



Bijdrage tot de kennis van het dextropimaarzuur

<https://hdl.handle.net/1874/296652>

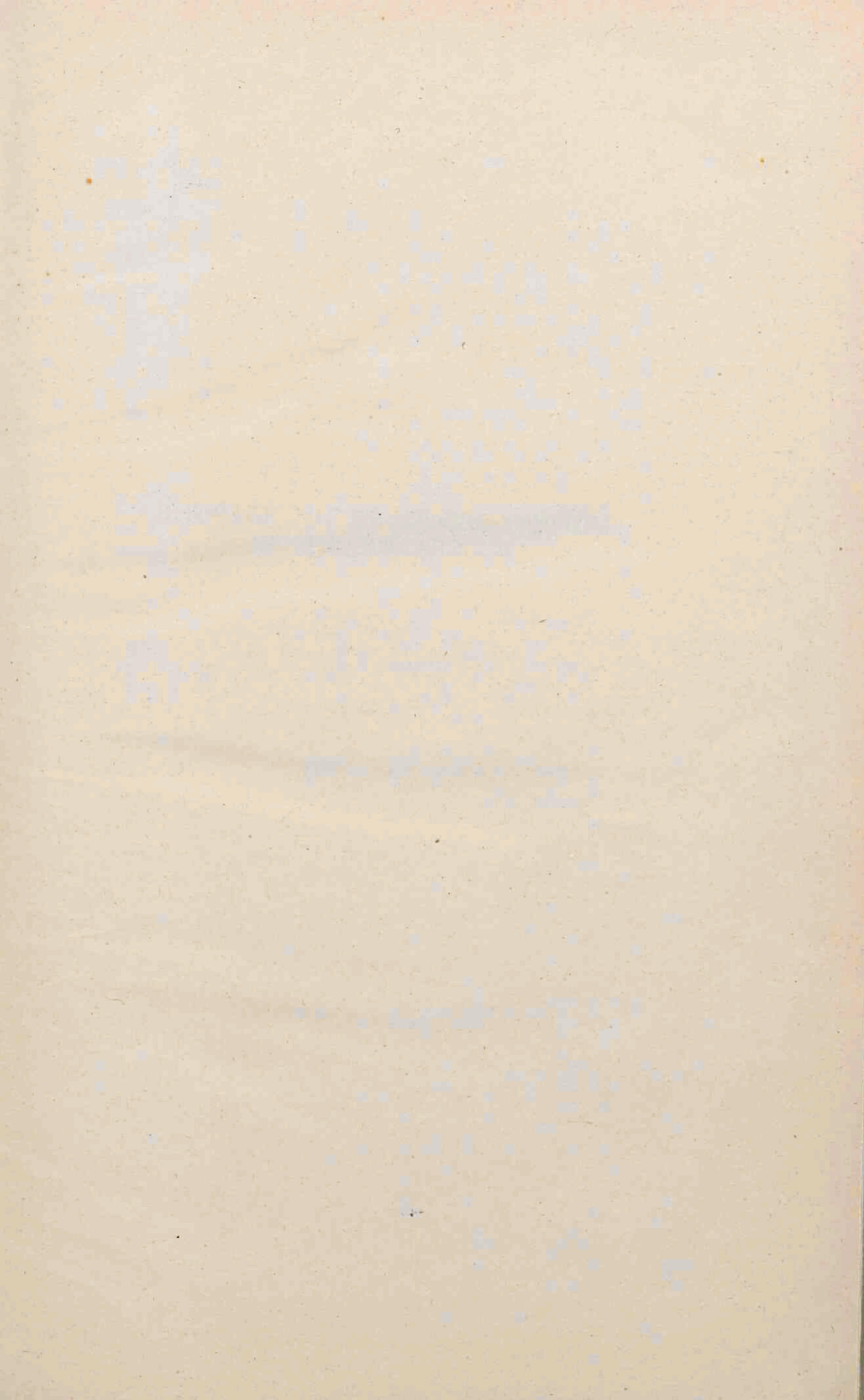
G. B. R. DE GRAAFF

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET
DEXTROPIMAARZUUR

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

Diss.
Utrecht

1930



BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET
DEXTROPIMAARZUUR

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET DEXTROPIMAARZUUR

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG
VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr A. A. PULLE,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NA-
TUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT
DER UNIVERSITEIT, TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP DONDERDAG 10 JULI 1930, DES
NAMIDDAGS 4 UUR, DOOR

Gerard Bastiaan Remont de Graaff

GEBOREN TE ASSEN

J. MUUSSES
PURMEREND MCMXXX

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN
MIJN MOEDER

Aan het einde van mijn studietijd gekomen, is het mij een aangename plicht, mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn vorming hebben bijgedragen; in het bijzonder aan U, Hooggeleerden en Docenten aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

In de eerste plaats geldt zij U, Hooggeleerde van Romburgh, Hooggeachte promotor. Niet alleen door Uw colleges, maar vooral ook door Uw practica ben ik er toe gekomen de organische chemie als speciaal studieterrein te kiezen. De wijze, waarop U, ondanks Uw hooge leeftijd, nog vol opgewektheid Uw werk doet, heeft mij tot voorbeeld gestrekt en is mij een aansporing geweest, om ook onder moeilijke omstandigheden vol te houden. De persoonlijke belangstelling, die U mij steeds in ruime mate hebt geschonken, zal mij onvergetelijk zijn.

Doch ook aan U, Hooggeleerde Ruzicka, heb ik veel te danken. Van Uw groote ervaring en veelomvattende kennis heb ik zeer veel kunnen profiteren. Dat U mij, gedurende de tijd, dat ik met de bewerking van dit proefschrift bezig was, steeds met raad en daad terzijde hebt gestaan, en mij, ook na Uw vertrek naar Zürich, steeds belangstelling hebt betoond, heeft bij mij een onuitwischbare indruk achtergelaten.

Als een bijzonder voorrecht, Hooggeleerde Kruyt, beschouw ik het, Uw boeiende colleges in phasenleer en colloïdchemie te hebben gevolgd.

U, Hooggeleerde Cohen, dank ik voor het vele, dat ik op colleges en practica van U mocht leeren.

Zeergeleerde Moesveld, een aangename herinnering bewaar ik aan Uw belangwekkende colleges, die mijn belangstelling in de moderne physische chemie hebben gaande gemaakt.

Ik wil dit voorwoord niet eindigen, zonder mijn dank te betuigen aan U, Hooggeachte Directeur en Leeraren der Gemeentelijke Hoogere Burgerschool met vijfjarigen cursus te Arnhem. Uw aangenaam en degelijk onderwijs heb ik tijdens mijn studie op de volle waarde leeren schatten.

Tenslotte een woord van dank aan het personeel van het Organisch-chemisch laboratorium, dat mij op alle mogelijke wijzen steeds terwille is geweest.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING EN HISTORISCH OVERZICHT	1
THEORETISCH GEDEELTE	9
EXPERIMENTEEL GEDEELTE	29

INLEIDING EN HISTORISCH OVERZICHT.

Dextro-pimaarzuur is een stof, die behoort tot de groep der gekrystalliseerde harszuren, welke uit de verschillende hars- en colophoniumsoorten der coniferen zijn te verkrijgen, en de algemeene formule $C_{20}H_{30}O_2$ bezitten.

De oudst bekende representant van deze groep is het abiëtinezuur, waarover reeds vele onderzoekingen zijn verricht; een volledig overzicht hierover vindt men in Tschirch's boek: *Harze und Harzbehälter* (1906).

Dextro-pimaarzuur, hoewel reeds tamelijk lang bekend, is minder dikwijls onderzocht, hetgeen waarschijnlijk moet worden toegeschreven aan de vele bezwaren, aan de isoleering ervan verbonden.

Toch is het werken ermede gemakkelijker dan met abiëtinezuur: dit laatste is niet stabiel; het ondergaat zeer gemakkelijk autoxydatie; bovendien bestaat het hoogstwaarschijnlijk uit een niet in zijn componenten te scheiden mengsel van stereo-isomeren, hetgeen de krystallisatie van de omzettingsproducten met verschillende reagentia zeer belemmert. Dextro-pimaarzuur daarentegen is zeer stabiel, heeft een scherp smeltpunt en vertoont in zijn geheele gedrag de eigenschappen van een volkomen homogene stof. Cailliot ¹⁾ heeft het eerst een ongeveer zuivere stof bereid, die boven 200° smolt, en een specifieke draaiing had van $[\alpha]_D = +56^\circ$. Hij ging uit van de z.g. galipot, d.i. de met olie verontreinigde harsrest, die bij ver-

¹⁾ Bl. [2], 21, 387 (1874).

damping van het grootste deel der terpentijnolie, bij het uitvloeien uit de boom, achterblijft; zij is het uitgangsmateriaal voor de bereiding van de Fransche colophonium, die daaruit verkregen wordt door destillatie met oververhitte stoom, geheel op dezelfde wijze als de Amerikaansche colophonium uit de verdampingsrest van de Amerikaansche terpentijn. Terwijl beide colophoniumsoorten als hoofdbestanddeel abiëtinezuur bevatten, dat daaruit met een opbrengst van 50 % kan worden geïsoleerd, vindt men in de galipot naast een groote massa olieachtige producten, een geringe hoeveelheid van twee gekrystalliseerde zuren, welke van elkaar door gefractionneerde krystallisatie van de zuren zelf en van de zouten, kunnen worden gescheiden. Men verkrijgt zoo een hooger smeltend, moeilijker in aceton oplosbaar, rechts-draaiend zuur naast een lager smeltend, gemakkelijker oplosbaar, linksdraaiend zuur; deze werden dextro-resp. laevopimaarzuur genoemd naar de soortnaam *Pinus maritima* van de conifeer, waaruit de Fransche terpentijn wordt verkregen; deze nomenclatuur werkt verwarrend, daar men zou kunnen denken aan optische antipoden, wat in het geheel niet het geval is.

A. Vesterberg¹⁾ beschreef het eerst nauwkeurig een methode om dextro-pimaarzuur te winnen; hij vond de juiste constanten: smeltpunt 210° — 211° , $[\alpha]_D = +72,5$ die later door alle onderzoekers werden bevestigd. Hij wees ook het eerst op de merkwaardige bestendigheid van de stof: verwarmen met ijs zijn verandert haar niet, (men kan zelfs bij de isolering van dit oplosmiddel gebruik maken, waarbij men het voordeel heeft, dat de bijmengselen, en vooral ook het laevopimaarzuur, erdoor geïsomeriseerd worden en in de moeder-

¹⁾ Ber. 18, p. 3331 (1885).

loog blijven); evenmin langdurige verhitting op 300° , waardoor bijv. abiëtimezuur van smp. 158° in een isomeer van smp. 172° overgaat.

Voor de isoleering werd tot nu toe in hoofdzaak Vesterberg's voorschrift gevolgd, daarin bestaande, dat galipot, in grove stukken gebroken, herhaaldelijk wordt gedigereerd met verdunde alcohol; hetgeen niet oplost, wordt uit 80 % alcohol eenige keeren omgekristalliseerd, totdat een klein proefje, in aether opgelost en met ammoniak verzadigd, een krystallijn ammoniumzout geeft. Dan zet men de massa om in het natriumzout door oplossen in sterk verdunde natronloog, en krystalliseert dit eenige malen uit veel water om. Men maakt dan de zuren weer uit de zouten vrij, en krystalliseert ze zoolang uit alcohol en ijsazijn om, tot het juiste smeltpunt is bereikt. Opbrengst: $1\frac{1}{2}$ à 2 % van de galipot.

Ruzicka en Balas ¹⁾ hebben deze methode in zooverre verkort, dat ze het natriumzout met veel water digereeren, waardoor het zeer moeilijk oplosbare natrium-dextro-pimaraat zich vanzelf in den vorm van paarlenmoerglanzende blaadjes afscheidt; na behandeling met ijsazijn behoeft men het vrijgekomen zuur slechts tweemaal uit aceton om te krystalliseeren, om het geheel zuiver te hebben.

Later vonden Ruzicka en Schinz ²⁾, dat een geconcentreerde oplossing van galipot in aether bij staan een rijkelijke krystallisatie geeft van een mengsel van de beide harszuren; door toepassing van deze methode werd de isoleering belangrijk eenvoudiger. (zie verder: experimenteel gedeelte).

Toen zij op deze wijze in het bezit waren van een grootere hoeveelheid zuiver dextro-pimaarzuur, konden Ruzicka en

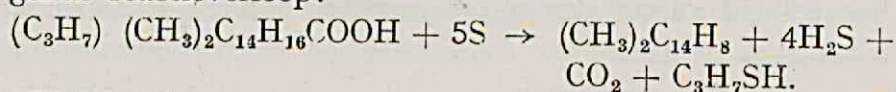
¹⁾ Helv. 6, p. 677 (1923).

²⁾ Helv. 6, p. 669 (1923).

Balas het onderzoek naar de constitutie van dit zuur ter hand nemen.

In de eerste plaats moest worden uitgemaakt, hoeveel ringen en dubbele bindingen het molecuul bevat; ook hier, evenals bij het abiëtinezuur bracht dit eenige moeilijkheden mee: de katalytische hydreeing met Pt-zwart in aetherische oplossing leverde een dihydro-zuur, en ging dan niet verder, zoodat men geneigd zou zijn een tetracyclische verbinding met een dubbele binding aan te nemen, zooals Aschan c.s. ten onrechte bij het abiëtinezuur hebben gedaan. Ook de hydreeing in warme ijsazijnoplossing leverde slechts een dihydrozuur. De moleculair-refractie van de methyl- en de aethyl-ester toonde evenwel duidelijk de aanwezigheid van twee dubbele bindingen aan, evenals bij abiëtinezuur het geval is; hieraan is meer bewijskracht te hechten dan aan een eventuele tetrahydreeing onder zeer geforceerde omstandigheden, waarbij ook een labiele ringbinding zou kunnen worden geopend.

Daarna onderzochten Ruzicka en Balas ¹⁾ de dehydreeing met zwavel; uit abiëtinezuur ontstaat bij deze bewerking reteen; uit dextro-pimaarzuur werd een nieuwe koolwaterstof gevormd van de formule $C_{16}H_{14}$ en wel een phenanthreen-koolwaterstof, wat bleek uit de vorming van een chinoxaline-derivaat bij de behandeling van het chinon der nieuwe stof met m-phenyleen-diamine. Vergelijkt men de formules van dextro-pimaarzuur en van het dehydreeingsproduct, dat pimanthreen genoemd werd, en neemt men aan, dat dextro-pimaarzuur, evenals abiëtinezuur, een dimethyl- isopropyl-dekahydro-phenanthreen-carbonzuur is, dan komt men tot het volgende reactieverloop:



¹⁾ loc. cit. p. 681.

Er is dus een isopropylgroep afgesplitst en tevens CO_2 , geheel analoog aan de overgang van abiëtinezuur in reteen, waarbij een methyl-groep, benevens CO_2 , wordt afgestooten. Daaruit volgt, dat de isopropyl-groep waarschijnlijk op dezelfde wijze in het dextro-pimaarzuurmolecuul gebonden is als een der methyl-groepen in abiëtinezuur, nl. aan een tertiair koolstofatoom. Dextro-pimaarzuur was de eerste vertegenwoordiger van een nieuwe groep van coniferen-harszuren, daar de andere allen bij dehydroëring reteen hadden gegeven.

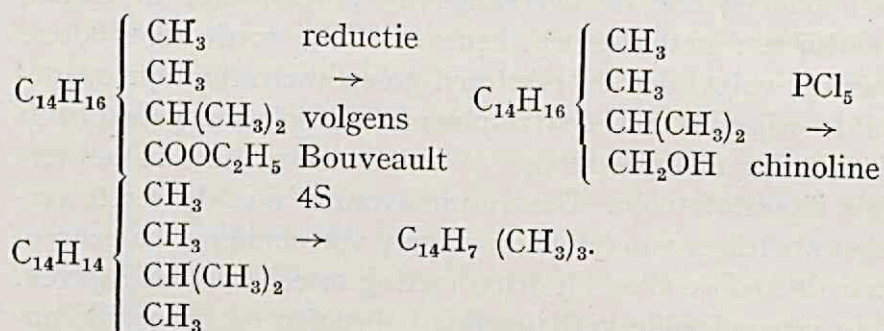
In een volgende verhandeling ¹⁾ bepalen de genoemde onderzoekers de stand van de carboxyl-groep nader. Bij het abiëtinezuur ²⁾ was gebleken, dat de carboxylgroep bij de dehydroëring uit het molecuul wordt verwijderd, niet tengevolge van binding aan een tertiair C-atoom, maar doordat deze groep zuurstofhoudend is. Want bereidt men van laatstgenoemd zuur de methyl-ester en reduceert deze volgens Bouveault tot de alcohol, dan splitsen beide verbindingen bij behandeling met zwavel de zuurstof-houdende zijketen af; onttrekt men echter aan de alcohol water, waardoor de koolwaterstof methyl-abiëtine wordt verkregen, dan levert deze bij de dehydroëring een koolwaterstof van de samenstelling $\text{C}_{19}\text{H}_{20}$, een homoloog van reteen, dus een methyl-reteen, op. Door deze bewerkingen is de carboxyl-groep in een methyl-groep overgegaan; zoodra de zuurstof uit de zijketen verdwenen is, blijft deze bij dehydroëring behouden, zoodat zij niet tertiair gebonden kan zijn.

Dezelfde serie reacties werd nu bij het dextro-pimaarzuur herhaald met geheel analoog resultaat: de ester en de alcohol splitsen bij dehydroëring de zuurstof-houdende zijketens af; het methyl-pimarine, door waterafsplitsing uit de alcohol ont-

¹⁾ Helv. 7, p. 875 (1924).

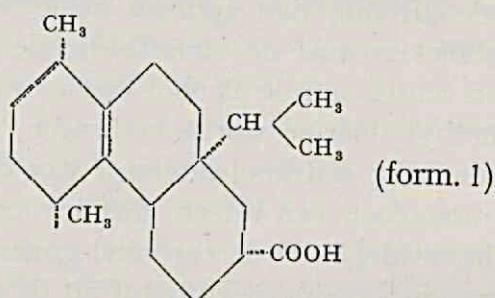
²⁾ Ruzicka en Meyer, Helv. 5, p. 581 (1922).

staan, geeft een homoloog van pimanthreen van de formule $C_{17}H_{16}$:



welke nieuwe koolwaterstof door het chinon en het daaruit bereide chinoxaline-derivaat werd gekarakteriseerd.

Op grond van deze onderzoeken komen Ruzicka en Balas¹⁾, mede in verband met de waarschijnlijke structuur van het abiëtimezuur tot de volgende hypothetische formule van dextro-pimaarzuur:



waarbij de plaats van aanhechting der zijketens niet zeker is, deze configuratie is echter een dergene, waarbij regelmatige opbouw uit isopreenresten kan worden aangenomen.

Dat de dubbele bindingen en de carboxylgroep in verschillende ringen liggen, volgt daaruit, dat het boven reeds vermelde methyl-dextro-pimarine naast de uit de carboxylgroep ont-

¹⁾ loc. cit. p. 877.

stane methylgroep een dubbele binding moet hebben; indien nu ook de beide reeds aanwezige in deze ring gelegen waren, zou de ontstane stof een ring met drie dubbele bindingen bevatten, terwijl de beide andere volledig gehydreerd zouden zijn; zulk een stof zou aromatisch karakter moeten hebben, wat met methyl-dextro-pimarine niet het geval is. Dat de twee oorspronkelijke dubbele bindingen wel in één ring liggen, wordt waarschijnlijk gemaakt door het resultaat van de katalytische dehydreering van de laatstgenoemde koolwaterstof met Ni-Pd. als katalysator. Er worden dan twee H-atomen afgesplitst en de reactie houdt daarmee op. Dit komt overeen met de ervaringen van Zelinsky ¹⁾: een verzadigd cyclo-hexaansysteem met een quaternair C-atoom, gaat bij katalytische dehydreering niet in een aromatische koolwaterstof over; bij gebruik van zwavel als dehydreeringsmiddel daarentegen wordt één groep daarvan afgesplitst. In het onderhavige geval is na afsplitsing van twee H-atomen één ring aromatisch geworden; de dehydreering met Ni-Pd kan dus niet verder gaan, daar anders zijketens zouden moeten worden afgesplitst.

Tenslotte zijn nog twee kleinere verhandelingen over dit onderwerp verschenen van Ruzicka en medewerkers ²⁾.

In de eerste daarvan wordt het definitieve bewijs van de aanwezigheid van twee dubbele bindingen in het dextro-pimaarzuur-molecuul door hydreering in ijsazijnoplossing met Pt-oxyde als katalysator, geleverd, waarbij twee mol. waterstof werden opgenomen. Dat de opneming van het tweede mol. niet is toe te schrijven aan het openen van een labiele ring, wordt, behalve door de boven reeds vermelde bestendigheid van het dextro-pimaarzuur tegen de inwerking van sterke mine-

¹⁾ B. 56, p. 1716 (1923).

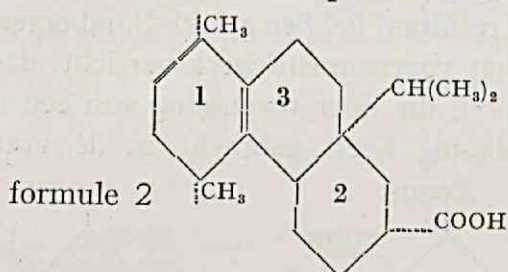
²⁾ Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, 47, p. 364 (1928). Ann. 460, p. 202 (1928).

rale zuren en door de molecuair-refractie der esters, in deze verhandeling nader bevestigd door de reactie met benzo-perzuur, waarbij door de twee dubbele bindingen met zeer verschillende snelheid 2 mol. zuurstof worden opgenomen.

In de tweede publicatie worden verschillende additie-producten met dubbele-bindings-reagentia, als HCl, Br, NO, enz. besproken; telkens blijkt alleen de reactieve binding te hebben gereageerd. Verder wordt de inwerking van KMnO_4 in alkalische oplossing bij lage temperatuur beschreven, waarbij als voornaamste resultaat op den voorgrond komt de bereiding van een dioxy-dextro-pimaarzuur van smeltpunt 224° .

THEORETISCH GEDEELTE.

Zooals uit de inleiding blijkt, kon ik, bij het begin van dit onderzoek, mij richten naar de reeds vermelde hypothetische formule 2 voor dextro-pimaarzuur:



Het belangrijkste doel van mijn werk was: deze zoo mogelijk te bevestigen of, ingeval de uitkomsten der experimenten onvereinigbaar waren met deze structuur, een betere er voor in de plaats te stellen. Bij beschouwing dezer formule, waarin de niet met zekerheid vastgestelde bindingen gestipeld zijn, blijkt het allereerst van belang, meer zekerheid te verkrijgen omtrent:

1. de plaatsen van de beide methyl-groepen en van de isopropylrest aan het phenanthreen-skelet;
2. de plaats van de carboxylgroep;
3. de plaatsen der dubbele bindingen in het molecuul.

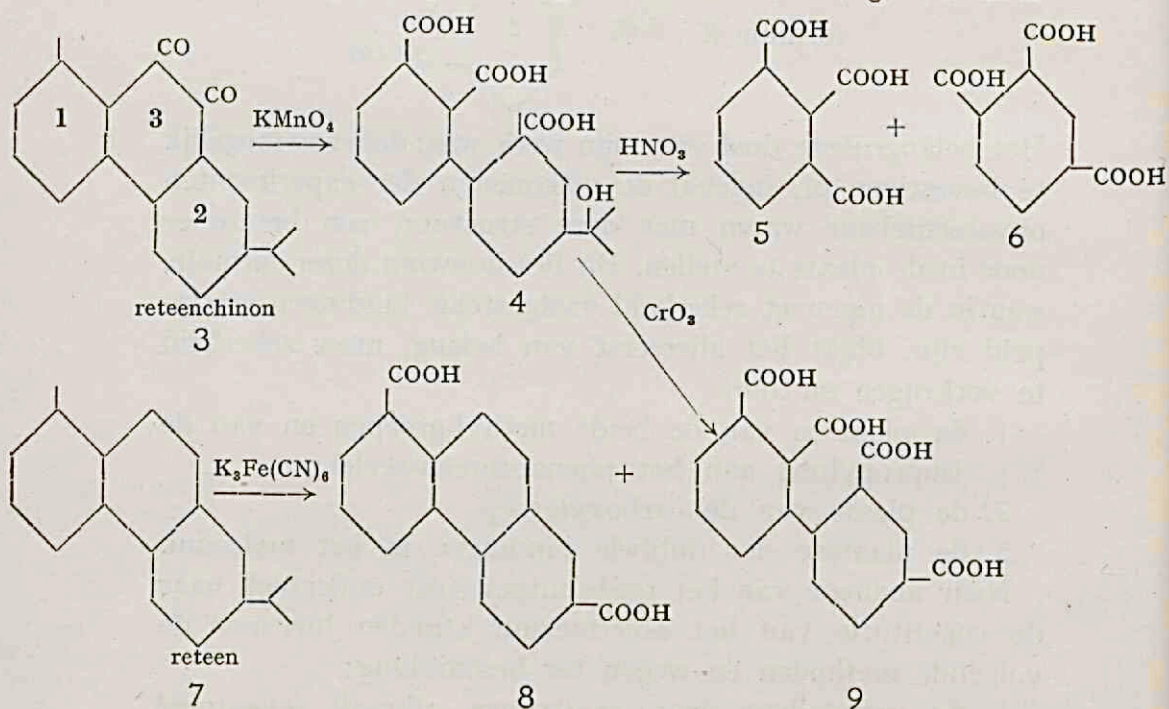
Naar analogie van het reeds uitgevoerde onderzoek naar de constitutie van het abiëtinezuur stonden hiervoor de volgende methoden en wegen ter beschikking:

1. de vaststelling door oxydatieve afbraak (eventueel door een synthese te bevestigen) van de constitutie van pimanthreen;

2. idem van methyl-pimanthreen;
3. studie van de producten, die uit dextro-pimaarzuur zelf bij de oxydatieve afbraak bij gebruik van verschillende reagentia kunnen worden verkregen.

Onderzoek naar de constitutie van het pimanthreen.

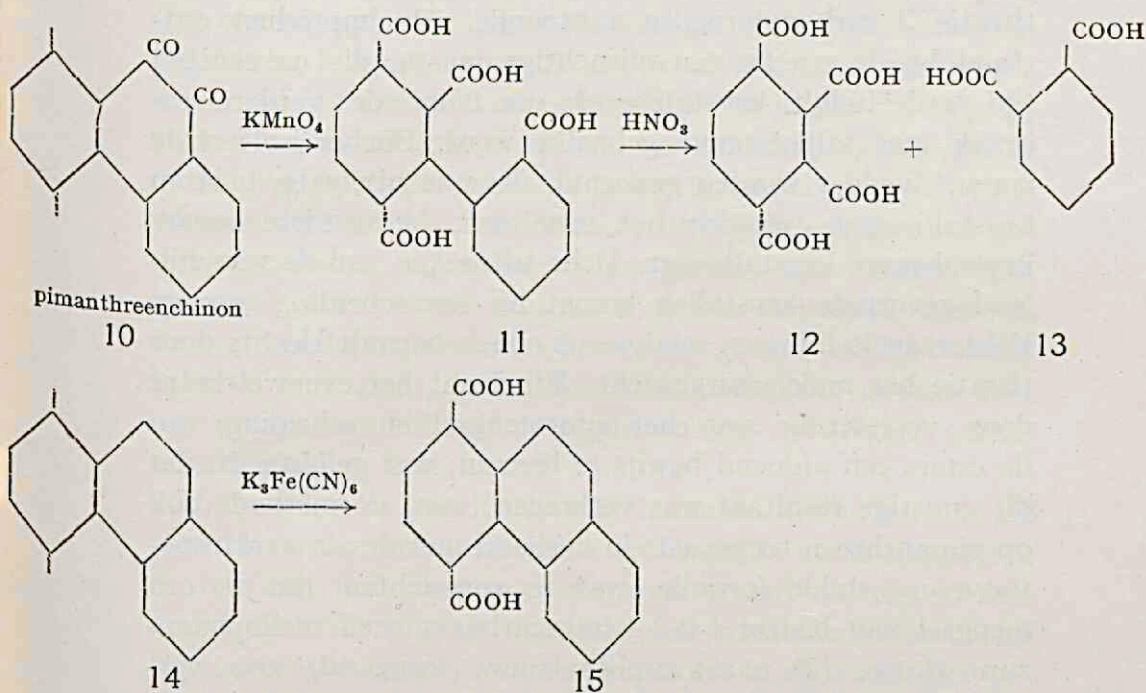
Bij het raadplegen van de literatuur leek het mij het raadzaamst de afbraakmethoden te volgen, die ook bij reteen tot een resultaat hebben geleid. Bamberger en Hooker ¹⁾ hebben hier het voornaamste werk verricht, daarna was het vooral Bucher ²⁾, die door toepassing van een nieuwe werkwijze de beslissing heeft gebracht in de vraag, die door



¹⁾ Ann. **229**, p. 117 e. v.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **32**, p. 375 (1916).

eerstgenoemden niet afdoende was beantwoord, n.l. de plaats der beide substituenten in het molecuul. Bucher oxydeerde namelijk reteenchinon, in een mengsel van water en pyridine opgelost, met kaliumpermanganaat; daarbij wordt



ring 3 geopend en de zijketens resp. tot een oxyisopropylgroep en een carboxylgroep omgezet, zoodat een zuur ontstaat van de structuur als in form. 4 aangegeven. Daarna werd dit zuur verder behandeld met geconcentreerd warm salpeterzuur, waardoor het werd gesplitst in een mengsel van benzol-1-2-3- en -1-2-4-tricarbonzuur, die resp. hemi- en trimellietzuur genoemd worden (form. 5 en 6). Aangezien de beschrijving der proeven onvolledig en de identiteitsbewijzen van Bucher zwak waren, leek het mij wenschelijk, deze proeven te herhalen, alvorens de methode op het kost-

bare pimanthreenchinon toe te passen. In groote trekken kon ik Bucher's resultaten bevestigen. De oxydatie volgens zijn voorschrift uitgevoerd, gaf een krystallijn zuur, waarvan de analyse met de formule $C_{18}H_{16}O_7$ overeenkwam en de titratie 3 carboxylgroepen aantoonde. Als bijproduct ontstond bij de reactie een olieachtige massa, die na eenigen tijd gedeeltelijk krystalliseerde en voor de verdere afbraak met salpeterzuur gebruikt werd. Bucher isoleert de zuren, die hier worden gevormd, door ze uit water te laten krystalliseeren, waarbij het eene *met*, het andere *zonder* krystalwater krystalliseert. Door uitzoeken van de verschillende gevormde krystallen brengt hij een scheiding teweeg. Echter geeft hij geen analyse op, doch bepaalt slechts door titratie het moleculairgewicht. Mij dacht het evenwel beter door verestering van het zuurmengsel en scheiding van de esters een afdoend bewijs te leveren, wat gelukte. Nadat dit gunstige resultaat was verkregen, werd de methode ook op pimanthreen toegepast; in verband met de als werkhypothese opgestelde formule, was te verwachten, dat ik een mengsel van benzol 1-2-3-4-tetracarbonsuur of mellophaanzuur (form. 12) naast o-phtaalzuur (form. 13) zou verkrijgen, terwijl als tusschenproduct een diphenyl-tetracarbonsuur zou moeten ontstaan. Dit bleek inderdaad het geval: het oxydatieproduct van pimanthreenchinon met permanganaat in den vorm van zijn methyl-ester gaf voor de formule $C_{20}H_{18}O_8$ goed overeenkomende waarden. Ook gelukte het aanvankelijk uit de reactieproducten, door salpeterzuur gevormd, mellophaanzuur in de vorm van de tetra-methylester te isoleeren; dit werd niet alleen bewezen door smeltpunt en analyse, maar vooral doordat met een praeparaat, dat vroeger door Ruzicka en Mingazzini ¹⁾ door

¹⁾ Helv. 5, p. 714 (1922).

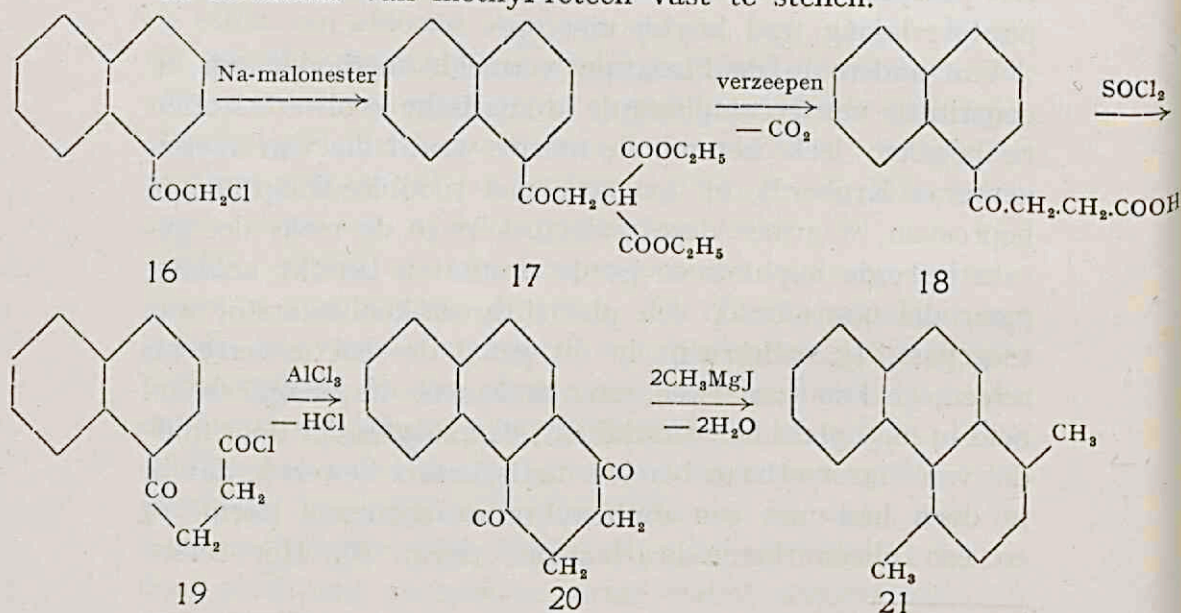
oxydatie van synthetisch 1-4-dimethyl-5-6-7-8-tetrahydro-naphtaline was bereid, geen depressie optrad.

Phtaalzuur daarentegen heb ik nooit kunnen aantoonen, want de bij de verestering van het reactieproduct met salpeterzuur gevormde vloeibare ester leverde bij verzeeping niet een scherp smeltende stof; ook niet na herhaald omkristalliseeren hiervan. Toen ik de proef herhaalde met meer materiaal om van dit laatste zuur meer in handen te krijgen, verliep de reactie geheel anders, hoewel onder geheel gelijke omstandigheden gewerkt werd. Bij de salpeterzuuroxydatie vormde zich nu hemimellietzuur, terwijl ik een deel van het uitgangproduct onveranderd terugkreeg. De vorming van hemimellietzuur staat met even groote zekerheid vast als die van mellophaanzuur in het eerste geval: ook hier werd, behalve smeltpunt en analyse, de mengproef gedaan met een praeparaat, dat uit acenaphteen was verkregen; smeltpuntsverlaging trad hierbij niet op.

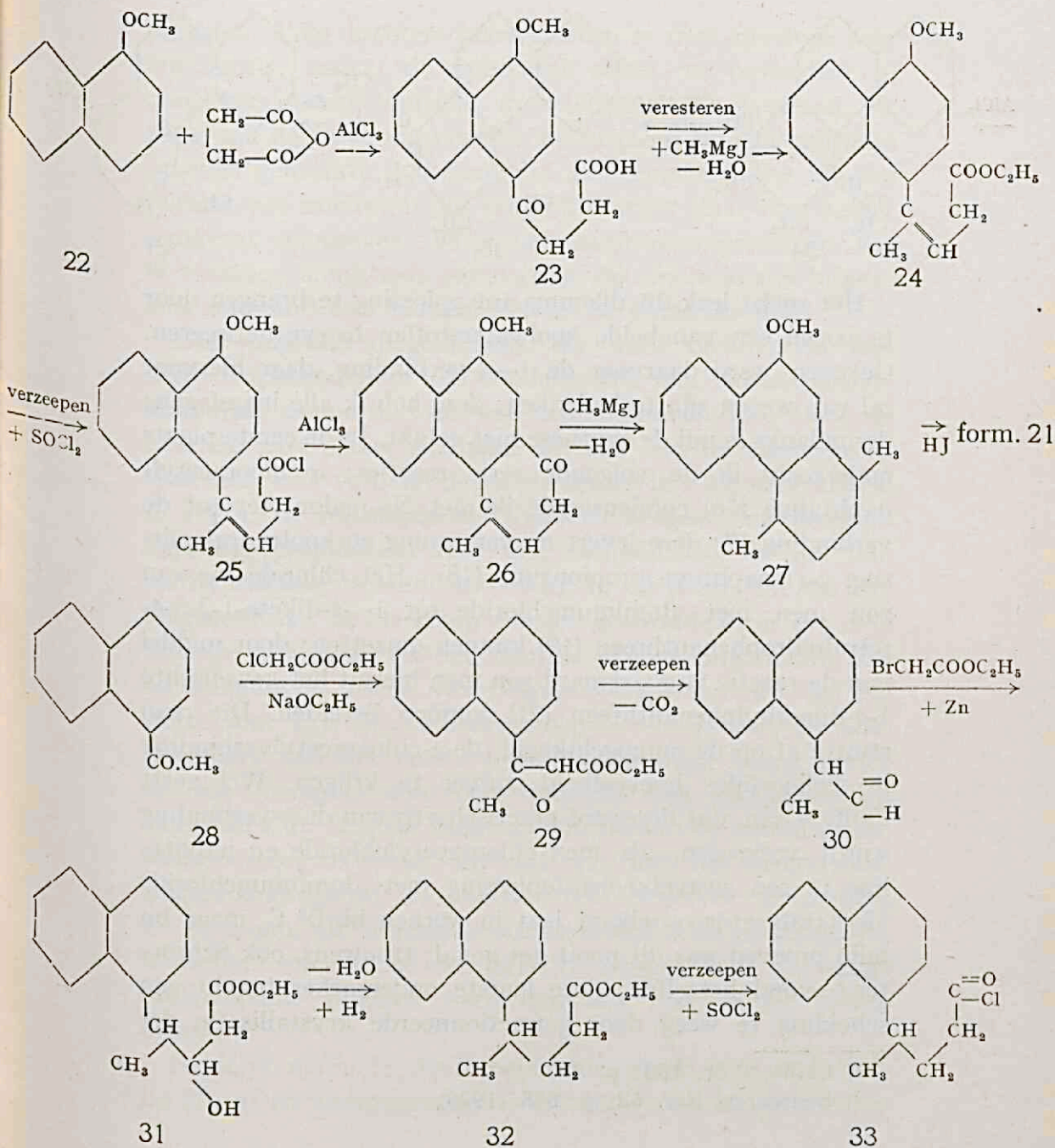
Van andere in de literatuur vermelde methoden om de constitutie van gecompliceerde aromatische koolwaterstoffen te bepalen, leek het mij de moeite waard die van Weisgerber en Kruber¹⁾, nl. oxydatie met roodbloedloogzout, te beproeven, waarmee deze onderzoekers in de reeks der gesubstitueerde naphthalinen goede resultaten bereikt hebben, maar die nog niet op een phenanthreen-koolwaterstof was toegepast. Ik onderzocht in dit geval de reactie eerst bij reteen, en kon toen twee zuren isoleeren, die in oplosbaarheid in methylalcohol verschilden; de analyses der door middel van diazomethaan bereide methylesters bewezen, dat ik te doen had met een diphenyl-tetracarbonsuur (form. 9) en een phenanthreen-dicarbonzuur (form. 8). Het eerste

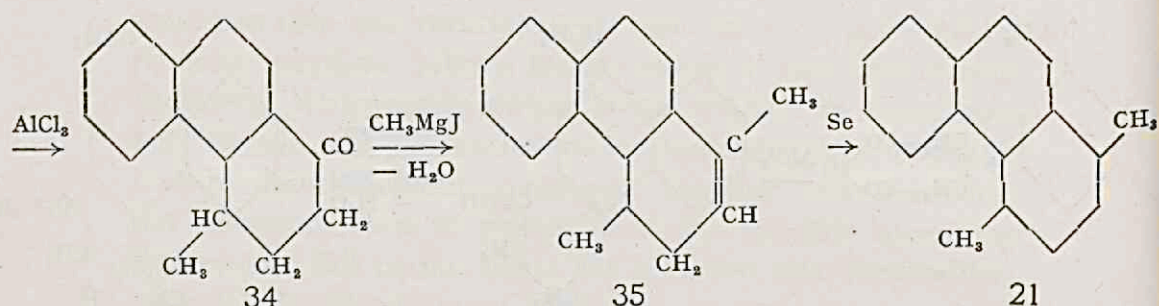
¹⁾ Ber. 52, p. 352 (1919).

zuur kan men ook verkrijgen, als men het zuur, gevormd bij de eerste oxydatie volgens Bucher (form. 4) met CrO_3 verder oxydeert. Merkwaardigerwijze is nu volgens de mengproef het tweede 1-7-phenanthreen-dicarbonzuur, door oxydatie met roodbloedloogzout verkregen, identiek met het zuur, dat ontstond, toen ik pimanthreen aan dezelfde bewerking onderwierp. Dit is dus, naast het optreden van hemimellietzuur bij de tweede proef hierboven beschreven, een steun voor de hypothese, dat pimanthreen een 1-7-dimethylphenanthreen zou zijn. Daartegenover staat evenwel, behalve het optreden van mellophaanzuur in het eerste geval, dat het niet mogelijk was trimellietzuur aan te toonen, aangezien bij de tweede proef zich een gedeelte van het diphenyltetracarbonsuur aan de reactie had onttrokken. Müller ¹⁾ onderzocht dezelfde moeilijkheid, waardoor het hem niet gelukte de structuur van methyl-reteen vast te stellen.



¹⁾ Diss. Müller, Utrecht 1930, p. 23.





Het snelst leek dit dilemma tot oplossing te brengen door te pogen een van beide koolwaterstoffen te synthetiseeren. Gekozen werd daarvoor de 1—4-verbinding, daar hiervoor tal van wegen zijn te bedenken; deze heb ik alle ingeslagen; desondanks is mij de synthese niet gelukt. In de eerste plaats onderzocht ik de volgende serie reacties: α -chlooracetyl-naphtaline (16) condenseerde ik met Na-malonester tot de verbinding 17; deze levert na verzeeping en koolzuurafsplitting β -(1-naphtoyl-)propionzuur (18). Het chloride hiervan zou men met aluminiumchloride tot 1—4-diketo-1-2-3-4-tetrahydrophenanthreen (19) kunnen omzetten; door middel van de reactie van Grignard zou men hieruit het gewenschte 1-4-dimethylphenanthreen (21) kunnen bereiden. Dit plan stuitte af op de onmogelijkheid, de α -chlooracetylverbinding in behoorlijke hoeveelheid zuiver te krijgen. Wel geeft Caille ¹⁾ aan, dat deze stof practisch vrij van de β -verbinding wordt verkregen, als men chlooracetylchloride en naphtaline in een zwavelkoolstofoplossing met aluminiumchloride als katalysator op elkaar laat in werken bij 0°C , maar bij mijn proeven was dit nooit het geval; trouwens, ook Schroeter ²⁾ vond hetzelfde; deze laatste onderzoeker bracht een scheiding te weeg door gefractioneerde krystallisatie der

¹⁾ Caille, C. r. **153**, p. 393.

²⁾ Schroeter, Ber. **62**, p. 655 (1929).

pikraten. Voor grootere hoeveelheden is deze methode zeer omslachtig, terwijl de opbrengst slecht is; bovendien is, door het geringe verschil in smeltpunt der pikraten, de gang van de zuivering moeilijk na te gaan. Bij een van mijn proeven gebruikte ik keton, dat geregenereerd was uit een pikraat van smeltpunt 93° (in de literatuur staat voor zuiver α -pikraat opgegeven: 94°); het naphthoylpropionzuur, dat ik verkreeg, smolt zeer onscherp en bij oxydatie met broomloog ontstond een mengsel van α - en β -naphthoëzuur.

Een volgende mogelijkheid, die werd onderzocht, was deze: Naphtolaethers (22) condenseeren met barnsteen-
anhydride onder invloed van aluminiumchloride. Door de naar de para-plaats richtende invloed van de alkoxygroep is men er zeker van, dat de substituenten in 1-4 positie komen te staan. Ik veresterde het aldus verkregen 1-methoxy-(4-naphthoyl-)propionzuur (23) met aethylalcohol en liet dan methylmagnesiumjodide inwerken, in de hoop, dat dit zou reageeren met de CO-groep. De zoo gevormde ester zou men kunnen verzeepen, via het chloride (25) de ring sluiten (26) en opnieuw de reactie van Grignard toepassen (27), om ten slotte met HJ. de methoxy-groep te elimineeren. De analysecijfers van het eerste inwerkingsproduct wezen echter op een mengsel, waarvoor trouwens vele mogelijkheden aanwezig zijn. Immers naast de additie aan de ketonfunctie, waardoor een oxy-ester ontstaat, kan men het waterafsplittingsproduct (form. 24) verwachten, benevens de stoffen, die ontstaan, als de reactie aan de esterfunctie plaats grijpt, te weten: een lacton, een tertiaire alcohol, enz. Na eenige oriënteerende proeven werd dan ook niet verder hierop ingegaan.

De derde methode, die ik beproefde, wordt door de formules 28 tot 35 weergegeven en vertoont veel analogie met de

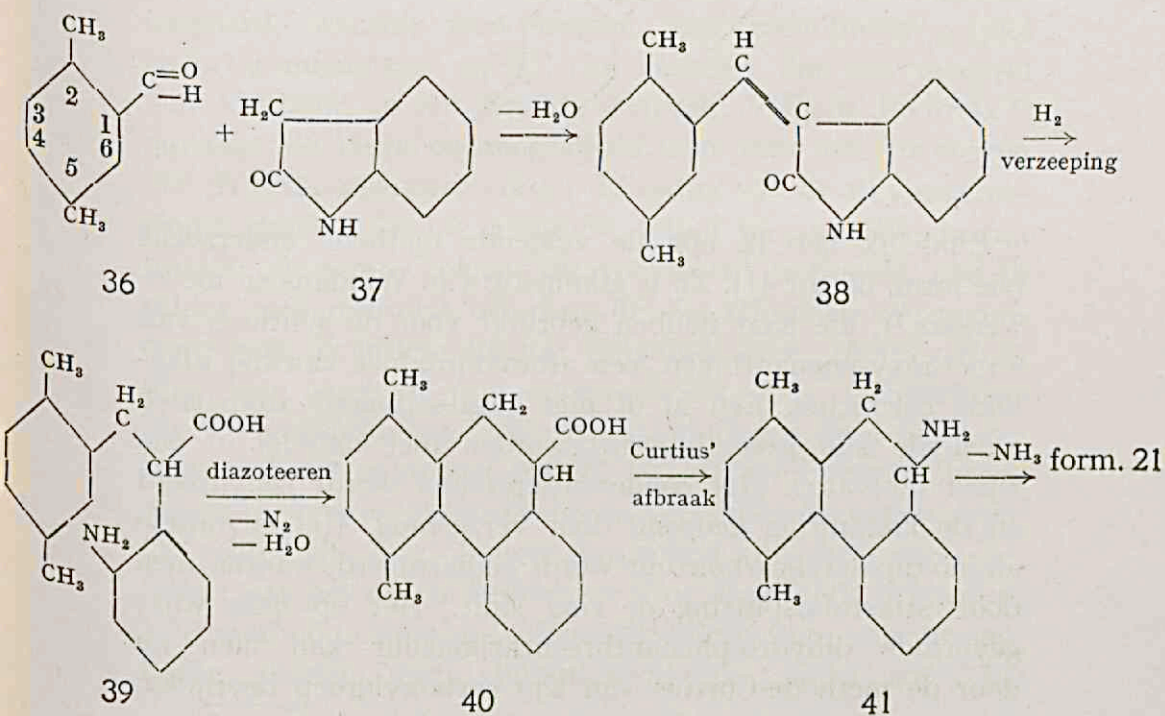
weg, die vroeger door Ruzicka en Steiger¹⁾, later door Ruzicka en Müller²⁾ werd gekozen voor de synthese van het reteen en eventueel van het methylreteen.

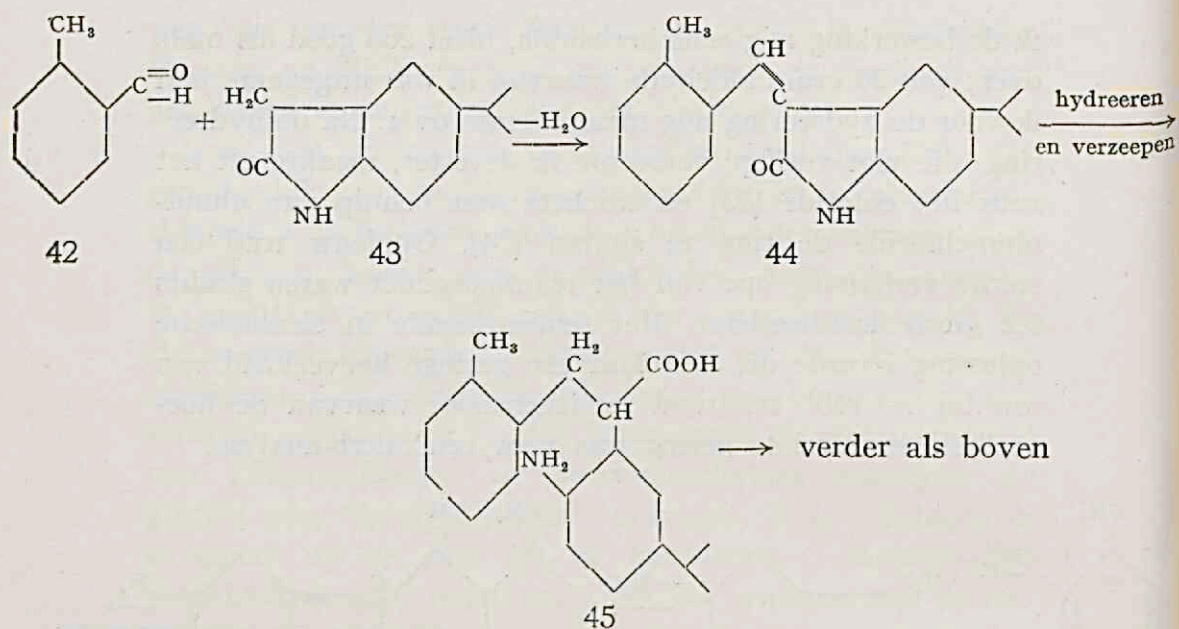
Men gaat hierbij uit van α -acetyl-naphtaline (28), dat gemakkelijk uit naphtaline, acetylchloride en aluminiumchloride is te bereiden. Ook de scheiding der isomeren over de pikraten levert geen moeilijkheden, daar het verschil in smeltpunt en oplosbaarheid hier grooter is dan bij de chloor-gesubstitueerde verbinding. Het uit de pikraten met smeltpunt 116° geregenereerde keton gaf bij oxydatie uitsluitend α -naphtoëzuur. Het keton werd nu gecondenseerd met chloorazijnester en natriumaethylaat waardoor de glycide-ester (form. 29) werd verkregen. Deze verzepte ik en splitste uit het zuur CO₂ af, waardoor α -(1-naphtyl)-propionaldehyde (30) ontstond. Door de synthese van Reformatzky toe te passen, vormde zich hier uit γ -(1-naphtyl)- β -oxy-valeriaanzure ester (31). Tot zoover verliepen de reacties met redelijke opbrengsten, maar, evenals Steiger en ook Müller, ondervond ik groote moeilijkheden met de waterafsplitsing uit deze ester (32). Steiger gebruikte hiervoor phosphortrichloride, waarna hij HCl aan de verbinding onttrok, waarbij het hem echter niet gelukte de stof voldoende zuiver te krijgen voor de nu volgende katalytische hydreering. In plaats daarvan heb ik β -naphtaline-sulfonzuur en alcoholisch zwavelzuur geprobeerd; bij beide reagentia heeft echter een zeer sterke verharsing plaats, zoodat het reactieproduct zelfs bij zeer lage druk niet te destilleeren is. Bovendien bleek bij de analyse, dat hetgeen destilleerbaar was, nog niet eens volledig water had afgesplitst; toen

¹⁾ Diss. Steiger, Zürich (1924), p. 43 e. v.

²⁾ Diss. Müller, Utrecht (1390) p. 30 e. v.

ik de bewerking nog eens herhaalde, bleef zoo goed als niets over; van 30 gram aldehyde waarvan ik was uitgegaan, had ik voor de hydreeing nog maar 5 gram over. Na de hydreeing, die vlot verliep, verzepte ik de ester, maakte uit het zuur het chloride (33) en trachtte met behulp van aluminiumchloride de ring te sluiten (34). Opnieuw trad een sterke verharsing op: van het reactieproduct waren slechts 0,2 gram destilleerbaar, Met semicarbazide in alcoholische oplossing leverde dit destillaat een geringe hoeveelheid van een bij $\pm 165^\circ$ smeltend semicarbazon, waarvan de hoeveelheid evenwel te gering was voor een micro-analyse.





Eindelijk heb ik nog de volgende methode onderzocht (zie form. 36 tot 41). Zij is afkomstig van Windaus en medewerkers¹⁾, die haar hebben gebruikt voor de synthese van 9-methoxy-phenanthreen, een afbraakproduct van het alkalöide colchicine. Een al of niet gesubstitueerd aromatisch aldehyde kan gecondenseerd worden met oxindol of een zijner derivaten. Het condensatieproduct wordt gehydreerd en de lactamring geopend door verzeeping. Het gevormde amino-diphenyl-carbonzuur wordt gediazoteerd, waarna men door stikstofafsplitsing de ring sluit. Het op deze wijze gevormde dihydro-phenanthreencarbonzuur kan men nu door de methode-Curtius van zijn carboxylgroep bevrijden, de amino-verbinding, die hierbij optreedt, splitst spontaan

¹⁾ Windaus, Ber. **56**, p. 1875 e. v. (1923).

ammoniak af, en gaat zodoende in de phenanthreen-koolwaterstof over. De geheele methode is dus een gewijzigde phenanthreen-synthese volgens Pschorr.

In het onderhavige geval had ik noodig: 2-5-dimethylbenzaldehyde (36) en oxindol (37). De bereiding hiervan leverde eerst eenige moeilijkheden, die echter werden overwonnen. Wat de bereiding van het aldehyde betreft, kan men hier niet gebruik maken van de beide methoden van Gattermann, daar het hierbij benodigde aluminiumchloride het p-xylol, dat als uitgangsmateriaal wordt gebruikt, gedeeltelijk isomeriseert ¹⁾. Men is dus beperkt tot de methode-Grignard, waarbij men uitgaat van monobroom-p-xylol en ortho-mierenzure ester; men verkrijgt dan een mengsel van aldehyde en het acetaal daarvan. Volgens Bodroux ²⁾ ontstaat de beste opbrengst, als men vóór het toevoegen van de ortho-mierenzure ester de aether van de alkyl-magnesiumbromide-oplossing afdampt, toluol toevoegt en daarna bij 100° de ester. Volgens dit voorschrift werkende, kon ik echter geen resultaat bereiken: bij het schudden met geconcentreerde bisulfietoplossing ontstond geen additieverbinding met aldehyde. De oorspronkelijk door Tschitschibabin ³⁾ voorgeschreven werkwijze daarentegen deed het aldehyde met een opbrengst van 70 % ontstaan. Voor de bereiding van oxindol staan eveneens verschillende wegen open, die echter alle min of meer omslachtig zijn; het meest geschikt leek het mij, te beproeven of de door Stollé ⁴⁾ beschreven methode, waarbij chlooracetyl-derivaten van aromatische aminen met aluminiumchloride onder zoutzuur-

¹⁾ Francesconi en Mundici, G. **32**, II, p. 477 (1904).

²⁾ Bodroux, C. r. **138**, p. 94, p. 700.

³⁾ Ber. **37**, 187 (1904).

⁴⁾ Stollé, Ber. **47**, p. 2520 (1914).

afsplitsing en ringsluiting reageeren, ook bij de aniline-verbinding kan worden toegepast. Inderdaad gelukte het, deze reactie met een opbrengst van $\pm 30\%$ te doen verlopen. De condensatie dezer twee uitgangsmaterialen onder wateruittreding (38) gaf geen moeilijkheden, evenmin als de hydreering van het reactieproduct en de hierna volgende verzeeping tot verbinding (39). Bij de diazoteering en ringsluiting evenwel nam de reactie een ander verloop dan in de literatuur beschreven is, hoewel Windaus c.s. aangeven, dat de inwerking zeer glad verloopt, en hun voorschriften nauwkeurig werden opgevolgd. Misschien is het aan te bevelen, niet, zooals daarin staat, direct de geheele verzeepingsoplossing na toevoeging van natriumnitriet, in verdund zuur te laten loopen, maar deze eerst tot een kleiner volume te laten verdampen. Hoe het zij, ik verkreeg bij het extraheeren met aether een oplossing, die bij het uitschudden met loog en aanzuren van het extract, slechts een donkerbruine, kleverige stof gaf, waaruit geen krystallen waren te isoleeren, ook niet na verestering. De in de aether na de verwijdering der zure deelen achterblijvende neutrale stof krystalliseerde goed en had een smeltpunt van 200° , terwijl het uitgangsmateriaal bij 133° smolt. Door gebrek aan tijd heb ik deze stof echter nog niet nader onderzocht. Men zou zich kunnen afvragen, waarvoor het noodig is het condensatieproduct (form. 38) te hydreeren. Dit behoort daarom te geschieden, omdat Mayer en Balle ²⁾ hebben gevonden, dat op de 2- en de 4-plaatsen gesubstitueerde phenanthreen-carbonzuren bij de CO_2 -afsplitsing door verhitting met ongebluschte kalk, omlegging ondergaan tot phenylcumarine-derivaten. Als men nu te voren hydreert, kan men de

¹⁾ Ann. **403**, p. 175 (1914).

carboxyl-groep met behulp van de methode-Curtius verwijderen, waarbij twee waterstofatomen tegelijkertijd verwijderd worden. Deze methode is door de onderzoekingen van Naegeli ¹⁾ en zijn medewerkers nog zeer vereenvoudigd.

Een enkel woord moge nog gezegd worden over proeven, die ik genomen heb, om deze methode ook dienstbaar te maken aan de synthetische opbouw van het reteen, welke, ondanks het feit, dat de structuur door oxydatieve afbraak reeds geruimen tijd vaststaat, nog niet gelukt is. Men zou daarvoor de weg kunnen volgen, die in formules 42 tot 45 is aangegeven. Uitgangsstoffen zijn o-toluylaldehyde en 5-isopropyl-oxindol. De eerste verbinding kan volgens de boven beschreven methode van Grignard gemakkelijk gemaakt worden, maar de bereiding van 5-isopropylloxindol, waarvoor ik van de chlooracetylverbinding van p-cumidine uitging, is mij ondanks tal van pogingen onder telkens gewijzigde omstandigheden niet gelukt. Dit is des te merkwaardiger, aangezien de chlooracetyl-verbinding van p-toluidine de ringsluiting wel geeft; zelfs met nog betere opbrengst dan het aniline-derivaat. Daardoor moest ik ook deze pogingen opgeven.

Onderzoek naar de constitutie van methylpimanthreen.

Na hetgeen vermeld is bij de afbraak van pimanthreen, kan ik hierover kort zijn. Methylpimanthreen wordt, op gelijke wijze als methylreteen uit abiëtinezuur, uit dextropimaarzuur verkregen. De afbraak geschiedde volgens Bamberger-Bucher ²⁾: ook hier onttrok een gedeelte van het in eerste instantie ontstane oxydatieproduct zich aan de inwerking van het salpeterzuur. Daarnaast werd hemimellietzuur

¹⁾ Naegeli, Helv. **12**, p. 227.

²⁾ loc. cit.

gevormd, dat door smeltpunt en analyse van de trimethylester werd gekarakteriseerd, alsmede door een mengproef met een ester, door oxydatie van acenaphteen en behandeling van het reactieproduct met diazomethaan, verkregen; daarbij trad geen verlaging op. Merkwaardig is ook, dat het reeds genoemde eerst-optredende oxydatieproduct een diphenyl-tetracarbonsuur blijkt te zijn, inplaats van een pentacarbonsuur; Müller vond hetzelfde bij de afbraak van methyleteren; ten slotte zijn, volgens mengproef en analyse der methylesters, beide stoffen identiek. Voor dit alles is op het oogenblik geen plausibele verklaring te geven.

Behandeling van dextro-pimaarzuur met oxydatiemiddelen.

Door de behandeling van het dextropimaarzuur met oxydeerende stoffen kon ik, naar hetgeen de inwerking daarvan bij abiëtinezuur had opgeleverd, verwachten, meer te weten te komen omtrent: de plaats van aanhechting van de isopropylrest en die der dubbele bindingen in het molecuul.

Door Ruzicka en medewerkers zijn daarvoor bij laatstgenoemd harszuur bestudeerd:

1. De zachte oxydatie met weinig kaliumpermanganaat in alkalische oplossing (hoeveelheid werkzame zuurstof: 2 tot 6 atomen)¹⁾.
2. Oxydatie van het dihydrozuur en van de ester daarvan met hetzelfde reagens, alsmede ozonisatie van deze ester²⁾.
3. Krachtige oxydatie met rookend salpeterzuur³⁾.
4. idem met veel kaliumpermanganaat bij verhoogde

¹⁾ Helv. 6, p. 1097 (1923).

²⁾ Diss. Müller, Utrecht (1930) p. 38 e. v.

³⁾ Helv. 8, p. 635 (1925).

temperatuur in alkalische oplossing (hoeveelheid werkzame zuurstof: ± 24 atomen) ¹⁾.

5. De ozonisatie van het harszuur in ijsazijnoplossing ²⁾.

De methode 2 heeft bij abiëtinezuur het minste resultaat opgeleverd; aan deze heb ik dan ook niet veel aandacht besteed. De eerste werkwijze leverde aan genoemde onderzoekers het dioxyabiëtinezuur op, terwijl Levy ³⁾ en later ook Ruzicka en Müller daardoor het tetraoxyabiëtinezuur in handen kregen. Door oxydatie met salpeterzuur ontstond trimellietzuur, terwijl Levy ⁴⁾ een stof daarmee verkreeg, die hij eerst voor hexahydro-phtaalzuur aanzag, doch die later identiek bleek te zijn met een cyclo-hexaantricarbonsuur door Ruzicka c.s. door inwerking van veel kaliumpermanganaat verkregen ⁵⁾. Tevens toonden laatstgenoemden de vorming van isoboterzuur aan, waardoor werd bewezen, dat de iso-propylgroep is gebonden aan een C-atoom, waaraan tevens een dubbele binding is bevestigd. Een kort overzicht van hetgeen ik bij de toepassing dezer methoden op dextropimaarzuur heb gevonden, moge nu volgen. Wat de oxydatie met weinig permanganaat betreft, ontstond hier, in overeenstemming met de resultaten van Ruzicka en Balas ⁶⁾ het dioxy-dextropimaarzuur van sm.p. 224°. Ik probeerde nu, dit trapsgewijze verder af te breken; eerst door oxydatie met CrO₃ waardoor een 2-basisch ketonzuur (form. 48) zou kunnen ontstaan, waarna ik dit door verdere oxydatie hoopte om te zetten in een tricarbonzuur (49), dat dan verder zou

¹⁾ Helv. 8, p. 637 (1925).

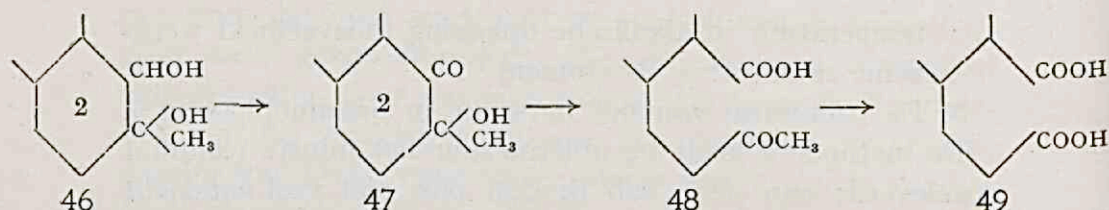
²⁾ Helv. 8, p. 637 (1925).

³⁾ Levy, Ber. 42, p. 4305 (1909).

⁴⁾ Levy, Z. Ch. 81, p. 151 (1913).

⁵⁾ Levy, B. 62, p. 2497 (1929).

⁶⁾ loc. cit. p. 7.



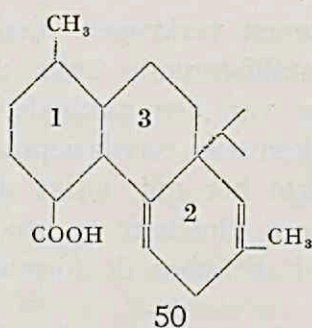
zijn te veranderen in een gehydreerd naphthaline-derivaat, waarvan de structuur op betrekkelijk eenvoudige wijze zou kunnen worden vastgesteld. Dit plan stuitte af op het feit, dat de oxydatie met chroomzuur een geheel ander verloop nam, dan verwacht was. Er ontstond blijkens de analyse een mengsel van een aantal oxydatieproducten, waarvan de cijfers ongeveer met die voor een stof van de formule $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ overeenkwamen. De vorming daarvan is evenwel door geen plausibele redeneering te verklaren. Het gelukte niet, om door gefractioneerde praecipitatie met koolzuur, ijsazijn en zoutzuur, gecombineerd met herhaalde malen omkrystalliseeren uit verschillende oplosmiddelen, dit mengsel in zijn bestanddeelen te scheiden. De oxydatie van dextro-pimaarzuur met salpeterzuur had tot resultaat, dat een zuur van de formule $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ werd gevormd, dat na omkrystalliseeren bij 225° onder ontleding smolt; de methylester smolt bij 72° en gaf bij menging met een ester, bereid uit een zuur, dat Ruzicka en Balas uit abiëtinezuur hadden gemaakt door oxydatie met kaliumpermanganaat, geen depressie. Ook de analyse gaf met de voor $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ berekende goed overeenkomende cijfers. Een met het door Ruzicka en medewerkers bij abiëtinezuur verkregen trimellietzuur analoge verbinding heb ik nooit kunnen vinden. Als bijproduct bij de oxydatie kreeg ik een massa olieachtige stoffen, die ik na verestering en gefractioneerde destillatie nader heb onderzocht. Ik heb er evenwel niet anders dan het reeds ge-

noemde zuur uit kunnen verkrijgen. Vermeld zij nog, dat ook het direct krystalliseerende zuur een mengsel was, want door toepassing van een methode, door Ruzicka en Seidel op het overeenkomstige oxydatieproduct van abiëtinezuur toegepast, gelukte het mij, naast de genoemde vaste ester van sm.p. 72° een vloeibare te isoleeren, waarvan de analyse vrij goed met die voor de formule $C_{12}H_{18}O_6$ overeenstemde.

Geheel analoog verliep de oxydatie met kaliumpermanganaat. De ester, die ik uit het krystallijne oxydatieproduct bereidde, was volgens analyse, smeltpunt en mengproef identiek met die door oxydatie met salpeterzuur verkregen, en dus ook met het afbraakproduct van abiëtinezuur. Behalve een hoeveelheid amorfes stoffen, die bij onderzoek geen nieuwe resultaten opleverden, lukte het mij, de vorming van azijnzuur bij deze oxydatie aan te toonen door vorming van het aceetanilide (s.p. 113°). Daarmede is dus bewezen, dat een methylgroep op dezelfde wijze gebonden is als de isopropylgroep in het abiëtinezuur-molecuul, n.l. aan een C-atoom, dat ook een dubbele binding draagt.

Eindelijk heb ik nog een enkele proef gedaan over de ozonisatie van het dextro-pimaarzuur, deze had echter slechts het ontstaan van zeer hoog, onder ontleding kokende producten tengevolge, waaruit geen scherp te karakteriseren stof was af te scheiden.

Vat men tenslotte alles samen wat dit onderzoek heeft opgeleverd, dan komt men tot de conclusie, dat de oorspronkelijk als werkhypothese opgestelde formule (2) niet voldoet, maar dat men in plaats daarvan de structuur (50) in overweging moet nemen:



Deze verklaart, dat bij dehydroëring 1-7-dimethylphenanthreen ontstaat, alsook het nauwe verband tusschen de structuur van methylreteen en methylpimanthreen. De dubbele bindingen in het dextro-pimaarzuurmolecuul moeten naar ring 2 verplaatst worden, om de in de inleiding reeds vermelde redenen. Onverklaard blijft echter het bij de krachtige oxydaties optreden van het zuur $C_{11}H_{16}O_6$, dat ook uit abiëtinezuur ontstond. Formule (50) is natuurlijk even goed als formule 2 uit isopreenresten op te bouwen.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

Bereiding van dextro-pimaarzuur.¹⁾

Het zuur werd uit de galipot bereid, in hoofdzaak volgens de tweede door Ruzicka c.s. aangegeven methode.

50 K.G. galipot worden in grove stukken gebroken en in porties van 5 K.G. in een kolf van 10 L. inhoud gekookt met 5 L. aether. Men filtreert van de onoplosbare verontreinigingen af, destilleert ongeveer $\frac{1}{2}$ L. aether over en laat de massa gedurende 14 dagen bij 0° C. staan. Er scheidt zich een witte krystalbrij af; deze wordt afgefiltreerd en door flink afpersen zooveel mogelijk van de moederloog gescheiden. Men digereert eenige tijd met twee L. zuivere 70 %-ige alcohol, zuigt weer scherp af en krystalliseert dan eenmaal om uit 80 %-ige alcohol. Na droging heeft men nu een wit krystalpoeder gekregen, dat geheel vrij behoort te zijn van kleverige bestanddeelen; is dit niet het geval, dan herhaalt men de laatste bewerking nog eens. Eveneens een goed criterium voor de zuiverheid is de vorming van een krystallijn ammonium-zout, als men een proefje in aether oplost en met ammoniak-gas verzadigt.

Aangezien het hier te doen was om het dextro-pimaarzuur, was er geen bezwaar de oplossing boven 60° te verhitten; het verkregen product werd daarom in kokende verdunde NaOH-oplossing (15 g. NaOH in 20 L. water voor elke 100 gram zuurmengsel) opgelost. Nadat men gedurende een nacht

¹⁾ Helv. 6, p. 677 (1923); id. 7, p. 465 (1924).

bij kamertemperatuur had laten staan, zoog men het afgescheiden natriumzout af, loste het weer in kokend water op, en zuurde de oplossing met verdund azijnzuur aan. Ruw dextropimaarzuur sloeg neer als wit krystallijn poeder met een smeltpunt van 180° ; het werd gezuiverd door eenmaal uit ijsazijn, daarna uit aceton om te krystalliseeren; gewoonlijk steeg het smeltpunt bij de eerste bewerking reeds tot 200° , na twee- of driemaal omkrystalliseeren uit aceton was het goede smeltpunt, 210° — 211° , bereikt, Opbrengst: uit 50 K.G. galipot 1 K.G. zuiver zuur.

Bereiding van dextro-pimaarzure methylester.

100 gram dextro-pimaarzuur worden opgelost in een kokende opl. van 20 gram KOH in 1 L. water; hieraan wordt een geconcentreerde opl. van 57 gram AgNO_3 in water toegevoegd, waarna men ter afkoeling eenige tijd in het donker laat staan. Men filtreert af, wast goed met gedestilleerd water uit, perst het neerslag sterk af, droogt het vervolgens in vacuo bij 60° gedurende 10 uren. Dan poedert men het neerslag fijn en droogt het nogmaals om de laatste sporen water te verwijderen. Men behandelt dan met 2 maal de theoretische hoeveelheid methyliodide (hier: 36 g.) en 100 c.c. absolute aether, met welk mengsel men gedurende 10 uren op een waterbad aan een terugvloeiakoeler kookt. Na afkoeling filtreert men af, wast na met aether, schudt de vereenigde filtraten uit met 5 % KOH opl. om onomgezet zuur te verwijderen, tot hiervan niets meer wordt opgenomen, hetgeen door aanzuren van de alkalische oplossing wordt gecontroleerd; daarna droogt men op watervrij Na_2SO_4 . Na filtratie verdampt men de aether en destilleert de rest bij zeer lage druk; kookpunt 175° bij 0,4 mM. Opbrengst: 80 g. ester; 18 g. zuur werden uit de alkalische oplossing teruggewonnen.

Dehydreeing van dextro-pimaarzuur met seleen.¹⁾

20 gram dextro-pimaarzuur worden met 28 gram fijngepoederd en in vacuo gedroogd seleen gedurende 4 etmalen op 280° — 340° verhit, waarbij men de temperatuur langzaam laat oploopen gedurende deze tijd. Na bekoeling wordt de half-vaste massa met aether geextraheerd. Na verdamping van de aether verhit men het residu een uur lang op 150° om alle vluchtige bestanddeelen te verwijderen; waarna men de rest bij zeer lage druk fractionneert. Bij een druk van 2 m.M. wordt een voorloop opgevangen van 150° — 170° , daarna een fractie met een kookpunt van 170° — 180° ; deze wordt gedeeltelijk vast en bevat het pimanthreen. Om dit verder te zuiveren wordt het in het pikraat omgezet door te behandelen met $\frac{2}{3}$ van het gewicht der fractie aan pikrinezuur in warm verzadigde alcoholische oplossing, waaruit bij afkoeling het ruwe pimanthreenpikraat uitkrystalliseert. Na afpersen en drogen had het een smeltpunt van 128° — 129° , na eenmaal omkrystalliseeren uit alcohol werd een mengproef gedaan met een pikraat, door Ruzicka en Balas verkregen door dehydreeing van dextro-pimaarzuur met zwavel; het smeltpunt hiervan was 130° , terwijl het eigen sm. p. van laatstgenoemd praeparaat 131° bedroeg.

Regenereeren van de koolwaterstof uit het pikraat.

Het verkregen pikraat wordt met overmaat verdunde NH_3 opl. aan de terugvloeiakoeler verwarmd totdat de vaste stof geheel verdwenen is. Na afkoeling neemt men de koolwaterstof in aether op, wast de aetherische oplossing met water, droogt op watervrij natriumsulfaat, dampt de aether af en destilleert hetgeen achterblijft bij zeer lage druk. Kookpunt: 170° bij 0,5 m.M. De aldus gezuiverde stof wordt direct vast; s. p. 70° . Ru-

¹⁾ Ber. 60, p. 2324 (1927).

zicka en Balas verkregen haar geheel zuiver door herhaalde malen uit alcohol om te krystalliseeren; voor de hierna beschreven reacties kan zij echter direct worden gebruikt. De boven vermelde voorloop kan opnieuw met seleen behandeld en het reactieproduct aan dezelfde serie bewerkingen worden onderworpen, waardoor men nog een hoeveelheid dehydree-ringsproduct kan winnen. De totale opbrengst wordt dan 20 gram pimanthreen uit 150 gram dextropimaarzuur.

De oxydatieve afbraak van reteen.

A — Bereiding van Reteenchinon.

Hiervoor volgde ik in hoofdzaak het voorschrift van Bam-berger en Hooker ¹⁾. Smeltpunt van het verkregen reteen-chinon 188° C., opbrengst 50—60 % van de theorie, afhan-kelijk van de zuiverheidsgraad van het gebruikte reteen.

B — Oxydatie van Reteenchinon met Ka-liumpermanganaat in Pyridine-oplos-sing. ²⁾

5 gram reteenchinon worden onder verwarming op het waterbad opgelost in een mengsel van 25 c.c. pyridine en 12½ c.c. water in een rondbodemkolf van ½ L. inhoud, die voor-zien is van een opstijgende koeler. In 3 porties wordt 30 g. fijngepoederd KMnO₄ toegevoegd, waarbij telkens een heftige reactie plaats vindt onder gasontwikkeling en opschuimen. Om de massa eenigszins dun vloeibaar te houden, worden nog 50 c.c. van een mengsel van gelijke deelen pyridine en water erbij gedaan.

Is alles toegevoegd, dan verhit men nog eenige uren en

¹⁾ Ann. **229**, p. 117 (1885).

²⁾ Zie ook: J. Am. Chem. Soc. **32**, p. 375 (1910).

destilleert vervolgens met waterdamp de pyridine af. De warme vloeistof wordt van de afgescheiden bruinsteen afgefiltreerd; dit laatste grondig met warm water uitgewasschen, de vereenigde filtraten oxydeert men met 5 gram KMnO_4 op het waterbad. In den regel is de kleur van het permanganaat dan verdwenen; is dit niet het geval, dan voegt men wat NaHSO_3 toe. Men filtreert af, wast weer goed uit, zuurt de verzamelde filtraten aan met HCl en extraheert met aether in een extractieapparaat; van het extract dampt men na droging met natriumsulfaat de aether af en laat het residu ter krystallisatie eenige tijd staan; door wasschen met koude methylicalcohol of aceton worden de krystallen van de aanklevende amorfe deelen bevrijd. Het smeltpunt van deze krystallen, dat eerst 173° bedraagt, kan door omkrystalliseeren uit aceton op 188° gebracht worden; waarna het verder constant blijft.

Analyse:

0,0986 g. stof gaven 0,2261 g. CO_2 en 0,0408 g. H_2O .

Gevonden: 62,54 % C; 4,60 % H.

Berekend voor $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$: 62,78 % C; 4,64 % H.

Titraties:

15,6 mG. stof, opgelost in 50 % alcohol, verbruikten 1,337 c.c. van een 0,0972 N. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ opl.

33,6 mG. stof verbruikten 2,891 c.c. van dezelfde opl.

Aequivalent-gewicht gevonden: 120; 119,6.

Berekend voor een zuur van de formule $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$, met 3 carboxyl-groepen: 114,7.

C — Oxydatie van het zuur $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ tot een zuur $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ ¹⁾

1 gram van het zuur $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ wordt met een overmaat CrO_3 , opgelost in ijsazijn, een tijd lang aan een terugvloeikoeler

¹⁾ Analooq: Meyer, Ann. **219**, p. 256. (1883).

gekookt, waarbij een tamelijk heftige CO_2 ontwikkeling plaats heeft. Als geen inwerking meer wordt waargenomen, laat men bekoelen; een gedeelte van het oxydatieproduct krystalliseert dan uit als een wit micro-krystallijn poeder. Om de rest te verkrijgen, destilleert men van de moederloog de ijsazijn af in vacuo; slaat met overmaat ammoniak het Cr_2O_3 neer, filtreert, wast uit, zuurt de vereenigde filtraten met HCl aan en extraheert met aether. Het aldus verkregen zuur wordt met behulp van diazomethaan in de methylester omgezet, welke, zooals ik verwachtte, volgens smeltpunt en mengproef identiek bleek te zijn met de tetramethylester van een diphenyl-tetracarbonzuur, bereid door verestering van een zuur, dat ik door oxydatie van reteen met rood bloedloogzout had verkregen (zie beneden).

D — Oxydatie van de amorge producten, verkregen bij de behandeling van reteenchinon met KMnO_4 in pyridineoplossing.

5 gram amorge stof worden in een porseleinen schaal overgoten met 24 c.c. rookend salpeterzuur (s.g.: 1,5), onder toevoeging van een krystal MnSO_4 . Als de eerste heftige inwerking is afgelopen, wordt op een kokend waterbad tot een klein volume ingedampt. Bij afkoeling moet de massa grotendeels krystallijn worden; is dit niet het geval, dan rookt men nogmaals met 10 c.c. HNO_3 af. De krystallen worden door een Jena-glasfilter afgezogen, met weinig koud salpeterzuur nagewasschen en in vacuo boven kalk gedroogd. De opbrengst bedraagt 3 gram.

Deze worden met diazomethaan veresterd; bij een andere proef, toen van meer materiaal werd uitgegaan, heb ik het reactieproduct via het zilverzout veresterd. In beide gevallen

verkrijgt men, na opwerken, een mengsel van een vloeibare en een vaste ester, dat in zijn bestanddeelen wordt gescheiden door aan te roeren met koude methylalcohol, waarin voornamelijk de vloeibare ester oplost. De vaste ester heeft een smeltpunt van 95° — 97° ; na omkrystalliseeren uit methylalcohol stijgt dit tot 100° — 101° om daarna niet meer te veranderen.

De vloeibare ester wordt met geconcentreerd HCl verzeept, door hem daarmee te verhitten in een dichtgesmolten glazen buis op 100° — 110° . Men spoelt de inhoud van de buis na afkoeling in een porseleinen schaal, verdampt tot droog, krystalliseert het residu om uit een mengsel van aceton en methylalcohol en verkrijgt dan trimellietzuur van smp. 228° .

E — Oxydatie van reteen met rood bloedloogzout in alkalische oplossing¹⁾.

In een rondkolf van 5 L. brengt men $2\frac{1}{2}$ L. water, 1000 gram fijngespoederd $K_3Fe(CN)_6$ en 75 gram KOH en voegt daaraan toe 5 g. reteen. Men verwarmt op een kokend waterbad tot ongeveer 90° en roert mechanisch gedurende 70—80 uren. Na 30 resp. 60 uur roeren voegt men nog 400 gram $K_3Fe(CN)_6$ en 70 gram KOH resp. 200 gram $K_3Fe(CN)_6$ en 35 gram KOH toe. Daarna laat men afkoelen, zuigt het uitgekrySTALLISEERDE gele bloedloogzout af, wast dit na met aether, schudt vervolgens het alkalische filtraat uit met aether, waardoor 3 gram onveranderd reteen worden teruggewonnen; de vloeistof wordt dan na voorzichtig met HCl te zijn aangezuurd, met aether zoolang in een extractie-apparaat geextraheerd, tot daardoor niets meer wordt opgenomen. Na afdampen van de aether houdt men een geelachtig-groen gekleurd poe-

¹⁾ Weissgerber en Kruber: Ber. 52, p. 352 (1919).

der over, dat door behandelen met koude methylalcohol wordt gescheiden in een daarin oplosbaar en een daarin onoplosbaar zuur, waarvan 1,7 resp. 0,7 gram wordt verkregen. De zuren worden elk afzonderlijk met diazomethaan veresterd; het smeltpunt van beide esters is nagenoeg gelijk: 153° — 154° resp. 150° — 151° , gemengd bedraagt het echter 135° — 140° ; zij zijn dus verschillend, wat ook reeds aan de kristalvorm is te zien: kleine harde witte prisma's resp. zijdeachtige naalden.

Analyse van product A: de ester van het in methylalkohol onoplosbare zuur:

4,924 mG. stof gaven 11,245 mG. CO_2 en 2,07 mG. H_2O .
 4,780 mG. stof gaven 10,925 mG. CO_2 en 2,04 mG. H_2O .
 Gevonden: 62,28 % C, 4,67 % H.; 62,33 % C, 4,74 % H.
 Berekend voor $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$: 62,17 % C, 4,66 % H.;

Analyse van product B: de ester van het in methylalcohol oplosbare zuur:

3,858 mG. stof gaven 10,36 mG. CO_2 en 1,77 mG. H_2O .
 3,309 mG. stof gaven 5,25 mG. AgJ (volgens Zeisel).
 Gevonden: 73,24 % C.; 5,1 % H; 20,9 % OCH_3 .
 Berekend voor $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (waarin twee OCH_3 groepen) 73,5 % C.; 4,76 % H; 21,10 % OCH_3 .

De oxydatieve afbraak van pimanthreen.

A — Oxydatie van pimanthreen tot het chinon.

Deze verloopt geheel op dezelfde wijze als de boven beschreven oxydatie van reteen. 5 gram ruwe koolwaterstof worden in 15 c.c. ijsazijn opgelost en met 10 gram CrO_3 in 56 c.c. ijsazijn geoxydeerd in een zoodanig tempo, dat de temperatuur niet boven 60° stijgt. Na gedurende 24 uren bij kamertemperatuur te hebben gestaan, wordt het uitgekristalliseerde chinon afgefiltreerd, met ijskoude alcohol gewasschen en ge-

droogd. Opbrengst: 2,7 gram = 48 % van de theorie. Uit de moederloog wordt, door de ijsazijn in vacuo te verdampen, nog 0,1 gram gewonnen; dit product is echter minder zuiver en geeft bij de verdere afbraak minder goede resultaten. Het sm.p. van een proefje dat uit alcohol is omgekrystalliseerd, blijkt te zijn: 168° — 169° ; het wordt niet verlaagd door menging met een praeparaat, door Ruzicka en Balas verkregen uit pimanthreen, dat door dehydreeing met zwavel was bereid.

B — Oxydatie van pimanthreenchinon in pyridineoplossing met KMnO_4

5 gram pimanthreenchinon werden in 25 c.c. pyridine onder verwarming opgelost, daarna $12\frac{1}{2}$ c.c. water toegevoegd. Onder voortgezette verwarming werden 30 gram fijngepoederd KMnO_4 in porties van 10 gram erbij gedaan en telkens heftig geschud; onder opschuimen had de oxydatie plaats. Toen dit was afgeloopen, handelde men verder geheel als boven, bij reteenchinon is beschreven.

Het aetherische extract krystalliseerde hier moeilijker na verdamping, dan dat bij reteen verkregen; toch vormden zich na eenige dagen voldoende krystallen om deze, na afzuigen van de dikvloeibare moederloogen en wasschen met koude aceton, met diazomethaan in een methylester te kunnen omzetten.

Deze ester krystalliseerde goed uit warme methyllalkohol, smolt bij 153° — 154° en had volgens de analyse de samenstelling: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8 = \text{C}_{12}\text{H}_6(\text{COOCH}_3)_4$, dus van een diphenyl-tetra-carbonzure-tetra-methylester:

4,641 mG. stof gaven 10,56 mG. CO_2 en 2,00 mG. H_2O .

Gevonden: 62,06 % C; 4,79 % H. Berekend: 62,17 % C.

4,89 % H.

C — Oxydatie van de amorfere rest.

De door wasschen van de genoemde krystallen met aceton ontstane oplossing, tezamen met de moederloog, die ik door directe filtratie had verkregen, werd op het waterbad van aceton bevrijd; 2 gram van de rest hiervan werden met 10 c.c. rookend HNO_3 overgoten en een krystal MnSO_4 toegevoegd, geheel zoo als boven bij reteen beschreven. Er werd een zuurmengsel verkregen, dat, na droging in vacuo boven CaO , werd omgezet in de methylesters met diazomethaan. Ook hier was een vaste naast een vloeibare ester aanwezig, die door wasschen met methylalcohol in de koude van elkaar werden gescheiden. De vaste ester bleek te zijn mellophaanzure of 1, 2, 3, 4-benzol-tetra-carbonzure-tetra-methylester; dit bleek uit analyse en smeltpunt:

4,307 gram stof gaven 8,54 mG. CO_2 en 1,80 mG. H_2O .

Gevonden: 54,10 % C, 4,64 % H.

Berekend voor $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$: 54,18 % C; 4,51 % H.

Het sm.p. was na éénmaal omkrystalliseeren: 130° — 131° , waarna het niet meer veranderde; het vertoonde geen depressie met een praeparaat door Ruzicka en Mingazzini door oxydatie van synthetisch 1-methyl-4-isopropyl-5, 6, 7, 8-tetrahydro-naftaline verkregen.

De vloeibare ester werd, na verdampen van het oplosmiddel in vacuo, verzeept op analoge wijze als bij reteen beschreven. Het verkregen zuur was sterk met verharsingsproducten verontreinigd en was na herhaald omkrystalliseeren niet tot scherp smelten te brengen.

Om meer materiaal te verkrijgen, teneinde de zuivering meer effectief te doen zijn, werd meer pimanthreen (10 gram), op volkomen gelijke wijze als zoo juist beschreven, bewerkt; maar het resultaat was geheel anders.

Het door behandelen met sterk salpeterzuur verkregen zuurmengsel werd weer met diazomethaan veresterd. Het ontstane estermengsel werd nu echter in zijn geheel vast en had een smelttraject van 130° — 135° . Door in de koude met methylalcohol aan te roeren en te filtreeren werd het in een gemakkelijk en een moeilijker oplosbaar deel gescheiden. Door indampen scheidde zich uit het eerstgenoemde hemimellietzure ester af van sm.p. 98° — 99° na eenmaal omkrystalliseeren uit methylalkohol; deze vertoonde geen depressie met de hieronder bij de afbraak van methylpimanthreen beschreven synthetische hemimelliet-ester.

Het moeilijk-oplosbare deel werd ook uit methylalcohol omgekrystalliseerd, had dan een sm.p. van 152° — 153° en bestond uit de ester van onveranderd diphenyl-tetra-carbon-zuur, dat men bij de oxydatie van pimanthreenchinon verkrijgt, met welke ester geen depressie bij menging optrad. De oxydatie met HNO_3 had hier dus slechts voor een gedeelte plaats gehad.

D — Oxydatie van pimanthreen met roodbloedloogzout.

Op volkomen gelijke wijze als bij de oxydatie van reteen beschreven, werd ook het pimanthreen aan de behandeling met kaliumferricyanide onderworpen. Er werd hier echter maar één zuur gewonnen, dat betrekkelijk gemakkelijk in methylalcohol oploste; de met behulp van diazomethaan bereide methylester smolt bij 152° — 153° en gaf bij mengen met de ester uit reteen verkregen geen smeltpuntsverlaging; met behulp van een nieuw mikroskopisch apparaat ¹⁾, dat zeer scherpe waarneming toelaat, werd dit met groote zeker-

¹⁾ Persoonlijke mededeeling van Prof. Dr. L. Ruzicka.

heid vastgesteld. Ook de analyse wees op dezelfde samenstelling $C_{13}H_{14}O_4$:

3,582 mG. stof gaven 9,645 mG. CO_2 en 1,56 mG. H_2O .

3,155 mG. stof gaven 4,98 mG. Ag.J.

Gevonden: 73,53 % C; 4,87 % H; 20,86 % OCH_3 .

Bereiding van methyl-pimanthreen en oxydatieve afbraak daarvan.

A — Reductie van dextro-pimaarzure-methyl-ester volgens Bouveault.

80 gram dextro-pimaarzure ester (via het zilverzout bereid) werden in 100 c.c. absolute alcohol opgelost; 120 gram natrium, in groote stukken gesneden, zoo snel toegevoegd, dat de vloeistof door de reactiewarmte op kooktemperatuur bleef. Terzelfder tijd werden 1500 c.c. absolute alcohol, die tweemaal over ongebluschte kalk waren gedestilleerd, in porties van 100 c.c. erbij gedaan.

Het reactiemengsel werd toen in een oliebad van $130^\circ C$. verwarmd tot alles was opgelost. Men liet een weinig afkoelen, voegde dan voorzichtig water toe en kookte daarmee 3 uren aan een terugvloeiakoeler, om de niet-gereduceerde ester te verzeepen. Vervolgens werd de alcohol met waterdamp afgedestilleerd; het residu werd na afkoeling in aether opgenomen, uitgeschud met 5 % KOH-opl., gedroogd op watervrij natriumsulfaat, de aether afgedampt, en de rest in hoogvacuum gedestilleerd: kookpunt 175° — 176° bij 1 mM. druk. Opbrengst 53 gram = 73 % van de theorie. Het dextro-pimarol wordt bij afkoeling vast. Gebruikte men voor deze reactie ester, die met alcoholisch zwavelzuur was bereid, dan werd een minder goede opbrengst verkregen, wisselend tusschen 40 en 50 %, terwijl de alcohol niet vast werd, dus blijkbaar minder zuiver was.

B — Omzetting van dextro-pimarol in methyl-dextro-pimarine.

53 gram dextro-pimarol werden in 450 c.c. petroleumaether van kookpunt 40° — 60° , die op natrium was gedroogd, opgelost en met 53 gram PCl_5 onder ijskoeling behandeld. Toen de heftige reactie was afgelopen werd nog eenige uren op het waterbad gekookt tot de zoutzuurontwikkeling ophield. Men goot uit op ijs, extraheerde met aether, waschte de aetherische oplossing met 5 % NaOH opl., waardoor zoowel zoutzuur als zeepachtige phosphorverbindingen werden verwijderd, tot hierin niets meer werd opgenomen, droogde op watervrij natriumsulfaat en verdampte het oplosmiddel. Het reactieproduct werd eenige tijd in vacuo op 150° verwarmd, daarna met 45 gram chinoline gedurende $1\frac{1}{2}$ uur op 250° — 260° in een oliebad. Na afkoeling goot men de donkerbruine massa uit in water, voegde aether toe, waschte met 10 % HCl uit om het chinoline te verwijderen en droogde op Na_2SO_4 . Door afdampen van de aether en destillatie van de rest bij zeer lage druk verkreeg ik 32 gram methyl-dextro-pimarine, dat bij 150° — 152° onder een druk van 0,6 mM. kookte; om het geheel chloorvrij te krijgen, werd het nog eens over natrium gedestilleerd; opbrengst aan gezuiverd product: 30 gr. = 69 % van de theorie.

C — Dehydroëering van methyl-dextro-pimarine tot methyl-pimanthreen.

30 gram methyl-dextro-pimarine werden met 45 gram in vacuo gedroogd poedervormig seleen verhit gedurende 4 ertmalen in een metaalbad op 280° — 340° . Het opwerken had geheel op dezelfde wijze plaats als boven bij de dehydroëering van dextro-pimaarzuur is beschreven, met dien verstande echter, dat het geredificeerde product niet over het pikraat

werd gezuiverd; de fractie met een kookpunt van 175° — 180° , die bij afkoeling gedeeltelijk krystalliseerde, gebruikte ik onmiddellijk voor de afbraak.

D — Oxydatie van methylpimanthreen tot het chinon en verdere oxydatie daarvan.

Deze werd op volkomen dezelfde manier uitgevoerd als boven reeds bij het onderzoek van pimanthreen is beschreven; door de mindere zuiverheid krystalliseerde het chinon niet direct uit de oxydatieoplossing uit; ik verkreeg het door aan deze, onder sterke afkoeling in ijs en zout, water toe te voegen; het sloeg dan neer als een bruinrood poeder, dat direct verder verwerkt kon worden; een proefje uit alcohol omgekrystalliseerd had een sm.p. van 154° in overeenstemming met de literatuur, terwijl het ook geen depressie gaf met een praeparaat, verkregen door oxydatie van methylpimanthreen, dat door dehydreeing met zwavel was bereid.

Het chinon werd op de bekende wijze met KMnO_4 in waterige pyridine-oplossing geoxydeerd. Daar het verkregen product geen neiging tot krystallisatie vertoonde, ook niet na eenige tijd staan, oxydeerde ik het als zoodanig met sterk salpeterzuur verder, zooals ook reeds bij reteen en bij pimanthreen is beschreven.

Ook hier ontstond na de verestering met diazomethaan een mengsel van een vaste en een vloeibare ester, die door waschen met methyl-alcohol van elkaar werden gescheiden. De vaste ester smolt na tweemaal omkrystalliseeren scherp bij 147° — 148° en gaf met een ester, op overeenkomstige wijze uit methylreteen, dat door eenzelfde serie reacties uit abiëtinezuur was bereid, verkregen, geen depressie, wel daarentegen met benzolpentacarbonzure penta-methylester van sm.p. 142° .

De moederloog, die de aanvankelijk niet-krystalliseerende bestanddeelen bevatte, scheidde na eenige tijd toch krystallen af, die na tweemaal te zijn omgekrystalliseerd bij 98° smolten. De analyse gaf het volgende:

6,020 mG. stof gaven 2,689 mG. H_2O en 12,580 mG CO_2 .

Gevonden 57 % C; 4,96 % H.

Berekend voor $C_{12}H_{12}O_6$: 57,1 % C, 4,8 % H.

De analyse van het andere oxydatieproduct was bij het ter perse gaan van dit gedeelte nog niet in mijn bezit.

(Zie Aanhangsel.)

Dit resultaat, in verband met het smeltpunt, wees op de aanwezigheid van hemimellietzure trimethylester en om dit afdoende te bewijzen werd deze door oxydatie van acenafteen gemaakt ¹⁾.

Inderdaad bleek, na menging, het omgekrystalliseerde synthetische product, dat zelf bij 97° smolt, geen depressie met bovenvermelde geanalyseerde stof te geven.

Oxydatie van dextro-pimaarzuur met $KMnO_4$ (2 at.O) ²⁾³⁾

50 gram dextro-pimaarzuur worden in 1700 c.c. kokende 0.1 N. KOH opgelost en de oplossing daarna in 25 L. water uitgegoten. Bij kamertemperatuur laat men onder mechanisch roeren een opl. van 38 gram fijngepoederd $KMnO_4$ in 1600 c.c. H_2O in den loop van 50 uren bijdruppelen. Dan laat men het neerslag van MnO_2 bezinken, filtreert over een

¹⁾ Hiervoor maakte ik gebruik van een combinatie van twee voorschriften van Graebe c.s. zie: Ber. **25**, p. 653 (1892) en Ann. **290**, p. 218 (1896).

²⁾ Ann. **460**, p. 2023 (1928).

³⁾ Mede bewerkt door Dr. J. R. Hosking te Zürich.

laag, bestaande uit flanel en filtreerpapier, waardoor het bruinsteen goed wordt tegengehouden, op een kleine rest na, die colloidaal is opgelost en zich bij het nu volgende indampen der oplossing tot een volume van ± 4 L., afscheidt en door filtratie wordt verwijderd.

2 van dergelijke porties worden tezamen met CO_2 behandeld gedurende 10 uren en het neerslag afgefiltreerd. Daarna leidt men nog eenige uren CO_2 in, tot hierdoor niets meer wordt afgescheiden. Het aldus verkregen praecipitaat loste ik in methylalcohol op; ook na langen tijd staan worden slechts weinig krystallen gevormd, die bovendien uit onveranderd dextro-pimaarzuur bestaan. Alle producten, krystallen van onveranderd zuur, zoowel als amorge stof, die op deze wijze worden verkregen uit een kilo dextro-pimaarzuur, heb ik met KMnO_4 (in een hoeveelheid met 24 atomen O overeenkomende) verder geoxydeerd (zie beneden).

Het filtraat van de CO_2 -behandeling wordt met verdund azijnzuur aangezuurd tot geen neerslag meer ontstaat, waarbij een dik wit vlokkelig praecipitaat wordt gevormd dat, na filtratie en droging, gemakkelijk uit methylalcohol krystalliseert. Ook uit de moederloogen, waaruit door langzaam verdampen aan de lucht aanvankelijk olieachtige stoffen neerslaan, kan men, door deze eenige tijd te laten staan, nog krystallen winnen. De gezamenlijke krystallijne en half-krystallijne stoffen worden met koude methylalcohol gewasschen en tenslotte uit hetzelfde oplosmiddel omgekrystalliseerd. Het aldus verkregen zuur smelt vrij scherp bij 223° — 224° welk smeltpunt niet verandert bij menging met een praeparaat door Ruzicka en Balas op overeenkomstige wijze verkregen. Opbrengst: 100 gram uit 1 Kilo d-pimaarzuur.

2 — Oxydatie van dioxy-d-pimaarzuur met CrO_3 .

3 gram dioxy-zuur van sm.p. 224° worden in 20 c.c. ijsazijn gesuspenderd, die over chroomzuur was gedestilleerd om sporen reduceerende stoffen te verwijderen. Met de voor 2 atomen actieve O berekende hoeveelheid CrO_3 (1,2 gram) wordt geoxydeerd, waarbij op 50° — 60° moet worden verwarmd om de reactie te doen beginnen; na een half uur is deze afgelopen en de vloeistof zuiver smaragdgroen gekleurd. Bij afkoeling krystalliseert reeds een gedeelte uit; de rest van het reactieproduct wordt gewonnen door te verdunnen met water. Na afzuigen, wasschen en drogen heeft men een licht mikrokrystallijn poeder, dat door verontreiniging met complexe chroomverbindingen lichtgroen is gekleurd. Die groene kleur wordt verwijderd door onder zachte verwarming in overmaat 10 % loog op te lossen, waarbij onoplosbaar Cr_2O_3 achterblijft. Men wast dit uit, en slaat uit de filtraten het gezuiverde zuur met verdund azijnzuur neer, als witte vlokken. Deze krystalliseeren goed uit methylalcohol in naaldjes; het smeltpunt ligt bij 246° — 248° onder ontleding en bruinkleuring. Eenmaal gelukte het, het sm.p. door herhaalde krystallisaties tot 263° op te voeren. Geprobeerd werd deze stof in eventueele componenten te scheiden door gefractioneerde praecipitatie; daartoe werd zij in de berekende hoeveelheid loog opgelost, CO_2 ingeleid, waardoor niets werd neergeslagen, daarna werd ijsazijn toegevoegd waarop weer het witte vlokige p.p. ontstond, tenslotte met HCl , waardoor wederom geen neerslag ontstond. Men heeft dus, als het niet homogeen is, met een product te doen, dat uit een mengsel van zeer nauw verwante zuren bestaat, die geen noemenswaard verschil in sterkte vertoonen.

De analyse gaf aanvankelijk niet goed met een formule overeenstemmende resultaten:

4,779 mG. stof gaven 12,485 mG. CO_2 en 3,78 mG. H_2O .
 5,143 mG. stof gaven 13,420 mG. CO_2 en 4,12 mG. H_2O .
 Gevonden: 71,29, 71,19 % C; 8,85, 8,97 % H.
 Berekend voor $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$: 71,81 % C en 9,05 % H.

Een herhaalde analyse van hetzelfde praeparaat gaf de volgende uitkomst:

3,438 mG. stof gaven 9,015 mG. CO_2 en 2,705 mG. H_2O .
 3,330 mG. stof gaven 8,73 mG. CO_2 en 2,62 mG. H_2O .
 Gevonden: 71,50 % C, 8,80 % H; 71,51 % C, 8,80 % H.

Bij andere proeven werd met andere hoeveelheden CrO_3 gewerkt, corresponderende met 1, 4, 6 atomen werkzame zuurstof, waarbij evenwel hetzelfde product gevormd werd, blijkens smp. en mengproef; alleen de opbrengst verminderde door vorming van harsachtige nevenproducten.

Het boven vermelde praeparaat met smp. 263° gaf dezelfde analyse als het lager-smeltende:

4,078 mG. stof gaven 10,70 mG. CO_2 en 3,21 mG. H_2O .
 4,113 mG. stof gaven 10,82 mG. CO_2 en 3,26 mG. H_2O .
 Gevonden: 71,56 en 71,75 % C; 8,81 en 8,87 % H.
 Berekend: zie boven.

Daar geen zekerheid omtrent de samenstelling van het oxydatieproduct was verkregen, werd de proef nog eens herhaald met grootere hoeveelheden materiaal.

25 gram stof op bovengenoemde wijze verkregen, werden in methylalcohol opgelost, met KOH-opl. geneutraliseerd, water eraan toegevoegd en tenslotte de alcohol met waterdamp afgeblazen. De rest werd met water op $1\frac{1}{2}$ L. verdund, met CO_2 verzadigd, waarbij 3,5 gram neerslag ontstond gefiltreerd en het filtraat met HCl aangezuurd, nadat gecontroleerd was, dat met koolzuur geen neerslag meer werd ge-

vormd. Hetgeen met zoutzuur werd neergeslagen, werd op deze wijze nog tweemaal behandeld, waarbij echter door CO_2 niets meer werd afgescheiden. Het product werd nu uit een mengsel van methyl- en aethylalcohol en water omgekrystalliseerd, waarna het onder gasontwikkeling bij $251^\circ\text{--}253^\circ$ smolt. Vervolgens werd het nog eenmaal uit hetzelfde mengsel, daarna tweemaal uit waterige aceton en eindelijk uit waterige methylalcohol omgekrystalliseerd, waarna een smeltpunt van $262^\circ\text{--}263^\circ$, onder gasontwikkeling, werd bereikt, dat dan verder niet meer veranderde.

Analyse gaf het volgende resultaat:

3,768 mG. stof gaven 9,82 mG. CO_2 en 3,00 mG. H_2O .

3,936 mG. stof gaven 10,27 mG. CO_2 en 3,17 mG. H_2O .

Bij de titratie verbruikten:

8,532 mG. stof 5,088 c.c. 0,01 N NaOH.

8,992 mG. stof 5,472 c.c. 0,01 N NaOH.

Gevonden: 71,08; 71,16 % C.; 8,85; 8,95 % H.

Aequivalent-gewicht, als het zuur tweebasisch is: 168; 164.

Berekend: voor $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$: 71,2 % C; 8,7 % H. Aeq.-gew.: 160;

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$: 71,8 % C.; 9,0 % H. Aeq.-gew. 167 (2-bas.)

Deze resultaten wijken van die met de eerste proef op kleine schaal, niet veel af, zeer waarschijnlijk heeft men, trots alle scheidingsoperaties, nog steeds een mengsel.

3 — Oxydatie van dextro-pimaarzuur met KMnO_4 (4 en 6 atomen actieve zuurstof).

Op geheel analoge wijze als zooeven voor de oxydatie met 2 atomen O is beschreven, werd dextro-pimaarzuur met 4 en met 6 atomen actieve O geoxydeerd door KMnO_4 in alkalisch milieu. De hoeveelheid stof, door CO_2 neergeslagen, nam dan af, die, resp. met ijsazijn en zoutzuur verkregen, namen toe; deze krystalliseerden echter veel moeilijker dan bij gebruik van slechts 2 at. O.

Eenmaal werden ongeveer 6 gram krystallen geïsoleerd en op overeenkomstige wijze als boven bij de tweede proef beschreven, behandeld. Het smeltpunt, dat aanvankelijk 226° — 227° bedroeg, kon door herhaalde krystallisaties tot 233° — 234° (onscherp, onder sterke voorafgaande sintering en gasontwikkeling), worden opgevoerd, waarna het niet meer veranderde.

Analyses:

4,239 mG. stof gaven 11,045 mG. CO_2 en 3,41 mG. H_2O .

3,630 mG. stof gaven 9,45 mG. CO_2 en 2,86 mG. H_2O .

Titraties:

12,010 mG. stof verbruikten 6,497 c.c. 0,01 N. NaOH.

8,795 mG. stof verbruikten 4,614 c.c. 0,01 N NaOH.

Gevonden: 71,06 % C; 71,00 % C; 8,94 % H, 8,75 % H.

Aeq. gew. 185, 190.

Wij hebben hier dus weer met een soortgelijk mengsel te maken van ongeveer gelijke elementair-samenstelling, maar van eenigszins hooger equivalentgewicht.

De oxydatie van dextro-pimaarzuur met salpeterzuur.

20 gram dextro-pimaarzuur werden met 100 c.c. HNO_3 ($d = 1,18$) 20 uren gekookt in een rondkolf met aangesmolten koelerbuis, daarna werden 100 c.c. HNO_3 ($d = 1,4$) erbij gedaan en het koken 20 uren voortgezet, waarna tenslotte 75 c.c. rookend HNO_3 ($d = 1,52$) in eenige porties werden toegevoegd, terwijl in het geheel nog 40 uren werd gekookt. Men liet afkoelen, spoelde de inhoud van de kolf in een porseleinen schaal en dampte op het waterbad met salpeterzuur zoover mogelijk af, dan voegde men herhaalde malen opnieuw water toe en dampte telkens af, om dit zuur zoo goed mogelijk te verwijderen. Een bruin gekleurde strooperige massa werd verkregen, die na eenige tijd staan gedeeltelijk krystalli-

seerde. Wasschen met weinig koude aceton en tweemaal omkrystalliseeren uit dit oplosmiddel leverde witte krystallen van smp. 225° — 226° , die bij menging met trimellietzuur (smp. 228°) depressie gaven.

Analyse:

4,810 mG. stof gaven 9,540 mG. CO_2 en 2,84 mG. H_2O .

4,805 mG. stof gaven 9,500 mG. CO_2 en 2,91 mG. H_2O .

Gevonden: 54,09 % C, 53,92 % C; 6,61 %, 6,78 % H.

Berekend voor een formule $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$: 54,10 % C; 6,56 % H.

De amorfe moederloogen heb ik, voor een nader onderzoek, via het zilverzout veresterd op de gewone wijze. Verkregen werden 10 gram ester, die ik daarna aan een gefractioneerde destillatie (druk: 0,3 mM.). onderwierp.

fractie 1: k.p. tot 140° : 1,3 gram.

„ 2: k.p. 140° — 170° : 1,9 gram.

„ 3: k.p. boven 170° : 2 gram.

rest: ondestilleerbaar.

De beide hoog-kokende fracties werden met sterk zoutzuur (s.g.: 1,18) in een toegesmolten glazen buis verhit, na bekoeling de buis geopend, de inhoud met water in een schaal gespoeld, tot droog verdampt op een waterbad en de zwart gekleurde rest gewasschen met en omgekrystalliseerd uit verdunde alkohol, een kleine hoeveelheid krystallen werd verkregen, die met de boven beschrevene geen smeltpuntsverlaging gaven.

Later werden 120 gram d-pimaarzuur op deze wijze geoxydeerd, hetgeen 10 gram krystallen en 70 gram amorfe producten opleverde. Deze laatste werden met 900 c.c. methylalcohol en 90 gram (50 c.c.) sterk zwavelzuur gedurende 3 dagen gekookt om ze te veresteren. Na bekoeling werd het halve volume methylalcohol bij kamertemperatuur in vacuo afgedampt en de rest in een L. water uitgegoten, waardoor een

gele olie werd neergeslagen; deze werd in aether opgenomen, ter verwijdering van de methylalcohol met veel water gewaschen en tenslotte door herhaald uitschudden met 10 % KOH opl. in zure en neutrale bestanddeelen gescheiden. De zure producten werden met verdund HCl weer vrij gemaakt, en na opnemen in aether en drogen van de oplossing, op de gewone wijze in het zilverzout omgezet.

De waterige laag, die na de eerste extractie met aether achterblijft, werd, na te zijn verzadigd met keukenzout, in een extractie-apparaat met aether geextraheerd, en het geringe extract bij het zure deel der eerste verestering gevoegd.

In totaal was het resultaat 37 gram neutrale en 29 gram zure producten; de tweede verestering via het Ag-zout leverde nog 10 gram neutrale stof, zoodat hiervan 47 gram werd verkregen. Het onomgezette zilverzout bleek niet te veresteren evenals in het overeenkomstige geval bij de oxydatie met 24 atomen O (zie beneden).

De neutrale estermassa werd nu gefractionneerd gedestilleerd; de volgende fracties werden opgevangen:

voorloop: k.p. 60° — 100° , 3 gram.

fractie 1: „ 100° — 160° , 7 „

„ 2: „ 160° — 200° , 10 „

Rest: kookt onder ontleding boven 200° ; 27 gram. Het destillaat werd opnieuw gefractionneerd en daarbij het volgende verkregen:

fractie 1: k.p. 100° — 115° , 2,8 gram.

„ 2: „ 115° — 120° , 2,7 „

„ 3: „ 120° — 135° , 3,5 „

„ 4: „ 135° — 150° , 4 „

„ 5: „ 150° — 160° , 2,8 „

„ 6: „ 160° — 180° , 2,5 „

Het eerst heb ik de hooger kokende fracties 3, 4, 5 onderzocht, daar deze waarschijnlijk de belangrijkste oxydatie-producten zullen bevatten, evenals in het geval van abiëtin-zuur. De fracties werden daartoe verzeept en wel fractie 3 met zoutzuur, de overige met loog, aangezien de eerste manier verharsing veroorzaakte.

Bij de alkalische verzeeping verhitte ik iedere fractie afzonderlijk met 25 % KOH-opl. in waterig-methylalcoholisch milieu 12 uren op een waterbad. Uit de alkalische opl. werd de alcohol door destillatie met waterdamp verwijderd, de opl. aangezuurd, verzadigd met keukenzout en in een extractie-apparaat met aether geextraheerd, tot deze niets meer opnam. De aetherextracten geven na verdamping een bruine dikvloeibare rest, die na lang staan eenige krystallen afscheidt; deze werden van de aanklevende moederloog bevrijd door wasschen met koude methylalcohol of aceton en smolten bij 195° — 197° , zoowel die uit de 4e als uit de 5e fractie; verder omkrystalliseeren leidt niet tot een scherp smeltpunt. De met behulp van diazomethaan bereide ester krystalliseert niet.

Uit fractie 2 scheidden zich na anderhalf jaar staan groote doorzichtige krystallen af, welke langs mechanischen weg van de vloeibare moederloog werden gescheiden, afgeperst tusschen filtreerpapier en omgekrystalliseerd uit ligroïne (kookpunt 40° — 60°). Zij smolten dan bij 72° en gaven geen depressie met de bovenvermelde ester van hetzelfde smeltpunt.

Partieele verestering van het krystallijne product verkregen uit dextro-pimaarzuur door oxydatie met salpeterzuur.

10 gram van de stof werden met 300 c.c. 4,5 % methylalcoholisch HCl 4 uren lang gekookt. Na bekoeling werd on-

geveer de helft van de alcohol afgedestilleerd in vacuo bij kamertemperatuur. De rest werd in veel water uitgegoten, met NaCl verzadigd, uitgeschud met aether, de aetherische oplossing eerst met water, vervolgens, om zuur en neutraal van elkaar te scheiden, met een sterke soda-oplossing behandeld en op watervrij Na_2SO_4 gedroogd. Na afdampen van de aether verkrijgt men zoo 2,8 gram neutrale ester; de soda-opl. werd aangezuurd en na verzadigen met keukenzout, met aether geextraheerd. 8,1 gram van dit zure product werden opnieuw met 300 c.c. 4,5 % methylalcoholisch zoutzuur gekookt gedurende 4 uren en op dezelfde wijze opgewerkt. Hieruit werd 0,8 gram neutraal en 6,7 gram zuur verkregen. Deze werden toen nogmaals aan dezelfde behandeling onderworpen met 250 c.c. 4 % HCl; dit leverde 0,7 gram neutraal en 6,1 gram zuur op; in het geheel dus 4,3 gram neutrale en 6,1 gram zure stoffen. Deze laatste werden na een jaar staan gedeeltelijk vast, terwijl de neutrale producten ook na zoo lange tijd staan, niet krystalliseerden.

Beide zoo verkregen fracties werden ter volledige verestering met diazomethaan in absoluut-aetherische oplossing behandeld tot de stikstofontwikkeling ophield. De oorspronkelijk zure fractie werd na verdampen van de aether geheel vast, terwijl het neutrale deel vloeibaar bleef. De vaste stof, smolt na omkrystalliseeren uit petroleumaether (k.p. 40° — 60°) scherp bij 72° — 73° en gaf geen depressie met een ester door Ruzicka en medewerkers uit abiëtinezuur verkregen door oxydatie met KMnO_4 in alkalische oplossing. De vloeibare ester werd tweemaal bij zeer lage druk gedestilleerd; zij kookte scherp bij 149° — 150° (0,3 mM.). Van beide stoffen werd een analyse gedaan:

A. Vaste ester.

4,451 mG. stof gaven 9,605 mG. CO_2 en 3,13 mG. H_2O .

Gevonden: 58,85 % C; 7,81 % H.

B. Vloeibare ester.

4,272 mG. stof gaven 9,00 mG. CO_2 en 3,00 mG. H_2O .

Gevonden: 57,44 % C; 7,80 % H.

Berekend voor $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$: 58,74 % C, 7,69 % H.

voor $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$: 57,35 % C; 7,35 % H.

Oxydatie van dextropimaarzuur met KMnO_4 (24 at. O.¹⁾)

Hiervoor werden de amorfie producten, verkregen bij de oxydatie van dextro-pimaarzuur met 2 at O gebruikt. In een bak van 120 L. inhoud brengt men 80 L. water, voegt dan een kokende oplossing van 400 gram stof in 16 L. KOH opl., die $7\frac{1}{2}$ gram per L. bevat, toe. Onder voortdurend mechanisch roeren en verwarmen op 40° druppelt men een warm-verzadigde oplossing van 2400 gram KMnO_4 erbij, terwijl men het verdampende water van tijd tot tijd aanvult. De oxydatie duurt in totaal 3 à 4 weken. Wanneer de kleur van het permanganaat geheel is verdwenen, damppt men op de vrije vlam in tot het volume ongeveer 20 L. is geworden, filtreert van het afgescheiden bruinsteen af, damppt daarna op het waterbad verder in tot een volume van 10 L., zuurt aan, zoo noodig na voorafgaande filtratie, en extraheert de vloeistof in een roer-extractie-apparaat volgens Dr. Pfeiffer²⁾, met aether tot deze niets meer opneemt.

Men destilleert de aether voorzichtig in vacuo af, en ver-

¹⁾ Zie analoge oxydatie van abiëtimezuur, *Helv. Chim. Acta* 8, 645 (1925).

²⁾ voor een beschrijving van dit apparaat, zie Diss. Koolhaas, p. 133. Utrecht (1928).

krijgt zoo een dikvloeibare rest, die na eenigen tijd staan gedeeltelijk krystalliseert en sterk naar azijnzuur riekt. Om dit zuur te karakteriseeren, werd deze massa met waterdamp gedestilleerd, waarbij ik de ontvanger in ijs koelde om het vluchtige zuur zoo quantitatief mogelijk op te vangen.

Het destillaat werd met aether geextraheerd; het extract op natriumsulfaat gedroogd en daarna het oplosmiddel in vacuo bij gewone temperatuur afgedampt. De rest werd met overmaat thionylchloride in petroleumaether-oplossing behandeld bij -10°C. ; als de eerste heftige reactie is afgelopen verwarmt men op kamertemperatuur, dan zacht op een waterbad, tot de HCl-ontwikkeling is afgelopen. Dan koelt men weer af op -10° en voegt een kleine overmaat versch gedestilleerde aniline toe, waardoor de massa vast wordt. Zij wordt in aether opgenomen, ter verwijdering van de overmaat aniline met verdund zoutzuur geschud, dan gedurende 48 uren op een schudmachine met 8 % HCl behandeld, om het gevormde thionylchloride te ontleden.

Nu wordt de aetherische opl. met soda gewasschen tot neutraal, gedroogd en ingedampt. Er blijft een vaste stof achter, die men uit warm water of verdunde alcohol omkrystalliseert tot constant smeltpunt. Dit bedraagt 112° en wordt niet verlaagd door menging met een laboratoriumpraeparaat van smp. 113° . Een analyse hiervan heb ik door gebrek aan tijd niet kunnen maken.

De met waterdamp niet-vluchtige zuren worden weer geextraheerd, het extract gedroogd en de aether verdampt. Ook nu krystalliseert het residu gedeeltelijk na eenige tijd staan; de krystallen worden door wasschen met koude aceton van de aanklevende moederloog bevrijd, hieruit omgekrystalliseerd hebben ze een sm.p. van 208° , dat niet meer verandert.

Analyses hiervan:

5,025 mG. stof gaven 10,175 mG. CO_2 en 3,04 mG. H_2O .

4,939 mG. stof gaven 10,010 mG. CO_2 en 2,94 mG. H_2O .

Gevonden: 55,33 % C, 6,78 % H; 55,31 % C, 6,66 % H.

Berekend voor $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$: 55,77 % C, 7,07 % H.

Later werden de analyses herhaald met het volgende resultaat:

3,581 mG. stof gaven 7,14 mG. CO_2 en 2,14 mG. H_2O .

3,627 mG. stof gaven 7,24 mG. CO_2 en 2,16 mG. H_2O .

Gevonden: 54,38 % C, 6,70 % H; 54,44 % C, 6,68 % H.

Berekend voor $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$: 54,11 % C, 5,59 % H.

Deze laatste waarden komen overeen met een bruto-formule, waarmee ook de analyse-cijfers van het anhydride overeenstemmen (zie hieronder). De niet-krystalliseerende deelen werden op dezelfde wijze als bij de oxydatie met salpeterzuur beschreven, veresterd, eerst met methylalcoholisch zwavelzuur, daarna via het zilverzout.

In totaal werd zoo een hoeveelheid van 50 gram ester verkregen, welke bij 0,8 mM. gefractionneerd werden gedestilleerd. De volgende fracties werden opgevangen:

fractie 1: k.p. 100° — 120° , 3,9 gram.

„ 2: „ 120° — 150° , 7,2 „

„ 3: „ 150° — 170° , 11 „

„ 4: „ 170° — 200° , 13 „

„ 5: „ boven 200° , 5,1 „

Niet-destilleerbare rest: 10 „

Deze fracties werden nogmaals gedestilleerd en bij dezelfde druk als volgt opgevangen:

fractie 1: k.p. 100° — 115° , 3,4 gram.

„ 2: „ 115° — 130° , 3,1 „

„ 3: „ 130° — 140° , 7 „

„ 4: „ 140° — 150° , 6 „

„ 5: „ 150° — 165° , 8,5 „

„ 6: „ boven 165° , 7 „

rest: niet te destilleeren.

De fracties 3, 4 en 5 werden, op dezelfde manier als boven bij de oxydatie met salpeterzuur beschreven, verzeept met alkali en na opwerken geextraheerd. Fractie 4 leverde daarbij in het geheel geen krystallen, uit de beide andere werd 0,5 gram ervan geïsoleerd, en wel in hoofdzaak uit fractie 5. Deze krystallen smolten bij 195° — 200° ; door omkrystalliseeren was hieruit geen scherp smeltend praeparaat te isoleren. Daarom werd op de gewone wijze met diazomethaan de ester daaruit bereid, die na eenigen tijd staan gedeeltelijk krystalliseerde. De krystallen bleken identiek te zijn met die, bij de verestering van het reeds beschreven krystallijne oxydatiezuur verkregen. De verontreiniging met zuren die vloeibare esters gaven, was alleen grooter.

Om ook iets te weten te komen omtrent de samenstelling van de lagere fracties werd fractie 2 verzeept. Ook hier krystalliseerde het verzeepingsproduct na eenige tijd staan gedeeltelijk. De stof smolt, na op de gewone manier van de amorfe moederloog te zijn gescheiden bij 147° — 149° onder gasontwikkeling. Na omkrystalliseeren uit benzol was het smeltpunt 160° gevonden. Laat men, na afloop van de gasontwikkeling, bekoelen, dan stolt de smelt opnieuw duidelijk krystallijn en heeft dan een smeltpunt van 100° — 102° . De hoeveelheid, die ik tot mijn beschikking had, was evenwel te gering, om deze reacties nauwkeuriger na te gaan of om een analyse te maken.

Bereiding van het anhydride van het krystallijne zuur uit de oxydatie van dextro-pimaarzuur met 24 atomen O.¹⁾

0,2 gram van dit zuur (s.p.: 208°) werden met overmaat acetyl-chloride gekookt tot alles in oplossing was gegaan. Het acetyl-chloride werd toen in vacuo afgedampt, daarna droge benzol toegevoegd en weer in vacuo afgedestilleerd, om de laatste sporen te verwijderen. Het reactieproduct nam ik in weinig benzol op, en liet aan de lucht het oplosmiddel langzaam verdampen; hierbij krystalliseerde de stof geheel uit. Bij het omkrystalliseeren bleef een deel onopgelost; dit had een smeltpunt van 213° en bestond uit onveranderd zuur; bovendien krystalliseerde er bij afkoeling der benzolische oplossing een stof met sm.p. 188°—190° uit, die ook grootendeels onveranderd uitgangsmateriaal bevatte; beide fracties werden tezamen nogmaals met acetylchloride op de beschreven wijze behandeld.

Bij de afgekoelde en gefiltreerde benzolische oplossing voegde ik cyclohexaan, waardoor een bij 105° smeltend anhydride werd neergeslagen, dat na nog eenmaal te zijn omgekrystalliseerd, bij 103° smolt.

Analyse van deze stof:

5,085 mG. stof gaven 10.905 mG. CO₂ en 2,72 mG. H₂O.

4,846 mG. stof gaven 10,400 mG. CO₂ en 2,61 mG. H₂O.

Gevonden: 58,53, 58,53 % C; 5,99, 6,02 % H.

Berekend: voor C₁₁H₁₄O₅: 58,38 % C, 6,24 % H.

voor C₁₂H₁₆O₅: 59,98 % C, 6,70 % H.

De samenstelling van dit anhydride wijst dus op een drie-

¹⁾ Bewerkt door Dr. C. F. Seidel.

basisch zuur met 11 C-atomen, terwijl de analyses van het zuur zelf waarden tusschen die voor 11 en 12 C-atomen gaven. Om meer zekerheid te verkrijgen omtrent de samenstelling van het oxydatieprodukt werden ook de methylesters bereid en geanalyseerd.

Partieele verestering van het krystallijne oxydatieproduct van dextropimaarzuur met KMnO_4 (24 at. O).

Op dezelfde manier als boven bij het zuur door de oxydatie met salpeterzuur verkregen is beschreven, werd ook bij deze stof getracht door partieele verestering in componenten te scheiden en met hetzelfde resultaat: er ontstond een vloeibare naast een vaste ester, welke laatste identiek was volgens sm. p. en mengproef met de stof uit dextropimaarzuur met salpeterzuur ontstaan.

Bij het ter perse gaan van dit proefschrift was de analyse nog niet in mijn bezit.

Poging om het zuur uit de KMnO_4 -oxydatie te isomeriseren.

Daar evenals bij abiëtinezuur door de verschillende oxydatiemethoden nauw verwante zuren waren ontstaan, en het bij laatstgenoemd zuur mogelijk gebleken was deze door behandeling met sterk zoutzuur in elkaar om te zetten, werd dit ook hier beproefd.

0,2 gram zuur van sm.p. 210° werden daartoe in een kolfje met aangesmolten koelerbuis 6 uren met 5 c.c. sterk HCl (s.g.: 1,19) verhit. Na afloop werd de inhoud der kolf uitgespoeld in een schaal en tot droog verdampt. De eenigszins grijs gekleurde krystallen smolten bij ongeveer 190° , welk sm.p. door omkrystalliseeren werd verhoogd tot 200° — 202° , waarna het echter nog niet scherp was. Met diazomethaan werd de ester gemaakt, die in het geheel niet krystalliseerde. Er had

dus wel een inwerking plaats gehad; evenwel niet de isomerisatie tot het oxydatieproduct, verkregen met salpeterzuur.

Ozonisatie van dextro-pimaarzuur.

30 gram dextro-pimaarzuur werden opgelost in 1 L. ijsazijn, die te voren over CrO_3 gedestilleerd was, ter verwijdering van sporen reduceerende stoffen. In 3 porties, elk 10 gram bevattende, heb ik deze oplossing bij gewone temperatuur met een stroom geozoniseerde zuurstof behandeld. Daarna werd in een oliebad voorzichtig tot 110° verwarmd en gedurende 1 uur bij die temperatuur gelaten. Dan leidde ik nog eens 20 uren ozon door en ontleedde het ozonide op dezelfde wijze. De ijsazijn werd in vacuo bij 40° afgedestilleerd en het residu, door behandeling met warm water gescheiden in een oplosbaar en een niet-oplosbaar deel.

Dit laatste werd niet verder onderzocht; het eerste bevrijdde ik, door herhaalde malen toevoegen van water en in vacuo verdampen daarvan, zoo goed mogelijk van ijsazijn. Daarna werd het residu door titratie met 10 % loog geneutraliseerd, met de berekende hoeveelheid AgNO_3 in het Ag-zout omgezet, en dit, na droging op de gewone manier, met methylijodide veresterd. Een tweede portie van 30 gram heb ik op gelijke wijze behandeld en de in water oplosbare deelen bij elkaar gevoegd. Uit 60 gram werden zoo 41,6 gram oplosbare en 20,8 gram onoplosbare stoffen verkregen; de eerste verbruikten 118 c.c. 10 % NaOH opl. en gaven 60 gram droog Ag-zout, terwijl was berekend 72,4 gram.

Ik vermoedde daarom, dat het Ag-zout in water oplosbaar zou zijn; het zilver heb ik toen door H_2S uit het filtraat van de bereiding neergeslagen; na weggoken van de overmaat H_2S werd gefiltreerd, aangezuurd, en in een extractieapparaat geëxtraheerd, waardoor een kleine hoeveelheid zure producten werd

verkregen, die ik bij de zure deelen van de verestering voegde.

60 gram zilverzout kookte ik met 45 gram CH_3J (10 % overmaat boven de theoretische hoeveelheid) in 100 c.c. absolute aether 10 uren lang. Na opwerken op de gewone wijze en scheiden in zure en neutrale bestanddeelen werd van de eerste 13 gram en van de tweede 17,1 gram verkregen, zoodat een groot deel van het Ag-zout zich niet had omgezet. Nogmaals koken met methyljodide in absoluut-aetherische oplossing had geen resultaat, evenmin als een poging om de verestering bij hoogere temperatuur tot stand te brengen door het Ag-zout en het methyljodide in benzoloplossing in een dichtgesmolten buis op 100° te verhitten.

Van de bij de eerste verestering verkregen zure bestanddeelen werd opnieuw het Ag-zout gemaakt, maar ook dit reageerde niet bij verhitting met methyljodide. Daarom werd voorloopig alleen de verkregen ester verwerkt en wel door gefractioneerde destillatie.

16 gram ester werden aan deze bewerking onderworpen, doch slechts 7,7 gram bleken destilleerbaar te zijn; de rest kookte zelfs bij zeer lage druk (0,3 mM.) boven 220° onder sterke ontleding. Het kookpunt van het destillaat liep regelmatig op van 115° — 220° bij 0,9 mM., nadat bij 1,3 mM. een voorloop tusschen 70° en 120° was overgegaan. Gezien dit ongunstig resultaat, hier evenals bij abiëtimezuur verkregen, werden de proeven in deze richting niet verder voortgezet.

Pogingen tot de synthese van 1-4-Dimethyl-phenanthreen.

Methode I.

A — Bereiding van α — Acetyl-Naftaline¹⁾.

Bij een mengsel van 110 gram acetylchloride en 100 gram

¹⁾ Caille, C. r. **153**, p. 393 (1911).

naftaline, dat in $\frac{1}{2}$ L. zwavelkoolstof is opgelost en intensief mechanisch wordt geroerd, brengt men in kleine hoeveelheden in den loop van 6 uren 250 gram fijngepoederd aluminiumchloride. Men laat 36 uren bij 0° staan, terwijl men af en toe flink omschudt. De afgescheiden donkergroene dubbelverbinding van aluminiumchloride met het keton wordt afgefiltreerd en ontleed, door kleine hoeveelheden ervan innig samen te wrijven met ijs, waarbij zich een donkergekleurde olie vormt, die, als het ijs is gesmolten, in aether wordt opgenomen, met sterke soda-opl. wordt gewasschen tot neutraal, en gedroogd op watervrij natriumsulfaat. De gefiltreerde aetherische oplossing wordt afgedampt en de rest in vacuo gedestilleerd. Kookpunt bij 20 mM. druk: 165° — 175° ; vooral in het begin langzaam destilleeren, daar de vloeistof onregelmatig kookt tengevolge van verstoppingen, die optreden, door het eruit sublimerende onomgezette naftaline.

Hoewel in het literatuur-voorschrift staat opgegeven, dat op deze manier, n.l. bij voldoende koeling, zoo goed als uitsluitend de α -verbinding ontstaat, bleek bij contrôle, dat dit niet juist was. Daartoe werd een kleine hoeveelheid met NaOBr-opl. geoxydeerd, waarbij een mengsel van α - en β -naftoëzuur ontstond. Daarom werd de volgende scheidingsmethode toegepast op het mengsel der ketonen:

De massa wordt in een koudmakend mengsel geplaatst tot zij bijna geheel vast is geworden. Dan laat men weer op kamertemperatuur komen en zuigt, hetgeen niet gesmolten is, scherp af; men verkrijgt zoo practisch zuivere β -verbinding met een opbrengst van 15—20 gram. Het filtraat wordt nu gevoegd bij een kokende oplossing van de voor een mol. theoretisch berekende hoeveelheid pikrinezuur in alcohol en deze oplossing daarna afgekoeld tot 30° . Dan zuigt men af en verkrijgt op het filter een krystalmasa met een smeltpunt

van 108° , die na eenmaal omkrystalliseeren uit 400 c.c. alcohol een smeltpunt van 116° vertoont, wat overeenkomt met het in de literatuur voor het pikraat van α -acetyl-naftaline vermelde. Uit de moederloog krystalliseert nog een pikraat uit, dat in hoofdzaak de α -verbinding bevat; eventueel kan men hieruit, evenals uit de pikraten van de eerste moederloog, het keton regenerereen, de β -verbinding door uitvriezen zoo veel mogelijk verwijderen, en de rest opnieuw in het pikraat omzetten.

Het pikraat van de α -verbinding wordt nu met de berekende hoeveelheid 25 %-ige ammoniakopl. in 3 L. water verwarmd op een waterbad, totdat geen vaste deelen meer aanwezig zijn, de vloeistof dan snel onder heftig roeren afgekoeld om te verhinderen dat het ammoniumpikraat te grof uitkrystalliseert, afgezogen en nagewasschen met aether. In het filtraat bevindt zich het keton vermengd met aether; meer hiervan wordt zoo noodig toegevoegd, de lagen gescheiden, de aetherische opl. gewasschen en gedroogd en na afdampen van de aether wordt het gezuiverde keton in vacuo gedestilleerd. Het kookpunt ligt bij 173° onder 20 mM. druk; de opbrengst is 45 gram.

Ten overvloede controleerde ik nog door een oxydatieproef dat nu de zuivere α -verbinding was verkregen:

1 gram keton wordt daartoe in een stopflesch met een NaOBr opl., die is bereid door samenvoegen van $1\frac{1}{2}$ gram NaOH en 1 c.c. Br_2 in 45 c.c. water, in een schudmachine geschud gedurende 10 uren. Bromoform en tetra-broomkoolstof scheiden zich af en worden door uitschudden met aether verwijderd. De alkalische vloeistof wordt aangezuurd, het neerslag afgezogen, gewasschen en gedroogd. Reeds zonder omkrystalliseeren lag het smeltpunt bij 156° — 157° , d.i. dat van α -naf-toëzuur.

B — Bereiding van de glycide-ester uit α -acetyl-naftaline en monochloorazijn-ester¹⁾.

50 gram α -acetyl-naftaline (1 mol.) en 40 gram chloorazijn-ester (1,1 mol.) worden in een stopflesch met goed sluitende stop afgekoeld in een mengsel van ijs en zout op -15° . Men voegt in de loop van 3 uren in kleine hoeveelheden 22 gram versch bereid, fijngepoederd natriumaethylaat toe, waardoor de massa zich donkerrood kleurt. Is alles erbij, dan schudt men op de schudmachine gedurende 20 uur; mocht de massa te dik-vloeibaar zijn om haar effectief te kunnen schudden, dan voegt men 10 c.c. droge toluol toe. Na afloop hiervan giet men uit op ijs, extraheert met aether, wast met soda-opl. tot neutraal, droogt en destilleert de aether af. De rest fractionneert men eerst in gewoon, daarna in hoogvacuum; tot 170° gaat bij 20 mM. een voorloop over, die uit onveranderd α -acetyl-naftaline bestaat, daarna bij 160° — 165° en een druk van $\frac{1}{2}$ mM. de gezochte ester. Opbrengst: voorloop: 19 gram; esterfractie: 28 gram; de rest is ondestilleerbaar.

Analyse van de esterfractie:

0,0787 gram stof gaven 0,2163 gram CO_2 en 0,0467 gram H_2O .

0,0848 gram stof gaven 0,2346 gram CO_2 en 0,0492 gram H_2O .

Gevonden: 74,95 % C, 6,59 % H.; 75,44 % C.; 6,44 % H.

Berekend voor $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$: 74,99 % C; 6,25 % H.

Beide fracties werden afzonderlijk verzeept om na te gaan of zich ook nog ester in de voorloop bevond; inderdaad bleek dit het geval te zijn. De verzeeping geschiedde door bij gewone temperatuur met driemaal de theoretische hoeveelheid $7\frac{1}{2}$ %-ige NaOH opl. 24 uren te schudden. Men scheidt weer in zuur en neutraal door uitschudden met aether, nadat men de beide

¹⁾ Helv. 4, p. 672 (1921).

oplossingen bij elkaar heeft gevoegd; het neutrale deel is onveranderd α -acetyl-naftaline, dat tezamen met het boven reeds vermelde teruggewonnen gedeelte opnieuw voor een condensatie kan worden gebruikt. Het zure gedeelte wordt uit de alkalische vloeistof door aanzuren met verdund zoutzuur verkregen; men neemt de zich afscheidende olie in aether op, droogt en dampt de aether af.

C — Bereiding van α -(n a f t y l - l) - p r o p i o n a l d e h y d e .

Destilleert men het zoo juist verkregen product in vacuo, dan treedt bij 150° een tamelijk heftige koolzuurontwikkeling op. Het glycidezuur gaat in het bijbehorende aldehyde over; dit destilleert bij 150° over onder een druk van 0,5 mM. Door bijreacties vormt zich hierbij evenwel een belangrijke hoeveelheid niet-destilleerbare hars. Opbrengst aan aldehyde uit de opgegeven portie ester: 12 gram.

D — S y n t h e s e v a n R e f o r m a t z k y .

13,1 gram aldehyde (1 mol.) worden opgelost in 50 c.c. absolute aether en gemengd met 12 gram mono-broom-azijn-ester (1,1 mol), gedruppeld bij 1,71 gram magnesium-spaanders, waaraan een korreltje jodium is toegevoegd. Reactie treedt in en na 5 uren koken is het magnesium op een kleine rest na verdwenen; er heeft zich een dikvloeibare massa gevormd, die slecht in aether, beter in benzol oplost. Door toevoegen van dit oplosmiddel en daarna uitgieten op ijs, wordt deze stof, die waarschijnlijk uit een additieverbinding van Mg aan het reactieproduct bestaat, ontleed. Dan wordt met verdund zuur behandeld om de overmaat Mg op te lossen, met aether-benzol uitgeschud, gewasschen en gedroogd. Zoo doende verkrijgt men een lichtgeel gekleurde oplossing, die bij

het afdampen zich echter zeer donker kleurt. Ter verwijdering van laagkokende verontreinigingen, vnl. de overmaat broomazijnester, wordt in vacuo gedurende $\frac{1}{2}$ uur op 150° verhit, vervolgens bij zeer lage druk gedestilleerd. Kookpunt: 175° — 210° bij $\frac{1}{2}$ mM. Opbrengst: 7 gram; niet-distilleerbaar: 5 gram. Zooals uit het onscherpe kookpunt blijkt, is een mengsel van stoffen ontstaan; ook uit de analyse volgt dit direct. Deze werd gedaan van een middelfractie en gaf de volgende cijfers:

0,1268 gram stof gaven 0,3580 gram CO_2 en 0,0842 gram H_2O .

Gevonden: 77,00 % C; 7,37 % H.

Berekend voor de onverzadigde ester: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 80,3 % C,

7,1 % H; voor de oxy-ester: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$: 75,00 % C, 7,3 % H.

Blijkbaar is een mengsel van de oxy-ester en het waterafsplittingsproduct gevormd. Daar het er om te doen was, dit laatste in handen te krijgen, werd getracht deze reactie zoover mogelijk door te voeren. Herhaalde malen destilleeren is niet aan te bevelen, daar telkens een groot gedeelte verharst. Daarom werd β -naftaline-sulfonzuur als katalysator beproefd.

E — Waterafsplitsing uit de oxy-ester. Hydroëring van het onverzadigde zuur tot γ -methyl- δ -(naftyl-1)-valeriaanzure ester.

5 gram stof worden met 1 à 2 % van het gewicht aan β -naftaline-sulfonzuur verhit in een koolzuurstroom tot geen water meer ontwijkt. Het reactieproduct wordt, na bekoeling, in aether opgenomen, uitgeschud met soda-opl., gedroogd en de aether verdampt. De rest wordt in hoogvacuum gedestilleerd: kookpunt van de hoofdmassa: 160° — 170° bij 1 mM. druk; naloop tot 210° . Opbrengst: 3 gram; de rest is ver-

harst. De stof heb ik nog tweemaal katalytisch gedestilleerd en de aldus verkregen $2\frac{1}{2}$ gram met 0,1 gram Pt-zwart in aethylacetaatoplossing in een waterstofatmosfeer geschud, totdat niets meer wordt opgenomen; ongeveer $1\frac{1}{2}$ maal de berekende hoeveelheid H_2 voor een dubbele binding wordt geaddeerd. Bij een volgende hoeveelheid bleek bij de analyse, na de behandeling met β -naftaline-sulfonzuur, dat de waterafsplitsing niet volledig was geweest; daarom, en ook, om te onderzoeken, of dit reagens minder sterk verharsend werkt, werd met 30 % alkoholisch zwavelzuur behandeld. Het resultaat was ook hier slechts ten deele bevredigend; de verharsing was minder, hoewel nog belangrijk, de ester evenwel nog niet zuiver.

Analyse voor de behandeling met alkoholisch zwavelzuur:

0,1192 gram stof gaven 0,3468 gram CO_2 en 0,0732 gram H_2O .

Gevonden: 79,36 % C; 6,82 % H.

Berekend voor $C_{17}H_{18}O_2$: 80,31 % C; 7,09 % H.

Na de behandeling met dit reagens:

0,1172 gram stof gaven 0,3426 gram CO_2 en 0,0730 gram H_2O .

Gevonden: 79,73 % C; 6,92 % H.

F — Ringsluiting.

Nadat de waterstofopneming was geëindigd werd het oplosmiddel afgedampt, de ester verzeept door 3 uren te koken met 20 c.c. alcohol-watmengsel (1 op 1) en na aanzuren en uitgieten in veel water, in aether opgenomen. De aetherische oplossing heb ik gedroogd, de aether verdampt en de rest in een kolfje met lange opstijgende koeler behandeld met 5 gram thionylchloride en 20 c.c. droge benzol, aanvankelijk bij gewone temperatuur, later onder zachte verwarming op een

waterbad tot de zoutzuurontwikkeling had opgehouden. De massa kleurde zich hierbij zeer donker bruin en toen het oplosmiddel en de overmaat SOCl_2 waren afgezogen, bleef een zeer weinig aanlokkelijk uitziend product over. Het werd als zoodanig met fijngepoederd AlCl_3 en petroleumaether 24 uren op een waterbad gekookt. De geringe zoutzuurontwikkeling hield dan practisch geheel op; het reactieproduct goot ik op ijs uit, ik voegde zoutzuur er aan toe en schudde met benzol, uit, waarin het goed oploste in tegenstelling met andere oplosmiddelen. Door wasschen met soda-opl. werd in zure en neutrale deelen gescheiden. De benzolische oplossing dezer laatste, gedroogd op watervrij natriumsulfaat en afgedampt, gaf een donkerbruine hars als eindproduct, waarvan slechts een gering gedeelte destilleerbaar was bij een temperatuur van ongeveer 190° bij zeer lage druk. Om na te gaan of inderdaad een keton was ontstaan, werd het destillaat met een semicarbazide-oplossing behandeld op de gewone wijze; na langzaam verdampen van het oplosmiddel en eenigen tijd staan krystalliseerde een geringe hoeveelheid uit, nauwelijks voldoende voor een mikro-analyse. Ook al zou deze wijzen op het gewenschte keton, moet toch deze weg voor de synthese door de geringe opbrengst bij de laatste reactietrappen verlaten worden.

Methode II

A — Bereiding van 2—5-dimethylbenzaldehyde.

In een rondbodemkolf van 250 c.c. inhoud brengt men 6,5 gram Mg-spanen, 50 gram mono-broom-p-xylol en 75 c.c. absolute aether. Door toevoeging van een korreltje jodium brengt men de reactie op gang en kookt na de eerste heftige inwerking tot het magnesium op een kleine rest na is verdwenen. Daarna

druppelt men, terwijl men doorgaat met zacht te verwarmen, een oplossing van 30 gram ortho-mierenzure ester in 50 c.c. absolute aether toe, waarbij onder opschuimen een tamelijk sterke reactie plaats heeft. Dan kookt men 6 uren lang aan de terugvloeikoeler, giet vervolgens, na de aether voorzichtig te hebben afgedampt, (doet men dit niet onder de noodige voorzorgen, dan heeft aan het einde een explosieve inwerking plaats!) het reactieproduct uit op ijs, zuurt met verdund zoutzuur aan, neemt in aether op, wast, droogt, damp het oplosmiddel af, en destilleert eindelijk de rest in gewoon vacuum. Na een kleine voorloop stijgt de thermometer snel tot 100° , waarop het aldehyde van 100° — 102° bij 18 mM. overdestilleert als een kleurloze vloeistof met aangenaam aromatischen reuk. De opbrengst was 25 gram of 70 % van de theorie. Ten bewijze dat werkelijk het gezochte aldehyde was ontstaan, werd van een proefje op de gewone manier het semicarbazon gemaakt, dat na eenmaal omkrystalliseeren uit methylalcohol bij 215° — 217° smolt. Savarieau ¹⁾ geeft in de literatuur een sm.p. van 216° (gecorr.) op.

B — Condensatie van het aldehyde met oxindol.

5 gram van elk dezer stoffen worden in 25 c.c. methylalcohol opgelost, na toevoeging van eenige druppels piperidine gedurende 3 uren aan de terugvloeikoeler gekookt. Na bekoeling dampt men de oplossing zoo ver in, dat krystallisatie begint op te treden, waarna men, na eenige tijd staan, afzuigt, nadat men met een glasstaaf goed geroerd en de wanden van het vat gekrast heeft, om de eenigszins trage krystallvorming te bevorderen.

Men verkrijgt zodoende een lichtbruin, goed gekrystalli-

¹⁾ C. r. **146**, p. 298 (1908).

seerd product, dat na eenmaal omkrystalliseeren uit methylalcohol bij 166° — 167° smelt, welk smeltpunt bij verder omkrystalliseeren niet meer verandert. Opbrengst: 6 gram. De bij de bereiding verkregen moederloogen worden door indampen in vacuo van methylalcohol bevrijd, opgenomen in aether en 24 uren in een schudmachine met een verzadigde natriumbisulfietoplossing geschud. Hierdoor wordt het gedeelte van het aldehyde, dat niet heeft gereageerd, gebonden; na filtreeren, scheiden der lagen en verdampen van de aether uit de bovenste laag wint men nog 1 gram vrij zuiver condensatieproduct.

C — Katalytische hydreeing, verzeeping en poging tot ringsluiting.

6 gram van bovengenoemd condensatieproduct worden uit gezuiverd aethylacetaat omgekrystalliseerd, waarbij de warme oplossing door filtratie zorgvuldig van stofdeeltjes wordt gezuiverd; na afkoeling afgezogen, gedroogd en opnieuw in 100 c.c. gezuiverd aethylacetaat opgelost, 0,1 gram Pt-zwart toegevoegd en daarmee in een waterstofatmosfeer geschud, totdat het voor de verzadiging van een dubbele binding benodigde volume waterstof is opgenomen, wat na ongeveer 30 uren het geval is en waarbij de katalysator tusschentijds eenmaal door schudden met lucht moet worden geactiveerd. De aanvankelijk bruin-oranje gekleurde oplossing is dan bijna geheel ontkleurd en na verdampen van het oplosmiddel verkrijgt men lange witte naalden met een sm.p. van 133° — 134° , hetwelk niet verandert bij het omkrystalliseeren.

6 gram dezer verbinding worden nu ter verzeeping met 10,5 gram $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en 300 c.c. water verwarmd in een bekerglas, dat in een autoclaaf is geplaatst, op 180° waarbij de druk tot 11 atmosfeer stijgt, terwijl de reactie 4 uren duurt. Na afkoe-

ling blijkt de stof geheel in oplossing te zijn gegaan, terwijl zich tegen de wanden van het glas een amorphe geleiachtige massa heeft afgezet, die bij de nu volgende behandeling met soda verdwijnt en dus waarschijnlijk uit het bariumzout bestaat. Men voegt ongeveer 36 gram soda toe en verwarmt hiermede op het waterbad tot het neerslag van BaCO_3 krystallijn is geworden en zich gemakkelijk laat filtreren. Het filtraat koelt men op 0° na 2 gram NaNO_2 erbij gedaan te hebben, waarna men de geheele vloeistof laat druppelen in een eveneens op 0° gekoelde oplossing van 8 c.c. sterk H_2SO_4 in 50 c.c. water. Steeds wordt sterk geroerd; er scheidt zich een geelgrijze massa af, waarschijnlijk een diazoniumzout. Wanneer alles is bijgedruppeld, behandelt men de oplossing met koperpoeder waarbij onder stikstofontwikkeling de ring moet worden gesloten. Gebruikt werd in dit geval het z.g. „Naturkupfer C”; de stikstofontwikkeling was ook bij verwarming slechts zwak; de genoemde grijze massa verdween echter, de oplossing werd helder, terwijl zich op het koperpoeder een donkerbruin product afzette. De geheele vloeistof werd met aether geextraheerd in een extractieapparaat tot niets meer werd opgenomen; de aetherische oplossingen met soda-opl. uitgeschud, deze laatste aangezuurd, waarna zich het dime-thyl-dihydro-phenanthreen-carbonzuur had moeten afscheiden. Er ontstond echter een zeer donkerbruin teerachtig neerslag, waaruit het onmogelijk was een krystallijn product af te zonderen; evenmin gelukte dit uit een gedeelte, dat met diazomethaan was veresterd. Om na te gaan of soms andere definieerbare producten waren ontstaan werd de aetherische oplossing met loog uitgeschud, waarin niets werd opgenomen en tenslotte de aether geheel verdampt. Hierbij scheidde zich een witte krystallijne stof af, die uit aethylacetaat goed krystalliseerde, smolt bij 197° — 199° , die ik echter door tijdsgebrek niet heb kunnen analyseeren.

AANHANGSEL.

Tijdens de correctuur ontving ik nog de volgende analyse van het tweede oxydatieproduct van methyl-pimanthreen-chinon; zie pag. 43:

3,855 mG stof gaven 8,78 mG CO_2 en 1,63 mG H_2O .

Gevonden: 62,12 % C, 4,73 % H.

Berekend voor $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$: 62,00 % C; 4,82 % H.

Hiermede is het vermoeden van de identiteit van deze ester met die, door Müller uit reteen verkregen, bevestigd.

STELLINGEN

I

De onderzoeken van Dupont op het gebied der hars-zuren zijn aan bedenkingen onderhevig.

Dupont, Bull. Soc. Chim. de France, [4], **35**, 899 (1924).

ibid. **35**, 1209 (1924).

39, 1029 (1926).

II

Het is niet waarschijnlijk, dat de studie van het Raman-effect veel zal kunnen bijdragen tot het oplossen van structuurproblemen in de organische chemie.

Petrikaln en Hochberg, Z. Phys. Chem. **B3**, 217, 360 (1929).

B4, 299, (1930).

III

Zoolang een beter theoretisch inzicht in de verschijnselen ontbreekt, heeft een discussie als die tusschen Scott Blair en Wo. Ostwald over de wijze, waarop de afwijkingen der lyophiele solen van de wet van Hagen-Poiseuille mathematisch moeten worden beschreven, geen zin.

Scott Blair, Koll. Zeitschr. **47**, 76 (1929).

Wo. Ostwald, ibid. **47**, 176 (1929).

IV

De door Schlenk en Bergmann opgestelde hypothese, volgens welke de ringen van meerkernige carbocyclische koolwaterstoffen niet in een vlak zouden liggen, is onjuist.

Schlenk en Bergmann, Ann. **463**, 98 (1928).

Ann. Rep. **26**, 144 (1929).

V

De vraag, of rood en geel kwikoxyde al of niet allotrope modificaties zijn, is door de onderzoekingen van Levi niet beslist.

Levi, Gazz. **58**, 417 (1928).

Kolkmeijer, Kon. Akad. van Wetensch. **36**, 1084 (1927).

VI

De theorie, opgesteld door Hardy, Fischer en Ostwald, ter verklaring van het optreden van een gelatineerings-temperatuur bij gelatinesolen, is in strijd met de proeven over de coacervatie.

Koll. Zeitschr. **46**, 248 (1928).

ibid. **47**, 34 (1929).

ibid. **50**, 39 (1930).

VII

Naast de door Cannizzaro opgestelde structuur voor het santonine, verdient de formuleering van Clemo c.s. ernstige overweging.

J. Chem. Soc. **131**, 2368 (1929).

Ber. **63**, 1285 (1930).

