

457. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

(Eingegangen am 9. October.)

Während die Umsetzung von Formaldehyd mit fetten und aromatischen Aminen und Amidien Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, steht als Reactionsproduct zwischen Formaldehyd und einem Hydrazin lediglich das von Tollens und Wellington¹⁾ mit Hilfe des Phenylhydrazins erhaltene Anhydroformaldehydphenylhydrazin, $C_{15}H_{16}N_4$, da, welches sich nach den Angaben dieser Experimentatoren durch Verbindung dreier Moleküle Formaldehyd mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von drei Molekülen Wasser bildet. In demselben haben sich demnach alle mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome des Phenylhydrazins mit dem Gesamtsauerstoff des Formaldehyds vereinigt. Die Verbindung bildet rhombische Täfelchen vom Schmp. 183—184^o und wird durch Salzsäure zersetzt.

Es schien mir nicht ohne Interesse, die Einwirkung des Formaldehyds auf das einfachste Hydrazin zu studiren. Die im Folgenden beschriebenen Versuche behandeln diesen Gegenstand. Ich will an dieser Stelle nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. Curtius für die Erlaubniss, das Hydrazin nach dieser Richtung hin zu prüfen, meinen besten Dank auszusprechen.

Beim Uebergiessen einer 40procentigen Formaldehydlösung mit einer concentrirten Lösung von Hydrazinhydrat (erhalten durch Destillation von Hydrazinsulfat mit Kalihydrat) findet eine starke Wärmeentwicklung statt. Man arbeitet daher zweckmässig unter Kühlung. Es wurde so lange Hydrazinhydrat hinzugefügt, bis die zuerst stetig verschwindende alkalische Reaction desselben bestehen blieb. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, wird allmählich dicker, und nach Verlauf von mehreren Stunden ist sie in eine breiige weisse Masse übergegangen. Dieselbe wurde gewöhnlich über Nacht stehen gelassen, dann an der Pumpe abgesaugt, oftmals nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und zunächst im Vacuum, dann bei 80^o getrocknet. Auf diese Weise erhalten, stellt das Reactionsproduct eine amorphe, zu einem äusserst feinen Staub zerreibliche Masse dar, welche etwas hygroscopisch ist.

Die Analysen deuteten darauf hin, dass der gesammte Amidwasserstoff des Hydrazins durch Methylengruppen ersetzt war. Dieser Vorgang kann durch die einfachste Gleichung in folgender Weise veranschaulicht werden: $2 CH_2O + H_2N \cdot NH_2 = C_2H_4N_2 + 2 H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 42.85, H 7.14, N 50.00.

Gef. » » 42.29, » 7.11, » 50.06, 49.85.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3300.

Die Verbindung wäre demnach als Dimethylenhydrazin oder analog dem von Curtius aus Benzaldehyd und Hydrazin erhaltenen und von ihm Benzalazin genannten Körper als Formalazin zu bezeichnen.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass man zu demselben Condensationsproduct gelangt, wenn man die Formaldehydlösung mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat, die mit der für die Absättigung der Schwefelsäure berechneten Menge Kalilauge versetzt ist, digerirt.

Die Eigenschaften des Formalazins deuten mit aller Bestimmtheit darauf hin, dass hier ein polymeres Product vorliegt. Ueber die Moleculargrösse lassen sich zur Zeit keine sicheren Angaben machen, da die Verbindung in allen üblichen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt; schon bei 100° macht sich eine beginnende Zersetzung durch Gelbfärbung bemerkbar, und beim stärkeren Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein unter Verkohlung und Entwicklung von Ammoniak und einem hummerartigen Geruch.

Mit Wasser und Alkalien kann man das Formalazin längere Zeit kochen, ohne dass es im geringsten Grade verändert wird. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es nicht ein. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren; von diesen wird es in der Kälte mit Leichtigkeit gelöst; auf Zusatz von Alkali wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt, beim Erwärmen jedoch gallertartig ausgeschieden.

Die Lösungen des Formalazins in Mineralsäuren sind äusserst unbeständig; schon in gelinder Wärme wird Formaldehyd entwickelt und die Flüssigkeit enthält dann das entsprechende Salz des Diamids. Anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure führt unter Dunkelfärbung zu tiefgreifender Zersetzung und Bildung beträchtlicher Mengen Salmiak.

Wenn man unter Eiskühlung Formalazin in verdünnter Salzsäure löst und zur Lösung absoluten Alkohol hinzufügt, so fällt ein amorpher, feiner weisser Niederschlag aus. Derselbe wurde nach dem Absaugen erst mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Beim Trocknen im Vacuum — bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein — konnte keine Gewichtskonstanz erzielt werden. Dies rührte, wie vielfache Analysen zeigten, von Salzsäureverlust her. Eine einheitliche Verbindung konnte nicht isolirt werden. Offenbar liegt hier ein Gemenge verschiedener salzsaurer Salze vor. Die Analysenzahlen gestatteten keinen sicheren Schluss.

[Es wurde u. a. in verschiedenen Producten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
N	30.45	31.07	32.32	34.71	38.03	38.30. pCt.

Die für Chlor gefundenen Zahlen schwankten zwischen 16 und 25 pCt. — Eine Verbindung $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 6 HCl$ z. B. verlangt 30.27 pCt. Stickstoff, e. V. $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 4 HCl$: 34.85 pCt. Stickstoff, e. V. $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 3 HCl$: 37.90 pCt. Stickstoff und 23.9 pCt. Chlor, e. V. $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 2 HCl$: 41.07 pCt. Stickstoff und 17.36 pCt. Chlor.]

Die wässrigen Lösungen dieser salzsauren Salze reduciren kräftig Silbernitrat und in ganz gelinder Wärme Fehling'sche Lösung; diese Fähigkeit ist jedenfalls einer schnell erfolgenden Spaltung des Formalazins in die Componenten zuzuschreiben.

Fügt man zu der stark gekühlten wässrigen Lösung dieser Salzsäureverbindungen Platinchlorid, so erhält man einen gelben amorphen Niederschlag, welcher schnell abfiltrirt und mit eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte das Platindoppelsalz die Zusammensetzung $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4$.

Analyse: Ber. Procente: N 22.53, Pt 26.09.

Gef. » » 22.24, » 25.71.

Die Fällung des Platinsalzes geschah in der Kälte, da schon bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung (wahrscheinlich Stickstoff) Abspaltung von Formaldehyd und Ausscheidung von Platin beobachtet wurde. Das getrocknete Platinsalz muss im Tiegel behufs Platinbestimmung äusserst vorsichtig erhitzt werden, da es sonst stark verpufft.

Curtius¹⁾ gelangte durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung seines Benzalazins zum Benzylamin und, was noch interessanter ist, mit Hülfe von Natriumamalgam zum symmetrischen Dibenzylhydrazin. Es lag nahe, das Formalazin auf seine Reducirbarkeit zu untersuchen. Die von Curtius angewendeten Methoden waren infolge der Unlöslichkeit und Alkalibeständigkeit des Formalazins ohne Erfolg, Mineralsäuren und Zink resp. Zinn bildeten ausschliesslich Ammoniak. Um eine nicht zu weit gehende Reduction zu erzielen, zeigte sich folgender Weg als zweckmässig. Das Formalazin wurde mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten, bis es vollständig in Lösung gegangen war, dann die vom überschüssigen Zink abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelzink nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne gebracht. Der krystallinische Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei Chlorammonium ungelöst blieb, während die alkoholische Flüssigkeit beim Adampfen ein in zerfliesslichen Blättern krystallisirendes Salz hinterliess. Dasselbe erwies sich in allen seinen Reactionen als das salzsaure Salz eines primären Amins. Eine Platinbestimmung des in

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.

goldgelben hexagonalen Blättchen erhaltenen Platindoppelsalzes machte die Identität der Base mit Methylamin unzweifelhaft.

Analyse: Ber. Procente: Pt 41.26.

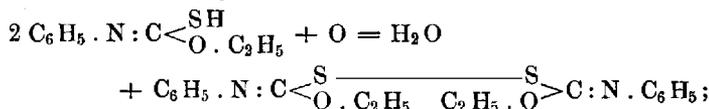
Gef. » » 41.11.

Trägt man das Formalazin in eine Lösung von Brom in Eisessig ein und schüttelt die Flüssigkeit einige Zeit gut durch, so erhält man ein orangegelb gefärbtes Bromderivat. Dasselbe wurde mit Aether gewaschen, konnte jedoch nicht zur Analyse gebracht werden, da es beständig Bromwasserstoff entwickelte und nach einiger Zeit in einen Syrup übergegangen war. Einwirkung von Reductionsmitteln auf die in Eisessig suspendirte Substanz führten ebenfalls zu Methylamin und Ammoniak. Die Bildung des symmetrischen Dimethylhydrazins konnte bislang nicht constatirt werden.

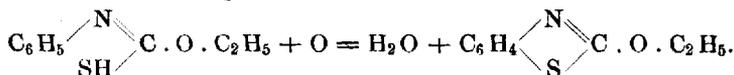
458. P. Jacobson und J. Klein: Ueber die Oxydationsproducte einiger aromatischer Sulfurethane.

(Eingegangen am 10. October.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns über das Verhalten des Phenylsulfurethans in alkalischer Lösung gegen Kaliumferricyanid berichtet¹⁾; man erhält, wenn man in kalter Lösung arbeitet, als Hauptproduct der Oxydation das Disulfid des Phenylsulfurethans — C. Liebermann's Phenylsulfurethansulfür²⁾:



arbeitet man dagegen in der Wärme und sorgt für einen erheblichen Ueberschuss des Oxydationsmittels, so entsteht als Hauptproduct eine Thioanhydroverbindung:



Das Verhalten anderer Sulfurethane wurde seiner Zeit nicht geprüft; da sich eine ähnliche Reaction der Thioanilide an einer grösseren Zahl von Beispielen als allgemein gültig erwies³⁾, so konnte

¹⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1076, 1811.

²⁾ Ann. d. Chem. 207, 159.

³⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1067; 20, 1895. — Jacobson und Süllwald, diese Berichte 21, 2627. — Jacobson und Ney, diese Berichte 22, 904. — Pfitzinger und Gattermann, diese Berichte 22, 1065. — Gattermann und Neuberg, diese Berichte 25, 1083. — Tust und Gattermann, diese Berichte 25, 3528.