

Zur Kenntniss der Papaverinsäure

von

G. Goldschmiedt und F. Schranzhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Vor drei Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Strache¹ unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins« eine vorläufige Mittheilung gemacht, in welcher an dem Verhalten der Cinchomeronsäure und Papaverinsäure gezeigt wurde, dass diese Säuren sich in vieler Beziehung der Phtalsäure ähnlich verhalten.

Die Untersuchung sollte auf andere Orthodicarbonsäuren ausgedehnt und auch über obige Säuren eingehender berichtet werden.

Infolge der seither mehrmals erfolgten Änderung in der Stellung des Einen von uns, hat die Fertigstellung dieser Arbeiten sowie auch mancher anderer² eine Verzögerung erlitten und es sind desshalb seither nur die an der Cinchomeronsäure gemachten Beobachtungen von Strache³ ausführlich veröffentlicht worden.

Obwohl wir auch jetzt nur über die Papaverinsäure zu berichten in der Lage sind, so wollen wir doch, um den Gegenstand nicht noch länger liegen zu lassen, die Resultate der mit dieser Substanz ausgeführten Versuche veröffentlichen.

¹ Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie X, 156.

² Demnächst sollen die Untersuchungen »über die Einwirkung von JCH_3 auf Papaverinsäure« und über die Einwirkung von JCH_3 auf Tetrahydropapaverin abgeschlossen werden.

³ Strache, Monatshefte für Chemie XI, 133.

Papaverinsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Anhydrids der Papaverinsäure wird dieselbe bei 100° getrocknet und mit der vier bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich nichts aus. Man stellt die Lösung ins Vacuum über Ätzkalk, wobei sich das Anhydrid nach einiger Zeit in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen abscheidet, die am besten aus Benzol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt des Anhydrids, das sich leicht wieder mit Wasser zu Papaverinsäure verbindet, liegt bei 169—170°. Es lässt sich unzersetzt sublimieren.

I. 0·2331 g Substanz gaben 0·5208 g Kohlensäure und 0·0764 g Wasser.

II. 0·4582 g Substanz gaben bei $B = 749\cdot8$ und $t = 19^\circ$, $V = 18\cdot5\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_6$
	I.	II.	
C	60·93	—	61·37
H	3·63	—	3·51
N	—	4·58	4·47

Papaverinsäuremonomethylester.

5 g Papaverinsäureanhydrid wurden mit 10 g Methylalkohol übergossen und am Rückflusskühler erhitzt; es erfolgt augenblickliche Lösung; nach mehrstündigem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei die Flüssigkeit zu gelblichweissen Kryställchen erstarrt, die abgesaugt und durch Auskochen mit Benzol gereinigt wurden. Die so erhaltene Substanz stellt ein nur schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver dar, das beim Erwärmen in der Capillare sich bei 152° deutlich gelb färbt und bei 153° schmilzt. Es löst sich in Wasser bei Siedehitze, ohne Zersetzung zu erleiden.

0·3103 g Substanz gaben 0·6750 g Kohlensäure und 0·1235 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7$
C	59·32	59·13
H	4·41	4·34

Papaverinsäuremonoäthylester.

Dieser Ester wurde dargestellt sowohl durch Kochen von Anhydrid mit absolutem Alkohol, als durch Kochen von Papaverinsäure mit Alkohol und Essigsäureanhydrid. Man erhält ihn auf diese Weise in Gestalt weisser atlasglänzender bei 187—188° schmelzender Nadelchen, die mit Alkohol gewaschen und getrocknet, analysirt wurden.

0·2148 g Substanz gaben 0·4692 g Kohlensäure und 0·0881 g Wasser.

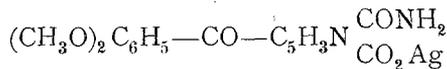
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_7$
C	59·57	59·83
H	4·56	4·71

Wenn man den Ester in verdünntem Ammoniak auflöst und am Wasserbade nahezu zur Trockene eindampft, so erhält man einen beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrenden Rückstand eines in Wasser leicht löslichen Ammoniaksalzes, das aber, wie aus der Analyse des aus ihm durch Fällung mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzes hervorgeht, nicht das Ammoniumsalz der Estersäure ist, sondern das daraus durch Verseifung entstehende papaverinaminsaure Ammonium.

Papaverinaminsaures Silber.

Ein in lichtbeständigen Nadeln krystallisirendes Salz:



0·1637 g Substanz gaben 0·2820 g Kohlensäure, 0·0496 g Wasser und 0·0429 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{16}H_{14}N_3O_6Ag$	$C_{17}H_{14}NO_6Ag$
C	44·27	43·83	45·13
H	3·17	3·19	3·10
Ag	24·69	24·66	23·89

Papaverinaminsaures Ammonium.

Papaverinsäureanhydrid wird in Benzol gelöst und trockenes Ammoniak durch die Lösung geleitet; es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der abfiltrirt mit Benzol gewaschen wurde und dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_{17}N_3O_6$ führte.

0·2127 g Substanz gaben 0·4296 g Kohlensäure und 0·0937 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{16}H_{16}N_3O_6$
C	55·08	55·33
H	4·90	4·92

Versuche, welche ausgeführt wurden, um aus dem papaverinaminsauren Ammon Papaverinsäureimid darzustellen, misslangen. Wenn man das Salz erhitzt, bis NH_3 entweicht, so bläht es sich dabei auf, färbt sich zuerst gelb, dann dunkelbraun; der amorphe Rückstand löst sich in Alkohol mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe.

Anilpapaverinsaures Anilin.

3 g Papaverinsäureanhydrid wurden mit 11 g Anilin in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen über freier Flamme erhitzt, das überschüssige Anilin abgeraucht, der Rückstand in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die Substanz fiel, aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol umkrystallisirt, stets amorph aus. In der Capillare erhitzt, beginnt sie bei 107° zu sintern, bei 119° schmilzt sie zu bräunlichen an der Wand haftenden Tröpfchen, die bis über 140° erhitzt, keine Veränderung zeigten.

Beim Erhitzen in der Eprouvette auf höhere Temperatur findet Abspaltung von Anilin statt, doch ist es nicht möglich, das zu erwartende Papaverinsäurephenylimid zu isoliren.

- I. 0·2255 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5590 g Kohlensäure und 0·1005 g Wasser.
- II. 0·4805 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 37·5 cm^3 Stickstoff bei 190° C. und 744 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{25}N_3O_6$
	I.	II.	
C	67·56	—	67·33
H	4·95	—	5·01
N	—	8·76	8·41
