



# Onderzoeken op het gebied der bicyclische sesquiterpenen, machilol, selineen, eudesmol, caryophylleen

<https://hdl.handle.net/1874/299513>



A. qu. 192. 1930.

Onderzoekingen op het gebied der  
**Bicyclische Sesquiterpenen**  
Machilol, Selineen, Eudesmol, Caryophylleen

A. H. WIND

Diss.  
Utrecht

1930

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.













ONDERZOEKINGEN OP HET GEBIED DER  
BICYCLISCHE SESQUITERPENEN MACHILOL,  
SELINEEN, EUDESMOL, CARYOPHYLLEEN





Onderzoekingen op het gebied der  
Bicyclische Sesquiterpenen  
Machilol, Selineen, Eudesmol, Caryophylleen

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 SENAAAT  
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN  
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-  
DEDIGEN OP MAANDAG 30 JUNI 1930, DES NAMIDDAGS  
3 UUR, DOOR

ALIDA HELENA WIND

GEBOREN TE DE BILT

J. MUUSSES  
PURMEREND MCMXXX

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.





Aan de  
nagedachtenis van mijn Vader





Bij het eindigen van mijn studietijd zij het mij vergund allen dank te zeggen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

U, Hooggeleerde Ruzicka, geldt deze dank in het bijzonder. Gij hebt door Uw bezielend voorbeeld mijn belangstelling in de Organische Chemie in hooge mate versterkt en Uw krachtige leiding is mij bij het voorbereiden van dit proefschrift tot grooten steun geweest.

Hooggeleerde van Romburgh, voor Uw bereidwilligheid, als mijn promotor op te treden, en voor Uw belangstelling en hulp in de laatste maanden betuig ik U mijn warme erkentelijkheid.

Hooggeleerde Ornstein, de maanden, waarin ik onder Uw leiding mij in een der problemen van de Physica heb mogen verdiepen, behooren, mede door de vriendschappelijke sfeer op Uw laboratorium, tot de aangenaamste van mijn studietijd.

Hooggeleerde Cohen, de hartelijke vriendschap, die ik steeds van U heb mogen ondervinden en waarmee Gij mij in moeilijke oogenblikken hebt gesteund, stemmen mij tot groote dankbaarheid.

Hooggeleerde Kruyt, Uw scherpgestelde critiek en Uw heldere betoogtrant hebben steeds mijn bewondering opgewekt en ook op ander studiegebied voor mij vrucht gedragen.

Het is mij een behoefte op deze plaats dankbaar te gedenken, dat het Hoogewerff-fonds mij in staat heeft gesteld mijn onderzoekingen, te Utrecht begonnen, te Zürich voort te zetten onder leiding van Prof. Ruzicka.

# INHOUD

|                                                                         | Blz. |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| I — MACHILOL-SELINEEN-EUDES MOL . . . . .                               | 1    |
| <i>Inleiding</i> . . . . .                                              | 1    |
| Machilol . . . . .                                                      | 1    |
| Selineen . . . . .                                                      | 4    |
| Eudesmol. . . . .                                                       | 6    |
| <i>Theoretisch gedeelte.</i> . . . .                                    | 9    |
| <i>Experimenteel gedeelte</i> . . . . .                                 | 21   |
| Machilol . . . . .                                                      | 21   |
| Selineen . . . . .                                                      | 25   |
| Eudesmol. . . . .                                                       | 31   |
| <i>Opmerkingen over enkele cis- en transdekalin-derivaten</i> . . . . . | 39   |
| II — CARYOPHYLLEEN. . . . .                                             | 44   |
| <i>Inleiding</i> . . . . .                                              | 44   |
| <i>Theoretisch gedeelte.</i> . . . .                                    | 49   |
| <i>Experimenteel gedeelte</i> . . . . .                                 | 56   |
| Diketozuur . . . . .                                                    | 57   |
| Voorloop diketoester. . . . .                                           | 64   |
| Caryophylleenzuur . . . . .                                             | 66   |
| Tetraphenylglykol van car. zuur . . . . .                               | 71   |
| Halfester van car. zuur . . . . .                                       | 75   |

## INLEIDING

### I — MACHILOL

Het machilol is een bestanddeel van de olie, welke uit het hout van *Machilus Kusanoi* Hyata (Lauraceae) wordt gedestilleerd <sup>1)</sup>. Het is een kristallijne stof met het smeltpunt 80° en de samenstelling  $C_{15}H_{26}O$ . Seisi Takagi <sup>2)</sup> heeft zich met de bepaling van haar constitutie bezig gehouden, wat de volgende resultaten opleverde:

Dehydroëring met zwavel → eudaline (3-isopropyl-5-methyl-naphtaline)

Katalytische hydroëring (Pt) → dihydromachilol.

Inwerking mierenzuur → machileen ( $C_{15}H_{24}, F_2$ ).

Inwerking azijnzuuranhydride + natriumacetaat → onveranderd machilol terug

Inwerking benzoylchloride (Schotten-Baumann) → " " "

Uit deze gegevens concludeerde hij, dat machilol een bicyclische tertiaire sesquiterpeen-alkohol is, en wel, op grond van de eveneens door hem uitgevoerde oxydatieve afbraak, het 3-(12-oxy-)isopropyl-5-aethylideen-dekaline (f. 1). Bij de ozonisatie n.l. verkreeg hij als hoofdbestanddeel een oxyketon, waaraan hij de formule  $C_{13}H_{22}O_2$  (f. 2) toekende; het hieruit door waterafsplitsing met mierenzuur gevormde

<sup>1)</sup> Ber. Schimmel & Co. 1914, I, 101.

<sup>2)</sup> J. Ph. Soc. Japan 473, 1921, 509, 1924; Ber. Schimmel & Co. 1922, 45.

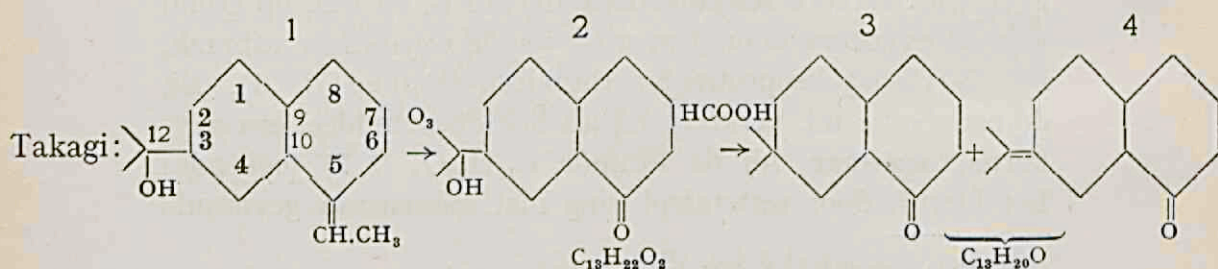


onverzadigde keton had dan volgens hem de samenstelling  $C_{13}H_{20}O$  (f. 3).

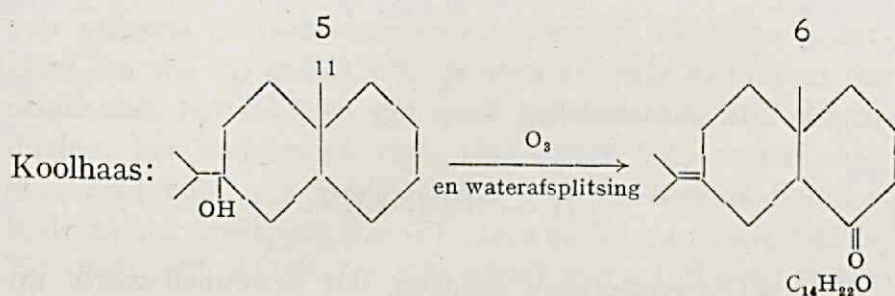
Beide praeparaten, door Takagi welwillend afgestaan, werden door mij omgekristalliseerd en geanalyseerd, waarbij bleek, dat zij de samenstelling  $C_{14}H_{24}O_2$  resp.  $C_{14}H_{22}O$  hadden, dus één  $CH_2$ -groep meer dan Takagi vermoedde.

Ook meende Takagi acetaldehyde bij de ozonisatieproducten te hebben gevonden; dit is echter mogelijkwerwijze van het oplosmiddel afkomstig geweest. Hij ozoniseerde in chloroform en dit bevat dikwijls alcohol ter stabilisatie.

Koolhaas <sup>1)</sup> heeft de ozonisatie herhaald en gebruikte als oplosmiddel zorgvuldig gereinigde tetrachloorkoolstof. In de vluchtige ontledingsproducten vond hij rijkelijk formaldehyde, geen spoor acetaldehyde echter; uit de hooger kokende fractie verkreeg hij het onverzadigde keton  $C_{14}H_{24}O$  (f. 6), hetgeen in de vorm van zijn semicarbazon geïsoleerd werd. Dit keton moet dus ontstaan zijn uit het primair gevormde oxyketon. Op grond van zijn resultaten, gecombineerd met die van Takagi, komt Koolhaas tot formule 5 voor het machilol. Over de plaats der OH-groep laat hij zich niet met zekerheid uit, doch geeft, naar analogie met eudesmol, de binding aan C-atoom 3 de voorkeur.

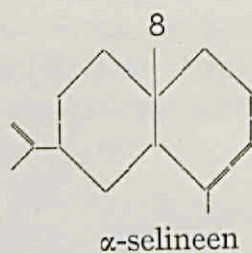
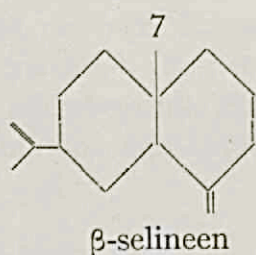


<sup>1)</sup> Dissertatie Utrecht 1928, pag. 81.



## II — SELINEEN

Van het sesquiterpeen selineen, dat gewonnen wordt uit de selleriezaad-olie <sup>1)</sup>, is de constitutie gedeeltelijk bepaald door Semmler en Risse <sup>2)</sup>. De door hun voorloopig opgestelde structuurformule is echter gecorrigeerd door Ruzicka en Stoll <sup>3)</sup>. Deze laatste twee onderzoekers hebben n.l. gevonden, dat selineen door dehydroëring met zwavel overging in eudaline, waarmee dus het skelet was vastgelegd, en uit de resultaten der oxydatieve afbraak volgde, dat, althans hoofdzakelijk, de koolwaterstof met één semi- en één extra-cyclische dubbele binding aanwezig was (f. 7,  $\beta$ -selineen). In het uit het dichloorhydraat geregenereerde selineen is de dubbele binding naar de ring verschoven (f. 8,  $\alpha$ -selineen).



Hoewel selineen hetzelfde koolstofskelet heeft als eudesmol en ook de constanten der van deze beide stoffen afgeleide verbindingen veel overeenkomst vertoonen, is de identiteit

<sup>1)</sup> Ber. Schimmel & Co. 1910, I, 95.

<sup>2)</sup> B. 45 3301, 3725 1912; 46 599 1913.

<sup>3)</sup> Helv. 5 926 1922; 6 846 1923.



van selineen en eudesmeen door Semmler en Risse<sup>1)</sup> ont-kend, en wel op grond van de verschillende resultaten der ozonisatie; het selineen gaf goed gedefinieerde afbraakpro-ducten, het eudesmeen niet. Ook heeft het, zoowel door Schimmel & Co., als door Semmler en Risse bereide dichloor-hydraat het smeltpunt  $72-73^{\circ}$ , terwijl dat van eudesmol bij  $79^{\circ}$  smelt; chloorhydraten zijn echter niet altijd goed te zui-veren, dus is dit naar mijn meening geen essentieel onder-scheid. Het selinenol<sup>2)</sup>, uit het selineen-dichloorhydraat door verwarmen met kalkmelk verkregen, kristalliseerde niet, het gehydreerde product echter wel en smolt bij  $86-87^{\circ}$  (sm. dihydroeudesmol  $84^{\circ}$ ).

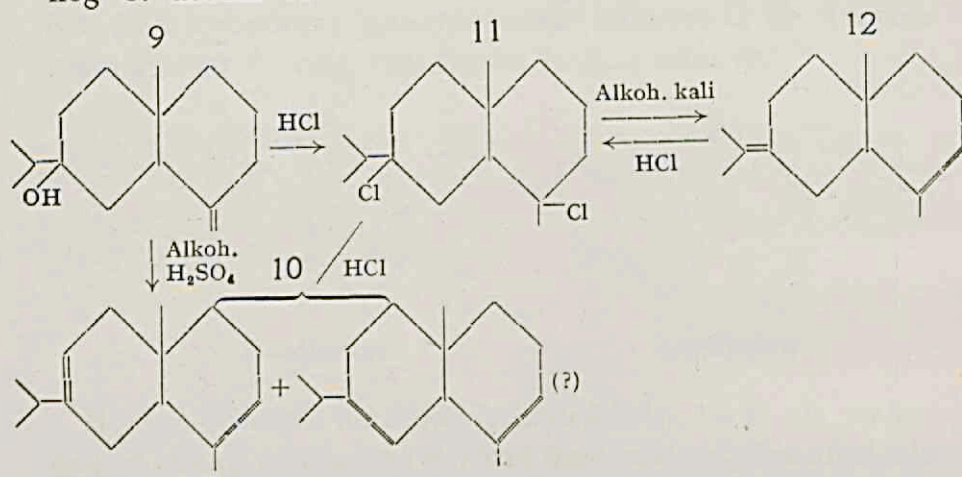
---

<sup>1)</sup> B. 46 2305 1913.

<sup>2)</sup> B. 45 3305 1912. Semmler.

### III — EUDESMOL

Eudesmol komt voor in de aetherische olie van de meeste Eucalyptus-soorten (Myrtaceae), bovendien in die van een Nieuw-Caledonische Araucaria (Pinaceae) <sup>1)</sup>. Het is een gekristalliseerde alcohol,  $C_{15}H_{26}O$ , met één dubbele binding, smeltpunt  $80^{\circ}$  <sup>2)</sup>. Dehydroëering met zwavel levert eudaline <sup>3)</sup>. Ruzicka en Capato <sup>4)</sup> kwamen op grond van de resultaten der oxydatieve afbraak tot de voorloopige formule 9, waarin zowel de plaats van de hydroxyl- als die van de methylgroep nog hypothetisch was. Voor het hydroxyl kwam de binding aan C. atoom 3 nog in aanmerking, voor het methyl nog C. atoom 10.



<sup>1)</sup> Ber. Schinnel & Co. 1922 44.

<sup>2</sup>) Semmler en Tobias, B. 46 2026 1913.

Semmler en Risse, B. 45 3726 1912; 46 2305 1913.

<sup>a)</sup> Rusicka en medewerkers, Helv. 5 362, 925 1922

4) Ann. 453 62 1927.

Ook liet Capato alcoholisch zwavelzuur op eudesmol inwerken, waarbij een koolwaterstof ontstond met de volgende constanten:

$d_4^{20}$  0.9214;  $n_D^{20}$  1,5125; M.R. 66.55 ber. 66.14;  $[\alpha]_D + 106.5^\circ$

Eudesmeen, geregenereerd uit het dichloorhydraat van eudesmol, heeft de constanten: <sup>1)</sup>

$d_4^{20}$  0.9196;  $n_D^{20}$  1,5125;  $[\alpha]_D + 54.6^\circ$ .

Eudesmeen, bereid door eudesmol korte tijd met mierenzuur te koken:

$d_4^{20}$  0.9204;  $n_D^{20}$  1.5075;  $[\alpha]_D + 49^\circ$ .

Het dichloorhydraat van dit geïsomriseerde eudesmeen smolt, evenals dat van eudesmol, bij  $79^\circ$ . Deze beide additieproducten zijn als identiek opgevat en op grond hiervan beschouwde men plaats 3 van de hydroxyl-groep als de meest waarschijnlijke, aangezien in dat geval uit eudesmol, (f. 9), en beide eudesmeenen, (f. 10) en (f. 12), hetzelfde dichloorhydraat gevormd zou worden. Een mengsmeltpunt van deze verbindingen vond ik echter niet beschreven.

De vraag of eudesmol een derivaat van het cis- of trans-dekaline is, wordt door het onderzoek van Koolhaas beantwoord <sup>2)</sup>. Door ozonisatie van dihydroeudesmeen, waarvoor hij formule 13 aannam, meende hij het 5-9-dimethyl-dekalon-3 te bereiden, hetgeen, gereduceerd volgens Clemmensen het 5-9-dimethyl-dekaline (f. 15) zou geven. De constanten van dit dekalinederivaat <sup>3)</sup> wezen duidelijk op het cis-isomeer:

<sup>1)</sup> Semmler en Risse, loc. cit.

<sup>2)</sup> Loc. cit. pag. 19.

<sup>3)</sup> Dat het door Koolhaas bereide dekalinederivaat gebleken is het 3-aethyl-4-9-dimethyl-dekaline te zijn geweest (zie pag. 00) doet geenszins afbreuk aan dit resultaat, aangezien de constanten der cis-dekaline-derivaten onderling zeer dicht bij elkaar liggen en veel hoger zijn dan die der trans-verbindingen.

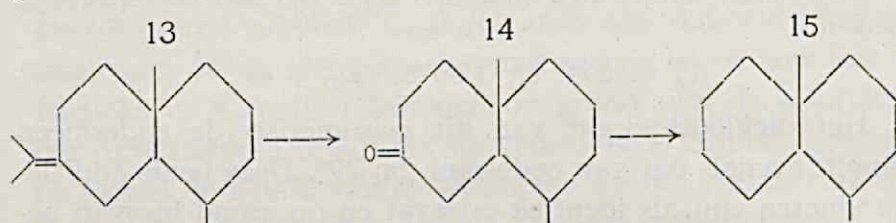


kpt. 12 mm. 100—103°;  $d_4^{20}$  0.8904;  $n_D^{20}$  1.4815.

De constanten van het synthetische trans-4-9-dimethyl-dekalin zijn: <sup>1)</sup>

kpt. 12 mm. 77—78°;  $d_4^{20}$  0.8655;  $n_D^{20}$  1.4692.

De OH-groep achtte ook Koolhaas aan C-atoom 3 gebonden te zijn. In het theoretisch gedeelte wordt hierop teruggekomen.



<sup>1)</sup> Koolhaas loc. cit. pag. 74.

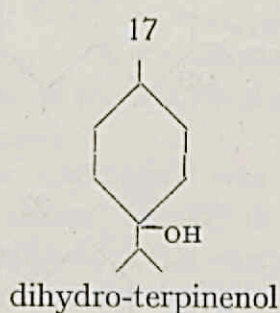
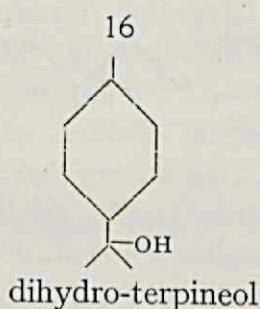
## THEORETISCH GEDEELTE

De bedoeling, waarmee dit onderzoek door mij ter hand genomen werd, was:

- I. De plaatsbepaling der OH-groep in eudesmol.
- II. De nadere bestudeering van het gedrag van machilol en selinenol in vergelijking met eudesmol.

### I. Plaatsbepaling der OH-groep.

Bij de behandeling zoowel van eudesmol als van machilol met benzoylchloride in pyridineoplossing ontstaat benzoaat in een opbrengst van 80 % <sup>1)</sup>. Naar analogie van de benzoaatvorming bij dihydroterpineol (f. 16) respectievelijk dihydroterpinenol (f. 17), waarbij de eerste 80 % benzoaat geeft, de laatste slechts 20 %, zouden we bij eudesmol de OH-groep aan C-atoom 12 moeten aannemen.

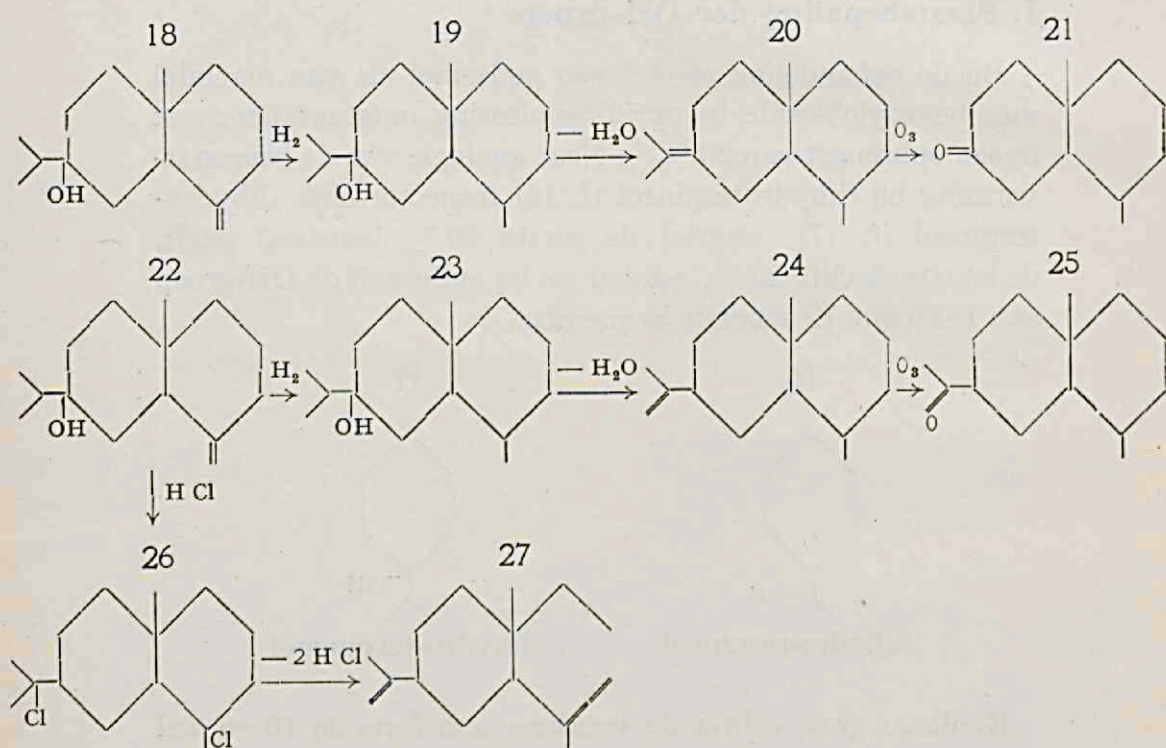


Koolhaas geeft echter de voorkeur aan formule 18 en wel

<sup>1)</sup> Ruzicka en van Veen, Ann. 476 75 1929.

op grond van de volgende overweging: uit het chloride van dihydro-eudesmol (f. 23, OH 12) zou bij chloorwaterstofafplitsing in alkalisch milieu althans voor een groot deel dihydro-eudesmeen (f. 24) met extra-cyclische dubbele binding gevormd moeten worden en hieruit bij ozonisatie en daaropvolgende ontleding van het ozonide het 5-9-dimethyl-3-acetyl-dekaline. (f. 25)

De ozonisatie had volgens deze onderzoeker echter steeds afsplitsing van de isopropyl-rest tengevolge en vorming van het 5-9-dimethyl-dekalon-3 (f. 21), dat dus was ontstaan uit dihydro-eudesmeen met semicyclische dubbele binding (f. 20).



<sup>1)</sup> Koolhaas, Dissertatie Utrecht 1928 pag. 46.



Wel vermoedt Seisi Takagi <sup>1)</sup> bij de waterafsplitsing uit machilol de vorming van een extracyclische dubbele binding, maar hij geeft geen bewijs daarvoor. Bovendien mogen we niet à priori aannemen, dat de hydroxylgroep in deze beide alkoholen gelijk is gebonden.

Deze tegenstrijdige resultaten gaven ons aanleiding de waterafsplitsing uit dihydro-eudesmol en de daarop volgende ozonisatie te herhalen.

Aangezien waterafsplitsing door middel van zuren verschuiving der dubbele binding ten gevolge kan hebben, maakte ik van dihydro-eudesmol eerst het chloorhydraat en splitste hiervan met aniline zoutzuur af. Het zoo gevormde dihydro-eudesmeen ozoniseerde ik en oxydeerde de neutrale ontledingsproducten van het ozonide met een 4 % oplossing van permanganaat in aceton om eventueel gevormde aldehyden te verwijderen. Het resterende neutrale product werd gedestilleerd en met semicarbazide behandeld. De afgescheiden kristal massa kristalliseerde ik gefractionneerd om, waarbij mij bleek, dat verreweg het grootste deel uit semicarbazon van het dimethyl-acetyl-dekaline (f. 25) bestond; uit de moederloogen kon een weinig dimethyl-dekalon-semicarbazon geïsoleerd worden. Ook bij de afsplitsing van zoutzuur uit het dihydro-eudesmol-chloorhydraat met alcoholische kali werd hoofdzakelijk de koolwaterstof met extracyclische dubbele binding gevormd.

Van een praeparaat, dat door Koolhaas <sup>2)</sup> was bereid en betiteld als „dimethyl-dekalon, zuiver” maakte ik het semicarbazon, hetwelk volgens de analyse ook dat van de acetylverbinding bleek te zijn. Aangezien echter de analysewaarden en constanten van deze beide ketonen dicht bij elkaar liggen,

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit. pag. 52.

een afgeleide verbinding van het product niet gemaakt was en bovendien het oorspronkelijk steeds daarnaast voorkomende aldehyde, waarvan de eventuele aanwezigheid de uitkomsten der analyse zou drukken, slechts door uitfractionneeren verwijderd was, zag Koolhaas dit keton aan voor dimethyl-dekalon en de daaruit door reductie volgens Clemmensen bereide koolwaterstof voor dimethyl-dekalin (f. 15); dit laatste moet echter aethyl-dimethyl-dekalin geweest zijn. Hiermee is ook het onwaarschijnlijk groote verschil in kookpunt (n.  $1.20^\circ$ ) verklaard tusschen deze koolwaterstof en het synthetische trans-dimethyl-dekalin.

Werd dihydro-eudesmol met mierenzuur behandeld, dan vormde zich naast een groot percentage met cyclische dubbele binding uitsluitend de semi-cyclische koolwaterstof.

Bovengenoemde resultaten maken de plaats van de hydroxylgroep aan C-atoom 3 zeer onwaarschijnlijk; daarentegen volgen ze volkomen normaal uit de eudesmol-formule 18.

Ook de volgende proef geeft steun aan deze formule. Uit het, over het semicarbazoon gezuiverde, dimethyl-acetyl-dekalin bereidde ik door behandeling met  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  een alkohol, welke in smeltpunt overeenkwam met het oorspronkelijke dihydro-eudesmol en, hiermee gemengd, ook geen smeltpuntsverlaging vertoonde.

Bovendien gaf het dichloorhydraat, dat Capato <sup>1)</sup> had bereid uit eudesmeen, ontstaan door lang koken van eudesmol met zwavelzuur, een sterke mengsmeltpuntsdepressie met het dichloorhydraat van eudesmol. Deze beide zoutzuur-additieproducten zijn dus niet identiek, hetgeen alleen te verklaren is door in het eerste geval het chloor aan C-atoom 3, in het tweede aan C-atoom 12 gebonden te denken.

---

<sup>1)</sup> Ann. 453 73 1927.



### Conclusie:

De hydroxylgroep van eudesmol is aan C-atoom 12 gebonden. Het overeenkomstige dichloorhydraat heeft zijn beide chloor-atomen op plaats 12 respectievelijk 5 (f. 26); bij zoutzuur-afsplitsing ontstaat hieruit voornamelijk eudesmeen van formule 27. Wordt eudesmol lange tijd met zuur behandeld, dan ontstaat de koolwaterstof met twee cyclische dubbele bindingen (f. 10) en hieruit door additie van zoutzuur het chloorhydraat met de chloor-atomen op plaats 3 respectievelijk 5 (f. 11).

## II. Vergelijking van eudesmol met machilol

Vergelijken we de constanten en het gedrag van de eudesmol-reeks met die van machilol en afgeleide verbindingen, dan treft het ons, dat deze op twee uitzonderingen na met elkaar overeenkomen. Ten eerste is van machilol in tegenstelling met eudesmol het dichloorhydraat niet in kristallijne toestand geïsoleerd kunnen worden. Ten tweede ontstond uit machilol bij ozonisatie een gekristalliseerd oxyketon, waarvan het semicarbazon bij  $221^{\circ}$  smolt, uit eudesmol een vloeibare verbinding, wier semicarbazon het smeltpunt  $185^{\circ}$  vertoonde. Dit laatste is het eenige punt van wezenlijk onderscheid tusschen deze alcoholen. Het genoemde afbraakproduct van eudesmol werd echter niet geanalyseerd, evenmin het semicarbazon ervan <sup>1)</sup>, dat bovendien in slechte opbrengst ontstond. We hebben dus allerm minst zekerheid omtrent de zuiverheid van deze producten. Dit moest daarom in de eerste plaats nagegaan worden.

Van het semicarbazon smeltpunt  $185^{\circ}$  waren twee prae-

---

<sup>1)</sup> Capato (loc. cit. pag. 76) geeft het stikstofgehalte op, hetgeen echter slecht met de theorie overeenkomt.



paraten beschikbaar, één door Koolhaas, één door Capato bereid; bovendien nog twee semicarbazon-paeparaten, ook uit de neutrale ozonisatieproducten van eudesmol door Capato verkregen, met smeltpunt  $160^{\circ}$  respectievelijk  $153^{\circ}$ . Deze kristalliseerde ik ieder afzonderlijk gefractionneerd om, waarbij zich uit alle vier producten in rijkelijke hoeveelheid een semicarbazon met smeltpunt  $145^{\circ}$  afscheidde, waarvan de analysewaarden op het oxyketoaldehyd-derivaat (f. 31) wezen. Uit de moederloogen kon ik slechts een weinig olieachtige stof isoleeren, die niet nader onderzocht werd. Alhoewel de analyse-uitkomsten geen fraaie overeenstemming vertoonden, is toch in ieder geval de onzuiverheid van het oorspronkelijke product bewezen.

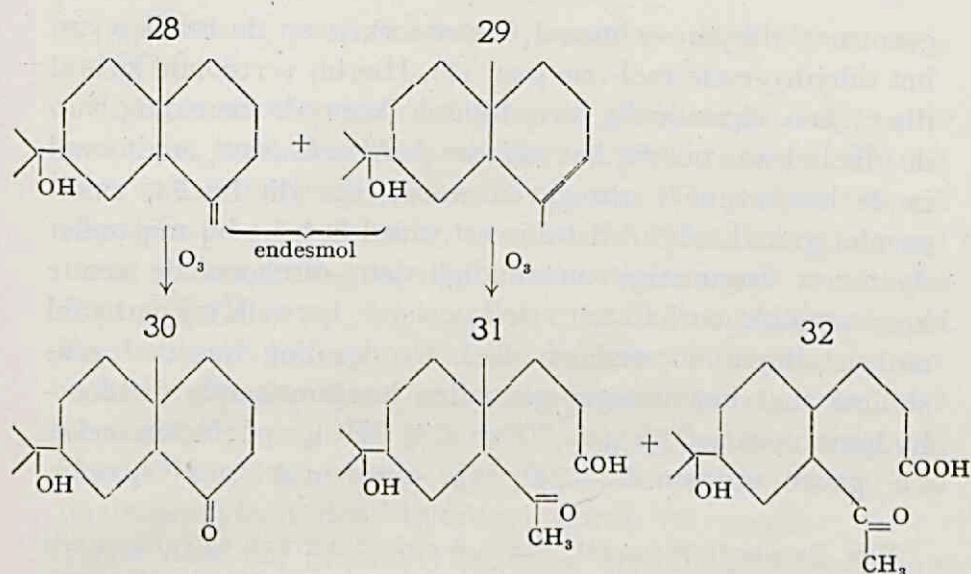
De ozonisatie van eudesmol herhaalde ik nu en oxydeerde, om uit de neutrale ontledingsproducten het aanwezige aldehyde te verwijderen, dit met permanganaat tot het overeenkomstige zuur. Het resterende neutrale deel kristalliseerde grootendeels na destillatie. De kristallen, afgeperst en omgekristalliseerd, smolten bij  $119^{\circ}$  en gaven geen mengsmeltpuntdepressie met het analoge oxyketon, uit machilol bereid. Ook de analyse kwam hiermee overeen.

Het zure ozonisatieproduct, dat verreweg het grootste deel uitmaakte, bevatte in hoofdzaak het oxyketocarbonzuur (f. 32), zooals reeds door Koolhaas <sup>1)</sup> geconstateerd was.

Gezien de slechte opbrengst aan oxyketon en de groote hoeveelheid aldehyde en zuur, die bij de ozonisatie ontstond, neem ik aan, dat het eudesmol, door mij verwerkt, grootendeels bestond uit het isomeer met cyclische dubbele binding (f. 29); het machilol daarentegen bevatte meer

---

<sup>1)</sup> Loc. cit. pag. 144.



van het semicyclische isomeer (f. 28). Hieruit vormde zich n.l. bij ozonisatie meer neutraal dan zuur product; het zuur werd in de vorm van zijn methylester geanalyseerd.

Het eerste bezwaar, op pag. 13 genoemd, verviel ook, aangezien ik uit zuiver machilol (sm.  $82^\circ$ ) in goede opbrengst een gekristalliseerd dichloorhydraat verkreeg, dat het smelt-punt  $75^\circ$  vertoonde (geen depressie met eudesmol-dichloorhydraat).

### Vergelijking van selinenol met eudesmol

Semmler<sup>1)</sup> geeft aan uit het selineen-dichloorhydraat (sm.  $74^\circ$ ) door middel van kalkmelk een onverzadigde alcohol,  $C_{15}H_{26}O$ , bereid te hebben. Deze was niet gekristalliseerd, het gehydreerde product echter wel (sm.  $86-87^\circ$ ).

Het was mijn bedoeling deze proeven te herhalen en het

<sup>1)</sup> B. 45 3305 1912.



gevormde dihydro-selenenol te verwerken op de manier van het dihydro-eudesmol (zie pag. 11). Hierbij vertoonde zich al direct een eigenaardig verschijnsel. Voor de bereiding van de alkohol was noodig het *selineen-dichloorhydraat*, en, hoewel in de litteratuur <sup>1)</sup> opgegeven wordt, dat dit bij 74° smelt en niet gemakkelijk kristalliseert, deed het dit bij mij onder de meest ongunstige omstandigheden, ofschoon de eerste keer moeilijk, en had het *smeltpunt* 51°, hetwelk bij herhaald omkristalliseeren constant bleef. De draaiing was in tegenstelling met het vroeger gevonden hoogsmeltende dichloorhydraat negatief ( $[\alpha]_D - 70^\circ$  in 4 %  $\text{CHCl}_3$ -opl.; Schimmel & Co. geven op: sm. 72—74°,  $[\alpha]_D + 18^\circ$  in 4 %  $\text{CHCl}_3$  opl.).

Von Baeyer <sup>2)</sup> vermeldt, dat het chloorhydraat van dipenteen al naar gelang der omstandigheden in cis- of trans-vorm verkregen wordt. De lager smeltende verbinding is het cis-isomeer en ontstaat, wanneer de aetherische oplossing van de koolwaterstof sterk gekoeld wordt tijdens het inleiden van zoutzuur; bij hoogere temperatuur vormt zich het hoger smeltende product.

Naar aanleiding hiervan werd de bereiding van het selineen-dichloorhydraat bij verschillende temperaturen der aetherische selineenoplossing uitgevoerd, n.l.:

opl. gekoeld in ijs en zout

„ „ „ ijs

„ „ „ water van 15°

„ niet gekoeld; hierbij verwarmde de opl. zich zoo sterk, dat de aether ging koken.

Naarmate de temperatuur hoger was genomen, was de opbrengst aan gekristalliseerd product slechter, maar steeds was het *smeltpunt* 51°. Ook de concentratie van de aetheri-

<sup>1)</sup> Ber. Schimmel & Co. 1910 95; Semmler loc. cit. pag. 3303.

<sup>2)</sup> B. 26 2836 1893.



sche oplossing werd veranderd, maar evenmin met gunstig resultaat.

Uit het dichloorhydraat sm.  $51^{\circ}$  bereidde ik volgens de methode, door Semmler aangegeven, het selinenol. Dat bij deze behandeling met kalkmelk één mol HCl zoutzuur wordt afgesplitst onder vorming van een dubbele binding, terwijl in de andere HCl-groep het chloor-atoom wordt vervangen door een OH-groep, wijst op het verschil in bindingsvastheid der beide HCl-groepen aan de dubbele bindingen van het selineen. Op grond van oudere onderzoekingen <sup>1)</sup> is het zeer waarschijnlijk, dat in zulk een geval het aan de ring gebonden zoutzuur wordt afgesplitst, het chloor-atoom aan de isopropylrest door hydroxyl wordt vervangen.

Het door mij gemaakte selinenol kristalliseerde spontaan en had na zuivering het smeltpunt  $78^{\circ}$ , hetwelk geen depressie vertoonde na menging met eudesmol of machilol. Ook het dihydro-selinenol kwam in smeltpunt overeen met dihydro-eudesmol.

Uit dihydro-selinenol bereidde ik over het chloorhydraat dihydro-selineen en ozoniseerde dit. De neutrale ontledingsproducten gaven een kristallijn semicarbazon. Aan gezien de hoeveelheid gering was en het semicarbazon zich niet erg gemakkelijk gefractionneerd liet omkristalliseeren, werd uit het éénmaal omgekristalliseerde product het keton geregenereerd en omgezet in het amino-guanidine-pikraat. Dit laatste bleek voornamelijk te bestaan uit het acetyl-dimethyl-dekaline-derivaat; een weinig dimethyl-dekalon-aminoguanidine-pikraat kon echter ook in zuivere toestand hieruit geïsoleerd worden.

Op dezelfde wijze als dihydro-selinenol behandelde ik ook

---

<sup>1)</sup> O.a. Wallach, Ann. 350 151; Tilden en Burrows C. 1902 II 364.

dihydro-eudesmol zooals reeds vermeld op pag. 11. Het eenige verschil was, dat de scheiding der ketonen (21 en 25) plaats vond door gefractioneerde kristallisatie van het semicarbazon-mengsel; door de grootere quantiteit, hiervan beschikbaar, was dit mogelijk. De beide ketonen waren vrijwel in dezelfde verhouding aanwezig als in het uit dihydro-selininol verkregen mengsel. Alles bij elkaar genomen is de overeenkomst van beide reeksen reactie-producten zoo groot, dat we wel haast moeten aannemen, dat de uitgangsstoffen *dihydro-selinenol* en *dihydro-eudesmol identiek* waren.

Een overzicht van de belangrijkste resultaten is in de tabel op pagina 19 en 20 gegeven.

Een zekere verklaring voor de vorming van het sterk links draaiende chloorhydraat (sm.  $51^{\circ}$ ) is nog niet te geven.

Ciamician en Silber <sup>1)</sup> hebben een privaatmededeeling van Schimmel & Co gepubliceerd, waaruit blijkt dat de samenstelling van de selleriezaadolie zeer verschillend kan zijn en dat de opbrengst aan sesquiterpeen van 0 % tot 20 % varieert. Mogelijk hebben wij een eenigszins ander product verwerkt dan Schimmel & Co. en Semmler. Toch gedroeg het sesquiterpeen zich bij ozonisatie volkomen normaal. Wij zijn geneigd te denken, dat het laag smeltende chloorhydraat slechts in cis-trans-isomerie van het hooger smeltende verschilt, aangezien deze isomerie bij afsplitsing van zoutzuur vervalst.

### Selineen cis-dekaline-derivaat

Hoewel Hückel <sup>2)</sup> voorbeelden aanhaalt, waar cis-dekalonen weinig stabiel zijn en gemakkelijk isomeriseeren tot de trans-, verkreeg ik uit het 9-methyl-3-acetyl-dekalon-5,

<sup>1)</sup> B. 30 492 (1897)    <sup>2)</sup> A. 441 24 (1925)



| MACHILOL                                                                                           | SELINEEN.                                                                                                                                           | EUDESMOL.                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                    | $d_{4}^{13}$ 0,9203<br>$n_D^{13}$ 1,5076<br>M.R. 66,03 ber.<br>66,14<br>$[\alpha]_D + 32^\circ$                                                     |                                                                                   |
| <i>Dichloorhydraat.</i><br>s.p. 73—74°                                                             | s.p. 52—53°                                                                                                                                         | s.p. 74—75° (geen depressie met machilol 2HCl.)                                   |
| $[\alpha]_D + 17^\circ$ (2 % CHCl <sub>3</sub> opl.)                                               | $[\alpha]_D - 70^\circ$ (4 % CHCl <sub>3</sub> opl.)<br>(Schimmel <sup>1)</sup> s.p. 72—73°<br>$[\alpha]_D + 20^\circ$ (4 % CHCl <sub>3</sub> opl.) | $[\alpha]_D + 20^\circ$ (1 % CHCl <sub>3</sub> opl.)                              |
| <i>Koolwaterstof.</i><br>Geregenereerd uit dichloorhydraat.                                        |                                                                                                                                                     |                                                                                   |
| $d_{4}^{20}$ 0,9227<br>$n_D^{20}$ 1,5084<br>M.R. 65,95 ber. 66,14<br>$[\alpha]_D + 63^\circ$       | $d_{4}^{20}$ 0,9207<br>$n_D^{20}$ 1,5085<br>M.R. 66,09<br>$[\alpha]_D + 43^\circ$                                                                   | $d_{4}^{20}$ 0,9232<br>$n_D^{20}$ 1,5099<br>M.R. 66,08<br>$[\alpha]_D + 51^\circ$ |
| <i>Alkohol.</i><br>(Natuurlijk).                                                                   | (Chloorhydraat + Ca(OH) <sub>2</sub> )                                                                                                              | (Natuurlijk).                                                                     |
| s.p. 81—82°                                                                                        | s.p. 78° (een maal omgekristalliseerd)                                                                                                              | s.p. 82°                                                                          |
| $[\alpha]_D + 31^\circ 43'$ (10 % CHCl <sub>3</sub> opl.)                                          | $[\alpha]_D + 38^\circ$ (4 % CHCl <sub>3</sub> opl.)                                                                                                | $[\alpha]_D + 31^\circ 30'$ (10 % CHCl <sub>3</sub> opl.)                         |
| <i>Ozonisatie.</i><br>Oxyketon s.p. 118—119° (geen depressie met analoge verbinding uit eudesmol.) |                                                                                                                                                     | Oxyketon s.p. 119—120° (+ oxyketoaldehyd.)                                        |

<sup>1)</sup> Schimmel Berichte 1910 I 95.



| DIHYDROSELINENOL.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | DIHYDROEUEDESMOL.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| s.p. 85—86°<br>[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 17° (4 % CHCl <sub>3</sub> opl.)<br><i>Dihydroselineen.</i><br>$d_4^{24}$ 0,8992<br>$n_D^{24}$ 1,4878<br>M.R. 66,1 ber. 66,6<br><i>Ozonisatie.</i><br><i>Semicarbazoon</i> s.p. 203—204°<br><i>Keton.</i> (geregeneerd).<br>$d_4^{20}$ 0,9630<br>$d_D^{20}$ 1,4899<br>M.R. 62,44 ber. 62,5<br>[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 5°<br><i>Aminoguanidineprikaat.</i><br>s.p. 175—177° | s.p. 84—85°<br>[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 17° (4 % CHCl <sub>3</sub> opl.)<br><i>Dihydroeudesmeen.</i><br>$d_4^0$ 0,9080<br>$n_D^{20}$ 1,4972<br>M.R. 66,4<br><br>s.p. 206—208°<br><br>$d_4^{22}$ 0,9634<br>$n_D^{22}$ 1,4904<br>M.R. 62,46<br>[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 5,2°<br><br>s.p. 175—176°<br><i>Geregeneerd keton</i> + CH <sub>3</sub> MgI.<br>Alkohol s.p. 82—83° geen<br>depressie met dihydroeudes-<br>mol.<br>[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 18,5° (3% CHCl <sub>3</sub> opl.) |

bereid uit de neutrale ozonisatie-producten van  $\beta$ -selineen, het cis-aethyl-methyl-dekaline door reductie volgens Clemmensen. De constanten hiervan waren:

$$d_4^{12} 0.8994; \quad n_D^{12} 1.4873.$$

Het synthetische trans-3-aethyl-9-methyl-dekaline <sup>1)</sup> had de volgende constanten:

$$d_4^{18} 0.8644; \quad n_D^{18} 1.4673.$$

<sup>1)</sup> In het laboratorium te Utrecht bereid door den heer van der Horst.

## EXPERIMENTEEL GEDEELTE

### I — MACHILOL

Het ruwe machilol (kpt. 3 mm. 130—134°), afkomstig van Prof. Kafuku, Japan, kristalliseerde ik om uit een aceton-water mengsel volgens de methode, door Ruzicka en Capato aangegeven voor het eudesmol<sup>1)</sup>. Na drie maal omkristalliseeren was het smeltpunt 81—82°.

$$[\alpha]_D = + 31,43^\circ \text{ (10 \% CHCl}_3\text{-oplossing)}$$

#### Ozonisatie

19 gr. machilol (sm. 81—82°), opgelost in 190 cc. petroleum-aether, werden bij 0° geozoniseerd. Na 20 uur was de oplossing bestendig tegen broom. Het ozonide had zich als een taaie witte massa afgescheiden; na toevoeging van 40 cc. water destilleerde ik de petroleum-aether af en verwarmde de rest ter ontleding van het ozonide 4 uur op een waterbad en daarna nog 20 min. in een oliebad bij 110°. De ontledingsproducten werden opgenomen in aether en met 10 % soda gescheiden in zure en neutrale bestanddeelen.

Neutrale fractie (oxyketon):

|    |         |          |         |
|----|---------|----------|---------|
| 1. | 12 mm.  | 120—150° | 0,6 gr. |
| 2. | 0,4 mm. | 125—145° | 2,8 gr. |
| 3. | „       | 145—155° | 3,2 gr. |
| 4. | „       | 155—165° | 1,8 gr. |
|    |         | rest     | 1,6 gr. |

---

<sup>1)</sup> Ann. 453 62 (1927)



fractie 2 en 3 kristalliseerden na menging met een weinig aether; na omkristalliseeren uit petroleumaether (40—60°) was het smeltpunt 118—119°. Gemengd met het oxyketon, bereid door Takagi, geen smeltpuntverlaging.

Analyse (praep. Takagi) <sup>1)</sup>

4.022 mgr. stof leverden 11,055 mgr. CO<sub>2</sub> en 3,86 mgr. H<sub>2</sub>O.

Gevonden: 74,96 % C 10,74 % H

Berekend C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: 74,93 % C 10,79 % H

Door verhitten met 90 % mierenzuur bij 100—110° gedurende 20 min. splitste het oxyketon water af. Dit meen ik tenminste te mogen afleiden uit het kookpunt van het reactieproduct; dit was n.l. bij 16 mm. 133—137°.

Zure fractie (oxyketozuur):

Het ruwe zuur (7 gr.) veresterde ik over het zilverzout in aetherisch milieu met CH<sub>3</sub>J.

kpt. ester 0,5 mm. 1. 164—166° 1,1 gr.

2. 166—168° 3,5 „

3. 168—175° 1,3 „

Analyse (fractie 2)

0,1648 gr. stof leverden 0,4100 gr. CO<sub>2</sub> en 0,1518 gr. H<sub>2</sub>O.

0,1169 „ „ „ 0,2902 „ „ „ 0,1076 „ „

Gevonden: 67,85 % C 10,30 % H

67,71 % C 10,30 % H

Berekend C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>: 67,55 % C 9,91 % H

Water werd afgesplitst door met 90 % mierenzuur te verhitten op 110° gedurende 20 min. Het reactieproduct kookte bij 160—165° (12 mm.).

### Ozonisatie van grootendeels vloeibaar machilol

De moederloogen van de twee laatste kristallisaties van

<sup>1)</sup> De microanalyses werden uitgevoerd door Dr. M. Furter te Zürich, waarvoor ik hem hier nogmaals mijn dank betuig.



het machilol werden met een groote hoeveelheid water verdund, uitgeetherd en gedestilleerd. De fractie met kooktraject 158—165° (12 mm.), die niet goed meer kristalliseerde, gebruikte ik voor de ozonisatie. 20 gr. machilol, als boven beschreven geozoniseerd en opgewerkt, gaven een neutrale fractie met het volgende kooktraject:

|    |         |          |       |
|----|---------|----------|-------|
| 1. | 0,5 mm. | 120—140° | 4 gr. |
| 2. | „       | 140—160° | 3,1 „ |
| 3. | „       | 160—175° | 1,8 „ |
|    |         | rest     | 2,2 „ |

Geen van deze fracties vertoonde neiging tot kristalliseeren. Omdat waarschijnlijk veel ketoaldehyde, afkomstig van het isomere machilol met cyclische dubbele binding, bijgemengd was, loste ik het totale destillaat op in aceton en oxydeerde dit met een 4 %-oplossing van  $\text{KMnO}_4$  in aceton. Verbruikt werden hierbij 2 gr.  $\text{KMnO}_4$ , wat overeenkomt met ongeveer 5 gr. aldehyde. Na filtratie werd het aceton onder verminderde druk grootendeels afgedestilleerd, het residu met water verdund en uitgeetherd. Na verwijdering van de zure bestanddeelen met soda, vertoonde het overblijvende neutrale deel het volgende kooktraject:

|    |         |          |         |
|----|---------|----------|---------|
| 1. | 0,5 mm. | 120—140° | 2,0 gr. |
| 2. | „       | 140—155° | 1,3 „   |

Fractie 2 kristalliseerde spontaan en had na omkristalliseeren uit petroleumaether het smeltpunt 118° (oxyketon).

### Chloorhydraat

In een oplossing van 5 gr. machilol (sm. 82°) in 70 cc. aether leidde ik zeer langzaam zoutzuur gedurende 6 uur. De oplossing werd onderwijl gekoeld in ijs en zout. Na 5 uur was deze verzadigd; de ervaring heeft echter geleerd, dat het wenschelijk is daarna nog geruime tijd zoutzuur door te

leiden; de opbrengst van gekristalliseerd product is dan aanzienlijk grooter. De roodbruine oplossing werd, afgesloten met een  $\text{CaCl}_2$ -buis, 18 uur bij  $0^\circ$  gehouden, de aether hierna afgezogen (temp. niet boven  $15^\circ$ ). Het residu, gekoeld in ijs en zout, kristalliseerde gedeeltelijk. Toevoeging van een weinig absolute alcohol bevorderde de kristallisatie.

Aangezien de kristallen in deze onzuivere toestand bij kamer-temperatuur vervloeiden, werden zij bij  $0^\circ$  afgezogen en verder afgeperst op een poreuze plaat. Na deze bewerking waren zij vrij bestendig en konden omgekristalliseerd worden uit heete methylalkohol, smeltpunt  $73\text{--}74^\circ$ .

$$[\alpha]_D = +17^\circ \text{ (2 \% } \text{CHCl}_3 \text{ oplossing)}$$

Analyse (praep.  $3 \times$  omgekr., sm.  $72\text{--}74^\circ$ )

3,759 mgr. stof leverden 8,91 mgr.  $\text{CO}_2$  en 3,475 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

5,648 mgr. „ „ 5,596 mgr.  $\text{AgCl}$ .

Gevonden: 64.65 % C 10.35 % H 24.51 % Cl.

Berekend ( $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2$ ) 64.93 % C 9.46 % H 25.62 % Cl.

Blijkbaar was het dichloorhydraat door het herhaalde omkristalliseeren iets ontleed, wat ook het onscherpere smeltpunt reeds deed vermoeden.

### Machileen

Uit de moederloogen van het gekristalliseerde chloorhydraat liet de koolwaterstof zich bereiden door behandeling met een verzadigde oplossing van  $\text{KOH}$  in methylalkohol. Deze oplossing werd onder koeling toegevoegd, het mengsel 12 uur aan zichzelf overgelaten, 6 uur bij  $30\text{--}40^\circ$ , 2 uur bij  $40\text{--}60^\circ$ , en tenslotte 2 uur bij  $70^\circ$  verwarmd, uitgegoten in water, uitgaetherd, en gedestilleerd.

kpt. 20 mm.  $142\text{--}144^\circ$  (over  $\text{Na}$ .);  $d_4^{13.5}$  0.9279;  
 $n_D^{15.5}$  1.5102; M.R. 65.9 ber. ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$ ) 66.1;  $[\alpha]_D = +63^\circ$ .



## II — SELINEEN

Het  $\beta$ -selineen verkreeg ik door herhaalde gefractionneerde destillatie uit selleriezaad-olie (Schimmel).

I. met Widmer-opzet:

(1 Kilo)

|        |          |         |
|--------|----------|---------|
| 15 mm. | 70—73°   | 615 gr. |
|        | 73—115°  | 15 gr.  |
|        | 115—150° | 210 gr. |
|        | rest     | 145 gr. |

De fractie met kpt. 115—150° werd 5 uur met Na verhit bij 140° en uit een „Ladenburg“-kolf gedestilleerd.

|     |    |        |          |        |
|-----|----|--------|----------|--------|
| II. | a. | 15 mm. | 110—125° | 60 gr. |
|     | b. | „      | 125—143° | 88 gr. |

III. met Widmer-opzet (over Na):

(fr. b)

|    |        |            |        |
|----|--------|------------|--------|
| 1. | 14 mm. | 128—133°   | 17 gr. |
| 2. | „      | 133—134,5° | 46 gr. |
| 3. | „      | 134,5—136° | 14 gr. |

Constanten fr. 2:

$d_4^{13}$  0.9203;  $n_D^{13}$  1.5075; M.R. 66.03 ber.  $C_{15}H_{24}F_2$  66.14;  
 $[\alpha]_D = +32^\circ$ .

Deze fractie werd voor de volgende bewerkingen gebruikt.

### Chloorhydraat

De bereiding van het chloorhydraat geschiedde volgens de methode die bij machilol beschreven is. Nadat de aethe-



rische oplossing van het selineen met HCl dòòr en dòòr verzadigd was, hield ik deze echter slechts 2 uur bij 0° alvorens de aether af te zuigen. Aangezien het residu, gekoeld in ijs en zout, niet kristalliseerde, voegde ik een gelijk volume absolute alkohol toe en koelde het mengsel in koolzuur en aether. De massa scheidde nu rijkelijk kristallen af, die zeer snel van de moederloog door afzuigen werden bevrijd. Bij de herhaalde bereidingen van dit chloorhydraat kristalliseerde het steeds direct uit na afdampen van de aether.

smeltpunt 52° (uit methylalkohol)

$[\alpha]_D = -70^\circ$  (4 %  $\text{CHCl}_3$  opl.)

Analyse.

0,1589 gr. stof leverden 0,1649 gr. AgCl.

0,1431 „ „ „ 0,1473 „ „

Gevonden: 25,67 % Cl en 25,46 % Cl.

Berekend  $\text{C}_{15}\text{G}_{26}\text{Cl}_2$ : 25,63 % Cl.

Wijzigingen in de bereiding veranderden het smeltpunt niet. Zoowel de concentratie van de aetherische oplossing als de temperatuur werd gevarieerd. Koelde ik het mengsel in het geheel niet, dan steeg de temperatuur tot op het kookpunt van de aether. De opbrengst aan gekristalliseerd product was dan zeer gering.

### Selineen (geregenereerd uit chloorhydraat)

De koolwaterstof, bereid uit de moederloogen van de twee laatste kristallisaties van het chloorhydraat door behandeling met methylalkoholische KOH, zooals voor het machieel beschreven is, had de volgende constanten:

kpt. 20 mm. 140—142°;  $d_4^{14.5}$  0,9251;  $n_D^{14.5}$  1,5080;

M.R. 65,8 ber.:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$  66,1;  $[\alpha]_D = +43^\circ$ .

De broomloogoxydatie van het zure ozonisatieproduct uit  $\alpha$ -selineen verkregen, leverde een gekristalliseerd zuur met een smelttraject van 180—186°, dat echter wegens de geringe hoeveelheid niet verder gezuiverd en onderzocht werd <sup>1)</sup>.

### Selinenol

6 gr. selineendichloorhydraat (sm. 52°) behandelde ik met kalkmelk volgens het voorschrift van Semmler <sup>2)</sup>.

|                            |             |         |
|----------------------------|-------------|---------|
| kpt. reactieproduct 20 mm. | 1. 140—155° | 1,5 gr. |
|                            | 2. 155—170° | 2,2 gr. |
|                            | 3. 170—180° | 0,5 gr. |

Fractie 2 kristalliseerde spontaan; fractie 1 en 3 na enting, doch slechts gedeeltelijk.

De kristal massa, afgeperst op een poreuze plaat en omgekristalliseerd uit een aceton-water mengsel (verg. machilol), vertoonde het smeltpunt 78—90° (geen depressie, indien gemengd met machilol of eudesmol). In 4 %  $\text{CHCl}_3$  oplossing was  $[\alpha]_D + 38^\circ$ . Wegens de vrij belangrijke verliezen bij deze methode van omkristalliseeren werd de alcohol niet verder gezuiverd.

### Dihydro-selinenol

I. 3 gr. selinenol (sm. 78—79°) hydreerde ik in aethylacetaat met Pt. zwart als katalysator. Het volledig gehydreerde product (geen kleurreactie met tetranitromethaan), omgekristalliseerd uit een aceton-water mengsel, had het smeltpunt 85—86°, dat geen depressie vertoonde na menging met dihydro-eudesmol.

$$[\alpha]_D = + 17^\circ \text{ (4 \% } \text{CHCl}_3 \text{ opl.)}$$

<sup>1)</sup> Methode volgens Semmler: B. 46 602 1913.

<sup>2)</sup> B. 45 3305 1912.



II. Uit de moederloog van het gekristalliseerde selinenol kon ik een olie isoleeren, die, gedestilleerd en gehydreerd, grootendeels kristalliseerde. Smeltpunt 74—76°.

### Dihydro-selineen

Van 10 gr. dihydro-selenol sm. 74—76° (II) werd het chloorhydraat gemaakt volgens de bekende methode. Na afdampen van de aether in vacuo werd een gelijk gewicht aniline aan het residu toegevoegd, het mengsel 4 uur op een waterbad verhit en 15 min. bij 140°, hierna in water uitgesgoten, met aether uitgeschud en de aetherische oplossing gewasschen met verdund zoutzuur. Na afdampen van de aether destilleerde ik het residu twee maal over natrium, waarna het destillaat chloorvrij was.

kpt. 12 mm. 138—139° 7 gr. ;  $d_4^{24}$  0,8992;  $n_D^{24}$  1,4878; MR. 66, 1 ber.  $C_{15}H_{26}F_1$ : 66,6.

### Ozonisatie dihydro-selineen

Van 7 gr. dihydro-selineen welke, opgelost in 50 cc. ijsazijn, waren geozoniseerd, verwerkte ik het ozonide op de bekende manier. De neutrale fractie werd doorgeoxydeerd met een 4 % oplossing van  $KMnO_4$  in aceton bij 0° en gescheiden in zuur en neutraal.

neutrale fr.: 1. 12 mm. 135—150° 2,6 gr.

2. „ 150—165° 2,1 gr.

fr. 1 en 2 nogmaals achtereenvolgens gefractionneerd:

a. 12 mm. 135—140°

b. „ 140—145°

c. „ 145—155°

d. „ 155—165°

De drie laagste fracties gaven gekristalliseerde semicarba-

zonen, welke alle drie na eenmaal omkristalliseeren bij 203—206° smolten, hetgeen het smeltpunt is van 9-methyl-3-acetyl-dekaline-semicarbazon. Aangezien ik verwachtte, dat, althans voor een klein deel, bij de ozonisatie ook het 9-methyl-dekalon-3 gevormd zou zijn en ik door gefractioneerde kristallisatie van het semicarbazon geen hooger smeltende verbinding kon isoleeren, regenereerde ik het keton ten einde het om te zetten in zijn aminoguanidine-pikraat, welke verbinding over het algemeen gemakkelijker te zuiveren is. De constanten van het keton waren:

kpt. 12 mm. 138—144°;  $d_4^{20}$  0,9630;  $n_D^{20}$  1,4899; M.R. 62,44 ber.  $C_{14}H_{24}O$ : 62,46;  $[\alpha]_D + 4,7$ .

Het aminoguanidine-pikraat hiervan liet zich goed omkristalliseeren uit methylalkohol. Hierbij werd een zeer geringe hoeveelheid geïsoleerd met smeltpunt 207—209° (A); het grootste deel smolt bij 169—172°. Dit laatste smeltpunt kon door herhaald omkristalliseeren van het pikraat opgevoerd worden tot 175—177° (B).

#### Analyse

A: 3,001 mgr. stof leverden 5,525 mgr.  $CO_2$  en 1,565 mgr.  $H_2$

B: 4,277 " " " 8,05 " " " 2,47 " "

Gevonden: A 49,23 % C 5,72 % H

B 51,34 6,46

Berekend  $C_{19}H_{27}O_7N_7$ : 49,01 5,85

$C_{21}H_{31}O_7N_7$ : 51,09 6,34

#### Bereiding van 9-methyl-3-aethyl-dekaline uit selineen

Hiervoor was noodig het 9-methyl-3-acetyl-dekalon-5, hetwelk ik bereidde door ozonisatie van selineen, en zuiverde over zijn semicarbazon (sm. 223°).

De constanten waren:

kpt. 0,2 mm. 122—125°;  $d_4^{19}$  1,0575;  $n_D^{19}$  1,4999;

M.R. 57.84 ber.  $C_{13}H_{20}O_2$ : 57.85.



De reductie van dit diketon geschiedde volgens de methode van Clemmensen; de verkregen koolwaterstof, met waterdamp uit het reactiemengsel overgedreven en uitgeaetherd, vertoonde na verhitting gedurende 12 uur op Na bij  $140^{\circ}$  en destillatie de volgende constanten:

$$d_4^{13,5} 0,8980; n_D^{13,5} 1,4858.$$

Nogmaals op Na verhit en gedestilleerd:

$$d_4^{12} 0,8994; n_D^{12} 1,4873; \text{M.R. } 57,6 \text{ ber. } C_{13}H_{24}: 57,8.$$

#### Analyse

0,0836 gr. stof leverden 0,2650 gr.  $CO_2$  en 0,1000 gr.  $H_2O$ .

Gevonden: 86,45 % C 13,39 % H

Berekend  $C_{13}H_{24}$ : 86,56 13,42

### III — EUDESMOL

Het ruwe eudesmol, afkomstig van Dr. Penfold te Sydney, destilleerde ik in vacuo. De fractie met kooktraject 140—170° (14 mm.) werd met 10 % alcoholische kali gekookt en het neutrale product gefractionneerd (Widmer-opzet). Het grootste deel kookte bij 165° (16 mm.) scherp en stold tot een met olie doordrongen koek, die gezuiverd werd door omkristalliseeren uit een aceton-water mengsel (methode bij machilol aangegeven). Na vier maal omkristalliseeren had de alcohol het smeltpunt 82°.

$$[\alpha]_D + 31,30^\circ \text{ (10 \% CHCl}_3 \text{ opl.)}$$

#### Ozonisatie

20 gr. eudesmol (sm. 79—80°), opgelost in 200 cc. petroleumaether, werden gedurende 20 uur bij 0° geozoniseerd. Evenals bij het machilol was ook hier het ozonide onoplosbaar in petroleumaether. Na ontleding van het ozonide en scheiding in zuur en neutraal, oxydeerde ik de neutrale fractie (ruw 14 gr.) direct met een 4 % oplossing van  $\text{KMnO}_4$  in aceton bij 0°. Verbruikt: 2,2 gr.  $\text{KMnO}_4$ , wat overeenkomt met 5,5 gr. aldehyde.

Het gevormde  $\text{MnO}_2$  werd afgefiltreerd, het filtraat in vacuo van aceton bevrijd, het residu in water uitgegoten en in zuur en neutraal gescheiden.

|               |              |             |         |
|---------------|--------------|-------------|---------|
| neutrale fr.: | kpt. 0,5 mm. | 1. 130—140° | 1.4 gr. |
|               |              | 2. 140—150° | 4.3 gr. |



De tweede fractie kristalliseerde grootendeels. De massa, afgeperst op een poreuze plaat, kristalliseerde ik om uit petroleumaether (kpt. 50—60°).

sm.: 119—120° (Geen depressie met oxyketon uit machilol).

#### Analyse

3.856 mgr. stof leverden 10.60 mgr. CO<sub>2</sub> en 3.635 mgr. H<sub>2</sub>O.

Gevonden: 74.97 % C 10.55 % H

Berekend C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>: 74.93 10.79

### Oxyketoaldehyd

Ter beschikking stonden drie praeparaten van semicarbazonen, door Capato uit het neutrale ozonisatieproduct van eudesmol verkregen. De smeltpunten hiervan waren respectievelijk: 153°, 160°, 180—185°. Een semicarbazon, door Koolhaas op dezelfde wijze bereid, smolt bij 183—186°.

Deze praeparaten kristalliseerde ik één voor één gefractionneerd om uit methylalkohol, waarbij uit alle vier als hoofdbestanddeel een semicarbazon met smeltpunt 145° zich afscheidde. Een hoger smeltende fractie kon niet verkregen worden, het resterende product was olieachtig.

#### Analyse

praep. 1. 4.141 mgr. stof leverden 9.40 mgr. CO<sub>2</sub> en 3.54 mgr. H<sub>2</sub>O.

" 3.569 " " " 0,450 cc. N<sub>2</sub> (20°/765 mm.)

" 2. 3.723 " " " 8.365 mgr. CO<sub>2</sub> en 3.25 mgr. H<sub>2</sub>O.

" 2,374 " " " 0,310 cc. N<sub>2</sub> (21°/717 mm.).

" 3. 2,900 " " " 0,379 cc. N<sub>2</sub> (20°/718 mm.).

" 2,182 " " " 0,287 cc. N<sub>2</sub> (20°/718 mm.).

Gevonden: 1. 61,91 % C 9.57 % H 14.79 % N

2. 61.28 9.77 14,30

3. 14,33

14,45

Berekend C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 61,66 9,39 13,50

Deze analyses vertoonen zeer slechte overeenkomst, het semicarbazon was blijkbaar nog een mengsel; van een verdere zuivering werd echter afgezien, omdat dit weinig belang zou hebben.

### Chloorhydraat

Het dichloorhydraat bereidde ik volgens de methode bij machilol aangegeven. De opbrengst aan kristallijn product was slecht en de kristallen waren moeilijk te zuiveren. Na afpersen en twee maal omkristalliseeren uit methylalkohol:

sm.  $74-75^{\circ}$  (geen depressie met machilol-2HCl)

$[\alpha]_D + 20^{\circ} \pm 3^{\circ}$  (1 %  $\text{CHCl}_3$  opl.)

Uit de moederloogen van het chloorhydraat werd getracht het eudesmol met kalkmelk te regenerereen (methode: zie selinenol). Hoewel het kookpunt van het reactieproduct overeenkwam met dat van een éénwaardige alkohol (12 mm. 150—160), vertoonde de olie geen neiging tot kristalliseeren.

### Eudesmeen

Uit het chloorhydraat splitste ik zoutzuur af.

I. met methylalkoholische kali (zie machileen):

kpt. 14 mm.  $135-136^{\circ}$ ;  $d_4^{20}$  0.9232;  $n_D^{20}$  1.5099;

M.R. 66.08 ber. 66.14;  $[\alpha]_D + 51^{\circ}$ .

II. met aniline (zie dihydroselineen):

kpt. 14 mm.  $136-138^{\circ}$   $d_4^{20}$  0.9226;  $n_D^{30}$  1.5081;

M.R. 65.98°;  $[\alpha]_D + 62^{\circ}$ .

### Dihydro-eudesmol

Het eudesmol (sm.  $79-80^{\circ}$ ) hydreerde ik in aethylacetaat met Pt-oxyd als katalysator. Het dihydro-eudesmol, omge-



kristalliseerd uit een aceton-water mengsel, had de volgende constanten:

smeltpunt 84—85° (geen depressie met dihydroselineol)  
 $[\alpha]_D + 17^\circ$  (4 %  $\text{CHCl}_3$ -oplossing).

### Dihydro-eudesmeen

De bereiding geschiedde als die van het dihydro-selineen (pag. 28). De constanten van het gevormde dihydro-eudesmeen waren:

kpt. 15 mm. 132—135°;  $d_4^{20}$  0.9080;  $n_4^{20}$  1.4972;  
 M.R. 66.4 ber.  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{F}_1$  66.6.

### Ozonisatie dihydro-eudesmeen

10 gr. dihydro-eudesmeen geozoniseerd in ijsazijn en opgewerkt volgens de bekende methode, gaven 3 gr. zure en 13 gr. neutrale fractie. De neutrale werd doorgeoxydeerd met een 4 % oplossing van  $\text{KMnO}_4$  in aceton en op de bekende manier opgewerkt.

|             |          |         |
|-------------|----------|---------|
| kpt. 15 mm. | 146—156° | 8 gr.   |
|             | 156—170° | 1,5 gr. |
|             | rest     | 1,5 gr. |

De eerste fractie gaf bij de behandeling met semicarbazide een rijkelijke kristal massa, die, gefractionneerd omgekristalliseerd uit methylalkohol, als hoofdbestanddeel een semicarbazon met smeltpunt 206—208° opleverde.

#### Analyse

praep. I, sm. 206—208°: 3,878 mgr. stof leverden 9,62 mgr.  $\text{CO}_2$  en 3,54 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

praep. II, sm. 205—208°: 4,090 mgr. stof leverden 10,19 mgr.  $\text{CO}_2$  en 3,72 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

|                               |           |           |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| Gevonden I:                   | 67,65 % C | 10,21 % H |
| II:                           | 67,95     | 10,18     |
| Berekend $C_{15}H_{27}ON_3$ : | 67,87     | 10,26     |

Uit de moederloogen isoleerde ik een weinig olie-achtig semicarbazon met onscherp smeltpunt 195—198° (onder ontleding).

#### Analyse

3,795 mgr. stof leverden 9,21 mgr.  $CO_2$  en 3,33 mgr.  $H_2O$ .

Gevonden: 66,19 % C 9,82 % H

Berekend  $C_{13}H_{23}ON_3$ : 65,77 9,79

Ter beschikking stond een praeparaat, door Koolhaas bereid en betiteld „5-9-dimethyl-dekalon-3, zuiver”. Hiervan maakte ik het semicarbazon, dat bij 206—207° smolt.

#### Analyse

3,807 mgr. stof leverden 9,455 mgr.  $CO_2$  en 3,45 mgr.  $H_2O$ .

2,220 „ „ „ 0,303 cc.  $N_2$  (22°/760 mm.).

Gevonden: 67,74 % C 10,14 % H 15,79 % N

Berekend  $C_{15}H_{27}ON_3$ : 67,87 10,26 15,84

$C_{13}H_{23}ON_3$ : 65,77 9,79 17,71

Het bovengenoemde keton moet dus dimethyl-acetyl-dekaline geweest zijn.

Een semicarbazon, door Capato bereid uit de neutrale ozonisatie-produkten van dihydro-eudesmeen (dihydro-eudesmol + mierenzuur), had, door mij nog eenmaal omgekristalliseerd, het smeltpunt 215—217°.

#### Analyse

3,672 mgr. stof leverden 8,895 mgr.  $CO_2$  en 3,16 mgr.  $H_2O$ .

2,381 „ „ „ 0,356 cc.  $N_2$  (20°/762 mm.).

Gevonden: 66,07 % C 9,63 % H 17,47 % N

Berekend  $C_{13}H_{23}ON_3$ : 65,77 9,79 17,71



### 5-9-dimethyl-3-acetyl-dekaline

Uit bovengenoemd praeparaat I regenereerde ik het keton door verhitten met overmaat oxaalzuur en een weinig water gedurende 4 uur bij 110°.

kpt. 12 mm. 145—147°;  $d_4^{22}$  0,9634;  $n_D^{22}$  1,4904; M.R. 62,47 ber.  $C_{14}H_{24}O$ : 62,46; + 5,2°.

Ter verdere contrôle bereidde ik van dit keton het aminoguanidine-pikraat. Omgekristalliseerd uit methylalkohol, vertoonde dit het smeltpunt 175—176° (geen depressie met analoge verbinding uit selineen).

#### Analyse

4,622 mgr. stof leverden 8,705 mgr.  $CO_2$  en 2,68 mgr.  $H_2O$ .

Gevonden: 51,36 % C 6,49 % H

Berekend  $C_{21}H_{31}O_7N_7$ : 51,12 6,34

### Synthetisch dihydroeudesmol

Van het dimethyl-acetyl-dekaline, geregenereerd uit het semicarbazon, loste ik 2.65 gr. op in 10 cc. absolute aether en voegde dit druppelsgewijze toe aan een oplossing van 2.1 gr.  $CH_3MgJ$  in 10 cc. aether (op de bekende manier bereid). Gekoeld werd met ijs en zout. Het reactiemengsel, gedurende 12 uur bij kamertemperatuur gehouden, werd met ijs be-deeld, aangezuurd met wijnsteenzuur en uitgeaetherd. Na afdampen van de aether kristalliseerde het residu en had na omkristallisatie uit een aceton-water mengsel het smeltpunt 82—83° (geen depressie met dihydro-eudesmol). De specifieke draaiing van een 4 % oplossing in chloroform was + 18,5°.

### Inwerking van alcoholisch $H_2SO_4$ op eudesmol

10 gr. eudesmol sm. 79—80° werden met een oplossing

<sup>1)</sup> Loc. cit. pag. 53.

van 2 gr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 20 cc. alcohol 18 uur gekookt. Bij deze behandeling splitste zich water af. Na verhitting met Na en destillatie waren de constanten van het gevormde eudesmeen:

kpt. 12 mm.  $135-136^\circ$ ;  $d_4^{18.5}$  0,9172;  $n_D^{18.5}$  1,5225; M.R. 67,89 ber.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$  66.14;  $[\alpha]_D$   $206^\circ$ .

Capato <sup>1)</sup> had de volgende constanten gevonden:

kpt. 12 mm.  $128-132^\circ$ ;  $d_4^{20}$  0.9214;  $n_D^{20}$  1.5125; M. R. 66.55;  $[\alpha]_D$   $106.5^\circ$ .

Aangezien de door mij gevonden waarden geheel van die van Capato afweken, werd dezelfde proef nogmaals herhaald, deze keer met eudesmol sm.  $81^\circ$ .

kpt. reactieproduct 12 mm.  $136^\circ$  Nogmaals 6 uur met Na verhit:

|              |        |           |        |
|--------------|--------|-----------|--------|
| $d_4^{18.5}$ | 0.9170 | . . . . . | 0.9151 |
| $n_D^{18.5}$ | 1.5192 | . . . . . | 1.5198 |
| M.R.         | 67.5   | . . . . . | 67.7   |

Dit laatste product werd weer 12 uur met 10 % alcoholisch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekookt. De constanten veranderden vrijwel niet:

$d_4^{20}$  0.9139;  $n_D^{20}$  1.5202; M.R. 67.94.

Een gekristalliseerd chloorhydraat kon ik niet verkrijgen. Het chloorhydraat, door Capato uit het op deze wijze geïso-meriseerde eudesmeen bereid met sm.  $79^\circ$ , gaf een zeer sterke depressie met het eudesmol- en machilol-chloorhydraat.

Na hydreering van het geïso-meriseerde eudesmeen bleek de groote exaltatie der molecuulairrefractie vervallen:

$d_4^{17.5}$  0.8932;  $n_D^{17.5}$  1.4841; M.R. 66.7 ber.  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ : 67,1.

### Bereiding van 5-9-dekaline uit eudesmol

Het benodigde 5-9-dimethyldekalon-3 maakte ik door uit

<sup>1)</sup> loc. cit. p. 73.



dihydro-eudesmol water af te splitsen met mierenzuur en de gevormde koolwaterstof te ozoniseeren in ijsazijn. Het semicarbazon van dit keton vertoonde het smeltpunt  $213-215^{\circ}$ , de opbrengst was zeer gering.

Analyse (semicarbazon)

4,280 mgr. stof leverden 10,315 mgr.  $\text{CO}_2$  en 3,785 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gevonden: 65,73 % C 9,88 % H

Berekend:  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ : 65,77 9,77

Het keton regeneereerde ik uit het semicarbazon en reduceerde het volgens de methode van Clemmensen tot 5-9-dimethyldekaline, dat de volgende constanten had:

$d_4^{18}$  0,891;  $n_D^{18}$  1,4815.

Analyse

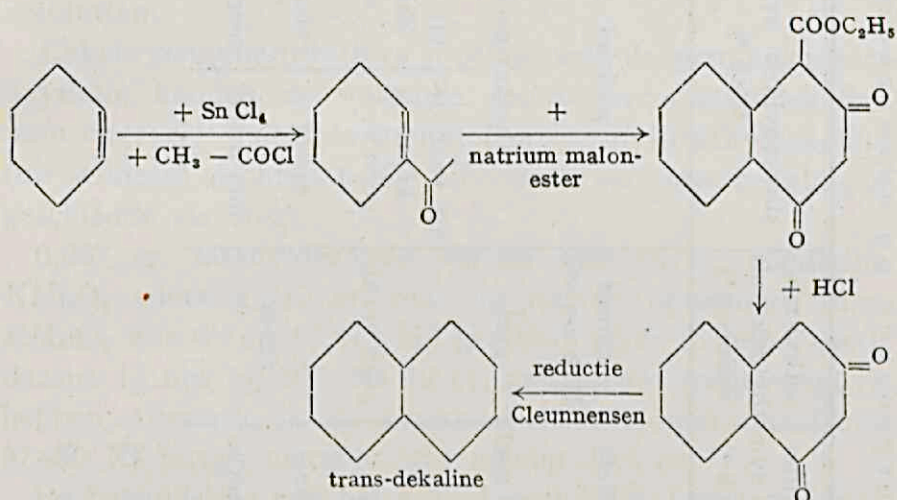
3,691 mgr. stof leverden 11,73 mgr.  $\text{CO}_2$  en 4,42 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gevonden: 86,70 % C 13,40 % H

Berekend  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ : 86,66 13,34

## OPMERKINGEN OVER ENKELE CIS- EN TRANS-DEKALINE-DERIVATEN

Van de trans-dekaline-derivaten, welke in 1928 in het laboratorium gesynthetiseerd waren volgens onderstaand schema <sup>1)</sup>, bleek de dichtheid in de loop der tijden sterk toegenomen te zijn.



Het 9-methyldekaline bijvoorbeeld had direct na de synthese de dichtheid 0,8639; drie maanden later was deze 0,8831. Na destillatie werd 0,8695 gevonden, na destillatie over natrium 0,8658, dus vrijwel weer de oorspronkelijke waarde.

<sup>1)</sup> Koolhaas, Dissertatie Utrecht 1928.



## Voorproeven op onverzadigheid

|                                        | methylde-<br>kaline syn-<br>thetisch <sup>1)</sup> | aethyl-me-<br>thyldek. uit<br>selineen <sup>2)</sup> | dimethyldek. synthe-<br>tisch <sup>3)</sup> | dimethyl-<br>aethyldek.<br>eudesmol <sup>4)</sup> | tetrahydro-<br>selineen |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| Broom in chloro-<br>form . . . . .     | positief                                           | positief )<br>(HBr-ontw.                             | positief                                    | positief                                          | negatief                |
| Tetranitromethaan<br>in chloroform . . | donker geel                                        | geel                                                 | donker geel                                 | geel                                              | "                       |
| Ka-permangaat in<br>aceton:            |                                                    |                                                      |                                             |                                                   |                         |
| na 1 min. . . . .                      | rood                                               | geen verkl.                                          | uit vast di-<br>keton<br>geen v.            | geen v.                                           | "                       |
| " 5 " . . . . .                        | sterke ver-<br>kleuring                            | "                                                    | uit vloeib.<br>diketon<br>rood              | spoor                                             | "                       |
| " 10 " . . . . .                       | "                                                  | spoor                                                | sterke v.                                   | "                                                 | "                       |
| " 15 " . . . . .                       | zeer sterke                                        | "                                                    | "                                           | "                                                 | "                       |
| " 45 " . . . . .                       | "                                                  | "                                                    | zeer sterke                                 | "                                                 | "                       |
|                                        |                                                    | "                                                    | "                                           | "                                                 | "                       |

<sup>1)</sup> Koolhaas, loc. cit. pag. 78.<sup>2)</sup> Zie pag. 29.<sup>3)</sup> Koolhaas, loc. cit. pag. 58.<sup>4)</sup> Zie pag. 12.

Analyse van het ongedestilleerde product:

0,1208 gr. stof leverden 0,3752 gr.  $\text{CO}_2$  en 0,1341 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gevonden: 84,71 % C 12,42 % H.

Het ongedestilleerde product bevatte dus bijna 3 % zuurstof, welke het bij destillatie weer verloor.

Bij nadere beschouwing bleken alle dekalinederivaten, zoowel de synthetische als die, uit natuurproducten gewonnen, onverzadigd te zijn, en vooral de synthetische in zeer sterke mate.

Enkele voorproeven met opnieuw over natrium gedestilleerde producten leverden de in de tabel samengevatte resultaten.

Enkele semiquantitatieve proeven met de permanganaat-oxydatie hadden de volgende resultaten: methyldekaline nam ongeveer 4 atomen zuurstof op, aethyl-methyldekaline (uit selineen) slechts 0,6. De uitvoering van deze bepalingen geschiedde als volgt.

0,087 gr. methyldekaline werden met 15 cc. alkalische  $\text{KMnO}_4$ -oplossing (12 gr. soda op 100 cc. oplossing; t.o.v.  $\text{KMnO}_4$  was de opl. 0,414 N.) geschud, eerst 15 min. koud, daarna  $1\frac{1}{2}$  uur bij  $60^\circ$ . Na 12 cc. zwavelzuur toegevoegd te hebben, titreerde ik de overmaat  $\text{KMnO}_4$  met oxaalzuur (0,400 N) terug; hiervoor was nodig 28,4 cc.

De behandeling van het aethyl-methyldekaline geschiedde op dezelfde manier.

Nu oxydeerde ik alle dekaline-derivaten volgens deze methode. De zoo van onverzadigd product bevrijde koolwaterstof werd met stoom overgedreven, in aether opgenomen, met natrium eenige tijd verhit en gedestilleerd. Het bleek, dat de constanten door deze bewerking slechts weinig veranderd waren; het later toenemen van de dichtheid bleef nu volkomen uit.



De slotresultaten zijn samengevat in de tabel. De viscositeiten <sup>1)</sup>, welke hierin zijn opgenomen, maken geenszins aanspraak op nauwkeurigheid. De bepalingen voerde ik uit in een zeer kleine Ostwald-viscosimeter; voor no. I moest 0,6 cc., voor no. II 0,35 cc. vloeistof gebruikt worden. De temperatuur varieerde van 18—18,3°. De gemiddelde fout in de gevonden uitlooptijden bedroeg bij één en dezelfde vulling 0,1 sec., bij verschillende vullingen met dezelfde stof 0,2 sec. Het onderscheid in de viscositeit der cis- en transverbindingen is echter markant genoeg om op een wezenlijk verschil te wijzen. Toch treedt dit verschil veel mooier op bij de dichtheid, aangezien de dichtheden van de trans-dekaline-derivaten aan de ééne kant, van de cis-dekaline- aan de andere kant, vrijwel dezelfde grootte hebben; de viscositeit daarentegen loopt bij invoering van meer of van grootere zijketens sterk op. (Zie tabel hiernaast).

---

<sup>1)</sup> Naar aanleiding van enkele publicaties, waarin het verschil in viscositeit van cis-trans-isomeren besproken wordt, bepaalde ik deze ook van dekalinederivaten. Vergelijk: Hüchel und Mitarbeiter, Ann. 477 137,156 1930; Cauquil, C. r., 184 1248 1927; Am. Soc. 2052 1926.

|                                | $d_4^{18}$ | $n_D^{18}$ | viscosimeter I |                      | visc. II |        |
|--------------------------------|------------|------------|----------------|----------------------|----------|--------|
|                                |            |            | t              | $\eta$ <sup>2)</sup> | t        | $\eta$ |
| dekalin trans . . .            | 0,8681     | 1,4699     | 50,6           | 1,71                 | 38,4     | 1,71   |
| cis <sup>1)</sup> . . . . .    | 0,8974     | 1,4812     |                | 3,08 <sup>4)</sup>   |          |        |
| methyldekalin trans            | 0,8597     | 1,4639     | 50,2           | 1,67                 | 38,2     | 1,69   |
| dimethyldek. . . .             |            |            |                |                      | 43,8     | 1,99   |
| trans . . . . .                | 0,8647     | 1,4667     |                |                      |          |        |
| cis . . . . .                  | 0,891      | 1,4820     |                |                      |          |        |
| methyl-aethyl-dek.             |            |            |                |                      |          |        |
| trans . . . . .                | 0,8644     | 1,4673     | 69,4           | 2,34                 | 52,8     | 2,34   |
| cis . . . . .                  | 0,8917     | 1,4827     |                |                      | 75,8     | 3,47   |
| dimethyl-aethyl-dek.           |            |            |                |                      |          |        |
| trans . . . . .                | 0,8749(?)  | 1,4735     |                |                      | 65,8     | 2,96   |
| cis . . . . .                  | 0,8911     | 1,4807     | 108,6          | 3,77                 | 92,0     | 3,67   |
| tetra-hydro-eudes-             |            |            |                |                      |          |        |
| meen . . . . .                 | 0,8928     | 1,4839     | 260            | 9,04                 | 197,8    | 9,06   |
| tetra-hydroselineen            | 0,8926     | 1,4831     | 245            | 8,52                 |          |        |
| tetra-hydroselineen            |            |            |                |                      |          |        |
| (synth.) <sup>2)</sup> . . . . | 0,8988     | 1,4877     | 282            | 9,87                 |          |        |
| tetra-hydrocadineen.           | 0,8856     | 1,4800     | 172            | 5,93                 | 131      | 5,96   |

Deze constanten geven een duidelijk bewijs voor het cis-koolstofskelet der sesquiterpenen van het naphthaline-type.

<sup>1)</sup> Het cis-dekalin, bereid uit oktalin, was afkomstig van Dr. W. Hückel.

<sup>2)</sup> Koolhaas, loc. cit. pag. 118.

<sup>3)</sup> t = uitlooptijd in sec.;  $\eta$  = viscositeit t.o.v. water bij 18°.

<sup>4)</sup> De viscositeit van het cis-dekalin werd in een andere Ostwald-viscosimeter gemeten bij 17,5°.



## CARYOPHYLLEEN.

### INLEIDING

Caryophylleen <sup>1)</sup> is een veelvuldig in aetherische oliën voorkomend sesquiterpeen. In de eerste plaats is het een bestanddeel der kruidnagelolie (uit *Caryophyllus aromaticus* Myrtaceae); verder treft men het o. a. aan in de Copaivabalsem-, hop-, kaneel- en West-Indische sandelhoutolie <sup>2)</sup>.

Het is gebleken, dat het caryophylleen, zooals het in de natuur voorkomt, meestal een mengsel is van drie isomeren, waarvan de ééne optisch inactief is ( $\alpha$ -car.), de andere twee actief zijn en wel gewoonlijk linksdraaiend ( $\gamma$ - en  $\beta$ -car.), Beide isomeren geven goed gedefiniëerde additieproducten o. a. met nitrosylchloride, salpeterigzuuranhydride, zoutzuur en water, waaruit echter het uitgangproduct niet meer terug is te winnen en in plaats daarvan een koolwaterstof ontstaat met andere physische en chemische eigenschappen <sup>3)</sup>. Zoo vormt zich b.v. uit het chloorhydraat (sm. 68—70°) door behandeling met natrium-aethylaat een tricyclisch sesquiterpeen, en uit de door hydratisering van caryophyl-

---

<sup>1)</sup> Litteratuur tot 1910 vermeld in Semmler, „Aetherische Öle II, 571. Zie ook Ber. Schimmel & Co 1909 II 177.

<sup>2)</sup> Gildemeister en Hoffmann, Ätherische Öle I, 380 (3de druk).

<sup>3)</sup> Door talrijke onderzoekingen hebben voornamelijk Deussen en medewerkers de isomerenkwestie opgehelderd. Chem. Ztg. 36 561 1912; Ann. 388, 136 1912; Journ. f. prakt. Chem. (2) 90 324 1914; 114 63 1926; 120 133 1928.

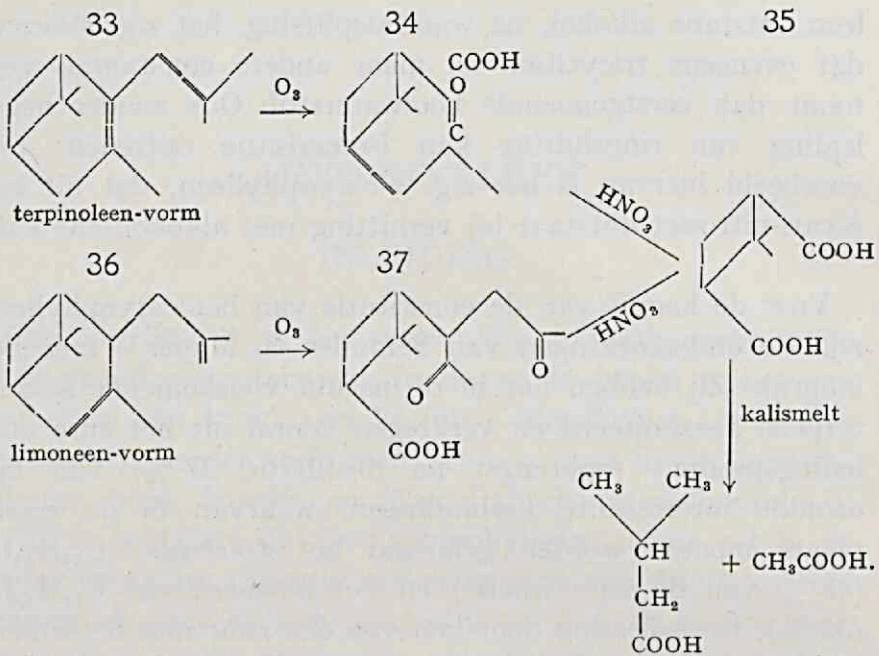
leen ontstane alkohol, na waterafsplitsing, het z.g. cloveen, dat eveneens tricyclisch is, maar andere constanten vertoont dan eerstgenoemde koolwaterstof. Ook zonder begeleiding van ringsluiting kan isomerisatie optreden; een voorbeeld hiervan is het z.g.  $\gamma$ -caryophylleen, dat uit het  $\beta$ -car.-nitrosiet ontstaat bij verhitting met alcoholische kali.

Voor de kennis van de constitutie van het caryophylleen zijn de onderzoeken van Semmler en Mayer <sup>1)</sup> zeer belangrijk. Zij hebben het in de natuur voorkomende sesquiterpeen geozoniseerd en verkregen vooral uit het zure ontledingsproduct (opbrengst na destillatie 37 %) van het ozonide interessante verbindingen, waarvan in de eerste plaats moeten worden genoemd het *diketo*zuur  $C_{14}H_{22}O_4$  (45 % van de zure fractie) en het *monoketo*zuur  $C_{11}H_{18}O_3$  (30 %). De isoleering door hen van een zuur met de samenstelling  $C_8H_{14}O_2$  (6 %) lijkt mij voorloopig van minder beteekenis. Uit de beide eerstgenoemde zuren ontstond door oxydatie met 50 % salpeterzuur een zuur  $C_9H_{14}O_4$ , uit het diketozuur daarnaast nog barnsteenzuur, uit het monoketozuur assymmetrisch dimethylbarnsteenzuur, welk laatste zuur zij aannemen uit hetzelfde deel van het molecuul te zijn ontstaan als  $C_9H_{14}O_4$ . Ter verklaring van deze resultaten stellen Semmler en Meyer de volgende schema's op (f. 33—37). (Zie schema op pag. 46).

Het zuur  $C_9H_{14}O_4$ , door hen *caryophylleenzuur* genoemd, bleek zeer bestendig te zijn tegen alle mogelijke oxydatiemiddelen, hetgeen reeds volgde uit de bereiding ervan. In dit zuur is hoogstwaarschijnlijk een gedimethyleerd koolatoom aanwezig (vorming dimethylbarnsteenzuur); ook moet

<sup>1)</sup> B. 43 3451 1910; 44 3657 1911; 45 1393 1912; 47 2257 1914.





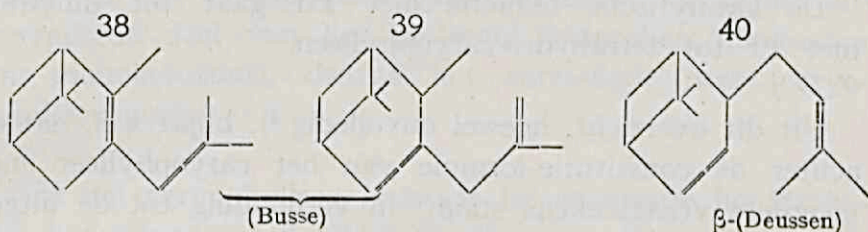
het de tweede ring van het caryophylleen nog bevatten. Daar de 3-ring over het algemeen vrij onbestendig is, komen hier slechts de 4- of 5-ring voor in aanmerking. Semmler en Mayer geven de voorkeur aan de vierring, aangezien de constanten veel overeenkomst vertoonen met die van pinezuur, evenzoo de constanten van het monoketozuur met die van pinonzuur. Daarentegen geeft caryophylleenzuur wel een anhydride, pinezuur niet; pinonzuur gaat bij de oxydatie met broomloog onder verlies van één koolstofatoom over in pinezuur, het car. monoketozuur splitst hierbij twee koolstofatomen af om het caryophylleenzuur te vormen.

Deussen <sup>1)</sup> verkreeg uit de kalismelt van caryophylleenzuur

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 122 261 1929.

isovaleriaanzuur en azijnzuur. Dit zou eventueel in overeenstemming kunnen zijn met Semmler's formule.

Over het andere deel van het caryophylleen-molecuul is sinds het opstellen der genoemde constitutie-formules door Semmler en Mayer de algemeene opvatting eenigszins gewijzigd. Busse <sup>1)</sup> bracht een verandering daarin aan om de beide isomeren in overeenstemming te brengen met de isopreen-hypothese van Ruzicka (f. 38 en 39). Ook hier-



van kunnen, geheel ongedwongen, het mono- en diketozuur (zie pag. 45) afgeleid worden; de vraag echter, hoe barnsteen-  
zuur bij de ozonisatie ontstaat, is niet beantwoord.

Deussen <sup>2)</sup> opperde bezwaren tegen beide stellen van formules; hoewel in het caryophylleen een geconjugeerde dubbele binding voor zou komen, treedt bij behandeling met natrium en amylalkohol geen reductie op. Voor het  $\beta$ -isomeer stelt hij dan formule 40 en geeft als steun hiervoor o. a. de mogelijkheid van barnsteen-  
zuurvorming; blijkbaar negeert hij verder het onderzoek van Semmler, wat het ontstaan van het diketozuur betreft, aangezien dit niet uit deze vorm te verklaren is.

De dehydroëring van caryophylleen met zwavel, uitge-

<sup>1)</sup> C. 1927 II 1691.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 122 261 1929



voerd door Ruzicka en Stoll<sup>1)</sup>, leverde geen praktische resultaten op; er ontstond een mengsel van koolwaterstoffen (kpt. 12 mm. 130—150), die geen pikraten gaven.

De oxydatie met permanganaat<sup>2)</sup> levert een aantal goed gekristalliseerde verbindingen, waarvan echter de constitutie nog geenszins onweerlegbaar is bewezen. Ik noem hier een glykol,  $C_{14}H_{22}O_4$  (sm.  $120^\circ$ ), een ketozuur,  $C_{10}H_{16}O_3$ , een éénbasisch zuur,  $C_8H_8O_4$  (sm.  $180^\circ$ ) en een neutraal product ( $C_{18}H_{18}O_3$  sm.  $145^\circ$ ).

De katalytische reductie met Pd gaat tot dihydro- met Pt tot tetrahydro-caryophylleen.

Uit dit overzicht, hoewel onvolledig<sup>3)</sup>, blijkt wel, dat er achter de constitutie-formule van het caryophylleen nog meerdere vraagtekens staan; in verhouding tot de uitgebreide en langdurige onderzoekingen over dit onderwerp zijn de resultaten slechts gering te noemen.

---

<sup>1)</sup> Helv. 6 854 1923. Deussen heeft de dehydroëering herhaald met praktisch dezelfde uitkomsten; Z. Angew. Chem. 36 348 1923.

<sup>2)</sup> Haarmann, B. 42 1062 (1909; 43 1505 1910; Deussen, Ann. 369 41 1909; B. 42 376 1912; Journ. f. pract. Chem. (2) 117 273 1927.

<sup>3)</sup> Ik ben mij ervan bewust een groot deel van de litteratuur over dit onderwerp niet gerefereerd te hebben; vermeld mogen nog worden: Henderson, Soc. 1925 1944, 1926 62; Gibson en medewerkers, Soc. 1926 164, 1928 750; Chapman, Soc. 1928 785, Journ. f. pract. Chem. (2) 120 1928.

## THEORETISCH GEDEELTE

In het onderstaande worden in het kort mijn experimenten beschreven en door nadere beschouwing van de gevonden oxydatieproducten enkele mogelijkheden voor de constitutie van het caryophylleen gegeven. Eerst heb ik het onverzadigde deel van het molecuul besproken (diketozuur en monoketozuur), daarna het verzadigde deel (caryophylleenzuur).

Uit het caryophylleen ontstaat bij ozonisatie hoofdzakelijk het diketozuur  $C_{14}H_{22}O_4$  <sup>1)</sup>. Het monoketozuur van de samenstelling  $C_{11}H_{18}O_3$ , hetwelk zich hiernaast vormt, is hoogstwaarschijnlijk van een ander isomeer afkomstig dan het eerstgenoemde zuur.

### Diketozuur $C_{14}H_{22}O_4$

1. Bij de oxydatie van het diketozuur met broomloog, hadden, onder vorming van een onverzadigd dicarbonzuur  $C_{13}H_{18}O_4$ , twee reacties plaats. Ten eerste ging een  $-CO.CH_3$ -groep op de normale wijze in een  $-COOH$ -groep over, ten tweede splitste zich water af, waarbij een dubbele binding en een ring optraden. Deze gemakkelijke ringvorming is alleen begrijpelijk wanneer tusschen de oorspronkelijke  $-CH_2-$  en  $-CO$ -groep nog drie of vier koolstofatomen aan-

---

<sup>1)</sup> De neutrale ozonisatieproducten bestaan grootendeels uit het overeenkomstige diketoaldehyde.



wezig waren, zoodat een vijf- respectievelijk zes-ring gevormd zou zijn.

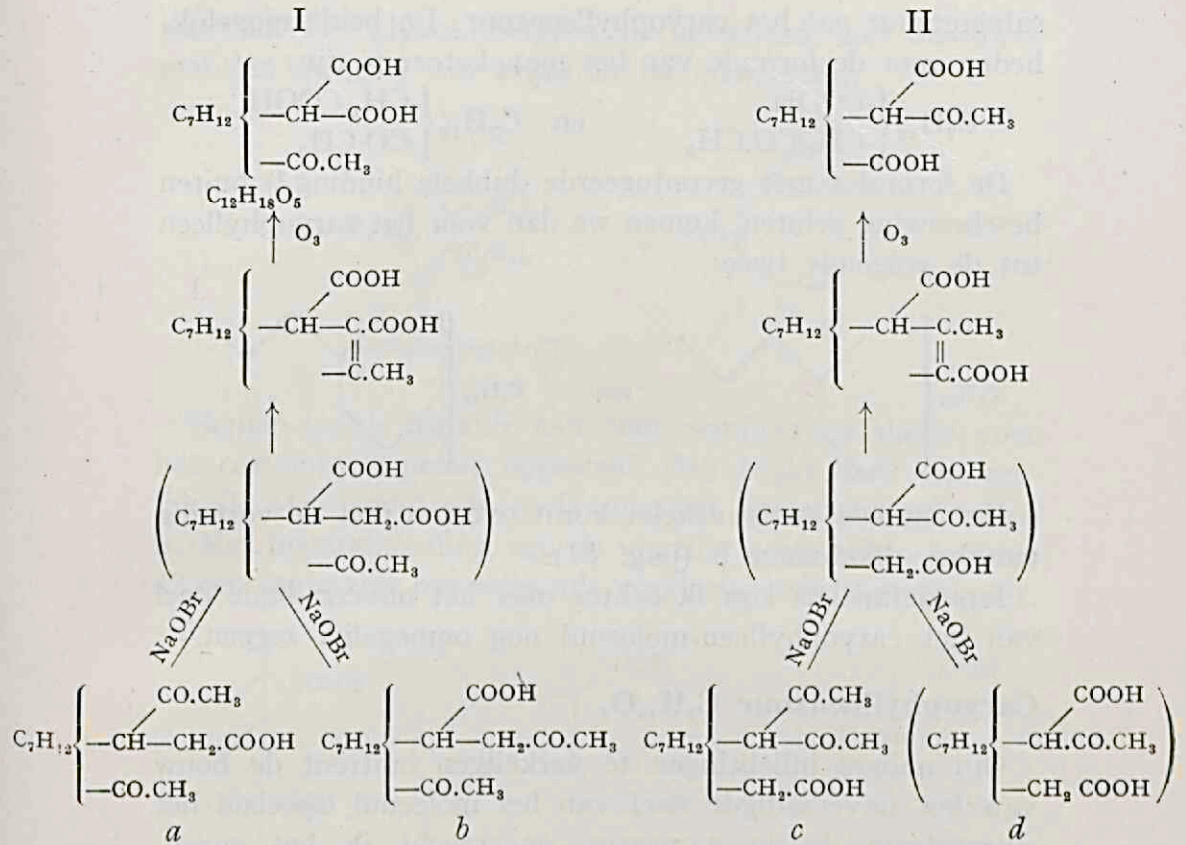
2. De ozonisatie van het gevormde onverzadigde dicarbonzuur ging gepaard met verlies van een koolstofatoom; ik neem aan, dat dit de overgang is van een primair gevormde  $\text{-CO.COOH}$ -groep in een  $\text{-COOH}$ . De dubbele binding moet dus in  $\alpha$ — $\beta$ -positie ten opzichte van deze carboxyl-groep hebben gestaan, hetgeen trouwens ook reeds noodzakelijk was voor het ontstaan daarvan door waterafplitsing uit het diketozuur. Bovendien gaf deze dubbele binding geen kleurreactie met tetranitromethaan en evenmin addeerde zij broom; dit komt meer voor bij een dubbele binding, tusschen twee negatieve groepen. Dat genoemd zuur werkelijk onverzadigd was, toonde ik aan door katalytische hydree-ring. De carbonyl-groep, die aan de waterafplitsing deelnam, moet aan een eindstandige methylgroep gebonden zijn geweest; de mogelijkheid, dat deze aan een carboxyl-groep gehecht was, valt buiten beschouwing, aangezien een  $\alpha$ -ketocarbonzuur de ozonisatie en verdere behandeling niet zou hebben doorstaan.

3. Bij krachtige oxydatie van caryophylleen met salpeterzuur ontstaat caryophylleenzuur; een dicarbonzuur van de samenstelling  $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{COOH})_2$ , dat niet onverzadigd is en dus een ring moet bevatten.

Uit deze drie gegevens zouden de volgende schema's opgesteld kunnen worden: (Zie schema op pag. 51).

Formule d voor het diketozuur vervalt; bij de verzeeping van zijn ester zou koolzuur zijn afgesplitst.

Aan beide schema's zijn bezwaren verbonden. Het zuur  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$  splitste bij verhitting op  $200^\circ$  één mol water af, uit het gesubstitueerde malonzuur (I) zou daarbij koolzuur moeten zijn ontstaan. Het is echter niet absoluut zeker,



dat ik een geheel zuivere stof in handen heb gehad (zie pag. 61).

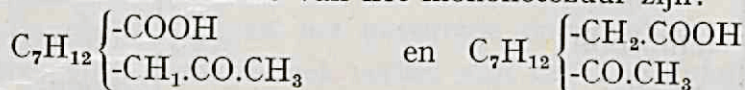
Het uitgangsproduct van schema II zou bij de verzeeping van de overeenkomstige ester reeds koolzuur hebben afgesplitst, hetgeen volgens de analyse niet het geval was.

### Monoketozuur $C_{11}H_{18}O_3$

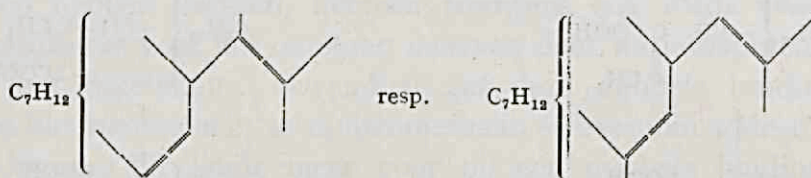
Het monoketozuur ging bij de oxydatie met broomloog over in een dicarbonzuur  $C_{10}H_{16}O_4$ . Bij de oxydatie met



salpeterzuur gaf het caryophylleenzuur. De beide mogelijkheden voor de formule van het monoketozuur zijn:



De formules met geconjugeerde dubbele binding <sup>1)</sup> buiten beschouwing gelaten, komen we dan voor het caryophylleen tot de volgende twee:



Het tweede koolstofskelet komt overeen met de vorming van het diketozuur b (pag. 51).

Iets definitiefs kan ik echter over het onverzadigde deel van het caryophylleen-molecuul nog onmogelijk zeggen.

### Caryophylleenzuur $C_9H_{14}O_4$

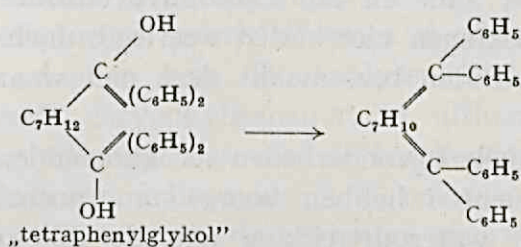
Om nadere inlichtingen te verkrijgen omtrent de bouw van het onverzadigde deel van het molecuul, speciaal het ringsysteem daarin aanwezig, onderzocht ik het caryophylleenzuur.

Bij het opstellen echter van een mogelijke constitutieformule daarvoor stuitte ik op de grootste moeilijkheden.

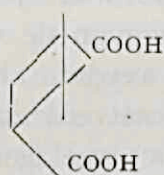
Uit de dimethylester had ik het „tetraphenylglykol” bereid; dit oxydeerde ik met chroomzuur, waarbij asymmetrisch dimethylbarnsteen zuur ontstond benevens twee molen benzophenon. Met deze benzophenon-afsplitsing komt overeen de mogelijkheid van twee molen water te onttrek-

<sup>1)</sup> Behandeling van caryophylleen met natrium en amylalkohol veroorzaakt geen reductie. Deussen loc. cit.

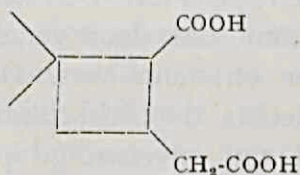
ken aan het glykol, hetgeen ik inderdaad kon bewerken met een mengsel van azijnzuur en mierenzuur.



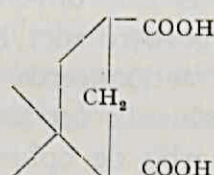
Nemen we de formule aan door Sëmmeler en Mayer voor het caryophylleenzuur opgesteld, dan blijkt deze onmogelijk (f. 41), omdat één carboxylgroep quaternair gebonden is. Met instandhouding van de vierring geeft alleen formule 42 een eenigszins bevredigende verklaring van deze reacties.



41



42



43

Door Dr. J. Ch. Bardhan, die in het laboratorium te Utrecht reeds eenige proeven met caryophylleenzuur had uitgevoerd, is het tetramethylglykol ervan bereid, dat bij de oxydatie met chroomzuur symmetrisch tetramethylglutaarzuur opleverde, hetwelk geïdentificeerd werd door analyse, smeltpunt, smeltpunt van het anhydride en van het p. toluidine-derivaat. Kennelijk is dus bij de oxydatie in dit geval één dimethylgroep van het glykol onaangetast gebleven, de andere als aceton afgesplitst. Om tetramethylglutaarzuur uit de formule te kunnen afleiden mag slechts één  $\text{CH}_2$ -groep tusschen de beide gedimethyleerde koolstofatomen aanwezig zijn.

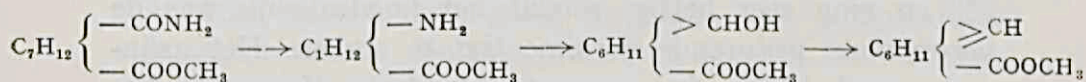


Nemen we de vijftring in beschouwing, dan blijkt alleen het apo-fenchocamferzuur in aanmerking te komen. De identiteit van dit zuur en het caryophylleenzuur wordt door mijn onderzoekingen niet beslist weerlegd, doch vergelijking van de anhydriden b.v. maakt deze niet waarschijnlijk.

Nog op enkele bijzonderheden terugkomende, die zich bij mijn experimenten hebben voorgedaan, noem ik o. a. de proeven van wateronttrekking aan de diketoester (verg. pag. 63 en 64). Toen bij de oxydatie met broomloog gebleken was, dat een dubbele binding zich had gevormd onder afsplitsing van water, trachtte ik na te gaan of dit een specifieke werking was van het oxydatiemiddel of dat het alkali hiervoor verantwoordelijk was; dit laatste bleek het geval te zijn. Bij verzeeping n.l. van de diketoester ontstond reeds een onverzadigd product. De oxydatie was steeds uitgevoerd met het zuur, dat door verzeeping van de uitgefractioneerde ester ontstaan was. Deze oxydatie herhaalde ik nu met slechts door destillatie gezuiverd zuur, waarbij de opbrengst aan onverzadigd product veel geringer was; het hiernaast gevormde zuur kon ik echter niet voldoende zuiveren om met eenige zekerheid te identificeren.

Van het caryophylleenzuur kreeg ik tijdens het werken daarmee sterk de indruk, dat het een mengsel was van isomeren, b.v. cis-trans. Het kooktraject van de ester was  $\pm 10^\circ$ ; welke fractie ik hieruit ook nam, steeds kwamen de analyses goed uit. Een tweede voorbeeld leverde het anhydride; de opbrengst hieraan was slecht; het daaruit teruggewonnen zuur kristalliseerde; entte ik hiermee echter het oorspronkelijke zuur, dan was er geen sprake van kris-

tallisatie. Uit de lager kokende ester verkreeg ik via het anhydride een zuur met smeltpunt  $\pm 145^\circ$ , uit de hooger kokende een zuur met smelttraject  $66-75^\circ$ , hetwelk ik niet door gefractionneerd omkristalliseeren in scherper smeltende producten scheiden kon. De analyseuitkomsten van het *gekristalliseerde* caryophylleenzuur, of althans, wat ik er voor aanzag, klopten *nooit* met de berekende, die der afgeleide verbindingen (half-amide b. v.) ook niet. De oorspronkelijke dimethylester en de derivaten daarvan gaven *alle* goede analysewaarden („tetraphenylglykol”, halfester, esterzuurchloride, amide enz.). Ik weet niet, waaraan dit eigenaardige gedrag toegeschreven zal moeten worden. Met het oog op de goede resultaten, bij de verwerking van de half-ester verkregen, was het mijn bedoeling het hieruit bereide ester-zuuramide af te breken volgens Curtius (de methode volgens Hofmann leverde mij geen goede uitkomsten); De gelegenheid daartoe echter ontbrak mij. Het amine zou dan omgezet kunnen worden in de overeenkomstige alcohol waaruit door waterafsplitsing en navolgende ozonisatie een kleiner afbraakproduct zou ontstaan.





## EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Het caryophylleen, afkomstig van de firma Schimmel & Co., destilleerde ik over Na.

kpt. 12mm 120—121°;  $d_4^{18}$  0.9066;  $n_D^{18}$  1.5000; M.R. 66,22  
ber.  $C_{15}H_{24}$   $F$  2: 66.14;  $[\alpha]_D$  — 8.9°

### Ozonisatie

Deze geschiedde in porties van 20 gr., opgelost in 80 cc. ijsazijn. Nadat de oplossing bestendig was tegen broom ( $\pm$  30 uur), voegde ik een drievoudige hoeveelheid azijnzuur toe en ontleedde het ozonide door 4 uur te verwarmen in een kokend waterbad. De ontleding begon bij ongeveer 70° en ging zeer heftig, zoodat het noodzakelijk was de verwarming gedurende geruime tijd te staken. Het azijnzuur werd hierna in vacuo grootendeels afgezogen, het residu met water vermengd, met aether uitgeschud en door middel van 15 % soda-oplossing in „zuur” (60 %) en „neutraal” (40 %) gescheiden.

Slechts de zure fractie verwerkte ik verder. Deze, veresterd over het zilverzout met  $CH_3J$  en uitgefractionneerd, gaf de volgende fraktie's.

- |                  |    |     |     |          |        |
|------------------|----|-----|-----|----------|--------|
| uit 40 gr. zuur: | 1. | 12  | mm. | 90—120°  | 2 gr.  |
|                  | 2. | 0.4 | mm. | 100—120° | 7 gr.  |
|                  | 3. | 0.4 | mm. | 151—154° | 24 gr. |

## DIKETO-ESTER

De constanten van fraktie 3 waren:

$d_4^{17.5}$  1.0478;  $n_D^{17.5}$  1.4655; M.R. 70.78 ber.  $C_{13}H_{24}O_4$ : 70.94.

## Analyse

4.318 mgr. stof leverden 10.535 mgr.  $CO_2$  en 3.465 mgr.  $H_2O$ .

Gevonden: 66.51 % C 8,98 % H.

Berekend:  $C_{13}H_{24}O_4$  67.11 9,02

## Oxydatie van het diketozuur met broomloog

De beschreven diketo-ester (fr. 3) verzepte ik met 10 % alcoholische NaOH door koken gedurende  $2\frac{1}{2}$  uur en gebruikte het ongedestilleerde zuur voor de oxydatie.

12 gr. zuur, opgelost in 10 % NaOH voegde ik bij kleine hoeveelheden tegelijk toe aan een oplossing van 20 cc. Br. en 45 gr. NaOH in 750 cc. water onder ijskoeling (duur 15 min.). Onmiddellijk na de eerste toevoeging scheidde zich bromoform af. Het mengsel werd nog 15 min. bij 0° gehouden, daarna zoo goed mogelijk door uitschudden met aether van de neutrale producten bevrijd. De waterige oplossing werd met Na-bisulfiet en 30 %  $H_2SO_4$  behandeld, verzadigd met  $(NH_4)_2SO_4$  en uitgaetherd. Het ruwe zuur (10.5 gr.) veresterde ik over het zilverzout (19 gr.) met  $CH_3J$  en fractioneerde de gevormde ester uit een Widmer-kolfje.

kpt. 0.35 mm. 1.130—134° 5.1 gr.

2.145—± 165° 1.9 gr

rest 1.2 gr.

Bij herhaalde destillatie van fractie 1 ging vrijwel alles (4.6 gr.) tusschen 127° en 129° over.



$d_4^{18.5}$  1.0778;  $n_D^{18.5}$  1.4877; M.R. 71.07 ber.  $C_{15}H_{22}O_4$   $F1$ : 69.9.

#### Analyse

4.159 mgr. stof leverden 10.19 mgr.  $CO_2$  en 3.15 mgr.  $H_2P$ .

Gevonden: 66.82 % C 8.47 % H.

Berekend:  $C_{15}H_{22}O_4$ : 67.62 8.33.

Quantitatieve verzeeping: 0.1045 gr. ester  $1\frac{1}{2}$  uur gekookt met 20 % alcoholische NaOH (0.1 N). Ter neutralisatie was noodig 11.42 cc. HCl (0.105 N), terwijl 20 cc. alkoh. NaOH 19.52 cc. verbruikten.

Molekulairegewicht gevonden 245, berekend 266.

Aangezien deze waarden slechte overeenkomst vertoonden, werd het gezuiverde zuur later weer veresterd.

#### Zuur $C_{13}H_{18}O_4$

De bovengenoemde ester werd verzeept door koken gedurende 2 uur met 10 % alcoholische NaOH. Het ongedestilleerde zuur kristalliseerde. Na twee maal omkristalliseeren uit een mengsel van methylalkohol en water was het smeltpunt 148—149°.

#### Analyse

Praep. I. 4.185 mgr. stof leverden 10.05 mgr.  $CO_2$  en 2.855 mgr.  $H_2O$ .

4.709 „ „ verbruikten 3.739 cc. 0.01 N NaOH.

Praep. II. 4.581 „ „ leverden 10.97 mgr.  $CO_2$  en 3.03 mgr.  $H_2O$ .

Praep. III. 4.325 „ „ „ 10.32 „  $CO_2$  en 2.94 mgr.  $H_2O$ .

3.962 „ „ verbruikten 3.739 cc. 0.01 N NaOH.

Praep. IV. 3.883 „ „ leverden 9.34 mgr.  $CO_2$  en 2.61 mgr.  $H_2O$ .

3.945 „ „ verbruikten 3.110 cc. 9.91 N NaOH.

|           |                                     |         |   |        |    |           |       |
|-----------|-------------------------------------|---------|---|--------|----|-----------|-------|
| Gevonden  | I.                                  | 65.49 % | C | 7.62 % | H. | aeq. gew. | 126.0 |
|           | II.                                 | 65.31   | C | 7.40   | H  | „ „       | 127.6 |
|           | III.                                | 65.08   | C | 7.61   | H  | „ „       | 127.6 |
|           | IV.                                 | 65.6    | C | 7.52   | H  | „ „       | 127   |
| Berekend: | $C_{13}H_{18}O_4$ : 65.151 7,62 119 |         |   |        |    |           |       |

Blijkbaar was dus niet slechts de  $-CO-CH_3$  groep in  $-COOH$  overgegaan, maar tegelijkertijd water afgesplitst.

### Ester $C_{15}H_{22}O_4$

Praeparaat I van het zuur  $C_{13}H_{18}O_4$  veresterde ik over het zilverzout met  $CH_3J$ . De constanten van de ester waren:

$d_4^{17}$  1.0775;  $n_D^{17}$  1.4894; M.R. 71.3 ber.  $C_{15}H_{22}O_4$   $f_1$ : 69.9; exaltatie + 1.4.

### Analyse

|                              |                      |                  |
|------------------------------|----------------------|------------------|
| 3.759 mgr. stof leverden     | 9.345 mgr. $CO_2$ en | 2.79 mgr. $H_2O$ |
| Gevonden:                    | 67.80 % C            | 8.31 % H         |
| Berekend $C_{15}H_{22}O_4$ : | 67.62                | 8.33             |

### Zuur $C_{13}H_{20}O_4$

Het zuur  $C_{13}H_{20}O_4$  vertoonde geen kleurreactie met tetra-nitromethaan en nam ook geen broom op. Toch wezen de analyses op een dubbele binding. De overeenkomstige dime-thylester gaf een zwakke verkleuring met genoemd reagens en nam wel broom op, hoewel niet onmiddellijk.

Genoemd zuur hydreeerde ik in een micro-hydreeraparaat. 0.201 gr., opgelost in 10 cc. ijsazijn, namen in de kou 24.2 cc.  $H_2$  op (0.1 gr. Pt. ox. als katalysator). Ook bij verwarming werd niet meer waterstof opgenomen.

Blinde proef: 0.1 gr. Pt. oxyd + 10 cc. ijsazijn namen 4.6 cc.  $H_2$  op. Het zuur zelf had dus 19.6 cc. opgenomen, terwijl de theoretische hoeveelheid voor één dubbele bin-



ding 18.8 cc. is. De ijsazijn werd afgezogen, het zuur omgekristalliseerd uit een mengsel van methylalkohol en water. Smeltpunt  $149^{\circ}$ , gemengd met het onverzadigde zuur  $125-130^{\circ}$ .

#### Analyse

|                                                   |                            |                                |
|---------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 3.958 mgr. stof leverden                          | 9,36 mgr. $\text{CO}_2$ en | 3,02 mgr. $\text{H}_2\text{O}$ |
| Gevonden:                                         | 64,50 % C                  | 8,54 % H                       |
| Berekend $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : | 64,96                      | 8,39                           |

#### Ozonisatie van zuur $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$

Door een oplossing van 1.7 gr. zuur in 15 cc. ijsazijn leidde ik gedurende 2 uur ozon, en voegde hierna  $\frac{1}{2}$  cc. 25 %  $\text{CrO}_3$ -oplossing (half water, half azijnzuur) toe, die echter niet verkleurde. Het  $\text{CrO}_3$  werd gereduceerd met eenige druppels methylalkohol, het reactiemengsel even opgewarmd op een waterbad, uitgegoten in water, met  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verzadigd en uitgeaetherd. Neutraal product was niet aanwezig.

Het ruwe zuur (1.6 gr.), geneutraliseerd met 10 cc. 5 %  $\text{NaOH}$  en neergeslagen als zilverzout (2.8 gr.), veresterde ik met methyljodide.

kpt. dimethylester: 0.3 mm.  $135-136^{\circ}$  1.3 gr.

$d_4^{18}$  1,0856  $n_4^{18}$  1,4625 M.R. 68.4 ber.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ : 68,0.

#### Analyse

|                                                   |                            |                                |
|---------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 3,250 mgr. stof leverden                          | 7,40 mgr. $\text{CO}_2$ en | 2,41 mgr. $\text{H}_2\text{O}$ |
| Gevonden:                                         | 62,10 % C                  | 8,30 % H                       |
| Berekend $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ : | 62,8                       | 8,21                           |

#### Zuur $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5(?)$

De bovengenoemde ester verzeepte ik door koken met 10 %  $\text{NaOH}$ . Het ruwe zuur kristalliseerde en vertoonde

na afpersing, ongeveer het smeltpunt  $65^{\circ}$ . Alle pogingen ter omkristallisatie mislukten mij; steeds sloeg het zuur als een olie neer, welke daarna slechts langzaam weer vast werd. Het éénmaal uit een mengsel van aethylacetaat en petroleum-aether neergeslagen product werd geanalyseerd na gedroogd te zijn gedurende 8 uur in vacuo bij  $80^{\circ}$  en 12 uur in een vacuumsiccator boven  $P_2O_5$ .

#### Analyse

|                              |                  |                     |
|------------------------------|------------------|---------------------|
| 3,670 mgr. stof leverden     | 7,97 mgr. $CO_2$ | en 2,59 mgr. $CO_2$ |
| Gevonden:                    | 59,22 % C        | 7,89 % H            |
| Berekend $C_{12}H_{18}O_5$ : | 59,47            | 7,49                |

0,2 gr. van dit zuur, opgelost in 10 % NaOH, druppelde ik bij een gekoelde oplossing van 1 gr. broom in 10 cc. water + 0,7 gr. NaOH, waarbij een troebeling, waarschijnlijk van bromoform, ontstond.

Met de bedoeling om na te gaan of het zuur bij verhitting koolzuur zou afsplitsen, werden 43,5 mgr. gedurende drie kwartier in een stikstofstroom op  $200^{\circ}$  verhit. Hierbij scheidde zich echter in plaats van koolzuur water af, en wel 2,97 mgr. (ber. één mol: 3,23 mgr.).

#### Oxydatie met broomloog van het gedestilleerde diketo-zuur (niet over ester gezuiverd)

De destillatie van de zure ozonisatieproducten van het caryophylleen leverde de volgende fracties op:

|               |          |         |
|---------------|----------|---------|
| 0,9 mm. $\pm$ | 110—150° | 2,8 gr. |
|               | 150—180° | 4,6 „   |
|               | 180—195° | 14,8 „  |
|               | 195—200° | 6,4 „   |



Nogmaals gefractionneerd:

|     |               |          |         |
|-----|---------------|----------|---------|
| I   | 0,6 mm. $\pm$ | 90—100°  | 2,1 gr. |
| II  |               | 140—155° | 4,0 „   |
| III |               | 180—185° | 16,5 „  |

10 gr. van fractie III oxydeerde ik met broomloog op de reeds beschreven manier. Het over het zilverzout met  $\text{CH}_3\text{J}$  veresterde product vertoonde het volgende kooktraject:

|         |          |         |
|---------|----------|---------|
| 0,5 mm. | 115—130° | 0,5 gr. |
|         | 130—140° | 1,5 „   |
|         | 140—150° | 2,5 „   |
|         | 150—165° | 2,0 „   |

Bij verzeeping van de twee laagste fracties ontstond ook hier het onverzadigde zuur  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ .

De twee hoogste fracties trachtte ik verder uit te fractionneeren, maar kwam hierbij niet tot een zuiver product. De constanten waren:

kpt. 0,5 mm. 155—160°;  $d_4^{20,5}$  1,4873;  $n_D^{20,5}$  1,1390.

#### Analyse

|                                                   |                         |                                   |
|---------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 3,782 mgr. stof leverden                          | 8,74 mgr. $\text{CO}_2$ | en 2,65 mgr. $\text{H}_2\text{O}$ |
| Gevonden:                                         | 63,02 %                 | 7,84 % H                          |
| Berekend $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$ : | 63,34                   | 8,51                              |

Werd dit estermengsel verzeept en nogmaals met broomloog behandeld, dan scheidde zich geen bromoform meer af en ook kookpunt en constanten van het veresterde product waren niet veranderd.

We hebben gezien, dat in elk geval bij de oxydatie met broomloog uit het diketo-zuur water wordt afgesplitst, uit het éénmaal veresterde zuur meer, uit het door destillatie gezuiverde zuur minder. Om na te gaan in hoeverre alkali alleen reeds hieraan schuldig was, nam ik de volgende proeven, welke positief uitvielen.

## Behandeling van de diketo-ester met alkaliën

### I. met Na-methylaat.

Bij een oplossing van 0.5 gr. Na in 8 cc. absolute methyl-alkohol liet ik 4 gr. ester druppelen. Het mengsel werd 12 uur bij kamertemperatuur gehouden, daarna 3 uur op een waterbad zacht verwarmd, tenslotte een half uur gekookt.

Na de alkohol grootendeels in vacuo afgezogen te hebben, goot ik het residu in water uit, waarbij bleek, dat vrijwel alle ester verzeept was. De oplossing werd aangezuurd en uitgeaetherd, het zuur over het Ag-zout met methyl-jodide veresterd.

kpt. ester 0.5 mm. 143—152° oorspr. diketo-ester: 151—152°

$d_4^{18.5}$  1.0582

$d_4^{19}$  1.0453

$d_D^{18.5}$  1.4969

$n_D^{19}$  1.4659

### Analyse

3.732 mgr. stof leverden 9.68 mgr. CO<sub>2</sub> en 3.01 mgr. H<sub>2</sub>O.

Gevonden: 70.74 % C 9.02 % H

Berekend: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> 67.12 9.02

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 71.93 8.86

Waarschijnlijk was dus voor het grootste deel water afgesplitst.

### II. met 10 % alkoholische NaOH.

10 gr. ester (kpt. 0.9 mm. 153—154°; n 1,4668) kookte ik 3 uur met 10 % alkoh. NaOH. en veresterde het gevormde zuur weer over het zilverzout met CH<sub>3</sub>J.

### Kooktraject ester:

0.9 mm. 138—148° 2.6 gr.  $n_D^{16}$  1.4785

148—153° 2.6 „ „ 1.4860

153—158° 2.1 „ „ 1.4792



De drie fracties samen werden nogmaals op dezelfde wijze verwerkt, waarbij de constanten weer veranderden:

|         |          |            |        |
|---------|----------|------------|--------|
| 0.9 mm. | 130—140° | $n_D^{16}$ | 1.4836 |
|         | 140—150° |            | 1.4908 |
|         | 145—150° |            | 1.4910 |

De twee laatste fracties nogmaals gedestilleerd:

|    |         |          |            |        |            |        |
|----|---------|----------|------------|--------|------------|--------|
| 1. | 0.5 mm. | 140—143° | $n_D^{17}$ | 1.4922 | $d_4^{20}$ | 1.0453 |
| 2. |         | 143—150° |            | 1.4910 |            |        |

Analyse fr. 1

4.003 mgr. stof leverden 10.44 mgr.  $\text{CO}_2$  en 322 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$

Gevonden: 71.13 % C 9.00 % H

Berekend:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$  71.93 8.86

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$  67.12 9.02

III. met 5 % alkoholische NaOH koud.

Werd de ester koud verzeep met 5 % alk. NaOH, dan veranderden de constanten slechts zeer weinig.

kpt. behandelde ester 0.4 mm. 145—149° oorspr. 148—150°;  
 $d_4^{20}$  1.0460; 1.0452;  $n_D^{20}$  1.4718; 1.4661.

#### VOORLOOP DIKETOESTER

Door herhaalde destillatie van de voorloop, verkregen bij het fractionneeren van de diketoester (zie pag. 56) kon ik deze in de volgende twee scherp kokende fracties splitsen:

|        |     |           |
|--------|-----|-----------|
| 12 mm. | I.  | 77—78°    |
|        | II. | 127—130°. |

#### Monoketoester (fractie II)

De constanten van fractie II waren:

$n_D^{19.5}$  1.4520;  $d_4^{19.5}$  0.9981; M.R. 57.2 ber.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : 57.1.

De ester werd verzeept door drie uur te koken met 10 % alcoholische NaOH.

zuur  $C_{11}H_{18}O_3$ : kpt. 0.6 mm. 150—152°;  $d_4^{20}$  1.0394;  $n_D^{20}$  1.4641; M.R. 52.6 ber.  $C_{11}H_{18}O_3$ : 52.4.

Analyse <sup>1)</sup> van het semicarbazon (sm. 186—187°)

4,369 mgr. stof leverden 9.06 mgr.  $CO_2$  en 3,255 mgr.  $H_2O$

Gevonden: 56.43 % C 8,29 % H

Berekend  $C_{12}H_{21}O_3N_3$ : 56.55 8.26

### Oxydatie met broomloog

5 gr. monoketozuur oxydeerde ik op de bekende wijze met broomloog, en veresterde het ruwe zuur over het zilverzout met methyliodide.

kpt. ester: 12 mm. 140—142°;  $d_4^{21}$  1.0480;  $n_D^{21}$  1.4516; M.R. 58.7 ber.  $C_{12}H_{20}O_4$ : 58.7.

Analyse

4.088 mgr. stof leverden 9.45 mgr.  $CO_2$  en 3.21 mgr.  $H_2O$

methoxyl: 3.049 mgr. stof leverden 6.26 mgr. AgJ.

Gevonden: 63.05% C 8.79% H 27.13%  $OCH_3$

Berekend:  $C_{12}H_{20}O_4$  63.14 8.84 27.15

Het zuur, door verzeeping uit deze ester verkregen, kookte onder 0.4 mm. druk bij ongeveer 175°, vertoonde echter geen neiging tot kristallisatie.

### Fractie I

Deze fractie had de volgende constanten:  $d_4^{19.5}$  1.0379;  $n_D^{19.5}$  1.4230.

---

<sup>1)</sup> Dit semicarbazon was door Dr. Bardhan in het laboratorium te Utrecht bereid.



**Analyse**

3.741 mgr. stof leverden 7.47 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.74 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 methoxyl: 2.982 mgr. stof leverden 7.103 mgr. AgJ.  
 Gevonden: 54.56 % C 8.20 % H 31.47 %  $\text{OCH}_3$

Deze analysenwaarden stemmen niet overeen met een bepaalde verbinding. Door uitfractionneeren kon geen scheiding teweeggebracht worden, aangezien het product een volkomen constant kookpunt had. Het zuurmengsel, hieruit door verzeeping verkregen, had de volgende constanten: kpt. 12 mm. 130—132°;  $d_4^{19.5}$  1.0957;  $n_D^{19.5}$  1.4370.

**Analyse**

3.599 mgr. stof leverden 7.05 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.53 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 12.447 mgr. stof verbruikten 8.288 cc. 0.01 N. NaOH.  
 Gevonden: 53.42 % C 7.87 % H aeq. gew. 150.

Een p-toluidine-derivaat, van dit zuurmengsel gemaakt, met smeltpunt 165—169° kon ik eveneens niet goed zuiveren, zoodat ook hiervan de analyse geen opheldering gaf.

**CARYOPHYLLEENZUUR****Bereiding**

Het zure ozonisatie-product van het caryophylleen oxydeerde ik geheel ongezuiverd met 50 % salpeterzuur. Aangezien deze reactie zeer heftig verloopt, verdient het aanbeveling met een geringe hoeveelheid stof te beginnen.

10 gr. ruw zuur verwarmde ik met 100 cc. 50 % salpeterzuur tot de eerste sporen van een reactie merkbaar werden; de verwarming werd dan gestaakt en, indien noodzakelijk, het reactiemengsel gekoeld of een weinig water daaraan toegevoegd. Was de eerste heftige reactie voorbij, dan kon

de verwarming op een waterbad voortgezet en een verdere 90 gr. zuur ozonisatie-product bij kleine porties tegelijk toegevoegd worden. Indien deze toevoeging geen reactie meer veroorzaakte, werd het mengsel weer met salpeterzuur bedeed. Wanneer de totale hoeveelheid zuur verbruikt was, voegde ik, naarmate de reactie luwde, steeds salpeterzuur toe, totdat het mengsel, verhit in een kokend waterbad, geen reactie meer vertoonde. Het salpeterzuur werd nu, onder herhaald verdunnen met water, grotendeels afgedampt op een waterbad, de indamprest in water uitgegoten, met ammoniumsulfaat verzadigd en uitgaetherd. Na verdamping van de aether uit de met water nagewaschen aetherische oplossing, droogde ik het residu in vacuo en veresterde het met 20 % methyl-alkoholisch zwavelzuur.

De gevormde ester, met de grootste zorg gefractionneerd (kleine Widmer-opzet), gaf de volgende fracties:

|        |           |    |     |
|--------|-----------|----|-----|
| 12 mm. | 80—95°    | 12 | gr. |
|        | 95—108    | 6  | „   |
| A      | { 108—112 | 12 | „   |
|        | { 112—113 | 9  | „   |
|        | 113—118   | 8½ | „   |
|        | 118—121   | 7  | „   |
| B      | 121—122   | 8½ | „   |
|        | 122—124   | 8½ | „   |
| C      | 124—130   | 6  | „   |

### Fractie B

De constanten hiervan waren:  $d_4^{20}$  1,0468;  $n_D^{20}$  1,4430; M.R. 45,1 ber.  $C_{11}H_{18}O_4$ : 54,1.

### Analyse

0,1018 gr. stof leverden 0,2295 gr.  $CO_2$  en 0,0774 gr.  $H_2O$ .  
 0,0962 „ „ „ 0,2172 „ „ „ 0,0728 „ „



Gevonden: 61.49 % C 8.51 % H

61.58 8.47

Berekend  $C_{11}H_{18}O_4$ : 61.64 8.417

Verzeepingssnelheid: 0.0908 gr. ester 1 uur gekookt met 20 cc. 0.1 N. KOH; verbruikt 8.80 cc., hetgeen overeenkomt met 2 molen. 0.1005 gr. ester 10 min gekookt met 20 cc. 0.1 N. KOH; verbruikt 8.86 cc.; ook nu was dus de ester reeds geheel verzeept.

De ester verzeefte ik door koken met 10 % alcoholische loog. Het gevormde caryophylleenzuur had het kookpunt  $180-185^\circ$  (0,8 mm.).

Anhydride: 10 gr. zuur verhitte ik met 60 gr. azijnzuuranhydride en 3 gr. Na-acetaat anderhalf uur op kooktemperatuur. Na afkoeling werd de massa in aether opgenomen, de aetherische oplossing gewasschen met water en gedroogd. Na afdampen van de aether en het azijnzuuranhydride in vacuo, loste ik het residu nogmaals in aether op en waschte deze keer met een 2 % soda-oplossing na om eventueel onveranderd zuur te verwijderen. Het anhydride, gedestilleerd, gaf de volgende fracties:

I 12 mm.  $140-150^\circ$  2,4 gr.

II „  $150-154^\circ$  2,8 „

Fractie I: de constanten hiervan waren:  $d_4^{19}$  1,1517;  $n_D^{19}$  1,4711; M.R. 40,8 ber.  $C_9H_{12}O_3$ : 41,0.

Hieruit regenereerde ik het zuur door koken met water gedurende 1 uur.

kpt. zuur: 0,4 mm.  $\pm 155-160^\circ$  0,5 gr.

$160-164^\circ$  1,3 „

Beide fracties kristalliseerden, hoewel zeer langzaam. Na afpersen en omkristalliseeren uit een mengsel van cyclohexaan en petroleumaether was het smelttraject  $145-150^\circ$ , hetwelk niet veel verbeterde door herhaald omkristalliseeren.

## Analyse

3.829 mgr. stof leverden 7.955 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.37 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 aeq. gew.: 6.493 mgr. stof verbruikten 7.225 cc. 0.01 N. NaOH.  
 Gevonden: 56.66% C 6.93% H aeq. gew. 89.8  
 Berekend  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4$ : 57.90 7.77 93,2

Deze uitkomsten komen zeer slecht overeen met de berekende. Getracht werd het gekristalliseerde halfamide (sm.  $\pm 95^\circ$ ) te reinigen, evenmin met resultaat.

Fractie II: de constanten waren:  $d_4^{19}$  1,1377;  $n_D^{19}$  1,4718; M.R. 41,3 ber.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ : 41,0.

## Analyse

0.1468 gr. stof leverden 0.3414 gr.  $\text{CO}_2$  en 0.0939 gr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1252 0,2912 0,0776  
 0,1144 0,2653 0,0749  
 Gevonden: 63.43 % C 7.16% HH  
 63.44 7.94  
 63.25 7.33  
 Berekend  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ : 64.25 7.20

Het hieruit teruggewonnen zuur gedroeg zich geheel als het bovengenoemde, uit het lager kokende anhydride verkregen; de analyse stemde nog slechter overeen.

## Analyse

4.283 mgr. stof leverden 8.835 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.695 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 Gevonden: 56.26 % C 7.04 % H  
 Berekend  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4$ : 57.90 7.77

**Fractie A** (zie pag. 67)

Nog eenmaal gedestilleerd zijnde, vertoonde deze de volgende constanten:

kpt. 12 mm.  $110-111^\circ$ ;  $d_4^{18}$  1,4436;  $n_D^{18}$  1,0520; M.R. 54,0 ber.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : 54,1.



## Analyse

3.125 mgr. stof leverden 7.02 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.29 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gevonden: 61.27 % C 8.20 % H

Berekend  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : 61.64 8.47

Deze ester behandelde ik op dezelfde wijze als die van fractie B. Het anhydride had het kooktraject  $140\text{--}152^\circ$  (12 mm), het hieruit verkregen zuur weer een onscherp smeltpunt van ongeveer  $145^\circ$ .

## Fractie C (zie pag. 67)

Deze fractie destilleerde ik nog eenmaal en gebruikte het laagst kokende deel ervan, hetwelk de volgende constanten had:

kpt. 12 mm:  $124\text{--}125^\circ$ ;  $d_4^{20}$  1,0499;  $n_D^{20}$  1,4480; M.R. 54,4 ber.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : 54,1.

Deze ester verzepte ik en zette op de bekende wijze het zuur (kpt. 0,6 mm.  $172\text{--}176^\circ$ ) om in het anhydride, hetwelk ik door destillatie in de volgende fracties splitste:

|     |         |                         |
|-----|---------|-------------------------|
| I   | 12 mm.  | $140\text{--}150^\circ$ |
| II  | „       | $150\text{--}160^\circ$ |
| III | 0,9 mm. | $135\text{--}150^\circ$ |

De tweede, nogmaals gefractionneerd (kpt.  $152\text{--}156^\circ$  12 mm.), kookte ik met water om het zuur te verkrijgen; aangezien dit echter lang zoo goed niet ging als in de vorige gevallen, voegde ik een weinig soda toe. Het nu gevormde zuur had het kookpunt  $165\text{--}170^\circ$  (0,6 mm.) en kristalliseerde vrij gemakkelijk. De kristallen vertoonden echter een smelttraject van  $9^\circ$  ( $66\text{--}75^\circ$ ). Gefractionneerde kristallisatie bracht hierin geen verandering. De kristallen, onder het microscoop gade geslagen tijdens het smelten, maakten sterk de indruk mengkristallen te zijn.

**Analyse**

3.867 mgr. stof leverden 8.105 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.725 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

3.839 mgr. stof verbruikten 3.847 cc. 0.01 N.  $\text{NaOH}$ .

Gevonden: 57.16% C 7.89% H aeq. gew. 99.5

Berekend  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4$ : 57.90 7.77 93,2

Fractie III loste niet op in kokende soda of loog, werd echter niet verder onderzocht.

Bij herhaling van deze proeven onstond steeds uit alle tot  $122^\circ$  (12 mm.) kokende car.-dimethylesters het hoog smeltende zuur, uit die daarboven het laagsmeltende.

**TETRAPHENYLGLYCOL VAN CARYOPHYLLEENZUUR****Bereiding**

Aan een in ijs en zout gekoelde oplossing van  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (5.2 gr.  $\text{Mg}$  + 37.5 gr.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ) in 100 cc. aether voegde ik druppelsgewijze een oplossing toe van 10 gr. caryophylleenzure-dimethylester in 20 cc. aether. De ester, hiervoor gebruikt, had de volgende constanten: kpt. 12 mm.  $120-121^\circ$ ,  $d_4^{21}$  1.047,  $n_D^{21}$  1.4428.

Het mengsel werd 12 uur aan zichzelf overgelaten, daarna een uur gekookt. Na afkoeling voegde ik ijs toe en zuurde aan met zoutzuur. Een deel van het gevormde tetraphenylglycol scheidde zich direct af, doordat het vrij moeilijk oplosbaar was in aether. Van de aetherische oplossing werd de aether afgedampt en het residu, samen met het direct neergeslagen product, aan waterdampdestillatie onderworpen, om het van broombenzol en eventueel gevormd diphenyl te scheiden. Het resterende product kookte ik 20 minuten met alcoholische kali om onomgezette ester te verzeepen, en werkte dit reactiemengsel op de bekende wijze



op. Het neutrale deel, (15 gr.), omgekristalliseerd uit aceton + water, had het smeltpunt  $197-198^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

### CrO<sub>3</sub>-oxydatie

Bij 6.75 gr. van bovengenoemd tetraphenyl-glycol, opgelost in 160 cc. azijnzuur, liet ik onder zachte verwarming op een waterbad een oplossing van 18 gr. CrO<sub>3</sub> in 15 cc. water en 75 cc. azijnzuur druppelen. De eerste 80 cc. van deze oplossing verkleurden dadelijk. Nadat het mengsel nog 5 uur op het waterbad verwarmd was, werd het azijnzuur in vacuo grootendeels afgezogen, het residu even met een weinig zoutzuur opgewarmd om eventueel gevormde complexe Cr-verbindingen op te lossen en het geheel met aether uitgeschud om de neutrale bestanddeelen te verwijderen. De aetherische oplossing (I) werd met soda en water gewaschen, het alkalische waschwater weer aangezuurd en samen met de oorspronkelijke waterige oplossing gedurende drie etmalen in een extractie-apparaat met aether geëxtraheerd.

De destillatie van het neutrale product (I) leverde uitsluitend 4.7 gr. benzophenon (theoretisch 2 molen: 5.2 gr.) Het zure product, nadat de aether goed afgezogen was, kristalliseerde (1.2 gr. theor. 2.1 gr.); omgekristalliseerd uit cyclohexaan + petroleumather, had dit het smeltpunt  $138-140^{\circ}$  (geen depressie met asymmetrisch dimethylbarnsteen-zuur <sup>2)</sup>).

Omdat het smeltpunt van dimethylbarnsteen-zuur nooit scherp is en afhankelijk van de snelheid van opwarmen

<sup>1)</sup> Een praeparaat hiervan, door Dr. Bardhan bereid, met smeltpunt  $197-199^{\circ}$ , was reeds geanalyseerd; de uitkomsten hiervan waren: 85.83 % C, 7.5 % H ber. 85.8 en 7.4.

<sup>2)</sup> Door Prof. Karrer welwillend afgestaan.

(vorming anhydride), werd zoowel van dit, als van het synthetisch product het anilzuur <sup>1)</sup> bereid.

Smeltpunt van beide anilzuren na éénmaal omkristalliseeren uit verdunde alcohol 184—185°. Geen mengsmeltpuntsverlaging.

### Waterafsplitsing

Het meest geschikte middel om water af te splitsen bleek te zijn: verwarming met een mengsel van mierenzuur en azijnzuur. Met azijnzuur alleen werd slechts één mol. water afgesplitst <sup>2)</sup>).

### Met azijnzuur + mierenzuur

2 gr. tetraphenyl-glycol loste ik onder verwarming op in 10 cc. azijnzuur, en voegde hierna 7 cc. warm mierenzuur toe, waarbij een klein gedeelte als olie neersloeg. Het mengsel werd 8 uur op een kokend waterbad verwarmd, uitgenomen in water, uitgeaetherd, de aetherische oplossing met soda en water gewasschen, gedroogd en gedestilleerd. Kookpunt 0.18 mm.  $\pm$  235° (1.7) gr.). Het destillaat verstarde tot een glas.

#### Analyse

|                                                |                            |                               |
|------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 4.254 mgr. stof leverden                       | 14.27 mgr. CO <sub>2</sub> | en 2.76 mgr. H <sub>2</sub> O |
| Gevonden:                                      | 91.49 % C                  | 7.26 % H                      |
| Berekend: C <sub>33</sub> H <sub>30</sub>      | 92.91                      | 7.09                          |
| C <sub>33</sub> H <sub>32</sub> O              | 89.14                      | 7.26                          |
| C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 85.67                      | 7.41                          |

Aangezien door deze bewerking voldoende was gebleken, dat 2 molen water afgesplitst kunnen worden, behandelde ik dit product niet nog eens met azijnzuur-mierenzuur.

<sup>1)</sup> Ann. 292 186 1896

<sup>2)</sup> Zie ook Haagen Smit, Dissertatie Utrecht 1929 pag. 119.



### Met azijnzuur

2 gr. glykol werden met 20 cc. azijnzuur 8 uur verwarmd op een kokend waterbad, daarna een uur gekookt. Het reactieproduct, opgewerkt als boven beschreven, had het kookpunt (0.18 mm.)  $\pm 235^\circ$ .

#### Analyse

3.982 mgr. stof leverden 12.915 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.77 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Gevonden: 88.46 % C 7.78 % H

Dit product, nogmaals 4 uur met de tienvoudige hoeveelheid ijsazijn gekookt, vertoonde de volgende analyse-uitkomsten:

#### Analyse

3.319 mgr. stof leverden 10.85 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.15 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Gevonden: 89.16 % C 7.25 % H

Door middel van azijnzuur werd dus slechts één mol water afgesplitst. Ter contrôle kookte ik een nieuwe portie van 8 gr. glykol gedurende 6 uur met 80 cc. ijsazijn, werkte het product op, en kookte nogmaals 6 uur met 80 cc. ijsazijn. Kookpunt 0.3 mm.  $\pm 240^\circ$ .

#### Analyse

4.546 mgr. stof leverden 14.88 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.90 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Gevonden: 89.27 % C 7.14 % H

### Ozonisatie

6 gr. van deze laatste onverzadigde alcohol ozoniseerde ik in  $\text{CCl}_4$ , als oplosmiddel, en werkte het ozonide op de bekende wijze op. Zuur ruw 1.5 gr.; neutraal ruw 5.2 gr.

Het neutrale product, gedestilleerd in hoog vacuo, vertoonde de volgende fracties:

1. 0,3 mm. 120— $\pm$  150° 2.2 gr.
2. „ „  $\pm$  200° 1.5 gr.

Fractie 1. kristalliseerde, en bleek benzophenon te zijn (theor. 1 mol 1.8 gr.). Fractie 2, werd met semicarbazide behandeld, maar gaf geen goed gedefiniëerde verbinding.

#### HALFESTER VAN CARYOPHYLLEENZUUR

##### Bereiding

Bij 11 gr. car.-dimethylester (kpt. 12 mm. 120—121°), opgelost in 25 cc. absolute methylalkohol, voegde ik, bij kleine hoeveelheden tegelijk en onder herhaaldelijk schudden, een oplossing van 2.8 gr. (1 mol) KOH in 30 cc. absolute methylalkohol; telkens werd gewacht, tot de oplossing neutraal reageerde; het geheel duurde 12 uur. De alkohol werd op een waterbad afgedampt, de rest met water verdund en de onomgezette dimethylester in aether opgenomen. De waterige oplossing werd aangezuurd en uitgaetherd, de aetherische oplossing gedroogd en gedestilleerd.

Kpt. 0,4 mm. 130—134°.

##### Analyse

4.662 mgr. stof leverden 10.25 mgr. CO<sub>2</sub> en 3.315 mgr. H<sub>2</sub>O  
 aeq. gew. 4.917 mgr. stof gebruiken 0.227 cc. 0.001 N. NaOH.  
 Gevonden: 59.97% C 7.96% H aeq. gew. 205  
 Berekend C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: 60.00 8.00 200

##### Zuurchloride

Een mengsel van 8 gr. monoester, 30 cc. petroleumaether (30—50°) en 6 gr. thionylchloride werd, 24 uur bij kamer-



temperatuur gehouden. Na afzuigen van de petroleumaether en het thionylchloride in vacuo, destilleerde ik het residu.

Kpt. 12 mm. 115—118° (7.5 gr.).

#### Analyse

3.582 gr. stof leverden 7.25 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.13 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Gevonden: 55.20 % C 6.65 % H  
 Berekend  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$ : 54.89 6.92

#### Zuuramide

Het zuurchloride, gedruppeld in 28 % ammoniak, onder sterke afkoeling, leverde het overeenkomstige amide, dat een scherp kookpunt had van 135° (0,4 mm.) en zeer langzaam begon te kristalliseeren.

#### Analyse

3.799 mgr. stof leverden 8.40 mgr.  $\text{CO}_2$  en 2.93 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 Gevonden: 60.30 % C 8.63 % H  
 Berekend  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ : 60.26 8.61

#### Hydrazide

Het vrije hydrazine, hiervoor benoodigd, bereidde ik door destillatie van hydrazine-hydraat over vast KOH. Het zuurchloride, onder sterke afkoeling bij tweemaal de berekende hoeveelheid hydrazine gedruppeld, gaf een verbinding van twee molen ester met één mol hydrazine, waarvan het kookpunt bij  $\pm 240^\circ$  (0,3 mm.) lag.

Ter bereiding van het normale hydrazide is dus blijkbaar een veel grootere overmaat noodig.

## STELLINGEN

### I

De namen Machilol, Selineen en Eudesmol moeten vervangen worden door  $\alpha$ -Eudesmol,  $\alpha$ -Eudesmeen en  $\beta$ -Eudesmol.  
Proefschrift, deel I.

### II

Voor de constitutie-opheldering van hogere ring-systemen levert dehydroëering met selenium geen betrouwbare resultaten.

### III

Ten onrechte neemt Rupe bij de behandeling van acetyleen-carbinolen met mierenzuur de vorming van onverzadigde aldehyden aan.

Rupe: Helv. 9 656 1928

10 965 1928

12 193 1929

Fischer und Löwenberg: Ann, 475 183 1929

### IV

De verschijnselen, die optreden bij de electrochemische passivering van metalen, worden afdoende door de vorming van een oxydhuid verklaard.

Tronstad: Z. f. Physik. Chem. (A) 142 241 1929





## V

Alvorens het Raman-effect op chemische constitutie-vraagstukken toe te passen moeten de lijnen ingeordend worden.

## VI

Ter bepaling van deeltjesgrootte leent zich de methode van The Svedberg voortreffelijk.

The Svedberg: Z. f. Physik. Chem. (A) 127 51 1927

## VII

De ring-methode van Harkins voor het bepalen van oppervlaktespanningen is niet aan te bevelen.

Harkins and Jordan: J. Am. Soc. 52 1751 1930

















