

4) **Reduction der Benzenyldioxytetrazotsäure;**von *Clemens Lossen.*

Wird eine wässrige Lösung von benzenyldioxytetrazotsäurem Kalium mit Natriumamalgam versetzt, so zerfließt letzteres unter Wärmeentwicklung, zunächst ohne Entbindung vor freiem Wasserstoff. Die Beendigung der Einwirkung läßt sich daran erkennen, daß die Lösung beim Ansäuern nicht mehr die leicht zu bemerkenden Zersetzungsproducte der unveränderten Dioxytetrazotsäure : Benzonitril, Stickstoff und Stickoxyd giebt, sondern nur einen dicken, weissen, oft aus deutlich erkennbaren Nadeln bestehenden Niederschlag ausscheidet. Aus dem Filtrat von diesem Niederschlag lassen sich durch Ausschütteln mit Aether nur mehr geringe Mengen des gebildeten Reductionsproductes gewinnen.

Letzteres ist in der Regel keine einheitliche Verbindung, selbst wenn es wie eine solche aussieht; es enthält vielmehr sowohl Benzenyloxytetrazotsäure als Benzenyltetrazotsäure. Eine einfache glatte Trennungsmethode derselben kann ich noch nicht angeben. Die Tetrazotsäure ist in Alkohol-Aether weniger löslich als die Oxytetrazotsäure; aus einer beide Säuren noch nicht in völlig reinem Zustand enthaltenden Lösung schied sich die Tetrazotsäure in bräunlich gefärbten, die Oxytetrazotsäure in helleren Krystallen aus; letztere schmilzt bei 175°, erstere bei 213°. Diese Beobachtungen können bei der Trennung, die theilweise durch Auslesen bewerkstelligt wurde, verwerthet werden. Beide Säuren krystallisiren meistens vorsugsweise prismatisch oder nadelförmig, unterscheiden sich deshalb nicht erheblich durch ihr Aussehen von einander.

Ich habe einige Versuche angestellt, die Reduction des dioxytetrazotsäuren Salzes so zu leiten, daß nur eine der beiden Säuren entstände. In der Voraussetzung, daß die sauerstofffreie Tetrazotsäure am leichtesten bei einer möglichst

kräftigen Einwirkung des Natriumamalgaus entstehen werde, wurde eine concentrirte warme Lösung des dioxytetrazotsauren Kaliums mit überschüssigem Natriumamalgam versetzt; die Lösung erhitze sich dabei stark, die Reaction war bei Anwendung von 20 bis 30 g Kaliumsalz in 2 bis 3 Stunden beendet. Entgegen meiner Erwartung würde aber gerade bei diesem Versuch anscheinend ausschliesslich Oxytetrazotsäure erhalten, neben welcher ich Tetrazotsäure nicht auffand.

Umgekehrt entstand fast nur Tetrazotsäure neben geringen Mengen von Oxytetrazotsäure, als eine 6 bis 8procentige Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium kalt mit Natriumamalgam reducirt wurde; die Flüssigkeit erwärmte sich bei diesem Versuche nicht erheblich.

5) Benzenyloxytetrazotsäure, $C_7H_6N_4O + H_2O$;

von *Clemens Lossen*.

Die Darstellung der Säure ist bereits beschrieben. Dieselbe löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten nadelförmig aus. Leichter ist sie löslich in Alkohol und Aether; Petroläther scheidet sie aus diesen Lösungen aus.

Durch langsames Verdunsten alkoholischer Lösungen wurden gröfsere, zwar noch nicht ganz farblose, aber zur krystallographischen Untersuchung geeignete Krystalle erhalten. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

Herr Dr. Hecht, Privatdocent an hiesiger Universität, hat die Benzenyloxytetrazotsäure und die weiter unten beschriebene Benzenyltetrazotsäure krystallographisch untersucht, wofür ich ihm meinen verbindlichen Dank ausspreche. Derselbe theilte mir Folgendes über die Untersuchung der Oxytetrazotsäure mit :