

Carl Heinz Schmidt

Notiz über das monomere Formaldehyd-phenylhydrazon

Aus der Forschergruppe Präventivmedizin am Max Planck Institut für Immunbiologie, Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 11. August 1969)

Über die Kondensation des Phenylhydrazins mit Formaldehyd sind in den vergangenen Jahrzehnten eine ganze Reihe von Veröffentlichungen erschienen¹⁾.

In keiner dieser Arbeiten sind jedoch Angaben über die Eigenschaften oder das Aussehen des monomeren Phenylhydrazons (**5**) des Formaldehyds gemacht. Lediglich Walker²⁾ erwähnt, daß die Umsetzung von Formaldehyd mit Phenylhydrazin sowohl in alkalischer wie auch in neutraler Lösung neben anderen Verbindungen ein helles Öl ergibt, das nicht näher untersucht wurde. Stobbe und Nowak³⁾ beschreiben, daß sich die neutrale Mischung von Formaldehyd und Phenylhydrazin im Verhältnis 1:1 unter Ausscheidung eines gelben Öls erwärmt, das teilweise zu einem dicken Brei erstarrt. Hieraus wird dann durch mehrfache Wasserdampfdestillation unter Isomerisierung das Benzolazomethan in sehr geringer Menge gewonnen (0.05%).

Schmitz⁴⁾ konnte dann nachweisen, daß keines der bis dahin isolierten und diskutierten Präparate — allein die Schmelzpunkte schwanken zwischen 112 und 180° — das wirkliche **5** darstellt^{4a)}.

Phenylhydrazin kann mit Formaldehyd Kondensationsprodukte im Verhältnis 2:2, 2:3 und 2:4 bilden. Von sämtlichen bis dahin aufgestellten neun Strukturformeln konnte nur die der von v. Pechmann⁵⁾ als Glyoxalosazon erkannten Verbindung (Mol.-Verhältnis 2:2) bestätigt werden. Vier weitere Substanzen scheiden als nicht existent aus. Von den restlichen vier Verbindungen gehören 1–3 der Hexahydrotriazin-Reihe an.

Schließlich konnte die letzte der neun isolierten Verbindungen von Schmitz⁴⁾ als das Tetrahydrotriazin-Derivat **4** identifiziert werden.

Das noch ausstehende monomere Formaldehyd-phenylhydrazon (**5**) ließ sich nun durch Reaktion molarer Mengen von Phenylhydrazin und Formaldehyd in wäßriger, natriumcarbonatalkalischer Lösung darstellen. Das Kondensationsprodukt stellt ein schwach hellgelbes, i. Vak. destillierbares, angenehm riechendes Öl dar, das in der Kälte kristallisiert.

1) J. W. Walker, J. chem. Soc. [London] **69**, 1282 (1896); E. Ch. C. Baly und W. B. Tuck, ebenda **89**, 984 (1906); H. Euler und A. Euler, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 50 (1906); H. Stobbe und R. Nowak, ebenda **47**, 578 (1914); K. Hess, ebenda **48**, 2068 (1915); G. Woker, ebenda **49**, 2317 (1916), Anmerk. 1, Dtsch. Reichs-Pat. 75834, Frdl. 3, 22; L. Hesse und A. Barke, Ber. dtsh. chem. Ges. **77B**, 95 (1944).

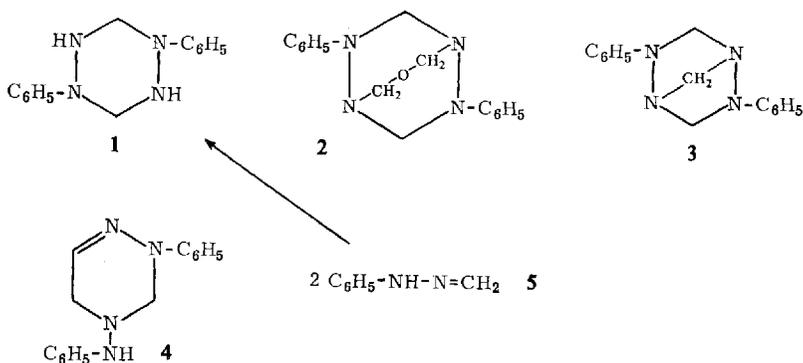
2) J. W. Walker, J. chem. Soc. [London] **69**, 1283 (1896).

3) H. Stobbe und R. Nowak, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 578 (1914).

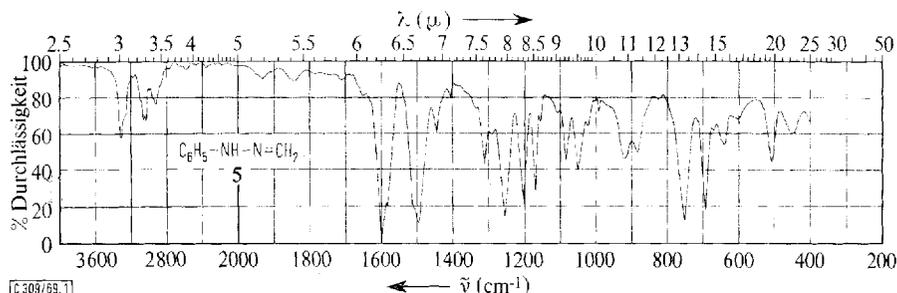
4) E. Schmitz und R. Ohme, Liebigs Ann. Chem. **635**, 82 (1960).

4a) In einer Arbeit von C. L. Bumgartner und J. P. Freeman, Tetrahedron Letters **1966** (45), 5547, wird die Einwirkung von Difluorammin auf Formaldehyd-phenylhydrazon erwähnt, jedoch fehlen experimentelle Angaben.

5) H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2459 (1897).



Es empfiehlt sich bei jeder weiteren Verwendung der Substanz eine erneute Destillation, da **5** auch beim Aufbewahren bei etwa -20° langsam zum 1,4-Diphenyl-hexahydro-*s*-tetrazin (**1**) dimerisiert.



Das Vorhandensein der C=N-Doppelbindung in **5** wird durch Reduktion mit Lithiumalanat zum 1-Methyl-2-phenyl-hydrazin bewiesen. Das IR-Spektrum*) (Abbild.) von **5** zeigt bei 3310/cm die N-H-Valenzschwingung der sek. Aminogruppe. Das Dublett der aromatischen C-H-Valenzschwingungen liegt bei 3030 und 3055/cm. Ferner deuten die typischen Kombinationsschwingungsbanden zwischen 1650 und 2000/cm (Benzolfinger), desgleichen die starken Banden bei 1500 und 1600/cm als Ringschwingungen und schließlich die Bandengruppen zwischen 1000 und 1200/cm sowie zwischen 650 und 900/cm auf den Benzolkern hin. Bei der letzteren Gruppe handelt es sich um die nicht ebenen Deformationsschwingungen der H-Atome gegen die Ebene des Benzolringes (out of plane). Die Banden bei 695 und 753/cm verraten monosubstituiertes Benzol. Die 3 Banden mit geringer Intensität bei 887, 921 und 995/cm stellen C-H-Deformationsschwingungen (γ CH) der Methylengruppe dar (out of plane). Die schwache Bande bei 2920/cm kann man der C-H-Valenzschwingung (ν CH) der Methylengruppe zuordnen.

Bei 1650/cm wird die aromatische Gerüstschwingung (ω C=C) von der C=N-Valenzschwingung der Azomethingruppe überlagert.

Das UV-Spektrum von **5** hat eine Bande bei λ_{\max} 235 m μ ($\lg \epsilon$ 3.78) und eine zweite mit λ_{\max} 277 m μ ($\lg \epsilon$ 4.12), die die Hauptabsorptionsbande des C=N-Chromophors darstellt ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge); außerdem tritt noch eine längerwellige Vorbande mit geringerer Inten-

*) Aufgenommen mit einem Beckman Spektrophotometer Modell IR 9.

sität bei λ_{\max} 300 m μ ($\lg \epsilon$ 3.80) auf, die einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zuzuordnen ist. Das nächst höhere homologe Acetaldehyd-phenylhydrazon weist eine ähnliche Hauptbande auf (λ_{\max} 270 m μ , $\lg \epsilon$ 4.22)⁶⁾. Die Absorption der Phenylhydrazone, verursacht durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, ist gegenüber dem freien Phenylhydrazin infolge mesomerer Wechselwirkung über beide N-Atome stark bathochrom verschoben.

In Übereinstimmung mit Struktur **5** steht auch das NMR-Spektrum. Zwischen $\tau = 2.5$ und 3.5 ppm ergibt die Integration den Wert von insgesamt 6 Protonen. In diesem Bereich erscheinen die 5 Protonen des Benzolrings; außerdem erkennt man bei $\tau = 2.5$ ppm ein stark verbreitertes Signal, das dem NH-Proton zuzuordnen ist. Bei höherem Feld werden die Signale der CH₂-Protonen als AB-System beobachtet: Integrationswert = 2 Protonen. Das AB-Quartett erscheint zentriert bei $\tau = 3.48$ und 3.93 ppm. Die gefundene Kopplungskonstante $J = 12$ Hz entspricht den Werten, die bei ähnlich strukturierten Verbindungen gefunden wurden^{7,8)}.

Eine osmometrische Mol.-Gewichtsbestimmung in Aceton bei 37° ergab einen Wert von 119.6 gegenüber dem berechneten von 120.2. Versuche, aus **5** mittels Benzoylchlorid das Formaldehyd-benzoylphenylhydrazon⁹⁾ herzustellen, schlugen fehl.

Beschreibung der Versuche

Formaldehyd-phenylhydrazon (5): Zur stark gerührten Mischung von 108 g (1 Mol) frisch dest. *Phenylhydrazin* in 100 ccm 2*n* Na₂CO₃-Lösung gießt man 75 ccm einer etwa 40proz. *Formaldehyd-Lösung* (1 Mol). Die Mischung erwärmt sich rasch auf ca. 60° und wird plötzlich milchig trüb unter Abscheidung eines hellgelben, schweren Öls. Man läßt erkalten, äthert aus und wäscht mit Wasser neutral. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers dest. man i. Vak. Drcimalige Redestillation liefert ein fast farbloses, aromatisch riechendes, etwas viskoses Öl, das im Eisschrank kristallisiert. Sdp._{0.01} 58°, Schmp. 32°. Ausb. 80 g (67%)¹⁰⁾, $n_D^{20} = 1.6135$.

C₇H₈N₂ (120.2) Ber. C 70.00 H 6.67 N 23.33

Gef. C 69.93 H 6.88 N 23.20 Mol.-Gew. 119.6 (osmometr. in Aceton)

Nach jeder Destillation bleibt ein Kolbenrückstand des durch thermische Dimerisierung gebildeten *1,4-Diphenyl-hexahydro-s-tetrazins (1)* vom Schmp. 210–212°¹¹⁾.

1-Methyl-2-phenyl-hydrazin: Zu einer Mischung von 4.0 g LiAlH₄ in 50 ccm absol. Äther läßt man eine Lösung von 12 g (0.1 Mol) frisch dest. *Formaldehyd-phenylhydrazon (5)* in 100 ccm absol. Äther unter ständigem Rühren so tropfen, daß die Lösung mäßig siedet. Nach Beendigung der Reaktion kocht man noch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad. Dann zersetzt man unter Eiskühlung mit Eiswasser und fügt danach etwas 50proz. KOH-Lösung hinzu. Sodann gießt man die äther. Lösung ab und wäscht den klumpigen Rückstand 2mal mit Äther nach. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen

⁶⁾ P. Ramart-Lucas, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 481 (1937).

⁷⁾ B. L. Shapiro, S. J. Ebersole, G. J. Karabatsos, F. M. Vane und S. L. Manatt, J. Amer. chem. Soc. **85**, 4042 (1963).

⁸⁾ Das NMR-Spektrum wurde in CCl₄ mit einem Varian A 60 aufgenommen. Die τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard.

⁹⁾ G. Lockemann und J. Kalikowsky, Chem. Ber. **82**, 188 (1949).

¹⁰⁾ Falls die Kristallisation auch in der Kälte nicht einsetzt, kann man sie durch kurzes Eintauchen in flüssige Luft leicht erzwingen.

¹¹⁾ Das farblose kristalline Tetrazinderivat bildet beim Schmelzpunkt eine gelbe Flüssigkeit, da offenbar das Dimere bei dieser Temperatur wieder in das monomere Hydrazon zerfällt.

des Äthers über eine Kolonne wird der ölige Rückstand unter Stickstoff i. Vak. mehrmals destilliert. Sdp.₁₂ 110°, Sdp._{0.04} 55°, (Lit.-Sdp.₁₂ 110–112° (Beilstein)). Ausbeute 11 g (90%). Leicht bewegliches Öl, nach Phenyllessigester riechend. Gelblich gefärbt infolge leichter Oxydierbarkeit schon durch den Luftsauerstoff.

Das Hydrazinderivat läßt sich leicht mittels gelbem *Quecksilberoxid* zum bekannten *Phenylazomethan* dehydrieren¹²⁾.

¹²⁾ *Yu. P. Kitaev* und *T. V. Troepol'skaya*, Isv. Akad. Nauk SSSR, Odd. Khim. Nauk **1963** (3), 454, zitiert in C. A. **59**, 7347 (1963), dort bisher einzige genaue Angabe des Sdp.₂₆ 72–74°, eigener Befund: Sdp.₁₀ 56°. Die Angaben der in l. c.³⁾ angeführten Arbeit lauten: „... der Sdp. bei 16 mm ist unterhalb 60°“.