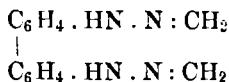


### 301. Carl Neuberg: Zur Erkennung und Bestimmung des Formaldehyds.

(Aus dem chem. Labor. des pathol. Instituts zu Berlin.)

[Eingegangen am 29. Juni.]

Das zuerst von E. Fischer<sup>1)</sup> erhaltene und von Arheidt<sup>2)</sup> näher untersuchte *p*-Dihydrazinodiphenyl bildet, wie ich gelegentlich<sup>3)</sup> gefunden habe, ein charakteristisches Hydrazon mit dem Formaldehyd, das zur qualitativen und quantitativen Ermittlung dieses Aldehyds dienen kann. Wässrige Lösungen vom Chlorhydrat der erwähnten Hydrazinbase gaben mit Formalin auch in beträchtlicher Verdünnung nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, augenblicklich beim Erwärmen auf 50–60°, einen flockigen, gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

Diese Verbindung, die bei langsamer Ausscheidung aus sehr feinen Nadelchen besteht, ist unlöslich in fetten Alkoholen, Benzol und Homologen, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester, Anilin, Benzaldehyd, Nitrobenzol, kohlensauen und ätzenden Alkalien; von Mineralsäuren und starker Essigsäure wird sie bald zersetzt. Spurenweise wird sie von Aceton aufgenommen, doch reicht die Löslichkeit hierin zu einer Molekulargewichtsbestimmung nicht aus; die Eigenschaften der Substanz machen es aber wahrscheinlich, dass ihr ein höheres Molekulargewicht zukommt, als obiger Formel entspricht.

Zur Reindarstellung des Methylendiphenylendihydrazons muss man wie folgt verfahren. Zu einer ganz farblosen oder nöthigenfalls mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 891.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 239, 208.

<sup>3)</sup> Diese Beobachtung machte ich im Verlaufe einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit, in der ich gezwungen war, unter den Abbauprodukten des Hexosemoleküls ev. Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal, Glykolaldehyd, Methylglyoxal, Aceton und Furfurol neben einander nachzuweisen. Ich versuchte, die Erkennung dieser Aldehyde und Ketone mittels Hydrazinverbindungen zu bewerkstelligen und habe einen Theil derselben, soweit sie noch nicht bekannt, mit freiem Hydrazin,  $\alpha$ -Naphthylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, *p*-Bromphenylhydrazin, *p*-Nitrophenylhydrazin, Dihydrazinodiphenyl, Semicarbazid und Thiosemicarbazid erhalten resp. bin mit ihrer Darstellung beschäftigt. Unter den bereits gewonnenen Hydrazonen befinden sich auch die im letzten Heft der Berichte von Bamberger u. Hyde beschriebenen *p*-Nitrophenylhydrazone des Formaldehyds und Acetaldehyds mit den Schmelzpunkten 180° und 128°.

Thierkohle völlig entfärbten wässrigen Lösung<sup>1)</sup> des *p*-Hydrazinodiphenylchlorhydrats setzt man bei 60° langsam unter Rühren etwas mehr als die berechnete Menge 40-proc. Formaldehyd. Die Flüssigkeit erfüllt sich augenblicklich mit einem voluminösen, hellgelben Niederschlag, der sich rasch absetzt. Man wäscht ihn an der Saugpumpe nach einander mit viel heissem Wasser, Alkohol, Aceton, absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether. Nur so behält die Substanz auch nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ihre dem Phenylglucosazon gleichende Farbe. Nach einigen Tagen dunkelt sie meist etwas nach.

Analyse der erst im Vacuum und dann bei 90° getrockneten Verbindung:

Ia. 0.2006 g Sbst.: 0.5164 g CO<sub>2</sub>, 0.1106 g H<sub>2</sub>O.

Ib. 0.1920 g Sbst.: 0.4949 g CO<sub>2</sub>, 0.1071 g H<sub>2</sub>O.

IIa. 0.1870 g Sbst.: 38.7 ccm N (20°, 764 mm).

IIb. 0.2044 g Sbst.: 42.1 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.58, H 5.88, N 23.53.

Gef. a) » 70.21, » 6.13, » 23.80.

b) » 70.30, » 6.20, » 23.68.

Im Capillarrohr färbt sich die Substanz bei 166° orange, sintert bei etwa 202° und schmilzt unscharf bei 220° zu einer rothbraunen Masse, die sich bei 240° langsam zersetzt.

Die beschriebene Verbindung entsteht in ziemlicher Verdünnung. Formaldehydlösungen von 1:5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen von der Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins momentan hellgelb, bis zur krystallinischen Abscheidung des Niederschlags muss man jedoch einige Minuten warten. Bei Verdünnungen von 1:8000 wird die Probe unsicher.

Trotzdem sie nicht die Schärfe der Phloroglucinprobe<sup>2)</sup> von A. Jorissen, oder der Resorcinprobe<sup>3)</sup> von Lebbin besitzt, hat sie vor diesen den Vorzug absoluter Unzweideutigkeit. Denn die durch diese Reactionen hervorgebrachten Färbungen entstehen in gleicher Weise durch Furfurol, was bei der Prüfung auf Formaldehyd bisher nicht beachtet zu sein scheint; und zwar geben eine 2-promillige Furfurolösung und eine 1-promillige Formaldehydlösung ungefähr die gleiche Färbung, die auch spectralanalytisch nicht zu unterscheiden ist. Andere Aldehyde oder Ketone geben aber mit salzsaurem Diphenyl-

<sup>1)</sup> Verwendet man die schwach gelbliche Lösung des nicht durch mehrfaches Umkrystallisiren gut gereinigten Chlorhydrats, so wird mit dem Hydrazon zugleich ein schwer entfernbarer gelber Farbstoff gefällt; man erkennt dieses daran, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit jetzt rein weiss ist.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 167.

<sup>3)</sup> Pharmaceutische Zeitung 1896, No. 81 u. 1897, No. 2.

dihydrazin in gehöriger Verdünnung überhaupt keine oder in Alkohol leicht lösliche Verbindungen. Man setzt daher zu der zu prüfenden Flüssigkeit, wenn andere Aldehyde oder Ketone zu vermuthen sind, das doppelte Volumen Alkohol, wodurch die Schärfe der Reaction nicht beeinträchtigt wird. Ist wenig Formaldehyd neben viel anderen Aldehyden oder Ketonen zugegen, so kocht man die durch das Hydrazinsalz gefällten Verbindungen mit starkem Alkohol aus, bis der Rückstand rein gelb ist.

Die Entstehung des beschriebenen Hydrazons kann daher zu einem sicheren und bequemen Nachweis des Formaldehyds dienen, zumal das benötigte Dihydrazinodiphenylchlorhydrat nach beiden für die Gewinnung monosubstituierter aromatischer Hydrazine gebräuchlichen Methoden leicht aus Benzidin zugänglich ist. Uebrigens ist für den qualitativen Nachweis nicht zu geringer Formaldehydmengen die Reindarstellung des Hydrazinchlorhydrats nicht erforderlich. Es genügt, in einem Reagensglase eine Messerspitze Benzidin in Salzsäure zu lösen, nach dem Erkalten unter Kühlung durch fließendes Wasser mit Nitrit (nach Augenmaass) zu versetzen und das Diazochlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure zu fügen; nach kurzem Stehen kocht man mit wenig Thierkohle auf. Das klare Filtrat enthält genügend Hydrazinchlorhydrat, doch nimmt die Formaldehydverbindung dann manchmal (in Folge Anwesenheit von Zinnverbindungen?) einen orangerothern Farbenton an.

Wässrige Lösungen des reinen Diphenylendihydrazinchlorhydrats sind nicht völlig unzersetzt haltbar. Nach einiger Zeit scheidet sich stets ein rothbrauner Bodensatz ab, die über ihm stehende klare Flüssigkeit aber bleibt monatelang brauchbar.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ist dagegen nur reinstes, mehrfach umkrystallisiertes, salzsaures Dihydrazinodiphenyl<sup>1)</sup> zu verwenden. Man verfährt hier so, dass man zu einer kalten, wässrigen Lösung desselben langsam und unter beständigem Rühren die formaldehydhaltige Flüssigkeit setzt und im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50—60° erwärmt. Man lässt nun absetzen und filtrirt ohne weiteren Verzug am besten in einen Gooch-Tiegel an der Saugpumpe. Man wäscht das Hydrazon erst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Aether und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muss der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren.

Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate. Letztere ist so zu wählen, dass die Lösung 1—2 Theile Formaldehyd auf 1000 Theile Wasser enthält.

20.0 ccm einer Lösung, deren Gehalt an Formaldehyd durch Titration mit Ammoniak zu 1.4400 g im Liter ermittelt war, ergaben:

<sup>1)</sup> Dasselbe muss sich in Wasser ohne Rückstand farblos lösen.

I. 0.2253 g Hydrazon	} im Durchschnitt
II. 0.2245 g „	
III. 0.2261 g „	
	0.2253 g = 0.0284 g Formaldehyd,
	statt 0.0288 g = 98.62 pCt. der Theorie.

Trotz dieses Fehlers, der mit zunehmender Concentration wächst, kann man sich der Methode mit Vortheil bedienen, wenn man den Formaldehyd in Gemischen mit beliebigen Aldehyden, Ketonen oder Säuren etc. quantitativ bestimmen will, wo die titrimetrischen Verfahren versagen.

In diesen Fällen setzt man vor Zugabe des *p*-Dihydrazinodiphenylchlorhydrats zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche bis doppelte Volumen absoluten Aethyl- oder besser Methyl-Alkohols, je nach der Menge anderer Bestandtheile, und verfährt im Uebrigen, wie für reine Aldehydlösungen angegeben ist.

So z. B. wurde gefunden aus einem Gemisch von

	20 cem der erwähnten Formaldehydlösung	}	0.2260 g Hydrazon
	10 cem 2 ‰ Furfurol		
I.	10 cem 5 ‰ Acetaldehyd		
	10 cem 5 ‰ Essigsäure		
	80 cem Alkohol	}	0.2249 g Hydrazon.
und	20 cem derselben Formaldehydlösung		
	10 cem 1 ‰ Aceton		
II.	10 cem 1 ‰ Diäthylketon		
	60 cem Alkohol		

Sind ausser Formaldehyd keine auf das Hydrazinsalz, Jod und Thiosulfat wirkenden Körper zugegen, so kann man den Aldehyd auch titrimetrisch bestimmen, indem man in der vom Methylendiphenylendihydrazon durch Filtration getrennten Flüssigkeit das nicht verbrauchte Hydrazin nach der Methode von E. v. Meyer<sup>1)</sup> mittels Jod und Thiosulfat zurücktitrirt. Doch muss man auch hierbei sehr grosse Verdünnungen anwenden und wird sich daher bequemer der schönen Methode von Blank und Finkenbeiner<sup>2)</sup> bedienen.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 36 (II), 115.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2979.