

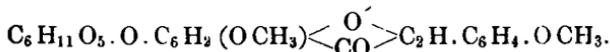
Theil, etwa 5 pCt. des angewandten Apiins löste sich nur schwer in verdünntem Alkohol und schied sich aus diesem in schönen, weissen Nadeln wieder ab. Schmp. 255°. Schwer löslich in Natriumcarbonat in der Wärme, scheidet sich aus dieser Lösung fast farblos wieder ab. Wird von Natriumcarbonat in der Kälte nicht gelb gefärbt. Leicht löslich in Natronlauge. Die Analyse deutet darauf hin, dass hier die Glykoseverbindung eines Apigenindimethyläthers vorliegt. Der lufttrockne Körper verliert beim Trocknen bei 120° kein Wasser.

0.0855 g Sbst.: 0.1905 g CO₂, 0.044 g H₂O. — 0.127 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.060 g H₂O. — 0.104 g Sbst.: 0.2295 g CO₂, 0.048 g H₂O.

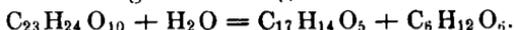
C₂₃H₂₄O₁₀. Ber. C 60.00, H 5.21.

Gef. » 60.76, 60.01, 60.18, » 5.70, 5.25, 5.12.

Die Zahlen führen also zu einer Formel



Mit dieser Auffassung steht auch die Spaltung des Körpers durch Salzsäure in Uebereinstimmung. Dieselbe gab die folgender Gleichung entsprechende Menge Apigeninderivat unter Abspaltung einer Fehling'sche Lösung reducirenden Zuckerart. Das Glucosid selber reducirt Fehling'sche Lösung nicht.



Der Spaltungskörper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, ist nur schwer löslich in der Kälte in Natriumcarbonat, färbt sich damit nicht gelb, leicht löslich beim Erwärmen mit blassgelber Farbe. Leicht löslich in Natronlauge. Schmp. 264°. Schmelzpunkt des Acetylderivats 204°.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

474. A. Albitzky: Ueber die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October.)

Ich habe unlängst darauf hingewiesen¹⁾, dass bei einer successiven Einwirkung von unterchloriger Säure und Aetzkali auf Oel-, Elaidin-, Eruca- und Brassidin-Säure Dioxystearin- und Dioxybehen-Säuren erhalten werden; jedoch sind es nicht dieselben, welche aus den entsprechenden Säuren durch Oxydation mit Permanganat in al-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 61, 65.

kalischer Lösung, oder aus den Dibromiden bei Einwirkung von Silberoxyd resultiren, sondern deren Stereoisomere. Auf diese Weise erhielt ich aus Oelsäure eine Dioxystearinsäure vom Schmp. 99.5° aber nicht 136.5°, aus Elaïdinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 136.5°, aber nicht 99.5°.

Bei weiteren Untersuchungen in der Richtung, jene so unerwartete Erscheinung zu erklären, stellte ich einige Thatsachen fest, die darauf hinweisen, dass bei der Herstellung von Dioxysäuren die Bildung des einen oder andern Stereoisomeren sowohl von der Natur des Alkalis und der Temperatur, als auch von den anderen Bedingungen, unter welchen die Reaction vor sich geht, abhängt. Die experimentellen Untersuchungen in dieser Richtung sind noch nicht vollständig beendet, weshalb ich dieselben auch nicht veröffentliche.

Jedoch lässt sich auf Grund dieser Untersuchung und in Hinsicht auf die Möglichkeit des Einflusses von Alkali bei der Oxydation die Voraussetzung machen, dass im Falle einer Oxydation (Hydroxylierung) obengenannter ungesättigter Säuren in saurer Lösung man Resultate erhält, welche denen entgegengesetzt sind, die bei einer Oxydation in alkalischer Lösung erzielt werden.

Thatsächlich wird bei der Oxydation von Oelsäure durch starke Schwefelsäure mit Ammoniumpersulfat (modificirtes Reagens von Caro) eine Dioxystearinsäure vom Schmp. 99.5°, bei Oxydation der Elaïdinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 136.5°, bei Oxydation der Erucasäure eine Dioxylbehensäure vom Schmp. 99–100° und bei der Oxydation der Brassidinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 131–133° erhalten. (Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung giebt Erucasäure eine Dioxysäure vom Schmp. 131–133° und Brassidinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 99–100°.)

Die Zusammensetzung der erhaltenen Dioxysäuren wurde durch die Analyse bestätigt. Die Lage des Schmelzpunktes, die äussere Beschaffenheit und die Löslichkeit weisen auf ihre vollständige Identität mit den Dioxysäuren hin, welche durch Oxydation vermittels Chamäleon erhalten werden, obgleich dieselben selbstverständlich noch einer genaueren Vergleichung unterzogen werden müssen.

Vorliegende Mittheilung bezweckt, mir das Recht, sowohl der bedeutend gründlicheren Untersuchung der Oxydationsreaction, als auch der Ausführung weiterer Arbeiten in dieser Richtung vorzubehalten.

Kasan. Universitäts-Laboratorium von Prof. Al. Saytzeff.