

Über das Additionsproduct von Papaverin und Orthonitrobenzylchlorid

von

Dr. Erhard v. Seutter.

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

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

Die Einwirkung von nitrirten Halogenalkylen auf organische Basen ist bisher nicht studirt worden; ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmidt das Additionsproduct von Orthonitrobenzylchlorid und Papaverin dargestellt. Ähnliche Versuche sollen auch mit amidirten Alkylhalogenen ausgeführt werden und werde ich Gelegenheit nehmen, hierüber, sowie über eine additionelle Verbindung des Papaverins mit Bromacetonphenon zu berichten, sobald ich mit diesen Versuchen zu einem Abschlusse gekommen bin.

20g Papaverin und 12g Orthonitrobenzylchlorid wurden, fein pulverisirt, innig miteinander gemengt, 5 Stunden am Wasserbade in offenem Gefässe erhitzt. Die Masse färbt sich bald gelb, wird dann immer dunkler und zuletzt rothgelb, womit das Ende der Reaction angezeigt ist. Der Kolbeninhalt wurde nun wiederholt mit Wasser ausgekocht. Bis auf eine geringe Menge roth gefärbten Öles geht Alles in Lösung. Aus der trüben, gelben Lösung krystallisirt jedoch auch bei längerem Stehen nichts aus. Erst nach mehrmaligem Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, wodurch das überschüssige Orthonitrobenzylchlorid entfernt wird und sich dieselbe vollkommen klärt, wurden schöne, hellgelbe Krystalle des Additionsproductes erhalten.

Die Verbindung ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich. Die Krystalle enthalten viel Wasser, das sich jedoch schwer bestimmen lässt, da sie an der Luft sehr schnell verwittern.

Es wurden folgende Wasserbestimmungen gemacht und dabei nachstehende Resultate erhalten:

I. Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, mehrmals zwischen Fliesspapier abgepresst, gewogen und auf 110° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt. Die Krystalle schmolzen im Krystallwasser zu einer gelben, durchsichtigen, glasigen Masse.

II. Frisch aus der Mutterlauge genommene Krystalle wurden rasch zwischen Fliesspapier abgepresst, gewogen, einige Stunden im Exsiccator stehengelassen und dann bei 110° zur Gewichtskonstanz erwärmt. Diese Krystalle schmolzen nicht.

III. Mit Fliesspapier rasch abgetrocknete Krystalle wurden im Exsiccator zur Gewichtskonstanz gebracht.

IV. Lufttrockene Substanz wurde über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht.

V. Lufttrockene Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I.	0·1874g	Substanz verloren	0·0301g	Wasser;
II.	0·0916g	"	"	0·0218g "
III.	0·1849g	"	"	0·0240g "
IV.	0·2300g	"	"	0·0314g "
V.	0·2808g	"	"	0·0351g "

In 100 Theilen:

Gefunden					Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_7H_6NO_2Cl$			
I.	II.	III.	IV.	V.	+9H ₂ O	+6H ₂ O	+4H ₂ O	
H ₂ O	17·98	23·80	12·88	13·60	12·50	24·10	17·19	12·37

Der Schmelzpunkt ist je nach dem Wassergehalt ein sehr verschiedener und lässt sich daher nicht scharf angeben. Vollkommen wasserfreie Substanz, die bei 110° zur Gewichtskonstanz gebracht war, wurde schon bei 105° weich, bei circa 114°

durchsichtig gelb, bei 125° aber wieder undurchsichtig. Erwärmt man die Probe noch weiter, so färbt sie sich roth und bei 140 bis 150° erfolgt, unter Gasentwicklung, Zersetzung. Wasserhaltige Substanz wurde schon unter 100° weich.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·2856g Substanz gaben 0·0741g Chlorsilber;
 II. 0·3233g „ „ 0·0884g „ „
 III. 0·2374g „ „ bei $B = 747$ mm und $t = 23^\circ$,
 $V = 13$ cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden			Berechnet	
			für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2Cl$	
I.	II.	III.		
Cl.	6·42	6·74	—	6·95
N.	—	—	6·06	5·49

Salpetersaures Salz



Es wurde erhalten durch Fällung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber. Aus dem heissen Filtrate krystallisirt das salpetersaure Salz in schönen, grossen Prismen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol und viel heissem Wasser löslich; Äther nimmt von dem Salze nichts auf. Die Wasserbestimmung ergab einen Krystallwassergehalt von $1\frac{1}{2}$ Molekülen.

- I. 0·4291g Substanz verloren 0·0184g Wasser;
 II. 0·2190g „ „ 0·0124g „

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet	
		für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	
I.	II.		
H ₂ O. . . .	4·70	5·06	4·78

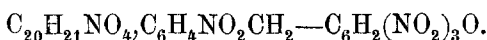
Die Stickstoffbestimmung mit Substanz, die über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht worden war, ergab folgende Werthe:

0·2005g Substanz gaben bei $B = 746\text{ mm}$ und $T = 20^\circ$, $V = 15\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4, \text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3$
N . . . 8·38	7·82

Pikrinsaures Salz



1g des salzsauren Salzes wurde in heissem Wasser gelöst und 0·5g pikrinsaures Ammonium, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugesetzt. Es fällt ein dicker, feurig gelber Niederschlag aus. Er wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat ist sehr schwer in Alkohol löslich und fällt beim Erkalten sofort in sehr schönen Prismen, die an beiden Enden zugespitzt sind, aus. In Wasser, sowohl kaltem wie heissem, ist das Salz so gut wie unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich, in Äther unlöslich.

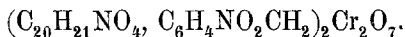
Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0·2280g Substanz gaben bei $B = 750$ und $T = 23$, $V = 22·5\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$
N . . . 10·47	9·96

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt ziemlich constant bei 215° ; schon früher ist Erweichen und Dunkelfärbung der Probe zu beobachten.

Bichromat

1 g des salzsauren Salzes wurde in heissem Wasser gelöst, erkalten gelassen und so lange von einer Lösung von Kaliumbichromat zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wurde filtrirt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und in kochendem Wasser gelöst.

Aus der Lösung fällt beim Erkalten sehr rasch das Bichromat in schönen, gelben Prismen aus.

Dieselben sind in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in Äther unlöslich, in heissem Alkohol löslich. Am Lichte tritt sehr schnell Zersetzung unter Braunfärbung ein.

0·3801 g über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·0505 g Chromoxyd, entsprechend 0·0663 g Chromsäure.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
CrO ₃ . . . 17·45	17·22

Platinchloriddoppelsalz

1 g des salzsauren Salzes wurde in viel heissem Wasser gelöst und mit Platinchlorid im Überschuss gefällt. Es fällt ein gelblich-weisser Niederschlag aus; durch längeres Digeriren am Wasserbade geht derselbe fast ganz in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten wieder rasch ab. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und ein Theil aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser und heissem Alkohol nur sehr wenig löslich, in beiden Flüssigkeiten in der Kälte ganz unlöslich. Aus den Lösungen scheidet es sich sehr rasch als ein schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Trotz sehr grosser Verdünnung konnte es aus keinem Lösungsmittel in einigermaßen grossen Krystallen erhalten werden.

Die Platinbestimmung wurde mit Substanz vorgenommen, die bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht worden war.

0·2277 g Substanz gaben 0·0332 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4, C_7H_6NO_2Cl)_2PtCl_4$
14·58	14·49

Die Einwirkung von Natronlauge auf das salzsaure und salpetersaure Salz wurde dem Studium unterzogen, jedoch vorläufig noch kein befriedigendes Resultat erzielt. Selbst bei Anwendung von ganz verdünnter Natronlauge in der Kälte tritt Rothfärbung und Verschmieren ein.
