens Dioscorides en Ptolomeus, kwam ze van Arabië en Oost-Afrika, maar waarschijnlijk haalden de Phoeniciërs ze uit China, zoodat de Chineesche kaneel wel de oudste zal zijn, al is het niet onmogelijk, dat de Phoen. ze van het dichtbijgelegen Ceylon haalden.

De eerste berichten over kaneel, van Ceylon afkomstig, dateeren van de 13e eeuw. Johannes de Monticorvina, zendeling in Indië, geeft in een brief van 1292 à 93 eene beschrijving van den Kaneelboom aldaar. De Portugeezen namen in 1536 dan ook het eiland voornamelijk in bezit om den handel in kaneel.

In 1770 onder het bestuur van Falek en van der Gaff begon De Koke de cultuur te beproeven. Dit pogen werd met een zeer gunstigen uitslag bekroond; de Hollanders konden daardoor 400000 pond kaneel per jaar leveren. In 1796 kregen de Engelschen het eiland in bezit, die de cultuur wel eenigszins uitbreidden, maar nooit meer dan 500000 pond per jaar konden leveren. Het monopolie werd in 1833 opgeheven, doch toen werd een zoo hooge belasting op de kaneel gelegd, dat ze niet kon concurreeren met die, welke in China en op Java werd gecultiveerd. Daarom werd in 1853 de belasting weer opgeheven. In Noord-Europa kwam de kaneel voor 't eerst omstreeks 716, waar zij voor hoogen prijs verkocht werd.

LITTERATUUR.

Over de kaneelolie is reeds van de vroegste tijden af geschreven, maar de olie, die vroeger onder den naam van kaneelwortelolie in den handel was, is later gebleken van de bladeren afkomstig te zijn.

Door Kämpfer (\pm 1712) en door Seba (\pm 1731) (Flückiger en Hambury) wordt de vluchtige olie uit den wortel beschreven als eene gele vloeistof, die naar kamfer en kaneel riekt, en met sterk kamferachtigen smaak. Zij vermelden verder, dat men dan ook uit den wortel eene vaste kamfer kan afzonderen. De oude schrijvers spreken nog van eene olie uit de bloemen gedestilleerd en een vette olie uit de vruchten, die echter verder onbekend zijn.

In 1835 vermelden Dumas en Peligot (A 16 p. 15) reeds als bekend, dat de wortelbast van den kaneelboom kamfer of eene naar kamfer riekende olie bevat, dat de bladeren eene naar kaneel riekende stof bevatten en de vruchten ook eene dergelijke olie geven. Deze opvatting is, evenals het beweerde voorkomen van eene naar kamfer riekende stof in de vruchten, volgens van Romburgh onjuist.

In de „Berichte van Schimmel & Co.” van October 1892 blz. 46 wordt medegedeeld, dat zij door de vriendelijkheid van Dr. van Romburgh eene hoeveelheid olie gekregen hebben, door hemzelf gedestilleerd uit den

wortelbast van *Cinnamomum zeylanicum*. Zij vermelden verder, dat die olie bijna kleurloos is en gekenmerkt wordt door een sterken reuk naar gewone kamfer, die ze dan ook volgens de opgave van Van Romburgh en volgens hunne eigen waarnemingen in groote hoeveelheid bevat. Deze kamfer scheidt zich reeds bij gewone temperatuur gedeeltelijk af.

Holmes (Pharm. Journ. 20 p. 749) vermeldt in 1890, dat de wortelbast van *Cinnamomum zeylanicum* kamfer, kaneelaldehyde en een koolwaterstof bevat. Deze mededeeling doet van Romburgh vermoeden, dat Holmes geene zuivere kaneelwortelbast-olie onder handen heeft gehad.

In het verslag van 's Lands Plantentuin 1892 p. 58 staat: „Van de aetherische olie uit den wortelbast van *Cinn. zeylanicum*, die er 3% van bevat, werd eene groote hoeveelheid bereid. In den handel komt eene olie voor, die den naam van kaneelwortelolie draagt, maar die naar het schijnt uit de bladeren bereid is. De echte kaneelwortelolie bevat groote hoeveelheden kamfer, die zich reeds bij het destilleeren in de koolbuizen afzet. Het bij de hier heerschende temperatuur ($\pm 27^{\circ}$ C) afgescheiden vloeibare gedeelte heeft bij 26° een soortelijk gewicht van 0,94 en bevat nog veel kamfer opgelost, die men bij de gefractioneerde destillatie gemakkelijk kan afzonderen. Verder verkrijgt men nog eene bij ongeveer 165° kokende vloeistof (een terpeen), die in een 20 cM. lange buis het vlak van het gepolariseerde licht $19,5^{\circ}$ naar rechts doet draaien. Ook boven 220° gaat er nog vrij wat over.

Het verslag van 1895 bldz. 39 vermeldt, dat de wortelbast van *Cinnamomum Cassia* geen kamfer bevat maar kaneelaldehyde.

Meer kon ik in de litteratuur over deze olie niet

vinden. Het scheen mij dus wel de moeite waard, eene olie in onderzoek te nemen, over welker zuiverheid geen twijfel kon bestaan, afkomstig van eene plant, die in haar wortel, stam en bladeren zulke geheel verschillende stoffen bevat.

EIGEN ONDERZOEK.

De olie, zooals ze door van Romburgh uit den verschen wortelbast van *Cinnamomum zeylanicum* door destillatie met waterdamp en daarop volgende scheiding verkregen is, ontving ik als eene zeer lichtgele, sterk naar kamfer riekende vloeistof, waaruit de kamfer zich reeds bij kamertemperatuur ten deele kristallijn afzette. In het houtgedeelte van den wortel komt geen aetherische olie voor.

In de gewone oplosmiddelen voor aetherische oliën, (alcohol, chloroform, aether, petroleumaether, benzol) was ze gemakkelijk oplosbaar. Het soortelijk gewicht der olie, nadat door zacht verwarmen de kamfer was opgelost, bedroeg 0,99366 bij 15°. De draaiing in een buis van 2 d. M. lengte (met een Polarimeter van Laurent bepaald), bedroeg + 50,2°.

Bij het onderzoek naar vrije zuren was phenolphtaleïne als indicator niet bruikbaar, wel lakmoes. Bij dat onderzoek bleek, dat vrije zuren niet aanwezig waren.

Door alcoholische kali had verzeeping plaats; het verzeepingsgetal bedroeg 4,7, dus bleken esters, zij het dan ook in geringe hoeveelheid, aanwezig te zijn. Bij de verzeeping (met alcoholische kali) kleurde de olie zich roodbruin. Hierbij bleek phenolphtaleïne als indicator beter bruikbaar dan lakmoes. Door behandeling der olie met verzadigde natrium-bisulfiet oplossing

scheidten zich enkele kristalletjes af; dus bleken sporen van aldehyden aanwezig te zijn.

Om eene voorloopige scheiding tot stand te brengen en eene verandering der bestanddeelen zooveel mogelijk te voorkomen, begon ik bij verminderden druk te fractioneeren, na eerst door uitvriezing de kamfer zooveel mogelijk te hebben verwijderd.

Daarbij werden vier fracties opgevangen.

- I. eene fractie, die bij ± 30 m.M. druk bij 65° — 80° overging. Bij die temperatuur scheidde zich in den koeler en den ontvanger veel kamfer af. Na deze door uitvriezen weer zooveel mogelijk uit de achtergebleven vloeistof verwijderd te hebben, werd
- II. eene fractie afgescheiden, die bij ± 30 m.M. overging tusschen 80° en 100° ,
- III. kamfer,
- IV. eene fractie, die bij ± 30 m.M. boven 100° overging.

HOOFDSTUK I.

HET ONDERZOEK VAN DE LAAGST KOKENDE FRACTIE.

Door herhaald fractioneeren bij verminderden druk over Natrium, gelukte het uit de fractie 65° — 80° eene aanzienlijke hoeveelheid destillaat te krijgen, dat onder lagen druk (± 30 m.M.) bij 69° à 70° kookte. Onder gewonen druk bleek het kookpunt 153° — 160° te bedragen, maar door steeds te fractioneeren kon ik eene stof afzonderen, die constant bij 155° kookte. Het was eene heldere, zeer beweeglijke vloeistof met aangename reuk. Het soortelijk gewicht bedroeg 0,8600 bij 16° , de refractie bij 15° 1,46603, de draaiing in een 20 cM. lange buis (bepaald met den polarimeter van Laurent) bedroeg $+ 20,4^{\circ}$.

Bij de analyse werd

Gevonden:

	I	II
C.	88.10 %	88.05 %
H.	12.06 %	11.89 %

Berekend voor $C_{10} H_{16}$:

88.23 %

11.77 %

De dampdichtheid werd volgens Victor Meyer bepaald. Bij de eerste bepaling gebruikte ik 93 mG. stof. Af-

gelezen werd 16,1 c.c. lucht bij 10° C en 761 mM. druk, waaruit voor de dampdichtheid volgt:

$$D \text{ (ten opzichte van waterstof) } = \frac{93}{16.1} + \frac{1 \times (0.00367 \times 10)}{0.0895} + \frac{760}{761-4,10} = 67,1$$

De tweede bepaling gaf:

verbruikt 0,0666 gram stof; afgelezen 12,1 c.c. lucht bij 5° C. en 756.5 mM. druk, dus

$$D \text{ (ten opzichte van waterstof) } = \frac{66.6}{12.1} + \frac{1 \times (0.0367 \times 5)}{0.0895} + \frac{760}{756.5-6.528} = 68,5$$

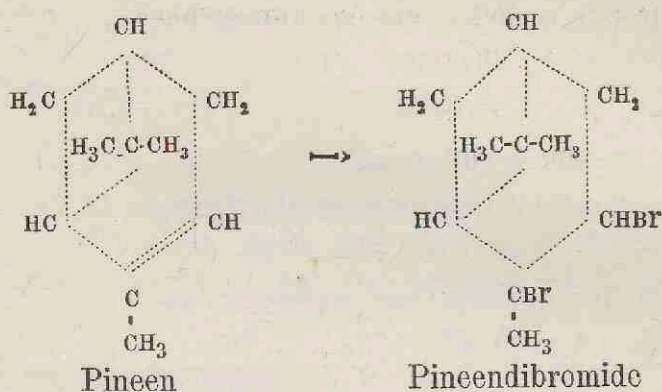
waaruit volgt, dat de moleculaire gewichten 134 en 137 bedragen, dus overeenkomende met de koolwaterstof $C_{10} H_{16}$ (moleculair gewicht = 136).

De moleculaire refractie berekend volgens de form. van Lorentz—Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{P}{d}$ geeft voor deze stof volgens mijn physische const. 43.79. Volgens Brühl (B. 25 [1892] 153) is voor pineen M. R. = 43,89 en berekend voor $C_{10} H_{16}$ 43.54.

Deze eigenschappen maakten het hoogstwaarschijnlijk, dat hier de koolwaterstof $C_{10} H_{16}$ pineen afgezonderd was, hetgeen niet te verwonderen zou zijn, daar deze verbinding in verschillende aetherische oliën is aangetoond, en vooral in de familie der Lauraceae bij verschillende soorten gevonden wordt, o.a. in *Laurus Camphora* L, *Laurus Nectandra* Puchury major Nees, *Laurus nobilis* L. enz.

Pineen is een van de koolwaterstoffen, $C_{10} H_{16}$, die het langst bekend zijn, doordat het betrekkelijk gemakkelijk zuiver te verkrijgen is en door zijne chemische eigenschappen goed als zoodanig herkend kan worden.

Uit het dibromide is de structuur bepaald geworden.
(Semmler B 33. 3423):



Om vast te stellen, dat werkelijk Pineen afgescheiden was, zette ik de verbinding om in het Pineennitroschloride. Daarvoor maakte ik eerst versch aethylnitriet en bereidde daaruit het nitroschloride volgens Wallach (A 253—251), door bij een mengsel van 10 gram pineen met 10 gr. ijsazijn en 10 gram aethylnitriet 3 c.c. ruw zoutzuur te druppelen onder sterke afkoeling. Er vormden zich kristallen, die afgezogen en met verdunnen methylalkohol afgewasschen, het smeltpunt $107,5^{\circ}$ — 108° hadden, hetgeen overeenkomt met dat door van Romburgh (C 1901 I 1006) opgegeven, in tegenstelling met het smeltpunt 103° , dat meermalen wordt genoemd. De opbrengst bedroeg $1\frac{1}{2}$ gram. Een, ter vergelijking uit terpentijnolie bereid, nitroschloride bezat ook een smeltpunt van 108° .

Door dit pineennitroschloride te verwarmen met zuiver piperidine, ontstond het pincennitrolpiperidine (smeltpunt 118°).

Eene chloorbepaling in het verkregen nitroschloride, door volgens Liebig de stof met kalk te gloeien, gaf:

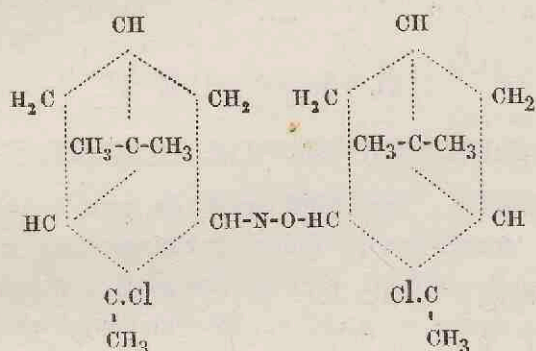
Gevonden:

17.47 % en 17.60 % Chloor

Berekend voor $C_{10} H_{16} NO Cl$.

17,56% Chloor

Daarbij is het pineenbisnitrosochloride gevormd, waarvan de formule is:



Uit de rest der fractie 65° — 80° bij 20 m.M. druk, gelukte het niet door fractioneeren een stof af te scheiden, die een constant kookpunt vertoonde. Het hooger kokende gedeelte van de laagst kokende fractie werd vereenigd met de op bldz. 19 vermelde fractie II.

HOOFDSTUK II.

HET ONDERZOEK VAN DE FRACTIE 80°—100°.

Deze fractie, vereenigd met de rest van de lager kokende, werd weer onder verminderden druk over Natrium gedestilleerd, om te trachten zooveel mogelijk de kamfer terug te houden. Daarna werd gedestilleerd bij gewonen druk. Na eene vrij aanzienlijke hoeveelheid verkregen te hebben, die tusschen 170° en 180° overging, veroorzaakte de kamfer, die zich in fractioneerbuis en koeler afzette, mij veel last en bemoeilijkte het verder destilleeren. Datgene, wat in de kolf achterbleef, werd in een koudmakend mengsel geplaatst, om de kamfer te laten uitvriezen. Nadat deze door afzuigen bij lage temperatuur uit de vloeistof verwijderd was, kon nog een gedeelte worden afgezonderd, dat tusschen 170° en 180° overging en gevoegd werd bij het eerst-verkregen destillaat. Het kookpunt deed mij wel vermoeden, dat de koolwaterstof limoneen aanwezig was, maar dan vermengd met andere verbindingen. Het S.G. ervan bedroeg 0,8821 bij 15°, terwijl op verschillende plaatsen 0,845 opgegeven wordt. De refractie echter bleek vrijwel overeen te komen met de voor limoneen of dipenteen opgegeven waarden, want ik vond $n_D = 1,47466$ bij 12°, terwijl Wallach (A 246.222) geeft $n_D = 1,47459$. De draaiing bedroeg $+ 8,63^\circ$ bij eene buislengte van 20 cM. met een polarimeter

van Laurent bepaald. Het hooge S. G. deed mij vermoeden, dat wellicht cineol aanwezig was, en inderdaad gaven eenige druppels van de fractie 172° — 174° met iodol behandeld volgens Hirschsohn (C. 1893 Bd. I 503 en 667) kristalletjes, waarvan het smeltpunt bij 113° lag; bij het smelten had ontleding plaats. Ook de reactie met resorcine (volgens Baeyer en Villiger (B 35.1209), door 1 deel resorcine te brengen in 10 deelen van de fractie, viel positief uit; ik verkreeg daarbij plaatjes, waarvan het smeltpunt bij 82° — 83° lag, (niet zeer scherp). Om eenig inzicht te verkrijgen over de quantitative samenstelling van de onderzochte fractie, werd een mengsel van cineol en carveen bereid, dat ongeveer hetzelfde S.G. had als de fractie 170° — 180° . Het werd verkregen door van beide gelijke gewichtshoeveelheden te nemen. Met dit mengsel deed ik de volgende proeven:

I. Een gedeelte werd verdund met petroleumaether, dit in een koudmakend mengsel geplaatst en onder afkoeling H.Br. doorgeleid. Er vormde zich eene witte kristal massa, die snel afgezogen en met afgekoelden petroleumaether gewasschen werd. De kristallen hadden een smeltpunt van ongeveer 54° , maar dit was moeilijk te bepalen, daar ze door sporen vocht reeds ontleed worden. Door ze met water te ontleden, kreeg ik het cineol met een kookpunt van 176° terug.

II. Uit de rest der verbinding met H.Br. (waaruit dus het cineol verwijderd was) ontstonden door verdunning met ijsazijn en toevoeging van Br. onder sterke afkoeling kristallen, die een smeltpunt hadden van $99\frac{1}{2}^{\circ}$. Dat smeltpunt moest zijn (Wallach A. 264. 12) 104° — 105° , maar door sporen Br. wordt het dadelijk aanmerkelijk lager, zoodat ik toch wel de overtuiging had, dat het limoneentetrabromide gevormd was. Voor alle

zekerheid maakte ik uit een weinig limoneen op dezelfde wijze, maar zorg dragende dat er niet te veel Br. werd toegevoegd, het tetrabromide, dat na eenmaal omkristalliseren een smeltpunt had van 104° — 105° . Deze kristallen gemengd met de eerst verkregene van $99\frac{1}{2}^{\circ}$ sm. gaven 102° als smeltpunt.

III. De quantitative scheiding van cineol en carveen werd beproefd volgens de methode van Wiegand en Lehmann (Ch. Z. N^o. 10 1908), door het mengsel met eene overvloedige hoeveelheid 50% ge resorcine oplossing in een kolfje met verdeelden hals goed te schudden. Daarbij verbindt zich cineol met het resorcine en blijft in de overmaat van resorcine-oplossing opgelost. Het onopgeloste gedeelte wordt door toevoeging van resorcine-oplossing in den verdeelden hals gebracht en de hoeveelheid ervan afgelezen. Ik ging uit van 2 c.c. mengsel en in den hals bevond zich 1 c.c. onaangetaste olie, dus was al het cineol in de resorcine opgelost. Alleen moest ik meer resorcine-oplossing gebruiken, dan in het voorschrift aangegeven stond.

IV. De bovendrijvende laag werd afgescheiden en deze gaf met Br. behandeld op de wijze, zooals door Wallach (A. 239. 3) is aangegeven, kristallen. De koolwaterstof werd n.l. verdund met haar viervoudig volume ijsazijn en onder sterke afkoeling Br. toegevoegd. Het smeltpunt van de gevormde kristallen bedroeg 102° .

Nadat ik mij dus goed van de bruikbaarheid van deze reacties overtuigd had, ging ik, in de veronderstelling, dat naast cineol ook limoneen aanwezig kon zijn, omdat de bedoelde fractie eene draaiing, al was die ook niet zeer groot, vertoonde, op dezelfde wijze te werk met een gedeelte der olie, die van 170° — 180° kookte.

7 $\frac{1}{2}$ c.c. werd in een kolfje met verdeelden hals van 100 c.c. gedaan, daarbij eene 50% ge resorcine oplossing gevoegd en geschud, tot de gevormde vaste massa opgelost was; 3,4 c.c. waren onaangetast gebleven; deze olie werd afgeheveld, met waterdamp gedestilleerd en gedroogd. Vervolgens werd daarvan het kookpunt bepaald; dit lag bij 165°—168°. In de gedroogde vloeistof werd onder afkoeling en na verdunning met ijsazijn Br. gedruppeld, dat snel werd opgenomen. Er vormden zich kristallen, die een smelpunt van 119 $\frac{1}{2}$ ° hadden. Het bleek dus, dat voor de grootste helft cineol in de fractie 170°—180° aanwezig was en bovendien eene andere stof, die geen limoneen was.

Cineol is een van de bestanddeelen van aetherische oliën, dat naast pineen het meest voorkomt. Het is het eerst in Ol. Cinac aangewezen en onderzocht door Trommsdorf (+ 1830) en na hem hebben verschillende onderzoekers zich met deze stof beziggehouden.

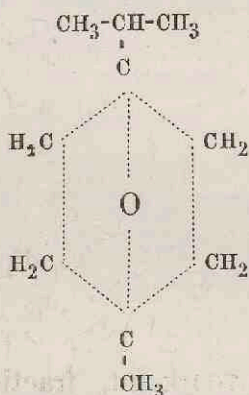
Ook in Ol. Cajuputi is cineol reeds vroeg als hoofdbestanddeel gevonden, maar de naam dateert van 1884, toen hij door Wallach en Brass (A. 225. 291) ingevoerd is. Zij erkennen wel de identiteit van Cajuputiolie met cineol, maar behouden den laatsten naam. Later is cineol, dat ook wel Eucalyptol of Cajeputol heet, nog in verschillende andere aetherische oliën gevonden. Het staat chemisch in nauwe betrekking tot pineen, limoneen en terpineol.

Het kan daarnit ontstaan door genoemde stoffen met zuren te behandelen, en misschien heeft deze omzetting in de planten plaats, daar dikwijls pineen en cineol gemeenschappelijk voorkomen. Eigenaardig is het echter, dat cineol alleen in aetherische oliën, afkomstig van Angiospermen, gevonden is, terwijl het in de oliën der

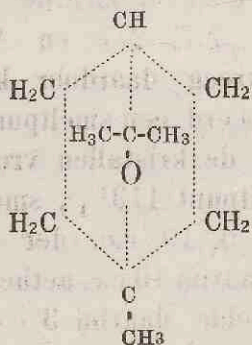
Pinaceae, die bijzonder rijk aan pineen zijn, nog niet aangetoond is geworden.

De onderzoekingen van Wallach en Gildemeister zijn van groote beteekenis voor de chemie van het cineol geweest. De formule $C_{10}H_{18}O$ voor cineol is reeds door Kraut en Wahlforss in 1863 vastgesteld en later door andere onderzoekers bevestigd. Hell en Ritter (B 17. 1918) en evenzoo Wallach en Brass (A 225. 309) erkennen het als een oxyde.

In 1885 gaf Richter als structuurformule:



De formule werd in 1896 door Wallach (A 291. 350) gewijzigd en wel zoo, dat de oxydeverbinding zich bevindt tusschen C_1 en C_8 , waarmede alle chemische eigenschappen en physische constanten in overeenstemming zijn, zoodat de nu algemeen aangenomen structuurformule is:



Nu bleef nog uit te maken, wat zich naast cineol in de fractie 170° — 180° bevond. Het smeltpunt der broomverbinding ($119\frac{1}{2}^{\circ}$) deed mij vermoeden, dat dipenteen-tetrabromide gevormd was, maar dan moest de draaiing ($-4^{\circ}30'$) aan eene andere stof worden toegeschreven. Het kookpunt verschilt zoo weinig van limoneen, dat daaruit niets te besluiten viel.

De mogelijkheid was niet uitgesloten, dat door het gebruik van de resorcine-oplossing een weinig resorcine in de afgehevelde olie was gekomen en zich dus met broom het tribroomresorcine gevormd had. Een weinig tribroomresorcine (smeltpunt 110°) gemengd met het veronderstelde tetrabroomlimoneen (smeltpunt $119\frac{1}{2}^{\circ}$) gaf als smeltpunt 79° , zoodat ik kon aannemen, dat we hier met een mengsel van twee verschillende stoffen te doen hadden.

Om uit te maken of werkelijk dipenteen in de door mij onderzochte stof aanwezig was, trachtte ik eerst i. limoneen te verkrijgen. Daar dit in kamferolie in groote hoeveelheid voorkomt, fractioneerde ik daaruit een gedeelte, dat bij 175° — 182° overging. Deze fractie draaide $3,14^{\circ}$ links in een buis van 20 mm.

Een 2e fractie (177° — 181°) draaide $3,11^{\circ}$ links;

Een 3e fractie (180° — 182°) draaide $3,25^{\circ}$ links,

zoodat ik geen inactieve fractie kon afscheiden.

De fractie 180° — 182° bromeerde ik op de wijze als door Wallach (A 227. 277 en A 264. 12) wordt opgegeven en verkreeg daardoor kristallen, die, uit aether omgekristalliseerd, een smeltpunt van 122° hadden. Deze, gemengd met de kristallen vroeger uit mijne olie verkregen met smeltpunt $119\frac{1}{2}^{\circ}$, smolten bij 121° .

Vervolgens nam ik 10 c.c. der fractie 168° — 175° mijner stof, voegde daarbij 40 c.c. aether en 40 c.c. alcohol, koelde af en druppelde daarbij 3 c.c. broom. De ver-

kregen kristallen hadden eerst een smeltpunt van 114°, maar door tweemaal omkristalliseeren uit aether rees het smeltpunt tot 123°. Door Wallach wordt als smeltpunt 125° opgegeven, maar ik kon het niet hooger dan 123° krijgen.

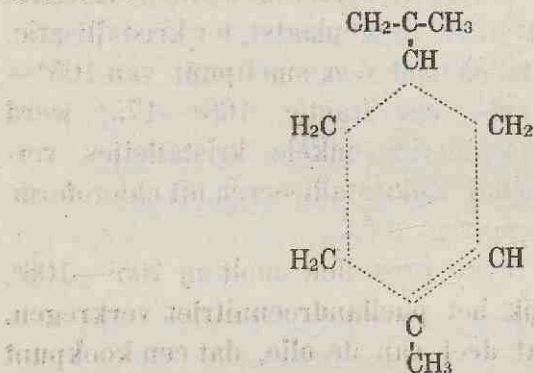
Eene broombepaling in de kristallen van 123° smeltpunt gaf:

Gevonden:

I	II	Berekend voor C ₁₀ H ₁₆ Br ₄
69,6 %	70,04 %	70,14 %

zoodat werkelijk het tetrabromide van dipenteen gevormd was.

Dat dipenteen chemisch identisch is met limoneen, heeft Wallach uitgemaakt, nadat het hem gelukt was l. limoneen te verkrijgen en door vermenging van evenveel l. als d. limoneen dipenteen-verbindingen te maken. Wat de structuurformule betreft, daarover is men lang in het onzekere geweest, maar tegenwoordig wordt algemeen de formule door Wagner, in 1894 gegeven, als de ware aangenomen.



Nu het bleek, dat in de stof dipenteen, dus eene inactieve stof, aanwezig was, moest de draaiing aan iets anders toegeschreven worden en de mogelijkheid was niet uitgesloten, dat zich phellandreen in die fractie bevond. Daar het phellandreennitriet kenmerkend is

om de identiteit vast te stellen, werd getracht dat te verkrijgen. Eerst werden proeven gedaan met zuiver phellandreen volgens Wallach (A 287. 313 en 313. 345). Dit phellandreen was door v. Romburgh bereid uit de aetherische olie van de bladeren van *Caesalpinia Sappan* te Buitenzorg gewonnen. Daarna werd eene natriumnitrietoplossing van 44 % langzaam gebracht in verdund $H_2 SO_4$, waarop zich eene laag van phellandreen, met 4 maal het gewicht petroleumaether verdund, bevond, terwijl steeds geroerd en afgekoeld werd. De temperatuur mag daarbij niet hooger worden dan $4^\circ C$. Het ruwe phellandreennitriet ontleedt reeds bij gewone temperatuur, dus komt het op snel reinigen aan. Daarom werden de kristalletjes met ijswater afgewasschen, tusschen filtreerpapier afgeperst, met een mengsel van methylalkohol en aether tot een deeg aangeroerd, op een zuigfilter gebracht en met aether nagewasschen. De goed gedroogde rest werd in zoo weinig mogelijk chloroform opgelost en daarna de, door zwak verwarmen en door toevoeging van wat alcohol en aether, helder geworden vloeistof gedurende eenige uren in ijs geplaatst ter kristallisatie. Er ontstonden kristallen met een smeltpunt van 105° — 106° . Met 2 gr. olie der fractie 168° — 175° werd hetzelfde gedaan en daarbij enkele kristalletjes verkregen, die na eenmaal omkristalliseeren uit chloroform, een smeltpunt hadden van 105° .

Een mengsel der beide kristallen smolt bij 105° — 106° , dus had ik werkelijk het phellandreennitriet verkregen. Daarmee had ik dat deel van de olie, dat een kookpunt had beneden dat van kamfer, vrij wel uitgeput en er dus in kunnen aantoonen:

- d. pineen.
 - dipenteen.
 - cineol.
 - l. phellandreen.
-

HOOFDSTUK III.

KAMFER.

Nadat de lager kokende koolwaterstoffen uit de oplossing verwijderd waren, werd de rest in een koudmakend mengsel geplaatst om de kamfer zooveel mogelijk te doen uitvriezen. Op deze wijze werd eene aanmerkelijke hoeveelheid kamfer verkregen, die echter nog met olie doortrokken was.

Door een paar keer uitpersen onder 300 A. druk, gelukte het mij de olie er bijna geheel uit te verwijderen. Om de vaste massa verder te zuiveren, sublimeerde ik haar en verkreeg, door die bewerking een paar keer te herhalen, zuivere kristallen, die sterk roteerden op water en een smeltpunt van $176^{\circ},5$ vertoonden. Het was dus wel zeker, dat we hier met gewone Laurineeen kamfer te doen hadden, hetgeen ook reeds door v. Romburgh en door Schimmel en C^o. (Berichte Oct. 1902) was aangegeven. De draaiing bedroeg $+ 41^{\circ},50$ in 20 %ge alcoholische oplossing, bepaald in een 20 cm. lange buis met een polarimeter van Laurent.

De elementairanalyse gaf:

Gevonden:

	I	II
C	79,04 %	78,6 %
H	11 %	10,61 %

Berekend voor $C_{10}H_{16}O$

C	78,95 %
H	10,52 %

Als nadere identiteitsreactie werd de kamfer omgezet in het oxime volgens Auwers (B 22. 605).

In het waterbad werden 1 gr. kamfer en 20 gr. alcohol met eene geconcentreerde waterige oplossing van 1 gr. hydroxylamine en 1,7 gr. NaOH zoo lang gedigereerd, tot een proefje na toevoeging van water helder bleef of door een paar druppels NaOH helder werd. Daarna werd de massa met water verdund en de gefiltreerde oplossing met zoutzuur geneutraliseerd. Bij de neutralisatie scheidden zich de kristallen af, die dadelijk zuiver waren en een smeltpunt hadden van 120°. Dit smeltpunt wordt door Auwers bij 115° opgegeven, terwijl het smeltpunt van een handelsoxime 117° bedroeg. Het smeltpunt van dit oxime, met het door mij verkregen gemengd, lag bij 118,5°.

GESCHIEDENIS DER KAMFER.¹⁾

De kamfer is reeds lang bekend door haar eigenaardige physische eigenschappen, al komt ze niet zeer verbreid in de natuur voor. In Azië is ze, even als borneol, reeds lang vóór Chr. geboorte bekend geweest, maar bij de Grieken en Romeinen zeker niet vóór het begin onzer jaartelling. De eerste bekende schriftelijke mededeeling daarover dagteekent van de 6e eeuw,

¹⁾ Veel hiervan is ontleend aan F. W. Semmler „die aetherischen Öle“.

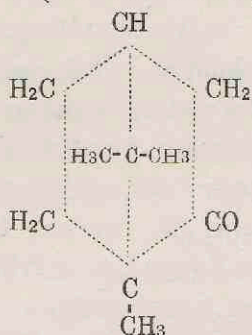
waarin de Kafura genoemd wordt. Dit product is echter zeer waarschijnlijk borneol geweest. De Arabieren kenden reeds het onderscheid tusschen verschillende kamfersoorten, en in de 13e eeuw bestudeerde Marco Polo op Borneo de Borneokamfer.

De Laurineeënkamfer is het langst in gebruik geweest, maar over den oorsprong was men lang in het onzekere.

Agricola (1494), blijkbaar onbekend met de studiën van Marco Polo, meende er een aardhars in te zien, en, ofschoon men na hem langen tijd wist, dat men met een plantenproduct te doen had, was men tot in de 19e eeuw geheel in het onzekere over de samenstelling, tot Dumas in 1833 de grondformule $C_{10}H_{16}O$ voor Laurineeënkamfer vaststelde.

In 1840 onderzocht Pelouse de atherische olie en de kamfer van *Dryobalanops Camphora*; aan de laatste gaf hij de formule $C_{16}H_{18}O$, terwijl Gerhardt (A 45 p. 38) den naam „borneol” invoerde. Daarop is een tijdperk gevolgd, waarin men de kamfer voor een aldehyde hield, maar omstreeks 1870 beschouwde men kamfer meer als een oxyde of een keton. Het kamferzuur, door oxydatic uit kamfer reeds in 1785 verkregen, hield men tot dien tijd voor een tweebasisch zuur. Eerst in 1887 zag men in, dat de kamfer een keton met ringbinding was en wel een verzadigd bicyclisch systeem vormde, want daarmee kwamen alle chemische reacties overeen. Van dien tijd af dagteekenen de verschillende structuur-formules van kamfer, waarvan de formule van Brecht, in 1893 gegeven, stand heeft gehouden, hoewel ze eerst zeer veel tegenstand onderzond. Zoo ontstonden de formules van Teemann, Perkin, Bouveault, die echter ten slotte nog minder de verschillende reacties verklaarden. De tegenwoordig meest

aangenomen formule (die van Bredt) is:



Het aantal verbindingen, uit kamfer verkregen, is in de laatste jaren zeer toegenomen; verschillende chemici hebben zich daarmee beziggehouden en er eene grondige studie van gemaakt. Daardoor is er helderheid gekomen in dit zoo duister gebied, al zijn nog lang niet alle vragen, die zich bij den aard van het kamfermolecuul voordoen, opgehelderd.

Door het inzicht, dat men erin gekregen heeft, is het gelukt, de kamfer ook kunstmatig te bereiden en ze wordt tegenwoordig o.a. in Engeland fabriekmatig bereid (Haller, Komppa). De laatste gaat uit van terpentijnolie; daarvan wordt het chloorhydraat gemaakt, dit omgezet in kampheen, dit in isoborneol, borneol, kamfer.

Over de vorming van de kamfer in de plant schijnen de plantenphysiologen het niet eens te zijn.

Volgens Pfeffer ontstaat zij in den Kamferboom eerst postmortaal door zuurstofopname uit de aetherische olie der levende cellen. (Dit schijnt v. Romburgh onjuist). Tschirch en Schirasawa zien haar als een overgang van de aetherische olie aan, welke reeds vroeg gevormd wordt in oliecellen, die zich in alle deelen van den boom bevinden, eerst geel is, later kleurloos en zeer vluchtig wordt, in welk stadium ze gemakkelijk kamfer afscheidt. De verspreiding van de kamfer door het geheele houtlichaam gaat van de oliecellen uit.

De kamfer is reeds lang in de geneeskunde in gebruik geweest en wordt heden ten dage nog dikwijls door de artsen voorgeschreven. Ook enkele verbindingen, o. a. de monobroomkamfer, worden veel aangewend, maar verreweg de meeste kamfer wordt in de techniek verbruikt en daarvoor zijn zulke groote hoeveelheden noodig, dat het werkelijk, vooral in verband met het monopolie van Japan, eene belangrijke vraag werd, of de kamfer niet langs kunstmatigen weg verkregen kon worden. Die vraag is schitterend opgelost, want de verkregen „kunstkamfer” heeft alle eigenschappen van de natuurlijke kamfer, behalve dat ze inactief is.

HOOFDSTUK IV.

ONDERZOEK VAN DE 4e FRACTIE.

(KP. BIJ 20 mM. DRUK BOVEN 100°).

Bij het onderzoek van deze fractie deden zich de grootste moeilijkheden voor. Niettegenstaande herhaald fractioneeren mocht het mij niet gelukken, de kamfer geheel te verwijderen; steeds bleven kleine hoeveelheden in de olie opgelost, waarvan zich bij iederen keer opnieuw fractioneeren wel een weinig afscheidde, maar toch bleef de rest, die boven 200° bij gewonen druk overging, den reuk van kamfer behouden. Bij 206°, het kp. van kamfer, kon ik natuurlijk de grootste hoeveelheid kamfer afscheiden, maar de meeste fracties daarboven waren niet kamfervrij. Ik verdeelde de olie in fracties van:

210°—220°

220°—230°

230°—240°

240°—260°

De beide laatste fracties, dus die van 230°—260° roken niet meer naar kamfer, vertoonden echter de onaangename eigenschap zich aan de lucht spoedig geel te kleuren.

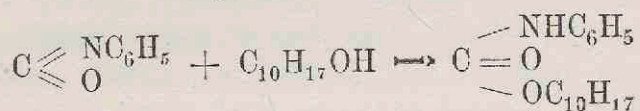
Ik trachtte uit de eerste fracties de kamfer te verwijderen, door deze om te zetten in het oxime op de wijze, als dat bij de zuivere kamfer gedaan was.

Daarvoor werd 12 gr. olie (gerekend 4 gr. kamfer) genomen en daarbij de voorgeschreven hoeveelheid alcohol, hydroxylamine en NaOH gevoegd, maar het resultaat was, dat, na neutralisatie, de olie zich weer afscheidde, zonder dat er oxime gevormd was. Daarom digereerde ik nogmaals, doch zonder beter resultaat. Wel konden door de geneutraliseerde vloeistof uit te schudden met aether en deze te verdampen eenige kristalletjes verkregen worden, die een sm. 117° — 118° hadden, maar quantitatief was zoodoende de kamfer niet omgezet. Het oxime schijnt zich minder gemakkelijk te vormen, als weinig kamfer in veel olie is opgelost. Om mij hiervan te overtuigen, maakte ik een mengsel van 0,5 gr. kamfer en 1 gr. terpentijnolie en ging op de vroeger beschreven wijze te werk. Er scheidde zich ook hierbij geen oxime af. De olie werd vervolgens met waterdamp gedestilleerd in de hoop, dat misschien het oxime minder vluchtig zou zijn en dus in de kolf zou achterblijven. In het destillaat bevonden zich kleine gele stukjes, waarvan echter te weinig was, om ze om te kristalliseeren. Toch was het waarschijnlijk geen oxime, want de stukjes smolten bij 109° , gemengd met het oxime van $119,5^{\circ}$, werd het sm. 107° en gemengd met kamfer van $176,5^{\circ}$, rees het sm. tot 137° .

De gedroogde olie werd vervolgens onder verminderden druk gedestilleerd en bleek nog ongebonden kamfer te bevatten, dus ook in dit mengsel was de kamfer niet quantitatief in het oxime omgezet.

Daarop werden verschillende oplosmiddelen beproefd, maar het gelukte mij niet een oplosmiddel uitsluitend voor de kamfer te vinden, waardoor de kamfer zich liet uitschudden, en de rest onopgelost bleef. Door herhaald fractioneeren moest dus getracht worden de kamfer zooveel mogelijk te verwijderen.

Uit de fractie 210°—220° kon eene belangrijke hoeveelheid worden afgezonderd, die bij 216°—218° overging, hoewel het kp. niet zeer constant was, want bij elke volgende fractioneering ging weer een gedeelte bij lager temperatuur over (kamfer). Uitgaande van het denkbeeld, of zich hierin misschien terpineol in hoofdzaak bevond, trachtte ik de stof tot kristallisatie te brengen, door ze in vloeibaar ammoniak te plaatsen en te enten met een kristalletje terpineol van sm. 35°. Er ontstond echter geen vast produkt. Daarop nam ik mijn toevlucht tot de reactie met Carbonil (= phenylisocyanaat). Dit moest een urethaan geven van sm. 113°.



Er vormden zich na een paar dagen staan wel kristalletjes, maar deze hadden een veel hooger smeltpunt en bleken het carbanilide te zijn, dat zich, zooals bekend, met phenylisocyanaat vormt, wanneer spoortjes vocht aanwezig zijn. Door veel langer staan ontstonden wel enkele bruine kristalletjes, die bij 101° smolten, maar waarvan veel te weinig was, om ze door omkristalliseeren zuiver te krijgen.

Met HJ geeft terpineol volgens Wallach (A 230. 264) een diiodhydraat van sm. 77°; ik slaagde er echter niet in, dit uit mijne fractie te verkrijgen.

Br. werd gemakkelijk geaddeerd onder sterke ontwikkeling van HBr. Er vormden zich kristallen, die echter niet af te zuigen waren, want dan ontleedden ze. Door de vloeistof nogmaals met Br. te behandelen, ontstonden op nieuw kristallen, die weder onder sterke ontwikkeling van HBr veyloeiden. Dit alles wees meer op borneol dan op terpineol.

Ik moest dus trachten het borneol vast te verkrijgen.

Daarom werd weder eenige keeren gefractioneerd. Telkens ging bij 206° een weinig kamfer over, maar daarna steeg de temp. tot 212° , en bij 214° — 218° ging op nieuw vaste stof over. Het smeltpunt van deze stof bedroeg, niet verder gezuiverd, 173° . Gemengd met borneol van sm. 207° , rees het sm. tot 197° engemengd met kamfer van sm. $176,5^{\circ}$, werd het sm. 174° , terwijl een mengsel van borneol (sm. 207°) en kamfer ($176,5^{\circ}$) bij 184° smolt. Uit deze gegevens was het wel waarschijnlijk, dat de door mij verkregen vaste stof borneol bevatte, die ik nu door sublimeeren zuiver trachtte te verkrijgen. Het sm. 207° van zuiver borneol kon ik echter niet krijgen, dus was er waarschijnlijk steeds nog een mengsel van borneol en kamfer aanwezig.

Wanneer borneol aanwezig was, moest de fractie dus een acetylgetal hebben en werkelijk verkreeg ik door acetyleren van 1,194 gr. der fractie 216° — 218° een produkt, dat na verzeeping 4,37 c.c. $\frac{1}{2}$ n. alcoholische kali vereischte, zoodat het acetylgetal ervan 92,378 bedroeg.

Het bornylacetaat (sm. 29°) verkreeg ik echter niet vast, wel had het grootste gedeelte van het produkt gevormd door acetyleren van zoover mogelijk gezuiverd borneol (?) een kookpunt van 227° (= kp. bornylacetaat). Van dat gedeelte verzeefte ik 0,507 gram met alcohol. Daarvoor was noodig 142,043 mgr. K. OH., terwijl berekend voor bornylacetaat dat getal 145,38 moest zijn.

Er kan dus wel aangenomen worden, dat borneol aanwezig was, maar het blijft nog eenigszins de vraag, of het borneol niet uit de kamfer ontstaan is. Aan den anderen kant is ook de mogelijkheid niet uitgesloten, of niet oorspronkelijk meer borneol aanwezig was, dat door het herhaald destilleeren in kamfer is overgegaan.

Het urethaan, volgens Leuckart (B. 20. 115) van sm. 133° , volgens Bertram en Walbaum (J. pr. II 49 p. 6) van sm. 138° — 139° was, zooals reeds vroeger vermeld is, niet anders te verkrijgen dan als enkele onzuivere kristalletjes met een sm. van 101° .

Uit de volgende fracties kon eene hoeveelheid verkregen worden, die bij 229° — 232° overging, terwijl het meeste kookte van 231° — 232° . Dit deed mij vermoeden, dat geraniol aanwezig kon zijn en dus werd een gedeelte volgens Erdmann en Huth (J. pr. II 53. 40 en 56. 15) behandeld met phtaalzuuranhydride. Zij verhitten 10 c.c. rhodinol (= geraniol) met 8,6 gr. fijn gepoederd phtaalzuuranhydride zoo lang op het waterbad in eene kolf met opstaanden koeler, tot eene heldere oplossing verkregen is. Het reactieprodukt moet dan korten tijd met waterdamp behandeld worden, om verontreinigingen en resten van onveranderd geraniol te verwijderen. Dan wast men eenige keeren met heet water, dat zich van het taai vloeibare esterzuur door decanteeren gemakkelijk scheiden laat en droogt het aldus van het ongebruikte phtaalzuur bevrijde esterzuur in een schaalje op het waterbad. In 1897 schrijven zij, dat rhodinolphtaalesterzuur eene kleurlooze, dikvloeibare, reukelooze olie is, die onoplosbaar is in warm water, een eigenaardigen, bitteren smaak heeft, terwijl zelfs sporen ervan op de slijmhuud sterk en aanhoudend branden. Later is ze vast verkregen met een sm. 47° , oplosbaar in chloroform, alcohol, benzol, aceton, aether en in warmen petroleumaether (F. plateau en Labré C. r. 126. 1726).

Volgens dit voorschrift werd nu 5 c.c. der fractie 231° — 232° behandeld, maar het meeste phtaalzuur werd ongebonden teruggevonden. Wel bleef er na herhaald uitwasschen met warm water een weinig van

eene gele, dikvloeibare olie achter, die echter opgelost in warmen petroleumaether geen kristallen leverde. Door uitschudden met aether verkreeg ik na verdamping wel eenige kristalletjes, maar deze bleken phtaalzuur (sm. 202°) te zijn. Door overstoomen der verkregen vlocistof met waterdamp kreeg ik de olie quantitatief terug.

Geraniol was dus niet aanwezig en de reactie met benzoylchloride moest dus aan eene andere stof toegeschreven worden. Door nog een paar malen te fractioneerden kreeg ik dan ook een product, dat niet met benzoylchloride en niet met natriumbisulfiet reageerde. Daarom kwam het vermoeden bij mij op, dat misschien safrol in deze fractie aanwezig was, hetgeen niet zoo zeer te verwonderen zou zijn, daar safrol in vele aetherische oliën is aangetoond en vooral in de oliën der Lauraceae. In de bladeren van *Cinnamomum zeylanicum* Breijn is safrol door Weber (Ar. 230. 232) en door Schimmel (1902 II 86) geconstateerd.

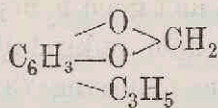
Door de verkregen fractie in vloeibaren ammoniak te plaatsen, ontstonden geen kristallen, maar door kleine bijvoeging van andere stoffen schijnt de kristallisatie zeer gehinderd te worden. Het S. G. ervan bedroeg $d_{18} = 1,0908$, terwijl door Poleck en Meyer $d_{18} = 1,0956$ wordt opgegeven. Refractie = 1,5210. Broom werd sterk geaddeerd en door een overmaat van Br. toe te voegen kreeg ik kristallen, die onzuiver waren en waarvan het smeltpunt niet goed te bepalen was ($\pm 145^{\circ}$). Het gelukte mij niet, ze door omkristalliseeren te zuiveren.

Door de stof in eene oplossing van KMnO_4 (1 = 40) te druppelen, had ontkleuring plaats. In het neerslag bevond zich nog veel onaangetaste olie, maar door nogmaals KMnO_4 opl. toe te voegen, werd deze ook geoxydeerd. De vloeistof werd afgefiltreerd, uitgedampt

en zwak zuur gemaakt. Er ontstonden toen eenige kristallen, die door de geringe hoeveelheid, niet verder te zuiveren waren en ongezuiverd bij $\pm 220^{\circ}$ smolten. Ik kan dus wel aannemen uit kookpunt, S. G., oxydatie en bromeering, dat werkelijk safrol aanwezig was in de fractie 230° — 232° , al heb ik de stof niet geheel zuiver kunnen afscheiden.

Reeds in 1846 is door Dumas eene beschrijving van de Sassafrasolie gegeven; hij noemt daarin de vaste stof Sassafraskamfer en geeft reeds eenige chemische eigenschappen aan. Na hem hebben verschillende onderzoekers zich met dit lichaam beziggehouden.

Zoo berichtten Grimaux en Ruotte in 1869 (A. 152. 88), dat het lichaam niet reageert met natriumbisulfiet, zelfs niet bij kooktemperatuur, niet met benzoylchloride, dat het broom addeert en dat het kookpunt verandert door destilleeren over gesmolten kali. Later is gebleken, dat onder die omstandigheden safrol (kp. 231° — 233°) overgaat in isosafrol (kp. 247° — 248°). Poleck (B. 17. 1940 en 22. 2861) heeft zich vooral met de structuurformule beziggehouden, doch eerst in 1890 is de constitutie ervan volkomen opgehelderd als een allylderivaat, zoodat als formule algemeen wordt aangenomen:



De hoogst kokende fractie 240°—260° had geen kamfergeur meer, maar wel een sterken reuk naar kruidnagelen, zoodat ik vermoedde, dat daarin eugenol aanwezig was.

Om zeker te zijn van den gang der reacties werden ze eerst gedaan met bijna zuivere eugenol (de z. g. Bay-olie). Deze eugenol werd uitgeschud met eene 1% ge KOH oplossing. Ze loste er bijna geheel in op, behalve een paar druppels, die bovenop dreven.

De heldere alkalische oplossing, geneutraliseerd met zoutzuur, gaf eugenol terug. Deze, goed met water gewasschen en gedroogd, had een kookpunt van 249°.

Een gedeelte van de alkalische oplossing geschud met benzoylchloride, tot de reuk van het benzoylchloride verdwenen was, gaf kristallen, die na omkristallisatie uit warmen alcohol smolten bij 69°. Dit is het smeltpunt van benzoyleugenol.

Daarop werd hetzelfde gedaan met de fractie 240°-260°.

Een gedeelte der olie kwam beneden de alkalische vloeistof, een klein gedeelte er boven. De onderste olie werd, na nogmaals uitgeschud te zijn, afgescheiden, gedroogd en het kookpunt bepaald. Een klein gedeelte ervan kookte bij 248°—250°.

De heldere alkalische oplossing werd geneutraliseerd, na eerst een weinig afgezonderd te hebben voor de reactie met benzoylchloride. Het kookpunt van de afgescheiden en gedroogde olie bedroeg 248°—249°, dus had ik eugenol teruggekregen.

De kristallen van den benzoëzuren ester smolten na drie maal omkristalliseeren bij 69° en ook het mengsel van de uit Bay-olie verkregen kristallen met deze vertoonde een smeltpunt van 69°.

De reacties van Klunge (Fr. 23, 76) vielen mede positief uit, nl.:

I. een gedeelte der fractie 240° — 260° , in water verdeeld, gaf na toevoeging van een paar druppels ammonium-carbonaat en een paar korreltjes FeSO_4 eene violette kleur, welke kleur overging in daarop geschonken petroleumaether.

II. Twee of drie druppels der olie (fr. 240° — 260°) vormden met 2-3 dr. sterk H_2SO_4 eene vaste massa, die in dunne laag rood was, in dikke laag bijna zwart scheen. Eenige c.c. aether, daarbij gevoegd, waren in doorvallend licht kleurloos, in opvallend licht blauw gekleurd. Door toevoeging van een weinig NaOH . opl. bij de vloeistof, ontstond er eene middellaag, die geelachtig rood was en intensief groen fluoresceerde.

Nu bleef het onderzoek nog over van de olie, die zwaarder was dan de alkalische oplossing (methyleugenol?) en de olie, die lichter was (caryophylleen?) Van beide was echter zoo weinig, dat niet te verwachten was, dat ik eene positieve uitspraak zou kunnen doen over de al of niet aanwezigheid der genoemde stoffen.

De fractie 248° — 250° gaf eene zwakke aldehyde-reactie; ten minste werden met natriumbisulfiet kristallen verkregen, die omgekristalliseerd uit warmen alcohol, overeenkwamen met die, welke uit kaneelaldehyde werden verkregen. Door ontleding met Na_2CO_3 ontwikkelde zich de geur van kaneel. Er scheen dus wel een spoor kaneelaldehyde aanwezig te zijn, maar in slechts zoo geringe mate, dat dit wel zal mogen toegeschreven worden aan een enkel stukje van den stengelbast, dat bij den wortelbast gekomen kan zijn, zoodat ik ook de mededeeling van Holmes, als zou kaneelaldehyde een bestanddeel van den wortelbast zijn, zeer in twijfel trek.

- Wat het onderzoek op methyleugenol betreft, kwam ik tot negatieve resultaten, want het gelukte mij noch door oxydatie met KMnO_4 het veratrumzuur (sm. 179° — 180°) te krijgen, noch door broom toe te voegen het tribromide van 78° — 79° sm. te vormen.

Wel verdween de kleur van het permanganaat, maar na verdamping der gefiltreerde alcoholische oplossing, verkreeg ik geen kristallen, maar bleef er olie achter. Ik vermoed dus, dat deze nog eugenol was, dat door langer schudden met de KOH opl. in oplossing gegaan zou zijn.

Om uit te maken of de olie, die een S.G. < 1 had, het sesquiterpeen caryophylleen was, werd getracht haar om te zetten in den caryophylleenalcohol op de wijze, als door Wallach en Walker (A 271. 288) is aangegeven. Na ruim 12 uur verhit te zijn met opstaanden koeler, werd het reactieprodukt met waterdamp gedestilleerd. De reactie verliep geheel, zooals die voor caryophylleen door W. en W. aangegeven is, en ten slotte kreeg ik ook iets van een vaste stof, die ik door de geringe hoeveelheid niet kon zuiveren.

Zeer waarschijnlijk is dus caryophylleen aanwezig, maar om daaromtrent zekerheid te krijgen, zou ik van eene nieuwe hoeveelheid olie moeten uitgaan. Prof. v. Romburgh zal trachten tijdens zijn verblijf in Indië nog een hoeveelheid der olie te destilleeren, en dan hoop ik later in de gelegenheid te zijn, het onderzoek dezer hoogst kokende fracties te herhalen.

Het hoofdbestanddeel van den wortelbast is zeer zeker kamfer, terwijl hoofdbestanddeel der bladeren eugenol en van den stengelbast kancealaldehyde is.

Het zou dus niet van belang ontbloot zijn, wanneer er eenig verband tusschen het ontstaan dezer stoffen

gevonden kon worden, maar voorloopig is dat niet gelukt.

Eugenol $C_{10} H_{12} O_2$

↓

Kaneelaldehyd $C_9 H_8 O$.

↓

Kamfer $C_{10} H_{16} O$.

Pineen $C_{10} H_{16}$

HOOFDSTUK V.

Nog stond te mijner beschikking eene hoeveelheid olie uit ouden stambast gedestilleerd en waarvan de afkomst geheel zeker was, daar ze door van Romburgh uit den bast der boomen, die de wortelolie geleverd hadden, bereid was; tevens was er nog een weinig olie uit de bladeren derzelfde boomen verkregen.

Uit een phyto-chemisch ev. biologisch oogpunt scheen het niet zonder belang, om na te gaan, of de verhouding der bestanddeelen veel verschilde met die der jonge twijgen, welke uitsluitend voor de bereiding van kaneel gebruikt worden.

Ik bepaalde daarom uit de bastolie volgens Sch. 1890 I. 12 en II. 12 quantitatief het aldehydegehalte in een Cassiakolfje van 50 c.c. inhoud. Daarna werd 5 c.c. olie geschud met eene oplossing van natriumbisulfiet en het kolfje zoo lang geplaatst in een kokend waterbad, totdat de vloeistof geheel helder was en de niet aangestaste olie als eene scherp begrensde laag boven dreef. Daarna werd het kolfje verder met natriumbisulfiet opl. gevuld, totdat de olie in den verdeelden hals van het kolfje gedreven was; $2\frac{1}{2}$ c.c. olie was ongebonden gebleven, dus bevatte de olie uit ouden stambast 50% aldehyde terwijl die uit jongen bast 70%—75% bevat. Een tweede bepaling kwam geheel overeen met de eerste, dus kan men aannemen, dat met den ouderdom

het kaneelaldehyde uit den stambast verdwijnt.

Verder kon in deze bastolie nog worden aangetoond, op dezelfde wijze, als dat in de wortelbastolie gedaan is:

Pineen. Zie blz. 22.

Benzaldehyde.

Eugenol. Zie blz. 44.

Het methylamylketon door Walbaum und Hühlig (Journal für praktische Chemie 1902: 47) in bastolie aangetoond, was in deze olie niet aanwezig, want bij een druk van 10 mM. ging niets beneden 50° over, terwijl dit lichaam bij dien druk reeds bij 30° kookt.

Ten slotte nog iets over de olie uit de bladeren derzelfde boomen.

Over de olie der bladeren bestaat eene uitgebreide litteratuur. Stenhouse heeft daarin reeds in 1855 (A 95. 103) groote hoeveelheden eugenol aangetoond. Verder hebben Sch. en Co. deze olie onderzocht, terwijl het vooral de studie van Weber (Ar. 230. 232) geweest is, die ons de bestanddeelen dezer olie heeft doen kennen.

Eigenaardig is het, dat, zooals door v. R. gevonden is, jonge bladeren bijna geen aetherische olie bevatten, maar dat oude, afgevallen bladeren er nog tamelijk rijk aan zijn.

Ik bepaalde mij er toe, om, volgens de methoden door Umney gegeven en door Sch. en Co. (Sch. 1903 II 52) eenigszins gewijzigd, het eugenolgehalte in de bladeren te bepalen. Ik gebruikte 3% ge natronloog en vond een eugenolgehalte van 76%.

Verder kon kaneelaldehyde door schudden met natriumbisulfiet opl. en door ontleding met Na₂CO₃ worden

aangetoond en tevens pineen, zoodat het pineen zoowel in den wortel, als in den stengel en bladeren gevonden wordt.

En hiermede ben ik aan het eind van dit proefschrift gekomen.

Gaan we in het kort de resultaten na, dan zijn de bestanddeelen, welke uit de wortelbastolie zijn afgezonderd:

Pineen

Cineol

Dipenteen

Phellandreen

Kamfer

Eugenol

Safrol

hoogstwaarschijnlijk Caryophylleen

? Borneol (waarschijnlijk)

? Kaneelaldehyde (twijfelachtig).

Zeker is dit onderzoek niet volledig en bij eene herhaling ervan zullen nieuwe stoffen kunnen afgezonderd worden, of zal over enkele twijfelachtige punten zekerheid verkregen worden, maar, zooals reeds gezegd is, hoop ik later met eene nieuwe hoeveelheid stof in de gelegenheid te zijn, enkele vraagtekens te doen verdwijnen.

STELLINGEN.

I.

De kamferformule van Bredt, verdient de voorkeur boven de andere kamferformules.

II.

De methode van Umney, gewijzigd door Schimmel en Co., ter quantitative bepaling van eugenol in eene aetherische olie, staat boven die van Thoms.

III.

Melkzuur kan bij de omzetting van glucose in alcohol en CO_2 niet als een tusschenprodukt beschouwd worden.

IV.

Aloïnen moeten opgevat worden als glucosiden. •

V.

Voor de waardebeplating van folia Digitalis als geneesmiddel is eene physiologische proef noodzakelijk.

VI

Metaldehyde is geen isomeer van paraldehyde, maar een hooger polymeer van acetaldehyde.

VII.

Bij de quantitative bepaling van CO in de lucht verdient de methode van Morgan en Whorter de voorkeur boven de andere methoden.

VIII.

De phtaalzuuranhydrideformule voor tannine van Dekker is beter in overeenstemming met de uitkomsten der analyses, dan de digalluszuurformule van Schiff.

IX.

De verschijnselen, die zich bij het looien voordoen, moeten als absorptieverschijnselen opgevat worden.

X.

Als officieel voorgeschreven stamplant voor semen Strophanti, verdient *Strophantus hispidus* P. DC. de voorkeur boven *Strophantus Kombé* Oliv.

XI.

De petroleum moet ontstaan zijn uit organische stoffen.

XII.

De iodometrische methode ter quantitative bepaling van ammoniak van P. Artmann en A. Skrabal verdient de voorkeur boven die van „Krocker en Dietrich” of die van Knop.

XIII.

Een scheikundig onderzoek naar de bruikbaarheid van water als drinkwater heeft grooter waarde dan een bacteriologisch onderzoek.

XIV.

Bij de beoordeeling van de temperatuur, waarop melk verhit geworden is, verdient de reactie van Storch, als ringreactie uitgevoerd, de voorkeur boven de guajak of de methyleenblauwreactie.

XV.

Betere wettelijke regeling van den handel in geheime geneesmiddelen en Specialités, en handhavg der wettelijk bestaande bepalingen is in het belang der volksgezondheid noodzakelijk.
