

# Zum Nachweis des Formaldehyds mit *p*-Nitrophenylhydrazin

von

**Ernst Zerner.**

(Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Als ich mich im Zuge einer anderen Arbeit zum Nachweise kleiner Mengen Formaldehyds des vom Bamberger<sup>1</sup> hierzu empfohlenen *p*-Nitrophenylhydrazins bedienen wollte, suchte ich naturgemäß mir in erster Linie ein Vergleichspräparat aus Formaldehyd und dem Hydrazin herzustellen. Ich erhielt jedoch zunächst bei zwei oder drei Versuchen nicht den Bamberger'schen, sondern einen anderen gleich diesem gelben und schwer löslichen Körper, der sich jedoch in vieler Hinsicht, speziell im wesentlich höheren Schmelzpunkt von ihm unterscheidet. In der Meinung, daß die Schuld an dem abweichenden Befunde auf das verwendete *p*-Nitrophenylhydrazin (käufliches Kahlbaum'sches Präparat) zurückzuführen sein könnte, stellte ich das gleichfalls von Bamberger beschriebene Nitrophenylhydrazon des Acetons<sup>2</sup> her und erhielt den gleichen Körper wie dieser Autor (Schmelzpunkt 148°, Bamberger 148 bis 148·5°). Da schließlich bei einem neuerlichen Versuch, ausgeführt mit dem gleichen Nitrophenylhydrazin, doch das Bamberger'sche Präparat erhalten wurde, so mußte zweifelsohne die Entstehung der anderen Substanz an den verschiedenen Reaktionsbedingungen gelegen sein und es gelang mir, durch eine Reihe nebeneinander angestellter Versuche herauszufinden, unter welchen Bedingungen sich die eine und die andere Substanz bildet.

<sup>1</sup> B., 32, 1807 (1899).

<sup>2</sup> Bamberger und Sternitzky, B., 26, 1306 (1893).

Arbeitet man nämlich bei mäßiger (Zimmer-) Temperatur und verwendet man keinen großen Überschuß an Formaldehyd, so erhält man glatt das von Bamberger beschriebene Nitrophenylhydrazon des Formaldehyds in prachtvollen Nadeln, die nach den Angaben dieses Forschers, aus Benzol umkrystallisiert, bei  $181^{\circ}$  schmelzen und mit Kalilauge eine rotviolette Färbung geben. Nur erhielt ich den Körper in rötlichen, nicht, wie Bamberger angibt, gelben Nadeln. Arbeitet man hingegen in der Wärme und mit einem großen Überschuß an Formaldehyd, so gelangt man zu dem anderen Körper, der am besten etwa auf folgende Weise entsteht:

1 g käufliches salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin wird in  $10\text{ cm}^3$  Wasser kochend gelöst, von wenig Schmiere filtriert und die heiße Lösung (zirka  $65^{\circ}$ ) rasch in  $5\text{ cm}^3$  kalte, 40prozentige Formalinlösung eingegossen. Es scheidet sich momentan ein dicker, sehr klein krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Er ist etwas heller gefärbt als der von mir nach Bamberger erhaltene Körper und vor allem weit weniger und langsamer löslich als dieser. Der Rohschmelzpunkt liegt nach vorherigem Sintern bei etwa  $215^{\circ}$  und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt der Körper unscharf bei  $222$  bis  $225^{\circ}$  zu einer rubinroten Flüssigkeit; aus der stark eingeengten benzolischen Lösung erhält man eine zweite Fraktion vom Schmelzpunkt  $218$  bis  $224^{\circ}$ . Eine aus Amylalkohol umkrystallisierte Probe zeigte einen ähnlichen, sehr unscharfen Schmelzpunkt.

Zur Analyse wurde die aus Benzol umkrystallisierte, im Toluolbad getrocknete Substanz verschiedener Darstellungen verwendet. Die Proben waren etwas verschieden gefärbt (heller und dunkler braun), gaben jedoch die gleichen analytischen Werte:

- I.  $0.2307\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4529\text{ g}$  Kohlensäure.
- II.  $4.61\text{ mg}$  Substanz gaben nach Pregl  $9.01\text{ mg}$  Kohlensäure und  $1.56\text{ mg}$  Wasser.
- III.  $7.44\text{ mg}$  Substanz gaben nach Pregl  $14.63\text{ mg}$  Kohlensäure und  $2.91\text{ mg}$  Wasser.
- IV.  $5.97\text{ mg}$  Substanz gaben nach Pregl  $1.166\text{ cm}^3$  Stickstoff ( $20^{\circ}$ ,  $753\text{ mm}$ ).
- V.  $5.19\text{ mg}$  Substanz gaben nach Pregl  $1.029\text{ cm}^3$  Stickstoff ( $20^{\circ}$ ,  $751\text{ mm}$ ).

In 100 Teilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C.....	53·54	53·30	53·63	—	—
H.....	—	3·79	4·35	—	—
N.....	—	—	—	22·55	22·83

Was die Struktur dieser Verbindung betrifft, so dachte ich zunächst ein Analoges eines der vielen Derivate vor mir zu haben, die bei der Einwirkung von unsubstituiertem Phenylhydrazin auf Formaldehyd oder Methylal entstehen. So vielerlei und verschiedenartig diese Produkte in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sind, in ihrer analytischen Zusammensetzung entsprechen sie drei Typen:<sup>1</sup>

- I. 1 Mol HCOH + 1 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub> - 1 Mol H<sub>2</sub>O = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.
- II. 3 Mol HCOH + 2 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub> - 3 Mol H<sub>2</sub>O = C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>.
- III. 4 Mol HCOH + 2 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub> - 3 Mol H<sub>2</sub>O = C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O.

Alle diese Anhydroprodukte können der von mir beschriebenen Substanz nicht entsprechen. Denn bei Ersatz eines Wasserstoffatoms jeder Phenylgruppe durch die Nitrogruppe gelangen wir zu folgenden berechneten Zahlen:

- I. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C = 50·91%, H = 4·24%, N 25·46%;
- II. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C = 52·63%, H = 4·10%, N 24·57%;
- III. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>: C = 51·61%, H = 4·30%, N 22·58%;

während das Mittel der von mir gefundenen Zahlen ergibt:

$$C = 53·49\%, \quad H = 4·07\%, \quad N = 22·69\%.$$

Diese Zahlen stehen vielmehr in recht guter Übereinstimmung mit der Formel C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, die verlangen würde:

$$C = 53·67\%, \quad H = 3·51\%, \quad N = 22·37\%.$$

Ein Körper C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> könnte sich aus 2 Molen Formaldehydnitrophenylhydrazon durch Abspaltung von 1 Mol Ammoniak bilden. Daß aromatische Hydrazone Ammoniak abspalten und hierbei Indolringschluß erleiden, ist schon von

<sup>1</sup> Wellington und Tollens, B., 18, 3300 (1885); Walker, Journ. Chem. Soc., 69, 1280 bis 1287 (1896); Karl Goldschmidt, B., 29, 1361 (1896); Iljin, B., 42, 2886 (1909).



Dampfstrom geht etwas Formaldehyd über, der durch das dem Nitrophenylhydrazin in dieser Hinsicht an Empfindlichkeit noch weit überlegene, aber leider relativ sehr schwer zugängliche Diphenylmethandimethyldihydrazin<sup>1</sup> nachgewiesen wurde.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß durch die vorstehende Mitteilung der von Bamberger angegebene Nachweis des Formaldehyds durch Nitrophenylhydrazin nichts an seinem Werte verliert. Denn wenn es sich um den Nachweis dieses Aldehyds handelt, wird man gewiß immer mit einem Überschuß an Hydrazin operieren. Daß ich einen Überschuß an Formaldehyd angewendet habe und so zufällig zu dem oben beschriebenen Körper gelangt bin, hatte seinen Grund darin, daß ich das relativ teure Hydrazin voll ausnutzen wollte.

---

<sup>1</sup> J. v. Braun, B., 41, 2175 (1908).