

427. Leo F. Iljin: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

In vorstehender Abhandlung soll über Untersuchungsresultate berichtet werden, über welche eine kurze vorläufige Notiz im vergangenen Jahre erschien ¹⁾.

Der Beobachtung von Wellington und Tollens²⁾ gemäß wird bei der Reaktion von Phenylhydrazin auf eine wäßrige Lösung von Formaldehyd eine krystallinische Verbindung erhalten, welche auf Grund der Untersuchungsresultate genannter Forscher, ihrer Zusammensetzung nach, völlige Analogie mit dem Hexamethylentetramin zeigt. Diese Annahme, daß die von genannten Autoren erhaltene Verbindung ein Analogon des Hexamethylentetramins vorstellt, schien mir einerseits sowohl durch die nicht genügend mit der Theorie übereinstimmenden analytischen Belege als auch andererseits durch den Hinweis auf die Variabilität der Krystallform des erhaltenen Produkts, nicht ausreichend begründet. Henry³⁾, der die Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin, sowie Tollens und Wellington⁴⁾, welche diejenige auf Anilin, untersuchten, kamen zu Resultaten, aus denen geschlossen werden kann, daß Formaldehyd in den genannten Fällen mit den bezeichneten Körpern keine dem Hexamethylentetramin analoge Verbindung eingeht, sondern eher in der Richtung reagiert, daß 3 Moleküle desselben sich mit 3 Molekülen Base unter Abspaltung von 3 Molekülen Wasser vereinigen.

Ferner wiesen Duden und Scharff⁵⁾ nach, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd sich, analog der angeführten Reaktionen, anfangs 3 Moleküle Ammoniak mit 3 Molekülen Formaldehyd unter Bildung von Trimethylentriamin verbinden, und daß das Hexamethylentetramin ein sekundäres Reaktionsprodukt von Formaldehyd und Ammoniak auf diesen Körper vorstellt.

Dem Mitgeteilten nach konnte, wie es schien, erwartet werden, daß auch das Phenylhydrazin mit Formaldehyd zuerst eine dem Trimethylenphenyltriamin (I) analoge Verbindung eingeht, und daß bei

¹⁾ Vergl. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **40**, 741 [1908].

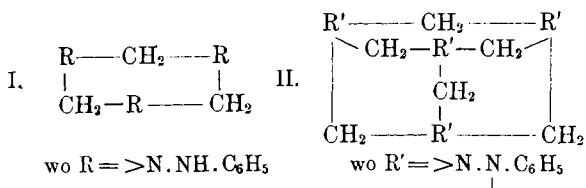
²⁾ Diese Berichte **18**, 3301 [1885].

³⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [3], **8**, 200 [1893].

⁴⁾ Diese Berichte **17**, 657 [1884]; **18**, 3309 [1885].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **288**, 218 [1895].

weiterem Verlaufe der Reaktion sich ein dem Hexamethylenetetramin (II) ähnlich zusammengesetztes Produkt bildet.



Bei Wiederholung der Versuche von Tollens und Wellington mit Formaldehyd und Phenylhydrazin erhielt ich jedoch ein Reaktionsprodukt, dessen analytische Daten in der Mitte standen zwischen den Zahlen, die ein Körper von der Formel I und II verlangt, und die weder für die eine noch die andere Zusammensetzung sprachen. Ferner machte ich die Beobachtung, daß das erhaltene Produkt sich leicht teilweise zersetzt. Deshalb mußten Reaktionsbedingungen ausfindig gemacht werden, die einen glatten Reaktionsverlauf garantierten und die Bildung von harzartigen Körpern zurückdrängten. Nach vielen mißlungenen Versuchen, die hier nicht näher beschrieben werden sollen, gelangte ich zum Ziele, als ich die wäßrige Lösung des Formaldehyds durch feingepulverten Paraformaldehyd, der mit Wasser angerührt wurde, und das Phenylhydrazin durch sein essigsäures Salz ersetzte.

Die Versuchsbedingungen waren folgende: 6 g feingepulverten Paraformaldehyds, der durch Verdampfen der Lösung des Handelsformalins Schering erhalten worden war, wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, zu dieser Mischung 20 g Phenylhydrazin in 20 g Eisessig und 50 ccm Wasser hinzugegeben und das Ganze gelinde eine kurze Zeit auf dem Wasserbade unter gehörigem Umrühren erwärmt. In dem Maße, wie der Paraformaldehyd in Lösung ging, schied sich ein voluminöser, körniger, schwach gelbgefärbter Niederschlag ab. In diesem Momente wurde die Erwärmung unterbrochen; die Reaktion schritt fort, und in einigen Minuten war die Flüssigkeit durch die ausgeschiedenen, körnigen, gelbgefärbten Krystallmassen erstarrt. Das erhaltene Produkt wurde mit kaltem Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der Saugpumpe nach Möglichkeit entfernt und die Substanz in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute etwa 11 g. Die trockne Substanz, welche ein gelbes Pulver vorstellte, fühlte sich fettig an und wurde zur weiteren Reinigung auf dem Filter mit 95-prozentigem Alkohol solange gewaschen, bis das Lösungsmittel fast farblos abfloß. Die rückständige, vollkommen weiße, undeutlich krystallinische Masse wurde hierauf mit Äthyläther gewaschen und in vacuo getrocknet. Ausbeute 9.5 g.

Um die Zusammensetzung dieses Produkts näher zu studieren, wurde eine größere Menge nach der vorstehend beschriebenen Methode gewonnen und zur weiteren Reinigung einer wiederholten Umkrystalli-

sation aus heißem Benzol, in welchem sich der Körper als schwer löslich erwies, unterworfen. Zum Schluß wurde das Produkt nochmals einige Mal aus Chloroform krystallisiert, wobei es in Form weißer Schuppen, die einen schön perlmuttartigen Glanz besaßen, resultierte. Unter dem Mikroskop betrachtet, waren es dünne, gut ausgebildete, vierseitige, rhombische Blättchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besaßen. Bei ungefähr 115° färbten sie sich gelb, sinterten zusammen, um zwischen 170 — 180° zu einer gelben Flüssigkeit zu schmelzen. In Alkohol ist die Substanz schwer, leichter in Benzol und Chloroform löslich, in Wasser aber unlöslich. Bei der Verbrennung des über Schwefelsäure in vacuo getrockneten Produkts wurden folgende Werte erhalten:

0.1950 g Sbst.: 0.5036 g CO_2 , 0.1170 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6$. Ber. C 69.96, H 6.71.

Gef. » 70.43, » 6.66.

Ferner wurde beobachtet, daß das erhaltene Produkt sehr leicht verharzt; so färbten sich seine Lösungen in Benzol und Chloroform bei 24-stündigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur deutlich braun, besonders trat dieses bei der Chloroformlösung hervor.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß bei der Reinigung des Produkts angewandtes Chloroform, von den Krystallen eingeschlossen, eine teilweise Zersetzung derselben herbeiführen könnte, wurde das Produkt nochmals in Chloroform gelöst und aus der Lösung durch Petroläther (Sdp. 43°) gefällt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, mit Petroläther zur Entfernung des Chloroforms gewaschen und in vacuo getrocknet. Aber auch der auf diese Weise gereinigte Körper besaß keinen scharfen Schmelzpunkt; denn bei ungefähr 150° färbten sich die Krystalle deutlich gelb, um zwischen 170 — 180° zu einer gelben Flüssigkeit zu schmelzen. Bei der Analyse des in vacuo getrockneten Produkts wurden folgende Werte erhalten:

0.1715 g Sbst.: 0.4423 g CO_2 , 0.1047 g H_2O . — 0.1138 g Sbst.: 23 ccm N (17° , 758.5 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6$. Ber. C 69.96, H 6.71, N 23.33.

Gef. » 70.27, » 6.78, » 23.41.

Versuche, die darauf hinzielten, krystallinische Salze dieser Substanz zu erhalten, schlugen fehl. Die spirituösen Waschwässer, welche bei der Reinigung des Kondensationsprodukts durch Alkohol erhalten wurden, wurden vereinigt und bei möglichst niederer Temperatur in vacuo bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. Der hellgelb gefärbte, dickflüssige Rückstand erstarrte, mit einer reichlichen Menge Petroläther übergossen bei Seite gestellt, nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei. Der Petroläther wurde abgossen, die Krystalle auf einem Filter gesammelt, mit kaltem 95-prozentigen Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Durch wiederholtes Um-

krystallisieren resultierten schwach gelbgefärbte Nadeln, die einer weiteren Reinigung durch Lösen in Chloroform und Fällen der Substanz aus dieser Lösung durch Petroläther unterworfen wurden. Es wurden auf diese Weise leichte, äußerst zarte, vollkommen weiße Nadeln erhalten, die ähnlich dem oben beschriebenen Produkte keinen scharfen Schmelzpunkt erkennen ließen: bei ungefähr 160° färbten sie sich gelb, sinterten zusammen, um bei 180—185° zu einer gelben Flüssigkeit zu schmelzen.

Im Vergleiche zum erstgenannten Produkte zeichnete sich dieser Körper durch eine relativ größere Löslichkeit in den angeführten Lösungsmitteln aus.

Bei der Analyse des in vacuo getrockneten Körpers wurden folgende Werte erhalten:

0.1451 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1114 g Sbst.: 21.25 ccm N (17.5°, 763.6 mm).

C₃₀H₃₂N₈. Ber. C 71.38, H 6.39, N 22.22.

Gef. » 71.98, » 6.55, » 22.27.

St. Petersburg, 2./15. Juni 1909.

Berichtigung.

Jahrg. 42, Heft 10, S. 2315, 115 mm v. o. lies: »*o*-Nitroso-benzoessäure-äthylester« statt »*o*-Nitro-benzoessäureäthylester«.