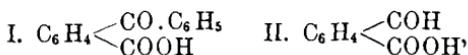


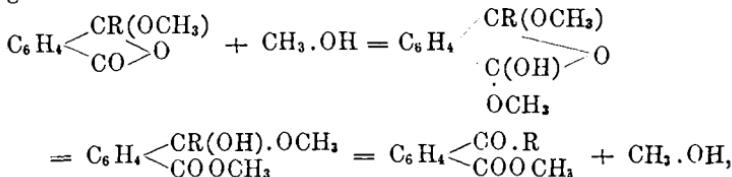
Diese Beobachtung macht es erklärlich, daß nach der Behandlung der Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid und dann mit Holzgeist der Pseudoester,  $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) - \text{O}$ , und nicht der wahre Ester entsteht.

Hierzu sei aber Folgendes bemerkt:

Bei den *o*-Carbonsäuren der aromatischen Ketone, z. B. der *o*-Benzoylbenzoësäure (I.), die ihrer Konstitution nach der Phthalaldehydsäure (II.) vergleichbar sind:



liegen die Verhältnisse so, daß aus ersteren nach den Untersuchungen von G. Eggerer und H. Meyer<sup>1)</sup> durch Thionylchlorid ausnahmslos das Chlorid der  $\psi$ -Form bzw. durch weitere Behandlung mit Alkohol immer primär der  $\psi$ -Ester gebildet wird, daß aber dieser an sich stabile Ester bei Gegenwart von Mineralsäure mit dem Alkohol weiter reagiert nach dem Schema:



d. h. in den normalen Ester übergehen kann.

Ob bei dem  $\psi$ -Ester der Phthalaldehydsäure eine ähnliche Isomerisation durchführbar ist, bleibt zu entscheiden.

Hrn. Dr. Eugen Immendorfer habe ich wiederum für sachkundige Mitarbeit bestens zu danken.

#### 170. Wilhelm Prandtl: Über die Oxydation von Mangano-salz zu Manganisalz durch salpetrige Säure.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Juli 1916.)

Das zweiwertige Mangan läßt sich in wäßriger Lösung durch salpetrige Säure leicht zu dreiwertigem oxydieren, und letzteres kann dann als Manganichlorid oder intensiv gefärbtes Manganioxalat

<sup>1)</sup> M. 34, 71 [1913].

nachgewiesen werden. Folgende Versuche, die sich alle im Reagensglase leicht ausführen lassen, beweisen dies:

1. Versetzt man eine gekühlte Manganosalzlösung (Chlorid oder Sulfat) mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und dann mit einigen Tropfen Kalium- oder Natriumnitritlösung, so färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung von Manganichlorid,  $MnCl_3$ , intensiv braungelb (wie eine Auflösung von Braunstein in kalter konzentrierter Salzsäure). Überzeugender wirkt der Versuch, wenn man die gekühlte konzentrierte Salzsäure zuerst mit etwas Nitritlösung vermischt und zu der gelben Flüssigkeit einige Tropfen Manganosalzlösung hinzufügt.

2. Fügt man zu einer neutralen Manganosalzlösung bei Zimmertemperatur überschüssige neutrale Alkalinitritlösung, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Oxalsäure unter Entwicklung von Stickoxyd intensiv kirschrot färbt infolge der Bildung von Manganoxalat. Die Färbung der Lösung bleibt ziemlich lange Zeit bestehen und ist so intensiv, daß man durch sie noch sehr kleine Mengen von Mangan erkennen kann<sup>1)</sup>, auch wenn gleichzeitig viel Eisen in Lösung ist.

Die Konzentration der zu den beschriebenen Versuchen verwendeten Lösungen kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, ohne daß die Reaktionen mißlingen; aus diesem Grunde wurden vorläufig keine bestimmteren Angaben gemacht.

Die Leichtigkeit, mit der sich Manganosalze durch salpetrige Säure zu Manganosalzen oxydieren lassen, ist um so bemerkenswerter, als bekanntlich umgekehrt salpetrige Säure die höheren Oxydationsstufen des Mangans zu Manganosalz reduziert. Es ist beabsichtigt, den Verlauf der Reaktionen zwischen Manganosalzen und salpetriger Säure eingehend zu untersuchen.

---

<sup>1)</sup> Wegen der Intensität der Färbung hat schon J. F. Sacher (Ch. Z. 39, 349 [1915]) das durch Lösen von autooxydiertem Manganhydroxyd in Oxalsäure gebildete Oxalat zum Nachweise von Mangan und besonders von Oxalsäure empfohlen.