

#### 408. Gustav Heller und Walter Tischner: Über anomale Benzoylierungsprodukte.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie, Leipzig.]

(Eingegangen am 8. August 1910.)

Vor längerer Zeit haben G. Heller und Fiesselmann gefunden, daß beim Benzoylieren der *o,o*-Diamido-diphenylmethan-dicarbonssäure in Pyridinlösung nicht das normale Dibenzoylderivat, sondern eine um 2 Mol. Wasser ärmere Verbindung entsteht, und es zeigte sich dann, daß unter denselben Bedingungen Anthranilsäure in analoger Weise in Benzoyl-anthranil übergeht<sup>1)</sup>. (Wie sich jetzt fand, bildet sich die gleiche Substanz auch beim Benzoylieren in Sodalösung in befriedigender Ausbeute.)

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 324, 133. In seinen »Untersuchungen über lacton-ähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren« (Journ. f. prakt. Chem. [2] 80, 521) kommt E. Mohr zu der Ansicht, daß dem Acetyl-anthranil die Metoxazin-Gruppierung zukomme, die jetzt auch von E. Bamberger angenommen wird (diese Berichte 42, 1652 [1910]). Begründet wird diese Anschauung damit, daß die Acyl-anthranile leichter durch Essigsäureanhydrid sich aus den Acyl-anthranilsäuren bilden, als die Acylierung des Anthranils selbst erfolgt, und daß ferner die Hydrolysisierung der Acyl-anthranile zu den zugrunde liegenden Säuren keine Schwierigkeiten bereitet, während das Anthranil selbst gegen Wasser sehr indifferent ist.

Zu meinen an anderer Stelle gemachten Ausführungen (Journ. f. prakt. Chem. [2] 80, 330) ist noch Folgendes hinzuzusetzen: Was das erste Mohrsche Argument betrifft, so möchte ich wiederholt darauf hinweisen, daß im Verhalten des Anthranils und Isatins manche Ähnlichkeiten vorhanden sind (vergl. diese Berichte 36, 2762 [1903]); letzteres ist ebenfalls nicht leicht acylierbar (loc. cit.), und die Benzoyl-isatinsäure geht nach der Beobachtung von Schotten (diese Berichte 24, 774 [1891]) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoyl-isatin über. Nun ist aber für das Acetyl-isatin die gebräuchliche Formel so sicher bewiesen, daß sie einer weiteren Diskussion nicht bedarf. — Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß Isatin 2 isomere Phenylhydrazone (G. Heller, diese Berichte 40, 1298 [1907]; 42, 479 [1909]) und 1 Osazon liefert, und daß Acetyl-isatin ein Dioxim gibt (Schunck und Marchlewski, diese Berichte 29, 203 [1896]). — Außerdem würde eine Metoxazin-Gruppierung in diesem Falle die Kombination eines Benzolkerns mit einem 7-gliedrigen Ring bedeuten, wofür eine Analogie nicht vorhanden ist.

Es liegt somit kein Grund vor, den Acyl-anthranilen die analoge Formel nicht zuzuerteilen. Daß sie sich leichter hydrolysieren als das Anthranil, ist doch wohl durch die Veränderung der Stabilität des Ringes infolge des Eintritts der Acylreste erklärt. Selbstverständlich hat jedes cyclische System seine besonderen Eigenschaften, und es kann deshalb nicht befremden, daß

Eine weitere Anomalie wurde von G. Heller bei der Benzoylierung des Indigos in Pyridin beobachtet, wobei unter Reduktion Tetrabenzoyl-indigweiß entstand<sup>1)</sup>. Hierher gehört auch die Beobachtung von Scholl und Berblinger<sup>2)</sup>, daß Benzoylchlorid auf Indanthren bei Gegenwart von Chinolin Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren liefert. Es ist nicht sicher, ob die Basen hierbei eine Oxydation erfahren, denn beim Indigo verläuft die Reaktion nicht glatt, und außerdem gibt es andere Fälle von Acylierungen ohne Basen, die ebenfalls unter Reduktion verlaufen (Übergang von Chloranil in Tetrachlorhydrochinon-diacetat).

Umso überraschender war es, als wir vor einiger Zeit fanden, daß in gewissen Fällen Pyridin bei der Benzoylierung in das Molekül eintritt. Angeregt durch das oben erwähnte Verhalten der Anthranilsäure, haben wir untersucht, wie *p*-Amido-benzoesäure sich unter den gleichen Bedingungen verhält, und fanden, daß in Pyridinlösung fast ausschließlich eine Substanz entsteht, die 1 Mol. Pyridin auf 2 Mol. Benzoylamidosäure in fester Bindung enthält. Das gleiche war bei der *m*-Amido-benzoesäure und *p*-Amido-phenyl-essigsäure der Fall, doch entstanden hier die normalen Benzoylierungsprodukte nebenher.

Speziell das Derivat der *p*-Amidobenzoesäure war ausgezeichnet durch die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Alkalisalze, aus denen die pyridinhaltige Substanz auch nach dem Durchleiten von Wasserdampf durch die stark alkalische Lösung unverändert wiedergewonnen werden konnte.

Im Gegensatz hierzu entsteht bei der Benzoylierung der *o*-Amidozimtsäure in Pyridin ein — nur schwer kristallinisch zu erhaltendes —

---

das Acetyl-Isatin zwar leicht durch Alkali aufgespalten wird, beim Erhitzen mit Wasser aber Isatin zurückbildet.

Hr. Mohr sagt ferner, »wenn den Acyl-anthranilen die Lactamformel zukommt, müssen die analogen inneren Anhydride der Benzal-hippursäure usw. einen 5-gliedrigen Lactamring enthalten.« Abgesehen davon, daß diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, sei darauf hingewiesen, daß ähnliche Fälle schon beobachtet worden sind. Hierher gehört das Lactimid, doch ist dieses nach kryoskopischen Bestimmungen von Richardson und Adams (Amer. Chem. Journ. 20, 129) bimolekular.

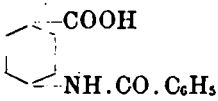
Wenn nun auch meiner Ansicht nach die Konstitution der hierher gehörigen Substanzen aus der Fettreihe nicht notwendig den aromatischen Verbindungen analog zu sein braucht, so darf doch jedenfalls die Molekülgröße nicht außer acht bleiben, ein Punkt, auf den Hr. Mohr keine Rücksicht genommen zu haben scheint.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 86, 2764 [1903].

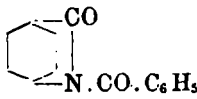
<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 395 [1907].

Produkt, das Pyridin locker gebunden enthält und es beim Kochen mit verdünnter Lauge leicht abgibt.

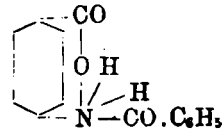
Eine andere bemerkenswerte Erscheinung wurde beim Erhitzen der normalen Benzoyl-*p*-amidobenzoessäure mit Essigsäureanhydrid beobachtet. Dabei lagert sich die Substanz in eine isomere Form um, die ihren Eigenschaften nach ein Zwischenprodukt der benzoilyerten Säure (I) und ihres nicht bekannten inneren Anhydrids (II) ist.



I.



II.



III.

Will man für die Verbindung eine Formel aufstellen, so kommt das Symbol III in Betracht, welches der Eigenschaft gerecht wird, daß die Substanz bei kurzem Kochen mit Soda nicht, sondern erst allmählich, schneller von Natronlauge unter Rückbildung von Benzoylamido-benzoessäure gelöst wird, daß also eine Ringbildung zwischen Carbonyl- und Acylamidogruppe vorliegen muß. Wir schlagen allgemein für solche Verbindungen den Namen »Cycloide« vor und bezeichnen die vorliegende als *p*-Benzoylamido-benzoessäure-cycloid. Die Substanz enthält zunächst Krystall-Essigsäureanhydrid in recht fester Bindung, das vollständig nicht durch Umkrystallisieren, sondern erst durch Erhitzen auf 150° entfernt wird.

Es sei daran erinnert, daß O. Hinsberg<sup>1)</sup> *p*-Acetamino- und *p*-Benzoylamino-thiophenol in je 2 Modifikationen erhalten hat. Der Autor zieht eine cycloide Form in Betracht; da aber die eine Modifikation gelb ist, scheint die Isomerie anderer Art zu sein.

Die *p*-Acetamino-benzoessäure verhält sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid anders; sie geht dabei in Bis-*p,p*-diacetamino-benzoessäure-anhydrid über; vergl. das entsprechende Derivat der *o*-Aminozimtsäure<sup>2)</sup>.

Schließlich sei noch auf anomale Benzoylierungsprodukte hingewiesen, die G. Heller und S. Aschkenasi<sup>3)</sup> aus der *p,p*-Diamido-diphenyllessigsäure und deren Homologen in Pyridinlösung erhielten; sie erwiesen sich als Anhydride von Monobenzoylverbindungen, wurden aber nicht näher untersucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2431 [1906]; 43, 651 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 43, 1920 [1910].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. Wird demnächst veröffentlicht.

Benzoylierung der *p*-Amido-benzoesäure  
(*p*-Benzoylamido-benzoesäure-Pyridin).

4.2 g *p*-Amidobenzoesäure wurden in 30 g Pyridin gelöst, 4.8 g Benzoylchlorid unter Kühlung zugegeben und bis zum anderen Tage stehen gelassen. Die Masse ist dann meist zum Krystallbrei erstarrt; sie wird mit sehr wenig Wasser durchgerührt, dann sofort filtriert (da beim Stehen oder auf Zugabe von mehr Wasser ein unreines, amorphes Produkt ausfällt) und mit Pyridin, hierauf mit Wasser gewaschen. Lösungsmittel nehmen den Körper nur sehr schwierig auf; für die Analyse wurde aus sehr viel Eisessig umkrystallisiert, wobei feine Nadeln erhalten wurden, die bei 340° noch nicht schmelzen.

0.0828 g Sbst.: 0.2130 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O. — 0.1311 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 740 mm).

2 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N = C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.55, H 4.85, N 7.49.  
Gef. » 70.16, » 5.07, » 7.55.

Sehr schwer löslich sind auch die Alkalisalze der Substanz, das Natrium- noch mehr als das Kaliumsalz; ersteres scheidet sich aus heißer Lösung in charakteristischen, perlmutterglänzenden Schlieren ab. Für die feste Bindung des Pyridins spricht die Tatsache, daß nach dem Durchleiten von Wasserdampf durch die stark alkalische Lösung beim Ansäuern die Substanz unverändert wieder gewonnen wurde. Auch tritt beim Lösen von *p*-Benzoylamino-benzoesäure in Pyridin keine Reaktion ein, verdünnte Salzsäure fällt die unveränderte Säure aus.

Dagegen läßt sich das Pyridin beim Erhitzen der Verbindung mit der 20-fachen Menge Salzsäure im Rohr auf 170° abspalten. Es tritt hierbei fast vollständige Wasserlöslichkeit ein (schwacher Druck); nach dem Eindampfen scheidet sich ein salzsaures Salz ab (Filtrat A), das durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid in Acetyl-*p*-amidobenzoesäure übergeführt wird. Filtrat A enthielt im wesentlichen Anilin, wie sich durch Bildung von Acetanilid ergab.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf *p*-Amidobenzoesäure gab unter den obigen Bedingungen nur die normale Acylverbindung vom Schmp. 253—254°, die durch Oxydation von Acet-*p*-toluid schon von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> dargestellt worden ist. Ferner lieferte die Benzoylierung in Chinolin und in Dimethylanilin nur die normale *p*-Benzoylamido-benzoesäure, die zuerst von Brückner<sup>2)</sup> durch Oxydation von Benzoyl-*p*-toluid erhalten wurde; Schmp. 278°. Dieselbe Verbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1302 [1876]. A. Kaiser, diese Berichte 18, 2948 [1885].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 205, 127.

dung läßt sich auch bequem nach Schotten-Baumann darstellen und krystallisiert aus Alkohol.

*m*-Benzoylamido-benzoesäure-Pyridin.

Bei der obigen Darstellung in Pyridin scheidet sich das Derivat der *meta*-Säure erst auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus, worauf das Präparat bald krystallinisch wird. Dieses Rohprodukt besteht zu  $\frac{2}{3}$  aus normaler *m*-Benzoylamido-benzoesäure; es wird mit soviel Aceton erhitzt, daß  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  ungelöst bleibt (Filtrat B). Der Rückstand wird nochmals mit wenig Aceton ausgekocht und dann aus Eisessig krystallisiert. Auch diese Substanz schmilzt sehr hoch; in Alkali ist sie leicht löslich und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Derivat der *para*-Säure.

0.1549 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{23}H_{17}O_6N_3$ . Ber. N 7.49. Gef. N 7.52.

Das Filtrat B gab nach dem Konzentrieren und Umkrystallisieren die normale Benzoylverbindung.

Benzoylierung der *p*-Amido-phenylessigsäure.

3 g *p*-Amidophenylessigsäure wurden in der 8-fachen Menge Pyridin gelöst, 3.2 g Benzoylchlorid zugegeben und am anderen Tage das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure ausgeschieden. Es besteht aus 2 Substanzen, die durch Behandeln mit verdünnter Sodaföschung getrennt werden. Das Ungelöste (Filtrat C) wurde durch 2-maliges Umkrystallisieren aus der 160-fachen Menge Eisessig gereinigt. Das *p*-Benzoylamido-phenylessigsäure-Pyridin wurde so in krystallinischen Körnern erhalten, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen. Ausbeute 1.8 g. Von Soda wird die Substanz schwierig, von Natronlauge leicht gelöst.

0.1432 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{25}H_{21}O_6N_3$ . Ber. N 7.13. Gef. N 7.51.

Das Filtrat C gibt beim Ansäuern *p*-Benzoylamido-phenylessigsäure. Die Substanz löst sich schwer in Benzol und Chloroform und krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Aceton in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 198°.

0.1594 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.60.

*p*-Benzoylamido-benzoesäure-cycloid.

*p*-Benzoyl-amidobenzoesäure wird mit der 6-fachen Menge Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert die neue Substanz aus; sie wird filtriert und mit Essigsäureanhydrid ge-

waschen. Sie ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin und krystallisiert aus heißem Toluol in farblosen, mikroskopischen Nadelbüscheln mit Essigsäureanhydrid.

Das Anhydrid konnte weder durch 24-stündiges Stehenlassen der Substanz mit Sodalösung, noch durch andere Krystallisationsmittel entfernt werden. So wurde die Verbindung auch aus Chloroform durch Zusatz von Ligroin krystallisiert und bildete dann ein mikrokrySTALLINES Pulver; ließ man sie dann nochmals aus heißem Benzol sich abscheiden, so resultierten feine Nadeln. Die Analysen dieser Produkte gaben keine ganz konstante Zusammensetzung, entsprechend einem Gehalt von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Mol. Essigsäureanhydrid. Dieses beginnt von ca. 125° ab zu entweichen, doch tritt erst gegen 150° Gewichtskonstanz ein. Bei langsamem Trocknen erleidet die Substanz keine Formveränderung; sie sintert dann gegen 265°, wird aber wieder fest und zersetzt sich langsam erst bei viel höherer Temperatur. Der anhydridhaltige Körper erweicht gegen 150—155°, wird wieder fest und schmilzt dann gegen 240° zum zweiten Male.

Die Analysen sind mit Produkten verschiedener Darstellung ausgeführt.

I. Anhydridhaltige Substanz. 0.1503 g Sbst.: 0.3735 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4000 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O. — 0.1126 g Sbst.: 5.1 ccm N (16°, 750 mm).

4 C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.51, H 4.73, N 5.27.  
Gef. » 67.77, 67.93, » 4.78, 4.97, » 5.28.

0.1564 g Sbst.: 0.0256 g Essigsäureanhydrid<sup>1)</sup>, 0.1660 g Sbst.: 0.0253 g Anhydrid.

2 C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 17.46. Gef. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 16.37, 15.23.

II. Getrocknete Substanz. Weiter umkrystallisieren ließ sich diese nicht; sie löst sich sehr schwer und lagert sich dabei in die normale Benzoylamino-benzoesäure um.

<sup>1)</sup> Der Nachweis des Essigsäureanhydrids wurde in folgender Weise geführt, die für ähnliche Fälle empfohlen werden kann, um so mehr, als wir eine bequeme Methode zur Identifizierung kleiner Mengen in der Literatur nicht zu finden vermochten. Ein  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  cm weites Glasrohr wurde zu einem doppelten U gebogen, etwa 0.2 g Substanz in die eine Biegung eingefüllt, an dieser Seite das Rohr abgeschmolzen, im Ölbad langsam auf 155° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Die andere Hälfte des Apparates tauchte in eine Kältemischung und enthielt nach Beendigung des Versuches das abdestillierte Anhydrid, das sich nach dem Durchschneiden des Rohres schon durch den Geruch zu erkennen gab. Das Kondensat wurde nun mit ca. 2 ccm einer *p*-Amidobenzoesäurelösung durchgeschüttelt, die aus der Amidosäure unter Zusatz von 20 Teilen Wasser und möglichst wenig Salzsäure dargestellt war. Die Flüssigkeit wurde in ein Kölbchen gegossen und

0.1310 g Sbst.: 0.3339 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.1297 g Sbst.: 0.3328 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1315 g Sbst.: 6.7 ccm N (23°, 758 mm).

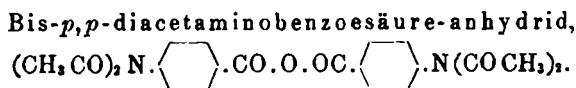
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.  
Gef. » 69.52, 69.98, » 4.70, 5.00, » 5.86.

Molekulargewichtsbestimmungen lieferten keine genauen Zahlen, ließen aber keinen Zweifel über die monomolekulare Beschaffenheit.

Das anhydridhaltige Cycloid wird durch kurzes Aufkochen mit Sodalösung nicht aufgenommen, sondern erst allmählich, von verdünnter Natronlauge dagegen schon bei mäßiger Wärme leicht; beim Ansäuern scheidet sich *p*-Benzoylamino-benzoesäure vom Schmp. 278° aus, die in Toluol in der Hitze nur spurenweise löslich ist. Das getrocknete Cycloid wird auch von Natronlauge in der Wärme nur langsam gelöst unter Rückbildung der Säure. Durch Zusatz von Wasser zur heißen Eisessiglösung wird ebenfalls die ursprüngliche Säure regeneriert. Die Abspaltung von Wasser durch Schmelzen der Verbindung bei 240° lieferte kein durchsichtiges Resultat; das erhaltene Produkt war in Lösungsmitteln und Alkali ganz unlöslich. Durch Erhitzen des Cycloids mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 175° entstand *p*-Acetylamido-benzoesäure.

Bei einstündiger Einwirkung der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf *p*-Benzoylamino-benzoesäure bei Wasserbad-Temperatur erfolgt — im Gegensatz zur Benzoyl-anthranilsäure — keine Kondensation, sondern größtenteils Abspaltung von Benzoesäure. Auch das Cycloid löst sich nach der gleichen Behandlung fast vollständig in Soda.

Eine dem Cycloid ähnliche Substanz bildete sich durch Erhitzen von *p*-Benzoylamino-phenylessigsäure mit Essigsäureanhydrid, doch wurde sie wegen schwieriger Reinigung nicht näher untersucht.



1 g Acetaminobenzoesäure wurde mit 6 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und das überschüssige Anhydrid dann in einer Schale auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand blieb

nach 2 Minuten mit einigen Tropfen Natriumacetat versetzt, worauf beim Reiben und Abkühlen die Krystallisation begann. Nach mehreren Stunden säuerte man wieder mit Salzsäure an und filtrierte die Krystalle ab. Sie zeigten den Schmp. 253—254° der *p*-Acetamino-benzoesäure. — Die Methode würde sich wahrscheinlich auch zum quantitativen Nachweis des Essigsäureanhydrids eignen. — Übrigens scheint hier zum ersten Male Essigsäureanhydrid als Krystalllösungsmittel beobachtet worden zu sein.

nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Sodalösung so lange stehen, bis er hart und krystallinisch geworden war.

Die Substanz ist in Toluol, Essigester, Chloroform und Ligroin schwer löslich; leichter löst sie sich in Aceton und heißem Alkohol, nimmt aber dabei Wasser auf. Umkrystallisiert wird sie aus Eisessig, der mit Essigsäureanhydrid aufgeköcht ist und bildet dann mikroskopische Nadelchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen wie *p*-Acetamino-benzoessäure, 253—254°.

0.1530 g Sbst.: 0.3511 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1011 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 746 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.23, H 4.73, N 6.61.

Gef. » 62.59, » 5.01, » 6.65.

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen mit Soda erst allmählich, leichter mit Natronlauge unter Bildung von *p*-Acetamino-benzoessäure. Die freie Diacetaminobenzoessäure in der Weise darzustellen, wie die *o*-Diacetaminoozimsäure, gelang nicht.

#### 409. Gustav Heller und Apostolos Sourlis:

##### Über ein beständiges primäres Nitrosamin.

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 3. August 1910.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß das 4-Amino-6-nitro-resorcin bei der Einwirkung von salpetriger Säure in verdünnter, salzsaurer Lösung zwei Nitrosogruppen aufnimmt, von denen die eine sich als Chinonoxim wiederfindet, die andere aber in die Aminogruppe eintritt. Da die Substanz keine Halogenwasserstoffsäure gebunden enthält, so kann es sich dem Stickstoffgehalte zufolge nur um ein Antidiazohydrat oder ein primäres Nitrosamin handeln. (Ein Diazooxyd würde 2.1% Stickstoff mehr enthalten.) Bemerkenswert ist die außerordentliche Beständigkeit der Verbindung, wie sie bisher wohl nur die von K. A. Hofmann, H. Hock und K. Roth<sup>1)</sup> erhaltene, als Guanyldiazoguanyltetrazen bezeichnete Verbindung zeigt, für welche die Darsteller die Frage offen lassen, ob eine Nitrosamin- oder Antidiazohydrat-Gruppierung vorliegt.

Für die hier beschriebene Substanz läßt sich an Hand der von A. Hantzsch, M. Schumann und A. Engler<sup>2)</sup>, sowie A. Hantzsch und W. Pohl<sup>3)</sup> gegebenen Kriterien mit ziemlicher Sicherheit die Ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 1087 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1703 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichts 35, 2964 [1902].