

Zur Kenntniss der Hemipinsäure und der isomeren Estersäuren der Papaverinsäure

von

Alfred Kirpal.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

Ostwald hat bei seinen Untersuchungen über die Affinitätsgrößen organischer Säuren¹ die Werthe der Hemipinsäure an einem Präparate bestimmt, das ihm von Goldschmiedt zugekommen war und welches aus Papaverin dargestellt worden war. Wie nun Goldschmiedt in einer späteren Abhandlung² zeigte, ist die Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin nicht identisch mit der aus Narcotin gewonnenen und er bezeichnete sie desshalb als Metahemipinsäure. Ostwald hat demnach die Leitfähigkeit der Metahemipinsäure und nicht die der Hemipinsäure bestimmt. Es war daher von Interesse, auch die Leitfähigkeit der Hemipinsäure zu bestimmen, umsomehr als Ostwald die gefundenen Werthe in Folge der dargelegten Umstände mit jenen, welche die Wegscheider'schen Ester der Hemipinsäure ergaben, in Vergleich gestellt hat. Herr Prof. Goldschmiedt veranlasste mich daher, diese Untersuchung durchzuführen.

In den nachstehenden Tabellen habe ich die allgemein üblichen Bezeichnungen und Werthe in Verwendung gebracht. Es bedeutet ν die Verdünnung in Litern, μ die beobachtete moleculare Leitfähigkeit bei 25° und k die Dissociationsconstante. Die Werthe von m und k sind in den Tabellen mit 100 multiplicirt. Das zu den Untersuchungen verwendete

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, III, 170, 241, 369.

² Monatshefte für Chemie, Bd. IX, 762.

Wasser besass das spezifische Leitvermögen von 1.7×10^{-6} , es war daher von geforderter Qualität.

Leitfähigkeitsbestimmung der Hemipinsäure.

Die Säure wurde aus Opiansäure dargestellt, aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Die Werthe zweier vorgenommenen Bestimmungen waren untereinander völlig übereinstimmend, es sei daher nur eine angeführt.

Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$ (1:2:3:4).

$$\mu_\infty = 352$$

v	μ	100 m	100 k
32	58.74	16.7	0.104
64	82.28	23.3	0.110
128	110.13	31.3	0.111
256	146.27	41.5	0.114
512	183.61	52.4	0.112
1024	230.43	65.4	0.117

$$k = 0.110.$$

Ostwald fand bei der ihm von Goldschmiedt überlassenen Säure, also bei der Metahemipinsäure, folgende Werthe:

Metahemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$ (1:2:4:5).

$$\mu_\infty = 352$$

v	μ	100 m	100 k
64	92.6	26.4	0.147
128	122.7	34.9	0.146
256	156.7	44.6	0.140
512	195.4	55.5	0.135
1024	237.0	67.4	0.136
2048	275.6	78.4	0.139

$$k = 0.145.$$

Die Hemipinsäure ist demnach schwächer als die Metahemipinsäure. Betreffend das Verhältniss der Leitfähigkeit dieser Säure zu der Leitfähigkeit ihrer Estersäuren muss man, wie es Ostwald that, annehmen, sie werde stärker sein als

die des Esters. Bezüglich der α -Estersäure trifft die Vermuthung zu, bezüglich der β -Estersäure ergibt sich, dass diese etwas stärker ist als die Säure selbst. Diese auffallende Thatsache findet nicht leicht eine Erklärung, zumal ein grösseres Vergleichsmaterial nicht vorliegt. Zur leichteren Übersicht führe ich die Ostwald'schen Zahlen für diese Ester an.

α -Hemipinsäuremethylester $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2CH_3)COOH$.

$$\mu_\infty = 351$$

ν	μ	100 m	100 k
128	47·4	13·50	0·0165
256	64·4	18·25	0·0160
512	86·7	24·70	0·0158
1024	114·5	32·70	0·0156

$k = 0·0160$.

β -Hemipinsäuremethylester,

$C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2CH_3)COOH$.

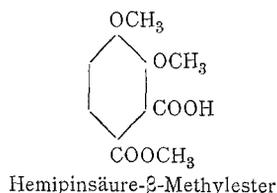
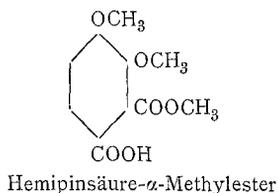
$$\mu_\infty = 351$$

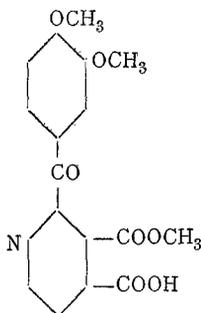
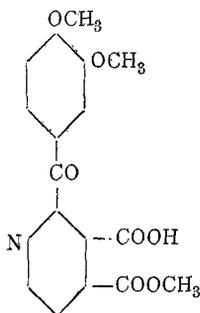
ν	μ	100 m	100 k
128	117	33·4	0·131
256	152	43·3	0·129
512	192	54·5	0·127
1024	234	66·7	0·131

$k = 0·130$.

Der grosse Unterschied, der sich für die beiden Ester ergibt, liegt, wie schon Ostwald anführte, in der Stellung der freien Carboxylgruppe. Da nun ähnliche Verhältnisse bei der Papaverinsäure und ihren Estern obwalten, habe ich diese auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

Vergleicht man die Ester der Hemipinsäure mit den Estern der Papaverinsäure:



Papaverinsäure- β -MethylesterPapaverinsäure- γ -Methylester

so ist leicht zu erkennen, dass je zwei über einander stehende Ester in gewissem Sinne ähnlich sind. Der α -Hemipinsäure- und der β -Papaverinsäure-Ester haben nur an einer Seite, benachbart dem Carboxyl, sauerstoffhaltige Gruppen, während bei den entsprechenden β - und γ -Estern das Carboxyl von Sauerstoffgruppen eingeschlossen ist. Es war demnach zu erwarten, dass die correspondirenden Ester bezüglich ihrer Leitfähigkeit sich den Hemipinsäureestern ähnlich verhalten würden. Die beiden Methylester und der β -Äthylester der Papaverinsäure sind bekannt,¹ der γ -Äthylester wurde neu dargestellt.

Papaverinsäure- γ -Äthylester.

2 g Papaverinsäure wurden mit 15 cm^3 absolutem Äthylalkohol, nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, längere Zeit am Wasserbade unter Rückfluss erhitzt; die klare Lösung wird etwas eingeengt und durch Zusatz von absolutem Äther der Ester in Form weisser Nadelchen zur Abscheidung gebracht. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt von 184°.

Zum Zwecke der Untersuchung der Leitfähigkeit erwiesen sich jedoch die Äthylester in Folge ihrer schweren Löslichkeit in Wasser als unbrauchbar. Leider sind auch die Methylester sehr schwer löslich; es konnten daher die Bestimmungen erst bei sehr grosser Verdünnung angefangen werden, und selbst da musste ich noch gelinde erwärmen, um alle Substanz in Lösung zu bringen.

¹ Goldschmiedt und Schranzhofer, Monatshefte, 13, 697, und Goldschmiedt und Kirpal, Monatshefte, 17, 491.

Papaverinsäure- β -Methylester, $C_{14}H_6NO_4(OCH_3)_3$.

$$\mu_{\infty} = 350$$

ν	μ	100 m	100 k
512	290·17	82·9	0·78
1024	412·49	—	—

Papaverinsäure- γ -Methylester, $C_{14}H_6NO_4(OCH_3)_3$.

$$\mu_{\infty} = 350$$

ν	μ	100 m	100 k
512	278·80	79·6	0·60
1024	393·11	—	—

Es ergibt sich, dass der γ -Ester schwächer leitet als der β -Ester, somit entspricht das erhaltene Resultat nicht der Erwartung. Der stärkende Einfluss von Sauerstoffgruppen, wie wir ihn bei den Estern der Hemipinsäure beobachtet haben, scheint demnach in diesem Falle anderen Einflüssen gegenüber zurückzutreten.

Es ist naheliegend, eine Erklärung dieser Erscheinung im Stickstoffatom zu vermuthen. Nach den Untersuchungen Ostwald's beeinflusst bei den Pyridinmonocarbonsäuren der Stickstoff die Carboxylgruppe in der Art, dass die α -Säure die schwächste, die β -Säure die stärkste und die γ -Säure von mittlerer Stärke ist. Diese Gesetzmässigkeit erklärt das Verhalten der von mir untersuchten Ester keineswegs.

Bei den Pyridindicarbonsäuren gilt nach Ostwald folgendes Gesetz: Die α -Stellung des Carboxyls ergibt die stärksten Säuren, die β -Stellung die schwächsten, die γ -Stellung liegt in der Mitte.

Man fühlt sich versucht, die für die Pyridindicarbonsäuren aufgestellte Gesetzmässigkeit hier in Vergleich zu ziehen, denn Papaverinsäure- β -Methylester, bei welchem sich die freie Carboxylgruppe in γ -Stellung befindet, ist stärker als Papaverinsäure- γ -Methylester, bei diesem ist das Carboxyl in β -Stellung, welche Stellung bei den Pyridindicarbonsäuren die vom Stickstoff am meisten beeinflusste ist.

Wiewohl die Ester der Papaverinsäure durch Wasser allein schwer verseifbar sind, so ist es doch in Anbetracht der grossen

Verdünnung der Lösung, welche zur Verwendung kam, möglich, dass die gefundenen Werthe durch partielle Verseifung beeinträchtigt wurden, und es muss betont werden, dass es daher nicht möglich ist, aus den gefundenen Zahlen bindende Schlüsse zu ziehen.

Das Leitvermögen der Papaverinsäure selbst wurde schon von Ostwald bestimmt; ich habe den Versuch wiederholt und zu diesem Zwecke eine Säure verwendet, welche aus ihrem Anhydrid (dieses lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht reinigen) dargestellt war. Die gefundenen Zahlen stimmen im Wesentlichen mit den Ostwald'schen überein, ich führe in der Tabelle beide gleichzeitig an.

Papaverinsäure, $C_{14}H_{11}C_3N(COOH)_2$.

$$\mu_{\infty} = 350$$

v	μ		100 m		100 k	
	Ostw.	Kirp.	Ostw.	Kirp.	Ostw.	Kirp.
256	271·5	273	77·6	78·0	1·05	1·08
512	305·0	307·0	87·1	87·7	1·15	1·20
1024	338·7	340·2	—	—	—	—
2048	377·5	380·5	—	—	—	—

Die Constante der Papaverinsäure ist ausserordentlich gross.¹ Vergleichen wir die Säure mit ihren Estern, so finden wir, dass bei der Verdünnung $v = 512$ die Säure, wie zu erwarten ist, stärker leitet als die beiden Estersäuren; bei steigender Verdünnung zeigt sich wieder die merkwürdige Erscheinung, die wir bei der Hemipinsäure vorgefunden haben, nämlich, dass die Ester stärker sind als die freie Säure. Weitere einschlägige Versuche werden vorgenommen werden.

¹ Da seither die Formel der Papaverinsäure durch die Untersuchungen Goldschmiedt's endgiltig festgestellt wurde, so ist wohl auch die hohe Constante dieser Säure gegenüber der Constanten der zugehörigen Pyridin-carbonsäure, der Cinchomeronsäure $k = 0·21$, nicht mehr so auffallend, da doch der Eintritt eines Benzoylrestes einen bedeutend stärkeren Einfluss auf die Carboxylgruppen ausüben muss.