Ueber die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

Alexander Saytzeff.

Die Veranlassung zu der hier folgenden Notiz gab die im 8. Hefte des 18. Bandes der Berl. Berichte, S. 1268, abgedruckte vorläufige Mittheilung von Max Gröger über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Der bei dieser Reaction erhaltenen Säure, die bei $122,5^{\circ}$ schmelzen soll und die in völlig regelmässigen, rhombischen Blättchen krystallisirt, schreibt M. Gröger die Zusammensetzung $C_{26}H_{52}O_6$ zu; er ist der Meinung, dass diese Säure sich auf Kosten der im Talg enthaltenen Oelsäure gebildet habe.

Vor mehr als zwei Jahren wurde von mir und Syrnew die Untersuchung über das Verhalten der Oelsäure zu verschiedenen Oxydationsmitteln begonnen, bei welcher Gelegenheit auch die Wirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung auf die genannte Säure ermittelt wurde. Der Abschluss sowie die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde aber verzögert durch den frühzeitigen Tod des talentvollen W. Syrnew, der bei den betreffenden Untersuchungen als Mitarbeiter grossen Eifer an den Tag legte. Die von uns erlangten Resultate bestehen in Folgendem:

Die durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltene Säure krystallisirt gleichfalls in rhombischen Blättchen, aber ihr Schmelzpunkt liegt bei $136,5^{\circ}$ und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_4$, welche durch die Analyse der Säure und ihrer Salze festgestellt wurde. Dass dieselbe in der That 18 Atome Kohlenstoff enthält, wird aber ganz besonders durch ihre Fähigkeit, mit PJ_3 und Wasser Monojodstearinsäure zu bilden, die durch Reduction sich in Stearinsäure verwandelt, bewiesen.

Bei näherer Untersuchung der von uns erhaltenen Säure hat sich ihre Identität mit der Dioxystearinsäure, welche von Overbeck¹⁾ aus der Verbindung der Oelsäure mit Brom $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ erhalten wurde, herausgestellt; nach unseren Untersuchungen liegt aber der Schmelzpunkt der Dioxystearinsäure bei $136,5^{\circ}$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **140**, 72.

stearinsäure von Overbeck gleichfalls bei $136,5^{\circ}$ — 137° und nicht bei 126° , wie in seiner Abhandlung angegeben wird.

Das Nähere über unsere Untersuchungen beabsichtige ich erst nach Beendigung des zweiten Theils der Arbeit, der das Verhalten der Elaïdinsäure bei der Oxydation behandelt, zu veröffentlichen.

Kasan, den 6. Juni 1885.

Notiz über die Oxydation des Phenols mittelst Nitrobenzol;

von

M. Siegfried.

Schüttelt man die Lösung von Phenol in überschüssiger 24procentiger Natronlauge in der Kälte mit Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit sofort ziegelroth. Die Mischung, welche sich schon bei gelindem Erwärmen schwarz färbt, scheidet nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° das Natronsalz einer Säure ab, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als Oxalsäure erkannt wurde. Zur Analyse wurde die mit 2 Molekülen H_2O krystallisirte Säure verwendet.

0,607 Grm. enthielten 0,1147 Grm. C und 0,02935 Grm. H, woraus sich folgende Procentzahlen ergeben:

	Berechnet.	Gefunden.
C	19,0	18,9
H	4,8	4,8

Neben der Bildung von Oxalsäure wurde die von Kohlensäure beobachtet. Die Oxydation des Phenols durch Nitrobenzol liefert also dieselben Produkte, wie die von B. Tollens¹⁾ mit übermangansaurem Kali ausgeführte.

Das diese Oxydation bewirkende Nitrobenzol wird zu Azobenzol reduziert, wie der Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt der durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen rothen Substanz ergaben. Als Schmelzpunkt wurde der des Azobenzols, 66° , gefunden.

0,227 Grm. geben bei 22° und 761 Mm. Bar. 30,1 Ccm. N = 0,343 Grm., was folgender Procentzahl entspricht:

¹⁾ Compt. rend. 67, 517.