Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Bijdrage tot de kennis der bicyclische sesquiterpenen, eudesmol, machilol en selineen: gedeeltelijke synthese van ?-thujon

https://hdl.handle.net/1874/291329

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE BICYCLISCHE SESQUITERPENEN EUDESMOL, MACHILOL EN SELINEEN GEDEELTELIJKE SYNTHESE VAN β-THUJON

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

D. R. KOOLHAAS

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER BICYCLISCHE SESQUITERPENEN EUDESMOL, MACHILOL EN SELINEEN GEDEELTELIJKE SYNTHESE VAN β-THUJON

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT
3969 3902

Diss. Utrecht 1928

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER BICYCLISCHE SESQUITERPENEN EUDESMOL, MACHILOL EN SELINEEN GEDEELTELIJKE SYNTHESE VAN β-THUJON

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DEN FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 26 NOV. 1928, DES NAMIDDAGS 4 UUR

DOOR

DIRK REMMENT KOOLHAAS
GEBOREN TE DEN HELDER

J. MUUSSES
PURMEREND MCMXXVIII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN BRUID

Aan het einde van mijn akademiese studie is het mij aangenaam, mijn dank te betuigen aan allen, van wie ik onderwijs en leiding genoot.

In de eerste plaats aan U, Hooggeleerde RUZICKA, Hooggeachte Promotor, voor de steun, die ik bij de bewerking van dit proefschrift voortdurend van U mocht ondervinden. De jaren, waarin ik als assistent in dageliks kontakt met U werkzaam was, zullen voor mijn vorming van groot belang blijken te zijn.

Ook U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, ben ik zeer erkentelik voor het vele dat ik van U heb kunnen leren; mijn assistentschap bij U behoort tot de aangenaamste perioden van mijn studententijd.

Bizonder dankbaar ben ik tevens voor Uw belangstelling in mijn persoon, waarvan ik zo dikwels de blijken heb ondervonden.

U, Hooggeleerde COHEN, dank ik oprecht voor Uw onderwijs en voor de welwillendheid, die Ge mij steeds hebt betoond.

Hooggeleerde KRUYT, U ben ik zeer verplicht voor Uwe boeiende kolleges over Fasenleer en Kolloidchemie.

Ook U, Hooggeleerde SCHOORL, ben ik zeer erkentelik voor Uw theoreties en prakties onderwijs.

Dankbaar ben ik U, Hooggeleerde DE GRAAFF, dat ik onder Uw leiding de bakteriologiese werkwijze heb mogen leren.

Het personeel van het Organies-Chemies Laboratorium heeft mij steeds met zijn medewerking gesteund.

Ten slotte moet ik mijn erkentelikheid uiten, voor de vele blijken van vriendschap en belangstelling, die ik in deze jaren heb ondervonden, en die mijn leven zozeer hebben verrijkt.

INHOUD

EERSTE DEEL — EUDESMOL

pag.

Inleiding 1

Theoreties gedeelte 7

Oxydatieve afbraak van vast en vloeibaar eudesmol 7

Bereiding en ozonisatie van dihydro-eudesmeen 9

Plaatsbepaling van de hydroxylgroep door de vorming van een benzoaat 16

De stereoisomerie van de dekaline-ring in eudesmol 19

Synthese van trans-dekaline 26

„ „ trans-9 methyldekaline . . . 30

„ „ trans-5-9 dimethyldekaline . . 32

Beschouwingen over de resultaten 36

Experimenteel gedeelte 42

TWEEDE DEEL — MACHILOL

Inleiding 81

Theoreties gedeelte 84

Experimenteel gedeelte 93

DERDE DEEL — SELINEEN

Inleiding 103

Theoreties gedeelte 108

Experimenteel gedeelte 114

VIERDE DEEL — GEDEELTELIKE SYNTHESE VAN β-THUJON

Inleiding 124

Theoreties gedeelte 128

Experimenteel gedeelte 132

EUDESMOL

INLEIDING

Eudesmol is een sesquiterpeen-alkohol met de bruto formule $C_{15}H_{26}O$. Het komt voor in de meeste eucalyptusoliën (Myrtaceae), echter gelukte het Penfold deze alkohol ook in een Nieuwkaledoniese Araucaria (Pinaceae) aan te tonen. Baker en Smith [1]) vonden eudesmol het eerst; de resultaten van hun werk vindt men in het opgegeven boek bijeen. Zij namen waar, dat kristallijn eudesmol meestal in verloop van enkele maanden overging in een half-vaste massa, waaruit één maal weer opnieuw kristallen aangroeiden. Baker en Smith nemen van eudesmol dan ook twee modifikaties aan; in de plant zou alleen de vloeibare vorm voorkomen. Verder bepaalden zij de physiese konstanten, o.a. het smeltpunt, dat 80° was. Tevens maakten zij een dibromide s.p. 55°—56°, en een reaktieprodukt met salpeterzuur s.p. 90°, dat zij een dinitroverbinding noemden, wat het echter volgens de opgegeven analyse niet kan zijn. Verder kan men uit eudesmol en eudesmeen een dichloorhydraat s.p. 79°—80° en een dibroomhydraat s.p. 104°—105° bereiden.

Semmler en Tobias [2]) bereidden met azijnzuuranhydride een vloeibaar acetaat, en door middel van de katalytiese hydrering van eudesmol tot dihydro-eudesmol en van eudesmeen tot tetrahydro-eudesmeen bewezen zij, dat in deze verbinding twee ringen aanwezig zijn. Met de andere po-

[1]) Proc. Royal. Soc. **45**, 267 (1911), zie ook „A Research on the Eucalypts and their Essential oils." Baker and Smith 1920 pag. 374.

[2]) B. **46**, 2026 (1913).

gingen, de konstitutie van eudesmol op te helderen, hebben zij niet veel resultaat gehad.

Smith verkreeg door inwerking van verdund salpeterzuur op eudesmol een zuur s.p. 165°—168°, dat hij zonder dit verder te bewijzen, i-kamphoronzuur noemt. Het ozoniseren van eudesmol is door Semmler en Tobias [1]) uitgevoerd; uit dit werk kan echter geen konklusie omtrent de struktuur getrokken worden. Evenmin leverde het ozoniseren door Semmler en Risse [2]) veel resultaten. Wel bleek hieruit, dat selineen en eudesmeen twee verschillende verbindingen zijn, hoewel zij bijna gelijke physiese konstanten hebben.

Van groot belang voor onze kennis van de struktuur van eudesmol was de dehydrering van eudesmol en eudesmeen met behulp van zwavel, uitgevoerd door Ruzicka [3]) en medewerkers, die een koolwaterstof $C_{14}H_{16}$, het eudaline opleverde. Door synthese van deze stof door Ruzicka en Stoll [4]) kon de struktuur, 3-isopropyl-5-methyl-naftaline, vastgesteld worden.

Nu was dus bijna het gehele skelet van eudesmol bepaald, maar bleef nog te bewijzen de plaats van een methylgroep, van een hydroxylgroep en de dubbele binding.

Ook selineen leverde bij het dehydreren met zwavel eudaline, deze verbinding heeft dus blijkbaar hetzelfde koolstofskelet als eudesmol [5]).

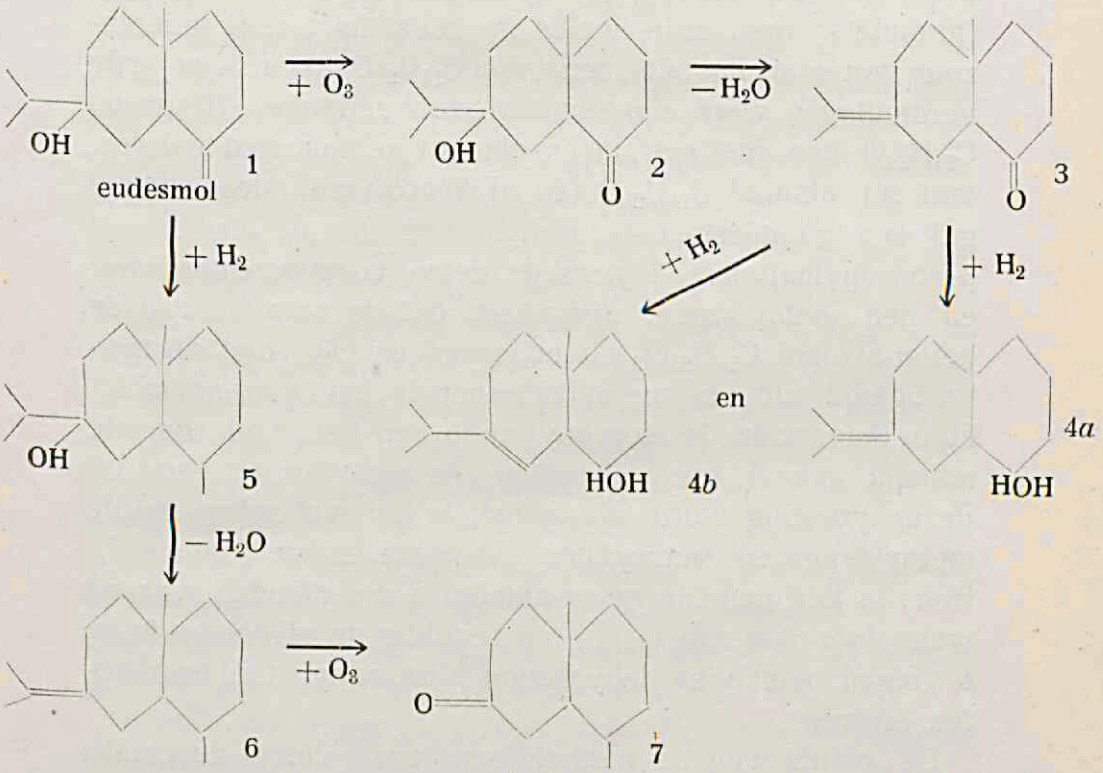
Voor onze kennis van het eudesmol, zijn de onderzoekingen van Ruzicka en Capato [6]) zeer belangrijk.

---

[1]) B. **46**, 2030 (1913).
[2]) B. **46**, 2305 (1913); B. **45**, 3726 (1912).
[3]) Helv. **5**, 362 (1922).
[4]) Helv. **5**, 925 (1922).
[5]) Zie pag. .
[6]) A. **453**, 62 (1927); Diss. E. Capato. Zurich 1925.

Formule 1 werd als werkhypothese aangenomen, het onderzoek werd in drie richtingen uitgevoerd:

1. de invloed van sterke zuren op eudesmeen;
2. oxydatieve afbraak van eudesmol;
3. oxydatieve afbraak van dihydro-eudesmeen.



1. Eudesmol werd kort gekookt met mierenzuur, het aldus verkregen eudesmeen werd verhit met alkoholies zwavelzuur. Van de eerste koolwaterstof was $[\alpha]_D = +49°$, [1]), van de laatste $[\alpha]_D = +106°,5$, beide gaven hetzelfde dichloorhydraat. Hiermee werd dus aangetoond, dat eventuele verschui-

[1]) B **46**, 2026 (1913).

vingen van dubbele bindingen beperkt bleven tot plaatsen, welke van de zelfde koolstofatomen uitgingen.

Extracykliese dubbele bindingen kwamen dus niet in eudesmol voor.

2. De oxydatieve afbraak werd uitgevoerd met ozon bij 0° in petroleumaether, [1]) wat een keton-alkohol $C_{14}H_{24}O_2$ (formule 2) opleverde, welke na koken met sterk mierenzuur water afsplitste en een keton $C_{14}H_{22}O$ (3) gaf. Van beide verbindingen werd een semikarbazon verkregen. Het keton $C_{14}H_{22}O$ kon met natrium en alkohol gereduceerd worden, wat een alkohol $C_{14}H_{24}O$ (4*a* of *b*) opleverde; deze alkohol gaf een phtaalesterzuur. Dehydrering van de alkohol gaf β-isopropylnaftaline. Tijdens de dehydrering werd dus water en een methylgroep afgesplitst. Uit de vorming van de keton-alkohol $C_{14}H_{24}O_2$ uit eudesmol en O_3, volgt de aanwezigheid van een methyleengroep in het eudesmol molekule. Aangezien de isopropylgroep aan het eind van de afbraak geheel aanwezig is en een methylgroep eerst bij de dehydrering wordt afgesplitst, is het wel zeker, dat de methyleengroep semicyklies gebonden is (zie formule 1). Hiervan kan men de keton-alkohol 2 dus afleiden, waaruit weer door waterafsplitsing en reduktie de alkoholen 4*a* en *b* volgen, welke na dehydrering β-isopropylnaftaline moeten leveren

De plaats van de methylgroep, zoals die in de eerste formule is aangegeven, is waarschijnlik; ten eerste, omdat dit overeenkomt met de theorie van de bouw der terpenen en sesquiterpenen uit isopreenketens, ten tweede, omdat deze groep, gebonden aan het brugatoom van een gehy-

---

[1]) Ruzicka en Stoll. Helv. 7, 94 (1924).

dreerd naftalinemolekule, bij dehydrering afgesplitst moet worden.

3. De oxydatieve afbraak van dihydro-eudesmeen, verkregen door waterafsplitsing van dihydro-eudesmol, door middel van ozon, leverde een keton $C_{12}H_{20}O$ (6) wat dus waarschijnlik een dimethyldekalon zal zijn.

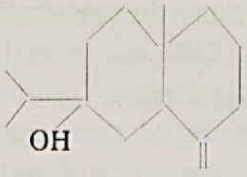
De plaats van de hydroxylgroep is waarschijnlik zoals deze in de formule is aangegeven, op grond van de volgende overwegingen:

de hydroxylgroep is tertiair, want eusdesmol levert geen phtaalzure-ester, terwijl het zeer gemakkelik water afsplitst. Drie tertiaire koolstofatomen komen voor het dragen van de hydroxylgroep in aanmerking, n.l. de nos. 3, 10 en 12. Aangezien echter de oxydatie van dihydro-eudesmeen afsplitsing van de isopropylrest ten gevolge had, moest deze dus semicyklies aan de dekaline kern gebonden zijn. Als product van deze oxydatie werd dimethyldekalon en geen acetyl-dimethyldekaline waargenomen, dus was de hydroxylgroep op plaats 3 zeer waarschijnlik te noemen.

Wanneer we de resultaten van de vroegere onderzoekingen kort samenvatten, dan kunnen we konstateren:

1. Eudesmol is een mengsel van isomeren, die waarschijnlik het zelfde koolstofskelet hebben.

2. Van een van deze komponenten werd de formule vastgesteld:



8

In deze formule zijn twee punten in beeld gebracht, die echter niet bewezen zijn:

a. De plaats van de methylgroep 11, waarvoor ook C 10 in aanmerking komt.

b. De plaats van de OH-groep, waarvoor C 12 niet geheel uitgesloten is.

Voor de voltooiing van het struktuur-bewijs, zouden de volgende bewerkingen nog uitgevoerd moeten worden.

1. Het vaststellen van de struktuur van de isomere eudesmolen, die naast de verbinding, door bovenstaande formule weergegeven, in het natuurlike mengsel voorkomen. Met deze bedoeling onderzochten wij de ozonisatie van verschillende frakties van eudesmol.

2. Het ophelderen van de twee nog niet vastgestelde punten uit de eudesmolformule van Ruzicka en Capato.

Naar de plaats van de methylgroep 11 heb ik geen nader onderzoek ingesteld.

Daarentegen hebben wij wel getracht de plaats van de OH-groep te preciseren.

a. Met deze bedoeling onderzochten wij nogmaals de koolwaterstoffen, die ontstonden door waterafsplitsing van dihydro-eudesmol. Dit werd zo uitgevoerd: wij behandelden het gevormde dihydro-eudesmeen met ozon en bestudeerden deze ozonisatieprodukten.

b. Ook werd de vorming van een benzoaat door eudesmol onderzocht.

3. Het toetsen van de stereoisomerie, door Hückel[1]) bij dekaline gevonden, aan de gesubstitueerde dekaline-ring van eudesmol.

---

[1]) Hückel en medewerkers Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1923,** 43, A **441,** (1925), A **451,** 109, (1927). „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie."

1. Oxydatieve afbraak van vast en vloeibaar eudesmol

Wij hadden de beschikking over 2 eudesmol-preparaten, die welwillend door Dr. A. R. Penfold en door de Firma Schimmel & Co. waren afgestaan. Reeds dadelik bleek, dat eudesmol, hoewel een fraai gekristalliseerde verbinding, niet homogeen was. De smeltpunten in de litteratuur opgegeven, variëren van 76°—80°. Het was echter mogelik het smeltpunt tot 82° op te voeren, door de stof ongeveer 15 maal uit alkohol om te kristalliseren.

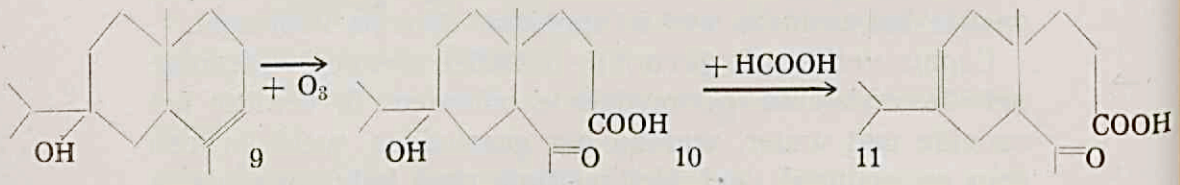
Voor de ozonisatie van eudesmol gebruikte ik het gezuiverde produkt. Dit werd, opgelost in petroleumaether, met O_3 behandeld. In petroleumaether is het ozonide [1]) onoplosbaar, het wordt dus niet gemakkelik verder geoxydeerd. Tevens treedt hier geen waterafsplitsing op, wat in stoffen, waarin het ozonide wel is opgelost, dikwijls voorkomt.

Capato verhitte de gevormde ozoniden met verdunde loog, om de resistente peroxyden te ontleden. Ik verhitte het ozonide met water, waarna het gescheiden werd in een zuur en neutraal deel. Het neutrale deel fraktionneerde ik in vacuo. Hieruit isoleerde ik een fraktie 135°—155° (0,2 mM.), waaruit een semikarbazon s.p. 185° bereid werd. Dit was dus in overeenstemming met het werk van Capato, met dit verschil, dat deze een veel hoger percentage aan neutrale produkten en oxyketon kreeg, terwijl uit het eudesmol, dat

[1]) Harries, B. **45**, 936 (1912).

ik verwerkte, voornamelik zuren en zeer hoog kokende neutrale verbindingen werden gevormd.

Waarschijnlik bestond het eudesmol, dat ik oxydeerde, voor een groot gedeelte uit een isomeer met een cykliese dubbele binding (formule 9), in plaats van met een semi-cykliese, zoals Capato heeft aangetoond. De opbrengst aan oxyketon was zo slecht, dat van de bereiding hiervan, op grotere schaal, moest worden afgezien. Aangezien reeds een vrij grote hoeveelheid eudesmol geozoniseerd was, had ik zoveel zure ozonisatieprodukten verzameld, dat het de moeite waard was, ze te verwerken. Destillatie in vacuo van een kleine hoeveelheid, had ontleding tengevolge, zodat de zuren over de zilverzouten veresterd werden, Analyse van de grootste fraktie maakte het waarschijnlik, dat de aethylester $C_{17}H_{30}O_4$ (formule 10) ontstaan was, door open-splitsing van een ring. Werd deze fraktie met alkohol en zwavelzuur, of mierenzuur behandeld, dan ontstond hieruit de onverzadigde ester, waarvan de analyse met de theorie overeenkwam.



Hieruit volgt dus, dat in eudesmol ook een ander isomeer voorkomt, dan die, waarvan Ruzicka en Capato de struktuur opgehelderd hebben: n.l. een verbinding met een cykliese dubbele binding. Het is niet bewezen, dat deze alkohol, afgezien van de plaats van de dubbele binding, gelijk is aan die welke R. en C. bestudeerden, waarschijnlik is dit

echter wel. Vooral, omdat een dergelike isomerie bij terpenen en sesquiterpenen meer wordt gevonden; b.v. bij α- en β-pineen en bij α en β-selineen. Naar analogie hiermee zou men in eudesmol ook een α- en een β-vorm moeten onderscheiden.

Ook werd het vloeibare eudesmol, dat verkregen was door het ruwe natuurlike produkt onder een druk van 300 atm. uit te persen, na zuivering, opgelost in petroleumaether, met ozon behandeld.

Het was niet mogelik uit de neutrale produkten een fraktie te isoleren, die een semikarbazon s.p. 185° leverde, zodat van verdere verwerking van dit eudesmol werd afgezien.

2a. Bereiding en ozonisatie van dihydro-eudesmeen.

Gezuiverd eudesmol s.p. 75°, opgelost in aethylacetaat of cyklohexaan, hydreerde ik met platina als katalysator. Deze sesquiterpeenalkohol werd gemakkelik gereduceerd, het gevormde produkt kon dadelik voor de verdere reakties worden gebruikt.

Voor de bereiding van dihydro-eudesmeen verhitte Capato dihydro-eudesmol, ½ uur met 85 % mierenzuur. Wanneer hij dan de gevormde koolwaterstof ozoniseerde, kreeg hij uit 46 gram ongeveer 20 gram ruw 5—9 dimethyl-dekalon-3. Wanneer ik op dezelfde manier water afsplitste, was de opbrengst aan dit dekalon-derivaat belangrijk minder.

Deze methode is dus niet geschikt om dihydro-eudesmeen te bereiden met een semicykliese dubbele binding (wat onze bedoeling was) want, zoals later wordt aangetoond,

ontstaat bij de behandeling met mierenzuur voornamelik een isomeer, met een cykliese dubbele binding.

Het was dus nodig een andere weg te vinden om het gewenste doel te bereiken.

Eerst werd getracht de behandeling met mierenzuur te modificeren, door dit reagens onder verschillende omstandigheden te laten inwerken *(a)*, echter zonder resultaat. Ook met andere, minder krachtige reagentia *(b* en *c)* kregen wij steeds dihydro-eudesmeen met een cykliese dubbele binding.

De volgende drie methodes werden dus onderzocht:

a. Mierenzuur, onder verschillende omstandigheden.

b. Phenylmagnesiumbromide.

c. Phtaalzuuranhydride.

a. 85 % en 95 % mierenzuur reageerden bij gewone temperatuur zeer onvoldoende met dihydro-eudesmol. Verhitting gedurende 20 minuten gaf niet het gewenste dihydro-eudesmeen.

b. Wel werd een koolwaterstof gevormd, die bij ozonisatie dimethyl-dekalon leverde, echter in zeer slechte opbrengst.

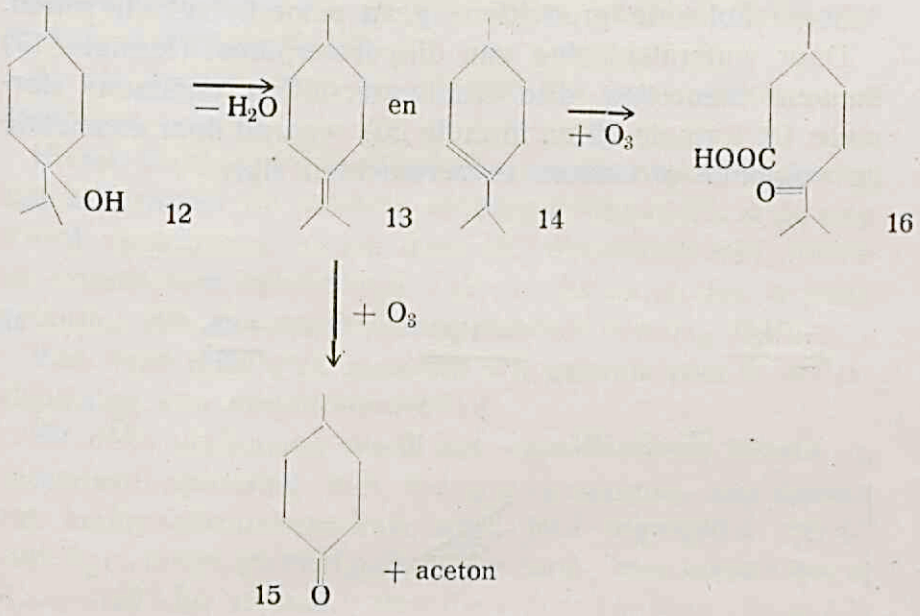
Eenmaal was het resultaat gunstig, zonder dat de oorzaak hiervoor kon worden gevonden.

c. De verkregen koolwaterstof leverde bij ozonisatie bijna uitsluitend zuren.

Om het kostbare materiaal te sparen, werd eerst de waterafsplitsing bij eenvoudige analoge verbindingen bestudeerd. Hiervoor gebruikten wij dihydro-terpinenol-4, (form. 12) en dihydro-terpineol [1]), (form. 17), omdat de plaatsing van de OH-groep in deze beide verbindingen overeen komt met de plaatsen, die de OH-groep in het eudesmol-molekule in kan nemen. Dihydro-terpinenol-4 kan theoreties door

[1]) Bewerkt door *J. van de Kamp* en *D. Korver*, zie ook de waterafsplitsing van dihydroëlemol. Diss. v. Veen, pg. 58.

waterafsplitsing twee koolwaterstoffen vormen, (form. 13 en form. 14), waaruit door ozonisatie de volgende produkten te verwachten zijn:



Op twee manieren werd de waterafsplitsing uitgevoerd:

a. Bereiding van het chloorhydraat, door inwerking van droog zoutzuurgas op de aetheriese oplossing van de alkohol, daarna afsplitsing van HCl met methyl-alkoholiese kali [1]).

b. Verhitting met 95 % mierenzuur.

a. De aldus verkregen koolwaterstof werd in zuivere tetrachloorkoolstof geozoniseerd, met het volgend resultaat:

vluchtige produkten: geen formaldehyd, wel aceton (p. nitrophenylhydrazon s.p. 147°);

hoger kokende produkten: geïsoleerd werd p. methyl-

[1]) Semmler B 45, 3304 (1912).

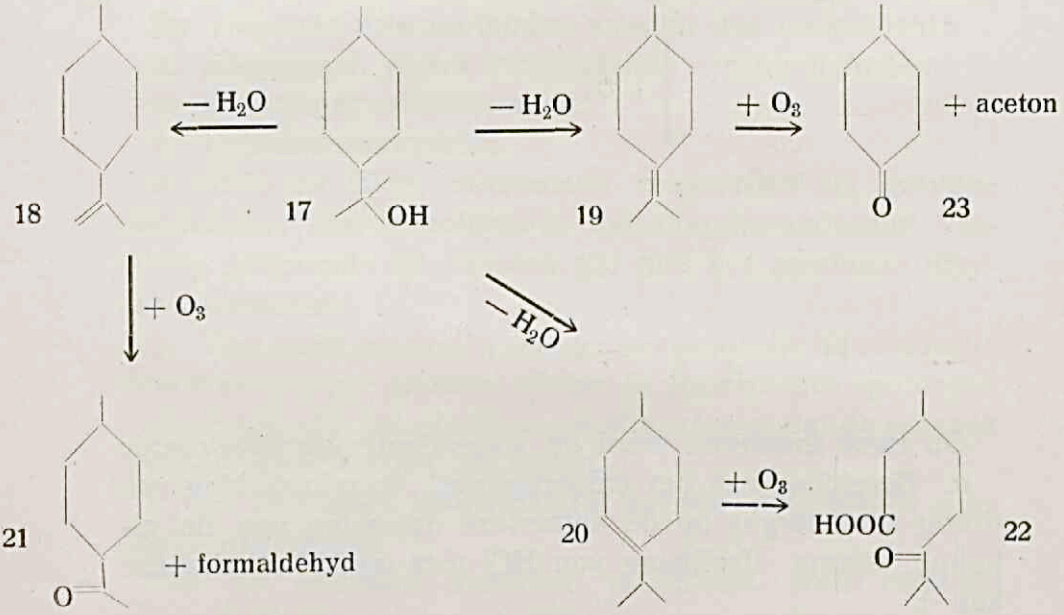
cyklohexanon, (form. 15), (semikarbazon s.p. 127°—128°).

b. Ozonisatie als onder *a.*

vluchtige produkten: geen formaldehyd, geen aceton.

hoger kokende produkten: geen p. methylcyklohexanon.

Door waterafsplitsing van dihydroterpineol (formule 17) kunnen theoreties drie koolwaterstoffen ontstaan, (formule 18, formule 19 en formule 20), waaruit door ozonisatie de volgende produkten te verwachten zijn:



Het dihydroterpineol werd omgezet in het chloorhydraat, waarvan op twee manieren HCl werd afgesplitst:

a. door verhitting met aniline.

b. door verhitting met alkoholiese kali.

De koolwaterstoffen (20 gram) werden in tetrachloorkoolstof oplossing geozoniseerd.

a. vluchtige produkten: formaldehyd, aceton.

neutrale hoger kokende produkten: 12,4 gr. waaronder p. methylcyklohexanon (formule 23) en p. methylacetyl cyklohexaan (formule 21).

zure produkten: 3,5 gr. waaronder β-methyladipinezuur en ketozuur (formule 22).

b. als onder *a* met dit verschil dat meer aceton werd verkregen.

Hieruit kunnen we konkluderen, dat door waterafsplitsing met mierenzuur de dubbele binding voornamelik in de ring wordt verschoven, terwijl door HCl-afsplitsing met aniline en vooral met alkoholiese kali, koolwaterstoffen worden gevormd, die een semicykliese dubbele binding hebben.

Van deze resultaten maakten wij gebruik voor de waterafsplitsing van dihydro-eudesmol.

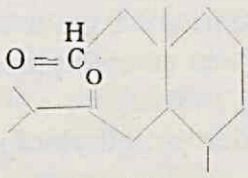
Uit deze verbinding werd het chloorhydraat bereid in aetheriese oplossing met droog zoutzuurgas; met behulp van methyl-alkoholiese kali werd HCl afgesplitst en de verkregen koolwaterstof gefraktionneerd. Deze kookte hoger (132°—137° bij 12 mM.), dan die volgens *a*, *b* en *c* (pag. 10) bereid waren (127° bij 12 mM.).

Dit komt overeen met andere terpeen-verbindingen, waarvan die met een semicykliese dubbele binding hoger kookten, dan die met een cykliese-[1]) of extra-cykliese-binding.

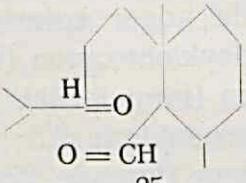
Ozonisatie van dit dihydro-eudesmeen gaf onder de neutrale produkten voornamelik 5-9-dimethyldekalon-3 (formule 7). De frakties die hoger kookten, bevatten keto-aldehyd 24 en 25, door opensplitsing van een ring ontstaan. Deze

---

[1]) Zie Semmler „Die Ätherischen Öle". Terpinoleen k.p. 185°—187°, Terpineen 175°—180°, Pulegon k.p. 99°—101° (14 mM.), Isopulegon 86°—91° (14 mM.).



24



25

produkten werden met $KMnO_4$ geoxydeerd tot de korresponderende ketozuren.

Hoewel het nader onderzoek van deze zuren voor de plaatsbepaling van de OH-groep, niet van belang is, wordt het, omdat het samenhangt met de neutrale ozonisatieprodukten van dihydro-eudesmeen, toch op deze plaats behandeld.

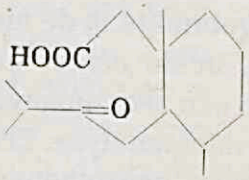
Dit onderzoek heeft een zeker belang voor onze kennis van de konstitutie van eudesmol.

De cykliese dubbele binding in dihydro-eudesmeen kan op twee plaatsen in de ring geschakeld zijn, n.l. tussen C2 en C3 of tussen C3 en C4. Ozonisatie van de eerste koolwaterstof heeft het ontstaan van het ketozuur 26 tengevolge, terwijl uit de laatste koolwaterstof het ketozuur 29 gevormd wordt.

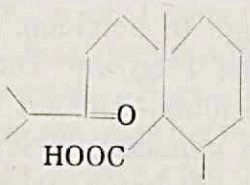
De verkregen zuren destilleerde ik in vacuo (0,1 mM.), en de verschillende frakties oxydeerde ik met broomloog. Voor de verdere verwerking hiervan werd het nevenstaande schema opgesteld.

De opstelling van dit schema geschiedde met de veronderstelling, dat het keton 28 niet, het keton 31 wel een benzylideenverbinding zou vormen, en tevens, dat het 1-3-dimethylcyklohexaan-1 azijnzuur-2-karbonzuur, (33), door synthese verkregen zou kunnen worden.

De broomloog-oxydatie van de zuren 26 en 29 gaf in goede opbrengst de verbindingen 27 en 30, waaruit getracht werd

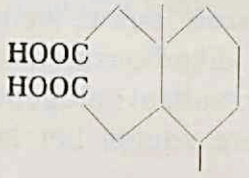


26



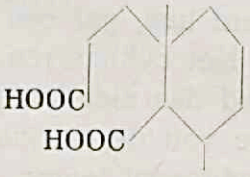
29

+ NaOBr



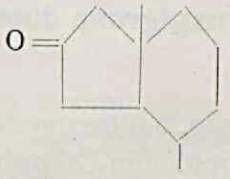
27

+ NaOBr



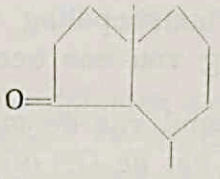
30

+ Na
daarna verzepen



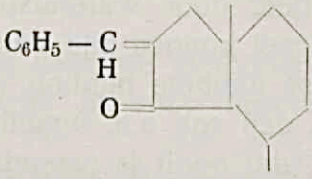
28

+ Na
daarna verzepen



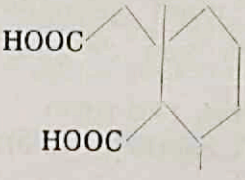
31

+ C_6H_5COH + $NaOC_2H_5$



32

+ O_3 + CrO_3



33

de ketonen te bereiden. Hiervoor gebruikte ik de methodes van Blanc [1]) en van Dieckmann [2]), beide echter met zeer slecht resultaat. Uit het keton werd een zeer onzuiver semikarbazon gemaakt, te weinig voor microanalyse. Een ander deel van het keton behandelde ik met benzalhehyd en natriumaethylaat. Er werd een benzylideenverbinding (formule 32) gevormd, die vloeibaar bleef; het gedeelte, dat niet gereageerd had, gaf een semikarbazon, ook te weinig voor analyse. Het cyklieseren van deze dikarbonzuren en hunne esters had dus niet het gewenste resultaat; mogelik is, dat destillatie van de calcium- of andere zouten het keton in betere opbrengst levert.

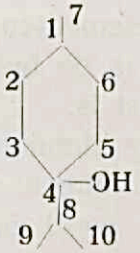
2b. Plaatsbepaling van de hydroxylgroep door de vorming van een benzoaat

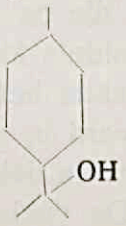
Op grond van de motieven op pag. 5 uiteengezet, nemen we aan dat de OH-groep waarschijnlik aan C 3 gebonden is. Hieraan kan nog het volgende worden toegevoegd: wanneer de OH-groep aan C 12 bevestigd is, zullen de koolwaterstoffen, door waterafsplitsing uit eudesmol ontstaan, een mengsel kunnen zijn van eudesmenen, waarin een extracykliese dubbele binding voorkomt. Ozoniseert men dit mengsel, dan zou o.a. 9-methyl-3-acetyl-dekalon-5 kunnen ontstaan, dat nooit is aangetoond. Ook zouden door de inwerking van O_3 op dihydro-eudesmeen in tetrachloorkoolstof 5-9-dimethyl-3-acetyl-dekaline en formaldehyd ontstaan, die ook nooit gevonden werden. Tenslotte bleek bij het onderzoek van de zure ozonisatieprodukten van dihydro-

[1]) C. r. **144**, 1356 (1907).
[2]) B. **27**, 102 (1894); A. **317**, 27 (1901).

eudesmeen, dat voor een belangrijk deel de ring tussen de koolstofatomen 3 en 4 of 3 en 2 was opengesplitst. Ook dit wijst enigszins op de binding van de OH-groep aan C 3. Hoewel al deze argumenten juist waren, was het nodig naar een verder experimenteel bewijs te zoeken voor de aangenomen plaats van de hydroxylgroep. Hiervoor gaf de benzoaatvorming, bestudeerd bij dihydroterpinenol-4 (34) en dihydroterpineol (35) een aanleiding [1]).

34





35

In deze verbindingen zijn de koolstofatomen 4 en 8, vergelijkbaar met C 3 en C 12 uit eudesmol. De resultaten van dit onderzoek waren als volgt: door inwerking van benzoylchloride in droge pyridine vormde dihydroterpinenol hoogstens 20 % benzoaat, dihydroterpineol daarentegen ongeveer 80 %.

Nu werd eudesmol volgens dezelfde methode met benzoylchloride behandeld, waarbij ik voor ongeveer 80 % benzoaat verkreeg.

Deze resultaten komen dus niet overeen met de argumenten, die hierboven zijn aangehaald. Want zij zouden er op wijzen, dat de OH-groep toch aan C 13 gebonden is. Aangezien onze argumentering voor de plaatsing van de OH-groep aan C 12 zeker enige waarde toekomt, hebben

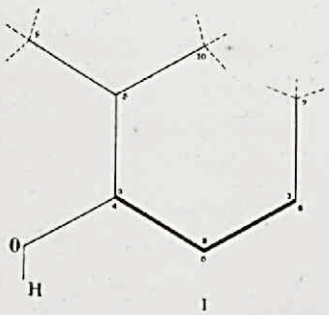
[1]) Zie Dissertatie A. G. v. Veen, pag. 20. Utrecht 1928.

wij onderzocht, of de verschillen in benzoaatvorming niet op grond van beschouwingen van steriese aard, verklaard konden worden. Wij maakten van eudesmol en dihydroterpinenol-4 tetraëder-modellen, waarvan de projekties hiernaast zijn afgebeeld, zodat de invloed van steriese faktoren kon worden nagegaan. Bij deze beschouwing stelden wij ons op het standpunt, dat eudesmol een cis-dekaline-ring bezit, zoals later gebleken is. Tot toelichting van de projekties diene het volgende: van de zesringen werd de vorm gebruikt, die de symmetrie-elementen heeft van de rhombies-pyramidale klasse [1]); dit is de bewegelike vorm, terwijl de projektie het eenvoudigst is.

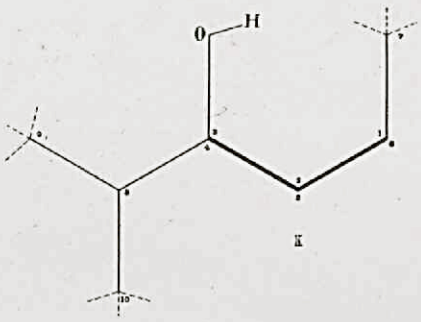
Het model werd in een zodanige stand geplaatst, dat de brugvalenties in de dekaline-ring, loodrecht op het projektie vlak stonden. De cyklohexaanring werd in een analoge stand geprojekteerd, zodat de tekeningen (zie pag. 19) vergelijkbaar zijn.

De figuren I en II stellen dihydroterpinenol-4 voor; in fig. I staan de methylgroep en de isopropylgroep cis-, in fig. II trans- ten opzichte van elkaar. In het eerste geval (fig. I) is de OH-groep op grote afstand geplaatst van de methylgroep C 7; deze zal dan bij een benzoylering of een waterafsplitsing de hydroxylgroep niet hinderen. Staan de methyl- en de isopropyl-groep trans- ten opzichte van elkaar, dan kan steriese hindering aanwezig zijn. Geheel hetzelfde kan men waarnemen in de figuren III en IV, die de projekties zijn van twee eudesmol-formules. Fig. III stelt eudesmol voor, waarin de methylgroep C 11 en de isopropylgroep cis- ten opzichte van elkaar staan; in fig. IV vindt men de trans-konfiguratie. Ook hier geldt weer de zelfde redenering:

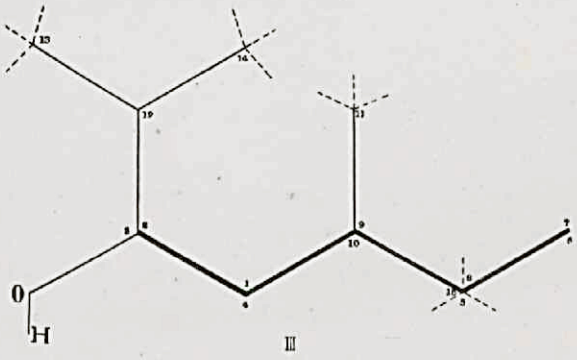
[1]) Sachse Z. physik. Chem. **10**, 203 (1892).



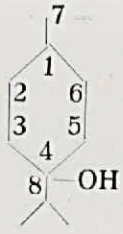
I

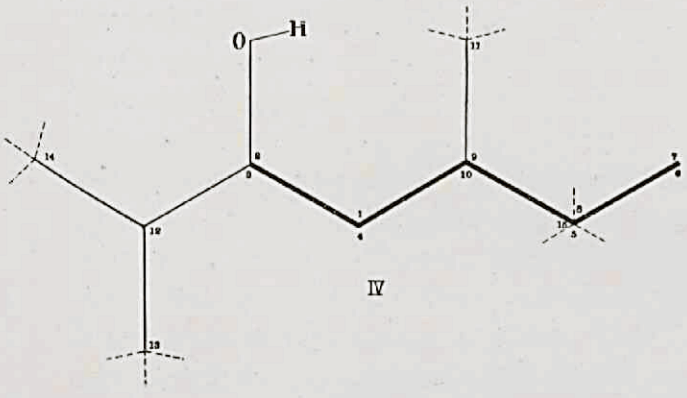


II

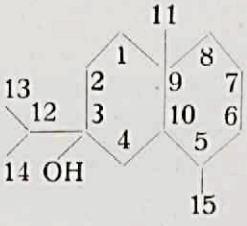


III





IV



eudesmol, volgens de voorstelling in fig. III, zou een benzoaat kunnen vormen, het eudesmol uit fig. IV zou hierin door de methylgroep gehinderd worden.

Uit deze beschouwingen kunnen wij dus konkluderen, dat de benzoylering in deze gevallen geen betrouwbare methode is, om de plaats van de OH-groep te bepalen.

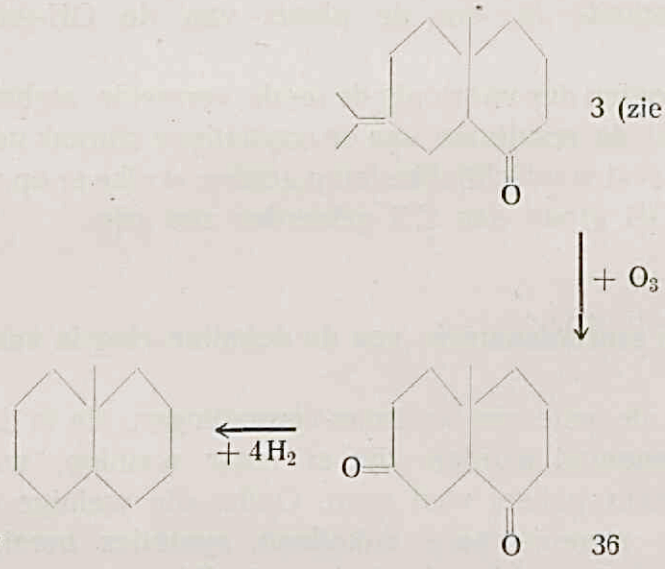
Wij moeten dus voorlopig de reeds vermelde argumenten, welke uit de resultaten van de oxydatieve afbraak volgden, als de meest waarschijnlike laten gelden, welke er op wijzen, dat de OH groep aan C 3 gebonden zou zijn.

3. De stereoisomerie van de dekaline-ring in eudesmol

Onder de vele cis- en trans-verbindingen, die in de litteratuur genoemd worden, zijn er maar weinige, waarvan de struktuur geheel vast staat. Onder die weinige nemen de twee stereoisomere dekalinen, synteties bereid door Hückel, een zeer bizondere plaats in. Want van deze twee stereoisomere verbindingen is de struktuur niet alleen door afbraak bewezen, maar ook zijn zowel de cis- en de transvorm op geheel zekere manier verkregen. Ook is deze isomerie merkwaardig, omdat het er een is van twee ringen, met twee koolstofatomen gekoppeld. Aangezien de twee isomere dekalinen sterk verschillende physiese konstanten hebben, waardoor de aanwezigheid van deze isomerie in sommige omstandigheden gemakkelik is aan te tonen, lokte het ons sterk aan te onderzoeken, welke vorm de dekaline-ring in eudesmol zou bezitten. Om dit na te gaan was het noodzakelik, het eudesmol-molekule zover af te breken, dat het eindprodukt door synthese bereid zou kunnen worden,

en deze afbraak zo uit te voeren, dat isomerisatie van de dekaline-ring uitgesloten was.

Oorspronkelik was hiervoor, uitgaande van 9-methyl-3-oxy-3-isopropyl-dekalon-5, (form. 2), het volgend schema opgesteld:



De volledige afbraak voerde ik echter niet uit, omdat de opbrengst aan het oxyketon (form. 2) bij de ozonisatie zo slecht was [1]) en ook omdat dit keton een gesubstitueerd α-dekalon is. Hückel heeft n.l. aangetoond, dat cis-α-dekalon een weinig stabiele verbinding is, die gemakkelik isomeriseert tot het trans-α-dekalon. Wordt dus als tussenprodukt bij een dergelijke afbraak een cis-α-dekalon gevormd, dan kan dus steeds isomerisatie optreden en zal het eindprodukt niet dezelfde vorm behoeven te hebben als de uitgangsstof.

In het hierop volgend onderzoek werd aangetoond, dat

---

[1]) Zie pag. 8.

eudesmol inderdaad een cis-dekaline-ring heeft, daarom was deze manier zeker niet de juiste, om de steriese konfiguratie van deze sesquiterpeenalkohol op te helderen.

Wij moesten daarom een andere weg kiezen, waarbij isomerisatie was uitgesloten; deze vonden wij in de voortzetting van de boven beschreven afbraak van dihydroeudesmol.

Bij de katalytiese hydrering van eudesmol in een neutraal oplosmiddel is isomerisatie wel uitgesloten. De dubbele binding is gedeeltelik semicyklies, gedeeltelik cyklies; de laatste zal echter zeer waarschijnlik niet aan het brugkoolstofatoom gebonden zijn [1]). Men mag dus aannemen dat de dihydroverbinding dezelfde stereoisomere vorm bezit, wat betreft de dekaline-ring, als eudesmol zelf. Uit dihydroeudesmol werd op bovenbeschreven wijze 5-9-dimethyl dekalon-3 bereid, dat ik over het semikarbazon zuiverde, waaruit ik het met oxaalzuur-oplossing weer regenereerde. Bij al deze bewerkingen is isomerisatie prakties uitgesloten, evenals bij de reduktie van het keton volgens Clemmensen [2]), waarbij het 5-9-dimethyldekaline werd bereid, deze koolwaterstof werd enkele etmalen met K op 180° verhit, waarna de physiese konstanten bepaald werden:

k.p. (12 mM.) 97°—100° d_4^{22} 0,8900 n_D^{20} 1,4824

Aangezien men van te voren niet kon weten, of de verkregen koolwaterstof de cis- of de trans-dekaline-ring zou bezitten, was het noodzakelik volgens een betrouwbare methode de konfiguratie te bepalen, door afbraak, of door het met een syntheties produkt met bekende stereoisomere vorm te vergelijken.

---

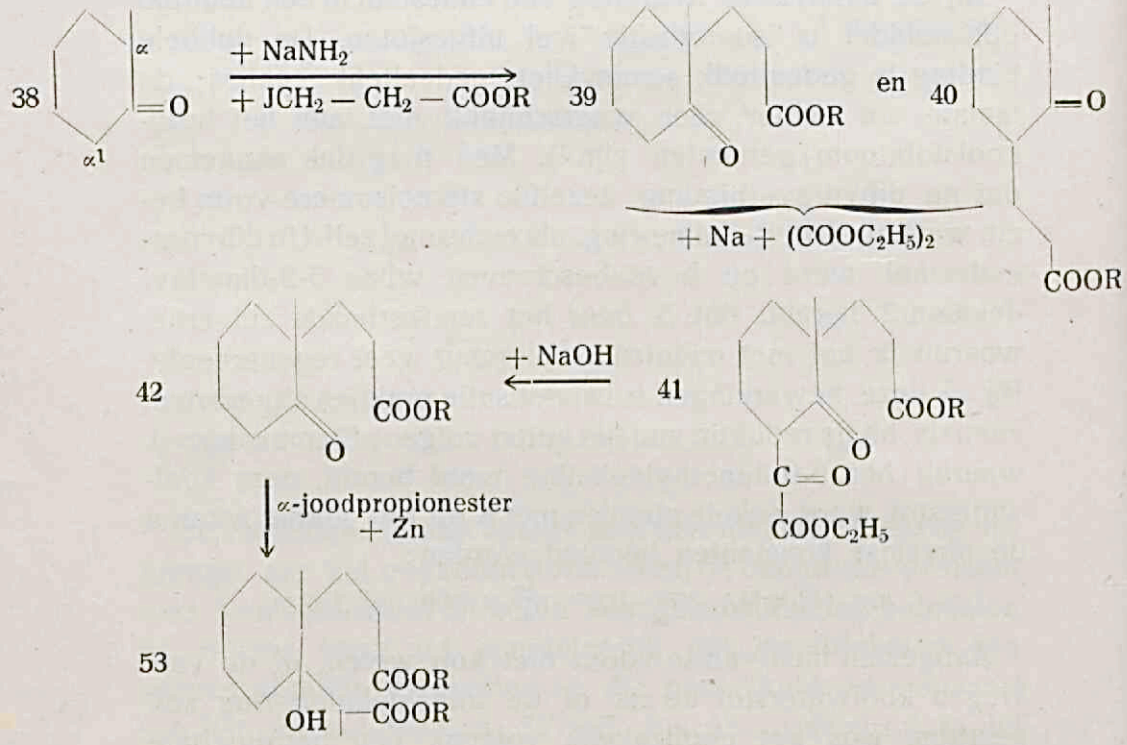
[1]) Zie bij selineen pag. 109.

[2]) B. 46, 1837 (1913).

De tweede manier leek ons de eenvoudigste.

De opgave was nu deze koolwaterstof zo te synthetiseren, dat een zuivere cis- of trans-vorm werd verkregen. Ik heb gepoogd dit langs verschillende wegen te bereiken, echter voerden enkele niet of te langzaam tot het doel.

De syntheses, welke geen voldoende resultaat opleverden, zijn bij het experimenteel gedeelte niet behandeld.



De kondensatie van 0-methylcyklohexanon (form. 38) met β-jood-propionester, met behulp van fijn gepoederd natrium-amide in droge aether, werd analoog met de in de litteratuur beschreven kondensaties [1]) uitgevoerd. Het reaktie-produkt

[1]) Haller en Cornubert C. r. **158**, 1900 (1914 I).

werd door destillatie in vacuo gescheiden van de uitgangsstoffen. Aangezien de aanhechting van de propionesterrest aan het methylcyklohexanonmolekule op de beide α-koolstofatomen, t.o.v. de ketogroep plaats vindt, was het nodig de $\alpha\alpha$-(form. 39) en de $\alpha\alpha'$-verbindingen (form. 40) te scheiden.

Hiervoor werd van de volgende eigenschap gebruik gemaakt: de $\alpha\alpha$-verbindingen vormen een kondensatie-produkt met oxaalzure-diaethylester [1]), de $\alpha\alpha'$-verbindingen niet.

De reaktie met oxaalester en gepoederd natrium in droge petroleumaether verliep uiterst langzaam.

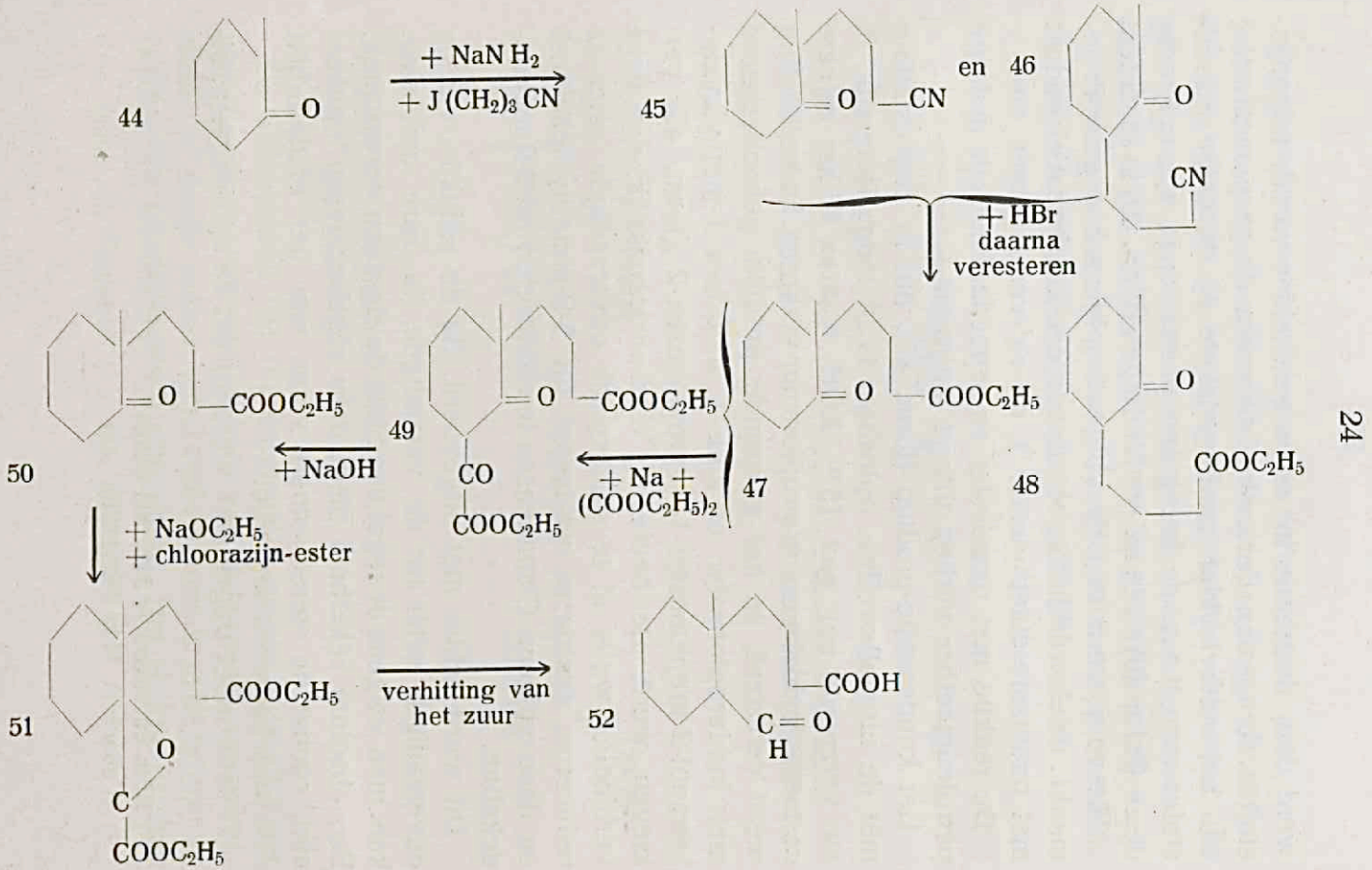
Het kondensatie-produkt (form. 41), dat in tegenstelling met de uitgangsstoffen, oplosbaar is in loog; isoleerde ik en verzeepte het met 15 % KOH, waarna ik het zuivere $\alpha\alpha$-methylcyklohexanon-propionzuur verkreeg. De verbinding werd veresterd, en het gevormde produkt gekondenseerd met joodpropionester en zink [2]), waardoor 1-methylcyklohexanol-2-propionester-1-isopropionester-2 (form. 43) verkregen werd. De bedoeling was oorspronkelik, van deze verbinding water af te splitsen, de onverzadigde ester te reduceren, daarna te cykliseren tot 5-9-dimethyldekalon-6 en deze volgens Clemmensen te reduceeren tot 5-9-methyldekaline.

Dit werd echter niet uitgevoerd. Bij de reduktie, van de onverzadigde ester tot de verzadigde, in zure oplossing, kan men volgens de regel van Skita de cis-vorm verwachten. Een absolute zekerheid biedt deze regel echter in 't geheel niet, zoodat de stereoisomere vorm van het eindprodukt dan niet bewezen zou zijn.

Tevens moet opgemerkt worden, dat de opbrengsten, bij

---

[1]) Kötz en Hesse A **342,** 306 (1905).
[2]) Wallach A **314,** 162 (1900).


44
+ NaN H2
+ J (CH2)3 CN
45
en 46
CN
+ HBr
daarna
veresteren
49
50
+ NaOH
+ Na +
(COOC2H5)2
47
48
+ NaOC2H5
+ chloorazijn-ester
51
verhitting van
het zuur
52
COOC2H5
COOH
CO
C=O
H

de verschillende reakties verkregen, zeer gering waren.

De tweede synthese begon ik volgens het nevenstaande schema:

De kondensatie van o-methylcyklohexanon (form. 44), met tri-methyleen-jodonitril en natriumamide verliep uiterst langzaam en met een zeer slechte opbrengst.

Door trimethyleenchlorobromide (Kahlbaum) met NaCN om te zetten tot het trimethyleenchloronitril en dit met NaJ, opgelost in aceton, te laten reageren, werd het trimethyleen-jodonitril bereid.

Het mengsel van $\alpha\alpha$- en $\alpha\alpha'$-verbindingen verzeepte ik, door het 6 uur met een gekoncentreerde HBr-oplossing te verhitten, daarna veresterde ik het mengsel van zuren via hunne zilverzouten (form. 47 en 48).

De $\alpha\alpha$- en $\alpha\alpha'$-ester werden op bovenbeschreven wijze door middel van het kondensatieprodukt (form. 49) met oxaalzure-diaethylester gescheiden en het zuivere 1-methyl-cyklohexanon-2-boterzuur-1 geïsoleerd, (form. 50).

Deze verbinding veresterde ik wederom, en kondenseerde dit produkt met chloorazijnzure-aethylester en natriumalkoholaat, tot de glycide-ester [1]) (form. 51), ook hier was de opbrengst zeer klein. De bedoeling was geweest deze ester te verzepen en het verkregen zuur te destilleren, waarbij het aldehydzuur (form. 52) zou moeten ontstaan. Oxydeert men deze verbinding tot het overeenkomstige dikarbonzuur, dan kan men dit cykliseren tot 9-methyldekalon-5. Hieruit kan men door behandeling met methylmagnesiumjodide het 5-9-dimethyldekalol-5 bereiden, dat na waterafsplitsing gevolgd door katalytiese hydrering het 5-9-dimethyldekaline levert.

---

[1]) Darzens C.r. **139**, 1214 (1904), Claisen B **38**, 693 (1905).

Aan dit voornemen gaf ik echter geen gevolg, omdat:

1. bij de reduktie van 9-5-dimethyloktaline in zure oplossing wederom niet geheel vast stond, dat de cis-vorm zou ontstaan. (Zie de vorige synthese);

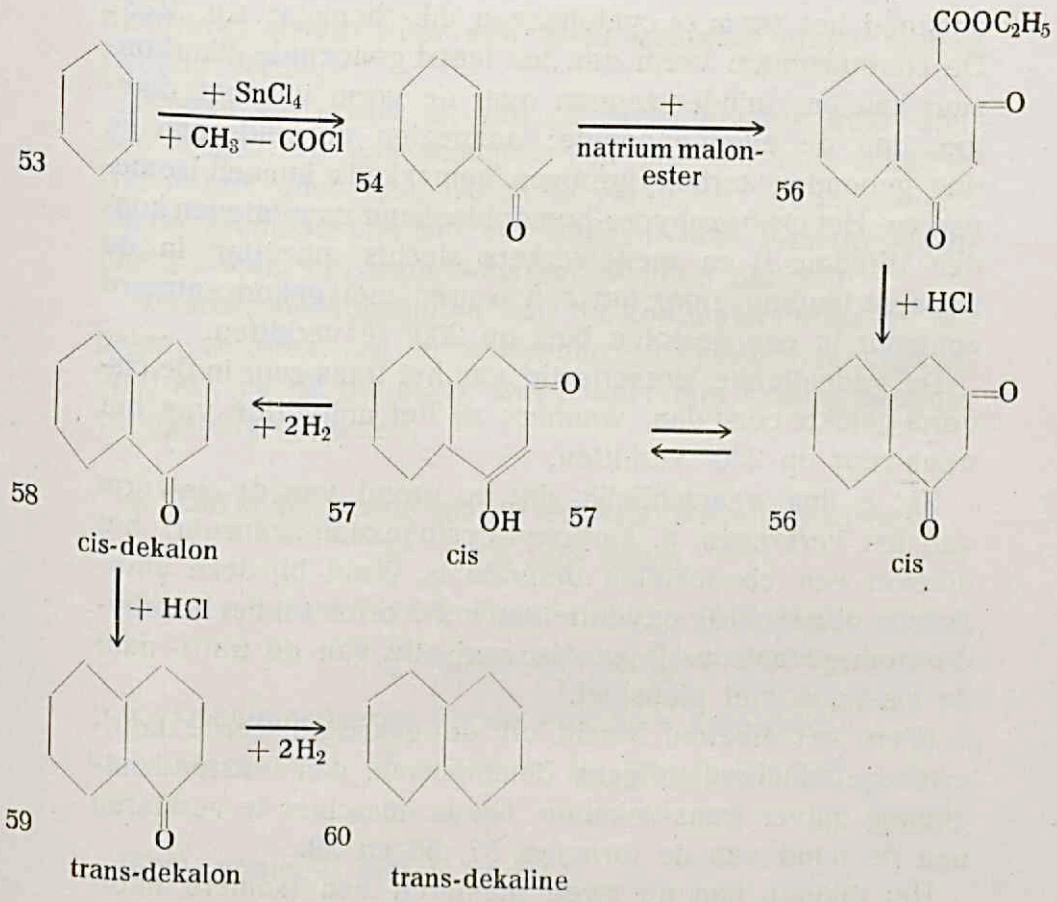
2. de opbrengsten zeer slecht waren. Hoewel de eerste kondensatie 18 maal werd uitgevoerd met gemiddeld 35 gram o-methyl-cyklohexanon per keer, kreeg ik slechts 3 gram van de glycide-ester.

Het doel werd eindelijk bereikt volgens het derde schema.

3a. Synthese van trans-dekaline [1])

Alvorens deze synthese te beginnen, werd het schema getoetst aan een eenvoudiger voorbeeld, waarvan de eindprodukten bekend waren n.l. dekaline. Uitgangsstof hiervoor was cyklohexanol. De synthese, die naar het bijgaand schema verliep, zij hier in 't kort beschreven: Cyklohexeen, bereid door waterafsplitsing uit cyklohexanol met $KHSO_4$, werd opgelost in zwavelkoolstof bij -5°, en behandeld met $SnCl_4$ en acetylchloride [2]). Het donkerbruine reaktieprodukt behandelde ik met ijs, waardoor het ontleed werd, en extraheerde ik met zwavelkoolstof. Na het oplosmiddel afgedestilleerd te hebben, verhitte ik het residu met diaethylaniline, om van de gevormde chloorverbinding HCl af te splitsen. Het acetylcyklohexeen vormde een semikarbazon, s.p. 216° [3]). De kondensatie van deze verbinding met natriummalonester voerde ik uit volgens Kon en Khuda [2]) de keto-ester, die hierbij ontstaat, kristalliseerde gedeeltelik uit, s.p. 114°.

[1]) Mede bewerkt door de heren J. v. d. Kamp en P. Nebbeling.
[2]) Kon, J. Chem, Soc. 3071 (1926), Darzens C. r. **150**, 707 (1910).
[3]) Walach A **360**, 47 (1908).



Aangezien de verzeping van de keto-ester van de dimethylverbinding met zoutzuur, betere resultaten had dan met loog, verzeepten wij ook de dekaline-5-7-dion-karbonester-8 met zoutzuur. Het verkregen diketon kristalliseerde niet, in tegenstelling met dat van Kon en Khuda (s.p. 142°) door alkaliese verzeping bereid.

Zij oxydeerden het diketon met broomloog en kregen hieruit het *cis* o. karboxyl-cyklohexaan-azijnzuur (s.p. 146°—147°). Oxydeerden zij het diketon met 5 % $KMnO_4$ oplossing, dan

ontstond het *trans* o. cyklohexaan dikarbonzuur s.p. 222°. De stereoisomere vorm van het laatst genoemde dikarbonzuur kan ons minder zeggen over de vorm van het diketon, dan de eerstgenoemde; aangezien de beide aan de ring gebonden karboxylgroepen gemakkelik kunnen isomeriseren. Het cis-hexahydro-homophtaalzuur daarentegen konden Windaus [1]) en medewerkers slechts omzetten in de trans-verbinding, door het 5 à 6 uren met gekoncentreerd zoutzuur in een gesloten buis op 200° te verhitten.

De gedeeltelike isomerisatie van het trans-zuur in de cis-vorm gelukte eerst dan, wanneer zij het anhydride van het trans-zuur op 240° verhitten.

Het is dus waarschijnlik, dat op grond van de cis-vorm van het verkregen o. karboxyl-cyclohexaan-azijnzuur, het diketon een cis-dekaline derivaat is. Want bij deze voorzichtig uitgevoerde oxydatie van het diketon tot het hexahydro-homophtaalzuur is een isomerisatie van de trans- naar de cis-vorm niet plausibel.

Werd het diketon, bereid uit de gekristalliseerde ketoester gereduceerd volgens Clemmensen, dan ontstond nagenoeg zuiver trans-dekaline. Dit is misschien te verklaren aan de hand van de formules 57, 58 en 59.

Het diketon kan op twee manieren een isomere enolverbinding vormen. De ketogroep aan C5 kan dit doen, terwijl die aan C7 in zijn oorspronkelike gedaante blijft, zoals in de struktuurformule 57 is aangegeven. In dit geval wordt de karboxylgroep aan C7 gereduceerd en er wordt een cis-α-dekalon gevormd. Dit isomeriseert in de zure reducerende oplossing tot de trans-vorm, die dan verder wordt gereduceerd tot trans-dekaline.

Het resultaat, bij de reduktie verkregen, wijst er op, dat

[1]) Windaus, Hückel en Reverey B. **56**, 91 (1925).

dit proces slechts voor een klein gedeelte in de andere richting verloopt.

Gingen wij echter uit van een ongezuiverde keto-ester, dan kregen wij een mengsel van cis- en trans-dekaline. Het is niet goed mogelik dit te verklaren, evenmin, waarom door reduktie van het ook ongezuiverde 9-methyl-dekaline-5-7-dion, het trans-9-methyl-dekaline ontstond.

Alvorens de konstanten van de koolwaterstoffen te bepalen, verhitten wij ze gedurende twee etmalen met kalium op 180°; na de metingen werd weer met kalium gekookt en opnieuw gemeten.

a. Dekaline, bereid uit de gekristalliseerde keto-ester

d_4^{20} 0,8726 n_D^{20} 1,4710

Idem, opnieuw met K verhit

d_4^{20} 0,8699 n_D^{20} 1,4701

b. Dekaline, bereid uit de vloeibare keto-ester

fr. kp. 64° (12 mM.) d_4^{20} 0,8769 n_D^{20} 1,4720 fr. kp. 72° (12 mM.) d_4^{20} 0,8968 n_D^{20} 1,4825

Idem, opnieuw met K verhit

fr. kp. 64° d_4^{20} 0,8721 n_D^{20} 1,4702 fr. kp. 72° d_4^{20} 0,8962 n_D^{20} 1,4815

Ter vergelijking volgen hieronder de konstanten, door Hückel [1]) gevonden voor trans- en cis-dekaline.

Trans-dekaline		Cis-dekaline	
d_4^{20}	0,869	d_4^{20}	0,895
n_D^{20}	1,4695	n_D^{20}	1,4805

[1]) B. 58, 1449 (1925).

3b. Synthese van trans-9-methyldekaline [1])

Het was onbekend, welke de invloed zou zijn van een of meer methylgroepen op de konstanten van dekaline.

Om het uit eudesmol bereide dimethyldekaline met een overeenkomstig syntheties produkt te vergelijken, was het nodig algehele zekerheid te hebben over de steriese konfiguratie van dit laatste produkt, altans omtrent de steriese vorm van de dekaline-ring zelf.

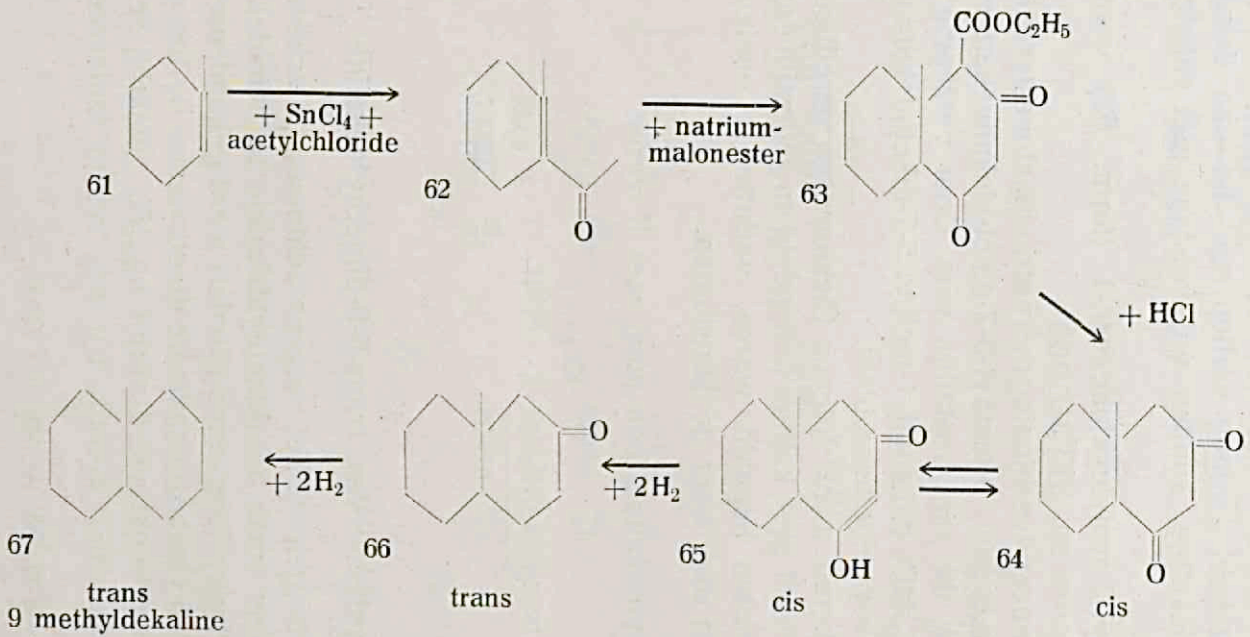
Bij de uit eudesmol verkregen verbinding was weliswaar nog steeds een onzekerheid, n.l. de stand van de methylgroep aan C-5 t.o.v. de dekaline-ring was nog niet bewezen. Het zou echter te veel bezwaren hebben de steriese konfiguratie van deze stof, door afbraak tot bekende monocykliese verbindingen, te bewijzen. Daarom gaven wij er de voorkeur aan na te gaan, hoe de konstanten van dekaline veranderd werden door een of twee waterstofatomen door methylgroepen te vervangen.

Het verkregen resulaat wijst er op, dat deze invloed niet bizonder groot is, in ieder geval van een geheel andere orde, dan de verschillen, veroorzaakt door de ringisomerie.

Dus werd eerst volgens het schema van de dekalinesynthese, het 9-methyl-dekaline bereid, in de veronderstelling, dat bij het gebruik van dezelfde methode, de steriese konfiguratie van het eindprodukt dezelfde zou zijn.

---

1) Mede bewerkt door H. J. Edelman.


61
+ $SnCl_4$ +
acetylchloride
62
O
+ natrium-
malonester
63
$COOC_2H_5$
=O
O
+ HCl
64
=O
O
cis
65
=O
OH
cis
66
=O
trans
+ $2H_2$
67
trans
9 methyldekaline
+ $2H_2$

Aangezien deze synthese, uitgaande van 1-methylcyklohexeen, geheel analoog verliep aan die van dekaline en dimethyldekaline, kunnen wij volstaan met enkele bizonderheden.

1-methyl-2-acetylcyklohexeen-1 (form. 62) vormt een semikarbazon sp. 213°.

Door de acetylverbinding met natriummalonester te kondenseren, ontstond 9-methyl-5-7-diketodekalinekarbonester-8 (form. 63), die niet kristallijn was. Door verzeping hiervan met 15 % HCl ontstond 1-methyl-5-7-diketodekaline (form. 64), dat ook vloeibaar bleef.

Het diketon werd volgens Clemmensen gereduceerd, de koolwaterstof met kalium behandeld en gedestilleerd. Nadat de konstanten bepaald waren, verhitte ik opnieuw met kalium en mat weer de konstanten.

9-methyldekaline, een maal met K verhit

d_4^{20} 0,8639 n_D^{20} 1,4658

Idem, twee maal met K verhit

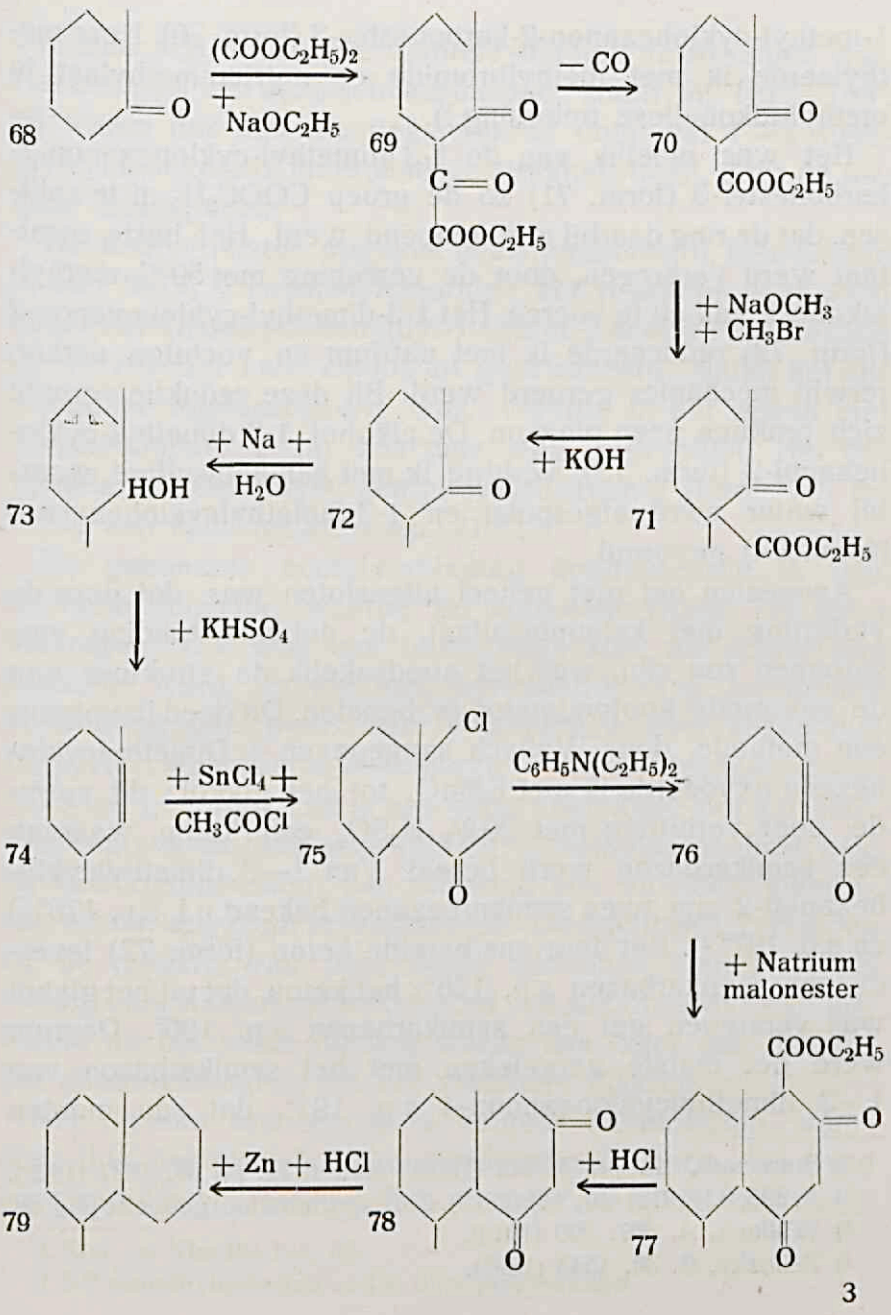
d_4^{20} 0,8625 n_D^{20} 1,4654

3c. Synthese van trans-5-9-dimethyldekaline

Tenslotte gelukte het volgens achterstaand schema nagenoeg zuiver trans 5-9-dimethyldekaline te bereiden:

O. methylcyklohexanon (Riedel) werd gekondenseerd met natriumaethylaat en oxaalzure diaethylester [1]); het gevormde reaktieprodukt werd verhit op 180°, waarbij een sterke CO-ontwikkeling optrad. Uit het residu isoleerde ik de

1) Kötz en Hesse, A. **342**, 314 (1905).


68
(COOC2H5)2
+ NaOC2H5
69
C=O
COOC2H5
— CO
70
COOC2H5
+ NaOCH3
+ CH3Br
71
COOC2H5
+ KOH
72
+ Na +
H2O
73
HOH
+ KHSO4
74
+ SnCl4 +
CH3COCl
75
Cl
C6H5N(C2H5)2
76
+ Natrium
malonester
77
COOC2H5
+ HCl
78
+ Zn + HCl
79

1-methyl-cyklohexanon-2-karbonester-3 (form. 70). Deze methyleerde ik met methylbromide en natriummethylaat in methyl-alkoholiese oplossing [1]).

Het was moeilik van de 1-3 dimethyl-cyklohexanon-2-karbonester-3 (form. 71) zo de groep $COOC_2H_5$ af te splitsen, dat de ring daarbij niet geopend werd. Het beste resultaat werd verkregen, door de verzeping met 50 % methyl-alkoliese kali uit te voeren. Het 1-3-dimethyl-cyklohexanon-2 (form. 72) reduceerde ik met natrium en vochtige aether, terwijl mechanies geroerd werd. Bij deze reduktie vormde zich prakties geen pinakon. De alkohol, 1-3 dimethyl-cyklohexanol-2 (form. 73), verhitte ik met kaliumbisulfaat, waarbij water werd afgesplitst en 1-3-dimethylcyklohexeen-2 (form. 74) gevormd.

Aangezien het niet geheel uitgesloten was, dat door de verhitting met kaliumbisulfaat, de dubbele binding versprongen zou zijn, was het noodzakelik de struktuur van de gevormde koolwaterstof te bepalen. Dit deed ik volgens een methode, door Wallach aangegeven [2]). Dimethylcyklohexeen oxydeerde ik met $KMnO_4$ tot het glykol; dit vormde, door verhitting met 20 % H_2SO_4 een keton, waarvan een semikarbazon werd bereid. Van 1—3 dimethylcyklohexanon-2 zijn twee semikarbazonen bekend n.l. s.p. 176° [3]) en s.p. 197° [4]). Het door ons bereide keton (form. 72) leverde een semikarbazon s.p. 176°; het keton, dat uit het glykol was verkregen gaf een semikarbazon s.p. 196°. Daarom werd het laatste vergeleken met het semikarbazon van 1–3 dimethylcyklohexanon-4 s.p. 191°, dat zou moeten

---

1) Bouveault, Bl. [4] **3**, 443 (1908); Haller, Bl. [4] **39**, 1627 (1925).
2) A. **395**, 83 (1913) **397**, 181 (1913). Zie experimenteel gedeelte pag. 68.
3) Wallach, A. **397**, 200 (1913).
4) Zelinsky, B. **30**, 1543 (1897).

ontstaan zijn, indien de dubbele binding versprongen was. Het mengsel van deze semikarbazonen smolt bij 181°—188°, zij waren dus niet identiek, waaruit volgt dat 1—3 dimethylcyklohexeen-2 inderdaad de struktuur heeft, door de formule aangegeven.

De koolwaterstof, opgelost in zwavelkoolstof, behandelde ik met $SnCl_4$ [1]) en acetylchloride; het reaktieprodukt werd ontleed met ijs, en 1-3-dimethyl-1-chloor-2-acetyl-cyklohexaan (form. 75) met zwavelkoolstof geëxtraheerd. Nadat het oplosmiddel afgedestilleerd was, verhitte ik het residu met diaethylaniline, zodat zoutzuur werd afgesplitst. Het gevormde 1-3 dimethyl-2-acetyl-cyklohexeen-2 (form. 76) leverde een semikarbazon s.p. 215°.

De genoemde acetylverbinding kondenseerde ik met natriummalonester, waarbij de keto-ester (form. 77) werd verkregen. Dit was een harsachtige stof, die echter niet kristallijn werd, en die met ferrichloride een roodbruine verkleuring gaf. Deze ester verzeepte ik door koken met 15 % HCl, waardoor 4-9-dimethyl-5-7-diketo-dekaline (form. 78) werd gevormd. Het is een witte kristallijne stof s.p. 166°. Verzeepte ik de keto-ester met 50 % methylalkoholiese kali, bij kamertemperatuur, dan ontstond een vloeibaar diketon, dat echter langzaam kristalliseerde. De resultaten verkregen bij de reduktie van deze beide diketonen waren slechts weinig verschillend, de konstanten van het dimethyldekaline, bereid uit het vaste diketon waren iets lager dan die van het dimethyldekaline uit het vloeibare diketon.

Het diketon reduceerde ik volgens Clemmensen, waardoor dus het trans-5-9-dimethyldekaline [2]) (form. 79) werd gevormd. De koolwaterstoffen uit het vast en uit het vloei-

[1]) Kon en Khuda; loc. cit.

[2]) 5-9-dimethyldekaline = 4-9 dimethyldekaline.

baar diketon werden twee etmalen met kalium verhit, waarna ik de konstanten bepaalde. Daarna werd weer een etmaal met kalium verhit en bepaalde ik de konstanten opnieuw.

5-9-dimethyldekaline uit vloeibaar diketon, een maal met K verhit

d_4^{20} 0,8696 n_D^{20} 1,4726

Idem uit vloeibaar diketon, twee maal met K verhit

d_4^{20} 0,8679 n_D^{20} 1,4712

Idem uit vast diketon, een maal met K verhit

d_4^{20} 0,8660 n_D^{20} 1,4719

Idem uit vast diketon, twee maal met K verhit

d_4^{20} 0,8655 n_D^{20} 1,4692

Beschouwingen over de resultaten

Ten slotte zijn de physiese konstanten van de verschillende koolwaterstoffen ter vergelijking in de onderstaande tabel bijeengebracht:

	(kp. 12 mM.)	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
cis-dekaline (Hückel)	72°	0,895	1,4805	43,88	— 0,10
trans-dekaline (Hückel)	64°	0,869	1,4695	44,28	+ 0,30
trans-dekaline (syntheties 3*a*)	64°	0,8699	1,4701	44,30	+ 0,32
trans-9-dimethyldekaline (syntheties 3*b*)	72°	0,8625	1,4654	48,82	+ 0.22
trans 5-9-dimethyldekaline (syntheties 3*c*)	77°— 78°	0,8655	1,4692	53,63	+ 0,42
5-9-dimethyldekaline uit dihydro-eudesmol	97°—100°	0,8900	1,4824	53,29	+ 0,08

Uit de tabel blijkt het groote verschil in kookpunt (20°),

dichtheid (0.0245) en brekingsindex (0.0132) tussen syntheties dimethyl-dekaline en dat uit dihydro-eudesmol verkregen. Dit is met vrij grote waarschijnlikheid hieraan toe te schrijven, dat het natuurlike produkt de cis-dekaline-ring heeft, terwijl bewezen is, dat de synthetiese koolwaterstof de trans-ring bezit.

Dit wordt ook nog door het volgende gemotiveerd: het syntheties trans-dimethyldekaline heeft een iets kleinere dichtheid (0.003) dan het trans-dekaline, terwijl ook het natuurlike cis-dimethyldekaline een lager soortelik gewicht heeft dan het synthetiese cis-dekaline (0.005).

Dit feit is eigenlik een antwoord op de vraag in hoeverre het gehele beeld veranderd wordt door de onbekende stereoisomerie van de methylgroep aan C5. Want de tegenstelling cis- en trans- bij dimethyldekaline is niet zoo eenvoudig als bij dekaline zelf. Daar heeft men alleen de stereoisomerie van de ring, terwijl bij dimethyl-dekaline de twee waterstofatomen 5 en 9 door methylgroepen vervangen zijn, waardoor twee cis- en twee trans-isomeren mogelik worden [1]).

De stereoisomerie, veroorzaakt door verschillende standen van een methylgroep, wordt óók afgespiegeld in de physiese konstanten. Echter zijn deze verschillen van een andere orde van grootheid, dan bij de stereoisomerie van de dekaline-ringen, altans blijkens verschillende mededelingen in de litteratuur.

Van gemethyleerde dekalinen is weinig bekend.

Weissenberger, Henke en Katschinka [2]) geven enkele

---

[1]) Het aantal isomeren wordt alleen bepaald door de methylgroep 5, de methylgroep aan C 9 heeft geen nieuwe isomerie tengevolge.

[2]) Zeit. anorg. Chem. **153**, 33 (1926).

konstanten van α- en β-methyl-dekaline, zonder evenwel aan te geven, hoe deze bereid werden:

	d_{20}^{20}	kp.	kp.[1])
α-methyldekaline	0,885	205	207°,5—211°,13
β-methyldekaline	0,876	201	201°,5—206°,5

De konstanten van diverse cis- en trans-cyklohexaanderivaten, die men in de litteratuur vindt, kunnen echter geen aanspraak maken op grote nauwkeurigheid, omdat n.l. zelden vast staat, dat het zuiver cis- of zuiver trans-verbindingen zijn.

In de meeste gevallen wordt aan verbindingen op grond van de regels van Skita en v. Auwers de naam cis of trans toegekend.

Willstätter en Seitz [2]) vonden dat naftaline door hydrering met behulp van platina cis-, met nikkel bij hogere temperatuur voornamelik trans-dekaline levert. Dit wordt meestal gegeneraliseerd bij de reduktie van andere, b.v. monocykliese verbindingen.

Hieronder volgen enkele voorbeelden uit de litteratuur:

methylcyklohexanol-2 [3])

	kp.	d_4^{20}	n_D^{20}	△ d	△ n
cis	169°,5—170°	0,924	1,4623	0,005	0,0033
trans	166°,2—166°,7	0,919	1,4590		

1-methylcyklohexanol-4 [3])

cis	173°,5—173°,8	0,920	1,4592	0,003	0,0008
trans	172°,8—173°,5	0,917	1,4584		

---

[1]) Kaffer B **57**, 1262 (1924).
[2]) B. **57**, 683 (1924).
[3]) Skita, A. **427**, 255 (1922).

1-2-dimethylcyklohexaan

	kp.	d_4^{15}	$\triangle$ d
cis [1])	129°	0,8015	
trans [2])	126°	0,7875	0,0140

1-4-dimethylcyklohexaan

cis [1])	123°,6	0,794	
trans [2])	120°	0,769	0,026

Het grote verschil in dichtheid bij de laatste verbinding kan men niet normaal noemen; aangezien niet is aangetoond, dat deze beide verbindingen geheel zuiver waren, is deze waarneming voor de beoordeling van onze resultaten van weinig belang.

Dat de konstanten van trans-9-methyldekaline lager zijn dan die van dekaline zelf is niet te verwonderen, want men vindt het zelfde [3]) bij cyklohexaan:

$$d_4^{20}\ 0{,}778 \qquad n_D^{20}\ 1{,}427$$

en methylcyklohexaan:

$$d_4^{20}\ 0{,}771 \qquad n_D^{20}\ 1{,}423$$

In deze reeks vindt men ook, dat verdere methylering weer toeneming van de konstanten ten gevolge kan hebben, wat ook bij 5-9-dimethyldekaline het geval is.

Nu gebleken is, dat het 5-9-dimethyldekaline uit eudesmol de cis-vorm heeft, volgt dat ook eudesmol de cis-dekalinering heeft. [4])

[1]) Chavanne en Becker Bull., Soc. Chim. Belg. **31**, 95, C **1922**, III 240, bereid door katalytiese reduktie met Pt., hier cis genoemd.

[2]) Eykmann Ch. Weekblad **8**, 651 (1911).

[3]) Auwers A. **420** 88 (1919).

[4]) Men moet hierbij echter in aanmerking nemen dat van cis-dihydro-eudesmol vier stereoisomeren mogelik zijn.

Het is aanlokkelik, deze struktuur aan alle sesquiterpenen toe te kennen, die een gehydreerde naftaline-ring hebben.

Het lijkt ons zeer waarschijnlik, dat dit zo zou zijn, altans, bij die verbindingen, die goed gekarakteriseerd zijn.

De verbindingen, die in de natuur gevormd worden vertonen steeds een grote regelmatigheid, en dit is zeker met de terpenen en sesquiterpenen het geval. Deze zijn immers steeds op te bouwen uit isopreen ketens, een regel waar nog geen uitzondering op gevonden is. Een beter te kontroleren argument is, dat de physiese konstanten van de betreffende sesquiterpenen en gehydreerde sesquiterpenen onderling in 't algemeen slechts geringe afwijkingen vertonen. Dit blijkt uit de onderstaande tabel.

	d_4^{20}	n_D^{20}	s.p. 2 HCl verbinding	
Cadineen	0,9212	1,5094	117°	C.r. **135**, 582, 1057
Eudesmeen	0,9196	1,50874	79°—80°	B. **46**, 2303 (1913)
Selineen	0,9190	1,5092	72°—74°	B. **45**, 3302 (1912)
Machileen	0,9133	1,5132		J. Pharm. Soc. Japan **437**, (1921)
Tetrahydro sesquiterpenen:				
Cadineen	0,8843	1,4811		Helv. **5**, 357
Machileen	0,8884	1,4819		J. Pharm. Soc. Japan **473**, (1921)
Eudesmeen	0,8893	1,4828		B. **46**, 2303
Selineen	0,8889	1,48375		B. **45**, 3304

De sesquiterpenen zijn alle bereid uit hunne chloorhydraten behalve machileen; dit wijkt bovendien af in dichtheid en brekings index; van de gehydreerde sesquiterpenen wijkt tetrahydro-cadineen [1]) af met een lagere dichtheid.

[1]) In dit verband is het gewenst er op te wijzen, dat van tetrahydro-cadineen 8 stereoisomeren mogelik zijn met de cis-dekalinering.

Deze verschillen zijn echter klein, ten opzichte van de grote afwijkingen in de konstanten bij cis- en trans-dekaline en cis- en trans-dimethyldekaline, zodat wel waarschijnlik is, dat al deze sesquiterpenen de cis-dekaline-ring hebben.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Zuivering van eudesmol

Het ruwe eudesmol was afkomstig van Dr. Penfold, en gedeeltelik van Schimmel en Co. De zuivering geschiedde op nagenoeg dezelfde manier, als Capato toepaste.

Het geheel werd in vacuo (12 mM.) gedestilleerd; de fraktie 140°—170° werd met 10% alkoholiese kali een half uur gekookt, om esters en zuren te verwijderen. Daarna destilleerde ik het produkt opnieuw, waarbij een fraktie 150°—160° (12 mM.) opgevangen werd. Deze fraktie stolde tot een zachte koek van kristallen, die onder een druk van 300 atm. werd uitgeperst, tot zich geen vloeistof meer afscheidde.

De harde massa kristalliseerde ik om uit verdunde neutrale aceton of methylalkohol. Roerde men de oplossing tijdens het kristalliseren, dan ontstonden zeer kleine kristalletjes, die veel van de moederloog vast hielden, zodat de zuivering dan slechts langzaam vorderde. Dit is dus niet aan te bevelen. Het produkt s.p. 79°—80° werd verder verwerkt. Een kleine hoeveelheid kristalliseerde ik 16 maal om, waarna het smeltpunt 82°—83° was.

Ozonisatie van eudesmol

Eudesmol werd in porties van 20 gram, opgelost in 200 cM^3. petroleumaether (verzadigde koolwaterstof), bij 0° geozoniseerd, tot een proefje geen broomoplossing meer ontkleurde.

Het ozonide is een taaie massa, onoplosbaar in petroleumaether.

Een kwartier werd door de oplossing lucht gezogen, totdat de overmaat ozon verwijderd was; daarna 50 cM³. water toegevoegd, en het oplosmiddel afgedestilleerd. Nogmaals voegde ik 50 cM.³ water toe en verhitte het reaktieprodukt 3 uur op 120° aan een terugvloeikoeler. Na afkoeling werd de massa gescheiden in een zuur (9,2 gram) en een neutraal deel (9.6 gram).

a. neutrale produkten (uit 100 gram eudesmol).

Het neutrale deel destilleerde ik in vacuo (0,2 mM.); 100 gram eudesmol leverde de volgende frakties:

1.	80°—95°	0,8	gram
2.	95°—110°	0,4	„
3.	110°—115°	0,5	„
4.	115°—130°	2,3	„
5.	130°—145°	11,2	„
6.	145°—165°	18,8	„
7.	165°—198°	10,2	„
destillatierest		4	„

Fraktie 5 en 6 vormden een semikarbazon, dat na enkele malen omkristalliseren uit methylalkohol smolt bij 185°.

Uit 20 gram eudesmol (Schimmel) verkreeg ik maximaal 12 gram neutrale ozonisatieprodukten.

Wij ozoniseerden ook 20 gram vloeibaar eudesmol in petroleumaether. Nadat de ozoniden op de boven beschreven manier verwerkt waren, isoleerden wij de neutrale produkten (12 gram).

Deze werden in vacuó (0.2 mM.) gedestilleerd.

80°—115°	2	gram
115°—130°	2,4	„
130°—145°	2,3	„
145°—165°	1,5	„
165°—200°	1,4	„
destillatierest	2,4	„

Uit geen van de frakties kon een kristallijn semikarbazon verkregen worden.

Aangezien de opbrengst aan semikarbazon van 9-methyl-3-oxy-3-isopropyl-dekalon-5 geheel onvoldoende was, zette ik de ozonisatie van eudesmol niet verder voort.

b. Zure ozonisatie-produkten.

Toen getracht werd de zuren, door ozonisatie uit eudesmol verkregen, in vacuo (0,1 mM.) te destilleren, trad ontleding op. Daarom veresterde ik ze via de zilverzouten; verestering met H_2SO_4 en methylalkohol had verharsing ten gevolge.

81 gram van het ruwe mengsel van zuren neutraliseerde ik met NaOH en voegde een overmaat zilvernitraat toe. Nadat de zilverzouten in vacuo waren gedroogd, suspendeerde ik deze in droge aether, voegde langzaam aethyljodide toe, en verhitte nog enkele uren aan een terugvloeikoeler. Na het verwerken van het reaktieprodukt en verwijderen van de zure bestanddelen, bleef een rest (54 gram), die in vacuo (0,14 mM.) gedestilleerd werd.

fraktie 1.	50°—130°	6	gram
2.	130°—145°	10,3	„
3.	145°—160°	13,7	„
4.	160°—175°	14,3	„
5.	175°—210°	2,9	„
	destillatierest	8	„

De verschillende frakties werden geanalyseerd; voor fraktie 4 kwamen de uitkomsten overeen met de berekende waarde voor $C_{17}H_{30}O_4$ (form. 10 pag. 8.)

0,1461 g. stof leverde 0,3651 g. CO_2 en 0,1345 g. H_2O.
0,1357 g. „ „ 0,3386 g. „ „ 0,1276 g. „

Gevonden: 68,14 % C 10,30 % H.
68,05 % C 10,52 % H.

Berekend voor $C_{17}H_{30}O_4$: 68,4 % C 10,14 % H.

Water afsplitsing van de oxyketo-ester (form. 10 pag. 8) 3,6 gram ester (fraktie 4) kookte ik 3 uur aan een terugvloeikoeler met 10 cM.^{3} 10 % alkoholies zwavelzuur; de alkohol werd gedeeltelik afgedestilleerd, de rest in water uitgegoten en met aether geëxtraheerd.

Na afdestilleren van het oplosmiddel bleef een residu achter, dat in vacuo (0,1 mM.) gefraktionneerd werd.

fraktie	1.	120°—130°	1,5 gram
„	2.	130°—135°	1,4 „
„	3.	135°—160°	0,2 „

Fraktie 2 werd geanalyseerd:

0,1022 g. stof leverde 0,2744 g. CO_2 en 0,0947 g. H_2O.
0,1261 g. „ „ 0,3391 g. „ „ 0,1159 g. „
Gevonden: 73.23 % C 10.37 % H.
73.23 % C 10.28 % H.
Berekend voor $C_{17}H_{28}O_3$: 72.8 % C 10.07 % H.

Aangezien het koolstofgehalte nog te hoog werd gevonden, verhitte ik de 3 frakties samen nog eens een half uur met 85 % mierenzuur. Het reaktiemengsel werd op de gewone manier verwerkt en in vacuo gedest. (0,08 mM.).

fraktie	1.	118°—120°	0,2 gram
„	2.	120°—130°	2 „
	3.	130°—140°	0,3 „

Fraktie 2 werd geanalyseerd.

0,1195 g. stof leverde 0,3180 g. CO_2 en 0,1079 g. H_2O
0,1151 g. „ „ 0,3063 g. „ „ 0,1072 g. „
Gevonden: 72,56 % C 10,10 % H.
72,56 % C 10,42 % H.
Berekend voor $C_{17}H_{28}O_3$: 72,8 % C 10,07 % H.

Deze waarden komen goed overeen met de theoretiese.

Eudesmol-benzoaat

7,7 gram eudesmol s.p. 79° werd opgelost in 39,9 gram droge pyridine [1]); ik koelde het mengsel in ijs en liet langzaam 10,1 gram benzoylchloride druppelsgewijs toevloeien. Het geheel bleef 12 uur bij kamertemperatuur staan en werd daarna nog 2 uur op een waterbad verhit. Na afkoeling goot ik het produkt uit in zoutzuur en ijs en extraheerde het met aether. De aetheriese oplossing werd gewassen met soda en met water, daarna gedroogd met natriumsulfaat. Na afdestilleren van de aether werd het residu in vacuo (0,1 mM.) gefraktionneerd.

fraktie 1.	100°—135°	1,1 gram
„ 2.	135°—145°	1,2 „
„ 3.	145°—165°	4,3 „
destillatierest		0,5 „

Tijdens het destilleren ontleedde het benzoaat, zodat kristalletjes van benzoëzuuranhydride werden afgescheiden.

Fraktie 1 verzeepte ik met methylalkoholiese kali; uit deze fraktie kon echter geen kristallijn eudesmol verkregen worden.

Fraktie 2 en 3 verzeepte ik eveneens; het geregenereerde eudesmol destilleerde ik in vacuo (12 mM.) k.p. 158°. Na enkele malen omkristalliseren uit methylalkohol was het smeltpunt 80°.

0,1395 gram eudesmol loste ik in chloroform op, in een kolfje dat bij 15° 1,8342 gram water bevatte.

$$\alpha_D = +2°,20 \text{ (1 dM.). } [\alpha]_D^{15°} = +22°,98.$$

---

[1]) Semmler en Futung Liao B, **49**, 794 (1916) Dissertatie M. Pfeiffer pag. 30, Zürich 1925.

Dehydrering van eudesmol en eudesmeen

10,6 gram vloeibaar eudesmol [1]) en 4,3 gram zwavel werden in een „Claisen"-kolf 3 uur verhit op 180°—250° in een oliebad. Gelijktijdig werd in 't zelfde oliebad een kolf verhit, die 10,7 gram eudesmol, 4,3 gram zwavel en 0,5 gram thiocarbanilide [2]) bevatte. Wanneer de dehydrering geëindigd is, worden in het reaktiemengsel geen gasbellen meer gevormd. Het produkt met katalysator was na ruim 2 uur reeds uitgewerkt.

De reaktiemengsels destilleerde ik in vacuo (12 m.M.);

I zonder katalysator:

1.	—125°	1 g.
2.	125°—140°	1,2 g.
3.	140°—150°	1,3 g.

II met katalysator:

1.	—125°	1,1 g.
2.	125°—140°	0,7 g.
3.	140°—150°	1 g.

Frakties 2 en 3 werden nog eens met natrium gedestilleerd (I en II apart) en het destillaat in een porceleinen schaal gegoten, waaraan een warme alkoholiese oplossing van pikrinezuur werd toe gevoegd, tot de pikraatvorming ophield.

I verbruikte ongeveer 1,5 gram pikraat, II ongeveer 1 gram.

De pikraten kristalliseerde ik uit alkohol om, waarna het s.p. 90° was. Aangezien de dehydrering van eudesmeen aangenamer verloopt dan die van eudesmol, verhitte ik

---

[1]) Ruzicka, Helv. 5, 361 (1922).

[2]) D. R. P. No. 414912 (1925).

vloeibaar eudesmol $^1/_2$ uur met 85 % mierenzuur aan een terugvloeikoeler.

20.1 gram van de aldus verkregen koolwaterstof (k.p. 130°, 12 m.M.) verhitte ik met 19 gram selenium [1]) in een kolfje met terugvloeikoeler op 220°—280°, gedurende 40 uur. De inhoud van de kolf werd met aether geëxtraheerd en in vacuo gefraktionneerd (12 m.M.).

fraktie	1.	—125°	0,9 g.
„	2.	125°—140°	12,2 g.
„	3.	140°—150°	3,1 g.

Fraktie 2 en 3, die zwak blauw gekleurd waren, werden op de zelfde manier verwerkt, als bij de dehydrering met zwavel; zij verbruikten ongeveer 8 gram pikrinezuur. Het pikraat smolt na 1 maal omkristalliseren uit alkohol bij 91°.

c. Dehydrering met tellurium.

10 gram eudesmeen werden met 19.1 gram tellurium gedurende 31 uur op 220°—280° verhit. De inhoud van de kolf extraheerde ik met aether; het extrakt werd in vacuo gedestilleerd (12 m.M.);

fraktie	1.	—125°	2,8 g.
„	2.	125°—140°	2,8 g.
„	3.	140°—150°	0,2 g.
„	4.	150°—170°	1,4 g.

Fraktie 2 en 3 waren zeer sterk blauw gekleurd door de aanwezigheid van azulenen. Deze werden verwijderd [2]), door de koolwaterstof, verdund met petroleumaether, te schudden met fosforzuur (d 1.7).

Uit het fosforzuur regenereerde ik het azuleen met ijs, extraheerde het met aether en destilleerde in vacuo (12 mM.).

---

[1]) Diels, B. 60, 2323 (1927).

[2]) Ruzicka en Rudolf, Helv. 9, 131 (1926).

Het destillaat behandelde ik met een alkoholiese pikrinezuuroplossing, wat 0,3 gram ruw azuleenpikraat opleverde, s.p. 100°—105°.

De oplossing van ruw eudaline in petroleumaether waste ik met water en destilleerde ik in vacuo. Uit het destillaat werd 1 gram eudalinepikraat verkregen.

Dihydro-eudesmol

Eudesmol s.p. 79° werd enkele malen zorgvuldig in vacuo gedestilleerd, en, opgelost in aethylacetaat of cyklohexaan, katalyties gehydreerd. Bij 50 gram eudesmol werd 0,3—0,5 platinazwart gevoegd. Tijdens de hydrering werd zacht verwarmd, terwijl de katalysator dageliks werd geaktiveerd [1]) door schudden met lucht, gedurende een half uur. Het volledig gehydreerde produkt gebruikte ik voor de verdere reakties, zonder het eerst te destilleren, s.p. 82°.

Dihydro-eudesmeen

Er werd op vier manieren van dihydro-eudesmol water afgesplitst, met de bedoeling na te gaan, welke methode dihydro eudesmeen leverde, met een semicykliese dubbele binding.

De resultaten werden beoordeeld, door de koolwaterstof opgelost in azijnzuur te ozoniseren, en de hoeveelheid neutrale ozonisatieprodukten, k.p. 135°—150° (12 mM.) te bepalen.

a. Water afsplitsing met phenylmagnesiumbromide.

25 gram broombenzol voegde ik druppelsgewijs toe aan

[1]) Willstätter B, **54**, 113 (1921).

een mengsel van 4 gram magnesium en 40 cM^3. aether. Hierbij werd, onder afkoeling, een gekoncentreerde oplossing van 25 gram dihydro-eudesmol in aether toegevoegd. De aether destilleerde ik in vacuo af en verhitte de rest tot 200°, zo, dat het dihydro-eudesmeen overdestilleerde. Daarna werd de koolwaterstof nog eens met natrium gedestilleerd (12 mM.). Kookpunt 125°—130°, opbrengst 80 %.

d_4^{20} 0,9075 n_D^{18} 1,50433

20 gram dihydro-eudesmeen werden, opgelost in 190 cM.^{3} ijsazijn, bij lage temperatuur geozoniseerd. De ijsazijn werd bij zo laag mogelike temperatuur in vacuo afgedestilleerd, bij de rest werd 50 cM.^{3} water gevoegd en dit mengsel verhitte ik enkele uren aan een terugvloeikoeler op 110°. Daarna werden de zuren van de neutrale produkten gescheiden, de laatste gewogen (11.7 gr.) en gedestilleerd (12 mM.).

fraktie	1.	110°—135°	0,4 gram
„	2.	135°—150°	3,5 „
„	3.	150°—165°	2,9 „
„	4.	165°—185°	4,1 „
destillatierest			0,8 „

Alleen fraktie 2 gaf in een goede opbrengst het semikarbazon van 5—9 dimethyldekalon-3. Aangezien 3.5 gram ruw dekalon (fr. 2) uitgaande van 20 gr. dihydro-eudesmeen te weinig was, werd water afgesplitst

b. met mierenzuur.

20 gram dihydro-eudesmol werd enkele dagen geschud met het dubbele volume 95 % mierenzuur. Aangezien de reaktie lang niet volledig verliep, werd 20 minuten verhit op een waterbad. Uit het reaktiemengsel isoleerde ik 15.6 gr. dihydro-eudesmeen k.p. 125°—130° (12 mM.).

Deze hoeveelheid ozoniseerde en verwerkte ik als sub a; neutrale produkten 7.6 gram

fraktie 1.	110°—135°	0,3	gram
„ 2.	135°—150°	2,4	„
„ 3.	150°—170°	2,1	„
„ 4.	170°—190°	2,1	„
destillatierest		0,7	„

Dit resultaat was nog slechter, daarom probeerde ik water af te splitsen met

c. phtaalzuuranhydride.

10,2 gram dihydro-eudesmol verhitte ik 2 uur met phtaalzuuranhydride op 150°. Ik extraheerde het reaktieprodukt met aether, waste de aetheriese oplossing voorzichtig met verdunde loog (emulsie vorming) en destilleerde het oplosmiddel af; het residu werd in vacuo gefraktionneerd (12 mM.) k.p. 127° opbrengst 8,3 gram,

Deze hoeveelheid ozoniseerde en verwerkte ik als sub a; neutrale produkten 1,1 gram.

d. Water afsplitsing over het chloorhydraat met methylalkoholiese kali.

22 gram dihydro-eudesmol loste ik op in 200 cM^3. droge aether; ik koelde deze oplossing onder afsluiting van waterdamp, met ijs en zout en leidde langzaam droog zoutzuurgas in. Ongeveer 8 uur was nodig, om de vloeistof met HCl te verzadigen; de kleur was donkerbruin tot paars. De oplossing bewaarde ik in ijs gedurende de nacht; daarna werd de aether in vacuo verwijderd.

Aan de viskeuze rest, waarin waterdruppels, voegde ik onder afkoeling 30 cM^3. 30 % methylalkoholiese kali [1]) toe. Dit mengsel liet ik een dag staan; daarna verwarmde ik het

---

[1]) Semmler B **45**, 3303 (1912).

in de loop van 6 uur tot 100°, en destilleerde de helft van de methylalkohol af.

Het residu goot ik in water uit; na extraktie met aether isoleerde ik hier uit 19,1 gram dihydro-eudesmeen.

k.p. 132°—140° (12 mM.).

Deze hoeveelheid ozoniseerde en verwerkte ik als sub a; neutrale produkten 14,4 gram.

fraktie 1.	110°—135°	1	gram
„ 2.	135°—150°	8,8	„
„ 3.	150°—170°	3,4	„
„ 4.	170°—190°	1,5	„
destillatierest		0,5	„

Uit een mengsel van fractie 2 en semikarbazideoplossing precipiteerde dadelik een semikarbazon.

Deze methode gebruikte ik voor de bereiding van dihydro-eudesmeen.

Neutrale ozonisatieprodukten van dihydro-eudesmeen

Het volgens *d* bereide dihydro-eudesmeen werd volgens de reeds beschreven methode geozoniseerd en verder verwerkt.

Fraktie 135°—150° behandelde ik met semikarbazideoplossing, wat een semikarbazon s.p. 215° opleverde, dat na 1 maal omkristalliseren uit alkohol smolt bij 218°. Uit de moederloog van de semikarbazonbereiding kreeg ik een zeer ruw produkt, dat met petroleumaether werd gezuiverd.

Het gezuiverde semikarbazon (17 gram) werd met een 15 % oxaalzuuroplossing gedurende 5 uur verhit op een waterbad, op de gewone manier verwerkt, en tenslotte in vacuo (12 mM.) gedestilleerd.

fraktie	1.	—133°	0,2 g.
„	2.	133°—140°	2,1 g.
„	3.	140°—145°	6,3 g.
„	4.	145°—150°	0,4 g.

Fraktie 3 werd geanalyseerd:

0,1124 g. stof leverde 0,3289 g. CO_2 en 0,1120 g. H_2O

Gevonden: 79,85 % C 11,15 % H.

Berekend voor $C_{12}H_{20}O$: 80,0 % C 11,1 % H.

d_4^{17} 0,9823 n_D^{17} 1,4981

M_D gevonden: 53,78

M_D berekend voor $C_{12}H_{20}O$: 53,23

$\alpha_D = -0°,63$ (1 dM.) $[\alpha]_D^{16°} = -0°,64$

De hoog kokende ozonisatieprodukten (165°—185° 12 mM.) werden geanalyseerd.

0.1672 g. stof leverde 0,4608 g. CO_2 en 0,1559 g. H_2O.

Gevonden: 75,19 % C 10,43 % H.

Berekend voor het keto-aldehyd $C_{15}H_{26}O_2$: 75,6 % C 10,9 % H.

Aangezien deze analyse vrij goed overeen kwam met de berekende waarde voor het keto-aldehyd, oxydeerde ik 5.5 gram van deze fraktie met 125 cM.^{3} 5 % $KMnO_4$ oplossing bij 0°. Na filtratie van het reaktiemengsel isoleerde ik het gevormde zuur.

5—9 dimethyldekaline uit dihydro-eudesmol

6 gram zuiver 5—9 dimethyldekalon-3 werd twee maal met 30 gram geamalgameerd zink volgens Clemmensen gereduceerd. Ik destilleerde het reaktieprodukt met stoom, en extraheerde het destillaat met aether.

Na afdestilleren van het oplosmiddel, fraktionneerde ik de koolwaterstof in vacuo (14 mM.).

kp. 97°—107° opbrengst 2,7 gram

Het dimethyl-dekaline verhitte ik 48 uur met K op 180° en bepaalde de physiese konstanten na destillatie.

Elementairanalyse

0,1037 g. stof leverde 0,3300 g. CO_2 en 0,1242 g. H_2O.

Gevonden: 86,84 % C 13,41 % H.

Berekend voor $C_{12}H_{22}$: 86,8 % C 13,2 % H.

Daarna werd opnieuw 24 uur met K verhit, gedestilleerd en werden de konstanten wederom bepaald. Deze zijn in onderstaande tabel bijeengebracht.

5-9-dimethyldekaline uit dihydro-eudesmol, een maal met K verhit

fr.	kp. 14 mM.	gram	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
2.	100°—105°	1,1	0,8913	1,4814	53,12	— 0.09
3.	105°—108°	1	0,8913	1,4815	53,13	— 0,08
4.	108°—110°	0,8	0,8898	1,4817	53,23	+ 0,02

Idem twee maal met K verhit

	kp. 12 mM.					
2.	97°—100°	0,9	0,8905	1,4816	53,17	— 0,04
3.	100°—103°	0,9	0,8904	1,4815	53,17	— 0,04
4.	103°—105°	0,8	0,8891	1,4819	53,28	+ 0,07

Zure ozonisatieprodukten van dihydro-eudesmeen

De zuren verkregen door ozonisatie van dihydro-eudesmeen en door oxydatie met $KMnO_4$ uit de hoog kokende neutrale ozonisatieprodukten, destilleerde ik in vacuo (0.1 m.M).

fraktie 1. 120°—145° 2,1 g.
„ 2. 145°—160° 6,2 g.
„ 3. 160°—170° 15,3 g.
„ 4. 170°—180° 10,3 g.
„ 5. 180°—200° 6,2 g.

De eerste fraktie werd gedeeltelik vast door de aanwezigheid van benzoëzuur.

Frakties 2, 3 en 4 oxydeerde ik met broomloog.

15.3 gram zuur loste ik op in verdunde loog en voegde hier een op 0° afgekoelde oplossing van 60 gram NaOH, 60 gram Br_2 in 750 c.M^3. water aan toe. Na 3 uur werden de gevormde broomverbindingen met aether geëxtraheerd, de waterige vloeistof werd met SO_2 verzadigd, met HCl-zuur gemaakt, met $(NH_4)_2\ SO_4$ verzadigd en met aether geëxtraheerd. De gevormde zuren veresterde ik via de zilverzouten met aethyljodide en destilleerde de esters in vacuo (0.2 m.M.).

fraktie	1.	100°—106°	3,2 gram
„	2.	106°—120°	5,3 „
„	3.	120°—130°	13,1 „
„	4.	130°—150°	6,2 „

Elementairanalyse van fraktie 3:

0,1159 g. stof leverde 0,2851 g, CO_2 en 0,1041 g. H_2O.
Gevonden: 67,11 % C 10,05 % H.

Elementairanalyse van fractie 4:

0,0800 g. stof leverde 0,1957 g. CO_2 en 0,0716 g. H_2O.

Gevonden:	66,74 % C	10,00 % H.
Berekend voor $C_{16}H_{28}O_4$:	67,56 % C	9,92 % H.

De frakties 3 en 4 cyklieseerde ik volgens Dieckmann [1]), tot het mengsel van de ketonen (form. 28) en (form. 31).

Bij 14.6 gram ester, opgelost in 5 c.M^3. droge benzol, voegde ik 1.6 gram natrium, waarbij een hevige reaktie optrad, en verhitte gedurende 2 uur op een waterbad. Het natrium was opgelost en de donker bruine kolfinhoud gelatineerde na bekoeling. Ik voegde ijs toe en scheidde de

[1]) B **27** 102 (1894): A **317** 27 (1901).

gevormde keto-ester en de onomgezette ester zo goed mogelik met verdunde loog. Het onomgezette produkt zuiverde ik, waarna het weer opnieuw met natrium gekondenseerd werd.

De keto-ester verzeepte ik met:

a. zoutzuur bij 110°

b. $Ba(OH)_2$ oplossing bij 110°

c. 50 % methylalkoholiese kali.

a. De keto-ester kookte ik 5 uur met 10 % zoutzuur, waarna een proefje uit de kolf geen verkleuring gaf met ferrichloride.

Het reaktie produkt, dat gedeeltelik verharst was, extraheerde ik met aether en destilleerde ik in vacuo (12 mM.).

1. 130°—140°
2. 140°—150°
   voortgezet bij 0,2 mM.
3. 120°—140°
4. 140°—180°

Fraktie 2 had een pepermuntachtige reuk en vormde voor ongeveer 10 % een semikarbazon.

Met deze verzeping werd voor ongeveer 5 % van fraktie 2 verkregen;

b. De keto-ester kookte ik met 15 % $Ba(OH)_2$ aan een terugvloeikoeler. Eerst na 8 uur was alles omgezet. Na verwerken van het reaktieprodukt kreeg ik ongeveer 10 % aan fraktie 2.

c. De keto-ester loste ik op in 50 % methylalkoholiese kali en liet dit mengsel enkele dagen staan; opbrengst aan fraktie 2 ongeveer 20 %.

2,1 gram (fraktie 2) behandelde ik met 4,2 gram benzaldehyde en 35 cM^3. natriumalkoholaat (1,6 gram Na). Na enkele dagen spoelde ik het reaktieprodukt met water in

een scheitrechter en extraheerde met petroleumaether. Uit dit extrakt werd het onomgezette keton wederom geisoleerd.

Ik extraheerde de gevormde benzylideen-verbinding met aether en destilleerde in vacuo (0,1 mM.), waarbij de verbinding gedeeltelik ontleedde.

fr. 1.	—160°	0,2	Gram
fr. 2.	160°—180°	0,3	„

De benzylideen verbinding, die niet kristallijn was, werd niet verder onderzocht.

De verkregen semikarbazonen waren voor het grootste deel amorf. Het gelukte niet een hoeveelheid, voldoende voor mikro-analyse, te zuiveren.

1-Methylcyklohexaan-2-on-3-karbonester

Hiervoor werd uitgegaan van ortho methylcyklohexanon (Riedel). De fractie 162°—166° behandelde ik met een alkoholiese oplossing van natriumalkoholaat en oxaalzuurediaethylester volgens het voorschrift van Kötz en Hesse [1]), aan een oplossing van 40 gram natrium in 650 cM^3 absolute alkohol, gekoeld in een mengsel van ijs en zout, werd in verloop van $1^1/_2$ uur, druppelsgewijs toegevoegd, een mengsel van 300 gram oxaalester en 200 gram o-methylcyklohexanon, waarbij gezorgd werd, dat de temperatuur niet steeg boven -10°. Het mengsel bleef nog twee uur op 0°, en gedurende de nacht op kamertemperatuur staan.

De volgende dag werd het mengsel uitgegoten op ijs met genoeg zoutzuur om het natrium te binden. Nu werd zolang met aether uitgetrokken, totdat het extrakt niet meer gekleurd was. De aetheriese oplossing werd vijf keer met water gewassen, en gedroogd met natriumsulfaat.

Na afdestilleren van de aether werd het reaktieprodukt in vacuo tot 100° verhit, om de onomgezette stoffen te verwijderen, daarna verwarmd tot 180°, waarbij een sterke CO ontwikkeling optrad. Toen geen gas meer ontweek, werd het destillaat weer bij de hoofdmassa gevoegd en het gehele reaktieprodukt bij 12 m.M. gefraktionneerd. De methylcyklohexanonkarbonester kookte van 114° tot 116°. Opbrengst 70 %.

De ester geeft een intens violette kleur met ferrichloride.

[1]) A. **342**, 314 (1905).

1-3-Dimethylcyklohexaan-2-on-karbonester-3

Voor de methylering van cykliese keto-esters zijn verschillende voorschriften bekend [1]) waarin echter steeds van methyljodide gebruik wordt gemaakt. De reaktie wordt soms bij hoge, soms bij lage temperatuur uitgevoerd, waarbij in enkele gevallen opening van de ring wordt waargenomen.

Aangezien grote hoeveelheden methylbromide ter beschikking stonden, werd getracht hiermee de methylering uit te voeren.

Hiertoe loste ik 23 gram natrium op in 200 cM^3. methylalkohol. Deze oplossing koelde ik af en liet haar, onder voortdurend omschudden, langzaam druppelen bij een op -10° gehouden mengsel van 185 gram methylcyklohexanonkarbonester met 120 gram methylbromide.

Bij een eerste proef werd aethylalkohol als oplosmiddel gebruikt. De natriumverbinding van methylcyklohexanonkarbonester loste hierin echter zeer slecht op, zodat het reaktiemengsel vast werd en uiterst langzaam reageerde met methylbromide, terwijl de inleidbuis telkens verstopte.

Hierna werd de kolf met een Bunsen-ventiel gesloten en gedurende de nacht in ijs bewaard. De volgende dag werd in vacuo de methylalkohol en de overmaat methylbromide verwijderd, water toegevoegd en met aether geëxtraheerd.

Het reaktieprodukt bevat steeds onomgezette methylcyklohexanonkarbonester, wat ook uit de ferrichloride-reaktie bleek. Voor de scheiding van dergelijke mengsels worden in de litteratuur verschillende methodes aangegeven, b.v. schudden met vast natriumalkoholaat en daarna affiltreren

[1]) Bouveault, Bl. [4] **3**, 443 (1908), Haller, Bl, [4] **39**, 1627 (1926).

van de gevormde natriumverbinding [1]), schudden met gekoncentreerde NaOH [2]), enz. die in dit geval echter geen resultaat opleverden. Na enige voorproeven bleek de volgende wijze van werken het meeste sukses te hebben: de aetheriese oplossing werd tien maal geschud met een 15 % kaliumhydroxyde oplossing, daarna enkele malen met water. Het is noodzakelik KOH te nemen, omdat de natriumverbinding van de onomgezette keto-ester slecht in water oplosbaar is.

Weliswaar geeft de aetheriese oplossing na deze bewerking nog een zwakke reaktie met ferrichloride; maar toch is het produkt prakties zuiver. Na droging van de oplossing met natriumsulfaat werd de aether afgedestilleerd, de rest in vacuo van 12 mM. gefraktionneerd. Kookpunt 112°—118°, opbrengst 140 gr.

Elementair-analyse:

0,1167 g. stof leverde bij verbranding 0,2842 g. CO_2 en 0,0981 g. H_2O.
Gevonden: 66,43 % C 9,41 % H.
Berekend voor $C_{11}H_{18}O_3$: 66.63 % C 9,15 % H.

1-3-Dimethylcyklohexanon-2

Het verzepen en afsplitsen van koolzuur van bovenbeschreven keto-ester leverde nog al moeilikheden op.

Volgens de algemene methode van ketonsplitsing van β keto-esters verhit men de esters met verdunde zuren [3]), soms met verdunde basen. Verwarmen met een alkoholiese loog of een alkoholiese oplossing van natriumaethylaat heeft opening van de ring ten gevolge, zodat dimethyl-

[1]) Kötz en Michels. A. **350**, 212 (1906).
[2]) Kötz en Hesse. A. **342**, 325 (1905).
[3]) Kötz. A. **357**, 194 (1907).

pimeline-zuur of -ester ontstaat. Natriumaethylaat werkt katalyties, in zeer kleine koncentraties [1]).

Verwarmen op het waterbad van de ester met waterige of alkoholiese oplossingen van zoutzuur, zwavelzuur of broomwaterstofzuur in verschillende koncentraties, leverde weliswaar het dimethylcyklohexanon, echter in slechte opbrengst en verontreinigd met niet nader onderzochte stoffen. Ten slotte werd een verzepingsmethode gevonden, welke een vrij goed resultaat gaf. Met de bedoeling de keto-ester voorzichtig te verzepen, uit het zout het zuur vrij te maken en hiervan koolzuur af te splitsen, werd 200 gram ester gegoten in een op 0° gehouden brij van 170 gram kaliumhydroxyde in 200 gram methylalkohol. Deze wordt als volgt bereid: 170 gram gepoederd kaliumhydroxyde wordt met 200 gram methylalkohol aan een terugvloeikoeler op het waterbad in oplossing gebracht. Daarna wordt de kolf met oplossing met een kurk afgesloten, en krachtig in ijs geschud, zodat het kaliumhydroxyde in kleine kristalletjes neerslaat.

Het mengsel van ester en loog wordt na enkele uren vast door de vorming van het kaliumzout van het ketozuur. Laat men deze vaste massa nog enkele dagen staan, dan wordt zij weer geheel vloeibaar terwijl zich een fijn neerslag van kaliumkarbonaat begint af te zetten. Het kaliumzout splitst dus zelf reeds koolzuur af, terwijl dimethylcyklohexanon gevormd wordt.

Deze verzepingsmethode gaf ook voor andere keto-esters goede resultaten.

Het mengsel werd als volgt verder behandeld: de kolf werd op 25° verwarmd, en de methylalkohol in vacuo afgedestilleerd. Daarna werd de vaste massa in water op-

[1]) Kötz en Bieber. A. **357**, 203 (1907).

genomen en het dimethylcyklohexanon met aether geëxtraheerd. De alkaliese waterige oplossing maakte ik met HCl sterk zuur, waarbij een heftige CO_2 ontwikkeling optrad, deze oplossing werd aan een stoomdestillatie onderworpen.

Het nog overgebleven keto-zuur splitst hierbij CO_2 af en het dimethylcyklohexanon destilleert over, verontreinigd met wat dimethylpimelinezuur en andere zure produkten.

Ik neutraliseerde het destillaat en extraheerde het met aether. Dit extrakt werd gevoegd bij de eerste oplossing van het keton, het geheel werd met water gewassen, en gedroogd met watervrij natriumsulfaat. De aether destilleerde ik af, waarna het keton werd gefraktionneerd in vacuo (12 mM.). Kookpunt 62°. De rest en het geëxtraheerde destillaat van de stoomdestillatie werden zuur gemaakt en met aether uitgetrokken om het gevormde bijprodukt, dimethylpimelinezuur, te verzamelen.

Op deze manier werd 100 gram dimethylcyklohexanon verkregen.

$$d_4^{21°,5} = 0{,}9110$$

$$n_D^{18°,3} = 1{,}4490$$

M_D gevonden:	37,02
M_D berekend voor $C_8H_{14}O$:	36,95

Wallach [1]) vond:

$$d_4^{20}\ 0{,}9140$$

$$n_D^{20}\ 1{,}4476$$

Het semikarbazon wordt onmiddelik gevormd uit de reageerende stoffen. Het smeltpunt was na omkristalliseren 176°.

---

[1]) A. **397**, 200 (1913).

De volgende smeltpunten werden van semikarbazonen van 1-3-dimethylcyklohexanon-2 opgegeven: 176° [1]), 183° [2]), 197° [2]) [3]).

Elementairanalyse:

0,1122 g. stof leverde bij verbranding 0,3130 g. CO_2 en 0,1140 g. H_2O.

Gevonden: 76,10 % C 11,37 % H.

Berekend voor $C_8H_{14}O$: 76,2 % C 11.1 % H.

1-3 Dimethylcyklohexanol-2

De reduktie van cykliese ketonen wordt meestal uitgevoerd met natrium en vochtige aether of alkohol. Aan de eerste methode werd de voorkeur gegeven.

Hentschel [4]) maakte de opmerking dat, wanneer niet tijdens de reaktie geschud wordt, de opbrengst aan karbinol gering is, terwijl veel pinakon gevormd wordt. Daarom heb ik de reaktie als volgt uitgevoerd: 75 gram keton werden met 100 c.M[3] aether in een stevige kolf gebracht, voorzien van een terugvloeikoeler, roerder en druppeltrechter. Voorzichtig werd aan de oplossing 75 gram natrium toegevoegd, waarbij een hevige reaktie optrad. De roerder werd nu snel mechanies gedraaid, terwijl langzaam water werd toegedruppeld; van tijd tot tijd werd wat aether toegevoegd. Na ongeveer 6 uur was het natrium in oplossing gegaan, de vloeistof werd met aether geëxtraheerd, de aetheriese oplossing met water gewassen en met watervrij natriumsulfaat gedroogd. Na de aether afgedestilleerd te hebben fraktionneerde ik het gevormde produkt: kookpunt 172°;

[1]) Wallach, A. **397**, 200 (1913).
[2]) Zelinsky, B. **30**, 1543 (1897).
[3]) Kipping, Chem. N. **75**, 45 (1897).
[4]) A. **275**, 322 (1893).

bij 16 m.M. 73°; opbrengst 95 %. In het destillaat kon geen keton meer aangetoond worden.

$$d_{4^\circ}^{21^\circ,5} = 0{,}9103$$

$$n_D^{18^\circ,6} = 1{,}4619$$

M_D gevonden: 38,56
M_D berekend voor $C_8H_{16}O$: 38.47

Elementairanalyse:

0,0909 g. stof leverde bij verbranding 0,2500 g. CO_2 en 0,1040 g. H_2O.
Gevonden: 75,02 % C 12,80 % H.
Berekend voor $C_8H_{16}O$: 74,93 % C 12,5 % H.

Het karbinol kristalliseert gedeeltelik uit in lange dunne naalden, welke echter niet werden geïsoleerd.

1-3 Dimethylcyklohexeen-2

Voor de bereiding van de verschillende bekende dimethylcyklohexeenkoolwaterstoffen, is men meestal uitgegaan van tertiaire alkoholen. Deze splitsen gemakkelik water af [1]), wat bij onze uitgangsstof niet het geval is. Gezocht werd naar een methode, waarbij deze waterafsplitsing zo voorzichtig mogelik gebeurde, teneinde verspringing van de dubbele binding uit te sluiten. Daarom werden voorproeven gedaan met kleine hoeveelheden karbinol, welke verhit werden met:

a) β-naftalinesulfonzuur;
b) watervrij oxaalzuur;
c) kaliumbisulfaat.

a) De dehydratering met β-naftalinesulfonzuur had uiterst langzaam plaats, terwijl het karbinol boven 200° verhit moest worden.

[1]) Zelinsky, B 41, 2634 (1908).

b) Met watervrij oxaalzuur werd in het begin van de reaktie wel water afgesplitst, spoedig hield dit echter op.

c) Met Kaliumbisulfaat werd op bevredigende wijze de gewenste koolwaterstof gevormd.

De reaktie werd aldus uitgevoerd:

Kaliumbisulfaat werd gesmolten, nog enige tijd verhit en dan op een tegel uitgegoten. Dadelik na afkoeling poederde ik het zeer fijn en bracht het met de helft van het gewicht aan karbinol in een „Ladenburg"-kolf. Deze kolf verhitte ik in een oliebad op 180°—190°, waarbij langzaam dimethylcyklohexeen, water en een weinig karbinol overging.

Tenslotte werd de onomgezette alkohol in vacuo over gedestilleerd.

De hoeveelheid karbinol, die niet gereageerd had, werd bij afkoeling geheel vast. De uitgangsstof bestond dus blijkbaar uit een mengsel van verschillende cis- en trans-isomeren, waarvan de transverbinding (de OH groep ten opzichte van de twee waterstofatomen aan de tertiaire koolstofatomen) moeilik water afsplitst.

Het destillaat ving ik in een scheitrechter op, het water werd verwijderd en het gevormde dimethylcyklohexeen nogmaals met een zelfde gewichtshoeveelheid vers bereid kaliumbisulfaat verhit. Dit tweede destillaat werd behandeld met kaliumkarbonaat en gedroogd met calciumchloride, waarna ik het met natrium destilleerde met behulp van een opzet volgens Widmer.

Kookpunt 122°—128°, opbrengst 70 %.

$d_{4^\circ}^{22^\circ} = 0{,}7990$

$n_D^{21^\circ,3} = 1{,}4482$

M_D gevonden: 36,89

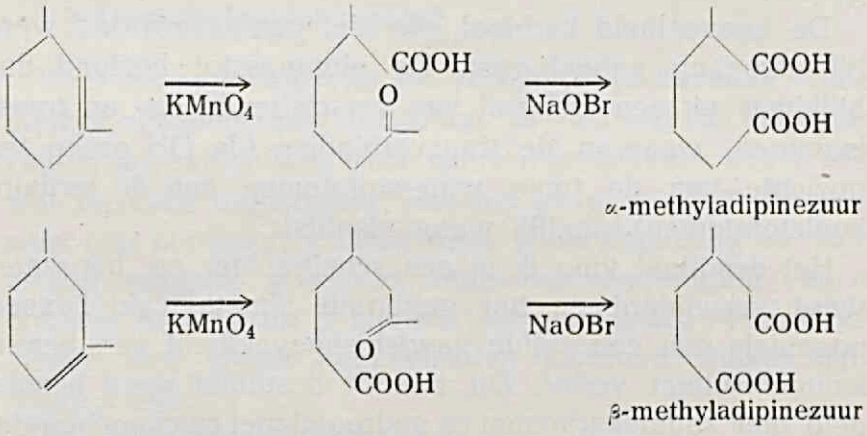
M_D berekend voor C_8H_{14}: 36,48

0,1323 g. stof leverde bij verbranding 0,4227 g. CO_2 en 0,1529 g. H_2O.

Gevonden:	87,16 % C	12,93 % H.
Berekend voor C_8H_{14}:	87,3 % C	12,7 % H.

Struktuurbewijs voor 1-3 Dimethylcyklohexeen-2

Aangezien de mogelikheid niet was uitgesloten, dat de dubbele binding toch versprongen zou zijn, trachtte ik de konstitutie van de gevormde koolwaterstof nader vast te stellen. Oorspronkelik werd geprobeerd de koolwaterstof te oxyderen tot methyladipinezuur; 1-3-dimethylcyklohexeen-2 levert dan α-methyladipinezuur, die uit de andere koolwaterstof het β-zuur. Voor de oxydatie werd het volgend schema opgesteld:



5,2 gram dimethylcyklohexeen werden met een 3 % $KMnO_4$ oplossing (3 atomen O) en een weinig verdunde loog bij 0° onder sterk roeren voorzichtig geoxydeerd. Het mengsel werd gefiltreerd en met aether geëxtraheerd. De alkaliese oplossing werd sterk zuur gemaakt met HCl, verzadigd met vast $(NH_4)_2SO_4$ en met aether in een extraktie-apparaat gedurende enkele dagen uitgetrokken. Ik destil-

leerde van het extrakt de aether af en droogde die in vacuo bij 100°. Het residu was een bruine stroop, die na een week niet kristalliseerde en een amorf semikarbazon vormde. Opbrengst 6 gram ketozuur.

Elementairanalyse:

0,1066 g. stof leverde bij verbranding 0,2371 g. CO_2 en 0,0844 g. H_2O.
Gevonden: 60,67 % C 8,86 % H.
Berekend voor $C_8H_{14}O_3$: 60.73 % C 8,92 % H.

6 Gram ketozuur werd in verdunde loog opgelost; ik voegde hieraan toe een op 0° afgekoelde oplossing van 40 gram NaOH en 40 gram Br_2 in 500 cM^3. water en liet het geheel 3 uur bij kamertemperatuur staan. Er had zich in die tijd een dik wit neerslag van broomverbindingen gevormd. Daarna werd met aether uitgetrokken en met zwaveldioxyde verzadigd. Toen maakte ik de oplossing sterk zuur met HCl, verzadigde met vast ammoniumsulfaat en extraheerde enkele dagen met aether. De aetheriese oplossing werd gedroogd en afgedestilleerd en het residu fraktionneerde ik in vacuo (0,1 mM.). De volgende frakties werden daarbij verkregen:

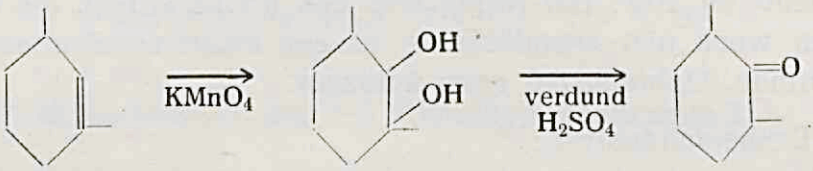
I. 140°—160°
II. 160°—170°
III. 170°—200°

De frakties II en III kristalliseerden gedeeltelik en werden op een poreus bord uitgestreken. Het smeltpunt was 115°. α-Methyladipinezuur smelt bij 63°, β-zuur bij 93°, zodat geen van beide gevormd was.

Toen maakte ik gebruik van de methode aangegeven door Wallach [1]) bij de struktuurbepaling van 1—3 dimethylcyklohexeen-4.

[1]) A. **395**, 83 (1913), zie ook A. **396**, 264 (1913) en A. **397**, 181 (1913).

Het volgend schema werd gevolgd:



5,2 gram dimethylcyklohexeen oxydeerde ik bij 0° met een 1 % $KMnO_4$ oplossing (10 gram $KMnO_4$) onder intensief roeren. Na afloop der oxydatie werd het reaktieprodukt korte tijd met stoom gedestilleerd, om de onomgezette koolwaterstof te verwijderen. De destillatierest werd afgefiltreerd en het filtraat kontinu met aether geëxtraheerd.

De aetheriese vloeistof werd gedroogd en het oplosmiddel verwijderd. Het residu, dat niet vast werd, verhitte ik enkele uren met 20 % H_2SO_4 aan een terugvloeikoeler en het reaktiemengsel werd met aether uitgetrokken. Deze aetheriese oplossing werd wederom gedroogd en afgedestilleerd en de rest bij een druk van 12 mM. gefraktionneerd. Er werd een fraktie opgevangen van 60°—75°, groot 1,5 gram. Er bleef ongeveer 2 gram destillatierest achter; de goede fraktie vormt uiterst gemakkelik een semikarbazon [1]), dat na omkristalliseren smelt bij 196°.

Mikro-elementairanalyse:

4,812 m.g. stof leverde bij verbranding	10,370 m.g.	CO_2 en 3,80 m.g.	H_2O.
4,900 m.g. „ „ „ „	10,570 m.g.	„ „ 3,91 m.g.	„
5,140 m.g. „ „ „ „	11,090 m.g.	„ „ 4,23 m.g.	„
Gevonden:	58,79 % C	8,84 % H.	
	58,86 % C	8,93 % H.	
	58,84 % C	9,21 % H.	
Berekend voor $C_9H_{17}ON_3$:	58,97 % C	9,36 % H.	

[1]) Wallach, A. **395**, 83 (1913), **397**, 181 (1913).

Aangezien het semikarbazon van 1-3-dimethylcyklohexanon-4 bij 190° smelt, was het van belang dit te vergelijken met het semikarbazon van 1-3-dimethylcyklohexanon-2, uit het glykol verkregen. Daarom werd het asymmetriese keton bereid uit p. methylcyklohexanon, op geheel dezelfde manier, als het 1-3-methylcyklohexanon-2 uit de ortho verbinding. Het aldus verkregen keton vormde ook snel een semikarbazon, dat na eenmaal omgekristalliseerd te zijn uit methylalkohol, smolt bij 190°—191°. Gemengd met het semikarbazon van 1-3-dimethylcyklohexanon-2 (s.p. 196°) uit het glykol smolt het bij 181°—188°, waaruit blijkt dat de semikarbazonen en dus ook de ketonen niet indentiek zijn.

1-3-dimethyl-2-acetylcyklohexeen-2

Voor deze kondensatie werd gebruik gemaakt van de methode, die Kon [1]) gaf voor de bereiding van acetylcyklohexeen.

100 gram tinchloride loste ik op in 240 gram droge zwavelkoolstof, en het geheel koelde ik af tot -10°. Daarna werd onder voortdurend schudden een mengsel toegedruppeld van 43,8 gram dimethylcyklohexeen en 34 gram acetylchloride, waarbij gezorgd werd, dat de temperatuur niet steeg boven -5°. Het reaktiemengsel werd donkerbruin en bleef ongeveer twaalf uur bij kamertemperatuur staan. Daarna werd wederom afgekoeld, ijs toegevoegd, de zwavelkoolstofoplossing afgescheiden, gewassen en gedroogd. De waterige laag, waarin vrij veel zwarte harsachtige produkten ronddreven, trok ik nog enkele malen met zwavelkoolstof uit.

[1]) J. Chem. Soc. 3071 (1926). Zie ook Blanc, Bl. [4], 5, 28 (1909).

Het oplosmiddel werd afgedestilleerd, en de rest met 65 gram diaethylaniline gedurende 3 uren met een terugvloeikoeler op 170° verhit; teneinde van de gevormde chloorverbinding zoutzuur af te splitsen.

Na afkoeling voegde ik aan de half-vaste massa ijs toe en meer zoutzuur dan nodig is om het gebruikte diaethylaniline te binden. Daarna werd het reaktiemengsel met aether geëxtraheerd, de aetheriese oplossing gewassen en gedroogd. Na het oplosmiddel afgedestilleerd te hebben, fraktionneerde ik het verkregen produkt. Na een voorloop verkreeg ik een fraktie, die kookte van 87°—100° bij een druk van 14 mM., opbrengst 26,7 gram, terwijl 4 gram dimethylcyklohexeen teruggewonnen kon worden.

Elementair analyse:

0,0848 g. stof leverde bij verbranding	0,2379 g.	CO_2 en 0,0812 g.	H_2O.
0,1076 g. „ „ „ „	0,3006 g.	„ „ 0,1032 g.	„
Gevonden:	76,54 % C	10,7 % H.	
	76,21 % C	10,73 % H.	
Berekend voor $C_{10}H_{16}O$:	78,89 % C	10,6 % H.	

Dit resultaat is niet zo bizonder mooi, echter is dit een fraktie met een betrekkelik groot kooktrajekt. Het keton leverde een fraai gekristalliseerd semikarbazon, dat na zuivering smolt bij 215°.

Mikro-elementairanalyse:

4,500 m.g. stof leverde bij verbranding	10,385 m.g.	CO_2 en 3,58 m.g.	H_2O.
5,200 m.g. „ „ „ „	11,990 m.g.	„ „ 4,22 m.g.	„
Gevonden:	62,96 % C	8,90 % H.	
	62,89 % C	9,08 % H.	
Berekend voor $C_{11}H_{19}ON_3$:	63,11 % C	9,15 % H.	

4-9-Dimethyl-5-7-diketo-dekaline

Voor de kondensatie van acetyldimethylcyklohexeen met natriummalonester werd in hoofdzaak gebruik gemaakt van het voorschrift van Kon en Khuda voor de bereiding van het α-β-diketon van dekaline [1]).

6,3 gram natrium werd opgelost in 80 cM^3. absolute methylalkohol. Na afkoeling voegde ik 44 gram malonester, daarna 26,7 g. dimethylacetylcyklohexeen toe.

Nadat het reaktiemengsel enkele uren had gestaan, verhitte ik het zes uur aan een terugvloeikoeler op een waterbad, waarbij het ten slotte troebel werd. Het grootste gedeelte van de alkohol werd afgedestilleerd, de rest in water opgenomen en met aether geëxtraheerd. De aetheriese oplossing werd enkele malen met water gewassen en met natriumsulfaat gedroogd.

De waterige oplossing werd zuur gemaakt, verzadigd met $(NH_4)_2SO_4$ en ook met aether uitgetrokken. Nadat dit extrakt gedroogd en afgedestilleerd was, bleef een residu groot 15 gram over.

Deze keto-ester geeft ook in grote verdunning een roodbruine verkleuring met ferrichloride. Het gelukte echter niet de ester in vaste toestand te verkrijgen.

Voor de verzeping kwamen drie methodes in aanmerking:

1. koken met verdunde kaliumhydroxyde [2]).
2. enkele dagen bij kamertemperatuur laten staan met 50 % methylalkoholiese kali.
3. koken met 10—15 % zoutzuur.

Van de eerste manier werd afgezien, omdat bij de verzeping van het diketon van dekaline hiermee een slechte

[1]) loc. cit.

[2]) Zie Kon. en Khuda loc. cit.

opbrengst werd verkregen en omdat bij zo 'n verzeping bij hogere temperatuur gemakkelik isomerisatie kan optreden.

De verzeping met 50 % alkoholiese kali voerde ik geheel analoog uit, als bij de verzeping van dimethylcyklohexanonkarbonester is beschreven.

Nadat de methylalkohol in vacuo was afgedestilleerd werd echter als volgt verder gewerkt. Het vaste residu werd in water opgelost, sterk zuur gemaakt met HCl en twee uur met een terugvloeikoeler op een waterbad verhit. Na afkoeling verdunde ik met water en extraheerde enkele malen met aether, daarna met aethylacetaat; tenslotte werd deze oplossing met natriumsulfaat gedroogd.

Na de oplosmiddelen afgedestilleerd te hebben, fraktionneerde ik het residu in vacuo. Het diketon kookte bij 150°—170° (0,1 mM.), opbrengst 5 gram. Het is een lichtgeel gekleurde hars, die met ferrichloride bijna niet verkleurt.

Ook verzeepte ik 20 gram door drie uur met 15 % zoutzuur op 130° te verhitten. Op deze manier kreeg ik een diketon, dat vast was en nagenoeg onoplosbaar in aether. Na omkristalliseren uit waterige methylalkohol was het smeltpunt 166°.

Mikro elementairanalyse:

4,536 m.g. stof leverde 12,290 m.g. CO_2 en 3,84 m.g. H_2O.
4,333 m.g. „ „ 13,450 m.g. „ „ 4,17 m.g. „
Gevonden: 73,90 % C 9,47 % H.
74,36 % C 9,46 % H.
Berekend voor $C_{12}H_{18}O_2$: 74,2 % C 9,3 % H.

Het diketon dat niet vast werd, was goed oplosbaar in aether. Het bleek echter, dat, wanneer een aetheriese oplossing lange tijd bleef staan, een groot gedeelte van de opgeloste stof uitkristalliseerde. Het is mogelik dat dit ver-

oorzaakt wordt door de omzetting van de cis- in de trans-vorm, omdat gebleken is[1]), dat cis α-dekalonen weinig stabiel zijn en gemakkelik over kunnen gaan in de trans-isomeer.

De aetheriese oplossing, verkregen dadelik na de kondensatie van dimethylacetylcyklohexeen en malonester, na extraktie van de alkaliese oplossing, werd afgedestilleerd en enkele uren op het waterbad verwarmd met een overmaat van 20 % methylalkoholiese kali. Hierna werd de alkohol in vacuo afgedestilleerd, de rest in water opgelost en met aether geëxtraheerd. Na wassen, drogen en afdestilleren van de aetheriese oplossing werd het residu gefraktionneerd; kookpunt 90°—100°, (12 mM.). 12 gram dimethylacetylcyklohexeen werd teruggewonnen.

4,9-Dimethyldekaline

Het α β-diketon werd gereduceerd volgens Clemmensen[2]); het kristallijne en vloeibare deel werden apart verwerkt. De reduktie geschiedde als volgt:

6,5 gram diketon werd met 25 gram geamalgameerd zink en 20 cM^3. 20 % zoutzuur met een terugvloeikoeler op 160°—180° verwarmd, terwijl zoutzuurgas werd ingeleid. Het is van belang de reduktie zo uit te voeren, dat geen nevels uit de koeler ontwijken. Na 11 uur was het zink in oplossing gegaan, dus voegde ik nogmaals 25 gram toe met wat zoutzuur en verhitte weer 11 uur. Een klein klompje zink was nog in de kolf aanwezig, maar daar dit versmolten was, zou verdere oplossing te lang geduurd hebben.

---

[1]) Hückel, A. **441**, 1 (1925).
[2]) B. **46**, 1837 (1913).

Het reaktieprodukt destilleerde ik met stoom, het destillaat werd met $(NH_4)_2SO_4$ verzadigd en met aether geëxtraheerd. De aetheriese oplossing werd met water en loog geschud om de zure produkten, welke niet verder werden onderzocht, te verwijderen. Na drogen en afdestilleren van de aether fraktionneerde ik de rest in vacuo met een opzet volgens Widmer. Opgevangen werd de fractie 75°—90°. De rest kookte veel hoger en bestond waarschijnlik uit dekalolen, welke bij deze reduktie steeds ontstaan.

Om de koolwaterstof van zuurstofverbindingen te bevrijden verhitte ik deze gedurende twee etmalen met kalium op 180°. Daarna werd in waterstofatmosfeer in vacuo (12 mM.) afgedestilleerd en het dimethyldekaline opnieuw gefraktionneerd. Nadat de dichtheid en brekingsindex bepaald waren, werd nogmaals een etmaal met kalium verhit en opnieuw werden de konstanten gemeten. De resultaten volgen hieronder.

Dimethyldekaline uit vloeibaar diketon I

fr.	kp. (12 mM.)	gram	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
1	78°—78°.5	0.3	0.8649	1.4708	53.68	+ 0.47
2	78°.5—85°	1.4	0.8696	1.4726	53.59	+ 0.38
3	85°—86°	0.5	0.8790	1.4782	53.55	+ 0.34

Dimethyldekaline uit vloeibaar diketon II

1	76°—77°	0.4	0.8661	1.4705	53.60	+ 0.39
2	77°—82°	1.1	0.8679	1.4712	53.42	+ 0.35
3	82°—85°	0.5	0.8715	1.4721	53.42	+ 0.21

Dimethyldekaline uit vast diketon I

1	76°—77°	0.3	0.8625	1.4704	53.81	+ 0.60
2	77°—80°	1.1	0.8660	1.4719	53.74	+ 0.53
3	80°—85°	0.4	0.8698	1.4740	53.71	+ 0.50

Dimethyldekaline uit vast diketon II

1	76°—77°	0.4	0.8623	1.4692	53.71	+ 0.50
2	77°—78°	1	0.8655	1.4692	53.63	+ 0.42
3	78°—80°	0.3	0.8691	1.4708	53.44	+ 0.23

Dr H. W. Huyzer was zo vriendelik voor mij de dichtheid en refraktie van een van de koolwaterstoffen te bepalen, waarvoor ik hem dank zeg. De brekingsindices werden bepaald met de refraktometer volgens Eykman.

Voor fraktie 2 van dimethyldekaline uit vloeibaar diketon II vond hij de volgende waarden:

$$d_{4^\circ}^{14^\circ} = 0{,}8720, \quad d_{4^\circ}^{34^\circ,6} = 0{,}85544$$

waaruit de verandering per graad = 0,0008 te berekenen is:

$$n_{He}^{17^\circ,5} = 1{,}47234$$
$$n_{He}^{32^\circ,8} = 1{,}46531 \quad \text{modulus} = 0{,}00047.$$

De grootheden in de tabel aangegeven werden bepaald bij temperaturen tussen 14° en 20°, bij de herleiding maakte ik gebruik van bovenstaande waarnemingen.

SYNTHESE VAN DEKALINE[1])

Een mengsel van 164 gram cyklohexeen en 156 gram acetylchloride[2]) werd druppelsgewijs toegevoegd aan een op -10° gekoelde oplossing van 500 gram $SnCl_4$ in 1200 gram zwavelkoolstof.

De volgende dag behandelden wij de donkerbruine massa met ijs en extraheerden het gevormde additieprodukt

[1]) Aangezien de synthese van 5—9—dimethyldekaline uitvoerig moest worden behandeld, werd zij geplaatst voor de synthese van dekaline en 9-methyldekaline.

[2]) Kon en Khuda loc. cit.

met zwavelkoolstof. Na afdestilleren van het oplosmiddel verhitten wij het residu met 190 gram diaethylaniline 3 uur op 180°. Hieruit isoleerden wij het acetylcyklohexeen 137 gram, k.p. 75°—100° (14 m.M.) semikarbazon s.p. 216° [1]).

Dit keton voegden wij bij een oplossing van 31 gram Na, en 213 gram malonester in 440 c.M.^{3} absolute alcohol Het mengsel werd enkele uren op een waterbad verhit, waarna wij de helft van de alkohol afdestilleerden, wij goten het residu in water en extraheerden enkele malen met aether. Uit dit extrakt werd het onomgezette acetylcyklohexeen geregenereerd. De alkaliese waterige oplossing werd met HCl zuur gemaakt en ook met aether geëxtraheerd. Na afdestilleren van de aether bleef de 5-7-diketo-dekaline-karbonester-8 achter, die gedeeltelik kristalliseerde (60 gram vaste, 152 gram vloeibare keto-ester).

De gekristalliseerde keto-ester verzeepten wij door verhitting met 15 % zoutzuur op 120° gedurende zes uur.

Na bekoeling werd met aether geëxtraheerd en het reaktieprodukt in vacuo (0.1 m.M.) gedestilleerd, k.p. 143°—146°, opbrengst 32.4 gram.

d_4^{20} 1.0894 n_D^{20} 1,4827

M_D gevonden:	43,52
M_D berekend voor $C_{10}H_{14}O_2$:	44,00

10 gram van dit diketon reduceerden wij volgens Clemmensen (gebruikt werd 2×79 gram zink). Na afloop van de reduktie, destilleerden wij het reaktieprodukt met stoom, extraheerden het destillaat met aether en fraktionneerden het extrakt in vacuo (12 m.M.) met een „Widmer-opzet".

---

[1]) Wallach A **360** 37 (1908) vond voor deze verbinding het kookpunt 201°—202°; semikarbazon s. p. 220°.

De fraktie 63°—72° werd 44 uur met K op 180° verhit, en daarna opnieuw gefraktionneerd, waarna van twee frakties de dichtheid en brekingsexponent bepaald werden. Hierna verhitten wij het dekaline nogmaals 24 uur met K en bepaalden weer de konstanten.

Elementair-analyse:

0,0721 g. stof leverde 0,2296 g. CO_2 en 0,0834 g. H_2O.
Gevonden: 86,9% C 12,95% H.
Berekend voor CH: 87,0% C 13,00% H.

15 gram van het diketon, verkregen uit de vloeibare keto-ester, werd ook volgens Clemmensen gereduceerd. Het verkregen produkt zuiverden wij op dezelfde manier als het vorige. De konstanten van deze verschillende dekalinen zijn in de onderstaande tabel bijeengebracht.

Dekaline uit de gekristalliseerde keto-ester:

fr.	kp. (12 mM.)	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
1.	60°,5—61°,5	0,8688	1,4680	44,19	+ 0,21
2.	62° —63°	0,8739	1,4710	44,17	+ 0,19
idem opnieuw met K. verhit					
3.	62°	0,8699	1,4701	44,30	+ 0,32

Dekaline uit vloeibare keto-ester:

1.	61° —63°	0,8701	1,4683		
2.	63° —64°	0,8736	1,4720		
8.	64° —65°	0,8770	1,4738		
4.	65° —67°	0,8821	1,4764		
5.	67° —69°	0,8966	1,4837		
6.	69° —72°	0,9038	1,4925		
idem opnieuw met K. verhit.					
2.		0,8713	1,4710	44,30	+ 0,32
5 en 6.		0,8962	1,4803	43,80	— 0,18

SYNTHESE VAN 9-METHYLDEKALINE

400 gram O-methylcyklohexanol werden 2 maal met 160 gram vers gesmolten $KHSO_4$ gedestilleerd, op de bij dimethyldekaline beschreven manier; opbrengst 184 gram methylcyclohexeen, k.p. 105°,

Een mengsel van 184 gram methylcyclohexeen en 128 gram acetylchloride werd gedruppeld bij een op -7° gehouden oplossing van 400 gram $SnCl_4$ in 960 gram CS_2, De volgende dag voegden wij ijs toe en extraheerden het reaktieprodukt met zwavelkoolstof. Na afdestilleren van het oplosmiddel verhitten wij het residu met 250 gram diaethylaniline gedurende 3 uur op 180°.

Het reaktieprodukt goten wij uit in 10 % HCl en ijs, waarna het 1-methyl-2-acetyl-cyklohexeen-1 met aether werd geëxtraheerd en gefraktionneerd. k.p. (12 mM.) 80°—90° opbrengst 89 gram.

Deze verbinding vormt een semikarbazon s.p. 213°.
Bij een oplossing van 16,5 gram Na in 20 gram alkohol voegden wij 88 gram methyl-acetyl-cyklohexeen en 105 gram malonester.

Het mengsel bleef 12 uur bij gewone temperatuur staan waarna het 3 uur op een waterbad werd verhit. Wij destilleerden de helft van de alkohol af en goten de rest uit in water, waarna wij de alkaliese oplossing met aether extraheerden, om de onomgezette stoffen terug te winnen. De geëxtraheerde waterige oplossing werd met HCl zuur gemaakt, en opnieuw met aether uitgetrokken.

De aldus verkregen 9-methyl-5-7-diketo-dekaline-karbonester-8 kristalliseerde niet uit, en werd zonder verdere zuivering verzeept door 10 uur te koken met 10 % HCl.

Het gevormde 9-methyl-5-7-diketo-dekaline werd met

aether geëxtraheerd en in vacuo (0,28 mM.) gedestilleerd k.p. 157°, opbrengst 15 gram.

Het diketon was een zeer dikke olie, die niet kristalliseerde. Elementairanalyse had zeer slechte resultaten, het bleek uiterst moeilik kloppende waarden voor het koolstofgehalte te vinden.

15 gram diketon werd drie maal met 50 gram geamalgameerd zink gereduceerd, volgens de vroeger beschreven methode van Clemmensen.

Wij destilleerden het reaktieprodukt met stoom en extraheerden het destillaat met aether.

Na afdestilleren van het oplosmiddel fraktionneerden wij het 9-methyl-dekaline in vacuo (14 mM.) k.p. 68°—76°, opbrengst 7,5 gram.

Wij verhitten de koolwaterstof 48 uur met K. op 180°, waarna opnieuw werd gedestilleerd.

De volgende frakties werden opgevangen:

1. 72°—73° 0,5 g.
2. 73°—76° 3,3 g.
3. 76°—78° 2,9 g.
4. 78°—80° 0,6 g.

Nadat de physiese konstanten waren bepaald, verhitten wij de 4 frakties gezamelik 24 uur met K, en destilleerden de koolwaterstof opnieuw (12 mM.)

1. 66°—67° 0,4 g.
2. 67°—68° 1,1 g.
3. 68°—71° 4,6 g.
4. 71°—72°,5 0,6 g.

Ook van deze frakties werden de konstanten bepaald, welke alle in de nevenstaande tabel bijeen zijn gebracht.

Elementairanalyse:

0,0959 g. stof leverde 0,3055 g. CO_2 en 0,1138 g. H_2O.

Gevonden: 86,90 % C 13,2 % H.

Berekend voor $C_{11}H_{22}$: 86,84 % C 13,16 % H.

fr.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
2.	0,8591	1,4655	48,96	+ 0,36
3.	0.8639	1,4658	48,71	+ 0,11
4.	0,8684	1,4681	48,67	+ 0,07

9-methyldekaline twee maal met K verhit

2.	0,8625	1,4654	48,76	+ 0,16
3.	0.8639	1,4683	48,94	+ 0,34
4.	0,8681	1,4704	48,89	+ 0,29

MACHILOL

INLEIDING

Het machilol is een kristallijne sesquiterpeen alkohol, welke geisoleerd werd uit het hout van Machilus Kusanoi Hyata (Lauraceae). Deze verbinding is beschreven door Schimmel & Co. [1]).

Door de vaste stof om te kristalliseren uit 60 % alkohol werd machilol gezuiverd. Het smeltpunt was 82°, de rotatie $[\alpha]_D = +38°,26$ (in 10 % alkoholiese oplossing). Ook werd waargenomen, dat machilol gemakkelik met mierenzuur water afsplitste.

Het destillatieprodukt van het genoemde hout, werd door Seisi Takagi nader onderzocht. Door fraktionnering van de dikke olie bij 5 mM. kreeg hij o.a. een fraktie (kp. 140°—170°), welke vast werd. Na omkristalliseren uit verdunde alkohol werd in vacuo gesublimeerd. Machilol, door hem bereid had de volgende konstanten:

s.p. 79°—80° k.p.$_{14}$ 160° $[\alpha]_D^{25} = +42°,87$.

Het gezuiverde produkt leverde bij katalytiese hydrering met platina een dihydromachilol s.p. 82°—83°, en door verhitting met mierenzuur een koolwaterstof, machileen, met de volgende eigenschappen:

k.p.$_3$ 120° d_4^{23} 0,9109 $[\alpha]_D^{23} + 58,73$ $n_{D_j}^{23}$ 1,51257 M_D 67,33

M_D berekend voor $C_{15}H_{24}\overline{2}$ 66,13, $C_{15}H_{24}\overline{3}$ 67,86.

Het machileen absorbeerde per mol. bij katalytiese reduktie

[1]) Schimmel. Berichte 1914. I, 101.

met platina in ijsazijn twee molen waterstof onder vorming van tetrahydromachileen, waarvoor Takagi de volgende konstanten vond:

$$d_4^{10}\ 0{,}8964\ \ n_D^{10}\ 1{,}48645\ \ [\alpha]_D^{10}\ +37{,}04\ \ M_D\ 66.70.$$

M_D berekend voor $C_{15}H_{28}$ 67,07.

Door dehydrering van machilol en machileen met zwavel, ontstond eudaline.

Machilol werd met azijnzuuranhydride en natriumacetaat bijna niet veresterd, het leverde geen urethaan, terwijl volgens de methode van Baumann-Schotten geen benzoylverbinding verkregen werd.

Uit al deze gegevens konkludeerde Takagi dat machilol een bicykliese, tertiaire sesquiterpeenalkohol zou zijn.

Uit de resultaten van de oxydatieve afbraak meende hij te kunnen vaststellen, dat machilol 3-[2-oxy]-isopropyl-5-aethylideen-dekahydro-naftaline was.

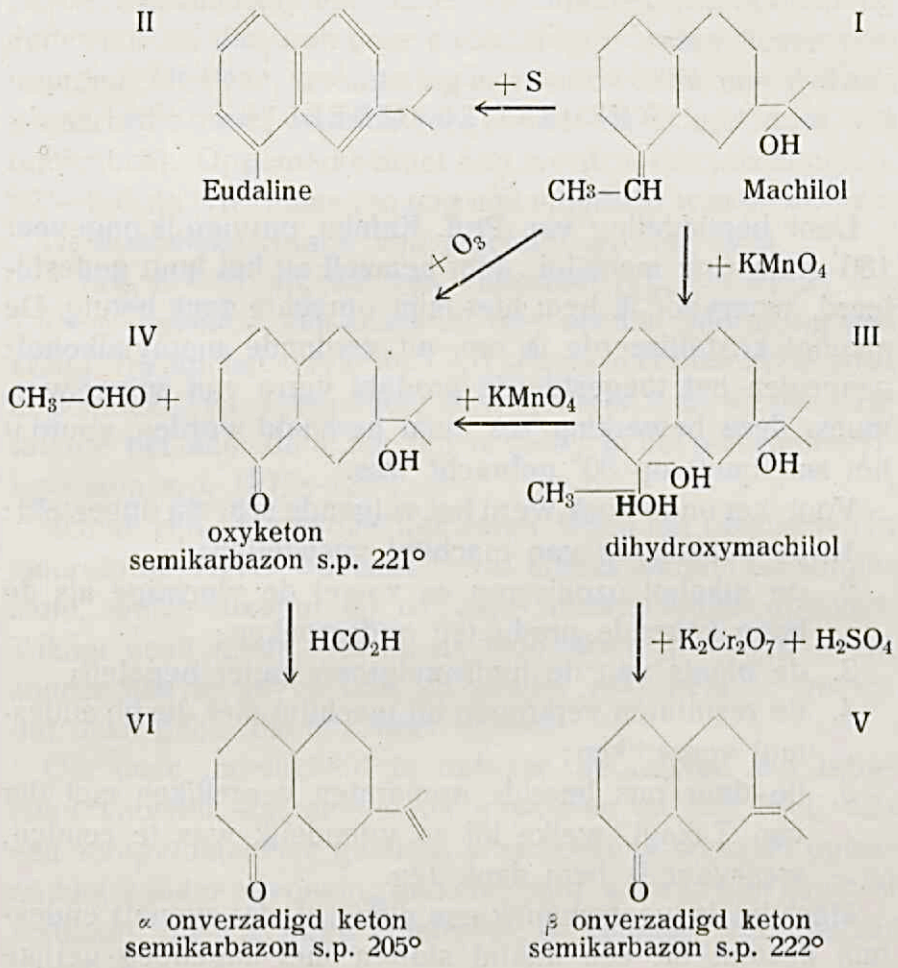
Dit resultaat was merkwaardig, omdat deze sesquiterpeenalkohol dan niet opgebouwd zou kunnen worden uit isopreen-molekulen[2]), een tegenspraak die de aanleiding was van een vernieuwd onderzoek van machilol.

Ter verduideliking volgt hiernaast het voornaamste deel van het schema, opgesteld door Takagi.

---

1) Journal Pharm. Soc. Japan **473**, (1921, **509**, (1924).

2) Zie pag. 4.


II
I
+ S
Eudaline
CH3—CH
OH
Machilol
+ O3
+ KMnO4
IV
III
CH3—CHO +
+ KMnO4
OH
O
OH
OH
CH3
HOH
oxyketon
semikarbazon s.p. 221°
dihydroxymachilol
HCO2H
+ K2Cr2O7 + H2SO4
VI
V
O
O
α onverzadigd keton
semikarbazon s.p. 205°
β onverzadigd keton
semikarbazon s.p. 222°

THEORETIES GEDEELTE

Door bemiddeling van Prof. Kafuku, ontving ik ongeveer 180 gram ruw machilol, door hemzelf uit het hout gedestilleerd, waarvoor ik hem hier mijn oprechte dank betuig. De alkohol kristalliseerde ik om, uit verdunde methylalkohol; aangezien het toegestuurde produkt verre van zuiver was, moest deze bewerking zes maal herhaald worden, voordat het smeltpunt op 80° gebracht was.

Voor het onderzoek werd het volgende schema opgesteld:

1. de konstanten van machilol vaststellen;
2. de alkohol ozoniseren en zowel de vluchtige als de hoog kokende produkten onderzoeken;
3. de plaats van de hydroxylgroep nader bepalen;
4. de resultaten verkregen bij machilol met die bij eudesmol vergelijken;
5. de door ons bereide preparaten vergelijken met die van Takagi, welke hij zo vriendelik was te zenden, waarvoor ik hem dank zeg.

Machilol is waarschijnlik een mengsel, dat evenals eudesmol bestaat uit een aantal stoffen met nagenoeg gelijke konfiguratie. Kristalliseert men machilol 16 maal om uit verdunde alkohol, dan krijgt men tenslotte een produkt, dat bij 82°—83° smelt; ozonisatie geeft steeds een mengsel van zure en neutrale produkten. Machilol geeft gemengd, met het bij de zelfde temperatuur smeltende eudesmol geen smeltpuntsdepressie. Ook bij ruw of niet geheel zuiver machilol konstateerden wij, dat deze alkohol na enige tijd geel werd en vloeibaar; tevens werd de reuk sterker. Dit is het

zelfde verschijnsel, dat Baker en Smith [1]) waarnamen bij eudesmol en dat ook onze eudesmolpreparaten steeds vertoonden. Of deze verandering aan autoxydatie, dan wel aan isomerisatie moet worden toegeschreven, is niet door ons onderzocht. Opgemerkt moet nog worden, dat machilol s.p. 82°—83° na vier maanden nog niet vloeibaar was geworden.

De specifieke rotatie van machilol s.p. 80° was:

$[\alpha]_D = +31°,43$, die van eudesmol $[\alpha]_D = +31°,21$.

Door oxydatie van machilol met ozon in chloroform verkreeg Takagi het oxyketon $C_{13}H_{22}O_2$ en aceetaldehyde. Juist de afsplitsing van aceetaldehyde was hierbij merkwaardig. Hij toonde het aan, door het om te zetten in het p.nitrophenylhydrazon s.p. 127°—128°.

Echter zijn er ernstige bezwaren tegen het ozoniseren in chloroform. Deze vloeistof bevat steeds alkohol ter stabilisatie, welke alkohol bij oxydatie aceetaldehyd oplevert. Takagi deelt mede, dat hij de chloroform gereinigd heeft, zonder aan te geven hoe, en zonder zekerheid te geven, dat deze geen alkohol meer bevatte.

Om deze moeilikheid te ontgaan gebruikten wij tetrachloorkoolstof, dat met water gewassen en met P_2O_5 aan een terugvloeikoeler gekookt was. Tevens werd dit oplosmiddel zonder bijvoeging geozoniseerd, waarna met negatief resultaat op vluchtige aldehyden of ketonen werd gereageerd.

Daarom ozoniseerde ik machilol in zuivere tetrachloorkoolstof; in de vluchtige produkten kon ik formaldehyd aantonen (p. nitrophenylhydrazon s. p. 160°). De proef werd nog eens herhaald met het zelfde resultaat. Deze verbinding gaf geen smeltpuntsverlaging met zuiver p. nitrophenylhydrazon van formaldehyd s. p. 161°. Bij het verwerken van

[1]) Baker en Smith, zie pag. 1.

de neutrale ozonisatieprodukten werd een fraktie verkregen 135°—150° (12 mM.), welke een semikarbazon gaf s. p. 225°. Uit de analyse hiervan bleek dat het keton de bruto samenstelling $C_{14}H_{22}O$ had, tevens dat het semikarbazon s.p. 225°, gemengd met het semikarbazon van 9-methyl-3-isopropylideen-dekalon-5, bereid uit eudesmol, geen smeltpuntsverlaging gaf. Dit was in overeenstemming met de resultaten gevonden bij eudesmol door Ruzicka en Capato [1]); niet echter met die van Takagi voor het machilol zelf. Hij vond bij deze bewerking een oxyketon $C_{13}H_{22}O_2$, dat na waterafsplitsing overging in een keton $C_{13}H_{20}O$.

Om verder het machilol met het eudesmol te vergelijken, ozoniseerde ik niet geheel zuiver machilol in petroleumaether [2]). Het was echter niet mogelik uit een van de frakties van de neutrale ozonisatieprodukten een stof te isoleren, die een vast semikarbazon gaf. Door gebrek aan grondstof kon dit slechts één keer geprobeerd worden.

Aangezien ook het vermoeden bestond, dat machilol en selineen zeer nauw verwante stoffen zouden zijn, werd dit daarna onderzocht. Hiertoe bereidde ik van machilol het chloorhydraat, dat niet kristallijn was, overeenkomstig de mededeling van Takagi.

Dit chloorhydraat behandelde ik met methylalkoholiese kali om de koolwaterstof te bereiden en deze werd geozoniseerd in ijsazijn.

Wanneer machilol een alkohol zou zijn, afgeleid van selineen, dan moest de koolwaterstof, bereid uit het chloorhydraat van machilol overeenkomen met α selineen [3]).

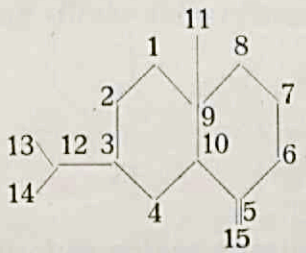
Semmler en Risse [4]) ozoniseerden α selineen. Uitgaande

[1]) A. **453**, 76, (1927), zie ook Dis. Capato, Zürich, 1925.
[2]) Zie pag. 7.
[3]) Zie pag. 104.
[4]) B. **45**, 3725 (1912).

van 6 g. verkregen zij 1.7 g. neutrale en 3 g. zure produkten. Het neutrale deel gaf een disemikarbazon s.p. 228°, zij het ook in slechte opbrengst. Het zure deel oxydeerden zij met broomloog, welke oxydatie een trikarbonzuur s.p. 188° opleverde, dat identiek was met het zuur, dat verkregen werd door oxydatie van het diketon.

Na het verwerken van de ozonisatie produkten van de koolwaterstof bereid uit machilol, maakte ik uit de neutrale fraktie een semikarbazon. Deze verbinding was echter amorf, het gelukte niet hieruit een zuivere stof te bereiden. Het disemikarbazon van het diketon, afgeleid van selineen is zeer moeilik oplosbaar in alkohol; wanneer dit was ontstaan, zou het, ook in kleine hoeveelheden, gemakkelik te zuiveren zijn geweest.

Het verkregen zuur oxydeerde ik met broomloog. Het produkt hieruit ontstaan, was niet tot kristallisatie te brengen. Hieruit kan men dus konkluderen, dat machilol niet direkt van selineen is af te leiden, maar wel hetzelfde koolstofgeraamte heeft als eudesmol en selineen.



VII

Uit de dehydrering van machileen met S, wat eudaline geeft, volgt reeds de struktuur zooals deze is aangegeven, behalve de plaats van C 11. Takagi verbond C 11 met C 15, waarbij hij van de veronderstelling uitging, dat de aethylideengroep bij dehydrering een koolstofatoom afsplitst. Bij deze reaktie van terpenen en sesquiterpenen met zwavel, is echter

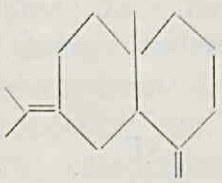
nog nooit waargenomen, dat een zijketen gedeeltelik wordt afgesplitst. Daarentegen maken onze resultaten bij de ozonisering van machilol, waardoor een keton $C_{14}H_{22}O$ bereid werd, dat indentiek was met 9-methyl-3-isopropylideendekalon-5, het zeer waarschijnlik, dat het koolstofatoom de aangegeven plaats moet bezitten.

Aangezien machilol bij oxydatie met ozon ook vrij veel zure produkten geeft en het smeltpunt moeilik konstant is te krijgen, is het wel zeker, dat machilol geen zuivere stof is.

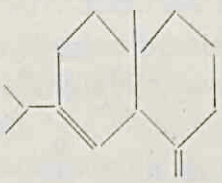
De dubbele binding, in de struktuurformule semicyklies aangegeven, zal gedeeltelik ook in de ring geschakeld zijn.

Takagi heeft aangetoond, dat de hydroxylgroep aan een tertiair koolstofatoom gebonden moet zijn, dus overeenkomstig de OH-groep bij eudesmol. Hiervoor komen de volgende koolstofatomen in aanmerking: 3, 12 en 10.

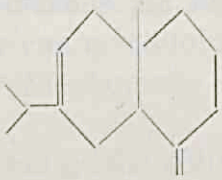
Is de hydroxylgroep aan C. 3 gebonden, dan worden bij waterafsplitsing van machilol de volgende verbindingen gevormd:



VIII



IX



X

VIII levert bij ozonisatie aceton en formaldehyd, als vluchtige produkten, IX en X geven alleen formaldehyde.

Bevindt zich de OH-groep aan 12, dan krijgt men ook aceton en formaldehyde. Is de hydroxylgroep aan C. 10 gebonden, dan uitsluitend formaldehyd.

Takagi ozoniseerde machileen en kreeg hieruit aceton, aceetaldehyde, mierenzuur en een hoog kokend keton, dat

hij niet verder onderzocht. Daar ik geen vertaling bezit van de beschrijving van de proef, kon ik niet geheel nagaan, hoe deze is uitgevoerd. Waarschijnlik is wederom een chloroform oplossing met ozon behandeld, zodat de aanwezigheid van aceetaldehyd weinig belangrijk is. De vorming van aceton sluit de binding van de OH-groep aan C. 10 uit; blijven dus C. 3 en C. 12.

Om hiertussen te beslissen werd de benzoaatvorming van machilol vergeleken met die van analoge verbindingen.

Men heeft hier dus weer dezelfde moeilikheid als bij eudesmol [1]). Machilol levert door inwerking van benzoylchloride [2]) in pyridine ongeveer 80 % benzoaat.

Op grond van de benzoaatvorming, die analoog verliep met die bij eudesmol [1]) is het nog niet mogelik te beslissen of de OH-groep aan C. 3 dan wel C. 12 gebonden is.

Dezelfde motieven, die wij bij eudesmol hebben doen gelden, maken het ook hier waarschijnlik, dat de OH-groep altans voornamelik aan C. 3 gebonden is.

De volgende resultaten van het onderzoek van machilol en eudesmol zijn dus direkt met elkander te vergelijken.

EUDESMOL	MACHILOL [4])
s.p. 80° k.p. 270°—272°	s.p. 83° $k.p._{12}$ 158°
$k.p._{12}$ 158°	$[\alpha]_D^{25} = +42°,97$ [3])
$[\alpha]_D^{20} = +31,30$	$[\alpha]_D^{15°} = +31°,43$

[1]) Zie pag. 16.

[2]) Semmler en Futung Liao. B. **49**, 794 (1916).

[3]) Takagi, loc. cit.

[4]) Indien geen citaat aanwezig is, zijn het eigen waarnemingen

Eudesmol + mierenzuur

Eudesmeen

k.p.$_{12}$ 129°—130°

$d_4^{20} = 0{,}9210$ n_D^{21} 1,5110

$[\alpha]_D^{20} = +40°$ tot 100° [1])

Machilol + mierenzuur

Machileen

k.p.$_3$ 120°

d_4^{23} 0,9109 n_D^{23} 1,51257 } [2])

$[\alpha]_D^{20} = +59°$ tot 100° }

k.p.$_{12}$ 128°—129°

d_4^{18} 0,9140 n_D^{18} 1,5146

eudesmol + O_3

oxyketon, 9-methyl-3-oxy-3-isopropyl-dekalon-5

k.p.$_{0,2}$ 152°—153°

semikarbazon s.p. 185°

machilol + O_3

oxyketon IV [2])

s.p. 118°

semikarbazon s.p. 221°

machilol + O_3, reaktieprodukt met HCOOH

onverzadigd keton α VI [3])

k.p.$_6$ 129°—130°

d_4^{14} 0,9794 n_D^{14} 1,49294

semikarbazon s.p. 205°

eudesmol + O_3, reaktieprodukt met HCOOH

9-methyl-isopropylideen-dekalon-5

k.p.$_{12}$ 142°—143°

d_4^{20} 0,9782 n_D^{20} 1,5051

semikarbazon s.p. 225° [4]) [5])

machilol + O_3 reaktieprodukt met HCl of H_2SO_4

onverzadigd keton β V [3])

k.p.$_6$ 129°—130°

d_4^{14} 0,9834 n_D^{14} 1,50355

semikarbazon s.p. 225° [4])

---

[1]) Capato, loc. cit.

[2]) Takagi, loc. cit.

[3]) Takagi, loc. cit.

[4]) Deze semikarbazonen gaven geen smeltpuntsverlaging.

[5]) Dit semikarbazon is moeilik zuiver te krijgen, het is mogelik dat het gemengd is met een andere modifikatie, zooals bij machilol het geval is.

De preparaten, welke Takagi ons ter vergelijking zond, werden eerst gezuiverd door omkristallisatie. Geheel zuiver voor de mikroanalyse werden verkregen de semikarbazonen van de onverzadigde ketonen α en β (VI en V), welke bij die analyse waarden gaven, die geheel in overeenstemming waren met de door ons gegeven voorstelling, n.l. $C_{15}H_{25}O\,N_3$ dus afgeleid van de ketonen $C_{14}H_{22}O$.

Het semikarbazon van het keton β (V), gemengd met het door ons bereide semikarbazon gaf geen smeltpuntsverlaging; ook niet gemengd met het semikarbazon van het 9-methyl-3-isopropylideen-dekalon-5 (Capato) waaruit volgt, dat deze drie verbindingen identiek zijn.

Uit deze onderzoekingen is gebleken, dat eudesmol en machilol het zelfde koolstofskelet bezitten en het is waarschijnlik gemaakt, dat de OH-groep in beide molekulen voornamelik aan C. 3 gebonden is. De vraag, in welk opzicht machilol en eudesmol niet identiek zijn, is echter nog niet opgelost.

De eventuele verschillen zouden hoogstens van stereochemiese aard zijn. Machilol en eudesmol geven namelik, door inwerking van ozon verschillende oxyketonen [1]), deze leverden door waterafsplitsing onverzadigde ketonen, die identiek waren. Voor dit verschijnsel zijn twee verklaringen mogelik:

1. de OH-groep is in deze beide alkoholen niet aan het overeenkomstige koolstofatoom gebonden;
2. de isopropylgroep staat in beide oxyketonen in het ene geval cis, in het andere geval trans ten opzichte van de cis-dekaline-ring [2]).

---

[1]) Zie de tabel op pag. 90.

[2]) Zie pag. 18.

In beide gevallen zullen door waterafsplitsing identieke verbindingen worden verkregen.

Aangezien de benzoaat vorming van eudesmol en machilol nagenoeg gelijke resultaten gaf, zou de tweede verklaring de voorkeur verdienen, wanneer niet de mogelikheid bestond, dat deze twee vormen verschillend zouden reageeren (b.v.: met benzoylchloride, zie eudesmol pag. 18).

Is er nu ook gehele identiteit mogelik?

Bij de beantwoording van deze vraag moet men bedenken, dat verschillen in de eigenschappen van deze alkoholen zijn waargenomen, nl. het was niet mogelik uit machilol een gekristalliseerd chloorhydraat te bereiden en het oxyketon IV, verkregen uit machilol met ozon was gekristalliseerd en gaf een semikarbazon met een hoog smeltpunt (221°); beide in tegenstelling met eudesmol.

Echter kan de identiteit van deze „verbindingen", ondanks de bestaande verschillen, eerst dan bestreden worden, wanneer men in het oog houdt, dat de beide alkoholen mengsels zijn van de vorm met een semi-cykliese- en van die met een cykliese dubbele binding en dat bij machilol van de eerste vorm waarschijnlik een groter percentage aanwezig is dan bij eudesmol.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Zuivering van machilol

De ruwe alkohol, die zeer goed oplosbaar is in organiese oplosmiddelen, was het gemakkelikst om te kristalliseren uit methylalkohol-water of aceton-water mengsels. De methode, door Capato voor eudesmol aangeven, n.l. intensief roeren tijdens het uitkristalliseren van de alkohol, gaf minder goede resultaten. Men krijgt dan het machilol in zo uiterst fijne naaldjes, die veel van de moederloog en het vloeibare machilol vasthouden, dat het produkt slechts weinig zuiverder wordt. Het meest effektief was de volgende manier van werken. Machilol werd opgelost in 5 maal de hoeveelheid methylalkohol, en zoveel water toegevoegd, dat de oplossing nog net helder was, daarna bleef het enkele dagen in de ijskast staan. De aldus verkregen kristallen zijn aanmerkelik groter, men kan ze sneller filtreren en met minder verlies wassen. Nadat deze bewerking zes maal herhaald was smolt machilol scherp bij 80°. Gemengd met eudesmol s.p. 79° smolt het bij 79°. De rotatie bepaalde ik in een chloroformoplossing.

1,2378 gram machilol werd in chloroform tot 10 cM^3 opgelost:

$\alpha_D = +3°,89$ (1 d.M.) $[\alpha]_D^{14°} = +31,43$ (Takagi $[\alpha]_D^{25} = +42°,87$).

Getracht werd een kleine hoeveelheid verder te zuiveren,

om te zien of het smeltpunt nog meer stijgen zou. Aangezien het machilol reeds vrij zuiver was, kristalliseerde het veel gemakkeliker uit dan de eerste malen. Het produkt s.p. 80° werd nog 10 maal omgekristalliseerd, waarna het smeltpunt 82°—83° [1]) was. De moederlogen, waaruit zich nog slechts olieachtige stoffen afscheidden, werden in vacuo gedestilleerd. Het grootste deel kookte bij 150°—156° (12 mM.), was half vloeibaar en geel gekleurd. Deze frakties werden niet verder gezuiverd.

Bereiding van machileen

Volgens het voorschrift van Takagi, werd 6 gram zuiver machilol een uur verhit met 95% mierenzuur. Na bekoeling werd het reaktie produkt met aether geëxtraheerd, de aetheriese oplossing met soda en water gewassen en met natriumsulfaat gedroogd. De aether werd afgedestilleerd en het residu in vacuo gefraktionneerd, kookpunt 127°—135° (12 mM.). Het destillaat verhitte ik 6 uur met natrium op 180°, waarbij een dik donkerbruin neerslag ontstond. Het reaktieprodukt werd wederom gedestilleerd k. p. 127°—130° (12 mM.), en de dichtheid van het destillaat bepaald.

$$d_4^{17}\ 0.9152$$

Opnieuw verhitte ik de koolwaterstof enkele uren met natrium om te zien of nog enige reaktie plaats had en of de dichtheid door deze bewerking nog veranderde. Het machileen werd nu in 2 frakties opgevangen.

1. 128°—129° 3 gr. (12 mM.)
2. 129°—103° 1 „ „

[1]) Voor de bepaling van het smeltpunt is het gewenst de stof eerst in vacuo op te smelten.

fraktie 1. d_4^{18} 0,9140 n_D^{18} 1,5146
„ 2. d_4^{18} 0,9154 n_D^{18} 1,5160

M_D gevonden: 67,33
M_D „ 67,30
M_D berekend $C_{15}H_{24}|\overline{2}$: 66,13

Ter vergelijking volgen hieronder de konstanten van machileen, door Takagi bepaald:

d_4^{23} 0,9109 n_D^{23} 1,51257
M_D gevonden: 67,33

Behandeling van machilol met ozon

10 gram machilol werd opgelost in 100 cM^3. tetrachloorkoolstof. De laatste was eerst met water gewassen, daarna met P_2O_5 gedestilleerd, enkele uren geozoniseerd en met negatief resultaat, met behulp van p. nitrophenylhydrazine, onderzocht op vluchtige oxydatieprodukten.

Nu ozoniseerden wij de machiloloplossing, (11 uren, het reaktieprodukt ontkleurde geen broomoplossing) en destilleerden van het mengsel, waarin zich taaie ozonisatieprodukten hadden afgescheiden, de tetrachloorkoolstof in vacuo af. Bij de rest voegden wij 30 cM^3. water, waarna langzaam in een oliebad tot 120° werd verhit. (Iedere minuut twee graden temperatuursstijging). Het destillaat vingen wij op in een destilleerkolf, die in ijs en zout gekoeld werd, en waarachter nog een buis geschakeld was, gekoeld met vast koolzuur en aether. Nadat ongeveer 15 cM^3. vloeistof verkregen was, werd aan het gehele destillaat een gefiltreerde oplossing van p. nitrophenylhydrazine toegevoegd. De eerste

keer, dat deze proef werd uitgevoerd, kregen we geen neerslag, de 2de en 3de keer wel. Wij wasten het neerslag met water en kristalliseerden het enkele malen om uit methylalkohol. Het smeltpunt was 160°, het produkt gemengd met het p. nitrophenylhydrazon van formaldehyde s.p. 161°, vertoonde geen smeltpuntsverlaging.

Mikroanalyse:

4,339 m.g. stof leverde bij verbranding 8,175 m.g. CO_2 en 1,61 m.g. H_2O
0,019 m.g. rest.
4,541 m.g. „ „ „ „ 8,625 m.g. „ en 1,73 m.g. H_2O
Gevonden: 51,63 % C 4,17 % H.
51,82 % C 4,29 % H.
Berekend voor $C_7H_7O_2N_3$: 50,9 % C 4,27 % H.

1,645 m.g. stof leverde bij verbranding 0,356 cM³. N_2 20°; 756 mM.
1,790 m.g. „ „ „ „ 0,380 „ N_2 18°; 761 mM.
Gevonden: 25,34 % N.
24,92 % N.
Berekend voor $C_7H_7O_2N_3$: 25,4 % N.

De destillatierest werd gescheiden in zure en neutrale produkten, waarvan ik de eerste niet verder onderzocht. Het neutrale deel, 4,1 gram, werd in vacuo (0.2 mM.) gedestilleerd, waarbij ik de volgende frakties opving:

1. 103°—110° 0,5 gram.
2. 110°—130° 1 „
3. 130°—145° 0,8 „
4. 145°—160° 0.4 „
5. 160°—200° 0,5 „

destillatierest 0,9 „

De frakties 1 en 2 leverden een semikarbazon, dat werd omgekristalliseerd uit methylalkohol. Wel is waar werden vrij spoedig fraaie naaldjes verkregen, maar toch moest deze bewerking vele malen herhaald worden, voordat het smeltpunt konstant was (225°). Dit is in overeenstemming met

het feit, dat Takagi een α en een β onverzadigd keton bereidde, die twee verschillende semikarbazonen vormden. Bij onze manier van werken kunnen beide ontstaan.

Mikro elementairanalyse van het semikarbazon:

4,921 m g. stof leverde bij verbranding 12,345 m.g. CO_2 en 4,10 m.g. H_2O
4,721 m.g. „ „ „ „ 11,800 m.g. „ „ 3,91 m.g. „
en 0,010 m.g. rest

Gevonden:	68,45 % C	9,32 % H.
	68,33 % C	9,28 % H.
Berekend voor $C_{15}N_{25}ON_3$:	68,39 % C	9,57 % H.

Mikro-stikstofbepaling:

3,050 m.g. stof leverde bij verbranding 0,407 cM^3. N_2 (19°,758 mM.)
3,080 m.g. „ „ „ „ 0,421 „ „ (21°,761 mM.)

Gevonden:	15,56 % N.
	15,84 % N.
Berekend voor $C_{15}H_{25}ON_3$:	15,95 % N.

Het onverzadigde keton heeft dus de formule $C_{14}H_{22}O$ in plaats van $C_{13}H_{20}O$, wat Takagi aanneemt. Volgens Takagi zou het semikarbazon de bruto samenstelling $C_{14}H_{23}ON_3$ hebben; de analyse hiervan zou het volgende resultaat moeten geven:

67,4 % C 9,3 % H 16,9 % N.

De stikstofbepaling van Takagi had het volgende resultaat:

0,0991 gr. stof leverde bij verbranding 14,9 cM^3. N_2 (25°,762,3 mM.)
Gevonden: 17,17 % N.

Een preparaat van het zelfde semikarbazon, gestuurd door Takagi smolt bij 190°, na 3 maal uit alkohol omgekristalliseerd te zijn bij 225°, bij de analyse gaf deze verbinding de volgende uitkomsten,

4,708 m.g. stof leverde bij verbranding 11,790 m.g. CO_2, 3.88 m.g. H_2O
0.016 m.g. rest

Gevonden: 68.55 % C, 9,26 % H.

Er bleef te weinig stof over voor verdere elementair-analyses en stikstofbepaling.

Ozonisatie van machilol in petroleumaether gaf geen fraaie resultaten. 20 gr. ruw machilol werd opgelost in 200 c.M.^{3} petroleumaether en bij 0° geozoniseerd, tot de vloeistof geen broomoplossing ontkleurde. Gedurende 15 minuten werd lucht gezogen door de petroleumaether, om de overmaat ozon te verwijderen. Na toevoeging van 50 c.M.^{3} water destilleerde ik het oplosmiddel af. De destillatierest met nogmaals 50 c.M.^{3} water, werd gedurende 3 uur met een terugvloeikoeler in een oliebad op 120° verhit, teneinde de ozoniden te ontleden. Na afkoeling werd het reaktie-produkt gescheiden in een zuur en een neutraal deel, waarvan het eerste niet werd onderzocht.

Het tweede, 12,8 gram, destilleerden wij in vacuo (0,1 m.M.), wat de volgende frakties opleverde:

1.	—97°	0,7	gram
2.	97°—110°	0,1	„
3.	110°—130°	0,9	„
4.	130°—145°	3,7	„
5.	145°—165°	3,1	„
6.	165°—200°	1	„
destillatierest		2	„

De frakties 1, 2, 3 en 4 werden behandeld met een oplossing van zoutzuursemikarbazide en natriumaceaat, zonder dat een kristallijn semikarbazon verkregen werd. Het is zeer wel mogelik, dat zuiver machilol betere resultaten geeft, maar daar ik niet meer tot mijn beschikking had, heb ik deze proef met de gezuiverde alkohol niet kunnen herhalen.

Ozonisatie van machileen

Voor de bereiding van machilolchloorhydraat, maakte ik gebruik van de volgende methode. 6 gram machilol loste ik op in 200 c.M.^{3} absolute aether; deze oplossing werd gekoeld met ijs en zout en langzaam verzadigd met droog zoutzuurgas; daarna afgesloten met een $CaCl_2$ buis, een etmaal bij 0° bewaard, waarna de aether in vacuo werd afgezogen. De rest was een zeer viskeuze massa, waarin zich waterdruppels bevonden. Na enkele weken hadden zich nog geen kristallen gevormd, wat overeenkomt met het resultaat van Takagi.

Het chloorhydraat werd ontleed volgens het voorschrift van Semmler en Risse [1]), door het langzaam te verhitten met alkoholiese kali. Hieruit isoleerde ik 3,9 gr. van een koolwaterstof k.p. 142°—148° bij 17 m.M. Opgelost in 40 c.M^3. ijsazijn werd het machileen geozoniseerd, na afloop hiervan een half uur aan een terugvloeikoeler verhit, waarbij de oplossing geelbruin werd. De ijsazijn werd in vacuo afgedestilleerd en de rest gescheiden in een zuur (2,2 gr.) en een neutraal deel (1,5 gr.).

Het zure produkt oxydeerde ik bij kamertemperatuur met een broomloogoplossing, die 5,1 gr. broom, 12,5 gr. NaOH en 220 gr. water bevatte. Na 2 uur extraheerde ik het reaktieprodukt met aether en verzadigde de waterige oplossing met SO_2.

Daarna werd de vloeistof met HCl zuur gemaakt en met aether geëxtraheerd. Uit de aetheriese oplossing kon geen kristallijn zuur verkregen worden. Het neutrale deel destilleerde ik in vacuo (12 m.M.), waarbij een fraktie 180°—200° werd opgevangen (0,7 gr.). Deze behandelde ik met een

[1]) B. **45**, 3301 (1912).

semikarbazide oplossing. Na enkele dagen goot ik het reaktieprodukt uit in water, waarbij een volumineus neerslag ontstond, dat gemakkelik oploste in verschillende organiese oplosmiddelen. Het gelukte echter niet hier uit kristallen te krijgen, het produkt bleef amorf en kon dus niet gezuiverd worden. In ieder geval was het niet identiek met het semikarbazon van het diketon uit β selineen.

Machilolbenzoaat

5 gram machilol s.p. 80° werd opgelost in 26 gram droge pyridine [1]), waarna onder afsluiting van waterdamp bij -10° 6,5 gram benzoylchloride werd toegedruppeld. Nadat het mengsel 12 uur bij gewone temperatuur had gestaan, werd het nog 2 uur op een waterbad verwarmd. Na afkoeling goot ik het reaktiemengsel uit in zoutzuur en ijs en extraheerde het met aether. De aetheriese oplossing werd gewassen met soda om het benzoëzuur te verwijderen en daarna gedroogd. Na afdestilleren van het oplosmiddel werd de rest in vacuo (0,1 m.M.) gefraktionneerd.

1.	100°—145°	1	gram.
2.	145°—155°	3	„
3.	155°—170°	0,2	„
	destillatierest	0,3	„

Fraktie 1, die gedeeltelik vast was, verzeepte ik met methylalkoholiese kali. Bij het verder verwerken kreeg ik hieruit door destillatie (12 mM.) een fraktie 130°—150° (0,3 gram), welke mogelik koolwaterstof bevatte en bijna geheel vloeibaar was, en een fraktie 150°—170°

[1]) Semmler en Futung Liao B 49 794 (1916) Diss, M. Pfeifer pg. 30 Zürich 1925.

(0,4 gram), welke bestond uit onzuiver machilol s. p. 45°—65°. Het was te weinig om verder te zuiveren. Fraktie 2. werd nogmaals in vacuo (0,1 mM.) gedestilleerd, waarbij ontleding optrad; deze fraktie 140°—155° werd geanalyseerd.

0,1167 g. stof gaf bij verbranding	0,3236 g. CO_2 en	0,0621 g. H_2O.	
0,1048 g. „ „ „ „	0,2914 g. „ „	0,0577 g. „	
Gevonden:		75,65 % C	5,95 % H.
		75,88 % C	6,16 % H.
Berekend voor $C_{22}H_{30}O_2$:		80,9 % C	9,27 % H.
„ „ benzoëzuuranhydride $C_{14}H_{10}O_3$:		74,3 % C	4,46 % H.
„ „ benzoëzuur $C_7H_6O_2$:		68,8 % C	4,95 % H.

Het is duidelik, dat het benzoaat bij destillatie vrij sterk is ontleed, in de zijbuis van de destilleerkolf werden kristallen van benzoëzuur of benzoëzuuranhydride waargenomen.

Wat na de elementairanalyse was overgebleven verzeepte ik met methylalkoholiese kali. Na afdestilleren van de alkohol in vacuo, werd de rest in water opgelost en met aether geëxtraheerd. Het extrakt werd gewassen en gedroogd, het oplosmiddel afgedestilleerd en het residu in vacuo (12 mM.) gefraktionneerd. Aldus verkreeg ik een fraktie k.p. 155°—160°, die geheel vast werd. Na enkele malen uit verdunde methylalkohol omgekristalliseerd te zijn smolt het machilol bij 78°.

0,1718 gram machilol loste ik in chloroform op, in een kolfje, dat bij 15° 1,8342 gram water bevatte.

$\alpha_D = +3°,17$ in een buis van 1 dM.

$[\alpha]_D^{15°} = +33°,85$.

Het semikarbazon van het α-onverzadigd keton (s.p, 205°) bereid door Takagi, werd nog enkele malen uit methylalkohol omgekristalliseerd en geanalyseerd.

4,520 m.g. stof leverde bij verbranding 11,210 m.g. CO_2 en 3,79 m.g. H_2O
5,180 m.g. „ „ „ „ 12,920 m.g. „ „ 4,35 m.g. „
4,620 m.g. „ „ „ „ 11,550 m.g. „ „ 3,88 m.g. „
Gevonden: 67,64 % C 9,38 % H.
68,00 % C 9,40 % H.
68,19 % C 9,40 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{25}ON_3$: 68,39 % C 9,57 % H.

2,946 m.g. stof leverde bij verbranding 0,412 cM³. N_2 (22°,757 mM.)
2,540 m.g. „ „ „ „ 0,351 „ „ (23°,757 mM.)
Gevonden: 16,10 % N.
16,05 % N.
Berekend voor $C_{15}H_{25}ON_3$: 15,95 % N.

SELINEEN

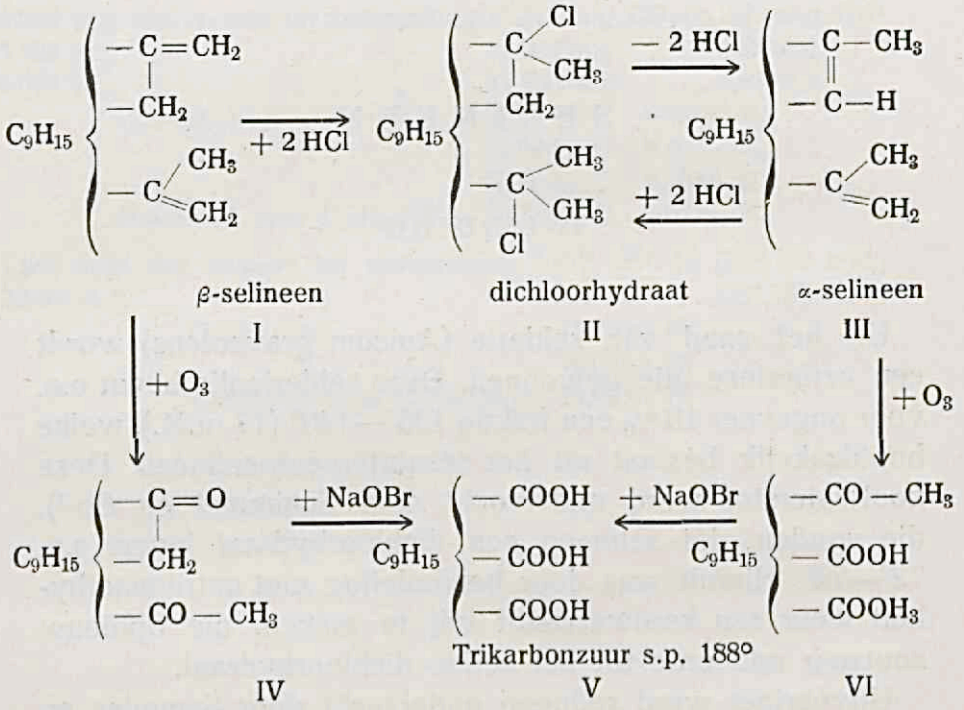
INLEIDING

Uit het zaad van selderie (Apicum graveolens) wordt een aetheriese olie gewonnen. Deze selderieolie bevat o.a. voor ongeveer 10 % een fraktie 135°—140° (17 m.M.), welke hoofdzakelik bestaat uit het sesquiterpeen-selineen. Deze koolwaterstof werd onderzocht door Schimmel en Co [1]), die vonden, dat selineen een dichloorhydraat levert s.p. 72°—74°. Hieruit was door behandeling met natriumaethylaat weer een koolwaterstof vrij te maken, die opnieuw zoutzuur addeerde tot het zelfde dichloorhydraat.

Uitvoeriger werd selineen onderzocht door Semmler en Risse [2]). Zij konstateerden, dat het natuurlike selineen en het uit het chloorhydraat geregenereerde niet identiek waren. Het eerste werd β-; het tweede α-selineen genoemd, waarbij zij opmerkten, dat het natuurlike selineen steeds met de α-vorm is verontreinigd.

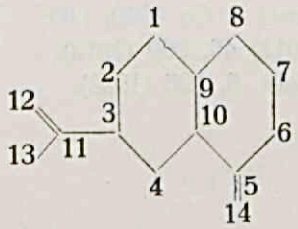
Uit hunne resultaten van de oxydatieve afbraak kan men het volgend schema opstellen [3]):

[1]) Bericht von Schimmel & Co 1910, I 95.
[2]) B **45**, 3301, 3725 (1912) **46**, 599 (1913).
[3]) Ruzicka en Stoll Helv. **5**, 926 (1922).



Semmler en Risse gaven voor selineen een formule, die nooit bevestiging heeft gevonden.

Aangezien Ruzicka [1]) en medewerkers door dehydrering van selineen met zwavel eudaline verkregen, was hierdoor voor het grootste deel de konstitutie van selineen bepaald, en werd, voor 14 van de 15 koolstofatomen van β-selineen, de volgende struktuurformule opgesteld:



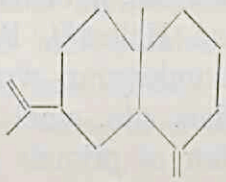
VII

[1]) Helv. **5**, 364 (1922).

Aan het aromatiese eudaline-molekule is dus geen plaats meer voor C 15, dat bij dehydrering wordt afgesplitst. Het zou dus aan de koolstofatomen 3, 9, of 10 geschakeld kunnen zijn.

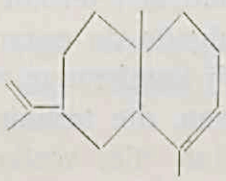
Was het aan C 3 gebonden, dan zou bij dehydrering met zwavel ook 3—5 dimethylnaftaline gevormd moeten worden, wat nooit is waargenomen. Tot dusverre is steeds gevonden, dat de terpenen en sesquiterpenen opgebouwd kunnen worden uit isopreenresten; dit is alleen mogelik wanneer het 15de koolstof-atoom aan C 9 gebonden is.

Ruzicka en Stoll [1]) kwamen dus tot de volgende struktuurformules voor de beide selinenen:



β-selineen

VIII



α-selineen

IX

Het koolstofgeraamte van deze verbindingen is in overeenstemming met dat van eudesmol en machilol.

Een experimenteel bewijs voor deze formule werd ook door Ruzicka en Stoll gevonden [2]).

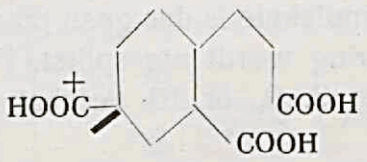
Semmler en Risse bereidden uit selineen door oxydatie een trikarbonzuur $C_{12}H_{18}O_6$ S.p. 188°, waarvoor, afhankelik van de binding [3]) van het 15de koolstofatoom aan C 3, 10 of 9 de volgende drie formules mogelik waren:

---

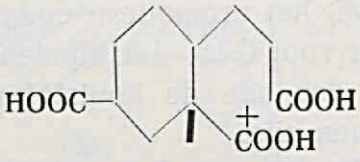
[1]) loc. cit.

[2]) Helv. **6**, 846 (1923).

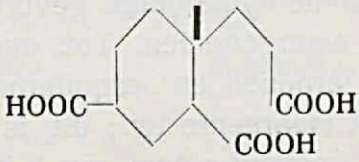
[3]) Deze binding is in de formules met een dikke streep aangegeven.



X



XI



XII

De zuren X en XI hebben beide een karboxylgroep [1]), gebonden aan een tertiair koolstofatoom, het zuur XII heeft dit niet. Volgens de ervaringen van Haller [2]), Brühl [3]) en Friedel [4]) bij kamferzuur en homokamferzuur, worden karboxyl-groepen, die tertiair gebonden zijn, veel moeiliker veresterd dan die, welke sekundair of primair gebonden zijn, terwijl de esters ook moeiliker verzeept worden.

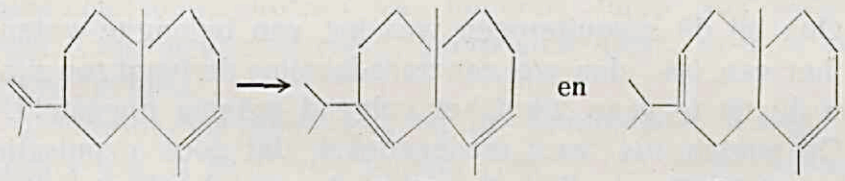
Ruzicka en Stoll vergeleken het gedrag van de kamferzure-ester, en de neutrale ester van het trikarbonzuur uit het selineen, bij verzeping met verdunde waterige KOH bij 100° gedurende 5 uur; waarbij bleek, dat de kamferzure-ester, dus met een tertiaire karboxylgroep, slechts voor de helft, de trikarbonzure ester geheel verzeept werd. Hiermede was de struktuurformule op pagina 105 geheel bewezen.

Ook onderzochten Ruzicka en Stoll [5]) de isomerisatie

---

[1]) Gemerkt +
[2]) C. r. **109,** 68, 112 (1888).
[3]) B **25,** 1796 (1892).
[4]) C.r. **113,** 825 (1891).
[5]) Helv. **6,** 849 (1923).

van β-selineen onder invloed van zwavelzuur en alkohol, waarbij een verandering van de physiese konstanten werd waargenomen. De oorzaak van deze verandering werd door hen op de volgende wijze in formules uitgedrukt:



α-selineen
XIII

δ-selineen
XIV

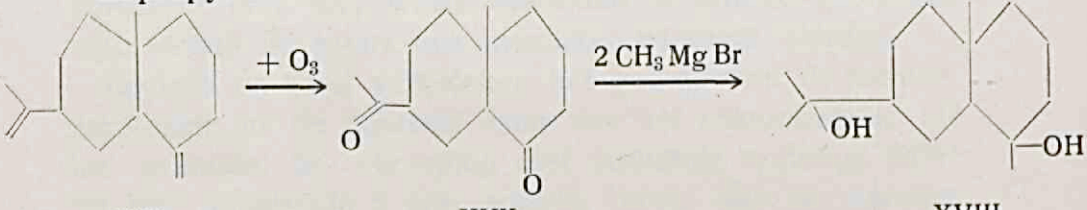
ε-selineen
XV

De vorming van selineen met gekonjugeerde dubbele bindingen leek hen niet waarschijnlik, omdat deze in dit zure milieu niet stabiel zouden zijn, terwijl dit selineen gereduceerd zou kunnen worden met natrium en amylalkohol, wat niet werd waargenomen.

Ook bij dit sesquiterpeen was het van belang te weten, of het een cis-, dan wel een transdekaline derivaat zou zijn. Om dit na te gaan werd het volgend schema opgesteld.

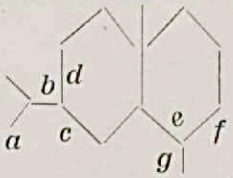
Op pagina 104 werd medegedeeld, dat door ozonisatie van het β-selineen XVI, 9 methyl- 3 acetyl- 5 keto-dekaline XVII werd verkregen. Deze verbinding is dus een trans α-dekalon. Zoals eerder reeds naar voren gebracht is, zijn de cis- α-dekalonen niet stabiel, maar vormen ze gemakkelik trans α-dekalonen.

Laat men deze verbinding XVII inwerken op twee molen methylmagnesiumbromide, dan ontstaat het 5-9-dimethyl-3-isopropyl-dekaline-5-12-diol XVIII.



XVI XVII XVIII

Wordt van deze verbinding met mierenzuur water afgesplitst, dan zal een koolwaterstof $C_{15}H_{24}$ gevormd worden, waarin de twee dubbele bindingen de in formule XIX aangegeven plaatsen kunnen bezetten:



XIX

groep a, b, c, d, in alle kombinaties met groep e, f en g.

Het is niet zeer waarschijnlik, dat onder invloed van gekoncentreerd mierenzuur bij 100° extra-cykliese of semicykliese verbindingen stabiel zouden zijn. Altijd wordt waargenomen, dat een terpeen of sesquiterpeen met zulke bindingen onder invloed van minerale zuren isomeriseert, maar ook gekoncentreerd mierenzuur heeft in deze een grote invloed.

Daardoor vervallen dus al die kombinaties waarin de plaatsen a, b en g voorkomen. Ook is het zeer onwaarschijnlik, dat op de plaats e een dubbele binding zou komen. Het koolstofatoom 10, dat in beide ringen geschakeld is, zou dan met twee valenties aan een zelfde koolstofatoom gebonden zijn. In de reeksen van kamfer[1]) en pineen zijn dergelike konfiguraties niet stabiel, Ruzicka en Stoll[2]) nemen dan ook aan, dat deze verbindingen in de reeks van gehydreerde naftalinederivaten niet bestendig zullen zijn.

Er blijven dus nog over de kombinaties d, f en c, f, welke overeenkomen met δ- en ε-selineen. Echter zal de koolwaterstof, die op de bovenbeschreven manier is verkregen, een trans-verbinding zijn, terwijl het waarschijnlik is, dat natuurlik selineen de cis-vorm heeft. Dit is bij eudesmol zeer duidelik gebleken en er is geen reden om aan te nemen, dat natuurlik selineen een gehydreerde naftalinering zou hebben met de trans-vorm.

Op grond van deze beschouwingen zou men bij het partieel syntheties selineen een lagere dichtheid en brekingsindex verwachten, dan bij het natuurlike. Ook het tetrahydro-selineen zou in hetzelfde opzicht af moeten wijken van het gehydreerde selineen. Dit is echter niet gevonden.

[1]) Ruzicka en Trebbler, Helv. **4**, 567 (1921).
[2]) Helv. **6**, 851. (1923).

Het synthetiese selineen had een abnormaal hoge dichtheid, brekingsindex en molekulaire refraktie. De gehydreerde verbinding had nagenoeg de zelfde konstanten als de gehydreerde natuurlike produkten.

Hieronder volgt een lijst van de konstanten omgerekend op 20°. Voor de refraktie werd als modulus 0,00045, voor de dichtheid 0,0008 gebruikt.

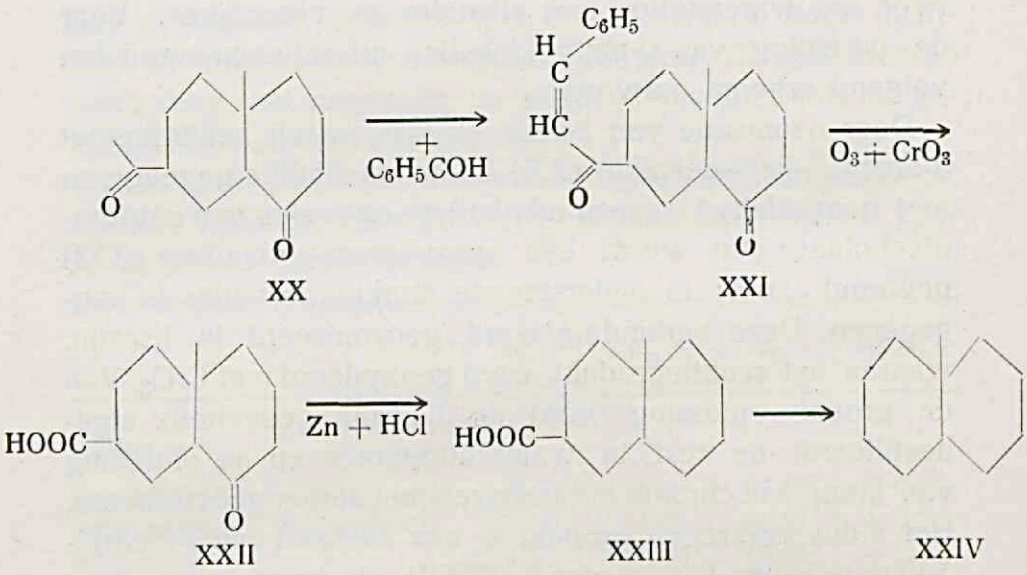
	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
Selineen				
natuurlik [1]	0,9140	1,5042	66,17	+ 0,03
geïsomeriseerd [1] met H_2SO_4	0,9186	1,5140	66,92	+ 0,78
natuurlik [2]	0,9107	1,50311	66,29	+ 0,15
α uit chloorhydraat [2]	0,9190	1,50920	66,36	+ 0,22
natuurlik	0,9126	1,5030	66,14	
geïsomeriseerd met mierenzuur	0,9138	1,5126	67,16	+ 1,02
syntheties	0,9180	1,5205	67,60	+ 1,54
Tetrahydro selineen				
door reduktie van α [2]	0,8889	1,48375	66,99	+ 0,85
door reduktie van β	0,8910	1,4823	66,66	+ 0,52
met mierenzuur behandeld, daarna gehydreerd	0,8903	1,4830	66,79	+ 0,65
syntheties, daarna gehydreerd	0,8972	1,4869	66,73	+0,59

Bij eudesmol is de synthese beschreven van trans 9-methyldekaline. Deze verbinding zou door afbraak ook uit selineen te verkrijgen zijn en het was van belang deze

[1] Ruzicka en Stoll, loc. cit.
[2] Semmler, loc. cit.

twee koolwaterstoffen met elkander te vergelijken. Voor de bereiding van 9-methyldekaline uit selineen werd het volgend schema ontworpen.

Door ozonisatie van β-selineen kregen wij het 9-methyl 3-acetyl-5-keto-dekaline (XX). Laat men dit diketon reageren met benzaldehyd en een alkoholiese oplossing van natrium-alkoholaat, dan wordt een benzylideen-verbinding (XXI) gevormd, zoals in onderstaande struktuurformules is aangegeven. Deze verbinding werd geozoniseerd in ijsazijn, waarna het reaktieprodukt werd geoxydeerd met CrO_3. Van de groene oplossing werd de ijs-azijn gedeeltelik afgedestilleerd, de rest in water uitgegoten en na ontleding van komplexe chroomverbindingen met aether geëxtraheerd. Het aldus verkregen produkt is een mengsel van 9-methyl-5-keto-dekaline-karbonzuur-3, (XXII) en benzoëzuur. Van de zuren werden de zilverzouten bereid, welke werden omgezet in de aethylester. Deze ester reduceerde ik volgens Clemmensen tot 9-methyldekaline-karbonzuur-3 (XXIII), met de bedoeling hiervan, door middel van een destillatie met natronkalk, koolzuur af te splitsen, zodat 9-methyl dekaline (XXIV) dan bereid was. Gebrek aan stof en tijd was de oorzaak, dat deze laatste stap niet gedaan kon worden, zodat de afbraak van selineen tot 9-methyl dekaline, niet tot het eind gebracht werd.



Wanneer we de resultaten van dit onderzoek samen vatten, kunnen we konstateren, dat de oxydatieve afbraak van β-selineen tot 9-methyl-3-acetyl-5-keto-dekaline, en hiervan uitgaande de synthese van een selineen, niet het verwachte resultaat, n.l. de vorming van een trans-koolwaterstof, heeft opgeleverd. Wanneer onze veronderstelling juist is, dat het synthetiese produkt geen gekonjugeerde dubbele binding kan bevatten, kan men de hoge dichtheid, refraktie en molekulair-refraktie niet verklaren. De nagenoeg gelijke waarden van deze grootheden der gehydreerde produkten, doen enerzijds deze veronderstelling wankelen, anderzijds toont dit feit duidelik aan, dat de tegenstelling cis-trans voor de natuurlike en synthetiese koolwaterstof hier niet is gevonden. Wanneer het diketon XX, naar analogie van de waarnemingen van Hückel bij α-dekalon, een trans-verbinding was, dan zou ook het synthetiese selineen deze vorm hebben, wat blijkens de konstanten, echter niet zo is.

Daarom zijn er twee mogelikheden; het cis-diketon XX, hoewel een gesubstitueerd α-dekalon, is stabiel en gaat dus niet over in de trans-verbinding; of het gevormde trans-selineen isomeriseert bij de bereiding tot het cis-derivaat. Over de stereo-isomerie van de zij-ketens van selineen, eudesmol en machileen is nog niet veel te zeggen. Waarschijnlik zijn alle cis-dekaline derivaten, waarbij opgemerkt kan worden, dat de methyl-groepen en de isopropyl-groep ook cis en trans ten opzichte van elkaar kunnen staan, wat in de konstanten van de gehydreerde verbindingen zou zijn terug te vinden. Hierbij komt nog, dat de twee dubbele bindingen op verschillende plaatsen in het molekule geschakeld kunnen worden. Uit deze overwegingen volgt, dat voor koolwaterstoffen $C_{15}H_{24}$, met het koolstofgeraamte van selineen, zeer veel verschillende konfiguraties mogelik zijn, ook al blijven zij beperkt tot cis-dekaline derivaten.

Bereiding van β-selineen

3 K.G. selderieolie (Schimmel) werden uit een „Ladenburg" kolf in vacuo (12 mM.) gedestillleerd, wat de volgende frakties opleverde:

1.	64°—70°	1522	gram
2.	70°—110°	453	„
3.	110°—145°	391	„
4.	145°—180°	208	„
	destillatierest	415	„

Frakties 2 en 3 werden samen nog eens gefraktionneerd (14 mM,) met behulp van een destilleeropzet volgens Widmer.

a.	—70°	26	gram
b.	70°—120°	356	„
c.	120°—138°	322	„
d.	138°—145°	101	„
	destillatierest	37	„

Fraktie c verhitte ik enkele uren met natrium, bij destillatie isoleerde ik een fraktie 126°—132° (13 mM.), die voor dit onderzoek gebruikt werd (258 gram).

$$d_4^{15} = 0{,}9176$$

$$n_D^{13{,}5} = 1{,}5059 \quad M_D = 66{,}03$$

M_D berekend voor $C_{15}H_{24}|\overline{2} = 66{,}14$

$$[\alpha]_D = +32°\ 18'.$$

9-methyl-3-acetyl-5-keto-dekaline

Selineen werd geozoniseerd [1]) in porties van 10 gram,

[1]) Semmler en Risse, **45**, 3725 (1912)

opgelost in 80 c.M³. ijsazijn. Wanneer het reaktieprodukt geen broomoplossing meer ontkleurde, werd nog 25 c.M³. ijsazijn toegevoegd en gedurende een half uur aan een terugvloeikoeler verhit. Daarna destilleerde ik in vacuo de ijsazijn af, waarbij de temperatuur zo laag mogelik gehouden werd, en goot het residu in water. Dit mengsel werd gescheiden in een zuur en neutraal deel, waarvan het laatste verder werd verwerkt.

Uit de ozonisatieprodukten werd 4 gram neutraal produkt geisoleerd; dit destilleerde ik in vacuo (0.2 m.M.).

1.	110°—131°	1	gram.
2.	131°—141°	1,7	„
3.	141°—180°	0,7	„
destillatierest		0,6	„

Behandeld met een alkoholiese oplossing van zoutzuursemikarbazide en natriumacetaat, leverde fraktie 2 dadelik, frakties 1 en 3 na enige tijd, een semikarbazon.

De neutrale oxydatieprodukten werden gezamelik gefraktionneerd (0.2 m.M.).

fraktie	1.	108°—126°	25,3	gram.
„	2.	126°—146°	96,7	„
„	3.	146°—180°	37,6	„

Fraktie 2 werd nogmaals in vacuo (0.1 m.M.) gedestilleerd

fraktie	1.	115°—120°	12	gram
„	2.	120°—125°	17,2	„
„	3.	125°—130°	42	„
„	4.	130°—140°	10	„

Fractie 3

$d_4^{12,5}$ 1,1794 $n_D^{13,5} = 1,4989$ $[\alpha]_D^{13°} = +1°,27.$

Elementairanalyse:

0,1051 g. stof leverde bij verbranding 0,2825 g. CO_2 en 0,0891 g. H_2O
0,1397 g. „ „ „ „ 0,3739 g. „ „ 0,1190 g. „

Gevonden: 73,30 % C 9,49 % H.
73,0 % C 9,53 % H.

Berekend voor $C_{13}H_{20}O_2$; 75,0 % C 9,68 % H.

Hieruit blijkt wel, dat het diketon lang niet zuiver is. Voor de verdere reiniging delen Semmler en Risse [1]) mede, dat oxydatie met $KMnO_4$ in aceton niet het gewenste resultaat geeft. Door ons werd getracht dit doel te bereiken, door het ruwe diketon met een 2 % waterige $KMnO_4$ oplossing onder intensief roeren te oxyderen.

5 Gram diketon suspendeerde ik in 50 cM^3. water, dat met een weinig KOH alkalies was gemaakt.

Hier werd (bij 0°) een 2 % $KMnO_4$ oplossing langzaam bijgedruppeld, tot de paarse kleur een minuut bleef. Er was 135 cM^3 voor nodig. Het reaktiemengsel werd afgefiltreerd en gescheiden in een zuur- (3,7 gram) en neutraal deel (1,1 gram).

Het gezuiverde diketon werd in vacuo gedestilleerd en de fraktie 115°—124° (0,1 mM.) geanalyseerd.

0,1347 g. stof leverde bij verbranding 0,3689 g. CO_2 en 0,1190 g. H_2O
0,1155 g. „ „ „ „ 0,3175 g. „ „ 0,1017 g. H_2O

Gevonden: 74,91 % C 9,88 % H.
75,01 % C 9,85 % H.

Berekend voor $C_{13}H_{20}O_2$: 75,0 % C 9,68 % H.

Wel was het diketon op deze manier zuiver te krijgen, echter werd dan zoveel stof verloren, dat van deze methode werd afgezien.

Aangezien het diketon gemakkelik een disemikarbazon

---

[1]) B. **45**, 3727 (1912).

vormt, werd 36 gram van de fraktie 125°—130°, opgelost in 150 cM^3. karbonylvrije aethylalkohol. Hierbij werd 240 cM^3. van een semikarbazide oplossing gevoegd, die per cM^3. 0,25 gram semikarbazide-chloorhydraat en 0,32 gram natriumacetaat bevatte.

Na tien minuten ontstond een neerslag van semikarbazonen. Dit werd enkele malen omgekristalliseerd uit alkohol, totdat het smeltpunt 222° was. De fraktie 120°—125° werd ook met semikarbazide-oplossing behandeld.

Het gezuiverde semikarbazon werd geanalyseerd:

3,47 m.g. stof leverde bij verbranding 0,790 $cM.^3$ N_2 (19°,747 mM.).
2,78 „ „ „ „ „ 0,599 $cM.^3$ „ (14°,759 mM.).

Gevonden: 26,21 % N.
25,81 % N.

Berekend voor $C_{15}H_{26}O_2N_6$: 26,09 % N.

20 gram disemikarbazon s.p. 226° werd met 48,3 gram oxaalzuur in 320 cM^3. water een uur aan een terugvloeikoeler gekookt. Na afkoeling extraheerde ik met aether, waste het extrakt met sodaoplossing, daarna met water en droogde het met natriumsulfaat. Na afdestilleren van de aether bleef een rest, 11,7 gram die in vacuo (0,18 mM.) gefraktionneerd werd.

1. 118°—122° 0,6 gram
2. 122°—126° 11 „

Van fraktie 2 werden de konstanten bepaald:

$d_4^{23,5}$ 1,0543
$n_D^{26,5}$ 1,4974

M_D gevonden: 57,97
M_D berekend voor $C_{13}H_{20}O_2$: 57,85

Elementairanalyse:

0,1195 g. stof leverde bij verbranding 0,3292 g. CO_2 en 0,1028 g. H_2O
Gevonden: 75,16 % C 9,62 % H.
Berekend voor $C_{13}H_{20}O_2$: 75,0 % C 9,6 % H.

5-9-Dimethyl-3-iso-propyl-dekaline-5-1-diol

5,7 Gram methyljodide (3 molen) werd langzaam gevoegd bij een afgekoeld mengsel van 1 gram magnesium en 15 c.M³. droge aether. Toen het magnesium geheel was opgelost, koelde ik het reaktieprodukt in ijs en zout, en mengde druppelsgewijs een oplossing van 2,8 gram diketon (één mol), in 15 c.M³. droge aether. In de kolf ontstond een taai wit neerslag.

Het reaktieprodukt bleef 24 uur staan, waarna de kolf aan een terugvloeikoeler 5 uur op een waterbad werd verhit. Na afkoeling werd ijs in de kolf gedaan, het mengsel met HCl. zuur gemaakt en met aether geëxtraheerd. De aetheriese oplossing waste ik met water en droogde ik met natriumsulfaat. Nadat de aether was afgedestilleerd, bleef er een residu (3,1 gram) achter, dat niet werd gezuiverd of geanalyseerd.

Syntheties selineen

Het ruwe produkt werd overgoten met de dubbele hoeveelheid 90 % mierenzuur en dit mengsel werd een uur verhit aan een terugvloeikoeler op een waterbad. Na afkoeling goot ik het reaktieprodukt uit in water en extraheerde met aether. De aetheriese oplossing waste ik met soda en met water, en droogde ik met natriumsulfaat.

Nadat het oplosmiddel verwijderd was, destilleerde ik de rest in vacuo (0,2 mM.)

fraktie	1.	70°—80°	0,7 gram
„	2.	80°—90°	2,2 „
destillatierest			0,4 „

Het destillaat kleurde zich in de lucht bruin.

Aangezien het niet zeker was, dat de methylering kwantitatief verlopen was, werd het destillaat gevoegd bij een aetheriese oplossing van methylmagnesiumbromide (3,8 gram methyljodide, 0,6 gram Mg.). Deze keer ontstond maar weinig neerslag in het kolfje. Het reaktiemengsel werd op de zelfde manier verwerkt als de eerste maal, rest 2,3 gram. Deze verhitte ik weer met mierenzuur van 90 %; door destillatie van het gevormde produkt isoleerde ik een fraktie 127°—131° 1,9 gram.

Dit destillaat, dat zwak geel gekleurd was, verhitte ik enkele uren met natrium, waarna de koolwaterstof van het metaal en het gevormde kondensatieprodukt werd afgedestilleerd.

Aldus werd een selineen verkregen $kp._{13}$ 128°—131° (1,5 gram) dat blijkens de analyse zuiver was.

0,1039 g. stof leverde bij verbranding 0,3355 g. CO_2 en 0,1101 .g. H_2O
0,0942 g. „ „ „ „ 0,3046 g. „ „ 0,0999 .g. „

Gevonden: 88,10 % C 11,86 % H.
88,22 % C 11,87 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{24}$: 88,23 % C 11,77 % H.

d_4^{22} 0,9164

$n_D^{21,2}$ 1,5201 $M_D = 67,69$

M_D berekend voor $C_{15}H_{24} = 66,14$

Omdat deze waarden abnormaal hoog waren, verhitte ik de koolwaterstof nog eens 20 uur met kalium op 180°. Nadat het

selineen weer was afgedestilleerd werden de volgende konstanten gevonden:

$$d_4^{21} \quad 0{,}9172$$
$$n_{He}^{18{,}9} \quad 1{,}5200,$$

waaruit blijkt dat de koolwaterstof voor deze bewerking al zuiver was.

Om de invloed na te gaan, die de konstanten van selineen ondergaan, door de inwerking van mierenzuur, verhitte ik 2 maal over natrium gedestilleerde koolwaterstof, met het dubbele volume mierenzuur op 100°, gedurende 2 uur. Hierna werd uit het reaktiemengsel de koolwaterstof geïsoleerd, die de volgende konstanten had:

$$d_4^{23} \; 0{,}9114 \qquad n_D^{21} \; 1{,}5130$$

Tetrahydroselineen

Teneinde de verschillende selinenen nader te kunnen vergelijken, hydreerde ik:

a. natuurlik selineen;

b. natuurlik selineen, dat met mierenzuur behandeld was

c. syntheties selineen.

De hydrering voerde ik uit in ijsazijnoplossing met platinaoxyde als katalysator.

a) 2,5 gram selineen in 10 c.M³. ijsazijn + *0.1* gram platinaoxyde absorbeerde snel 595 c.M³. waterstof.

Theoreties was nodig 550 c.M³.

De uit het reaktieprodukt geïsoleerde koolwaterstof gaf geen verkleuring met tetranitromethaan.

b) 2,6 gram selineen in 10 c.M³. ijsazijn + *0.1* gram platinaoxyde absorbeerde snel 580 c.M³. waterstof.

Theoreties was nodig 572 c.M^3.

De uit het reaktieprodukt geïsoleerde koolwaterstof gaf een zeer zwakke verkleuring met tetranitromethaan.

c) 0.6 gram selineen in 10 c.M^3. + *0.1* gram platinaoxyde absorbeerde snel 190 c.M^3. waterstof.

Theoreties was nodig 134 c.M^3.

De uit het reaktieprodukt geïsoleerde koolwaterstof gaf geen verkleuring met tetranitromethaan.

De drie tetrahydro-selinenen hadden de volgende konstanten:

a. $d_4^{18,5}$ 0,8922 n_D^{20} 1,4823
b. $d_4^{18,5}$ 0,8915 n_D^{20} 1,4830
c. d_4^{22} 0,8956 n_D^{21} 1,4873

9-Methyl-5-keto-dekaline-karbonzuur-3

Voor de bereiding van deze verbinding werd als uitgangsstof gebruikt het 9-methyl-3-acetyl-5-keto-dekaline. 3.5 gram van deze stof, benevens 2,4 gram benzaldehyd [1]), voegde ik bij een oplossing van 0,8 gram natrium in 12 c.M^3. absolute aethylalkohol. Na korte tijd werd de inhoud van de kolf vast. Na 2 maal 24 uur verwerkte ik de kolfinhoud als volgt: het reaktieprodukt werd met water en petroleumaether in een scheitrechter geschud; het grootste deel van de vaste stof loste niet op, het onomgezette diketon (ongeveer 0.2 gr.) wel. Het neerslag werd afgefiltreerd en gewassen met koude alkohol, daarna omgekristalliseerd uit kokende alkohol, s.p. 170°.

De gevormde benzylideenverbinding is onoplosbaar in

[1]) Helv. 9, 1015 (1926).

water en petroleumaether, slecht oplosbaar in aether en alkohol, zeer goed oplosbaar in benzol en aceton.

Elementairanalyse:

0,1015 g. stof leverde bij verbranding 0,3005 g. CO_2 en 0,0759 g. H_2O
Gevonden: 80,78 % C 8,37 % H.
Berekend voor $C_{20}H_{24}O_2$: 81,0 % C 8,16 % H.

Hieruit blijkt dus, dat niet het hydraat $C_{20}H_{26}O_3$ gevormd werd, elementairanalyse had dan tot resultaat moeten hebben

C 76,4 % H 8,3 %.

Toen de bereiding van de benzylideenverbinding in het groot herhaald werd, ontstond ook voor een klein gedeelte het hydraat, zodat het nodig was het reaktieprodukt gedurende een uur met kaliumbisulfaat op 200° te verwarmen. Door de bruine massa met benzol te extraheren werd de benzylideen verbinding geïsoleerd. Het in vacuo gedroogde produkt (10 gram,) loste ik op in 100 c.M³. ijsazijn. Deze oplossing werd geozoniseerd (11 uur). Nadat het kleurloze reaktie mengsel 24 uur bij kamertemperatuur was blijven staan, werd 2,5 gram CrO_3 in ongeveer 4 c.M³. water onder afkoeling toegevoegd. In verloop van enkele uren verwarmde ik de oplossing korte tijd op 50°—60°, de kleur werd nu zuiver groen. Daarna herhaalde ik deze bewerking, de kleur van het reaktiemengsel bleef ook na 4 uren nog een weinig bruin. Daarom reduceerde ik het teveel aan CrO_3 met methylalkohol.

De ijsazijn destilleerde ik in vacuo bij lage temperatuur af, en het residu goot ik uit in water. Er ontstond een dik neerslag, dat bestond uit een mengsel van organiese zuren, en komplexe chroomverbindingen. De vloeistof goot ik van 't neerslag af, het laatste werd verwarmd met 15% KOH op een waterbad, zolang tot een homogene oplossing

was verkregen. Daarna werd het mengsel met HCl sterk zuur gemaakt, het neerslag werd afgefiltreerd en het filtraat kontinu met aether geëxtraheerd. Het aetheries extrakt en het neerslag werden gezamelik ingedampt en opgelost in KOH (1. Normaal), tot de vloeistof duidelik alkalies reageerde op phenolphtaleïne. Hierbij werd onder roeren een zilvernitraatoplossing gegoten (10 % overmaat), het neergeslagen zilverzout afgefiltreerd en bij 40° in vacuo gedroogd. [1])

Dit zout werd met een overmaat aethyljodide in droge aether veresterd, en het reaktieprodukt, nadat de nog aanwezige zuren en zure esters verwijderd waren, in vacuo gedestilleerd.

fraktie 1. 90°—91° (12 mM.)
„ 2. 80°—140° (0,2 „)
„ 3. 140°—160° (0,2 „)

Fraktie 1 bestond uit benzoëzure aethylester, fraktie 2 was hiermede nog verontreinigd. Fraktie 3 destilleerde ik nogmaals in vacuo (0,25 mM.) waarbij een fraktie 153°—155° werd opgevangen.

Hiervan werden de konstanten bepaald:

$d_4^{17,5}$ 1,0741 $n_D^{16,5}$ 1.4856

M_D gevonden 63,57
M_D berekend voor $C_{14}H_{22}O_3$: 64.11 $[\alpha]_D^{17,5} = +14°,77'$.

Mikroelementairanalyse:

4,800 m.g. stof leverde bij verbranding 12,170 m.g. CO_2 en 3,95 m.g. H_2O.
4,632 m.g. „ „ „ „ 11,755 m.g. „ „ 3,85 m.g. „

Gevonden: 69,16 % C 9.21 % H.
69,21 % C 9,31 % H.
Berekend voor $C_{14}H_{22}O_3$: 70,54 % C 9,31 % H.

[1] Een gedeelte hiervan werd bereid door Mr. J. C. Bardhan D. Sc.

GEDEELTELIKE SYNTHESE VAN β-THUJON

INLEIDING

Het thujon, een keton met de samenstelling $C_{10}H_{16}O$, is reeds lang in de chemiese litteratuur onder verschillende namen bekend. Afgezien van enkele onderzoekers [1]), die reeds vóór 1878 met thujon houdende oliën experimenteerden, zonder evenwel dit keton te isoleren, is de eerste mededeling deze stof betreffende van Bruillants [2]). Uit „Rainfarn" olie (Tanecetum vulgare L) werd door middel van de bisulfiet verbinding een produkt geisoleerd, wat Bruillants tanaceton doopte. Hij stelde de formule vast op $C_{10}H_{16}O$.

Aangezien deze stof een zilverspiegel gaf met een ammoniakale zilveroxyd oplossing, rangschikte hij tanaceton onder de aldehyden.

Wallach [3]) vond in 1892 in thuja olie (Thuja occidentalis) een onbekend keton, wat hij thujon noemde. Hij bereidde verschillende derivaten, oxydeerde het keton tot de α- en β-thujaketozuren. Wallach slaagde er echter nog niet in, een struktuur formule op te stellen.

Semmler [4]) publiceerde in hetzelfde jaar over een keton

---

1) Zie Semmler: „Die Ätherischen Öle", III pag. 579.
Wallach: „Terpene und Campher", pag. 498.

2) B. **11**, 449 (1878).

3) A. **272**, 99.

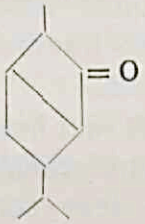
4) B. **25**, 3343.

uit „Rainfarn" olie, wat hij tanaceton noemde en wat rechts draaide n.l. $[\alpha]_D = + 21°,1$ terwijl kookpunt en soortelik gewicht gelijk waren aan die van het thujon.

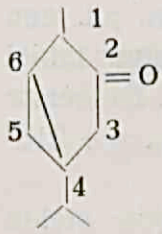
In de litteratuur betreffende het thujon bleef lang verwarring bestaan. Het rechts draaiende uit Rainfarn olie werd tanaceton genoemd, het links draaiende uit thuja olie, thujon.

Daar echter tanaceton zoowel als thujon bij oxydatie de zelfde ketozuren en dikarbonzuren geven kwam Semmler [1]) tot de konklusie dat thujon en tanaceton stereoisomeren zijn.

Mede op grond van deze overwegingen kende hij aan tanaceton de volgende formule toe:



Deze formule werd in 1900 door Semmler [2]) weer verworpen, vooral omdat de konstitutie van het isothujon beter bekend was en omdat daaruit bleek dat het koolstofatoom 4, deel moest uitmaken van twee koolstofringen.



Semmler stelde daarom de volgende formule op, waarbij Wallach [3]), zich aansloot. Een belangrijke steun voor deze formule was ook de vorming van het benzal-thujon.

Het al of niet identiek zijn van thujon en tanaceton liet Semmler in deze publikatie buiten beschouwing.

---

[1]) B. **27**, 895 (1894).
[2]) B. **33**, (1900) 275.
[3]) A. **323**, 333

Deze vraag werd uitvoerig behandeld door Wallach [1]).

Hij kwam tot de konklusie dat er in ieder geval 2, misschien 3 stereoisomere thujonen bestaan, die als α, β en γ thujon worden onderscheiden.

α thujon is links draaiend $[\alpha]_D = -10{,}23°$, β thujon is rechtsdraaiend $[\alpha]_D = +76{,}16°$.

De rotaties van deze isomeren zijn dus niet gelijk en tegengesteld, wat, aangezien thujon drie asymmetriese koolstofatomen heeft n.l. C 1, C 4 en C 6, ook niet nodig is.

Het γ thujon is waarschijnlik een mengsel van α en β thujon. Verder bleek dat onder invloed van alkoholiese kali de α en β vorm hunne draaiïng veranderen. Deze overgang heeft ook plaats, hoewel zéér laagzaam, zonder toevoeging van chemikaliën.

Het β thujon is identiek met het tanaceton van Semmler.

De α en β vorm zijn te scheiden via hunne semikarbazonen, echter leverde deze scheiding Wallach [2]) vele moeilikheden op; want van α thujon bestaan twee semikarbazonen n.l. een gekristalliseerde vorm s.p. 186°—188°, $[\alpha]_D = +59{,}5°$ (in methylalkoholiese oplossing) en een amorfe vorm met dezelfde rotatie. Deze verbinding smelt bij ongeveer 110°.

Het β thujon vormt ook twee semikarbazonen, n.l. een hexagonale modifikatie, welke bij kamertemperatuur labiel is en langzaam overgaat in de rhombiese vorm. De eerste smelt bij 174°—175°, de tweede bij 170°—172° $[\alpha]_D = +218°$ (in methylalkoholiese oplossing).

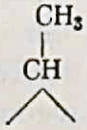
Op grond van de eigenschappen van thujon stelde

---

[1]) A. 336, 247.

[2]) Wallach, loc. cit.

Semmler [1]) vier voorwaarden, aan welke een formule voor thujon moest voldoen;

1. de thujonen zijn chemies identiek, dus zijn stereoisomeren;
2. het Thujon is een bicyklies keton, terwijl de keto groep in een ring geschakeld is;
3. de ketogroep werd geflankeerd door de groepen  en $-CH_2-$;
4. het tanacetondikarbonzuur moet een gesubstitueerd barnsteenzuur of glutaarzuur zijn, daar het zo gemakkelik een anhydride vormt.

Aan deze voorwaarden voldoet de door Semmler opgestelde formule, zodat deze zeer waarschijnlik is te noemen. Echter wordt die formule niet door gedeeltelike synthese bevestigd. Deze bevestiging te geven is het doel van dit onderzoek.

---

[1]) Semmler, „Die Ätherischen Öle".

Om door middel van synthese tot een inzicht in de struktuur van thujon te geraken, werd getracht uit een thujon derivaat, waarin de driering nog aanwezig was, het keton weder op te bouwen. Want van het thujon zelf, noch een van de afbraakprodukten, waarin de driering niet is aangetast, is een algehele synthese tot dusverre niet mogelik gebleken.

Ruzicka [1]) gaf bij de struktuurbepaling van pineen hiervoor de methode aan. Op grond van de ervaringen hierbij opgedaan werd voor de gedeeltelike synthese van thujon de volgende weg gevolgd. Voorzichtige oxydatie van thujon met kaliumpermanganaat levert het α thujaketozuur II [2]). De aethylester van dit zuur geeft met chloorazijnester en natriumaethylaat volgens de methode van Darzens [3]) en Claisen [4]) de glycide-dikarbonzure-ester IV. Hieruit was door verzeping het vrije zuur te bereiden. In de regel geschiedt deze verzeping met een alkoholiese oplossing van natriumaethylaat, wat in dit geval slechts voerde tot niet te identificeren harsen.

Ten slotte bleek, dat de glycideester goed te verzepen was met een verdunde oplossing van kaliumhydroxyde in water.

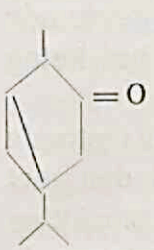
Het glycidezuur werd niet gezuiverd maar als een bruin gekleurde, half vaste massa verder verwerkt. Het zuur is

---

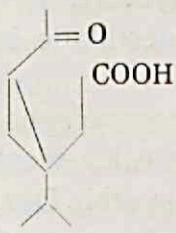
1) Helv. **3**, 752 (1920); Helv. **4**, 669.
2) Wallach A. **272**, 113; Semmler B. **25**,3347. Zie formules op pag. 6.
3) C. R. **139**, 1214 (1904).
4) B. **38**, 693 (1905), zie ook Neustädter M. **27**, 888 (1906).

vrij bestendig en splitst eerst bij 140°—150° koolzuur af, om dan over te gaan in het aldehydzuur VI, wat door destillatie gezuiverd werd en een semikarbazon gaf.

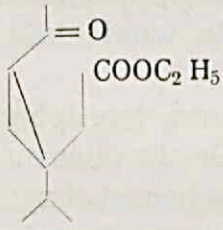
Voorzichtige oxydatie van het aldehydzuur met een verdunde kaliumpermanganaat-oplossing leverde het dikarbonzuur VII, wat men homo-thujonzuur kan noemen, waarvan het zilverzout met aethyljodide werd omgezet tot de dikarbonzureester VIII, n.l. de homo-thujonzurediaethylester.



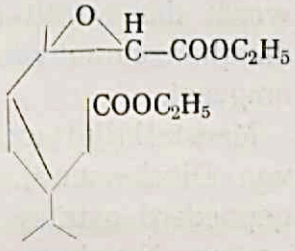
I



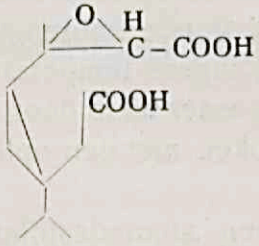
II



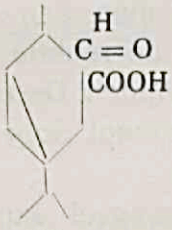
III



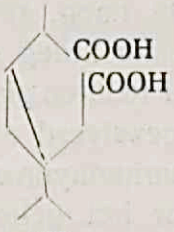
IV



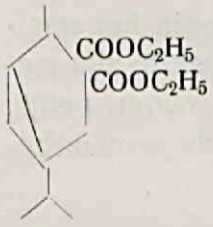
V



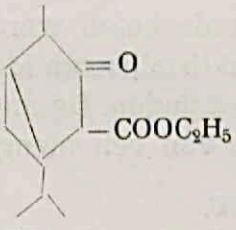
VI



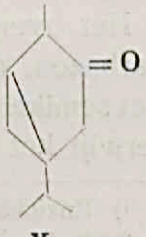
VII



VIII



IX



X

Het cykliseren van dergelike esters geeft dikwijls moeilik-

heden. Bij de synthese van pinocamphon uit het homopinokamferzuur [1]) werd op drie manieren getracht de ring te sluiten. De destillatie van het loodzout gaf geen pinocamphon, aangezien de reaktietemperatuur zo hoog ligt, dat de vierring dan niet meer stabiel is [2]). Hetzelfde was bij het dikarbonzuur VII te verwachten, zoodat deze destillatie niet uitgevoerd werd.

Een tweede methode is die van Blanc [3]). Het dikarbonzuur wordt dan verhit met azijnzuuranhydride, het gevormde dikarbonzuuranhydride wordt door destillatie in het keton omgezet.

Meestal krijgt men een betere opbrengst volgens de methode van Dieckmann [4]). De dikarbonzure ester wordt dan met gepoederd natrium in benzol of xylol verhit. Deze omzetting verliep het best bij de homokamferzure-aethylester in xylol bij ongeveer 130°. Voor thujon bleek deze temperatuur te hoog, terwijl men een vrij goede opbrengst aan keto-ester kreeg door de reaktie bij lagere temperatuur in benzol te laten plaats vinden. De keto-ester werd door destillatie gezuiverd en verzeept door koken met een oplossing van bariumhydroxyde.

Door het gehele mengsel aan een stoomdestillatie te onderwerpen was het gevormde keton van harsen en onomgezette keto-ester te scheiden.

Het overgedestilleerde keton werd omgezet in het semikarbazon, dat na omkristalliseren identiek bleek te zijn met het semikarbazon van β thujon. De smeltpunten waren gelijk, terwijl het smeltpunt van een mengsel van de semikarba-

---

1) Ruzicka Helv. **4**, 666.
2) B. **25**, 3520 (1892); B. **44**, 3208 (1911); C. **1921**, III 106.
3) C. R. **144**, 1356; C. **1907**, II 685.
4) B. **27**, 102 (1894); A. **317**, 27 (1901).

zonen van syntheties- en natuurlik β thujon geen verlaging vertoonde. Tevens was de draaiing van het synthetiese β thujonsemikarbazon gelijk aan die van het natuurlike. Van natuurlik β thujon werd ook een para nitrophenylhydrazon s.p. 148°—150° bereid en een 2—4 dinitrophenylhydrazon, s.p. 114°—115°.

Uit het synthetiese semikarbazon werd het thujon met phtaalzuur [1]) geregenereerd en weer omgezet in het para nitrophenylhydrazon, wat het gelijke smeltpunt en mengsmeltpunt had, als het p.nitrophenylhydrazon van het natuurlike β thujon.

Deze resultaten zijn een belangrijke steun voor de thujonformule van Semmler. Tevens is hierdoor het bewijs geleverd, dat bij de oxydatie van thujon tot het α thujaketozuur geen intramolekulaire atoomverschuivingen optreden.

[1]) Wallach A. **336**, 247.
Paolini Annali. Chim. Appl. **15**, 414 (1925); C. **1926**, 3600.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Bereiding van het α thujaketonzuur (II)

Het thujon kan gemakkelijk met $KMnO_4$ in neutraal waterige oplossing tot het thujaketonzuur geoxydeerd worden [1]). Het is geheel onverschillig of men voor deze oxydatie van α dan wel van β thujon uitgaat, beide leveren het zelfde thujaketonzuur. Voor dit onderzoek was het uitgangsprodukt een thujon geleverd door Schimmel: $d_4^{17} = 0{,}923$.

$[\alpha]_D = + 25°{,}49$, wat dus blijkens de rotatie voornamelik de α vorm was.

Volgens het laatst genoemde voorschrift werd de oxydatie aldus uitgevoerd, dat men 100 G. thujon liet druppelen in een oplossing van 135 G. kaliumpermanganaat in 7 L. water; theoreties zou hiervoor nodig zijn 139 G.

Deze oplossing werd krachtig geroerd, terwijl door er af en toe stukken ijs in te werpen, de temperatuur laag gehouden kon worden. Na enkele uren geroerd te hebben, was het kaliumpermanganaat gereduceerd en liet men het neerslag gedurende de nacht bezinken. Daarna werd afgefiltreerd en de alkaliese oplossing uitgeschud met aether om de neutrale stoffen, als fenchon, onomgezet thujon, enz. te verwijderen.

---

1) Wallach A. **272**, 113; A. **275**, 164.
Semmler B. **25**, 3347.
Tiemann en Semmler B. **30**, 431.

Daar het thujonzuur zeer gevoelig is voor minerale zuren, werd aan de alkaliese oplossing 310 G. 10 % zoutzuur toegevoegd; wat nagenoeg voldoende was om al het thujonzuur in vrijheid te stellen.

Het α thujonzuur heeft een vrij grote oplosbaarheid in water, n.l. 1 dl. in 40 dln. water van 100°, terwijl de oplosbaarheid in water van lagere temperatuur niet veel kleiner is.

Om thujonzuur zo goed mogelik uit de waterige oplossing te extraheren zonder evenwel het aetheriese extrakt langdurig in een waterbad te verhitten, werd gebruik gemaakt van een roterend extraktie apparaat. Dit toestel, gekonstrueerd door Dr M. Pfeiffer, werd mij door hem welwillend ter beschikking gesteld, waarvoor ik hem hier nog eens mijn oprechte dank betuig.

Aangezien dit apparaat nog niet in de litteratuur is beschreven, is het misschien gewenst figuur 1 kort toe te lichten.

Het eigenlike apparaat bestaat uit een wijde glazen buis E, welke van boven is afgesloten met een waterslot W, en aan de onderkant is geklemd in de kurk D. In het midden van deze buis draait een holle glazen as A. Deze wordt aangedreven door middel van een elektromotor. Op het midden van de as is rondom een glazen bekertje G gelast, terwijl dichtbij de bodem hiervan vier openingen C in de as geblazen zijn. De beweging van de as wordt ondersteund door een glazen lager, dat in een kurk geklemd is. Deze kurk zit vast in de buis E, maar steekt onder een weinig uit. Tevens zijn symmetries vier kepen in deze kurk gesneden, zodat de uit de fles opstijgende aether in de buis E kan komen. Door middel van een kurk is op de as de buis F bevestigd. Deze draagt een aangelaste dwarsbuis, welke

aan beide uiteinden in het horizontale vlak rechthoekig

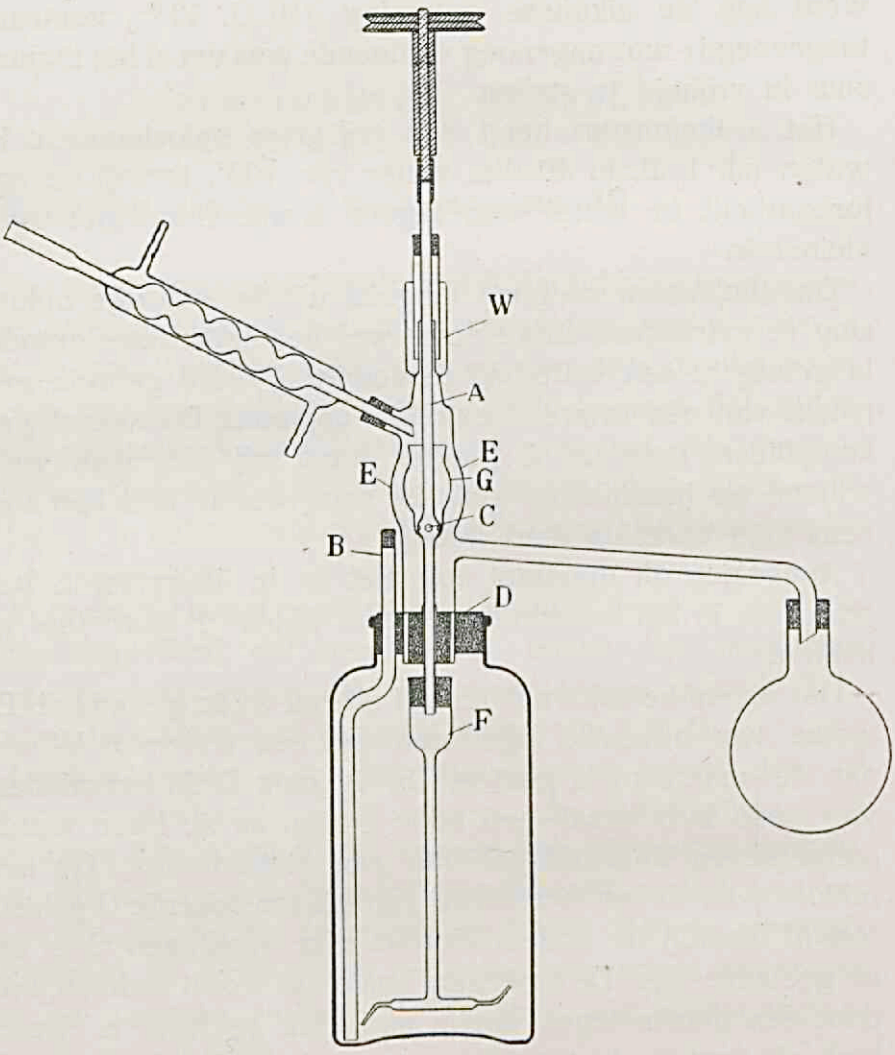


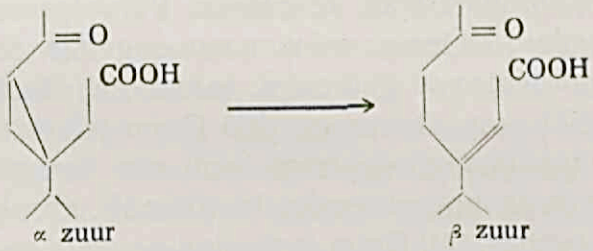
Fig. 1.

omgebogen en uitgetrokken is [1]). De extraktie verloopt aldus: de aether, door middel van een waterbad, in de rondbodem

[1]) In de figuur schematies aangegeven.

aan de kook gebracht, verdampt. De aetherdamp stijgt op en wordt in de bolkoeler gekondenseerd. De aether vloeit in het bekertje G, komt door de openingen C in de as, vandaar in de buis F, en wordt door het naar rechtsdraaiend rad in fijne druppeltjes door de waterige vloeistof geslingerd. De te extraheren oplossing vult de fles voor ongeveer $^7/_8$. Het aetheries extrakt stijgt door de kepen van de binnenste kurk omhoog, terwijl eventueel ontstane emulsies door de draaiende beweging van de gehele vloeistof bij het passeren van de gekeepte kurk als regel vernietigd worden. Door de zijbuis vloeit de aetheriese oplossing weer in de kolf. Daar door de roterende beweging een neerwaartse zuiging binnen in de as ontstaat, behoeven de openingen C niet veel hoger geplaatst te zijn, dan de zijbuis naar de rondbodem. Buis B dient om de fles te vullen en te ledigen, zonder het apparaat uit elkander te nemen.

Het α thujaketozuur kan zowel uit water als uit aether omgekristalliseerd worden; uit het laatste oplosmiddel het beste, daar dan bij lagere temperatuur gewerkt kan worden, wat de omzetting van het α zuur in het β zuur vertraagt.



α zuur β zuur

Het α ketozuur smelt bij 75°—76°, het β zuur bij 78°—79°, het smeltpunt van het ontstane produkt is dus niet geschikt om de identiteit te bewijzen. Een beter kriterium is de

rotatie. Volgens Wallach [1]) is deze voor het α thujaketozuur $[\alpha]_D = +192°$, terwijl het β zuur geen asymmetries koolstofatoom heeft, en dus opties inaktief is. Het thujaketozuur bij verschillende oxydaties verkregen, vertoonde de volgende rotaties:

$[\alpha]_D^{20°} = +196°,8$ en $[\alpha]_D^{20°} = +195°,3$ in aetheriese oplossing, terwijl deze preparaten smolten bij 75°. De opbrengst was gemiddeld 70 Gram.

Verestering van het thujaketozuur

111 Gram α thujaketozuur werden geneutraliseerd met een 10% oplossing van natriumhydroxyd. Als indikator gebruikte ik phenolphtaleine. Hiervoor waren ongeveer 245 c.M³. loog nodig. Bij deze vloeistof werd onder sterk roeren toegevoegd een oplossing van 105 Gram zilvernitraat in 75 c.M³. water. Het volumineuze witte zilverzout werd afgezogen, nog eens met 100 c.M³. water samen gewreven en weer afgezogen. Daarna droogde ik het zout onder afsluiting van het licht in een vakuum van 12 m.M. in een rondbodem bij 40°—50°, tot geen wateraanslag meer in de hals van de kolf was waar te nemen. Vervolgens werd het zout gepoederd en in een vakuum van ongeveer een $^1/_2$ m.M. boven fosforpentoxyd gedroogd, totdat een konstant gewicht bereikt was. Opbrengst 169 Gram zilverzout.

In een rondbodem voorzien van een terugvloeikoeler suspendeerde ik het zilverzout in 100 c.M³. absolute aether terwijl in porties, 110 Gram aethyljodide werd toegevoegd. Het hevig kokend reaktiemengsel liet ik bij kamertemperatuur uitwerken en verhitte het dan nog zes uur op een

[1]) A. 336, 267.

waterbad. Na bekoeling werd van het onomgezette zilverzout en gevormd zilverjodide afgefiltreerd. Nadat het neerslag enkele malen met aether uitgekookt was, werden de verzamelde aetheriese oplossingen met soda uitgeschud, daarna met water gewassen en op watervrij natriumsulfaat gedroogd. Na afdestilleren van de aether werd de vloeistof aan een hoogvakuum destillatie onderworpen. Bij een druk van 0,17 m.M. destilleerde de vloeistof na een geringe voorloop konstant over bij 83°,5—84°.

In een buis van 5 c.M. was $\alpha_D = +80°,66$, $d_4^{16} = 0,9932$, dus $[\alpha]_D = +162°,62$, $n_D^{15°,5} = 1,4534$.

M_D voor $C_{12}H_{20}O_3$ berekend 57,78 [1]), gevonden 57,84.

Opbrengst 108 Gram.

Bereiding van de glycide-dikarbonester (IV)

Volgens het voorschrift van Darzens [2]) werd een mengsel van 40 Gram thujaketozureaethylester, 26 Gram chloorazijnzureaethylester (1,1 Mol.) met ijs en zout gekoeld. Hierbij werd in kleine porties 15 Gram gepoederd natriumaethylaat toegevoegd, zodanig dat, terwijl het reaktiemengsel steeds krachtig werd omgeschud, de temperatuur niet steeg boven + 5°. Het gebruikte natriumaethylaat was gedroogd in een waterstofstroom van 200° en op de zelfde dag bereid. Nadat de reaktie was afgelopen werd het dikke sterk bruin gekleurde reactiemengsel gedurende de nacht bij kamertemperatuur geschud, zodat het natriumaethylaat bijna geheel oploste. Daarna werd het nog 5 uren op een waterbad verhit. Na bekoeling werd ijs toegevoegd, daarna soda-

[1]) Voor de driering werd 0,7 in rekening gebracht.

[2]) C. R. **139**, 1214 (1904); C. **1905**, I 346.

oplossing en werd de vloeistof enkele malen met aether uitgeschud. De aetheriese oplossing werd met water gewassen en daarna gedroogd op watervrij natriumsulfaat. De alkaliese waterige oplossing werd aangezuurd en met aethylacetaat geëxtraheerd. Na afdestilleren van het oplosmiddel bleef een taaie donkerbruin gekleurde vloeistof achter, die in hoogvakuum gedestilleerd werd. Deze destillatie ging met sterke gasontwikkeling en ontleding gepaard. Toch was het niet mogelijk in het destillaat het aldehydzuur VI aan te tonen. Van de neutrale reaktieprodukten werd de aether verwijderd en het residu bij een druk van 0,2 m.M. gedestilleerd. Opgevangen werden de frakties van

80°—100°	10 Gram
100°—120°	4 Gram
120°—150°	25 Gram

destillatierest 0,5 Gram.

Het was noodzakelik de fractie 120°—150° nog eens aan een gefraktionneerde destillatie te onderwerpen, waarbij deze in de volgende frakties uiteenviel

120°—129°	1,3 Gram
129°—139°	18 Gram
139°—150°	5 Gram

0,6 Gram destillatierest.

Fraktie 129°—139°, de glycide-ester, was een licht geel gekleurde viskeuze vloeistof, welke blijkens de elementairanalyse nog niet geheel zuiver was.

0,1192 g. stof leverde bij verbranding 0,2783 g. CO_2 en 0,0974 g. H_2O.
0,0874 g. „ „ „ „ 0,2033 g. „ „ 0,0704 g. „

Gevonden	63,8 % C	9,2 % H.
	63,5 % C	9,0 % H.
Berekend voor $C_{16}H_{26}O_5$ (5)	64,39 % C	8,79 % H.

Bereiding van het glycide-dikarbonzuur (V) en het aldehydzuur (VI)

Getracht werd de glycideester te verzepen volgens de bekende methode met een alkoholiese oplossing van natrium-aethylaat [1]). Deze methode gaf ook bij de verzeping van de glycideester afgeleid van pinonzuur [2]) goede resultaten.

Dus werd 6,4 Gram glycideester gevoegd bij een warme oplossing van 1,2 Gram Natrium in 16 c.M^3. alkohol. Volgens het voorschrift scheidt het natriumzout van het glycidezuur zich meestal af, daar het in alkohol onoplosbaar is. In dit geval ontstond een dikke, donkerbruin gekleurde massa welke evenwel niet was te filtreren. Daarom werd alles in water opgelost, de oplossing enkele malen met aether uitgetrokken om onverzeepte bestanddelen te verwijderen en daarna aangezuurd. De troebele vloeistof werd enkele malen met aethylacetaat geextraheerd [3]). Nadat deze oplossing met water gewassen en gedroogd was op watervrij natriumsulfaat, werd het aethylacetaat afgedestilleerd.

Na twee maal in hoogvakuum gedestilleerd te zijn (0.15 m.M.) verkreeg men de volgende frakties

fr. I	84°—95°	2 Gram
fr. II	100°—130°	0,4 Gram

Fraktie I was een neutraal produkt, dus niet het verwachte ketozuur.

Fraktie II gaf met een alkoholiese oplossing van semikar-

---

[1]) Darzens loc. cit.

[2]) Ruzicka en Trebler Helv. 4, 673.

[3]) Het glycidezuur van pinonzuur was in aether slecht, in aethylacetaat goed oplosbaar, daar hier iets dergeliks verwacht kon worden werd voor de extraktie steeds aethylacetaat gebruikt. Helv. 4, 673.

bazide geen semikarbazon, maar bruine ondefinieerbare produkten.

De verzeping werd op vele manieren gemodificeerd, nooit kon het glycidezuur worden bereid.

Ten slotte gelukte het een vrij goed resultaat te verkrijgen door met een waterige kaliumhydroxydeoplossing te verzepen.

20 Gram glycideester werden gedurende de nacht geschud met 60,5 c.M^3. van een kaliumhydroxydeoplossing 1,48 N., de volgende dag werd nog eens 60,5 c.M^3. van de zelfde oplossing toegevoegd en nog eens 24 uur geschud. Daarna werd de zwak rood gekleurde, troebele oplossing uitgeaetherd en het glycidezuur met zoutzuur vrijgemaakt. Dit sloeg als een half vaste massa neer. Het zuur werd met aethylacetaat geëxtraheerd, deze oplossing gedroogd met watervrij natriumsulfaat en het oplosmiddel afgedestilleerd. Vervolgens werd het residu in hoog vakuum langzaam verhit tot 130°—140°, waarbij een sterke gasontwikkeling optrad. Toen deze was geeindigd werd de temperatuur van het oliebad verhoogd en gedestilleerd; ongeveer de helft bleef na afkoeling als een harde hars in de kolf achter. Het destillaat werd met een natriumhydroxydeoplossing gescheiden in zure en neutrale produkten. De neutrale produkten werden verzameld en bij een druk van 0,1 m.M. gedestilleerd. Het kookte geheel van 105°—110°.

Elementairanalyse gaf het volgende resultaat:

0,1017 g. stof leverde bij verbranding 0,2577 g. CO_2 en 0,0900 g. H_2O.
0,1300 g. „ „ „ „ 0,3279 g. „ „ 0,1191 g. „
dus gevonden 68,9 % C en 9,8 % H.
68,9 % C „ 10,2 % H.

Daar deze waarden geen aanknopingspunt gaven, werd de neutrale stof niet verder onderzocht.

Het zure deel van het destillaat, ruw 6,3 Gram, werd in hoogvakuum (0,16 m.M.) gedestilleerd, wat de volgende frakties opleverde:

beneden	138°	0,2 gram
	138°—146° (voornamelik bij 143°)	4,1 „
boven	146°	0,8 „

De fraktie 138°—146° was een gele zeer viskeuze vloeistof, welke aldehyd eigenschappen had. Uit een ammoniakale zilveroxyd oplossing wordt bij lage temperatuur zilver afgescheiden. Het aldehydzuur is enkele maanden te bewaren zonder donkerkleuring.

Ook gaf het een semikarbazon s.p. 178°, terwijl de elementair-analyse van deze fraktie de volgende cijfers gaf:

0,1597 g. stof leverde bij verbranding 0,3904 g. CO_2 en 0,1300 g. H_2O.
0,1211 g. „ „ „ „ 0,2954 g. „ „ 0,0985 g. „

Gevonden: 66,7 % C 9,1 % H.
66,5 % C 9,1 % H.
Berekend: 66,7 % C 9,1 % H.

$d_4^{13,5} = 1{,}0469$

$n_D^{15,5} = 1{,}47405$ M_D gevonden: 53,37

M_D berekend voor $C_{11}H_{18}O_3$ (VI)[1]) 53,14

Het bleek niet mogelik met deze taaie vloeistof een kapillair polarimeterbuis te vullen, zodat van de bepaling van de rotatie moest worden afgezien.

Homo-thujonzuur (VII) Oxydatie van het aldehydzuur met kaliumpermanganaat

Hiertoe werd 9 Gram aldehydzuur opgelost in verdunde

---

[1]) Voor de driering werd wederom een exaltatie van 0,7 in rekening gebracht.

loog, deze oplossing door toevoeging van ijs op 0° gehouden en iets meer dan de berekende hoeveelheid van een 2 % kaliumpermanganaat oplossing toegedruppeld. Toen alles toegevoegd was, liet men het reaktiemengsel enige uren staan; de overmaat kaliumpermanganaat werd met enkele druppels methylalkohol weggenomen, en de vloeistof van het afgescheiden bruinsteen gefiltreerd. De op het verbruikte loog en kaliumpermanganaat berekende hoeveelheid zoutzuur werd toegevoegd en de vloeistof na uitzouten met vast ammoniumsulfaat in een extraktieapparaat uitgeaetherd. De aetheriese oplossing werd gedroogd met watervrij natriumsulfaat, en de aether afgedestilleerd. De destillatierest, in vakuum gedroogd, woog 9,1 Gram.

Het dikarbonzuur is een zwakgeel gekleurde harsachtige massa, welke na enkele weken geen kristallisatie vertoonde.

Diaethylester van het homo-thujonzuur

Het dikarbonzuur werd opgelost in 64,5 c.M³. 1,32 N. natriumhydroxyde, aan deze oplossing werd 11,3 Gram zilvernitraat in 15 c.M³. water toegevoegd. Het neergeslagen zilverzout werd afgefiltreerd, gewassen en gedroogd, ten slotte boven fosforpentoxyde, bij 0,5 m.M. druk, totdat het gewicht konstant bleef.

De 13 Gram zilverzout werden 5 uren in absolute aether met een overmaat aethyljodide van ongeveer 20 % onder terugvloeikoeling gekookt, de aetheriese oplossing na bekoeling afgefiltreerd, en het neerslag enkele malen met aether uitgekookt. Nadat de aetheriese oplossing met verdunde loog geschud was, teneinde eventueel gevormde zure ester te verwijderen, werd het met water gewassen en met watervrij natriumsulfaat gedroogd.

Na afdestilleren van de aether bleef een rest groot 6,9 Gram, deze werd bij een druk van 0,08 m.M. gefraktionneerd en gaf de volgende frakties:

Fraktie	1	beneden 103°	0,5 Gram
„	2	103°—107°	5,6 Gram

Daarna steeg de temperatuur snel en bleef een destillatierest groot 0,5 Gram.

Elementair analyse van deze ester gaf de volgende resultaten:

0,1258 g. stof leverde bij verbranding 0,2280 g. CO_2 en 0,1128 gr. H_2O.

Gevonden	66,9 % C	9,6 % H.
Berekend voor $C_{15}H_{26}O_4$	66,7 % C	9,6 % H.

$d_4^{15} = 0{,}9943$,

$n_D^{17,5} = 1{,}4486$, M_D gevonden 73.04, M_D berekend voor $C_{15}H_{26}O_4$ 73,27 [1]).

Omzetting van de homo-thujonzure diaethylester in thujon

Bij de omzetting van homo-pinokamferzuur in pinon [2]) werd geen resultaat verkregen met de destillatie van de loodzouten, noch door verhitting van de diaethylester met natriumaethylaat in benzol. Door koken van de diaethylester met gepoederd Natrium in benzol volgens Dieckmann [3]) werd in het bovengenoemde geval een uiterst slechte opbrengst verkregen. Goed ging de reaktie eerst in xylol oplossing bij hogere temperatuur. Dus werd in ons geval 1 Gram van de diaethylester in enkele c.M³. xylol met 0,1 Gram Natrium in een oliebad op 130° verhit. Er trad een gedeelte-

[1]) Voor de driering werd wederom een exaltatie van 0,7 in rekening gebracht.

[2]) Ruzicka en Trebler, Helv. **4**, 676.

[3]) B. **27**, 102. Zie ook Helv. **3**, 752.

like verharsing op, zodat de konklusie voor de hand lag, dat deze reaktietemperatuur voor het geval van het thujon te hoog was. Daarom werd nu 2,7 Gram homo-thujonzure diaethylester met 1,3 Mol. gepoederd Natrium (0,3 Gram) en 5 c.M^3. benzol gedurende een half uur op een waterbad verhit. Het Natrium was geheel opgelost, terwijl de vloeistof bruin gekleurd was, en bij afkoeling gelatineerde. Er was geen verharsing waar te nemen. De inhoud van het kolfje werd op ijs gegoten, met zoutzuur aangezuurd en uitgeaetherd. Nadat de aetheriese oplossing met watervrij natriumsulfaat gedroogd was, werd het oplosmiddel afgedestilleerd en de rest in hoogvakuum (0,1 m.M.) gefraktionneerd.

Opgevangen werd een fraktie 85°—95°, 1,3 Gram.

Deze vloeistof gaf ook in grote verdunning met ferrichloride een zwartkleuring en is dus de keto-ester IX. Meestal worden dergelike keto-esters door koken met verdund zoutzuur verzeept [1]); deze methode is hier niet te gebruiken, omdat het gevormde thujon onder invloed van het zuur zich zou omzetten in isothujon. Daarom werd aldus verzeept: de gevormde keto-ester werd gedurende drie uur gekookt aan een opstijgende koeler met een oplossing van 1,7 Gram bariumhydroxyde in 17 c.M^3. water. Na afkoeling werd geneutraliseerd met zoutzuur, met aether geextraheerd en na afdampen van het oplosmiddel in vakuum (12 m.M.) gedestilleerd. Er werd een fraktie opgevangen van 70°—80°: 0,2 Gram.

Beter resultaat gaf de volgende methode:

Wanneer de verzeping was beeindigd, werd bij een gelijke proef nog het halve volume van de oplossing, dus

---

[1]) B **27**, 102. Helv. **4**, 677.

9 c.M³. aan water toegevoegd, het kolfje in een oliebad geplaatst en langzaam weer 9 c.M³. afgedestilleerd; dit werd nog eens herhaald, waarbij geen oliedruppels meer overdestilleerden. De koeler werd met aether uitgespoeld, het destillaat met aether geextraheerd, de oplossing met watervrij natriumsulfaat gedroogd en het oplosmiddel afgedestilleerd.

Onderzoek van het synthetiese thujon

Het gedestilleerde thujon (0,2 G.) zowel als het met stoom gedestilleerde (ruw 0,4 Gram), werden behandeld met een alkoholiese oplossing van het zoutzure zout van semikarbazide en natriumacetaat [1]). Na een dag staan werd de oplossing in water uitgegoten waarbij een vlokkig geelwit neerslag ontstond. Dit werd afgefiltreerd, enkele malen uitgewassen met water, in methylalkohol opgelost en hieruit enkele malen omgekristalliseerd. Het semikarbazon smolt bij 170°—172° en gaf geen verlaging in een mengsel met semikarbazon van β thujon.

Stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

4,24 m.g. stof leverde bij verbranding 0,720 c.M³. stikstof. Barometerstand 761 m.M. temperatuur 17°.
3,18 m.g. stof leverde bij verbranding 0,536 c.M³. stikstof. Barometerstand 762,8 m.M. temperatuur 15°.

Gevonden: 19,63 % N. 19,64 % N.
Berekend: 20,09 % N. voor $C_{16}H_{19}O_3$.

[1]) Hiervoor werd steeds de volgende oplossing gebruikt: 1 dl. zoutzuur-semikarbazide werd met 1,3 dln. natriumacetaat en 2 dln. karbonylvrije alkohol samengewreven, en afgefiltreerd; het neerslag werd gewassen met 2 dln. karbonylvrije alkohol; deze oplossingen werden samengevoegd en gebruikt.

Een belangrijk hulpmiddel voor de identifikatie van deze semikarbazonen is hun rotatie. Wallach [1]) vond voor het semikarbazon van β thujon de volgende draaiingen:

$[\alpha]_D = + 218°,94$
$+ 221°,47$
$+ 215°,90$
$+ 215°,76$ in methylalkoholiese oplossing.

Voor de bepaling van de rotatie gebruikte ik een maatkolfje, dat bij 15° 1,8343 Gram water bevatte. Afgewogen werd 0,0482 Gram semikarbazon, opgelost in methylalkohol in genoemde maatkolf. Deze oplossing gaf in een buis van 1 d.M. lengte een rotatie $\alpha_D = + 5°,65$ dus $[\alpha]_D = + 215°$, wat in goede overeenstemming is met de waarde door Wallach gevonden.

De totale hoeveelheid semikarbazon 0,2 Gram, werd met 0,5 Gram fijngepoederd phtaalzuur [2]) en 5 c.M^3. water gedurende een half uur op een waterbad verhit. Na afkoeling werd de waterige oplossing afgegoten en met aether geextraheerd en het neerslag met aether gewassen. Daarna werden de verzamelde aetheriese oplossingen met soda geschud en met water gewassen. Nadat de aether afgedestilleerd was, werd de helft in karbonylvrije alkohol opgelost en een gefiltreerde oplossing van p. nitrophenylhydrazine in 20 c.M^3. 50 % azijnzuur toegevoegd. Na enige tijd had zich een precipitaat van oranje naaldjes gevormd, welke smolten bij 148°—150° en geen smeltpuntsverlaging gaven in een mengsel met het p. nitrophenylhydrazon van β thujon.

---

[1]) A **336**, 267.
[2]) Wallach, A **336**, 267; Paolini C **1926**, 3600.

Stikstofbepaling gaf het volgend resultaat:

2,25 m.g. stof gaf bij verbranding 0,281 c.M³. stikstof.
Temperatuur 14°,6, barometerstand 75,9 c.M.
2,39 m.g. stof gaf bij verbranding 0,299 cM³. stikstof.
Temperatuur 18°,0, barometerstand 75,9 c.M.

Gevonden: 14,81 % N.
14,66 % N.

Berekend voor $C_{16}H_{21}N_3O_2$: 14,6 % N.

De andere helft van het uit het semikarbazon geregenereerde thujon werd in karbonylvrije aethylalkohol behandeld met een warme gefiltreerde oplossing van 2—4-dinitrophenylhydrazine in ijsazijn. Na enkele minuten ontstond een neerslag van oranje blaadjes wat werd omgekristalliseerd uit alkohol. Het smeltpunt was 113°, het 2—4-dinitrophenylhydrazon van natuurlik β thujon smolt bij 114°—115°, het mengsel van beide smolt bij 113°.

Stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

5,68 m.g. stof leverde bij verbranding 0,823 c.M³. stikstof.
Temperatuur 18°, barometerstand 76 c.M.
3,60 m.g. stof leverde bij verbranding 0,525 c.M³. stikstof.
Temperatuur 20°.1, barometerstand 76 c.M.

Gevonden: 17,00 % N.
16,98 % N.

Berekend voor $C_{16}H_{20}O_4N_4$: 16,9 % N.

Uit al deze gegevens is dus te konkluderen, dat het synthetiese thujon, voor zover het in gekristalliseerde derivaten verkregen is, identiek is met het natuurlike β thujon. Naar alle waarschijnlikheid bestond het synthetiese thujon niet geheel uit de β vorm [1]). De moederlogen van de semikarbazonen leverden bij indampen amorfe produkten. welke veel lager en zeer onscherp smolten. Het lukte echter niet hieruit een zuivere verbinding te isoleren, omdat de hoeveelheid stof te gering was.

[1]) Zie pag. 148.

Het isomeriseren van de beide vormen van thujon

Wallach [1]) beschrijft het gedeeltelik in elkaar overgaan van de beide thujonen onder invloed van alkoholiese loog. Ook zonder de werking van reagentia heeft die overgang bij kamertemperatuur plaats, hoewel zeer langzaam. Zuiver β thujon met een rotatie van + 70°,0 in een buis van 1 d.M., vertoonde na 2 maanden een draaiing van + 68°,79.

Ook werd de invloed van een bariumhydroxydeoplossing bij hogere temperatuur nagegaan. Hetzelfde β thujon werd 3 uur aan een terugvloeikoeler gekookt met een bariumhydroxydeoplossing van dezelfde koncentratie als voor het verzepen van de keto-ester werd gebruikt. Na het mengsel te hebben overgestoomd en nadat het thujon van het water gescheiden en gedestilleerd was, bleek de rotatie + 44°,50 te zijn.

Het is dus vrij zeker dat het synthetiese thujon bestond uit een mengsel van β thujon met een weinig van de α vorm.

Aangezien het isomeriseren van thujon steeds leidt tot een evenwicht, bestond de mogelikheid, dat, wanneer men deze reaktie wist te voltrekken in een niet alkoholies of waterig milieu (waarbij men uit zou kunnen gaan van een metaalverbinding van het thujon), deze omzetting misschien meer volledig zou kunnen verlopen.

Daartoe werd in een oplossing van het keton in absolute aether een aequivalent natriumamide gebracht. Onder heftig opkoken van de aether en ontwikkeling van ammoniakgas loste het natriumamide op tot een zeer zwaktroebele vloeistof; daarna werd het reaktiemengsel in ijs en zout afgekoeld, en met veel ijs de natriumverbinding ontleed. De

[1]) A **336**, 267.

aetheriese laag werd enige malen met water gewassen, daarna gedroogd en gedestilleerd. Het aldus ontstane thujon vertoonde in een buis van 1 d.M. een rotatievan: + 41°,59, zodat de algehele isomerisatie op deze wijze geen resultaat had.

STELLINGEN

I

Het is gewenst, dat van een zo groot mogelik aantal organiese verbindingen de parachoor wordt bepaald.

II

De proeven van Ingold en Ingold over de nitrering van N-gesubstitueerde o-methoxy-anilinen en die van Holmes en Ingold over de nitrering van o-fluooranisol, zijn met de theorie der afwisselende geïnduceerde polariteit niet in tegenspraak.

Ingold en Ingold, J. Chem. Soc. **1926**, 1310.
Holmes en Ingold, J. Chem. Soc. **1926**, 1329,

III

Het is waarschijnlik, dat bij de metingen van oppervlaktespanningen van natriumoleaat-oplossingen, door du Noüy uitgevoerd, het adsorptie-evenwicht niet was ingetreden.

Phil. Mag. **48**, 264, 664 (1924).
J. Phys. Chem. **32**, 321 (1928).

IV

Klemm, Tilk en v. Müllenheim hebben er zich niet met voldoende zekerheid van overtuigd, dat de door hen onderzochte stoffen physies zuiver waren.

Z. anorg. allgem. Chem. **176**, 1 (1928).

V

De verklaring van Simon en Vohsen voor de verschillende dichtheden van zink of cadmium is aannemelik.

Z. physik. Chem. **133**, 183 (1928).

VI

Het is voor de konservenindustrie van het grootste belang, dat het materiaal zo zindelik mogelik behandeld wordt.

VII

Om oertiterstoffen op hunne zuiverheid te onderzoeken, is het niet toelaatbaar ze onderling te vergelijken.

VIII

Het is gewenst, dat de studie in de scheikunde aan de Rijks-Universiteit te Utrecht bekort wordt.