

Aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit, welche das Kaliumsalz der Pyridylacrylsäure enthält, lässt sich ihr salzsaures Salz leicht isoliren, wenn man überschüssige Salzsäure zugiebt, zur Trockne eindampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Das aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirte Chlorhydrat bildet weisse Krystalle, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.1342 g Substanz gaben 0.2582 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.

0.1545 g Substanz gaben 0.2938 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.

0.11745 g Substanz gaben 8.4 ccm Stickstoff bei 15.5° und 749 mm Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden
	für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$	I.	II.
C	51.75	52.46	51.84 pCt.
H	4.31	4.75	4.98 »
N	7.54	8.22	— »

Wir behalten uns nicht nur das eingehende Studium der beschriebenen Verbindungen vor, sondern wir gedenken ausserdem die Chloralreaction auch auf die andern methyilirten Pyridine und deren Derivate auszudehnen.

### 339. F. Kehrman: Ueber Kaliummanganidoxalat.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich die Darstellung von Doppeloxalaten des Cobaltoxydes beschrieben und gleichzeitig erwähnt, dass mir auch die Herstellung eines dem Kaliumkobaltidoxalat analogen Manganid-salzes gelungen sei, ohne damals auf dasselbe näher einzugehen, weil die Bedingungen seiner Entstehung noch nicht hinreichend festgestellt erschienen. Ich habe diese Verbindung vor Kurzem in grösseren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3101.

Mengen darzustellen vermöcht und erlaube mir darüber Folgendes mitzutheilen:

Kaliummanganidoxalat,  $K_2Mn_2(C_2O_4)_3 + 6aq.$

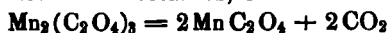
Diese Verbindung entsteht immer als Zwischenproduct, wenn Lösungen von Kaliumpermanganat in der Kälte mit Oxalsäure reducirt werden. Man erhält so nur ziemlich verdünnte Lösungen des Salzes, welche namentlich bei Gegenwart überschüssiger Oxalsäure durch weitere Reduction sich schnell entfärben und sich daher nicht zur Darstellung der Verbindung eignen.

Suspendirt man frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat in einer kalt gesättigten Lösung von Monokaliumoxalat, so löst sich dasselbe unter schwacher Gasentwicklung allmählich zu einer tief rothen Flüssigkeit, welche sich jedoch ebenfalls sehr schnell weiter zersetzt. In beiden Fällen ist es die Gegenwart der überschüssigen Oxalsäure, welche die schnelle Reduction bewirkt. Modificirt man nämlich das Verfahren in der Art, dass man zu Mangansuperhydroxyd, welches mit Schnee oder fein zerkleinertem Eis angeschlemmt ist, allmählich unter Umrühren die berechneten Mengen Monokaliumoxalat und Oxalsäure fein gepulvert hinzufügt, so löst sich das Oxyd ziemlich schnell zu einer tief purpurrothen Flüssigkeit auf, welche bisweilen schon während der Operation obiges Salz in Krystallen ausscheidet. Man versetzt die möglichst rasch filtrirte Lösung mit soviel gut gekühltem Alkohol, bis eine Krystallisation beginnt und lässt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz 1—2 Stunden stehen.

Längeres Stehenlassen ist unvortheilhaft, weil durch Ausscheidung von pulverförmigem Oxydsalz die Krystallbildung beeinträchtigt wird. Man erhält so eine reichliche Krystallisation fast schwarzer an den Kanten mit rother Farbe durchscheinender monokliner Prismen. Die Verbindung ist, wie zu erwarten war, isomorph mit dem entsprechenden Eisensalze. Die Krystalle zeigen den gleichen Habitus und es können auf Alkoholzusatz zu einer gesättigten wässrigen Lösung der Componenten in beliebigem Verhältnisse Mischkrystalle erhalten werden, wie dies auch Herr Professor O. Lehmann<sup>1)</sup> in Aachen gütigst zu bestätigen die Freundlichkeit hatte. Obige Formel verlangt für das darin enthaltene Mangan:

	Theorie	Versuch
Mn	11.22	11.09 pCt.

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluss des Lichtes ziemlich beständig. Directes Sonnenlicht und strahlende Wärme färbt sie rasch hell rosenroth, indem nach der Gleichung:



Zersetzung eintritt.

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

Das Salz löst sich in schwach erwärmtem Wasser anfangs unverändert, allein nach sehr kurzer Zeit tritt unter stürmischer Kohlensäureentwicklung ebenfalls obige Zersetzung ein, so dass es unmöglich ist, durch Umkrystallisiren Individuen zu erhalten, welche zur krystallographischen Untersuchung geeignet wären.

Auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer kalt bereiteten Lösung des Salzes scheidet sich ein schwer lösliches dunkelrothes schuppig krystallinisches Baryumsalz aus.

Basel. Universitätslaboratorium.

#### 340. C. Fahlberg und R. List: Ueber die Aether des Benzoëssäuresulfinids und der *o*-Sulfaminbenzoëssäure.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns<sup>1)</sup> über die Darstellung der Anhydroorthosulfaminbenzoëssäure, »Saccharin« genannt, gearbeitet und auch versucht, den Aethyläther der Säure darzustellen. In eine alkoholische Lösung Benzoëssäuresulfinids wurde trockenes Salzsäuregas geleitet und die Lösung verdampft. Jedoch gelang es derselben auf diesem Wege nicht, den Aether zu isoliren.

Fahlberg und Remsen<sup>2)</sup> nahmen auf Grund der erhaltenen Resultate an, dass die Salze des Benzoëssäuresulfinids *o*-sulfaminbenzoësaure Salze seien, dass hingegen die freie *o*-Sulfaminbenzoëssäure nur in der Anhydridform als Benzoëssäuresulfinid,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ , existenzfähig sei. Diese Ansichten erwiesen sich später als irrig.

Hall und Remsen<sup>3)</sup> oxydirten Mesitylensulfamid; sie fanden, dass im Silbersalz des hierbei erhaltenen Mesitylensäuresulfinids,  $C_6H_2 \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ SO_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ , der Imidwasserstoff durch Silber ersetzbar sei. Die

Frage über die Constitution der Salze des Benzoëssäuresulfinids wurde jedoch erst völlig klar gelöst durch die überraschenden Untersuchungen von Noyes<sup>4)</sup>. Wird *o*-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung mit Ferri-

<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ., Vol. I, 426. — Diese Berichte XII, 469.

<sup>2)</sup> Ibidem.

<sup>3)</sup> Americ. chem. Journ. II, 135.

<sup>4)</sup> Americ. chem. Journ. VIII, 176.