

Untersuchungen über Papaverin

(IX. Abhandlung)

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

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

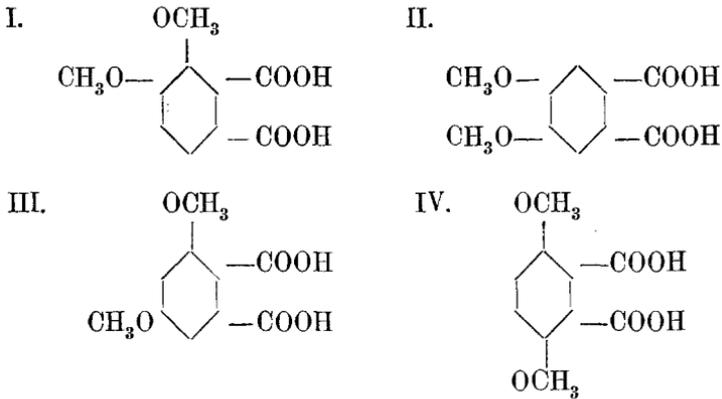
(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Die Constitution der Säure $C_{10}H_{10}O_6$.

Nachdem in vorstehender Abhandlung festgestellt worden war, dass die vom Narcotin abstammende Hemipinsäure nicht identisch ist mit der Säure gleicher Zusammensetzung, die ich aus dem Papaverin erhalten hatte, war es nothwendig, die Constitution dieser letzteren zu ermitteln. Die Säure ist jedenfalls eine Dimethoxylortophtalsäure und unterscheidet sich daher von Hemipinsäure nur durch die Stellung der Methoxyle.

Dass sie in der That ein Derivat der Ortho- und nicht etwa der Iso- oder Terephtalsäure ist, geht aus verschiedenen Umständen zweifellos hervor. Dafür spricht vor Allem die Leichtigkeit, mit welcher sie in ihr Anhydrid und Imid überführt werden kann, ihr Entstehen aus einem Isochinolinderivat und, wie ich jetzt auch gefunden habe, die Thatsache, dass sie mit Resorcin erhitzt, leicht die Fluoresceinreaction gibt. Die zu lösende Aufgabe beschränkt sich daher auf die Ermittlung der relativen Stellung der zwei Methoxylgruppen,

Zieht man in Erwägung, wie gross die Anzahl der möglichen Isomeriefälle von Dymethoxyl orthophtalsäuren ist, so ergibt sich, dass derselben nur vier sind, deren Structur durch nachstehende Schemata veranschaulicht werden:



Wegscheider's Untersuchungen haben ergeben, dass der Hemipinsäure aus Narcotin, die durch I. gegebene Constitution zukommt; von den drei übrigen möglichen Fällen liegt je Einem Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon zu Grunde und es ist daher klar, dass die Constitution meiner Säure sichergestellt ist, sobald es gelingt, aus ihr eines der drei Dioxybenzole oder auch nur eine der sechs möglichen Dioxybenzoesäuren darzustellen, deren Structur genau bekannt ist.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Quantität der aus dem Imid¹ dargestellten Säure $C_{10}H_{10}O_6$ mit Ätzkali geschmolzen, bis die Masse klar geflossen war, die Schmelze, die sich kaum gefärbt hatte, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und fünfmal mit Äther ausgeschüttelt.

Von den vereinigten Ätherextracten wurde das Lösungsmittel abdestillirt; es bleibt eine nur wenig gefärbte Krystallmasse zurück, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die beim Erkalten anschliessenden Nadeln schmelzen bei $195-196^\circ$. Die wässrige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid eine tief smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz verdünnter Sodalösung successive blau, violett und schliesslich roth wird. Bleiacetat erzeugt einen weissen, flockigen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort reducirt. Die Substanz ist demnach Proto-

¹ Dies geschah um die Möglichkeit einer Verunreinigung mit auch nur Spuren von Veratrumsäure auszuschliessen.

catechusäure. Die krystallisierte Säure erleidet auch wirklich den für Ein Molekül Wasser geforderten Trockenverlust:

0·1320g lufttrockene Substanz verloren bei 103° 0·0140g an Gewicht.

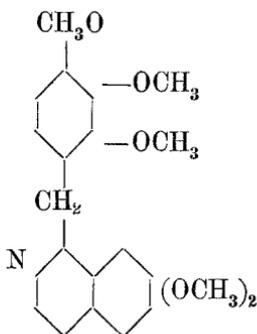
Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄
H ₂ O 10·60	10·46

Beim Sublimiren zersetzt sich die Substanz und das Sublimat zeigt die Eigenschaften des Brenzcatechins.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Säure C₁₀H₁₀O₆ aus Papaverin die Structur besitzt, welche obige mit II. bezeichnete Formel ausdrückt. Da der für eine solche Säure geeignetste Name, Isohemipinsäure, bereits für ein isomeres Derivat der Isophtalsäure in Anspruch genommen ist, will ich die Säure aus Papaverin Metahemipinsäure¹ nennen. Dementsprechend muss nun die Substanz, die ich früher „vorläufig“ mit dem Namen Hemipinisoimid bezeichnete, jetzt Metahemipinimid genannt werden, während meine Hemipinaminsäuren jetzt auch Metahemipinaminsäuren heißen müssen. Die Metahemipinsäure wird eingehender untersucht werden.

Die Structur des Papaverins.

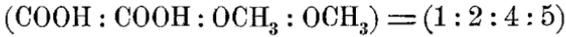
In der VII. Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Structur des Papaverins nachstehendem Schema entspricht:



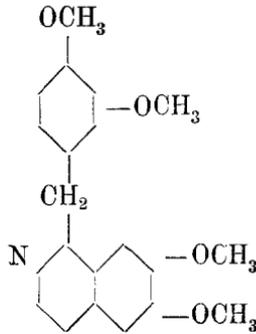
in welchem die relative Stellung der, dem Isochinolinkerne angehörenden, zwei Methoxyle noch unbestimmt ist. Solange die

¹ Das „Meta“ soll selbstverständlich hier keine Andeutung über die Constitution geben.

Verschiedenheit der beiden Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narçotin und Papaverin nicht erwiesen war, musste gerade jene Stellung derselben, welche sich jetzt als die richtige herausgestellt hat, ausgeschlossen werden. Da nun sicher ist, dass in der Metahemipinsäure die Seitenketten die Stellung



einnehmen, so ist dieselbe Stellung der Methoxye zu jenen Kohlenstoffen des Isochinolins, welche bei der Oxydation in Carboxylgruppen übergehen, erwiesen und die Strukturformel des Papaverins erhält nun endgiltig nachstehende Gestalt:



Hiemit ist die Aufgabe, welche ich mir vor fünf Jahren, als ich die „Untersuchungen über Papaverin“ in Angriff nahm, gestellt hatte, nämlich die Structur dieses Alkaloids aufzuklären vollständig gelöst. Consequenter Weise liegt es mir nun ob, die Synthese desselben anzustreben.