

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.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_2$.

Procente: C 58.54, H 4.88, N 17.07.

Gef. » » 58.31, » 5.08, » 17.37.

Das Diformylphenylhydrazin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es löst sich in verdünnten Alkalien und fällt bei raschem Zusatz von verdünnten Säuren unverändert wieder aus. Es ist leicht löslich in kalter Ameisensäure, in heissem Wasser und warmem verdünntem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol. Beim Destilliren zerfällt das Diformylphenylhydrazin zum Theil in Kohlenoxyd und β -Formylhydrazin. Die Hauptmenge der Substanz wird jedoch tiefgreifend zersetzt. Es konnten nämlich grosse Mengen von Anilin in den Destillationsproducten nachgewiesen werden; ausserdem machte sich das Auftreten von Isonitril durch den Geruch erkennbar.

Kocht man das Diformylderivat mit Ammoniak, so entsteht β -Monoformylphenylhydrazin, welches sich beim Erkalten in weissen Blättchen ausscheidet und durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurde.

Erhitzt man den Diformylkörper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit unter Rückfluss, destillirt die Hauptmenge des Anhydrids dann ab und fügt zum Rückstand Wasser hinzu, so scheiden sich aus der Lösung, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt worden ist, lange, noch etwas gelblichgrün gefärbte Säulen ab. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wurden farblose, manchmal zolllange Krystalle vom Schmp. 86° erhalten.

Sie verlieren schon beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure ihr Krystallwasser, ebenso beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt und verwandeln sich dabei in eine farblose, wasserklare, amorphe Masse. Setzt man zu dieser einen Tropfen Wasser oder lässt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so bilden sich im ersten Falle sofort, im letzten allmählich wieder Krystalle.

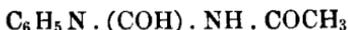
Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen, durch Trocknen bei 100° vom Krystallwasser befreit und dann verbrannt. Sie spaltet ebenso wie das Diformylderivat beim Erhitzen Kohlenoxyd ab.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N(CHO) \cdot NH(C_2H_3O)$.

Procente: C 60.67, H 5.61, N 15.73.

Gef. » » 60.46, » 5.65, » 15.62.

Kocht man das Formylacetylphenylhydrazin einige Zeit mit Soda, so fällt beim Erkalten der Lösung β -Acetylphenylhydrazin (Schmp. 128.5°) aus. Die Bildung des letzteren beweist, dass der Verbindung die Constitution



zukommt.