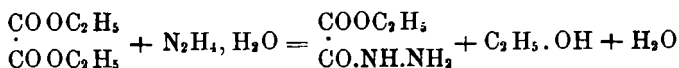


## 101. R. Stollé:

## Über die Darstellung von Oxal-hydrazidsäureester.

(Eingegangen am 13. März 1911.)

Hydrazinhydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auch auf überschüssigen Oxalester und in alkoholischer Verdünnung unter Bildung von Oxalhydrazid<sup>1)</sup> ein. Läßt man dagegen bei einer Temperatur von  $-10^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  15 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Alkohol zu einer Lösung von 75 g Oxalester in 25 ccm Alkohol tropfen und dunstet das Gemisch im Vakuum bei einer  $25^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur ein, so läßt sich der gebildete Oxal-hydrazidsäureester,



leicht als Benzalverbindung  $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO.NH.N}:\text{CH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$  nachweisen. Der Destillationsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und durch Ausäthern von nicht in Reaktion getretenem Oxalester befreit. Die wäßrige Lösung wird mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, das Kondensationsprodukt abgesaugt und von etwa beigemengtem Benzalazin leicht durch Auswaschen mit Äther befreit.

Benzyliden-oxal-hydrazidsäureester krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmp.  $133^{\circ}$ .

0.2068 g Sbst.: 0.4585 g  $\text{CO}_2$ , 0.1018 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2411 g Sbst.: 27.4 ccm N ( $13.5^{\circ}$ , 747 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 60.00, H 5.45, N 12.70.  
Gef. » 60.45, » 5.47, » 13.10.

Oxal-hydrazidsäureester wurde bei einem Vorversuch in Form des Oxalates erhalten, als 7 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Alkohol bei  $-15^{\circ}$  zu 75 g offenbar Oxalsäure enthaltendem Oxalester in 25 ccm Alkohol getropft wurden. Die gebildete Ausscheidung (etwa 7 g) wurde abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei ein kleiner Anteil ungelöst blieb.

Das Oxalat  $\begin{array}{c} \text{CO.NH.NH}_2, \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  schmilzt bei  $108^{\circ}$ .

Die wäßrige Lösung zeigt deutlich saure Reaktion, reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen, gibt auf Zusatz von Chlor-

<sup>1)</sup> Curtius, Schöfer und Schwan, J. pr. 51, 194 [1895].

calcium und essigsäurem Natrium einen in Mineralsäuren löslichen Niederschlag und liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalhydrazinoxalester vom Schmp. 133°.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 11. März 1911.

## 102. O. Sackur: Die thermische Bildung von Manganaten. (IV. Mitteilung)<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. März 1911.)

### 1. Die Zusammensetzung und Bildung des Kalium-Mangani-Manganates.

In meiner ersten Mitteilung über die thermische Bildung von Manganaten habe ich den Nachweis geführt, daß die Oxydation von Braunstein oder niederen Manganoxiden in alkalischer Schmelze niemals bis zur vollständigen Bildung von Manganat fortschreitet, sondern Halt macht, wenn der Oxydationsgrad 1.6 erreicht ist<sup>2)</sup>. Aus der Unabhängigkeit des Oxydationsgrades von den Mengenverhältnissen, der Temperatur, dem Partialdruck des Sauerstoffs und der Natur des Lösungsmittels (Kaliumhydroxyd und -carbonat) mußte der Schluß gezogen werden, daß in der Schmelze kein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxyden des Mangans und dem Sauerstoff der Gasphase vorliegt, sondern daß eine wohl definierte Mangan-Sauerstoffverbindung entsteht, deren Wertigkeit durch die Formel  $Mn_xO_{1.6}$  dargestellt wird. Da diese Verbindung nur in alkalischer Schmelze, und zwar in Kaliumcarbonat nur unter Entwicklung von Kohlendioxyd entsteht, so besitzt sie ebenso wie die höchsten Oxydationsstufen des Mangans Säurecharakter. In der Schmelze liegt also ein Kaliumsalz vom Typus  $Mn_xO_{1.6} \cdot xK_2O$  vor.

Zur Bestimmung der Zahl  $x$  hatte ich in meiner ersten Abhandlung folgenden Weg angegeben: Abgewogene Mengen von  $MnO_2$  oder  $Mn_2O_3$  und  $K_2CO_3$  wurden in einem Platinkölbchen im Luftstrom er-

<sup>1)</sup> B. 43, 381 und 448 [1910] und Z. El. Ch. 16, 649 [1910].

<sup>2)</sup> Unter Oxydationsgrad verstehe ich das Verhältnis »aktiver Sauerstoff: Mangan«; demnach besitzt  $Mn_2O_3$  den Oxydationsgrad 0.5,  $MnO_2$  1.0 und  $MnO_3$  2.0. Meine Resultate sind kürzlich von Hrn. Auger bestätigt und ergänzt worden. Auger hat übrigens als erster den Namen Mangani-Manganat benutzt und ein Bariumsalz beschrieben. (C. r. 138, 500; 150, 470; 151, 69).