

# Untersuchungen über Papaverin

(VIII. Abhandlung)

von

**Dr. Guido Goldschmiedt.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

---

## Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narcotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin

von

**Dr. G. Goldschmiedt** und stud. chem. **O. Ostersetzer.**

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in wässriger Lösung entsteht, wie der Eine<sup>1</sup> von uns gezeigt hat, neben Anderem auch eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O_6$ , welche als identisch mit Hemipinsäure bezeichnet wurde, die von Wöhler<sup>2</sup> als Oxydationsproduct des Narcotins entdeckt worden ist. In der That, vergleicht man die von dem Einen von uns beobachteten Eigenschaften mit jenen, welche von Wöhler selbst und später von zahlreichen anderen Forschern der Hemipinsäure zugeschrieben wurden, so ergibt sich, neben der gleichen Zusammensetzung, in Allem eine so vollständige Übereinstimmung, dass an eine Verschiedenheit der beiden Substanzen nicht gedacht werden konnte, so dass auch von der Darstellung von Derivaten der Säure aus Papaverin abgesehen werden konnte. Dieselbe Substanz hat der Eine von uns auch als

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. VI. S. 381.

<sup>2</sup> Liebig's Ann. Bd. L. S. 17.

Zersetzungsproduct des aus Papaverin erhaltenen sogenannten Hemipinisoimids<sup>1</sup> und dessen Alkylderivaten,<sup>2</sup> mit Kalilauge, sowie als Oxydationsproduct des aus demselben Alkaloide gewonnenen Dimethoxyliisochinolins, neben Cinchomeronsäure, beobachtet.

Ein Versuch, auf welchen später noch zurückgekommen werden soll, erregte den Verdacht, dass die beiden Substanzen, trotz der grossen Übereinstimmung ihrer Eigenschaften, dennoch verschieden sein könnten, und wir haben deshalb eine genaue vergleichende Untersuchung der beiden, aus Narcotin und Papaverin dargestellten, Säuren unternommen, die in der That, wie vorgreifend mitgetheilt werden soll, deren Verschiedenheit mit Sicherheit ergab.

Um die grosse Übereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Substanzen, wie diese sich einerseits aus den in der Literatur vorliegenden Angaben über die Narcotin-Hemipinsäure entnehmen liessen, anderseits aus dem von Goldschmiedt studierten Verhalten der isomeren Säure aus Papaverin ergeben, klar hervortreten zu lassen, soll das einschlägige Materiale kurz mitgetheilt werden.

Wöhler<sup>3</sup> beschreibt die Hemipinsäure als sehr regelmässig in farblosen, geschobenen Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirend. Krystallwassergehalt = 2 Mol. schon unter 100° entweichend. Schmelzpunkt 180°. In Blättern sublimirbar. Das Blei und Silbersalz sind weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Blyth<sup>4</sup> beobachtete grosse, flache Rhomboëder, durch rasches Umkrystallisiren in Form rhombischer Prismen zu erhalten. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Blei-, Silber- und Eisensalzen unlösliche Salze. Die Farbe des hemipinsauren Eisenoxyds bezeichnet er als orangegelb. Schmelzpunkt wird nicht angegeben.

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. VIII. S. 517.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. IX. S. 327 u. f.

<sup>3</sup> L. c.

<sup>4</sup> Liebig's Ann. Bd. L. S. 43.

Andersen<sup>1</sup> macht keine Angaben, er reinigt die Säure durch Fällen mit Bleizucker und Zerlegen des unlöslichen Salzes mit Schwefelwasserstoff.

Beckett und Wright<sup>2</sup> sollen, wie Wegscheider und Schmidt angeben, den Schmelzpunkt 182° gefunden haben; deren Originalabhandlung ist uns nicht zugänglich. Beim Erhitzen der Säure auf 180° entsteht nach Jenen das bei 166 bis 167° schmelzende Anhydrid. Beim Erhitzen mit Ätzkali entsteht Protocatechusäure.

Liechti<sup>3</sup>, der die Hemipinsäure zum Ausgangspunkte einer Untersuchung gemacht hat, sagt nichts über deren Eigenschaften.

Mathiessen und Forster<sup>4</sup>, Mathiessen<sup>5</sup>, und Mathiessen und Wright<sup>6</sup> machen in ihren Abhandlungen keine Mittheilung über Hemipinsäure, welche zu deren Erkennung werthbar wäre, selbst die Angabe des Schmelzpunktes fehlt. Mathiessen und Forster führen nur an, dass die genannte Säure je nach Umständen mit  $\frac{1}{2}$ , mit 1 oder  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser krystallisire. Die beiden ersten Modificationen sind von V. v. Lang<sup>7</sup> krystallographisch untersucht worden.

Wegscheider<sup>8</sup> findet den Schmelzpunkt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 175 bis 179° liegend, den des reinen Anhydrids bei 169°. Er beobachtet auf Zusatz von Eisenchlorid einen hellgelbbraunen Niederschlag, von Bleizucker eine weisse Fällung, die sich im Überschusse leicht löst und beim Kochen der Flüssigkeit wieder ausfällt. Silbernitrat erzeugt, nach ihm, in der Kälte keinen Niederschlag, kocht man aber, so fällt entweder sofort oder nach dem Erkalten ein schweres weisses Pulver aus.

Liebermann<sup>9</sup> gibt den Schmelzpunkt 180 bis 181° an.

---

<sup>1</sup> Liebig's Ann. Bd. LXXXVI. S. 194.

<sup>2</sup> Jahresbericht 1876. S. 806.

<sup>3</sup> Liebig's Ann. Suppl. Bd. VII. S. 150.

<sup>4</sup> Liebig's Ann. Suppl. Bd. I. S. 330, II. S. 377, V. S. 332.

<sup>5</sup> Liebig's Ann. Suppl. Bd. VII. S. 59.

<sup>6</sup> Liebig's Ann. Suppl. Bd. VII. S. 63.

<sup>7</sup> Jahresbericht 1887, S. 520.

<sup>8</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. III. S. 351.

<sup>9</sup> Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. S. 2279.

Grüne<sup>1</sup> beobachtet an der Säure Verflüssigung bei 180°, an dem Anhydrid bei 167°, und sagt ebenfalls, dass ds Blei- und Silbersalz unlöslich sind.

Auf Grundlage dieser zahlreichen Daten über die Hemipinsäure gelangt man zu der Vorstellung, dass dieselbe in Prismen krystallisire, je nach Umständen mit  $\frac{1}{2}$ , mit 1, 2 oder  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser, dass sie zwischen 175 und 182° unter Aufschäumen schmelze, hiebei ein bei 166 bis 169° schmelzendes Anhydrid liefernd, und dass die wässerige Lösung der Säure mit Eisenchlorid einen orangegelben oder hellgelbbraunen Niederschlag gebe, dass ferner das Silber und Bleisalz unlöslich sind.

Dem seien die von Goldschmiedt<sup>2</sup> an der Säure gleicher Zusammensetzung aus Papaverin gemachten Beobachtungen an die Seite gesetzt.

Die Säure krystallisirt in Nadeln oder glasharten Prismen. Bleizucker gibt mit der wässerigen Lösung einen im Überschuss des Fällungsmittels löslichen, weissen, gelatinösen Niederschlag, Silbernitrat einen ähnlichen, der beim Erhitzen verschwindet, nach dem Erkalten sich wieder als schweres krystallinisches Präcipitat abscheidet. Eisenchlorid erzeugt einen gelbrothen Niederschlag. Die Säure sublimirt in Blättern, deren Schmelzpunkt unter (circa) 170° liegt. Nach längerem Erhitzen der Säure in einer Eprovette schmilzt der Rückstand bei 166 bis 167°. Die Säure selbst schmilzt bei 179 bis 182°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens.

Es dürfte in Anbetracht der hochgradigen Übereinstimmung der, an aus Papaverin dargestellter Säure, beobachteten Eigenschaften, mit den zahlreichen, sich nahezu deckenden Angaben einer Reihe namhafter Forscher über die Hemipinsäure aus Narcotin, beinahe selbstverständlich, zum mindesten aber begreiflich erscheinen, dass der Eine<sup>3</sup> von uns auch dann noch an der Identität der beiden Substanzen festhielt, als E. Schmidt u. Schilbach<sup>4</sup> bekannt machten, dass sie aus Berberin eine

<sup>1</sup> Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. S. 230.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie. VI. Bd. S. 381, VIII. Bd. S. 514 u. IX. Bd. S. 344.

<sup>3</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. VIII. S. 516.

<sup>4</sup> Archiv f. Pharmacie. Bd. 225. S. 164 u. f.

Säure  $C_{10}H_{10}O_6$  dargestellt haben, welche in jeder Beziehung sich ganz so verhalte wie Hemipinsäure und nur darin sich von derselben unterscheide, dass ihr Schmelzpunkt anstatt bei 180 bis 182°, bei 160 bis 161° liege. Die genannten Forscher sahen sich hiedurch veranlasst, reine Hemipinsäure aus Narcotin darzustellen und beobachteten auch an dieser den Schmelzpunkt von 160 bis 161°.

Erst, wie bereits angedeutet, eine vereinzelt Beobachtung, die gelegentlich gemacht wurde, liess einen genauen Vergleich der beiden in Rede stehenden Säuren nothwendig erscheinen.

### Hemipinsäure aus Narcotin.<sup>1</sup>

Zur Darstellung der Hemipinsäure wurde zunächst nach der Vorschrift, die Mathiessen und Forster<sup>2</sup> gegeben haben, Narcotin mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt und die entstandene Opiansäure dann nach Wegscheider's<sup>3</sup> Angaben durch Behandlung mit Aetzkali in Hemipinsäure umgewandelt.

Viel vortheilhafter ist es jedoch, insofern als die Operation geringere Mühe macht und bedeutend bessere Ausbeute an sofort reiner Hemipinsäure liefert, die Opiansäure durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in Liebermann's<sup>4</sup> Opianoxym-säureanhydrid zu verwandeln und dieses durch Kochen mit Kalilauge zu zersetzen. Der angesäuerten Flüssigkeit entzieht Aether reine Hemipinsäure.

Dieses Verfahren ist derzeit weitaus die beste Darstellungsmethode für Hemipinsäure und man kann auf diese Weise in kürzester Zeit aus Narcotin grosse Mengen Hemipinsäure in reinstem Zustande bereiten.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in schönen, farblosen, wasserhellen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Die Substanz wurde im Capillarröhrchen im Schultz'schen Apparat erhitzt; gleichviel ob dieselbe vorher bei 100° getrocknet worden

---

<sup>1</sup> Bis zur Ausführung dieser Versuche hatte ich Hemipinsäure aus Narcotin nie in Händen. Goldschmiedt.

<sup>2</sup> Liebig's Ann., Suppl. Bd. I, S. 332.

<sup>3</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. IV. S. 270.

<sup>4</sup> Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. 2278.

war oder Krystallwasser enthielt, zeigte sie folgendes Verhalten: Wenn die Erhitzung rasch erfolgt, mit voller Flamme eines Bunsenbrenners, so verflüssigt sich die Substanz bei 172 bis 175° unter stürmischer Zersetzung, wird hingegen sehr langsam mit einer kleinen Flamme erhitzt, so verflüssigt sich die Substanz schon bei 160 bis 161° und das Aufschäumen ist weit weniger energisch. Der Versuch wurde sehr oft wiederholt und immer, wenn danach gestrebt wurde, die untere Temperaturgrenze für die Verflüssigung nicht zu überschreiten, gefunden, dass die Probe bei 160 bis 161° ganz geschmolzen war. Hingegen gelingt es leicht bis zur bereits genannten oberen Grenze von 175° durch mehr oder weniger rasches Erwärmen jeden beliebigen Schmelzpunkt zu beobachten. Wir halten es auch durchaus nicht für ausgeschlossen, dass, wenn etwa durch Anwendung einer grösseren Flamme noch rascher erhitzt würde, als es bei unseren Versuchen geschah, auch jene Temperaturen (180 bis 182°) als Schmelzpunkte der Hemipinsäure erscheinen würden, welche die citirten Forscher derselben zuschreiben.

Ein ähnliches Verhalten zeigt übrigens auch die Phtalsäure, für welche ja bekanntlich die Schmelzpunktangaben zwischen 184° und 213°, also zwischen noch weiteren Grenzen, schwanken.

Von der Reinheit der Säure überzeugten wir uns durch eine Analyse:

0.2451 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.4761 g Kohlensäure und 0.1022 g Wasser:

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C . . . 52.97	53.10
H . . . 4.58	4.42

Um dem Vorwurfe zu begegnen, es könnte der Schmelzpunkt der Hemipinsäure durch geringe Verunreinigungen, die in der procentischen Zusammensetzung keine merkliche Änderung herbeiführen, herabgedrückt sein, haben wir nachstehende Versuche ausgeführt:

1. Die gesammte Menge unserer Hemipinsäure wurde zehnmal nacheinander aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erste wie die letzte Krystallisation, zeigte unter denselben Bedingungen

genau das oben beschriebene Verhalten und dies war nicht nur der Fall mit den zuerst ausgefallenen Fractionen, sondern auch mit allen nachfolgenden.

2. Ein Theil der nach (1.) gereinigten Säure wurde durch Erhitzen auf  $170^{\circ}$  in das bei  $166$  bis  $167^{\circ}$  schmelzende Anhydrid umgewandelt und dieses im Wasserstoffströme sublimirt. Das Sublimat, das denselben Schmelzpunkt hatte, wurde aus Benzol umkrystallisirt, wodurch auch keine Änderung im Schmelzpunkt stattfand. Das so behandelte Anhydrid wurde nun in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung angesäuert und die zurückgebildete Säure durch Äther extrahirt. Der Rückstand vom Ätherauszuge, aus Wasser umkrystallisirt, zeigte im Schmelzpunktbestimmungs-Apparate genau das bei der ursprünglichen Substanz geschilderte Verhalten.

3. Hemipinsäure wurde in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der entstandene Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Entfernen des Schwefelbleies durch Filtration wurde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes aufgeköcht und die freie Säure zur Krystallisation gebracht. Auch diese Behandlung war ohne Einfluss auf das Verhalten der Substanz beim Erhitzen.

Es ist somit sichergestellt, dass Schmidt's und Schilbach's, an Hemipinsäure aus Berberin wie aus Narcotin gemachte Beobachtung vollkommen richtig ist, dass demnach die untere Temperaturgrenze für die Verflüssigung dieser Säure thatsächlich bei  $160$  bis  $161^{\circ}$  liegt.

Wir sind jedoch der Ansicht, dass von einem eigentlichen Schmelzpunkte hier nicht die Rede sein könne, dass hier vielmehr nur der Zersetzungspunkt in Betracht kömmt, welcher kein fixer ist und nicht genau bestimmt werden kann, weil er eben von der Dauer des Temperatureinflusses und anderen Verhältnissen zu sehr abhängig ist. Man kann auch wirklich schon bei  $140^{\circ}$  ein Zerfallen der Säure in ihr Anhydrid und Wasser beobachten, wenn man eine Probe derselben auf einem mit Trichterchen bedeckten Uhrgläschen in einem Trockenschranke durch längere Zeit auf der genannten Temperatur erhält. Das Trichterchen ist schliesslich ganz erfüllt von den bei  $166$  bis  $167^{\circ}$  schmelzenden

Nädelchen des Anhydrids, ohne dass Schmelzung der Masse erfolgt wäre. Die Temperatur, bei welcher sich Hemipinsäure verflüssigt, ist aber ausserdem auch abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher das bei der Anhydridbildung entstehende Wasser entfernt wird. Hievon haben wir uns durch folgende Versuche überzeugt.

Eine Probe der reinen, bei 100° getrockneten Säure<sup>1</sup> wurde in einer kurzen, beiderseits zugeschmolzenen Capillare sehr langsam mit kleiner Flamme erhitzt; sie schmolz schon bei 156 bis 158°. Das Aufschäumen kaum merklich.

Eine zweite Probe derselben Substanz wurde unter den gleichen Bedingungen in einer Capillare erhitzt, welche während der ganzen Dauer des Versuches mit der Wasserluftpumpe evacuirt wurde.

Die ersten Spuren von Sinterung, offenbar in Folge der Sublimation bereits gebildeten Anhydrids, erfolgte bei 158°, die vollständige Verflüssigung der Substanz aber erst bei 164·5°. Bei einem zweiten, gleichen Versuche wurde 163·5° beobachtet, und dieselbe Differenz der Schmelzpunkte zeigte sich auch, als Eine Probe im beiderseits geschlossenen und Eine in der evacuirtten Capillare gleichzeitig nebeneinander erwärmt wurden.

Wenn der Schmelzpunkt des Anhydrids nicht so nahe dem Zersetzungspunkte des Hydrates gelegen wäre, so würde dieses sich, wie wir meinen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Der Erstarrungspunkt des Anhydrides ist ein sehr verschiedener; es wurden hiefür bei verschiedenen Beobachtungen Temperaturen von 100 bis 149° abgelesen.

Wöhler gibt an, dass seine Hemipinsäure 2 Moleküle Krystallwasser enthalten habe, während Mathiessen und Forster je nach Umständen  $\frac{1}{2}$ , 1 oder  $2\frac{1}{2}$  Moleküle beobachtet haben, und Schmidt sowohl für die Säure aus Berberin als aus Narcotin den Gehalt im Betrage von 2 Molekülen bestimmte; denselben Wassergehalt haben auch wir stets beobachtet; allerdings haben wir uns nicht bemüht, die Bedingungen zu ermitteln, unter wel-

---

<sup>1</sup> Die krystallwasserhältige Säure schmilzt in beiderseits geschlossener Capillare schon wenig über 100°.



chen die Säure etwa mit anderem Wassergehalte krystallisiren würde.

- I. 0.5543 *g* Substanz aus kalt gesättigter Lösung erhalten und nach mehrstündigem Liegen an der Luft gewogen, verloren bei 100° 0.0772 *g* an Gewicht.  
 II. 0.3130 *g* derselben Substanz, nach 24 Stunden gewogen, verloren bei 100° 0.0377 *g* an Gewicht.  
 III. 0.5712 *g* Substanz verloren unter denselben Bedingungen wie im Versuche I 0.0755 *g* an Gewicht.  
 IV. 0.3782 *g* Substanz aus verdünnter Lösung, nach langem Stehen auskrystallisirt, verloren bei 100° 0.0522 *g* an Gewicht.  
 In 100 Theilen

Gefunden					Berechnet für
I	II	III	IV	$C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$	
H <sub>2</sub> O . . .	13.92	12.07	13.22	13.80	13.74

Herrn Dr. Brezina wurden Krystalle von jener Krystallisation, welche zur Bestimmung III verwendet worden war, zur Untersuchung übergeben. Er hatte die Freundlichkeit, uns Nachstehendes über dieselben mitzutheilen:

„System: Monoklin.

Die gemessenen Winkel stimmen mit solchen der von v. Lang gemessenen Säure mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser überein.

Winkel:	Brezina	v. Lang
<i>a c</i> . . . . .	87° 33	87° 20
<i>a r</i> . . . . .	40 10	39 18
<i>c n</i> . . . . .	56 36	56 20.“

Das Verhalten der Säure gegen Metallsalzlösungen wurde an einer Lösung derselben, welche 1 Procent wasserfreier Säure enthielt, studirt:

Eisenchlorid, und zwar ein Tropfen einer concentrirten Lösung, erzeugt in 2 *cm*<sup>2</sup> der Säurelösung einen Niederschlag, dessen Farbe, nach dem Urtheile verschiedener Beobachter, der Reihe 5 (Orange, erster Übergang nach Gelb), und zwar der Nuance *n* bis *o* von Radde's<sup>1</sup> internationaler Farbenseala entspricht.

<sup>1</sup> Société sténochromique, Verlag Otto Radde, Hamburg.

Silberritrat erzeugt bei geringem Zusatze des Reagens weder in der Kälte noch beim Kochen, bei etwas grösserem nur beim Kochen, bei grossem Überschusse schon in der Kälte einen weissen, krystallinischen, am Lichte beständigen Niederschlag.

Bleizucker, tropfenweise zugesetzt, gibt einen gelatinösen Niederschlag, der beim Schütteln verschwindet, bis eine gewisse Menge hinzugefügt worden ist. Wenn diese Grenze erreicht ist, wird auch durch einen grossen Überschuss des Fällungsmittels der Niederschlag nicht mehr in Lösung gebracht. Fügt man jedoch zu derselben Säurelösung auf einmal eine grössere Menge Bleiacetat, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der durch sofortigen weiteren Zusatz, leicht schon in der Kälte in Lösung gebracht werden kann. Nach längerem Kochen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein krystallinisches Bleisalz ab.

Kupferacetat und Chlorbarium geben weder in der Kälte noch beim Kochen einen Niederschlag.

### Aethylhemipinimid.

Reine Hemipinsäure wurde in wässerigem Äthylamin aufgelöst, die Lösung in einem Retörtchen zur Trockene eingedampft und der Rückstand destillirt. Das Destillat schmilzt bei 96° und zeigt alle Eigenschaften des Aethylhemipinimids, welches von Liebermann<sup>1</sup> auf demselben Wege und auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Hemipinimidkalium dargestellt worden ist.

### Säure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> aus Papaverin.

Die Zusammensetzung der Säure im Sinne obiger Formel ist durch zwei Analysen erwiesen, von welchen I. durch Oxydation des Papaverins direct erhaltene Substanz betrifft, während II. sich auf die durch Verseifung des sogenannten Hemipinisoimids gewonnene bezieht.

Die Analysen seien hier nochmals aufgeführt:

I.<sup>2</sup> 0.2298 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.4505 g Kohlensäure und 0.1020 g Wasser.

<sup>1</sup> Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. S. 2282.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. VI. S. 381.

II.<sup>1</sup> 0·2546 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4959 g Kohlensäure und 0·1005 g Wasser.

In 100 Theilen

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
I	II	
C . . . . 53·46	53·12	53·10
H . . . . 4·93	4·38	4·42

Ausserdem liegt noch eine Methoxylbestimmung vor, welche Zeisel<sup>2</sup> anlässlich der Erprobung seiner seither vielfach bewährten, ausgezeichneten Methode, mit von Goldschmiedt dargestellter Substanz ausgeführt hat.

0·2364 g Substanz gaben 0·4858 g Jodsilber.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$
$OCH_3$ . . . 27·17	27·43

Wir fügen nun noch eine Analyse des Silbersalzes bei, welches durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten wurde, der mit Wasser gewaschen wurde. Das Salz enthält kein Krystallwasser, denn es erleidet im lufttrockenen Zustande auf 100° erhitzt, keinen Gewichtsverlust.

0·1510 g Substanz gaben beim Glühen 0·0742 g Silber.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_6Ag_2$
Ag . . . . . 49·14	49·09

Wir haben unter Einhaltung möglichst identischer Bedingungen, wie bei Hemipinsäure aus Narcotin, auch Schmelzpunktbestimmungen mit dieser Säure ausgeführt. Bei sehr langsamem Erhitzen, wenn danach gestrebt wurde, die untere Temperaturgrenze für das Verflüssigen nicht zu überschreiten, war die Substanz immer bei 174 bis 175° ganz flüssig. Sie fängt aber schon früher an etwas zu sintern. Wird auf diese Art erhitzt, so

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. VIII. S. 517.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. VI. S. 995.

ist auch hier das Aufschäumen ein weniger energisches, als wenn rasch erwärmt wird. Wenn mit mässiger Flamme, so wie es gewöhnlich bei Schmelzpunktbestimmungen zu geschehen pflegt, geheizt wird, beobachtet man immer dieselben Schmelzpunkte, wie sie der Eine von uns früher angegeben ( $179$  bis  $182^\circ$ ) und dabei heftiges Aufschäumen; durch sehr rasches Erwärmen, kann aber der scheinbare Schmelzpunkt noch höher hinaufgetrieben werden, bis über  $190^\circ$ .

Es liegen also hier ganz analoge Verhältnisse vor, wie bei der Säure aus Narcotin. Auch hier kann, wie bei dieser, schon bei  $140^\circ$  der Zerfall in Anhydrid und Wasser beobachtet werden und durch Erwärmen der Probe in beiderseits geschlossener Capillare der Schmelzpunkt nicht unmerklich herabgedrückt werden. Es findet unter diesen Umständen Verflüssigung bei  $172$  bis  $173\frac{1}{2}^\circ$  statt. Eine gleichzeitig erhitzte Probe derselben Substanz in offener Capillare, schmilzt bei  $174$  bis  $175^\circ$ .

An diesem Verhalten wurde nichts geändert durch häufiges Umkrystallisiren der Säure aus Wasser, durch Umwandlung in Anhydrid und Rückbildung der Säure bei Behandlung mit Kalihydrat oder durch Überführung in das Bleisalz und Wiederabscheidung der Säure. Die Substanz ist also absolut rein gewesen.

Die von dem Einen von uns gemachte Angabe über den Schmelzpunkt des Anhydrids, bedarf insofern einer Correctur, als wir uns nun überzeugt haben, dass das durch wiederholte Sublimation gereinigte Anhydrid bei  $175^\circ$  schmilzt, schon um  $170^\circ$  aber, zu sintern beginnt. Erhitzt man die bei  $100^\circ$  getrocknete Säure auf einem Uhrgläschen, das mit einem Trichterchen bedeckt ist, vorsichtig bis zum Schmelzen, so findet heftiges Aufschäumen statt und der Trichter beschlägt sich mit Wassertröpfchen. Vertauscht man denselben nun gegen einen trockenen Trichter, so erfüllt sich derselbe mit einem Sublimat von blendend weissen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen, manchmal aber mit langen Nadeln, die dem Phtalsäureanhydrid täuschend ähnlich sind.

Die Säure aus Papaverin ist in Wasser schwerer löslich als Hemipinsäure aus Narcotin. Sie krystallisirt aus heiss concentrirter Lösung in zu Rosetten vereinigten, wasserfreien Nadeln,

aus verdünnterer Lösung in glasharten starken Prismen, welche 2 bis 3 Millimeter Länge erreichen, 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Manchmal erhält man auch kurze, kleine Prismen mit nur 1 Molekül Krystallwasser.

- I. 0·6305 *g* Substanz, aus kalt gesättigter Lösung abgeschieden, nach 24stündigem Liegen an der Luft gewogen, verloren bei 100° 0·0803 *g* an Gewicht.
- II. 0·4587 *g* Substanz verloren unter gleichen Bedingungen 0·0559 *g* an Gewicht.
- III. 0·5913 *g* Substanz, aus verdünnter Lösung über Schwefelsäure auskrystallisirt, verloren nach halbstündigem Liegen auf der Thonplatte gewogen, 0·0510 *g* an Gewicht.
- IV. 0·1633 *g* derselben Substanz, nach einstündigem Liegen gewogen, verloren 0·0120 *g* an Gewicht.
- V. 0·2991 *g* aus heissgesättigter Lösung ausgeschiedener Substanz verloren, nach halbstündigem Liegen an der Luft gewogen, 0·0015 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
H <sub>2</sub> O . . . .	12·73	12·18	8·62	7·34	0·50
	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>				
	+ H <sub>2</sub> O		+ 2H <sub>2</sub> O		
	7·37		13·74		

Von den zur Bestimmung I. benützten Krystallen wurde eine Probe Herrn Dr. Brezina zur Untersuchung übergeben, dem wir für nachstehende Mittheilung über dieselben zu Dank verpflichtet sind:

„System: Rhombisch.

Elemente:  $a : b = 0·3653 : 1$

Formen:  $b$  (010),  $c$  (001),  $m$  (110).

Winkel:

$b m . . .$	(010) (110)	69° 56
$m m'$	. . . (110) ( $\bar{1}10$ )	40° 8.“

Die wässrige einprocentige Lösung der bei 100° getrockneten Säure zeigt gegen Metallsalzlösungen folgendes Verhalten:

Eisenchlorid, und zwar ein Tropfen einer concentrirten Lösung, gibt, 2 cm<sup>3</sup> der Säurelösung zugesetzt, einen Niederschlag, der, nach dem Urtheile mehrerer Beobachter, bezüglich seiner Farbe der Reihe 3 (Zinnober, zweiter Übergang nach Orange), Nuance k—l, von Radde's Farbenscala entspricht.

Silbernitrat, in geringer Menge zugesetzt, erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten wieder abscheidet; unter Mikroskop erkennt man, dass er aus Nadeln besteht; fügt man viel des Reagens zu, so erscheint der Niederschlag in Gestalt sich leicht zu Boden senkender, schwerer löslicher, unter Mikroskop regelmässiger, rhombischer Blättchen. Bei gewissen Mengenverhältnissen werden beide Krystallarten nebeneinander gebildet. Die Niederschläge sind lichtbeständig.

Bleizucker. Auf tropfenweisen Zusatz entsteht ein weisser, gelatinöser Niederschlag, beim Schütteln verschwindend, bis zu einer gewissen Grenze, nach welcher der Niederschlag, auch bei grossem Überschuss des Fällungsmittels, ein bleibender ist. Gibt man eine grössere Quantität Bleiacetat auf einmal zur Säurelösung, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der bei sofortigem Zusatze eines grösseren Überschusses des Fällungsmittels, in der Kälte bis auf eine geringe Trübung, bei gelindem Erwärmen völlig verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab.

Kupferacetat und Bariumchlorid geben weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung.

### Aethylimid der Säure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> aus Papaverin.

Die Lösung der Säure in wässrigem Äthylamin wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand über freiem Feuer destillirt. Das gelblichgrün gefärbte Destillat schmilzt bei 225°. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem die Substanz ziemlich schwer löslich ist, ist sie farblos und schmilzt bei 230°. Goldschmiedt<sup>1</sup> fand für das, durch Oxydation des Papaverinäthyl-

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie. Bd. IX. S. 339.

bromids erhaltene, Äthylimid 226 bis 227°. Die Analyse ergab die Procentzahlen, welche von der Formel desselben gefordert werden.

0·2173 g Substanz gaben 0·4905 g Kohlensäure und 0·1050 g Wasser.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$
C . . . 61·56	61·28
H . . . 5·40	5·53

Dieser Versuch war es eben, der den am Eingange dieser Abhandlung berührten Verdacht rege machte, dass die beiden Säuren  $C_{10}H_{10}O_6$  verschiedener Provenienz, nicht identisch sein könnten. Eine Entscheidung über diese Frage konnte aber, auf Grund dieser Beobachtung allein, nicht getroffen werden, da bei Körpern dieser Classe Umlagerungen in isomere Verbindungen wiederholt beobachtet worden sind.

---

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist, dass die beiden Säuren miteinander nicht identisch sind. Um nun einerseits die grosse Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften, anderseits aber die festgestellten Verschiedenheiten in ihrem Verhalten, die zur Unterscheidung der Substanzen dienen, besser hervortreten zu lassen, sollen die sich auf die beiden Säuren beziehenden Resultate unserer Arbeit in tabellarischer Form nebeneinandergestellt werden:

Säure  $C_{10}H_{10}O_6$

aus Narcofin (Hempinsäure)

aus Papaverin.

<p>Modification mit 2 Mol. <math>H_2O</math>                      Niederste Temperatur bei der Verflüssigung eintritt: In offener Capillare                      In beiderseits geschlossener Capillare                      Höchster Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen                      Schmelzpunkt des Anhydrids                      Einprocentige Lösung gibt mit <math>FeCl_3</math>                      " Bei geringem Zusatz " <math>AgNO_3</math>:                      " grösserem " "                      " grossem Überschusse</p>	<p>Monoklin</p> <p>160—161°                      156—158°                      182°                      166—167°</p> <p>Orangegelben Niederschlag (Radde's Scala 5, n—o)</p> <p>Keinen Niederschlag</p> <p>Beim Kochen krystallinischen Niederschlag (Blättchen), schwer löslich                      Schon in der Kälte krystallinischen Niederschlag</p> <p>Gelatinösen Niederschlag bis zu einem Maximum des Zusatzes beim Schütteln löslich, dann selbst bei grossem Überschusse bleibend                      Niederschlag</p> <p>Leicht löslich, beim Kochen krystallinischen Niederschlag</p> <p>Wasserfrei</p>	<p>Rhombsisch</p> <p>174—175°                      172—173·5°                      194°                      175°</p> <p>Zinnbororange-Niederschlag (Radde's Scala 3, k—l)</p> <p>Schon in der Kälte krystallinischen Niederschlag (Nadeln), beim Kochen löslich, in der Kälte wieder ausfallend.                      Krystallinischen Niederschlag (rhombische Blättchen), schwerer löslich.</p> <p>Wie nebenstehend.</p> <p>Niederschlag.</p> <p>Bis auf geringe Trübung löslich, bei gelindem Erwärmen ganz löslich. Beim Kochen krystallinischen Niederschlag.                      230°</p> <p>Wasserfrei.</p>
<p>Einprocentige Lösung gibt mit Bleizucker:                      Bei tropfenweisen Zusatz                      " grösserem Zusatz auf einmal                      " nachfolgendem Zusatz eines Überschusses                      Schmelzpunkt des Äthylimids                      Silbersalz</p>		<p>Papaverin.</p>