

Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien
(Prof. v. Barth).

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1888.)

Bouchardat und Boudet, welche zuerst das optische Drehungsvermögen des Papaverins besprechen, geben an, dass sich das Alkaloid bei gewöhnlicher Temperatur in zu geringer Menge in Alkohol löse, als dass es möglich wäre, an einer solchen Lösung genügend sichere Beobachtungen zu machen. Hesse¹ findet, dass dies nicht der Fall sei und leitet aus seinen Messungen, durchgeführt an einer Lösung in 97% Alkohol, welche $p = 2$ enthielt, ein spezifisches Drehungsvermögen $\alpha_j = -4.00^\circ$ ab. Eine Lösung in Chloroform mit $p = 5$ führte zu $\alpha_j = -5.70^\circ$.

Ausserdem untersuchte Hesse noch das Chlorhydrat des Papaverins in wässriger Lösung, welches aber inactiv befunden wurde.

Meine „Untersuchungen über Papaverin“² haben zur Aufstellung einer Constitutionsformel dieses Alkaloids geführt, welche mit der von Hesse behaupteten optischen Activität desselben insoferne unverträglich ist, als nach derselben im Moleküle des Papaverins ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht enthalten ist. Die le Bel-van't Hoff'sche Theorie, nach welcher aber ein solches für die Activität einer Verbindung erforderlich ist, hat sich bisher in einer ausserordentlich grossen Zahl von Beobachtungen ausnahmslos bewährt. Es ist kein Fall bekannt, welcher dieser Hypothese widerspricht.

¹ Liebig's Annalen, Bd. 176, S. 198.

² Monatshefte f. Chem., Bd. VI, S. 372, 667, 954; Bd. VII, S. 485; Bd. VIII, S. 510.

In zahlreichen Substanzen, deren Activität bekannt, deren Constitution aber unbekannt oder unsicher war, ist die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffs festgestellt worden. In vielen Verbindungen, deren Constitution optische Activität vermuthen liess, wurde diese nachträglich entdeckt. Die der Theorie widersprechenden Angaben, die zeitweise über gewisse Substanzen gemacht worden sind, haben sich alle auf Unreinheit dieser oder auf mangelhafte Beobachtung zurückführen lassen.¹

Bei dieser Sachlage war es von hervorragender Wichtigkeit, Hesse's Behauptung der Activität des Papaverins durch neue Beobachtungen zu controliren, denn würde dieselbe richtig sein, so wäre dieser Umstand vollkommen geeignet, gewichtige Bedenken gegen die Giltigkeit der von mir aufgestellten Constitutionsformel hervorzurufen. Ich habe daher die optische Untersuchung an ganz reinem Papaverin vorgenommen und gelangte dabei zu nachstehendem Resultate:

Eine Lösung in Chloroform, worin $p = 17.8$ gab, bei $t = 15^\circ$, $l = 220^\circ$, $\alpha = +0.066^\circ$; daraus berechnet sich $[\alpha D] = +0.11^\circ$.

Die Beobachtungen wurden mit einem vorzüglichen Laurent'schen Halbschattenapparate ausgeführt und obiger Drehungswinkel stellt das Mittel aus sechzehn von meinem Collegen Dr. Kachler und mir gemachten Ablesungen dar, welche theils positiv, theils negativ waren. Der beobachtete Drehungswinkel liegt nun innerhalb der gestatteten Fehlergrenzen, und wenn man berücksichtigt, dass meinen Messungen eine nahezu viermal so concentrirte Lösung zu Grunde gelegt war, wie jenen Hesse's in demselben Lösungsmittel, so wird wohl als sichergestellt angesehen werden müssen, dass das Papaverin, entgegen den Behauptungen Hesse's optisch inactiv ist.

Durch diesen Nachweis ist eine neue erfreuliche Bestätigung der Richtigkeit der le Bel-van't Hoff'schen Theorie geliefert und für die Giltigkeit meiner Papaverinformel eine nicht unwesentliche Stütze gewonnen worden. Es ist ferner ein physikalischer Beweis dafür erbracht, was ich bereits durch chemische Facten

¹ J. H. Van't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie.

erhärtet habe, dass nämlich Hesse zu seinen Untersuchungen über das Papaverin sich unreiner Substanz bedient hat.

Von den zwei Substanzen, Papaverin und Laudanin, welche allein¹ eine Ausnahme von der durch unzählige Erfahrungen gewonnenen Regel machten, dass nämlich Derivate activer Substanzen auch activ sind, wenn die Constitution der Verbindung erhalten ist, bildet in Folge meiner richtigstellenden Beobachtung das Papaverin keine Ausnahme mehr. Es wäre wünschenswerth, wenn ermittelt würde, ob das Laudanin, dessen Activität von Hesse, dem Entdecker dieser Base, aufgefunden wurde, einer erneuten Untersuchung in dieser Richtung Stand halten wird.

¹ H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.
