

vom Schmp. 127° ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blutroter Farbe.

0.1804 g Sbst.: 0.5471 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₇H₁₃ON. Ber. C 82.6, H 5.3.

Gef. » 82.7, » 5.5.

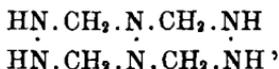
**220. K. A. Hofmann und Douglas Storm:
Tetraformal-trisazin aus Formaldehyd und Hydrazinhydrat,
ein neues Reduktionsmittel für die analytische Chemie.**

[Mitteilung a. d. Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 29. Mai 1912.)

Bekanntlich findet das Hydrazin in der analytischen Chemie Verwendung zur Fällung der edleren Metalle und Nichtmetalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Platinmetalle, Selen, Tellur. Doch ist die reduzierende Kraft des Hydrazins zu groß, um feinere Unterschiede zwischen den Edelmetallen treffen zu lassen, und sie bewirkt auch das Mitfallen von unedlen Metallen, wie z. B. Kupfer und Wismut. Zudem liefert die rapide verlaufende Reduktion mittels Hydrazin ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sehr fein verteilte, schwer filtrierbare Niederschläge¹⁾, und sie gestattet nicht die Herstellung festhaftender Metallabscheidungen auf Glas. Da ferner das Hydrazinhydrat wegen seiner Wirkung auf Glas Alkali enthält und die Hydrazinsalze nur nach Zusatz von Alkalilaugen verwendbar sind, ist die Mitbestimmung von Alkalien nicht möglich. Hydroxylamin zeigt öfters störende Oxydationswirkungen und ist nur als Salz haltbar, so daß stets die betreffende Säure in das Analysenmaterial gelangt.

Wir suchten deshalb nach einem alkali- und säurefreien Reduktionsmittel, das milder wirkt als Hydrazin, und fanden ein solches in dem bisher unbekanntem Tetraformal-trisazin, C₄H₁₂N₆, das sich leicht aus Formaldehydlösung und Hydrazinhydrat in guter Ausbeute und schön krystallisiert darstellen läßt. Die nähere Untersuchung, über die wir hier berichten, führte zur Annahme der Formel



wonach dieses Azin als Bis-hexahydrate triazin aufzufassen ist, und

¹⁾ Ephraim, B. 44, 389: »In der Tat besitzt das Hydrazin ein enormes Vermögen, Krystalloide in Kolloide zu verwandeln«.

gab Aufschluß über die Natur des polymeren unlöslichen Formalazins.

Dieses wurde von G. Pulvermacher¹⁾ durch Übergießen einer 40-prozentigen Formaldehydlösung mit einer konzentrierten Lösung von Hydrazinhydrat als weißer, amorpher, unlöslicher Niederschlag erhalten von der Zusammensetzung $(C_2H_4N_2)_n$.

R. Stollé²⁾ versetzte Hydrazinhydrat (1 Mol.) tropfenweise mit Formaldehyd ($\frac{4}{5}$ Mol.) in 40-prozentiger Lösung und gewann nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen weißen, amorphen Rückstand, der durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ein weißes, amorphes Pulver lieferte, dem er die Formel $(CH_2:N.NH_2)_3$ zuteilte.

Unser Tetraformal-trisazin wird am besten erhalten, indem man unter Eiskühlung 1. 50 ccm Formalin (D.A.B.V., von ca. 35%) zu 50 ccm Hydrazinhydrat langsam fließen läßt und nach einer Stunde weitere 30 ccm Formalin unter Eiskühlung hinzufügt. Dann gießt man in eine Schale und läßt mit Papier bedeckt stehen. Nach 1—2 Tagen ist die Krystallisation sehr beträchtlich; Ausbeute 27 g Auch bei Luftabschluß geht die Bildung vor sich, wenn man wie vorhin 2. zu 50 ccm Hydrazinhydrat mehr Formalinlösung, nämlich 65 ccm + 35 ccm gibt und dann verstopft aufbewahrt. Ausbeute nach 7 Tagen 28 g. Die hier verwendeten Mengen entsprechen dem Molverhältnis 1 Hydrazin : 1.2 Formaldehyd.

Der Luftzutritt unter den bei 1. gegebenen Verhältnissen wirkt wahrscheinlich durch den Kohlensäuregehalt günstig, wie denn auch durch Ameisensäure- oder Essigsäure-Zusatz die Bildung sehr beschleunigt werden kann, freilich auf Kosten der Ausbeute. Fügt man nämlich eine Mischung von 20 ccm Formalin mit 10 g Ameisensäure bzw. 13 g Eisessig unter Eiskühlung zu 25 ccm Hydrazinhydrat, so beginnt schon nach wenigen Stunden die Ausscheidung der Krystalle, die aber im Maximum nur 8 g beträgt.

Aus Trioxymethylen, 25 g, und Hydrazinhydrat, 35 ccm, entsteht durch Lösen bei anfänglicher Kühlung und schließliches Erhitzen auf dem Wasserbad während 4 Stunden dasselbe Azin in einer Ausbeute von 17 g.

Zur Reinigung werden die Rohprodukte abgesaugt, mit Sprit ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Sprit + Äther gefällt. Auch kann man aus schwach alkalischem, heißem Wasser umkrystallisieren.

¹⁾ B. 26, 2360 [1893].

²⁾ B. 40, 1505 [1907].

Man erhält stets seideglänzende, flache Nadeln, die bisweilen zentrisch gruppiert sind oder langgestreckte, an den Enden zugespitzte Platten von starker Doppelbrechung und paralleler Auslöschung. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd entweichen für 1 Mol $C_4H_{12}N_6$ 2 Mol. Wasser, wodurch die Krystalle undurchsichtig weiß werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt im Vakuum merkbare Verflüchtigung.

0.1291 g Sbst.: 0.1563 g CO_2 , 0.0947 g H_2O . — 0.1322 g Sbst.: 68.0 ccm N (21° 5', 744 mm). — 0.1555 g Sbst.: 78.6 ccm N (22°, 756 mm).

$C_4H_{12}N_6$. Ber. C 33.33, H 8.33, N 58.33.

Gef. » 33.02, » 8.15, » 58.35, 58.12.

Die vakuumtrockne Substanz zeigt bei 225° beginnende Zersetzung und verschwindet ohne zu schmelzen unter Bildung von Dämpfen, die stark nach Blausäure riechen. Merkwürdigerweise schmeckt die reine Substanz süß.

Da sich dieses Azin mit neutraler Reaktion leicht in Wasser auflöst: ca. 14 g auf 100 g Wasser bei 28°, konnte durch Gefrierpunktniedrigung das Molekulargewicht ermittelt werden.

$\Delta = 0.043^{\circ}$ für 0.0554 g Sbst. in 20 g Wasser, Mol. = 120,

$\Delta = 0.078^{\circ}$ » 0.1159 » » » 20 » » , Mol. = 137.

Der Wert 137 stimmt mit dem für die Formel $C_4H_{12}N_6$ berechneten = 144 genügend überein.

Eine Bestätigung dieser Formel ergibt sich aus der Zusammensetzung der in der Kälte mit überschüssiger Quecksilberchlorid-Lösung (600 ccm auf 1.5 g Sbst.) erzielten Fällung. Diese bildet ein weißes Pulver, das sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure kaum löst und durch Natronlauge oder Ammoniak unter Quecksilberausscheidung sofort zerfällt.

0.1265 g Sbst. nach Spaltung mit verdünnter Salzsäure bei 140°: 0.0923 g HgS . — 0.1648 g Sbst. nach Sodaschmelze: 0.1435 g $AgCl$. — 0.2370 g Sbst. nach Dumas: 18.63 ccm N (21°, 758 mm).

$C_4H_{12}N_6, 3HgCl_2$. Ber. Hg 62.76, Cl 22.21, N 8.78.

Gef. » 62.90, » 21.64, » 9.10.

Erhitzt man das trockne Pulver an einem Punkte, so schreitet die Zersetzung fort unter Hinterlassung eines kohligten Rückstandes. Bei 100° tritt Gelbfärbung auf, bei 200° fortschreitende Zersetzung.

Silbernitrat im Überschuß fällt aus der wäßrigen Lösung von Tetraformal-trisazin einen weißen Niederschlag, der aber bei gewöhnlicher Temperatur alsbald und bei schwachem Erwärmen sofort einen prachtvollen, fest an den Glaswänden haftenden Silber Spiegel¹⁾ ausscheidet. Auch Palladiumchlorür liefert einen glänzenden Metall-

¹⁾ Das Silbersalz von Stollé $(CH_4N_2)_3, 2AgNO_3$ ist nach l. c. ziemlich beständig.

spiegel, Goldchlorid wird zu blauem Kolloid reduziert, das später als dunkles Pulver ausfällt. Kupfersulfat gibt zunächst rotbraune Lösung. Sehr auffallend ist die Beständigkeit des Tetraformal-trisazins gegen Alkalien. Es krystallisiert nach dem Abdampfen mit Ammoniakwasser, Kalilauge oder Barytlösung unverändert wieder aus, ohne daß Formiat abgespalten wird.

In der alkalischen Lösung wird Kupfersalz alsbald zum Oxydul reduziert, Quecksilber-, Gold- und Silbersalz zum Metall reduziert; aber Platinchlorid und Palladiumchlorid liefern beständige, intensiv rotbraune Lösungen. Es zeigt also dieses Formalazin sehr verschiedene Wirkungen, je nachdem die Lösung neutral oder alkalisch ist, und auch im letzteren Falle besteht ein ausschlaggebender Unterschied zwischen ammoniakalischer und ätzalkalischer Lösung. So bleiben z. B. in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge Chromat, Molybdat, Vanadinat, Selenit, Tellurit auch bei Wasserbadtemperatur unverändert, während auf Zusatz von Salmiak tiefindigoblaues Molybdänoxyd, rotes Selen bez. schwarzes Tellur ausfallen. Wolframat wird auch in ammoniakalischer Lösung nicht reduziert. Wegen dieser Variationsmöglichkeit läßt sich unser Tetraformal-trisazin als leicht in völlig reinem Zustand erhältliches Reduktionsmittel in der analytischen Chemie mit Vorteil anwenden. Hierüber soll später ausführlicher berichtet werden.

Im schroffen Gegensatz zu der Beständigkeit in alkalischer Lösung steht die Empfindlichkeit gegen Säuren. Selbst Kohlensäure spaltet nach mehrstündigem Einleiten Hydrazin ab und läßt rein weißes polymeres Formalazin, $(\text{CH}_2\text{N}_2\text{CH}_2)_n$, ausfallen. Essigsäure bewirkt diesen Zerfall beim Erwärmen sofort. Auch bei längerem Kochen der nicht durch Alkalizusatz geschützten Lösung fällt das Formalazin, $(\text{CH}_2\text{N}_2\text{CH}_2)_n$, als weißes Pulver aus, dessen Teilchen an den Rändern schwache Doppelbrechung zeigen. Wir konnten die von Pulvermacher¹⁾ mitgeteilte Analyse und seine Angaben über das Verhalten bestätigen. Wir fügen hinzu, daß beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure aus diesem wie aus unserem Formalazin unter Entwicklung von ca. 5 % Stickstoff und ca. 3.5 % Kohlendioxyd eine schön rotgelbe Lösung entsteht, aus der nach dem Eindampfen und Kochen mit Lauge 30.1—30.8 % Ammoniak mit etwas Methylamin²⁾ gemischt entweichen, während bräunliche Stoffe zurückbleiben.

Diese schließlich eintretende Reduktion von Hydrazin zu Ammoniak veranlaßte uns, festzustellen, ob das Tetraformal-trisazin selbst schon Ammoniakstickstoff enthält, oder ob nur Hydrazingruppen darin

¹⁾ B. 26, 2360 [1893].

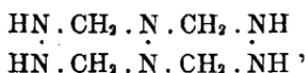
²⁾ cf. auch Pulvermacher, l. c. 2362.

vorliegen. Die Entscheidung gelang durch Kochen mit Permanganat in 5-prozentiger Schwefelsäure und Auffangen des Stickstoffs im Azotometer. Der aus dem Permanganat mitentwickelte Sauerstoff wurde mit alkalischem Pyrogallol absorbiert. Wir erhielten 56.16 % N und 58.18 % N statt der für $C_4H_{12}N_6$ berechneten 58.33 % N.

Da nun Hexamethylentetramin unter denselben Bedingungen nur 0.75 % N abgab, kann unsere Substanz keinen Ammoniak-, sondern nur Hydrazinstickstoff enthalten.

Näheren Aufschluß über die Struktur unseres Tetraformaltrisazins lieferte uns der Nachweis, daß von den drei Hydrazin- gruppen zwei schon in alkalischer Lösung viel leichter oxydiert werden als die dritte. So entwickelte Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 37.9 % Stickstoff, während $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs 38.88 % ausmachen. Mit 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 5-prozentiger Sodalösung werden in der Hitze gleichfalls 37.8 % Stickstoff¹⁾ entwickelt. Wie ein Kontrollversuch ergab, liefert Hydrazinhydrat unter diesen Bedingungen fast allen Stickstoff gasförmig.

Demnach ist eine Hydrazingruppe völlig an Kohlenstoff gebunden, während zwei Hydrazingruppen noch oxydierbaren Wasserstoff enthalten. Da freies Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung und auch überschüssiges Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur nach 8 Tagen keine Veränderung bewirken, muß man annehmen, daß die Formaldehydgruppen völlig abgesättigt sind. Berücksichtigt man noch, daß der Formaldehyd in wäßriger Lösung als Hydrat $H_2C(OH)_2$ vorliegt, so kommt man zu der Strukturformel:



in der zwei völlig hydrierte Tetrazinringe kondensiert vorliegen.

Die sonst noch mögliche Formel mit der mittelständigen $>N.N<$ -Gruppierung würde zwei Triazolringe enthalten. Sie scheidet aus wegen der enormen Empfindlichkeit unserer Substanz gegen die schwächsten Säuren. Auch sollte man erwarten, daß durch Reduktion eine Spaltung zwischen den mittleren Stickstoffatomen möglich sei. Aber unser Bis-hexahydrotetrazin wird in wäßriger Lösung durch Natriumamalgam nicht angegriffen.

Für unsere Formel spricht auch die Oxydierbarkeit mittels Hydroperoxyd oder Bleidioxyd in schwach alkalischer Lösung zu schön rotgelben bzw. bräunlichroten Lösungen, da ja die nicht völlig

¹⁾ Nach Absorption des Sauerstoffs mit alkalischem Pyrogallol.

hydrierten Tetrazine sich meist durch rote Farbe auszeichnen. Diese Oxydationsprodukte sind ziemlich unbeständig und scheiden unter Stickstoffverlust allmählich das unlösliche, weiße, polymere Formalazin von Pulvermacher ab. Auch durch Äthylnitrit wird nach vorausgehender Rotgelbfärbung diese Zersetzung bewirkt.

Schüttelt man die wäßrige Lösung mit Benzaldehyd, so tritt Benzalazin aus (Schmelzpunkt gefunden 93°), während der Rest gleichfalls in das unlösliche, polymere Formalazin übergeht. Dieses entsteht also hier wie bei der Zersetzung unseres Tetraformaltriazins durch Säuren unter Abspaltung von Hydrazin. Dadurch werden zu-

nächst die Gruppen des Formaldehyds, $\begin{matrix} \cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \\ \cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{matrix}$, bloßgelegt, die

dann in die noch nicht abgespaltenen $\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot$ -Gruppen anderer Moleküle unter Wasserabspaltung eingreifen und so wieder hydrierte Tetrazinringe bilden, bis deren Zahl so groß wird, daß das unlösliche polymere Formalazin ausfällt. Dieses geht aber nicht durch vereinfachende Spaltung aus unserem Tetraformal-trisazin hervor, sondern durch den infolge der teilweisen Entziehung von Hydrazin ermöglichten Weiterbau kondensierter Hydrotetrazin-Gruppen.

Der Beweis für diese Auffassung läßt sich leicht erbringen; denn aus der Lösung unseres Tetraformal-trisazins fällt nach Zusatz von Formalin bei gewöhnlicher Temperatur alsbald das polymere Formalazin nieder. Daß hierbei nicht eine Spaltung, sondern ein Weiterbau stattfindet, folgt aus der einfachen Überlegung, daß die unter denselben Bedingungen, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, an Hydrazin gebundenen Formaldehydgruppen nicht durch Formaldehyd verdrängt werden können.

Interessante Resultate ergab der Versuch, das polymere Formalazin zu depolymerisieren. Erhitzt man dieses in einer Stickstoffatmosphäre auf $300\text{--}400^{\circ}$, so geht ein sehr stark und unangenehm nach Hummern riechendes Produkt über, das sich in einer Kältemischung als gelbliches Öl ansammelt. Dieses verwandelt sich für sich und in Spritlösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen, in das weiße, unlösliche Formalazin zurück.

Eine ausführliche Untersuchung über das erwähnte, höchst reaktionsfähige, flüchtige Destillat ist im Gange.