

Wenn man das *p*-Nitrophtalanil vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so sublimirt eine stickstoffhaltige Substanz in weissen, seideglänzenden, verfilzten Krystallnadelchen. Die Untersuchung dieses Körpers ist im Gang.

Auf ähnliche Weise wurde auch das *m*-Nitrophtalanil gewonnen, und zwar wurden 2 g *m*-Nitrilanilin mit 4 g Phtalylchlorid vorsichtig im Glaskolben erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe sich entwickelten. Hier kann man den Gang der Reaction sehr genau verfolgen, da die orangegelben Krystalle des *m*-Nitrilanilins nach und nach verschwinden und einer gelblichen Masse Platz machen.

Auch das rohe *m*-Nitrophtalanil wurde zuerst mit kochendem Wasser behandelt, und erst dann in Alkohol gelöst, woraus sich eine bräunliche Krystallmasse abschied. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch beträchtliche Mengen vom *m*-Nitrophtalanil, welche bei weiterem Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekam ich eine Substanz, deren Schmelzpunkt bei 236—236.5° C. lag¹⁾.

Analyse: Ber. für C₁₄H₉N₂O₂.

Procente: C 62.68, H 2.98, N 10.44.

Gef. » » 62.79, » 3.25, » 10.15, 10.51.

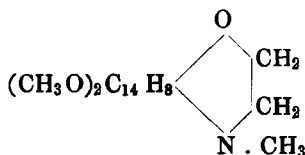
Sofia, Ostern 1895. Laboratorium der Hochschule.

194. Martin Freund und Ernst Göbel: Untersuchungen über das Thebaïn.

[Zweite vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit²⁾ hat M. Freund die Ansicht ausgesprochen, dass das Thebaïn dem Morphin und Codeïn sehr nahe steht und dass seine Constitution durch die Formel

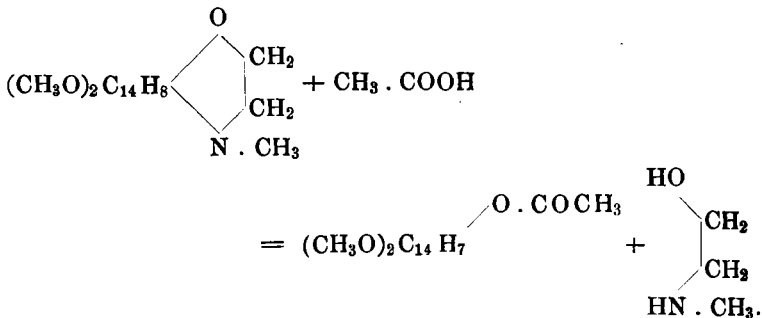


auszudrücken sei. Die weiteren Versuche haben jene Anschauung vollauf bestätigt.

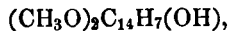
¹⁾ B. Pawlewski, l. c., giebt den Schmelzpunkt bei 242—244° an.

²⁾ Diese Berichte 27, 2961.

Kocht man nämlich Thebaïn mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid, so wird es ziemlich glatt in folgender Weise gespalten:

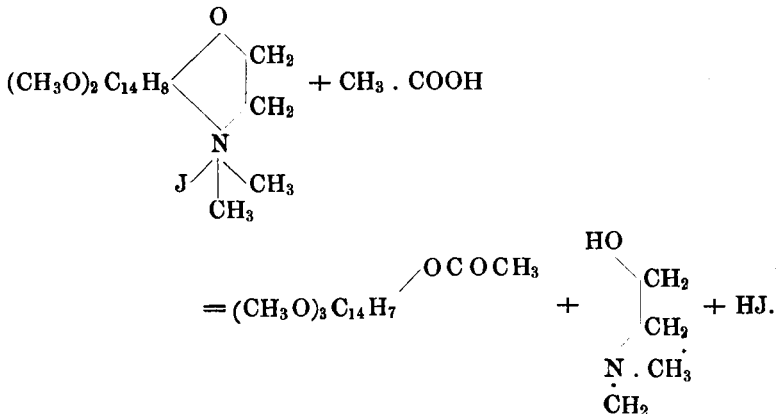


Die Base wurde durch die Analyse ihres Goldsalzes (Schmp. 145—147°) als Methyloxäthylamin charakterisirt. Das stickstofffreie Product, welches Acetylthebaol benannt worden ist, bildet schöne, in Alkali unlösliche Krystalle vom Schmp. 118—122°. Durch Abspaltung der Acetylgruppe lässt es sich leicht in das alkalilösliche »Thebaol,

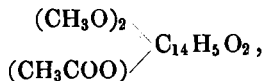


eine schön krystallisirende, bei 94° schmelzende Substanz überführen.

Wird Thebaïnjodmethylat mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von Silberacetat, gekocht, so wird wieder Acetylthebaol erhalten, während als Base Dimethyloxäthylamin auftritt:

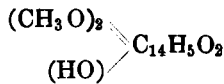


Das Acetylthebaol verwandelt sich bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig mit guter Ausbeute in das Acetylthebaolchinon,



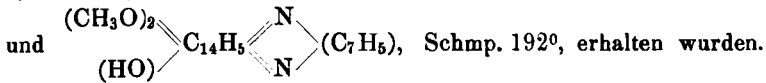
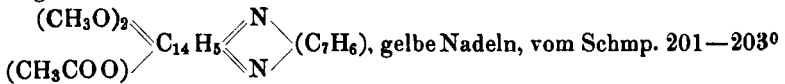
welches prachtvolle, gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 203° bildet.

Durch Abspaltung der Acetylgruppe wird daraus das in braunen Blättchen (Schmp. 233°) krystallisirende Thebaolchinon,



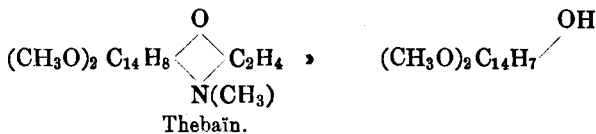
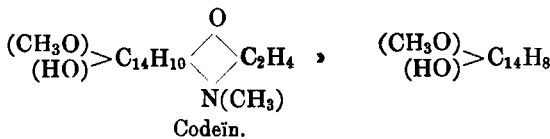
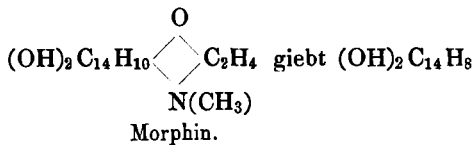
gewonnen.

Der ganze Charakter dieser beiden Körper spricht für ihre Verwandtschaft mit dem Phenanthrenchinon. Die Orthostellung der Sauerstoffatome haben wir direct durch Condensation mit Toluylendiamin dargethan, wobei die Phenanthrazinderivate



Die vorliegenden Versuche weisen darauf hin, dass das Thebaïn als Derivat des Phenanthrens aufzufassen ist und bilden somit eine Bestätigung der von Vongerichten und seinen Mitarbeitern¹⁾ geäußerten Ansicht, dass Morphin resp. Codeïn Abkömmlinge jenes Kohlenwasserstoffes seien. Das Auftreten von Methyloxäthylamin resp. Dimethyloxäthylamin beim Abbau des Thebaïns und seines Jodmethylates steht in voller Uebereinstimmung mit der Auffindung des Dimethyl- β -oxäthylamins unter den Spaltungsproducten des Codeïnjodmethylates²⁾.

Ein Unterschied scheint zwischen Thebaïn einerseits und Morphin resp. Codeïn andererseits darin zu bestehen, dass die stickstofffreien Producte der letzteren nur zwei Sauerstoffatome enthalten, während im Thebaol sich deren drei vorfinden:



¹⁾ Diese Berichte 15, 1484 und 19, 792.

²⁾ Knorr, diese Berichte 22, 1113.

Dieser Unterschied erklärt sich daraus, dass Morphin resp. Codeïn von einem tetrahydrirten, Thebaïn aber von einem dihydrirten Phenanthren herzuleiten ist. Im ersten Falle findet die aus dem dritten Sauerstoffatom bei der Spaltung hervorgehende Hydroxylgruppe noch ein Wasserstoffatom vor, mit welchem sie als Wasser austreten kann, während dies beim Thebaïn nicht der Fall ist, so dass hier das Hydroxyl dem Körper erhalten bleibt.

Der Uebergang des Acetylthebaols in das Acetylthebaolchinon beweist, dass keines der drei Sauerstoffatome des Thebaïns mit den Brückenkohlenstoffatomen, welche bei der Oxydation die Carbonylgruppen liefern, in directer Bindung stehen kann. Dasselbe wird voraussichtlich auch beim Morphin resp. Codeïn der Fall sein.

195. **Martin Freund und Fritz Horst: Zur Kenntniss des $\alpha\beta$ -Diformylphenylhydrazins und des α -Formyl- β -acetylphenylhydrazins.**

(Eingegangen am 17. April.)

Bei dem Versuche, das von Just¹⁾ aus Phenylhydrazin und Formamid bereitete β -Formylhydrazin durch Kochen von Phenylhydrazin mit krystallisirter Ameisensäure herzustellen, wurde eine bei 126° schmelzende Verbindung erhalten, das

$\alpha\beta$ -Diformylphenylhydrazin, $C_6H_5N(COH).NH(COH)$.

50 g Phenylhydrazin wurden zu ungefähr der dreifachen Menge reiner Ameisensäure unter Kühlung tropfenweise zugesetzt, die klare, schwach gelbe Lösung etwa sieben Stunden zum Sieden erhitzt und einen Tag lang der Krystallisation überlassen. Hierbei entstand ein dicker Krystallbrei, der durch Absaugen von der rothgefärbten Mutterlauge befreit, wiederholt mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem mit etwas Aether versetztem Alkohol erhielt man die Verbindung in reinweissen, zu Rosetten vereinigten Schuppen, welche constant bei 126° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Aus der Mutterlauge konnte eine Substanz vom Schmp. 141° abgetrennt werden, in welcher jedenfalls nichts anderes als das Mono- β -formylhydrazin vorlag.

Der neue Körper enthält kein Krystallwasser. Die Analysen müssen mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, weil die Substanz beim Erhitzen Kohlenoxyd abspaltet.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1201.