

Für die Analyse wurde die Substanz aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1923 g Sbst.: 0.3878 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O. — 0.1775 g Sbst.: 43.6 ccm N (22°, 754 ccm).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (304). Ber. C 55.26, H 6.59, N 27.63.  
Gef. » 55.00, » 6.71, » 27.60.

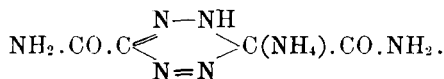
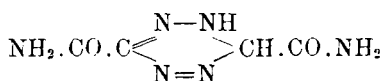
1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure-piperidid krystallisiert aus Alkohol in dünnen, zinnoberroten Blättchen, welche unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen und parallel einer Diagonale auslöschten. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 196° unter Zersetzung zu einer carminroten Flüssigkeit.

**482. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:**  
**Weitere Untersuchungen über das Pseudodiazacetamid**  
**(C,N-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid)<sup>1)</sup>**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

In unserer zusammenfassenden Abhandlung: »Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien«<sup>2)</sup> hatten wir dem Pseudodiazacetamid und seinem Ammoniumsalz nachstehende Formeln zuerteilt:

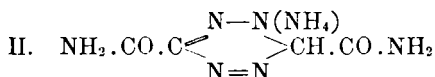
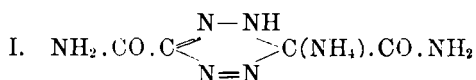


Nach dieser Auffassung besitzt also das Wasserstoffatom der Methingruppe saure Eigenschaften unter dem doppelten Einfluß der benachbarten Carbonyl- und Azogruppe, während nach unserer ursprünglichen Annahme<sup>3)</sup> das Ammonium im Pseudodiazacetamid-ammonium den Wasserstoff der Imidogruppe ersetzt.

<sup>1)</sup> Vergl. die früheren Arbeiten: diese Berichte **39**, 3410, 3776 [1906]; **41**, 3116 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3161 [1908]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3425 [1906].

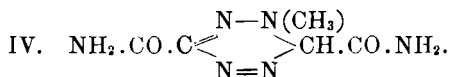
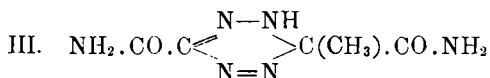
Da auf Grund der seither vorliegenden Beobachtungen eine sichere Entscheidung zwischen den beiden für das Ammoniumsalz in Betracht kommenden Formeln:



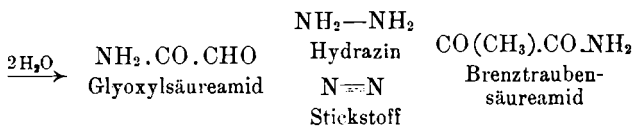
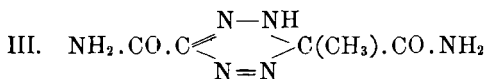
nicht getroffen werden kann, haben wir uns bemüht, durch weitere Untersuchungen die Konstitution der Salze des Pseudodiazoacetamids einwandfrei festzustellen. Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus:

Wenn es gelingt, das saure Wasserstoffatom des Pseudodiazoacetamids durch Methyl zu substituieren, so wird das so entstehende Methylderivat bei der Hydrolyse Spaltungsprodukte liefern, die einen sicheren Rückschluß auf die Stellung der Methylgruppe und damit auch des sauren Wasserstoffatoms in der ursprünglichen Verbindung gestatten.

Den obigen Formeln I und II des Pseudodiazoacetamidammoniums entsprechen die nachstehenden Formeln III und IV des Methylpseudodiazoacetamids:



Die Hydrolyse dieser beiden stellungsisomeren Methylderivate muß sich in analoger Weise vollziehen, wie der bereits früher von uns ausführlich untersuchte Zerfall des Pseudodiazoacetamids<sup>1)</sup> selbst. Eine Verbindung von Formel III wird somit im Sinne des Schemas:



bei der Hydrolyse neben Glyoxylsäureamid Brenztraubensäureamid, Stickstoff und Hydrazin liefern, während der Körper IV

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3410 [1906].



Durch diesen Nachweis von Methylhydrazin ist von den beiden, für das Methylpseudodiazoacetamid in Betracht kommenden Formeln III und IV die letztere als richtig erwiesen und damit zugleich auch die Stellung des Metalls in den Salzen des Pseudodiazoacetamids im Sinne der entsprechenden Formel II endgültig festgelegt.

Während Pseudodiazoessigsäure gleich ihrem Amid bei der Hydrolyse glatt in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäureamid zerfällt, verläuft die analoge Spaltung obigen Methyl-pseudodiazoacetamids viel weniger glatt und erinnert hierin an das gleiche Verhalten des Pseudodiazoessigesters, des sogenannten Isodiazoessigesters.

Beim Erwärmen von Methylpseudodiazoacetamid mit Wasser entsteht unter lebhafter Stickstoffentwicklung eine tief gelbbraune Lösung, aus der sich bei längerem Kochen kleine Täfelchen in geringer Menge abscheiden, von der gleichen Zusammensetzung wie die ursprüngliche Substanz, aber verschiedenem Verhalten. Dieselben färben sich nämlich, mit konzentrierter Salpetersäure betupft, sofort intensiv rot und spalten bei der Hydrolyse mit Säuren Hydrazin ab. Diese Verbindung enthält somit noch die beiden Kernwasserstoffatome des Hydrotetrazinringes und ein Methyl in einer der beiden Säureamidgruppen. Ihre Entstehung ist so zu erklären, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf Pseudodiazoacetamid in untergeordnetem Maße auch eine der beiden Amidgruppen in Reaktion tritt und das so entstehende Amid-methylamid der *C, N*-Dihydrotetrazinreihe beim Kochen mit Wasser unter dem Einfluß geringer Mengen durch gleichzeitige Verseifung entstandenen Ammoniaks oder Methylamins in das entsprechende *N*<sub>1,2</sub>-Dihydrotetrazinderivat sich umwandelt<sup>1)</sup>.

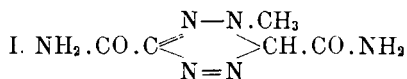
Die beim Kochen von Methyl-pseudodiazoacetamid mit verdünnten Säuren entwickelte Menge Stickstoff beträgt nur etwa die Hälfte der erwarteten; Glyoxylsäureamid läßt sich nur nach ganz kurzem Kochen in der sauren Lösung nachweisen<sup>2)</sup>. Außer dem erwarteten Methylhydrazin entstehen ferner auch geringe Mengen Methylamin, unter dem reduzierenden Einfluß der Glyoxylsäure auf ersteres.

Bei mehrtägigem Stehen der Lösung von Methyl-pseudodiazoacetamid in konzentrierter Salzsäure wurde ein weiteres, gänzlich unerwartetes Spaltungsprodukt erhalten. Die rotbraune, von Salmiakkrystallen durchsetzte Flüssigkeit gab nämlich nach dem Abfiltrieren des Salmiaks beim Schütteln mit Benzaldehyd eine weiße Benzalverbindung, die von geringen Mengen gleichzeitig entstandenen Benzaldazins durch Ausziehen mit Äther leicht getrennt werden konnte. Diese erwies sich merkwürdiger Weise als identisch mit dem von uns

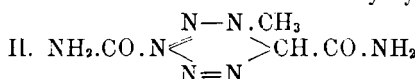
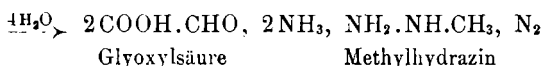
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 39, 3430 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 39, 3412 [1906].

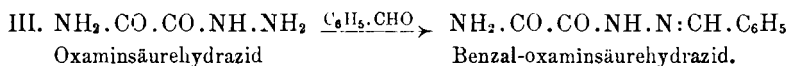
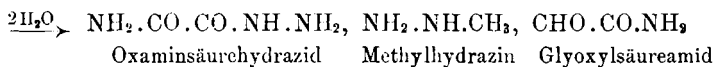
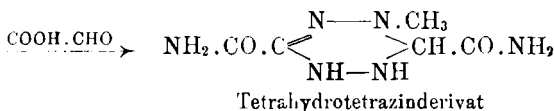
früher bei der Hydrolyse von 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid gewonnenen Benzal-oxaminsäure-hydrazid<sup>1)</sup>. Die Entstehung dieses Körpers im vorliegenden Falle dürfte so zu erklären sein, daß die durch völlige Auflösung des Ringes gebildete Glyoxylsäure auf noch unveränderte Substanz reduzierend einwirkt, wobei unter Umwandlung der Azo- in die Hydrazogruppe zunächst ein Tetrahydro-tetrazinderivat gebildet wird; dieses dürfte dann hydrolytisch in Methylhydrazin, Glyoxylsäureamid und Oxaminsäure-hydrazid zerfallen, welche letzteres mit Benzaldehyd zu Benzal-oxaminsäure-hydrazid zusammentritt:



Methyl-pseudodiazoacetamid



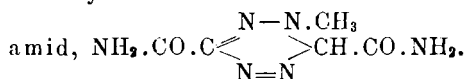
Methyl-pseudodiazoacetamid



Die Einwirkung von Diazoäthan auf Pseudodiazoacetamid verläuft derjenigen von Diazomethan ganz analog; auch hierbei tritt ein Alkylrest in das Molekül ein unter Bildung von *N*-Äthyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid.

#### Experimentelles.

*N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure-



8.5 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) *C*,*N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid werden in eine Lösung von 3.1 g (dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge) Diazomethan in 100 ccm Äther eingetragen. Nach kurzer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3433 [1906].

Zeit beginnt unter heftiger Stickstoffentwicklung die Entfärbung der anfangs tief gelben Flüssigkeit. Das Amid bleibt scheinbar unverändert. Nach beendigter Gasentwicklung wird die Substanz abgesaugt, mit Alkohol, dann mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1780 g Sbst.: 0.2152 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.1836 g Sbst.: 0.2222 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O. — 0.1288 g Sbst.: 51.2 ccm N (20°, 743 mm). — 0.1448 g Sbst.: 57.3 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (184). Ber. C 32.61, H 4.34, N 45.65.

Gef. » 32.97, 33.00, » 4.60, 4.61, » 44.24, 45.23.

*N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureamid bildet ein staubfeines Pulver von feurig gelber Farbe. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es unter lebhafter Zersetzung gegen 118°. In kaltem Wasser oder Alkohol ist es schwer löslich; von Äther, Ligroin, Benzol oder Chloroform wird die Verbindung gar nicht aufgenommen. Die Substanz löst sich in heißer, verdünnter Schwefelsäure leicht unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf; in dieser Lösung kann mit Benzaldehyd kein Hydrazin nachgewiesen werden. Mit Natriumnitrit und Eisessig erhält man keine Tetrazinfärbung.

Beim Erwärmen mit Wasser löst sich die Verbindung unter starker Gasentwicklung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Aus der klaren Lösung scheiden sich bei längerem Kochen mikroskopisch kleine Täfelchen des *N*-1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureamid-methylamids ab. Sie werden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten aus 5 g *N*-Methylamid 0.4 g.

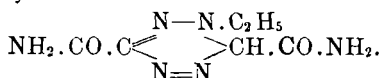
0.1203 g Sbst.: 0.1438 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.0804 g Sbst.: 32.0 ccm N (16°, 756 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (184). Ber. C 32.61, H 4.34, N 45.65.

Gef. » 32.60, » 4.53, » 45.89.

Die Substanz kristallisiert aus Wasser in winzigen, rechteckigen Täfelchen, welche gegen 234° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser oder kochendem Alkohol äußerst schwer löslich, unlöslich in den gewöhnlichen indifferenten, organischen Lösungsmitteln. Beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure färbt sie sich sofort tief carminrot. Von heißer, verdünnter Schwefelsäure wird sie ziemlich rasch gelöst; die schwefelsaure Lösung gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin.

*N*-Äthyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon säureamid,



In eine Lösung von 2.8 g (dem Doppelten der berechneten Menge) Diazoäthan in 50 ccm Äther werden auf einmal 4.2 g ( $\frac{1}{40}$  Mol.)

*C,N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid eingetragen. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1298 g Sbst.: 0.1713 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1430 g Sbst.: 53.2 ccm N (19°, 746 mm). — 0.1788 g Sbst.: 65.2 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (198). Ber. C 36.36, H 5.05, N 42.42.

Gef. » 36.00, » 5.29, » 41.77, 41.93.

*N*-Äthyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid besitzt eine schwefelgelbe Farbe; es schmilzt gegen 125° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich; von Äther, Benzol und Chloroform wird es nicht aufgenommen. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, sowie gegen Natriumnitrit und Eisessig zeigt die Verbindung das gleiche Verhalten, wie das oben beschriebene Methylderivat.

### Spaltung des *N*-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamids beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

#### 1. Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Für die Stickstoffbestimmung bedienten wir uns des früher näher beschriebenen Apparates<sup>1)</sup>.

0.2663 g Sbst.: 21.0 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (184). Ber. für 1 Mol. N 15.21. Gef. 8.97.

#### 2. Nachweis des Glyoxylsäure-amids.

*N*-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit bis zum Aufhören der lebhaften Stickstoffentwicklung erwärmt; längeres Erhitzen ist unbedingt zu vermeiden. Die schwefelsaure Lösung wurde mit überschüssigem, essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich gelbe Täfelchen ab, die bei 179—180° schmolzen und sich auch allen übrigen Eigenschaften nach als identisch erwiesen mit dem früher beschriebenen Phenylhydrazon des Glyoxylsäureamids<sup>2)</sup>.

#### 3. Nachweis des Methylhydrazins und Methylamins.

9.2 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) *N*-Methyl-*C,N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid wurden mit einer Mischung von 20 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1.10) und 200 ccm Wasser Eis fast zum Aufhören der lebhaften Gasentwicklung — im ganzen ca. 3 Minuten — gekocht. Dann wurde von einer geringen Menge unlöslicher Substanz (*N*1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid-methylamid) abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei ca.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3129 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 3430 [1906].

30° auf 30 ccm eingengt. Die konzentrierte, salzsaure Lösung wurde darauf mit überschüssigem, festem Ätznatron übersättigt. Dabei entwickelte sich ein ammoniakalisch riechendes Gas; dasselbe wurde in überschüssiger, verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Beim weiteren Destillieren ging eine stark alkalisch reagierende, nicht mehr nach Ammoniak riechende Flüssigkeit über, die Fehlingsche Lösung schon in der Kälte rasch reduzierte; eine Probe des Destillats gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Spur Benzaldazin. Das Destillat war also frei von Hydrazin und mußte seine starke Reduktionswirkung der Anwesenheit einer anderen Base verdanken. Zur näheren Untersuchung wurde die alkalische Flüssigkeit mit Phenylsenföl geschüttelt; letzteres erstarrte dabei nach einiger Zeit zu einer festen Verbindung. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich kurze, weiße Nadeln ab, die bei 146° schmolzen. Erhalten wurden 0,35 g. Die Analyse ergab, daß das erwartete Methyl-phenyl-thiosemicarbazid vorlag.

0.1675 g Stbst.: 34.0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_8H_{11}N_3S$  (181). Ber. N 23.20. Gef. N 23.36.

v. Brünig<sup>1)</sup> gibt für das von ihm aus Methylhydrazin und Phenylsenföl bereits früher dargestellte Methyl-phenyl-thiosemicarbazid den Schmp. 143° an. Zur weiteren Charakterisierung des Methylhydrazins wurden 9.2 g *N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid in gleicher Weise, wie oben näher angegeben, mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die entstandenen Basen nach dem Übersättigen mit Natron abdestilliert. Die das Methylhydrazin enthaltende Fraktion wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und zur Umwandlung in das saure Sulfat nochmals die gleiche Menge Säure hinzugefügt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieben 0.7 g schwefelsaures Methyl-hydrazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 142° schmolz, also bei der gleichen Temperatur, wie sie Thiele<sup>2)</sup> vor kurzem angegeben hat. Das erhaltene Salz zeigte endlich auch die übrigen, von Thiele beschriebenen Reaktionen: Violettfärbung mit Eisenchlorid und Nitrit, sowie Gelbfärbung beim Kochen mit Formaldehyd.

Beim Destillieren der stark eingengten und darauf mit Natron übersättigten, salzsauren Lösung des *N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäureamids entweicht zunächst, wie bereits oben erwähnt, ein ammoniakalisch riechendes Gas, das in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Die salzsaure Lösung wurde völlig zur Trockne verdampft und der weiße, krystallinische Rückstand mit warmem, absolutem Alkohol ausgezogen; dabei blieben reichliche Mengen Chlorammonium ungelöst zurück. Die alkoholische Lösung wurde wiederum zur Trockne gebracht und der Rückstand von neuem mit absolutem Alkohol aufgenommen und von Spuren Chlorammonium abfiltriert. Beim Verdunsten des Filtrats schieden sich weiße, glänzende Blättchen ab, die den für Methylamin-chlorhydrat angegebenen Schmp. 225—

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **253**, 6 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 2580 [1909].



226° besaßen. Beim Versetzen einer Probe der wäßrigen Lösung des erhaltenen salzsauren Methylamins mit Platinchlorid entstand eine geringe Gasentwicklung, wahrscheinlich durch Spuren beigemengten Methylhydrazinchlorhydrats hervorgerufen. Zur Darstellung ganz reinen Methylaminplatinchlorids wurde darum die wäßrige Lösung des salzsauren Methylamins nach dem Übersättigen mit Natron destilliert und die übergehende, freie Base in Salzsäure aufgenommen; die salzsaure Lösung wurde eingengt und schied nunmehr auf Zusatz von Platinchlorid reines Methylamin-platinchlorid ab in den charakteristischen, 6-seitigen, doppeltbrechenden Blättchen.

**Hydrolyse des *N*-Methyl-*C*, *N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamids beim Stehen mit kalter, konzentrierter Salzsäure.**

*N*-Methyl-*C*,*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid wurde in der 5-fachen Menge konzentrierter Salzsäure in der Kälte gelöst und die salzsaure Lösung mehrere Tage stehen gelassen. Die anfangs rotbraune Lösung färbte sich dabei dunkler unter Abscheidung eines wesentlich aus Salmiak bestehenden, weißen, grob krystallinischen Niederschlags. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd geschüttelt. Hierbei schied sich in reichlicher Menge eine gelblich weiße Benzalverbindung aus, die beim Ausziehen mit kaltem Äther rein weiß wurde. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisierten geringe Mengen Benzaldazin aus. Der in Äther unlösliche Niederschlag wurde mit kaltem Eisessig aufgenommen und durch Eingießen in viel Wasser wieder ausgefällt. Das so erhaltene schneeweiße Produkt schmolz bei 265° und erwies sich als völlig identisch mit Benzal-oxaminsäure-hydrazid. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmolz die Substanz zuerst, die Schmelze verwandelte sich aber sofort fast explosionsartig in eine äußerst voluminöse, lockere Masse, die wie Sommerfäden aufstieg und längere Zeit in der Luft schweben blieb — ein für Benzaloxaminsäurehydrazid typisches, von Kerp und Unger<sup>1)</sup> zuerst beobachtetes Verhalten.

0.1278 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_9H_9O_2N_3$  (191). Ber. N 21.99. Gef. N 22.04.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 585 [1897].