

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 Bamberger¹ 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 Acetons² 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.

¹ B., 32, 1807 (1899).

² 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° 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 cm^3 Wasser kochend gelöst, von wenig Schmiere filtriert und die heiße Lösung (zirka 65°) rasch in 5 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° und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt der Körper unscharf bei 222 bis 225° zu einer rubinroten Flüssigkeit; aus der stark eingeengten benzolischen Lösung erhält man eine zweite Fraktion vom Schmelzpunkt 218 bis 224° . 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 g Substanz gaben 0.4529 g Kohlensäure.
- II. 4.61 mg Substanz gaben nach Pregl 9.01 mg Kohlensäure und 1.56 mg Wasser.
- III. 7.44 mg Substanz gaben nach Pregl 14.63 mg Kohlensäure und 2.91 mg Wasser.
- IV. 5.97 mg Substanz gaben nach Pregl 1.166 cm^3 Stickstoff (20° , 753 mm).
- V. 5.19 mg Substanz gaben nach Pregl 1.029 cm^3 Stickstoff (20° , 751 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:¹

- I. 1 Mol HCOH + 1 Mol C₆H₅NHNH₂ - 1 Mol H₂O = C₇H₈N₂.
- II. 3 Mol HCOH + 2 Mol C₆H₅NHNH₂ - 3 Mol H₂O = C₁₅H₁₆N₄.
- III. 4 Mol HCOH + 2 Mol C₆H₅NHNH₂ - 3 Mol H₂O = C₁₆H₁₈N₄O.

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. C₇H₇N₃O₂: C = 50·91%, H = 4·24%, N 25·46%;
- II. C₁₅H₁₄N₆O₄: C = 52·63%, H = 4·10%, N 24·57%;
- III. C₁₆H₁₆N₆O₅: C = 51·61%, H = 4·30%, N 22·58%;

während das Mittel der von mir gefundenen Zahlen ergibt:

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

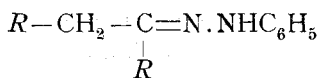
Diese Zahlen stehen vielmehr in recht guter Übereinstimmung mit der Formel C₁₄H₁₁N₅O₄, die verlangen würde:

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

Ein Körper C₁₄H₁₁N₅O₄ 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

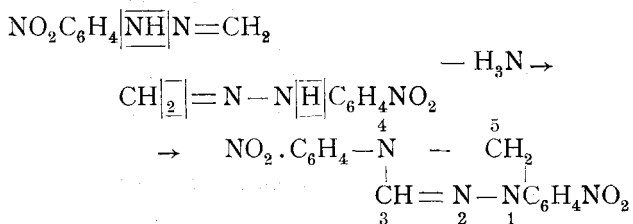
¹ Wellington und Tollens, B., 18, 3300 (1885); Walker, Journ. Chem. Soc., 69, 1280 bis 1287 (1896); Karl Goldschmidt, B., 29, 1361 (1896); Iljin, B., 42, 2886 (1909).

dem Entdecker der Hydrazone, E. Fischer, konstatiert und später an zahlreichen Beispielen von vielen Autoren bestätigt worden. Auch Carbazole wurden auf diese Weise erhalten.¹ Jedoch spaltet sich im allgemeinen aus jedem Mol des Hydrazons 1 Mol Ammoniak ab, nicht wie hier aus zweien. Insbesondere aber ist, wie Bülow² betont, für die Ammoniakabspaltung erforderlich, daß in dem betreffenden Aldehyd oder Keton eine Methylengruppe zur Carbonylgruppe benachbart ist, daß also das Hydrazon die nachstehende Konfiguration habe:



Das trifft bei Formaldehyd natürlich nicht zu.

Das Derivat aus Formaldehyd und Nitrophenylhydrazin scheint also eines Analogiefalles zu entbehren. Ich möchte daher, solange der Beweis durch das Experiment nicht erbracht ist, nur unter aller Reserve eine Strukturformel aufstellen, die mir als die plausibelste erscheint:



wonach der Körper als 1, 4-Bisnitrophenyl-1, 2, 4-dihydrotriazol zu bezeichnen wäre.

Tatsächlich enthält das Kondensationsprodukt kaum mehr eine Imidogruppe, denn es gibt weder mit alkoholischer noch mit wässriger Kalilauge eine Färbung, während bei anderen Nitrophenylhydrazonen die durch die Nitrogruppe stark acidifizierte Imidogruppe deutliche Färbungen mit wässriger oder zumindest mit alkoholischer Kalilauge zeigt.³ Beim Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation im

¹ Zum Beispiel Drechsel, J. pr. Ch. (2), 38, 69 (1888); Baeyer, Ann., 278, 88 (1894); Borsche Ann., 359, 49 (1903); v. Braun, B., 41, 2605 (1908).

² B., 44, 3711 (1911).

³ Bamberger, B., 32, 1806 (1899).

Dampfstrom geht etwas Formaldehyd über, der durch das dem Nitrophenylhydrazin in dieser Hinsicht an Empfindlichkeit noch weit überlegene, aber leider relativ sehr schwer zugängliche Diphenylmethandimethyldihydrazin¹ 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.

¹ J. v. Braun, B., 41, 2175 (1908).